



**UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Leticia Oliveira Laier

Influência do Ag_2WO_4 nas propriedades fotoluminescentes, fotocatalíticas e
antimicrobianas do Ag_2CrO_4

Araraquara

2020

Leticia Oliveira Laier

Influência do Ag_2WO_4 nas propriedades fotoluminescentes, fotocatalíticas e
antimicrobianas do Ag_2CrO_4

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título
de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leinig Antônio Perazolli

Araraquara

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

L185i Laier, Letícia Oliveira
Influência do Ag_2WO_4 nas propriedades
fotoluminescentes, fotocatalíticas e antimicrobianas do
 Ag_2CrO_4 / Letícia Oliveira Laier. – Araraquara : [s.n.], 2020
140 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química

Orientador: Profº Dr. Leinig Antônio Perazolli

Coorientador: Elson Longo da Silva

1. Materiais - Cerâmica. 2. Semicondutores. 3. Catálise.
4. Materiais nanoestruturados. 5. Luminescência. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Influência do Ag_2WO_4 nas propriedades fotoluminescentes, fotocatalíticas e antimicrobianas do Ag_2CrO_4 "

AUTORA: LETÍCIA OLIVEIRA LAIER

ORIENTADOR: LEINIG ANTONIO PERAZOLLI

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. LEINIG ANTONIO PERAZOLLI (Participação Virtual)

Departamento de Engenharia, Física e Matemática / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. MARCELO NALIN (Participação Virtual)

Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. UBIRAJARA COLETO JÚNIOR (Participação Virtual)

Departamento de Formação Geral / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Catanduva

Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES (Participação Virtual)

Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP - Guaratinguetá

Prof.^a Dr.^a IEDA LUCIA VIANA ROSA (Participação Virtual)

Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR - São Carlos

Araraquara, 11 de dezembro de 2020

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome completo: Leticia Oliveira Laier

Email: leticialol@hotmail.com e laierleticia@gmail.com

Endereço de acesso ao CV: <http://lattes.cnpq.br/8081073137028934>

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Instituto de Química – Unesp /Araraquara Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química

Laboratório Interdisciplinar em Eletroquímica e Cerâmica

Rua Prof. Francisco Degni, 55, Bairro: Quitandinha, Araraquara, SP

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

Graduação: Licenciatura em Química. Universidade Federal de Viçosa, UFV-MG, Brasil. Conclusão: Novembro de 2012.

Mestrado: Mestrado em Química Inorgânica. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar-SP, Brasil. Conclusão: Maio de 2015.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos publicados

1. **LAIER, LETICIA O.**; ASSIS, MARCELO; FOGGI, CAMILA C.; GOUVEIA, AMANDA F.; VERGANI, CARLOS E.; SANTANA, LUÍS C. L.; CAVALCANTE, LAÉCIO S.; ANDRÉS, JUAN; LONGO, ELSON. Surface-dependent properties of α -Ag₂WO₄: a joint experimental and theoretical investigation. THEORETICAL CHEMISTRY ACCOUNTS, v. 139, p. 1-11, 2020.
2. CRUZ, LILIAN; TEIXEIRA, MAYARA M.; TEODORO, VINÍCIUS; JACOMACI, NATALIA; **LAIER, LETICIA O.**; ASSIS, MARCELO; MACEDO, NADIA G.; TELLO, ANA C. M.; DA SILVA, LUÍS F.; MARQUES, GILMAR E.; ZAGHETE, MARIA A.; TEODORO, MÁRCIO D. AND LONGO, ELSON. Multi-Dimensional Architecture of

Ag/ α -Ag₂WO₄ Crystals: Insights into Microstructural, Morphology, and Photoluminescent Properties. CrystEngComm, 1(1):1, 2020.

3. GONÇALVES, C.E.M. ; LAIER, L. O. ; CARDOSO, A. L. ; SILVA, M. J. . Bioadditive synthesis from H₃PW₁₂O₄₀-catalyzed glycerol esterification with HOAc under mild reaction conditions. Fuel Processing Technology, v. 102, p. 46-52, 2012.

4. GONÇALVES, C.E.M. ; LAIER, L. O. ; SILVA, M. J. . Novel esterification of glycerol catalysed by tin chloride (II): a recyclable and less corrosive process for production of bio-additives. Catalysis Letters, v. 141, p. 1111-1117, 2011.

5. V.W.de Godói Silva ; LAIER, L. O. ; SILVA, M. J. . Novel H₃PW₁₂O₄₀: Catalysed Esterification Reactions of Fatty Acids at Room Temperature for Biodiesel Production. Catalysis Letters, v. 135, p. 207-211, 2010.

Trabalhos Apresentados em Congressos- Doutorado

1.LAIER, L. O.; ASSIS, M.; FOGGI, C.; GOUVEIA, A.; CAVALCANTE, L.; ANDRES, J.; LONGO, E. Morphology evolution of α -Ag₂WO₄ and their photoluminescence emissions and antibacterial activities. In: XVIII Brazil MRS Meeting - SBPMat 2019, 2019, Balneário Camboriú. Morphology evolution of α -Ag₂WO₄ and their photoluminescence emissions and antibacterial activities, 2019.

2. CRUZ, L. ; MONDEGO, M. ; LAIER, L. O. ; TEODORO, V. ; LONGO, E. . Synthesis and Characterization of the β -Ag₂MoO₄ by Coprecipitation Method and DMSO as solvent. In: XVIII Brazil MRS Meeting - SBPMat 2019, 2019, Balneário Camboriú. Synthesis and Characterization of the β -Ag₂MoO₄ by Coprecipitation Method and DMSO as solvent. 2019.

3.LAIER, L. O.; ASSIS, M.; FOGGI, C.; GOUVEIA, A.; LONGO, E. Photoluminescence, antimicrobial potential and morphological aspects of α -Ag₂WO₄. In: 1º Simpósio de Pesquisa e Inovação em Materiais Funcionais, 2019, São Carlos.

Photoluminescence, antimicrobial potential and morphological aspects of α -Ag₂WO₄. 2019.

4. Laier, L.O.; Oliveira, R.C; Cruz, L ; Longo, E. Photocatalytic property study of the heterostructure Ag₂CrO₄/Ag₂WO₄ obtained hair Hydrothermal assisted microwaves method. In: XVII Brazil MRS Meeting - SBPMat 2018, 2018. Natal-RN.

5. Cruz, L Laier, L.O.; Oliveira, R.C; Teixeira, M.M; Longo, E Synthesis and Characterization of the β -Ag₂MoO₄-AgBr-Ag Heterostructure by Coprecipitation Method. In: XVII Brazil MRS Meeting - SBPMat 2018, 2018. Natal-RN.

6. Laier, L.O ; Cruz, L ; Martins, T.A; Longo, E. Synthesis and Characterization of Ag₂(Cr_{1-x}W_x)O₄ (x = 0,1; 0,2 e 0,4) obtained by microwave-assisted hidrothermal method. In: XVI Brazil MRS Meeting - SBPMat 2017, 2017. Gramado-RS.

7. Cruz, L Laier, L.O.; Oliveira, R.C; Teixeira, M.M; Santos, C.C; Longo, E. Structural and Spectroscopic Study Pyrochlore Erbium Titanate Prepared by the pechini method. In: XVI Brazil MRS Meeting - SBPMat 2017, 2017. Gramado-RS.

8. Bueno, J. M.C.; Destro, P.; Laier, L.O.; Marques. C.M.P. Estudo da natureza de sitios ativos de catalisadores MgO-SiO₂ na conversão de etanol em 1,3-Butadieno. In: 19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise - 2017. Ouro Preto-MG.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- XVIII Brazilian MRs Meeting (SBPMat), realizado no período de 22 a 26 de setembro de 2019, Balneário Camboriú- SC.
- I Simpósio de Pesquisa e Inovação em Materiais Funcionais, realizado no período de 23 a 24 de maio de 2019, São Carlos-SP.
- XVII Brazilian MRs Meeting (SBPMat), realizado no período de 16 a 20 de setembro de 2018, Natal - RN.

- XVI Brazilian MRs Meeting (SBPMat), realizado no período de 10 a 14 de setembro de 2017, Gramado-RS.

AGRADECIMENTOS

Ao Profº Dr. Elson Longo pela orientação e grandes ensinamentos.

À Profª Maria Aparecida Zaghete e Profº Dr. Leinig Perazolli pela co-orientação.

Em especial a Drª Regiane Cristina de Oliveira, por todo apoio e auxílio no desenvolvimento do projeto e pela amizade.

Aos amigos queridos Regiane, Francisco, Lilian, Jussara, Thiago, Paula, Mayara e Guilherme pelos momentos de diversão, apoio e companheirismo durante esses 4 anos do Doutorado.

Aos amigos do grupo de pesquisa Lilian, Thiago, Jussara, Mayara, Camila, Marcelo, Amanda, Aline, Vinicius, João Paulo, Paula, Guilherme e Ricardo pelas discussões, sugestões e conversas sobre o trabalho realizado.

À Drª Camila Cristina Foggi pelas medidas bactericidas.

Aos técnicos do laboratório pela ajuda na realização das medidas de Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos Prof. Dr. Maximus Siu Li, pelas medidas de Fotoluminescência e Dr. Valmor R. Mastelaro pelas medidas de XPS.

Ao Instituto de Química da UNESP-Araraquara e ao PPG em Química.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica- LIEC/UFSCar pela estrutura.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram na elaboração deste trabalho.

*“O conhecimento compartilhado é
a engrenagem do desenvolvimento.”*

(Fagner José da Silva Gomes)

“Os investimentos em conhecimento geram os melhores dividendos.”

(Benjamin Franklin)

*“A ciência será sempre uma busca, jamais uma descoberta. É uma viagem, nunca
uma chegada.”*

(Karl Popper)

Resumo

O semicondutor Ag_2CrO_4 (ACr) é amplamente conhecido por suas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas, enquanto o semicondutor $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ (AW) é conhecido por suas propriedades fotoluminescentes e excelente potencial antimicrobiano. Com base no conhecimento das propriedades desses dois materiais, este trabalho relatou a preparação de ACr decorado com AW sintetizado pelo método hidrotérmico assistido por microondas, e investigou o potencial fotoluminescente (FL), fotocatalítico e antimicrobiano deste novo material. Diversas técnicas foram utilizadas para avaliar a influência do AW nas propriedades do ACr. Os resultados de DRX mostram picos de difração nítidos e bem definidos sendo indexados à fase ortorrômbica para todas as amostras. No espectro Raman, observou-se que a formação dos decorados provoca a formação de defeitos de curto alcance nas amostras de ACr:AW. Imagens de MEV mostraram que as partículas de AW crescem na superfície do ACr, cobrindo completamente as partículas de ACr para formar as amostras decoradas com ACr:AW. Os espectros de FL mostraram que para maior porcentagem de AW, as emissões na região verde e vermelha tornam-se mais pronunciadas, com diminuição da densidade dos defeitos na região do azul. Nossos estudos demonstraram que tanto a amostra de ACr quanto as amostras decoradas de ACr:AW apresentaram atividade fotocatalítica para degradação de Rodamina B e atividade antimicrobiana contra as células planctônicas das bactérias gram-positivas MRSA e MSSA.

Palavras-chave: Ag_2CrO_4 , Ag_2WO_4 , ACr:AW, atividade antimicrobiana, atividade fotocatalítica, fotoluminescência.

ABSTRACT

The Ag_2CrO_4 (ACr) semiconductor is widely known for its photoluminescent and photocatalytic properties, while the $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ (AW) semiconductor is known for its photoluminescent properties and excellent antimicrobial potential. Based on the knowledge of the properties of these two materials this study reported on the preparation of ACr decorated with AW synthesized by the microwave assisted hydrothermal method, and investigated the photoluminescent (PL), photocatalytic and antimicrobial potential of this new material. Several techniques were used to evaluate the influence of the AW on the ACr properties. The XRD results show sharp and well-defined diffraction peaks being indexed to the orthorhombic phase for all samples. In the Raman spectroscopy, it was observed that the formation of the decorated ones causes the formation of short-range defects in the samples of ACr: AW. SEM images showed that the AW particles grow on the surface of the ACr, completely covering the ACr particles to form the samples decorated with ACr: AW. The FL spectra showed that for a higher percentage of AW, the emissions in the green and red region become more pronounced, with a decrease in the density of defects in the blue region. Our studies demonstrated that both the ACr sample and the decorated ACr: AW samples showed photocatalytic activity for degradation of Rhodamine B and antimicrobial activity against planktonic cells of gram-positive bacteria MRSA and MSSA.

Keywords: Ag_2CrO_4 , $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, antibacterial activity, photocatalytic activity, photoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da estrutura de Ag_2CrO_4	23
Figura 2. Representação da estrutura do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$	25
Figura 3. Esquema de processos de excitação e emissão de FL	27
Figura 4. Esquema dos modelos de Blasse, Korzhik e Leonelli para o processo de emissão fotoluminescente	29
Figura 5. Modelo de banda larga a) antes da excitação, b) excitação (formação de STE excitons auto aprisionados) e c) após excitação (recombinação de $e^- - h^\bullet$)..	29
Figura 6. Mecanismos que ocorrem na fotoativação de um material semiconductor.	45
Figura 7. As células bacterianas sofrem mutação contínua para resistir ao tratamento com antibióticos através de quatro mecanismos diferentes: i) Produção de enzimas que modificam, degradam ou inativam a medicação; ii) Modificações do efluxo de células remédio para limpar a bomba das células; iii) Alteração do alvo de ligação para impedir a entrada na célula; iv) Bloqueio da porta de entrada de medicamentos para eliminar o influxo a célula. Essa resistência aos antibióticos causa um acúmulo de células bacterianas que se aglomeram e proliferam em um biofilme.	58
Figura 8. Nanomateriais metálicos são capazes de interagir fisicamente com células procarióticas comprometendo as funções celulares e produzindo EROs, levando ao aumento do estresse oxidativo e à instabilidade celular.	60
Figura 9. Esquema do sistema hidrotérmico de aquecimento por microondas. (a) Sistema em funcionamento, (b) célula reacional.....	68
Figura 10. Representação esquemática do procedimento experimental.....	70
Figura 11. Ilustração do sistema para os ensaios fotocatalíticos.....	75
Figura 12. Padrões de DRX das heteroestruturas ACr:AW e dos compostos ACr e AW puros.....	77
Figura 13. Gráficos do refinamento de Rietveld dos difratogramas dos microcristais: (a) ACr , (b) $\text{ACr:AW } 0,2$, (c) $\text{ACr:AW } 0,4$, (d) $\text{ACr:AW } 0,6$, (e) $\text{ACr:AW } 0,8$, (f) AW	78
Figura 14. Espectros de espalhamento Raman (a) ACr , (b) $\text{ACr:AW } 0,2$, (c) $\text{ACr:AW } 0,4$, (d) $\text{ACr:AW } 0,6$ (e) $\text{ACr:AW } 0,8$, (f) AW	82

Figura 15. Espectro de UV-VIS (a) ACr, (b) ACr:AW 0,2, (c) ACr:AW 0,4, (d) ACr:AW 0,6 (e) ACr:AW 0,8, (f) AW.....	86
Figura 16. Imagens de MEV: (a) ACr, (b) ACr:AW 0,2, (c) ACr:AW 0,4, (d) ACr:AW 0,6 (e) ACr:AW 0,8, (f) AW.	88
Figura 17. Imagens MEV-FIB do fatiamento 3D da heteroestrutura ACr:AW 0,4.	89
Figura 18. Análise de mapeamento MEV elemental da heteroestrutura ACr:AW 0,4.....	90
Figura 19. Imagens de MET dos decorados: (a) ACr:AW 0,2 e (b) ACr:AW 0,4..	91
Figura 20. Imagens de MET de microcristais de ACr:AW 0,2: (A) antes; e (B) após exposição de 2 min ao feixe de elétrons a 10 kV. Medidas de EDS de diferentes regiões da amostra após a irradiação.....	92
Figura 21. Espectro de XPS para a amostra ACr:AW 0,2 (a), espectros de XPS das regiões Ag 3d (b), Cr 2p (c) W 4f e (d) O 1s.	93
Figura 22. Curva de fotoluminescência e deconvolução de três picos de (a) ACr, (b) ACr:AW 0,2, (c) ACr:AW 0,4, (d) ACr:AW 0,6 (e) ACr:AW 0,8, (f) AW.....	95
Figura 23. Diagrama de cromaticidade-CIE de (a) ACr:AW 0,2, (b) ACr:AW 0,4, (c) ACr:AW 0,6, (d) ACr:AW 0,8, (e) AW, (f) ACr.	97
Figura 24. Atividades fotocatalíticas a) Degradação fotocatalítica de compostos RhB de (a) ACr, (b) ACr:AW 0,2, (c) ACr:AW 0,4, (d) ACr:AW 0,6 (e) ACr:AW 0,8, (f) AW após 210 min de irradiação UV-VIS (b) e gráficos cinéticos de primeira ordem.....	99
Figura 25. Eficiência de degradação (%) do corante RhB sob exposição à radiação UV-visível, na presença de (1) ACr:AW 0,2 com oxalato de amônio (OA), ácido ascórbico (AA) e sequestradores de álcool isopropílico (IA).....	102
Figura 26. Eficiência de degradação (%) do corante RhB sob exposição à radiação UV-visível, na presença de (1) ACr e (2) ACr:AW 0,8 com os sequestradores oxalato de amônio (OA), ácido ascórbico (AA) e álcool tert-butilico(TBA).....	103
Figura 27. O diagrama esquemático do processo de transferência de elétrons-buracos em ACr:AW 0,2 sob irradiação de luz UV simulada.....	104

Figura 28. O diagrama esquemático do processo de transferência de elétrons-buracos em ACr sob irradiação de luz UV simulada.....	105
Figura 29. Reciclo executado para fotodegradação de RhB em ACr:AW 0,2 sob irradiação com luz UV/Vis.....	107
Figura 30. Reciclo executado para fotodegradação de RhB em ACr sob irradiação com luz UV/Vis.....	108
Figura 31. Redução do COT da solução de Rh B em presença de ACr:AW 0,2 sob luz UV-Vis.....	109
Figura 32. Padrões de DRX das amostras dopadas de $Ag_{2-2x}W_xCrO_4$ X=1% e $Ag_{2-2x}Cr_xWO_4$ X=1%.....	112
Figura 33. Gráficos do refinamento de Rietveld dos difratogramas dos microcristais dopados de(a) $Ag_{2-2x}W_xCrO_4$ X=1% e (b) $Ag_{2-2x}Cr_xWO_4$ X=1%.....	113
Figura 34. Espectros de espalhamento Raman das amostras dopadas de $Ag_{2-2x}W_xCrO_4$ X=1% e $Ag_{2-2x}Cr_xWO_4$ X=1%.....	116
Figura 35. Espectro de UV-VIS das amostras $Ag_{2-2x}W_xCrO_4$ X=1% e $Ag_{2-2x}Cr_xWO_4$ X=1%.....	118
Figura 36. Imagens de MEV: (a) $Ag_{2-2x}W_xCrO_4$ X=1% e (b) $Ag_{2-2x}Cr_xWO_4$ X=1%.....	119
Figura 37. Atividades fotocatalíticas a) Degradação fotocatalítica do composto RhB por $Ag_{2-2x}W_xCrO_4$ X=1% e $Ag_{2-2x}Cr_xWO_4$ X=1% após 60 min de irradiação UV-VIS (b) e gráficos cinéticos de primeira ordem.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de luminescência.....	26
Tabela 2. Fotocatalisadores de Ag_2CrO_4 combinados aplicados na degradação de Rh B.....	49
Tabela 3. Fotocatalisadores de Ag_2WO_4 combinados aplicados na degradação de Rh B.....	55
Tabela 4. Reagentes utilizados no trabalho.....	66
Tabela 5. Resultados obtidos por Refinamentos de Rietveld para os dados de DRX das heteroestruturas de ACr:AW e amostras de ACr e AW puras em pó.....	80
Tabela 6. Modos Raman dos decorados de ACr:AW e dos pós puros de ACr e AW em comparação com a literatura.....	84
Tabela 7. Coordenadas de cromaticidade CIE x e y para as amostras ACr:AW, AW e ACr.....	98
Tabela 8. Resultados obtidos da cinética de primeira ordem das heteroestruturas ACr:AW e dos pós Ag_2CrO_4 e $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puros.....	101
Tabela 9. Resumo dos valores obtidos para a concentração subinibitória para MRSA e MSSA das amostras (a) ACr, (b) ACr:AW 0,2, (c) ACr:AW 0,4, (d) ACr:AW 0,6 (e) ACr:AW 0,8, (f) AW.....	110
Tabela 10. Resultados obtidos por Refinamentos de Rietveld para os dados de DRX das amostras dopadas $\text{Ag}_{2-2x}\text{W}_x\text{CrO}_4$ X=1% e $\text{Ag}_{2-2x}\text{Cr}_x\text{WO}_4$ X=1%.....	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACr:AW	Ag ₂ CrO ₄ :Ag ₂ WO ₄
MAH	método hidrotérmico assistido á microondas
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
DOS	Density of states – Densidade de estados
DRX	Difratometria de raios X
FL	Fotoluminescência
POAs	Processos Oxidativos Avançados
EDS	Energy dispersive spectroscopy - Espectroscopia de Energia Dispersiva
FT-Raman	Espectroscopia Raman por transformada de Fourier
UV-Vis	Espectroscopia óptica nas regiões ultravioleta e visível
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
MRSA	<i>Staphylococcus aureus</i> resistentes à meticilina (cepa referência)
MSSA	<i>Staphylococcus aureus</i> resistentes à meticilina (cepa referência)
CLSI	Clinical and Laboratory Standards Institute
CIM	Concentração Inibitória Mínima
CBM	Concentração Bactericida Mínima
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X
EROS	Espécies Reativas de Oxigênio
e ⁻ /h ⁺	Par elétron/buraco
Rh B	Rodamina B
COT	Carbono Orgânico Total
COI	Compostos Orgânicos Incolores
CIE	Comissão Internacional de Clareamento

LISTA DE SIMBOLOS

e^-	Elétron
h^+	Buraco
$h\nu$	Energia do Fóton
h	Constante de Planck
E_{Surf}	Energia Superficial
E_{gapf}	Energia de band- gap óptico
ν	Frequência
α	Coeficiente de absorção
C_1	Constante de proporcionalidade
k	Constante da taxa de reação específica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVOS	22
2.1	Objetivo geral	22
2.2	Objetivos específicos	22
3	ESTADO DA ARTE	23
3.1	Revisão da Literatura	23
3.1.1	<i>Estrutura do Ag_2CrO_4</i>	23
3.1.2	<i>Estrutura do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$</i>	24
3.1.3	<i>Luminescência</i>	26
3.1.3.1	<i>Fotoluminescência</i>	28
3.1.3.2	<i>Propriedades Fotoluminescentes do Ag_2CrO_4</i>	30
3.1.3.3	<i>Propriedades Fotoluminescentes do Ag_2WO_4</i>	33
3.1.4	<i>Fotocatálise</i>	42
3.1.4.1	<i>Propriedades Fotocatalíticas do Ag_2CrO_4 para degradação de Rh B</i>	46
3.1.4.2	<i>Propriedades Fotocatalíticas do Ag_2WO_4 para degradação de Rh B</i>	49
3.1.5	<i>Propriedade Antimicrobiana da Prata</i>	55
3.1.5.1	<i>O mecanismo de ação da prata como agente antimicrobiano</i>	57
3.1.5.2	<i>Propriedades antimicrobianas do Ag_2WO_4</i>	61
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	66
4.1	Reagentes	66
4.2	Síntese dos pós	66
4.2.2	<i>Síntese dos cristais Ag_2CrO_4 e $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puros</i>	67
4.2.2	<i>Síntese das heteroestruturas ACr:AW</i>	69
4.3	Caracterizações dos Cristais	71
4.3.1	<i>Difração de raios-x</i>	71
4.3.2	<i>Refinamento de Rietveld</i>	71

4.3.3	<i>Espectroscopia Raman</i>	72
4.3.4	<i>Espectroscopia óptica nas regiões ultravioleta e visível</i>	72
4.3.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura e Microscopia eletrônica de Transmissão</i>	73
4.3.6	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X</i>	74
4.3.7	<i>Espectroscopia de fotoemissão</i>	74
4.3.8	<i>Avaliação da Atividade Fotocatalítica</i>	75
4.3.9	<i>Medidas Bactericidas</i>	76
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1	<i>Difração de raios-X</i>	77
5.2	<i>Refinamento de Rietveld</i>	79
5.3	<i>Ordenamento a curto alcance: Espectroscopia Raman</i>	81
5.4	<i>Espectroscopia UV-Vis</i>	85
5.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	87
5.6	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	90
5.7	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X</i>	93
5.8	<i>Fotoluminescência</i>	94
5.9	<i>Atividade Fotocatalítica</i>	98
5.9.1	<i>Reuso dos catalisadores e análise de carbono orgânico total</i>	107
5.10	<i>Atividade Antimicrobiana</i>	110
5.11	<i>Amostras Dopadas - $\text{Ag}_{2-2x}\text{W}_x\text{CrO}_4$ X=1% e $\text{Ag}_{2-2x}\text{Cr}_x\text{WO}_4$ X=1%</i>	112
5.11.1	<i>Difração de raios X e Refinamento de Rietveld das amostras dopadas</i>	112
5.11.2	<i>Espectroscopia Raman das amostras dopadas</i>	116
5.11.3	<i>Espectroscopia UV-Vis das amostras dopadas</i>	117
5.11.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	118
5.11.5	<i>Fotocatálise das amostras dopada</i>	119
6	CONCLUSÕES	121
7	ETAPAS FUTURAS	122

REFERÊNCIAS	123
-------------------	-----

1. INTRODUÇÃO

As palavras ciência e pesquisa, nunca haviam sido mencionadas tantas vezes, como no ano de 2020. Apesar de haver uma busca cada vez maior da sociedade por tecnologias que tragam benefícios a nossa qualidade de vida, saúde e meio ambiente, a consciência sobre a importância da ciência não havia sido atingida com tanta intensidade como agora, quando estamos enfrentando a pandemia do COVID-19; que assola a humanidade. A ciência mostra-se como uma esperança, para toda população mundial, já que é a única capaz de desenvolver a vacina e o tratamento para o novo coronavírus.

Neste contexto, podemos observar a importância da pesquisa na área de ciência dos materiais, grande responsável pela criação de tecidos com propriedades antivirais. Estes tecidos, possuem micropartículas de prata na superfície que demonstraram capacidade de inativação ao coronavírus SARS-CoV-2, sendo utilizados para confecção de máscaras de proteção e peças de roupas [1].

Outra preocupação da sociedade nos dias atuais, se dá com o surgimento da crise energética e o receio com o aumento da poluição ambiental. Desta forma, a busca por materiais para uso como fotocatalisadores altamente ativos para fotodegradação para o tratamento de águas poluídas, atraiu considerável atenção ao longo das últimas décadas. Neste cenário, são empregadas técnicas para o desenvolvimento de novos materiais com objetivo de viabilizar os processos produtivos das indústrias têxteis, tornando a produção compatível do ponto de vista ambiental. Contudo, o desenvolvimento de fotocatalisadores que apresentam respostas quanto a fotodegradação de corantes orgânicos sob a irradiação de luz visível tem sido extensivamente estudados utilizando a energia solar [2]–[4].

Nos últimos anos, as aplicações tecnológicas de materiais semicondutores têm encorajado os pesquisadores a melhorar suas propriedades [5]–[8]. Semicondutores multifuncionais com propriedades físicas e químicas interessantes têm recebido atenção significativa devido às suas diversas aplicações em: fotocatalise, fotoluminescência, sensores de gás e atividade antibacteriana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* [9]–[12]. Entre os

vários semicondutores, α - Ag_2WO_4 (AW) e Ag_2CrO_4 (ACr) têm recebido atenção especial.

O ACr atua como um bom fotocatalisador ao degradar os corantes Rodamina B (RhB) e alaranjado de metila sob irradiação de luz visível [5,6], além de apresentar propriedades fotoluminescentes [7]. AW se destaca com excelentes resultados para aplicações fotoluminescentes (FL) [7], [12], sensores de gás [14], [15], atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* [8], [16] e atividade antifúngica contra *Candida albicans* [8],[17].

As atividades fotocatalíticas, fotoluminescentes e bactericidas dependem fortemente das modificações nas superfícies dos materiais e, conseqüentemente, da sua morfologia [16], [18], [19]. Contudo, propõe-se variações de concentrações do Ag_2WO_4 decorando o Ag_2CrO_4 baseando-se na suposição de se criar defeitos nas estruturas cristalina dos materiais, alterando a disposição das densidades eletrônicas dos *clusters* e, conseqüentemente, modificando as propriedades ópticas e eletrônicas dos óxidos, potencializando as atividades fotocatalíticas e bactericidas.

Apesar de materiais do tipo Ag_2WO_4 e Ag_2CrO_4 possuírem grande potencial fotocatalítico sob uma ampla faixa de luz UV-vis com expressiva atividade na degradação de corantes orgânicos [20]–[22], a literatura encontra-se escassa de trabalhos envolvendo a criação de novos composto de estrutura heterogênea formada por dois semicondutores eficientes para fotocatalise [23], [24], fotoluminescência [7], [25] e atividade bactericida [16], [26], [27], tornando-se este um campo aberto para pesquisas. Desta forma, o intuito deste trabalho foi investigar as propriedades fotoluminescentes, fotocatalíticas e a forma de ação do novo material ACr:AW sobre as bactérias *Staphylococcus aureus*, com expectativa que estes cristais desenvolvessem também um potencial bactericida.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

A presente investigação teve como objetivo central sintetizar e estudar as propriedades fotoluminescentes, fotocatalíticas e antimicrobianas resultantes dos cristais de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4:\text{Ag}_2\text{WO}_4$ (ACr:AW- 1:0, 0,8:0,2, 0,6:0,4, 0,4:0,6, 0,2:0,8, 0:1).

2.2 Objetivos Específicos

Dentre os objetivos específicos propostos para esse trabalho incluiu-se:

- Sintetizar o material ACr:AW pelo método hidrotérmico assistido por microondas (MAH);
- Caracterizar estruturalmente as amostras de ACr:AW por meio das técnicas de difração de Raios X, espectroscopia Raman e UV-vis;
- Examinar aspectos morfológicos dos cristais de ACr:AW utilizando a microscopia eletrônica de varredura;
- Estudar o comportamento das propriedades morfológicas e fotoluminescentes do ACr:AW;
- Analisar o potencial fotocatalítico do composto ACr:AW frente a degradação de soluções aquosas de rodamina B;
- Verificar o potencial bacteriano dos cristais de ACr:AW no combate às bactérias *Staphylococcus aureus*.

3. ESTADO DA ARTE

3.1 Revisão Bibliográfica

3.1.1 Estrutura do Ag_2CrO_4

A estrutura cristalina do cromato de prata (Ag_2CrO_4) foi determinada como sendo ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pnma$ e com os seguintes parâmetros de rede: $a = 10,063$, $b = 7,029$, $c = 5,540$ Å à temperatura ambiente [28]. Esta estrutura está representada na Figura 1a.

As desordens apresentadas pelos microcristais de Ag_2CrO_4 , geram os clusters: $[\text{AgO}_6]$ de geometria octaédrica distorcida e $[\text{AgO}_4]$, $[\text{CrO}_4]$ de geometria tetraédrica [10] que são ilustrados na Figura 1b. No plano YZ, os tetraedros $[\text{AgO}_4]$ e $[\text{CrO}_4]$ conectam cada outro para formar camadas compartilhando vértices, enquanto os octaedros de $[\text{AgO}_6]$ se conectam para formar cadeias compartilhando arestas. Em seguida, as cadeias de octaedros de AgO_6 se ligam as camadas que são construídas pelos tetraedros de $[\text{AgO}_4]$ e $[\text{CrO}_4]$ para construir a rede tridimensional [10].

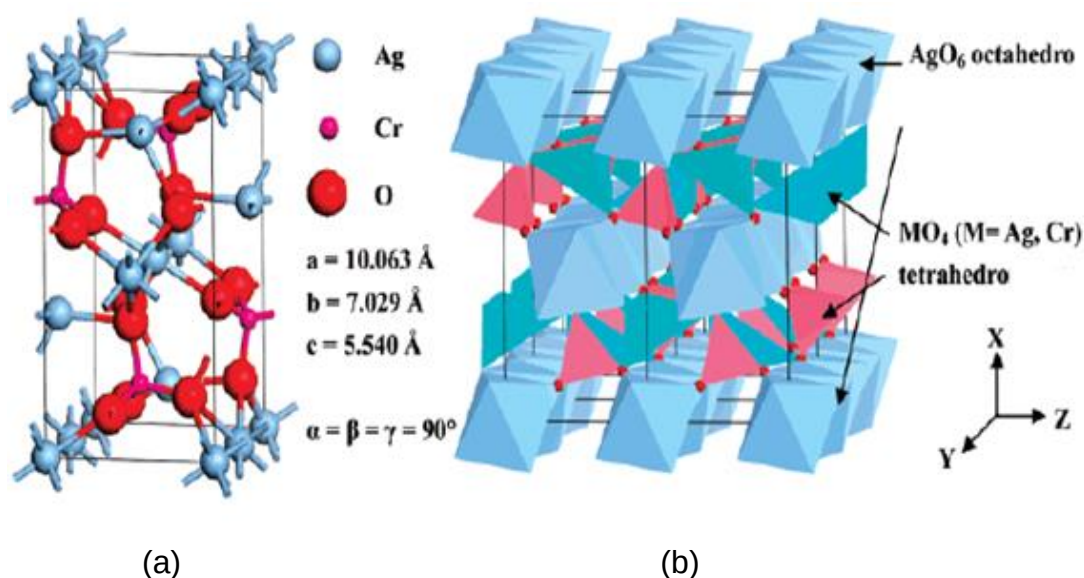


Figura 1. Representação esquemática da estrutura de Ag_2CrO_4 (a) o modelo de bola e bastão de Ag_2CrO_4 e (b) o modelo poliedro de Ag_2CrO_4 [11].

A estrutura eletrônica do Ag_2CrO_4 , indica que a banda de valência (BV) consiste principalmente no orbital de Ag 4d e orbitais O 2p ocupados e a banda

de condução (BC) vem principalmente do orbital vazio Cr 3d, resultando em um intervalo de banda estreita de 1,80 eV [29]. Esse baixo valor, pode permitir uma forte absorção no espectro visível [10] o que ajuda a alcançar uma excelente atividade fotocatalítica sob luz visível [10], [29]–[31].

3.1.2 Estrutura do α -Ag₂WO₄

O tungstato de prata (Ag₂WO₄) é um composto poliformo que apresenta três tipos de estruturas cristalinas diferentes: o α -Ag₂WO₄ com estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pn2n$ e com os seguintes parâmetros de rede $a= 10,820$, $b= 12,018$ e $c= 5,900$ Å, β -Ag₂WO₄ com uma estrutura hexagonal e com grupo espacial $P63$ ou $P63/m$, possuindo os parâmetros de rede $a= 11,0925$ e $c= 7,5424$ Å e γ -Ag₂WO₄ com uma estrutura cúbica, grupo espacial $Fd3m$ e parâmetro de rede $a= 9,352$ Å [32]. Das três estruturas as fases β -Ag₂WO₄ e γ -Ag₂WO₄ são metaestáveis, e podem se transformar facilmente na estrutura α -Ag₂WO₄ [33]. O α -Ag₂WO₄, por ser a estrutura mais estável, foi a partir dela que o presente trabalho foi desenvolvido. A Figura 2, apresenta esquematicamente a estrutura do α -Ag₂WO₄.

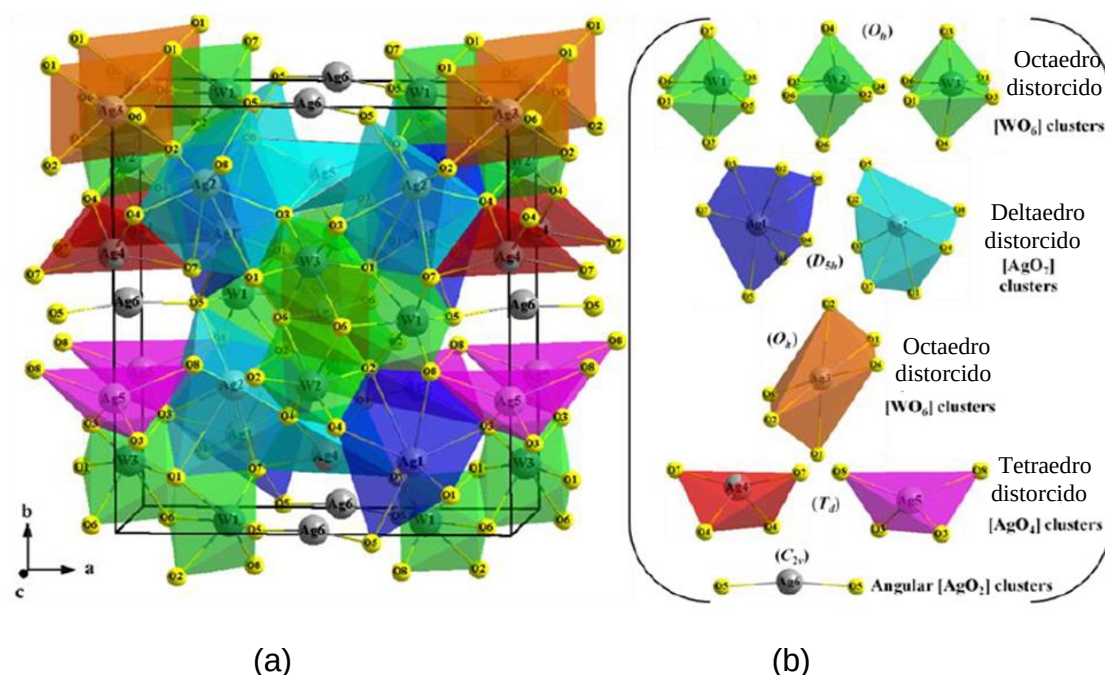


Figura 2. (a) Representação esquemática das células unitárias cristalinas do α - Ag_2WO_4 e (b) suas geometrias de coordenação para todos os clusters. (adaptado de [34]).

Na estrutura (α)-ortorrômbica do Ag_2WO_4 todos os átomos de W (W_1 , W_2 , e W_3) estão coordenados por seis átomos de O, com uma configuração poliédrica (6 vértices, 8 faces e 12 arestas). Os átomos de Ag_1 e Ag_2 são coordenados por sete átomos de O formando uma geometria dodecaédrica $[\text{AgO}_7]$. Estes clusters são poliedros de geometria bipirâmide pentagonal irregular com grupo de simetria D_{5h} , que possuem 7 vértices, 10 faces e 15 arestas. Os átomos Ag_3 , ligados a seis átomos de O, $[\text{AgO}_6]$, formam clusters octaédricos distorcidos e poliedros do tipo octaédros distorcidos de simetria de grupo O_h com 6 vértices, oito faces e 12 arestas. Os átomos de Ag_4 e Ag_5 estão coordenados por quatro átomos de O, formando uma coordenação tetraédrica, $[\text{AgO}_4]$. Estes clusters são tetraedros distorcidos, com grupo de simetria T_d que possuem 4 vértices, 4 faces e 6 arestas. Por último, os átomos de Ag_6 , ligados a dois átomos de O, formam clusters $[\text{AgO}_2]$ angulares com grupo de simetria C_{2v} , com dois vértices e um ângulo de ligação O-Ag-O de $170,5^\circ$ [25].

3.1.3 Luminescência

As propriedades ópticas sempre instigaram, deslumbraram e atraíram a mente humana, levando ao desenvolvimento de diversas pesquisas científicas sobre materiais luminescentes e suas várias aplicações, buscando alcançar resultados reproduzíveis que possam promover a otimização dos dispositivos ópticos. Na mais remota antiguidade, devem ter chamado a atenção do homem a luz dos relâmpagos, as auroras boreais, a existência de seres vivos que, sob determinadas circunstâncias, emitiam luz, como os vaga-lumes. A partir destes exemplos, pode-se concluir que a luminescência está presente em diversas áreas do nosso cotidiano [35].

A luminescência pode ser classificada como a emissão de luz por um corpo devido a algum estímulo externo, modificação química ou estrutural, excluída a emissão de radiação de corpo negro [36]. O fenômeno físico da luminescência, depende de uma fonte inicial de excitação eletrônica, e tal processo pode ser classificado de acordo com o tipo de energia utilizada pela excitação, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Tipos de luminescência

Fonte de Excitação	Tipo de Luminescência
Reações Químicas	Quimioluminescência
Reações Químicas Em Organismos Biológicos	Bioluminescência
A Partir De Tensões Elétricas	Eletroluminescência
Feixe De Elétrons Com Alta Energia	Catodoluminescência
Energia Mecânica	Triboluminescência
Fótons	Fotoluminescência
Ondas Sonoras	Sonoluminescência
Bombardeio De Radiação Ionizante	Radioluminescência
Reações Eletroquímicas Em Soluções	Eletroquimioluminescência

Dos tipos de luminescência citadas na tabela acima, a fotoluminescência (FL) é uma das mais estudadas pela ciência. Esta propriedade óptica é normalmente avaliada, quando tem-se um material com características semicondutoras. A fotoluminescência é um fenômeno óptico produzido quando um material é excitado e exibe uma emissão de onda eletromagnética na forma de fótons. A onda eletromagnética irradiada por fotoluminescência tem, em regra, um comprimento de onda maior do que a onda eletromagnética que causou esta luminescência [36].

A Figura 3, ilustra o modelo de recombinações envolvidas nos processos de excitação e emissão da FL com a representação esquemática dos níveis de energia. E_0 é o estado fundamental e de E_1 a E_6 , estão representando os estados excitados. A baixas temperaturas, na ausência de uma energia de excitação, só o nível E_0 é ocupado. Após a excitação, elétrons podem ser ativados para o nível E_6 . Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_3 ao E_6 são pequenos, enquanto o intervalo entre E_2 e E_3 é grande. Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo pela emissão de fônon, liberando energia na forma de calor. A radiação eletromagnética, que é resultante de um decaimento radiativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, pela emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico. Quando o elétron é excitado para o nível E_6 , este perde energia até atingir o nível 3.

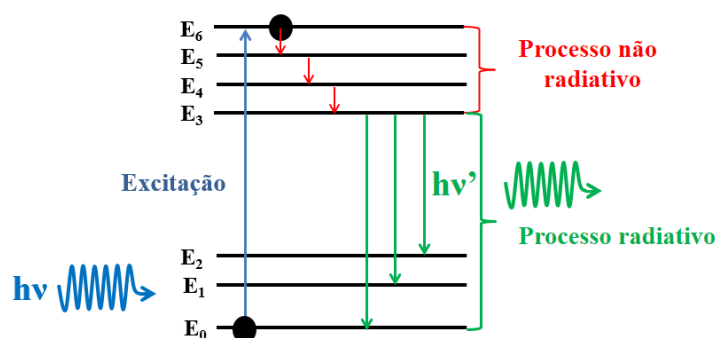


Figura 3. Esquema de processos de excitação e emissão de FL (adaptado de [36]).

Como o intervalo dos níveis 2 e 3 está acima do valor crítico, então o material decai radiativamente do nível 3, emitindo um fóton, alcançando o nível

2, 1 ou 0. Se o material decai radiativamente para o nível 1, este então, decai não radiativamente por intermédio do pequeno intervalo para o estado fundamental.

3.1.3.1 Fotoluminescência

De acordo com o tópico acima, o tipo de luminescência mais pesquisado pela ciência é a fotoluminescência, pois nos fornece informações de suma importância sobre características ópticas dos semicondutores. A fotoluminescência é uma técnica sensível, eficaz na caracterização óptica de materiais, podendo ser utilizada como uma ferramenta para obtenção acerca da ordem-desordem estrutural.

Na literatura são descritos três modelos bastante consolidados, que interpretam os mecanismos responsáveis pelo processo de fotoluminescência. Pode-se enfatizar que estes três modelos, propunham o mecanismo de FL frequentemente lidando com medições à baixa temperatura e mal discutiram as condições antes da excitação [37].

O modelo proposto por Blasse e colaboradores [38], [39] baseia-se na transferência do elétron da BV para a BC, na qual o processo de decaimento do elétron pode se dar por meio de recombinações radiativas e não radiativas. O modelo de Korzhik e colaboradores [40], assumiram a existência de estados intermediários entre a banda de valência e a banda de condução, e são vinculados a defeitos locais, devido a presença de vacâncias de oxigênio. No modelo apresentado por Leonelli e Brebner [41] alguns dos elétrons da banda de valência são promovidos para a banda de condução pela absorção de fótons de pequenos polarons. Os polarons interagem com os buracos gerados pelos defeitos ou impureza do cristal formando excitons que contribuem para a emissão do espectro de FL no visível. Na Figura 4, tem-se a representação esquemática dos três modelos explicados acima.

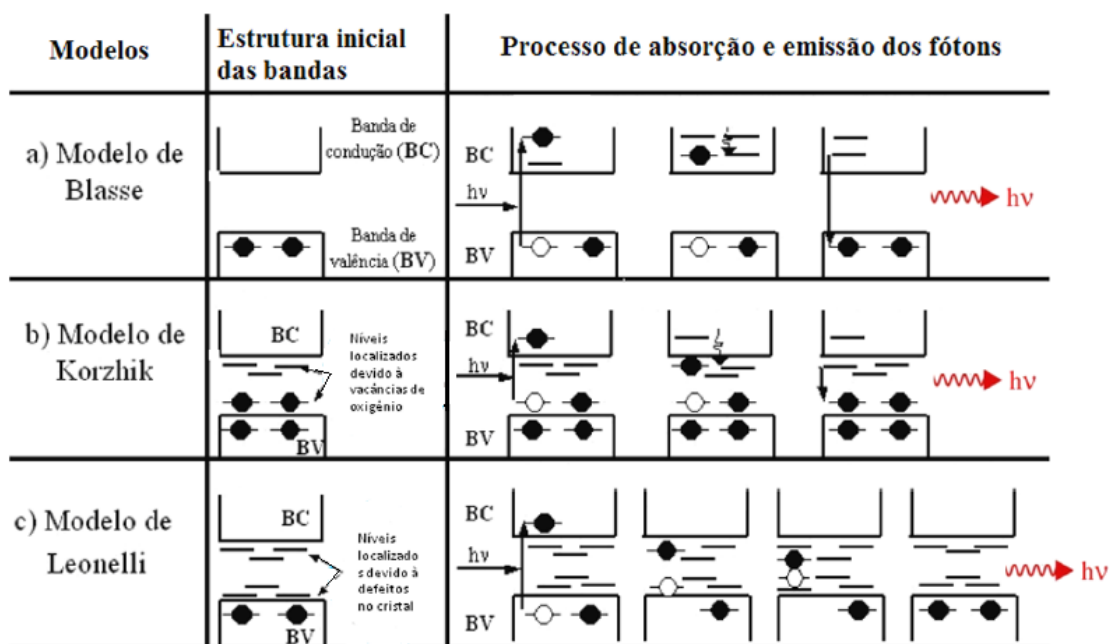


Figura 4. Esquema dos modelos de Blasse, Korzhik e Leonelli para o processo de emissão fotoluminescente (adaptado de [37]).

No ano de 2007, um novo modelo para explicar o mecanismo de FL foi proposto pelo nosso grupo de pesquisadores do LIEC-UFSCar e recebeu o nome de modelo de banda larga [19], [42]. Esse modelo está ilustrado na Figura 5 e propõe que a ordem-desordem estrutural dos clusters gera estados intermediários que realizam a emissão FL à temperatura ambiente, existindo no material anteriormente à excitação.

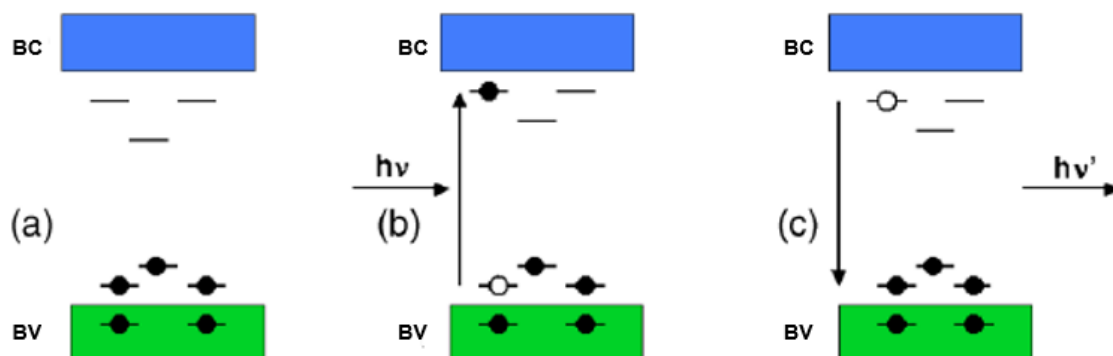


Figura 5. Modelo de banda larga a) antes da excitação, b) excitação (formação de excitons auto-ionizados) e c) após excitação (recombinação de $e^- - h^+$) [42].

Neste modelo, os pesquisadores avaliaram resultados experimentais e teóricos que permitiram chegar à seguinte conclusão: a estrutura de ordem e desordem do sistema cria estados energeticamente localizados e cargas não homogêneas distribuídas no *band gap* da estrutura cristalina, de forma que podem aprisionar elétrons (e^-) e buracos (h^+). Presume-se que antes do processo de excitação são observadas distribuições de cargas de elétrons já excitados nos estados intermediários do *band gap*. No momento em que ocorre a excitação alguns elétrons absorvem fótons ($h\nu$), inclusive aqueles que se encontram próximos da banda de valência, e são promovidos da BV para a BC. O processo de recombinação no decaimento segue os modelos já apresentados na literatura.

3.1.3.2 Propriedades Fotoluminescentes do Ag_2CrO_4

A fotoluminescência é uma técnica espectroscópica que pode ser empregada para extrair dados qualitativos sobre a estrutura eletrônica e grau de organização estrutural (defeitos) nos materiais [43]. Os defeitos estruturais de um material podem causar uma distorção ou quebra de simetria local entre os clusters, resultando em regiões com altas e baixas densidades eletrônicas (efeito de polarização). Este fenômeno dá origem a estados intermediários de energia dentro do intervalo de banda (*band gap*), chamados de defeitos rasos ou profundos. Os defeitos rasos (situados próximos a banda de condução) são considerados centros de emissão responsável pela fotoluminescência nas regiões verde, azul (mais energético) do espectro eletromagnético visível. Por sua vez, os defeitos profundos (localizados próximos a banda de valência) estão associadas as emissões no amarelo e vermelho (menos energético) [44]. Os espectros de FL são empregados para investigar a taxa de separação dos pares elétron-buraco fotogerados no semicondutor. Em geral é aceito que o espectro de FL com baixa intensidade indica separação eficiente dos portadores de carga, levando à participação de mais elétrons e orifícios nas reações de oxidação e redução. Desta forma, a taxa de recombinação é mais lenta para os transportadores de carga fotoinduzidos, podendo atribuir melhorias na atividade fotocatalítica para um semicondutor [7], [24], [45]–[49].

Segundo trabalhos realizados com o Ag_2CrO_4 pelo nosso grupo de pesquisa [7] as desordens apresentadas pelos microcristais, geram os clusters: $[\text{AgO}_6]$ de geometria octaédrica distorcida e $[\text{AgO}_4]$, $[\text{CrO}_4]$ de geometria tetraédrica. Os defeitos na estrutura do cristal geram os pares (elétrons-buracos) e são responsáveis pelo aparecimento de níveis intermediários entre as bandas de valência e as bandas de condução que são favoráveis as propriedades de emissão da fotoluminescência à temperatura ambiente. A transição eletrônica entre clusters ocorre quando os microcristais de Ag_2CrO_4 ordenados são capazes de absorver fótons. Após a absorção de um fóton com energia igual ou maior que o intervalo da banda do semicondutor um par de elétron/buraco é gerado na superfície resultando na emissão de fótons de menor energia. O espectro de fotoluminescência mostrou uma banda de emissão na região do azul (459 nm) e outra na região do vermelho (780 nm). As emissões nas regiões do azul e vermelho resultam da recombinação de elétrons/buraco, devido aos defeitos estruturais do Ag_2CrO_4 . A banda mais energética leva a defeitos superficiais, que são associados a ordem-desordem dos clusters, enquanto a banda menos energética, localizada na região do vermelho deve ser atribuída as vacâncias de oxigênio.

De acordo com Shaker-Agjekandy [46], os nanocompósitos de $\text{ZnO}/\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ foram preparados pelo método de preparação-sonoquímica-método ultrassônico facilitado. Analisando o espectro de FL para o catalisador $\text{ZnO}/\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 20%, este mostrou-se menos intenso do que as amostras de ZnO , $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (20%) e ZnO/AgI . Como resultado para amostra $\text{ZnO}/\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 20%, sua taxa de recombinação para os pares elétron/buraco foi mais lenta, resultando em melhorias na atividade do fotocatalisador.

Pirchashemi e colaboradores [45], sintetizaram os nanocompósitos ternários de $\text{ZnO}/\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, preparados pelo método de sonoquímica-método ultrassônico facilitado. Observou-se que, a intensidade de emissão da FL para a amostra $\text{ZnO}/\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (20%) foi menor do que a intensidade das amostras de ZnO , $\text{ZnO}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$, e $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$. Assim, pode-se concluir que a recombinação dos pares elétron-buraco do nanocompósito ternário é muito mais lenta que a recombinação dos pares elétron-buraco do ZnO puro e o binário correspondente.

Feizpoor e colaboradores [48], sintetizaram o composto binário $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ pelo um método de refluxo. Para explorar a eficiência da separação dos pares elétron-buraco foto gerados, espectros FL para o TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (50%) e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (60%) foram fornecidos na faixa de 350-550 nm e os resultados exibidos apontaram que existe uma considerável redução na intensidade do espectro de FL para o nanocompósito de $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (50%) comparado ao do puro TiO_2 e ao e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (60%). É geralmente aceito que o espectro FL com baixa intensidade indicam separação eficiente dos portadores de carga, levando à participação de mais elétrons e buracos nas reações de oxidação e redução. Essa diminuição da intensidade da FL sugere que a recombinação dos pares elétron-buraco no nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (50%) foi mais lenta em comparação com o TiO_2 , devido à formação da heterojunção TiO_2 e Ag_2CrO_4 , resultando em melhorias atividade fotocatalítica para o este nanocompósito.

Segundo Shang [47], foi feita a síntese do compósito g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ pelo método de co-precipitação assistida por microemulsão. A fotoluminescência mostrou que a amostra ACO/CN-0.3 exibiu uma intensidade menor, implicando que a recombinação de pares elétron-buraco foi significativamente inibida após o híbrido, o que favorece a atividade fotocatalítica deste composto.

Barzegar e colaboradores [49] sintetizaram o nanocompósito ternário g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{AgI}$ (30%) através do método de refluxo. Verificando o comportamento fotoluminescente deste material, foram analisados para comparação os espectros de FL para o g-CN puro, g-CN/ AgCrO (20%), g-CN / AgI (30%) e g-CN / AgCrO / AgI (30%). Observou-se que a intensidade de FL foi menor para o composto ternário g-CN/ AgCrO / AgI (30%). Isso implica que a recombinação dos pares e^-/h^+ deste nanocompósito mostrou-se mais lenta quando comparada aos dos outros fotocatalisadores, mostrando-se consistente com os resultados apresentados para as atividades fotocatalíticas.

Fan [24], sintetizou a heteroestrutura $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ preparada pelo método de precipitação química. Os espectros de FL para as amostras $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, 50% ACO/BOC e Ag_2CrO_4 foram obtidos sob o comprimento de onda de excitação de 280 nm. Comparando a heteroestrutura 50% ACO/BOC com as amostras puras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e Ag_2CrO_4 , verificou-se que a intensidade de emissão do compósito foi a menos intensa, indicando uma recombinação de

pares de elétrons-buracos ocorrendo de maneira mais lenta. Portanto, este resultado permitiu concluir que a heteroestrutura $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ promoveu de maneira eficiente a separação dos pares elétron-buraco, resultando em alta atividade fotocatalítica.

3.1.3.3 Propriedades Fotoluminescentes do Ag_2WO_4

No ano de 2012 Cavalcante e colaboradores [25] publicaram um trabalho no qual foram analisadas as propriedades fotoluminescentes dos microcristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Os microcristais foram sintetizados por três metodologias diferentes, sendo elas: sonoquímica-método ultrassônico facilitado, co-precipitação e hidrotérmico. Nesta pesquisa, o comportamento da FL foi explicado por processos fotogerados de pares de elétrons-buraco e em termos de transição eletrônica entre a banda de valência (Níveis 2p de átomos de O e níveis 4d de átomos de Ag) e os da banda de condução (níveis 5d de átomos de W). Neste trabalho, confirmou-se que defeitos estruturais nos microcristais $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ são responsáveis pelo aparecimento de níveis intermediários entre as bandas de valência e condução. A amostra sintetizada pelo método ultrassônico facilitado, apresentou uma elevada intensidade e emissão com máximo de FL a 575 nm, correspondendo a região amarela do espectro visível. Esses microcristais têm um valor E_{gap} menor (3,19 eV) e portanto, esses cristais têm efeitos favoráveis para promover o processo de transferência de carga entre os clusters de $[\text{WO}_6]_{\text{d}}$ desordenados para os clusters $[\text{WO}_6]_{\text{o}}$ ordenados. Para as demais amostras observou-se uma redução da intensidade na emissão da FL. A amostra preparada pela co-precipitação apresentou um máximo de emissão a 525 nm, que é atribuída à região do verde do espectro visível e os microcristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ preparados pelo método hidrotermal apresentaram uma emissão com máximo da FL a 562 nm, que também está na região verde do espectro eletromagnético. Esse comportamento pode estar relacionado a um aumento nos valores do E_{gap} [3,21 eV (CP) e 3,23 eV (CH)] e uma redução nos níveis intermediários eletrônicos entre as bandas de condução e valência. Portanto, a redução está vinculada às distorções dos clusters $[\text{AgO}_y]/[\text{WO}_6]$ favorecendo à formação de níveis intermediários entre as bandas de valência e condução e, consequentemente, uma diminuição intensidades de emissão de FL.

Finalizando o trabalho os autores concluem que o verdadeiro fator que atua sobre o comportamento FL dos microcristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ não pode ser totalmente compreendido. Portanto, estudos sobre a estrutura eletrônica dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ devem ser feitos através de cálculos teóricos para verificar a importância dos clusters $[\text{WO}_6]$ na emissão de FL e as influência dos diferentes grupos de clusters de $[\text{AgO}_y]$ ($y = 7, 6, 4$ e 2) na rede cristalina do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ [25].

Longo e colaboradores [34] avaliaram as propriedades fotoluminescentes do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ preparado pelo método hidrotérmico assistido por microondas nas temperaturas de: 100,120,140,160 °C. Nos espectros, para todas amostras o pico máximo de emissão de FL são centrados em 449 nm-região do azul do espectro visível; e também, outra emissão na região vermelha com picos centrados em 621 a 640 nm também foram observados. A nucleação-dissolução-recristalização é um mecanismo favorecido pelo processo hidrotérmico assistido por microondas e pode ser visto como um processo ordem-desordem-ordem da natureza, dando origem a um processo de cristalização não-clássico [50]. As diferenças observadas nas intensidades dos perfis de emissão, podem estar atribuídas a pequenas diferenças nas densidades de defeitos ligadas aos clusters distorcidos e vacâncias de oxigênio geradas pelo tratamento térmico associadas as microondas. O pico de emissão na região do azul, pode estar relacionado a octaedros distorcidos de $[\text{WO}_6]$ [51]–[53]. A emissão na região do vermelho está provavelmente ligada ao $[\text{AgO}_y]$, aglomerados que formam vacâncias de oxigênios, induzindo mais desordem e defeitos mais profundos na região de banda vazia. No entanto, outros fatores também podem estar envolvidos, como o grau de agregação e a orientação entre as partículas, as variações na distribuição granulométrica, a morfologia das partículas e os defeitos de superfície. Todos esses fatores influenciam a intensidade da emissão de FL [34].

Após o preparo das amostras, elas foram irradiadas por um feixe de elétrons acelerado e analisado novos perfis para FL. Os perfis da FL de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ irradiado mostraram-se bem diferentes dos perfis de FL não irradiados. Nenhum deslocamento na região do azul foi observado, indicando que os clusters $[\text{WO}_6]$ não são alterados pela irradiação. No entanto, o perfil da emissão de FL na região vermelha dos espectros foi alterada. Como discutido acima,

essas mudanças podem ser atribuídas aos clusters $[\text{AgO}_y]$ que se tornam mais desordenados pelo crescimento metálico Ag na superfície [34].

De acordo com Chen e Xu [54], amostras de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foram sintetizadas por precipitação e analisados os espectros de FL dessas amostras, excitadas por um laser com comprimento de onda de 300 nm e registrados à temperatura ambiente. Foram observados picos de emissão em torno de 400, 438, 449, 467, 481, 491 nm, respectivamente. De acordo com a hipótese de Cavalcante e colaboradores [25], essas emissões no azul resultam dos defeitos estruturais do Ag_2WO_4 , nos níveis de energia dos quais estão localizados na banda proibida do Ag_2WO_4 . Observando os espectros pode-se dizer que existe uma maior porção de defeitos em $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ do que em $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Esses defeitos podem servir como armadilhas dos pares e^-/h^+ e consequentemente melhorar a eficiência da separação de carga, aumentando a taxa de degradação orgânica na interface sólido-líquido.

Santana e colaboradores [11], apresentaram a síntese de nanopartículas de tungstato de prata decoradas por molibdato de prata preparadas pelo método hidrotérmico assistido por microondas. Analisando os espectros de FL observa-se uma emissão em torno de 450 nm (azul), referente as transferências de cargas entre os tetraedros regulares de MoO_4 e os octaedros de WO_6 . Uma emissão em torno de 650 nm com alta intensidade, também foi observada, e esta emissão pode ser explicada pela presença do invólucro $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ que cobre a superfície do núcleo $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, formando alguns defeitos estruturais na interface que favorecem o aprimoramento da emissão de FL.

Lin e colaboradores [55], analisaram as propriedades fotoluminescentes do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ não irradiado e irradiado a laser. A amostra irradiada de AWO exibe emissão mais intensa que a não irradiada. A proporção de largura/meia-altura dos dois picos de emissão da FL são 1,11 e 2,47, respectivamente. Assim, a relação da área do pico de emissão de FL é calculada como 2,75. Podemos fazer uma conclusão equivalente que a taxa de densidade de defeitos das amostras irradiadas e não irradiadas é 2,75. Emissão de FL a 469 ou 485 nm é atribuído à transferência de carga dos clusters distorcidos de $[\text{WO}_6]$ para clusters não distorcidos de $[\text{WO}_6]$ [25].

Sreedevi e colaboradores [56], em suas pesquisas sintetizaram nanopartículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pelo método de precipitação química em três

temperaturas de calcinação (500, 550 e 600 °C) diferentes. Avaliando as propriedades fotoluminescentes destes materiais os espectros de FL do α - Ag_2WO_4 , mostram que este material possui uma banda intensa com uma emissão na região azul-violeta centralizada em torno de 420 nm. As amostras calcinadas de α - Ag_2WO_4 apresentam defeitos estruturais na rede cristalina que são produzidas durante a calcinação. Os defeitos estruturais podem criar níveis intermediários entre a banda de valência e a banda de condução. O aumento da temperatura de calcinação resulta em maior intensidade de FL e desvios para os picos de emissão. Estes defeitos são devidos à variação do tamanho das partículas, distorções nas ligações O-W-O e O-Ag-O e diferentes graus de ordem-desordem estrutural na rede cristalina a médio alcance causada pelo processo de calcinação.

Segundo Vignesh e Kang [57], amostras de $\text{Ag}_2\text{WO}_4@\text{g-C}_3\text{N}_4$, variando as quantidades de g- C_3N_4 , foram sintetizadas pelo método de impregnação sonoquímica. Verificando o comportamento fotoluminescente deste material foram analisados para comparação os espectros de FL para o g-CN puro, $\text{Ag}_2\text{WO}_4@\text{g-C}_3\text{N}_4$ (5%), $\text{Ag}_2\text{WO}_4@\text{g-C}_3\text{N}_4$ (10%), $\text{Ag}_2\text{WO}_4@\text{g-C}_3\text{N}_4$ (20%) e $\text{Ag}_2\text{WO}_4@\text{g-C}_3\text{N}_4$ (40%). Observa-se que as amostras de $\text{Ag}_2\text{WO}_4@\text{g-C}_3\text{N}_4$ e g- C_3N_4 apresentam emissão na região do azul do espectro visível centralizadas em torno de 450 nm, enquanto o Ag_2WO_4 mostrou uma emissão na região do vermelho do espectro visível. As alterações na intensidade da FL são atribuídas à transferência de carga pelos portadores de carga, gerados por fótons entre Ag_2WO_4 e g- C_3N_4 .

Pinatti e colaboradores [58], apresentaram a síntese do composto α - Ag_2WO_4 dopado com Eu^{3+} em diferentes porcentagens (0; 0,0025; 0,005; 0,0075 e 0,01), sintetizados pelo método de co-precipitação. Avaliando as propriedades fotoluminescentes deste material observa-se uma ampla faixa de comprimentos de onda centrada em 450 nm para todas as amostras que está relacionada à transferência de carga dentro dos poliedros de WO_6 . Na região vermelha também há uma banda larga que é atribuída ao poliedro AgO_n ($n = 2, 4, 6$ e 7) [34]. Esses defeitos estruturais do α - Ag_2WO_4 são responsáveis pelo aparecimento de níveis intermediários entre as bandas de valência e de condução. Nestes estados de energia, após o processo de absorção do fóton, a recombinação dos pares ($e^- - h^+$) envolve diretamente a transferência de cargas.

Portanto, esses defeitos estruturais promovem uma quebra de simetria, causando uma polarização na estrutura pela transferência eletrônica de carga dos clusters ordenado para clusters desordenados. A baixa intensidade na emissão da FL, confirma que os íons de Eu^{3+} como um supressor de matriz FL. As amostras dopadas com Eu^{3+} , a emissão azul esverdeada é gradualmente extinta e as linhas estreitas atribuídas à emissão de Eu^{3+} são intensificadas. Provavelmente, esse comportamento é acompanhado por um aumento dos níveis intermediários de energia no intervalo de banda, como indicado pela diminuição nos valores de gap de banda. É possível ver uma série de características bem definidas nas transições f-f do Eu^{3+} , que confirmam, o tungstato como sendo um hospedeiro capaz de sensibilizar as emissões no vermelho do európio.

No ano de 2016, Silva e colaboradores [59], publicaram um trabalho sobre as propriedades fotoluminescentes do composto $\text{Ag}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0$ e $0,50$) sintetizados pelo método de co-precipitação, seguido do método hidrotérmico assistido por microondas. A amostra $\text{Ag}_2\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_4$ apresenta uma banda de FL mais intensa do que a banda de emissão para o Ag_2WO_4 puro. Portanto, a banda larga relacionada ao composto com cluster $[\text{MoO}_4]$ apresenta um máximo de emissão em (400 nm), enquanto o composto Ag_2WO_4 tem seu máximo em (450 nm). Além disso, uma contribuição na região vermelha (600–700 nm) aparece para a amostra Ag_2WO_4 , enquanto o composto $\text{Ag}_2\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_4$ não mostrou emissão nessa região de comprimento de onda. De acordo com Longo e colaboradores [34], a emissão no vermelho provavelmente está relacionada aos clusters $[\text{AgO}_y]$. Dessa maneira, um aumento na emissão do azul do espectro de FL para amostra $\text{Ag}_2\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_4$ também está relacionada aos efeitos de ordem-desordem que influenciam significativamente as propriedades de luminescência dos tungstatos [25]. As distorções nos clusters $[\text{AgO}_y]$, $[\text{WO}_6]$ e $[\text{MoO}_4]$ e alterações morfológicas podem ser considerados outros fatores-chave para os perfis de emissão dessa matriz de Ag_2WO_4 . Portanto, conclui-se que, cálculos teóricos são necessários para obter mais informações sobre os possíveis mecanismos envolvidos nas propriedades fotoluminescentes deste material.

Sreedevi e colaboradores [60], em seu trabalho investigaram a influência da irradiação do feixe de elétrons de 8 MeV nas propriedades

estruturais e ópticas de nanopartículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizadas pelo método de precipitação química. As amostras de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ calcinadas, foram expostas a doses de irradiação de feixe de elétrons de 0, 2, 4 e 6 kGy. Os espectros de emissão de FL de amostras demonstram picos de emissão em 415, 433, 464 e 489 nm, referentes a defeitos estruturais. Pode-se observar que a amostra de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pura, mostra uma maior intensidade de luminescência enquanto as amostras irradiadas apresentaram bandas de menor intensidade de emissão. Os níveis intermediários de energia criados entre as bandas de valência e as bandas de condução são formados como características favoráveis devido à irradiação com elétrons. Vários fótons originários dos diferentes estados de energia durante as transições eletrônicas são responsáveis pela intensa emissão de FL. Nenhum deslocamento apreciável é observado nos máximos de emissão de amostras irradiadas, indicando que os aglomerados $[\text{WO}_6]$ permanecem inalterados pela irradiação eletrônica. Pode ser observado, que a intensidade da emissão na FL diminui com o aumento da dose de irradiação de elétrons. A intensidade do FL é controlada pelo número de transferência eletrônica de carga entres os clusters e defeitos de superfície. A diminuição da intensidade da emissão na FL é devida à formação de subprodutos não emissivos ou defeitos na superfície do núcleo. A baixa intensidade indica que a taxa de recombinação entre os pares ($e^- - h^+$) é baixa.

De acordo com Pereira e colaboradores [61], verificou-se as propriedades fotoluminescentes do composto $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ ($x=0,0; 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,08$) sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por microondas. Estes materiais, $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$), mostraram que as emissões da FL, ocorrem na região verde-alaranjada. Isto ocorre, devido ao processo de substituição de átomos de Ag por átomos de Ni, levando à formação de novos clusters $[\text{NiO}_n]$ na rede do Ag_2WO_4 , que foram responsáveis pelas diferentes distribuições e organizações de níveis intermediários de energia dentro do intervalo de banda proibida. Em geral, os átomos de Ni nas soluções sólidas $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ levam a uma geração mais pronunciada de defeitos superficiais, em vez de buracos profundos, favorecendo as emissões de alta energia. A substituição de átomos de Ag por átomos de Ni provoca a formação de aglomerados mais ordenados na estrutura cristalina das soluções sólidas $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$). No caso de $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,04$ e $x = 0,08$), a maior

presença de clusters parecem agir como supressores de emissões da FL, com eles interagindo com os clusters, neutralizando-os e contribuindo para um desenvolvimento estrutural reorganizado.

Foggi e colaboradores [8], apresentaram a síntese do composto α - Ag_2WO_4 sintetizados em três meios reacionais diferentes, sendo eles: água e álcool e amônia. As propriedades fotoluminescentes foram avaliadas utilizando um laser de criptônio e com uma excitação no comprimento de onda de 350 nm. As bandas de FL do α - Ag_2WO_4 correspondem à recombinação entre pares de elétrons e buracos nas transições entre a banda de valência (formada principalmente por 2p níveis de átomos de O e níveis 4d de átomos de Ag) e a banda de condução (composta principalmente por níveis 5d de átomos de W). Os perfis da FL são organizados pela deconvolução em três picos para as amostras sintetizadas no álcool e na solução amoniacal, e quatro picos foram utilizados para os microcristais α - Ag_2WO_4 sintetizados em água. Esses quatro picos correspondem a azul (447 nm), verde (510 nm), laranja (613 nm), e vermelho (750 nm) e concordam com a posição em que os máximos das curvas são observados. Pode-se concluir que a amostra sintetizada no meio aquoso apresenta uma maior contribuição de defeitos atribuídos as vacâncias de oxigênio, enquanto as demais amostras possuem uma maior porcentagem de defeitos estruturais.

Zhu e colaboradores [62], investigaram as propriedades fotoluminescentes do composto g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$, preparado por um método de precipitação in situ, com crescimento de Ag_2WO_4 na superfície do g- C_3N_4 . Observou-se uma alta intensidade de fotoluminescência com um pico de emissão centrado em aproximadamente 450 nm. A intensidade de emissão do composto g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ foi consideravelmente menor que a intensidade do g- C_3N_4 em uma posição de emissão semelhante. Esse resultado indicou que o composto g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ possuía uma taxa de recombinação dos pares elétron-buraco mais baixa do que o g- C_3N_4 , favorecendo a propriedade de fotocatalise.

Mondego e colaboradores [63], sintetizaram amostras de CaTiO_3 decoradas com Ag_2WO_4 e avaliaram as propriedades fotoluminescentes destes materiais. Os espectros de FL das amostras decoradas apresentaram três picos centrados em 450 nm (azul), 559 nm (verde) e 673 nm (vermelho). O íon Ca^{2+} é uma base mais forte que o Ag^+ , a interação entre os clusters AW ($[\text{AgO}_x]/[\text{WO}_6]$)

e os clusters CT ($[\text{CaO}_{12}]/[\text{TiO}_6]$) resultaria na remoção de Ag por Ca na rede cristalina do AW. Nesse processo, dois átomos de Ag e um átomo de O deixam a rede formando Ag_2O , resultando na formação de $[\text{WO}_4]$ que interage com Ca^{2+} para formar CaWO_4 . As vacâncias de Ag e O são formados nas amostras CT:AW (4 e 8 min) nas quais a ligação não é totalmente ordenada a longo prazo, favorecendo o processo. Este é o principal responsável pelas emissões que ocorrem na região vermelha 673 nm (1,84 eV). As amostras CT:AW decoradas (4, 16 e 32 min) exibem uma forte emissão na região azul, a 450 nm (2,75 eV). No entanto, o contato e soma das duas emissões entre os dois semicondutores (CT e AW) favorecem uma maior porcentagem de emissão na região vermelha no espectro visível para todas as amostras decoradas.

Luo e colaboradores [23], sintetizaram os compósitos $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, variando a porcentagem em massa de WO_3 em (1,2 e 4 % em massa) fabricados pelo método de precipitação química. Os espectros FL dos compósitos $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ são semelhantes aos de Ag_2CrO_4 , mas suas intensidades de pico são obviamente mais baixas em comparação com Ag_2CrO_4 puro, indicando que a adição de 1 e 2 % em massa de WO_3 inibiu significativamente a recombinação dos pares elétron-buraco favorecendo a atividade fotocatalítica. O excesso de espécies de WO_3 -4 % em massa, aumentou a taxa de recombinação de portadores de carga fotogerados, levando à queda da eficiência de fotodegradação, podendo atuar como centro de recombinação e, assim, reduzir a eficiência da separação dos pares elétron-buraco.

Pereira Lima e colaboradores [64], apresentaram em seu estudo a síntese das soluções sólidas de $\text{Ag}_{2-2x}\text{Zn}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$), obtidas pelo método de coprecipitação. As propriedades fotoluminescentes foram avaliadas mostrando as emissões de FL de 350 a 850 nm para todas as amostras. É possível observar uma banda larga com emissão de intensidade máxima na faixa azul-violeta entre 450 e 465 nm e outra na região laranja-vermelha entre 606 e 690 nm, relacionada à transferência de carga entre clusters. Observa-se um aumento da emissão da região do vermelho, 600-800 nm nas amostras com a adição de íons Zn^{2+} na rede cristalina do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Esse desvio observado para o vermelho e as mudanças no perfil FL dos espectros indicam que os clusters $[\text{WO}_6]$ e $[\text{AgO}_y]$ foram influenciados por distorções de $[\text{AgO}_y]$ - $[\text{WO}_6]$ - $[\text{ZnO}_z]$ ($y = 2, 4, 6$ e 7) e também que existem grupos com vacâncias de oxigênio ($\text{V}_\text{O}^\times$). Esse fato pode

estar associado à formação de novos clusters de $[\text{ZnO}_y]$ na rede do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, responsáveis pela distribuição diferente dos níveis de energia dentro da banda proibida [61], confirmando a substituição do Zn^{2+} no sítio da Ag^+ .

Mousavi e Habibi-Yangjeh [65], avaliaram as propriedades fotoluminescentes dos nanocompósitos de $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{AgBr}$ fabricados por decoração sucessiva de Fe_3O_4 , Ag_2WO_4 e AgBr sobre $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Para avaliar a taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ , espectros de FL do g-CN , $\text{g-CN}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{g-CN}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AgW}$ (30%), $\text{g-CN}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AgBr}$ (30%) e $\text{g-CN}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AgW}/\text{AgBr}$ (30%) foram fornecidos e foi observado que, após deposição de Fe_3O_4 , a intensidade da FL do material $\text{g-CN}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ diminuiu quando comparado com o fotocatalisador g-CN . A diminuição da intensidade da emissão da FL contínua ocorreu com o depósito de AgBr ou Ag_2WO_4 sobre o nanocompósito $\text{g-CN}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. O interessante é que, com a co-deposição de AgBr e Ag_2WO_4 sobre o nanocompósito $\text{g-CN}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, a menor intensidade de FL foi observada para o material com 30% de AgBr , ($\text{g-CN}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AgW}/\text{AgBr}$ (30%)). Assim, concluiu-se que, o nanocompósito $\text{g-CN}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AgW}/\text{AgBr}$ (30%) possui a mais alta eficiência de separação dos pares e^-/h^+ , tornando esta amostra a mais adequada para obter-se o melhor desempenho fotocatalítico.

No trabalho de Macedo e colaboradores [66], o material no estado sólido $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, foi sintetizado com a morfologia (tipo R-rode versus tipo C-cubóide) pelo método simples de precipitação controlada, com e sem a presença do surfactante aniônico sulfato de dodecil sódico, respectivamente. Avaliando as propriedades fotoluminescentes destes materiais, o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4\text{-R}$ apresenta uma ampla banda com emissão máxima a 452 nm, correspondendo à região azul do espectro eletromagnético. Embora o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4\text{-C}$ também apresente a emissão na região azul (456 nm), essa banda é muito menos intensa, e houve o aparecimento de outra banda de emissão na região do vermelho (640 nm) com quase a mesma intensidade da emissão no azul. Esse comportamento pode estar associado ao número decrescente de clusters $[\text{WO}_6]$ distorcidos e aumento presença de clusters $[\text{AgO}_n]$ distorcidos ($n = 7, 6, 4$ e 2), correspondentes as vacâncias de oxigênio, que induzem mais desordem ao material e defeitos mais profundos na região proibida.

Wang e colaboradores [67], pesquisaram as propriedades fotoluminescentes do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ fabricados por meio de um método simples de

troca iônica à temperatura ambiente. Os espectros de FL das amostras, AWO-1:4 e AWO-1:0,5 excitados a 330 nm foram examinados para investigar a migração de carga no fotocatalisador. A temperatura ambiente os espectros apontam que os picos de emissão das duas amostras têm formas semelhantes, mas AWO-1:4 exibe um pico de intensidade de emissão obviamente mais baixo, ilustrando uma recombinação contida de transportadores fotogerados.

3.1.4 Fotocatálise

A indústria têxtil no Brasil tem grande valor sócio econômico, tendo este setor um faturamento no ano de 2018 equivalente a US\$ 48,3 bilhões e uma produção média têxtil de 1,2 milhões de toneladas. Devido estes excelentes índices, o Brasil é considerado a mais completa cadeia têxtil do ocidente (ABIT,2020). Entretanto, trata-se de empreendimento econômico que se caracteriza pela geração de grandes quantidades de águas residuais contendo corantes, surfactantes, íons inorgânicos, agentes umectantes, entre outros, que são classificados como compostos recalcitrantes e/ou persistentes. Tais substâncias alteram os parâmetros físico-químicos das águas superficiais, provocando disfunções ambientais graves [68].

Mais de 700.000 toneladas de corantes são produzidos anualmente para uso nas indústrias têxteis [69], ou seja, o setor têxtil tem uma quota de dois terços do mercado total de corante [70] e é responsável pela maior parte da produção, uso e descarte de efluentes contendo essas substâncias [71]. Durante a produção e consumo, cerca de 10% destes corantes são descartados em efluentes, causando diversos problemas ambientais como: o rápido esgotamento do oxigênio dissolvido, além do impedimento a penetração da luz solar nas camadas mais profundas, alterando a atividade fotossintética do meio, resultando em deterioração da qualidade dessa água, diminuindo a solubilidade de oxigênio, e resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática [72]. Entre todos os compostos químicos utilizados os corantes têm atraído mais atenção, devido ao alto potencial de poluição que eles apresentam [73].

O estudo sobre o tratamento de efluentes industriais é de extremo interesse de parte da comunidade científica, devido à magnitude dos impactos gerados ao meio ambiente. Assim, tem-se notado uma tendência crescente por parte das indústrias em buscar alternativas ambientalmente amigáveis, levando à soluções cada vez mais eficientes para o destino dos seus contaminantes.

Para a remoção de contaminantes em efluentes industriais, geralmente, utilizam-se processos de adsorção em carvão ativado, que embora apresentem eficiência significativa, devido à redução pronunciada do volume do efluente, não adsorvem poluentes em totalidade. Além do processo de adsorção ser não destrutivo, a disposição final das fases sólidas precisa ser solucionada [74]. Outro método de destruição de poluentes orgânicos bastante conhecido é a incineração, que apresenta uma série de desvantagens como a dificuldade de operação, pois utiliza-se de temperaturas elevadas, além da formação de compostos mais tóxicos [75].

O tratamento biológico, também é um método convencional de tratamento de efluentes, no qual a matéria orgânica é convertida em dióxido de carbono (CO_2) e água; ou CO_2 e metano (CH_4), pela ação dos micro-organismos aeróbicos e anaeróbicos, respectivamente. As principais vantagens são o baixo custo e eficiência em relação a diversos compostos orgânicos. No entanto, apresenta limitações em relação à presença de substâncias recalcitrantes, mostrando-se ineficiente quanto à remoção da cor, favorecendo ainda, em muitos casos, a liberação de altas concentrações de íons de metais pesados [76].

Dessa maneira, um grande esforço ao longo de décadas foi realizado a fim de que se melhorassem os processos oxidativos convencionais. Surgem assim os denominados processos oxidativos avançados (POA's), sendo uma alternativa aos métodos convencionais pela simplicidade e custo.

Os POA's são considerados tecnologias limpas, pois não há formação de lodo e transferência de fase dos poluentes, sendo os produtos finais, gás carbônico, água, íons inorgânicos e subprodutos menos tóxicos, formados através de reações de degradação que envolvam espécies oxidantes como os radicais hidroxila. Esses radicais tem um elevado potencial de oxidação ($E_{\text{oxi}} = 2,8 \text{ V}$), e podem reagir com uma multiplicidade de classes de compostos que podem ser mineralizados gerando produtos, como CO_2 e H_2O [77], [78].

Os POA's dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, no qual os radicais hidroxila, podem ser gerados com ou sem o auxílio de irradiação ultravioleta. Entre POA's, a utilização de materiais semicondutores na fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada nas últimas duas décadas e por este motivo daremos maior atenção a ela.

De acordo com os estudiosos, a fotocatalise foi observada inicialmente em 1921, por Renz, que relatou a mudança de coloração do óxido de titânio na presença da luz. Outros autores apontam que o fenômeno de fotocatalise foi inicialmente relatado em 1952, quando Brealey e Uri, usaram um fotocatalisador sob radiação ultravioleta (UV) para oxidação do álcool etílico. Porém, a maioria atribui à Honda e Fujishima [79] o primeiro marco da fotocatalise ao promover, em 1972, a fotólise da água usando eletrodos de dióxido de titânio (TiO_2).

Vários semicondutores são utilizados para a fotocatalise heterogênea, como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , Ag_2WO_4 e Ag_2CrO_4 [20], [48], [80], [81]. Dentre estes, o TiO_2 é o mais utilizado na degradação de compostos orgânicos de efluentes, devido ao fato de exercer uma alta atividade, apresentando vantagens como a fotoestabilidade, baixo custo, não toxicidade, possibilidade de imobilização sobre sólidos e possibilidade de ativação por luz solar [82].

Os semicondutores atuam como fotocatalisadores e possuem duas regiões energéticas: a região de mais baixa energia é BV, onde os elétrons não possuem movimento livre e a região de energia mais alta é a BC, onde os elétrons são livres para se moverem, produzindo a condutividade elétrica [83]. Entre essas suas regiões existe a zona de banda proibida. A energia da banda proibida é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor (BV) para outra de maior energia (BC).

O semicondutor, quando exposto à irradiação com fótons, com energia maior ou igual a energia de band-gap, ocorre uma excitação eletrônica e o elétron (e^-) é promovido da BV para a BC, gerando um par elétron/buraco (e^-/h^+), que possuem um potencial capaz de oxidar a água e também agentes contaminantes adsorvidos na superfície do fotocatalisador. Os elétrons promovidos para a banda de condução, por sua vez, participam dos processos de redução do oxigênio molecular (O_2) gerando ânions radicais superóxidos

($O_2^{\bullet-}$) [84], [85]. Um mecanismo para a fotoativação de um catalisador semiconductor é ilustrado na Figura 6.

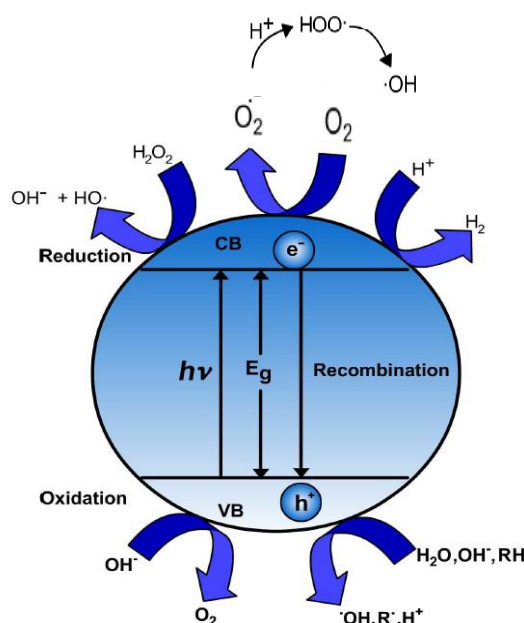
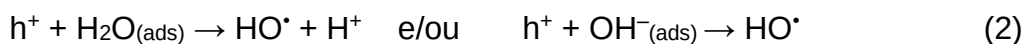


Figura 6. Mecanismos que ocorrem na fotoativação de um material semiconductor.[86]

Os buracos têm pH dependente de potenciais eletroquímicos positivos, na faixa entre +2,0 e +3,5 V, medidos por um eletrodo de calomelano saturado [87]. Esse potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor (eqs. 1-3). A reação de degradação do poluente orgânico a partir dos radicais é descrita na (eq.4) [82], [88].



Em que “ $h\nu$ ”, “ h^+ ” e “ e^- ” são as representações de energia do fóton, buraco e elétron, respectivamente.

A taxa de recombinação de pares elétron/buraco é uma característica que pode definir se o material é ou não um bom fotocatalisador, ou seja, o melhor

fotocatalisador pode ser aquele que apresentar a menor taxa de recombinação (recombinação lenta) dos pares elétron/buraco [5], [89].

3.1.4.1 Propriedades Fotocatalíticas do Ag_2CrO_4 para degradação de Rodamina B

Nas últimas décadas o problema ambiental em muitos países tem se tornado cada vez mais grave, devido a uma série de fatores como: o crescimento populacional e o aumento da industrialização que geram excessos na emissão de poluentes.

A fotocatalise de semicondutores possui vantagens atraentes e é vista como uma estratégia promissora para contornar crises ambientais e produzir energia limpa; através da degradação de contaminantes, geração de combustível hidrogênio e também inativação de microorganismos [90]–[93]. Inúmeros esforços têm sido feitos para desenvolver fotocatalisadores eficientes e estáveis durante os últimos anos. O Ag_2CrO_4 atrai muita atenção, possuindo um estreito band gap de 1,8 eV o que resulta em ampla absorção no espectro visível, ajudando a alcançar uma excelente atividade fotocatalítica sob luz visível [29], [30].

Zhu *et al.* [2] sintetizaram o fotocatalisador híbrido $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, variando as proporções de AgBr na estrutura para 5%, 10% e 18,8%. A amostra 10% $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ apresentou o melhor desempenho para fotodegradação do corante rodamina B sob irradiação de luz visível, atingindo 93% de degradação em 35 minutos, enquanto o fotocatalisador Ag_2CrO_4 degradou a rodamina B em 73% com mesmo tempo de exposição à luz visível.

No ano de 2016, Pirhashemi e Habibi-Yangjeh [45] relataram o preparo do nanocompósito ternário $\text{ZnO}/\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ pelo método assistido por ultrassom, aplicando na degradação de diferentes poluentes sob irradiação de luz visível. Variou-se as proporções de Ag_2CrO_4 no composto ternário para 5%, 10%, 20% e 30%. O nanocompósito ternário $\text{ZnO}/\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 20% exibiu a melhor atividade fotocatalítica frente a degradação da rodamina B sob irradiação de luz visível. Além disso, experimentos de reciclo do material indicaram que o nanocompósito ternário possui estabilidade razoável.

Agjekandy Habibi-Yangjeh [46], investigou a atividade fotocatalítica dos nanocompósitos ternário ZnO/AgI/Ag₂CrO₄ sob irradiação de luz visível frente a degradação do corante rodamina B, preparado pelo método assistido por ultrassom. Variou-se as proporções de Ag₂CrO₄ no composto ternário para 10%, 20%, 30% e 40%. O nanocompósito ternário ZnO/AgI/Ag₂CrO₄ 20% exibiu a melhor atividade fotocatalítica para a degradação da rodamina B sob irradiação de luz visível.

Deng e colaboradores [9], pesquisaram a atividade fotocatalítica do composto binário Ag₂CrO₄/g-C₃N₄ preparado pelo método de precipitação. Variou-se as proporções de Ag₂CrO₄ no composto binário para 10%, 30%, 50%, 70% e 90%. A fotodegradação do corante rodamina B, sob irradiação de luz visível para a amostra Ag₂CrO₄ 50%/g-C₃N₄ foi de 100% em 40 minutos.

Shang e colaboradores [47], também investigaram a atividade fotocatalítica do composto binário Ag₂CrO₄/g-C₃N₄. No entanto, utilizou como método de síntese a co-precipitação assistida por microemulsão. Variou-se as proporções de Ag₂CrO₄ no composto binário para 20%, 30%, 40%, e 60%. A amostra ACO/CN-0.3, degradou completamente a rodamina B sob irradiação de luz visível em 90 minutos.

Habibi-Yangjeh e Akhundi [94], sintetizaram os nanocompósitos ternários g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag₂CrO₄. Variou-se as proporções de Ag₂CrO₄ no composto ternário para 10%, 20%, 30% e 40%. O nanocompósito ternário g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag₂CrO₄ 20% exibiu a melhor atividade fotocatalítica frente a degradação da rodamina B sob irradiação de luz visível, degradando 100% do corante em 360 minutos.

Feizpoor e colaboradores [48], publicaram um trabalho no qual foi sintetizado o material TiO₂/Ag₂CrO₄ pelo método simples de refluxo. Variou-se as proporções de Ag₂CrO₄ no composto para 10%, 20%, 30%, 40%, 50% e 60%. A amostra TiO₂/Ag₂CrO₄ 50% exibiu o melhor desempenho, quando aplicada para fotodegradar a rodamina B sob irradiação de luz visível. Este nanocompósito apresentou estabilidade após cinco corridas de fotodegradação.

Wu e colaboradores [95], investigaram a atividade fotocatalítica do composto Ag₂CrO₄/nitreto de boro, sintetizado pelo método de precipitação in situ. Este material foi aplicado para fotodegradar o corante rodamina B sob irradiação de luz visível. Variou-se as proporções de nitreto de boro no composto

para 2%, 6%, 10% e 14%. Quando a quantidade do nitrato foi de 10% em peso, o compósito exibiu uma atividade fotocatalítica de 96,7% em 120 minutos, enquanto o Ag_2CrO_4 puro degradou 75% da rodamin B no mesmo intervalo de tempo.

No ano de 2018, Wu e colaboradores [96], publicaram um novo trabalho com uma heterojunção de Ag_2CrO_4 . O composto $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7\text{-Ag}_2\text{CrO}_4$ foi sintetizado com objetivo de criar a formação da heterojunção p-n na interface p- $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ - n- Ag_2CrO_4 , melhorando a propriedade fotocatalítica deste material na degradação da rodamin B sob irradiação de luz visível. A heterojunção $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7\text{-Ag}_2\text{CrO}_4$ degradou 97,5% da rodamin B em 120 minutos, enquanto as amostras de $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ degradou 11,8% e o Ag_2CrO_4 76,7% no mesmo intervalo de tempo.

Barzegar e colaboradores [49], investigaram a atividade fotocatalítica do nanocompósito ternário g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{AgI}$ sintetizado por deposição consecutiva dos semicondutores Ag_2CrO_4 e AgI sobre folhas de g- C_3N_4 pelo método de refluxo. A amostra g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{AgI}$ 30% degradou 99% da rodamin B em 120 minutos sob irradiação de luz visível.

Fan e colaboradores [24], relataram o preparo do composto $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ sintetizado pelo método de precipitação química e aplicado na atividade fotocatalítica para degradação da rodamin B sob irradiação de luz visível. As amostras individuais $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e Ag_2CrO_4 degradam cerca de 35% e 50% da rodamin B após 90 minutos, respectivamente. O composto binário, 50% $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ degradou cerca de 96% da rodamin B sob a mesma condição, exibindo uma atividade fotocatalítica notavelmente mais alta do que $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e Ag_2CrO_4 .

A Tabela 2 mostra os principais fotocatalisadores de Ag_2CrO_4 combinados com demais compostos e utilizados para degradação de rodamin B (Rh B) sob irradiação de luz visível.

Tabela 2. Fotocatalisadores de Ag_2CrO_4 combinados aplicados na degradação de Rh B.

Fotocatalisador	Porcentagem de degradação da RhB (%)	Tempo de degradação (min)	Referência
10% AgBr/ Ag_2CrO_4	93	35	[2]
ZnO/ Ag_3VO_4 / Ag_2CrO_4	99	240	[35]
20%			
ZnO/AgI/ Ag_2CrO_4 20%	98	30	[36]
Ag_2CrO_4 50%/g- C_3N_4	100	40	[87]
Ag_2CrO_4 /g- C_3N_4 0.3	100	90	[37]
g-	100	360	[88]
C_3N_4 / Fe_3O_4 / Ag_2CrO_4 20%			
TiO_2 / Ag_2CrO_4 50%	100	270	[38]
Ag_2CrO_4 /nitreto de boro	96,7	120	[89]
10%			
0.45 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ - Ag_2CrO_4	97,5	120	[90]
g- C_3N_4 / Ag_2CrO_4 /AgI 30%	99	120	[39]
50% Ag_2CrO_4 / $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	96	90	[12]

A partir dos diversos materiais sintetizados acima, pode-se concluir que atividade de um fotocatalisador está intimamente relacionada à estrutura e morfologia do material, que são determinadas pela escolha do método de síntese.

3.1.4.2 Propriedades Fotocatalíticas do Ag_2WO_4 para degradação de Rodamina B

No ano de 2013, Liu e colaboradores [97], avaliaram em sua pesquisa as propriedades fotocatalíticas do catalisador bifuncional Ag_2WO_4 / AgCl sintetizado pelo método hidrotérmico. A fotodegradação de 90% da solução de RhB requer

apenas 50 min utilizando o material $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{AgCl}$, indicando que, este catalisador apresentou um excelente desempenho em relação à degradação da RhB sob irradiação de luz visível. Em comparação, foram avaliadas as fotodegradações da RhB, utilizando AgCl e Ag_2WO_4 puros. O catalisador AgCl degrada 90% da RhB em 60 minutos, enquanto o Ag_2WO_4 degrada apenas 65% da solução de RhB em uma hora sob irradiação de luz visível.

Dutta e colaboradores [98], sintetizaram o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pela técnica sonoquímica e avaliaram a capacidade de remoção de corantes catiônicos em efluentes industriais. A absorção de misturas do corante RhB (20 ppm) em solução aquosa foi obtida dentro de 10 min. A descoloração de RhB pela $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foram facilitadas sob pH 5, e quase não houve descoloração em pH neutro e básico.

Na pesquisa de Rocca e colaboradores [20], foram feitos estudos sobre a propriedade fotocatalítica dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, sintetizados pelo método hidrotérmico nas temperaturas de (100, 120, 140 e 160 °C) e utilizando surfactantes aniônicos. Aplicando $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ na fotodegradação da RhB sob irradiação de luz UV, observou-se uma redução de 80% na fotodegradação no tempo de 120 minutos para a amostra de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4\text{-100}^\circ\text{C}$. Nestes mesmos 120 minutos, verificou-se que o microcristal $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtido a 160°C foi o mais eficiente, degradando por completo a RhB sob luz UV, e isto pode ser explicado pela presença da superfície de alta energia ($E_{\text{surf}} = 0,65 \text{ J.m}^{-2}$) do plano (110) presente na estrutura do poliedro do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. De acordo com a literatura, [99]–[101], o principal fator responsável para uma fotocatalise de alta eficiência é a baixa taxa de recombinação entre os pares ($e^- - h^+$) presentes na superfície do cristal. Portanto, os buracos (h^+) gerados pela distorção octaédrico $[\text{WO}_6]_{\text{d}}^{\text{x}}$, deltaedro $[\text{AgO}_7]_{\text{d}}^{\text{x}}$, octaédrico $[\text{AgO}_6]_{\text{d}}^{\text{x}}$, tetraédrico $[\text{AgO}_4]_{\text{d}}^{\text{x}}$ e grupos angulares de $[\text{AgO}_2]_{\text{d}}^{\text{x}}$ afetam a taxa de recombinação do par elétron-buraco. Com base no mecanismo fotocatalítico proposto neste trabalho, assumiu-se que os defeitos na superfície do cristal e na estrutura eletrônica dos clusters desordenados $[\text{WO}_6]_{\text{d}}^{\text{'}}$ e $[\text{AgO}_y]_{\text{d}}^{\text{'}}$ e dos clusters ordenados de $[\text{WO}_6]_{\text{o}}^{\text{'}}$ e $[\text{AgO}_y]_{\text{o}}^{\text{'}}$, desempenham um papel importante na produção de radicais OH^* e O_2H^* , que são as espécies mais oxidantes nas reações químicas para degradação de corantes orgânicos como a RhB.

Selvamani e colaboradores [102], avaliaram a atividade fotocatalítica do tungstato de prata decorado com prata $\text{Ag@Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$ na degradação do corante orgânico RhB sob irradiação com luz visível. O composto foi sintetizado pelo método de irradiação por microondas. Após 30 min de irradiação, a intensidade dos picos de absorção diminuiu 50% para a solução de RhB. Quando o tempo de irradiação foi aumentado para 50 minutos, a degradação do corante RhB foi para 80%, o que está de acordo com a eficiência de degradação de nanomateriais à base de prata [103]. Outro fator a ser levado em conta para explicar a boa atividade fotocatalítica deste material foi a sua pequena área de superfície $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

No trabalho desenvolvido por Li e colaboradores [104], os compósitos $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ foram preparados por um método de simples deposição-precipitação à temperatura ambiente. Os produtos resultantes foram indicados como NS-10, NS-20 e NS-30 quando as percentagens em peso do Ag_2WO_4 nas amostras dos compósitos $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ NS são 10%, 20% e 30%. A atividade fotocatalítica das amostras foram avaliadas pela degradação do poluente RhB sob irradiação à luz visível. Notavelmente, todos os compostos $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ NS exibem atividades fotocatalíticas mais altas do que o Ag_2WO_4 e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ puros, e o composto NS-20 exibe a atividade mais alta, na qual 98% da RhB pode ser degradada pelo composto NS-20 após 20 minutos de irradiação com uma constante de reação para degradação de RhB de $0,2180 \text{ min}^{-1}$. A estabilidade do catalisador NS-20 também foi avaliada e após 4 ciclos, observou-se uma alta atividade fotocatalítica sem redução significativa durante os ciclos. Isso pode ser atribuído, principalmente ao fato de que os grupos N-H ou as ligações π conjugadas do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ podem se ligar a Ag^+ (do Ag_2WO_4) devido à adsorção química, que pode proteger o semicondutor Ag_2WO_4 da foto-redução ($\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$) durante o processo fotocatalítico [105].

Shi e colaboradores [106], investigaram a atividade fotocatalítica do composto $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$, sintetizado por um método simples de coprecipitação à temperatura ambiente. Os compostos $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$, testados, variam as percentagens em peso de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ em 10, 20, 40 e 60%. A atividade fotocatalítica dos compostos, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ foram avaliadas por fotodegradação do corante RhB sob irradiação com luz visível. Quando $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e Ag_2WO_4 puros foram usados como fotocatalisadores, cerca de 32% e 76% da

RhB respectivamente, foram decompostos em 40 minutos. O composto 40%- g-C₃N₄/Ag₂WO₄ degradou a RhB completamente em 40 minutos, apresentando uma constante de reação de 0,113 min⁻¹, que foi cerca de 10,8 vezes maior que a taxa do g-C₃N₄ puro (0,0104 min⁻¹) e 3,12 vezes maior que a taxa de Ag₂WO₄ puro (0,0362 min⁻¹). Para testar a estabilidade do composto 40%-g-C₃N₄/Ag₂WO₄, cinco reciclagens de processos fotocatalíticos foram realizadas. Os resultados mostraram que a amostra, 40%- g-C₃N₄/Ag₂WO₄ possuía uma excelente estabilidade e chegando a 90% na taxa de degradação após os cinco ciclos.

Mousavi e Habibi-Yangjeh [65], avaliaram as propriedades fotocatalíticas dos nanocompósitos de g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag₂WO₄/AgBr fabricados por decoração sucessiva de Fe₃O₄, Ag₂WO₄ e AgBr sobre g-C₃N₄. Os desempenhos fotocatalíticos destes nanocompósitos, foram estudados pela degradação do poluente RhB, sob irradiação de luz visível. Combinando o semicondutor AgBr com o nanocompósito g-CN/Fe₃O₄/AgW (30%), melhorias notáveis na atividade fotocatalítica foram observadas. Entre as amostras dos nanocompósitos com 10,20,30 e 40% de AgBr, o nanocompósito g-CN/Fe₃O₄/AgW/AgBr (30%) apresentou a maior atividade para a completa degradação da RhB dentro de 150 min. A estabilidade deste nanocompósito foi analisada após experimentos de reutilização do catalisador no processo fotocatalítico. Os experimentos de reciclagem foram realizados para a degradação da RhB com o nanocompósito g-CN/Fe₃O₄/AgW/AgBr (30%) sob luz visível. A atividade do fotocatalisador não mostra uma diminuição significativa após quatro ciclos, indicando que o nanocompósito tem durabilidade aceitável para fins práticos.

No trabalho de Macedo e colaboradores [66], o material no estado sólido α-Ag₂WO₄, foi sintetizado com a morfologia tipo haste-rodé (R) versus tipo cubóide (C) pelo método simples de precipitação controlada. A atividade fotocatalítica dos compostos α- Ag₂WO₄-R e α- Ag₂WO₄-C, foram avaliadas por fotodegradação do corante RhB sob irradiação com luz UV. O α- Ag₂WO₄-R degradou 80% da RhB em 120 minutos, enquanto o α-Ag₂WO₄-C degradou 37% no mesmo intervalo de tempo. Os valores correspondentes para as constantes de reação k para Ag₂WO₄-R e Ag₂WO₄-C são 4,3 × 10⁻³ min⁻¹ e 1,8 × 10⁻³ min⁻¹, respectivamente. Os dados de área de superfície -BET encontrados, foram 3,72 m²/g para o Ag₂WO₄-R e apenas 1,22 m²/g para o α- Ag₂WO₄-C. A maior

área de superfície para o α - Ag_2WO_4 -R em relação ao α - Ag_2WO_4 -C está de acordo com o melhor desempenho do fotocatalisador de α - Ag_2WO_4 -R em comparação ao α - Ag_2WO_4 -C.

Wang e colaboradores [67], pesquisaram as propriedades fotocatalíticas do α - Ag_2WO_4 fabricados por meio de um método simples de troca iônica à temperatura ambiente. Foram sintetizadas amostras variando a razão molar dos precursores Na_2WO_4 e AgNO_3 . Obteve-se os seguintes materiais AWO-1:0,25, AWO-1:0,5, AWO-1:2, AWO-1:4 e AWO-1:5. Os desempenhos fotocatalíticos destes materiais, foram estudados pela degradação do poluente RhB, sob irradiação de luz visível. A amostra AWO-1:4 apresenta o melhor desempenho para degradação completa da RhB em 60 minutos. O valor da constante da reação encontrada para AWO-1: 4 é calculado em $0,08480 \text{ min}^{-1}$, cerca de 21,8 vezes maior que o valor de AWO-1: 0,5 ($0,00389 \text{ min}^{-1}$) que degradou 28,4% de RhB nas mesmas condições. Os resultados mostram que a fotoatividade de α - Ag_2WO_4 é muito influenciado pelo parâmetro de preparação e dosagem de Na_2WO_4 . A quantidade de Na_2WO_4 afeta não apenas a pureza da amostra, mas também altera a morfologia, tamanho, área de superfície e as propriedades ópticas do produto devido a alteração na acidez média por hidrólise. A razão molar de AgNO_3 para Na_2WO_4 foi essencial para obter os clusters de rodés de α - Ag_2WO_4 com fotoatividade superior e esta conclusão foi confirmada pela atividade fotocatalítica das amostras das séries pH, nas quais o pH de 9,81 obtido para AWO-1:4 sem qualquer ajuste com um ácido ou base oferece a melhor eficiência na fotodegradação. A estabilidade fotocatalítica de AWO-1:4 foi investigada através de repetidas experiências fotocatalíticas. Foi mostrado, que não houve nenhuma perda significativa de atividade fotocatalítica, durante as cinco experiências de reciclo. A eficiência da fotodegradação da RhB ainda atingiu 97,0%, após 60 min de iluminação no 5º ciclo.

Recentemente, Sofi e Majid [107], avaliaram as propriedades fotocatalíticas de um catalisador heterogêneo via modificação pós-sintética em estruturas metal-orgânicas (EMO) à base de zircônio (UIO-66), com Ag_2WO_4 decorado com nanopartículas de prata. As atividades fotocatalíticas dos materiais foram avaliadas por degradação da solução aquosa de rodamina B, sob a irradiação de luz visível. Entre os catalisadores, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{UiO-66}$ apresentou a maior eficiência fotocatalítica, degradando 90% da RhB em 25

minutos. A ordem geral da eficiência foi $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{UiO-66} > \text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{UiO-66} > \text{UiO-66} > \text{Ag}_2\text{WO}_4$. O aprimoramento da atividade foi atribuído, ao aumento da separação dos pares ($e^-h^\bullet$), levando à diminuição da taxa de recombinação na interface da heterojunção. O processo de transferência de carga induzida por plasma, ocorre devido à presença de nanopartículas de prata na superfície, o que aumenta ainda mais a absorção de luz levando ao aumento da atividade fotocatalítica.

Ayappan e colaboradores [22], pesquisaram as propriedades fotocatalíticas da heterojunção $\text{CaWO}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ para remoção de contaminantes orgânicos. As heterojunções foram sintetizadas pelo método hidrotérmico variando as quantidades do reagente $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 1 mmol, 2 mmol e 3 mmol. A atividade fotocatalítica da rodamin B foi avaliada para o composto $\text{CaWO}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ (1mmol) sob irradiação de luz UV-visível. Durante a irradiação da luz, a remoção de RhB sobre $\text{CaWO}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ (1mmol) foi de 55% em 150 minutos.

No ano de 2020, Ayappan e colaboradores [108], investigaram as propriedades fotocatalíticas do nanocompósito $\text{Sb}_2\text{S}_3/\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, preparados pelo método de impregnação úmida, variando a quantidade em massa de Sb_2S_3 em 5, 10, 15, 20, 25 e 30%. As atividades fotocatalíticas destes nanocompósitos foram avaliadas por degradação da solução aquosa de rodamin B, sob a irradiação de luz visível. Na etapa inicial de absorção-dessorção, a amostra com 25% em peso de nanocompósito $\text{Sb}_2\text{S}_3/\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, exibe 8,11% de eficiência de degradação de RhB. No decorrer da fotocatalise, o corante RhB atinge eficiência máxima de fotodegradação de 71,03% em 180 min e a constante de reação é de $8,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Segundo os autores, a eficiência fotocatalítica é baseada principalmente na estrutura específica dos corantes e na composição dos efluentes. Além disso, a forma e composição dos fotocatalisadores desempenham um papel importante durante os processos de degradação.

A tabela 3 mostra os principais fotocatalisadores de Ag_2WO_4 combinados com demais compostos e utilizados para degradação de rodamin B sob irradiação de luz visível e UV-Visível.

Tabela 3. Fotocatalisadores de Ag_2WO_4 combinados aplicados na degradação de Rh B.

Fotocatalisador	Porcentagem de degradação da RhB (%)	Tempo de degradação e tipo de irradiação (min)	Referência
AgCl/ Ag_2WO_4	90	50 visível	[91]
α - Ag_2WO_4	100	10 visível	[92]
α - Ag_2WO_4 – 160°C	100	120 UV	[8]
Ag@ $\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$	80	50 visível	[96]
NS 20 Ag_2WO_4 /g- C_3N_4	98	20 visível	[98]
40% g- C_3N_4 / Ag_2WO_4	100	40 visível	[100]
gCN/ Fe_3O_4 / AgW / AgBr (30%)	100	150 visível	[57]
α - Ag_2WO_4	80	120 UV	[58]
AWO 1:4	100	60 visível	[59]
Ag/ Ag_2WO_4 /UIO-66	90	25 visível	[101]
CaWO_4 / Ag_2WO_4	55	150 UV	[10]
25% Sb_2S_3 / α - Ag_2WO_4	71	180 visível	[102]

3.1.5 Propriedade Antimicrobiana da Prata

A prata metálica era conhecida pelos caldeus datado de 4.000 antes de Cristo, e foi o terceiro metal conhecido por ser usado pelos antigos, depois do ouro e do cobre [109]. Nesta época, a prata foi usada para inúmeras aplicações médicas, mesmo antes da descoberta dos alquimistas, acerca de que os micróbios eram os principais responsáveis pelas infecções. O metal foi usado em muitas formas, como: recipientes para líquidos, moedas, aparas, folhas, suturas, soluções (por exemplo, nitrato, óxido, brometo, cloreto e iodeto), colóides que fornecem partículas finas e colóides elétricos (introduzidos em 1924, que fornecem partículas ainda menores de 0,1 μm a 0,001 μm de diâmetro). Os colóides elétricos de prata tornaram-se o principal suporte

antimicrobiano na primeira parte do século XX até a introdução de antibióticos no início da década de 1940. Complexos de prata e proteínas conhecidas como proteínas leves de prata também foram empregadas. Essas formulações foram entregues topicamente (por solução, pomada ou aplicação direta de colóides ou películas), por via oral e por injeção. Até 1940, pelo menos 50 produtos de prata foram comercializados nos Estados Unidos [110].

Uma interessante contribuição para o uso médico da prata foi feita pelo doutor J. Marion Sims em 1852 [111]. Sims tratou o problema das fístulas vesico-vaginais, criadas no momento do parto, principalmente nas escravas. Essas mulheres jovens e saudáveis, adquiriam problemas após o parto como: uma contínua incontinência urinária e um mau cheiro na região vaginal. Sims chegou ao ponto de manter essas escravas em um pequeno hospital perto de sua casa para que ele pudesse estar mais atento aos cuidados delas. Ele tentou várias vezes reparar as fístulas cirurgicamente usando suturas padrão para época, como a seda, mas todas essas tentativas falharam. Convencido de que a prata tinha propriedades curativas, ele tinha seus ourives que produziam fios de prata finos, que ele então usou como suturas para fechar as fístulas. Isso foi muito bem sucedido, e o primeiro sucesso foi obtido na cirurgia de uma escrava, que havia passado por 12 operações anteriores usando seda para fechamento. Sims tornou-se amplamente reconhecido como o primeiro cirurgião americano alcançar renome internacional, viajando pela Europa para demonstrar suas técnicas de sucesso. Nesta época, declarou-se que o uso de suturas de prata foi uma das principais contribuições para a cirurgia nos anos 1800.

Outra importante contribuição foi feita pelo cirurgião B.C. Crede, atribuindo-lhe o pioneirismo ao utilizar a prata coloidal para a antissepsia de feridas em 1891 [109]. A aplicação tópica de sais de prata tornou-se uma terapia comum. O médico Crusius usou o nitrato de prata para o tratamento de queimaduras na década de 1890, enquanto Vonnaegele percebeu que os efeitos antibacterianos da prata eram atribuíveis principalmente ao íon prata. A partir desta descoberta, ele realizou estudos que levaram à descoberta da propriedade antimicrobiana da prata. Isto foi observado, após experimentos que deixaram claro a eficiência antimicrobiana da prata testada em 650 espécies de organismos unicelulares.

O desenvolvimento de antibióticos por Alexander Fleming e Paul Ehrlich foi uma das maiores descobertas do século XX, embora as bactérias resistentes às diferentes classes de medicamentos, tornou-se o uso atual desses compostos preocupante [112]. Em geral, a resistência dos microrganismos patogênicos aos antibióticos é caracterizada pela replicação contínua deles durante o período tratamento terapêutico, apesar da presença de fármacos com elevada potencial antimicrobiano [113]. Por outro lado, esses medicamentos perdem sua eficiência inibitória devido a inúmeros fatores dentre eles, apontado como principal razão, o uso incorreto durante o tratamento [112]–[114].

Devido ao aumento da resistência a antibióticos, um crescente interesse em desenvolver novos agentes antimicrobianos ganhou popularidade e diversos estudos científicos foram direcionados para esta área desde então.

3.1.5.1 O mecanismo de ação da prata como agente antimicrobiano

Antibióticos são o padrão atual para matar infecções induzidas por bactérias alterando componentes celulares procarióticos não presentes em células eucarióticas [115], [116]. Geralmente, antibióticos afetam a síntese da parede celular bacteriana e replicação do DNA, prevenindo ou eliminando a produção do biofilme [117]. No entanto, os microrganismos bacterianos sofrem mutação contínua, causando resistência aos antibióticos. De acordo com a Figura 7, essa resistência surge de múltiplos mecanismos. O mecanismo primário inclui produção bacteriana de enzimas que podem modificar, degradar ou inativar o antibiótico. A resistência contra numerosos antibióticos a múltiplas drogas também podem se desenvolver a partir de modificações bacterianas e alterações nas bombas de efluxo, devido a alterações nas portas de entrada dos medicamentos nas células [117]. Os antibióticos contêm déficits significativos, incluindo atividade antimicrobiana fraca, maior risco para bactérias saudáveis e dificuldade em monitorar e estender a função. Isso permite microrganismos bacterianos aglomerar-se e aderir irreversivelmente a um substrato e proliferam em colônias, conhecidas como biofilmes [118], [119]. As bactérias dentro de um biofilme se encerram dentro de uma matriz de polissacarídeos e proteínas, formando uma viscosa camada. Essa matriz viscosa inibe a infiltração de

antibióticos através o filme, causando movimento lento no biofilme. Esta penetração retardada causa desativação do antibiótico antes que o agente possa difundir [118].

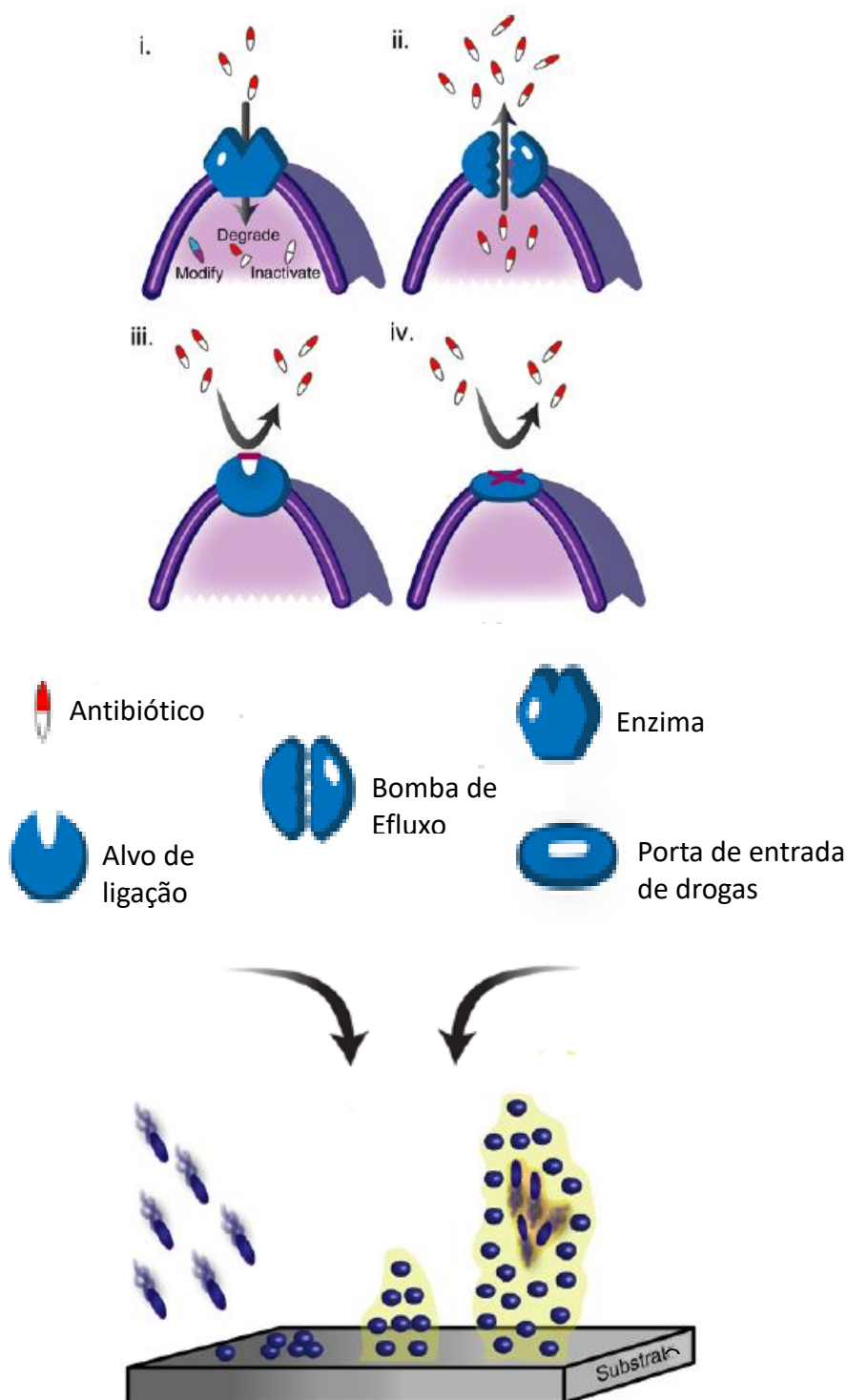


Figura 7. As células bacterianas sofrem mutação contínua para resistir ao tratamento com antibióticos através de quatro mecanismos diferentes: i) Produção de enzimas que modificam, degradam ou inativam a medicação; ii) Modificações do efluxo de células remédio para limpar a bomba das células; iii) Alteração do alvo de ligação para impedir a entrada na célula; iv) Bloqueio da porta de entrada de medicamentos para

eliminar o influxo a célula. Essa resistência aos antibióticos causa um acúmulo de células bacterianas que se aglomeram e proliferam em um biofilme. (adaptado de gold) [120]

Com crescente preocupação com cepas bacterianas resistentes e infecções associadas ao biofilme, existe uma necessidade clínica de um material antibacteriano eficaz e preventivo ao biofilme a longo prazo. Dado o uso de metais ao longo da história, esses materiais têm sido extensivamente estudados como agentes antimicrobianos. Os metais são capazes de inibir seletivamente as vias metabólicas [121], e matar bactérias resistentes a múltiplas drogas [122]. Assim como os antibióticos, compostos metálicos são capazes de discernir entre bactérias e mamíferos, no entanto, isso se deve ao desvio das células do sistema de transporte entre metal e metaloproteínas [123]. Essa diferença permite o uso de metais como um bactericida eficaz a longo prazo e material de prevenção de biofilme.

Semelhante aos antibióticos, as nanopartículas de prata são capazes de diferenciar células procarióticas (células bacterianas) de células eucarióticas (células de mamíferos), através do sistema de transporte de metais e metaloproteínas das bactérias. No entanto, diferentemente dos antibióticos, as nanopartículas baseadas em metais promovem eficiência bactericida, através de um mecanismo bastante consolidado na literatura conhecido como: produção de espécies reativas de oxigênio (EROs).

Este mecanismo ilustrado na Figura 8, no qual as nanopartículas matam bactérias é através da produção de espécies reativas de oxigênio (ERO) ou oxigênio na forma de radicais livres, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ânions superóxido (O_2^-) [124]. A produção de EROs é indiretamente induzida pelas nanopartículas dos metais. Estas espécies, levam ao estresse oxidativo severo trazendo danos às macromoléculas da célula bacteriana, que em geral causam peroxidação lipídica, alteração de proteínas, inibição de enzimas e dano ao RNA/DNA, levando a morte celular [125]. Esse estresse oxidativo grave também pode formar orifícios ou cavidades dentro da membrana bacteriana, causando lise (quebra) [126]. Os microrganismos ao interagir com os materiais são inibidos por processos oxidativos envolvendo a energia da superfície. Devido aos processos associados ao mecanismo de excitação/recombinação dos elétrons nas estruturas internas [78]. Portanto, as espécies formadas

apresentam alto potencial oxidativo ($\text{HO}\cdot$ e $\text{O}_2\cdot^-$) que atacam as cadeias de carbono presentes no biofilme ou parede bacteriana, resultando na quebra das cadeias lipídicas, cadeias de compostos, proteínas e glicanos [16], [18], [127]. A formação do radical hidroxil ($\text{OH}\cdot$) foi observada com a prata [128], [129]. Ouro, óxido de zinco e óxido de magnésio demonstram formação de EROs através do aumento da atividade catalítica geradora H_2O_2 da glicose oxidase [130]–[132].

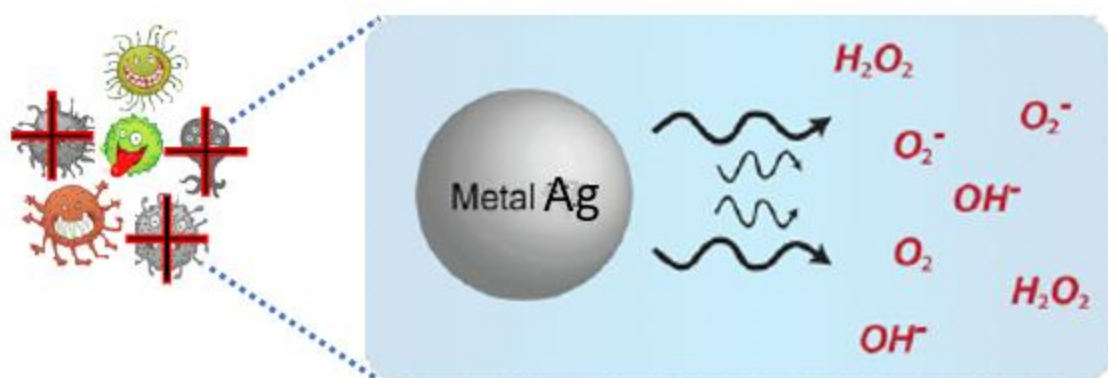


Figura 8. Mecanismo de nanomateriais metálicos são capazes de interagir fisicamente com células procarióticas comprometendo as funções celulares e produzindo EROs, levando ao aumento do estresse oxidativo e à instabilidade celular (modificada de GOLD) [120].

As nanopartículas de prata (Ag) - (1 a 10 nm), demonstraram o potencial antimicrobianos, quando expostas ao vírus HIV-1 [120]. Detectou-se que as nanopartículas de Ag aderiram a proteínas especiais na superfície do HIV-1 responsável pela ligação às células hospedeiras. As proteínas de superfície foram cobertas com as nanopartículas de Ag, e o vírus não foi capaz infectar as células hospedeiras. Isso se deve ao fato das nanopartículas de Ag serem atraídas pelos grupos dissulfeto nessas proteínas de superfície. No geral, a Ag demonstrou propriedades antibacterianas para bactérias Gram-positivas, Gram-negativas e para vírus. A prata tem sido usada em várias aplicações por mais de 7000 anos [133]. As diferentes formas de Ag permitem o uso em materiais têxtil [134], aditivo para conservação de alimentos [135], cosméticos [136], revestimentos para dispositivos médicos [137], implantes [138] e tintas antimicrobianas [139].

3.1.5.2 Propriedades antimicrobianas do Ag_2WO_4

Moraes Longo e colaboradores [140], avaliaram o potencial antimicrobiano para os microcristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ com nanofilamentos de Ag, sintetizados pelo método hidrotermal assistido por microondas e uma amostra com nanofilamento (AWO:Ag), obtida por irradiação empregando um feixe de elétrons para combater células planctônicas de *Staphylococcus aureus* resistente à meticilina.

Os resultados apontam que, a bactéria *Staphylococcus aureus* resistentes à meticilina (MRSA) foi inativado e morto por soluções de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e que este efeito foi dependente da concentração. O valor de (concentração inibitória mínima/concentração bactericida mínima - CIM/CBM) da solução irradiada por um feixe de elétrons foi consideravelmente menor ($31 \mu\text{g/mL}$), enquanto o valor encontrado para amostra não irradiada foi de ($125 \mu\text{g/mL}$). Ambas amostras de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tiveram efeitos bacteriostáticos e bactericidas no combate à MRSA, uma redução de 4 vezes no CIM/CBM foi observada para a amostra irradiada. Observa-se que pelos resultados de microscopia eletrônica de alta resolução, o íon Ag^+ foi reduzido e emergiu da superfície do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ ($\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$), acarretando em uma descontinuidade de e^- e h^+ formandos na superfície do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, vindo a gerar a Ag metálica. Isto acaba levando as distorções na estrutura do semicondutor $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e a formação dos pares e^-/h^+ . O contato das nanopartículas de Ag com o DNA da bactéria dá origem a um DNA compactado, trazendo um dano ao seu potencial de replicação [141]. Outro resultado importante explorado neste trabalho, vem do diagrama de densidade de estados (DOS) que nos mostra que as nanopartículas de Ag formadas, estendem o tempo de vida do par elétron-buraco, estando aptas a melhorar a transferência de cargas para o meio bacteriano, resultando neste aumento 4 vezes maior da atividade antimicrobiana.

Selvamani e colaboradores [102], pesquisaram a atividade antimicrobiana do tungstato de prata decorado com prata $\text{Ag}@\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$ contra *S. aureus*, uma espécie representante das bactérias Gram-positivas. As bactérias gram-positivas possuem camadas semelhantes às paredes celulares, que são peptidoglicanos constituídos por polissacarídeos e peptídeos. Nanorods de

$\text{Ag@Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$ possuem um intervalo de banda de 3,08 eV [142]. Pares de elétrons-buracos fotoinduzidos são gerados no sistema e reagem com a umidade e/ou oxigênio presente na atmosfera e geram os radicais OH^* e O_2H^* , que atacam a camada de peptidoglicano com maior vigor e depois induzem fragmentações das células bacterianas. As proteínas nas paredes celulares das bactérias Gram-positivas contêm muitas ligações de peptídeos. Os ânions superóxido atacam o átomo de carbono da carboxila nas ligações peptídicas e levam à destruição da parede celular [143]. As placas inoculadas foram incubadas á 37 °C por 24 h, e a zona de inibição obtida para a amostra $\text{Ag@Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$ (100 $\mu\text{g/mL}$) foi de 20 nm e para amostra $\text{Ag@Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$ (50 $\mu\text{g/mL}$) foi de 12 nm. Os resultados apresentados apontam que ambas amostras possuem uma significativa atividade antibacteriana contra a cepa bacterianas *S. aureus*.

Em 2017, Foggi e colaboradores [8], apresentaram a síntese do composto $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizados em três meios reacionais diferentes, sendo eles: água e álcool e amônia. O $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foi testado para inibição da bactéria MRSA e o CIM/CBM medido. Quando os microcristais foram sintetizados usando a solução alcoólica, o CIM/CBM foi de (15,62 $\mu\text{g/mL}$), enquanto o observado para os microcristais sintetizados usando a solução amoniacal foi de (62,5 $\mu\text{g/mL}$) e para os microcristais $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ em meio aquoso o valor encontrado, foi de (125 $\mu\text{g/mL}$). O teor de prata presente nas amostras foi medido e para os microcristais sintetizados usando a solução alcoólica, solução amoniacal e água são respectivamente, 0,0072, 0,029 e 0,057 $\mu\text{g/mL}$. Comparando os dados do potencial antimicrobiano com os dados de fotoluminescência, pode-se concluir que os microcristais $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizados usando a solução amoniacal e aquosa, a absorção máxima estava na região vermelha do espectro, como observado pelos espectros de FL e suas deconvoluções; portanto, eles contêm apenas clusters distorcidos de $[\text{AgO}_x]$. Estes clusters estão disponíveis para produzir uma pequena quantidade dos radicais OH^* e O_2H^* . Na amostra, o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizada usando a solução alcoólica, observa-se uma maior quantidade de defeitos presentes nas regiões do azul e vermelho do espectro. Assim, os clusters distorcidos $[\text{WO}_6]$ e $[\text{AgO}_x]$, atuam juntos para produzir uma grande quantidade dos radicais OH^* e O_2H^* . Portanto, os microcristais $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizados usando a solução alcoólica apresentam uma melhor

eficiência antimicrobiana em comparação com os microcristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ preparados nos demais meios reacionais.

Assis e colaboradores [144], compararam a atividade bactericida das amostras de: $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ não tratada com laser e $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tratada por irradiação com laser de femtossegundos contra a bactéria MRSA. Os resultados apontam que o material não irradiado mostra uma CIM de 125 $\mu\text{g/mL}$, enquanto o material irradiado com radiação á laser, apresenta uma CIM de 3,91 $\mu\text{g/mL}$, mostrando uma melhoria de 32 vezes em relação a amostras não tratadas com laser. A literatura, indica que essa melhora de resultado observada pela amostra tratada a laser de femtosegundo se deve à formação de nanopartículas de Ag na superfície de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, que, de acordo com vários estudos, apresentam excelente atividade bactericida contra vários microrganismos [145]–[147]. Outro ponto abordado neste trabalho foi a diferença existente entre uma amostra tratada com feixe de elétrons e uma amostra tratada com radiação a laser. A quantidade e/ou morfologia da Ag segregada mostra-se diferente em cada tratamento. O tratamento com feixe de elétrons é limitado ao processamento de microscopia eletrônica de transmissão, onde o crescimento de Ag com uma morfologia não específica é predominante. Já para o tratamento com irradiação a laser, é permitido a segregação de nanopartículas esféricas de Ag em grandes áreas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

Recentemente, Macedo e colaboradores [148], estudaram a atividade bactericida de nanopartículas dos compósitos Ag/ $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, com morfologias no formato de rode (R) e de cubo (C), tratados com irradiações-feixe de elétrons e com laser de femtossegundos (fs). Essas amostras foram avaliadas frente a atividade antimicrobiana, usando a bactéria MRSA. Os resultados para a concentração bactericida mínima (CBM) contra MRSA para as amostras sem tratamento com qualquer tipo de irradiação, mostraram que a amostra, $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4\text{-R}$ (128 $\mu\text{g/mL}$) mostrou-se duas vezes mais eficaz do que a $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4\text{-C}$ (256 $\mu\text{g/mL}$). Como esperado em estudos anteriores, a irradiação com elétron é capaz de aumentar o efeito bactericida, de modo que a amostra Ag NPs/ $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4\text{-RE}$ (32 $\mu\text{g/mL}$) foi quatro vezes mais eficiente que a amostra não irradiada, e a amostra Ag NPs/ $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4\text{-CE}$ (128 $\mu\text{g/mL}$) foi duas vezes mais eficiente que a amostra não irradiada original. O aprimoramento foi maior ao utilizar a irradiação com laser de femtossegundos. Comparando a amostra, $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$

$\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{-R}$ não irradiado, com a amostra irradiada por laser, $\text{Ag NPs}/\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4\text{-RL}$ ($8\text{ }\mu\text{g/mL}$), ela foi 16 vezes mais potente para matar o MRSA, e a amostra $\text{Ag NPs}/\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4\text{-CL}$ ($4\text{ }\mu\text{g/mL}$), foi incrivelmente 64 vezes mais eficiente para matar a bactéria quando comparamos com a amostra $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4\text{-C}$. Para resumir, em geral, a morfologia em forma de bastonete (rode), possui uma atividade antimicrobiana mais alta, exceto quando analisamos a irradiada a laser, o que permite que a morfologia cubóide se torne um agente mais poderoso ao combate da MRSA. Seus resultados para a amostra $\text{Ag NPs}/\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4\text{-RE}$, irradiada com elétrons nas mesmas condições (30 min em um FESEM de 30 keV) são muito semelhantes aos da literatura [140], mostrando um aumento de quatro vezes na atividade antibacteriana. No caso da irradiação com laser fs, os resultados também são coerentes, uma vez que usou-se o material irradiado com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ como foi o caso do trabalho mencionado. No caso das amostras cubóides, $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4\text{-C}$, elas eram menos ativas contra o microorganismo testado. Além de ser a morfologia ideal teórica para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, provou ser menos reativa que a morfologia $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4\text{-R}$. Embora a $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4\text{-C}$ tenha se mostrado menos reativa, a irradiação eletrônica dobrou sua atividade, tornando-a comparável à morfologia pura em forma de bastonete, $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4\text{-R}$. O laser fs irradiou a amostra mostrando uma incrível melhoria em relação à amostra pura, onde o composto $\text{Ag NPs}/\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4\text{-CL}$ era quase 64 vezes mais poderoso e foi a amostra com a maior atividade antimicrobiana de todas as amostras testadas.

Pode-se afirmar, que é difícil comparar os resultados das irradiações por elétrons e de irradiações fs. O feixe de elétrons do microscópio possui uma penetração de menor poder e provavelmente não é capaz de varrer toda a amostra. Nesse caso, as características da superfície desempenham um papel importante, e podemos observar um crescimento preferencial de nanopartículas de Ag no processo. No entanto, o laser fs tem um poder de penetração muito maior e é capaz de gerar um número maior de nanopartículas de Ag de vários tamanhos e formas, que na maioria dos casos não adere à superfície, tornando-se livre para reagir. Além disso, o tamanho das nanopartículas de Ag também influencia diretamente a atividade antibacteriana, bem como a concentração [149]. As amostras cubóides, além de serem menores em tamanho, também apresentam mais nanopartículas de Ag na superfície, que também são menores

em relação as nanopartículas de Ag presentes na superfície da morfologia em forma de bastão irradiada, $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ – R. A melhoria na atividade antibacteriana, pode ser atribuída ao aumento da razão área/volume da superfície, com a diminuição do tamanho das partículas. Como o tamanho da superfície nanopartículas diminui, a proporção área/volume da superfície para partículas individuais aumenta e a concentração relativa de partículas também aumenta, aumentando a proporção geral de nanopartículas de Ag no sistema da amostra de estrutura cubóide-fs, o que explica o resultado da melhor atividade antimicrobiana frente à bactéria MRSA [150].

No estudo feito por Nobre e colaboradores [151], foi relatado a síntese de microcristais de tungstato de prata ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) pelo método de sonoquímica (SC) a 65 ° C e sonoquímica seguida de hidrotermal convencional (SC + HC) por 1, 6 e 12 h, a 140 °C, aplicando este material para avaliação do potencial antimicrobiano frente a bactéria MRSA. Os microcristais de AW (SC+ HC - 6 h e 12 h) apresentaram os melhores valores para inativação do MRSA com uma concentração CIM de 250 $\mu\text{g/mL}$. Todos os microcristais sintetizados exibiram uma morfologia no formato de haste quadrada (rode). No entanto, pelo método da sonoquímica, havia apenas a presença de microcristais com predominância dos planos (0 1 0), (0 0 1) e (1 0 0). Ao utilizar o método de síntese hidrotérmica nos tempos de 1, 6 e 12 h, promove-se a exposição gradual da superfície do plano (0 1 0) relatada pela literatura, como tendo energia superficial $E_{\text{Surf}} = 0,20\text{J/m}^2$ [20], sendo este plano o mais eficiente para a inativação de bactérias em comparação com as outras faces.

Na pesquisa de Pinatti e colaboradores [26], os compostos $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{:Zn}^{2+}$ (ACoxZn , $x = 0\%$, 1% , 2% e 4%) foram obtidos pelo método de co-precipitação e avaliados pelo potencial antimicrobiano contra a bactéria MRSA e o fungo *C. albicans*. Os autores observaram que a concentração ótima de Zn^{2+} de 2% foi atingida na matriz, havendo um aumento significativo da atividade antimicrobiana contra as bactérias e fungos.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O procedimento experimental desse trabalho foi dividido em duas partes. Na primeira parte será apresentado o método de síntese utilizado na obtenção dos cristais de ACr:AW. A segunda parte desse trabalho está reservada à descrição de cada uma das técnicas utilizadas nas caracterizações estruturais, morfológicas, óticas, fotocatalíticas e bactericidas.

4.1 Reagentes

Na tabela 4 a seguir estão escritos os reagentes e materiais que foram essenciais para o desenvolvimento da obtenção dos pós e determinação da propriedade fotocatalítica.

Tabela 4. Reagentes utilizados no trabalho.

Reagentes	Fórmula Molecular	Marca
Nitrato de Prata (99%)	AgNO_3	Aldrich
Tungstato de Sódio Dihidratado (99,5%)	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Cromato de Potássio Dihidratado (99,5%)	$\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Rodamina B (99%)	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$	Aldrich
Oxalato de Amônio (99%)	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Alfa-Aeser
Ácido Ascórbico (99%)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Merck
Álcool Isopropílico (99,5%)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Synth

4.2. Síntese dos pós

Os cristais decorados ACr:AW foram sintetizados pelo método de co-precipitação. Após a precipitação, as suspensões foram transferidas para uma autoclave de Teflon, seladas e colocadas em um sistema hidrotérmico assistido por microondas (2,45 GHz, potência máxima de 800 W). Inicialmente será

descrita a síntese dos cristais Ag_2CrO_4 e $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puros. O preparo dos pós de ACr:AW será detalhado posteriormente.

O método de co-precipitação apresenta vantagens devido ao seu baixo custo e à sua simplicidade, além de apresentar uma boa homogeneidade, baixa temperatura de reação e uniformidade no tamanho das partículas [152]. O método consiste na mistura de soluções saturadas de compostos solúveis, reagente precursor, considerando certa temperatura constante, na qual ocorre a formação dos núcleos primários e em seguida ocorre o crescimento dos mesmos até formarem cristais grandes e a formação de um precipitado sólido [152].

Um dos métodos de síntese que tem sido favorável para a obtenção dos cristais decorados de ACr:AW é o sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas, por apresentar vantagens como a obtenção de pós com um melhor ordenamento estrutural em um curto espaço de tempo e com menor gasto energético, quando comparado com outros métodos que necessitam de tratamentos em fornos convencionais [153]. O método hidrotérmico com microondas surge chamando atenção da comunidade científica por apresentar vantagens sobre os métodos convencionais, pois é um método rápido, de baixo custo, que apresenta aquecimento uniforme utilizando baixas temperaturas de processamento inferiores a 200°C , além de utilizar a água como solvente.

As energias de micro-ondas são direcionadas ao material por meio da interação entre a molécula e o campo eletromagnético. Este tipo de aquecimento acelera os mecanismos de difusão, melhora as propriedades mecânicas do material, eleva as taxas de aquecimento, reduz o tempo e a temperatura de sinterização [153], [154].

4.2.1 Síntese dos cristais Ag_2CrO_4 e $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puros

Para a síntese dos pós Ag_2CrO_4 e $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foram utilizados os precursores: nitrato de prata (AgNO_3 , pureza de 99%, Aldrich), tungstato de sódio diidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99,5% de pureza, Aldrich) e cromato de potássio (K_2CrO_4 99,5% de pureza, Aldrich).

Primeiro temos soluções aquosas, contendo os íons Na^+ e WO_4^{2-} , e uma segunda, contendo os íons Ag^+ e NO_3^- , foram aquecidas separadamente a 90°C e posteriormente, utilizando uma taxa de fluxo de 10 mL/min , a solução aquosa de íons de prata foi gotejada na solução contendo os íons tungstato, a 90°C , sob agitação magnética por 30 minutos. Após a precipitação, a suspensão formada foi submetida a um tratamento térmico em um sistema hidrotérmico assistido por microondas ($2,45\text{ GHz}$, potência máxima de 800 W). A mistura reacional foi aquecida a 140°C durante 2 minutos. O autoclave foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente. Finalmente, o produto foi lavado com água deionizada várias vezes e seco a 60°C durante 12 horas. (Ver Figura 9).

Para o preparo do Ag_2CrO_4 , soluções aquosas contendo os íons K^+ e CrO_4^{2-} , e uma segunda solução, contendo os íons Ag^+ e NO_3^- , foram aquecidas separadamente a 90°C e posteriormente, utilizando uma taxa de fluxo de 10 mL/min , a solução aquosa de íons de prata foi gotejada na solução contendo os íons cromato, a 90°C , sob agitação magnética por 30 minutos. Após a precipitação, a suspensão formada foi submetida a um tratamento térmico numa célula hidrotérmica aquecida por um forno de micro-ondas ($2,45\text{ GHz}$, potência máxima de 800 W). A mistura reacional foi aquecida a 140°C durante 2 minutos. O autoclave resfriou naturalmente até a temperatura ambiente. Finalmente, o produto foi lavado com água deionizada várias vezes e seco a 60°C durante 12 horas.

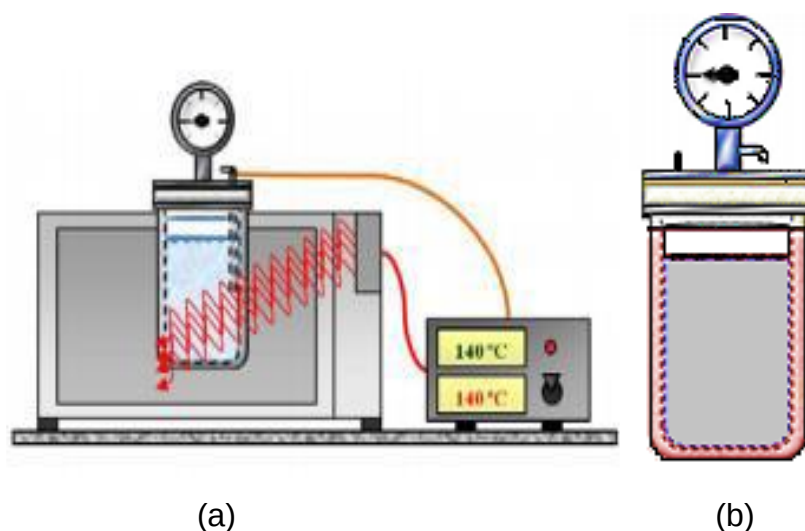


Figura 9. Esquema do sistema hidrotérmico de aquecimento por microondas. (a) Sistema em funcionamento, (b) célula reacional

4.2.2 Síntese dos decorados de ACr:AW

Os pós dos decorados $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{:Ag}_2\text{WO}_4$ (ACr:AW-1:0, 0,8:0,2, 0,6:0,4, 0,4:0,6, 0,2:0,8, 0:1) foram obtidos por co-precipitação, seguido de um tratamento hidrotérmico assistido por microondas. Os precursores utilizados nesta síntese foram nitrato de prata (AgNO_3 , pureza de 99%, Aldrich), tungstato de sódio diidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99,5% de pureza, Aldrich) e cromato de potássio (K_2CrO_4 99,5% de pureza, Aldrich). Inicialmente, 1 mmol de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 1 mmol de K_2CrO_4 foram dissolvidos em 50 mL de água destilada a 90 °C, sob agitação magnética por 15 minutos. Separadamente 2 mmol de AgNO_3 foi solubilizado em 30 mL de água a 90 °C, sob agitação magnética por 15 minutos. Utilizando uma taxa de fluxo de 10 mL/min, a solução aquosa de íons de prata foi gotejada na solução contendo os íons cromato e tungstato, a 90 °C, sob agitação magnética por 30 minutos. Após a precipitação, foram transferidas para uma autoclave de Teflon, e submetida a um tratamento térmico numa célula hidrotérmica aquecida por um forno de micro-ondas (2,45 GHz, potência máxima de 800 W). A mistura reacional foi aquecida a 140 °C durante 2 minutos. O autoclave resfriou naturalmente até a temperatura ambiente. Finalmente, o produto foi lavado com água deionizada várias vezes e seco a 60 °C durante 12 horas. Abaixo, na Figura 10 tem-se a representação esquemática do procedimento experimental.

A técnica da precipitação simples consiste na formação de um composto insolúvel em um meio cujo seus precursores são solubilizados e quando adiciona-se o nitrato de prata reagem quimicamente formando o produto insolúvel, isto é, quantidades do material acima da constante de solubilidade (K_{ps}) do meio reacional. O Ag_2CrO_4 possui um K_{ps} de $1,3 \times 10^{-12}$, enquanto o Ag_2WO_4 tem um K_{ps} de $5,5 \times 10^{-12}$. Desta forma, o Ag_2CrO_4 com uma constante de solubilidade menor precipita antes do Ag_2WO_4 .

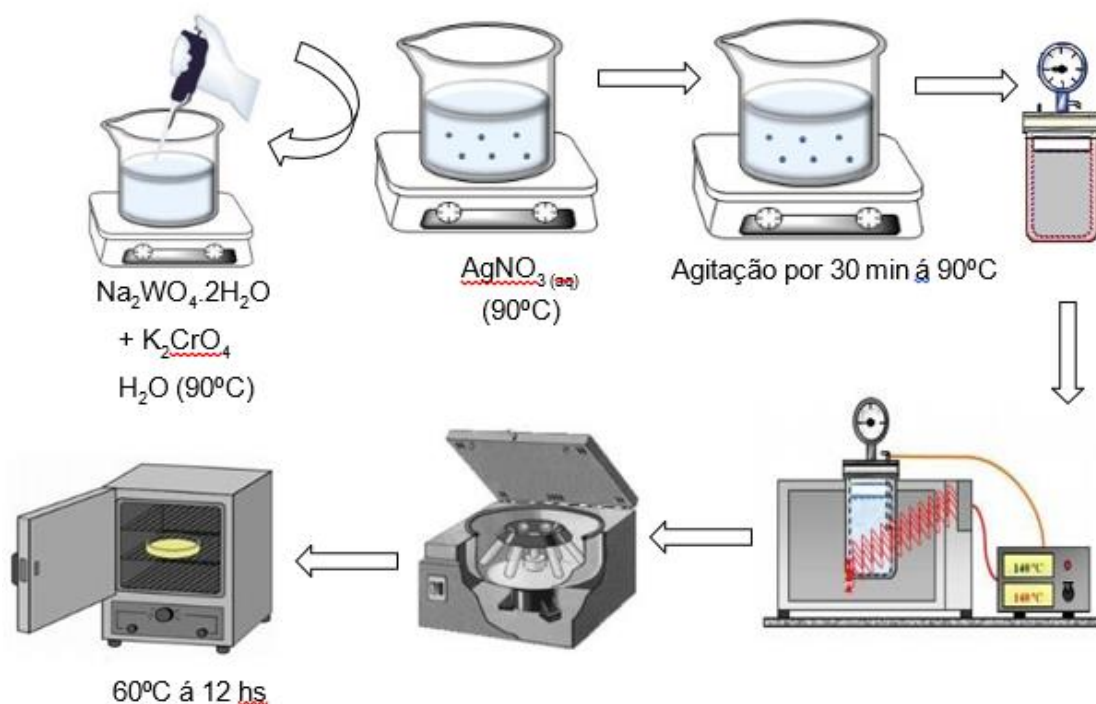
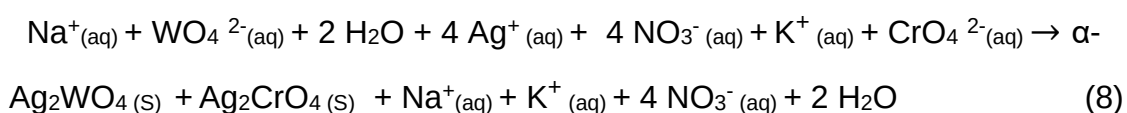
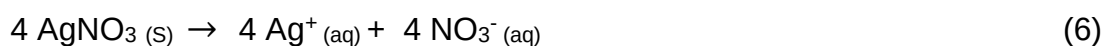
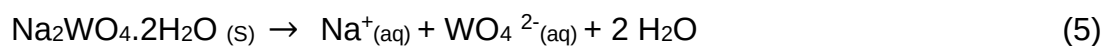


Figura 10. Representação esquemática do procedimento experimental

As reações químicas que governam a formação do decorado ACr:AW podem ser descritas pelas equações abaixo:



As suspensões resultantes foram lavadas com água deionizada várias vezes para remover os íons Na⁺, K⁺, NO₃⁻ e resíduos de compostos orgânicos. Finalmente, o precipitado foi coletado e seco à 60°C durante 12 horas.

4.3 Caracterizações dos Cristais

Na caracterização dos pós foram utilizadas as seguintes técnicas: Difração de raios X (DRX), Refinamento de Rietveld, Espectroscopia Raman (FT-Raman), Espectroscopia óptica nas regiões ultravioleta e visível (UV-Vis), Espectroscopia de fotoemissão (FL), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Ensaios de Fotocatálise (FC) e Medidas Bactericidas.

4.3.1 Difração de raios X (DRX)

A identificação da fase estrutural dos cristais foi realizada por meio da técnica de difração de raios X, em um difratômetro da marca Rigaku, modelo DMax2500PC. O equipamento foi operado sob as condições de 40 kV e 150 mA e a radiação utilizada para as medidas foi a do cobre-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). A taxa de varredura empregada para as rotinas rápidas foi de 0,02 °/s e o intervalo de 2θ foi de 10° até 80°. Os difratogramas obtidos foram analisados a partir dos padrões de difração encontrados nas fichas cristalográficas ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Para o cálculo do refinamento de Rietveld foi utilizada uma rotina mais lenta. Os ensaios para esses casos foram realizados em 2 de 10 a 110° e o passo foi de 0,02° com um tempo de contagem de 8s.

4.3.2 Refinamento de Rietveld

O Método do refinamento de Rietveld é uma ferramenta muito útil no que diz respeito à interpretação dos padrões de difração de raios X ou de nêutrons. Esse Método é baseado na construção de padrões de difração calculados de acordo com o modelo estrutural [155]. Nesse trabalho, o refinamento foi utilizado para determinar fases cristalográficas e verificar possíveis alterações nos parâmetros de rede, nos deslocamentos atômicos e nas posições atômicas. O programa utilizado no refinamento foi o GSAS (General Structure Analysis System) e a interface gráfica foi o EXPGUI [156].

Foram refinados os parâmetros de perfil (largura à meia altura, parâmetro de assimetria e parâmetro de orientação preferencial) e os parâmetros estruturais (fator de escala, parâmetros de rede, fatores de temperatura, ocupações, posições e deslocamentos atômicos). Para avaliar a qualidade do refinamento alguns indicadores foram analisados. Esses indicadores são os índices de confiabilidade: R_{wp} , R_{exp} , X^2 e R_{bragg} . R_{wp} corresponde ao índice ponderado do refinamento em função dos pontos do perfil, R_{exp} é relativo ao valor estatístico de R_{wp} , X^2 é o cociente da razão entre $(R_{wp}/R_{exp})^{1/2}$ e está associado ao fator de convergência e R_{bragg} indica a qualidade do modelo estrutural.

4.3.3 Espectroscopia Raman (FT-Raman)

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais que consiste no espalhamento inelástico da luz visível pelos materiais. Como resultado deste fenômeno físico, verifica-se uma modificação entre as frequências da luz espalhada e incidente. Essa diferença corresponde a energia necessária para promover a vibração da rede e como cada composto possui vibrações características, essa técnica nos fornece a assinatura do material, o que significa identificá-lo. A espectroscopia Raman é complementar ao DRX, pois ela é capaz de fornecer informações sobre mudanças estruturais de ordem local em um dado material.

As medidas de espectroscopia Raman das amostras foram realizadas em temperatura ambiente por meio de um espectrômetro modelo RFS100 (Bruker, Alemanha), equipado com um laser de Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) operado em 100 mW. As medidas foram coletadas na região de 20 a 1200 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

4.3.4 Espectroscopia óptica nas regiões ultravioleta e visível (UV-Vis)

A espectroscopia UV-vis fornece informações estruturais em termos do grau de organização a curta e média distância pela estimativa do valor do *band gap* óptico (E_{gap}) do material. As medidas de espectroscopia UV-vis dos pós foram realizadas com um equipamento da marca Varian, modelo Cary 5G, com

um comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm e programado para o modo de reflectância difusa. Um porta-amostra específico foi empregado para as medidas dos pós. O óxido de magnésio (MgO) foi adotado como o material de referência e o *band gap* de cada amostra foi determinado utilizando a equação proposta por Wood e Tauc [79].

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_{gap})^{\gamma} \quad (9)$$

$$h\nu\alpha = C_1(h\nu - E_{gap})^{\gamma} \quad (10)$$

sendo, h a constante de Planck, ν a frequência, α a absorbância, E_{gap} a energia de “banda de gap” óptico, C_1 a constante de proporcionalidade e γ a constante associada a diferentes tipos de transições eletrônicas.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) e Microscopia eletrônica de Transmissão (MET/EDS) FIB

Nos materiais sólidos, além da composição química e da estrutura cristalina, a forma e o tamanho dos cristais são de grande relevância e podem influenciar significativamente no comportamento das propriedades físico-químicas dos materiais. Para poder estimar com precisão a microestrutura obtida dos cristais sintetizados foi utilizada à técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução. As medidas foram realizadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM), modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha). O microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução utilizado foi (TEM-FEI/PHILIPS CM120). A fim de obter informações químicas qualitativas sobre a composição química dos materiais decorados, foram realizadas medidas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Os cristais foram fatiados em um microscópio de feixe de íons focados (FIB) (FEI, Helios NanoLab 600i) para observar a microestrutura intracristal e análises por EDS também foram realizadas neste equipamento.

As amostras foram preparadas a partir da adição de cerca de 1 mg de cada pó em 10 ml de água. Para ajudar na dispersão dos pós foi utilizado um

aparelho de ultrassom. Posteriormente, uma alíquota de cada suspensão foi gotejada sobre um substrato de Silício (Si) fixado em um porta amostra de alumínio por fita de carbono. Após a evaporação da água, foi utilizada tinta prata, como contato elétrico entre a superfície a ser analisada e o porta amostra.

4.3.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons – LEFE, no Instituto de Química da Unesp sob coordenação do Prof. Peter Hammer, para as análises dos substratos, e no laboratório de Física da USP sob coordenação do Prof. Valmor Roberto Mastelaro, para as análises dos filmes. No laboratório da UNESP as configurações do equipamento foram feitas utilizando um sistema modular de Ultra Alto Vácuo (UNI-SPECS UHV Surface Analysis System, SPECS, Berlim) equipado com a técnica XPS. No laboratório da USP as configurações de medidas foram obtidas usando um instrumento equipado com um analisador hemisférico de alto desempenho com detector de 128 canais e radiação não monocromática de Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) como fonte de excitação (K-Alpha Thermo Scientific). A pressão de operação foi de 10^{-9} Pa. A componente do pico C 1s foi usada como calibração na energia de ligação fixado em 285,0 eV para todas as análises.

4.3.7 Espectroscopia de fotoemissão (FL)

A fotoluminescência é uma técnica espectroscópica utilizada para obter informações sobre a estrutura eletrônica e o grau de organização estrutural a curta e média distância nos materiais. As medidas de fotoluminescência (FL) foram realizadas à temperatura ambiente através de um monocromador (Thermal Jarrel-Ash Monospec-27) acoplado com uma fotomultiplicadora modelo R446 (Hamamatsu Photonics, Japão) e um duplo monocromador (Jobin- Yvon-U1000) que está diretamente acoplado a um sistema de contagem de fótons. Um laser de criptônio (Coherent Innova 90 K, USA) com comprimento de onda de

350 nm foi utilizado como fonte de excitação e a sua potência máxima de saída foi mantida em 500 mW. Após passar pelo chopper óptico, a potência do laser foi reduzida e mantida a 40 mW nas amostras.

4.3.8 Avaliação da Atividade Fotocatalítica (FC)

As atividades fotocatalíticas (FC) dos decorados de ACr:AW foram avaliadas pela degradação fotocatalítica de 50 mL de Rodamina B (RhB) em solução aquosa sob luz UV. Em um processo típico, 50 mg de ACr:AW sintetizada por MAH em 140 °C por 2 min, foram dispersos em 50 mL da solução de RhB ($1,63 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). A mistura anterior foi transferida para um frasco de vidro Pyrex de 100 mL e agitada durante 5 min para obter uma solução homogênea. Em seguida, armazenado no escuro por 5 min para alcançar o equilíbrio de adsorção. As suspensões foram irradiadas por seis lâmpadas (PHILIPS TL-D, 15 W a 254 nm) como ilustrado na Figura 11. Após a reação, a mistura foi centrifugada a 8000 rpm durante 10 min para remover completamente as partículas do catalisador. A solução remanescente foi analisada por espectroscopia de absorção UV-VIS em um espectrofotômetro V-660 (JASCO). Variações na banda de absorção (máximo $\lambda = 554 \text{ nm}$) foram monitoradas.

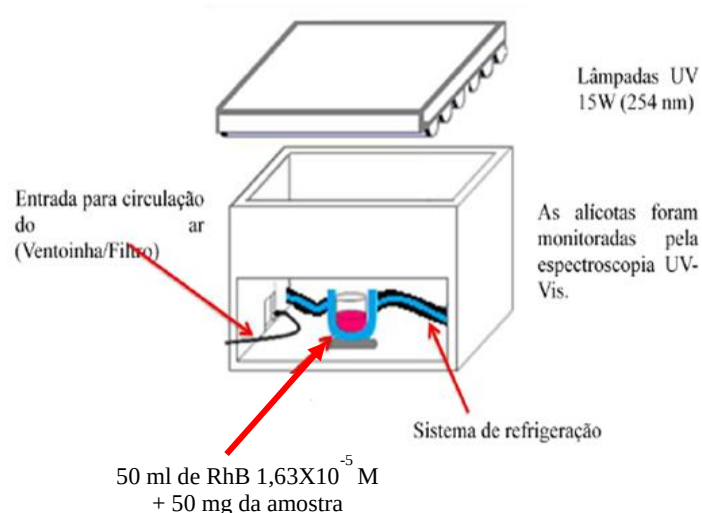


Figura 11. Ilustração do sistema para os ensaios fotocatalíticos

4.3.9 Medidas Bactericidas

A atividade antimicrobiana do material ACr:AW foi testada contra duas cepas de referência *Staphylococcus aureus* resistentes à meticilina (MRSA e MSSA, respectivamente). Estirpes padrão de MRSA e MSSA foram obtidas da American Type Culture Collection (ATCC 33591 e 25923, respectivamente). As bactérias foram mantidas congeladas a -80 °C até o momento do experimento.

Para a preparação do inóculo bacteriano, os microrganismos foram descongelados e semeados em placas de Petri contendo meio ágar Mueller Hinton (MHA). As placas foram incubadas a 37 °C por 24 h até o surgimento de colônias bacterianas. Em seguida, sete a dez colônias foram selecionadas aleatoriamente e semeadas em meio de cultura líquido, que foi incubado a 37 °C por 6 h. Após este período, o pré-inóculo foi diluído a 1:10 e mantido a 37 °C até a bactéria atingir a fase de crescimento médio.

Os testes microbiológicos foram realizados utilizando o método de microdiluição em série, seguindo as normas do Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI) [8]. Resumidamente, para determinar MICs e MBCs, MRSA e MSSA foram incubados em placas de microtitulação de 96 poços por 24h a 37 °C e expostos a diluições seriadas duplas de cada uma das amostras (de 1000 a 0,061 µg/mL) no TSB cultura médium. Controles positivos foram inoculados em meio de cultura sem amostras de ACr:AW, enquanto meios de cultura não inoculados foram utilizados como controles negativos. As CIMs foram definidas como as menores concentrações de cada amostra de microcristais que impediram o crescimento visível de um microrganismo em um teste de suscetibilidade à diluição em ágar ou caldo. Para determinar os valores de CBMs, alíquotas de 10 diluições em série (10^{-1} a 10^{-8}) de cada poço foram removidas e inoculadas (25 µL) em ágar Mueller Hinton, em duplicata. Após 24-48 h de incubação a 37 °C, os valores de UFC/mL foram calculados e $\log_{10}$ transformados. Os valores de CBMs foram definidos como as menores concentrações de cada uma das soluções da amostra, resultando em nenhum crescimento bacteriano nas placas. Os ensaios foram realizados em triplicata, em três ocasiões diferentes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados das caracterizações obtidas a partir da síntese dos pós. Foram sintetizadas 6 amostras, sendo 4 decoradas de ACr:AW com valores 0,8:0,2; 0,6:0,4; 0,4:0,6 e 0,2:0,8 e duas amostras puras de Ag_2CrO_4 e Ag_2WO_4 .

5.1 Difração de raios X

A Figura 12 ilustra os padrões de DRX de ACr, AW puros e os decorados de ACr:AW 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 sintetizados pelo método de co-precipitação, seguido de um tratamento hidrotérmico assistido por microondas a 140 °C pelo tempo de 2 minutos.

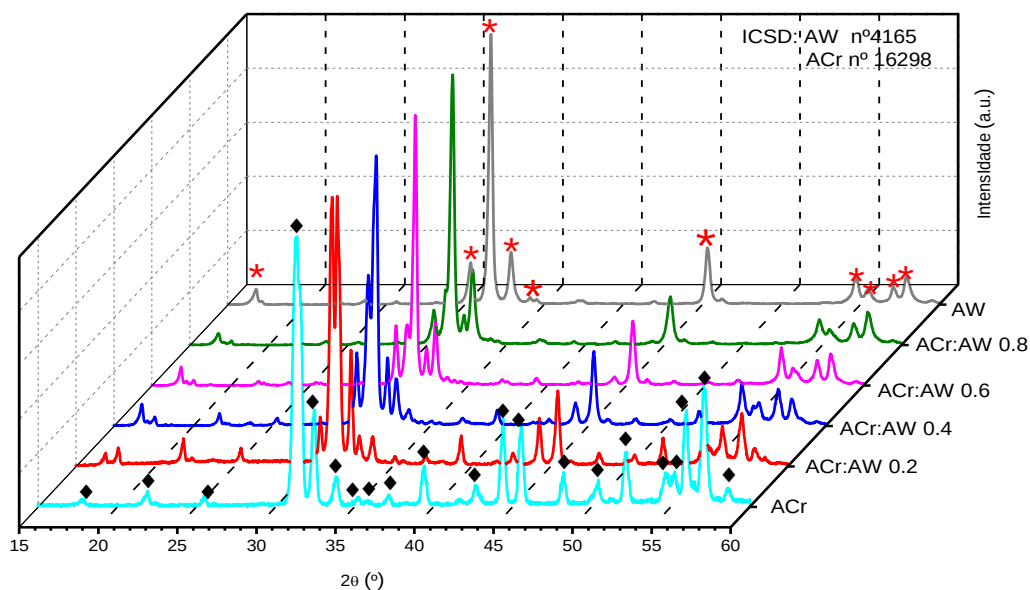


Figura 12. Padrões de DRX das amostras decoradas de ACr:AW e dos compostos ACr e AW puros.

Os resultados indicam que os padrões de DRX para cristais puros de ACr e AW são monofásicos e podem ser indexados à estrutura ortorrômbica com os grupos espaciais $Pnma$ e $Pn2n$, respectivamente. Os padrões de DRX foram todos indexados de acordo com a Base de Dados das Estruturas de Cristais

Inorgânicos de número 16298 [28] e 4165 [33], respectivamente. Os picos de difração são nítidos e bem definidos indicando um ordenamento estrutural e simetria a longa distância.

Foram observados deslocamentos dos picos de difração nas regiões entre 30-35°, 45° e 55°, para as amostras decoradas de ACr:AW. Para quantificar a concentração de tungstato e cromato em cada fase e para determinar a formação das amostras decoradas, o refinamento de Rietveld foi realizado nos cristais sintetizados e os resultados são discutidos na seção seguinte.

5.2 Refinamento de Rietveld

A partir do método de Rietveld foi possível obter os parâmetros estruturais e a concentração cristalina de cromato e tungstato em cada amostra dos decorados. A técnica de refinamento de Rietveld foi utilizada através do programa de análise estrutural geral (GSAS) [157]. A Figura 13 apresenta o resultado gráfico do refinamento. Os gráficos apresentados são o resultado de várias informações: 1) padrão observado (X-vermelho), 2) padrão calculado (linha contínua em azul escuro), e mais abaixo 3) (em azul ciano) a diferença entre os difratogramas observado e calculado.

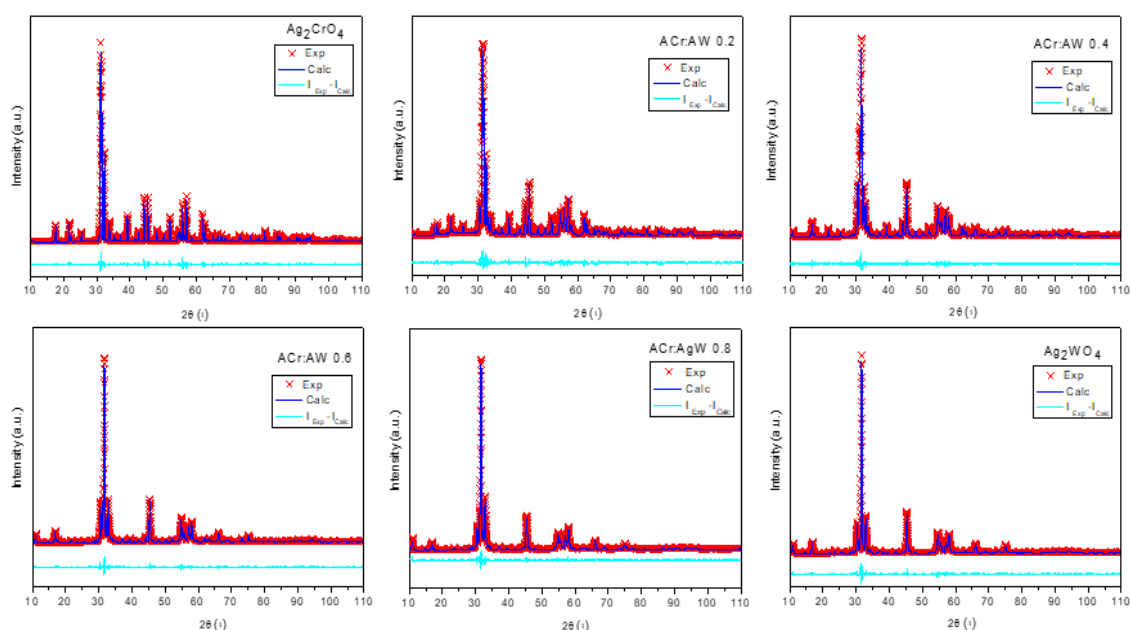


Figura 13. Gráficos do refinamento de Rietveld dos difratogramas dos microcristais: (a) ACr, (b) ACr:AW 0,2, (c) ACr:AW 0,4, (d) ACr:AW 0,6, (e) ACr:AW 0,8, (f) AW.

Os parâmetros de ajuste (R_{Bragg} e χ^2) exibidos na Tabela 5, indicam uma boa concordância entre os padrões de DRX calculados e observados experimentalmente. Além disso, os parâmetros de rede (a , b , c) e ângulo de ligação (β) estimados a partir do refinamento confirmam os cristais de ACr e AW puros e os decorados de ACr:AW como monofásicas e podem ser indexados à estrutura ortorrômbica, com o grupo espacial $Pnma$ e $Pn2n$, para o ACr e AW respectivamente.

Tabela 5. Resultados obtidos por Refinamentos de Rietveld para os dados de DRX dos decorados de ACr:AW e amostras de ACr e AW puras em pó.

Amostra	Parâmetros de Rede (Å)						$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	d g/cm³		R _{Bragg} (%)	χ^2 (%)	W _i fração (%mol)	
	ACr			AW				ACr	AW			ACr	AW
	a	b	c	a	b	c							
ACr	10.06	7.02	5.54	-	-	-	90	5.63	-	0.0409	2.318	1	-
ACr:AW0.2	10.08	7.03	5.54	10.89	12.03	5.88	90	5.62	7.98	0.0729	2.265	0.8192	0.1808
ACr:AW0.4	10.08	7.02	5.54	10.90	12.04	5.89	90	5.61	7.96	0.0419	1.986	0.6560	0.3439
ACr:AW0.6	10.08	7.03	5.54	10.89	12.02	5.88	90	5.61	7.99	0.0432	2.925	0.4007	0.5992
ACr:AW0.8	10.09	7.04	5.55	10.89	12.05	5.87	90	5.59	7.99	0.0871	3.395	0.2657	0.7343
AW	-	-	-	10.88	12.02	5.89	90	-	7.98	0.0477	3.958	-	1

A Tabela 5 também indica que os parâmetros de rede não se alteram significativamente com a formação de uma heteroestrutura, indicando que não houve inserção de tungstato na rede cristalina de ACr, mas a formação de amostras decoradas.

O refinamento de Rietveld indica que as proporções molares reais de ACr e AW nas amostras decoradas de ACr:AW 0,2 e 0,6 são muito semelhantes aos valores teóricos. No entanto, para as amostras ACr:AW 0,4 e 0,8 os valores são distintos. Este resultado pode ser atribuído ao mecanismo de crescimento de cristalização-dissolução-recristalização do cristal que ocorre no processo de síntese hidrotermal assistida por microondas [158]. Este processo é dominado principalmente pelo processo de dissolução, no qual uma pequena quantidade de reagente fica solúvel no meio reacional, causando essa diferença nas proporções de ACr e AW na composição do cristal.

5.3 Ordenamento a curto alcance: Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica usada para examinar o ordenamento estrutural e a simetria a curto alcance. Os espectros Raman dos cristais dos decorados de ACr:AW e dos pós puros de ACr e AW, além das posições relativas dos modos ativos estão apresentados na Figura 14.

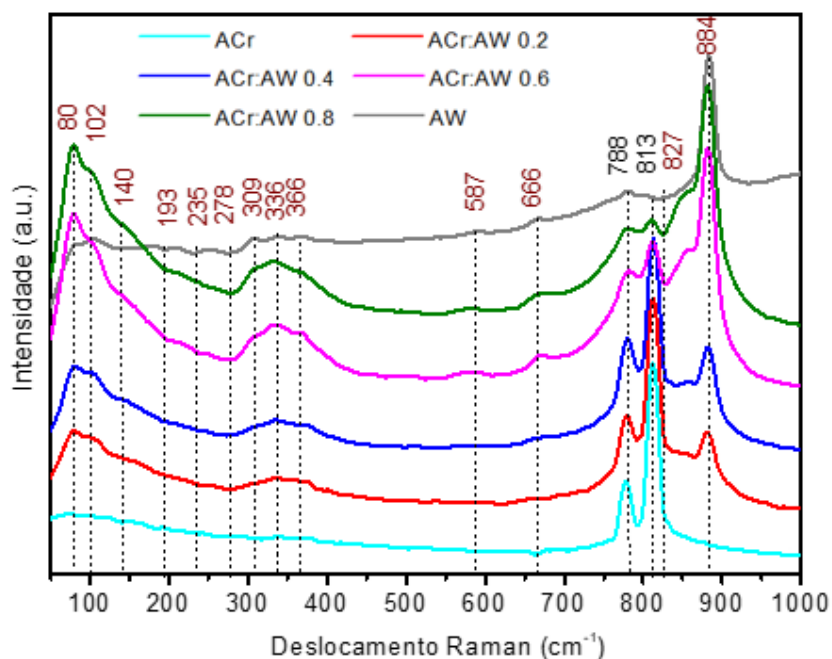


Figura 14. Espectros de espalhamento Raman das amostras decoradas de ACr:AW e dos compostos ACr e AW.

De acordo com a análise da teoria de grupo a representação permitida para cada uma das posições de Wyckoff correspondentes da estrutura ACr no grupo espacial Pnma indica 36 modos Raman ativos correspondentes à seguinte decomposição no ponto Γ ($\Gamma = 11 A_g + 7 B_{1g} + 11 B_{2g} + 7 B_{3g}$) [159]–[161]. O α -AW tem como grupo espacial o Pn2n e indica 21 modos Raman correspondentes à seguinte decomposição no ponto Γ ($\Gamma = 6 A_{1g} + 5 A_{2g} + 5 B_{1g} + 5 B_{2g}$) [162].

A Figura 14, ilustra os espectros Raman dos decorados ACr:AW sintetizadas pelo método de co-precipitação, seguido de um tratamento hidrotérmico assistido por microondas à 140 °C por 2 minutos em diferentes proporções. O espectro Raman de ACr puro é semelhante ao relatado na literatura [163]. O ACr puro e todos os decorados, os picos mais intensos encontram-se na região de alta frequência entre 780 e 820 cm^{-1} , podendo ser atribuídos aos modos de estiramento dos clusters $[\text{CrO}_4]$. Os picos consideravelmente mais fracos, localizados na região de média frequência entre 300 e 400 cm^{-1} , podem ser atribuídos aos modos de flexão dos clusters $[\text{AgO}_6]$ e $[\text{AgO}_4]$ [31], [159], [163], [164].

Nos cristais de AW puro e todos os decorados, os modos Raman abaixo de 278 cm^{-1} estão associados às vibrações translacionais de Ag^+ e W^{6+} na rede

cristalina. Os modos ativos entre 500 e 100 cm^{-1} estão relacionados aos modos vibracionais externos do cluster $[\text{AgO}_x]$ ($x = 7, 6, 4, 2$) presentes nos modificadores de rede de ACr e AW [140]. O modo em 587 cm^{-1} refere-se às vibrações de flexão de W – O – W e W – O – O – W. O modo em 666 cm^{-1} é devido aos modos de alongamento de W – O – O – W, enquanto o modo em 788 cm^{-1} resulta dos modos de alongamentos simétricos de W–O–O–W e W–O. O modo em 827 cm^{-1} surge dos modos de estiramentos assimétricos de W-O-W e W-O e o modo observado em 884 cm^{-1} é correspondente ao estiramento simétrico de W-O [140], [162], [165].

Pode-se observar que os modos entre 300 e 400 cm^{-1} , estão associados aos modos vibracionais externos do aglomerado $[\text{AgO}_x]$ ($x = 7, 6, 4, 2$) do modificador de rede de ACr e AW. Esses modos são mais influenciados pela formação do decorado e aumentam de intensidade de acordo com o teor de AW é aumentado no material. Esse resultado indica que os clusters de prata se desorganizam e se reorganizam, devido à formação das heteroestruturas. Esse comportamento ocorre porque os modificadores de rede são mais flexíveis e suscetíveis à reorganização. Além disso, pode-se afirmar que a formação do decorado, provoca a formação de defeitos de curto alcance nas amostras decoradas de ACr:AW.

A Tabela 6 lista uma comparação dos modos obtidos neste trabalho relacionado ao tetratungstato de prata obtido por Turkovic [162] e cromato de prata obtido por Carter [156].

Tabela 6. Modos Raman dos decorados de ACr:AW e dos pós puros de ACr e AW em comparação com a literatura.

Modos Vibracionais	Número de Onda (cm ⁻¹)				
	Turkovic [162]	Tese	Modos Vibracionais	Carter ^[156]	Tese
A _{1g}	44	---	A _g	339	---
A _{1g}	60	---	B _{2g}	355	---
B _{1g}	92	102	B _{1g}	375	---
A _{2g}	116	---	B _{2g}	777	788
A _{2g}	182	193	A _g	812	813
A _{1g}	208	---	B _{2g}	849	---
B _{1g}	248	235	B _{2g}	856	---
A _{2g}	306	309			
B _{2g}	336	336			
A _{2g}	366	366			
B _{2g}	488	---			
B _{2g}	510	---			
B _{2g}	546	---			
A _{1g}	590	587			
B _{1g}	629	---			
B _{1g}	667	666			
B _{1g}	730	---			
B _{2g}	754	---			
A _{1g}	778	---			
A _{2g}	800	---			
A _{1g}	884	884			

É possível detectar algumas pequenas variações dos modos Raman e alguns que têm baixa intensidade relacionados a esses relatados neste trabalho. Essas mudanças são resultado de várias interferências no procedimento experimental, como temperatura, tempo e metodologia.

5.4 Espectroscopia UV-Vis

Os valores da energia ópticas da banda proibida (E_{gap}) para as amostras dos decorados de ACr:AW foram determinados por espectroscopia UV-Vis. Uma observação importante é que o ACr é um semicondutor de intervalo de banda indireto [38], enquanto o AW é um semicondutor de intervalo de banda direto [2]. É bem conhecido que a energia da região proibida (E_{gap}) de semicondutores pode ser estimada usando a seguinte equação [166]:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_{gap})^n \quad (11)$$

Nessa equação, α , h , n , C_1 e E_{gap} são coeficiente de absorção, constante de Planck, frequência de luz, constante de proporcionalidade e energia de banda proibida, respectivamente. Os valores de n são 0,5, 2, 1,5 e 3 para as transições diretamente permitidas, indiretamente permitidas, diretamente proibidas e indiretamente proibidas, respectivamente [166]. Neste trabalho como temos nos decorados, semicondutores de banda proibida direta e indireta foi necessário escolher um tipo de banda proibida para realizar os cálculos de E_{gap} para todas as amostras. A escolha foi feita pela banda proibida indireta relacionado ao ACr para padronização dos cálculos. Neste método os valores de E_{gap} foram calculados extrapolando as partes lineares das curvas. Como pode ser observado na Figura 15 os cristais de ACr e AW puros possuem um valor de E_{gap} de 1,80 e 3,19 eV, respectivamente, o que está de acordo com a literatura [54], [163], [167]. Pode-se observar que as amostras puras apresentaram uma pequena densidade de defeitos o que foi indicado pela curva de absorção bem definida.

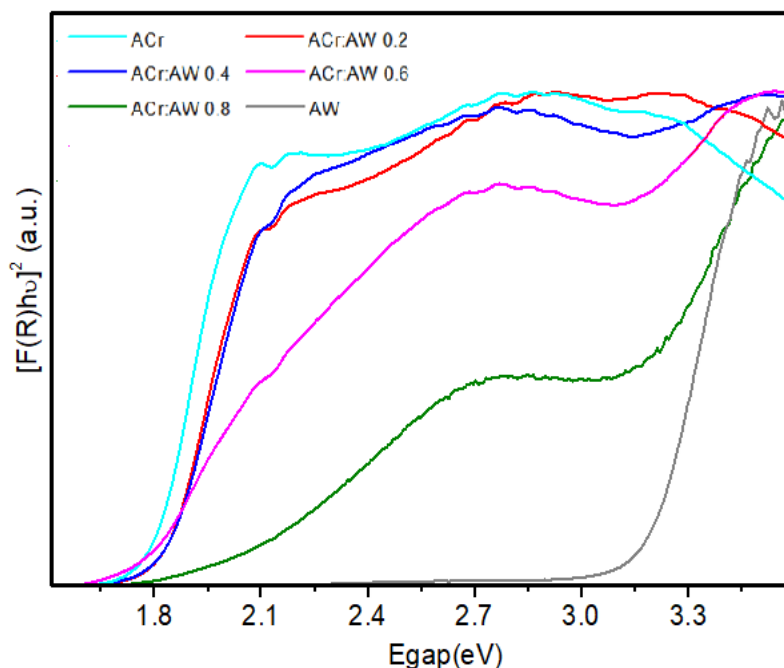


Figura 15. Espectro de UV-VIS das amostras decoradas de ACr:AW e dos compostos ACr e AW.

Para todos os decorados, duas transições podem ser observadas, uma em aproximadamente 3,2 eV devido à presença do material AW e outra em 2,0 eV devido à presença do material ACr. Para as amostras ACr:AW 0,2 e 0,4, a primeira absorção em 1,8 eV foi a mais pronunciada, devido à predominância de ACr. Além disso, pode-se observar que essas amostras não apresentam curva de absorção bem definida. Esse comportamento foi atribuído à existência de defeitos estruturais e/ou distorções que produzem níveis eletrônicos localizados na faixa da região proibida. Portanto, pode-se atestar que uma pequena quantidade de AW provocou a diminuição na ordem do sistema. Para a amostra ACr:AW 0,6, a primeira absorção foi pouco pronunciada, enquanto para a amostra ACr:AW 0,8 esta absorção não apareceu. Pode-se observar também, que as amostras ACr:AW 0,6 e ACr:AW 0,8 apresentaram uma curva de absorção bem definida. Assim, pode-se concluir que essas amostras são mais ordenadas em médio alcance.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As morfologias das amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 16 mostra as imagens de MEV do ACr e AW puros e dos decorados de ACr:AW. A Figura 16a mostrou a amostra de ACr que apresentou uma morfologia mais arredondada com superfícies limpas e razoavelmente lisas. Na Figura 16b, foi observado que a amostra de ACr:AW 0,2 apresentou um grande número de cubos de AW cobrindo os aglomerados de ACr com formato arredondado. Quando a porcentagem de AW aumenta para 40% para formar o material ACr:AW 0,4 mostrada na Figura 16c, os cubos desaparecem e as morfologias em formato de haste foram formadas. Essas hastes não são bem organizadas, mas pode-se observar que apresentam seis faces para formar uma estrutura hexagonal. Na amostra, ACr:AW 0,6 mostrada na Figura 16d a haste de AW cresceu, criando contornos e faces mais definidas. Pode-se observar que o AW apresenta seis e quatro faces para formar estruturas retangulares e hexagonais. No decorado ACr:AW 0,8 mostrado na Figura 16e, os AW foram predominantes e as hastes não apresentaram faces bem definidas, e as poucas partículas de ACr presentes possuem superfícies com grandes defeitos e rugosidade. A figura 16f exibe as imagens de MEV do AW puro, que mostraram hastes hexagonais e também um conjunto de hastes que se agrupam, e juntas formam uma flor 3D de AW.

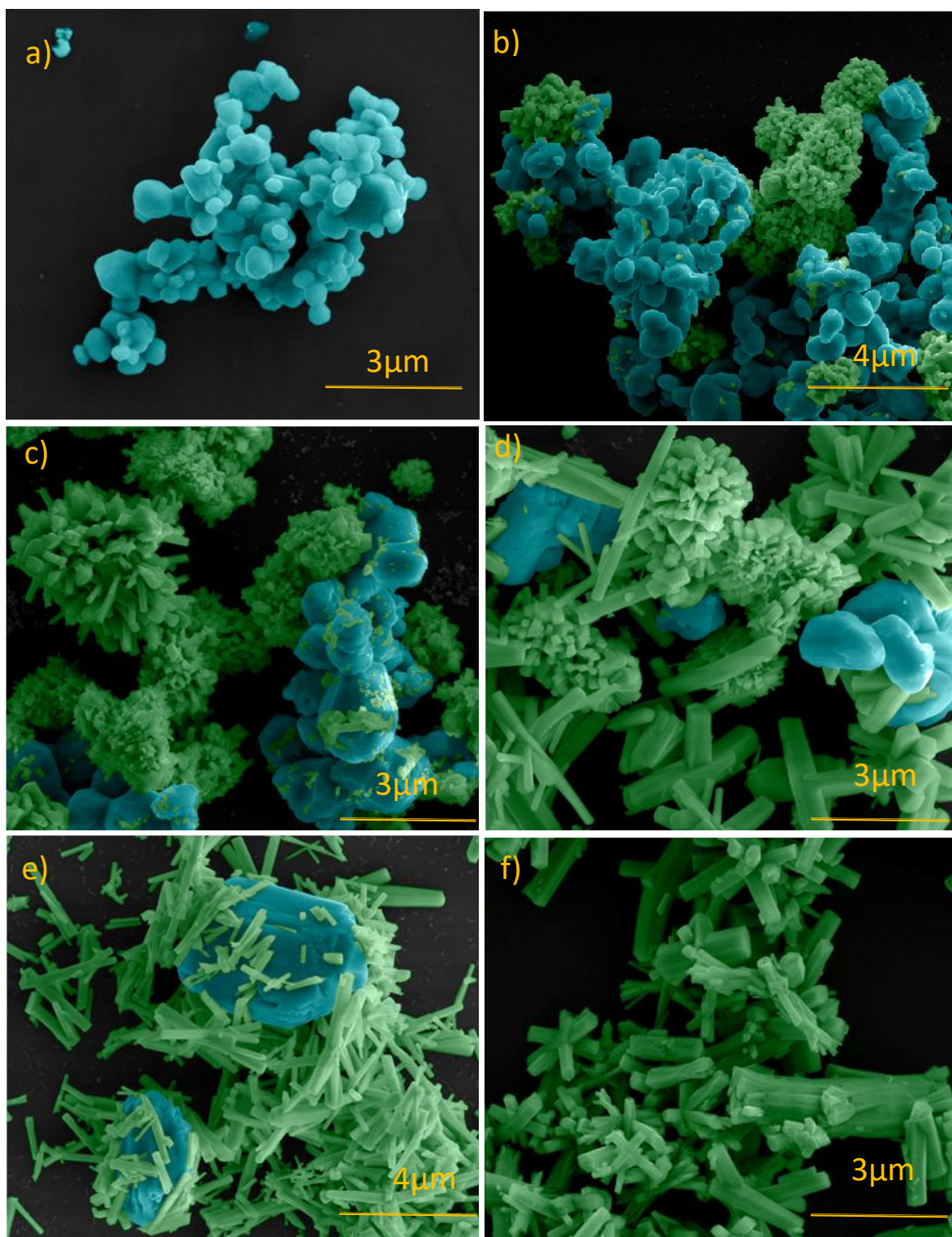


Figura 16. Imagens de MEV: (a) ACr, (b) ACr:AW 0,2, (c) ACr:AW 0,4, (d) ACr:AW 0,6 (e) ACr:AW 0,8, (f) AW.

Para confirmar a formação das decorações nas amostras de ACr:AW, foram realizados o estudo transversal completo. A Figura 17 mostra a imagem

de MEV/FIB de fatias finas extraídas da amostra ACr:AW 0,4, obtidas através do uso de um feixe de íons focado.

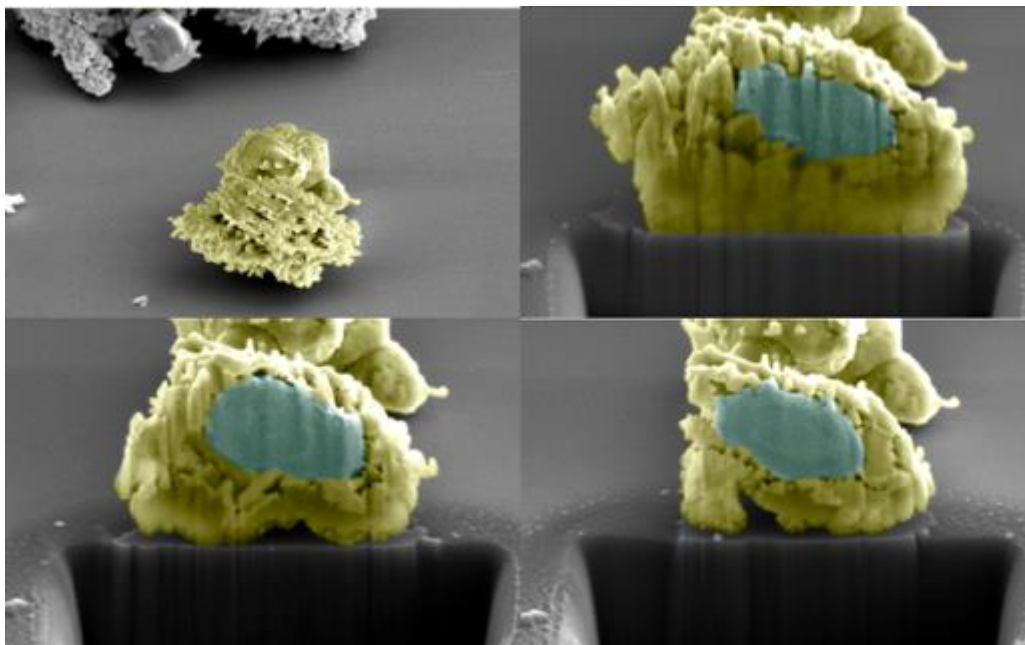


Figura 17. Imagens MEV-FIB do fatiamento 3D da amostra decorada ACr:AW0,4

Concomitantemente, foram realizadas medições de EDS nas partículas cortadas. A Figura 18 mostra uma análise de mapeamento elemental feito no MEV referente ao corte de uma partícula ACr com superfícies decoradas pelas partículas de AW.

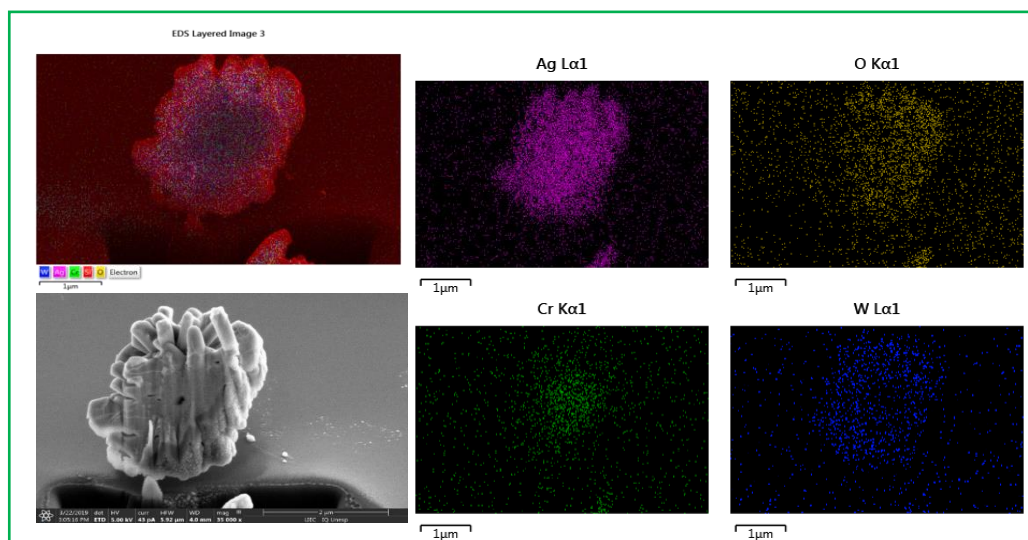


Figura 18. Análise de mapeamento MEV elemental da amostra decorada ACr:AW 0,4.

O mapeamento confirmou a distribuição espacial homogênea de Ag, Cr e O no interior da amostra. A existência de Ag, W e O na superfície foi evidenciada. Portanto, os resultados mostraram que as partículas de AW crescem na superfície do ACr, cobrindo completamente as partículas do ACr.

5.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A morfologia das amostras decoradas também foi investigada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens mostradas na Figura 19, correspondem as respectivas micrografias das amostras ACr:AW 0,2 e 0,4.

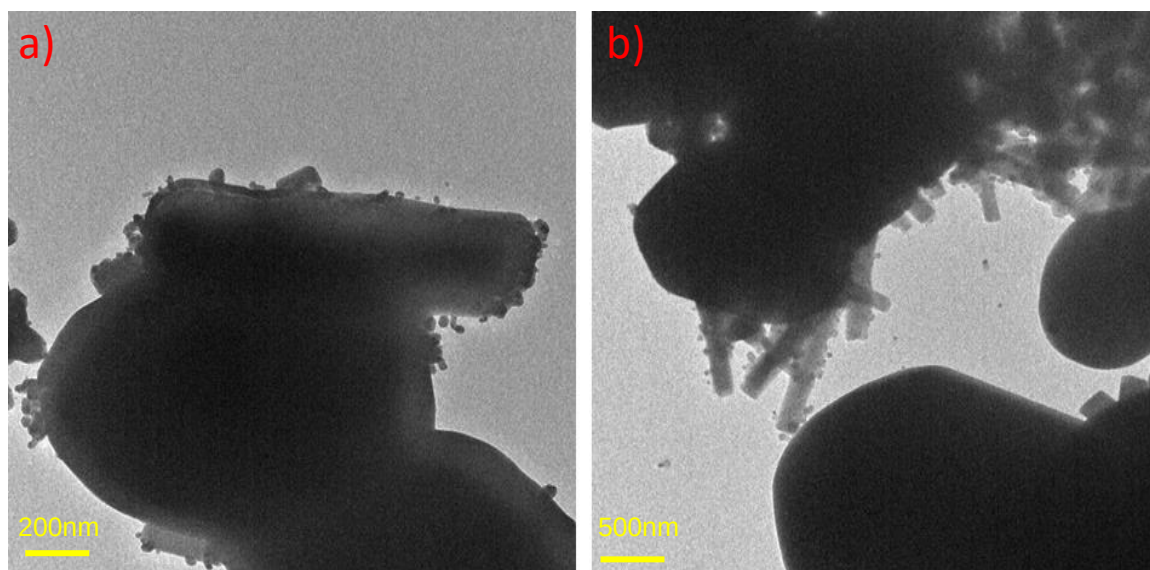


Figura 19. Imagens de MET dos decorados: (a) ACr:AW 0,2 e (b) ACr:AW 0,4.

Nas imagens é possível observar que os bastões de AW depositam-se sobre as partículas de ACr. Na superfície das partículas de AW e ACr, pode-se observar o fenômeno de crescimento de nanopartículas (NPs) de prata (Ag) metálica, por meio da irradiação com o feixe de elétrons do microscópio eletrônico de transmissão. Recentemente, nosso grupo relatou, pela primeira vez, a nucleação e o crescimento in situ de nanopartículas de prata na superfície de alguns compostos de prata, tais como Ag_2WO_4 e Ag_3PO_4 , impulsionado por um feixe de elétrons acelerado sob alto vácuo de um microscópio eletrônico [168], [169].

As análises de EDS e MET foram usadas para mostrar que NPs de Ag cresceram na superfície dos cristais de ACr:AW 0,2. As amostras foram submetidas a irradiação com feixe de elétrons por 2 minutos, e duas regiões nos cristais foram selecionadas para exame. As Figuras 20 a e b correspondem à amostra de ACr:AW 0,2 antes e depois da irradiação, respectivamente. Na Figura 20 b, três regiões distintas (indicadas na figura por quadrados vermelhos) foram selecionadas. Nas regiões 1 e 2 confirmam a presença de AW e ACr. Na região 3, pode se perceber que após a irradiação cresceram esferas irregulares. Por meio da análise de EDS, confirmou a formação do elemento Ag. Os resultados de EDS (Figura 20, região 3) confirmaram que o feixe de elétrons

promoveu o crescimento aleatório de NPs de Ag metálica sobre a superfície de ACr:AW 0,2.

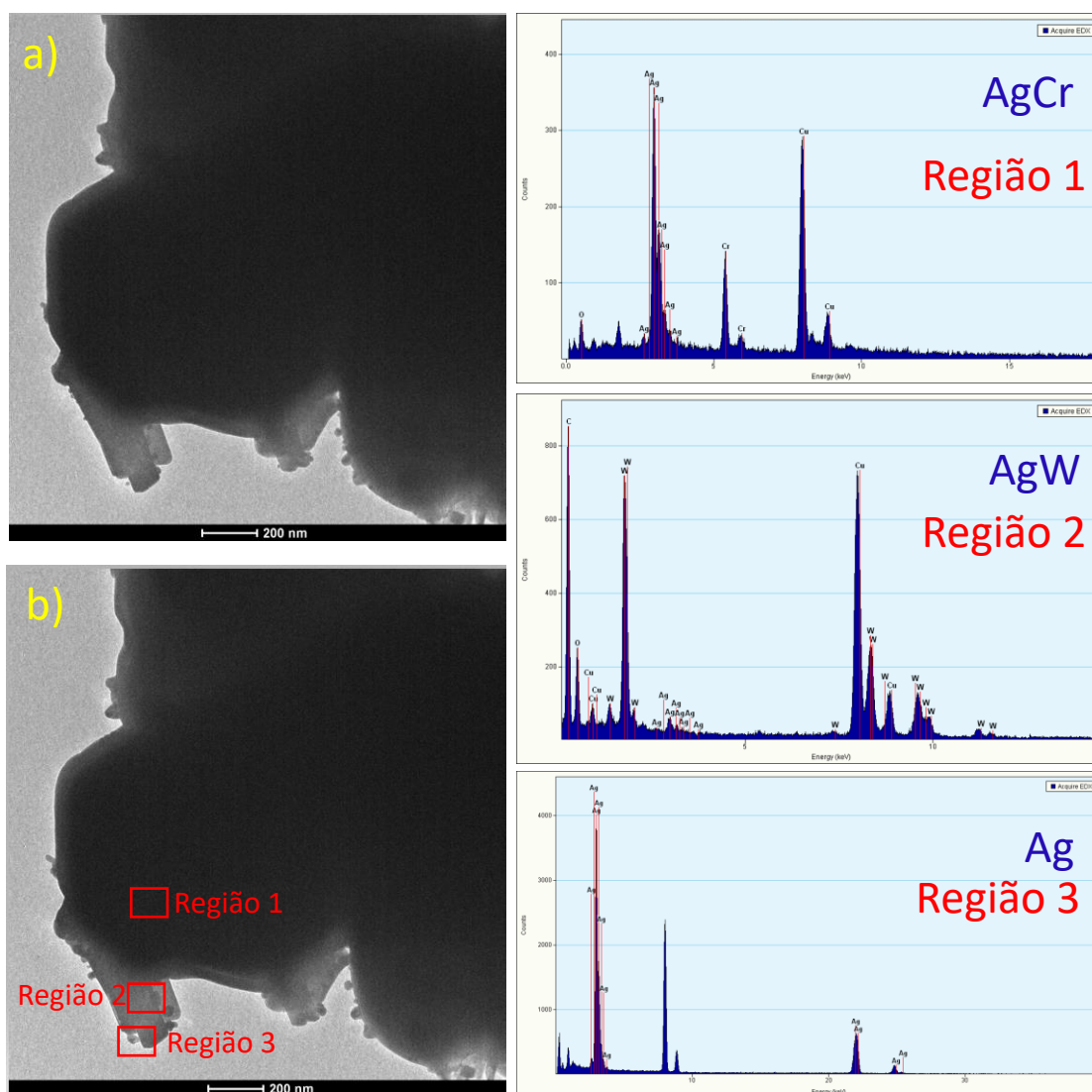


Figura 20. Imagens de MET de microcristais de ACr:AW 0,2: (A) antes; e (B) após exposição de 2 min ao feixe de elétrons a 10 kV. Medidas de EDS de diferentes regiões da amostra após a irradiação.

As razões para o crescimento de NPs de Ag por eletro-irradiação foram discutidas em publicações recentes, mas ainda não são totalmente compreendidas [34], [168]. Acredita-se que quando o semiconductor recebe a irradiação de elétrons, os diversos aglomerados que constituem os cristais se desorganizam e se reorganizam, ocorrendo transferências de elétrons por meio de reações de oxidação/redução, e que, a partir dessas reações ocorre a

formação de Ag NPs. No entanto, um estudo mais detalhado desse fenômeno é necessário.

5.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

O XPS foi usado para examinar as superfícies da amostra ACr:AW 0,2 para fornecer informações como composição química, energia de ligação, energia atômica, configuração de ligação, estrutura eletrônica e estado de oxidação dos átomos constituintes. Os espectros de pesquisa das amostras são apresentados na Figura 21, onde os picos Ag, Cr, W e O são claramente observados para a amostra ACr:AW 0,2.

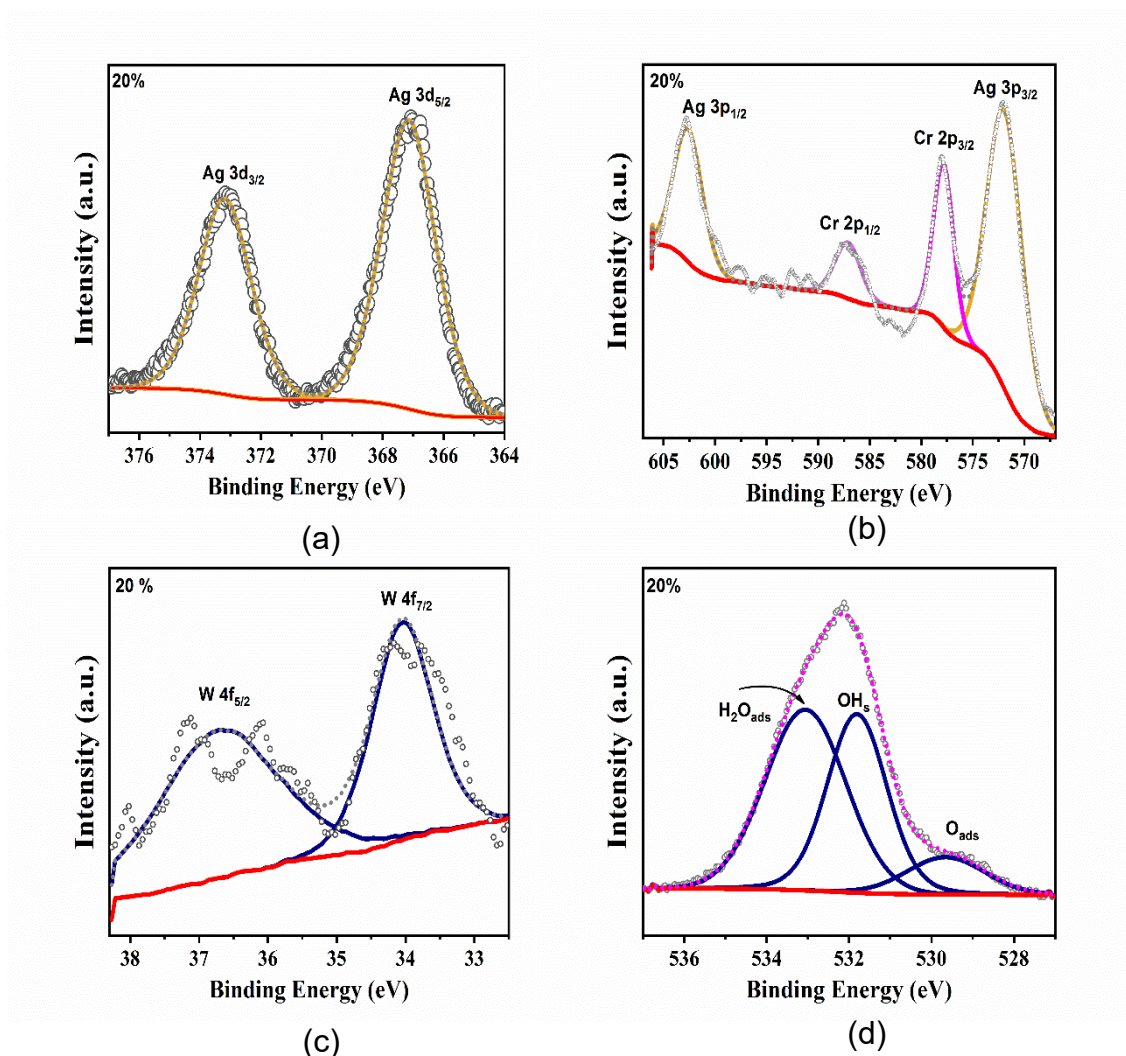


Figura 21. Espectro de XPS para a amostra ACr:AW 0,2 (a), espectros de XPS das regiões Ag 3d (b), Cr 2p (c) W 4f e (d) O 1s.

Os espectros de XPS de alta resolução correspondentes são mostrados na Figura 21 (a-d). Na Figura 21a, os picos foram deconvoluídos nos componentes localizados em 367,2 e 373,2 eV são atribuídos ao Ag 3d_{5/2} e Ag 3d_{3/2}, respectivamente, confirmando a presença do íon Ag⁺ [55], [170]. O espectro de Cr 2p XPS é mostrado na Figura 21b. Os dois picos individuais com as energias de ligação de 577,9 e 587,2 eV podem ser atribuídos a Cr 2p_{3/2} e Cr 2p_{1/2}, respectivamente, demonstrando a presença de espécies de Cr⁶⁺ para Ag₂CrO₄ [171]. Nesta figura também foram observados dois picos com energias de ligação em 572,1 eV e 602,7 eV que podem ser atribuídos respectivamente a Ag 3p_{3/2} e Ag 3p_{1/2}. Na Figura 21c, dois picos foram apresentados com energias de ligação de 34,0 eV e 36,7 eV, que estavam de acordo com W 4f_{7/2} e W 4f_{5/2}, respectivamente, indicando a existência de espécies W⁶⁺, correspondendo a Ag₂WO₄ [172], [173]. O pico de O 1s, mostrado na Figura 21d, pode ser separado em três picos: um pico a 529,6 eV correspondente ao oxigênio adsorvido das moléculas de água na superfície da amostra preparada [174]; outro pico aparecendo em 531,8 eV correspondente aos grupos-OH presentes na superfície do material. O terceiro pico em 533,1 eV corresponde à água adsorvida [62]. A análise de XPS confirma claramente a existência dos íons da amostra ACr:AW, bem como a sua pureza.

5.8 Fotoluminescência

A fotoluminescência é uma técnica espectroscópica que pode ser usada para extrair dados qualitativos sobre a estrutura eletrônica na banda proibida e é usada para determinar a densidade de defeitos nos materiais [43]. A Figura 22, mostra os espectros FL à temperatura ambiente das amostras decoradas de ACr:AW e das amostras puras de ACr e AW que foram excitados com um laser de criptônio no comprimento de onda de 350 nm.

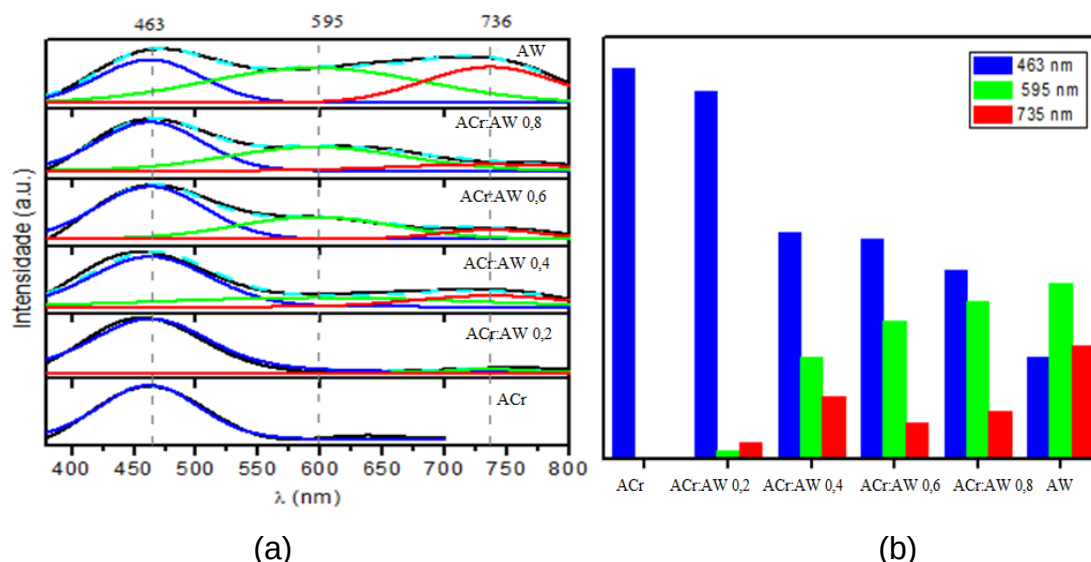


Figura 22. Curva de fotoluminescência e deconvolução de três picos de (a) ACr, (b) ACr:AW0,2, (c) ACr:AW 0,4, (d) ACr:AW 0,6 (e) ACr:AW 0,8, (f) AW

Os espectros exibem perfis típicos de banda larga. De acordo com a teoria da banda larga, este comportamento é resultado de múltiplas vias de relaxamento, devido à contribuição de muitos estados de energia dentro da banda proibida. A existência de níveis eletrônicos adicionais no intervalo de bandas proibidas do semiconductor [45] são criados devido a defeitos no semiconductor, que podem ser estruturais, assim como distorções e deformações dos clusters, vacâncias e impurezas na rede cristalina [19], [42].

Para compreender as propriedades da FL e sua dependência da ordem-desordem estrutural da rede, as curvas FL foram deconvoluídas. Para isso, os perfis da FL foram ajustados pela adição de alguns picos (Area Voigt Function), que possuem posições fixas no espectro e a contribuição individual de cada um foi avaliada por suas respectivas áreas e intensidades. Os picos selecionados correspondem ao azul (máximo centrado em 463 nm), verde (máximo centrado em 595 nm) e vermelho (máximo centrado em 736 nm), e correspondem às regiões onde o máximo dos componentes aparecem. A Figura 22 b, mostra a contribuição percentual para cada área.

Para o ACr puro, apenas o componente azul esteve presente. Já para as amostras decoradas, observou-se o aparecimento dos componentes em verde e vermelho. Quando a porcentagem de AW nos decorados foi aumentada, esses dois componentes (verde e vermelho) se tornaram mais pronunciados. O componente azul foi associado a defeitos mais enérgicos, como distorções nas

ligações atômicas e defeitos de interface, enquanto o verde e o vermelho podem estar ligados a defeitos menos energéticos, relacionados às vacâncias de oxigênio e ligações pendentes. Assim, pode-se verificar que a formação dos decorados diminui os defeitos de curto alcance (mais energéticos), mas aumenta os defeitos de longo alcance (menos energéticos).

Os resultados de FL, juntamente com os resultados de Raman e UV-vis, apontaram que os decorados apresentavam diferentes níveis de defeitos, que podem ser vacâncias de oxigênio ou distorções nas ligações. Estes defeitos são responsáveis pela formação de clusters $[MO_x]_d$ (M = metal) distorcidos a partir do $[MO_x]_o$ ordenado. Segundo Cavalcante e colaboradores [6], o perfil dos espectros FL de microcristais AW podem ser atribuídos à razão entre os clusters ordenados $[WO_6]_o/[AgO_y]_o$ ($y = 7, 6, 4$ e 2) e entre os clusters desordenados/distorcidos $[WO_6]_d/[AgO_y]_d$ ($y = 7, 6, 4$ e 2). Silva e colaboradores [7], propuseram que o perfil espectral de FL do ACr decorre do processo de transferência de carga entre $[AgO_4]_o/[AgO_4]_d$ ou $[AgO_6]_o/[AgO_6]_d$ ou $[CrO_4]_o/[CrO_4]_d$.

De acordo com a literatura [6], [8], [19], [175], essas distorções e processos de quebra de simetria nos clusters ordenados para formar os clusters desordenados, estão relacionados aos efeitos de ordem-desordem nas estruturas cristalinas, que são condições necessárias para o surgimento das propriedades dos materiais, como a fotocatalise e atividade antimicrobiana.

A cor observada pelo olho humano foi avaliada pelo diagrama de cromaticidade da *Comissão Internacional de Clareamento (CIE)* que define as cores das amostras é mostrado na Figura 23.

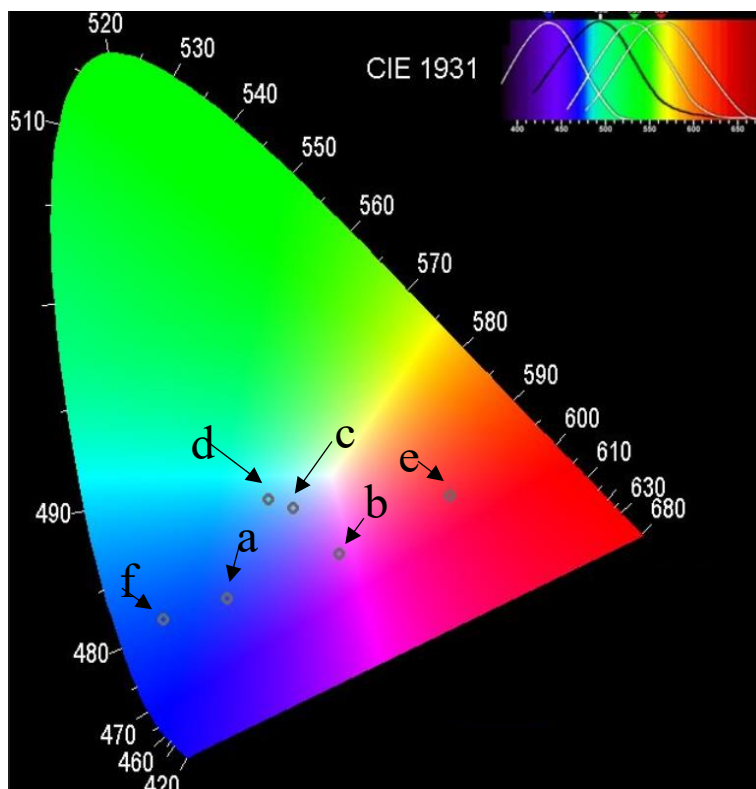


Figura 23. Diagrama de cromaticidade-CIE de (a) ACr:AW 0,2, (b) ACr:AW 0,4, (c) ACr:AW 0,6, (d) ACr:AW 0,8, (e) AW, (f) ACr.

As amostras puras de AW e ACr exibem respectivamente, as cores rosa púrpura e azul. As amostras decoradas de ACr:AW exibem uma mudança notável na cor, que foi influenciada pela variação da porcentagem de AW inserida na estrutura do material, afetando a distorção dos clusters $[\text{AgO}_y]$, $[\text{WO}_6]$ e $[\text{CrO}_4]$. As amostras de ACr:AW exibem, perspectivamente a cor de azul, rosa e laranja avermelhado (Figura 23 (a -f)). As coordenadas de cromaticidade, x e y, de todas as amostras são dadas na Tabela 7.

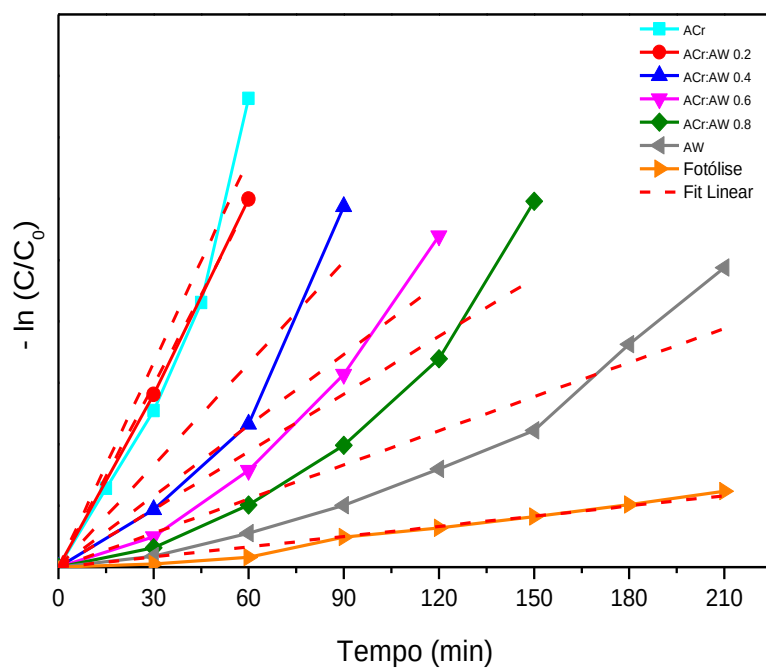
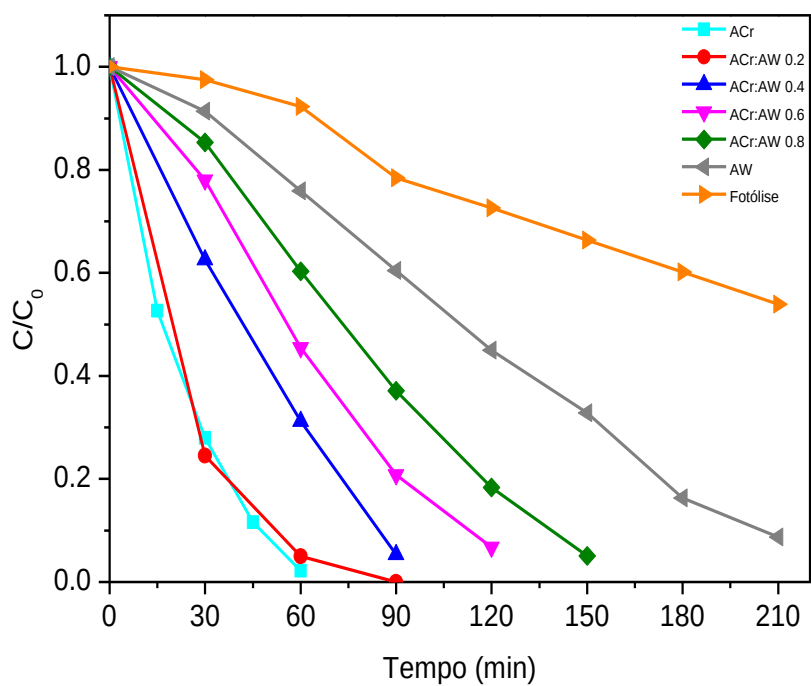
Tabela 7. Coordenadas de cromaticidade CIE x e y para as amostras ACr:AW, AW e ACr.

Amostras	x	y
ACr	0,1430	0,1655
ACr:AW 0,2	0,2208	0,1909
ACr:AW 0,4	0,3591	0,2431
ACr:AW 0,6	0,3027	0,2959
ACr:AW 0,8	0,2714	0,3074
AW	0,4956	0,3107

Estes resultados mostram que os decorados de ACr:AW podem ser adequados para aplicações em lâmpadas, displays e outros dispositivos ópticos. Além disso, a cor da luz pode variar, ao se modificar as proporções de ACr e AW nos decorados ACr:AW.

5.9 Atividade Fotocatalítica

A atividade fotocatalítica das amostras puras de ACr, AW e dos decorados de ACr:AW foi investigada sobre a degradação do corante orgânico Rodamina B (RhB) sob irradiação com luz UV. A Figura 24 apresenta a concentração relativa de RhB em função do tempo de exposição à luz UV, usando as amostras puras e os materiais decorados como catalisadores da degradação.



(b)

Figura 24. Atividades fotocatalíticas a) Degradação fotocatalítica de compostos RhB dos decorados de ACr:AW e dos compostos puros de ACr e AW após 210 min de irradiação UV-VIS (b) e gráficos cinéticos de primeira ordem.

Uma degradação em torno de 40% foi observada para RhB pura (fotólise), indicando que o corante não foi altamente degradado pela luz UV. A partir da Figura 24 a, pode-se observar que ao utilizar o material ACr puro e ACr:AW 0,2, estas amostras apresentaram melhores resultados para a atividade fotocatalítica. Além disso, pode-se observar a eficiência da degradação de RhB diminuiu com o aumento da porcentagem de AW nos decorados. Isso indica que a porcentagem de ACr e AW nos decorados, desempenham um papel importante na eficiência de fotodegradação da RhB.

De acordo com a literatura, a dependência das taxas de reação fotocatalítica na concentração de corante orgânico pode ser bem descrita pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H):

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC'} \quad (12)$$

onde r é a taxa de reação (mg/L.min), k é a constante da taxa de reação específica (mg/L.min), K é o coeficiente de adsorção (L/mg) e C é a concentração do corante no tempo t (mg/L). Quando a concentração inicial de corante é baixa (C_0 é pequena), a equação acima pode ser simplificada para uma equação de pseudo-primeira ordem:

$$-\ln(C/C_0) = kKt = K_{app}t \quad (13)$$

Para entender a cinética da reação para a degradação do corante RhB pelos catalisadores dos materiais puros ACr, AW e dos decorados ACr:AW, aplicou-se o modelo de pseudo-primeira ordem expresso na equação 9 e plotado os gráficos $\ln(C/C_0)$ versus tempo de irradiação para obter as constantes de velocidade (k) [176]. Observando o gráfico da Figura 24b e os valores das constantes de velocidade apontados na Tabela 8, vemos que dentre as amostras decoradas, a amostra ACr:AW 0,2 apresentou o melhor resultado para degradação da RhB com sua constante de velocidade sendo, $k = 5,06 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Tabela 8. Resultados obtidos da cinética de primeira ordem dos decorados ACr:AW e dos pós Ag_2CrO_4 e $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puros.

Amostras	K (s^{-1})
ACr	0,0635
ACr:AW 0,2	0,0506
ACr:AW 0,4	0,0288
ACr:AW 0,6	0,0204
ACr:AW 0,8	0,0170
AW	0,0097

As amostras puras de ACr e AW apresentaram valores de k de $6,35 \times 10^{-2}$ e $9,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Portanto, a adição de 20% de ACr ao AW melhora a atividade fotocatalítica do AW puro.

De acordo com a literatura, o mecanismo fotocatalítico de um semicondutor está associado ao estresse oxidativo induzido por espécies reativas ao oxigênio (ERO), como os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), radicais ânion superóxido ($\cdot\text{O}_2$) e buracos (h^+). Portanto, suas atividades correspondentes foram investigadas usando diferentes tipos de sequestradores de espécies ativas [94], [177], [178]. Para isso, oxalato de amônio (OA), ácido ascórbico (AA) e isopropanol (IA) foram utilizados como sequestradores para h^+ , $\cdot\text{O}_2$ e OH^* , respectivamente. A amostra ACr:AW 0,2 foi utilizada no teste do sequestrador por apresentar a melhor fotodegradação das amostras decoradas para a RhB.

A Figura 25 mostra a porcentagem de degradação de RhB após 40 minutos de exposição à radiação UV-Vis durante a ação sequestradora das espécies reativas.

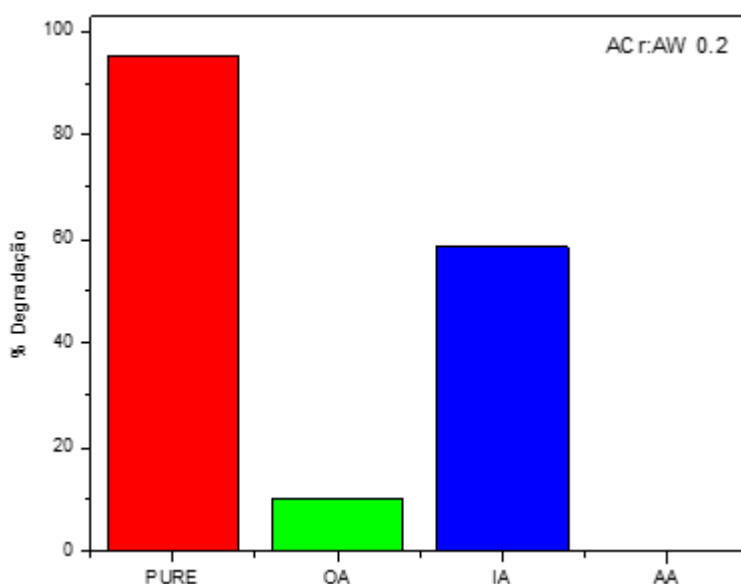


Figura 25. Eficiência de degradação (%) do corante RhB sob exposição à radiação UV-visível, na presença de (1) ACr:AW 0,2 com os sequestradores oxalato de amônio (OA), álcool isopropílico (IA) e ácido ascórbico (AA).

A adição de OA, AA e IA pode diminuir a degradação fotocatalítica de RhB. Portanto, h^+ e os radicais $\cdot O_2$ e OH^* são produzidos e envolvidos no mecanismo da reação fotocatalítica. Quando o IA foi utilizado, ACr:AW 0.2 houve uma diminuição na taxa de degradação da RhB. Quando o OA foi adicionado ao sistema de reação a eficiência de degradação foi ainda mais reduzida para o ACr:AW 0,2. Quando um marcador de elétrons AA é colocado no material, a formação do radical $\cdot O_2$ não ocorre. Desta forma, a ordem de contribuição para a atividade fotocatalítica deste material é: $O_2' > h^+ > OH^*$.

O estudo dos mecanismos fotocatalíticos também foram feitos para as amostras ACr e ACr:AW 0,8 utilizando como sequestradores de espécies ativas o oxalato de amônio (OA), ácido ascórbico (AA) e o álcool tert-butílico (TBA) utilizados como sequestradores para h^+ , $\cdot O_2$ e OH^* , respectivamente.

A Figura 26 mostra a porcentagem de degradação de RhB após 40 minutos de exposição à radiação UV-Vis para as amostras ACr e ACr:AW 0,8, durante a ação sequestradora das espécies reativas

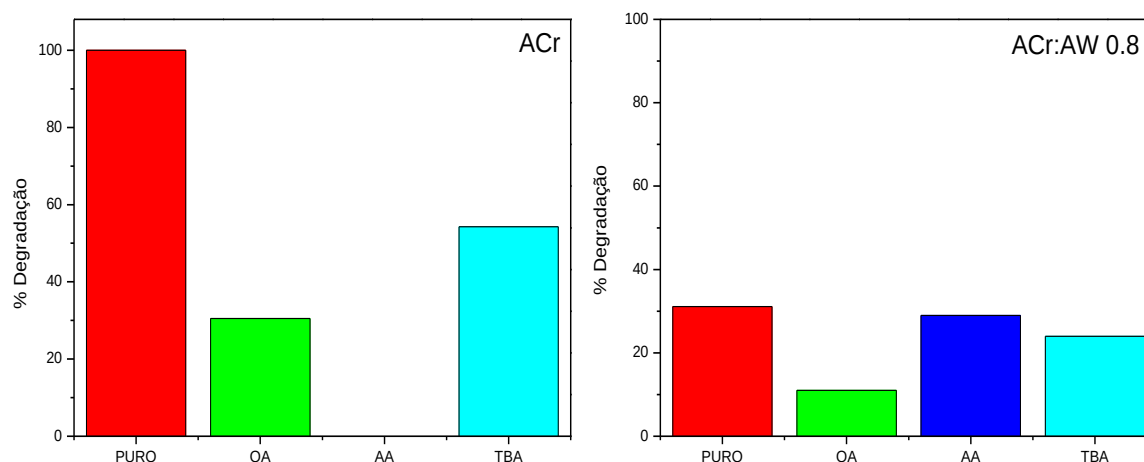


Figura 26. Eficiência de degradação (%) do corante RhB sob exposição à radiação UV-visível, na presença de (1) ACr e (2) ACr:AW 0.8 com os sequestradores oxalato de amônio (OA), ácido ascórbico (AA) e álcool tert-butílico(TBA).

Na amostra de ACr, quando o álcool TBA foi utilizado, houve uma diminuição na taxa de degradação da RhB em 54%. Quando o OA foi adicionado ao sistema de reação, a eficiência de degradação foi de 30,5%. Ao utilizar o AA, a formação do radical $\cdot\text{O}_2$ não ocorre. Desta forma, a ordem de contribuição para a atividade fotocatalítica deste material é: $\text{O}_2' > \text{h}^* > \text{OH}^*$. O mecanismo de fotocatalise observado para a amostra ACr foi o mesmo encontrado para a amostra do decorado ACr:AW 0,2.

Já para o mecanismo do fotocatalisador ACr:AW 0,8, ao utilizar o álcool TBA, a taxa de degradação da RhB foi de 24%. No momento em que se utiliza o sequestrador AA, a taxa de degradação da RhB foi um pouco maior, ficando próximo de 30%. Ao adicionar o OA, a porcentagem de degradação da RhB foi de 11%, a menor observada para os 3 sequestradores. Assim, a ordem de contribuição para a atividade fotocatalítica do ACr:AW 0,8 é: $\text{h}^* > \text{OH}^* > \text{O}_2'$.

Para explicar a atividade fotocatalítica do material ACr:AW, um mecanismo do esquema Z é proposto e ilustrado na Figura 27. Sob irradiação da luz, os semicondutores ACr e AW absorvem a luz UV e são excitados para gerar os pares (e'/h^+) , porque contêm espaços estreitos na banda proibida. Como o potencial na banda de condução (BC) de AW (-0,38 eV) é mais negativo, o e' migrou do BC de AW para o ACr (0,45 eV). O poder de redução de e' no BC de

AW é mais negativo que o potencial de redução de O_2 [$E_0 (O_2/O_2^{\cdot-}) = -0,33$ eV/NHE] [49]. Assim, O_2 é formado pela redução de moléculas de oxigênio adsorvidas sobre o BC dos semicondutores AW.

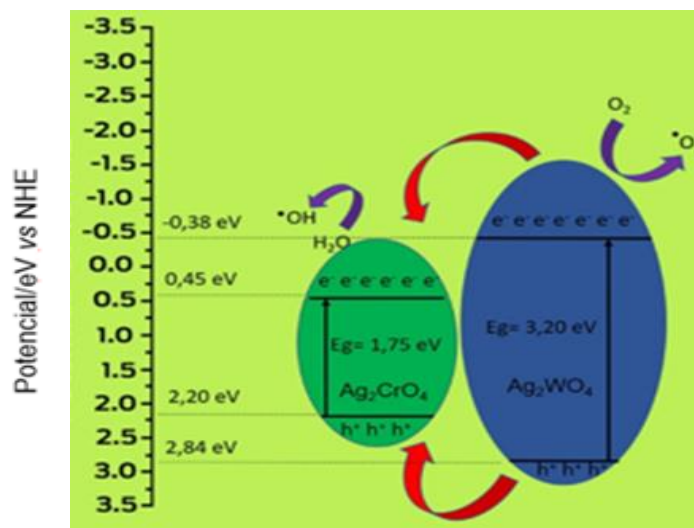


Figura 27. O diagrama esquemático do processo de transferência de elétrons-buracos em ACr: AW 0,2 sob irradiação de luz UV simulada.

O potencial de redução de e^- na BC do ACr é adequado para a redução das moléculas de O_2 ao peróxido de hidrogênio [$E_0 (O_2/H_2O_2) = 0,695$ eV/NHE] [49]. Depois disso, $^{\cdot}OH$ é produzido quando as moléculas de H_2O_2 capturam um e^- . O h^+ fotoinduzido na BV de AW é transferido para o BV de ACr. Portanto, o e^- e o h^+ são reunidos no AW, levando à separação espacial dos portadores de carga.

O mecanismo também foi proposto para explicar a atividade fotocatalítica aprimorada do material ACr é ilustrado na Figura 28.

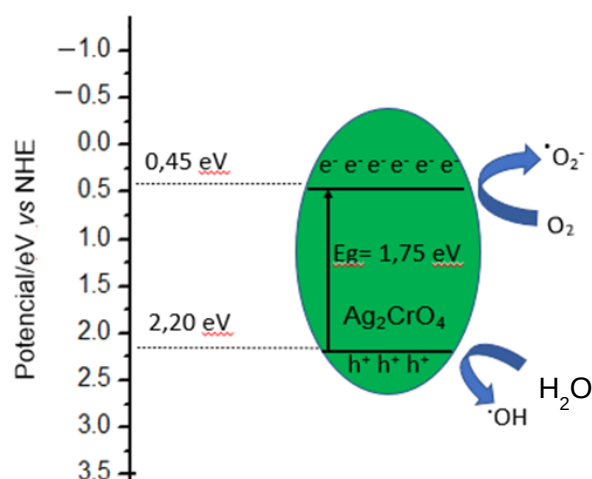
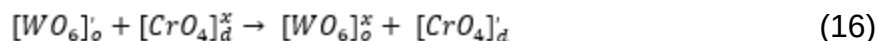
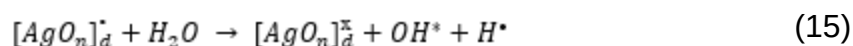
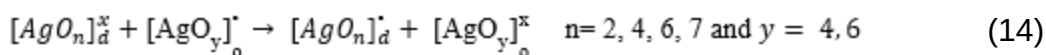


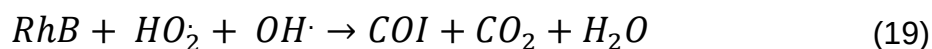
Figura 28. O diagrama esquemático do processo de transferência de elétrons-buracos em ACR sob irradiação de luz UV simulada.

Os potenciais de oxidação e redução das BV e BC, que são 2,20 e 0,45 (eV/NHE), respectivamente, conforme mostrado na Figura 28. Pode-se observar que os elétrons fotogerados na BC de Ag_2CrO_4 não são capazes de reduzir O_2 para $\text{O}_2^{\bullet-}$, por estarem na posição inferior de BC (0,45 eV) do que a de $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ (- 0,33 eV). Além disso, os buracos fotogerados na BV também não podem oxidar H_2O em $\bullet\text{OH}$ porque o nível de energia BV (2,20 eV) é menos positivo que o potencial $\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (2,27 eV). Desta forma, os buracos excitados no Ag_2CrO_4 podem formar $\text{OH}\cdot$ com H_2O .

Com base na discussão acima, concluímos que o mecanismo fotocatalítico do material ACR:AW 0,2 garantiu o rápido transporte e separação de pares e^-/h^+ , gerando fotocatalisadores aprimorados para a decomposição de RhB. A estrutura da densidade de estados (DOS) indica que o máximo da banda de valência (BV) do ACR é composto principalmente de orbitais Ag 4d e O 2p, enquanto a banda de condução (CB) é composto principalmente de orbitais Cr 3d e O 2p [10], [30]. Para AW, o BV consiste em orbitais Ag 4d e O 2p, e o BC é composto por W 5d e O 2p [140]. Portanto, a composição estrutural da parte superior do BV é formada principalmente pelo $[\text{AgO}_n]_d$ ($n = 4,6$) para ACR e $[\text{AgO}_y]_o$ ($y = 2, 4, 6$ e 7) para AW. A parte inferior do BC é composta de $[\text{CrO}_4]_d$ para ACR e $[\text{WO}_6]_o$ para AW. A partir desses resultados, propomos um mecanismo de fotodegradação, dado pelas equações 14-18, que foram construídas com a notação Kröger-Vink [179].



Onde O_2' e as espécies de prótons ($H^\bullet$) podem interagir, gerando o radical (HO_2^*), peróxido, que contribui para a fotodegradação de RhB. Os subscritos (o) e (d) indicam ordenados e desordenados, respectivamente. Os sobrescritos (') e (•) indicam espécies carregadas negativamente e positivamente, respectivamente. Após vários ciclos de fotooxidação sob irradiação com luz ultravioleta, ocorre a fotodegradação RhB pelas espécies oxidantes formadas (HO_2^* and $OH^\bullet$). De acordo com a equação 19.



onde COI indica compostos orgânicos incolores.

De acordo com este mecanismo fotocatalítico proposto, assumimos que os defeitos na superfície cristalina e na estrutura eletrônica dos clusters desordenados $[CrO_4]_d$ e $[AgO_n]_d$ dos clusters ordenados $[WO_6]_o$ e $[AgO_y]_o$ desempenham um papel importante na produção de radicais. $OH^\bullet$ e $O_2H^\bullet$, são as espécies mais oxidantes nessas reações químicas pela degradação dos corantes orgânicos RhB.

5.9.1 Reuso dos catalisadores e análise de carbono orgânico total

A vida útil de um fotocatalisador é um dos mais importantes parâmetros para aplicação industrial. A reutilização e estabilidade dos fotocatalisadores ACr e ACr:AW 0,2 foram investigados por fotodegradação reciclada de RhB sob irradiação por luz UV-Vis. O processo fotocatalítico idêntico foi repetido por quatro vezes. Após cada ciclo de uma hora, o fotocatalisador usado foi separado por centrifugação, lavado com água deionizada e reutilizado. A Figura 29 apresenta, ordenados da esquerda para a direita, os gráficos dos quatro ciclos efetuados para a amostra ACr:AW 0,2.

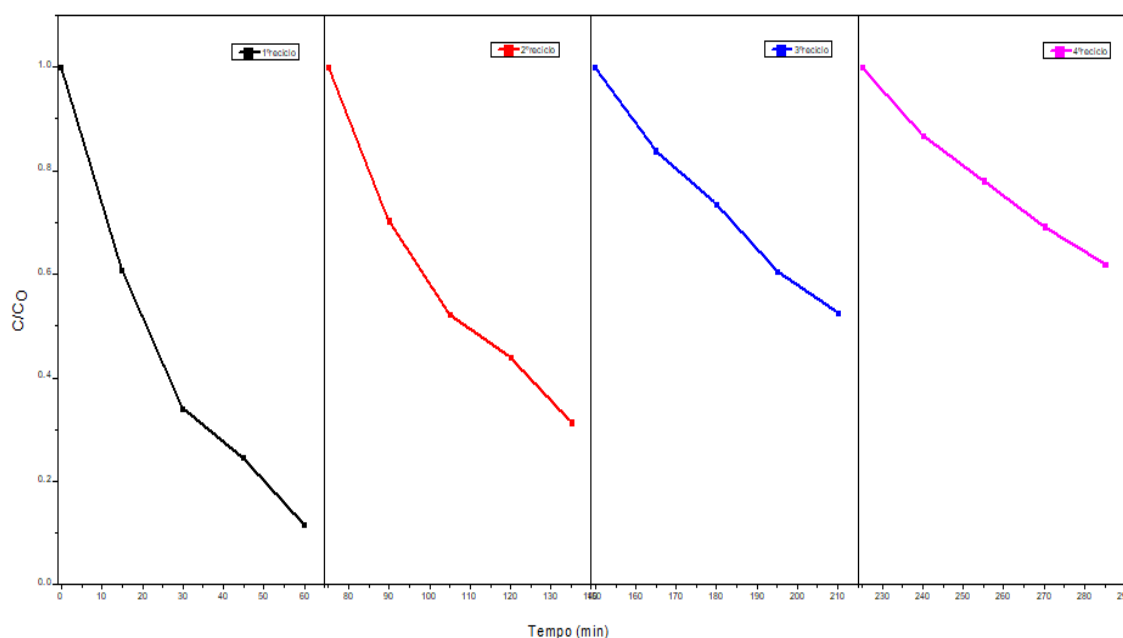


Figura 29. Reciclo executado para fotodegradação de RhB em ACr:AW 0,2 sob irradiação com luz UV/Vis.

O catalisador decorado com os melhores resultados no seu primeiro uso foi a estrutura ACr:AW 0,2. Analisando os gráficos de reciclo, observa-se que, a cada reuso, essa estrutura foi perdendo sua eficiência gradativamente, o que nos permite concluir que o este material é instável no seu reuso. A queda na porcentagem do primeiro reuso de 88,5% para 38% no quarto reciclo, pode ser explicada pela instabilidade do material AW em experimentos de reuso do catalisador. Segundo, Xu e colaboradores [81], [180] o Ag_2WO_4 , apresenta uma redução na sua eficiência já nos primeiros ciclos de fotocatalise, devido a fotocorrosão das amostras, e também ao fato de tempos prolongados de

irradiação diminuir a atividade fotocatalítica, devido ao efeito de blindagem gerado pelas camadas de Ag^0 depositadas na superfície do material.

Desta forma, o AW mesmo que em pouca quantidade na composição da amostra foi determinante para ineficiência em seu reuso.

A Figura 30 apresenta, ordenados da esquerda para a direita, os gráficos dos três ciclos efetuados para a amostra de ACr puro.

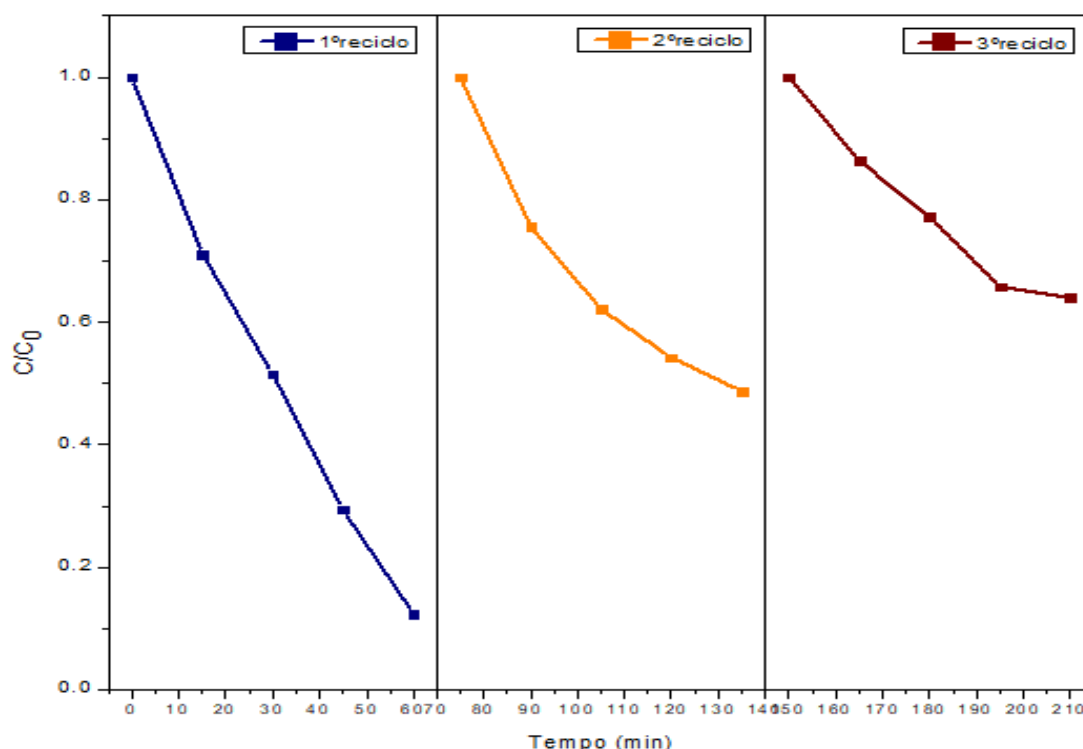


Figura 30. Reciclo executado para fotodegradação de RhB em ACr sob irradiação com luz UV/Vis.

A atividade fotocatalítica do ACr puro mostrou um declínio significativo no teste de ciclagem, assim como observado para a amostra decorada de ACr:AW 0,2; sendo que na primeira corrida a degradação da RhB foi de 90%, e no segundo reciclo a degradação caiu para 36%. O ocorrido pode ser explicado, devido à fotocorrosão sob irradiação de luz UV e consequentemente, a formação de Ag^0 , causando a destruição e inativação do catalisador.

A análise do carbono orgânico total (COT) foi realizada para detectar o grau de mineralização da RhB atingido durante a fotodegradação. Uma vez que a falta de cor do corante não é suficiente evidência para detectar a mineralização completa do corante, a análise COT é importante. Esta análise foi realizada com a solução do corante e o material, ACr:AW 0,2 e coletada a amostra do corante

após 1 hora. A Figura 31, mostra os resultados da remoção de COT na degradação fotocatalítica de RhB com o catalisador ACr:AW 0,2. A remoção do COT atingiu até 48,0% dentro de 60 minutos, após a irradiação da luz UV-Vis para o catalisador ACr:AW 0,2.

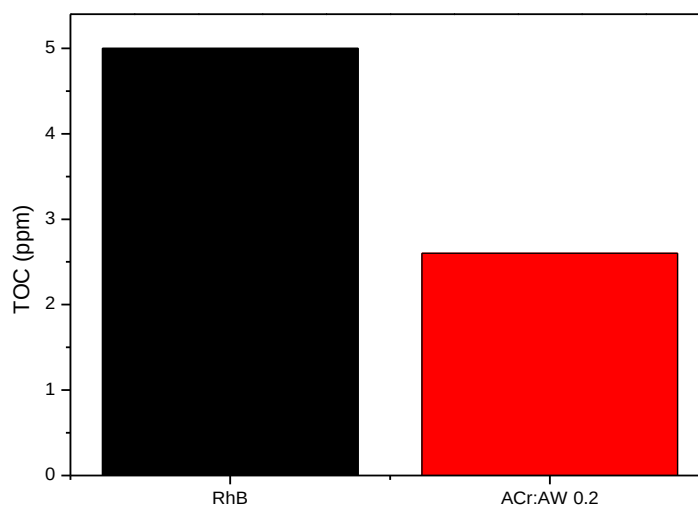


Figura 31. Redução do carbono orgânico total da solução de Rh B em presença de ACr:AW 0,2 sob luz UV- Vis.

É importante enfatizar que os catalisadores primeiro degradam os cromóforos presentes no corante. Portanto, a atividade de mineralização foi mais lenta em comparação com a taxa de descoloração e, para remoção total do COT, é necessário maior tempo de iluminação.

5.10 Atividade Antimicrobiana

A Tabela 9 mostra os efeitos antibacterianos das amostras decoradas de ACr:AW durante a inibição de *Staphylococcus aureus* resistente à meticilina (MRSA e MSSA), em função da concentração.

Tabela 9. Resumo dos valores obtidos para a concentração subinibitória para MRSA e MSSA das amostras (a) ACr, (b) ACr:AW 0,2, (c) ACr:AW 0,4, (d) ACr:AW 0,6 (e) ACr:AW 0,8, (f) AW

Amostras	CIM/CBM MRSA ($\mu\text{g/mL}$)	CIM/CBM MSSA ($\mu\text{g/mL}$)
(a) ACr	15,62	15,62
(b) ACr:AW 0,2	15,62	15,62
(c) ACr:AW 0,4	62,50	62,50
(d) ACr:AW 0,6	62,50	62,50
(e) ACr:AW 0,8	125,00	125,00
(f) AW	125,00	125,00

Pode-se observar que não foram encontradas diferenças entre os CIMs e os CBMs para as duas bactérias testadas (MRSA e MSSA).

As amostras mais eficazes para combater bactérias foram ACr e ACr:AW 0,2. Para eliminar as células planctônicas, foi necessária uma concentração mínima de 15,62 $\mu\text{g/mL}$. Para as demais amostras, uma concentração maior foi necessária para eliminar os microrganismos. No entanto, todas as amostras foram eficientes no combate ao MRSA e ao MSSA. Embora, sejam necessárias concentrações mais altas dos materiais ACr:AW 0,8 e AW para a eliminação microbiana, elas ainda são promissoras comparar.

Longo e colaboradores [16] sintetizaram AW usando o método MAH e empregando para combater MRSA. O menor CIM/CBM observado neste trabalho foi de 31 $\mu\text{g/mL}$. Roca e colaboradores [20] relatam a aplicação de AW obtido pelo método MAH para a aplicação na atividade antimicrobiana contra (*E. coli*). Entre outras conclusões importantes, eles observaram que a melhor amostra apresentou CIM/CBM de 4 mg/mL. Nobre e colaboradores [151]

relataram a síntese de AW pelo método de sonoquímica (SC), e SC seguido pelo método hidrotérmico convencional (HC) e avaliaram o potencial antimicrobiano contra bactérias MRSA. O AW apresentou os valores de inativação de MRSA com concentração de 250 µg/mL.

Kalantari e colaboradores [181] avaliaram a capacidade do cromo de inibir o crescimento de uma bactéria gram-positiva. Os íons Cr^{+3} têm uma capacidade discreta de eliminar esses microrganismos. Pinatti e colaboradores [26] pelo método de co-precipitação obteve o material $\text{Ag}_2\text{CrO}_4:\text{Zn}^{2+}$ (ACO_xZn , $x = 0\%$, 1% , 2% e 4%) e avaliar o potencial antimicrobiano contra MRSA e *C. albicans*. Os autores observaram que, com a adição de Zn na matriz, houve um aumento significativo da atividade antimicrobiana contra bactérias e fungos.

Notamos a maior eficácia dos materiais ACr e ACr: AW 0,2 contra MRSA e MSSA. Isso pode ser atribuído aos seguintes fatores: i) efeito simultâneo entre os diferentes clusters, que formam os dois semicondutores, com a transferência de elétrons sendo otimizada sem interação com os buracos. Este efeito causa uma interrupção da síntese de aminoácidos e DNA, e levando à morte celular [182], ii) Os resultados de FL e UV-vis mostram que os agrupamentos têm um alto grau de ordem/desordem produzindo estados excitados. Isso influencia a interação com a água e o oxigênio na formação dos radicais OH^* e O_2H^* altamente oxidantes, envolvidos na atividade antimicrobiana. Em contato com bactérias, as espécies radicalares são responsáveis por danos à membrana, alteração da permeabilidade celular e reações oxidativas, levando à morte. [75,117,136,145].

A aplicação da atividade antimicrobiana dos materiais cerâmicos, pode-se dar através da sua utilização em: tecidos, máscaras de proteção, superfícies hospitalares, pisos cerâmicos, revestimentos de banheiros, tapetes sanitizantes, etc. O grande desafio dos cientistas de materiais está em estudar a forma de incorporação desses materiais em pó nessas superfícies, buscando manter a atividade antimicrobiana.

5.11 Amostras Dopadas - $\text{Ag}_{2-2x}\text{W}_x\text{CrO}_4$ $X=1\%$ e $\text{Ag}_{2-2x}\text{Cr}_x\text{WO}_4$ $X=1\%$

Um estudo comparativo foi feito ao sintetizar amostras dopadas de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4:\text{Ag}_2\text{WO}_4$, obtidas por co-precipitação, seguido de um tratamento hidrotérmico assistido por microondas aquecido a 140 °C durante 2 minutos. Foram feitas as caracterizações como: Difração de raios X, Espectroscopia Raman, Espectroscopia UV-Vis e Microscopia Eletrônica de Varredura.

A aplicação escolhida para análise das amostras dopadas foi a fotocatalise, realizando o processo de degradação da rodamina B (RhB) sob irradiação de luz UV-Visível.

5.11.1 Difração de raios X e Refinamento de Rietveld das amostras dopadas

A Figura 32 ilustra os padrões de DRX das amostras dopadas de ACr com 1% de W e AW com 1% de Cr, preparadas pelo mesmo método dos decorados de ACr:AW.

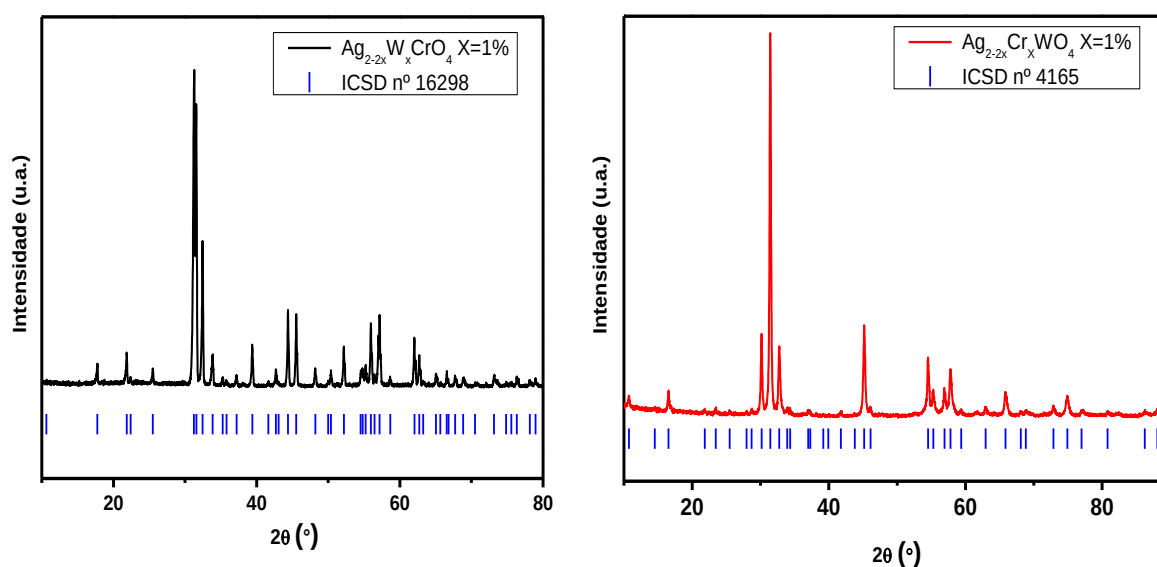


Figura 32. Padrões de DRX das amostras dopadas de $\text{Ag}_{2-2x}\text{W}_x\text{CrO}_4$ $X=1\%$ e $\text{Ag}_{2-2x}\text{Cr}_x\text{WO}_4$ $X=1\%$.

Observa-se que todos os picos de difração são estreitos e nítidos, indicando que as amostras são altamente cristalinas. As amostras mostram picos de difração em boa concordância com as estruturas ortorrômbica e com os grupos espaciais $Pnma$ e $Pn2n$, correspondentes ao arquivo CIF nº 16298 e 4165 respectivamente, encontrados no banco de dados de estrutura cristalina inorgânica (ICSD) [28], [33]. Nenhuma impureza foi detectada até o limite de detecção do equipamento de difração de raios X, e a porcentagem dos cátions W^{6+} e Cr^{6+} não foram suficientes para dar origem a distúrbio estrutural de longo alcance nas amostras e formar fases secundárias.

A partir do método de Rietveld foi possível obter os parâmetros estruturais em cada amostra dopada. A técnica de refinamento de Rietveld foi utilizada através do programa de análise estrutural geral (GSAS) [157]. Gráficos de refinamento de Rietveld para os padrões observados versus os padrões calculados das amostras $Ag_{2-2x}W_xCrO_4$ $X=1\%$ e $Ag_{2-2x}Cr_xWO_4$ $X=1\%$ são mostrados nas Figura 33 (a-b). Os picos de difração de todas as amostras foram ajustados de acordo com os CIFs nº 16298 e 4165, respectivamente. Informações detalhadas sobre as variações da rede, tamanho de cristalito e parâmetros estatísticos são fornecidos em Tabela 10.

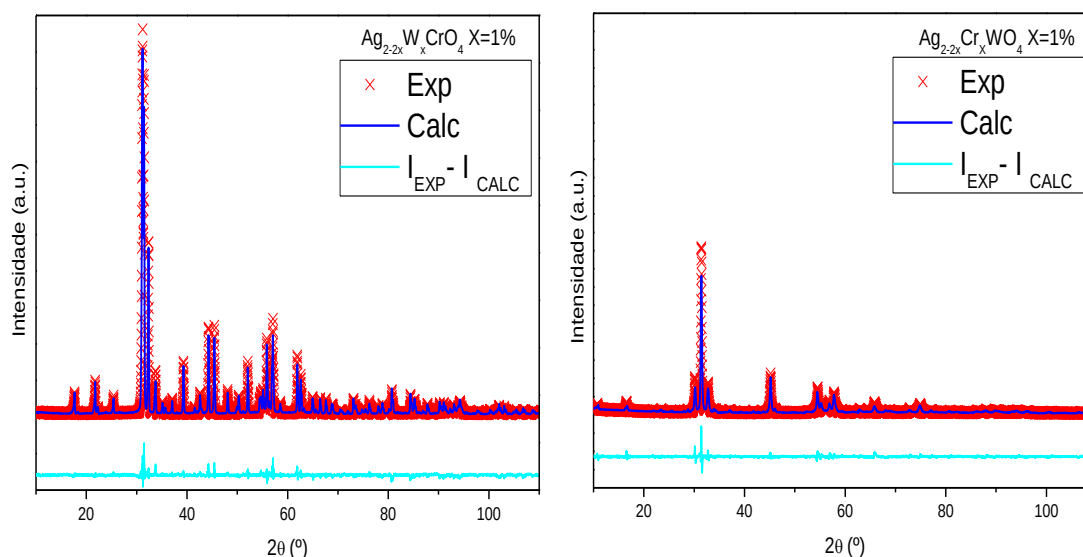


Figura 33. Gráficos do refinamento de Rietveld dos difratogramas dos microcristais dopados de (a) $Ag_{2-2x}W_xCrO_4$ $X=1\%$ e (b) $Ag_{2-2x}Cr_xWO_4$ $X=1\%$.

Os índices estatísticos (χ^2 , R_{wp} , R_{Bragg} , R_p) do refinamento indicam que o refinamento é convergido e alcançado com alta qualidade [184]. A Tabela 9,

lista os desvios dos parâmetros estatísticos (R_{wp} , R_{Bragg} , R_p e χ^2), revelando a boa qualidade dos refinamentos estruturais e resultados numéricos.

O método de refinamento de Rietveld também foi usado para calcular os parâmetros de rede e volumes de células unitárias que estão apresentados na Tabela 10. A substituição de átomos de Ag^+ por W^{+6} ou Cr^{+6} provocam pequenas mudanças nos parâmetros de rede e, conseqüentemente, no volume da célula unitária. Portanto, o processo de substituição de Ag^+ por W^{+6} ou Cr^{+6} , provocam um rearranjo na geometria dos clusters $[AgO_y]$, $[WO_y]$ ($y = 2, 4, 6$ e 7) ou $[CrO_4]$; então, a geometria local dos metais (W , Ag e Cr) e suas interações correspondentes com ânions de oxigênio contribuem para as modificações estruturais e eletrônicas.

Tabela 10. Resultados obtidos por Refinamentos de Rietveld para os dados de DRX das amostras dopadas $\text{Ag}_{2-2x}\text{W}_x\text{CrO}_4$ $X=1\%$ e $\text{Ag}_{2-2x}\text{Cr}_x\text{WO}_4$ $X=1\%$.

Paramêtros de rede (Å)				Volume de célula (Å ³)	χ^2 (%)	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_{Bragg} (%)
	a	b	c					
$\text{Ag}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$ $X=1\%$	10,0740	7,0277	5,5427	392,41	2,97	0,1094	0,0813	0,0857
ICSD N° 16298	10,063	7,029	5,540	391,86	---			
$\text{Ag}_2(\text{Cr}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$ $X=1\%$	10,9089	12,0697	5,9138	778,65	2,44	0,1444	0,1144	0,0685
ICSD N° 4165	10,890	12,030	5,920	775,56	---			

5.11.2 Espectroscopia Raman das amostras dopadas

A espectroscopia Raman é considerada uma técnica poderosa para estimar a ordem estrutural local ou ordem de sólidos de curto alcance. A Figura 34, apresenta os espectros Raman obtidos para as amostras dopadas de ACr com 1% de W e AW com 1% de Cr.

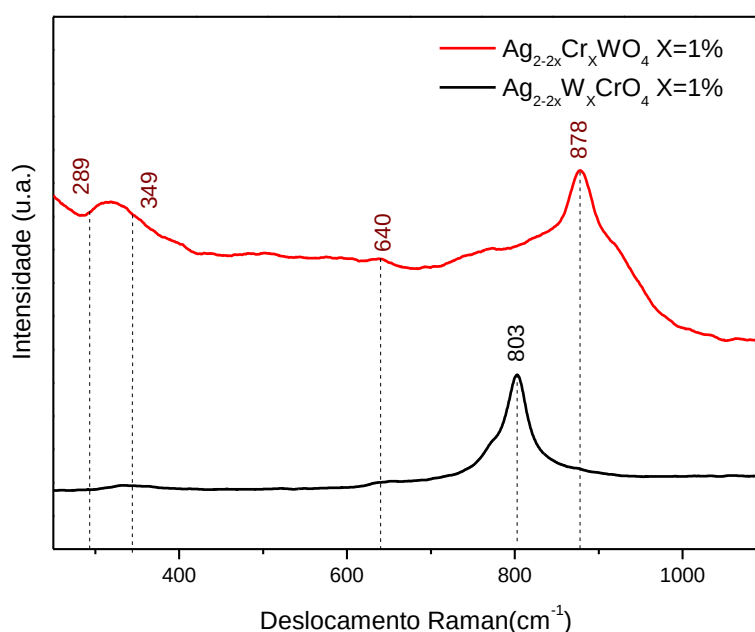


Figura 34. Espectros de espalhamento Raman das amostras dopadas de $\text{Ag}_{2-2x}\text{W}_x\text{CrO}_4$ $X=1\%$ e $\text{Ag}_{2-2x}\text{Cr}_x\text{WO}_4$ $X=1\%$.

De acordo com a análise da teoria de grupo, a representação permitida para cada posição Wyckoff da estrutura de Ag_2CrO_4 , descrita pelo grupo espacial Pnma , exibe 36 modos ativos de Raman. Esses modos correspondem à decomposição no ponto $\Gamma = 11A_g + 7B_{1g} + 11B_{2g} + 7B_{3g}$. Um único modo centrado em 803 cm^{-1} foi detectado na região de alta frequência e pode ser atribuído ao modo A_g . Este modo de alta intensidade estão relacionados aos modos de estiramento do grupo $[\text{CrO}_4]$. Os modos na região entre $350\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$ que não foram observados experimentalmente foram previstos pelo cálculo de primeiros princípios, sugerindo que sua intensidade pode ser baixa no espectro Raman [163].

O AW puro, exibe 21 modos Raman correspondente á decomposição no ponto $\Gamma = 6A_{1g} + 5A_{2g} + 5B_{1g} + 5B_{2g}$ [162]. Dois modos centrados em 289 e 349 cm^{-1} foram detectados na faixa de frequência média e estão associados aos modos vibracionais externos do aglomerado $[\text{AgO}_x]$ ($x = 7, 6, 4, 2$) do modificador de rede de AW. O modo B_{1g} , em 640 cm^{-1} é devido aos modos de alongamento de $\text{W} - \text{O} - \text{O} - \text{W}$ e o modo A_{1g} observado a 878 cm^{-1} é correspondente ao estiramento simétrico de W-O [140], [162], [165]. Esses modos Raman confirmam a ordem de curto alcance do amostras e demonstrou que a pequena quantidade de íons W^{6+} e Cr^{6+} não foram suficientes para dar origem a fortes mudanças estruturais da rede hospedeira.

5.11.3 Espectroscopia UV-Vis das amostras dopadas

Os valores da energia ópticas da banda proibida (E_{gap}) para as amostras dopadas de ACr com 1% de W e AW com 1% de Cr foram determinados por espectroscopia UV-Vis. Os valores de E_{gap} para os microcristais foram calculados pelo Método Wood-Tauc [79] e função Kubelka – Munk [185]. Os valores de E_{gap} foram obtidos por extrapolação da parte da curva linear e uma observação importante é que o ACr é um semicondutor de intervalo de banda indireto [38], enquanto o AW é um semicondutor de intervalo de banda direto [2]. Neste método os valores de E_{gap} foram calculados extrapolando as partes lineares das curvas. Como pode ser observado na Figura 35, os cristais dopados de $\text{Ag}_{2-2x}\text{W}_x\text{CrO}_4$ $x=1\%$ e $\text{Ag}_{2-2x}\text{Cr}_x\text{WO}_4$ $x=1\%$ possuem um valor de E_{gap} de 1,82 e 3,13 eV, respectivamente, o que está de acordo com a literatura [54], [163], [167].

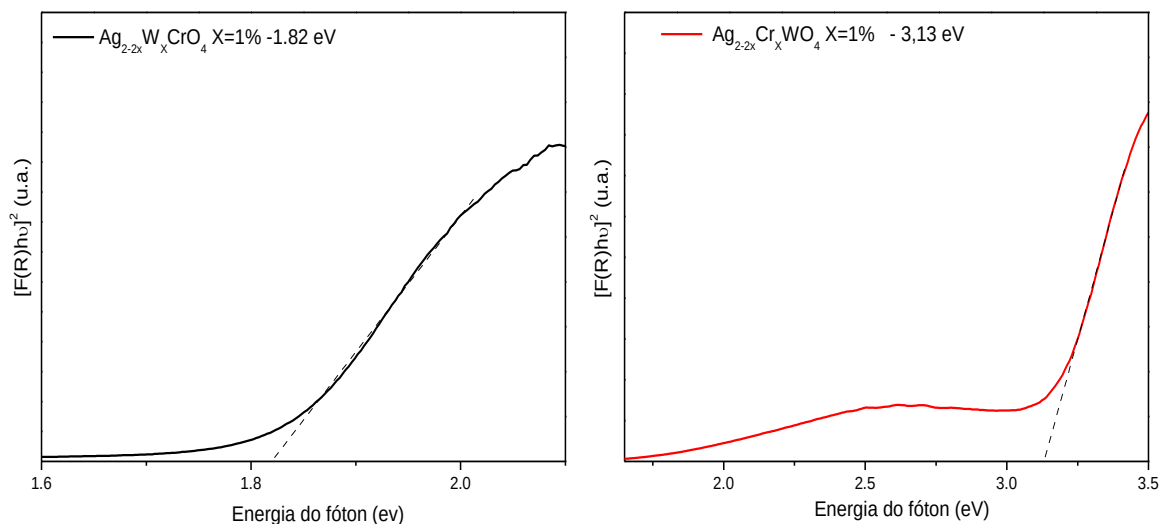


Figura 35. Espectro de UV-VIS das amostras $\text{Ag}_{2-2x}\text{W}_x\text{CrO}_4$ $X=1\%$ e $\text{Ag}_{2-2x}\text{Cr}_x\text{WO}_4$ $X=1\%$.

Os valores de energia do band gap mostram desvios devido à inserção de W^{+6} na rede do ACr e Cr^{+6} na rede do AW. Esta é uma evidência de que os orbitais 4f dos íons W^{+6} e 3d dos íons Cr^{+6} inseridos nas suas respectivas matrizes contribuíram para a criação de novos níveis intermediários localizados entre a banda de valência e a banda de condução. O pequeno desvio nos valores de E_{gap} são atribuídas às dopagens.

5.11.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens FEG-MEV apresentadas na Figura 36 foram de fundamental importância para compreender as mudanças morfológicas dos cristais dopados de $\text{Ag}_{2-2x}\text{W}_x\text{CrO}_4$ $X=1\%$ e $\text{Ag}_{2-2x}\text{Cr}_x\text{WO}_4$ $X=1\%$.

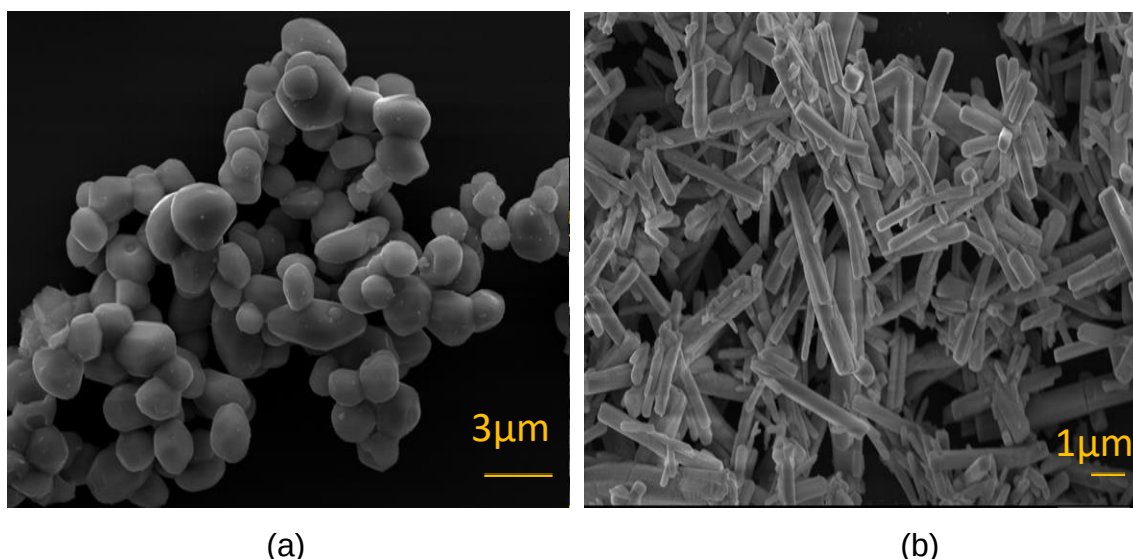


Figura 36. Imagens de MEV: (a) $\text{Ag}_{2-2x}\text{W}_x\text{CrO}_4$ $X=1\%$ e (b) $\text{Ag}_{2-2x}\text{Cr}_x\text{WO}_4$ $X=1\%$.

Partículas aglomeradas com diferentes formas e tamanhos são observadas e podem estar relacionados à dissolução, cristalização, e processos de recristalização [55]. A Figura 35a mostra as imagens FE-SEM dos microcristais $\text{Ag}_{2-2x}\text{W}_x\text{CrO}_4$ $X=1\%$ com morfologias semelhantes a esferas irregulares e estruturas facetadas alongadas com uma morfologia indefinida. A figura 35b exibe a imagem de MEV do $\text{Ag}_{2-2x}\text{Cr}_x\text{WO}_4$ $X=1\%$, mostrando hastes com facetas retangulares e hexagonais.

5.11.5 Fotocatálise das amostras dopadas

Os testes de fotocatálise foram realizados para $\text{Ag}_{2-2x}\text{W}_x\text{CrO}_4$ $X=1\%$ e $\text{Ag}_{2-2x}\text{Cr}_x\text{WO}_4$ $X=1\%$ para o processo de degradação da rodamina B (RhB) sob irradiação de luz UV-Visível. A degradação foi avaliada retirando alíquotas nos tempos (0, 15, 30, 45 e 60 min) e na sequência foi medido o espectro de absorção de 400 a 600 nm por espectrofotometria UV-vis.

A descoloração é avaliada pela absorção máxima de rodamina-B em 554 nm. A Figura 37a, mostra a variação da absorbância de RhB (C/C_0) como uma função do tempo de irradiação, onde C_0 e C são a absorbância inicial após o equilíbrio de adsorção-dessorção do fotocatalisador e meio de reação e absorbância no tempo de irradiação t , respectivamente.

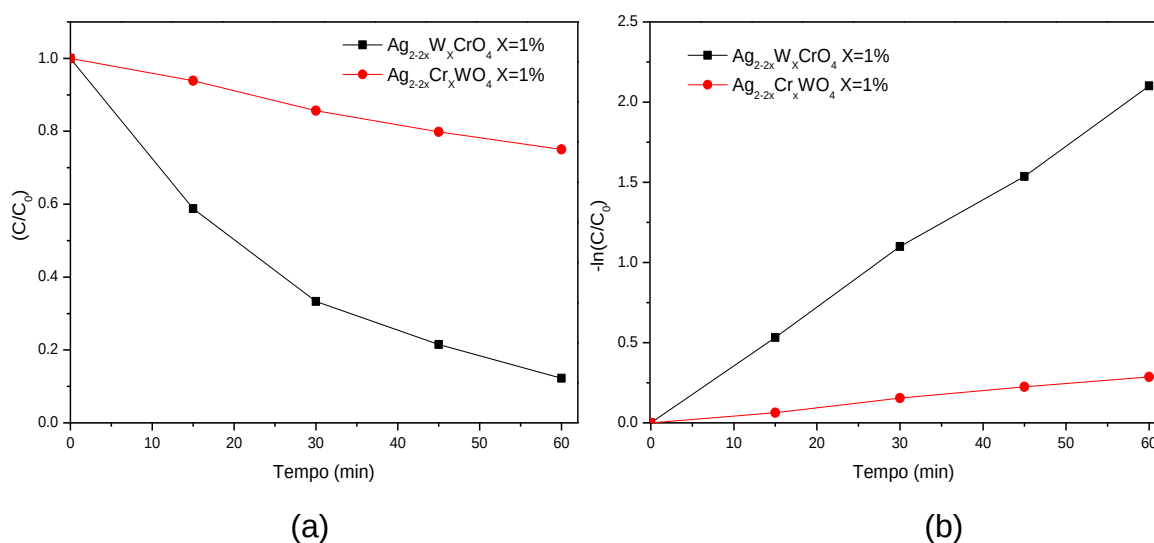


Figura 37. Atividades fotocatalíticas a) Degradação fotocatalítica do composto RhB por $Ag_{2-2x}W_xCrO_4$ X=1% e $Ag_{2-2x}Cr_xWO_4$ X=1% após 60 min de irradiação UV-VIS (b) e gráficos cinéticos de primeira ordem.

A amostra $Ag_{2-2x}W_xCrO_4$ X=1% descoloriu cerca de 90% da RhB em 60 min, enquanto mostrado na Figura 24, o material puro-ACr, descoloriu 100% da RhB durante o mesmo período de tempo. Já a amostra dopada $Ag_{2-2x}Cr_xWO_4$ X=1% descoloriu cerca de 25% da RhB em 1 hora, enquanto o AW puro descoloriu 30% da RhB em 60 min. Para melhor compreensão dos dados, a análise cinética foi realizada usando o Modelo de Langmuir-Hinshelwood, considerando uma função de pseudo-primeira ordem dado pela equação 16 [186].

$$-\ln(C/C_0) = kKt = K_{app}t \quad (16)$$

onde k é a constante de velocidade e t é o tempo de irradiação.

Os resultados da análise são mostrados na Figura 37b. A amostra $Ag_{2-2x}W_xCrO_4$ X=1% teve uma constante $k = 0,0347 \text{ min}^{-1}$ e a amostra $Ag_{2-2x}Cr_xWO_4$ X=1% apresentou a constante $k = 0,0049 \text{ min}^{-1}$. Ambos resultados demonstram que a adição dos íons W^{+6} e Cr^{+6} levaram a uma pequena piora na ordem de magnitude da atividade de FC para os materiais dopados, $Ag_{2-2x}W_xCrO_4$ X=1% e $Ag_{2-2x}Cr_xWO_4$ X=1%, respectivamente, quando comparados as amostras puras de ACr e AW.

6. CONCLUSÕES

Os objetivos propostos pelo projeto foram atingidos, a partir da obtenção de materiais multifuncionais eficientes de ACr decorados com AW, que atuam como fotocatalisadores alimentados por luz ultravioleta e possuem atividade bactericida. Estes materiais foram obtidos com sucesso, pela primeira vez, através de um método MAH usando baixas temperaturas e um curto tempo de recozimento. Os resultados de DRX mostram picos de difração nítidos e bem definidos, indicando ordenação estrutural e simetria de longa distância. No espectro Raman, observou-se que a formação dos decorados provoca a formação de defeitos de curto alcance nas amostras de ACr:AW. Os espectros de UV-vis indicaram a existência de níveis eletrônicos localizados na faixa da região proibida entre as bandas de valência e condução. Imagens de MEV mostraram que as partículas de AW crescem na superfície do ACr, cobrindo completamente as partículas de ACr para formar as amostras decoradas com ACr:AW. Os espectros de FL mostraram que quando a porcentagem de AW na decoração é aumentada, as emissões na região verde e vermelha tornam-se mais pronunciadas, com diminuição da densidade dos defeitos de curto alcance e aumento da densidade dos defeitos de longo alcance. Nossos estudos demonstraram que tanto a amostra de ACr quanto as amostras decoradas de ACr:AW apresentam atividade bactericida contra as células planctônicas das bactérias gram-positivas MRSA e MSSA. Estudos de FC mostraram que a amostra ACr:AW 0,2 apresentou o melhor desempenho, dentre as amostras decoradas, para fotodegradação de RhB, e a capacidade da degradação de RhB diminuiu com um aumento percentual em AW nas amostras decoradas, indicando que a porcentagem de ACr e AW nas amostras decoradas desempenham um papel importante para eficiência da fotodegradação de RhB.

Os cristais dopados $\text{Ag}_{2-2x}\text{W}_x\text{CrO}_4$ $X=1\%$ e $\text{Ag}_{2-2x}\text{Cr}_x\text{WO}_4$ $X=1\%$, utilizando a porcentagem de 1% nos extremos não apresentaram variações significativas nos resultados para dar origem a fortes mudanças estruturais a curto, médio e longo alcance.

7. ETAPAS FUTURAS

A fim de entender melhor e descrever mais propriedades dos materiais decorados ACr:AW, sugere-se:

- Estudar através de modelos teóricos, utilizando cálculos de DFT para melhor entender as propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais semicondutores decorados ACr:AW.
- Analisar através de modelos teóricos o conjunto completo de morfologias, com base na construção Wulff e nos valores de E_{surf} ,
- Realizar ensaios de ecotoxicidade de microcrustáceos e/ou microalgas para os materiais decorados ACr:AW, visando analisar a toxicidade e então viabilidade para aplicação da atividade antimicrobiana.
- Estudar a atividade fotocatalítica dos materiais decorados ACr:AW frente a degradação de fármacos como antibióticos e hormônios encontrados em grandes quantidades nas águas residuais.
- Sintetizar cristais dopados $\text{Ag}_{2-2x}\text{W}_x\text{CrO}_4$ e $\text{Ag}_{2-2x}\text{Cr}_x\text{WO}_4$ com porcentagens entre 1% e 10% e analisar as caracterizações e aplicação na atividade fotocatalítica destes materiais.

REFERÊNCIAS

- [1] G. C. Tremiliosi *et al.*, “Ag nanoparticles-based antimicrobial polycotton fabrics to prevent the transmission and spread of SARS-CoV-2,” *bioRxiv*, p. 2020.06.26.152520, 2020.
- [2] L. Zhu, D. Huang, J. Ma, D. Wu, M. Yang, and S. Komarneni, “Fabrication of AgBr/Ag₂CrO₄ composites for enhanced visible-light photocatalytic activity,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, pp. 12509–12513, 2015.
- [3] F. Soofivand, F. Mohandes, and M. Salavati-Niasari, “Silver chromate and silver dichromate nanostructures: Sonochemical synthesis, characterization, and photocatalytic properties,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 6, pp. 2084–2094, 2013.
- [4] J. Tang and J. Ye, “Correlation of crystal structures and electronic structures and photocatalytic properties of the W-containing oxides,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 39, pp. 4246–4251, 2005.
- [5] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, 1995.
- [6] L. S. Cavalcante *et al.*, “Cluster coordination and photoluminescence properties of α -Ag₂WO₄ microcrystals,” *Inorg. Chem.*, vol. 51, no. 20, pp. 10675–10687, 2012.
- [7] G. S. Silva *et al.*, “Theoretical and Experimental Insight on Ag₂CrO₄ Microcrystals: Synthesis, Characterization, and Photoluminescence Properties,” *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 17, pp. 8961–8970, 2016.
- [8] C. C. de Foggi *et al.*, “Tuning the Morphological, Optical, and Antimicrobial Properties of α -Ag₂WO₄ Microcrystals Using Different Solvents,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 17, no. 12, pp. 6239–6246, 2017.
- [9] J. Wang *et al.*, “Facile fabrication of a direct Z-scheme Ag₂CrO₄/g-C₃N₄ photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 421, pp. 209–221, 2016.
- [10] S. Ouyang, Z. Li, Z. Ouyang, T. Yu, J. Ye, and Z. Zou, “Correlation of crystal structures, electronic structures, and photocatalytic properties in a series of Ag-based oxides: AgAlO₂, AgCrO₂, and Ag₂CrO₄,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 8, pp. 3134–3141, 2008.

- [11] Y. V. B. De Santana *et al.*, "Silver molybdate and silver tungstate nanocomposites with enhanced photoluminescence," *Nanomater. Nanotechnol.*, vol. 4, pp. 22–31, 2014.
- [12] M. Mondego, R. C. de Oliveira, M. Penha, M. S. Li, and E. Longo, "Blue and red light photoluminescence emission at room temperature from CaTiO₃ decorated with α -Ag₂WO₄," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 7, pp. 5759–5766, 2017.
- [13] B. Liu, Z. Hu, Y. Chen, K. Sun, X. Pan, and Y. Che, "Ultrafast pulsed laser ablation for synthesis of nanocrystals," *Nanoeng. Fabr. Prop. Opt. Devices IV*, vol. 6645, p. 66450R, 2007.
- [14] L. F. Da Silva *et al.*, "A novel ozone gas sensor based on one-dimensional (1D) α -Ag₂WO₄ nanostructures," *Nanoscale*, vol. 6, no. 8, pp. 4058–4062, 2014.
- [15] L. F. Da Silva *et al.*, "Acetone gas sensor based on α -Ag₂WO₄ nanorods obtained via a microwave-assisted hydrothermal route," *J. Alloys Compd.*, vol. 683, pp. 186–190, 2016.
- [16] V. M. Longo *et al.*, "Potentiated electron transference in α -Ag₂WO₄ microcrystals with Ag nanofilaments as microbial agent," *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 31, pp. 5769–5778, 2014.
- [17] C. C. Foggi *et al.*, "Synthesis and evaluation of α -Ag₂WO₄ as novel antifungal agent," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 674, pp. 125–129, 2017.
- [18] J. Andrés *et al.*, "Structural and electronic analysis of the atomic scale nucleation of Ag on α -Ag₂WO₄ induced by electron irradiation," *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–7, 2014.
- [19] V. M. Longo *et al.*, "Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: An experimental and theoretical approach," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 2, 2008.
- [20] R. A. Roca *et al.*, "Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of α -Ag₂WO₄ crystals: combining experimental data and theoretical insights," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 8, pp. 4091–4107, 2015.
- [21] N. G. Macedo *et al.*, "Surfactant-Mediated Morphology and Photocatalytic Activity of α -Ag₂WO₄ Material," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 15, pp. 8667–8679, 2018.

- [22] C. Ayappan, B. Palanivel, V. Jayaraman, T. Maiyalagan, and A. Mani, "One-step hydrothermal synthesis of $\text{CaWO}_4/\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ heterojunction: An efficient photocatalyst for removal of organic contaminants," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 104, no. April, 2019.
- [23] J. Luo *et al.*, "Fabrication of $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ composites with enhanced visible-light photodegradation towards methyl orange," *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, no. 3, pp. 1018–1027, 2017.
- [24] H. Fan *et al.*, "Novel $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ heterojunction: Simple preparation, wide visible-light absorption band and excellent photocatalytic activity," *Chem. Phys.*, vol. 517, no. June 2018, pp. 60–66, 2019.
- [25] L. S. Cavalcante *et al.*, "Cluster Coordination and Photoluminescence Properties of $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ Microcrystals," *Inorg. Chem.*, vol. 51, no. 20, pp. 10675–10687, 2012.
- [26] M. M. Teixeira, N. Jacomaci, J. Andrés, and E. Longo, "activity CO CO," no. xxxx, 2020.
- [27] C. C. Foggi *et al.*, "Synthesis and evaluation of $\text{A-Ag}_2\text{WO}_4$ as novel antifungal agent," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 674, pp. 125–129, 2017.
- [28] M. L. Hackert and R. A. Jacobson, "The crystal structure of silver chromate," *J. Solid State Chem.*, vol. 3, no. 3, pp. 364–368, 1971.
- [29] D. Xu, S. Cao, J. Zhang, B. Cheng, and J. Yu, "Effects of the preparation method on the structure and the visible-light photocatalytic activity of Ag_2CrO_4 ," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 1, pp. 658–666, 2014.
- [30] Y. Liu, H. Yu, M. Cai, and J. Sun, "Microwave hydrothermal synthesis of Ag_2CrO_4 photocatalyst for fast degradation of PCP-Na under visible light irradiation," *Catal. Commun.*, vol. 26, pp. 63–67, 2012.
- [31] D. Xu, B. Cheng, S. Cao, and J. Yu, "Enhanced photocatalytic activity and stability of Z-scheme Ag_2CrO_4 -GO composite photocatalysts for organic pollutant degradation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 164, pp. 380–388, 2015.
- [32] A. By, T. Natuurkunde, T. Hogeschool, and C. J. Delft, "The polymorphism of silver tungstate Ag_2WO_4 ," vol. 820, no. 2, pp. 10114–10116, 1982.
- [33] P. M. Skarstad and S. Geller, "(R e c e i v e d J u n e ' Z , 1975; C o m m

- unicated by J. B. Goodenough),” vol. I, pp. 791–799, 1975.
- [34] E. Longo *et al.*, “Toward an understanding of the growth of Ag filaments on α -Ag₂WO₄ and their photoluminescent properties: A combined experimental and theoretical study,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 1229–1239, 2014.
- [35] G. Blasse, “Ca₂Zn₂O,” vol. 41, pp. 639–641, 1979.
- [36] P. R. Lucena, F. M. Pontes, C. D. Pinheiro, E. Longo, and P. S. Pizani, “Photoluminescence in disordered materials,” *Cerâmica*, vol. 50, no. June 2014, pp. 138–144, 2004.
- [37] M. Anicete-Santos *et al.*, “Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of PbWO₄,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 16, pp. 1–11, 2007.
- [38] S. H. M. Poort, W. P. Blokpoel, and G. Blasse, “Luminescence of Eu²⁺ in Barium and Strontium Aluminate and Gallate,” *Chem. Mater.*, vol. 7, no. 8, pp. 1547–1551, 1995.
- [39] F. Kellendonk and G. Blasse, “Luminescence and energy transfer in EuAl₃B₄O₁₂,” *J. Chem. Phys.*, vol. 75, no. 2, pp. 561–571, 1981.
- [40] M. V. Korzhik *et al.*, “Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO₄ single crystals,” *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, vol. 154, no. 2, pp. 779–788, 1996.
- [41] R. Leonelli and J. L. Brebner, “Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate,” *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 12, pp. 8649–8656, 1986.
- [42] V. M. Longo *et al.*, “Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO₃ powders,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 9, pp. 2005–2008, 2007.
- [43] A. E. Souza *et al.*, “Photoluminescence of barium-calcium titanates obtained by the microwave-assisted hydrothermal method (MAH),” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 488, no. 1–3, pp. 54–56, 2010.
- [44] J. C. Sczancoski, L. S. Cavalcante, M. R. Joya, J. A. Varela, P. S. Pizani, and E. Longo, “SrMoO₄ powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties,” *Chem. Eng. J.*, vol. 140, no. 1–3, pp. 632–637, 2008.
- [45] M. Pirhashemi and A. Habibi-Yangjeh, “Ultrasonic-assisted preparation of

- novel ternary ZnO/Ag₃VO₄/Ag₂CrO₄ nanocomposites and their enhanced visible-light activities in degradation of different pollutants,” *Solid State Sci.*, vol. 55, pp. 58–68, 2016.
- [46] S. Shaker-Agjekandy and A. Habibi-Yangjeh, “Ultrasonic-assisted preparation of novel ternary ZnO/AgI/Ag₂CrO₄ nanocomposites as visible-light-driven photocatalysts with excellent activity,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 44, pp. 48–56, 2016.
- [47] H. Chen *et al.*, “Photocorrosion inhibition and high-efficiency photoactivity of porous g-C₃N₄/Ag₂CrO₄ composites by simple microemulsion-assisted co-precipitation method,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 204, pp. 78–88, 2016.
- [48] S. Feizpoor, A. Habibi-Yangjeh, and S. Vadivel, “Novel TiO₂/Ag₂CrO₄ nanocomposites: Efficient visible-light-driven photocatalysts with n–n heterojunctions,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 341, pp. 57–68, 2017.
- [49] J. Barzegar, A. Habibi-Yangjeh, and M. Mousavi, “Combination of Ag₂CrO₄ and AgI semiconductors with g-C₃N₄: Novel nanocomposites with substantially improved photocatalytic performance under visible light,” *Solid State Sci.*, vol. 77, pp. 62–73, 2018.
- [50] Z. Luo, H. Li, H. Shu, K. Wang, J. Xia, and Y. Yan, “Synthesis of BaMoO₄ Nestlike Nanostructures Under a New Growth & DESIGN 2008,” 2008.
- [51] Y. Yin *et al.*, “Synthesis and photoluminescent properties of CaMoO₄ nanostructures at room temperature,” *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 5, pp. 602–604, 2010.
- [52] J. H. Ryu, J. W. Yoon, C. S. Lim, W. C. Oh, and K. B. Shim, “Microwave-assisted synthesis of CaMoO₄ nano-powders by a citrate complex method and its photoluminescence property,” *J. Alloys Compd.*, vol. 390, no. 1–2, pp. 245–249, 2005.
- [53] A. B. Campos *et al.*, “Mechanisms behind blue, green, and red photoluminescence emissions in CaWO₄ and CaMoO₄ powders,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 5, pp. 1–4, 2007.
- [54] H. Chen and Y. Xu, “Photoactivity and stability of Ag₂WO₄ for organic degradation in aqueous suspensions,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 319, no. 1, pp. 319–323, 2014.

- [55] Z. Lin *et al.*, "Electronic Reconstruction of α -Ag₂WO₄ Nanorods for Visible-Light Photocatalysis," *ACS Nano*, vol. 9, no. 7, pp. 7256–7265, 2015.
- [56] A. Sreedevi, K. P. Priyanka, K. K. Babitha, N. Aloysius Sabu, T. S. Anu, and T. Varghese, "Chemical synthesis, structural characterization and optical properties of nanophase α -Ag₂WO₄," *Indian J. Phys.*, vol. 89, no. 9, pp. 889–897, 2015.
- [57] K. Vignesh and M. Kang, "Facile synthesis, characterization and recyclable photocatalytic activity of Ag₂WO₄@g-C₃N₄," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 199, pp. 30–36, 2015.
- [58] I. M. Pinatti *et al.*, "Structural and photoluminescence properties of Eu³⁺ doped α -Ag₂WO₄ synthesized by the green coprecipitation methodology," *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 40, pp. 17673–17685, 2015.
- [59] M. D. P. Silva *et al.*, "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Ag₂(W_{1-x}Mo_x)O₄ heterostructures: Nucleation of Ag, morphology, and photoluminescence properties," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 153, pp. 428–435, 2016.
- [60] S. A., P. K.P., B. K.K., G. S., and T. Varghese, "Influence of electron beam irradiation on structural and optical properties of α -Ag₂WO₄ nanoparticles," *Micron*, vol. 88, pp. 1–6, 2016.
- [61] W. D. S. Pereira *et al.*, "Effects of chemical substitution on the structural and optical properties of α -Ag_{2-2x}Ni_xWO₄ (0 ≤ x ≤ 0.08) solid solutions," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 31, pp. 21966–21975, 2016.
- [62] Y. Li, B. Zhu, J. Yu, W. Ho, and P. Xia, "Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme g-C₃N₄/Ag₂WO₄ photocatalyst," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 391, pp. 175–183, 2016.
- [63] M. Mondego, R. C. de Oliveira, M. Penha, M. S. Li, and E. Longo, "Blue and red light photoluminescence emission at room temperature from CaTiO₃ decorated with α -Ag₂WO₄," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 7, pp. 5759–5766, 2017.
- [64] P. F. S. Pereira *et al.*, " α -Ag_{2-2x}Zn_xWO₄ (0 ≤ x ≤ 0.25) Solid Solutions: Structure, Morphology, and Optical Properties," *Inorg. Chem.*, vol. 56, no.

- 13, pp. 7360–7372, 2017.
- [65] M. Mousavi and A. Habibi-Yangjeh, “Magnetically recoverable highly efficient visible-light-active g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag₂WO₄/AgBr nanocomposites for photocatalytic degradations of environmental pollutants,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 29, no. 1, pp. 94–105, 2018.
- [66] N. G. Macedo *et al.*, “Surfactant-Mediated Morphology and Photocatalytic Activity of α -Ag₂WO₄ Material,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 15, pp. 8667–8679, 2018.
- [67] B. Y. Wang, G. Y. Zhang, G. W. Cui, Y. Y. Xu, Y. Liu, and C. Y. Xing, “Controllable fabrication of α -Ag₂WO₄ nanorod-clusters with superior simulated sunlight photocatalytic performance,” *Inorg. Chem. Front.*, vol. 6, no. 1, pp. 209–219, 2019.
- [68] R. Hirschler, D. F. Oliveira, and L. C. Lopes, “Quality of the daylight sources for industrial colour control,” *Color. Technol.*, vol. 127, no. 2, pp. 88–100, 2011.
- [69] S. M. Burkinshaw and G. Salihu, “The wash-off of dyeings using interstitial water. Part 4: Disperse and reactive dyes on polyester/cotton fabric,” *Dye. Pigment.*, vol. 99, no. 3, pp. 548–560, 2013.
- [70] M. Safarikova, L. Ptáčeková, I. Kibriková, and I. Šafařík, “Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae* subsp. *uvarum* cells,” *Chemosphere*, vol. 59, no. 6, pp. 831–835, 2005.
- [71] G. Dilarri, É. J. R. de Almeida, H. B. Pecora, and C. R. Corso, “Removal of Dye Toxicity from an Aqueous Solution Using an Industrial Strain of *Saccharomyces Cerevisiae* (Meyen),” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 227, no. 8, 2016.
- [72] H. S. Ghazi Mokri, N. Modirshahla, M. A. Behnajady, and B. Vahid, “Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 4, pp. 1401–1408, 2015.
- [73] I. Arslan-Alaton, B. H. Gursoy, and J. E. Schmidt, “Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes,” *Dye. Pigment.*, vol. 78, no. 2, pp. 117–130, 2008.
- [74] A. Kunz, P. Peralta-Zamora, S. G. De Moraes, and N. Durán, “Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis,” *Quim. Nova*, vol. 25, no.

- 1, pp. 78–82, 2002.
- [75] “RQI-692-JARDIM 93.pdf.” .
- [76] P. H. Santoro, S. A. Cavaguchi, T. M. Alexandre, J. Zorzetti, and P. M. O. J. Neves, “In vitro sensitivity of antagonistic trichoderma atroviride to herbicides,” *Brazilian Arch. Biol. Technol.*, vol. 57, no. 2, pp. 238–243, 2014.
- [77] R. Molinari, L. Palmisano, E. Drioli, and M. Schiavello, “Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification,” *J. Memb. Sci.*, vol. 206, no. 1–2, pp. 399–415, 2002.
- [78] M. Teixeira, A. Queiroz, and C. A. Queiroz, “Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais , Aquidabã , ISSN 2179-6858 SECTION : Articles TOPIC : Recursos Hídricos ANÁLISE ESPAÇO-TEMPORAL DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA NO RIO PIRACICABA , MINAS GERAIS , BRASIL SPATIO-TEMPORAL ANALYSIS OF WATER ,” pp. 170–182, 2015.
- [79] M. Hill, “0. 05-0. 08,” vol. 5, no. 8, 1972.
- [80] S. Feizpoor and A. Habibi-Yangjeh, “Integration of Ag₂WO₄ and AgBr with TiO₂ to fabricate ternary nanocomposites: Novel plasmonic photocatalysts with remarkable activity under visible light,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 99, no. June 2017, pp. 93–102, 2018.
- [81] D. Xu, B. Cheng, J. Zhang, W. Wang, J. Yu, and W. Ho, “Photocatalytic activity of Ag₂MO₄ (M = Cr, Mo, W) photocatalysts,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 20153–20166, 2015.
- [82] R. F. P. Nogueira and W. F. Jardim, “A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental,” *Quim. Nova*, vol. 21, no. 1, pp. 69–72, 1998.
- [83] A. P. Davis and C. P. Huang, “Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process,” *Water Sci. Technol.*, vol. 21, no. 6-7-7 pt 2, pp. 455–464, 1989.
- [84] S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, and M. A. Hashib, “Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 3, pp. 311–330, 2011.
- [85] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, “Photocatalysis on TiO₂

- Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, 1995.
- [86] A. E. Hora Machado *et al.*, "Potential Applications for Solar Photocatalysis: From Environmental Remediation to Energy Conversion," *Sol. Radiat.*, 2012.
- [87] A. R. Khataee, M. Zarei, and R. Ordikhani-Seyedlar, "Heterogeneous photocatalysis of a dye solution using supported TiO₂ nanoparticles combined with homogeneous photoelectrochemical process: Molecular degradation products," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 338, no. 1–2, pp. 84–91, 2011.
- [88] R. L. Ziolli and W. F. Jardim, "Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂," *Quim. Nova*, vol. 21, no. 3, pp. 319–325, 1998.
- [89] L. Xiong, W. Sun, Y. Yang, C. Chen, and J. Ni, "Heterogeneous photocatalysis of methylene blue over titanate nanotubes: Effect of adsorption," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 356, no. 1, pp. 211–216, 2011.
- [90] M. Ge *et al.*, "A review of TiO₂ nanostructured catalysts for sustainable H₂ generation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 12, pp. 8418–8449, 2017.
- [91] Y. Y. Lee, H. S. Jung, and Y. T. Kang, "A review: Effect of nanostructures on photocatalytic CO₂ conversion over metal oxides and compound semiconductors," *J. CO₂ Util.*, vol. 20, no. March, pp. 163–177, 2017.
- [92] N. R. Khalid, A. Majid, M. B. Tahir, N. A. Niaz, and S. Khalid, "Carbonaceous-TiO₂ nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants: A review," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 17, pp. 14552–14571, 2017.
- [93] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. March 2017, pp. 536–551, 2018.
- [94] A. Habibi-Yangjeh and A. Akhundi, "Novel ternary g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag₂CrO₄ nanocomposites: Magnetically separable and visible-light-driven photocatalysts for degradation of water pollutants," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 415, pp. 122–130, 2016.
- [95] X. feng Wu *et al.*, "Preparation and characterization of Ag₂CrO₄/few layer

- boron nitride hybrids for visible-light-driven photocatalysis," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 19, no. 6, pp. 2–9, 2017.
- [96] X. F. Wu *et al.*, "In-situ synthesis of novel p-n heterojunction of Ag₂CrO₄-Bi₂Sn₂O₇ hybrids for visible-light-driven photocatalysis," *J. Alloys Compd.*, vol. 740, pp. 1197–1203, 2018.
- [97] X. Liu *et al.*, "Facile synthesis of Ag₂WO₄/AgCl nanorods for excellent photocatalytic properties," *Mater. Lett.*, vol. 91, pp. 129–132, 2013.
- [98] D. P. Dutta, A. Singh, A. Ballal, and A. K. Tyagi, "High adsorption capacity for cationic dye removal and antibacterial properties of sonochemically synthesized Ag₂WO₄ nanorods," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2014, no. 33, pp. 5724–5732, 2014.
- [99] J. Li *et al.*, "Facile formation of Ag₂WO₄/AgX (X = Cl, Br, I) hybrid nanorods with enhanced visible-light-driven photoelectrochemical properties," *Mater. Res. Bull.*, vol. 61, pp. 315–320, 2015.
- [100] K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu, and Y. Ju, "Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B over NaBiO₃: Pathways and mechanism," *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 37, pp. 10024–10032, 2009.
- [101] H. A. J. L. Mourão, V. R. De Mendonça, A. R. Malagutti, and C. Ribeiro, "Nanostructures in photocatalysis: A review about synthesis strategies of photocatalysts in nanometric size," *Quim. Nova*, vol. 32, no. 8, pp. 2181–2190, 2009.
- [102] M. Selvamani *et al.*, "Ag@Ag₈W₄O₁₆ nanoroasted rice beads with photocatalytic, antibacterial and anticancer activity," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 60, pp. 109–118, 2016.
- [103] X. Wang, S. Li, Y. Ma, H. Yu, and J. Yu, "H₂WO₄•H₂O/Ag/AgCl composite nanoplates: A plasmonic Z-scheme visible-light photocatalyst," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 30, pp. 14648–14655, 2011.
- [104] Y. Li *et al.*, "In situ loading of Ag₂WO₄ on ultrathin g-C₃N₄ nanosheets with highly enhanced photocatalytic performance," *J. Hazard. Mater.*, vol. 313, pp. 219–228, 2016.
- [105] S. Kumar, T. Surendar, A. Baruah, and V. Shanker, "Synthesis of a novel and stable g-C₃N₄-Ag₃PO₄ hybrid nanocomposite photocatalyst and study of the photocatalytic activity under visible light irradiation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 17, pp. 5333–5340, 2013.

- [106] L. Shi, J. Gou, L. Liang, F. Wang, and J. Sun, "The crystal phase transformation of Ag₂WO₄ through loading onto g-C₃N₄ sheets with enhanced visible-light photocatalytic activity," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 99, pp. 96861–96869, 2016.
- [107] F. A. Sofi and K. Majid, "Plasmon induced interfacial charge transfer across Zr-based metal-organic framework coupled Ag₂WO₄ heterojunction functionalized by Ag NPs: Efficient visible light photocatalyst," *Chem. Phys. Lett.*, pp. 7–14, 2019.
- [108] C. Ayappan, V. Jayaraman, B. Palanivel, A. Pandikumar, and A. Mani, "Facile preparation of novel Sb₂S₃ nanoparticles/rod-like α -Ag₂WO₄ heterojunction photocatalysts: Continuous modulation of band structure towards the efficient removal of organic contaminants," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 236, no. November 2019, p. 116302, 2020.
- [109] K. Mijndonckx, N. Leys, J. Mahillon, S. Silver, and R. Van Houdt, "Antimicrobial silver: Uses, toxicity and potential for resistance," *BioMetals*, vol. 26, no. 4, pp. 609–621, 2013.
- [110] J. Alexander, Wesley, "History of the medical use of silver," *Surg. Infect. (Larchmt)*, vol. 10, no. 3, pp. 289–294, 2009.
- [111] A. J. Thorley and T. D. Tetley, "New perspectives in nanomedicine," *Pharmacol. Ther.*, vol. 140, no. 2, pp. 176–185, 2013.
- [112] S. Bin Zaman, M. A. Hussain, R. Nye, V. Mehta, K. T. Mamun, and N. Hossain, "A Review on Antibiotic Resistance: Alarm Bells are Ringing," *Cureus*, vol. 9, no. 6, 2017.
- [113] C. Lee Ventola, "The antibiotic resistance crisis: Part 2: Management strategies and new agents," *P T*, vol. 40, no. 5, pp. 344–352, 2015.
- [114] M. Z. Alam, F. Aqil, I. Ahmad, and S. Ahmad, "Incidence and transferability of antibiotic resistance in the enteric bacteria isolated from hospital wastewater," *Brazilian J. Microbiol.*, vol. 44, no. 3, pp. 799–806, 2013.
- [115] J. Davies, "Origins and evolution of antibiotic resistance.," *Microbiologia*, vol. 12, no. 1, pp. 9–16, 1996.
- [116] F. Cavalieri, M. Tortora, A. Stringaro, M. Colone, and L. Baldassarri, "Nanomedicines for antimicrobial interventions," *J. Hosp. Infect.*, vol. 88, no. 4, pp. 183–190, 2014.

- [117] R. Sugden, R. Kelly, and S. Davies, "Combatting antimicrobial resistance globally," *Nat. Microbiol.*, vol. 1, no. 10, pp. 1–2, 2016.
- [118] P. S. Stewart and J. W. Costerton, "Antibiotic resistance of bacteria in biofilms," *Lancet*, vol. 358, no. 9276, pp. 135–138, 2001.
- [119] T. F. C. Mah and G. A. O'Toole, "Mechanisms of biofilm resistance to antimicrobial agents," *Trends Microbiol.*, vol. 9, no. 1, pp. 34–39, 2001.
- [120] K. Gold, B. Slay, M. Knackstedt, and A. K. Gaharwar, "Antimicrobial Activity of Metal and Metal-Oxide Based Nanoparticles," *Adv. Ther.*, vol. 1, no. 3, p. 1700033, 2018.
- [121] L. Macomber and J. A. Imlay, "The iron-sulfur clusters of dehydratases are primary intracellular targets of copper toxicity," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 106, no. 20, pp. 8344–8349, 2009.
- [122] A. Mikolay, S. Huggett, L. Tikana, G. Grass, J. Braun, and D. H. Nies, "Survival of bacteria on metallic copper surfaces in a hospital trial," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 87, no. 5, pp. 1875–1879, 2010.
- [123] J. A. Lemire, J. J. Harrison, and R. J. Turner, "Antimicrobial activity of metals: Mechanisms, molecular targets and applications," *Nat. Rev. Microbiol.*, vol. 11, no. 6, pp. 371–384, 2013.
- [124] C. Y. Tay, Y. Yu, M. I. Setyawati, J. Xie, and D. T. Leong, "Presentation matters: Identity of gold nanocluster capping agent governs intracellular uptake and cell metabolism," *Nano Res.*, vol. 7, no. 6, pp. 805–815, 2014.
- [125] Shuguang Wang, R. Lawson, P. C. Ray, and Hongtao Yu, "Toxic effects of gold nanoparticles on *Salmonella typhimurium* bacteria," *Toxicol. Ind. Health*, vol. 27, no. 6, pp. 547–554, 2011.
- [126] I. Sondi and B. Salopek-Sondi, "Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 275, no. 1, pp. 177–182, 2004.
- [127] E. Longo *et al.*, "Toward an understanding of the growth of Ag filaments on α -Ag₂WO₄ and their photoluminescent properties: A combined experimental and theoretical study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 1229–1239, 2014.
- [128] J. S. Kim *et al.*, "Antimicrobial effects of silver nanoparticles," *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 3, no. 1, pp. 95–101, 2007.

- [129] C. L. Fox and S. M. Modak, "Mechanism of silver sulfadiazine action on burn wound infections.," *Antimicrob. Agents Chemother.*, vol. 5, no. 6, pp. 582–588, 1974.
- [130] K. Zheng, M. I. Setyawati, D. T. Leong, and J. Xie, "Antimicrobial Gold Nanoclusters," *ACS Nano*, vol. 11, no. 7, pp. 6904–6910, 2017.
- [131] L. Zhang, Y. Ding, M. Povey, and D. York, "ZnO nanofluids-A potential antibacterial agent," *Prog. Nat. Sci.*, vol. 18, no. 8, pp. 939–944, 2008.
- [132] Y. He, S. Ingudam, S. Reed, A. Gehring, T. P. Strobaugh, and P. Irwin, "Study on the mechanism of antibacterial action of magnesium oxide nanoparticles against foodborne pathogens," *J. Nanobiotechnology*, vol. 14, no. 1, pp. 1–9, 2016.
- [133] S. Chernousova and M. Eppele, "Silver as antibacterial agent: Ion, nanoparticle, and metal," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 6, pp. 1636–1653, 2013.
- [134] M. Gorjanc, V. Bukošek, M. Gorenšek, and M. Mozetič, "CF₄ plasma and silver functionalized cotton," *Text. Res. J.*, vol. 80, no. 20, pp. 2204–2213, 2010.
- [135] P. K. Dutta, S. Tripathi, G. K. Mehrotra, and J. Dutta, "Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications," *Food Chem.*, vol. 114, no. 4, pp. 1173–1182, 2009.
- [136] M. E. Samberg, S. J. Oldenburg, and N. A. Monteiro-Riviere, "Evaluation of silver nanoparticle toxicity in skin in vivo and keratinocytes in vitro," *Environ. Health Perspect.*, vol. 118, no. 3, pp. 407–413, 2010.
- [137] K. Vasilev, J. Cook, H. J. Griesser, H. J. Expert, and M. Devices, "Antibacterial surfaces for biomedical devices. Expert Rev Med Devices 6-553-567.pdf," *Expert Rev Med Devices*, vol. 6, no. Sep, pp. 1–20, 2009.
- [138] D. M. Eby, H. R. Luckarift, and G. R. Johnson, "Hybrid antimicrobial enzyme and silver nanoparticle coatings for medical Instruments," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 7, pp. 1553–1560, 2009.
- [139] A. Kumar, P. K. Vemula, P. M. Ajayan, and G. John, "Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on vegetable oil," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 3, pp. 236–241, 2008.
- [140] V. M. Longo *et al.*, "Potentiated electron transference in α -Ag₂WO₄ microcrystals with Ag nanofilaments as microbial agent," *J.*

- Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 31, pp. 5769–5778, 2014.
- [141] W. L. X. X. Q. Shi and Y. Chen, “Antibacterial effect of silver nanoparticles on *Staphylococcus aureus*,” pp. 135–141, 2011.
- [142] X. Wang, C. Fu, P. Wang, H. Yu, and J. Yu, “Hierarchically porous metastable β -Ag₂WO₄ hollow nanospheres: Controlled synthesis and high photocatalytic activity,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 16, 2013.
- [143] K. Krishnamoorthy, G. Manivannan, S. J. Kim, K. Jeyasubramanian, and M. Premanathan, “Antibacterial activity of MgO nanoparticles based on lipid peroxidation by oxygen vacancy,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 14, no. 9, 2012.
- [144] M. Assis *et al.*, “Towards the scale-up of the formation of nanoparticles on α -Ag₂WO₄ with bactericidal properties by femtosecond laser irradiation,” no. December 2017, pp. 1–11, 2018.
- [145] J. P. Ruparelia, A. Kumar, and S. P. Duttagupta, “Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles,” vol. 4, pp. 707–716, 2008.
- [146] G. A. Sotiriou *et al.*, “Nanosilver on nanostructured silica : Antibacterial activity and Ag surface area,” *Chem. Eng. J.*, vol. 170, no. 2–3, pp. 547–554, 2011.
- [147] L. Kvi and R. Vec, “Silver Colloid Nanoparticles : Synthesis , Characterization , and Their Antibacterial Activity,” pp. 16248–16253, 2006.
- [148] N. G. Macedo *et al.*, “ Tailoring the Bactericidal Activity of Ag Nanoparticles/ α -Ag₂WO₄ Composite Induced by Electron Beam and Femtosecond Laser Irradiation: Integration of Experiment and Computational Modeling ,” *ACS Appl. Bio Mater.*, vol. 2, no. 2, pp. 824–837, 2019.
- [149] C. C. Foggi *et al.*, “Synthesis and evaluation of A-Ag₂WO₄ as novel antifungal agent,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 674, pp. 125–129, 2017.
- [150] M. E. Samberg, P. E. Orndorff, and N. A. Monteiro-Riviere, “Antibacterial efficacy of silver nanoparticles of different sizes, surface conditions and synthesis methods,” *Nanotoxicology*, vol. 5, no. 2, pp. 244–253, 2011.
- [151] F. Xavier *et al.*, “Ultrasonics - Sonochemistry Antimicrobial properties of α -Ag₂WO₄ rod-like microcrystals synthesized by sonochemistry and

- sonochemistry followed by hydrothermal conventional method," *Ultrason. - Sonochemistry*, vol. 58, no. November 2018, p. 104620, 2019.
- [152] Y. F. Chen and S. R. Sheen, "Coprecipitation synthesis of a superconductor via multi-precipitants," *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 47, no. 2, pp. 307–314, 2000.
- [153] D. K. Agrawal, "Microwave processing of ceramics," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 3, no. 5, pp. 480–485, 1998.
- [154] M. Oghbaei and O. Mirzaee, "Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 494, no. 1–2, pp. 175–189, 2010.
- [155] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969.
- [156] B. H. Toby, "EXPGUI, a graphical user interface for GSAS," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 34, no. 2, pp. 210–213, 2001.
- [157] • التميمي، عباس خضير شراد الفتاح عبد، "No Title دراسة بيئية وبكتيرية لمياه ودیالی دجلة نهري لمياه وبكتيرية بيئية دراسة"، vol. 748, 2004.
- [158] S. H. Yu, B. Liu, M. S. Mo, J. H. Huang, X. M. Liu, and Y. T. Qian, "General synthesis of single-crystal tungstate nanorods/nanowires: A facile, low-temperature solution approach," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, no. 8, pp. 639–647, 2003.
- [159] R. L. Carter, "Vibrational Spectra of Ag_2CrO_4 ," *Spectrosc. Lett.*, vol. 5, no. 11, pp. 401–406, 1972.
- [160] D. Santamaría-Pérez, "Phase Behaviour of Ag_2CrO_4 under Compression: Structural, Vibrational, and Optical Properties," *J. ...*, no. Figure 1, 2013.
- [161] R. Clark and T. Dines, "Raman, resonance Raman, and infrared spectroscopic study of silver (I) chromate," *Inorg. Chem.*, vol. 1333, no. 1, pp. 3585–3588, 1982.
- [162] A. Turkovič, D. L. Fox, J. F. Scott, S. Geller, and G. F. Ruse, "High temperature Raman spectroscopy of silver tetratungstate, $\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$," *Mater. Res. Bull.*, vol. 12, no. 2, pp. 189–195, 1977.
- [163] M. T. Fabbro *et al.*, "Understanding the formation and growth of Ag nanoparticles on silver chromate induced by electron irradiation in electron microscope: A combined experimental and theoretical study," *J. Solid State Chem.*, vol. 239, pp. 220–227, 2016.

- [164] D. Santamaría-Pérez *et al.*, "Phase behavior of Ag_2CrO_4 under compression: Structural, vibrational, and optical properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 23, pp. 12239–12248, 2013.
- [165] I. M. Pinatti, T. G. Ireland, G. R. Fern, I. L. V. Rosa, and J. Silver, "Low temperature micro Raman and laser induced upconversion and downconversion spectra of europium doped silver tungstate $\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ nanorods," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 10, pp. 7029–7035, 2017.
- [166] X. Li and Y. Jinhua, "Photocatalytic degradation of Rhodamine B over $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ /Fumed SiO_2 composite under visible light irradiation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 13109–13116, 2007.
- [167] E. Longo *et al.*, "Direct in situ observation of the electron-driven synthesis of Ag filaments on $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ crystals," *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 4–7, 2013.
- [168] J. Andrés *et al.*, "Structural and electronic analysis of the atomic scale nucleation of Ag on $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ induced by electron irradiation," *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–7, 2014.
- [169] G. Botelho, J. C. Sczancoski, J. Andres, L. Gracia, and E. Longo, "Experimental and theoretical study on the structure, optical properties, and growth of metallic silver nanostructures in Ag_3PO_4 ," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 11, pp. 6293–6306, 2015.
- [170] J. Zhu, H. Fan, J. Sun, and S. Ai, "Anion-exchange precipitation synthesis of $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Zn-Cr}$ layered double hydroxides composite with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 120, pp. 134–140, 2013.
- [171] J. Luo, X. Zhou, L. Ma, X. Xu, J. Wu, and H. Liang, *Enhanced photodegradation activity of methyl orange over $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{SnS}_2$ composites under visible light irradiation*, vol. 77. Elsevier Ltd, 2016.
- [172] Y. Li *et al.*, "Construction of inorganic-organic 2D/2D $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheet arrays toward efficient photoelectrochemical splitting of natural seawater," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 15, pp. 10255–10261, 2016.
- [173] Y. Ma *et al.*, "Preparation of network-like ZnO-FeWO_4 mesoporous heterojunctions with tunable band gaps and their enhanced visible light photocatalytic performance," *New J. Chem.*, vol. 39, no. 7, pp. 5612–

- 5620, 2015.
- [174] H. He *et al.*, "Sonochemical fabrication, characterization and enhanced photocatalytic performance of Ag₂S/Ag₂WO₄ composite microrods," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 37, no. 11, pp. 1841–1850, 2016.
- [175] K. Huang, L. Yuan, and S. Feng, "Crystal facet tailoring arts in perovskite oxides," *Inorg. Chem. Front.*, vol. 2, no. 11, pp. 965–981, 2015.
- [176] J. Bi, L. Wu, Z. Li, Z. Ding, X. Wang, and X. Fu, "A facile microwave solvothermal process to synthesize ZnWO₄ nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 480, no. 2, pp. 684–688, 2009.
- [177] F. Chen, Q. Yang, C. Niu, X. Li, C. Zhang, and G. Zeng, "Plasmonic photocatalyst Ag@AgCl/ZnSn(OH)₆: Synthesis, characterization and enhanced visible-light photocatalytic activity in the decomposition of dyes and phenol," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 78, pp. 63152–63164, 2015.
- [178] Y. Ou, J. D. Lin, H. M. Zou, and D. W. Liao, "Effects of surface modification of TiO₂ with ascorbic acid on photocatalytic decolorization of an azo dye reactions and mechanisms," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 241, no. 1–2, pp. 59–64, 2005.
- [179] F. A. Kröger and H. J. Vink, "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids," *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.*, vol. 3, no. C, pp. 307–435, 1956.
- [180] W. Wang, B. Cheng, J. Yu, G. Liu, and W. Fan, "Visible-light photocatalytic activity and deactivation mechanism of Ag₃PO₄ spherical particles," *Chem. - An Asian J.*, vol. 7, no. 8, pp. 1902–1908, 2012.
- [181] N. Kalantari, "Evaluation of Toxicity of Iron , Chromium and Cadmium on *Bacillus cereus* Growth," vol. 10, no. 4, pp. 222–228, 2008.
- [182] K. Vijayalakshmi and D. Sivaraj, "Enhanced antibacterial activity of Cr doped ZnO nanorods synthesized using microwave processing," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 84, pp. 68461–68469, 2015.
- [183] C. C. de Foggi *et al.*, "Tuning the Morphological, Optical, and Antimicrobial Properties of α -Ag₂WO₄ Microcrystals Using Different Solvents," *Cryst. Growth Des.*, vol. 17, no. 12, pp. 6239–6246, 2017.
- [184] B. H. Toby, " R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? ," *Powder Diff.*, vol. 21, no. 1, pp. 67–70, 2006.

- [185] B. Philips-Invernizzi, "Bibliographical review for reflectance of diffusing media," *Opt. Eng.*, vol. 40, no. 6, p. 1082, 2001.
- [186] N. Guettaï and H. Ait Amar, "Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study," *Desalination*, vol. 185, no. 1–3, pp. 427–437, 2005.