



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DO  $ZnWO_4$   
E  $Fe_2WO_6$  NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

OLÍVIA BEZERRA DE MACÊDO

Orientadora: Prof. Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos

Coorientador: Dr. André Luíz Menezes de Oliveira

João Pessoa – Paraíba

Agosto 2021

OLÍVIA BEZERRA DE MACÊDO

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DO  $ZnWO_4$   
E  $Fe_2WO_6$  NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento e Propriedades de Materiais.

Orientadora: Prof. Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos

Coorientador: Dr. André Luíz Menezes de Oliveira

João Pessoa – Paraíba

Agosto 2021

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

M141a Macêdo, Olívia Bezerra de.

Avaliação das propriedades fotocatalíticas do ZnWO<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> na degradação do corante azul de metileno / Olívia Bezerra de Macêdo. - João Pessoa, 2021.

75 f. : il.

Orientação: Ieda Maria Garcia dos Santos.

Coorientação: André Luiz Menezes de Oliveira.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Tungstato de zinco. 2. Tungstato de ferro. 3. Fotocatálise. 4. PCZ. 5. pH. 6. Ácido tereftálico. 7. Azul de metileno. I. Santos, Ieda Maria Garcia dos. II. Oliveira, André Luiz Menezes de. III. Título.

UFPB/BC

CDU 549.76(043)

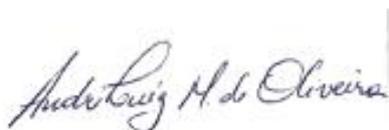
Aprovada em: 23/08/2021

BANCA EXAMINADORA



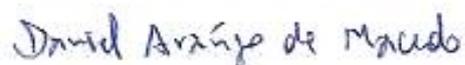
---

Prof<sup>a</sup>. Dra. IEDA MARIA GARCIA DOS SANTOS - UFPB/PPCEM  
(Presidente, Orientadora)



---

Prof. Dr. ANDRE LUIZ MENEZES DE OLIVEIRA  
(Co-orientador)



---

Prof. Dr. DANIEL ARAUJO DE MACEDO - UFPB/PPCEM  
(Examinador Interno)



---

Prof<sup>a</sup>. Dra. INGRID TÁVORA WEBER  
(Examinadora externa à Instituição)

*Um passarinho quando aprende a voar  
sabe mais sobre coragem que de voo.*

*Lucão*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, autor da minha fé, dono de toda a ciência e que me capacitou para que eu conseguisse alcançar os conhecimentos necessários para concluir essa dissertação.

Aos meus pais que sempre investiram na minha educação e me incentivaram a alcançar voos cada vez maiores. Obrigada especialmente a minha mãe, minha melhor amiga, Valdilene, por toda oração, ajuda e conselhos.

Ao meu noivo, Igor, pelo companheirismo, compreensão, incentivo e suporte emocional. Eu sozinha poderia ir mais rápido, mas com você eu sei que vou mais longe. Obrigada!

A minha orientadora, professora Ieda, primeiramente por ter me aceitado como sua orientanda, pelo acolhimento, pelo conhecimento compartilhado e suporte dado no mestrado. Se antes já lhe admirava, professora, hoje lhe admiro muito mais. Obrigada, por tudo! Também ao meu coorientador André, pela paciência, apoio, suporte e ensinamentos compartilhados comigo ao longo de todo mestrado. Se não fosse por você, André, eu não conseguiria colocar em prática nada do que fora planejado. Obrigada!

A todos do Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), mas em especial a Laís, Rafael, Kiko, Malu, Samuel, Nébia, Antônio, Rayssa, Ana Zélia, João e Marcella por toda ajuda nas sínteses, caracterizações e na fotocatalise.

Aos meus amigos Ananda, Matheus e Wênnya. Obrigada gente, por todo apoio, horas de conversas e conselhos. Em especial, gostaria de agradecer a Gessyane (*In memoriam*), se eu ingressei em Engenharia de Materiais e avancei para área acadêmica foi graças ao seu apoio e incentivo. Obrigada, minha amiga! Saudades.

Ao Prof. Sandro Marden pela disponibilidade para realização das análises de Difração de Raios X e a Ricardo por realiza-las e me ajudar a avançar na pesquisa. Queria agradecer também ao Prof. Wallace Fragoso por me permitir fazer a Espectroscopia de Fluorescência de Raios X e a Alcides por realizar as análises. Também ao Prof. Wagner Faustino, por ter disponibilizado o ZETASIZER para realização da Análise de ponto de carga zero.

Por fim, também gostaria de agradecer a CAPES por todo incentivo financeiro e apoio a esse projeto, através do pagamento da bolsa de estudos e ao desenvolvimento da ciência e tecnologia no nosso país.

## SÚMARIO

RESUMO .....	IX
ABSTRACT .....	X
LISTA DE FIGURAS .....	XI
LISTA DE TABELAS .....	XIII
1. Introdução.....	14
2. Objetivos.....	15
2.1 Objetivos gerais.....	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
3. Fundamentação teórica.....	16
3.1. As indústrias têxteis .....	16
3.2. Corantes orgânicos.....	17
3.2.1. Classificação dos corantes têxteis.....	17
3.3. Processos Oxidativos Avançados (POA).....	21
3.3.1. Fotocatálise heterogênea .....	22
3.4. Óxidos semicondutores.....	25
3.5. Os tungstatos.....	27
3.5.1 Tungstato de zinco na fotocatálise.....	27
3.5.2 Tungstato de ferro na fotocatálise.....	30
4. Materiais e Métodos.....	31
4.1. Materiais.....	31
4.2. Síntese dos tungstatos pelo método Pechini.....	32
4.2.1. Preparação do citrato de tungstênio.....	32
4.2.2. Síntese do tungstato de zinco.....	33
4.2.3. Síntese do tungstato de ferro.....	35
4.3. Síntese das soluções para os testes fotocatalíticos.....	37
4.3.1. Preparação da solução de ácido Tereftálico.....	37
4.3.2. Preparação das soluções de azul de metileno.....	37
4.3.2.1. Preparação da solução de azul de metileno no pH = 5.....	38
4.3.2.2. Preparação da solução de azul de metileno no pH = 7.....	38
4.3.2.3. Preparação da solução de azul de metileno no pH = 11.....	38
4.4. Caracterizações.....	38
4.4.1 Difração de Raios X.....	38
4.4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV).....	39
4.4.3 Espectroscopia Raman.....	39
4.4.4 Espectroscopia de absorção na região Ultravioleta - Visível (UV-vis).....	39

4.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
4.4.6. Análise do potencial de carga zero.....	41
4.5. Fotocatálise.....	42
5. Resultados e Discussões.....	44
5.1. Tungstato de zinco.....	44
5.1.1. Difração de Raios X.....	44
5.1.2. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV) .....	45
5.1.3. Espectroscopia Raman .....	46
5.1.4. Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta - Visível (UV-vis).....	47
5.2. Tungstato de Ferro.....	49
5.2.1. Difração de Raios X.....	49
5.2.2. Espectroscopia no Infravermelho (IV) .....	50
5.2.3. Espectroscopia Raman .....	51
5.2.4. Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta – Visível (UV-Vis) .....	52
5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
5.4 Análise do potencial de carga zero .....	52
5.5. Fotocatálise .....	55
5.5.1. Fotocatálise do ácido tereftálico.....	55
5.5.2. Fotocatálise do azul de metileno.....	57
5.5.2.1. Tungstato de ferro.....	57
5.5.2.2. Tungstato de zinco.....	60
6. Conclusões .....	63
7. Referências .....	65
8. ANEXO.....	77

## RESUMO

O Tungstato de Zinco ( $\text{ZnWO}_4$ ) e o Tungstato de Ferro ( $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ ) foram sintetizados pelo método Pechini. Para otimização da síntese do  $\text{ZnWO}_4$  foram testados precursores como o Acetato de Zinco dihidratado ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e o Nitrato de Zinco hexahidratado  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , além dos patamares de calcinação de  $400^\circ\text{C}/2$  h seguida de  $700^\circ\text{C}/4$  h e patamar direto de  $700^\circ\text{C}/4$  h, sendo esse último patamar, juntamente com o precursor  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  que resultaram na obtenção da fase pura do  $\text{ZnWO}_4$ . Para o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  foi realizado o acompanhamento de fase a partir de variações nas temperaturas de calcinações ( $400 - 800^\circ\text{C}$ ), sendo que a  $500^\circ\text{C}$  foi constatada a formação da fase de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ , e a  $800^\circ\text{C}$  se obtém uma maior cristalinidade. Foram realizadas as caracterizações: Difração de Raios X, Espectroscopia de Infravermelho (IV) e Espectroscopia Raman com a finalidade de comprovar a formação do  $\text{ZnWO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  pelo método Pechini. A partir da Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta - Visível (UV-vis) determinou-se os *band gap* do  $\text{ZnWO}_4$  como sendo de 3,20 eV e do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  como sendo de 1,97 eV. A análise morfológica pela microscopia eletrônica de varredura mostrou a formação de partículas aglomeradas para ambos os tungstatos. O ponto de carga zero (PCZ) para o  $\text{ZnWO}_4$  foi no  $\text{pH} = 2,19$  e para o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  foi no  $\text{pH} = 2,54$ . À medida que os valores do  $\text{pH}$  aumentam, ambos semicondutores passam a possuir superfícies negativas. A avaliação das atividades fotocatalíticas dos tungstatos de zinco e ferro foram realizadas sob irradiação UVC ( $\lambda = 254$  nm) para o ácido tereftálico (AT) para quantificação dos radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) a partir da espectroscopia de fluorescência. Para a fotocátalise do corante azul de metileno (MB), utilizando concentrações de 0,5; 0,8 e 0,85  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  para os catalisadores  $\text{ZnWO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  foi verificado o efeito do  $\text{pH}$  na atividade fotocatalítica, considerando  $\text{pH} = 5, 7$  e  $11$ . Constatou-se que o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  apresentou uma menor eficiência fotocatalítica alcançando 55,71% em 8 h de reação na degradação do MB. Já o  $\text{ZnWO}_4$  apresentou uma eficiência de 99,34% em 2 h na degradação do corante. A maior intensidade na produção de radicais  $\bullet\text{OH}$  e maior adsorção do corante em função da carga superficial do material foram fatores determinantes, para que o  $\text{ZnWO}_4$  alcançasse um melhor desempenho fotocatalítico na degradação do corante catiônico MB.

**Palavras-chave:** Tungstato de Zinco; Tungstato de Ferro; Fotocátalise; PCZ;  $\text{pH}$ ; Ácido Tereftálico; Azul de Metileno.

## ABSTRACT

Zinc Tungstate ( $\text{ZnWO}_4$ ) and Iron Tungstate ( $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ ) were synthesized by the Pechini method. To optimize the synthesis of  $\text{ZnWO}_4$ , precursors such as Zinc Acetate dihydrate  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and Zinc Nitrate hexahydrate ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) were tested, in addition to calcination levels of  $400^\circ\text{C}/2$  h followed by  $700^\circ\text{C}/4$  h and direct plateau of  $700^\circ\text{C}/4$  h, this last plateau, together with the precursor  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , which resulted in obtaining the pure phase of  $\text{ZnWO}_4$ . For  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ , phase monitoring was carried out based on variations in calcination temperatures ( $400 - 800^\circ\text{C}$ ), and at  $500^\circ\text{C}$  the formation of the  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  phase was observed, and at  $800^\circ\text{C}$  a greater crystallinity was obtained. Characterizations were carried out: X-Ray Diffraction, Infrared (IR) Spectroscopy and Raman Spectroscopy in order to prove the formation of  $\text{ZnWO}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  by the Pechini method. From the Absorption Spectroscopy in the Ultraviolet Region - Visible (UV-vis) the band gap of  $\text{ZnWO}_4$  was determined as being 3.20 eV and  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  as being 1.97 eV. Morphological analysis by scanning electron microscopy showed the formation of agglomerated particles for both tungstates. The zero charge point (PCZ) for  $\text{ZnWO}_4$  was at  $\text{pH} = 2.19$  and for  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  was at  $\text{pH} = 2.54$ . As pH values increase, both semiconductors have negative surfaces. The evaluation of photocatalytic activities of zinc and iron tungstates were carried out under UVC irradiation ( $\lambda = 254$  nm) for terephthalic acid (AT) for quantification of hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}$ ) from fluorescence spectroscopy. For the photocatalysis of methylene blue dye (MB), using concentrations of 0.5, 0.8 and  $0.85 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  for the catalysts  $\text{ZnWO}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ , the effect of pH on the photocatalytic activity was verified, considering  $\text{pH} = 5, 7$  and 11. It was found that  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  had a lower photocatalytic efficiency reaching 55.71% in 8 h of reaction in the degradation of MB.  $\text{ZnWO}_4$ , on the other hand, showed an efficiency of 99.34% in 2h in dye degradation. The higher intensity in the production of  $\bullet\text{OH}$  radicals and higher dye adsorption as a function of the material's surface charge were determining factors for  $\text{ZnWO}_4$  to achieve a better photocatalytic performance in the degradation of the MB cationic dye.

**Keywords:** Zinc Tungstate; Iron tungstate; Photocatalysis; PCZ; pH; Terephthalic Acid; Methylene Blue.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo produtivo da indústria têxtil.....	16
Figura 2 - Ocupação dos estados eletrônicos em um semiconductor hipotético (a) antes e (b) após excitação dos elétrons e migração da BV para a BC.....	23
Figura 3 - Mecanismo da fotocatalise heterogênea.....	24
Figura 4 - Estrutura cristalina monoclinica do $ZnWO_4$ mostrando agrupamentos octaédricos em amarelo de $ZnO_6$ e em cinza de os distorcidos de $WO_6$ .....	28
Figura 5 - Estruturas polimórficas do tungstato de ferro: (a) $\alpha$ - $Fe_2WO_6$ - os octaedros em cinza representam o $WO_6$ e em amarelo os octaedros de $FeO_6$ ; (b) $\beta$ - $Fe_2WO_6$ , onde os octaedros azuis representam o $WO_6$ e os octaedros vermelhos o $FeO_6$ ; e (c) $\gamma$ - $Fe_2WO_6$ os octaedros e em azul são os de $WO_6$ e os rosas representam os octaedros de $FeO_6$ .....	30
Figura 6 - Esquema de preparação do Citrato de Tungstênio.....	33
Figura 7 - Esquema das reações que ocorrem na síntese pelo método Pechini.....	34
Figura 8 - Esquemática da síntese por Pechini do tungstato de zinco.....	35
Figura 9 - Esquemática da síntese por Pechini do Tungstato de Ferro.....	36
Figura 10 - Esquema da preparação das suspensões do $ZnWO_4$ e $Fe_2WO_6$ para a análise de ponto de carga zero (PCZ).....	41
Figura 11 - Reator utilizado para as fotocatalises do AT e do MB.....	43
Figura 12 - Difractogramas de raios X das amostras de $ZnWO_4$ sendo (a) ZW1 obtida utilizando como precursor o Acetato de Zinco e com patamares de temperatura em $400^\circ C$ por 2 h seguido de $700^\circ C$ por 4h, (b) ZW2 obtido com Nitrato de Zinco e com patamares de temperaturas em $400^\circ C$ por 2h e $700^\circ C$ por 4 h e (c) ZW3 obtido com Nitrato de Zinco e com patamar de temperaturas de $700^\circ C$ por 2h.....	44
Figura 13 - Espectro de Infravermelho da amostra do $ZnWO_4$ .....	46
Figura 14 - Espectro Raman do $ZnWO_4$ .....	47
Figura 15 - Espectro UV-Vis do $ZnWO_4$ .....	48
Figura 16 - Acompanhamento de cristalização do $Fe_2WO_6$ para as amostras calcinadas em 400, 500, 600, 700 e $800^\circ C$ .....	49
Figura 17 - Espectro de Infravermelho do $Fe_2WO_6$ .....	50
Figura 18 - Espectro Raman do $Fe_2WO_6$ .....	51
Figura 19 - Espectro UV-Vis do $Fe_2WO_6$ .....	52
Figura 20 - Imagens do MEV para o (a) e (b) $Fe_2WO_6$ , (c) e (d) $ZnWO_4$ .....	53
Figura 21 - Análise do PCZ para o $ZnWO_4$ e $Fe_2WO_6$ .....	54
Figura 22 - Mecanismo para a detecção dos radicais hidroxilas.....	55
Figura 23 - Fotocatálise do Ácido Tereftálico utilizando os catalisadores (a) $Fe_2WO_6$ e (b) $ZnWO_4$ .....	56
Figura 24 - Fotólise e atividades fotocatalíticas para degradação do Azul de Metileno com variações no pH e na massa (mg) do catalisador $Fe_2WO_6$ .....	57

Figura 25 - Variação das espécies do Azul de Metileno de acordo com o seu pH.....	59
Figura 26 - Fotólise e atividades fotocatalíticas para degradação do Azul de Metileno utilizando o catalisador ZnWO <sub>4</sub> com variações na sua massa (mg) e no pH da solução.....	60
Figura 27 - Observação da adsorção do corante MB pelo catalisador ZnWO <sub>4</sub> durante as 8 h de reação fotocatalítica.....	61
Figura 28 - Alíquotas retiradas durante as 8h de reação fotocatalítica para degradação do MB no pH = 11 utilizando 80 mg de ZnWO <sub>4</sub> .....	62
Figura 29 - Mecanismo de degradação do Azul de Metileno.....	63

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Classificação dos corantes de acordo com a fibra e exemplos. ....	18
Tabela 2 - Classificações dos corantes seguida de exemplos e suas respectivas estruturas moleculares.....	20
Tabela 3 - Sistemas típicos dos POAs homogêneos. ....	22
Tabela 4 - Defeitos pontuais encontrado nos óxidos cerâmicos.....	26
Tabela 5 - Alguns exemplos do ZnWO <sub>4</sub> aplicado a fotocatalise na forma pura, heteroestruturado com outros semicondutores e dopados com metais. ....	29
Tabela 6 - Reagentes e seus respectivos fabricantes.....	32
Tabela 7 - Características do corante Azul de Metileno (MB).....	37

## 1. Introdução

Os corantes orgânicos responsáveis por conferir cor às fibras têxteis, são considerados poluentes orgânicos por serem não biodegradáveis e tóxicos. Quando descartados em efluentes hídricos, os corantes representam um risco à saúde humana e ao meio ambiente (GHALY *et al.*, 2014; ZOLLINGER, 2003). Com isso, diversas técnicas são utilizadas para o tratamento dos efluentes têxteis, no entanto, devido à complexidade da composição dos rejeitos têxteis que possuem uma alta carga orgânica, o seu tratamento torna-se um grande desafio (CHEQUER *et al.*; 2013; GROTE, 2012).

Os processos de oxidação avançada (POAs) têm se mostrado uma técnica promissora para a purificação e o tratamento de efluentes hídricos, incluindo a destruição ou mineralização de contaminantes emergentes, não só os corantes orgânicos, mas também pesticidas; aditivos e outros contaminantes prejudiciais ao ecossistema (O'SHEA; DIONYSIOU, 2012). Os POAs compreendem um conjunto de técnicas que, em determinadas condições podem transformar contaminantes orgânicos em dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), água e íons inorgânicos como resultado de reações de oxidação. O mecanismo que os POAs se baseiam na geração de radicais livres, principalmente os radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) que são altamente reativos e com alto poder oxidante, além de possuírem uma pequena seletividade de ataque, o que é muito útil para um oxidante aplicado ao tratamento de águas residuais (AMORIM *et al.*, 2009; ANDREOZZI *et al.*, 1999; BRITO *et al.*, 2017; LOURES *et al.*, 2013).

Dentre os POAs, o POA heterogêneo vem ganhando destaque ao longo dos anos por ser um sistema caracterizado por possuir a presença de semicondutores, que vão atuar como fotocatalisadores. Quando irradiados pela radiação UV ou visível geram uma série de reações que promovem a fotodegradação de diversos contaminantes orgânicos (CERVANTES *et al.*, 2009; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Diferentes semicondutores baseados em óxidos cerâmicos são utilizados para aplicação na fotocatalise heterogênea, dentre esses, os tungstatos vem chamando atenção devido às suas propriedades físicas e químicas, em termos de versatilidade molecular e eletrônica, reatividade e estabilidade. Os Tungstatos cristalizam na forma volframita e scheelita que são as principais fontes do tungstênio produzido no mundo. Os tungstatos apresentam fórmula geral  $\text{MWO}_4$ , onde "M" representa um cátion modificador que dependendo do seu raio iônico, irá favorecer a cristalização com estrutura scheelita ou volframita (MONTINI *et al.*, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2014).

Entre os tungstatos, o tungstato de zinco ( $\text{ZnWO}_4$ ) faz parte da família de tungstatos metálicos volframita com alto potencial de aplicação em vários campos, dentre esses campos a fotocatalise. O  $\text{ZnWO}_4$  possui *band gap* direto de 3,79 eV (ZHANG *et al.*, 2014), que pode variar de acordo com o método de síntese do mesmo chegando a um gap de 3,14 eV (HAMROUNI *et al.*, 2014).

O tungstato de ferro ( $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ ), também é um dos tungstatos que vem ganhando destaque no campo da fotocatalise. O  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  é um dos tungstatos variantes de metal de transição trivalentes ( $\text{M}_2\text{WO}_6$ ) que pode existir em três fases polimorfas:  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  que são estabilizados em função das variações nas temperaturas de calcinação. O mesmo possui *band gap* indireto de 1,5 eV (KHADER *et al.*, 1998), e é considerado um sensibilizador de luz visível e com forte poder de oxidação dos buracos fotogerados. Logo, esse tungstato torna-se bastante atrativo para aplicações em fotocatalise. (ABDI *et al.*, 2016; CAUBERGH *et al.*, 2020; SCHULER *et al.*, 2020).

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo geral, avaliar as propriedades fotocatalíticas do tungstato de zinco e do tungstato de ferro a partir da formação dos radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) na fotocatalise do ácido tereftálico, e também pela fotocatalise do corante azul de metileno, com determinação da influência do pH e da superfície dos catalisadores  $\text{ZnWO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  na degradação do corante.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Otimização da síntese pelo método Pechini modificado do  $\text{ZnWO}_4$  a partir da variação de precursores e de patamares de temperatura;
- Acompanhamento da formação da fase do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  a partir da variação na temperatura de calcinação desse tungstato;

- Compreensão dos efeitos da carga superficial mediante alteração no pH, da intensidade na produção de radicais hidroxilas e da adsorção do corante na superfície dos fotocatalisadores  $ZnWO_4$  e  $Fe_2WO_6$  na degradação do corante azul de metileno, com irradiação UVC.

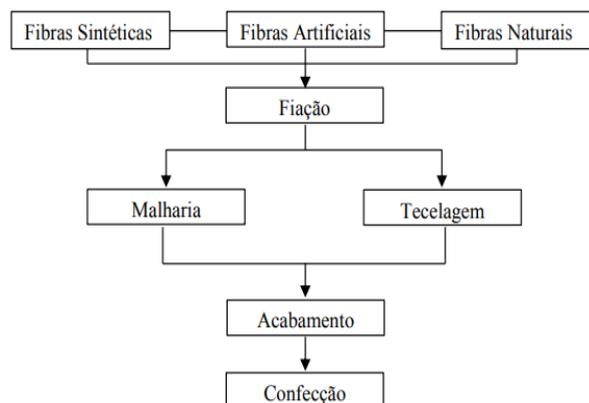
### 3. Fundamentação teórica

#### 3.1. As indústrias têxteis

As indústrias têxteis possuem grande importância do ponto de vista econômico e social para a sociedade com um todo. No entanto, é um dos setores industriais que mais causam impactos ambientais devido ao uso de produtos químicos não biodegradáveis, além do alto consumo de água potável e energia, geração de grandes quantidades de resíduos e efluentes. (JANAINA *et al.*, 2020).

De acordo com Peters & Simaens (2020), em 2015, um total de 79 bilhões de metros cúbicos de água foi utilizado pelas indústrias têxteis e de vestuários, além de 1715 milhões de toneladas de emissões de  $CO_2$  e cerca de 92 milhões de toneladas de resíduos foram produzidos globalmente por esses segmentos industriais. Um esquema do processo produtivo das indústrias têxteis é mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Processo produtivo da indústria têxtil.



Fonte: (PEREIRA, 2009).

De acordo com Khatri *et al.* (2015), a água liberada após o processo produtivo das indústrias têxteis possui uma grande quantidade de sais inorgânicos, álcalis, surfactantes que são auxiliares utilizados durante o processamento, e grande quantidade de poluentes orgânicos, como os corantes, que além de não serem biodegradáveis, se não forem tratados adequadamente e descartados em efluentes hídricos podem representar um risco à saúde humana e ao meio ambiente (GHALY *et al.*, 2014).

### **3.2. Corantes orgânicos**

Os corantes são substâncias orgânicas responsáveis por conferir cor a um determinado substrato. A molécula do corante é constituída por duas partes principais: o grupo cromóforo, responsável por conferir a cor ao corante, e grupos auxiliares (auxocromos), que facilitam a sua afinidade com o substrato, sendo então responsáveis pela fixação do corante à fibra. Desse modo, os corantes são amplamente utilizados em diversas indústrias não só as têxteis, mas também alimentícia, de fabricação de papel e de cosméticos. Quando em contato com o substrato, os corantes vão se dissolver e se fixar via reações de adsorção, solvatação, ligação iônica ou covalente (HASSAAN; NEMR, 2017; MELLO *et al.*, 2012; ZOLLINGER, 2003).

#### **3.2.1. Classificação dos corantes têxteis**

Uma ampla variedade de corantes orgânicos é encontrada na literatura. Os corantes têxteis, em particular, são classificados de acordo com a fibra na qual eles serão aplicados, com a estrutura do cromóforo, cor e método de aplicação (BENKHAYA *et al.*, 2020; GUARATINI *et al.*, 2000). A classificação e exemplos dos principais corantes orgânicos utilizados pelas indústrias têxteis são listadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos corantes de acordo com a fibra e exemplos.

<b>Classificação</b>	<b>Fibra Aplicada</b>
<b>Corantes Sulfurosos</b>	Algodão e rayon, papel, couro e seda.
<b>Corantes Ácidos</b>	Nylon, lã, seda, couro etc.
<b>Corantes Azoicos</b>	Fibras de algodão e de poliéster
<b>Corantes Básicos</b>	Poliésteres modificados, nylons modificados, lã, seda, algodão mordido com tanino etc.
<b>Corantes Reativos</b>	Lã, nylon, algodão e outros tecidos celulósicos.
<b>Corantes à cuba</b>	Algodão, rayon e lã.
<b>Corantes Diretos</b>	Rayon e algodão, couro, papel e náilon.
<b>Corantes Dispersos</b>	Náilon, poliéster, celulose, fibras acrílicas e acetato de celulose.

Fonte: Adaptada de (KAYKHAII *et al.*, 2018).

A seguir, são descritas as classificações dos corantes apresentados na Tabela 1.

**Corantes sulfurosos:** são corantes não iônicos, de baixo custo e insolúveis em água. Assim, para promover afinidade com a fibra, o ânion desejado é produzido pela redução e solubilização a altas temperaturas. Esses corantes retêm ligações de enxofre em seus cromóforos e são basicamente uma mistura de espécies moleculares poliméricas, além disso, os corantes sulfurosos compreendem uma grande proporção de enxofre na forma de ligações sulfeto, dissulfeto e polissulfeto em anéis heterocíclicos. Os sistemas cromóforos são baseados principalmente em tiazol, tiazona e tiantrenos, enquanto alguns corantes possuem a fenotiazina e antrona como seu cromóforo (CHAKRABORTY, 2011; ZOLLINGER, 2003).

**Corantes ácidos:** correspondem à segunda maior classe de corantes produzidos e consumidos pelas industriais têxteis. São compostos aniônicos, e possuem alta solubilidade em água, além de possuir como característica de ligação dos grupos aminas de carga positiva nas fibras quando tratadas com ácidos. O nome corante ácido é derivado do modo de tingimento, uma vez que os corantes são aplicados em solução ácida (GUARATINI *et al.*, 2000).

**Corantes azoicos:** mais comumente conhecidos como azocorantes, são responsáveis por 60 a 70% de todos os corantes utilizados nas indústrias. Eles são caracterizados por possuírem um grupo azo ( $-N=N-$ ) ligados a um anel naftaleno e a um segundo anel benzeno.

Os corantes azoicos são insolúveis em água e são subdivididos em monoazo, diazo, b-naftol, naftol AS, azo toners, benzoimidazol, diazo de condensação, azo complexado com metais e isoindolinona/isoindolina (AQUINO NETO *et al.*, 2011; CHATTOPADHYAY, 2011; NIKFAR; JABERIDOOST, 2014).

**Corantes básicos:** são corantes solúveis em água que apresentam uma ampla variedade de cores e são caracterizados por possuírem um grupo amino ( $-NH_2$ ). (DOMINGUINI *et al.*, 2014; ZANONI; YAMANAKA, 2016). Os corantes básicos apresentam também como características boa resistência à umidade, bom rendimento e baixo custo. A fixação do corante à fibra ocorre através dos sítios catiônicos do corante com os sítios aniônicos da fibra via interação iônica, através de interações do tipo Van der Waals ou pontes de hidrogênio (HONORATO *et al.*, 2015; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

**Corantes reativos:** são do tipo aniônicos, solúveis em água, e ligam-se às fibras por meio de ligações covalentes, pela reação de adição nucleofílica do grupo vinilsulfona ao grupo hidroxila da celulose sob influência do calor e pH, conferindo à fibra tingida uma alta estabilidade da cor. (VASCONCELOS *et al.*, 2016; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

**Corantes à cuba:** são insolúveis em água e, por esse motivo, durante o processo de tingimento eles devem ser reduzidos com ditionito em solução alcalina com outros agentes como eletrólitos e sulfeto de hidrogênio ou de sódio para transformar-se em um composto solúvel (leuco). Após a interação dos corantes à Cuba com a fibra, eles são oxidados na forma insolúvel e quando entram em contato com ar fixam a mesma. Esses corantes são mais usados onde se faz necessário propriedades muito altas de resistência à luz e umidade. (BENKHAYA *et al.*, 2017; GUARATINI *et al.*, 2000; ZANONI; YAMANAKA, 2016)

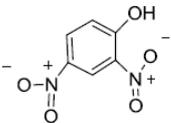
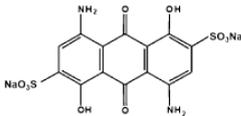
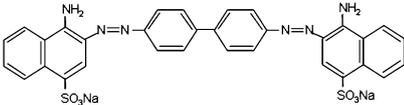
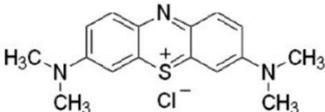
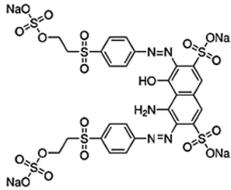
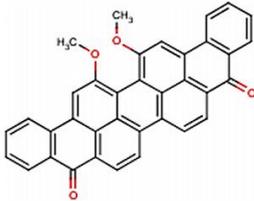
**Corantes diretos:** são aplicados diretamente nas fibras através de interações de Van der Waals seguido de um banho neutro ou alcalino. São caracterizados também por serem solúveis em água. (NIKFAR; JABERIDOOST, 2014; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

**Corantes dispersos:** são compostos aromáticos, não iônicos, pouco solúveis em água e são aplicados nas fibras na forma de dispersões. O processo de tintura ocorre quando o corante sofre hidrólise e a sua forma originalmente insolúvel é precipitada na forma dispersa sobre a fibra. Os corantes dispersos, portanto, podem ser aplicados à fibra em condições de altas

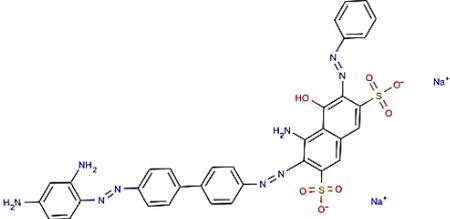
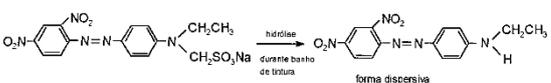
temperaturas ou pressões e por processo de termofixação. (BRUNELLI *et al.*, 2009; GUARATINI *et al.*, 2000; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

A Tabela 2 mostra as classificações dos corantes seguida de exemplos e suas respectivas estruturas moleculares.

Tabela 2 - Classificações dos corantes seguida de exemplos e suas respectivas estruturas moleculares

Classificação	Exemplo	Molécula do corante
Corante sulfuroso	Corante sulfuroso preto	 <p>Fonte: (BENKHAYA <i>et al.</i>, 2017).</p>
Corante ácido	C.I corante ácido azul 45	 <p>Fonte: (STEFAN <i>et al.</i>, 2009)</p>
Corantes azoicos	Corante vermelho congo	 <p>Fonte: (FAOUZI <i>et al.</i>, 2006).</p>
Corantes básicos	Corante básico azul de metileno.	 <p>Fonte: (DOMINGUINI <i>et al.</i>, 2014).</p>
Corantes reativos	Corante reativo preto 5 (RP5)	 <p>Fonte: (VASCONCELOS <i>et al.</i>, 2016).</p>
Corante à cuba	Corante à cuba verde 1	 <p>Fonte: (NIKFAR; JABERIDOOST, 2014).</p>

Continuação da tabela 2.

<b>Corantes diretos</b>	<b>Corante direto preto 38</b>	
<b>Fonte: (NIKFAR; JABERIDOOST, 2014).</b>		
<b>Corantes dispersos</b>	Corante disperso vermelho de Ionamina KA solubilizado pela reação de hidrólise	
<b>Fonte: (GUARATINI <i>et al.</i>, 2000).</b>		

### 3.3. Processos Oxidativos Avançados (POA)

Mesmo existindo várias técnicas utilizadas para o tratamento dos efluentes têxteis, como incineração, tratamento biológico, absorção em matrizes sólidas e adsorção, devido à complexidade da composição dos rejeitos produzidos que possuem uma alta carga de matéria orgânica, o seu tratamento torna-se um grande desafio. De acordo com Chequer *et al.* (2013), cerca de 200 mil toneladas de corantes são perdidos em efluentes a cada ano durante as operações de tingimento e no acabamento do tecido e, com isso, os corantes persistem no meio ambiente devido a sua alta estabilidade à luz e temperatura (CHEQUER *et al.*; 2013; GROTE, 2012).

Diante disso, os POAs surgem como uma técnica alternativa promissora para a purificação e o tratamento de efluentes hídricos, incluindo a destruição ou mineralização de contaminantes emergentes, não só os corantes orgânicos, mas também pesticidas; aditivos e outros contaminantes prejudiciais ao ecossistema. O mecanismo dos POAs se baseia na a geração de radicais livres, principalmente os radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) que são altamente reativos e com alto poder oxidante (AMORIM *et al.*, 2009; BRITO *et al.*, 2017; O'SHEA; DIONYSIOU, 2012).

Há diversas vantagens que os POAs apresentam como: forte poder oxidante para a oxidação e mineralização total dos poluentes orgânicos, versatilidade e eficiência; decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes em produtos inócuos ao meio ambiente e condições operacionais de temperatura e pressão ambiente (ARAÚJO *et al.*, 2016). Os POAs podem ser divididos em Processos Oxidativos homogêneos e Processos Oxidativos heterogêneos, o qual dependem do número de fases envolvidas.

Nos POAs homogêneos, não há um catalisador sólido. Nesse processo, o radical hidroxila é geralmente formado a partir de reações que resultam da combinação de oxidantes, como o ozônio ( $O_3$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), sob ação ou não de radiação ultravioleta (UV) ou visível (FIOREZE *et al.*, 2014; LOURES *et al.*, 2013). A Tabela 3 apresenta alguns sistemas típicos dos POAs homogêneos.

Tabela 3 - Sistemas típicos dos POAs homogêneos.

<b>Com Irradiação</b>	Peróxido de hidrogênio com irradiação Ultravioleta ( $H_2O_2/UV$ ); Foto-Fenton ( $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ ) Ozônio com irradiação UV $O_3/UV$ Peróxido de hidrogênio e Ozônio com irradiação UV ( $O_3/H_2O_2/UV$ )
<b>Sem Irradiação</b>	Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) Peróxido de hidrogênio e Ozônio ( $O_3/H_2O_2$ )

Fonte: Adaptado de (LOURES *et al.*, 2013).

Diferente dos POAs homogêneos, os sistemas heterogêneos formam um sistema que possui mais de uma fase com a presença de catalisadores semicondutores. Os semicondutores vão atuar como catalisadores ativados pela exposição à radiação UV ou visível.

### 3.3.1. Fotocatálise heterogênea

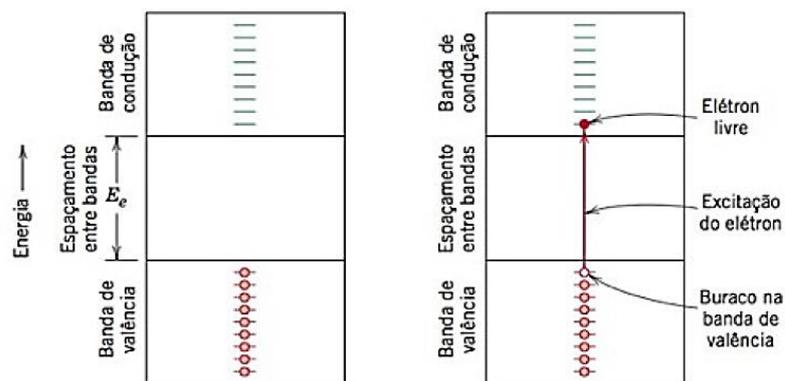
A palavra fotocatálise vem da combinação da palavra “foto” que está relacionada a fóton e “catálise” que está associada a catalisador que é uma substância que proporcionará alterações nas taxas das reações. Desse modo, a fotocatálise tem como objetivo iniciar ou acelerar reações específicas de redução e oxidação (redox) na presença de fotocatalisadores irradiados. Os

fotocatalisadores são, em sua grande maioria, óxidos cerâmicos semicondutores (AMETA *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2014).

De acordo com Rezende (2004), os semicondutores são caracterizados por possuírem uma banda de valência (BV) cheia de elétrons e uma banda de condução (BC) vazia a  $T = 0$  K, separadas por um *band gap* de energia ( $E_g$ ) relativamente pequeno. À medida que a temperatura passa a se tornar diferente de 0 K, os elétrons da BV podem ganhar energia térmica para atingir a BC, desde que essa energia seja suficiente para vencer o gap entre as BV e a BC, ou seja, os elétrons podem ser promovidos para os estados de energia vazios na BC disponíveis acima da Energia de Fermi ( $E_F$ ), nível de energia acima do qual não há espaços ocupados em uma temperatura igual a 0 K (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; REZENDE, 2004).

A Figura 2 ilustra a ocupação dos estados eletrônicos de um semicondutor hipotético antes e após excitação, em que há migração de elétrons da BV para a BC e deixa na BV estados que se comportam com portadores de cargas elétricas positivas, os buracos. Assim, quando o semicondutor é irradiado, a absorção de fótons com energia igual ou superior à energia do gap resultará na geração simultânea de pares elétrons ( $e^-$ ) e buracos ( $h^+$ ) (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; LOURES *et al.*, 2013; NOGUEIRA, 1988; REZENDE, 2004)

Figura 2 - Ocupação dos estados eletrônicos em um semicondutor hipotético (a) antes e (b) após excitação dos elétrons e migração da BV para a BC.



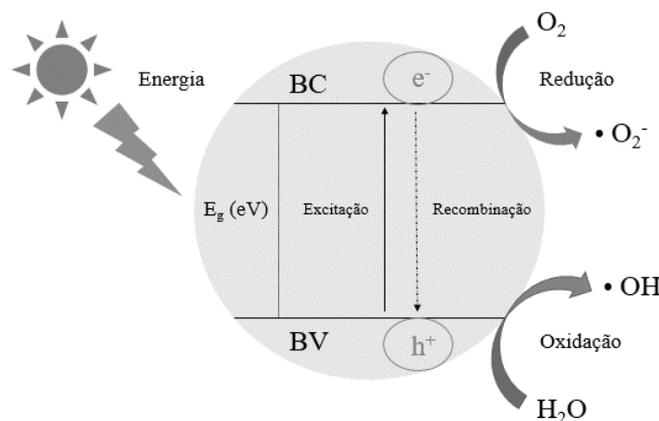
Fonte: (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Shan *et al.* (2010) reportam que os mecanismos da fotocatalise heterogênea envolvem alguns processos como:

- Formação do par elétron-buraco por irradiação;
- A transferência dos reagentes para a superfície;
- A adsorção dos reagentes;
- Reação na fase adsorvida;
- Dessorção dos produtos; e
- Remoção de produtos da região de interface.

Na Figura 3 é mostrado um esquema do mecanismo que envolve a fotocatalise heterogênea, onde inicialmente os elétrons são excitados e ocorre formação dos pares elétron-buraco ( $e^- / h^+$ ) nas bandas do semiconductor. O  $h^+$  na BV é fortemente oxidante e o  $e^-$  na BC é fortemente redutor. Desse modo, o  $h^+$  pode migrar para a superfície e oxidar um doador de elétrons, como as moléculas de água; enquanto na superfície, o semiconductor pode doar  $e^-$  para reduzir uma espécie aceitadora de elétrons, como o  $O_2$  adsorvido na superfície do material. A importância da fotocatalise reside no fato de que um fotocatalisador fornece simultaneamente tanto a oxidação quanto um ambiente de redução, de modo que o destino do  $e^-$  e  $h^+$  fotogerados no processo é decidido pelas posições relativas das BC e BV do semiconductor e os níveis redox do substrato (AMETA *et al.*, 2018; NOGUEIRA, 1988; SHAN *et al.*, 2010).

Figura 3 - Mecanismo da fotocatalise heterogênea.



Os pares  $e^-/h^+$  podem se recombinar liberando a energia absorvida na forma de calor ou podem migrar para a superfície do fotocatalisador. Porém, a eficiência no desempenho do semicondutor dependerá de alguns parâmetros como, por exemplo, a baixa recombinação dos pares  $e^-/h^+$  obtida pela competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor pelo oxigênio; o tempo de vida dos pares  $e^-/h^+$  e o número de sítios reativos presentes na superfície do catalisador (AMETA *et al.*, 2018; NOGUEIRA, 1988).

### 3.4. Óxidos semicondutores

Os óxidos semicondutores são caracterizados por possuírem um gap entre 2 e 5 eV. Esses materiais podem ser usados em temperaturas muito mais altas do que, por exemplo, o Silício (Si) ou Arseneto de Gálio (GaAs), uma vez que a geração dos pares  $e^-/h^+$  nesses semicondutores metálicos é muito menor (CARTER; NORTON, 2013). De acordo com AMETA *et al.*, (2018), muitos óxidos metálicos possuem ampla aplicação na solução de problemas ambientais e na eletrônica devido à capacidade de formar portadores de carga quando expostos à luz.

Algumas estratégias e tecnologias foram desenvolvidas com a finalidade de sanar as limitações na fotoatividade para esses fotocatalisadores de *band gap* largo, assim como também o de separar de modo mais eficiente os pares  $e^-/h^+$  fotogerados no processo. Dentre as estratégias desenvolvidas, a formação de uma heterojunção entre um semicondutor e um metal ou entre dois ou mais semicondutores, assim como a inserção de defeitos de forma proposital ou não, têm sido o foco de diversos trabalhos. Estas estratégias têm surgido com a finalidade de controlar o tipo e a concentração dos portadores de carga em um semicondutor, sendo a concentração determinante para a classificação do semicondutor: tipo n, em que os elétrons são os portadores de cargas majoritários e do tipo p, em que os buracos são os portadores de cargas majoritários. (CHIQUITO; LANCIOTTI; 2004; LIU *et al.*, 2016; GIRAO *et al.*, 2018).

Já os defeitos na rede cristalina, ao serem gerados, proporcionam ajustes em muitos parâmetros como: a geometria, o número de coordenação dos átomos e a estrutura eletrônica dos fotocatalisadores. Esses ajustes podem ocasionar um efeito positivo na absorção de luz, na separação e migração dos portadores de cargas e finalmente nas reações de superfície (BAI *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2019). De acordo com Carter & Norton (2013), os defeitos pontuais são

especiais em cerâmica quando envolvem carga (materiais iônicos) ou ligações pendentes (materiais covalentes). A Tabela 4 lista os principais e diferentes tipos de defeitos pontuais encontrados em óxidos cerâmicos.

Tabela 4 - Defeitos pontuais encontrado nos óxidos cerâmicos.

<b>Defeito</b>	<b>Definição</b>
<b>Vacância</b>	Sítio vago ocasionado pela ausência de um átomo na rede cristalina, podendo ser uma vacância catiônica ou aniônica.
<b>Intersticial</b>	Átomo que se encontra em um sítio intersticial que em circunstâncias normais não estaria lá.
<b>Vacâncias – Intersticiais</b>	Átomo que não se encontra em seu local na rede cristalina (vacância), mas se encontra no interstício.
<b>Átomos de soluto</b>	O átomo de soluto substituirá o íon hospedeiro.
<b>Variações na valência do átomo (<math>Y^{+2} \leftrightarrow Y^{+3}</math>)</b>	A falta de neutralidade, devido ao estado de oxidação, causado pelo excesso ou deficiência de elétrons.
<b>Frenkel e Schottky</b>	Defeito tipo Frenkel – Cátion que sai da sua posição normal e se move para um sítio intersticial. Defeito tipo Schottky – Composto pela vacância de um cátion e de um ânion.

Fonte: Adaptado de (CARTER; NORTON, 2013). Definições retiradas do (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

A dopagem em um semicondutor também é interessante por criar outro defeito importante que ajusta a composição dos fotocatalisadores através da introdução de impurezas. Esses íons ou átomos dopantes podem ser colocados na rede hospedeira, substituindo os íons ou átomos existentes, ou até ocupar posições intersticiais da rede cristalina, modificando assim, as propriedades eletrônicas dos semicondutores. (BAI *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2019)

Diante disso, diferentes semicondutores baseados em óxidos cerâmicos são utilizados em fotocatalise heterogênea, como por exemplo óxidos simples como o óxido de bismuto ( $Bi_2O_3$ ), óxido de zinco (ZnO) e, principalmente, o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ). O  $TiO_2$  é um dos fotocatalisadores mais amplamente estudado e provou ser um dos excelentes fotocatalisadores para a decomposição oxidativa de muitos compostos orgânicos como agentes bacterianos (PAUL *et al.*, 2007) e corantes orgânicos como o preto azul de naftol (STOCK *et al.*, 2000), o

laranja ácido 7 e os corantes azo (VINODGOPAL *et al.*, 1996). Além desses fotocatalisadores na forma de óxidos, os sulfetos como o de Cádmio (CdS), nitretos como o de carbono (C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) VIEIRA *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2014) e outros semicondutores de óxidos mistos, como os tungstatos metálicos também apresentam potenciais fotocatalíticos, sendo assim considerados como materiais promissores para serem aplicados em diferentes processos fotocatalíticos encontrados na literatura.

### 3.5. Os tungstatos

Os tungstatos são conhecidos por sua ampla aplicação em catálise convencional, como material cintilador, em fotoluminescência, fibras ópticas e também como materiais em tecnologia de micro-ondas. No entanto, os tungstatos vêm ganhando foco em vários outros campos de aplicação, entre eles os de diodos emissores de luz, sensores e também na fotocatalise (LIU *et al.*, 2014; MONTINI *et al.*, 2010). Na fotocatalise, os tungstato de bismuto (Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>), Zinco (ZnWO<sub>4</sub>) e Ferro (FeWO<sub>4</sub>) por exemplo, são utilizados para degradação de diversos compostos tais como os corantes orgânicos (FU *et al.*, 2005; HUANG *et al.*, 2007; ZHOU *et al.*, 2009).

Os tungstatos apresentam fórmula geral MWO<sub>4</sub>, onde “M” representa um cátion modificador, que dependendo do seu raio iônico favorece o tipo de estrutura cristalina formada. Os tungstatos com estrutura scheelita, por exemplo, apresentam cátions M com raio iônico maior que 0,99 Å, como os íons Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, sendo que os átomos de tungstênio adotam uma coordenação tetraédrica formando uma rede tridimensional do tipo tetragonal. Porém, quando o raio iônico do cátion modificador for menor que 0,77 Å, como os íons de Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, os átomos de tungstênio adotam uma coordenação octaédrica, formando uma estrutura monoclinica do tipo volframita (MACAVEI; SCHULZ, 1993; OLIVEIRA *et al.*, 2008; SOUSA *et al.*, 2015).

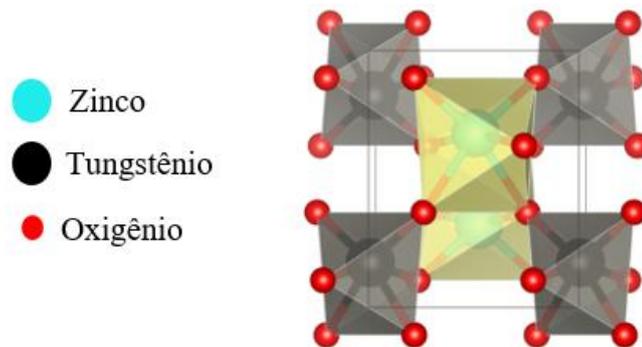
#### 3.5.1. Tungstato de zinco e suas aplicações em fotocatalise

O tungstato de zinco (ZnWO<sub>4</sub>) faz parte da família de tungstatos metálicos com alto potencial de aplicação em vários campos, como em fotoluminescência, aplicações de micro-

ondas, fibras ópticas, materiais cintiladores, sensores de umidade, propriedades magnéticas e catálise. As suas propriedades físicas e químicas, em termos de versatilidade molecular e eletrônica, reatividade e estabilidade, fazem com que o  $\text{ZnWO}_4$  se torne um dos tungstatos muito utilizado em aplicações fotocatalíticas para diferentes poluentes (HUANG *et al.*, 2007; PEREIRA *et al.*, 2018; PHURUANGRAT *et al.*, 2017; SEVERO *et al.*, 2016).

O  $\text{ZnWO}_4$  adota uma estrutura cristalina do tipo volframita, com grupo espacial  $P2/c$  com simetria  $C^4_{2h}$  e duas fórmulas mínimas por célula unitária. A estrutura cristalina do  $\text{ZnWO}_4$  é ilustrada na Figura 4, em que é possível verificar agrupamentos octaédricos do tipo  $\text{ZnO}_6$  e distorcidos de  $\text{WO}_6$  (GOUVEIA *et al.*, 2018; PEREIRA *et al.*, 2018).

Figura 4 - Estrutura cristalina monoclinica do  $\text{ZnWO}_4$  mostrando agrupamentos octaédricos em amarelo de  $\text{ZnO}_6$  e em cinza de os distorcidos de  $\text{WO}_6$ .



Fonte: Software VESTA. mp-18918.

Alguns exemplos são encontrados na tabela 5 referentes à utilização do  $\text{ZnWO}_4$  tanto na forma pura como heteroestruturado e dopado com outros semicondutores e metais, respectivamente, para aplicações fotocatalíticas na degradação, oxidação e redução de diferentes contaminantes.

Tabela 5 - Alguns exemplos do ZnWO<sub>4</sub> aplicado a fotocatalise na forma pura, heteroestruturado com outros semicondutores e dopados com metais.

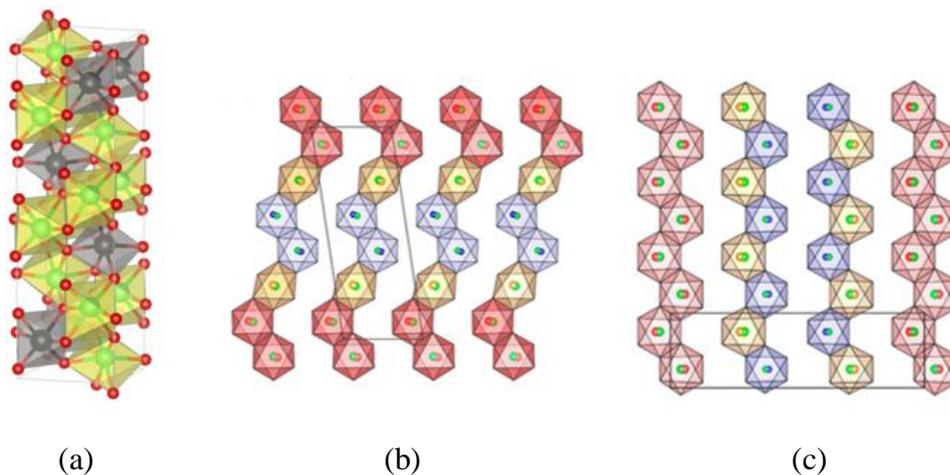
<b>Autores</b>	<b>Catalisa- dor(es)</b>	<b>Método de síntese</b>	<b>Irradi- ação</b>	<b>Contami- nante(s)</b>	<b>Eficiên- cia(%)</b>	<b>Tempo (min)</b>
HUANG <i>et al.</i> 2007	ZnWO <sub>4</sub>	Hidrotérmico	UV	Formaldeído gasoso	95,2	25
WU <i>et al.</i> 2007	ZnWO <sub>4</sub>	Sol-gel	UV	Rodamina B	90	180
HE <i>et al.</i> , 2011	Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> / ZnWO <sub>4</sub>	Hidrotérmico	UV	Rodamina B	-	80
HAMRO UNI <i>et al.</i> 2014	ZnO – ZnWO <sub>4</sub>	Sol-gel	UV	4-Nitrofenol	-	250
TIAN <i>et al.</i> , 2014	Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / ZnWO <sub>4</sub>	Hidrotérmico	UV	Azul de Metileno)	-	30
SONG <i>et al.</i> 2015	BiOBr/ ZnWO <sub>4</sub>	Deposição	Visível	Rodamina B	-	16
HOSSEIN POUR- MASHKA NI <i>et al.</i> 2016	ZnWO <sub>4</sub>	Precipitação	Visível	Laranja de metila	85	240
ZHAO <i>et al.</i> , 2016	ZnWO <sub>4</sub>	Hidrotérmico	UV	Vanádio (V) e Cromo (Cr)	68,8 (V) e 97,7 (Cr)	180
LUO <i>et al.</i> , 2018	ZnWO <sub>4</sub>	Hidrotérmico	UV	Rodamina B	90	60
CARVAL HO <i>et al.</i> , 2019	ZnO:ZnWO <sub>4</sub>	Hidrotérmico	UV	Azul de metileno	80	180
				cafeína, amilorida e	-	180
				Etileno	95	60
LI <i>et al.</i> , 2019	ZnWO <sub>4</sub>	Hidrotérmico	UV	Laranja de metila	-	180
PAN <i>et al.</i> , 2019	ZnWO <sub>4</sub> dopado com Ti <sup>4+</sup>	Estado Sólido	UV	Rodamina B	93	80
SHENG <i>et al.</i> (2019)	ZnWO <sub>4</sub>	Hidrotérmico	UV	Tolueno	97	120
ALTINSO Y <i>et al.</i> , 2020	ZnWO <sub>4</sub>	Mecanoquímica	Visível	Verde Malaquita	75	-
OJHA; KIM, 2020	ZnO/ZnWO <sub>4</sub>	Hidrotérmico	UV- Visível	Ácido salicílico	83	120
					98 (UV) e 65 (Vis)	120

Na eficiência, (-) significa degradação quase que completamente, conforme relatam os autores.

### 3.5.2. Tungstato de ferro e suas aplicações em fotocatalise

O Tungstato de Ferro ( $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ ) faz parte dos tungstatos trivalentes ( $\text{M}_2\text{WO}_6$ ) e pode existir em três fases cristalinas:  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , sendo esses polimorfos estabilizados em função das variações nas temperaturas de reação. A fase  $\alpha$  do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  é formada e estabilizada em temperaturas abaixo de  $800^\circ\text{C}$  e é cristalizada em uma estrutura do tipo columbita, ortorrômbica de grupo espacial  $Pbcn$ . Em temperaturas mais altas até  $900^\circ\text{C}$ , a fase  $\beta$  do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  é formada e cristaliza em uma estrutura monoclinica distorcida. Em temperaturas superiores a  $900^\circ\text{C}$ , a fase  $\gamma$  do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  é formada e estabilizada. A estrutura cristalina da fase  $\gamma$  é do tipo tri- $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ , onde a simetria  $Pbcn$  ortorrômbica da fase  $\alpha$  é preservada, havendo, porém, a triplicação da célula unitária ao longo de uma das direções cristalográficas ( $a' = a$ ,  $b' = 3b$ ,  $c' = c$ ). Na Figura 5, as três fases polimórficas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  são apresentadas, sendo que as estruturas (b) e (c) podem ser descritas como empilhamento de camadas feitas de cadeias em zigue-zague de octaedros de  $\text{WO}_6$  e  $\text{FeO}_6$  ao longo do eixo  $b$ . (ABDI *et al.*, 2016; CAUBERGH *et al.*, 2020; PANJA *et al.*, 2018; SCHULER *et al.*, 2020).

Figura 5 - Estruturas polimórficas do tungstato de ferro: (a)  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  - os octaedros em cinza representam o  $\text{WO}_6$  e em amarelo os octaedros de  $\text{FeO}_6$ ; (b)  $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ , onde os octaedros azuis representam o  $\text{WO}_6$  e os octaedros vermelhos o  $\text{FeO}_6$ ; e (c)  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  os octaedros e em azul são os de  $\text{WO}_6$  e os rosas representam os octaedros de  $\text{FeO}_6$ .



Fonte: (a) Software VESTA. mp-22124; (b) e (c) adaptadas de (CAUBERGH *et al.*, 2020).

O  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  com um *band gap* de 1,5 eV (KHADER *et al.*, 1998) possui propriedades interessantes e atrativas para fotocatalise, como por exemplo, esse tungstato é considerado um sensibilizador de luz visível, com seus níveis de banda de valência e banda de condução determinados em +1,01 e - 2,83 V (vs. NHE), respectivamente, com forte poder de oxidação dos buracos fotogerados, além da não toxicidade dos seus constituintes (ABDI *et al.*, 2016; CAUBERGH *et al.*, 2020).

Abdi *et al.* (2016) relatam que houve apenas cerca de 30 publicações sobre  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  (7 na última década), e poucas dessas relevantes para fotocatalise e isso perdura até o atual ano, onde a maioria dos trabalhos sobre o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  apresenta esse material na forma de heterojunção com outros semicondutores, como os sistemas reportados por Rawal *et al.* (2014) que utilizaram o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  acoplado ao  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Fe}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ ) sintetizado pelo método sol-gel, para decomposição do 2-propanol gasoso (IP) e do ácido salicílico aquoso (SA) sob irradiação de luz visível e obtiveram uma eficiência de 68% para o IP e o SA os autores relatam uma taxa de degradação 49,7 vezes maior do que  $\text{TiO}_2$ , que possui menor eficiência no visível devido ao *band gap* relativamente alto Assim como também, sistemas reportados por Wang *et al.* (2018) que estudaram o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  em uma heterojunção com o  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Fe}_2\text{WO}_6$ ) o qual foi sintetizado pelo método hidrotérmico para degradação de Óxidos de Nitrogênio (NO), e obtiveram uma eficiência fotocatalítica superior a 91% na degradação do NO sob irradiação luz visível.

## **4. Materiais e Métodos**

### **4.1. Materiais**

Os reagentes utilizados neste trabalho tanto para as sínteses dos  $\text{ZnWO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ , quanto para as caracterizações desses tungstatos estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Reagentes e seus respectivos fabricantes.

<b>Reagentes</b>	<b>Fabricantes</b>
Ácido Túngstico ( $H_2WO_4$ )	Sigma Aldrich
Hidróxido de Amônia ( $NH_4OH$ )	Neon
Acetato de Zingo dihidratado ( $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$ )	Vetec
Nitrato de Zinco hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ )	Dinâmica
Nitrato de Ferro III nonahidratado ( $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ )	Vetec
Etilenoglicol ( $HOCH_2CH_2OH$ )	Química Moderna
Ácido Cítrico anidro ( $C_6H_8O_7$ )	Cargill
Nitrato de Sódio ( $NaNO_3$ )	Neon
Azul de Metileno ( $C_{16}H_{18}N_3SCl$ )	Dinâmica
Ácido Tereftálico ( $C_8H_6O_4$ )	Sigma Aldrich
Hidróxido de Sódio ( $NaOH$ )	Synth
Fosfato dissódico ( $Na_2HPO_4$ )	Synth
Acetona pura ( $C_3H_6O$ )	Dinâmica
Álcool Isopropílico absoluto PA	Química Moderna

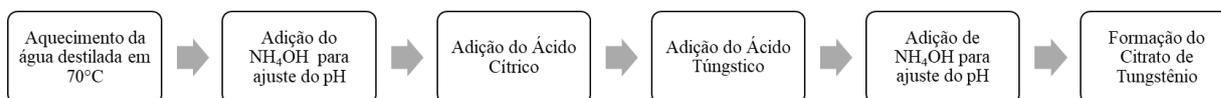
Fonte: Elaboração própria.

## 4.2. Síntese dos tungstatos pelo método Pechini

### 4.2.1. Preparação do citrato de tungstênio

A esquematização da preparação do Citrato de Tungstênio pode ser observada na Figura 6.

Figura 6 - Esquema de preparação do Citrato de Tungstênio.



Fonte: Elaboração própria.

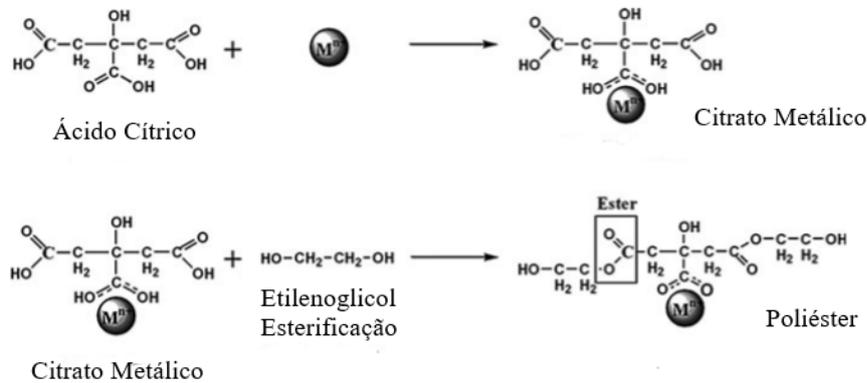
Inicialmente foi adicionado hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) para obtenção de um pH básico em aproximadamente 8 utilizando aproximadamente 2 L de água destilada que foi aquecida a uma temperatura de  $70^\circ\text{C}$  sob agitação. Após o controle do pH, foi adicionado o ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) em uma proporção molar de 1:3 entre o ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) e o Ácido Túngstico ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ). Sob agitação constante, temperatura e controle do pH, após a completa dissolução do ácido cítrico na água, lentamente foi adicionando-se 50 g do  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . À medida que se adicionava o  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , o controle do pH era realizado para dissolução do mesmo com a adição do  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Após a completa solubilização do  $\text{H}_2\text{WO}_4$  no  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  e estabilização do pH em 8 foi obtida uma solução límpida de citrato de tungstênio a qual foi filtrada e reservada.

Após a obtenção do citrato de tungstênio foi realizada a gravimetria da solução para a determinação da quantidade de trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) por mL de solução de citrato ( $\text{WO}_3/\text{mL}$ ). Com a gravimetria determinou-se que em 1mL de citrato de tungstênio, partido de 50 g de  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , obteve-se 1,0606 g de  $\text{WO}_3$  por 1 mL de citrato e para o citrato de tungstênio.

#### 4.2.2. Síntese do tungstato de zinco

O método de síntese por Pechini pode indicado na Figura 7. O processo se dá pela formação de um quelato entre cátions mistos dissolvidos como sais em uma solução de água com o ácido cítrico, onde os cátions são quelados e então, com o auxílio de poliálcoois, como o etilenoglicol os quelatos são reticulados para criar um gel por meio da poliesterificação. (DIMESSO, 2016)

Figura 7 - Esquema das reações que ocorrem na síntese pelo método Pechini.



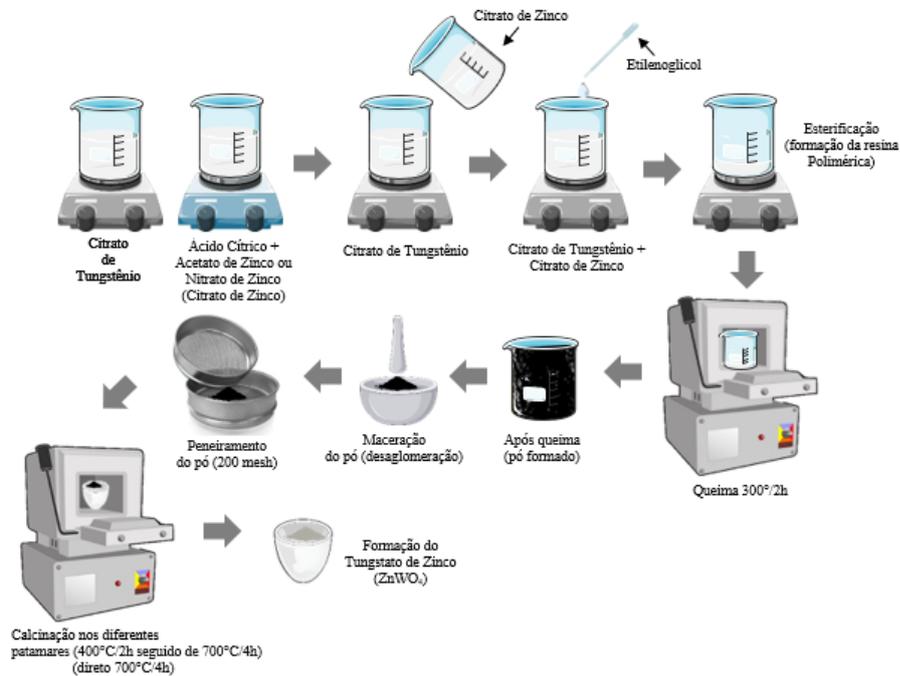
Fonte: Adaptado de (DIMESSO, 2016)

A síntese do  $ZnWO_4$  se dá partir de cálculos estequiométricos envolvendo a gravimetria anteriormente realizada e a proporção de (1:3) de ácido cítrico:metal. Inicialmente a solução do citrato de tungstênio foi adicionada em um béquer onde foi aquecida a  $70^\circ C$  e permaneceu sob agitação. De modo similar, em outro béquer foi adicionado água destilada que também foi aquecido até  $70^\circ C$  e o ácido cítrico foi adicionado. Após a completa dissolução do ácido cítrico, o acetato de zinco dihidratado ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ) foi adicionado na solução onde permaneceu sob agitação constante e temperatura. Após a completa solubilização do acetato de zinco no ácido cítrico, a solução foi adicionada lentamente à solução contendo o citrato de tungstênio onde permaneceu a  $70^\circ C$  e em agitação constante até a completa quelação dos cátions.

Por fim, foi adicionado o etilenoglicol à solução para a formação da resina polimérica pelo processo de poliesterificação, e a temperatura foi aumentada até  $85^\circ C$ . A esquematização da síntese do  $ZnWO_4$  pode ser observada na Figura 8.

Quando o volume foi reduzido à metade, o aquecimento e a agitação foram interrompidos e a resina formada foi levada a um forno tipo mufla a uma temperatura de  $300^\circ C$  por 2 h. Após a queima, o pó formado foi macerado e passado em uma peneira de 200 mesh. Após esse procedimento, o pó foi calcinado a  $400^\circ C$  por 2 h e depois  $700^\circ C$  por 4 h para a formação do Tungstato de Zinco.

Figura 8 - Esquematização da síntese por Pechini do tungstato de zinco.



Fonte: Elaboração própria.

Esse mesmo procedimento foi utilizado para a obtenção do  $ZnWO_4$  utilizando como precursor o nitrato de zinco hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), porém, com temperaturas de calcinação de 400°C por 2 h seguida de 700°C por 4 h, semelhante à síntese com precursor  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ . Além disso, um patamar direto de 700°C por 4 h foi utilizado.

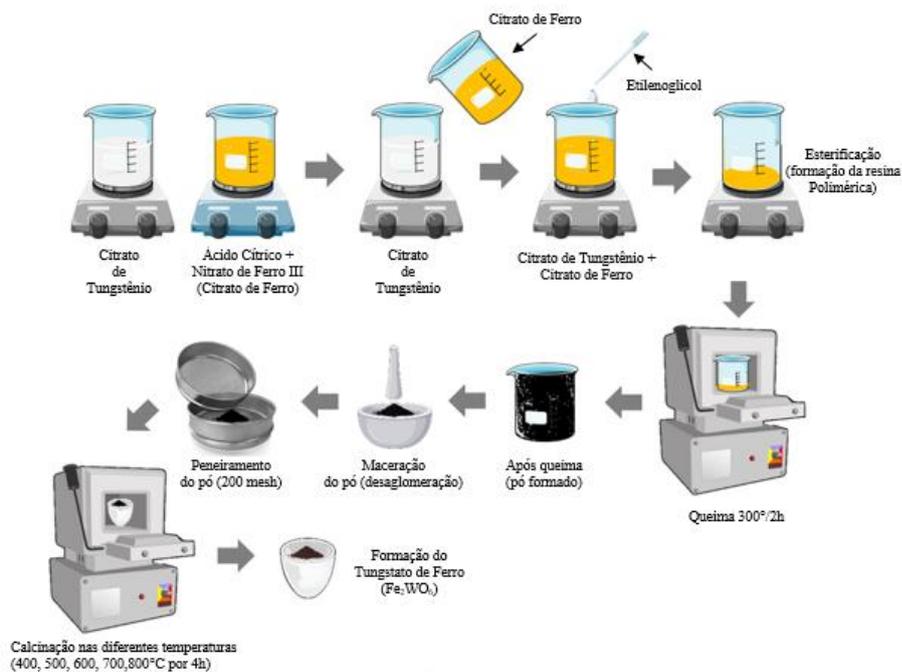
#### 4.2.3. Síntese do tungstato de ferro

De modo análogo ao  $ZnWO_4$ , o Tungstato de Ferro ( $Fe_2WO_6$ ) também foi obtido pelo método de Pechini, cuja esquematização pode ser observada na Figura 9. A partir dos mesmos cálculos estequiométricos e proporções de ácido cítrico:metal, a solução do citrato de tungstênio foi adicionada em um béquer onde foi aquecida a 70°C e permaneceu sob agitação. Em outro béquer foi adicionado água destilada sob agitação e também em aquecimento a 70°C juntamente com o ácido cítrico. Após a completa dissolução do ácido cítrico, o nitrato de ferro III foi adicionado à solução onde permaneceu sob agitação e temperatura constantes. Após a

solubilização do nitrato de ferro III no ácido cítrico, a solução foi adicionada lentamente à solução contendo o citrato de tungstênio onde permaneceu a 70°C e em agitação constante até a completa solubilização da solução. Após isso, foi adicionado o etilenoglicol à solução para a formação da resina polimérica, e a temperatura foi aumentada até 85°C.

Quando o volume foi reduzido pela metade, o aquecimento e a agitação foram interrompidos e a resina formada foi levada ao forno do tipo mufla a uma temperatura de 300°C por 2 h. Após a formação do pó, ele foi macerado e passado em uma peneira de 200 mesh. Após esse procedimento, o pó foi calcinado a 400, 500, 600, 700 e 800°C por 4 h para avaliação da formação da fase do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ .

Figura 9 - Esquemática da síntese por Pechini do Tungstato de Ferro.



Fonte: Elaboração própria.

### 4.3. Síntese das soluções para os testes fotocatalíticos

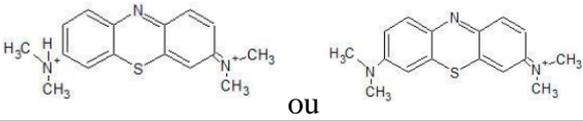
#### 4.3.1. Preparação da solução de ácido tereftálico

Para da solução do ácido tereftálico, inicialmente foi preparado uma solução de 2 mmol. L<sup>-1</sup> de NaOH para um volume de 0,25 L e adicionado no mesmo volume, a massa calculada estequiometricamente para obter uma concentração de 0,4 mmol.L<sup>-1</sup> de ácido tereftálico. Após preparação da solução ela foi reservada.

#### 4.3.2. Preparação das soluções de azul de metileno

As características do corante Azul de Metileno (MB), que é um corante básico, catiônico monovalente e com aplicações bem versáteis, podem ser visualizadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Características do corante Azul de Metileno (MB).

Características	
Estrutura Molecular	
Ponto de Fusão	180°C
Densidade	400 – 600 kg m <sup>-3</sup>
Solubilidade	50 g L <sup>-1</sup> (20°C)
λ de máxima absorção	600 – 665 nm

Fonte: (COSTA; MELO, 2018; DOMINGUES, 2018).

Foram preparadas soluções em 3 valores de pH diferentes, sendo que as soluções em pH 5 e 11 foram tamponadas, conforme descrito a seguir.

#### **4.3.2.1. Preparação da solução de azul de metileno no pH = 5**

Inicialmente foi preparado 1 L de uma solução tampão para manter o pH = 5 do MB na fotocatalise. Para isso, foi utilizado uma concentração de 0,1 mol. L<sup>-1</sup> de fosfato dissódico e ácido cítrico. Após a preparação da solução tampão, em outro balão volumétrico de 250 mL foi adicionado o corante MB em uma concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup> equivalente a 12,5 mg do corante e para completar o volume do balão e dissolver o corante foi utilizado a própria solução tampão no pH = 5.

#### **4.3.2.2. Preparação da solução de azul de metileno pH = 7**

Foi preparada uma solução estoque de 250 mL, com uma concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup> de MB. Em um balão de 250 mL foi adicionado 12,5 mg de MB seguido de água destilada para diluição do MB e completar o volume do balão. O pH para essa solução de MB foi de 7 que era o pH da solução sem ajustes.

#### **4.3.2.3. Preparação da solução de azul de metileno no pH = 11**

De modo semelhante à preparação da solução do MB no pH = 5, para o pH = 11 foi feito primeiramente uma solução tampão estoque de 1L, utilizando o fosfato dissódico e o hidróxido e sódio na concentração de 0,1 mol. L<sup>-1</sup>. Utilizando também um balão de 250 mL, foi adicionado ao mesmo 12,5 mg de MB, referente a concentração do corante de 50 mg.L<sup>-1</sup> e o seu volume foi completado pela solução tampão no pH = 11.

### **4.4. Caracterizações**

#### **4.4.1. Difração de Raios X**

Para analisar a formação das fases formadas, bem como a sua cristalinidade, foram realizadas caracterizações por Difração de Raios X (DRX) utilizando um Difratômetro de marca XRD 6000 – Shimadzu, com radiação de K<sub>α</sub>(Cu) = 1,5406 Å, com passo de 0,02° s<sup>-1</sup>, em uma faixa de varredura de 10 a 60°. Os resultados obtidos foram analisados no software X'Pert

HighScore Plus e comparados com as cartas com códigos de referências 01-088-0251 para o  $\text{ZnWO}_4$ , e 01-070-2024 para o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ .

#### 4.4.2. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro Shimadzu, modelo IR PRESTIGE-21 com o intuito de observar as ligações químicas presentes. Para isso, as amostras foram prensadas em uma prensa hidráulica com o Brometo de Potássio (KBr) para a formação de uma pastilha, com uma relação de massa de 100 mg de KBr e 1 mg da amostra. Os espectros foram registrados na região entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.4.3. Espectroscopia Raman

As análises feitas por espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Renishaw inVia Raman Microscope com laser de 514 nm na faixa de  $100 \text{ a } 3200 \text{ cm}^{-1}$  para analisar a organização a curto alcance do  $\text{ZnWO}_4$  e do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ .

#### 4.4.4. Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta - Visível (UV-vis)

Utilizou-se na realização da espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta - Visível um espectrofotômetro UV-2550 da Shimadzu. Para as medidas, as amostras foram analisadas no modo contínuo, variando o comprimento de onda de 190 a 900 nm. Os *band gap* das amostras foram calculados utilizando o método Kubelka-Munk ( $F(R)$ ) (LÓPEZ; GÓMEZ, 2011), utilizando as equações (1) a (3).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \approx \alpha \quad (1)$$

$$\alpha(h\nu) \approx B (h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

$$E_g = \frac{(1239,84 \cdot m)}{-b} \quad (3)$$

Em que:

R é a Reflectância.

$\alpha$  é a absorvância

h = Constante de Plank (J.s)

$\nu$  = frequência ( $s^{-1}$ )

n = coeficiente associado ao tipo de transição eletrônica.

B = Constante de absorção;

Eg = Energia de Gap (eV);

m e b são obtidos pelo ajuste linear ( $y = mx+b$ ) da seção linear do espectro UV-Vis.

#### 4.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Inicialmente, substratos de silício (Si) foram submetidos a um processo de limpeza, sendo inseridos em um béquer sob aquecimento a 70°C contendo 10 mL de RBS concentrado e 20 mL de água destilada por 20 min. Após esse procedimento, os substratos foram lavados com água destilada, e adicionados em outro béquer contendo 10 mL de álcool isopropílico absoluto e foram encaminhados para a ultrassom, o qual permaneceram por 10 min. Após isso, os substratos foram novamente lavados com água destilada e foram adicionados em um béquer contendo 10 mL de acetona e, novamente foram submetidos a ultrassom por 10 min. Após esses procedimentos os substratos estavam limpos e prontos para o uso. As suspensões com ZnWO<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> foram preparados adicionando 3 mg dos catalisadores em um béquer contendo 5 mL de acetona. Os béqueres foram então colocados no ultrassom por 10 min, e após esse tempo, as suspensões de ambos os tungstatos ficaram prontos.

Utilizando uma pipeta *pasteur*, uma gota de cada suspensão foi adicionada na superfície polida do substrato de silício. Após isso, os substratos foram colocados em uma estufa por 30 min e reservados para a análise no MEV. Para início da análise no MEV, os substratos foram colocados no porta amostra com o auxílio de uma fita de carbono para fixação. A análise foi realizada utilizando um microscópio da marca Ambiental Quanta 450 FEI, em uma tensão de aceleração de elétrons de 20 kV, corrente de 0,16 nA e um detector de elétrons secundários ETD.

#### 4.4.6. Análise do potencial de carga zero

O potencial zeta foi avaliado com o intuito de avaliar as densidades de carga na superfície tanto do  $\text{ZnWO}_4$  quanto do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  e calcular o ponto de carga zero (PCZ). A esquematização para a preparação das suspensões dos catalisadores pode ser observada na Figura 10.

Figura 10 - Esquema da preparação das suspensões do  $\text{ZnWO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  para a análise de ponto de carga zero (PCZ).



Fonte: Elaboração própria.

Como mostra a Figura 10, inicialmente foi preparada uma suspensão de  $0,05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  para o  $\text{ZnWO}_4$  ou o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  utilizando 200 mL de uma solução de Nitrato de Sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) com concentração de  $0,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Após a preparação das suspensões de utilizando 10 mg do  $\text{ZnWO}_4$  e do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ , as mesmas foram colocadas em um ultrassom por 15 min. Após o ultrassom, as suspensões dos respectivos semicondutores tiveram seus pH ajustados em: 1, 2, 3, 5, 9, 10, 11 e 12, utilizando soluções de  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de NaOH ou de Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ).

Após os ajustes dos pH, as suspensões ficaram em agitação por 24 h com 150 rotações por minuto (RPM) e a temperatura ambiente, em mesa agitadora da Tecnal, modelo TE-420. Após as 24 h, as suspensões com os catalisadores  $\text{ZnWO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  foram novamente avaliadas no pHmetro da marca Digimed com o intuito de corrigir quaisquer possíveis variações no pH. O potencial foi então determinado em um equipamento ZETASIZER NANO da marca Malvern, para cada uma das suspensões obtidas nos diferentes valores de pH.

#### 4.5. Fotocatálise

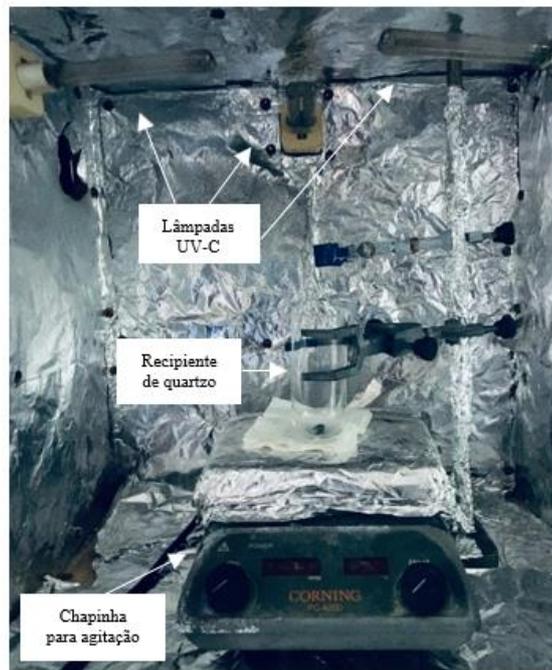
Com o intuito de avaliar a adsorção do corante MB pelos catalisadores  $ZnWO_4$  e  $Fe_2WO_6$ , foi preparada uma solução de 100 mL com o corante MB em uma concentração de 10 mg.  $L^{-1}$  no pH = 7, utilizando 50 mg do catalisador e colocado dentro do reator, sob agitação, mas sem irradiação UVC, apenas no escuro. Foram retiradas alíquotas no  $t = 0$  e  $t = 8$  h. Após isso, as alíquotas foram analisadas no UV-Vis para observação da adsorção do corante em cada tempo para cada tungstato.

Para a fotocatálise do ácido tereftálico (AT) foi utilizada 30 mL da solução previamente preparada do ácido tereftálico e adicionado 18,78 mg para o  $ZnWO_4$  e 23,49 mg para o  $Fe_2WO_6$ , que equivale a relação de 1 mol de AT para 5 mol do catalisador. Quanto ao Azul de Metileno (MB), utilizou-se 100 mL de solução com 10 mg.  $L^{-1}$  do corante, nos diferentes pH = 5, 7 e 11, assim como também massas variadas dos catalisadores 50, 80 e 85 mg. Para todos os testes de fotocatálise, foi utilizado um reator com as seguintes dimensões: 50 x 50 x 50 cm de altura, largura e comprimento, respectivamente, revestido com papel alumínio para proporcionar um melhor espalhamento da radiação dentro do reator. O reator também é composto por dois sistemas de ventilação sendo um de entrada e o outro de saída de ar, além de 3 lâmpadas com irradiação UVC ( $\lambda = 254$  nm) de potência de 9 W cada. A solução do corante, bem como o catalisador foi colocado um recipiente de quartzo com capacidade para 150 mL de solução. O reator utilizado para os testes fotocatalíticos pode ser observado na Figura 11.

Para a homogeneização do sistema, foi utilizada agitação magnética constante durante toda a fotocatálise do AT e MB e temperatura ambiente. À medida que a fotocatálise avançava, alíquotas de 5 mL eram retiradas nos tempos de 0, 15, 30, 60 e 120 min, para o AT e a cada 1 h até completar as 8 h de reação para o MB. Após as fotocatálises, as alíquotas foram levadas até uma centrífuga Rotanta 400 R da Hettich Zentrifugen por 15 min, onde os sobrenadantes das alíquotas foram retirados para serem analisados no UV-Vis para o corante MB e no Espectrômetro Fluorescente para o AT.

A Espectroscopia de fluorescência foi realizada em um Espectrômetro Fluorescente da marca Agilent Technologies utilizando uma faixa de leitura de 370 a 500 nm, com o objetivo de avaliar se a formação de radicais hidroxilas ( $\bullet OH$ ) que são luminescentes e possuem absorção máxima em aproximadamente 426 nm.

Figura 11 - Reator utilizado para as fotocátalises do AT e do MB.



Fonte: Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM).

Para o MB no pH = 7, a absorção máxima analisada no UV-Vis foi em  $\lambda = 664$  nm, à medida que se modificou o pH para 5 e 11, as absorções máximas passaram a ser em  $\lambda = 665$  e 663 nm, respectivamente. Para cada pH, foi construída uma curva de calibração correlacionando a intensidade da banda com a concentração do corante em solução (Anexo). Com isso, foram determinadas as concentrações do corante MB em cada tempo em que as alíquotas foram retiradas e a partir da equação (4) foi possível calcular a descoloração do MB em cada alíquota mediante sua concentração ( $\text{mg mL}^{-1}$ ).

$$\text{Descoloração (\%)} = \left( \frac{C_f - C_i}{C_f} \right) \times 100 \quad (4)$$

Em que:

$C_f$  = Concentração final em  $\text{mg mL}^{-1}$  obtida a partir das alíquotas retiradas a cada hora de reação;

$C_i$  = Concentração inicial em  $\text{mg mL}^{-1}$  retirada assim que se inicia a fotocatalise ( $t = 0$ ).

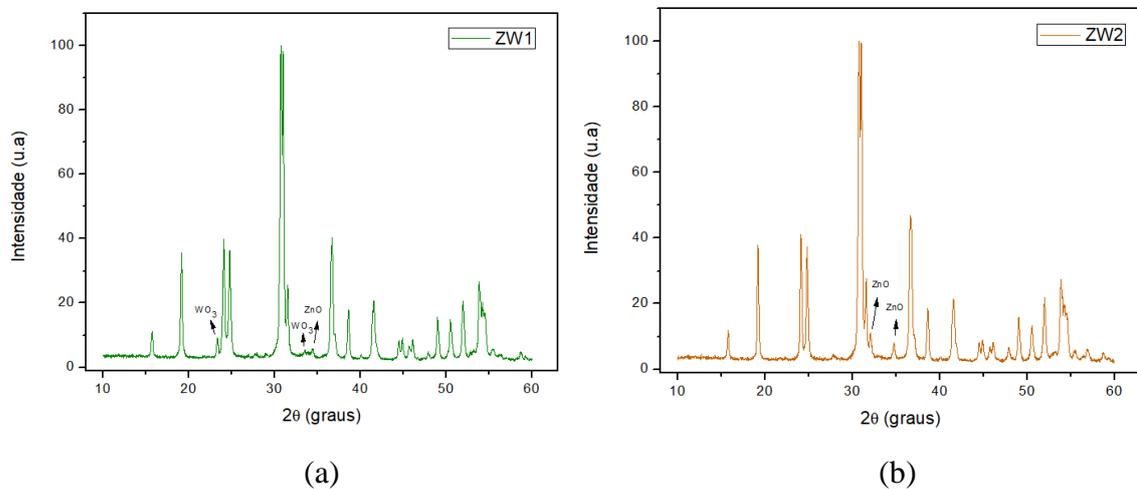
## 5. Resultados e Discussões

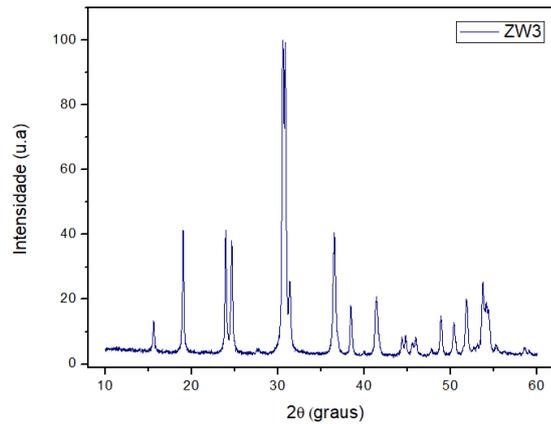
### 5.1. Tungstato de zinco

#### 5.1.1. Difração de Raios X

A síntese por Pechini do  $\text{ZnWO}_4$  foi otimizada com a finalidade de se obter além da fase pura desse tungstato, uma fase também mais cristalina, uma vez que o grau de cristalinidade é um dos fatores determinantes da eficiência na atividade fotocatalítica do catalisador. Para o processo de otimização foram variados os precursores e patamares de temperaturas. Os difratogramas da otimização das amostras de  $\text{ZnWO}_4$  sintetizadas pelo método de Pechini podem ser observadas na Figura 12.

Figura 12 – Difratogramas de raios X das amostras de  $\text{ZnWO}_4$  sendo (a) ZW1 obtida utilizando como precursor o Acetato de Zinco e com patamares de temperatura em  $400^\circ\text{C}$  por 2 h seguido de  $700^\circ\text{C}$  por 4 h, (b) ZW2 obtido com Nitrato de Zinco e com patamares de temperaturas em  $400^\circ\text{C}$  por 2 h e  $700^\circ\text{C}$  por 4 h e (c) ZW3 obtido com Nitrato de Zinco e com patamar de temperaturas de  $700^\circ\text{C}$  por 2 h.





(c)

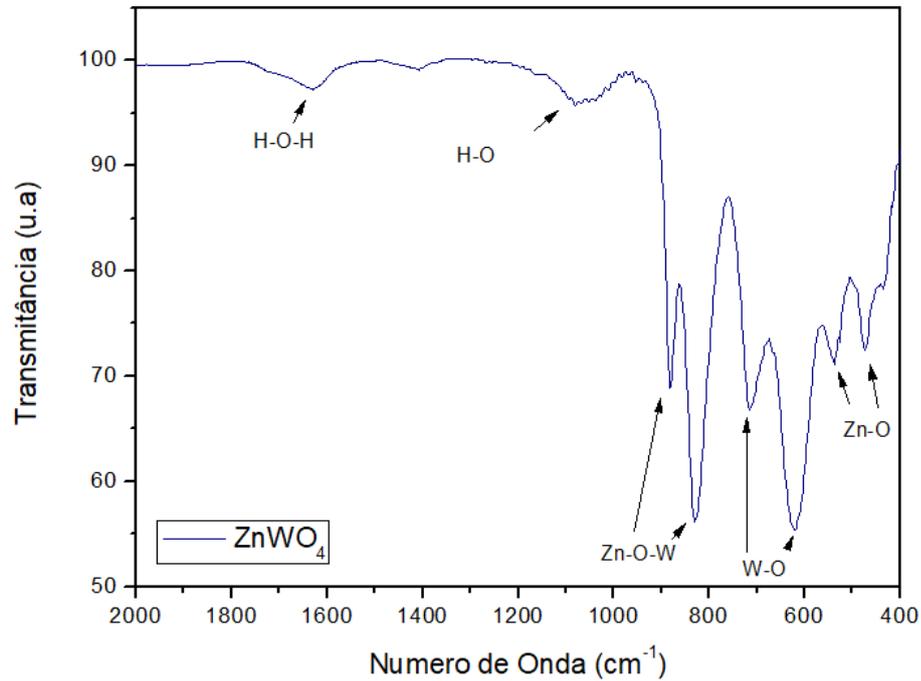
Fonte: Elaboração Própria

A partir do software X'Pert HighScore Plus foi possível observar conforme mostra a Figura 14 que em todas as amostras houve a formação da fase  $\text{ZnWO}_4$  a partir da comparação com a carta ICDD com código de referência 01-088-0251. Porém, nos difratogramas das amostras ZW1 e ZW2 também foram detectados picos característicos das fases de  $\text{WO}_3$  e Óxido de Zinco ( $\text{ZnO}$ ), para a amostra ZW1 e de apenas  $\text{ZnO}$  para ZW2 a partir da comparação com as cartas com códigos de referências 01-076-1734 e 01-079-0207. Já a amostra ZW3, foi obtido apenas o  $\text{ZnWO}_4$  sem nenhuma fase secundária, mostrando assim, que o patamar direto a uma temperatura de  $700^\circ\text{C}$  por 4 h, utilizando como precursor o Nitrato de Zinco foi mais eficiente na obtenção da fase pura do  $\text{ZnWO}_4$ .

### 5.1.2. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

A Figura 13 mostra o espectro de infravermelho com as bandas características do  $\text{ZnWO}_4$ .

Figura 13 - Espectro de Infravermelho da amostra do  $\text{ZnWO}_4$ .

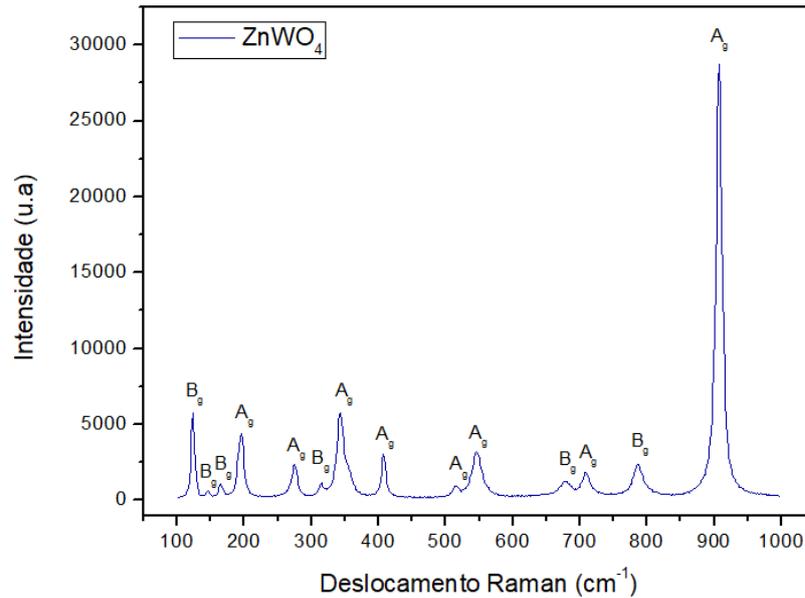


Fonte: Elaboração própria.

No espectro de infravermelho do  $\text{ZnWO}_4$  observou-se que as bandas de absorção em  $472$  e  $539\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídas às deformações simétricas e assimétricas de Zn-O em  $\text{ZnO}_6$  octaédrico. Já as bandas de absorção em  $619$  e em  $714\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao modo de alongamento W-O no octaedro  $\text{WO}_6$ . As bandas de absorção em  $829$  e  $882\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de flexão e alongamento de Zn-O-W. As bandas de absorção de  $1071$  e  $1637\text{ cm}^{-1}$  estão associadas à presença de hidroxila O-H na superfície do  $\text{ZnWO}_4$  e a água absorvida. (SEVERO et al., 2016; YADAV et al., 2017; YAN et al., 2013).

### 5.1.3. Espectroscopia Raman

Os vários picos correspondentes aos modos Ag e Bg internos ativos de Raman com suas vibrações referentes ao  $\text{ZnWO}_4$  podem ser visualizados na Figura 14.

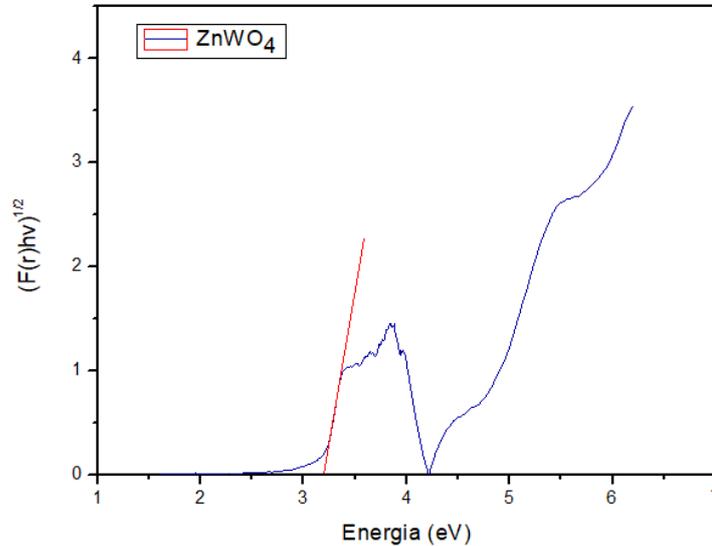
Figura 14 - Espectro Raman do ZnWO<sub>4</sub>.

Fonte: Elaboração própria.

Como pode ser observado na Figura 14, os picos observados em 907,2; 786,6 e 708,5 cm<sup>-1</sup> são dos modos A<sub>g</sub>, B<sub>g</sub> e A<sub>g</sub>, respectivamente e referentes ao alongamento simétrico do octaédrico WO<sub>6</sub>. Já em 677,8 (B<sub>g</sub>); 545,4 (A<sub>g</sub>); 515,4 (A<sub>g</sub>) e 407,6 (A<sub>g</sub>) cm<sup>-1</sup> são atribuídos aos modos de alongamento das ligações O-W-O. Os picos em 274,3 (A<sub>g</sub>); 314,9 (B<sub>g</sub>) e 342,6 (A<sub>g</sub>) são atribuídos ao modo translacional do tetraedro WO<sub>4</sub>, ao alongamento simétrico do octaedro ZnO<sub>6</sub> e ao modo de curvatura do octaédrico WO<sub>6</sub>, respectivamente. Os modos de mais baixa intensidade, 122,5 (B<sub>g</sub>); 145,8 (B<sub>g</sub>); 164,7(B<sub>g</sub>) e 194,3 (A<sub>g</sub>) cm<sup>-1</sup> são atribuídos às ligações simétricas de O-Zn-O. (PEREIRA et al., 2018; YADAV et al., 2017)

#### 5.1.4. Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta - Visível (UV-vis)

O espectro na região UV-Vis para o ZnWO<sub>4</sub> pode ser visualizado na Figura 15.

Figura 15 - Espectro UV-Vis do ZnWO<sub>4</sub>.

Fonte: Elaboração própria.

O ZnWO<sub>4</sub> é um semicondutor com um *band gap* direto em que a transição de um elétron da banda de valência para o máximo banda de condução é acompanhado da absorção de um fóton de Energia (eV), com isso o momentum é conservado na emissão do fóton e a transição é permitida (REZENDE, 2004).

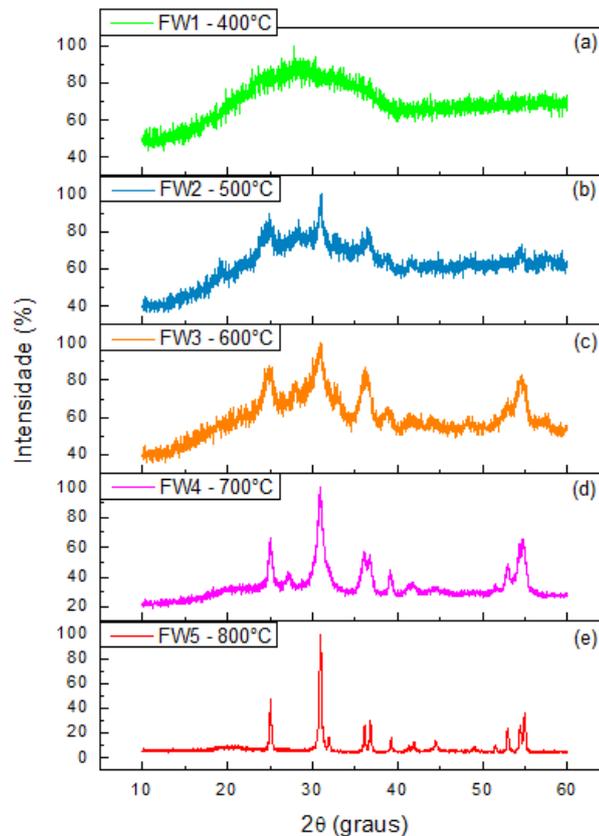
A partir dos cálculos descritos por López; Gómez (2011) observou-se que o *band gap* para o ZnWO<sub>4</sub> foi de 3,20 eV. Rahmani & Sedaghat (2018) relatam que o ZnWO<sub>4</sub> possui uma ampla variação de *band gap* que vai da ordem de 3,8 - 5,7 eV. No presente caso, observa-se que o espectro de UV-vis indica 4 pontos de linearidade na curva, que podem ser extrapoladas até  $y = 0$ . Esse comportamento indica um *band gap* múltiplo, provavelmente devido à presença de defeitos no material, que geram níveis intermediários dentro do *band gap*. Para melhor compreensão desse comportamento, análises complementares serão realizadas por espectroscopia de elétrons paramagnéticos (EPR). Dessa forma, esse tungstato torna-se um semicondutor promissor para aplicações na fotocatalise para degradação de materiais orgânicos sob irradiação UV.

## 5.2. Tungstato de ferro

### 5.2.1. Difração de Raios X

Foi realizado um acompanhamento de cristalização para o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  como pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 - Acompanhamento de cristalização do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  para as amostras calcinadas em 400, 500, 600, 700 e 800°C.



Fonte: Elaboração própria.

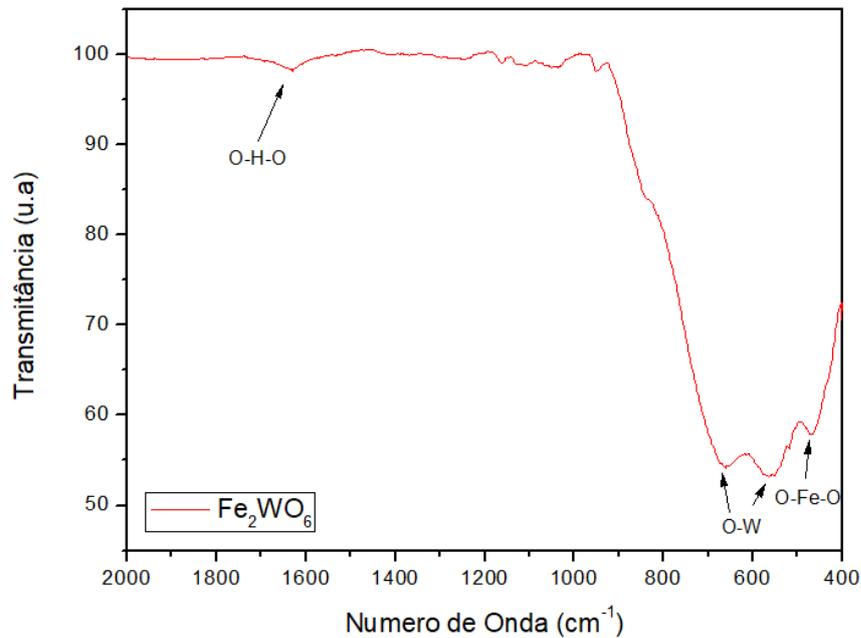
Dentre todas as amostras do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ , é possível observar, de acordo com a Figura 16, que a amostra FW1, calcinada a 400°C é completamente amorfa. Todavia, as demais amostras formaram a fase o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  como foi possível verificar no software X'Pert HighScore Plus a partir da comparação com a carta com código de referência 01-070-2024, indicando assim, que a partir de 500°C já é possível obter por Pechini o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ . Após calcinação a 600 e a 700°C, é possível observar um pico de fase secundária entre 25 e 30°, que não foi identificado.

Huang et al. (2007) afirmam que o grau de cristalinidade é um dos fatores mais importante e que afeta diretamente a atividade fotocatalítica. Diante disso, a amostra FW5, calcinada a 800°C, apresentou um melhor grau de cristalinidade como é possível observar a partir do seu difratograma mostrado na Figura 16, além de apresentar uma única fase, sendo caracterizada pelas outras técnicas e utilizada nos testes fotocatalíticos.

### 5.2.2. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

A partir do espectro de infravermelho observou-se as bandas referentes ao  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  como mostra a Figura 17.

Figura 17 - Espectro de Infravermelho do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ .



Fonte: Elaboração própria.

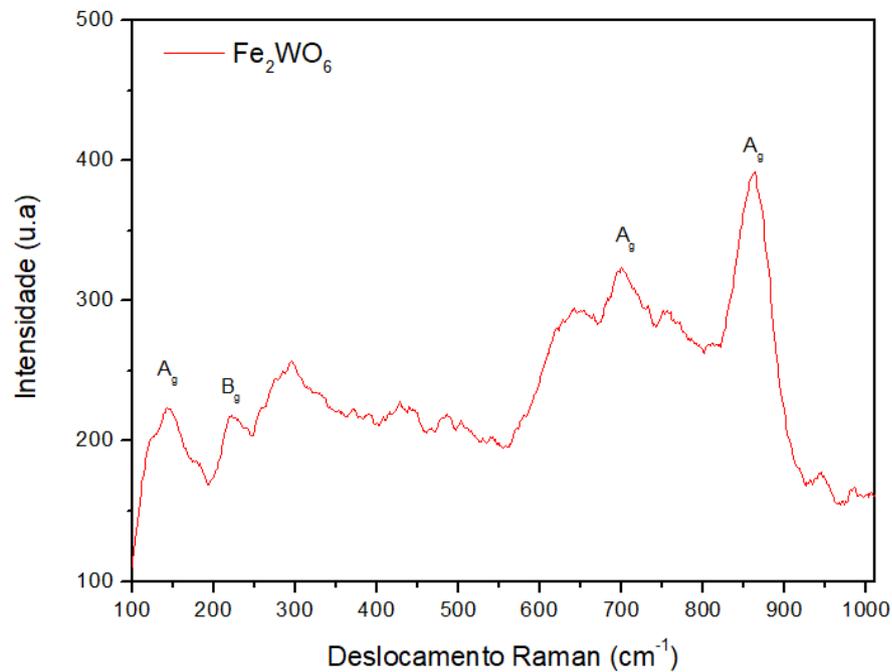
Para o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ , observou-se, a partir da Figura 17, que a banda de absorção em 467,8  $\text{cm}^{-1}$  é característica das vibrações de flexão e alongamento do O-Fe-O. Já as bandas de absorção localizadas em 559,3 e 667,2  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo de alongamento W-O no octaedro

WO<sub>6</sub>. O pico de 1628 cm<sup>-1</sup> é atribuído à presença de água absorvida referentes aos alongamentos O-H e às vibrações de flexão H-O-H. (HASSANPOUR *et al.*, 2020)

### 5.2.3. Espectroscopia Raman

O espectro Raman para o Fe<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> pode ser observado na Figura 18.

Figura 18 - Espectro Raman do Fe<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>.



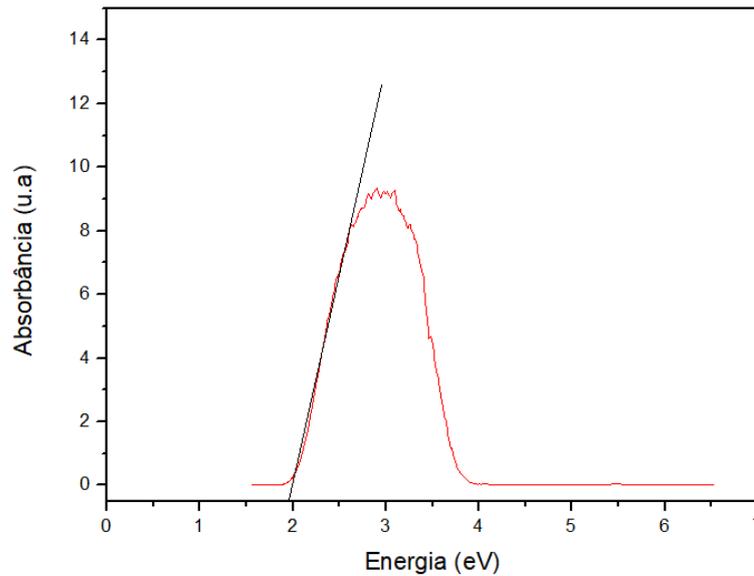
Fonte: Elaboração própria.

Os modos correspondentes a A<sub>g</sub> em 862,4 e 698,3 cm<sup>-1</sup> observados na Figura 18 estão associados às vibrações do alongamento simétrico WO<sub>6</sub> (LIMA *et al.*, 2020). Já os picos correspondentes a 143,8 e 221,4 cm<sup>-1</sup> são atribuídas às vibrações correspondentes ao deslocamento dos íons Fe e O no octaedro FeO<sub>6</sub> (XIAO *et al.*, 2018). Observa-se que os picos são bastante largos, o que pode estar associado a uma maior desordem a curto alcance para esse material.

#### 5.2.4. Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta – Visível (UV-Vis)

O espectro na região UV-Vis para o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  pode ser visualizado na Figura 19.

Figura 19 - Espectro UV-Vis do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ .



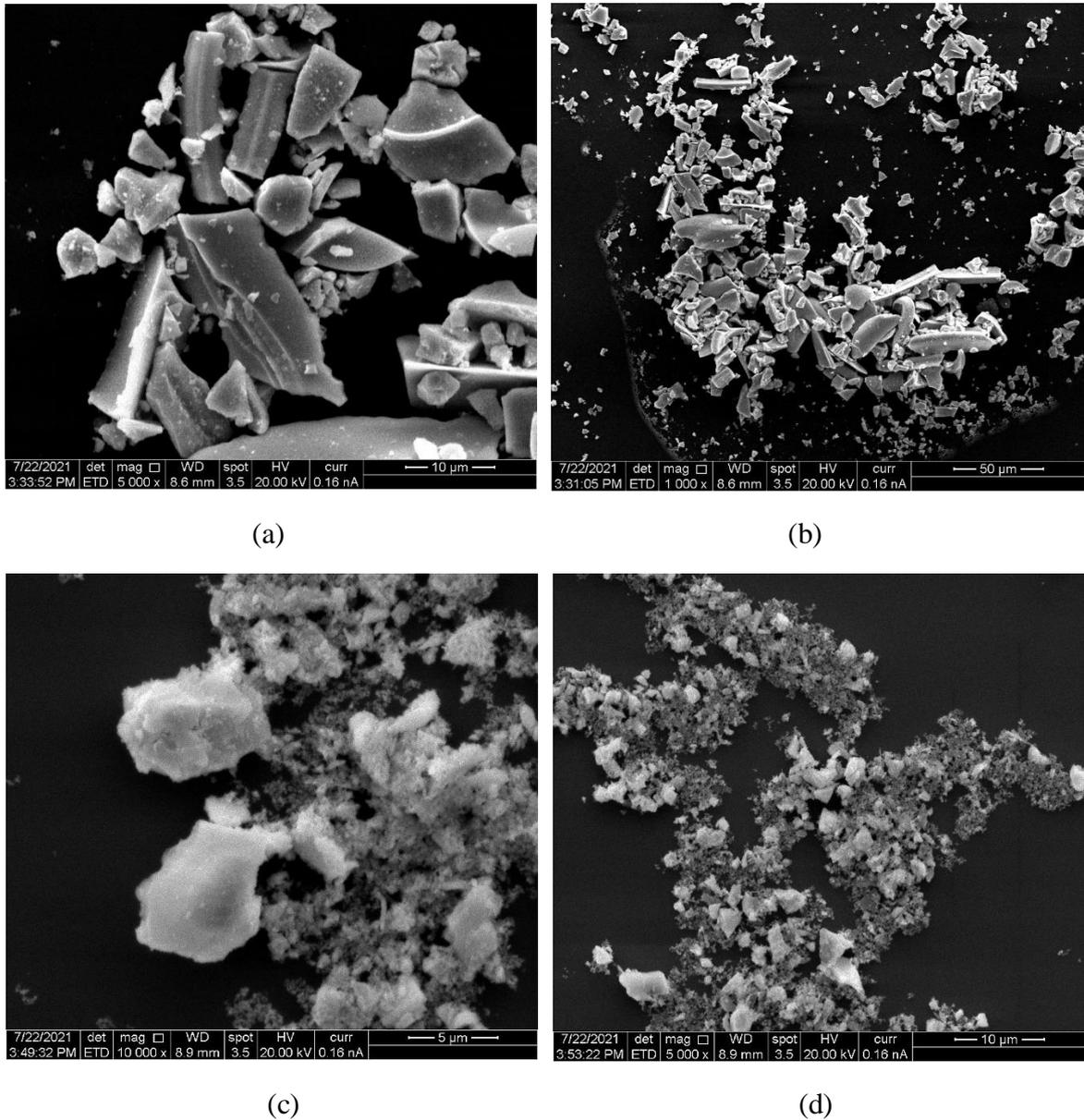
Fonte: Elaboração própria.

O  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  é um semicondutor de *band gap* indireto, em que a transição do elétron da banda de valência para o máximo banda de condução envolve fônons e fótons e a probabilidade de emissão ou absorção de fótons é muito menor que no caso do *band gap* direto. Além disso, o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  possui uma variação de *band gap* que vai de 1,5 a 1,7 eV, logo, enquanto o *band gap* obtido neste trabalho foi de 1,97 eV, foi muito próximo da faixa citada. (ABDI *et al.*, 2016; REZENDE, 2004)

#### 5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens referentes aos fotocatalisadores  $\text{ZnWO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  geradas a partir da Microscopia eletrônica de varredura (MEV) podem ser observadas na Figura 20.

Figura 20 - Imagens do MEV para o (a) e (b)  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ , (c) e (d)  $\text{ZnWO}_4$ .



Fonte: Elaboração própria.

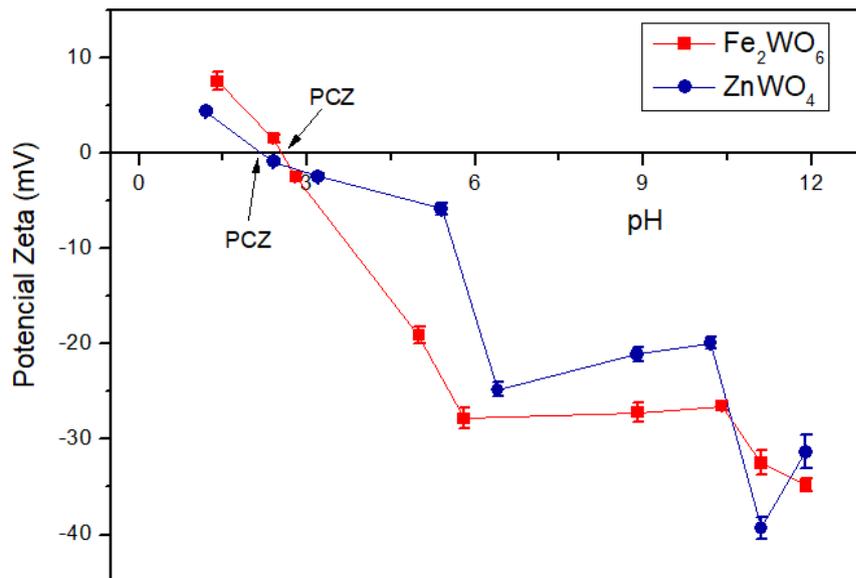
Uma das limitações do método Pechini de acordo com Dimesso *et al.* 2016 está na falta de controle morfológico, uma vez que os cátions metálicos ao serem aprisionados no gel polimérico, acabam por reduzir a capacidade de desenvolver formas controladas, formando assim, aglomerados de cristalito duro. Desse modo, observa-se na Figura 20, que tanto o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ , quanto o  $\text{ZnWO}_4$  sintetizados pelo método Pechini a uma temperatura de calcinação de  $800^\circ\text{C}/4\text{ h}$  e  $700^\circ\text{C}/4\text{ h}$ , respectivamente, apresentam em suas morfologias aglomerados de

partículas de diversos tamanhos e formatos. A maior temperatura de síntese do tungstato de ferro levou a agregados maiores, como pode ser observado comparando as Figuras 20 (a) e (d), que possuem a mesma ampliação.

## 5.2. Análise do potencial de carga zero

O potencial zeta permite avaliar a carga na superfície do catalisador em função do pH do meio, desta forma, avaliar a influência do pH na interação e adsorção do corante na superfície do catalisador no decorrer da fotocatalise. O PCZ para o  $\text{ZnWO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  pode ser observado na Figura 21.

Figura 21 - Análise do PCZ para o  $\text{ZnWO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ .



Fonte: Elaboração própria.

Vários parâmetros afetam a eficiência fotocatalítica do catalisador como: pH, concentração do catalisador, intensidade da luz utilizada e também o corante. O pH é um fator chave que afeta diretamente a eficiência dos fotocatalisadores. Isso porque o pH governa as características da superfície juntamente com a carga das moléculas orgânicas, e conseqüentemente governa a capacidade de adsorção das moléculas na superfície, uma vez que a fotocatalise ocorre na superfície do catalisador.

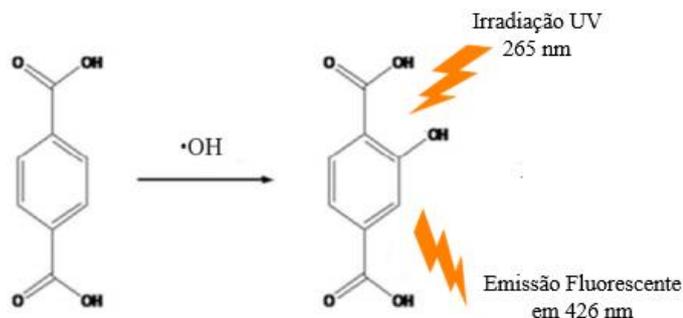
No presente caso, é possível observar na Figura 21, que em valores de pH menores que o PCZ que foi no pH de 2,54 e 2,19 para o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  e  $\text{ZnWO}_4$ , respectivamente, ambos semicondutores possuem cargas positivas em suas superfícies. Porém, à medida que os valores do pH aumentam, tanto o  $\text{ZnWO}_4$  quanto o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  passam a possuir superfícies negativas. Logo, corantes catiônicos podem ser degradados de forma mais eficiente em pH mais altos para esses tungstos, uma vez que, a tendência é que a adsorção das moléculas do corante catiônico no catalisador aumente devido a atração eletrostática entre a superfície do catalisador e o corante, melhorando assim a eficiência de fotodegradação. (AZEEZ *et al.*, 2018; LIM *et al.*, 2021)

### 5.3. Fotocatálise

#### 5.5.1. Fotocatálise do ácido tereftálico

O Ácido Tereftálico (AT) é um composto que captura os radicais  $\bullet\text{OH}$  formados e com isso forma-se o ácido 2-hidroxitereftálico que é altamente fluorescente. Desse modo, os radicais  $\bullet\text{OH}$  podem ser detectados monitorando as mudanças na intensidade de fluorescência da solução de Ácido Tereftálico sob irradiação UV no decorrer do tempo pelo espectrômetro de fluorescência. (JLASSI *et al.*, 2014; RAO *et al.*, 2014). O mecanismo para detecção dos radicais hidroxilas podem ser observado na Figura 22.

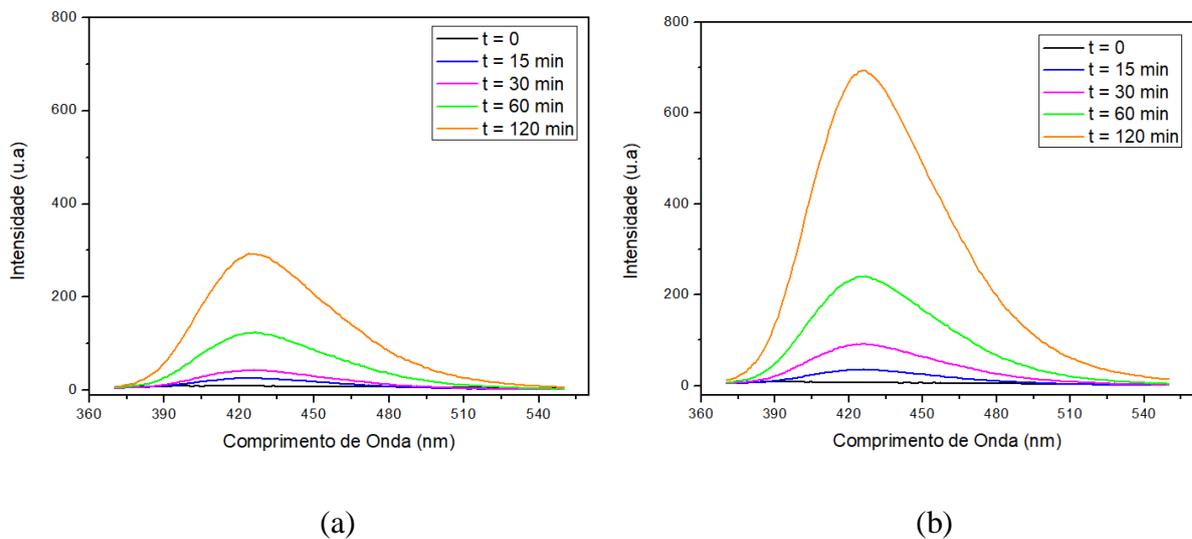
Figura 22 - Mecanismo para a detecção dos radicais hidroxilas



Fonte: Adaptado de (ARUNKUMAR; VIJAYARAGHAVAN, 2014).

Os radicais  $\bullet\text{OH}$  são responsáveis pelas reações de oxidação fotocatalítica. Por esse motivo, a identificação e quantificação desse radical passa a ser um parâmetro importante, na avaliação da atividade e eficiência de um fotocatalisador. (ŽERJAV *et al.*, 2020). Diante disso, as atividades fotocatalíticas dos semicondutores  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  e  $\text{ZnWO}_4$  utilizados na fotohidroxilação do AT sob irradiação UVC podem ser observadas na Figura 23.

Figura 23 - Fotocatálise do Ácido Tereftálico utilizando os catalisadores (a)  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  e (b)  $\text{ZnWO}_4$ .



Fonte: Elaboração própria.

Como é possível observar na Figura 23, à medida que o tempo foi aumentando e que a solução de AT e catalisador foram irradiados pela radiação UVC a intensidade em cerca de 426 nm aumentou devido ao aumento na produção de radicais  $\bullet\text{OH}$  para ambos catalisadores. Contudo, observa-se que o  $\text{ZnWO}_4$  apresentou maior intensidade na produção de radicais  $\bullet\text{OH}$  em detrimento do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ . Como a maior parte do processo de degradação do corante envolve a reação de buracos ( $\text{h}^+$ ) com água adsorvida na superfície e grupos hidroxila para produzir radicais  $\bullet\text{OH}$  reativos que são um dos principais radicais responsáveis pela fotodegradação (ARUNKUMAR; VIJAYARAGHAVAN, 2014), estima-se, portanto, que o  $\text{ZnWO}_4$  apresente maior atividade fotocatalítica na fotodegradação do corante Azul de Metileno (MB).

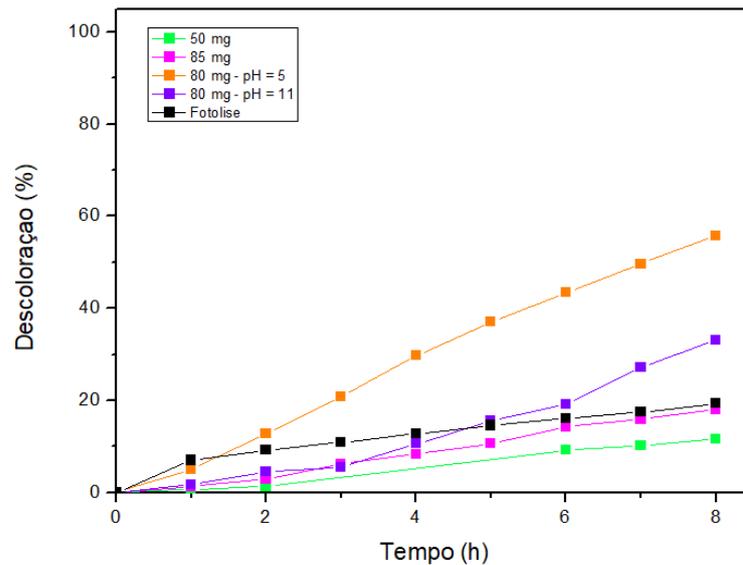
## 5.5.2. Fotocatálise do azul de metileno

### 5.5.2.1. Tungstato de ferro

Como já mencionado, a adsorção do corante na superfície do catalisador é fator importante para avaliação do seu desempenho fotocatalítico. A quantificação da adsorção do MB pelo  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  realizado no escuro, sem irradiação de luz por 8 h. Logo após o contato, foi observada uma adsorção de 7% da concentração inicial, aumentando para 14% após 8 h.

A fotólise do corante e as atividades fotocatalíticas do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  com variação em sua massa e no pH da solução para degradação do MB podem ser observadas na Figura 24.

Figura 24 - Fotólise e atividades fotocatalíticas para degradação do Azul de Metileno com variações no pH e na massa (mg) do catalisador  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ .



Fonte: Elaboração própria.

Observa-se na Figura 24, que independentemente da quantidade de massa (mg) do catalisador, no  $\text{pH} = 7$  a atividade fotocatalítica é inferior à fotólise do corante que foi de 19,2%, indicando, dessa maneira, que para esse  $\text{pH}$  o catalisador  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  independentemente da quantidade (mg) utilizada, não exerce influência significativa na degradação do MB.

É possível notar que só a partir das alterações no pH da solução é que se obtém alguma atividade significativa do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ , uma vez que a degradação do MB aumenta para 55,7% e 33,2% para valores de pH = 5 e 11, respectivamente. Para esses dois valores de pH, como foi visto na medida de potencial zeta, a superfície do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  possui superfície negativa, sendo que em pH 5, o potencial zeta estimado é de -18,66 mV e em pH 11, é de -31,24 mV, ou seja, mais negativo.

A alteração do pH das soluções do corante MB altera significativamente suas propriedades químicas. A variação das espécies do MB mediante a alteração do seu pH foi calculada utilizando as equações (5) e (6) (DOMINGUES, 2018) e podem ser observadas na Figura 25.

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \quad (5)$$

$$\alpha_1 = 1 - \alpha_0 \quad (6)$$

Em que:

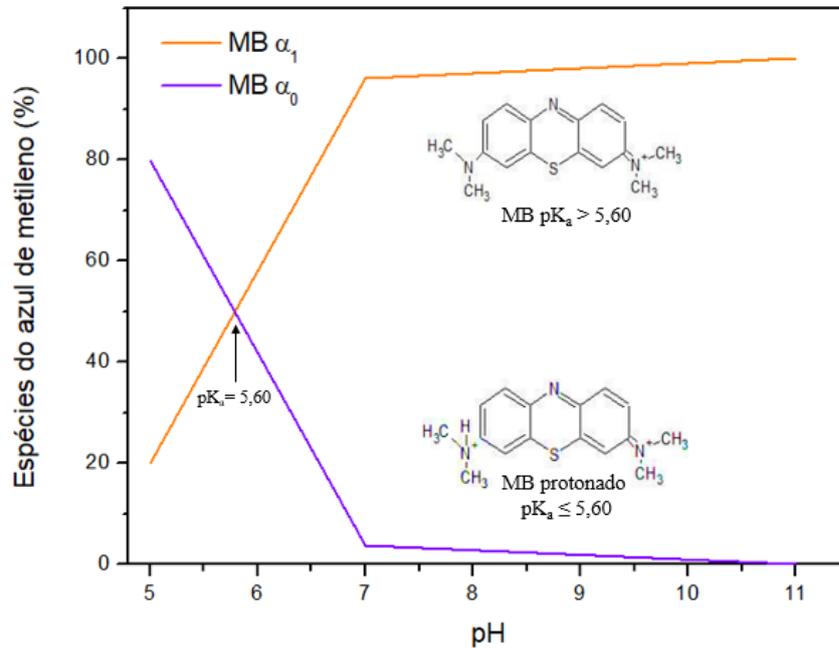
$\alpha_0$  = Espécie protonada do MB;

$\alpha_1$  = Espécie não protonada do MB;

$[H^+]$  = Concentração de hidrogênio iônico na condição de equilíbrio;

$K_a$  = Constante de acidez característica da molécula.

Figura 25 - Variação das espécies do Azul de Metileno de acordo com o seu pH.



Fonte: Elaboração própria. Porcentagens das espécies do Azul de Metileno retirados de DOMINGUES, 2018.

Domingues (2018) relata que abaixo do valor de  $pK_a = 5,60$  referente à desprotonação do grupo amina, o corante MB se encontra, predominantemente, positivo como pode ser observado na Figura 25. Portanto, como o MB é um corante catiônico, é provável que tenha havido uma melhor adsorção do corante na superfície desse catalisador em pH 5, de modo a aumentar a sua atividade fotocatalítica sob irradiação UVC. Em pH 11, apesar da superfície mais negativa do catalisador, a ausência de espécies protonadas no corante parece ter levado a uma menor adsorção.

Para uma maior eficiência fotocatalítica, os pares elétron-buraco devem ser separados de forma eficiente e as cargas devem ser transferidas rapidamente através da superfície para restringir a recombinação. Portanto, é necessário que o tempo de vida das cargas fotogeradas na superfície seja suficiente para que as reações redox responsáveis pela geração dos radicais ocorram. (BUENO *et al.*, 2019; NASIR *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2014). Estima-se, portanto, que o *band gap* estreito do  $Fe_2WO_6$  e a alta energia com que foi irradiado durante a fotocatalise (UVC) tenham favorecido para que não houvesse tempo suficiente para que as reações de redox acontecessem em um tempo ideal para que haja a formação, por exemplo, do radical  $\bullet OH$ , devido ao processo rápido de recombinação dos pares ( $e^-/h^+$ ); justificando, assim, o fato de a

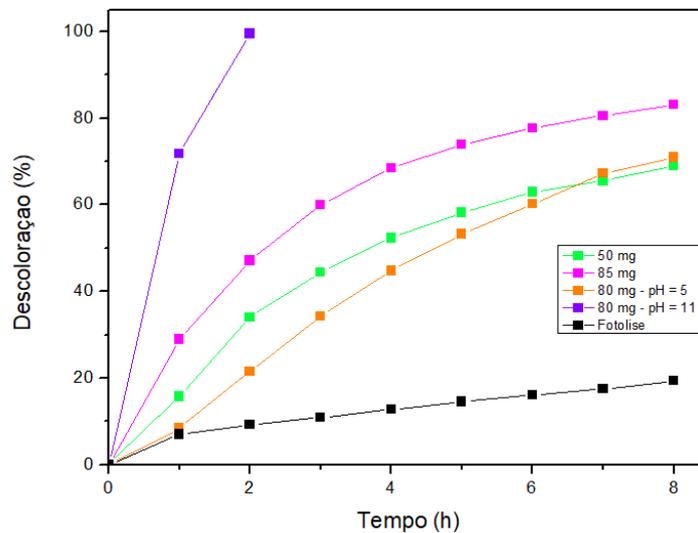
quantidade de radicais  $\bullet\text{OH}$  formados na fotocatalise do AT serem mais baixa para o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  em comparação ao  $\text{ZnWO}_4$ .

Desse modo, o ideal seria avaliar as atividades fotocatalíticas do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  sob irradiação Visível ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) na degradação do MB. Pois, é importante ressaltar que o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  é um semicondutor cuja aplicações na fotocatalise são recentes e ainda há muito a ser explorado.

### 5.5.2.2. Tungstato de zinco

A quantificação da adsorção do MB pelos  $\text{ZnWO}_4$  realizado no escuro, sem irradiação de luz por 8 h. Foi observada uma adsorção de menos de 1%, mesmo após 8 h de contato. A fotólise do corante e as atividades fotocatalíticas do  $\text{ZnWO}_4$  com variação em sua massa e no pH da solução para degradação do MB podem ser observadas na Figura 26.

Figura 26 - Fotólise e atividades fotocatalíticas para degradação do Azul de Metileno utilizando o catalisador  $\text{ZnWO}_4$  com variações na sua massa (mg) e no pH da solução.



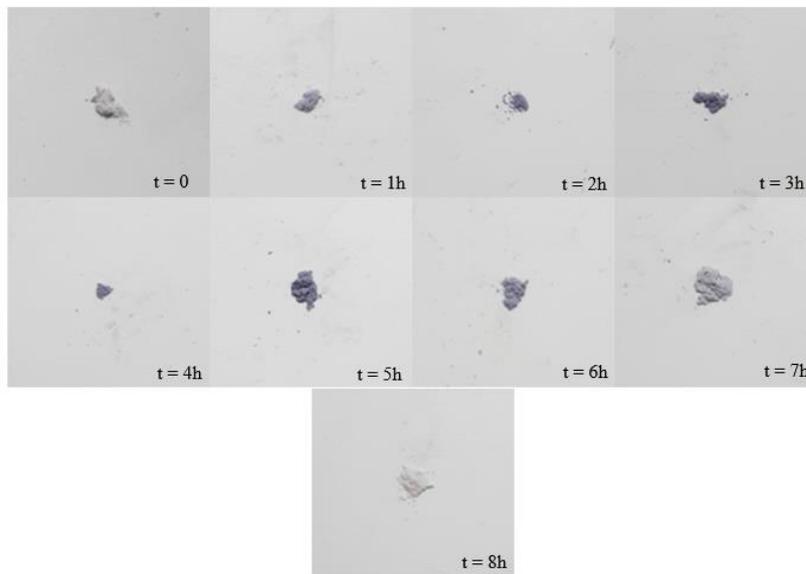
Fonte: Elaboração própria.

Um dos parâmetros mais importante nas reações fotocatalíticas é o pH da solução, uma vez que essa dita as propriedades de carga superficial do fotocatalisador (Alkaim *et al.*, 2014).

Desse modo, observa-se que a superfície negativa do  $\text{ZnWO}_4$  influenciada pelo pH da solução mostrou ser de fato determinante para a eficiência na degradação do MB, uma vez que quando o pH foi alterado para 11 obteve-se uma degradação de 99,3% para o corante em apenas 2 h de irradiação UV-C. Por sua vez, observa-se pelo potencial zeta, que no  $\text{pH} = 7$ , o  $\text{ZnWO}_4$  possui uma superfície mais negativa do que no  $\text{pH} = 5$ , indicando assim, o porquê de o  $\text{ZnWO}_4$  apresentar maior eficiência na degradação do MB que foi de 83,3% no  $\text{pH} = 7$  do que no  $\text{pH} = 5$  que foi de 70,8% na descoloração do corante.

A adsorção do corante pelo catalisador  $\text{ZnWO}_4$  é mostrado na prática na Figura 27, em que o pó do catalisador branco ( $t = 0$ ), adquire uma tonalidade lilás bem claro inicialmente e à medida que a reação fotocatalítica avança o lilás vai se tornando mais escuro até que o pó do catalisador vai voltando a sua coloração branca novamente indicando, portanto, que o corante foi degradado na superfície do catalisador. Apesar de não haver adsorção do MB na superfície do  $\text{ZnWO}_4$ , no escuro, o processo de irradiação parece alterar essa superfície favorecendo a adsorção do corante durante o teste fotocatalítico.

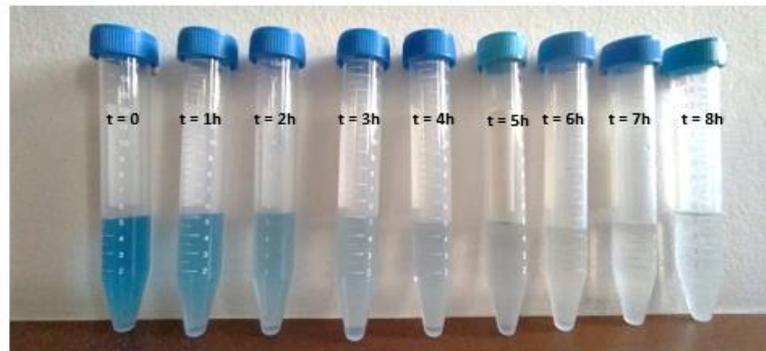
Figura 27 - Observação da adsorção do corante MB pelo catalisador  $\text{ZnWO}_4$  durante as 8 h de reação fotocatalítica.



Fonte: Elaboração própria.

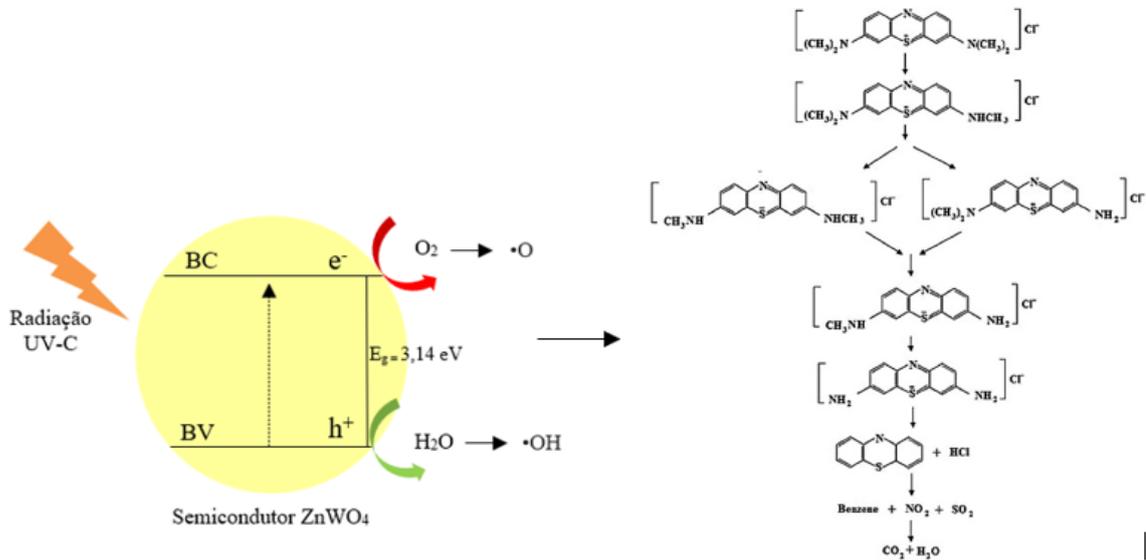
Logo, para o  $\text{ZnWO}_4$  a carga na superfície foi o fator determinante para sua eficiência fotocatalítica uma vez que à medida que se aumentou o pH teve-se o aumento das suas atividades fotocatalíticas até alcançar uma condição máxima no  $\text{pH} = 11$ . A Figura 28 mostra a descoloração do MB a partir das alíquotas retiradas durante as 8 h de reação fotocatalítica para o  $\text{pH} = 11$ , com 80 mg do catalisador, utilizando UV-vis para quantificar as concentrações do MB cuja absorbância máxima para esse pH foi em 664 nm.

Figura 28 - Alíquotas retiradas durante as 8h de reação fotocatalítica para degradação do MB no  $\text{pH} = 11$  utilizando 80 mg de  $\text{ZnWO}_4$ .



Observa-se na Figura 28 que à medida que a reação fotocatalítica avançava, o corante MB foi ficando cada vez mais azul claro, até que a cor azul descoloriu completamente. O mecanismo para degradação do MB, é sugerido por DARIANI *et al.* (2016), e pode ser visualizado na Figura 29.

Figura 29 - Mecanismo de degradação do Azul de Metileno.



Fonte: (DARIANI *et al.*, 2016)

De acordo com a Figura 29 os  $h^+$  da BV do  $ZnWO_4$  reagem com a  $H_2O$  adsorvida na superfície do fotocatalisador para gerar radicais  $\bullet OH$ . Por outro lado, os radicais superóxido ( $\bullet O_2$ ) são criados na BC partir da reação do elétron com as moléculas de oxigênio adsorvidas no semicondutor. Os radicais  $\bullet OH$  altamente reativos e os radicais  $\bullet O_2$  reagem com o corante MB adsorvido na superfície do semicondutor, o qual inicia a degradação do MB, cuja cor começa a torna-se mais fraca quando parte dos grupos metil se degradam e ocorre uma mudança hipocrômica. Conseqüentemente, a N-desmetilação do MB ocorre e finalmente o corante é degradado em  $H_2O$ ,  $CO_2$  e outras moléculas inorgânicas. (DARIANI *et al.*, 2016; GAO *et al.*, 2012; GEETHA *et al.*, 2021). Acredita-se que um processo semelhante esteja ocorrendo no presente caso.

## 6. Conclusões

Na otimização da síntese do  $ZnWO_4$  por Pechini observou-se que esse tungstato sem fase secundária é formado utilizando o Nitrato de Zinco ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), com calcinação direta a  $700^\circ C$ / 4 h. Para o acompanhamento da formação de fase do  $Fe_2WO_6$  constatou-se que a

calcinação a 800°C de calcinação por 4 h resultou na fase mais cristalina para esse tungstato, embora o mesmo se forme a partir de 500°C. Pela Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta - Visível (UV-Vis) constatou-se que o  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  possui *band gap* indireto de 1,97 eV, enquanto o  $\text{ZnWO}_4$  possui *band gap* direto de 3,20 eV. A partir da microscopia eletrônica de varredura observou-se a formação de aglomerados de partículas sem tamanho e formato definido para ambos os tungstatos. A análise do potencial zeta mostrou ser uma técnica extremamente importante para compreensão de como a superfície do material se comporta em termos de cargas positivas/negativas mediante a alteração do seu pH. Foi encontrado que os valores de PCZ do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  e  $\text{ZnWO}_4$  foi no pH = 2,54 e 2,19, respectivamente, e à medida que o pH aumenta, ambos tungstatos adquiriram uma superfície negativa, especialmente o  $\text{ZnWO}_4$  no pH = 11.

Para a fotocatalise, esse trabalho mostrou que parâmetros como: pH, formação de radicais  $\bullet\text{OH}$  e a superfície do catalisador vão ter papéis importantes para uma boa eficiência fotocatalítica. A partir da fotocatalise do Ácido Tereftálico (AT), observou-se que o  $\text{ZnWO}_4$  apresentou maior intensidade na produção dos radicais  $\bullet\text{OH}$  em comparação ao  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ . Constatou-se que houve uma melhor adsorção do corante na superfície do  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  alcançando uma condição de máximo em pH = 5 degradando 55,7% do MB. A sua menor eficiência fotocatalítica comparada com o  $\text{ZnWO}_4$  pode estar relacionada ao seu *band gap* estreito e a alta energia com que foi irradiado (UVC) durante as fotocatalises do AT e MB, corroborando para que não houvesse tempo suficiente para que as reações de redox ocorressem em um tempo ideal e a produção de radicais  $\bullet\text{OH}$  fosse prejudicada.

Para o  $\text{ZnWO}_4$  a sua superfície negativa no pH = 5, 7 e especialmente 11 foi o fator predominante para a sua eficiência fotocatalítica na degradação do corante MB, uma vez que o corante possui regiões de dipolo positivo, mesmo acima do pKa. Desse modo, a superfície negativa do  $\text{ZnWO}_4$  proporcionou a atração eletrostática entre a superfície do catalisador e o corante ocasionando em uma degradação de 99,3% do corante MB em 2 h em um pH = 11.

## 7. Referências

ABDI, F. F. *et al.* Assessing the Suitability of Iron Tungstate ( $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ ) as a Photoelectrode Material for Water Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 1, p. 153-160, 2016.

ALKAIM, A.F. *et al.* Effect of pH on Adsorption and Photocatalytic Degradation Efficiency of Different Catalysts on Removal of Methylene Blue. *Asian Journal of Chemistry*, v. 26, n. 24, p. 8445-8448, 2014.

AL-KDASI, A. *et al.* Treatment of Textile Wastewater by Advanced Oxidation Processes – A Review. *Global NEST Journal*, v. 6, n. 3, p. 222-230, 2004.

ALTINSOY, I. *et al.* Preparation of  $\text{ZnWO}_4$  (Sanmartinite) Powder Through Mechanochemical Method for Visible Light-Induced Photocatalysis. *Arabian Journal For Science And Engineering*, v. 46, n. 1, p. 463-475, 2020. Springer Science and Business Media LLC.

AMETA, R. *et al.* Photocatalysis. in: AMETA, Suresh C.; AMETA, Rakshit. *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: Emerging Green Chemical Technology*: Academic Press, 2018. p. 135-175.

AMORIM, C. C. de *et al.* Comparação entre diferentes Processos Oxidativos Avançados para degradação de Corante Azo. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.

ANDREOZZI, R. *et al.* Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.

AQUINO NETO, S. *et al.* Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: um experimento para cursos de graduação em química. *Química Nova*, v. 34, n. 8, p. 1468-1471, 2011.

ARAÚJO, K. S. *et al.* Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. *Rev. Ambient. Água*, v. 11, n. 2, p. 387, 2016.

ARUNKUMAR, N.; VIJAYARAGHAVAN, R. Enhanced photocatalytic activity of nanocrystalline N-doped ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: role of n doping, cation ordering, particle size and crystallinity. *RSC Advances*, v. 4, n. 110, p. 65223-65231, 2014.

AZEEZ, F. *et al.* The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles. *Scientific Reports*, v. 8, n. 1, p. 1-9, 2018.

BAI, S. *et al.* Defect Engineering in Photocatalytic Materials. *Nano Energy*, v. 53, p. 296-336, 2018.

BENKHAYA, S. *et al.* A Review on Classifications, Recent Synthesis and Applications of Textile Dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 115, n. 1, p. 1-35, 2020.

BRITO, N. N. de *et al.* Otimização do Processo Fotocatalítico Heterogêneo para o Tratamento de Percolado de Aterro Sanitário. *Eclética Química Journal*, v. 36, n. 3, p. 01-7, 31 2017.

BRUNELLI, T. F. T. *et al.* Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoanodos de Ti/TiO<sub>2</sub>. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 67-71, 2009.

BUENO, R. *et al.* Semicondutores Heteroestruturados: Uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. *Química Nova*, v. 42, n. 6, p. 661-675, 2019.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. 2. ed. New York: Springer, 2013. 799 p.

CARVALHO, K. T.G. *et al.* ZnO:ZnWO<sub>4</sub> heterostructure with enhanced photocatalytic activity for pollutant degradation in liquid and gas phases. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 797, p. 1299-1309, 2019.

CAUBERGH, S. *et al.* Original Network of Zigzag Chains in the  $\beta$  Polymorph of Fe<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>: Crystal structure and magnetic ordering. *Inorganic Chemistry*, v. 59, n. 14, p. 9798-9806, 2020.

CERVANTES, T. N. M. *et al.* Estudo da Fotocatálise Heterogênea sobre Ti/TiO<sub>2</sub> na descoloração de corantes sintéticos. *Química Nova*, v. 32, n. 9, p. 2423-2428, 2009.

CHAKRABORTY, J. N. Sulphur dyes. in: CLARK, M. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes*. Cambridge: Taunton Press, 2011. Cap. 14. p. 466-485.

CHATTOPADHYAY, D. P. Azoic Dyeing. in: CLARK, M. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes*: Woodhead Publishing, 2011. Cap. 19. p. 604-626.

CHEQUER, F. M. D. *et al.* Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. In: GUNAY, Melih. *Eco-friendly textile dyeing and finishing*. Rijeka, Croatia: Intechopen, 2013. Cap. 6. p. 151-176.

CHIQUITO, A. J.; LANCIOTTI JR., F. Super-Redes Semicondutoras: Um laboratório de Mecânica Quântica. *Rev. Bras. Ensino Fís.*, v. 26, n. 4, p. 315-322, 2004.

COSTA, D. M. A.; MELO, J. J. S. Estudo da capacidade de remoção de azul de metileno pela biomassa da casca do limão taiti (*Citrus Latifolia*). *Holos Environment*, v. 18, n. 2, p. 271, 2018.

DARIANI, R.S. *et al.* Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO<sub>2</sub> nano-sized particles. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, v. 127, n. 18, p. 7143-7154, 2016.

DIMESSO, L. Pechini Processes: An alternate approach of the sol-gel method, preparation, properties, and applications. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, p. 1-22, 2016.

DOMINGUES, J. T. Desenvolvimento de um novo nanomaterial incorporado com Bixina: Uma abordagem sustentável para remoção de corantes em matrizes aquosas. 2018. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

DOMINGUINI, L. *et al.* Utilização de resíduos de materiais cerâmicos na adsorção de corante azul de metileno. *Cerâmica*, v. 60, n. 354, p. 218-222, 2014.

FAOUZI, M. *et al.* Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Wastes Polluted with Azoic Dyes. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 1, p. 325-331, 2006.

FIGLIAREZZA, M. *et al.* Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos e Aplicação Ambiental. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FU, H. *et al.* Visible-Light-Induced Degradation of Rhodamine B by Nanosized Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 47, p. 22432-22439, 2005.

GAO, B. *et al.* Template-free hydrothermal synthesis and high photocatalytic activity of ZnWO<sub>4</sub> nanorods. *Materials Science and Engineering: B*, v. 177, n. 13, p. 1126-1132, 2012.

GEETHA, G. V. *et al.* Photocatalytic degradation of methylene blue dye using ZnWO<sub>4</sub> catalyst prepared by a simple co-precipitation technique. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 97, n. 3, p. 572-580, 2021

GHALY, A *et al.* Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *J Chem Eng. Process Technol*, v. 1, n. 5, p. 1-18, 2014.

GIRAO, H. T. *et al.* Pressure-Induced Sublattice Disorder in SnO<sub>2</sub>: Invasive Selective Percolation. *Physical Review Letters*, v. 120, n. 26, p. 1-6, 2018.

GOUVEIA, A. F. *et al.* Reading at Exposed Surfaces: Theoretical Insights into Photocatalytic Activity of ZnWO<sub>4</sub>. *Frontier Research Today*, v. 1, n. 1005, p. 1-19, 2018.

GROTE, B. Application of Advanced Oxidation Processes (Aop) in Water Treatment. 37<sup>th</sup> Annual Qld Water Industry Operations Workshop, Parklands, Gold Coast - 5 to 7 June, 2012, p. 17-23.

GUARATINI, C. C. I. *et al.* Corantes Têxteis. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

HAMROUNI, A. *et al.* Characterization and Photoactivity of Coupled ZnO–ZnWO<sub>4</sub> Catalysts Prepared by a Sol–Gel Method. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 154-155, p. 379-385, 2014.

HASSAAN, M. A.; NEMR, A. E. Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. *American Journal of Environmental Science and Engineering*, v. 1, n. 3, p. 64-67, 2017.

HE, D. *et al.* Investigation of Photocatalytic Activities over Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/ZnWO<sub>4</sub> Composite under UV Light and Its Photoinduced Charge Transfer Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 3, n. 8, p. 3167-3171, 2011.

HONORATO, A.C. *et al.* Biossorção de Azul de Metileno utilizando resíduos agroindustriais. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 19, n. 7, p. 705-710, 2015.

HOSSEINPOUR-MASHKANI, S. M. *et al.* Precipitation Synthesis, Characterization, Morphological Control, and Photocatalyst Application of ZnWO<sub>4</sub> Nanoparticles. *Journal of Electronic Materials*, v. 45, n. 7, p. 3612-3620, 2016.

HUANG, G. *et al.* ZnWO<sub>4</sub> photocatalyst with high activity for degradation of organic contaminants. *Journal Of Alloys and Compounds*, v. 432, n. 1-2, p. 269-276, 2007.

JANAINA, A. K. *et al.* Textile sustainability: A Brazilian Etiquette Issue. *Environmental Science & Policy*, v. 109, p. 125-130, 2020.

JLASSI, K. *et al.* Exfoliated Clay/Polyaniline nanocomposites through tandem diazonium cation exchange reactions and in situ oxidative polymerization of aniline. *RSC Advances*, v. 4, n. 110, p. 65213-65222, 2014.

KAYKHAI, M. *et al.* Removal of dyes from the environment by adsorption process. *Chemical and Materials Engineering*, v. 6, n. 2, p. 31-35, 2018.

KHADER, M. M. *et al.* Photoelectrochemical characteristics of ferric tungstate. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, v. 2, n. 3, p. 170-175, 1998.

KHATRI, A. *et al.* A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. *Journal Of Cleaner Production*, v. 87, p. 50-57, 2015.

LI, M. *et al.* Photoluminescent and photocatalytic ZnWO<sub>4</sub> nanorods via controlled hydrothermal reaction. *Ceramics International*, v. 45, n. 8, p. 10746-10755, 2019.

LIU, J. *et al.* Defects Engineering in Photocatalytic Water Splitting Materials. *Chemcatchem*, v. 11, n. 24, p. 6177-6189, 2019.

LIU, L. *et al.* Research and Development of Micro-Nano Sized Tungstate on Morphology Control. *Advanced Materials Research*, v. 1053, p. 122-128, 2014.

LIU, L. *et al.* Oxygen Vacancies: The Origin of n-Type conductivity in ZnO. *Physical Review*, v. 93, n. 23, p. 1-6, 2016.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 61, n. 1, p. 1-7, 2011.

LOURES, C. C. A. *et al.* Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. *International Review of Chemical Engineering (Ireche)*, v. 5, n. 2, p. 102-120, 2013.

LUO, Z. *et al.* Facile Hydrothermal Synthesis of ZnWO<sub>4</sub> for Enhanced Photocatalytic Performance. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 18, n. 10, p. 7241-7245, 2018.

MACAVEI, J.; SCHULZ, H. The Crystal structure of wolframite type Tungstates at high Pressure. *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*, v. 207, n. 2, p. 193-208, 1993.

MELLO, V. F. B. *et al.* Aplicação do Resíduo Argiloso Do Pólo Gesseiro Do Araripe (Pernambuco – Brasil) Como Adsorvente de Corante Têxtil. *Aidis: De Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica*, v. 5, n. 2, p. 59-68, 2012.

MOHAMED A. H.; AHMED E. N. Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. *American Journal of Environmental Science and Engineering*. v. 1, n. 3, 2017, p. 64-67.

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.

NASIR, J. A. *et al.* Recent developments and perspectives in CdS-based photocatalysts for water splitting. *Journal Of Materials Chemistry A*, v. 8, n. 40, p. 20752-20780, 2020.

NIKFAR, S.; JABERIDOOST, M. Dyes and Colorants. *Encyclopedia of Toxicology*, p. 252-261, 2014.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, Wilson F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

O'SHEA, K. E.; DIONYSIOU, D. D. Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 3, n. 15, p. 2112-2113, 2012.

OJHA, D. P.; KIM, H. J. Investigation of photocatalytic activity of ZnO promoted hydrothermally synthesized ZnWO<sub>4</sub> nanorods in UV-visible light irradiation. *Chemical Engineering Science*, v. 212, p. 115338, 2020.

OLIVEIRA, A. *et al.* Yellow Zn<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>WO<sub>4</sub> Pigments Obtained Using a Polymeric Precursor Method. *Dyes And Pigments*, v. 77, n. 1, p. 210-216, 2008.

PAN, Y. *et al.* Synthesis of Ti<sup>4+</sup> doped ZnWO<sub>4</sub> phosphors for enhancing photocatalytic activity. *Journal of Luminescence*, v. 206, p. 267-272, 2019.

PANJA, S. N. *et al.*  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> – A Magnetodielectric with Disordered Magnetic and Electronic Ground States. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 466, p. 354-358, 2018.

PAUL, T. *et al.* Visible-Light-Mediated TiO<sub>2</sub> Photocatalysis of Fluoroquinolone Antibacterial Agents. *Environmental Science & Technology*, v. 41, n. 13, p. 4720-4727, 2007.

PEREIRA, G. S. *Materiais e Processos Têxteis*. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – Santa Catarina, 2009. Apostila.

PEREIRA, P. F. S. *et al.* ZnWO<sub>4</sub> Nanocrystals: Synthesis, Morphology, Photoluminescence and Photocatalytic Properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 20, n. 3, p. 1923-1937, 2018.

PETERS, J.; SIMAENS, A. Integrating Sustainability into Corporate Strategy: A Case Study of the Textile and Clothing Industry. *Sustainability*, v. 12, n. 15, p. 1-35, 2020.

PHURUANGRAT, A. *et al.* Effect of Ce Dopant on Structure, Morphology, Photoabsorbance and Photocatalysis of ZnWO<sub>4</sub> Nanostructure. *Journal of the ceramic society of Japan*, v. 125, n. 2, p. 62-64, 2017.

RAO, L. *et al.* In-situ growth of zinc tungstate nanorods on graphene for enhanced photocatalytic performance. *Materials Research Bulletin*, v. 57, p. 41-46, 2014.

RAWAL, S. B. *et al.* Fe<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>, an efficient visible-light photocatalyst driven by hole-transport mechanism. *Catalysis Communications*, v. 56, n. 1, p. 55-59, 2014.

REZENDE, Sergio Machado. *Materiais & Dispositivos Eletrônicos*. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004. 440 p.

SCHULER, R. *et al.* Defects and polaronic electron transport in Fe<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 22, n. 27, p. 15541-15548, 2020.

SEVERO, E. C. *et al.* Preparation of Zinc Tungstate (ZnWO<sub>4</sub>) Particles by Solvo-Hydrothermal Technique and Their Application as Support for Inulinase Immobilization. *Materials Research*, v. 19, n. 4, p. 781-785, 2016.

SHAN, A. Y. *et al.* Immobilisation of Titanium Dioxide onto Supporting Materials In Heterogeneous Photocatalysis: A Review. *Applied Catalysis A: General*, v. 389, n. 1-2, p. 1-8, 2010.

SHENG, Z. *et al.* Mechanism of photocatalytic toluene oxidation with ZnWO<sub>4</sub>: a combined experimental and theoretical investigation. *Catalysis Science & Technology*, v. 9, n. 20, p. 5692-5697, 2019.

SONG, X. C. *et al.* A novel p–n heterojunction BiOBr/ZnWO<sub>4</sub>: preparation and its improved visible light photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*, v. 160, p. 251-256, jun. 2015.

SOUSA, R. B. *et al.* Síntese, Caracterização e Propriedade Fotoluminescente de Tungstato de Bário puro e dopado com Hólmio. *Cerâmica*, v. 61, n. 358, p. 224-235, 2015.

STEFAN, A. R. *et al.* Forensic Analysis of Anthraquinone, Azo, and Metal Complex Acid Dyes from Nylon Fibers by Micro-Extraction And Capillary Electrophoresis. *Analytical And Bioanalytical Chemistry*, v. 394, n. 8, p. 2077-2085, 2009.

STOCK, N. L. *et al.* Combinative Sonolysis and Photocatalysis for Textile Dye Degradation. *Environmental Science & Technology*, v. 34, n. 9, p. 1747-1750, 2000.

TIAN, N. *et al.* Enhanced photocatalytic activities on Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZnWO<sub>4</sub> nanocomposites. *Journal of Materials Research*, v. 29, n. 5, p. 641-648, 2014.

VASCONCELOS, V. M. *et al.* Electrochemical Oxidation of Reactive Black 5 And Blue 19 Dyes Using a Non Commercial Boron-Doped Diamond Electrode. *Química Nova*, v. 39, n. 9, p. 1051-1058, 2016.

VIEIRA, E. G. *et al.* Síntese pelo Método da coprecipitação e caracterização estrutural do Tungstato de Cálcio com estrutura tipo Scheelita. *Cerâmica*, v. 59, n. 351, p. 417-425, 2013.

VINODGOPAL, K. *et al.* Environmental Photochemistry on Semiconductor Surfaces: photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7, on TiO<sub>2</sub> particles using visible light. *Environmental Science & Technology*, v. 30, n. 5, p. 1660-1666, 1996.

WANG, H. *et al.* Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 15, p. 5234, 2014.

WANG, Y. *et al.* Tailoring shape and phase formation: Rational synthesis of single-phase BiFeWO<sub>x</sub> nanooctahedra and phase separated Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-Fe<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> microflower heterojunctions and visible light photocatalytic performances. *Chemical Engineering Journal*, v. 351, p. 295-303, 2018.

WU, Y *et al.* Photocatalytic Activity of Nanosized ZnWO<sub>4</sub> Prepared by the Sol-gel Method. *Chemical Research in Chinese Universities*, v. 23, n. 4, p. 465-468, 2007.

YADAV, P. *et al.* Correlation between optical properties and environmental parameter of ZnWO<sub>4</sub> ceramic using complex chemical bond theory. *Journal Of Alloys and Compounds*, v. 726, p. 1014-1023, 2017.

YAN, J. *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of ZnWO<sub>4</sub> Nanocrystals via a Fast Microwave-Assisted Method. *The Scientific World Journal*, v. 2013, p. 1-8, 2013.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. CORANTES: Caracterização Química, Toxicológica, Métodos de Detecção e Tratamento. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016. 347 p.

ŽERJAV, G. *et al.* Revisiting terephthalic acid and coumarin as probes for photoluminescent determination of hydroxyl radical formation rate in heterogeneous photocatalysis. *Applied Catalysis A: General*, v. 598, p. 117566, 2020.

ZHANG, C. *et al.* Photocatalytic Activity of ZnWO<sub>4</sub>: Band Structure, Morphology and Surface Modification. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 6, n. 16, p. 14423-14432, 2014.

ZHANG, W. *et al.* Novel Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> p-n Hierarchical Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Performance. *Materials Research*, v. 19, n. 3, p. 673-679, 2016.

ZHAO, Z. *et al.* Simultaneous Reduction of Vanadium (V) and Chromium (VI) in Wastewater by Nanosized ZnWO<sub>4</sub> Photocatalysis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 16, n. 3, p. 2847-2852, 2016.

ZHOU, Y. *et al.* Hierarchical FeWO<sub>4</sub> Microcrystals: Solvothermal synthesis and their photocatalytic and magnetic properties. *Inorganic Chemistry*, v. 48, n. 3, p. 1082-1090, 2009.

ZOLLINGER, H. *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of organic dyes and Pigments*. 3. ed. New York: V.C.H, 2003. 647 p.

## ANEXO

Figura S1 – Curvas de calibração do corante azul de metileno nos pH = (a) 5, (b) 7 e (c) 11.

