

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TUNGSTATO DE PRATA PARA
APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE POLUENTES
ORGÂNICOS**

Poços de Caldas/MG

2023

OTÁVIO AUGUSTO POLI PEREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TUNGSTATO DE PRATA PARA
APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE POLUENTES
ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Engenharia de produtos e processos químicos.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Bertholdo

Co-orientador: Dr. Ailton José Moreira

Poços de Caldas/MG

2023

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Pereira , Otávio Augusto Poli.

Síntese e caracterização de tungstato de prata para aplicação na
degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos / Otávio Augusto Poli
Pereira . - Poços de Caldas, MG, 2023.

71 f. : il. -

Orientador(a): Roberto Bertholdo .

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal
de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2023.

Bibliografia.

1. Contaminantes emergentes . 2. Fotocatálise . 3. Método hidrotermal .
4. Micro-ondas . I. Bertholdo , Roberto , orient. II. Título.

OTÁVIO AUGUSTO POLI PEREIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TUNGSTATO DE PRATA PARA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO
FOTOCATALÍTICA DE POLUENTES ORGÂNICOS

O Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Engenharia Química.

Aprovada em: 23 de junho de 2023.

Prof. Dr. Roberto Bertholdo
Presidente da Banca Examinadora
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler
Instituição: Universidade Federal Tecnológica do Paraná

Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Bertholdo, Professor do Magistério Superior**, em 23/06/2023, às 17:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1018879** e o código CRC **8137907D**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me abençoado com essa e tantas outras oportunidades na minha vida pessoal e acadêmica. A minha família que é a base de tudo, meu pai Edson e minha mãe Rosângela que sempre me incentivaram a seguir no caminho dos estudos. A minha esposa Máisa, pelo apoio psicológico e sempre acreditar que eu posso conquistar todas as metas e objetivos que eu estabelecer. Ao meu orientador Prof. Dr. Roberto Bertholdo pelo tempo dedicado na orientação, conselhos e paciência para me repassar seus conhecimentos. Ao meu co-orientador Dr. Ailton José Moreira pelas dicas de laboratório que facilitaram meus experimentos e a organização dos dados, além das análises realizadas. Ao Prof. Dr Gian Paulo Giovanni Freschi pelos ensinamentos repassados quanto ao uso de HPLC. Ao Mestre Ridien Gonçalves por ter me acompanhado e ajudado no início do mestrado, me auxiliando nos primeiros experimentos. A Universidade Federal de Alfenas pela infra-estrutura fornecida, tornando possível essa pesquisa e formação. A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro, fazendo com que eu pudesse me dedicar a pesquisa. Ao Engenheiro Civil José Augusto Rabelo que sempre me incentivou a trilhar o caminho acadêmico/científico. E a todos que de alguma maneira estiveram envolvidos direta ou indiretamente para que esse momento fosse possível. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

O aumento da contaminação ambiental por poluentes orgânicos tem impulsionado pesquisas voltadas para o tratamento por diferentes processos. Tais poluentes podem persistir no meio ambiente, causando problemas como a contaminação do solo, águas superficiais e lençóis freáticos, principalmente. Entre os poluentes orgânicos mais persistentes é possível listar os pesticidas, produtos farmacêuticos e algumas classes de corantes. A fotocatalise heterogênea tem sido amplamente investigada pelo uso de diferentes materiais semicondutores que atuam como fotocatalisadores na oxidação destes poluentes. O tungstato de prata, Ag_2WO_4 , é um semicondutor com propriedades fotocatalíticas destacadas, pois ao ser irradiado por luz ultravioleta (UV) ou visível (Vis) é capaz de produzir radicais hidroxila, peróxido e/ou superóxidos que apresentam elevado potencial de oxidação de poluentes orgânicos. Neste trabalho, foram sintetizadas partículas de tungstato de prata pelo método hidrotermal assistido por radiação micro-ondas, sendo assim, um diferencial em relação a outros trabalhos que não exploraram esse método de síntese em condição de alto controle. Os materiais sintetizados foram caracterizados por técnicas de DRX, DRS, MEV/FEG e área superficial BET. Os resultados de DRX indicaram que foi possível obter Ag_2WO_4 com predominância da fase alfa, mais recomendada para fotocatalise, em temperaturas menores do que sugeridas por trabalhos anteriores encontrados na literatura. Foram realizados estudos fotocatalíticos na etapa de aplicação, com o intuito de degradar os potenciais poluentes orgânicos, como Atrazina, Paraoxon, Paracetamol, Fluoxetina e Sertralina, mostrando que a Atrazina foi a molécula que melhor respondeu ao uso do fotocatalisador, aumentando as taxas de remoção por degradação fotocatalítica. Como o material sintetizado se mostrou mais promissor para aplicação na remoção de Atrazina, foram realizados estudos de adsorção e fotodegradação de Atrazina tanto em amostras sintéticas quanto em amostra de água superficial. Os resultados do estudo cinético de adsorção mostraram que o tempo de equilíbrio de adsorção de Atrazina pelo adsorvente foi de 30 minutos. Nos estudos de fotodegradação foram utilizadas duas fontes de luz, UV e visível. Sob luz UV, foram gerados produtos de degradação, o que não ocorreu nos estudos usando luz visível. Desta maneira, a aplicação com águas superficiais foi realizada sob essa faixa de luz com adição de peróxido. O material se mostrou com boas perspectivas para remoção de Atrazina sob as condições otimizadas, contribuindo para a solução do problema da contaminação e persistência de poluentes orgânicos no meio ambiente.

Palavras-chave: contaminantes emergentes; fotocatalise; método hidrotermal; micro-ondas.

ABSTRACT

The increase of environmental contamination by organic pollutants has boosted researches focused in the treatment by different processes. Such pollutants can persist in the environment causing problems as the soil, surface waters and groundwater contamination, mainly. Among the most persistent organic pollutants it is possible to list the pesticides, pharmaceutical products and some classes of dyes. The heterogeneous photocatalysis has been widely investigated by the use of different semiconductor materials that work as photocatalysts in the oxidation of these pollutants. Silver tungstate Ag_2WO_4 is a semiconductor with outstanding photocatalytic properties because when it is irradiated by ultraviolet (UV) or visible (Vis) light it is able of producing hydroxyl radicals, peroxides and/or superoxides that feature high oxidation potential of organic pollutants. In this research, silver tungstate particles were synthesized by hydrothermal method assisted by microwave radiation, this way, being different from other works which didn't explore this synthesis method using high control condition. The synthesized materials were characterized by XRD, DRS, SEM/FEG and BET surface area techniques. XRD results showed that it was possible to obtain Ag_2WO_4 with predominance of alpha phase, the most recommended for photocatalysis, at lower temperatures than suggested by previous works found in the literature. Photocatalytic tests were done in the application stage, in order to degrade potential organic pollutants such as Atrazine, Paraoxon, Paracetamol, Fluoxetine and Sertraline, showing that Atrazine was the molecule that best responded to the use of the photocatalyst, increasing removal rates by photocatalytic degradation. As the synthesized material proved to be more promising for application of Atrazine removal, studies of adsorption and photodegradation of Atrazine were done both in synthetic samples and in surface water. The results of the adsorption kinetics study showed that the adsorption equilibrium time of Atrazine by adsorbent was 30 minutes. In photodegradation studies were used two sources of light, Vis and UV. Under UV light, degradation products were generated, what didn't occur in the studies using visible light. Thus, the application with surface waters was done under this range of light with addition of hydrogen peroxide H_2O_2 . The material showed itself with good prospects to Atrazine removal under the optimized conditions, contributing to the solution of the environmental problem of the contamination and persistence of organic pollutants in the environment.

Key-words: emerging contaminants; photocatalysis; hydrothermal method; microwave.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da estrutura química da Atrazina	17
Figura 2 – Representação da estrutura química do Paraoxon.....	18
Figura 3 – Representação da estrutura química do Paracetamol	19
Figura 4 – Representação da estrutura química da Fluoxetina	19
Figura 5 – Representação da estrutura química da Sertralina	20
Figura 6 - Representação esquemática da partícula de um semiconductor	23
Figura 7 - Representação do polimorfismo do Ag_2WO_4	26
Figura 8 - Representação da estrutura tridimensional ortorrômbica do α - Ag_2WO_4	27
Figura 9 - Representação do aquecimento convencional e por micro-ondas	29
Figura 10 - Representação esquemática das etapas do trabalho	30
Figura 11 - Representação esquemática do processo de síntese do Ag_2WO_4 pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas	32
Figura 12 - Curva de potência e temperatura para otimização do método de síntese de Ag_2WO_4 a 140 graus	40
Figura 13. Imagens das amostras de Ag_2WO_4 obtidas em diferentes temperaturas	42
Figura 14 - Curva de potência e temperatura para síntese da amostra TP 126.....	42
Figura 15 – Difractogramas obtidos por DRX para amostras de Ag_2WO_4 com indexação segundo as fichas cristalográficas JCPDS 33-1195; 33-1196 e 33-1197	44
Figura 16 – Imagens obtidas por microscopia para as amostras de Ag_2WO_4	45
Figura 17 – Curva de histerese para amostra TP 100	46
Figura 18 – Curva de histerese para amostra TP 116	46
Figura 19 – Curva de histerese para amostra TP 126	47
Figura 20 – Curva de histerese para amostra TP 136	47
Figura 21 – Curva de histerese para amostra TP 136	48
Figura 22 – Determinação da energia de <i>band gap</i> por meio de Tauc Plot para amostra TP 100	49
Figura 23 – Determinação da energia de <i>band gap</i> por meio de Tauc Plot para amostra TP 116	49
Figura 24 – Determinação da energia de <i>band gap</i> por meio de Tauc Plot para amostra TP 126	50

Figura 25 - Determinação da energia de <i>band gap</i> por meio de Tauc Plot para amostra TP 136	50
Figura 26 – Determinação da energia de <i>band gap</i> por meio de Tauc Plot para amostra TP 147	51
Figura 27 - Adsorção de ATZ pela amostra TP 136 em diferentes tempos	53
Figura 28 - Ajustes de modelo cinético aos dados experimentais	54
Figura 29 - Curva de fotólise e fotocatalise de ATZ em meio aquoso sob irradiação de luz UV	57
Figura 30 - Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem obtido para fotocatalise UV de ATZ.	57
Figura 31- Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem obtido para fotólise UV de ATZ	58
Figura 32 - Curva de fotólise e fotocatalise de ATZ em meio aquoso com e sem adição de peróxido de hidrogênio sob irradiação de luz visível	59
Figura 33 – Cromatograma obtido para o padrão de ATZ 10 mg/L.....	60
Figura 34 – Cromatograma obtido para Fotocatalise/H ₂ O ₂ sob irradiação de luz visível.....	61
Figura 35 – Cromatograma obtido para Fotocatalise sob irradiação de luz UV	61
Figura 36 - Adsorção de ATZ pela amostra TP 136 em solução preparada com.....	63
Figura 37– Ajustes de modelos cinéticos aos dados de adsorção.....	64
Figura 38 - Curva de fotólise e fotocatalise de ATZ em meio aquoso com e sem adição de peróxido de hidrogênio sob irradiação de luz visível para amostra de água superficial	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados de otimização do método hidrotermal para diferentes temperaturas	41
Tabela 2 – Dados de síntese do método hidrotermal para diferentes temperaturas	43
Tabela 3 – Valores de área superficial e tamanho de poro	48
Tabela 4 – Valores de <i>band gap</i> para as amostras sintetizadas	51
Tabela 5 – Remoção de poluentes orgânicos pelo processo de fotodegradação	52
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos da curva de adsorção de ATZ pela amostra TP 136.....	55
Tabela 7 - Remoção de ATZ em função do tempo de fotocatalise	56
Tabela 8 – Remoção de ATZ em função do tempo de fotocatalise sob luz visível.....	59
Tabela 9 - Parâmetros físico-químicos da amostra de água coletada na Represa Bortolan	62

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

POA	Poluentes Oxidativos Avançados
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
UV	Ultravioleta
UVA	Ultravioleta A
UVC	Ultravioleta C
Vis	Visível
°C	Graus Celsius
DRX	Difratometria de Raios x
ERD	Espectroscopia de Reflectância Difusa
MEV/FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão por Campo
BET	Brunauer, Emmett e Teller
DDT	Dicloro-difenil-tricloroetano
DEAT	Desetil Atrazina
HAT	Hidroxiatrazina
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
eV	Elétron-volt
pH	Potencial Hidrogeniônico
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
SSRI	<i>Selective Serotonin Reuptake Inhibitors</i>
JCPDS	<i>International Centre for Diffraction Data Sample</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 POLUENTES ORGÂNICOS.....	16
3.2 TRATAMENTO DE ÁGUA E REMOÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES	21
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E FOTODEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS	21
3.4 TUNGSTATO DE PRATA.....	26
3.5 POLIMORFISMO DO Ag_2WO_4	26
3.6 MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS	32
4.2 SÍNTESE DO TUNGSTATO DE PRATA.....	32
4.3 CARACTERIZAÇÃO	34
4.3.1 Difractometria de raios-X.....	34
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG).....	34
4.3.3 Área superficial e tamanho de poro	35
4.3.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD)	35
4.4 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS.....	36
4.5 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO DE ATRAZINA	37
4.6 ESTUDO CINÉTICO DE FOTODEGRADAÇÃO (LUZ UV).....	38
4.7 ESTUDO CINÉTICO DE FOTODEGRADAÇÃO (LUZ VISÍVEL E VISÍVEL + H_2O_2).....	38
4.8 ESTUDOS DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO COM AMOSTRA DE ÁGUA SUPERFICIAL	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
5.1 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS	40
5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO TUGSTATO DE PRATA.....	42
5.3 ENSAIOS FOTOCATLÍTICOS.....	53

5.4 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO DE ATRAZINA.....	54
5.5 ESTUDO CINÉTICO DE FOTODEGRADAÇÃO (LUZ UV).....	56
5.6 ESTUDO CINÉTICO DE FOTODEGRADAÇÃO (LUZ VISÍVEL E VISÍVEL + H ₂ O ₂)...	59
5.7 ESTUDO DA FORMAÇÃO DE PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA.....	61
5.8 ESTUDOS DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO COM AMOSTRA DE ÁGUA SUPERFICIAL.....	63
6 CONCLUSÕES.....	67
REFERÊNCIAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas têm aumentado os estudos sobre os poluentes emergentes, seus riscos aos diferentes ecossistemas e ao ser humano, além de potenciais processos de tratamentos para remediação ambiental destes compostos. Essa maior preocupação com a presença dos poluentes emergentes nos ecossistemas ambientais se dá devido ao aumento do consumo desses produtos e ao descarte inadequado no meio ambiente. Alguns exemplos desses poluentes são: hormônios sintéticos, agrotóxicos e produtos de limpeza. Como a água é a principal via de acesso desses contaminantes aos ecossistemas, essas substâncias são encontradas nos esgotos domésticos e industriais, e mesmo após o tratamento, persistem no efluente tratado e alcançam os diferentes biomas (TORDIN, 2018).

Como alternativa aos processos convencionais de tratamento, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido usados no tratamento de contaminantes orgânicos. Esses processos são baseados na geração de radicais livres como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são espécies altamente reativas e capazes de oxidar contaminantes orgânicos para formar subprodutos que geralmente são menos tóxicos que o composto original. Durante o tratamento dos poluentes orgânicos por meio de POAs, os poluentes podem ser oxidados por meio de diferentes processos, tais como a fotólise, sonólise, eletrocatalise, fotocatalise e outros (DANIEL; FERREIRA, 2004).

A sonólise consiste em um processo oxidativo no qual é feita a aplicação de ultrassom ao meio reacional para que ocorra a cavitação, responsável pela formação de bolhas, permitindo a quebra da água em $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{H}$, espécies que auxiliaram no processo de degradação das moléculas dos poluentes orgânicos (YAVAS *et al.*, 2015).

Na eletrocatalise, um material eletrodo atua sobre a cinética de uma reação eletroquímica, aceitando ou fornecendo elétrons para a reação, na qual, porém o eletrodo não sofre transformações. Normalmente reação eletroquímicas ocorrem com a transferência de cargas, possibilitando alterar as propriedades da superfície e a energia de ativação por meio do controle do potencial gerado (TICIANELLI *et al.*, 2005).

A fotocatalise heterogênea é um dos processos mais estudados para degradação de poluentes emergentes e seu mecanismo pode ser resumido pela ativação de um material semicondutor por luz solar ou artificial para gerar as espécies oxidantes. Nesse sentido, o semicondutor é caracterizado pela presença da banda de valência (BV) e banda de condução (BC) que são separadas, e esta região de separação entre BV e BC é denominada de *band gap*.

Quando semicondutores presenciarem a absorção de fótons com energia superior à energia de *band gap*, a migração de um elétron da banda de valência para a banda de condução é observada, e neste processo, é gerada uma lacuna (h^+) na BV e um excesso de elétrons na BC. O potencial gerado é positivo e capaz de oxidar a água para formar os $\cdot OH$. No entanto, se os elétrons excitados retornarem à BV, a eficiência do semicondutor em gerar espécies reativas é prejudicada e, a este processo, dá-se a denominação de recombinação. Assim, a recombinação do par elétron/lacuna é uma das propriedades que vai evidenciar a eficiência do processo fotocatalítico (JARDIM; NOGUEIRA, 1997).

O tungstato de prata (Ag_2WO_4) tem sido considerado um dos materiais semicondutores com elevada eficiência para remediação ambiental em função de suas propriedades em absorver amplamente a luz do espectro UV/Vis, possuir baixa energia de *band gap*, apresentar atividade antibacteriana, entre outros. As diversas aplicações técnicas e as variações estruturais que o tungstato de prata pode apresentar são características positivas para inúmeras aplicações industriais, em especial para tratamento de poluentes emergentes por meio da fotocatalise heterogênea. Isso pode levantar a posição superior da BV, tornando o *band gap* mais estreito. Já a parte inferior da BC, consiste em orbitais s e/ou p deslocalizados, que apresentam uma dispersão significativa. Com isso, os elétrons foto gerados possuem altas eficiências de migração, diminuindo significativamente os processos de recombinação (ASSIS *et al.*, 2020).

O Ag_2WO_4 possui uma propriedade chamada polimorfismo, a qual possibilita que um mesmo material tenha mais de um arranjo estrutural. Os polimorfos do Ag_2WO_4 são α - Ag_2WO_4 , β - Ag_2WO_4 e γ - Ag_2WO_4 . As três fases do material podem ser empregadas na fotocatalise, porém, materiais α - Ag_2WO_4 têm mostrado eficiências de degradação maiores do que as demais fases, ultrapassando taxas de 90 % na remoção de poluentes orgânicos (CHEN; XU, 2014; ROCA *et al.*, 2021).

Além da fotoatividade otimizada, a forma de aplicação do material é um parâmetro relevante para uso em processos de tratamento de efluentes. Ao utilizar um fotocatalisador em suspensão, o processo pode ser otimizado em razão do aumento de área superficial para ocorrência das reações redox (BORGES *et al.*, 2016).

Considerando o problema ambiental e a necessidade de desenvolver ou otimizar processos capazes de degradar tais poluentes, neste trabalho foram sintetizadas e caracterizadas partículas de Ag_2WO_4 , em seguida o material foi aplicado na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos.

2 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho é obter e caracterizar partículas de Ag_2WO_4 para posterior aplicação na fotodegradação de compostos orgânicos poluentes em sistemas aquosos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Obter Ag_2WO_4 pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas em temperaturas de síntese variando de 100 °C a 150°C, por meio de otimização e controle de potência de microondas e temperatura.
- b) Caracterizar os materiais obtidos por meio de difratometria de raios-X (DRX); espectroscopia de reflectância difusa (DRS); área superficial BET; microscopia eletrônica de varredura MEV/FEG.
- c) Realizar ensaios diagnósticos de degradação fotocatalítica de Atrazina, Paraoxon, Paracetamol, Fluoxetina e Sertralina, sob irradiação de luz UV, para definição da molécula alvo.
- d) Realizar ensaios de fotodegradação de Atrazina sob irradiação de luz Visível com e sem adição de peróxido de hidrogênio.
- e) Aplicar o semicondutor obtido, na fotodegradação de amostras de águas superficiais fortificadas com Atrazina.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLUENTES ORGÂNICOS

A preocupação com os danos que os poluentes orgânicos causam nos ecossistemas tem aumentado nas últimas décadas, a exemplo dos contaminantes emergentes que podem ser substâncias sintéticas e naturais com potencial de interação com diferentes ecossistemas podendo causar danos para o ser humano e para o meio ambiente (CARNEIRO, 2016).

A ineficiência dos processos convencionais, em degradar estes contaminantes pode ser confirmada pela constante presença destes poluentes na água, solos e em lodos de efluentes domésticos e industriais. No caso dos lodos, a contaminação por poluentes orgânicos impossibilita que estes resíduos possam ser utilizados na agricultura ou reciclados para outras aplicações. Este mesmo efeito danoso se estende a solos e especialmente a água, que são de amplo uso em atividades agrícolas, domésticas e industriais. (BITTENCOURT *et al.*, 2016).

Entre os poluentes emergentes podem ser citados os poluentes orgânicos persistentes (POPs), que são substâncias sintéticas de composição química variada que tendem a persistir na natureza em função da resistência a degradação. Além da persistência, os POPs apresentam outras características como toxicidade, semivolatilidade e bioacumulação. Devido a semivolatilidade, os poluentes orgânicos persistentes evaporam e se transportam até que ocorra condensação e os mesmos acabam se depositando no solo e água. Quando uma substância é ingerida pelo organismo e há dificuldade de eliminação, geralmente em função do baixo teor de solubilidade desses compostos na água, o organismo acumula esta substância em algum tecido ou parte do corpo, o que é chamado de bioacumulação. Os POPs podem ser responsáveis pela bioacumulação, e podem ser absorvidos principalmente pela respiração ou ingestão (TORDIN, 2018).

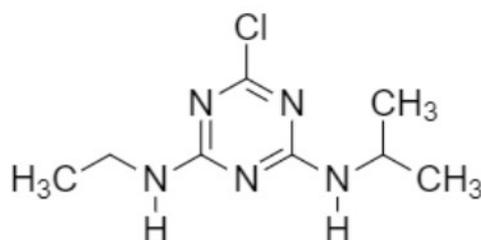
É importante destacar que a legislação brasileira, mais especificamente a Resolução Conama 357/05 determina valores máximos para poucos compostos orgânicos a serem encontrados em corpos de água. De acordo com a respectiva legislação, os corpos de água podem apresentar até 0,13 µg/L de Dicloro-Difenil-Tricloroetano DDT, 0,053 µg/L de Heptacloro, 0,037 µg/L de Endrin, 0,210 µg/L de Toxafeno, 13,0 µg/L de Pentaclorofenol, entre outros. No entanto, os poluentes orgânicos listados na respectiva resolução são concentrados em produtos de uso agrícola e não contempla inúmeras outras classes de poluentes. Assim, nenhuma ou pouca regulamentação existe para a presença de fármacos, além de corantes e outros poluentes orgânicos classificados como contaminantes emergentes

A resolução Conama 430/11 complementa a resolução 357, estabelecendo parâmetros, padrões e diretrizes para o descarte de efluentes em corpos de água receptores, vedando o despejo de poluentes orgânicos persistentes. (CONAMA, 2011).

Diversos problemas de saúde são decorrentes quando há exposição aos POP, como danos ao sistema nervoso, câncer, alteração na produção de hormônios, entre outros. Visto que os POPs são agressivos ao meio ambiente e ao ser humano, a Convenção de Estocolmo definiu alguns compostos que são classificados como poluentes orgânicos persistentes e por isso devem ser monitorados. Entre estes é possível citar Atrazina, Hexaclorobenzeno, Aldrin, Heptacloro, Mirex, Toxafeno, Bifenilas Policloradas, DDT (Dicloro-Difenil-Tricloroetano) e outros (CETESB, 2021).

A Atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é um herbicida pertencente a família dos triazínicos muito utilizado na agricultura em plantações de cana-de-açúcar, milho e soja. Por possuir grande solubilidade em água na ordem de 33 mg/L, este herbicida vem sendo frequentemente detectado em águas superficiais. Além disso, a Atrazina se caracteriza por sua mobilidade e alta lixiviação devida à sua estabilidade em baixas temperaturas. Sua estabilidade está relacionada a configuração eletrônica do anel heterocíclico presente em sua estrutura química, que pode ser observada na Figura 1 (CAMPOS *et al.*, 2017; OLIVEIRA, 2022).

Figura 1 – Representação da estrutura química da Atrazina



Fonte: Oliveira (2022, p. 17)

As características da Atrazina, citadas acima, fazem com que este herbicida possa contaminar o solo e fontes variadas de água. Por isso os limites máximos de detecção no Brasil são de 2,0 µg/L, enquanto em alguns países europeus seu uso é proibido devido aos danos que pode causar ao meio ambiente e à saúde humana, além do fato dos tratamentos

convencionais de água não serem eficientes na remoção da atrazina. Desta maneira se faz necessário encontrar meios de remover a Atrazina presente em corpos d'água, a exemplo da fotocatalise heterogênea, método este que mostra potencial em degradar o herbicida (CAMPOS *et al.*, 2017; OLIVEIRA, 2022).

Outro pesticida muito utilizado na agricultura, representando 38 % dos pesticidas usados em todo mundo é o Paraoxon, um inseticida sintético organofosforado. Organofosforados são ésteres de compostos orgânicos de fósforo, nos quais ocorre uma condensação em função da desidratação de álcool e ácido fosfórico. Em sua estrutura representada pela Figura 2, um ou mais hidrogênios do ácido fosfórico podem ser substituídos dando lugar a grupos funcionais. Devido ao seu grande uso na indústria agrícola mundial, representa risco ao meio ambiente podendo contaminar o solo e a água (KEIHAN *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2019).

Figura 2 – Representação da estrutura química do Paraoxon

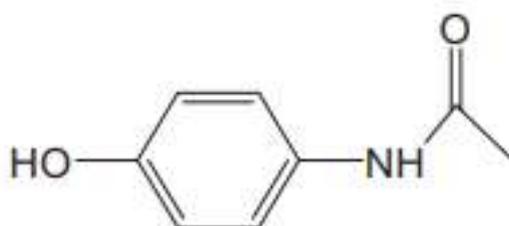


Fonte: Koning *et al* (2017, p. 2).

Resíduos de fármacos também são frequentemente descartados no meio ambiente principalmente pelo lançamento de esgoto doméstico, após a excreção metabólica de medicamentos utilizados pela população, principalmente as classes terapêuticas de anti-inflamatórios, analgésicos e hormônios. A preocupação quanto a presença de fármacos na natureza é uma realidade, uma vez que, apesar de serem encontrados em baixas concentrações ($\mu\text{g/L}$; ng/L), são compostos biologicamente ativos, ou seja, podem causar efeitos farmacodinâmicos em organismos aquáticos que têm receptores enzimáticos compatíveis com os contaminantes presentes nos corpos d'água, prejudicando todo ecossistema e equilíbrio aquático (MELO *et al.*, 2009).

Um dos analgésicos e antipiréticos mais utilizados no mundo é o paracetamol (acetaminofeno), cuja estrutura química está representada na Figura 3. Segundo um estudo realizado em 2000, a massa de paracetamol prescrita mundialmente ultrapassou 400 toneladas. Por ser muito utilizado e ser um potencial poluente farmacêutico, representa risco ao meio ambiente e a saúde, devido a toxicidade aquática, aumento de resistência de bactérias patogênicas e possível desregulação endócrina (YANG *et al.*, 2008).

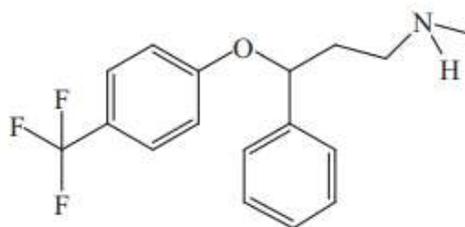
Figura 3 – Representação da estrutura química do Paracetamol



Fonte: (YANG *et al.*, 2008, p. 3).

Os inibidores seletivos de recaptção de serotonina SSRI são fármacos amplamente utilizados por todo o mundo no tratamento da depressão, a exemplo da Fluoxetina e Sertralina (FERNANDES, 2013). Senso estes, poluentes que podem ser encontrados no meio ambiente em concentrações da ordem de ng/L à mg/L. A Fluoxetina é tóxica para espécies marinhas recém-nascidas, com isso torna-se um poluente que prejudica significativamente ambientes aquáticos. Na figura 4 é possível ver a estrutura química da Fluoxetina (BRAZÓN *et al.*, 2016).

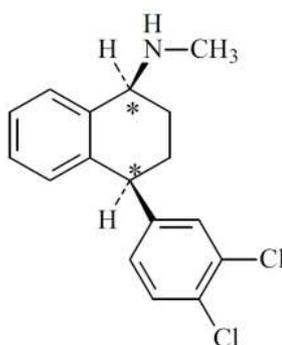
Figura 4 – Representação da estrutura química da Fluoxetina



Fonte: Brazón *et al* (2016, p. 2)

A Sertralina é um SSRI muito usado no tratamento da depressão, como mostram estudos que apontaram o antidepressivo como o 14º entre 200 medicamento mais usados nos Estados Unidos, o que foi comprovado pelo fato da presença do contaminante nas concentrações de 200 ng/L a 1 mg/L tanto em águas residuais quanto em efluentes que são lançados no Rio Niagara. A presença de Sertralina em corpos d'água podem causar danos a organismos aquáticos como a bioacumulação do composto no tecido dos peixes. Na figura 5 está representada sua estrutura química (FERNANDES, 2013).

Figura 5 – Representação da estrutura química da Sertralina



Fonte: Fernandes (2013, p. 11)

Em 47,8 % dos municípios do Brasil, não há coleta e tratamento de esgoto, fazendo com que o mesmo seja descartado de forma direta em águas superficiais. O descarte de efluentes da indústria farmacêutica e estações de tratamento de esgoto também contribuem para o aumento de fármacos presentes no meio ambiente visto que os tratamentos convencionais não removem ou removem apenas parcialmente esses contaminantes (MELO et al, 2009). A baixa eficiência na remoção desses poluentes orgânicos se dá, pois os esgotos domésticos são submetidos a tratamentos convencionais baseados na degradação biológica que não é capaz de remover totalmente os contaminantes visto que os mesmos apresentam ação biocida ou estruturas químicas complexas. Sabendo-se dos danos que poluentes orgânicos, fármacos e/ou herbicidas podem causar ao meio ambiente e para saúde humana, desenvolver técnicas e tratamentos capazes de remover tais contaminantes é de extrema importância, e entre os processos utilizados para tal finalidade destacam-se os processos oxidativos avançados POA (MOREIRA, *et al.*, 2019).

3.2 TRATAMENTO DE ÁGUA E REMOÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES

Para a água ser considerada potável, deve se enquadrar nos requisitos do Anexo XX da Portaria de Consolidação n.5/2017 que substitui a Portaria 2914/2011. Apesar desta Portaria estabelecer limites para substâncias químicas que representam risco para saúde humana, pouco se tem a respeito dos poluentes emergentes, que podem ser fármacos e agrotóxicos, a exemplo das moléculas citadas anteriormente. A pouca legislação vigente a respeito desses poluentes se dá devido à dificuldade de se detectar tais contaminantes, exigindo técnicas analíticas complexas. Tal dificuldade se dá ao fato de não haver padrões de referência para maioria dos poluentes orgânicos, visto que podem ser degradados e encontrados no meio ambiente na forma de seus subprodutos. Dessa maneira uma água considerada potável pode possuir concentrações mesmo que baixas de substâncias nocivas, que se consumidas a longo prazo podem representar grande risco para a saúde (SOARES; SOUZA, 2019).

As características da estrutura química desses poluentes, os proporcionam alta resistência e geralmente as concentrações desses contaminantes na água são baixas. Com esses fatores torna-se difícil degradar poluentes emergentes por meio dos tratamentos convencionais utilizados nas estações de tratamento de água ETA (DURIGAN *et al.*, 2012). A Atrazina é um exemplo de poluente emergente de difícil remoção através dos tratamentos convencionais usados em ETA, ainda que utilizando-se o ciclo completo que consiste na clarificação seguida da oxidação a partir de compostos clorados, já que por meio desses tratamentos a remoção do contaminante não ultrapassa os 20 % (OLIVEIRA, 2022).

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E FOTODEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS

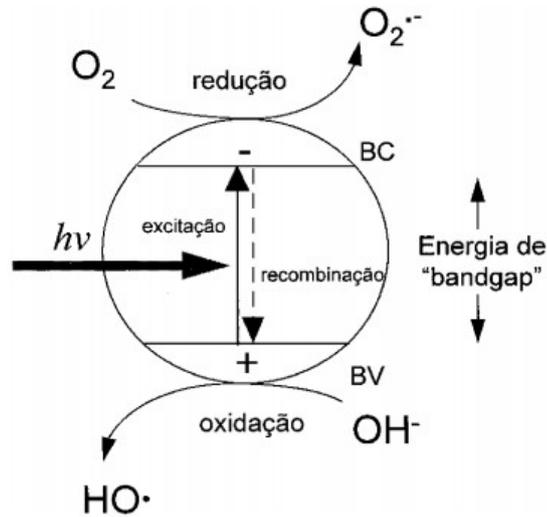
Em função da dificuldade de degradar poluentes orgânicos por meio dos tratamentos convencionais utilizados em ETA, para minimizar a presença dos contaminantes emergentes nos diferentes ecossistemas ambientais, os processos oxidativos avançados POA têm sido amplamente utilizados (BORGES *et al.*, 2016). Um levantamento do número de artigos científicos com as palavras-chave “*Advanced Oxidation Process*” mostrou que entre 2006 e 2015 foram publicados 5411 artigos científicos relacionados ao tema, evidenciando o crescimento de pesquisas desenvolvidas sobre os processos oxidativos avançados (ARAÚJO *et al.*, 2016). Entre os processos oxidativos avançados, tem se destacado o uso da fotocatalise

heterogênea, sendo um dos métodos mais aplicados nas últimas décadas em função dos ótimos resultados apresentados na remoção de fármacos e contaminantes orgânicos em geral (BORGES *et al.*, 2016).

Os primeiros estudos relacionados a fotocatalise heterogênea se deram na década de 70 quando pesquisadores buscavam desenvolver células eletroquímicas com o intuito de gerar energia química a partir de energia solar. A partir de então, Fujishima e Honda, (1972), mostraram que a oxidação da água em suspensão de dióxido de titânio TiO_2 sob irradiação em uma célula eletroquímica, gerava oxigênio e hidrogênio, o que serviria de base para estudos futuros relacionados a diferentes aplicações da fotocatalise heterogênea. A aplicação da fotocatalise para degradação de contaminantes começou a ser investigada com os estudos realizados por Pruden e Ollis, (1983), indicando que sob irradiação, uma suspensão de clorofórmio e tricloroetileno em TiO_2 era totalmente desmineralizada em íons orgânicos (JARDIM; NOGUEIRA, 1997).

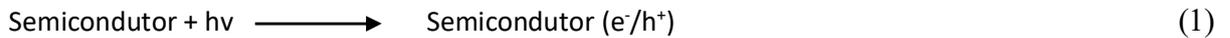
Na fotocatalise heterogênea há absorção direta de energia por um semicondutor quando o mesmo é irradiado com energia luminosa. Um semicondutor apresenta banda de condução e banda de valência, sendo que a região entre elas é chamada de *band gap*, além disso, é caracterizado por possuir níveis de energia não contínuos, não havendo dessa maneira condução de elétrons. Quando há irradiação de fótons no material semicondutor com energia maior que a sua energia de *band gap*, um elétron é excitado da banda de valência para banda de condução promovendo uma lacuna h^+ , fazendo com que por meio de moléculas de águas adsorvidas pelo material, este mecanismo promova a formação de espécies oxidantes como os $\cdot\text{OH}$ capazes de oxidar os contaminantes presentes no meio reacional. Uma representação da ativação da partícula de um material semicondutor pode ser observada na Figura 6. (BORGES *et al.*, 2016; JARDIM; NOGUEIRA, 1997; SANTOS *et al.*, 2017).

Figura 6 - Representação esquemática da partícula de um semicondutor



Fonte: Jardim; Nogueira (2017, p. 2)

As equações envolvidas no processo de ativação de um semicondutor, que podem ser aplicadas ao Ag_2WO_4 e a produção de radicais $\cdot\text{OH}$ responsáveis pela degradação de poluentes orgânicos são descritas nas equações 1, 2 e 3 (LAIER, 2020).



Onde:

$h\nu$ = energia do fóton

h^+/e^- = lacuna/elétron

Estudos têm mostrado que a degradação fotocatalítica não ocorre exclusivamente pela geração de radicais hidroxila, mas também pode ocorrer a partir de espécies derivadas de oxigênio como $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{HO}_2\cdot$, como observado nas equações 4 e 5 (JARDIM; NOGUEIRA, 1997).





O processo de fotocatalise heterogênea se dividi em cinco etapas principais, com início na migração de moléculas reativas que estão dispersas na solução para o interior do fotocatalisador sólido (1), seguida da adsorção das moléculas para a superfície do material (2) e das reações sobre as fases adsorvidas (3). Após as três primeiras etapas, há a dessorção dos produtos do processo (4) com afastamento dos produtos finais da superfície ativa (ANDRADE NETO, 2022).

A eficiência do processo de fotocatalise heterogênea está relacionada com o processo de retirada do elétron da superfície do fotocatalisador e a recombinação do par de elétron/lacuna que é quando o elétron retorna para a banda de valência, diminuindo a eficiência da geração de espécies oxidantes, o que conseqüentemente reduz a degradação de contaminantes presentes no meio reacional. Por isso é importante investigar o uso de novos fotocatalisadores usados na degradação de poluentes orgânicos. O TiO_2 é um dos semicondutores mais utilizados pois possui alta fotoatividade em função de sua área superficial em torno de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, porém a recombinação de elétrons tem limitado o seu uso, fazendo aumentar a procura por novos semicondutores (JARDIM; NOGUEIRA, 1997).

Em outro exemplo de aplicação de Ag_2WO_4 para fins de fotocatalise de poluentes orgânicos, foi realizada a síntese de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ para aplicação na degradação fotocatalítica de Rodamina B, obtendo taxas de degradação de 80 por cento em 120 minutos de reação (LAIER, 2020).

A eficiência fotocatalítica de materiais $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizados em temperatura ambiente, foi avaliada, variando a proporção dos precursores Na_2WO_4 e AgNO_3 , respectivamente em 1:0,25, 1:0,5, 1:2 e 1:4. As amostras foram utilizadas na fotocatalise de Rodamina B sob luz visível e os resultados indicaram que o fotocatalisador com proporção 1:4 apresentou o melhor desempenho pois removeu totalmente o corante orgânico em 60 minutos (LAIER, 2020).

3.4 TUNGSTATO DE PRATA

Neste trabalho, o Ag_2WO_4 foi utilizado como semicondutor em função das suas características estruturais e por apresentar alta eficiência fotocatalítica quando irradiado por diferentes tipos de luz (UV ou Vis). Assim, a síntese de nano cristais de prata vem sendo cada vez mais estudada por diferentes métodos, que podem influenciar significativamente as suas propriedades físico-químicas (LONGO *et al.*, 2014; ROCA *et al.*, 2021).

Em um estudo recente, cristais de prata foram nucleados e cristalizados na forma de filamentos de α - Ag_2WO_4 quando a síntese foi processada na presença de um feixe acelerado de elétrons sob vácuo elevado. A formação de α - Ag_2WO_4 foi induzida pela irradiação de feixe externo de elétrons que promoveu a redução do Ag^+ a Ag^0 na forma de filamentos metálicos superficiais. Neste método sintético, o crescimento de partículas de prata ocorre após 5 minutos de irradiação e geralmente o Ag_2WO_4 é obtido na forma de um pó fino e coloração bege clara. A otimização do método de síntese por micro-ondas é de extrema importância para garantir o crescimento e nucleação homogênea de partículas. Como destaque, o α - Ag_2WO_4 é um ótimo fotocatalisador em comparação com a gama e beta. Além de otimizar a fotocatalise, materiais a base de prata tem aplicação na espectrometria aprimorada para o seu uso como agente bacteriano (LONGO *et al.*, 2014).

O Ag_2WO_4 tem sido bastante estudado recentemente em função da sua capacidade de se cristalizar em diferentes arranjos estruturais com propriedades de fotocatalise diferentes para cada fase, sendo a fase alfa mais indicada para esta aplicação. Como exemplo, a literatura mostra que alterações na estrutura eletrônica dos filamentos de Ag_2WO_4 favorece a fase alfa, mais indicada para fotocatalise, diminuem valores de *band gap* de 3,55 eV para 2,72 eV e pode promover melhoria na atividade fotocatalítica. Para formação da fase alfa do material, é necessário utilizar temperatura de síntese próxima a 150°C (LONGO *et al.*, 2014; ROCA *et al.*, 2021).

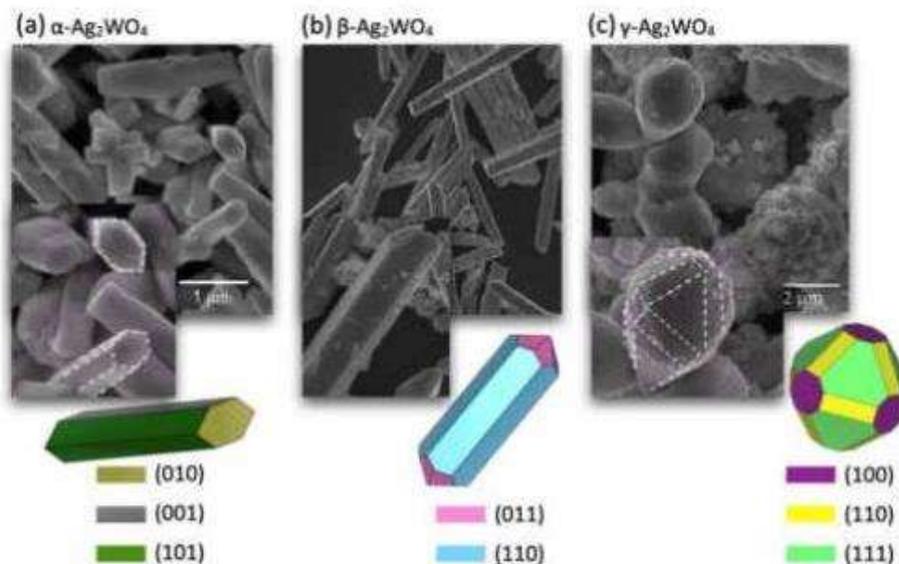
3.5 POLIMORFISMO DO Ag_2WO_4

Alguns materiais sólidos podem possuir diversos arranjos estruturais, o que é chamado de polimorfismo. Para o Ag_2WO_4 , três estruturas diferentes são geralmente observadas, sendo estas, as fases: alfa (α), beta (β) e gama (γ). As fases β e γ apresentam menor atividade

fotocatalítica em comparação com a fase α . A fase α por sua vez, além de maior fotoatividade, apresenta maior estabilidade termodinâmica e diversas propriedades ópticas e elétricas que são de interesse tecnológico. Tais diferenças das propriedades das fases do Ag_2WO_4 podem ser atribuídas às diferentes morfologias e seus arranjos estruturais. Assim, muitos estudos aplicam este material como fotocatalisadores, materiais antibacterianos, materiais fotoluminescentes e sensores de gás. Um exemplo de aplicação do polimorfo α - Ag_2WO_4 é o uso do mesmo para degradação da amilorida sob luz ultravioleta, que alcançou degradação de 92% em 40 minutos de irradiação. Nesse mesmo estudo, uso de γ - Ag_2WO_4 foi menos eficiente, com apenas 70% de degradação de amilorida no mesmo tempo de irradiação (ROCA *et al.*, 2021).

Estudos preliminares de caracterização do Ag_2WO_4 explicam as estruturas cristalinas presentes em cada fase do material. Por exemplo, a fase alfa possui forma ortorrômbica, sendo um prisma de face reta com ponta ortorrômbica. A fase beta se caracteriza por ter forma hexagonal e bastões. Já a fase gama tem forma cúbica ou esférica. O material também pode apresentar recobrimento em suas faces. Tal característica indica a presença de partículas de prata. Isso pode ser observado na Figura 7 (LONGO 2014; ROCA, 2021).

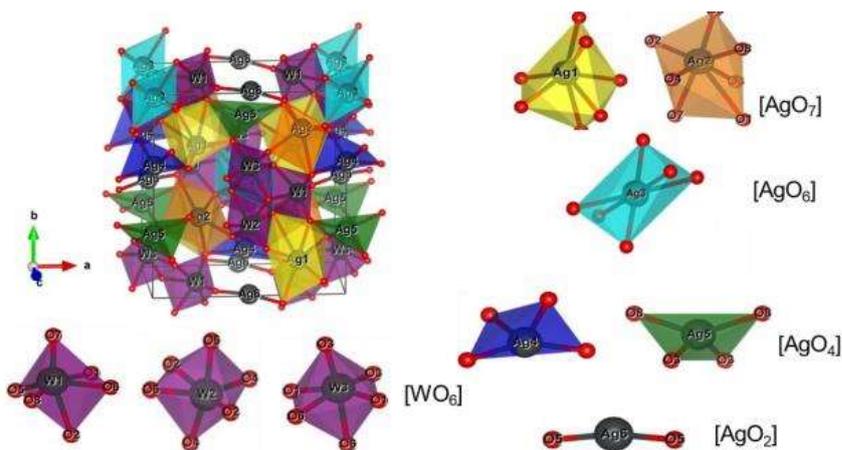
Figura 7 - Representação do polimorfismo do Ag_2WO_4



Fonte: Roca (2021, p. 9)

A estrutura do α - Ag_2WO_4 é composta por *clusters* octaédricos de $[\text{WO}_3]$ e AgO_y , onde y pode ser igual a 2,4,6 ou 7. Na Figura 8 está representada a estrutura tridimensional ortorrômbica do α - Ag_2WO_4 , assim como os *clusters* que a compõe (JACOMACI, 2019).

Figura 8 - Representação da estrutura tridimensional ortorrômbica do α - Ag_2WO_4



Fonte: Jacomaci (2019, p1. 8)

O melhor desempenho da fase **alfa** do Ag_2WO_4 em relação as demais fases é explicado pela baixa emissão luminescente na região azul-verde, característica do mecanismo de transferência de elétrons entre os *cluster* $[\text{WO}_6]/[\text{AgO}_y]$ (JACOMACI, 2019).

Outro exemplo de aplicação de α - Ag_2WO_4 na remoção de contaminantes orgânicos é o estudo desenvolvido por Senthil *et al.*, (2017), que investigou o uso de compósitos de AgBr/α - Ag_2WO_4 para eliminação de poluentes orgânicos em águas residuais. Foram realizados ensaios fotocatalíticos para remoção de Rodamina B sob irradiação de luz Visível. Para síntese do material por método hidrotermal, foram adicionados entre 0,1 e 2 mmol de cetiltrimetilamônio brometo à solução contendo α - Ag_2WO_4 . Os resultados mostraram que o material de AgBr/α - Ag_2WO_4 contendo 1 mmol de cetiltrimetilamônio brometo apresentou maior fotoestabilidade e foi mais eficiente na degradação do poluente orgânico do que os materiais puros de AgBr e α - Ag_2WO_4 , visto que foi possível degradar 100 % de Rodamina B após 60 minutos de fotodegradação.

Para aplicação na fotocatalise tanto β - Ag_2WO_4 quanto α - Ag_2WO_4 podem ser empregados como fotocatalisadores, porém α - Ag_2WO_4 pode ser mais eficiente na degradação de poluentes orgânicos visto que possui maior estabilidade do que β - Ag_2WO_4 . Além disso, o

polimorfo β - Ag_2WO_4 possui mais defeitos estruturais do que materiais α - Ag_2WO_4 (CHEN; XU, 2014).

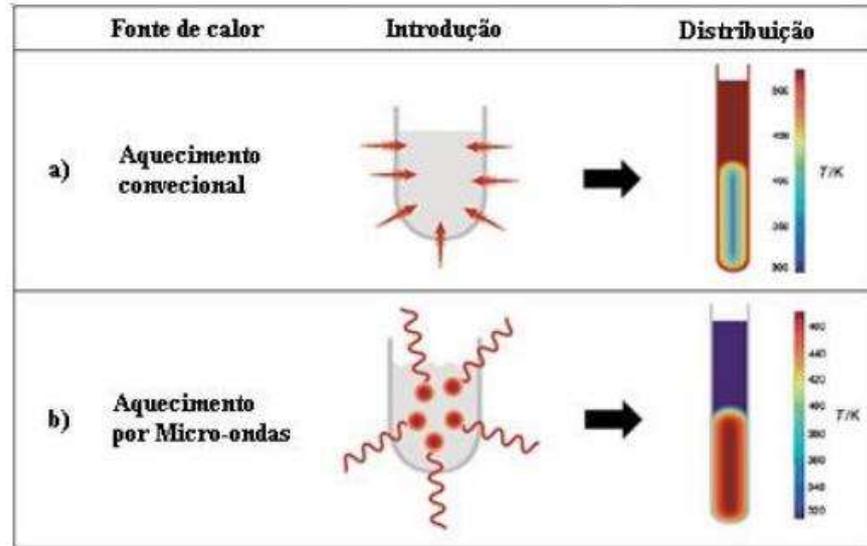
3. 6 MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

Sínteses de materiais cristalinos que utilizam o método hidrotermal são baseadas em reações químicas que são conduzidas dentro de um forno ou autoclave em condições de temperatura e pressão controladas geralmente diferentes das condições ambiente. Nesses procedimentos de síntese há um diferencial de solubilidade entre um reagente solúvel e um insolúvel, responsável pelo mecanismo de dissolução / precipitação. As vantagens do método hidrotermal incluem um baixo consumo de energia, alto controle sobre a forma e tamanho das partículas sintetizadas, além da formação de pós mais homogêneos e puros. Tal pureza é possível pois durante a cristalização conduzida pelo método hidrotermal, o crescimento dos cristais rejeita possíveis contaminantes e impurezas presentes no meio reacional. Com isso o grau de pureza dos materiais sintetizados tende a ser superior aos dos reagentes utilizados (GARCIA, 2012).

Nos métodos hidrotermais convencionais o aquecimento ocorre por condução ou convecção. O uso de energia micro-ondas, que são ondas eletromagnéticas de frequência na faixa de 0,3 a 300 GHz, proporciona ao método hidrotermal um aquecimento mais rápido e homogêneo em um tempo menor pois não há dependência da transferência de energia por condução. O aquecimento se dá a partir das interações das moléculas e o campo eletromagnético, dependendo da resposta das moléculas absorverem e transformarem energia eletromagnética em calor. Podem ocorrer dois processos no aquecimento por micro-ondas, sendo a polarização dipolar e a condução iônica. Na condução iônica, as ondas eletromagnéticas causam uma oscilação nas partículas carregadas dissolvidas fazendo com que as mesmas se colidam dissipando energia em forma de calor. A polarização dipolar se dá quando uma amostra é irradiada às energias micro-ondas, induzindo a um alinhamento dos dipolos ou íons ao campo elétrico. As energias eletromagnéticas produzem um campo oscilante e com isso os dipolos tentam se realinhar ao campo elétrico (WERMUTH, 2019).

Na Figura 10 está representada a diferença do aquecimento convencional do aquecimento por micro-ondas, o que mostra um aquecimento mais homogêneo.

Figura 9 - Representação do aquecimento convencional e por micro-ondas



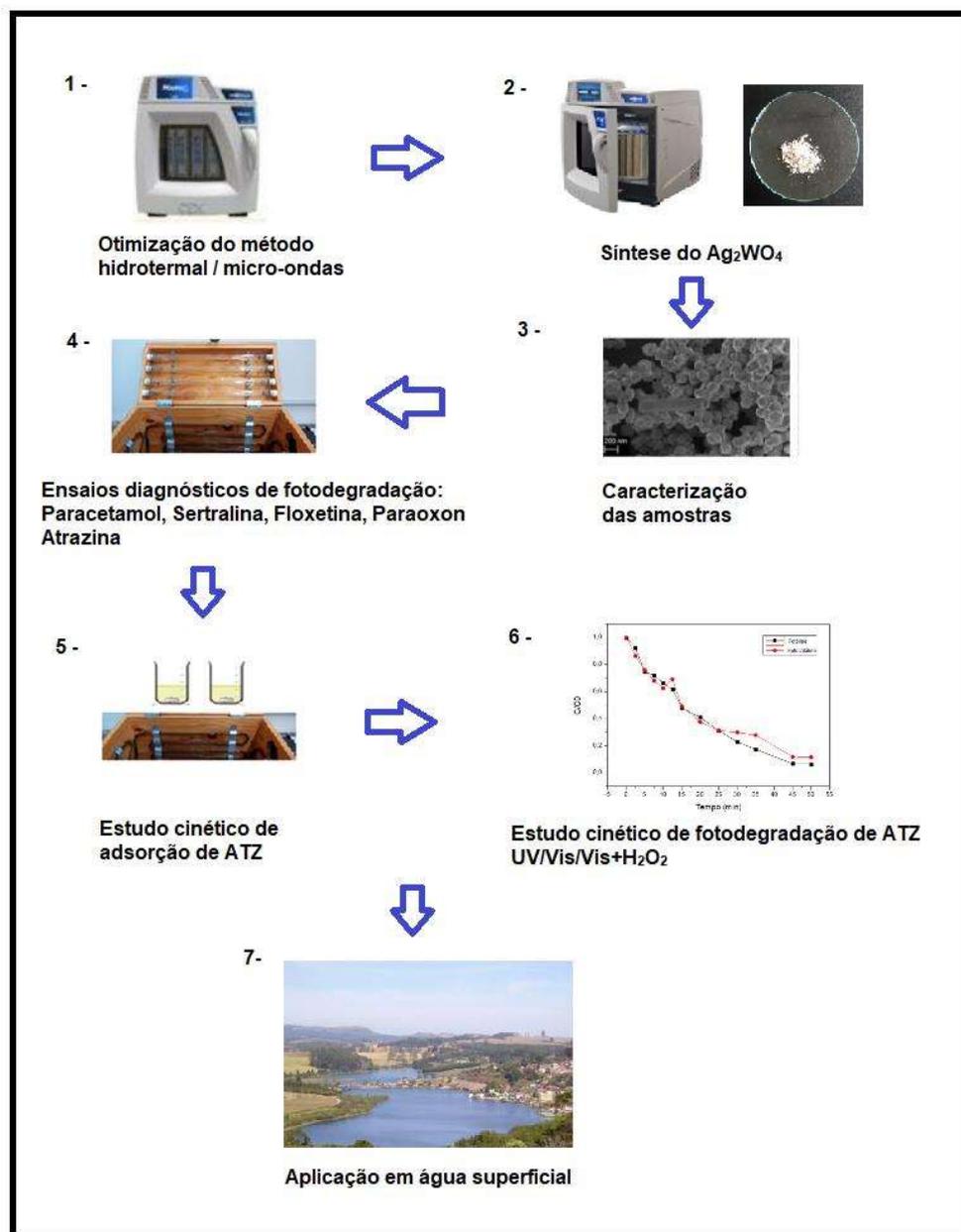
Fonte: Titton (2019, p. 10)

Portanto, a síntese realizada pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas se inicia com o aquecimento rápido e homogêneo, no qual a energia micro-ondas é diretamente transferida e absorvida pelo material e pelo meio aquoso, gerando vibrações moleculares, que ao se alinharem com o campo eletromagnético levam a formação de partículas homogêneas (WERMUTH, 2019).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Considerando os objetivos específicos deste trabalho visando a síntese de fotocatalisador para aplicação na remoção de poluentes orgânicos, seguem os materiais e métodos utilizados. Na figura 10 estão representadas as principais etapas desenvolvidas neste trabalho.

Figura 10 - Representação esquemática das etapas do trabalho



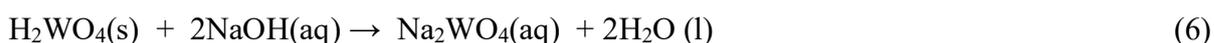
Fonte: Elaborada pelo autor

4.1 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

O método hidrotermal assistido por micro-ondas foi aplicado neste trabalho visando a síntese de partículas de Ag_2WO_4 com morfologias e propriedades variadas utilizando diferentes temperaturas usando o reator micro-ondas Mars 6 (CEM Corporation). Assim, a otimização das condições de tempo da rampa de aquecimento e das potências adequadas para obtenção de temperaturas específicas e constantes foi preliminarmente realizada. Nesta otimização preliminar, foram conduzidos ensaios com o mesmo volume de água Milli-q (18,3 M Ω .cm) que seria utilizado na síntese. As temperaturas utilizadas foram de 100, 110, 120, 130 e 140 °C, visando obter o fotocatalisador com predominância da fase alfa em temperaturas menores do que a sugerida pela literatura (150 °C). Os valores de temperaturas desejados foram estabelecidos no *software* do equipamento de micro-ondas para as duas etapas diferentes: uma primeira etapa, denominada de rampa de aquecimento, com potência maior para que se atingisse a temperatura desejada no menor tempo possível e; uma etapa seguinte, denominada de permanência, com uma potência suficiente para manter a temperatura constante durante a síntese. Após o término de cada ensaio, os dados de potência e temperatura coletados foram utilizados na confecção de curvas para avaliar o andamento do processo.

4.2 SÍNTESE DO TUNGSTATO DE PRATA

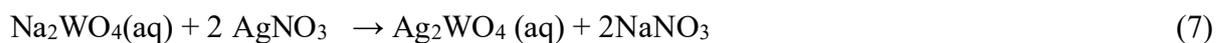
Na síntese do Ag_2WO_4 , quantidades estequiométricas de 2 mmol de NaOH (Dinâmica, 98%) e 1 mmol de H_2WO_4 (Sigma-Aldrich, 99 %) foram utilizadas na preparação de 100 mL de solução aquosa do precursor Na_2WO_4 , de acordo com a seguinte reação química representada pela Equação 6:



Nesta etapa, a solução foi preparada em um béquer, a solubilização foi realizada à temperatura ambiente e sob agitação magnética, sendo o pH em torno de 9 aferido com auxílio de um pHmetro calibrado (Metrohm 827 pH lab).

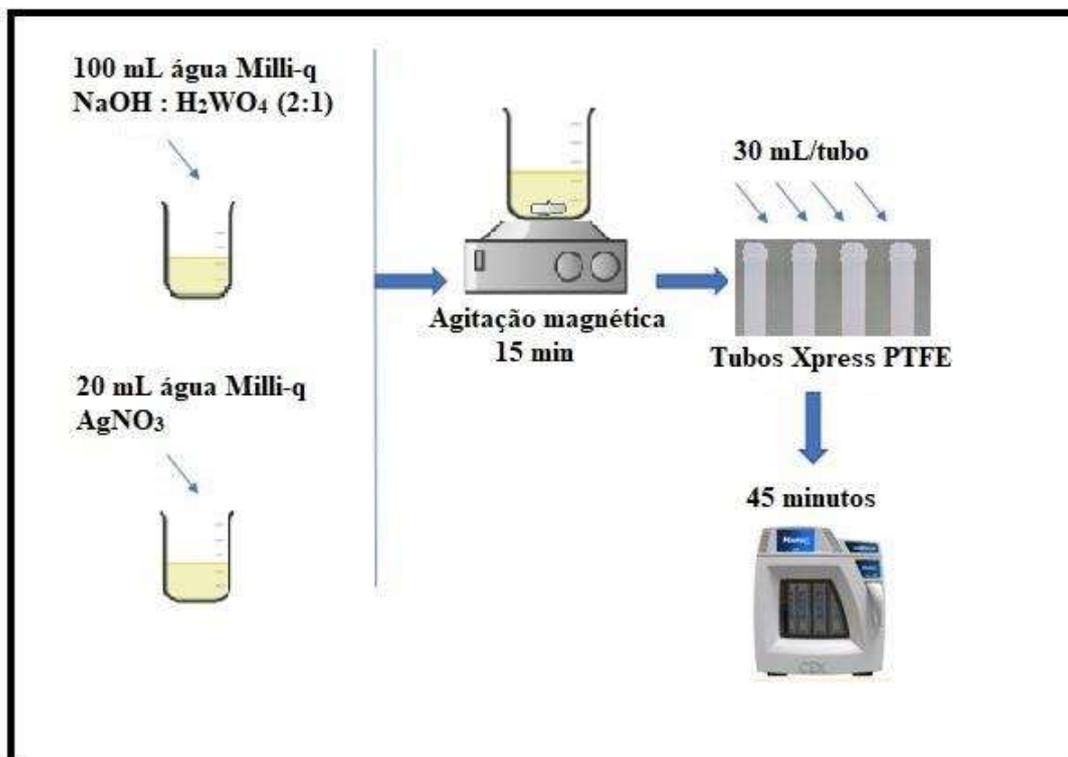
Paralelamente, em outro béquer 20 mL de uma solução aquosa foi preparada contendo 2mmol de AgNO_3 (PLAT-LAB, 99,99 %).

Em seguida, adicionou-se lentamente a solução de AgNO_3 ao béquer contendo o precursor Na_2WO_4 , procedendo com a reação química observada na Equação 7, mantendo-se a agitação magnética por 15 minutos. Então, a suspensão obtida foi dividida em 4 porções de 30 mL e transferidas para recipientes de PTFE (tubos Xpress). Os tubos foram inseridos no equipamento micro-ondas e a síntese foi conduzida sob as diferentes condições de tempo e potência otimizadas para cada temperatura desejada.



Para melhor compreensão dos procedimentos de síntese, o seguinte esquema mostrado na Figura 11 foi desenvolvido:

Figura 11 - Representação esquemática do processo de síntese do Ag_2WO_4 pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas



Fonte: Elaborada pelo autor

Em seguida, a amostra foi centrifugada em uma centrífuga Daiki DT-20000 sob rotação de 8000 rpm por 5 minutos, para separação do sólido e lavados com água Milli-q por 3 vezes para retirada de possíveis resíduos de síntese. O material sólido foi então levado a estufa para secagem a 65°C até obtenção de massa constante. Finalmente, os pós foram caracterizados por área superficial e tamanho de poro, DRX, DRS e MEV/FEG.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Difratometria de raios-X

A difratometria de raios-X permite maior compreensão da estrutura cristalina e fases presentes nos materiais. Neste trabalho, a técnica de DRX foi utilizada para analisar o polimorfismo das amostras de Ag_2WO_4 . Os difratogramas foram obtidos com auxílio de um difratômetro D/Max 2500PC (Rigaku, Japan), UFSCar, São Carlos – SP. por meio de radiação de cobre $K\alpha$ com comprimento de onda igual a 1,5406 Å. O ângulo 2θ variou entre 5 e 80 graus com passo de 0,02°/min. Com os dados obtidos nas análises foi possível determinar os picos e intensidades das fases presentes nos materiais, realizando a indexação dos picos a partir das fichas cristalográficas JCPDS 33-1195; 33-1196 e 33-1197.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG)

A morfologia dos materiais sintetizados foi determinada por microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de elétrons (MEV/FEG). As imagens do microscópio eletrônico de alta resolução foram obtidas pelo equipamento Jem-2100 LaB6 (Jeol, Tokyo, Japan), utilizando-se 5 kV (Supra 35-VP, Carl Zeiss). Para realizar as análises, os materiais foram fixados em porta amostra de silício, que em seguida foi fixada em uma fita de carbono e procedeu-se com a microscopia. Foram obtidas imagens de magnificação 50.000 x a 500.000 x.

4.3.3 Área superficial e tamanho de poro

Para analisar as áreas superficiais e tamanho de poros das amostras previamente sintetizadas, pesou-se aproximadamente 0,5 g das amostras que foram submetidos a secagem a 100°C sob vácuo no equipamento Vap Prep 061 (*Sample Degas Dystem*). Em seguida as amostras foram levadas ao equipamento Micromeritics® Germini VII *Surface Area and Porosity*, no qual foi utilizado o método BET (OLIVEIRA, 2022), que analisa a adsorção e dessorção de N₂ (g) pelo material analisado. Para determinar as isotermas de adsorção e histereses foram utilizados 10 pontos de adsorção e 10 pontos de dessorção, relacionando as quantidades adsorvidas em função da pressão relativa. Para obter os valores de áreas superficiais e tamanho médio de poros foram utilizados os pontos que se encontravam em pressões relativas abaixo de 0,3 p/p₀, pois são pontos que satisfazem a equação de BET.

4.3.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD)

A partir das análises de espectroscopia na região UV/VIS por medidas de reflectância difusa foi possível determinar as energias de *band-gap* (eV) para cada amostra, que corresponde à energia situada entre a banda de valência e a banda de condução do material. A varredura foi realizada em comprimentos de onda entre 200 nm e 1000 nm com auxílio do espectrofotômetro (ISR-2600 Plus, Shimadzu), EMBRAPA, São Paulo – SP. Após obter as porcentagens de reflectância dentro da faixa de comprimento de onda analisada, os dados foram utilizados na equação de Wood e Tauc (1972), método que relaciona a energia dos fótons e a absorbância, como representado pela Equação 8.

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

onde:

α = absorbância

h = constante de Plank

v = frequência

E_{gap} = energia de *band-gap*

n = constante das transições eletrônicas sendo; $\frac{1}{2}$ para transição direta e 2 para transição permitida indireta, a qual foi utilizada nos cálculos deste trabalho. Em seguida foi traçada uma linha tangente à curva e extrapolou-se a linha até o eixo x determinando-se o valor da energia de *band-gap* para cada amostra. (WOOD; TAUC, 1972).

Em um semiconductor de transição eletrônica direta, o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução tem o mesmo valor de momento. Neste processo, há excitação direta pela absorção ou emissão de fótons sem interação com fônon. No entanto, no semiconductor de transição indireta, o valor máximo da energia da banda de valência e o mínimo da banda de condução se encontram em valores diferentes de momento. Como há interação entre três entidades, sendo elétron, fóton e fônon, a transição indireta ocorre mais lentamente do que a direta que envolve apenas interação de elétron e fóton (SALHOTRA, 2021; BROOK, 2023).

4.4 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

Para realizar os ensaios fotocatalíticos preliminares, soluções aquosas dos poluentes orgânicos Atrazina, Paracetamol, Fluoxetina, Sertralina e Paraoxon foram preparadas na concentração de 10 mg/L. Em seguida, 10 mL de cada solução aquosa foi transferida para béquer de 50 mL e adicionou-se a massa de 5 mg da amostra do fotocatalisador ao béquer. Antes de iniciar o processo de fotodegradação, foi feita a adsorção do analito pelo material sob agitação magnética pelo tempo estimado de 90 minutos no escuro, para que se atingisse o equilíbrio adsorção/dessorção. Em seguida, a suspensão contendo o material e o poluente foi irradiada por 30 minutos em um reator equipado com lâmpadas UV de vapor de mercúrio de baixa pressão (Philips TUV 15W/G15T8 – *Long Life* – UV-C), sendo o reator resfriado por um sistema formado por uma serpentina de cobre acoplada a um banho ultratermostático de circulação e controle de temperatura (SL 152/18 SOLAB 2000 W/220 V). Após o tempo de exposição, o fotocatalisador foi separado da fase aquosa por filtração em filtro de seringa 0,22 μm . As soluções filtrada foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para quantificação das espécies remanescentes. Optou-se em utilizar a técnica de cromatografia líquida visto que trabalhos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa possibilitaram a otimização das condições de análise, viabilizando as análises. As análises por HPLC foram realizadas em um cromatógrafo Infinity 1200 (Agilent) utilizando métodos pré-

estabelecidos em estudos anteriores no grupo de pesquisa. As fases móveis utilizadas foram constituídas de Acetonitrila (J.T. Baker, 99,9%) e solução aquosa de Ácido Fórmico 0,001% (Sigma-Aldrich, 98%). Os comprimentos de onda analisados foram de 205 nm para Paracetamol, Sertralina, Fluoxetina e Paraoxon. Para Atrazina o comprimento de onda utilizado no método foi de 222 nm.

4.5 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO DE ATRAZINA

Para compreender a cinética de adsorção de ATZ pelo adsorvente e encontrar o tempo de equilíbrio, 5 mg do adsorvente (TP 136) foram adicionadas a 10 mL de solução aquosa de ATZ na concentração de 10 mg/L. A solução foi mantida sob agitação magnética entre 5 e 50 minutos. Filtrou-se uma alíquota em diferentes intervalos de tempos, com auxílio de uma seringa e filtro de 0,22 µm. Posteriormente, as amostras foram analisadas por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), para verificação da remoção de ATZ pelo processo de adsorção.

Os dados coletados foram utilizados para construção da curva cinética de adsorção e em seguida foi realizado o ajuste da curva para os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

A cinética de adsorção auxilia na compreensão da velocidade da adsorção, interações entre o adsorbato e adsorvente, indicando a viabilidade do uso do adsorvente. Com a cinética de adsorção é possível compreender a taxa de remoção do adsorbato da fase fluída em função do tempo. Tal remoção envolve transferência de massa do (s) componente (s) presentes na solução aquosa para o interior do adsorvente (OLIVEIRA, 2021).

No modelo cinético de pseudoprimeira ordem, a adsorção ocorre por meio do gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução, que está representado na Equação 9.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (9)$$

Onde:

q_e = capacidade adsortiva (mg/g)

q_t = capacidade adsortiva (mg/g) no tempo (min)

k_1 = constante de velocidade (min^{-1})

A partir da Equação 10 é possível calcular a capacidade adsortiva (q_e).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{W} \quad (10)$$

Onde:

C_o = concentração inicial de adsorbato (mg/L)

C_e = concentração inicial de adsorbato no equilíbrio (mg/L)

V = volume da solução (L)

W = massa do adsorvente (g)

Ao considerar os limites $q_t = 0$ a $q_t = q_t$; $t = 0$ a $t = t$, é possível chegar a Equação 11, integrando a Equação 9.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (11)$$

No modelo cinético de pseudosegunda ordem representado pela Equação 12, a adsorção ocorre de maneira diretamente proporcional entre o número de sítios ativos na superfície do adsorvente e a taxa de adsorção.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

É possível rearranjar os termos por meio da integração da Equação VII. Com isso as Equações 13 e 14 são obtidas.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (13)$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{1}{qe} t \quad (14)$$

Onde:

k_2 = constante cinética de pseudossegunda ordem (g.min/mg)

q_2 = capacidade adsortiva no equilíbrio (mg/g)

qt = capacidade adsortiva (mg/g) no tempo t

Com a construção do gráfico t/q versus t , é possível encontrar os valores de k_2 e qe através do coeficiente linear $1/k_2 qe^2$ e do coeficiente angular $1/qe$.

4.6 ESTUDO CINÉTICO DE FOTODEGRADAÇÃO (LUZ UV)

Para realizar o estudo da cinética de fotodegradação da ATZ, 5 mg do fotocatalisador foram adicionadas em um béquer de 50 mL contendo 10 mL de solução de ATZ 10 mg/L. A solução preparada foi mantida sob agitação magnética por 30 minutos. A fim de estabelecer o equilíbrio do efeito da adsorção, o material permaneceu em contato com a solução sob agitação magnética por 30 minutos. Em seguida irradiou-se luz UV nos tempos de 2,5 a 50 minutos, com o objetivo de verificar o efeito da variação do tempo na remoção do poluente orgânico. Foi retirada uma alíquota a cada 2,5 minutos até 22,5 minutos e a partir de 25 minutos foi retirada uma alíquota a cada 5 minutos. Este intervalo de tempo foi definido a partir de ensaios fotocatalíticos preliminares que indicaram que após 50 minutos de exposição à luz UV não houve mudança na remoção do poluente orgânico.

4.7 ESTUDO CINÉTICO DE FOTODEGRADAÇÃO (LUZ VISÍVEL E VISÍVEL + H₂O₂)

Após realizar os ensaios de fotodegradação de ATZ utilizando luz UV, foi feito outro estudo de fotodegradação sob as mesmas condições de volume de solução, concentração e massa de fotocatalisador, porém utilizando luz visível e com diferentes intervalos de tempo. Em seguida foi adicionado H₂O₂ ao meio aquoso a fim de verificar se a adição de espécies oxidantes aumentaria as taxas de remoção de ATZ pela fotodegradação.

4.8 ESTUDOS DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO COM AMOSTRA DE ÁGUA SUPERFICIAL

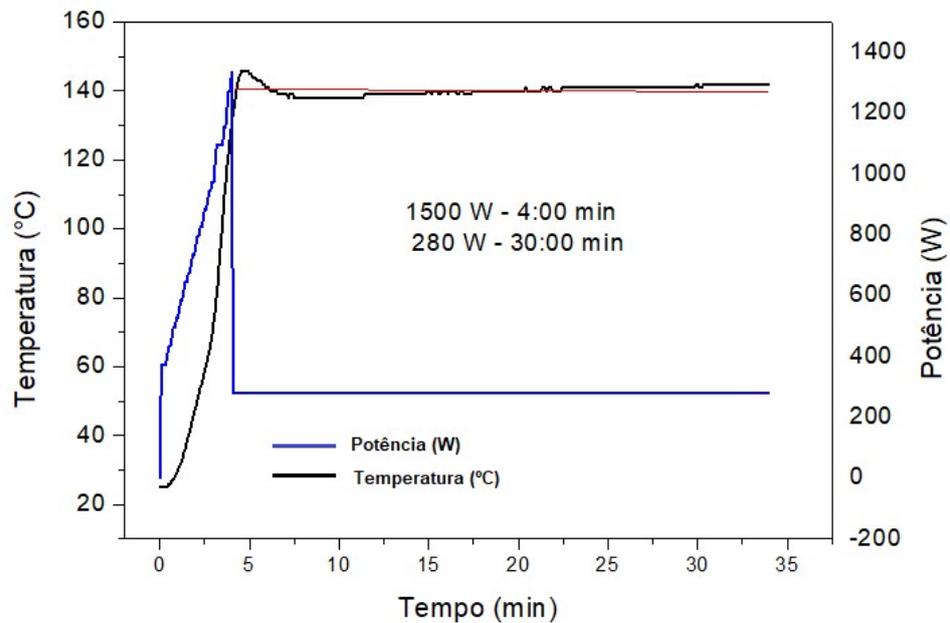
A fim de compreender a resposta de aplicar o material sintetizado em uma amostra de água superficial aos ensaios de adsorção e fotodegradação de ATZ, foram coletados em um frasco de Polietileno tereftalato PET, 2 litros de água nas margens da Represa Bortolan em Poços de Caldas -MG. A região na qual foi feita a coleta está localizada próxima a atividades de agricultura, sendo assim passível de contaminação por poluentes orgânicos, principalmente agrotóxicos. No momento da coleta, foram analisados parâmetros físico-químicos com auxílio do kit portátil de medição da qualidade da água (*Multi-parameter water quality Checker, HORIBA*). A água coletada foi imediatamente levada ao laboratório que fica há poucos minutos do local de coleta. A água coletada passou pelo processo de decantação para separação das partículas sólidas de maior granulometria. A água coletada foi utilizada como solvente na preparação de uma solução de ATZ a 10 mg/L e em seguida procedeu-se com os ensaios de adsorção, fotólise e fotocatalise, mantendo as mesmas condições utilizados nos ensaios realizados com solução de ATZ preparada com água ultrapura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

A otimização das condições de potência, tempo de rampa e permanência foi realizada com o intuito de preparar, posteriormente, amostras nas temperaturas de 100, 110, 120, 130 e 140°C. A Figura 12 exemplifica os resultados obtidos para a otimização da temperatura de síntese a 140°C.

Figura 12 - Curva de potência e temperatura para otimização do método de síntese de Ag_2WO_4 a 140 graus



Fonte: Elaborada pelo autor

Para obter a temperatura desejada, foi utilizada a potência de rampa de 1500W por 4 minutos e em seguida uma potência de permanência de 280W por 30 minutos, suficiente para manter a temperatura constante durante o processo. A linha azul representa a potência ao longo do tempo, aumentando no início (rampa) e permanecendo constante por todo o tempo restante do processo. A linha preta representa a curva de temperatura. Foi traçada uma linha guia na cor vermelha para representar a temperatura média (140,5°C), mostrando que não existe uma variação considerada significativa ($\pm 5^\circ\text{C}$) durante a etapa de permanência.

Todas as condições utilizadas e os respectivos resultados obtidos para a temperaturas planejadas estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados de otimização do método hidrotermal para diferentes temperaturas

Temperatura planejada (°C)	Potência de Rampa (W)	Potência de Permanência (W)	Temperatura Média (°C)
100	900	140	95
110	1200	170	109
120	850	190	119
130	1000	230	130
140	1500	280	140,5

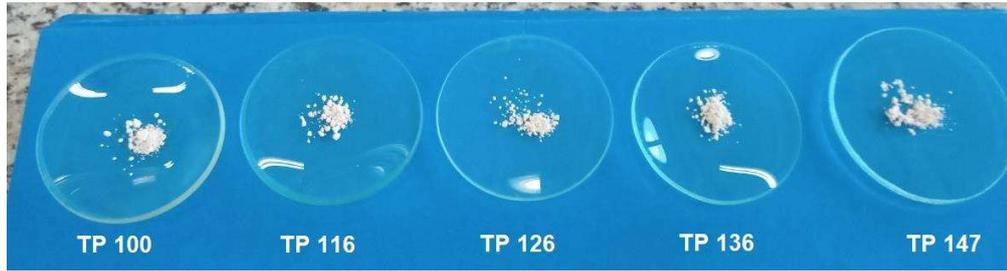
Fonte: Elaborada pelo autor

Os resultados mostram que foi possível estabelecer as condições adequadas para controlar a temperatura durante a síntese das amostras no forno micro-ondas, exceto para a temperatura planejada de 100°C, onde a melhor condição alcançada na otimização foi de 95°C. Esta observação deve-se a dificuldade encontrada em controlar a temperatura no forno micro-ondas em temperaturas menores do que 110°C para o solvente utilizado (água Milli-q com resistividade de 18,3 MΩ.cm).

5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO TUNGSTATO DE PRATA

Por meio da reação entre AgNO_3 e Na_2WO_4 é possível obter o Ag_2WO_4 na forma de um pó fino claro e bege em temperaturas iguais ou maiores que 140°C (LONGO et al, 2014). Um crescimento mais homogêneo das partículas pode ser obtido com uso do método hidrotermal assistido por micro-ondas (GARCIA, 2012). Na figura 13, é possível observar tais características visuais nas cinco amostras obtidas em temperaturas diferentes (100, 116, 126, 136 e 147 °C) pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas no forno Mars 6, indicando que apesar das diferentes temperaturas utilizadas nas sínteses, não houve alterações possíveis de visualização em nível macroscópico. As amostras foram nomeadas de acordo com a temperatura média registrada em cada síntese, incluindo o prefixo TP (Tungstato de Prata), como pode ser observado na Tabela 2.

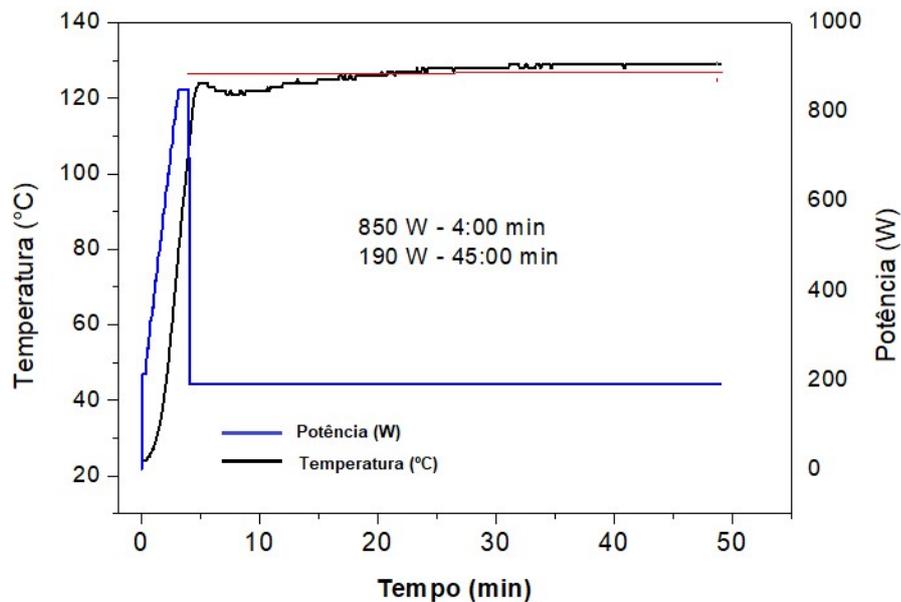
Figura 13. Imagens das amostras de Ag_2WO_4 obtidas em diferentes temperaturas



Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 14 demonstra as curvas obtidas para temperatura e potência na síntese do material a 126°C . A linha azul representa a potência em Watts, a linha preta a temperatura em $^\circ\text{C}$ e a temperatura média é representada pela linha guia que foi traçada na cor vermelha.

Figura 14 - Curva de potência e temperatura para síntese da amostra TP 126



Fonte: Elaborada pelo autor

Nota-se que a temperatura extrapolou um pouco a temperatura desejada, aumentando durante ao longo do procedimento e estabilizando no final, porém permanecendo dentro de uma faixa favorável a síntese do material, o que também ocorreu para as demais temperaturas.

As temperaturas médias de síntese ficaram de 6 a 7°C mais altas do que as observadas nos gráficos de otimização. Tal fenômeno pode ser explicado pela mudança no meio reacional, visto que à medida que a síntese ocorre, os produtos sedimentam. Além disso,

destaca-se que o teste de otimização no micro-ondas foi realizado apenas com água Milli-q, não contendo os mesmos reagentes usados na síntese, visando a economia de reagente e sustentabilidade, evitando descartes de resíduos sem necessidade.

Na tabela 2 estão apresentados os dados de potência e tempo utilizadas em cada síntese, assim como as temperaturas médias e desvio padrão.

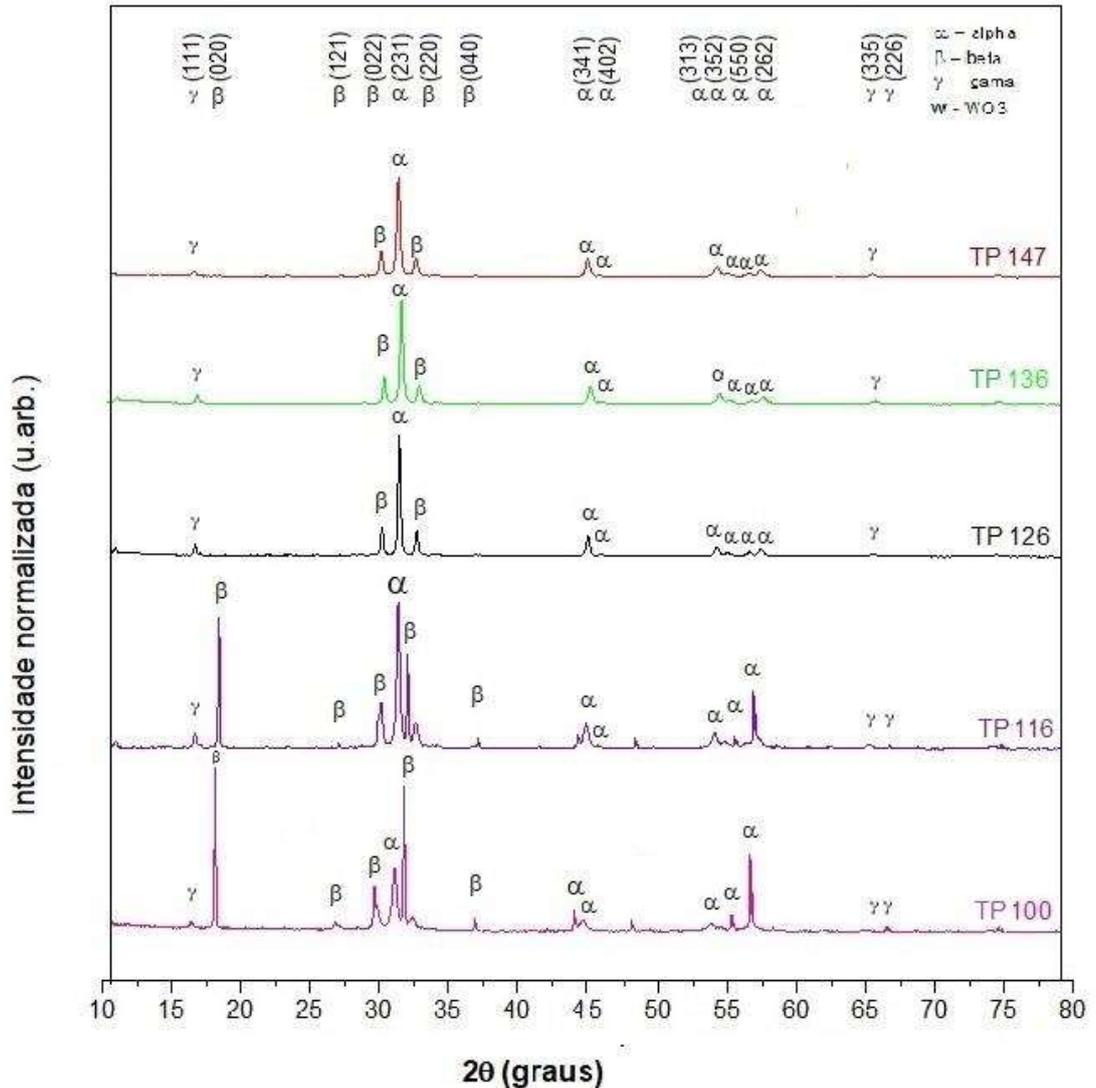
Tabela 2 – Dados de síntese do método hidrotermal para diferentes temperaturas

Amostra	Potência de Rampa (W)	Potência de Permanência (W)	Temperatura Média (°C)
TP 100	900	140	100,3 ± 3,2
TP 116	1200	170	116,7 ± 3,3
TP 126	850	190	126,6 ± 2,9
TP 136	1000	230	136,4 ± 2,8
TP 147	1500	280	147,1 ± 1,9

Fonte: Elaborada pelo autor

As amostras foram inicialmente caracterizadas por DRX. A partir do estudo dos difratogramas presentes na Figura 15 e da indexação dos picos das fases presentes no material, utilizando como referência as fichas cristalográficas JCPDS 33,1195 (fase beta), 33-1196 (fase alfa) e 33-1197 (fase gama), foi possível determinar as fases presentes em cada material assim como suas intensidades, complementando o estudo do polimorfismo do Ag_2WO_4 .

Figura 15 – Difratomogramas obtidos por DRX para amostras de Ag_2WO_4 com indexação segundo as fichas cristalográficas JCPDS 33-1195; 33-1196 e 33-1197



Fonte: Elaborada pelo autor

Após analisar os difratogramas notou-se que todos materiais apresentaram as fases alfa, beta e gama porém em proporções e intensidades de picos diferentes, o que pode ser explicado pela diferença na morfologia dos materiais, causada pela variação da temperatura de síntese.

As amostras TP 100 e TP 116 apresentaram maior predominância da fase beta, conforme pode ser observado pelas intensidades dos picos situados em 2θ igual a 18,43 graus

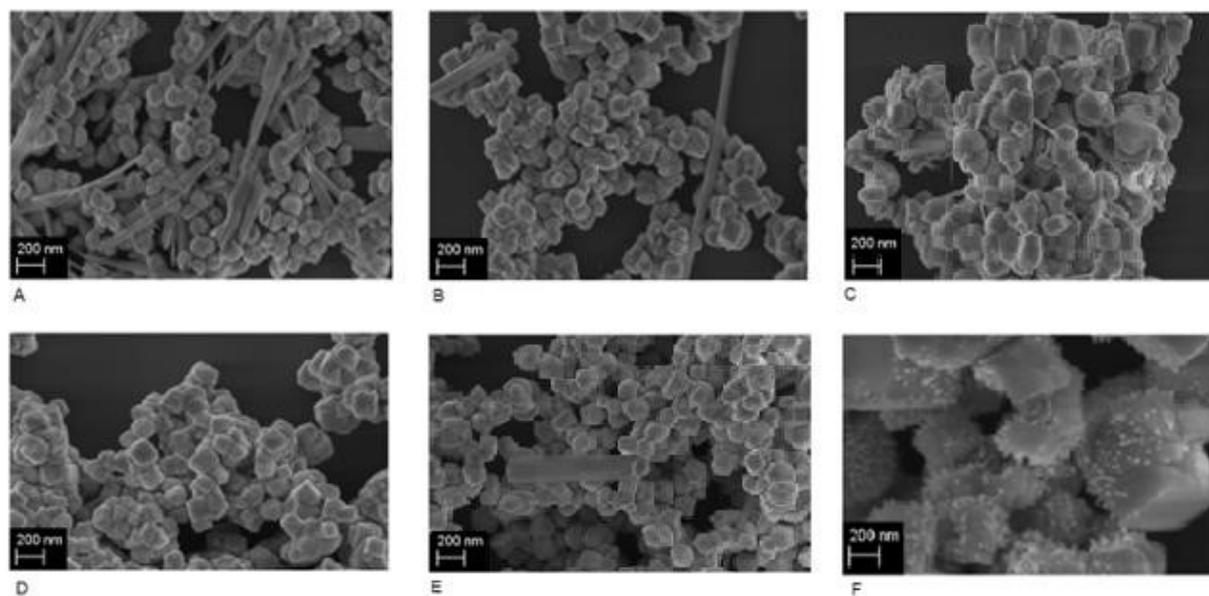
(020), a 30,08 graus (022) e a 32,24 graus (220). Tais materiais também possuem a fase alfa localizada confirmada pela presença dos picos em 2θ igual a 31,24 graus (231) e a 57,36 graus (550).

Em temperaturas de síntese acima de 126°C, a exemplo das amostras TP 126, TP 136 E TP 147, há predominância da fase alfa confirmada pela presença de picos mais intensos situados em 2θ igual a 31,24 graus (231) e uma menor intensidade para fase beta 30,08 graus (022) e 32,24 graus (220). Nota-se também que nestas temperaturas de síntese, a fase beta, que possui picos em 2θ igual a 18,43 (020) deixa de estar presente nas amostras.

A fase gama situada a 16,40 graus (111) está presente em todas amostras, porém com intensidade baixa.

Outra análise realizada nos materiais obtidos, foi a microscopia eletrônica de varredura MEV/FEG, conforme mostrado nas imagens da Figura 16.

Figura 16 – Imagens obtidas por microscopia para as amostras de Ag_2WO_4



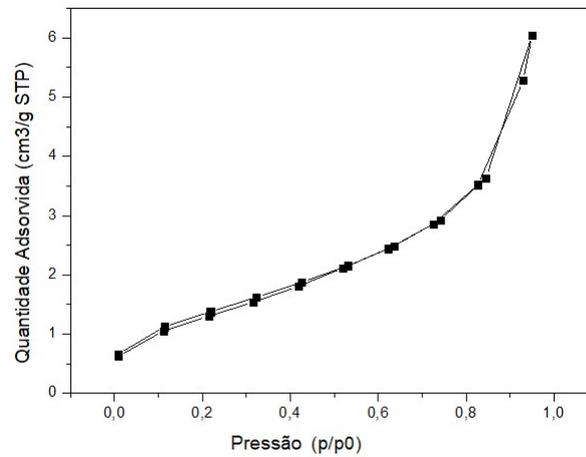
Fonte: Elaborada pelo autor

Ao analisar as imagens da Figura 15, na qual, (A) representa a amostra TP 100, (B) TP 116, (C) TP 126, (D) TP 136, (E) TP 147 e (F) recobrimento de prata na amostra TP 116, observa-se que as amostras representadas pelas figuras A e B possuem partículas em forma de bastões, indicando a presença da fase beta, o que já não é observado com clareza nas demais amostras. Nota-se que as amostras representadas pelas imagens C, D e E têm predominância de morfologia ortorrômbica, comprovando a presença da fase alfa. assim como algumas

formas cúbicas em menor predominância, que representam a fase gama, como observado na Figura 7. Representação do polimorfismo do Ag_2WO_4 . Além disso, nota-se que as amostras TP 126 e TP 136 possuem morfologia mais homogênea do que as demais e que todos materiais apresentaram o recobrimento de prata.

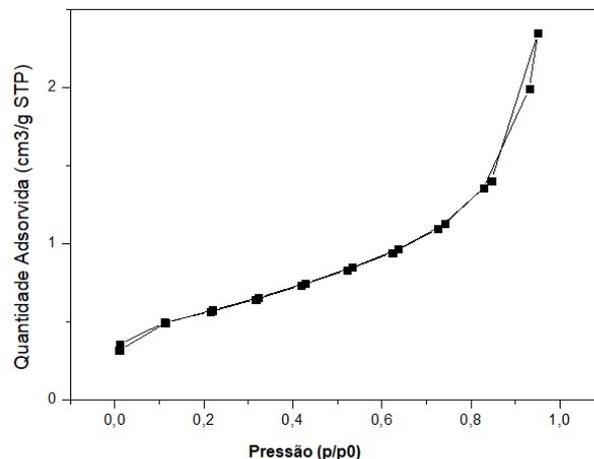
A partir de análises de área superficial e tamanho de poros (BET) foi possível determinar as histereses para cada amostra, sendo possível notar um mesmo perfil de histerese para todas amostras. As Figuras 17, 18, 19, 20 e 21 mostram as curvas de histereses obtidas para as amostras TP 100, TP 116, TP 126, TP 136 e TP 147, respectivamente.

Figura 17 – Curva de histerese para amostra TP 100



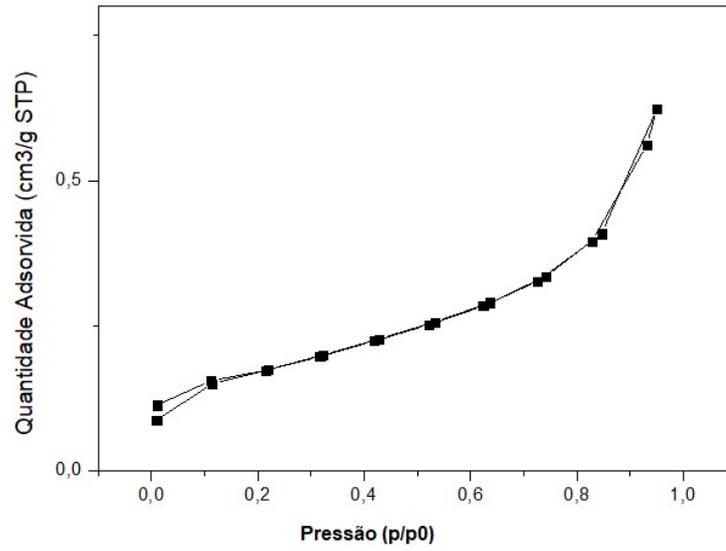
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 18 – Curva de histerese para amostra TP 116



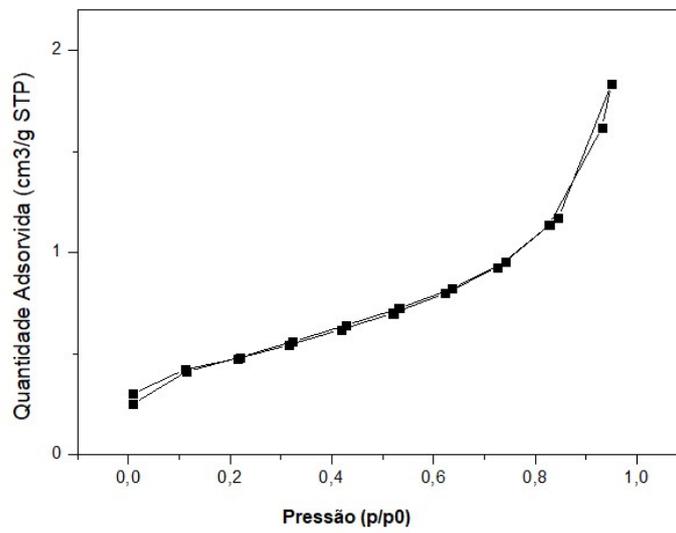
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 19 – Curva de histerese para amostra TP 126



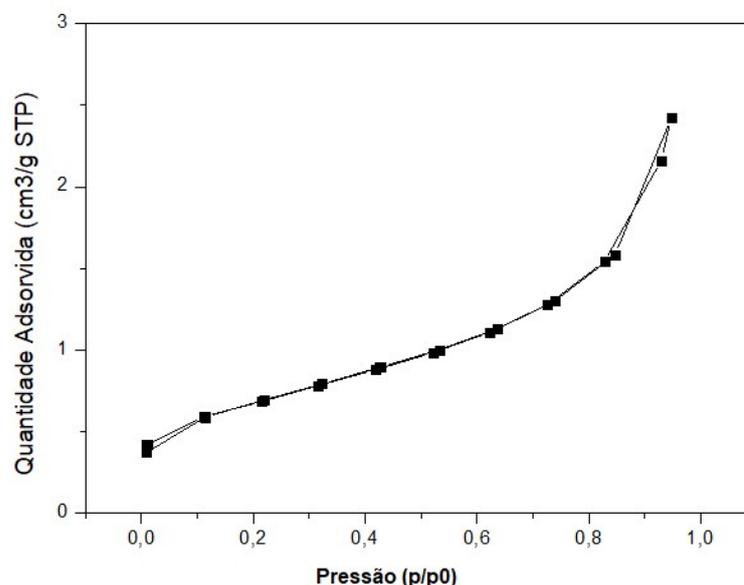
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 20 – Curva de histerese para amostra TP 136



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 21 – Curva de histerese para amostra TP 136



Fonte: Elaborado pelo autor

Após comparar os tipos de isotermas e histereses classificados pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) com os dados obtidos experimentalmente, determinou-se que os materiais analisados apresentaram histereses tipo H3 indicando que os poros possuem formato de fenda e em altas pressões relativas não apresentam adsorções limitantes. Além disso o material possui isoterma Tipo II que caracteriza um material macro poroso ou não poroso com adsorção ocorrendo em multicamada e monocamada.

Na tabela 3 estão representados os resultados de área superficial e tamanho de poro obtidos a partir das análises de BET.

Tabela 3 – Valores de área superficial e tamanho de poro

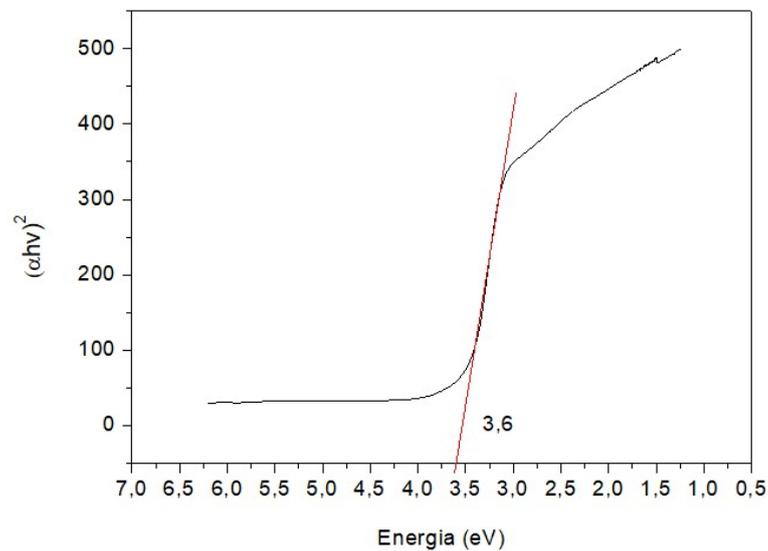
Amostra	Área Superficial (m ² /g)	Tamanho de poro (Å)
TP 100	4,9	8,3
TP 116	1,9	10,1
TP 126	0,6	9,2
TP 136	1,7	9,4
TP 147	2,4	9,8

Fonte: Elaborada pelo autor

Ao analisar os resultados apresentados pela Tabela 3, nota-se que as amostras não apresentaram grandes áreas superficiais e observou-se também que todas as amostras apresentaram tamanho de poro entre 8 e 10 Å,

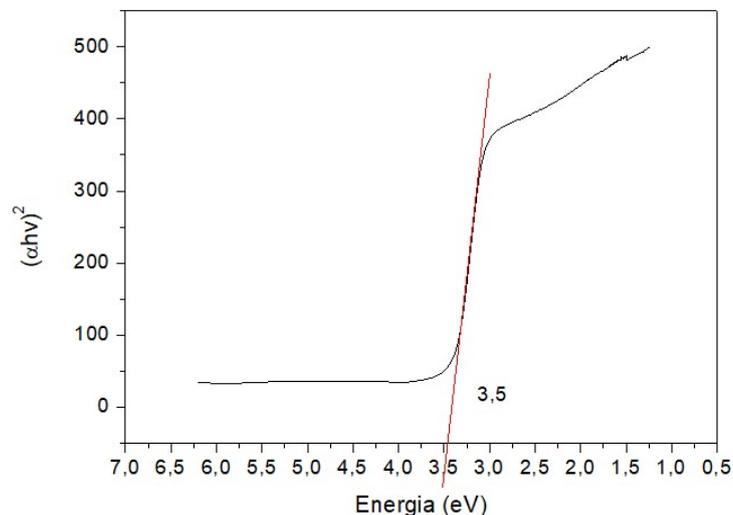
Outra caracterização realizada nas amostras foi a espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis (ERD), a qual possibilitou analisar as amostras em função do valor da energia de *band gap*. Nas Figuras 22, 23, 24, 25 e 26 é possível ver as curvas obtidas para as amostras TP 100, TP 116, TP 126, TP 136 e TP 147 respectivamente. Os valores de *band gap* das amostras estão representados na Tabela 4.

Figura 22 – Determinação da energia de *band gap* por meio de Tauc Plot para amostra TP 100



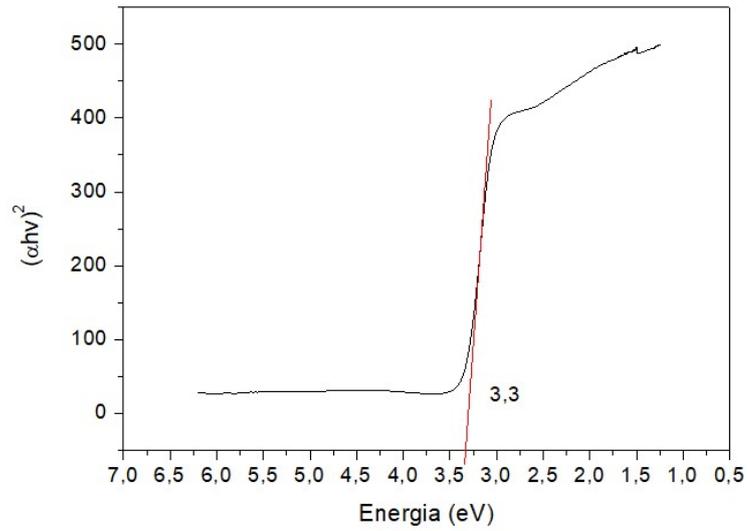
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 23 – Determinação da energia de *band gap* por meio de Tauc Plot para amostra TP 116



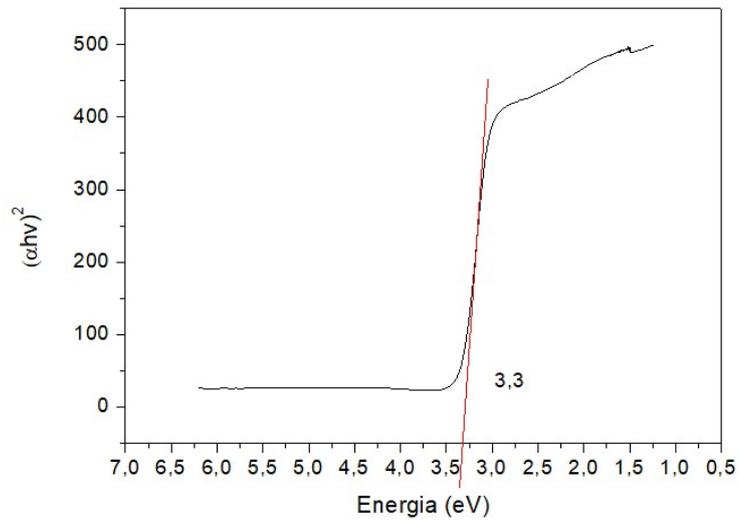
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 24 – Determinação da energia de *band gap* por meio de Tauc Plot para amostra TP 126



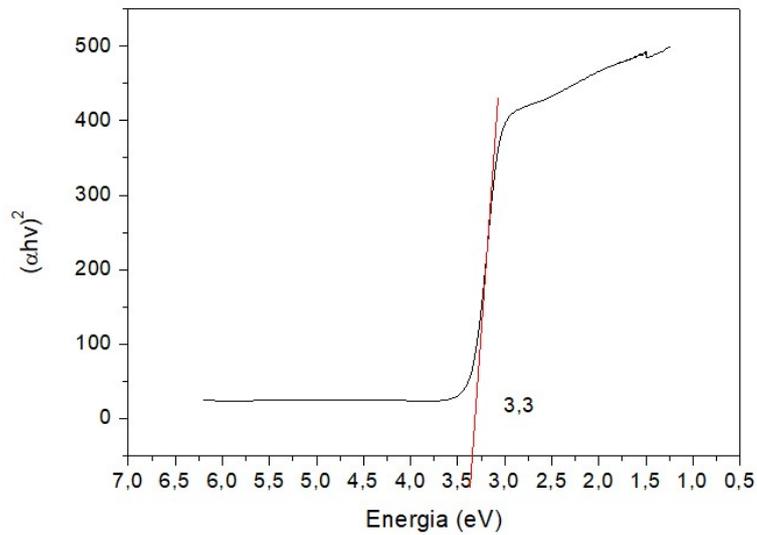
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 25 – Determinação da energia de *band gap* por meio de Tauc Plot para amostra TP 136



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 26 – Determinação da energia *de band gap* por meio de Tauc Plot para amostra TP 147



Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 4 – Valores de *band gap* para as amostras sintetizadas

Amostra	Band gap (eV)
TP 100	3,6
TP 116	3,5
TP 126	3,3
TP 136	3,3
TP 147	3,3

Fonte: Elaborada pelo autor

Nota-se que os valores de *band gap* diminuem com o aumento da temperatura de síntese. As amostras TP 100 e TP 116 apresentam valores de *band gap* maiores do que as demais amostras, o que pode ser atribuído às suas morfologias. Em função dos valores de *band gap* encontrados para os materiais, concluiu-se que é mais viável realizar os ensaios preliminares de fotodegradação na região da luz UV do que na região do Visível, pois de acordo com o espectro eletromagnético, a energia para região do Visível entre 700 e 400 nm é de 2 a 3 eV. Já na região UV com comprimento de onda igual ou inferior a 400 nm, a energia é maior do que 3 eV (UFRGS, s.d).

5.3 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

Após realizar as caracterizações descritas acima, o fotocatalisador TP 136 foi utilizado nos ensaios de fotodegradação dos poluentes orgânicos Paracetamol, Atrazina, Sertralina, Fluoxetina e Paraoxon. Tal amostra foi utilizada por possuir maior predominância da fase alfa, e valor de *band gap* entre os menores obtidos, características também presentes nas amostras TP 126 e TP 146. Dessa maneira as 3 amostras poderiam ter sido utilizadas nos estudos e a escolha da TP 136 foi feita de forma arbitrária. Depois de finalizar os ensaios de degradação fotocatalítica, notou-se que parte do poluente foi adsorvida pelo Ag_2WO_4 enquanto determinada porcentagem foi degradada pela irradiação de luz UV, como pode ser observado na tabela 5.

Tabela 5 – Remoção de poluentes orgânicos pelo processo de fotodegradação

Analito	Degradação Total (%)	Adsorção (%)	Fotocatálise (%)	Fotólise (%)	Eficiência (%)
Atrazina	67,05	4,33	62,72	52,51	10,21
Fluoxetina	97,70	27,96	69,74	94,78	-25,04
Paraoxon	6,98	0,91	6,07	ND	NC
Paracetamol	22,27	6,13	16,14	14,13	2,01
Sertralina	99,99	78,88	21,11	25,44	-4,33

ND = Não detectado; NC = Não calculado

Fonte: Elaborado pelo autor

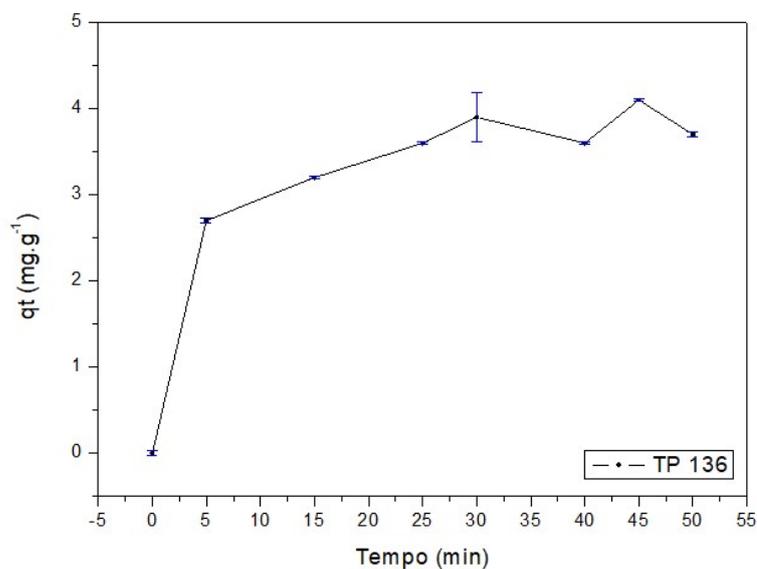
A partir da análise dos resultados mostrados na tabela 5, conclui-se que houve valor baixo de adsorção para molécula de Paraoxon e um valor muito alto para Sertralina, condições que não favorecem o processo de fotodegradação. Isso pode ser atribuído com a diferente interação de cada molécula com o adsorvente, A Fluoxetina teve adsorção intermediária, porém a remoção desta molécula por fotólise foi de 94,78 %, o que não justificaria o uso do fotocatalisador sob as condições utilizadas neste trabalho. Atrazina e Paracetamol tiveram taxas de adsorção semelhantes, portanto o que diferenciou o uso dessas moléculas nos ensaios preliminares de fotodegradação foi o resultado da eficiência da degradação fotocatalítica. Com a subtração da adsorção em relação a degradação total obteve-se o valor da fotocatalise.

Para encontrar o valor da eficiência da degradação foi feita a subtração da fotólise em relação a fotocatalise. Os resultados obtidos mostraram que para Atrazina houve aumento de 10,21 % na remoção do poluente orgânico, enquanto que para o Paracetamol o aumento da eficiência de remoção usando o fotocatalisador foi de 2,01%. Sendo a Atrazina, o único analito a ter melhora significativa na remoção em relação a fotólise, já que para o Paracetamol houve apenas 2,01 % de aumento na eficiência da degradação se comparado a fotólise. Visto que, para Atrazina o aumento na eficiência de degradação utilizando o fotocatalisador foi maior em relação a outras moléculas e que estudos prévios do grupo de pesquisa possibilitaram otimização das condições de análise para Atrazina, esta foi a molécula usada nos estudos cinéticos de adsorção e fotodegradação, visando otimizar o processo de remoção a partir da variação de parâmetros como a fonte de luz irradiada e adição de espécies oxidantes ao meio aquoso, além de realizar o monitoramento de possíveis subprodutos que podem ser gerados no processo de fotodegradação da Atrazina.

5.4 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO DE ATRAZINA

Após realizar os ensaios fotocatalíticos preliminares e proceder-se com o estudo de adsorção de Atrazina pelo adsorvente TP 136, foi possível construir a curva observada na Figura 27, que relaciona a capacidade adsortiva (q_t) do fotocatalisador TP 136 em função do tempo de adsorção de ATZ.

Figura 27 - Adsorção de ATZ pela amostra TP 136 em diferentes tempos

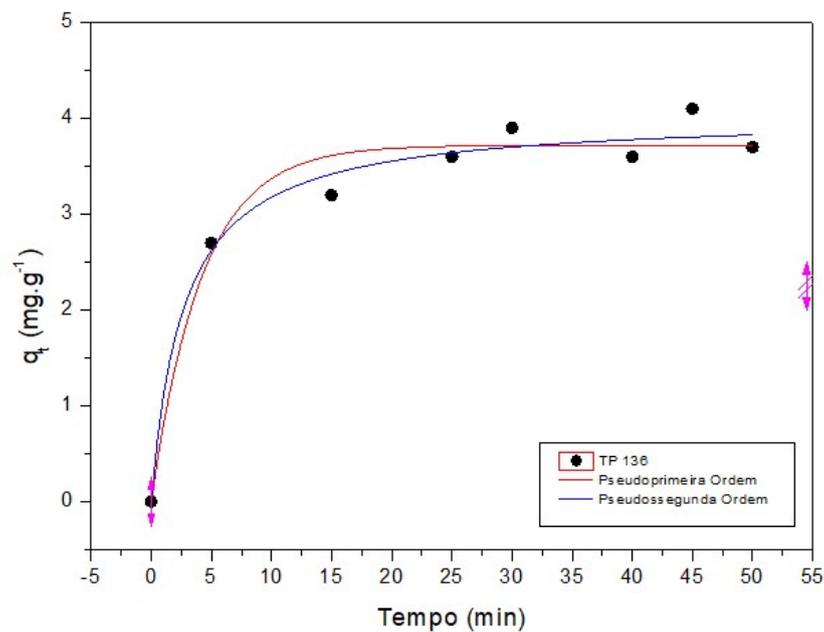


Fonte: Elaborada pelo autor

Ao analisar a curva da Figura 27, é possível notar que há aumento na remoção do adsorbato dentro dos 5 minutos iniciais de procedimento. Com 10 minutos não há mudança significativa na remoção, porém a partir de 15 minutos há aumento na capacidade adsortiva, evidenciando uma oscilação até este ponto. Oscilação que deixa de ser observada a partir do ponto 30 min, já que o próximo ponto (35 min), apresenta valor bem próximo, que é seguido de diminuição da capacidade adsortiva do material, mostrando que o tempo de equilíbrio para adsorção de ATZ pelo adsorvente é de 30 a 35 minutos.

Com o intuito de compreender melhor a cinética de adsorção de Atrazina pelo adsorvente, foi feito o ajuste dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem aos dados obtidos experimentalmente, como pode ser observado na Figura 28. Na tabela 6 encontram-se os parâmetros cinéticos obtidos em cada modelo.

Figura 28 - Ajustes de modelo cinético aos dados experimentais



Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos da curva de adsorção de ATZ pela amostra TP 136

Modelo	q¹(mg.g⁻¹)	k (min⁻¹)	R²
Pseudoprimeira ordem	3,7	0,24	0,96
	q²(mg.g⁻¹)	k² (g.mg⁻¹ min⁻¹)	
Pseudosseguada ordem	4,0	0,09	0,98

Fonte: Elaborada pelo autor

O modelo cinético que melhor representa os dados obtidos experimentalmente para a cinética de adsorção de ATZ pelo adsorvente TP 136, foi o modelo cinético de pseudosseguada ordem, baseado nos valores de R² obtidos nos dois modelos, representados na Tabela 6. Portanto, isso indica que o número de sítios ativos na superfície do adsorvente é diretamente proporcional à taxa de adsorção e que o processo adsorção ocorreu por mais de um mecanismo de transferência de massa, podendo ser interno e externo. Quando a transferência de massa ocorre de maneira externa, há migração de moléculas do adsorbato da fase fluída para superfície externa da partícula do adsorvente. A resistência à transferência de massa envolvida nesse processo está na fase líquida. Se a transferência de massa ocorre de maneira interna, a exemplo da difusão intrapartícula, há migração das moléculas do adsorbato para o interior dos poros do adsorvente (OLIVEIRA, 2022).

5.5 ESTUDO CINÉTICO DE FOTODEGRADAÇÃO (LUZ UV)

A partir dos resultados obtidos pelas análises de HPLC foi possível observar a redução da concentração de ATZ no meio aquoso, assim como a influência do tempo de irradiação de luz UV na eficiência do processo, como mostra a Tabela 7. O tempo de 0 a 50 minutos foi definido pois a partir de ensaios preliminares de fotodegradação, notou-se que sob luz UV, após 50 minutos não havia redução significativa na remoção de ATZ. Portanto, optou-se por realizar o estudo cinético em tempos inferiores a 50 minutos.

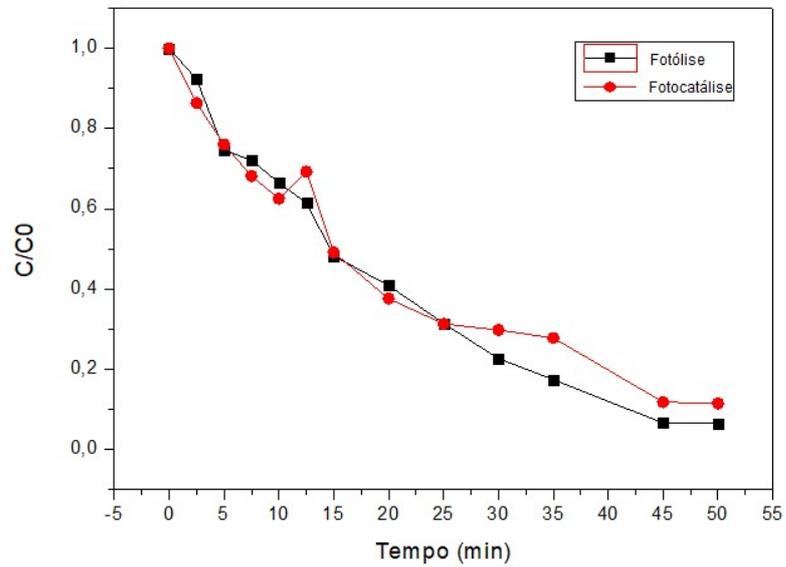
Tabela 7 - Remoção de ATZ em função do tempo de fotocatalise

Tempo (min)	Remoção de ATZ (%)	Desvio
2,5	13,62	0,01
5	23,98	0,01
7,5	31,85	0,01
10	37,46	0,01
12,5	30,77	0,07
15	50,88	0,04
20	62,45	0,01
25	68,73	0,01
30	70,30	0,01
35	72,25	0,00
45	88,28	0,02
50	88,61	0,02

Elaborada pelo autor

Analisando a tabela 7, nota-se que nos primeiros minutos de fotocatalise já é possível observar redução da concentração de ATZ no meio aquoso, que atinge um suposto equilíbrio nos pontos 25, 30 e 35 minutos para degradação fotocatalítica, porém no ponto seguinte há nova variação na redução de ATZ. Sendo assim, o equilíbrio da remoção do poluente orgânico se dá a partir de 45 minutos de reação, visto que no próximo ponto não se observa mais mudança ou há apenas redução mínima de ATZ. Tais considerações também podem ser observadas na figura 29.

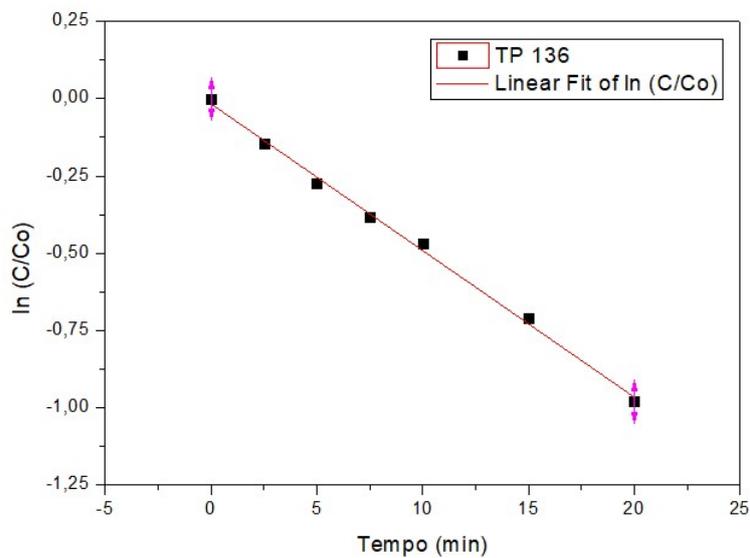
Figura 29 - Curva de fotólise e fotocatalise de ATZ em meio aquoso sob irradiação de luz UV



Elaborado pelo autor

A fim de melhor avaliar a eficiência na degradação de ATZ pela degradação fotolítica e fotocatalítica, realizou-se o ajuste cinético de pseudoprimeira, como pode ser observado nas Figuras 30 e 31.

Figura 30 - Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem obtido para fotocatalise UV de ATZ

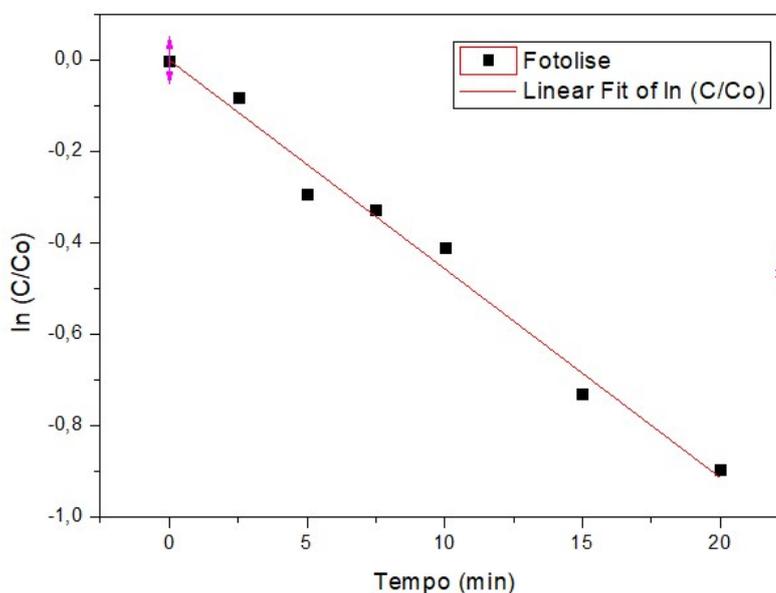


Fonte: Elaborada pelo autor

Foram selecionados apenas os pontos de 0 a 20 minutos para construção da curva de ajuste cinético, visto que após esse tempo a curva não é linear e apenas a região linear se aplica ao cálculo da constante k . O valor de k obtido para fotocatalise UV de ATZ foi de $4,75 \times 10^{-2}$ e R^2 igual a 0,997.

Na figura 19 é possível observar o ajuste cinético obtido para a fotólise UV da ATZ. Assim como para fotocatalise, utilizou-se apenas a região linear de 0 a 20 minutos para realizar o ajuste cinético de pseudoprimera ordem e o cálculo da constante k . O valor da constante cinética k para a fotólise foi de $4,57 \times 10^{-2}$ e o valor de R^2 foi 0,981.

Figura 31 - Ajuste cinético de pseudoprimera ordem obtido para fotólise UV de ATZ



Fonte: Elaborada pelo autor

5.6 ESTUDO CINÉTICO DE FOTODEGRADAÇÃO (LUZ VISÍVEL E VISÍVEL + H₂O₂)

Os resultados de fotocatalise e fotólise da ATZ sob irradiação de luz visível não foram satisfatórios, como pode ser observado na tabela 8, onde é possível ver que a remoção máxima foi de 24,19 %. Portanto, optou-se em adicionar espécies oxidantes, como o peróxido de hidrogênio, ao meio reacional e repetir os ensaios de fotodegradação com o intuito de otimizar a remoção do poluente orgânico.

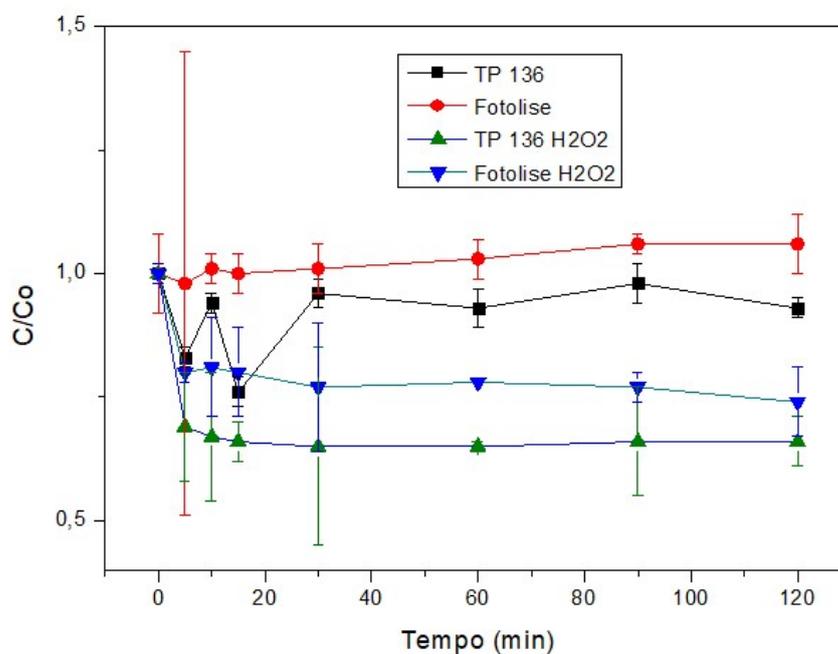
Tabela 8 – Remoção de ATZ em função do tempo de fotocatalise sob luz visível

Tempo (min)	Remoção de ATZ (%)	Desvio
5	16,66	0,02
10	5,85	0,02
15	24,19	0,03
30	4,21	0,03
60	7,30	0,04
90	2,21	0,04
120	7,17	0,02

Fonte: Elaborada pelo autor

Na figura 32 é possível notar como a adição de H_2O_2 influenciou nas curvas de fotólise e fotocatalise de Atrazina.

Figura 32 - Curva de fotólise e fotocatalise de ATZ em meio aquoso com e sem adição de peróxido de hidrogênio sob irradiação de luz visível



Fonte: Elaborada pelo autor

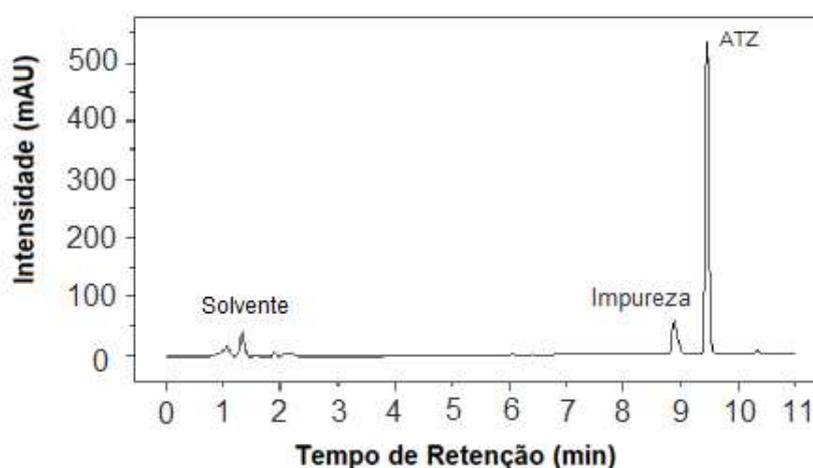
Observando as curvas de fotólise e fotocatalise, entende-se que com o uso do fotocatalisador TP 136 e adição de H_2O_2 foi possível obter redução significativa da ATZ

presente no meio aquoso submetido à irradiação de luz Visível em diferentes tempos. Com 5 minutos de reação já é possível observar redução de cerca de 30 % na concentração de ATZ que continua diminuindo até 30 minutos. Com 60 minutos há pouca variação na remoção de ATZ apesar de haver pequena queda na remoção do poluente que volta a cair nos pontos seguintes, indicando que o ponto de remoção máxima foi de 35,1 % em 30 minutos. A fotólise, assim como a fotocatalise sem adição de H_2O_2 não foi eficiente na remoção de ATZ. A fotólise com uso de H_2O_2 se mostrou mais eficiente na remoção do poluente do que os processos sem adição do peróxido de hidrogênio, mas ainda assim não apresentou resultados tão bons quanto aos obtidos com o uso do fotocatalisador alinhado com adição de peróxido, o que justifica a utilização do material TP 136 para otimização da degradação fotocatalítica de ATZ.

5.7 ESTUDO DA FORMAÇÃO DE PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA

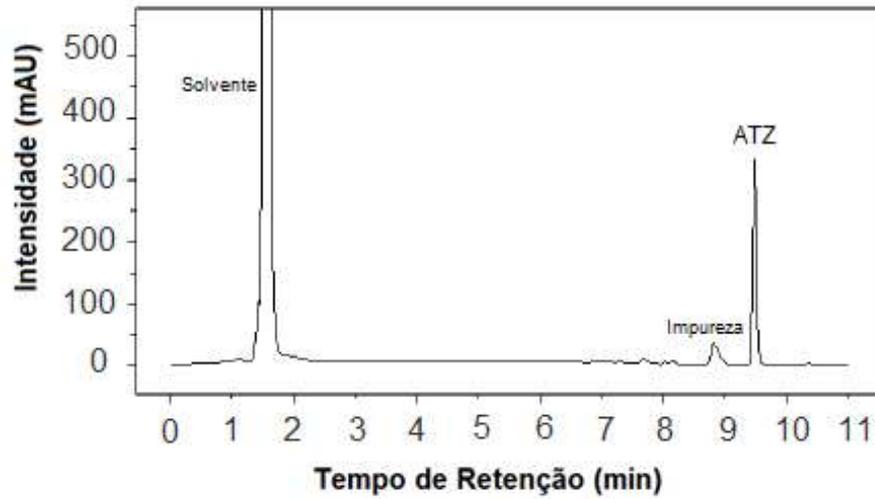
Além do monitoramento das concentrações de ATZ, o mesmo foi feito para possíveis subprodutos gerados durante a fotodegradação. Após o tratamento dos dados obtidos por meio das análises em HPLC, observou-se que sob irradiação de luz visível não foi observada a formação de subprodutos que podem ser analisados pelo método analítico utilizado, mesmo quando adicionadas espécies oxidantes como o H_2O_2 , o que pode ser observado no cromatograma da Figura 33.

Figura 33 – Cromatograma obtido para o padrão de ATZ 10 mg/L



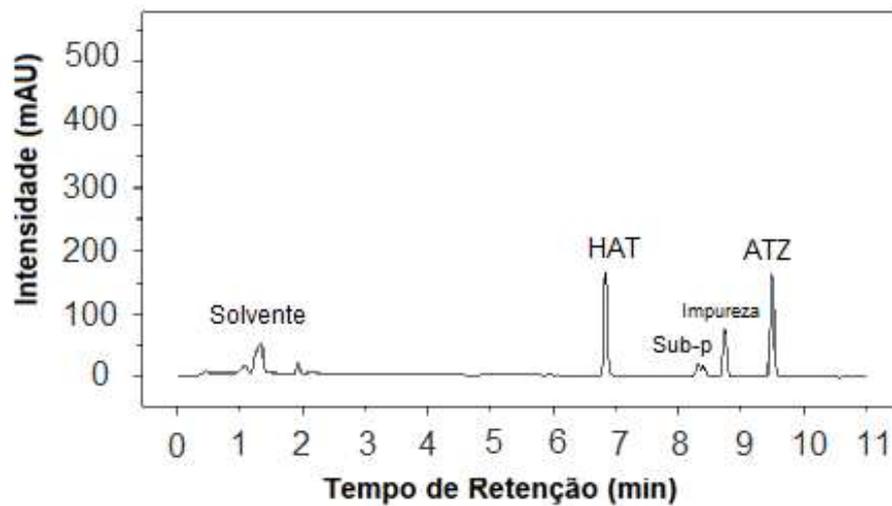
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 34 – Cromatograma obtido para Fotocatálise/H₂O₂ sob irradiação de luz visível



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 35 – Cromatograma obtido para Fotocatálise sob irradiação de luz UV



Fonte: Elaborada pelo autor

Analisando o cromatograma da Figura 35, nota-se que após a fotocatalise utilizando luz UV, há formação de alguns subprodutos, com destaque para HAT na concentração de 9 mg/L e DEAT 0,08 mg/L.

Em função desses resultados, optou-se em realizar os estudos de fotodegradação em águas superficiais fortificadas com ATZ, sob irradiação de luz visível e adição de H₂O₂.

5.8 ESTUDOS DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO COM AMOSTRA DE ÁGUA SUPERFICIAL

As análises físico-químicas foram realizadas *in loco* no momento da coleta e resultaram nos parâmetros que podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros físico-químicos da amostra de água coletada na Represa Bortolan

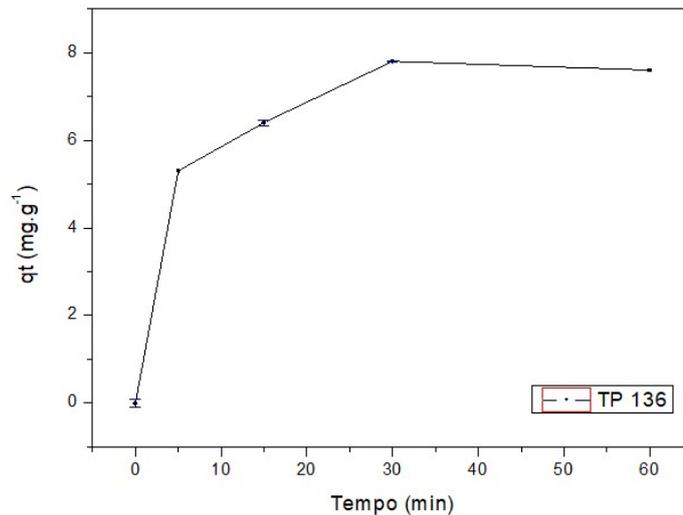
Parâmetro	Valor
Temperatura °C	25,09
pH	4,15
ORPmv	320
Condutividade ms/cm	0,041
Turbidez NTU	21,7
OD mg/L	6,28
OD %	77,4
TDS g/L	0,027
% sal	0
m	0

Fonte: Elaborada pelo autor

A turbidez da água indica a resistência da água a passagem da luz e não deve ultrapassar 100 NTU (SABESP, 2023). Segundo a Resolução Conama 357, alguns parâmetros físico-químicos devem ser obedecidos em uma água superficial. Portanto, como a água coletada apresentou valor de turbidez de 21,7 NTU, está dentro do limite máximo permitido. A porcentagem de oxigênio dissolvido deve ser igual ou superior a 5 mg/L. A análise realizada na água da represa indicou 6,28 mg/L de OD, sendo mais um parâmetro que atende os valores estabelecidos pela legislação. Ainda segundo esta Resolução, os sólidos totais dissolvidos não podem ultrapassar 500 mg/L. A amostra de água apresentou valor de 0,027 g/L ou 27 mg/L, permanecendo em um valor bastante inferior ao máximo permitido. A temperatura registrada da água coletada foi próxima a temperatura ambiente.

A partir da análise dos dados coletados no ensaio de adsorção, foi possível determinar o tempo de equilíbrio de adsorção de ATZ pelo material TP 136 em contato com a solução preparada com a água superficial, como mostrado na curva da Figura 36.

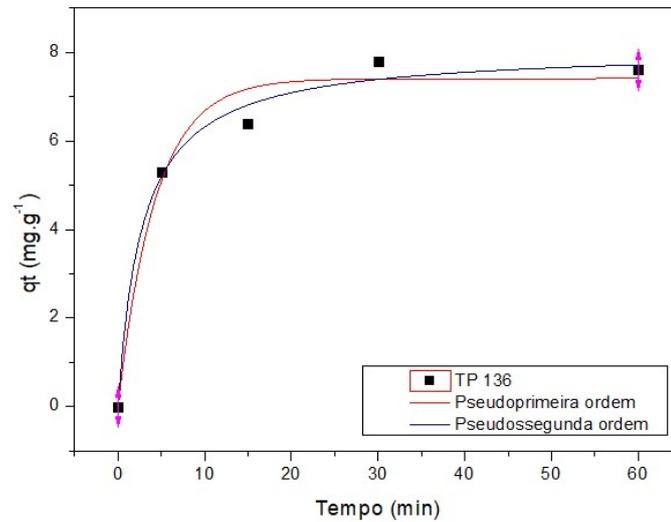
Figura 36 - Adsorção de ATZ pela amostra TP 136 em solução preparada com água superficial



Fonte: Elaborada pelo autor

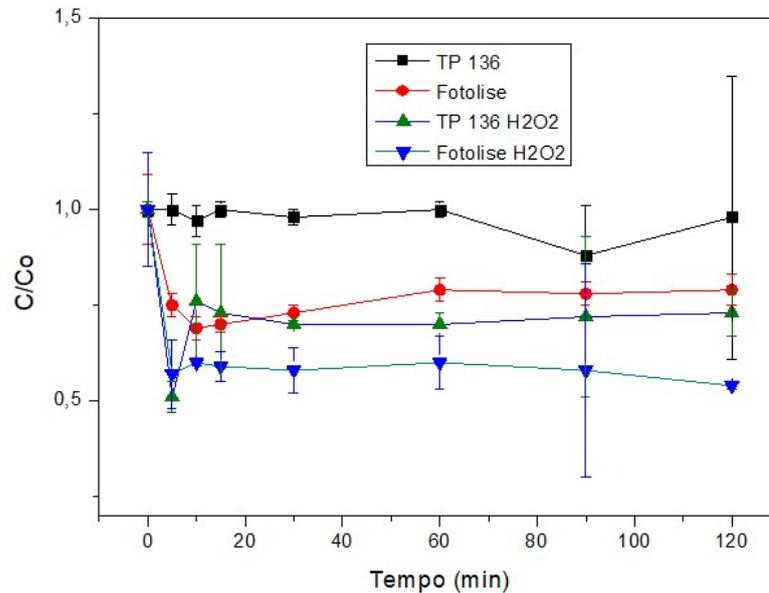
Analisando a curva de adsorção, observa-se que com o aumento do tempo de contato do material TP 136 com a solução aquosa de ATZ preparada com água superficial, há aumento da capacidade adsorptiva, o que pode ser notado de 0 a 30 minutos. Após 30 minutos não há grande mudança na capacidade adsorptiva, apesar de haver pequena queda da adsorção de ATZ pelo material, evidenciando o equilíbrio do processo adsorptivo. Na Figura 37, é possível ver o ajuste cinético de adsorção, evidenciando que o modelo que mais se ajusta é de pseudosegunda ordem. Com o tempo de equilíbrio estabelecido, foi possível realizar a fotodegradação de ATZ utilizando como fotocatalisador o material TP 136, e os dados obtidos após os ensaios fotocatalíticos e fotolíticos estão representados na Figura 38.

Figura 37– Ajustes de modelos cinéticos aos dados de adsorção



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 38 - Curva de fotólise e fotocatalise de ATZ em meio aquoso com e sem adição de peróxido de hidrogênio sob irradiação de luz visível para amostra de água superficial



Fonte: Elaborada pelo autor

Assim como nos estudos cinéticos realizados com solução de ATZ 10 mg/L preparada com água ultrapura, nos ensaios fotocatalíticos e fotolíticos com água superficial, o uso de peróxido de hidrogênio otimizou o processo de remoção do poluente. Isso é possível de afirmar, pois na fotólise e fotocatalise sem uso de peróxido de hidrogênio, a remoção máxima

foi de 30,72% e 11%, respectivamente. Com a adição de espécies oxidantes, o valor máximo de remoção de ATZ aumenta para 42,74% na fotólise e 49,31% (5 minutos de reação) para a fotocatalise utilizando o material TP 136 como fotocatalisador. Porém, ao contrário do estudo anterior, analisando todos os pontos da curva, a fotólise se mostrou mais eficiente do que a fotodegradação, pois no estudo com solução de Atrazina preparada com água ultrapura, a remoção máxima por fotocatalise foi 35,1 % e 26,21 % para fotólise. No estudo com solução de Atrazina preparada com água superficial, analisando as porcentagens de remoção de ATZ no tempo final de reação, com 120 minutos, nota-se remoção de 21,25 % por meio da fotólise e 31,47 % para fotólise com adição de peróxido de hidrogênio. Com a fotocatalise foi possível remover 1,56 % do poluente orgânico e após adição de peróxido essa remoção aumentou para 26,88 %, porém continuando menor que a taxa de 31,47 % obtida na fotólise com adição de H_2O_2 . O fato da condição fotólise + H_2O_2 ter sido mais eficiente do que a fotocatalise + H_2O_2 , pode ser atribuído à presença de possível matéria orgânica, natural ou antropogênica. Outra justificativa no diferente perfil do estudo cinético, se dá ao fato de que a água superficial apresenta diferentes propriedades físico-químicas da água ultrapura, como turbidez, pH e a presença de minerais e outras substâncias químicas que podem interferir no processo de adsorção e fotodegradação da ATZ.

6 CONCLUSÕES

Foi possível atingir o objetivo de obter o Ag_2WO_4 na fase desejada (alfa), para aplicação na fotocatalise, o que foi comprovado pela caracterização realizada nos materiais, principalmente por difratometria de raios-X, mostrando predominância de picos na fase alfa. A partir do controle de potência do forno micro-ondas utilizado, foi possível manter as temperaturas de síntese dentro da faixa desejada, conseguindo obter a fase alfa do Ag_2WO_4 utilizando temperaturas menores ($136\text{ }^\circ\text{C}$) do que as propostas pela literatura ($150\text{ }^\circ\text{C}$) tornando o método mais eficiente e viável. Além das análises de DRX, a partir dos resultados das outras técnicas de caracterização, a amostra TP 136 foi definida como o fotocatalisador a ser utilizado nos ensaios de fotodegradação, por possuir área superficial intermediária, favorecendo a interação do analito com o material, além de possuir valor de *band gap* de $3,3\text{ eV}$, sendo um dos mais baixos entre as amostras. O tempo de equilíbrio de adsorção foi estabelecido com 30 minutos e o modelo cinético que mais se ajusta é o de pseudossegunda ordem, indicando que a adsorção se dá pelo mecanismo de transferência de massa interna e externa. Em função dos resultados apresentados após os ensaios de fotodegradação, notou-se que o fotocatalisador sintetizado se mostrou com boa perspectiva de aplicação para remoção de Atrazina sob irradiação de luz visível com adição de peróxido de hidrogênio ao meio reacional, visto que mesmo não tendo altas taxas de fotodegradação na região do visível, possibilitou degradar o poluente orgânico sem que houvesse a formação de subprodutos, quando utilizada essa faixa do espectro.

REFERÊNCIAS

ANDRADE NETO, N. F. A. **Síntese, caracterização e avaliação das propriedades fotocatalíticas das fases estável (α) e metaestáveis (β e γ) do tungstato de prata.** Dissertação de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2022.

Disponível em: < <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/48225> >.

Acesso em: 09 jul. /2023.

ASSIS, M. *et al.* **Unconventional Magnetization Generated from Electron Beam and Femtosecond Irradiation on α -Ag₂WO₄: A Quantum Chemical Investigation.** *Acs Omega*. 2020

Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.0c00542> >.

Acesso em: 29 jul. 2021.

BITTENCOURT, S. *et al.* **Sorção de poluentes orgânicos emergentes em lodo de esgoto.** Poluentes emergentes em lodo de esgoto. *Eng Sanit Ambient* | v.21 n.1 | jan/mar 2016.

Disponível em: < <10.1590/S1413-41520201600100119334> >.

Acesso em 06 ago. 2021.

BORGES, S. S. *et al.* **Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatalise heterogênea.** *Quim. Nova*, Vol. 39, No. 7, 836-844. Universidade Federal de Ouro Preto – MG. 2016.

Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160106> >.

Acesso em: 03 ago. 2021.

BRAZÓN, E. M. *et al.* **Photodegradation of pharmaceutical persistent pollutants using hydroxyapatite-based materials.** *Journal of Environmental Management*. Elsevier. 2016.

Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.005> >.

Acesso em 03 set. 2022.

BROOK, D, *et al.* **Direct and Indirect Band Gap Semiconductors.** Introduction to Semiconductors. University of CAMBRIDGE. 2023.

Disponível em: < <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/direct.php> >.

Acesso em: 12 jul. 2023.

CAMPOS, F. A. *et al.* **Degradação fotocatalítica de Atrazina na presença de catalisadores nanoparticulados.** *Quim. Nova*, Vol. 40, No. 1, 36-41, 2017.

Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160148> >.

Acesso em 01 ago. 2022.

CARNEIRO, J. V. O. **Construção de microrreatores nanoestruturado para a degradação de diclofenaco sódico mediante fotocatalise heterogênea.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco. 2016

Disponível em: < <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/18634> >.

Acesso em: 14 ago. 2021

CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). **Poluentes Orgânicos Persistentes** – Convenção de Estocolmo.

Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/centroregional/a-convencao/poluente-organicos-persistentes-pops/> >.

Acesso em 10 ago. 2021.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Resolução Conama 357/2005.**

Disponível em: < <http://conama.mma.gov.br/> >.

Acesso em 10 ago. 2021.

CHEN, H.; XU, Y. **Photoactivity and stability of Ag₂WO₄ for organic degradation in aqueous suspensions.** *Applied Surface Science*. Elsevier. 2014.

Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.115> >.

Acesso em: 12 set. 2022.

DE MORAES, N. P. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação de poluentes orgânicos utilizando catalisador híbrido de óxido de zinco-xerogel de carbono.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) USP. Universidade de São Paulo. Lorena. 2019.

Disponível em: < <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97139/tde-28052019-153708/pt-br.php> >.

Acesso em 12 ago. 2021.

DURIGAN, M. A. B. *et al.* **Degradação de poluentes emergentes por processos fenton e foto-fenton.** Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990 Curitiba – PR, Brasil. *Quim. Nova*, Vol. 35, No. 7, 1381-1387, 2012.

Disponível em: < <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000700018> >.

Acesso em 07 set. 2022.

FERNANDES, S. C. S. **Determinação de Sertralina, Venlafaxina e seus Metabólitos Activos, em Sangue e Urina por UPLC-MS/MS.** Mestrado em Química Forense. Departamento de Química. FCTUC. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Disponível em: < <https://eg.uc.pt/bitstream/10316/23655/1/Fernandes%2C%20Sandra.pdf> >.

Acesso em 08 set. 2022.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário.** Artigo técnico. Vol. 9 – nº 4. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2004.

Disponível em: < <https://www.scielo.br/j/esa/a/dpKYfKq7pXMYWRrdZbJLkbv/?format=pdf&lang=pt> >.

Acesso em 28 jul. 2021.

GARCIA, L. M. P. **Síntese citrato-hidrotermal e caracterização eletroquímica LSCF para aplicação como catodo em célula e combustível de temperatura intermediária.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2012.

Disponível em: < <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/15686> >.

Acesso em: 12 jul. 2023.

KEIHAN, A. H. *et al.* **Pd nanoparticle loaded TiO₂ semiconductor for photocatalytic degradation of Paraoxon pesticide under visible-light irradiation.** *J Mater Sci: Mater Electron* (2017) 28:16718–16727.

Disponível em: < [10.1007/s10854-017-7585-z](https://doi.org/10.1007/s10854-017-7585-z) >.

Acesso em 08 set. 2022.

KIM, K. *et al.* **Metal–organic framework (UiO-66)-dispersed polyurethane composite films for the decontamination of methyl paraoxon.** *Polym Int* 2019; 68: 1502–1508. **Research Article.** *Sci.* 2019.

Disponível em: < [10.1002/pi.5856](https://doi.org/10.1002/pi.5856) >.

Acesso em 08 set. 2022.

KONING, M. C. *et al.* **Degradation of Paraoxon and the Chemical Warfare Agents VX, Tabun, and Soman by the Metal–Organic Frameworks UiO-66-NH₂, MOF-808, NU-1000, and PCN-777.** *Inorganic Chemistry.* ACS Publications. 2017.

Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01809> >.

Acesso em: 08 set. 2022.

LAIER, L. O. **Influência do Ag₂WO₄ nas propriedades fotoluminescentes, fotocatalíticas e antimicrobianas do Ag₂CrO₄.** Dissertação de Doutorado em Química. Universidade Estadual Paulista. 2020.

Disponível em: < <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/202561> >.

Acesso em: 07 jul. 2023.

LIMA, C. **Adsorção. Processo em que as moléculas são retidas na superfície de uma substância.** *Educa Mais Brasil.* 2020.

Disponível em: < <https://www.educamaisbrasil.com.br/enem/quimica/adsorcao> >.

Acesso em 12 ago. 2021.

LONGO, E. *et al.* **Toward an Understanding of the Growth of Ag Filaments on α -Ag₂WO₄ and Their Photoluminescent Properties: A Combined Experimental and Theoretical Study.** *The Journal of Physical Chemistry.* Acs Publications. American Chemical Society. 2013.

Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp408167v> >.

Acesso em 11 ago. 2021.

MELO, S. A. S. *et al.* **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 1, 188-197, 2009.

Disponível em: < <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034> >.

Acesso em: 08 set. 2022.

MOREIRA, A. J. *et al.* **Aplicação de processo fotocatalítico mediado por dióxido de titânio para degradação de Sertralina.** Programa de Pós Graduação em Química. Laboratório de Fotólise, Fotocatálise, e Especificação Química. Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas. 2019.

Disponível em: < <https://doi.org/10.22571/2526-4338117> >.

Acesso em 06 set. 2022.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Instituto de Química – UNICAMP – Campinas – SP. 1997.

Acesso em: 28 jul. 2021.

Disponível em: < <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/100477/1/2-s2.0-0002646271.pdf> >.

OLIVEIRA, C. **Síntese e caracterização de carbono polimérico para remoção de atrazina por adsorção.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2022.

Disponível em: < 11nq.com/UVA87 >.
Acesso 05 set. 2022.

ROCA, R. A. *et al.* **Selective Synthesis of α -, β -, and γ -Ag₂WO₄ Polymorphs: Promising Platforms for Photocatalytic and Antibacterial Materials.** *Inorganic Chemistry*. Acs Publications. American Chemical Society. 2020.
Disponível em: < <https://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03186> >.
Acesso em 11 ago. 2021.

SALHOTRA, G. **Direct and Indirect band gaps - Engineering Physics.** *Engineering Physics*. 2021.
Disponível em: < https://www.physicsglobe.com/2021/01/direct-and-indirect-band-gaps.html?m=1#google_vignette >.
Acesso em: 12 jul. 2023.

SENTHIL, R. A. *et al.* **One-pot preparation of AgBr/a-Ag₂WO₄ composite with superior photocatalytic activity under visible-light irradiation.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Elsevier. 2019.
Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124079> >.
Acesso em: 12 set. 2022.

SOARES, F. S. S; SOUZA, L. P. P. **Contaminação das águas de abastecimento público por poluentes emergentes e o direito à saúde.** Ministério Público do Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte/MG, Brasil. Universidade Federal do Amazonas. Instituto de Saúde e Biotecnologia. Departamento de Medicina. Coari/AM, Brasil. 2019.
Disponível em: < <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9044.v20i2p100-133> >.
Acesso em 08 set. 2022.

TICIANELLI, E. A. **Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio.** *Química Nova*. Vol 28. 2015.
Disponível em: < 10.1590/S0100-40422005000400020 >.
Acesso em: 07 jul. 2023.

TITTON, M. M. **Impregnação de nanopartículas de prata em filmes de polissulfona funcionalizados por radiação ultravioleta.** Dissertação de mestrado em ciência dos materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2018.
Disponível em: < <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/193012/001088695.pdf?sequence=1> >.
Acesso em: 05 jul. 2023

TORDIN, C. **Estudos socioeconômicos e ambientais. Contaminantes emergentes podem ser uma ameaça na água para consumo humano.** Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). 2018.
Disponível em: < <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/32796742/contaminantes-emergentes-podem-ser-uma-ameaca-na-agua-para-consumo-humano> >.
Acesso em 25 jul. 2021.

UFRGS, [s.d]. **O espectro eletromagnético. Regiões do espectro eletromagnético.**
Disponível em: < <http://www.if.ufrgs.br/oei/cgu/espec/intro.htm> >.

Acesso em: 14 set. 2022.

VIGNESH, K.; KANG, M. **Facile synthesis, characterization and recyclable photocatalytic activity of Ag₂WO₄@g-C₃N₄**. Department of Chemistry, College of Science, Yeungnam University, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Republic of Korea. 2015.

Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2015.04.009> >.

Acesso em 05 ago. 2021.

WERMUTH, T. B. **Síntese hidrotermal assistida por microondas do KNbO₃ e sua caracterização microestrutural e de propriedades ópticas, elétricas e fotocatalíticas**. Dissertação de Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). 2019.

Disponível em: < <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/204088> >.

Acesso em: 13 jul. 2023.

YANG, L. *et al.* **Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis**. **Science Direct**. 2008.

Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.023> >.

Acesso em: 03 set. 2022.

ZHANQUI, G. *et al.* **Microwave assisted rapid and complete degradation of atrazine using TiO₂ nanotube photocatalyst suspensions**. **Science Direct. Journal of hazardous materials**. Elsevier. 2006.

Disponível em: < [10.1016/j.jhazmat.2006.11.042](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.042) >.

Acesso em 08 set. 2022.