



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ – UFPI**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA – CT**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DOS MATERIAIS – PPGCM**

**ANÁLISE ESTRUTURAL, MORFOLOGIA, PROPRIEDADES ÓPTICAS E  
SONOFOTOCATALÍTICAS DE MICROCRISTAIS DE  $(Ca_{1-x}Sr_x)WO_4$  E  
 $Sr(Mo_{1-x}W_x)O_4$  SINTETIZADOS PELO MÉTODO SONOQUÍMICO**

**Doutoranda: Priscila Brandão de Sousa**  
**Orientador: Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante**

**Teresina – Piauí**

**2022**

**PRISCILA BRANDÃO DE SOUSA**

**ANÁLISE ESTRUTURAL, MORFOLOGIA, PROPRIEDADES ÓPTICAS E  
SONOFOTOCATALÍTICAS DE MICROCRISTAIS DE  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  E  
 $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  SINTETIZADOS PELO MÉTODO SONOQUÍMICO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito obrigatório à obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia dos Materiais.

**ORIENTADOR: Prof. Dr. LAÉCIO SANTOS CAVALCANTE**

**Teresina – Piauí**

**2022**

FICHA CATALOGRÁFICA  
Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Setorial do Centro de Ciências Humanas e Letras  
Serviço de Processos Técnicos

S725a Sousa, Priscila Brandão de.  
Análise estrutural, morfológica, propriedades ópticas e sonofotocatalíticas de microcristais de  $(Ca_{1-x}Sr_x)WO_4$  e  $Sr(Mo_{1-x}W_x)O_4$  sintetizados pelo método sonoquímico / Priscila Brandão de Sousa. -- 2022.  
128 f.: il.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Tecnologia - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais - PPGCM, , Teresina, 2022.

“Orientador: Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante”.

1. Síntese Sonoquímica. 2. Atividade Sonofotocatalítica. I. Cavalcante, Laécio Santos. II. Título.

CDD: 620.112



**FOLHA DE APROVAÇÃO – DEFESA DE TESE**

**DISCENTE:** Priscila Brandão de Sousa  
**TÍTULO DA TESE:** “ANÁLISE ESTRUTURAL, MORFOLOGIA, PROPRIEDADES ÓPTICAS E SONOFOTOCATALÍTICAS DE MICROCRISTAIS DE  $(Ca_{1-x}Sr_x)WO_4$  E  $Sr(Mo_{1-x}W_x)O_4$  SINTETIZADOS PELO MÉTODO SONOQUÍMICO”.

**ORIENTADORA:** Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante

**BANCA EXAMINADORA:**

**ASSINATURA**

Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante  
Universidade Estadual do Piauí – UESPI  
(Orientador-Presidente)

*Laécio Santos Cavalcante*

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos  
Universidade Federal do Piauí – UFPI  
Examinador Interno ao Programa)

ACESSO REMOTO

Prof. Dr. Francisco Eroni Paz dos Santos  
Universidade Federal do Piauí – UFPI  
(Examinador Interno ao Programa)

ACESSO REMOTO

Profa. Dra. Amanda Fernandes Gouveia  
Universitat Jaume I/Espanha – UJI  
(Examinadora Externa à Instituição)

ACESSO REMOTO

Prof. Dr. Gustavo Oliveira de Meira Gusmão  
Universidade Estadual do Piauí – UESPI  
(Examinador Externo à Instituição)

ACESSO REMOTO

**DATA DA AVALIAÇÃO:** 24 de Março de 2022.

**HORÁRIO:** 14:30h

**LOCAL:** Comunicação remota via Webconferência

*A Deus, toda honra, adoração e glórias sejam dadas para sempre.*

## AGRADECIMENTOS

A **Deus** pelas graças alcançadas, pelas misericórdias concedidas, pelo amor incondicional, pelo dom da vida;

Aos meus familiares, em especial aos meus pais **Cicero A. de Sousa** e **Francinete B. da Silva Sousa**, as minhas irmãs **Ana Karoline B. de Sousa** e **Maria Clarisse B. de Sousa** e aos meus avós **Antonia P. da Silva** e **Sebastião V. Brandão** (*in memoriam*), por todo amor, carinho, incentivo e compreensão durante toda a minha jornada acadêmica;

Ao meu marido **Pedro Mateus S. Medeiros** pelo carinho, amor, ajuda e compreensão; por todos os momentos felizes e de descontração;

Ao **Prof. Dr. Laécio S. Cavalcante**, docente do Departamento de Química e do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí (UESPI) e do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais (PPGCM) da Universidade Federal do Piauí (UFPI), pelo acolhimento no seu grupo de pesquisa, pelas orientações e por toda confiança a mim depositada;

Aos demais professores do PPGCM-UFPI, em especial aos professores **Dr. José Milton E. de Matos**, **Dr. Heurison De Sousa e Silva** e **Dra. Josy A. Osajima**, pelo acompanhamento e orientação durante as disciplinas e por fazer do PPGCM o programa de renome que é;

Ao meu grande amigo **Kelson F. Silva**, melhor técnico administrativo e secretário, por sua amizade, ajuda e conselhos valiosos; o grande responsável por todo zelo para com os alunos da pós-graduação e o PPGCM-UFPI, que não seria o mesmo sem ele;

A **Profa. Dra. Içamira C. Nogueira**, docente do Departamento de Física e do Programa de Pós-graduação em Física e em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, pelos refinamentos Rietveld;

Ao **Prof. Dr. Bartolomeu C. Viana Neto**, docente do Departamento de Física e do PPGCM, ambos da UFPI, e ao **Prof. Dr. Gustavo O. de M. Gusmão**, docente do Departamento de Física da UESPI e dos Programas de Pós-Graduação em Química da UESPI e em Física da UFPI, pelas análises de espectroscopia micro-Raman;

Ao **Prof. Dr. Cleânio da L. Lima**, docente do Departamento de Física e do Programa de Pós-Graduação em Física da UFPI, e ao **Prof. Dr. Francisco Eroni P. dos Santos**, docente do Departamento de Física, do Programa de Pós-Graduação em Física e do PPGCM, ambos da UFPI, pelas análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF);

Ao **Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV)** da UFPI pelo suporte físico e a todos os técnicos, em especial ao **Edgar A. Araújo Junior** pelas análises de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC) e de espectroscopia de raios-X com dispersão de energia (EDS), e ao **Luciano Clécio B. Lima** pelas análises de difração de raios-X (DRX);

A minha amiga **Suziete B. S. Gusmão**, também doutoranda do PPGCM-UFPI, pelas análises complementares de DRX e espectroscopia micro-Raman e pelo ombro amigo;

Aos meus companheiros do doutorado, em especial **Heldeney R. de Sousa** e **Alan Ícaro de S. Moraes** pela amizade e cumplicidade desde o mestrado;

A minha amiga **Joyce A. Borges**, doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPI, pelos conselhos e motivação para continuar sempre que precisei;

Ao **Laboratório de Física dos Materiais (FisMat)** da UFPI e ao **Núcleo Interinstitucional de Estudos e Geração de Novas Tecnologias para o Fortalecimento do Arranjo Produtivo Local do Babaçu (Projeto GERATEC)** e **Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)** da UESPI por todo apoio e suporte.

A todos os meus colegas de laboratório do GERATEC/CETEM-UESPI pelo acolhimento e contribuições intelectuais, em especial aos meus grandes amigos e companheiros de pesquisa: **Francisco Henrique P. Lopes, Bianca S. Sousa, Marcos Aurélio B. Ramos, Dannusa Mannuele L. Cavalcante, Amanda Carolina S. Jucá, Ester P. Ribeiro, Maria Joseita dos S. Costa, Vitoria Eduardo M. Vieira, Luís Fernando G. Noletto e Thainar M. V. Brito** pelo companheirismo, pela cumplicidade, pelos momentos de descontração, por tornarem tudo mais alegre;

Ao **Instituto de Criminalística da Polícia Civil do Estado do Piauí** por permitir analisar algumas amostras no seu equipamento micro-Raman;

Ao **Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI)** pelas análises complementares de MEV-EC e EDS;

Ao **Instituto Federal do Maranhão (IFMA) – Campus Coelho Neto** por toda compreensão e incentivo que foram fundamentais para que eu não desistisse, bem como a todas as pessoas que tornam essa instituição de ensino tão acolhedora, principalmente as minhas grandes amigas **Leide Ana O. Caldas, Susana Kelly G. Oliveira, Francicleia V. R. de Oliveira e Rivania da S. Lira**, com vocês a caminhada é mais leve.

A **CAPES, CNPq (408036/2018-4 e 312644/2021-3) e FAPESP (13/07296-2)** pelo financiamento do projeto de pesquisa;

**Àqueles** que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho, o meu **MUITO OBRIGADA!**



*Peça a Deus que abençoe os seus  
planos e eles darão certo  
(Provérbios 16:3).*

## RESUMO

Microcristais de tungstato de cálcio e estrôncio  $[(Ca_{1-x}Sr_x)WO_4]$  e de molibdato-tungstato de estrôncio  $[Sr(Mo_{1-x}W_x)O_4]$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) foram sintetizados pelo método sonoquímico. Variações na estrutura, morfologia, propriedades ópticas e sonofotocatalíticas foram investigadas em função da substituição gradual de cátions  $Ca^{2+}$  por  $Sr^{2+}$ , como os modificadores de rede, e de  $Mo^{6+}$  por  $W^{6+}$ , como os formadores de rede. As caracterizações estruturais realizadas por difração de raios-X, refinamento pelo método Rietveld, espectroscopias micro-Raman e na região do infravermelho com transformada de Fourier comprovaram que todas as amostras obtidas eram monofásicas, cristalinas e ordenadas em uma estrutura tetragonal do tipo scheelita. As imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo revelaram morfologias semelhantes às flores e fusos para os microcristais de  $(Ca_{1-x}Sr_x)WO_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ). Já para os microcristais de  $Sr(Mo_{1-x}W_x)O_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ), as formas se organizaram como do tipo octaédricas, halteres, mas também fusiformes. Os espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível indicaram um aumento nos valores de  $E_{gap}$  diretamente proporcional às substituições dos cátions  $Ca^{2+}$  por  $Sr^{2+}$ , entre 4,68 e 4,94 eV, bem como dos cátions  $Mo^{6+}$  por  $W^{6+}$ , entre 4,27 e 5,01 eV, o que sugere um aumento, também diretamente proporcional, no grau de organização estrutural da rede cristalina com redução no número de níveis de energia intermediários entre a banda de valência e a banda de condução. Por fim, as propriedades catalíticas dos microcristais foram avaliadas aplicando-os na degradação do corante básico catiônico Rodamina B sob o efeito simultâneo das radiações UVC e ultrassônica, ou seja, sob sonofotocatálise (SFC). Os microcristais de  $CaWO_4$  e  $Sr(Mo_{0,25}W_{0,75})O_4$  apresentaram o melhor desempenho sonofotocatalítico: aproximadamente, 96% e 98%, respectivamente, mostrando-se, portanto, promissores na SFC de corantes orgânicos.

**Palavras-chave:** Síntese Sonoquímica;  $(Ca_{1-x}Sr_x)WO_4$ ;  $Sr(Mo_{1-x}W_x)O_4$ ; Atividade Sonofotocatalítica.

## ABSTRACT

Calcium strontium tungstate [(Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub>] and strontium molybdate-tungstate [Sr(Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>)O<sub>4</sub>] microcrystals as a function of  $x$  ( $x = 0; 0.25; 0.50; 0.75; \text{ and } 1$ ) values were synthesized by the sonochemical method. Variations in structure, morphology, optical and sonophotocatalytic properties were investigated as a function of the gradual substitution of Ca<sup>2+</sup> for Sr<sup>2+</sup> cations, as the lattice modifiers, and of Mo<sup>6+</sup> for W<sup>6+</sup>, as the lattice formers. The structural characterizations performed by X-ray diffraction, refinement by the Rietveld method, micro-Raman and Fourier-transform infrared spectroscopies, proved that all samples obtained were single-phase, crystalline and ordered in a scheelite-type tetragonal structure. The field emission scanning electron microscopy images reveal flower and spindle-like morphologies for (Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub> microcrystals as a function of  $x$  ( $x = 0; 0.25; 0.50; 0.75; \text{ and } 1$ ) values. As for the Sr(Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> microcrystals as a function of  $x$  ( $x = 0; 0.25; 0.50; 0.75; \text{ and } 1$ ) values, the shapes were organized as of the octahedral, dumbbells, but also fusiform type. The ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra indicated an increase in the  $E_{\text{gap}}$  values directly proportional to the replacement of Ca<sup>2+</sup> by Sr<sup>2+</sup> cations, between 4.68 and 4.94 eV, as well as with the replacement of Mo<sup>6+</sup> by W<sup>6+</sup> cations, between 4.27 and 5.01 eV, which suggests an increase, also directly proportional, in the degree of structural organization of the crystal lattice with a reduction in the number of intermediate energy levels between the valence band and the conduction band. Finally, the catalytic properties of the microcrystals were evaluated by applying them in the degradation of the Rhodamine B cationic basic dye under the simultaneous effect of UVC and ultrasonic radiation, that is, under sonophotocatalysis (SFC). CaWO<sub>4</sub> and Sr(Mo<sub>0.25</sub>W<sub>0.75</sub>)O<sub>4</sub> microcrystals presented the best sonophotocatalytic performance: approximately, 96% and 98%, respectively, therefore showing promise in the SFC of organic dyes.

**Keywords:** Synthesis Sonochemical; (Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub>; Sr(Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>)O<sub>4</sub>; Sonophotocatalytic Activity.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Representação esquemática de uma célula unitária com estrutura tetragonal do tipo scheelita. ....28
- Figura 2 – Estrutura química do corante orgânico catiônico RhB. ....55
- Figura 3 – Espectro de absorção na região do UV-Vis de uma solução aquosa do corante RhB. ....55
- Figura 4 – Padrões de DRX do: (a)  $\text{CaWO}_4$ , (b)  $(\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{WO}_4$ , (c)  $(\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{WO}_4$ , (d)  $(\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75})\text{WO}_4$  e (e)  $\text{SrWO}_4$ ; (f) padrões ampliados entre  $17^\circ$  e  $35^\circ$ . As linhas verticais (|) indicam as posições e intensidades relativas dos picos de DRX descritos nos respectivos cartões ICSD nº 60547 e ICSD nº 184046 para as fases de  $\text{CaWO}_4$  e  $\text{SrWO}_4$ . Os CIF's gerados para  $(\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{WO}_4$ ,  $(\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{WO}_4$  e  $(\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75})\text{WO}_4$  são também mostrados por indexação. ....62
- Figura 5 – Deslocamento relativo na posição  $2\theta$  do pico de difração (112) em função do eixo- $x$  (valores de  $x$ ).....64
- Figura 6 – Padrões de DRX do: (a)  $\text{SrMoO}_4$ , (b)  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{O}_4$ , (c)  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50})\text{O}_4$ , (d)  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$  e (e)  $\text{SrWO}_4$ ; (f) padrões ampliados entre  $17^\circ$  e  $35^\circ$ . As linhas verticais (|) indicam as posições e intensidades relativas dos picos de DRX descritos nos respectivos cartões ICSD nº 250491 e ICSD nº 291536 para as fases de  $\text{SrMoO}_4$  e  $\text{SrWO}_4$ . Os CIF's gerados para  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50})\text{O}_4$  e  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$  são também mostrados por indexação. ....65
- Figura 7 – Gráficos estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld dos cristais de (a)  $\text{CaWO}_4$ , (b)  $(\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{WO}_4$ , (c)  $(\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{WO}_4$ , (d)  $(\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75})\text{WO}_4$  e (e)  $\text{SrWO}_4$ .....67

|  |    |
|--|----|
| Figura 8 – (a) Parâmetros de rede ( $a$ , $b$ , $c$ ) e (b) volumes das células unitárias ( $\text{Å}^3$ ) dos cristais de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$ em função dos valores de $x$ ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1$ ).....   | 70 |
| Figura 9 – Gráficos estruturais obtidos pelo método de refinamento Rietveld dos cristais de (a) $\text{SrMoO}_4$ , (b) $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25})\text{O}_4$ , (c) $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50})\text{O}_4$ , (d) $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$ e (e) $\text{SrWO}_4$ .. | 71 |
| Figura 10 – (a) Parâmetros de rede ( $a$ , $b$ , $c$ ) e (b) volumes das células unitárias ( $\text{Å}^3$ ) dos cristais de $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$ em função dos valores de $x$ ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1$ ).....   | 74 |
| Figura 11 – Representações esquemáticas das células unitárias dos cristais de (a) $\text{CaWO}_4$ , (b) $(\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{WO}_4$ , (c) $(\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{WO}_4$ , (d) $(\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75})\text{WO}_4$ e (e) $\text{SrWO}_4$ .....                                  | 76 |
| Figura 12 – Representações esquemáticas das células unitárias dos cristais de (a) $\text{SrMoO}_4$ , (b) $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{O}_4$ , (c) $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50})\text{O}_4$ , (d) $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$ e (e) $\text{SrWO}_4$ .....           | 77 |
| Figura 13 – Espectros micro-Raman dos cristais de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$ em função dos valores de $x$ ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1$ ).....  | 80 |
| Figura 14 – Espectros micro-Raman dos cristais de $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$ em função dos valores de $x$ ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1$ ).....   | 81 |
| Figura 15 – (a) Espectros de IV-TF dos cristais de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$ em função dos valores de $x$ ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1$ ); (b) espectros ampliados na região entre $400$ e $460 \text{ cm}^{-1}$ .....   | 83 |
| Figura 16 – (a) Espectros de IV-TF dos cristais de $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$ em função dos valores de $x$ ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1$ ); (b) espectros ampliados na região entre $400$ e $420 \text{ cm}^{-1}$ .....  | 84 |
| Figura 17 – Imagens de MEV-EC e espectros de EDS correspondentes dos cristais de (a,b) $\text{CaWO}_4$ , (c,d) $(\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{WO}_4$ , (e,f) $(\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{WO}_4$ , (g,h) $(\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75})\text{WO}_4$ e (i,j) $\text{SrWO}_4$ .....                     | 86 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 18 – Imagens de MEV-EC e espectros de EDS correspondentes dos cristais de (a,b) SrMoO <sub>4</sub> ; (c,d) Sr(Mo <sub>0,75</sub> W <sub>0,25</sub> )O <sub>4</sub> , (e,f) Sr(Mo <sub>0,50</sub> W <sub>0,50</sub> )O <sub>4</sub> , (g,h) Sr(Mo <sub>0,25</sub> W <sub>0,75</sub> )O <sub>4</sub> , e (i,j) SrWO <sub>4</sub> .....   | 88  |
| Figura 19 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis dos microcristais de (a) CaWO <sub>4</sub> , (b) (Ca <sub>0,75</sub> Sr <sub>0,25</sub> )WO <sub>4</sub> , (c) (Ca <sub>0,50</sub> Sr <sub>0,50</sub> )WO <sub>4</sub> , (d) (Ca <sub>0,25</sub> Sr <sub>0,75</sub> )WO <sub>4</sub> e (e) SrWO <sub>4</sub> e valores de $E_{\text{gap}}$ estimados; (f) relação entre os valores de $E_{\text{gap}}$ e os de $x$ .....   | 93  |
| Figura 20 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis dos microcristais de (a) SrMoO <sub>4</sub> , (b) Sr(Mo <sub>0,75</sub> Sr <sub>0,25</sub> )O <sub>4</sub> , (c) Sr(Mo <sub>0,50</sub> W <sub>0,50</sub> )O <sub>4</sub> , (d) Sr(Mo <sub>0,25</sub> W <sub>0,75</sub> )O <sub>4</sub> e (e) SrWO <sub>4</sub> e valores de $E_{\text{gap}}$ estimados; (f) relação entre os valores de $E_{\text{gap}}$ e os de $x$ ..... | 94  |
| Figura 21 – (a) Fotólise, sonólise e sonofotólise do corante catiônico RhB; (b,c) eficiências fotocatalíticas e sonofotocatalíticas dos microcristais de (Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub> em função dos valores de $x$ ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1$ ); (d) resumo das taxas de degradação dos processos assistidos por sonicação.....   | 99  |
| Figura 22 – Espectros de absorção no UV-Vis da solução do corante catiônico RhB após (a) S, (b) SF e SFC empregando os microcristais de (c) CaWO <sub>4</sub> , (d) (Ca <sub>0,75</sub> Sr <sub>0,25</sub> )WO <sub>4</sub> , (e) (Ca <sub>0,50</sub> Sr <sub>0,50</sub> )WO <sub>4</sub> , (f) (Ca <sub>0,25</sub> Sr <sub>0,75</sub> )WO <sub>4</sub> e (g) SrWO <sub>4</sub> como catalisadores.....                                     | 101 |
| Figura 23 – (a) Fotólise, sonólise e sonofotólise do corante catiônico RhB; (b,c) fotocatalise e sonofotocatalise usando os microcristais de Sr(Mo <sub>1-x</sub> W <sub>x</sub> )O <sub>4</sub> em função dos valores de $x$ ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1$ ) como catalisadores; (d) resumo das taxas de degradação dos processos assistidos por sonicação.....  | 103 |
| Figura 24 – (a) Ensaio de SFC com efeito de concentração (com 25, 50, 75 e 100 mg) entre o melhor catalisador (Sr(Mo <sub>0,25</sub> W <sub>0,75</sub> )O <sub>4</sub> ) e a solução do corante catiônico RhB (100 mL); (b) relação entre % de degradação e quantidade de catalisador.....  | 105 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 25 – Sonólise, sonofotólise, sonocatálise e sonofotocatálise do corante catiônico RhB utilizando $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$ como catalisador na proporção de 50 mg para 100 mL. ....                           | 106 |
| Figura 26 – Efeitos de diferentes sequestrantes nas SC e SFC do corante catiônico RhB empregando os microcristais de $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$ como catalisadores (50 mg/100 mL). ...                                | 107 |
| Figura 27 – Espectros de absorção no UV-Vis da solução do corante catiônico RhB após (a) S, (b) SF, (c) SC e (d) SFC empregando os microcristais de $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$ como catalisadores (50 mg/100 mL)..... | 108 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1.</b> Cristais sintetizados pelo método sonoquímico e suas aplicações. ....   | 43 |
| <b>Tabela 3.</b> Parâmetros estatísticos do refinamento Rietveld ( $R_{wp}$ , $R_p$ , $R_{exp}$ e $\chi^2$ ); parâmetros de rede ( $a$ , $b$ , $c$ ) e volumes das células unitárias ( $\text{Å}^3$ ); fator de ocupação dos átomos Ca e Sr estimados pelo refinamento Rietveld para os cristais de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$ em função dos valores de $x$ ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1$ ). ....       | 69 |
| <b>Tabela 4.</b> Valores experimentais das coordenadas atômicas nos eixos ( $x$ , $y$ e $z$ ) dos átomos dos cristais de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$ em função dos valores de $x$ ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1$ ) estimados pelo refinamento Rietveld. ....  | 71 |
| <b>Tabela 5.</b> Parâmetros estatísticos do refinamento Rietveld ( $R_{wp}$ , $R_p$ , $R_{exp}$ e $\chi^2$ ); parâmetros de rede ( $a$ , $b$ , $c$ ) e volumes das células unitárias ( $\text{Å}^3$ ); fator de ocupação dos átomos Mo e W estimados pelo refinamento Rietveld para os cristais de $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$ em função dos valores de $x$ ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1$ ). .... | 73 |
| <b>Tabela 6.</b> Valores experimentais das coordenadas atômicas nos eixos ( $x$ , $y$ e $z$ ) dos átomos dos cristais de $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$ em função dos valores de $x$ ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1$ ) estimados pelo refinamento Rietveld. ....   | 75 |
| <b>Tabela 7.</b> Valores de $E_{gap}$ estimados neste trabalho e os reportados pela literatura. ....   | 97 |



## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

|                  |  |
|------------------|--|
| °                | grau   |
| %                | porcentagem  |
| °C               | grau Celsius                                       |
| μA               | microampère  |
| μm               | micrômetro   |
| μM               | micromolar   |
| Å                | angstrom   |
| atm              | atmosfera  |
| Ba               | Bário  |
| BV               | banda de valência                                  |
| BC               | banda de condução                                  |
| Ca               | Cálcio   |
| cm               | centímetro   |
| CIF              | <i>Crystallographic Information Files</i>          |
| CTAB             | brometo de cetrimônio                              |
| DPR              | desvio padrão relativo                             |
| DRX              | difração de raios-X                                |
| EDS              | espectroscopia de raios-X com dispersão de energia |
| $e^-$            | elétron  |
| $E_{\text{gap}}$ | energia de <i>band gap</i>                         |
| eV               | elétron-volt                                       |
| kV               | quilovolts   |
| F                | fotólise   |

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| <b>FC</b>                   | fotocatálise   |
| <b>g</b>                    | grama  |
| <b>GCE</b>                  | eletrodo de carbono vítreo                               |
| <b>GSAS</b>                 | <i>General Structure Analysis System</i>                 |
| <b>h</b>                    | hora   |
| <b><i>h</i><sup>+</sup></b> | buraco   |
| <b>HO<sup>•</sup></b>       | radical hidroxila  |
| <b>ICSD</b>                 | <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>              |
| <b>IV-TF</b>                | infravermelho com transformada de Fourier                |
| <b>kHz</b>                  | quilohertz   |
| <b>K</b>                    | Kelvin   |
| <b>L</b>                    | litro  |
| <b>MB</b>                   | azul de metileno   |
| <b>MEV-EC</b>               | microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo |
| <b>mg</b>                   | miligrama  |
| <b>Mg</b>                   | Magnésio   |
| <b>MHz</b>                  | mega-hertz   |
| <b>min</b>                  | minuto   |
| <b>mL</b>                   | mililitro  |
| <b>Mo</b>                   | Molibdênio   |
| <b>MO</b>                   | alaranjado de metila                                     |
| <b>mmol</b>                 | milimol  |
| <b>n<sup>o</sup></b>        | número   |
| <b>Na<sub>2</sub>EDTA</b>   | sal dissódico de etilenodiaminotetracético               |
| <b>nm</b>                   | nanômetro  |

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| <b>O</b>                          | Oxigênio   |
| <b>O<sub>2</sub><sup>•-</sup></b> | radical ânion superóxido                                       |
| <b>PEG</b>                        | polietilenoglicol  |
| <b>pH</b>                         | potencial hidrogeniônico                                       |
| <b>POA</b>                        | processo oxidativo avançado                                    |
| <b>ppm</b>                        | partes por milhão  |
| <b>ps</b>                         | picossegundo   |
| <b>PVP</b>                        | polivinilpirrolidina   |
| <b>RhB</b>                        | Rodamina B   |
| <b>rpm</b>                        | rotações por minuto  |
| <b>s</b>                          | segundo  |
| <b>S</b>                          | sonólise   |
| <b>SC</b>                         | sonocatálise   |
| <b>SDS</b>                        | dodecil sulfato de sódio                                       |
| <b>SF</b>                         | sonofotólise   |
| <b>SFC</b>                        | sonofotocatálise   |
| <b>SMART</b>                      | <i>Somatic Mutation and Recombination Test</i>                 |
| <b>SPCE</b>                       | eletrodo de carbono serigrafado                                |
| <b>SQ</b>                         | método sonoquímico   |
| <b>Sr</b>                         | Estrôncio  |
| <b>Vis</b>                        | visível  |
| <b>V<sub>o</sub></b>              | vacância de oxigênio   |
| <b>UV</b>                         | ultravioleta   |
| <b>VESTA</b>                      | <i>3D Visualization for Electronic and Structural Analysis</i> |

**W** Tungstênio (elemento químico) ou Watt (unidade de potência do Sistema Internacional de Unidades (SI)).

## SUMÁRIO

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                      | <b>23</b> |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVOS .....</b>                                       | <b>26</b> |
| 2.1      | GERAL.....   | 26        |
| 2.2      | ESPECÍFICOS.....   | 26        |
| <b>3</b> | <b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>                             | <b>27</b> |
| 3.1      | ÓXIDOS METÁLICOS E A ESTRUTURA SCHEELITA.....                | 27        |
| 3.2      | SONOQUÍMICA.....   | 29        |
| 3.3      | TUNGSTATOS METÁLICOS SINTETIZADOS PELO MÉTODO SONOQUÍMICO .. | 33        |
| 3.3.1    | Fotocatálise.....  | 33        |
| 3.3.2    | Adsorção.....  | 36        |
| 3.3.3    | Fotoluminescência .....                                      | 38        |
| 3.3.4    | Fluorescência.....   | 40        |
| 3.3.5    | Toxicidade e genotoxicidade.....                             | 40        |
| 3.3.6    | Sensor eletroquímico .....                                   | 41        |
| 3.4      | SONOFOTOCATÁLISE.....  | 52        |
| 3.5      | RODAMINA B.....  | 53        |
| <b>4</b> | <b>PARTE EXPERIMENTAL .....</b>                              | <b>57</b> |
| 4.1      | PROCEDIMENTO DE SÍNTESE.....                                 | 57        |
| 4.2      | CARACTERIZAÇÕES .....  | 58        |
| 4.3      | AVALIAÇÃO DAS ATIVIDADES SONOFOTOCATALÍTICAS.....            | 60        |
| 4.4      | EXPERIMENTO DE CAPTURA DE RADICAIS.....                      | 61        |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                          | <b>62</b> |
| 5.1      | ANÁLISE DOS PADRÕES DE DRX .....                             | 62        |

|  |            |
|--|------------|
| 5.2 DADOS DE REFINAMENTO RIETVELD.....   | 67         |
| 5.3 REPRESENTAÇÕES ESQUEMÁTICAS DAS CÉLULAS UNITÁRIAS .....                                    | 75         |
| 5.4 ESPECTROS MICRO-RAMAN E DE IV-TF.....  | 79         |
| 5.5 IMAGENS DE MEV-EC E ESPECTROS DE EDS.....  | 85         |
| 5.6 ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E VALORES DE $E_{\text{gap}}$ ESTIMADOS.....              | 91         |
| 5.7 AVALIAÇÃO DAS ATIVIDADES SONOFOTOCATALÍTICAS.....  | 98         |
| <b>5.7.1 Microcristais de <math>(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4</math>.....</b>        | <b>98</b>  |
| <b>5.7.2 Microcristais de <math>\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4</math>.....</b> | <b>102</b> |
| <b>6 CONCLUSÃO.....</b>  | <b>110</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>   | <b>112</b> |
| <b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>   | <b>128</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Nossa vida cotidiana é influenciada, em maior ou menor grau, pelos materiais desde o início das primeiras civilizações cuja evolução e desenvolvimento estavam (e ainda estão) intimamente ligados à capacidade de produzi-los e manipulá-los a fim de suprirem suas necessidades. Prova disso é que essas mesmas civilizações foram historicamente divididas segundo o nível de desenvolvimento de seus materiais, a saber: Idade da Pedra, Idade do Bronze e Idade do Ferro (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2010).

Podemos considerar que, atualmente, existem quatro tipos de materiais: os metais (incluindo as ligas), os polímeros, as cerâmicas e os compósitos (Ramirez e Escote, 2020). Dentre estes, as cerâmicas se destacam por serem utilizadas desde o homem primitivo na forma de louças, materiais de construção, vidros, porcelanas, refratários; fabricados a partir de fontes naturais como argila, sílica, quartzo, dolomita, talco, calcita e feldspato; sendo por isso nomeadas de cerâmicas tradicionais ou não técnicas (RIBEIRO, *et al.* 2020; OTITOJU, *et al.* 2020; RAHMAN, *et al.* 2014).

Contudo, a partir da metade do século passado, com o desenvolvimento tecnológico de novos processos de elaboração e caracterização, materiais cerâmicos inovadores, chamados de cerâmicas avançadas, técnicas ou de engenharia, começaram a ser desenvolvidos (MATENCIO, 2020). São principalmente compostos policristalinos formados por diferentes elementos metálicos e não metálicos ligados entre si por ligações iônicas e/ou covalentes. Quase sempre de natureza sintética, têm sido projetados para atender aos requisitos de aplicações industriais cada vez mais exigentes (LAKHDAR, *et al.* 2021; SALOMÃO, 2017).

Dentre estes estão os óxidos metálicos do tipo  $ABO_4$ , como os molibdatos e tungstos de metais alcalinos terrosos, amplamente estudados devido às suas excelentes propriedades químicas, físicas e estruturais (AZZOUZI; BENCHIKHI; EL OUATIB, 2020) e, por isso,

largamente aplicados no desenvolvimento de materiais para os mais diversos fins, como lasers Raman (SMETANIN, *et al.* 2020), cintiladores (SIVERS, *et al.* 2015), eletrocatalisadores (SAHMI, *et al.* 2017), fotocatalisadores (De Sousa, *et al.* 2021a), sensores de gás (ÇIFTYÜREK; SABOLSKY; SABOLSKY, 2016), dispositivos catodoluminescentes (LOU; COCIVERA, 2002), componentes de fibras ópticas (SILVA, *et al.* 2014), transportadores de fármacos (SWAIN, *et al.* 2022), agentes de contraste para tomografia computadorizada (LEE, *et al.* 2017), matriz para dispositivos micro-ondas (CHENG, *et al.* 2013), sensores eletroquímicos (KARUPPUSAMY, *et al.* 2021), células solares (VERMA; SHARMA, 2019), capacitores (KUMAR; PAMU, 2015), diodos emissores de luz (RAJ, *et al.* 2018) e outros.

Porém, sabe-se que tais propriedades dependem fortemente do método de preparação (GAO, *et al.* 2021; ZINATLOO-AJABSHIR, *et al.* 2020) e um em especial que vem chamando atenção é o método sonoquímico (SQ), por proporcionar a obtenção de óxidos metálicos com elevada cristalinidade e pureza de forma simples e rápida, sem a necessidade do emprego de altas temperaturas e pressões, bem como de solventes adicionais e aparelhos sofisticados, o que poderia elevar o custo da síntese e a geração de resíduos prejudiciais ao meio ambiente (SILVA JUNIOR, *et al.* 2021; MANICKAVASAGAN, *et al.* 2020; CHATEL, 2018).

A peculiaridade do método SQ se deve ao fenômeno da cavitação acústica (ZARGAZI; ENTEZARI, 2019), que cria condições físicas e químicas extremamente favoráveis a uma variedade de reações química (NAMVAR, *et al.* 2019), o que têm atraído cada vez mais atenção para o emprego do mesmo também em processos de degradação de poluentes orgânicos, sozinho (sonólise) ou sinergeticamente a outros com a mesma finalidade, como a fotocátalise, dando origem a sonofotocátalise (SAMANTA, *et al.* 2020).

Notavelmente, molibdatos e tungstatos de cálcio e estrôncio ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$  e  $\text{SrWO}_4$ ) vêm se apresentando como fotocatalisadores promissores (DIRANY, *et al.* 2020; KUSUMA; JAGANNATH, 2019) por serem de baixo custo, com uma diversidade de



métodos de sínteses, elevada estabilidade térmica e química, bem como propriedades elétricas, magnéticas e ópticas atrativas (SWATHI, *et al.* 2022; KARTHIK, *et al.* 2021; SARAVANAKUMAR, *et al.* 2021).

Nesse contexto, a presente Tese teve como objetivo principal abordar a síntese, pelo método SQ, de óxidos cristalinos do tipo tungstato de cálcio e estrôncio  $[(Ca_{1-x}Sr_x)WO_4]$  e molibdatos-tungstato de estrôncio  $[Sr(Mo_{1-x}W_x)O_4]$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ), para os quais o efeito de modificações nos sítios *A* e *B* na organização estrutural, forma dos cristais, comportamento óptico e eficiência sonofotocatalítica foram investigados.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Sintetizar e caracterizar microcristais de  $(Ca_{1-x}Sr_x)WO_4$  e  $Sr(Mo_{1-x}W_x)O_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) pelo método SQ, a fim de avaliar a influência da substituição gradual de cátions  $Ca^{2+}$  por  $Sr^{2+}$ , bem como de  $Mo^{6+}$  por  $W^{6+}$ , a nível estrutural, morfológico, óptico e sonofotocatalítico.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar microcristais de  $(Ca_{1-x}Sr_x)WO_4$  e  $Sr(Mo_{1-x}W_x)O_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) pelo método SQ;
- Avaliar a influência da substituição gradual de cátions  $Ca^{2+}$  por  $Sr^{2+}$ , como os modificadores de rede, e de  $Mo^{6+}$  por  $W^{6+}$ , como os formadores de rede, sobre a organização estrutural da rede cristalina dos materiais obtidos por meio das técnicas de difração de raios-X, refinamento pelo método Rietveld, espectroscopias micro-Raman e na região do infravermelho com transformada de Fourier;
- Avaliar a influência das substituições também na forma e tamanho das partículas, por meio da microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, e nas suas propriedades ópticas, por meio da espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível;
- Analisar a composição química elementar de cada material utilizando a espectroscopia de raios-X com dispersão de energia;
- Investigar suas propriedades sonofotocatalíticas frente a degradação do corante básico catiônico Rodamina B, escolhido como poluente modelo, com o auxílio de luz UVC.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 ÓXIDOS METÁLICOS E A ESTRUTURA SCHEELITA

Os óxidos metálicos do tipo  $ABO_4$  podem adotar uma variedade de estruturas cristalinas, tais como: monazita, zirconita, wolframita, barita, anidrita e scheelita, devido aos vários estados de valência e substituições possíveis nas posições  $A$  ou  $B$ , resultando em propriedades físicas e químicas ricas, estando a estrutura scheelita dentre as mais conhecidas (QIAO, *et al.* 2020; TYAGI; ACHARY, 2017).

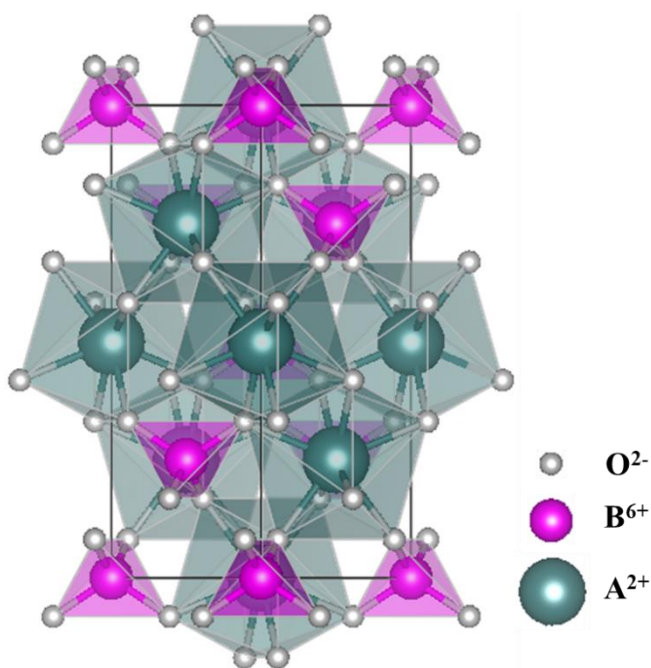
O nome scheelita foi dado em homenagem ao químico sueco Karl Wilhelm Scheele (1742–1786) que, em 1781, descobriu o tungstênio (W) no mineral, até então, pouco estudado, inicialmente associado ao tungstato de cálcio ( $CaWO_4$ ), reconhecido por sua elevada cristalinidade, sendo encontrado naturalmente em depósitos de rochas metamórficas de contato e nos filões hidrotermais de alta temperatura associados às rochas graníticas (POTANINA, *et al.* 2019; KLEIN; DUTROW, 2012; JENSEN, 2008).

A exemplo do  $CaWO_4$ , os tungstatos e molibdatos metálicos de cátions bivalentes relativamente grandes ( $r_{A^{2+}} > 0,99 \text{ \AA} = Ca^{2+}, Ba^{2+} \text{ e } Sr^{2+}$ ) cristalizam-se preferencialmente na forma estrutural do tipo scheelita, na qual os átomos de W ou molibdênio (Mo), conhecidos como os formadores de rede ( $B$ ), ligam-se covalentemente a quatro átomos de oxigênio (O), em uma coordenação tetraédrica, formando os clusters  $[WO_4]$  ou  $[MoO_4]$ , enquanto os cátions bivalentes, conhecidos como os modificadores de rede ( $A$ ), tendem a formar ligações iônicas com oito átomos de O (comum aos clusters tetraédricos) e adotar a configuração deltaédrica, formando os clusters  $[AO_8]$  (SANTIAGO, *et al.* 2022; RIBEIRO, *et al.* 2020; SOUSA, *et al.* 2015; PHURUANGRAT; THONGTEM; THONGTEM, 2009).

A estrutura scheelita ideal tem uma célula unitária tetragonal com grupo espacial  $I4_1/a$  (nº 88 na Tabela Internacional de Cristalografia), grupo pontual de simetria  $C_{4h}^6$  e 4 unidades

de fórmula molecular ( $Z = 4$ ) por célula unitária (Hu, *et al.* 2017; Brazdil, 2015). Nessa estrutura, os clusters  $[AO_8]$  deltaédricos se conectam aos clusters  $[BO_4]$  tetraédricos pelos vértices e entre si pelas arestas, conforme Figura 1 (TOMASZEWICZ, *et al.* 2016).

Figura 1 – Representação esquemática de uma célula unitária com estrutura tetragonal do tipo scheelita.



Fonte: próprio autor (2022).

Tungstatos e molibdatos de metais alcalinos terrosos do tipo scheelita vêm ganhando cada vez mais destaque por possuírem diversas possibilidades de aplicações nas mais diferentes áreas devido as suas propriedades físicas (fotoluminescência, termoluminescência e espalhamento Raman estimulado) e elevada estabilidade química, térmica e estrutural, atribuídas à natureza das ligações químicas, representando uma importante família de materiais eletro-ópticos inorgânicos de banda larga (3 – 5 eV) (DOS SANTOS, *et al.* 2020; RENDÓN-ANGELES, *et al.* 2017; CIFTYÜREK, *et al.* 2016; RENDÓN-ANGELES, *et al.* 2015; ZHANG, *et al.* 2008).

Quando excitados com luz ultravioleta (UV), seus cristais exibem forte luminescência nas regiões verde e azul do espectro visível, mesmo à temperatura ambiente, atribuída a transições eletrônicas no interior dos clusters  $[WO_4]/[MoO_4]$  tetraédricos distorcidos e a presença de defeitos estruturais como vacâncias de oxigênio ( $V_o$ ) (Li, *et al.* 2014; Xing, *et al.* 2014), sendo por isso muito usados também como matrizes hospedeiras para vários íons lantanídeos, aumentando a faixa espectral e, conseqüentemente, as possibilidades de aplicações (DIAZ-ALGARA, *et al.* 2014; SCZANCOSKI, *et al.* 2009; RANGAPPA, *et al.* 2008; YOON; RYU; SHIM, 2006).

No entanto, sabe-se que as propriedades físicas e químicas dos materiais são diretamente influenciadas pelo grau de organização estrutural da rede cristalina, que, por sua vez, estão relacionadas, além de outros fatores, ao método de síntese escolhido (SALOMÃO, 2017; HOSSAINIAN; SALAVATI-NIASARI; BAZARGANIPOUR, 2016). Desta forma, numerosos procedimentos vêm sendo desenvolvidos nas últimas décadas visando o melhor desempenho desses materiais, como o método Czochralski, de deposição a laser, dos precursores poliméricos, de coprecipitação, sol-gel, eletroquímico, solvotérmico, do estado sólido, sonoquímico, hidrotérmico convencional, assistido por micro-ondas, dentre outros (KOKULNATHAN, *et al.* 2021; RAGHUNATH; BALAN, 2021; ALENCAR, *et al.* 2018; KUMAR, *et al.* 2018; RYU, *et al.* 2007).

### 3.2 SONOQUÍMICA

Quando moléculas em uma dada reação química recebem e interagem com estímulos ultrassônicos, tem-se a chamada sonoquímica (PFLIEGER, *et al.* 2018; WALDO, *et al.* 2018). O ultrassom pode ser definido como ondas sonoras de frequências superiores as perceptíveis pelo ouvido humano, ou seja, maiores do que 20 kHz, porém, durante os processos de síntese,

somente frequências até 1 MHz são geralmente empregadas (ZIEMBOWICZ; KIDA; KOSZELNIK, 2018; WONGPISUTPAISAN, *et al.* 2011; WU; NYBORG, 2008).

No entanto, a sonoquímica não surge da ação direta das ondas ultrassônicas nas moléculas, mas sim dos efeitos químicos e físicos gerados durante o fenômeno da cavitação acústica, que consiste na formação, crescimento e colapso implosivo (quase) adiabático de bolhas de vapor (cavidades) no meio líquido com duração de frações de segundo. Tal evento resulta na criação de condições extremas de temperatura e pressão em regiões microscopicamente localizadas, nomeados como *hot spots*, favoráveis a uma ampla gama de reações químicas (OKOLI, *et al.* 2018; NIKITENKO; PFLIEGER, 2017; WONGPISUTPAISAN, *et al.* 2011).

As ondas ultrassônicas (como todas as ondas sonoras) consistem em ciclos de compressão (pressão positiva) e expansão/rarefação (pressão negativa). As bolhas se formam durante os ciclos de expansão, ou seja, quando a pressão no líquido cai abaixo da pressão de vapor local. Ao longo de muitos ciclos, elas crescem lentamente, por meio da difusão do vapor no volume da bolha, até atingirem um tamanho crítico em que não podem mais absorver energia com a mesma eficiência. Sem esse aporte de energia, a cavidade não pode mais se sustentar, oportunizando a entrada do líquido e sua implosão violenta na fase de compressão (YAO; PAN; LIU, 2020; IZADIFAR; BABYN; CHAPMAN, 2019; YASUI, 2018; GEDANKEN, *et al.* 2004; SUSLICK, *et al.* 1989).

O tamanho crítico (imediatamente antes de colapsar) e o tempo de vida das bolhas dependem da frequência empregada: quanto maior a frequência, menor o tamanho e o tempo de vida das bolhas e menos energético é o colapso. Em contrapartida, maior é o número de bolhas se formando e colapsando ao mesmo tempo (WOOD; LEE; BUSSEMAKER, 2017; KYLLÖNEN; PIRKONEN; NYSTRÖM, 2005). Naturalmente, existe um certo limite chamado de limiar de cavitação: em frequências muito elevadas (geralmente acima de 1MHz), os ciclos

de expansão e compressão podem ser muito curtos para permitirem que uma bolha cresça até atingir um tamanho que seja suficiente para causar a ruptura do líquido e colapsar, então, estas simplesmente se dissolvem no meio, sendo por isso chamadas de bolhas de cavitação estáveis ou inativas, mais comumente aplicadas na área médica (THEERTHAGIRI, *et al.* 2021; CAIRÓS; GONZÁLES-SÁLAMO; HERNÁNDEZ-BORGES, 2020; WOOD; LEE; BUSSEMAKER, 2017; POKHREL; VABBINA; PALA, 2016; KYLLÖNEN; PIRKONEN; NYSTRÖM, 2005).

Métodos espectroscópicos revelaram que as temperaturas e pressões locais, medidas pouco antes do colapso das bolhas, podem ultrapassar os 5000 K e 1000 atm, respectivamente, com taxas de aquecimento/resfriamento maiores do que  $10^9 \text{ Ks}^{-1}$  podendo chegar a  $10^{13} \text{ Ks}^{-1}$  (TANDIONO, 2011; SUSLICK, *et al.* 1991). Como resultado, a cavitação pode criar condições físicas e químicas extraordinárias em líquidos frios, no qual as bolhas se comportam como microrreatores por frações de segundo, podendo aumentar, após implosão, as taxas de reações químicas em quase um milhão de vezes (CAIRÓS; GONZÁLES-SÁLAMO; HERNÁNDEZ-BORGES, 2020; SUSLICK, 1997; SUSLICK 1990).

O fenômeno da cavitação acústica foi observado pela primeira vez por Thornycroft e Barnaby durante testes de velocidade do primeiro contratorpedeiro britânico (*H. M. S. "Daring"*) e relatado, em 1984, no artigo intitulado "*Torpedo-Boat Destroyers*" após notarem formação de bolhas e fortes vibrações das hélices (THORNYCROFT; BARNABY, 1984).

Então, em 1917, Lord Rayleigh publicou o primeiro modelo matemático descrevendo o evento (LORD RAYLEIGH, 1917) e, na década de 1920, Richards, Wood e Loomis relataram os primeiros efeitos químicos e físicos de ondas sonoras de alta frequência, como causar ebulição em líquidos puros a temperaturas consideravelmente abaixo de seus pontos de ebulição à pressão atmosférica com potencial para acelerar muitas reações químicas (WOOD; LOOMIS, 1927; RICHARDS; LOOMIS, 1927). A partir de então, o ultrassom tornou-se uma ferramenta

importante na Química (AUTHIER, *et al.* 2018; MOGHTADA, *et al.* 2018). Uma das primeiras aplicações foi relatada por Szent-Györgyi, em 1933, que descreveu uma reação de despolimerização conduzida por ultrassom (SZENT-GYÖRGYI, 1933).

Três locais distintos favoráveis à sonoquímica podem coexistir durante um único evento cavitacional: 1) o ambiente interno da bolha de cavitação (fase gasosa), onde os altos valores de temperatura e pressão causam a clivagem homolítica das moléculas de água (H<sub>2</sub>O) gerando radicais hidroxila (HO•) e hidrogênio reativo (H•); 2) a região líquida interfacial entre as bolhas de cavitação e a solução, onde a temperatura é menor do que a do interior das bolhas, mas ainda alta o suficiente (em torno de 1900 K) para promover uma série de reações; e, finalmente, 3) a região fora da bolha, onde está a maior parte da solução em condições ambientes e reações químicas podem ser desencadeadas pelos radicais liberados no líquido via colapso da bolha ou difusão (CHADI, *et al.* 2018; WALDO E VECITIS, 2018; WOOD, LEE E BUSSEMAKER, 2017; NANZAI, *et al.* 2009; RAE, *et al.* 2005; POL, *et al.* 2002; KUMAR; DIAMANT; GEDANKEN, 2000; HUA; HOECHEMER; HOFFMANN, 1995; SUSLICK; HAMMERTON; CLINE, 1986).

Além disso, as sucessivas implosões das bolhas de cavitação criam um forte fluxo turbulento no meio líquido que melhora o transporte de massa e aumenta as taxas de colisões interpartículas e, por conseguinte, a velocidade das reações químicas (SUNDARESAN; YAMUNA; CHEN, 2020; YAMUNA, *et al.* 2020).

Dentre as diversas possibilidades de aplicações da técnica sonoquímica estão a produção de biocombustíveis, revestimento de tecidos com propriedades bactericidas, esterilização de alimentos, extração de produtos naturais, entrega direcionada de fármacos e muitas outras (LOW, *et al.* 2021; DAI, *et al.* 2020; TIWARI, 2015; LUO; FANG; SMITH JR., 2014; PERELSHTEIN, *et al.* 2008).



Porém, no meio de tantas possibilidades, uma vem sendo a mais explorada: a capacidade de sintetizar materiais altamente cristalinos para os mais diversos fins com melhor controle de morfologia e distribuição de tamanho, dispensando altas temperaturas e pressões, tempos longos de reação (economia de energia), aparelhos sofisticados, solventes muitas vezes prejudiciais ao meio ambiente e que acabam aumentando o custo de produção. Por isso, a sonoquímica é considerada um método de síntese simples, porém eficaz, ecologicamente correto e de baixo custo, mostrando-se como uma opção rentável para produção de materiais em larga escala (KOKULNATHAN, *et al.* 2021; KOKULNATHAN, *et al.* 2018; CHATEL, 2018; CINTAS, 2016).

### 3.3 TUNGSTATOS METÁLICOS SINTETIZADOS PELO MÉTODO SONOQUÍMICO

Os subtópicos a seguir trazem um resumo das discussões de alguns artigos depositados nas bases *Web of Science* e *Scopus*. Nas buscas foram utilizadas as palavras-chave *tungstate OR molybdate*, entre parênteses, *AND sonochem\** (o asterisco permite que sejam mostrados os artigos que contenham qualquer uma das palavras cujo radical é comum ao identificado a esquerda do operador booleano, por exemplo: *sonochemical* e *sonochemistry*). Limitou-se aos que abordavam a síntese sonoquímica de tungstos e molibdatos de metais alcalinos terrosos de estrutura scheelita, focando nos parâmetros de síntese e aplicações. Ao final desta seção, a Tabela 1 reúne os principais pontos para fins de comparação.

#### 3.3.1 Fotocatálise

Sobhani-Nasab e Sadeghi (2016) sintetizaram microcristais de  $\text{CaWO}_4$ , com valor de energia de *band gap* ( $E_{\text{gap}}$ ) de 3,2 eV e morfologia hexagonal de tamanhos variados (não especificados), cuja atividade fotocatalítica foi avaliada frente a degradação do corante alaranjado de metila (MO, 0,0005 g/0,1 g de catalisador; 50 mL de solução) sob radiação UV

(lâmpadas de mercúrio de 400 W; quantidade não informada). Na síntese foi utilizada uma sonda ultrassônica (20 kHz; 50W) imersa diretamente na solução de reação operando por 30 min. Cerca de 63% do corante foi degradado após 90 min de teste demonstrando que os microcristais possuíam potencial para serem aplicados como fotocatalisadores de corantes orgânicos sob radiação UV.

Ghoreishi (2017) também avaliaram o efeito fotocatalítico de cristais de  $\text{CaWO}_4$ , com valores de  $E_{\text{gap}}$  de 4,08 eV, frente a degradação do corante MO (35 g.L<sup>-1</sup>/20 g.L<sup>-1</sup> de catalisador; 200 mL de solução), porém, sob radiação visível (lâmpada de halogênio de 400 W). A síntese se deu durante 30 min utilizando uma sonda ultrassônica (parâmetros não especificados) que foi imersa diretamente na solução de reação. PEG (polietilenoglicol), CTAB (brometo de cetrimônio) e SDS (dodecil sulfato de sódio) foram empregados como surfactantes e a base de Schiff (bis-(2-hidroxi-1-naftaldeído)-butanodiamina), como agente de revestimento. De morfologia indefinida, os produtos finais eram compostos de aglomerados de nanopartículas com tamanhos variando entre 25 e 40 nm. Porém, o  $\text{CaWO}_4$  sintetizado na presença da base de Schiff foi o que apresentou a melhor atividade fotocatalítica: aproximadamente, 90% de degradação em 80 min. Tal resultado foi atribuído a sua maior área superficial.

Andrade Neto *et al.* (2020a) sintetizaram nanocristais de  $\text{CaWO}_4$  puro na presença de PVP (polivinilpirrolidina) em meio básico (pH 10) utilizando uma sonda ultrassônica (20 kHz) imersa diretamente na solução precursora por 30 min. O valor de  $E_{\text{gap}}$  e o tamanho médio dos nanocristais foram estimados em 4,39 eV e 71,76 ( $\pm$  8,85) nm, respectivamente. Os autores destacaram o método sonoquímico como facilitador da formação de partículas em escala nanométrica devido a geração de altas temperaturas e pressões que resultaram na nucleação, quase instantânea, de vários cristalitos impedidos de crescer, no entanto, devido à curta duração desse estado crítico. A eficiência dos nanocristais como catalisadores foi testada frente a descoloração do corante azul de metileno (MB) em pH 5 ( $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>/5 mg de catalisador;

50 mL de solução) sob radiação UVC (seis lâmpadas de 15 W cada) por 120 min. Porém, houve somente cerca de 26% de descoloração.

Hosseinpour-Mashkani, Hosseinpour-Mashkani e Sobhani-Nasab (2016) obtiveram nanoestruturas de  $\text{CaMoO}_4$  em forma de bastão, com diâmetros variando de 50–70 nm e comprimentos de 200–400 nm, utilizando uma sonda ultrassônica (20 kHz, 50 W) imersa diretamente na solução de reação à temperatura ambiente por tempo não especificado. Os nanobastões, com  $E_{\text{gap}}$  de 3,1 eV, tiveram sua eficiência de degradação avaliada frente ao corante MO (0,0005 g/0,1 g de catalisador; 50 mL de solução) e sob radiação de luz UV (lâmpadas de mercúrio de 400 W, quantidade não informada). Após 60 min, a degradação do corante foi cerca de 70%.

Santiago *et al.* (2022) sintetizaram nanopartículas de  $\text{CaMoO}_4$ , com valor de  $E_{\text{gap}}$  de 3,95 eV e que se aglomeraram na forma de couve-flor, utilizando uma ponteira ultrassônica de alta potência (400W) por 30 min. A atividade fotocatalítica foi testada sob radiação de luz UVC (seis lâmpadas de 15 W cada) por 180 min empregando o corante MB ( $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>; 50 mL de solução; quantidade de catalisador não informada). Apenas 40,2% da solução do corante foi degradada.

Hosseinpour-mashkani, Sobhani-Nasab e Mehrzad (2016) avaliaram a atividade fotocatalítica de micropartículas de  $\text{SrMoO}_4$  cuja síntese foi realizada utilizando uma sonda ultrassônica (20 kHz, 70 W) por 15 min. Foram obtidas microestruturas semelhantes a flores formadas por aglomerados de estruturas semelhantes a amêndoas. O valor de  $E_{\text{gap}}$  foi estimado em 3,25 eV. Os experimentos fotocatalíticos foram realizados sob radiação de luz UV (lâmpadas de mercúrio de 400 W; quantidade não informada) empregando o corante MO (0,0005 g/0,1 g do catalisador; 50 mL de solução) como poluente modelo. A taxa de degradação foi de, aproximadamente, 73% após 60 min de teste.

Dos Santos *et al.* (2020) também avaliaram as propriedades fotocatalíticas de micropartículas de SrMoO<sub>4</sub> durante testes de degradação com MO ( $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>/ 0,05 g de catalisador; 50 mL de solução) sob radiação de luz UVC (seis lâmpadas de 15 W cada). Peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0,05 mL) foi adicionado com o objetivo de aumentar a taxa de degradação por ser eficiente no aprisionamento de elétrons e contribuir, assim, para a produção de mais radicais HO• e ânion superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) na superfície do catalisador. Desta forma, houve 100% de degradação em 45 min. Os microcristais (7–9 μm), com  $E_{\text{gap}}$  de 4,05 eV e morfologias semelhantes a arroz, flores e estrelas, foram obtidos em pH 8 utilizando uma ponteira ultrassônica (25 kHz, 260 W) por 20 min. As propriedades fotoluminescentes também foram avaliadas cujo espectro de emissão apresentou seu máximo centrado em, aproximadamente, 542 nm (emissão verde).

Gholami e Maddahfar (2016) obtiveram nanopartículas (50–70 nm) aglomeradas de molibdato de bário (BaMoO<sub>4</sub>), com  $E_{\text{gap}}$  de 3,3 eV, utilizando uma sonda ultrassônica (70 W) por 15 min a temperatura ambiente. O potencial de fotodegradação também foi avaliado utilizando o corante MO (0,0005 gL<sup>-1</sup>/0,1 g de catalisador; 150 mL de solução) como poluente modelo sob radiação de luz UV (lâmpadas de mercúrio de 400 W). Houve descoloração máxima de 75% após 70 min.

### 3.3.2 Adsorção

Singh *et al.* (2013) testaram as propriedades adsorventes de cristais de BaWO<sub>4</sub>, com  $E_{\text{gap}}$  de 4,87 eV e morfologia em forma de flor (aproximadamente, 250 nm de diâmetro), frente aos corantes catiônicos RhB e MB sob diferentes condições (quantidade de material adsorvente, pH e concentração da solução do corante). A síntese foi realizada utilizando uma sonda ultrassônica (40 kHz, 100 W.cm<sup>-1</sup>) por 1,5 h. A capacidade máxima de adsorção foi alcançada com 7 mg do adsorvente em pH 3. O tempo necessário para a remoção completa dos corantes

foi de 15 min para a faixa de concentração de 10–40 mg.L<sup>-1</sup>. A capacidade de adsorção do material após tratamento térmico a 200 °C se estendeu por mais 4 ciclos indicando a estabilidade química elevada do cristal.

As propriedades adsorventes frente aos mesmos corantes também foram avaliadas por Mukherjee *et al.* (2016) utilizando nanoestruturas em forma de fuso de SrWO<sub>4</sub> e SrMoO<sub>4</sub>. Os cristais foram obtidos com o auxílio de uma ponteira ultrassônica (40 kHz, 100 W.cm<sup>-2</sup>) por 30 min. No caso do SrWO<sub>4</sub>, os fusos variaram em tamanho, tendo os menores de 25 a 50 nm de diâmetro e de 100 a 150 nm de comprimento, e os maiores de 100 a 150 nm de diâmetro e 250 a 300 nm de comprimento. Variação semelhante foi observada no caso do SrMoO<sub>4</sub>. Os fusos menores apresentaram, aproximadamente, 10 nm de diâmetro e 100 nm de comprimento, enquanto os maiores, de 100 a 120 nm de diâmetro e de 300 a 500 nm de comprimento. 10 mg de cada um dos adsorventes foram empregados em pH 2. A adsorção mais eficiente de ambos os corantes é vista com SrMoO<sub>4</sub>: 1000 ppm de RhB e 100 ppm de MB, contra 30 ppm de RhB e 20 ppm de MB, com SrWO<sub>4</sub>, em 2 min. Os adsorventes puderam ser regenerados por tratamento térmico a 250 °C por 15 min e reutilizados, sem perda de eficiência, por 6 ciclos indicando sua estabilidade.

Em particular, como o SrMoO<sub>4</sub> apresentou a melhor eficiência de adsorção, este foi testado para amostras de água do mar Arábico e águas residuais de lavanderia enriquecidas com RhB e MB (100, 200 e 500 ppm) separadamente. Houve remoção de mais de 95% dos corantes em 5 min. As propriedades de adsorção de metais pesados, como o íon Cu(II), também foram analisadas. A adsorção foi melhor em pH 3 e mais rápida utilizando os cristais de SrWO<sub>4</sub>: 90% de remoção de 100 ppm em 15 min. No entanto, 100% de adsorção do metal só foi possível com os cristais de SrMoO<sub>4</sub> após, aproximadamente, 200 min.

### 3.3.3 Fotoluminescência

Andrade Neto *et al.* (2020b) relataram a síntese de nanopartículas (46,98 nm) de  $\text{CaWO}_4$ , que se aglomeraram na forma esférica com escala micrométrica (tamanho não informado), utilizando uma ponteira ultrassônica (20 kHz) por 60 min e PVP como tensoativo. O valor de  $E_{\text{gap}}$  encontrado para as microesferas resultantes foi de 4,55 eV cuja emissão fotoluminescente azul exibiu seu máximo em 485 nm.

Nobre *et al.* (2020a) também sintetizaram nanopartículas (30,1 nm) de  $\text{CaWO}_4$  que, de forma semelhante, se aglomeraram em microesferas (4,5  $\mu\text{m}$ ), porém, de emissão verde com máximo em 522 nm. As amostras foram obtidas utilizando uma ponteira ultrassônica de alta potência (495 W) por 30 min a temperatura ambiente sem adição de tensoativos. O valor de  $E_{\text{gap}}$  encontrado foi de 4,0 eV.

Feng, Chen e Mao (2010) investigaram os efeitos da radiação ultrassônica e da concentração de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  (sal dissódico de etilenodiaminotetracético) no controle da morfologia de cristais de  $\text{SrWO}_4$  e, conseqüentemente, nas suas propriedades de emissão. A síntese se deu utilizando uma sonda ultrassônica (20 kHz, 250 W) à temperatura ambiente por 60 min. Os resultados experimentais mostraram que, na ausência de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , a morfologia obtida era irregular. Na concentração de 2,5  $\text{mmol.L}^{-1}$ , os produtos apresentaram uma morfologia esférica (1–2  $\mu\text{m}$  de diâmetro) composta por dezenas de nanopartículas semelhantes aglomeradas. Com 5,0  $\text{mmol.L}^{-1}$  começaram a aparecer as morfologias do tipo fitas (50–100 nm de largura e 50–1000 nm de comprimento) que, na concentração de 7,5  $\text{mmol.L}^{-1}$ , tornaram-se predominantes (50–300 nm de largura, 50 nm de espessura e 1–2  $\mu\text{m}$  de comprimento) e então atingiram a estabilidade.

Além da concentração de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , a irradiação ultrassônica de alta intensidade mostrou ser outro fator de influência importante. Quando as sínteses foram conduzidas sob agitação elétrica vigorosa (mantendo-se as outras condições de síntese e com 7,5  $\text{mmol.L}^{-1}$  de

Na<sub>2</sub>EDTA), foram obtidas morfologias em forma de halteres (2 μm de diâmetro e 6 μm de comprimento). Assim, a irradiação ultrassônica desempenhou um papel importante na preparação das nanofitas de SrWO<sub>4</sub>.

Todas as três morfologias exibiram picos de emissão semelhantes com máximo em 467 nm (atribuídos às transições eletrônicas dentro dos clusters [WO<sub>4</sub>]), mais intenso, porém, para as nanofitas (seguidos pelas esferas e depois pelos halteres). Este comportamento foi associado a sua maior pureza e cristalinidade.

Mao *et al.* (2010) testaram a influência do tempo de radiação na síntese de SrMoO<sub>4</sub>, durante 30 min e a pH 5, utilizando uma sonda ultrassônica (20 kHz, 100 W.cm<sup>-2</sup>). Já com 2 min de radiação, as primeiras nanopartículas surgiram. Com o decorrer do tempo, nanofolhas foram aparecendo que, após 20 min, começaram a se aglomerar e finalmente, com 30 min, deram origem a uma estrutura de esfera 3D com cerca de 1 μm de diâmetro e emissão fotoluminescente em 369 nm. Para fins de comparação, a síntese também foi realizada apenas sob agitação eletromagnética vigorosa, na qual foram obtidas, no entanto, partículas amorfas, provando que a radiação ultrassônica desempenhou um papel importante na formação das estruturas de SrMoO<sub>4</sub> altamente ordenadas.

Zhang *et al.* (2014) também obtiveram microesferas de SrMoO<sub>4</sub>, à base de nanofolhas automontadas de 1,5–2,0 μm de diâmetro, sintetizadas por meio de um banho ultrassônico (40 kHz, 300 W) à temperatura ambiente por 30 min e a pH 5. As microestruturas, com valor de  $E_{\text{gap}}$  estimado em 3,72 eV, exibiram forte pico de emissão em 476 nm, atribuído, principalmente, às transições de transferência de carga dentro dos clusters [MoO<sub>4</sub>].

Thongtem, Phuruangrat e Thongtem (2008) sintetizaram nanocristais de CaWO<sub>4</sub>, SrWO<sub>4</sub> e BaWO<sub>4</sub> por meio da aplicação de radiação ultrassônica (35 kHz, mecanismo não identificado) por 5 h utilizando etilenoglicol como solvente. Os três cristais eram compostos por uma série de partículas nanométricas dispersas com formato redondo com diâmetro médio

de 42,0 ( $\pm 10,4$ ); 18,5 ( $\pm 5,1$ ) e 13,1 ( $\pm 3,3$ ) nm para BaWO<sub>4</sub>, SrWO<sub>4</sub> e CaWO<sub>4</sub>, respectivamente, cujo máximo de emissão fotoluminescente foi detectado na região azul entre 384–416 nm.

### 3.3.4 Fluorescência

Janbua *et al.* (2015) reportaram o estudo sobre a influência de diferentes tempos de sonicação (1, 5, 15 e 30 min) na síntese de CaWO<sub>4</sub> utilizando uma sonda ultrassônica (20 kHz, 70 W.cm<sup>-2</sup>). Já com tempo de radiação de 1 min, começaram a surgir as primeiras formas quase esféricas com tamanho médio de 7,59 ( $\pm 1,20$ )  $\mu\text{m}$  (composta por pequenas nanopartículas agregadas), tornando-se mais definidas e maiores após 5 min. Microesferas pequenas e grandes coexistiam no tempo de 15 min atingindo o tamanho máximo de 11,20 ( $\pm 1,07$ )  $\mu\text{m}$ . Quando o tempo de reação aumentou para 30 min, as superfícies das microesferas se tornaram mais rugosas devido, segundo os autores, aos efeitos físicos advindos com as ondas de choque geradas após o colapso implosivo das bolhas de cavitação. Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que a formação de microesferas monodispersas de CaWO<sub>4</sub> pode ser controlada facilmente por apenas um único parâmetro (nesse caso, o tempo) em um processo sonoquímico simples. Os valores de  $E_{\text{gap}}$  estimados variaram de 3,32–3,36 eV e os espectro de emissão de todas as amostras apresentaram picos máximos em 420 nm (emissão azul), sendo os das amostras sintetizadas com 1 e 5 min mais intensos, atribuídos aos seus tamanhos menores.

### 3.3.5 Toxicidade e genotoxicidade

Nobre *et al.* (2020b) sintetizaram nanoesferas (50–250 nm de diâmetro) de CaMoO<sub>4</sub> ( $E_{\text{gap}} = 3,75 \pm 02$  eV) utilizando uma ponteira ultrassônica de alta potência (495 W) por 30 min à temperatura ambiente, que foram aplicadas em ensaios de toxicidade e genotoxicidade com o Teste de Mutação Somática e Recombinação (SMART). Esta técnica utiliza a *Drosophila melanogaster* como monitor de expressão e recombinação de mutações que são expressas nas



asas. As nanopartículas de  $\text{CaMoO}_4$  (concentração de 1,565 a 100  $\text{mmol.L}^{-1}$ ) foram colocadas no meio de cultivo das larvas da mosca. Contudo, de acordo com os resultados obtidos, os nanocristais não apresentaram toxicidade relativa ou genotoxicidade (dentro das condições empregadas) em relação as suas células somáticas, ou seja, não foram observadas diferenças significativas nas taxas de sobrevivência das moscas e nem alterações no seu DNA.

### 3.3.6 Sensor eletroquímico

O  $\text{SrWO}_4$  foi investigado como sensor eletroquímico (sobre a superfície de um eletrodo de carbono serigrafado – SPCE) por Kokulnathan *et al.* (2021) para determinação de sulfadiazina (agente antibacteriano). Os autores obtiveram morfologia em forma de nanoflocos irregulares utilizando uma ponteira ultrassônica (30 kHz, 120 W) a 80 °C por 60 min. O sensor mostrou-se promissor com baixo limite de detecção: 0,009  $\mu\text{M}$ ; boa faixa de detecção linear: 0,05–235  $\mu\text{M}$  e boa sensibilidade: 0,123  $\mu\text{A}.\mu\text{M}^{-1}.\text{cm}^2$ . O sensor também apresentou excelente seletividade, menos de 5% de interferência, na presença de outros compostos orgânicos e drogas potencialmente interferentes.

Kogularasu *et al.* (2021) desenvolveram um sensor eletroquímico (sobre a superfície de um eletrodo de carbono vítreo – GCE) para detecção de bicalutamida (medicamento antiandrogênico não esteroide para o tratamento de câncer de próstata) a base de microbastões (tamanho não especificado) de  $\text{SrMoO}_4$  sintetizados por meio de um banho ultrassônico (300 W) por 30 min. O limite inferior de detecção, a faixa de detecção linear e a sensibilidade do sensor foram estimados em 0,0012  $\mu\text{M}$ ; 0,01–304,8  $\mu\text{M}$  e 5,048  $\mu\text{A}.\mu\text{M}^{-1}$ , respectivamente. A seletividade foi testada na presença de compostos nitro semelhantes e de íons de metais comuns, cuja resposta de corrente de erro relativo foi inferior a 5%. A estabilidade (desvio padrão relativo (DPR) de 2,68% após 100 ciclos) e reprodutibilidade (DPR de 3,62% utilizando cinco eletrodos independentes) apresentaram-se como satisfatórias. O sensor preparado foi, então,

usado para determinar a bicalutamida em amostras reais do comprimido farmacêutico Casodex™, soro de sangue humano e urina. Como resultado, houve mais de 96% de recuperação em todos os casos, indicando o uso promissor de SrMoO<sub>4</sub> como sensor eletroquímico de alta sensibilidade, seletividade e estabilidade.

De forma semelhante, Kumar *et al.* (2018) também desenvolveram um sensor eletroquímico (sobre a superfície de SPCE) a base de micropartículas (tamanho não especificado) semelhantes a ervilhas de SrMoO<sub>4</sub> para detecção de clorpromazina (droga antipsicótica). A síntese se deu utilizando um banho ultrassônico (300 W) por 30 min à temperatura ambiente e pH 5. O sensor apresentou baixo limite de detecção de 0,028 µM, boa sensibilidade de 1,18 µA.µM<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> e duas faixas de resposta linear: a primeira de 0,1 a 143 µM e a segunda de 153 a 1683 µM; também apresentou elevada seletividade, de 1 a 10% de interferência, mesmo na presença de outros compostos orgânicos, drogas potencialmente interferentes e íons de metais comuns. Após 10 medidas e análises consecutivas, o DPR obtido foi de 2,45%, indicando boa repetitividade. O sensor foi aplicado com sucesso à análise de amostras reais de clorpromazina de comprimidos comerciais e de urina com mais de 95% de recuperação.

**Tabela 1.** Cristais sintetizados pelo método sonoquímico e suas aplicações.

| <b>Cristal</b>          | <b>Síntese</b>  | <b>Escala<br/>(nm/<math>\mu</math>m)</b> | <b><math>E_{gap}</math><br/>(eV)</b> | <b>Aplicação</b>    | <b>Procedimento</b>   | <b>Principais resultados</b> | <b>Referência</b>                  |
|-------------------------|---|--|--------------------------------------|---------------------|---|------------------------------|------------------------------------|
| <b>CaWO<sub>4</sub></b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sonda ultrassônica (20 kHz; 50W)</li> <li>• 30 min</li> </ul>  | $\mu$ m                                  | 3,2                                  | <b>Fotocatálise</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• MO: 0,0005 g; 50 mL</li> <li>• 0,1 g de catalisador</li> <li>• Radiação UV (lâmpadas de mercúrio de 400 W)</li> </ul>  | 63% de degradação em 90 min  | Sobhani-Nasab e Sadeghi (2016)     |
| <b>CaWO<sub>4</sub></b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sonda ultrassônica (parâmetros ausentes)</li> <li>• 30 min</li> <li>• Base de Schiff (agente de revestimento)</li> </ul> | nm                                       | 4,08                                 | <b>Fotocatálise</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• MO: 35 gL<sup>-1</sup>; 200 mL</li> <li>• 20 gL<sup>-1</sup> de catalisador</li> <li>• Radiação visível (lâmpada de halogênio de 400 W)</li> </ul>                           | 90% de degradação em 80 min  | Ghoreishi (2017)                   |
| <b>CaWO<sub>4</sub></b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sonda ultrassônica (20 kHz)</li> <li>• 30 min</li> <li>• PVP (tensoativo)</li> <li>• pH 10</li> </ul>                    | nm                                       | 4,39                                 | <b>Fotocatálise</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• MB: 1 <math>\times</math> 10<sup>-5</sup> molL<sup>-1</sup>; 50 mL</li> <li>• 5 mg de catalisador</li> <li>• pH 5</li> <li>• Radiação UVC (seis lâmpadas de 15 W)</li> </ul> | 26% de degradação em 120 min | Andrade Neto <i>et al.</i> (2020a) |

Fonte: próprio autor (2022).

**Tabela 1 (Continuação).** Cristais sintetizados pelo método sonoquímico e suas aplicações.

| <b>Cristal</b>           | <b>Síntese</b>  | <b>Escala<br/>(nm/<math>\mu</math>m)</b> | <b><math>E_{gap}</math><br/>(eV)</b> | <b>Aplicação</b>    | <b>Procedimento</b>  | <b>Principais resultados</b>   | <b>Referência</b>   |
|--------------------------|---|--|--------------------------------------|---------------------|--|--------------------------------|---|
| <b>CaMoO<sub>4</sub></b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sonda ultrassônica (20 kHz, 50 W)</li> </ul>                   | nm                                       | 3,1                                  | <b>Fotocatálise</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• MO: 0,0005 g; 50 mL</li> <li>• 0,1 g de catalisador</li> <li>• Radiação UV (lâmpadas de mercúrio de 400 W)</li> </ul>   | 70% de degradação em 60 min    | Hosseinpour-Mashkani, Hosseinpour-Mashkani e Sobhani-Nasab (2016) |
| <b>CaMoO<sub>4</sub></b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sonda ultrassônica (400W)</li> <li>• 30 min</li> </ul>         | nm                                       | 3,95                                 | <b>Fotocatálise</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• MB: <math>1 \times 10^{-5}</math> molL<sup>-1</sup>; 50 mL</li> <li>• Quantidade de catalisador não informada</li> <li>• Luz UVC (seis lâmpadas de 15 W)</li> </ul> | 40,2% de degradação em 180 min | Santiago <i>et al.</i> (2022)                                     |
| <b>SrMoO<sub>4</sub></b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sonda ultrassônica (20 kHz, 70 W)</li> <li>• 15 min</li> </ul> | nm                                       | 3,25                                 | <b>Fotocatálise</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• MO: 0,0005 g; 50 mL</li> <li>• 0,1 g do catalisador</li> <li>• Luz UV (lâmpadas de mercúrio de 400 W; quantidade não informada)</li> </ul>                          | 73% de degradação em 60 min    | Hosseinpour-mashkani, Sobhani-Nasab e Mehrzad (2016)              |

Fonte: próprio autor (2022).

**Tabela 1 (Continuação).** Cristais sintetizados pelo método sonoquímico e suas aplicações.

| <b>Cristal</b>           | <b>Síntese</b>   | <b>Escala<br/>(nm/μm)</b> | <b><math>E_{gap}</math><br/>(eV)</b> | <b>Aplicação</b>         | <b>Procedimento</b>   | <b>Principais resultados</b>   | <b>Referência</b>               |
|--------------------------|--|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---|--|---------------------------------|
| <b>SrMoO<sub>4</sub></b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sonda ultrassônica (25 kHz, 260 W)</li> <li>• 20 min</li> <li>• pH 8</li> </ul> | μm                        | 4,05                                 | <b>Fotocatálise</b>      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• MO: <math>1 \times 10^{-5}</math> molL<sup>-1</sup>; 50 mL</li> <li>• 0,05 g de catalisador</li> <li>• Radiação UVC (seis lâmpadas de 15 W)</li> <li>• H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,05 mL)</li> </ul> | 100% de degradação em 45 min   | Dos Santos <i>et al.</i> (2020) |
|                          |  |                           |                                      | <b>Fotoluminescência</b> | Excitação UV de 325 nm  | Máximo de emissão em 542 nm (verde)  |                                 |
| <b>BaMoO<sub>4</sub></b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sonda ultrassônica (70 W)</li> <li>• 15 min</li> </ul>                          | nm                        | 3,3                                  | <b>Fotocatálise</b>      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• MO: 0,0005 gL<sup>-1</sup>; 150 mL</li> <li>• 0,1 g de catalisador</li> <li>• Radiação UV (lâmpadas de mercúrio de 400 W)</li> </ul>   | 75% de degradação em 70 min  | Gholami e Maddahfar (2016)      |
| <b>BaWO<sub>4</sub></b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sonda ultrassônica (40 kHz, 100 Wcm<sup>-1</sup>)</li> <li>• 1,5 h</li> </ul>   | nm                        | 4,87                                 | <b>Adsorção</b>          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• RhB e MB: 10–40 mgL<sup>-1</sup></li> <li>• 7 mg do adsorvente</li> <li>• pH 3</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Remoção completa em 15 min</li> <li>• Estabilidade após 4 ciclos</li> </ul> | Singh <i>et al.</i> (2013)      |

Fonte: próprio autor (2022).

**Tabela 1 (Continuação).** Cristais sintetizados pelo método sonoquímico e suas aplicações.

| <b>Cristal</b>                                      | <b>Síntese</b>  | <b>Escala<br/>(nm/<math>\mu</math>m)</b> | <b><math>E_{gap}</math><br/>(eV)</b> | <b>Aplicação</b> | <b>Procedimento</b>   | <b>Principais resultados</b>   | <b>Referência</b>              |
|---|---|--|--------------------------------------|------------------|---|--|--------------------------------|
| <b>SrWO<sub>4</sub><br/>e<br/>SrMoO<sub>4</sub></b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sonda ultrassônica (40 kHz, 100 Wcm<sup>-2</sup>)</li> <li>• 30 min</li> </ul> | nm                                       | -                                    | <b>Adsorção</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• RhB e MB</li> <li>• 10 mg de adsorventes</li> <li>• pH 2</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• SrMoO<sub>4</sub>: 1000 ppm de RhB e 100 ppm de MB em 2 min</li> <li>• SrWO<sub>4</sub>: 30 ppm de RhB e 20 ppm de MB em 2 min</li> <li>• Estabilidade após 6 ciclos</li> </ul> | Mukherjee <i>et al.</i> (2016) |
|   |   |  |                                      |                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Águas do mar Arábico e residuais de lavanderia enriquecidas com RhB e MB (100, 200 e 500 ppm): somente para SrMoO<sub>4</sub></li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• SrWO<sub>4</sub>: 90% de remoção após 15 min</li> <li>• SrMoO<sub>4</sub>: 100% de remoção após 200 min</li> </ul>  |                                |
|   |   |  |                                      |                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Metal pesado Cu(II) (100 ppm)</li> <li>• pH 3</li> </ul>   |  |                                |

Fonte: próprio autor (2022).

**Tabela 1 (Continuação).** Cristais sintetizados pelo método sonoquímico e suas aplicações.

| <b>Cristal</b>          | <b>Síntese</b>   | <b>Escala</b><br>(nm/ $\mu$ m) | $E_{gap}$<br>(eV) | <b>Aplicação</b>         | <b>Procedimento</b>    | <b>Principais resultados</b>     | <b>Referência</b>                  |
|-------------------------|--|--------------------------------|-------------------|--------------------------|------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| <b>CaWO<sub>4</sub></b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sonda ultrassônica (20 kHz)</li> <li>• 60 min</li> <li>• PVP (tensoativo)</li> </ul>                            | nm                             | 4,55              | <b>Fotoluminescência</b> | Excitação UV de 355 nm | Emissão máxima em 485 nm (azul)  | Andrade Neto <i>et al.</i> (2020b) |
| <b>CaWO<sub>4</sub></b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sonda ultrassônica (495 W)</li> <li>• 30 min</li> </ul>   | nm                             | 4,0               | <b>Fotoluminescência</b> | Excitação UV de 350 nm | Emissão máxima em 522 nm (verde) | Nobre <i>et al.</i> (2020a)        |
| <b>SrWO<sub>4</sub></b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sonda ultrassônica (20 kHz, 250 W)</li> <li>• 60 min</li> <li>• Na<sub>2</sub>EDTA (agente quelante)</li> </ul> | nm                             | –                 | <b>Fotoluminescência</b> | Excitação UV de 350 nm | Emissão máxima em 467 nm (azul)  | Feng, Chen e Mao (2010)            |

Fonte: próprio autor (2022).

**Tabela 1 (Continuação).** Cristais sintetizados pelo método sonoquímico e suas aplicações.

| <b>Cristal</b>   | <b>Síntese</b>  | <b>Escala<br/>(nm/<math>\mu</math>m)</b> | <b><math>E_{gap}</math><br/>(eV)</b> | <b>Aplicação</b>         | <b>Procedimento</b>                                | <b>Principais resultados</b>    | <b>Referência</b>                       |
|--|---|--|--------------------------------------|--------------------------|--|---------------------------------|---|
| <b>SrMoO<sub>4</sub></b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sonda ultrassônica (20 kHz, 100 Wcm<sup>-2</sup>)</li> <li>• 30 min</li> <li>• pH 5</li> </ul>                           | $\mu$ m                                  | –                                    | <b>Fotoluminescência</b> | Excitação UV de 237 nm                             | Emissão máxima em 369 nm        | Mao <i>et al.</i> (2010)                |
| <b>SrMoO<sub>4</sub></b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Banho ultrassônico (40 kHz, 300 W)</li> <li>• 30 min</li> <li>• pH 5</li> </ul>  | $\mu$ m                                  | 3,72                                 | <b>Fotoluminescência</b> | Excitação UV de 260 nm                             | Emissão máxima em 476 nm (azul) | Zhang <i>et al.</i> (2014)              |
| <b>CaWO<sub>4</sub>,<br/>SrWO<sub>4</sub><br/>e<br/>BaWO<sub>4</sub></b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Radiação ultrassônica (35 kHz, mecanismo não identificado)</li> <li>• 5 h</li> <li>• Etilenoglicol (solvente)</li> </ul> | nm                                       | –                                    | <b>Fotoluminescência</b> | Excitação UV de 214, 270 e 344 nm, respectivamente | Emissão máxima em 384-416 nm    | Thongtem, Phuruangrat e Thongtem (2008) |

Fonte: próprio autor (2022).



**Tabela 1 (Continuação).** Cristais sintetizados pelo método sonoquímico e suas aplicações.

| <b>Cristal</b>           | <b>Síntese</b>  | <b>Escala<br/>(nm/<math>\mu</math>m)</b> | <b><math>E_{gap}</math><br/>(eV)</b> | <b>Aplicação</b>                   | <b>Procedimento</b>  | <b>Principais resultados</b>   | <b>Referência</b>                |
|--------------------------|---|--|--------------------------------------|------------------------------------|--|--|----------------------------------|
| <b>CaWO<sub>4</sub></b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sonda ultrassônica (20 kHz, 70 Wcm<sup>-2</sup>)</li> <li>• 1, 5, 15 e 30 min</li> </ul> | $\mu$ m                                  | 3,32–3,36                            | <b>Fluorescência</b>               | Excitação UV de 235 nm   | Emissão máxima em 420 nm (azul)  | Janbua <i>et al.</i> (2015)      |
| <b>CaMoO<sub>4</sub></b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sonda ultrassônica (495 W)</li> <li>• 30 min</li> </ul>                                  | nm                                       | 3,75                                 | <b>Toxicidade e genotoxicidade</b> | Nanopartículas (1,565 a 100 mmol L <sup>-1</sup> ) colocadas no meio de cultivo das larvas da mosca <i>Drosophila melanogaster</i> | Ausência de diferenças significativas nas taxas de sobrevivência das moscas e alterações do DNA  | Nobre <i>et al.</i> (2020b)      |
| <b>SrWO<sub>4</sub></b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sonda ultrassônica (30 kHz, 120 W)</li> <li>• 80 °C</li> <li>• 60 min</li> </ul>         | nm                                       | –                                    | <b>Sensor eletroquímico</b>        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Superfície de SPCE</li> <li>• Determinação de sulfadiazina</li> </ul>                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Limite de detecção: 0,009 <math>\mu</math>M</li> <li>• Faixa de detecção linear: 0,05–235 <math>\mu</math>M</li> <li>• Sensibilidade: 0,123 <math>\mu</math>A <math>\mu</math>M<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup></li> <li>• Seletividade: interferência &lt; 5%</li> </ul> | Kokulnathan <i>et al.</i> (2021) |

Fonte: próprio autor (2022).

**Tabela 1 (Continuação).** Cristais sintetizados pelo método sonoquímico e suas aplicações.

| <b>Cristal</b>           | <b>Síntese</b>   | <b>Escala<br/>(nm/μm)</b> | <b><math>E_{gap}</math><br/>(eV)</b> | <b>Aplicação</b>            | <b>Procedimento</b>   | <b>Principais resultados</b>   | <b>Referência</b>               |
|--------------------------|--|---------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|---|--|---------------------------------|
| <b>SrMoO<sub>4</sub></b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Banho ultrassônico (300 W)</li> <li>30 min</li> </ul> | um                        | –                                    | <b>Sensor eletroquímico</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Superfície de GCE</li> <li>Detecção de bicalutamida</li> </ul>             | <ul style="list-style-type: none"> <li>Limite de detecção: 0,0012 μM</li> <li>Faixa de detecção linear: 0,01-304,8 μM</li> <li>Sensibilidade: 5,048 μA μM<sup>-1</sup></li> <li>Seletividade: interferência &lt; 5%</li> <li>Estabilidade: DPR de 2,68% após 100 ciclos</li> <li>Reprodutibilidade: DPR de 3,62% após medida de cinco eletrodos independentes</li> </ul> | Kogularasu <i>et al.</i> (2021) |
|                          |  |                           |                                      |                             | Determinação de bicalutamida em amostras reais do comprimido farmacêutico Casodex™, soro de sangue humano e urina | Mais de 96% de recuperação   |                                 |

Fonte: próprio autor (2022).

**Tabela 1 (Conclusão).** Cristais sintetizados pelo método sonoquímico e suas aplicações.

| <b>Cristal</b>           | <b>Síntese</b>   | <b>Escala<br/>(nm/μm)</b> | $E_{gap}$<br>(eV) | <b>Aplicação</b>            | <b>Procedimento</b>   | <b>Principais resultados</b>   | <b>Referência</b>          |
|--------------------------|--|---------------------------|-------------------|-----------------------------|---|--|----------------------------|
| <b>SrMoO<sub>4</sub></b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Banho ultrassônico (300 W)</li> <li>30 min</li> <li>pH 5</li> </ul> | μm                        | –                 | <b>Sensor eletroquímico</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Superfície de SPCE</li> <li>Detecção de clorpromazina</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Limite de detecção: 0,028 μM</li> <li>Faixa de detecção linear: de 0,1–143 μM e de 153–1683 μM</li> <li>Sensibilidade: 1,18 μA μM<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup></li> <li>Seletividade: interferência &lt; 10%</li> <li>Repetitividade: DPR de 2,45% após 10 medidas</li> </ul> | Kumar <i>et al.</i> (2018) |
|                          |  |                           |                   |                             | Análise de amostras reais de clorpromazina de comprimidos comerciais e de urina                         | Mais de 95% de recuperação   |                            |

Fonte: próprio autor (2022).

Conforme é possível concluir por meio das discussões anteriores e com o auxílio da Tabela 1, até o presente momento, a literatura não reporta estudos sobre a degradação fotocatalítica do corante catiônico RhB – escolhido, portanto, como poluente modelo neste trabalho – empregando cristais de  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$  ou  $\text{SrMoO}_4$ , que tenham sido sintetizados pelo método SQ, como catalisadores.

### 3.4 SONOFOTOCATÁLISE

Devido à grande quantidade de espécies reativas formadas durante o fenômeno da cavitação acústica, o método SQ também tem sido aplicado como um processo oxidativo avançado, conhecido como sonólise, na degradação de alguns poluentes orgânicos presentes em águas residuais industriais (XU, *et al.* 2021; RABBANI; GHASEMI; HOSSEINI, 2020).

Geralmente, compostos hidrofílicos ou não voláteis são degradados por reações químicas mediadas pelos radicais  $\text{HO}^\bullet$  no meio líquido ou na interface bolha-líquido (onde estes radicais estão presentes em maior número), enquanto espécies hidrofóbicas ou voláteis são degradadas termicamente (pirólise) no interior das bolhas (EREN, 2012; YAP, *et al.* 2019).

A eficiência de degradação sonolítica, no entanto, pode ser aumentada após associação com outros processos oxidativos, como, por exemplo, a fotocatalise (FC) (PIRSAHEB; MORADI, 2021). Esta associação é conhecida como sonofotocatálise (SFC) e tem se mostrado mais eficaz do que o uso apenas sequencial dos dois métodos, devido ao efeito sinérgico atribuído, principalmente, à produção aumentada dos radicais  $\text{HO}^\bullet$ , que, a partir de então, ocorrerá também por meio do fotocatalisador (BABU; ASHOKKUMAR; NEPPOLIAN, 2016).

De forma mais abrangente, a sinergia deve-se à capacidade dos sistemas combinados (ultrassom, luz e catalisador) de compensar as deficiências apresentadas por cada processo quando utilizados individualmente (FAN, *et al.* 2022). Durante a FC, o catalisador pode ter sua eficiência reduzida, ao longo do tempo de degradação, devido à adsorção de moléculas do

contaminante (ou seus subprodutos) que podem bloquear alguns dos seus sítios ativos. Contudo, as microturbulências geradas no meio líquido, após as sucessivas implosões das bolhas de cavitação, contribuem para a limpeza continuada da superfície do catalisador regenerando esses sítios (PANDA; MANICKAM, 2017; JOSEPH, *et al.* 2009). Além disso, elas também melhoram as taxas de transferência de massa entre a fase líquida (poluente) e a superfície do catalisador, bem como os processos de desaglomeração e fragmentação de partículas, aumentando sua área superficial e, conseqüentemente, a capacidade fotocatalítica (THEERTHAGIRI, *et al.* 2021; GIANNAKOUDAKIS; ŁOMOT; COLMENARES, 2020; PRADHAM, *et al.* 2019).

Em contrapartida, é importante ressaltar que as partículas do catalisador atuam como núcleos adicionais para a formação de mais bolhas de cavitação e, conseqüentemente, de mais espécies reativas, melhorando a eficiência de degradação de FC's assistidas por ultrassom (KHATAEE, *et al.* 2017; ZARGAZI; ENTEZARI, 2019).

Além da cavitação acústica, a sonoquímica também promove o fenômeno da sonoluminescência, que consiste na formação de flashes de luz (200–500 nm), com energia de fótons de até 6 eV e duração de, aproximadamente, 100 ps, capaz de excitar os elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) de um catalisador contribuindo, assim, para a geração de mais espécies radicais e aumento da eficiência catalítica (YAP, *et al.* 2019; NIKITENKO; PFLIEGER, 2017).

### 3.5 RODAMINA B

Dentre os muitos poluentes presentes em águas residuais industriais estão os corantes orgânicos que são, por vezes, lançados no meio aquático sem o devido tratamento. Este descarte inadequado prejudica seriamente o ecossistema, afetando diretamente a saúde humana, da fauna e da flora devido à natureza carcinogênica, genotóxica e mutagênica da maioria destes

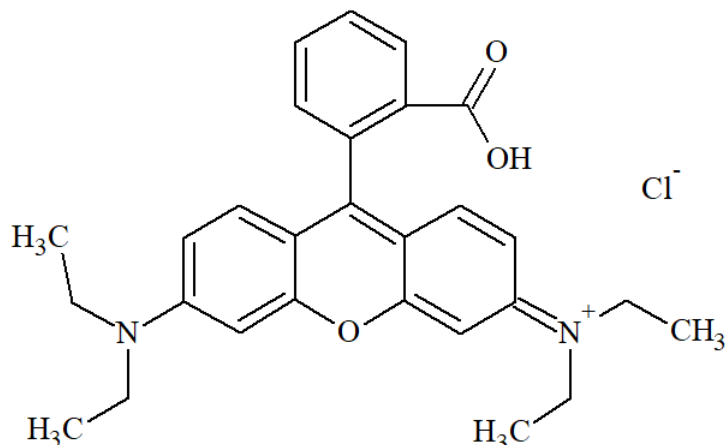
compostos. Portanto, estudos que visem sua degradação completa são de suma importância (NIRUPAMA; MANDAL, 2022; PRAKRUTHI, *et al.* 2021).

Como um exemplo destes, tem-se a Rodamina B (RhB), um corante básico catiônico, comercialmente conhecido como Violeta Básica 10, altamente solúvel em água, de cor vermelho-púrpura brilhante, amplamente empregado nas indústrias têxteis, de cosméticos e de alimentos devido ao seu baixo custo de fabricação, vivacidade e resistência à variações de pH, temperatura e radiação (KHAN; KHAN; ALQADAMI, 2019; KUZNETSOV; VOLKOV; STRIZHAK, 2021; NEGUT; STADEN; TATU, 2019; NIU, *et al.* 2019; PINTO, *et al.* 2019; YILMAZ; SOYLAK, 2018).

Contudo, pode ser bastante nocivo se ingerido, causando intensa irritação na pele, olhos, trato gastrointestinal e respiratório (SULISTINA; ARSANA; PURNOMO, 2019; TONICA, *et al.* 2018). Mesmo uma pequena quantidade em água (menos de 1 ppm) pode bloquear a passagem da luz, comprometendo a fotossíntese e o crescimento das plantas aquáticas no meio (MEROUANU, *et al.* 2010; BANAT, *et al.* 1996).

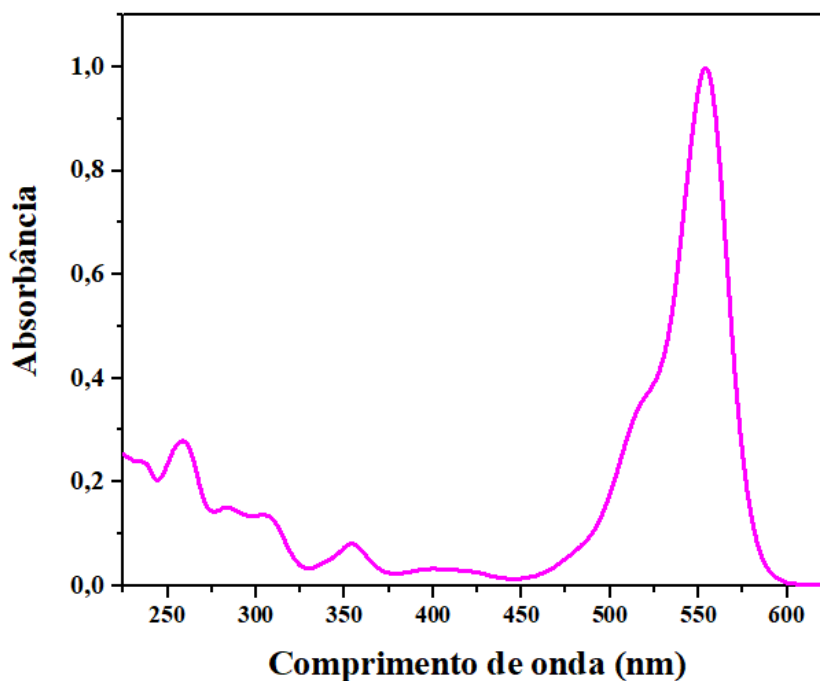
Conforme mostrado na Figura 3, as moléculas de RhB são compostas por quatro grupos *N*-etil ligados a ambos os lados de um anel xanteno (FISHER, 1999; HOROBIN; MURGATROYD, 1969). Logo, duas bandas principais, uma em  $\lambda_{\text{máx}} = 554 \text{ nm}$  e outra em  $\lambda_{\text{máx}} = 259 \text{ nm}$ , podem ser detectadas em um espectro de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) de uma solução aquosa do corante (CHEN, *et al.* 2012), exemplificado na Figura 4.

Figura 2 – Estrutura química do corante orgânico catiônico RhB.



Fonte: próprio autor (2022).

Figura 3 – Espectro de absorção na região do UV-Vis de uma solução aquosa do corante RhB.



Fonte: próprio autor (2022).

No processo de degradação, o desaparecimento da banda localizada em  $\lambda_{\text{máx}} = 554$  nm (mais intensa) ocorre devido ao ataque oxidativo aos grupos *N*-etil, seguido da clivagem dos anéis conjugados (grupo cromóforo), que causa, portanto, a descoloração da solução. A degradação dos compostos aromáticos resultantes, acompanhado pela redução da banda em  $\lambda_{\text{máx}} = 259$  nm, ocorre logo em seguida, finalizando com a mineralização completa da RhB

(ausência de qualquer banda) (AL-KAHTANI, 2017; FERREIRA, *et al.* 2017; CHEN, *et al.* 2012).

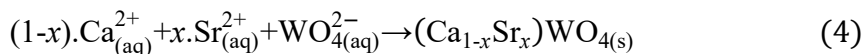
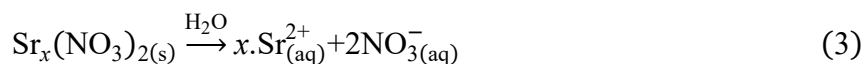
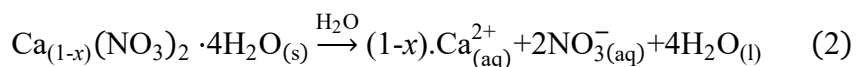


## 4 PARTE EXPERIMENTAL

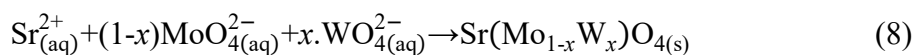
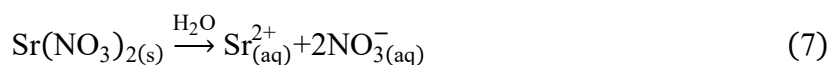
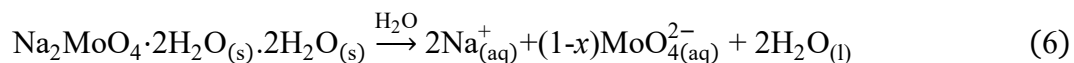
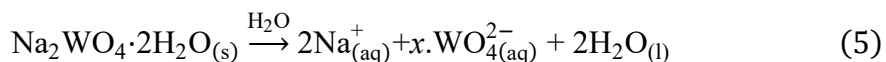
### 4.1 PROCEDIMENTO DE SÍNTESE

Para a síntese pelo método SQ das amostras de  $(Ca_{1-x}Sr_x)WO_4$  (primeira solução sólida) e  $Sr(Mo_{1-x}W_x)O_4$  (segunda solução sólida) em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ), 50 mL de uma solução de  $(1-x)1 \times 10^{-3}$  mol de nitrato de cálcio tetra hidratado ( $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ; 99,0% de pureza; Sigma-Aldrich) e  $(x)1 \times 10^{-3}$  mol de nitrato de estrôncio ( $Sr(NO_3)_2$ ; 99,0% de pureza; Synth) foram gotejados lentamente, com o auxílio de uma bureta graduada (a uma taxa de, aproximadamente, uma gota/segundo), em um frasco reagente de borossilicato (100 mL), já contendo 50 mL de uma solução de  $(x)1 \times 10^{-3}$  mol de tungstato de sódio di hidratado ( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ; 99,0% de pureza; Sigma-Aldrich) e  $(1-x)1 \times 10^{-3}$  mol de molibdato de sódio di hidratado ( $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ; 99,5% de pureza; Sigma-Aldrich), que estava parcialmente imerso em um banho ultrassônico (BRANSON® – CPX1800H DIGITAL para a primeira solução sólida; DELTA ULTRASOUND – TABLETOP 402 DIGITAL para a segunda solução sólida) ligado. Ao final do gotejamento, a solução resultante foi mantida sob sonicação a 40 °C por 3 h. Os precipitados formados foram lavados com água deionizada (10 vezes para a primeira solução sólida; 20 vezes para a segunda solução sólida), centrifugados (a 8500 rpm por 10 min para a primeira solução sólida; a 5000 rpm por 20 min para a segunda solução sólida) e secos em forno tipo mufla (EDG EQUIPAMENTOS – 3000/3P para a primeira solução sólida; EDG EQUIPAMENTOS – W-ONE para a segunda solução sólida) a 65 °C por 12 h com taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C.min<sup>-1</sup>.

As reações químicas envolvidas na formação das amostras de  $(Ca_{1-x}Sr_x)WO_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) são descritas nas seguintes Equações (1–4):



As reações químicas envolvidas na formação das amostras de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) são descritas nas seguintes Equações (5–8):



## 4.2 CARACTERIZAÇÕES

As amostras de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  e de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) sintetizadas foram estruturalmente caracterizadas por difração de raios-X (DRX) em um difratômetro LabX XRD–6000 (Shimadzu®, Japão) operando a 40 kV e 30 mA com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 0,15540$  nm) na faixa  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $110^\circ$ , utilizando uma velocidade de varredura de  $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ . Os padrões de DRX obtidos foram refinados pelo método Rietveld, usando o programa GSAS (*General Structure Analysis System*) (LARSON; VON DREELE, 2004), a fim de estimar dados estruturais como posições atômicas, parâmetros de rede e volumes das células unitárias (RIETVELD, 1969).

Os perfis dos picos de difração foram ajustados por meio da função pseudo-Voigt de Thompson–Cox–Hastings (pV–TCH) e por uma função de assimetria (devido à divergência

axial), conforme descrito por Finger, Cox e Jephcoat (1994). Outros parâmetros, como fator de ocupação, deslocamentos  $2\theta$ , posição da amostra, *background* com coeficientes polinomiais, fase básica, estrutura cristalina, tensão de rede e fator  $U_{\text{isotrópico}}$ , também foram refinados (BORGES, *et al.* 2018). O alargamento anisotrópico foi corrigido usando o modelo fenomenológico descrito por Stephens (1999). Os dados, então estimados, foram empregados na simulação estrutural das amostras utilizando o software VESTA (*3D Visualization for Electronic and Structural Analysis*), versão 3.5.7 para Windows7<sup>®</sup> de 64 bits (MOMMA; IZUMI, 2008; MOMMA; IZUMI, 2011).

Os espectros micro-Raman foram medidos em um microespectrômetro Senterra (Bruker<sup>®</sup>, Alemanha), para as amostras da primeira solução sólida, e Senterra II (Bruker<sup>®</sup>, Alemanha), para as da segunda solução sólida, usando um laser de 785 nm como fonte de excitação, potência de saída de 100 mW e resolução espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) foram adquiridos em um espectrômetro Vertex 70 (Bruker<sup>®</sup>, Alemanha) considerando iodeto de cério (CsI) como padrão. As propriedades ópticas foram investigadas por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) em um espectrofotômetro UV-2600 (Shimadzu<sup>®</sup>, Japão) no modo refletância difusa.

As formas e tamanhos das partículas foram observadas por meio da microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC) utilizando, para a primeira solução sólida, um microscópio modelo QuantaTM 250-FEG (FEI<sup>®</sup> Company, Holanda), com tensão de aceleração de 1 a 30 kV, no qual, para as análises composicionais, estava acoplado um espectrômetro de raios-X com dispersão de energia, modelo HX-1001 (Ametek), e um detector Apollo X-SDD. Já para a segunda solução sólida, foi utilizado um microscópio modelo JSM-7100F (JEOL<sup>®</sup>, Japão), sob uma tensão de aceleração de elétrons de 15 kV, no qual estava acoplado um espectrômetro de raios-X com dispersão de energia, modelo X-MAX 80 (OXFORD INSTRUMENTS, Reino Unido), com um detector X-Max 80N SDD.

### 4.3 AVALIAÇÃO DAS ATIVIDADES SONOFOTOCATALÍTICAS

As propriedades sonofotocatalíticas das amostras de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  e de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) foram investigadas frente à degradação do corante RhB ( $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ , CAS: 81889, 95% de pureza, Sigma–Aldrich) em solução aquosa ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) com o auxílio de luz UVC.

Para as amostras da primeira solução sólida, inicialmente, 60 mg da mesma e 60 mL da solução do corante foram colocadas em um béquer de 250 mL e deixadas sob agitação magneticamente por 30 min no escuro para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção. Em seguida, o béquer foi transferido para dentro de um banho ultrassônico (CPX1800H Digital, BRANSON<sup>®</sup>, 40 kHz, 70 W) e iluminado por quatro lâmpadas UVC (Moran Light<sup>®</sup>) de 18 W cada ( $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm} \approx 4,88 \text{ eV}$ ) posicionadas a uma distância de, aproximadamente, 45 cm da solução durante 200 min.

Para as amostras da segunda solução sólida, primeiramente, 50 mg da mesma e 100 mL da solução do corante foram adicionados em um béquer de 250 mL que foi colocado dentro de um banho ultrassônico (M1800, BRANSON<sup>®</sup>, 40 kHz, 70 W) e mantidos sob sonicação no escuro por 5 min para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção. Posteriormente, a suspensão foi iluminada por quatro lâmpadas UVC (OSRAM<sup>®</sup>) de 15 W cada ( $\lambda_{\text{máx.}} = 254 \text{ nm} \approx 4,88 \text{ eV}$ ) posicionadas a uma distância de, aproximadamente, 45 cm da solução durante 240 min.

Em intervalos de 5, 10 e 20 min, alíquotas de 2,2 mL foram coletadas e centrifugadas (a 6000 rpm por 10 min) para separar os catalisadores da fase líquida (solução da RhB) cujas variações na banda de absorção máxima ( $\lambda_{\text{máx.}} = 554 \text{ nm}$ ) foram monitoradas por espectroscopia na região do UV-Vis utilizando um espectrofotômetro UV–2600 (Shimadzu<sup>®</sup>, Japão). A Equação (9) foi usada para calcular a eficiência catalítica:

$$\text{Eficiência do catalisador } [(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4 \text{ ou } \text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4] \% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (9)$$

na qual  $C_0$  e  $C_t$  correspondem às concentrações da solução do corante no tempo inicial e nos tempos pré-determinados das coletas, respectivamente.

A fotólise, sonólise e sonofotólise do corante RhB, bem como as atividades fotocatalíticas das amostras, também foram investigadas a fim de entender os efeitos sinérgicos e individuais de cada processo.

O melhor catalisador, dentre as amostras da segunda solução sólida, também foi submetido a testes de concentração objetivando encontrar a melhor proporção entre a quantidade de catalisador (25, 50, 75 ou 100 mg) e o volume da solução do corante (fixado em 100 mL) sob as condições da sonofotocatálise. Em seguida, o mesmo foi submetido a sonocatálise na melhor proporção encontrada.

#### 4.4 EXPERIMENTO DE CAPTURA DE RADICAIS

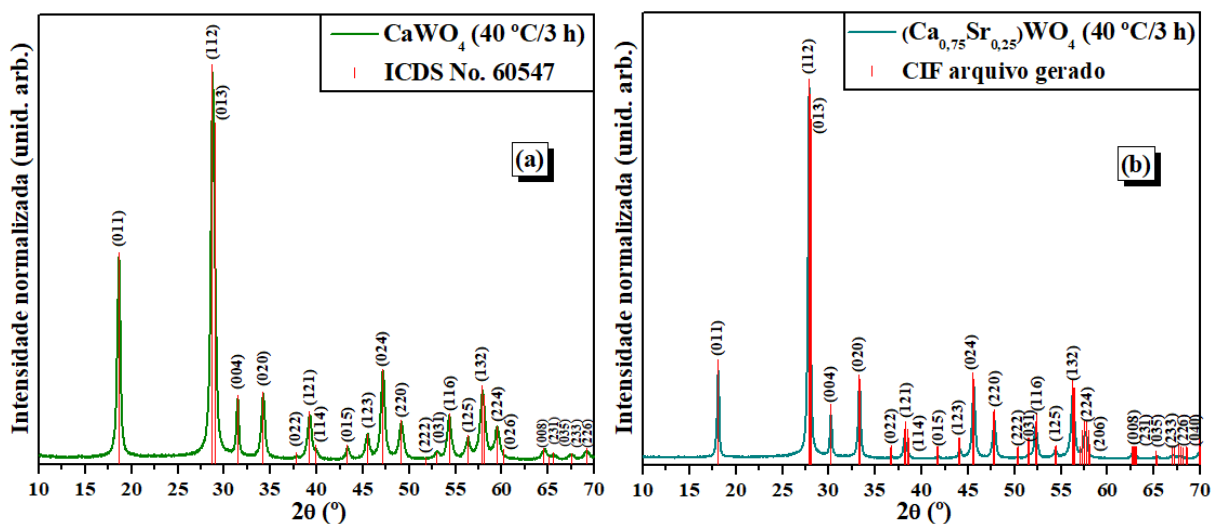
Investigou-se a participação de espécies reativas, como os radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) e ânion superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), bem como dos pares elétron↔buraco ( $e^- \leftrightarrow h^+$ ) fotogerados, na sonocatálise e sonofotocatálise (apenas com a segunda solução sólida) do corante RhB pelo experimento de captura de radicais. Álcool isopropílico (ISO,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , 99,5% de pureza, Dinâmica), *p*-benzoquinona (BQ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , 98% de pureza, Dinâmica), nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ , 99% de pureza, Sigma-Aldrich) e oxalato de amônio (OA,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 99% de pureza, Dinâmica) foram usados como capturadores de  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $e^-$  e  $h^+$ , respectivamente.  $1 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> dos sequestrantes (exceto do álcool isopropílico que foi utilizado na proporção de  $1 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>) foram adicionados ao sistema após os 5 min no escuro e os testes prosseguiram como descritos anteriormente.

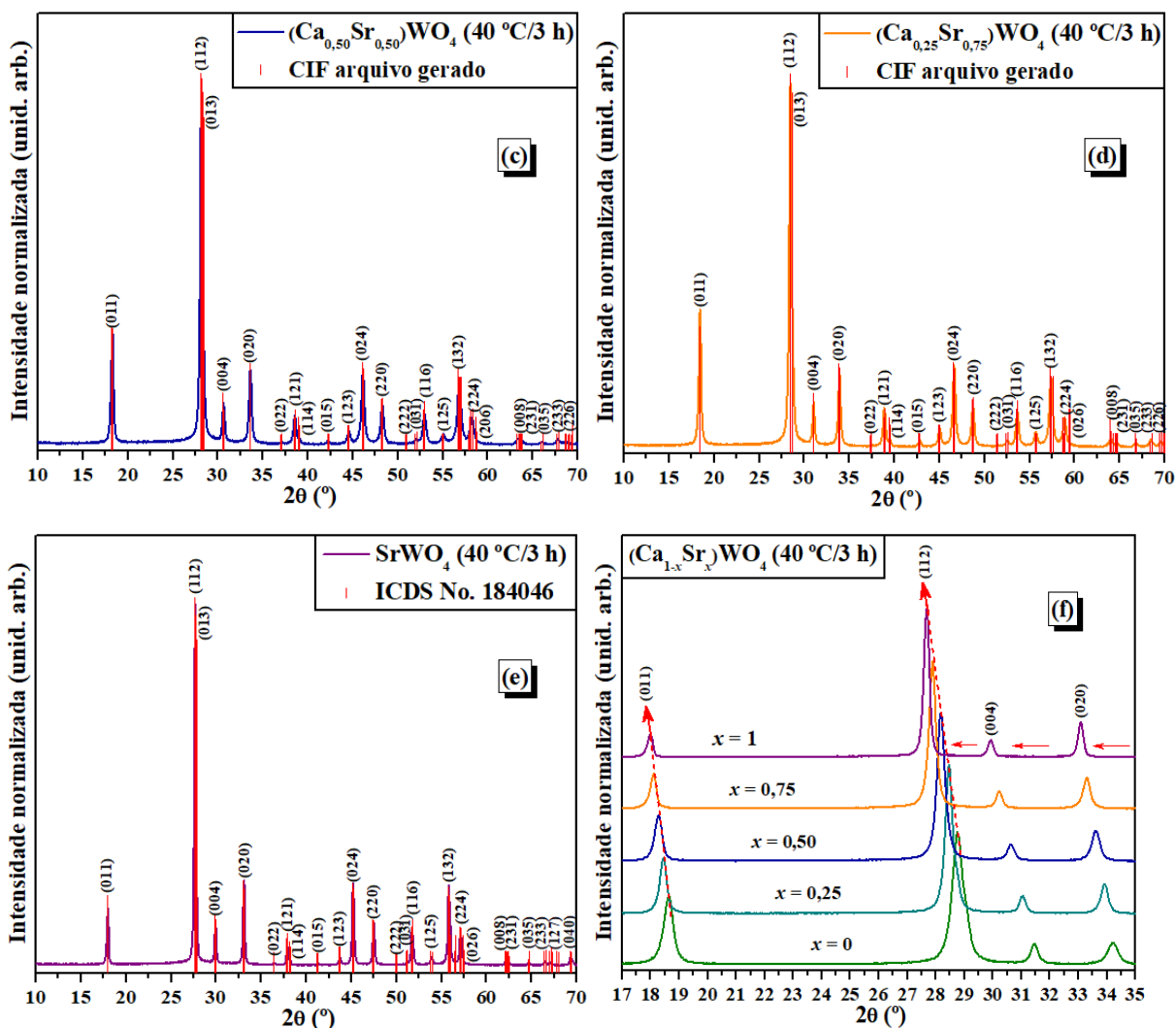
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE DOS PADRÕES DE DRX

As Figuras 5(a–e) e 5(f) ilustram, respectivamente, os padrões de DRX na faixa  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $70^\circ$  e os difratogramas ampliados entre  $17^\circ$  e  $35^\circ$  obtidos para as amostras de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ).

Figura 4 – Padrões de DRX do: (a)  $\text{CaWO}_4$ , (b)  $(\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{WO}_4$ , (c)  $(\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{WO}_4$ , (d)  $(\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75})\text{WO}_4$  e (e)  $\text{SrWO}_4$ ; (f) padrões ampliados entre  $17^\circ$  e  $35^\circ$ . As linhas verticais (|) indicam as posições e intensidades relativas dos picos de DRX descritos nos respectivos cartões ICSD n° 60547 e ICSD n° 184046 para as fases de  $\text{CaWO}_4$  e  $\text{SrWO}_4$ . Os CIF's gerados para  $(\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{WO}_4$ ,  $(\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{WO}_4$  e  $(\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75})\text{WO}_4$  são também mostrados por indexação.





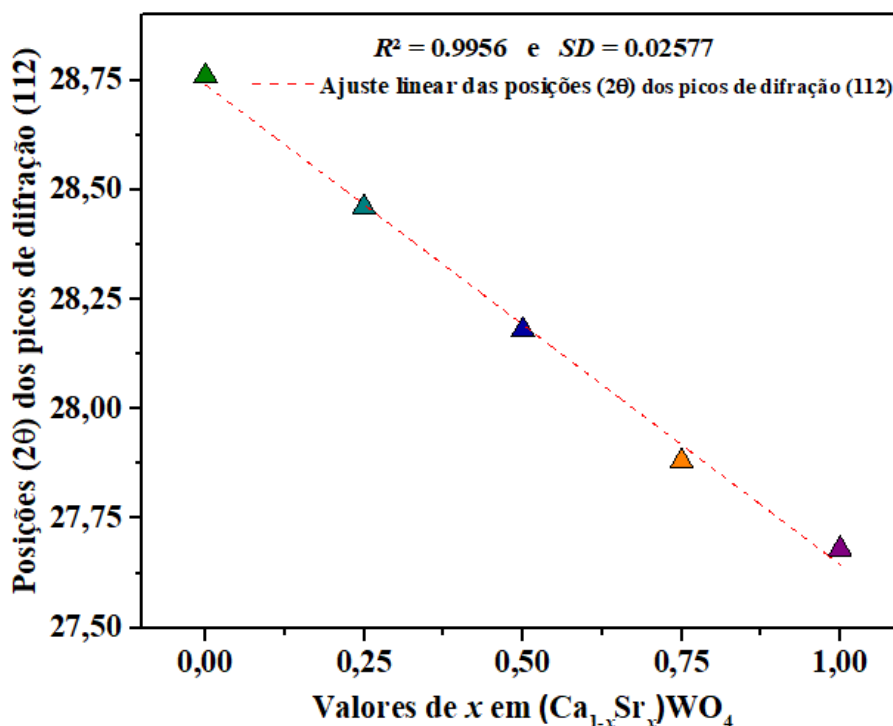
Fonte: adaptado de De Sousa *et al.* (2021b). *Journal of Photocatalysis*, v. 2, n. 2, p. 150 (com permissão de Bentham Science).

Todos os picos dos padrões de DRX obtidos foram perfeitamente indexados aos dos difratogramas disponíveis no *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e registrados com os números 60547 (HAZEN; FINGER; MARIATHASAN, 1985) e 184046 (PEREIRA, *et al.* 2012) para as fases de  $\text{CaWO}_4$  e  $\text{SrWO}_4$ , respectivamente, ambas correspondentes a estruturas tetragonais do tipo scheelita com grupo espacial  $I4_1/a$ , grupo pontual de simetria  $C_{4h}^6$ , quatro unidades de fórmula molecular por célula unitária ( $Z = 4$ ) e nº 88 na Tabela Internacional de Cristalografia. As amostras de  $(\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{WO}_4$ ,  $(\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50})\text{O}_4$  e  $(\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})\text{WO}_4$  tiveram seus *Crystallographic Information Files* (CIF's) gerados após o refinamento Rietveld

empregando, simultaneamente, os cartões ICSD citados anteriormente proporcionalmente à informação estequiométrica desejada para cada uma.

Com o aumento do teor de Sr (valor de  $x$ ), foi identificado um leve deslocamento dos picos atribuídos aos planos (011) e (112) para valores mais baixos na região  $2\theta$ , melhor visualizado nas Figuras 5(f) e 6. De acordo com a lei de Bragg ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ), tal fenômeno é causado pela expansão do volume da célula unitária que, neste caso, é devido ao raio iônico do  $\text{Sr}^{2+}$  (1,26 Å) ser maior que o do  $\text{Ca}^{2+}$  (1,12 Å) (KANG, *et al.* 2013).

Figura 5 – Deslocamento relativo na posição  $2\theta$  do pico de difração (112) em função do eixo- $x$  (valores de  $x$ ).

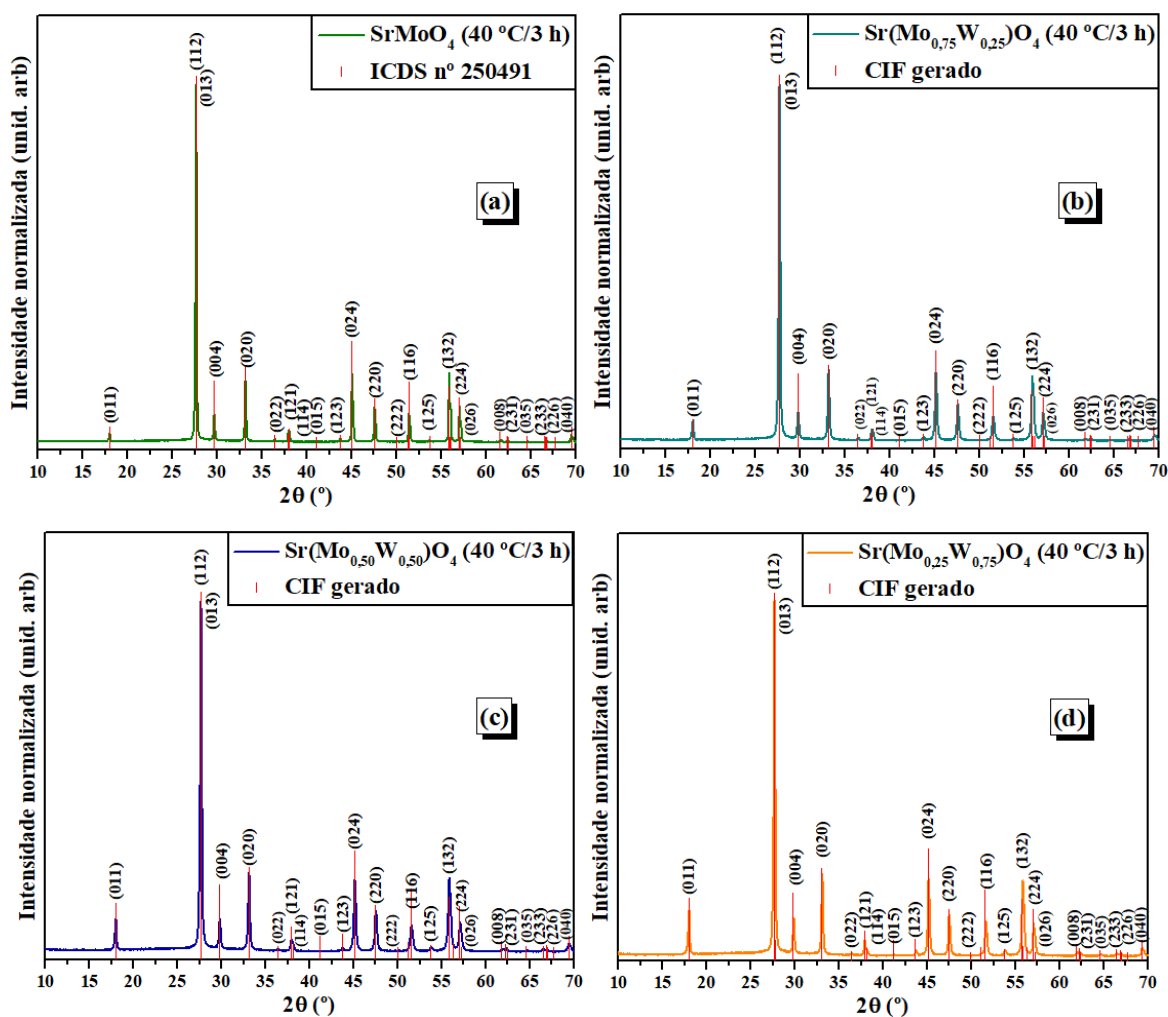


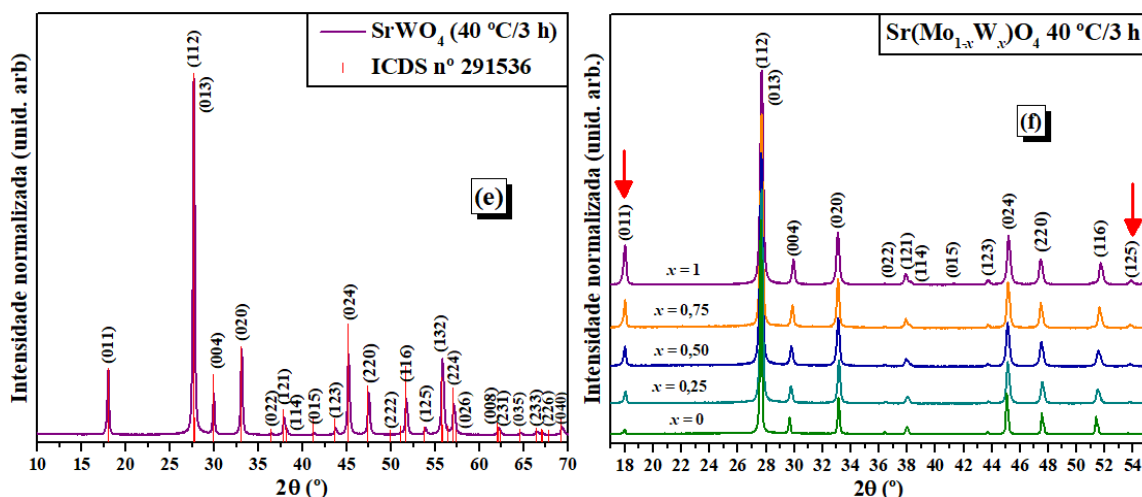
Fonte: adaptado de De Sousa *et al.* (2021b). *Journal of Photocatalysis*, v. 2, n. 2, p. 151 (com permissão de Bentham Science).

As Figuras 7(a–e) e 7(f) ilustram, respectivamente, os padrões de DRX na faixa  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $70^\circ$  e os difratogramas ampliados entre  $17^\circ$  e  $35^\circ$  obtidos para as amostras de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ).



Figura 6 – Padrões de DRX do: (a)  $\text{SrMoO}_4$ , (b)  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{O}_4$ , (c)  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50})\text{O}_4$ , (d)  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$  e (e)  $\text{SrWO}_4$ ; (f) padrões ampliados entre  $17^\circ$  e  $35^\circ$ . As linhas verticais (|) indicam as posições e intensidades relativas dos picos de DRX descritos nos respectivos cartões ICSD n° 250491 e ICSD n° 291536 para as fases de  $\text{SrMoO}_4$  e  $\text{SrWO}_4$ . Os CIF's gerados para  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50})\text{O}_4$  e  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$  são também mostrados por indexação.





Fonte: próprio autor (2022).

Todos os picos dos padrões de DRX obtidos apresentaram boa concordância com os dos difratogramas registrados com os cartões ICSD n° 250491 (NOGUEIRA, *et al.* 2013) e ICSD n° 291536 (CULVER, *et al.* 2015) correspondentes as fases de SrMoO<sub>4</sub> e de SrWO<sub>4</sub>, respectivamente, ambas ordenadas em uma estrutura tetragonal do tipo scheelita com grupo espacial  $I4_1/a$ , grupo pontual de simetria  $C_{4h}^6$ , quatro unidades de fórmula molecular por célula unitária ( $Z = 4$ ) e n° 88 na Tabela Internacional de Cristalografia. As amostras de Sr(Mo<sub>0,75</sub>W<sub>0,25</sub>)O<sub>4</sub>, Sr(Mo<sub>0,50</sub>W<sub>0,50</sub>)O<sub>4</sub> e Sr(Mo<sub>0,25</sub>W<sub>0,75</sub>)O<sub>4</sub> tiveram seus CIF's gerados após o refinamento Rietveld empregando, simultaneamente, os cartões ICSD citados anteriormente proporcionalmente à informação estequiométrica desejada para cada uma.

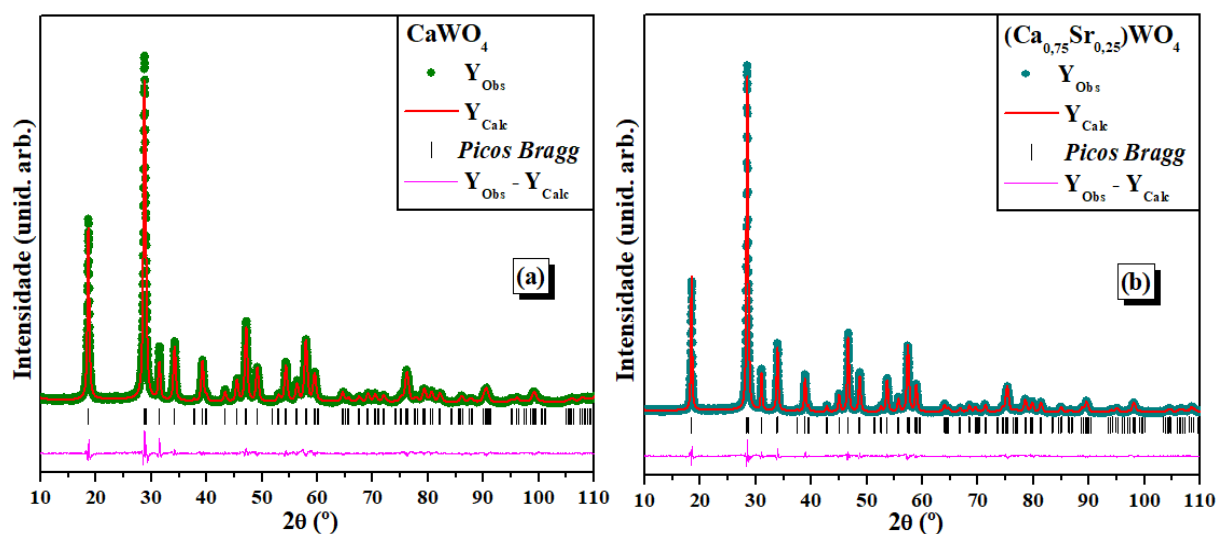
É possível observar, principalmente através da Figura 7(f), que, com o aumento gradual da quantidade de cátions W<sup>6+</sup> na rede, os picos de difração localizados em torno de 18° e 54°, referentes aos planos (011) e (125), se tornaram proporcionalmente mais intensos, confirmando a substituição. No entanto, os outros picos exibiram localizações e perfis praticamente idênticos devido à semelhança entre os raios iônicos dos cátions Mo<sup>6+</sup> e W<sup>6+</sup> (0,41 e 0,42 Å, respectivamente, quando o número de coordenadas para ambos é 4) (LEE; BHARAT; YU, 2017).

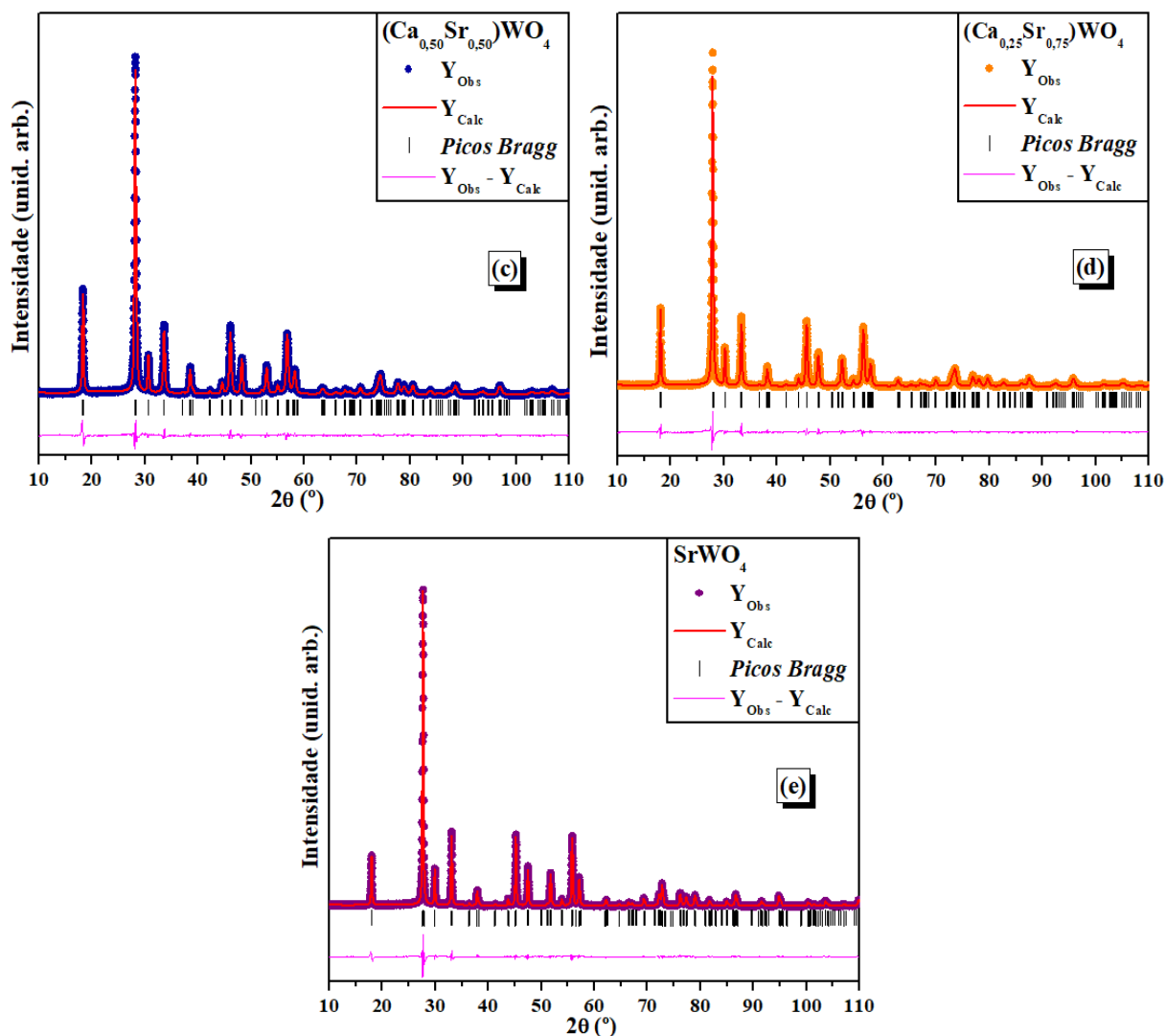
Os perfis intensos e bem definidos dos picos de difração de todos os difratogramas apresentados nesta seção indicam o alto grau de periodicidade a longo alcance (cristalinidade) de todas as amostras sintetizadas neste trabalho (ZHANG, *et al.* 2014; NOGUEIRA, *et al.* 2013). A ausência de picos adicionais (geralmente relacionados a impurezas) sugere a homogeneidade química de todas as soluções sólidas (KHOBRADE, *et al.* 2013).

## 5.2 DADOS DE REFINAMENTO RIETVELD

As Figuras 8(a–e) ilustram os gráficos estruturais obtidos após o refinamento Rietveld dos cristais de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ).

Figura 7 – Gráficos estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld dos cristais de (a)  $\text{CaWO}_4$ , (b)  $(\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{WO}_4$ , (c)  $(\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{WO}_4$ , (d)  $(\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75})\text{WO}_4$  e (e)  $\text{SrWO}_4$ .





Fonte: adaptado de De Sousa *et al.* (2021b). *Journal of Photocatalysis*, v. 2, n. 2, p. 151 (com permissão de Bentham Science).

Os padrões de difração experimentais obtidos foram bem indexados aos padrões registrados sob os números 60547 e 184046, correspondentes as fases de  $\text{CaWO}_4$  (HAZEN; FINGER; MARIATHASAN, 1985) e  $\text{SrWO}_4$  (PEREIRA, *et al.* 2012), respectivamente, disponíveis no ICSD, comprovando a cristalização de todas as amostras de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e 1) em estruturas tetragonais do tipo scheelita de fase pura.

A pequena diferença na escala de intensidade entre os padrões de difração observados experimentalmente e os calculados teoricamente ( $Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$ ), bem como os baixos desvios

nos valores dos parâmetros estatísticos do refinamento Rietveld ( $R_{wp}$ ,  $R_p$ ,  $R_{Bragg}$  e  $\chi^2$ ) determinados e listados na Tabela 2, sugerem tanto a boa qualidade do refinamento estrutural como realizado quanto a confiabilidade dos resultados obtidos (SAHU, PANIGRAHI, 2011; MCCUSKER, *et al.* 1999; TOBY, 2006). Os parâmetros de rede e volumes das células unitárias, bem como os fatores de ocupação dos átomos Ca e Sr na rede cristalina do  $(Ca_{1-x}Sr_x)WO_4$  estimados, também estão reunidos na Tabela 2.

**Tabela 2.** Parâmetros estatísticos do refinamento Rietveld ( $R_{wp}$ ,  $R_p$ ,  $R_{exp}$  e  $\chi^2$ ); parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) e volumes das células unitárias ( $\text{Å}^3$ ); fator de ocupação dos átomos Ca e Sr estimados pelo refinamento Rietveld para os cristais de  $(Ca_{1-x}Sr_x)WO_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ).

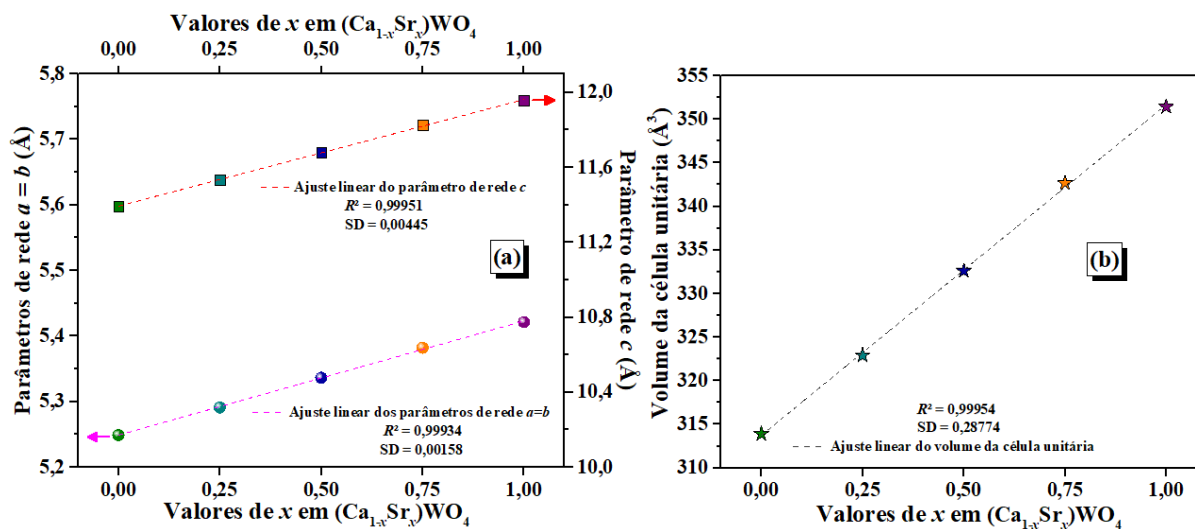
| Fórmula refinada<br>( $Ca_{1-x}Sr_xWO_4$ ) | Parâmetros de rede |           | Volume da célula ( $\text{Å}^3$ ) | Fator de ocupação do sítio |       | $R_{wp}$ (%) | $R_p$ (%) | $R_{Bragg}$ (%) | $\chi^2$ (%) |
|--|--------------------|-----------|-----------------------------------|----------------------------|-------|--------------|-----------|-----------------|--------------|
|  | $a = b$ (Å)        | $c$ (Å)   |                                   | Ca                         | Sr    |              |           |                 |              |
|  |                    |           |                                   |                            |       |              |           |                 |              |
| <b>ICSD 60547</b>                          | 5,242(9)           | 11,373(8) | 312,6(4)                          | 1                          | 0     | –            | –         | –               | –            |
| $x = 0$                                    | 5,249(0)           | 11,393(4) | 313,9(0)                          | 1                          | 0     | 8,12         | 6,17      | 3,49            | 1,47         |
| $x = 0,25$                                 | 5,291(3)           | 11,533(4) | 322,9(2)                          | 0,676                      | 0,324 | 7,75         | 5,99      | 3,45            | 1,42         |
| $x = 0,50$                                 | 5,336(4)           | 11,679(7) | 332,6(1)                          | 0,414                      | 0,586 | 8,43         | 6,45      | 2,87            | 1,56         |
| $x = 0,75$                                 | 5,382(4)           | 11,828(3) | 342,6(7)                          | 0,165                      | 0,835 | 8,57         | 6,81      | 3,69            | 1,62         |
| $x = 1$                                    | 5,421(3)           | 11,957(4) | 351,4(4)                          | 0                          | 1     | 10,13        | 7,60      | 6,81            | 1,89         |
| <b>ICSD 184046</b>                         | 5,419(0)           | 11,961(0) | 351,2(4)                          | 0                          | 1     | –            | –         | –               | –            |

Fonte: adaptado de De Sousa *et al.* (2021b). *Journal of Photocatalysis*, v. 2, n. 2, p. 152 (com permissão de *Bentham Science*).

Por meio da Tabela 2 é possível confirmar que houve um aumento nos parâmetros de rede e, conseqüentemente, no volume da célula unitária diretamente proporcional ao aumento

da quantidade de cátions  $\text{Sr}^{2+}$  em substituição aos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  (aumento dos valores de  $x$ ), corroborando com os dados de DRX. As Figuras 9(a–b) ilustram melhor esse comportamento.

Figura 8 – (a) Parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) e (b) volumes das células unitárias ( $\text{\AA}^3$ ) dos cristais de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ).



Fonte: adaptado de De Sousa *et al.* (2021b). *Journal of Photocatalysis*, v. 2, n. 2, p. 153 (com permissão de *Bentham Science*).

Na Tabela 3 têm-se as posições (coordenadas) de todos os átomos que compõem a rede cristalina do  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) igualmente estimados pelo refinamento Rietveld. Conforme é possível observar, com as substituições, houve alterações somente nas posições relacionadas aos átomos de oxigênio (O).

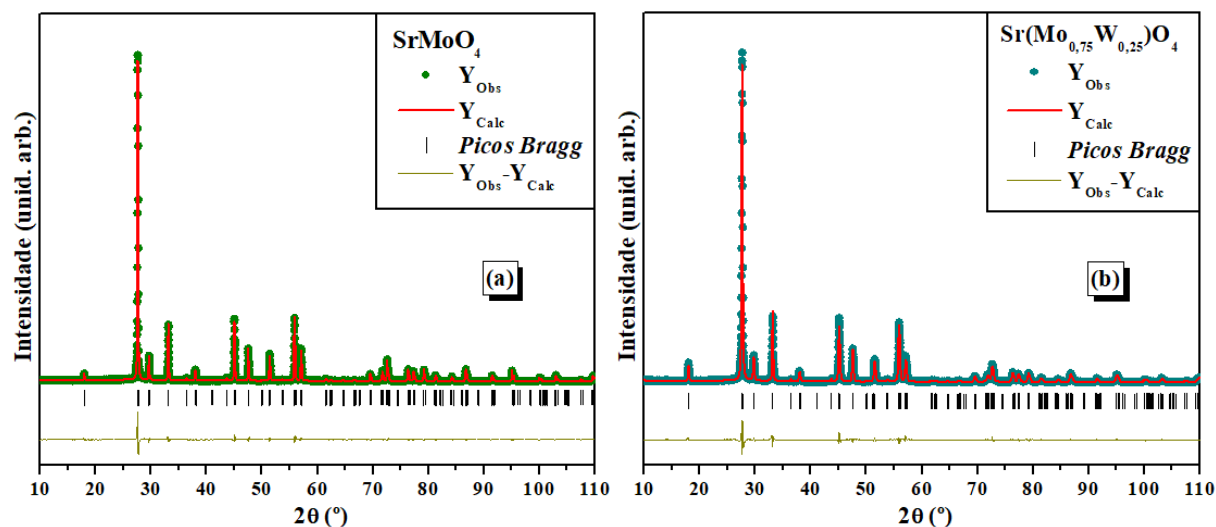
**Tabela 3.** Valores experimentais das coordenadas atômicas nos eixos ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ) dos átomos dos cristais de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) estimados pelo refinamento Rietveld.

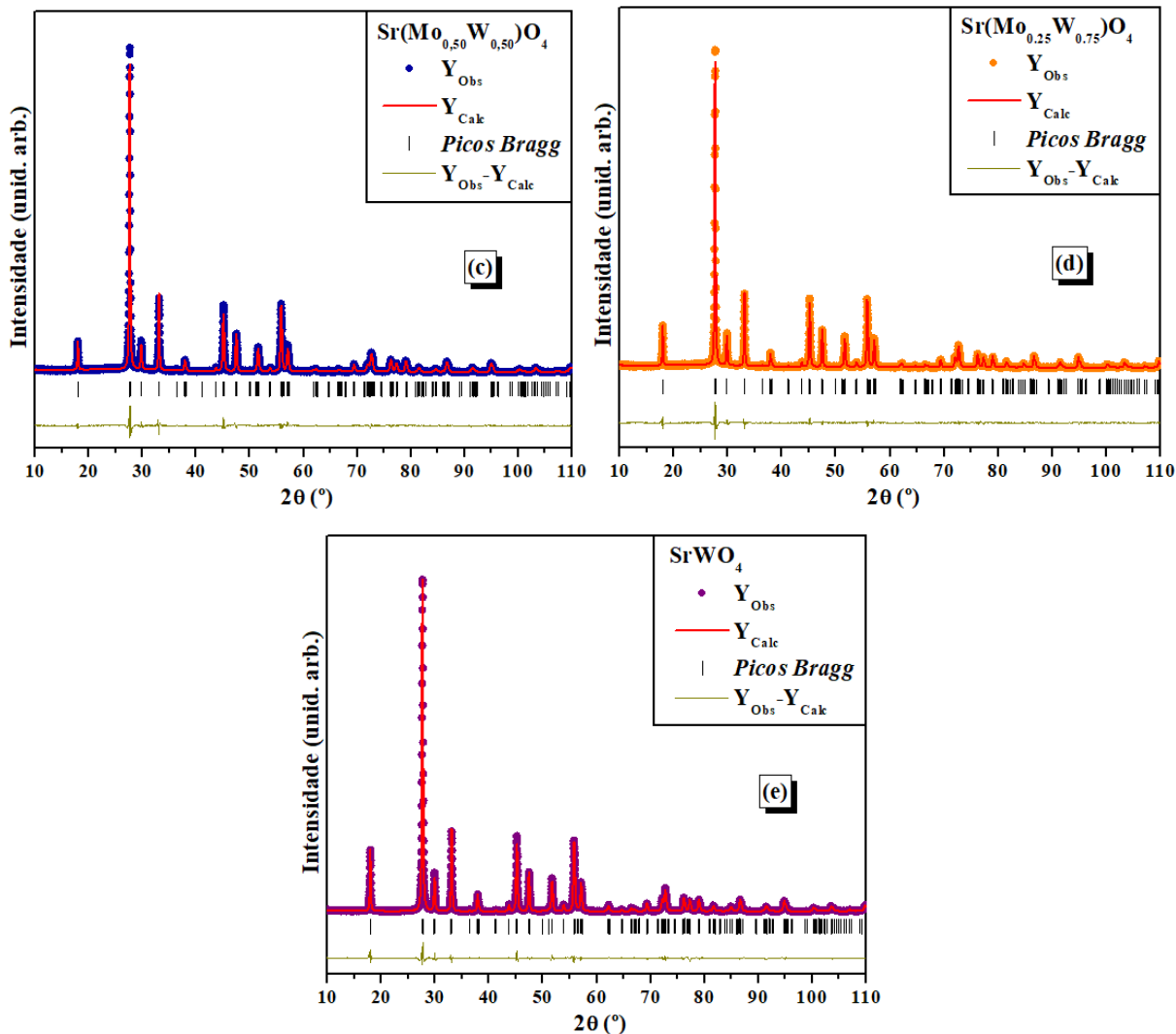
| $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$ |                             |                              |                              |                              |                              |
|---|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Átomos                                    | $x = 0$                     | $x = 0,25$                   | $x = 0,50$                   | $x = 0,75$                   | $x = 1$                      |
| <b>Ca</b>                                 | 0; 0,25; 0,625              | 0; 0,25; 0,625               | 0; 0,25; 0,625               | 0; 0,25; 0,625               | –                            |
| <b>Sr</b>                                 | –                           | 0; 0,25; 0,625               | 0; 0,25; 0,625               | 0; 0,25; 0,625               | 0; 0,25; 0,625               |
| <b>W</b>                                  | 0; 0,25; 0,125              | 0; 0,25; 0,125               | 0; 0,25; 0,125               | 0; 0,25; 0,125               | 0; 0,25; 0,125               |
| <b>O</b>                                  | 0,14826; 0,0076;<br>0,21036 | 0,14346;<br>0,00252; 0,21198 | 0,24633; 0,10518;<br>0,03899 | 0,23888; 0,10876;<br>0,04076 | 0,24981; 0,11214;<br>0,04077 |

Fonte: adaptado de De Sousa *et al.* (2021b). *Journal of Photocatalysis*, v. 2, n. 2, p. 152 (com permissão de Bentham Science).

As Figuras 10(a–e) ilustram os gráficos estruturais obtidos após o refinamento Rietveld dos cristais de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ).

Figura 9 – Gráficos estruturais obtidos pelo método de refinamento Rietveld dos cristais de (a)  $\text{SrMoO}_4$ , (b)  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25})\text{O}_4$ , (c)  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50})\text{O}_4$ , (d)  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$  e (e)  $\text{SrWO}_4$ .





Fonte: próprio autor (2022).

Os padrões de difração experimentais obtidos foram bem ajustados aos do ICSD nº 250491 (NOGUEIRA, *et al.* 2013) e ICSD nº 291536 (CULVER, *et al.* 2015) correspondentes as fases de  $\text{SrMoO}_4$  e  $\text{SrWO}_4$ , respectivamente, confirmando que as amostras de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) apresentam uma estrutura cristalina tetragonal do tipo scheelita sem fases secundárias.

A pequena diferença na escala de intensidade entre os padrões de difração observados experimentalmente e os calculados teoricamente ( $Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$ ), bem como os baixos desvios nos valores dos parâmetros estatísticos do refinamento Rietveld ( $R_{\text{wp}}$ ,  $R_{\text{p}}$ ,  $R_{\text{Bragg}}$  e  $\chi^2$ ) determinados e listados na Tabela 4, indicam tanto a boa qualidade do refinamento estrutural



como realizado quanto a confiabilidade dos resultados obtidos (SAHU, PANIGRAHI, 2011; MCCUSKER, *et al.* 1999; OLIVEIRA, *et al.* 2018; TOBY, 2006). A Tabela 4 também contém os parâmetros de rede e volumes das células unitárias, bem como os fatores de ocupação dos átomos Mo e W na rede cristalina do  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  estimados pelo refinamento.

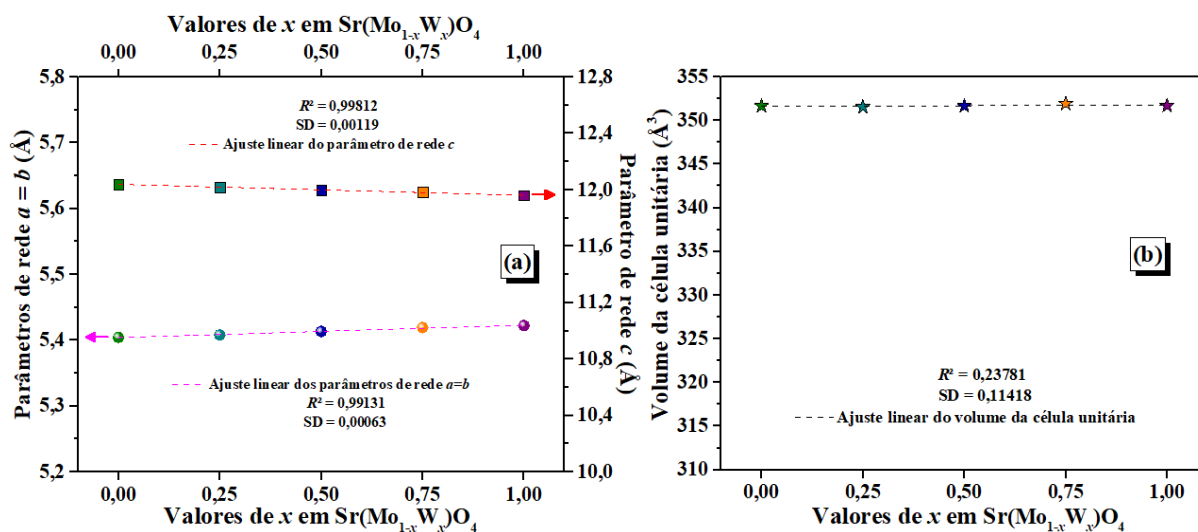
**Tabela 4.** Parâmetros estatísticos do refinamento Rietveld ( $R_{\text{wp}}$ ,  $R_{\text{p}}$ ,  $R_{\text{exp}}$  e  $\chi^2$ ); parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) e volumes das células unitárias ( $\text{Å}^3$ ); fator de ocupação dos átomos Mo e W estimados pelo refinamento Rietveld para os cristais de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0$ ; 0,25; 0,50; 0,75 e 1).

| Fórmula refinada $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$ | Parâmetros de rede     |                    | Volume de célula ( $\text{Å}^3$ ) | Fator de ocupação do sítio |      | $R_{\text{wp}}$ (%) | $R_{\text{p}}$ (%) | $R_{\text{Bragg}}$ (%) | $\chi^2$ |
|---|------------------------|--------------------|-----------------------------------|----------------------------|------|---------------------|--------------------|------------------------|----------|
|   | $a = b$ ( $\text{Å}$ ) | $c$ ( $\text{Å}$ ) |                                   | Mo                         | W    |                     |                    |                        |          |
|   |                        |                    |                                   |                            |      |                     |                    |                        |          |
| <b>ICSD 250491</b>  | 5,402647               | 12,04112(8)        | 351,45                            | 1                          | 0    | –                   | –                  | –                      | –        |
| $x = 0$   | 5,404357(27)           | 12,04033(12)       | 351,663(4)                        | 1                          | 0    | 9,93                | 7,56               | 6,29                   | 1,74     |
| $x = 0,25$  | 5,40818(6)             | 12,01880(28)       | 351,530(8)                        | 0,72                       | 0,28 | 10,13               | 7,69               | 6,71                   | 1,78     |
| $x = 0,50$  | 5,41346(6)             | 11,99928(30)       | 351,645(9)                        | 0,49                       | 0,51 | 9,32                | 7,14               | 5,76                   | 1,63     |
| $x = 0,75$  | 5,41936(5)             | 11,98283(23)       | 351,929(7)                        | 0,27                       | 0,73 | 9,26                | 7,02               | 5,22                   | 1,54     |
| $x = 1$   | 5,42243(5)             | 11,96108(21)       | 351,688(6)                        | 0                          | 1    | 8,86                | 6,53               | 3,04                   | 1,66     |
| <b>ICSD 291536</b>  | 5,4268(9)              | 11,9688(21)        | 352,48                            | 0                          | 1    | –                   | –                  | –                      | –        |

Fonte: próprio autor (2022).

Observou-se, por meio da Tabela 4, que a substituição dos cátions  $\text{Mo}^{6+}$  por  $\text{W}^{6+}$  causou alterações mais discretas nos parâmetros de rede e nos volumes das células unitárias da segunda solução sólida, ilustrados nas Figuras 11(a–b), se comparadas as alterações sofridas pela primeira solução sólida.

Figura 10 – (a) Parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) e (b) volumes das células unitárias ( $\text{\AA}^3$ ) dos cristais de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ).



Fonte: próprio autor (2022).

Na Tabela 5 estão reunidas as posições (coordenadas) de todos os átomos que compõem a rede cristalinas do  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) também estimados pelo refinamento Rietveld. Novamente, com as substituições, identificou-se alterações somente nas posições dos átomos de O.

**Tabela 5.** Valores experimentais das coordenadas atômicas nos eixos ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ) dos átomos dos cristais de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) estimados pelo refinamento Rietveld.

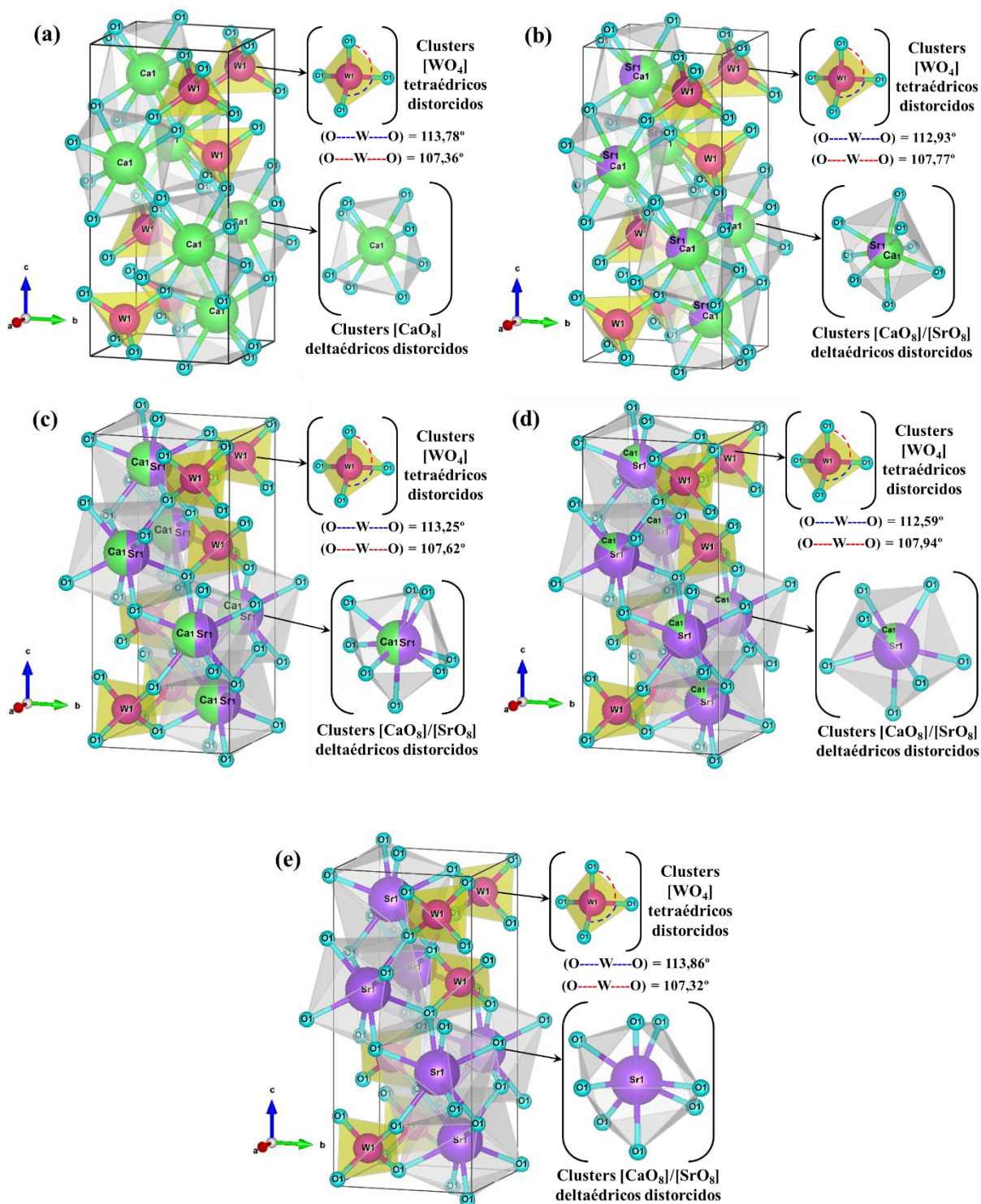
| <b>Cristais de <math>\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4</math></b> |                              |                              |                              |                              |                              |
|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>Átomos</b>  | <b><math>x = 0</math></b>    | <b><math>x = 0,25</math></b> | <b><math>x = 0,50</math></b> | <b><math>x = 0,75</math></b> | <b><math>x = 1</math></b>    |
| <b>Coordenadas atômicas (<math>x</math>, <math>y</math> e <math>z</math>)</b>  |                              |                              |                              |                              |                              |
| <b>Sr</b>  | 0;0,25;0,625                 | 0;0,25;0,625                 | 0;0,25;0,625                 | 0;0,25;0,625                 | 0;0,25;0,625                 |
| <b>Mo</b>  | 0;0,25;0,125                 | 0;0,25;0,125                 | 0;0,25;0,125                 | 0;0,25;0,125                 | –                            |
| <b>W</b>   | –                            | 0;0,25;0,125                 | 0;0,25;0,125                 | 0;0,25;0,125                 | 0;0,25;0,125                 |
| <b>O</b>   | 0,23196; 0,11833;<br>0,04717 | 0,63331;0,45883;<br>0,21851  | 0,66478; 0,46615;<br>0,20859 | 0,63897;0,5103;<br>0,29245   | 0,63597; 0,48952;<br>0,29343 |

Fonte: próprio autor (2022).

### 5.3 REPRESENTAÇÕES ESQUEMÁTICAS DAS CÉLULAS UNITÁRIAS

As Figuras 12(a–e) ilustram as representações esquemáticas das células unitárias dos cristais de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) modelados utilizando os parâmetros de rede e as posições atômicas determinados pelo refinamento Rietveld e listados nas Tabelas 2 e 3.

Figura 11 – Representações esquemáticas das células unitárias dos cristais de (a)  $\text{CaWO}_4$ , (b)  $(\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{WO}_4$ , (c)  $(\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{WO}_4$ , (d)  $(\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75})\text{WO}_4$  e (e)  $\text{SrWO}_4$ .

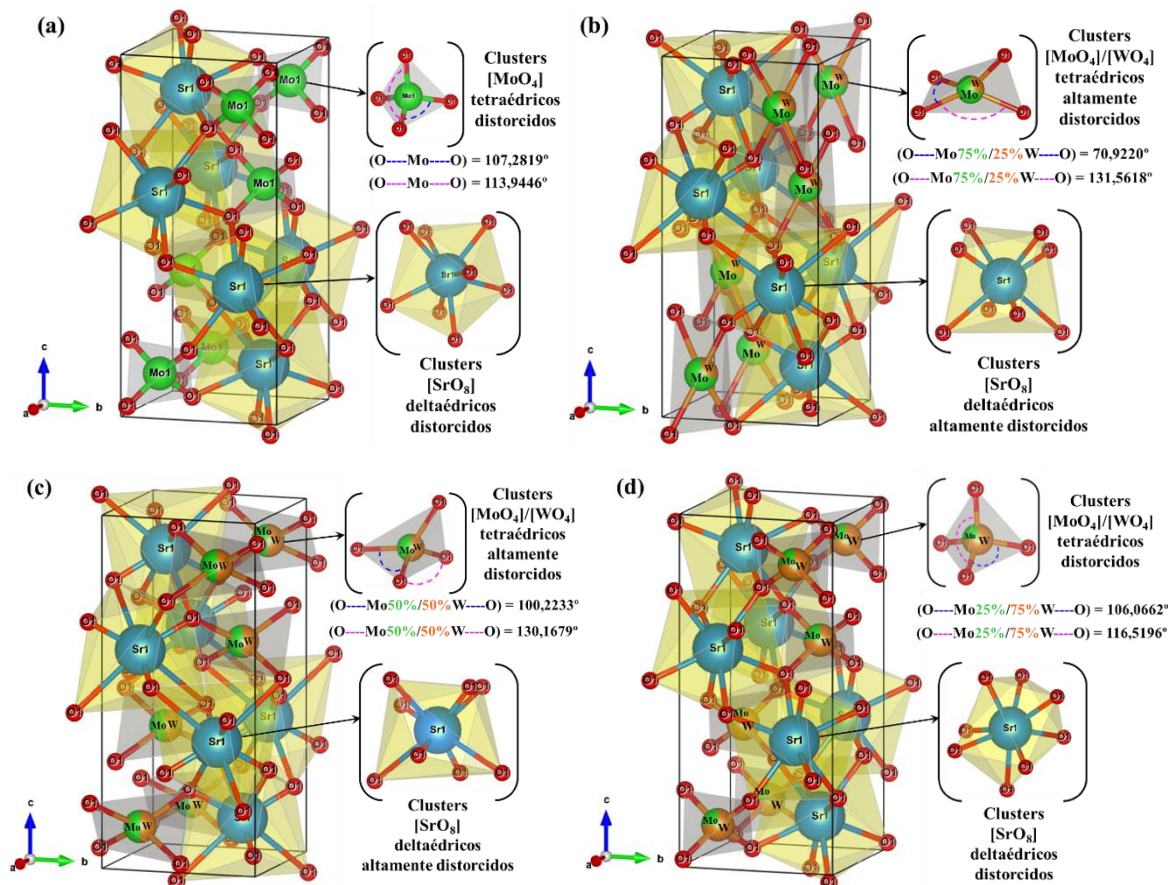


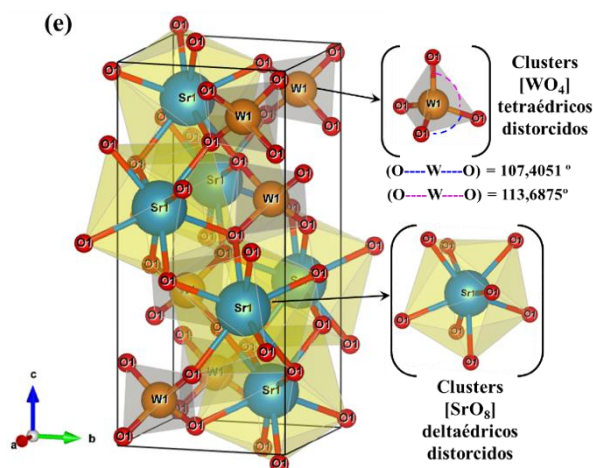
Fonte: adaptado de De Sousa *et al.* (2021b). *Journal of Photocatalysis*, v. 2, n. 2, p. 154 (com permissão de Bentham Science).

Os átomos de Ca e/ou Sr estão coordenados a oito átomos de O resultando em clusters  $[\text{CaO}_8]$  e/ou  $[\text{SrO}_8]$  deltaédricos (8 vértices, 12 faces e 18 arestas) distorcidos com grupo pontual de simétrica  $D_{2d}$  (SCZANCOSKI, *et al.* 2015; CAVALCANTE, *et al.* 2012a). Em contrapartida, os átomos de W estão ligados a quatro átomos de O formando clusters  $[\text{WO}_4]$  tetraédricos (4 vértices, 4 faces e 6 arestas) distorcidos com grupo pontual de simetria  $S_4$  (PHURUANGRAT; THONGTEM; THONGTEM, 2009).

As Figuras 13(a–e) ilustram as representações esquemáticas das células unitárias dos cristais de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ), modelados utilizando os parâmetros de rede e as posições atômicas determinados pelo refinamento Rietveld e listados nas Tabelas 4 e 5.

Figura 12 – Representações esquemáticas das células unitárias dos cristais de (a)  $\text{SrMoO}_4$ , (b)  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{O}_4$ , (c)  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50})\text{O}_4$ , (d)  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$  e (e)  $\text{SrWO}_4$ .





Fonte: próprio autor (2022).

Os átomos de Sr estão coordenados a oito átomos de O resultando em clusters [SrO<sub>8</sub>] deltaédricos (8 vértices, 12 faces e 18 arestas) distorcidos com grupo pontual de simetria  $D_{2d}$  (SCZANCOSKI, *et al.* 2015). Os átomos de Mo e/ou W estão ligados a quatro átomos de O formando clusters [MoO<sub>4</sub>]/[WO<sub>4</sub>] tetraédricos (4 vértices, 4 faces e 6 arestas) altamente distorcidos, sobretudo nos cristais que contém ambos os cátions Mo<sup>6+</sup> e W<sup>6+</sup> ( $x = 0,25; 0,50$  e  $0,75$ ), com grupo pontual de simetria  $S_4$  (PHURUANGRAT; THONGTEM; THONGTEM, 2009).

Conforme é possível notar, todas as estruturas, tanto da primeira quanto da segunda solução sólida, tal como previstos pelos padrões de DRX e confirmados pelo refinamento Rietveld, são tetragonais do tipo scheelita.

As distorções observadas são decorrentes das variações nos ângulos e distâncias das ligações O—Ca—O/O—Sr—O e O—Mo—O/O—W—O, dentro dos e entre os clusters [CaO<sub>8</sub>]/[SrO<sub>8</sub>] e [MoO<sub>4</sub>]/[WO<sub>4</sub>], como consequência das perturbações nas posições dos átomos de O causadas pelas substituições dos cátions Ca<sup>2+</sup> por Sr<sup>2+</sup> e Mo<sup>6+</sup> por W<sup>6+</sup>, proporcionando diferentes níveis de ordem-desordem estrutural (DAS, *et al.* 2020; OLIVEIRA, *et al.* 2018; CAVALCANTE, *et al.* 2012b).

## 5.4 ESPECTROS MICRO-RAMAN E DE IV-TF

As técnicas de espectroscopia Raman e na região do infravermelho são de fundamental importância para fornecer informações sobre as variações de ordem-desordem estrutural a curto alcance da rede cristalina dos materiais, complementando os dados obtidos por DRX e refinamento Rietveld (MURALIDHARAN, *et al.* 2016).

De acordo com a teoria de grupos, 26 modos vibracionais são esperados para cristais de tungstato e molibdato com estrutura tetragonal do tipo scheelita conforme representados na Equação (10):

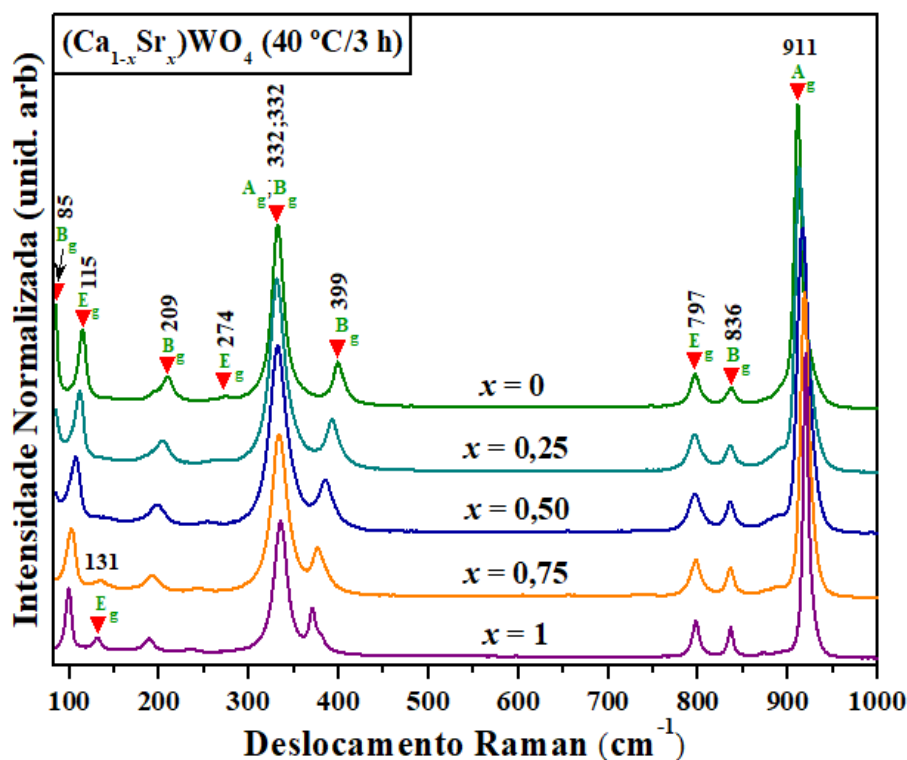
$$\Gamma_{[\text{Raman}] + (\text{Infravermelho})} = [3A_g + 5B_g + 5E_g] + (5A_u + 3B_u + 5E_u), \quad (10)$$

na qual  $[A_g, B_g$  e  $E_g]$  representam modos vibracionais ativos no Raman (totalizando 13 modos) enquanto  $(A_u, B_u$  e  $E_u)$  representam modos vibracionais ativos no infravermelho (também totalizando 13 modos). Todos os modos  $A$  e  $B$  são não degenerados, enquanto os modos  $E$  são duplamente degenerados. Os subscritos "g" e "u" indicam os pares sob inversão em cristais centrossimétricos (PORTO; SCOTT, 1967; DOS SANTOS, *et al.* 2020; THONGTEM, *et al.* 2010).

Esses modos podem ser divididos em dois grupos: modos internos (sete) e modos externos (seis). Os primeiros estão relacionados as vibrações envolvendo os clusters  $[\text{MoO}_4]/[\text{WO}_4]$  tetraédricos com centro de massa estacionário, os segundos, ao movimento dos clusters  $[\text{CaO}_8]/[\text{SrO}_8]$  deltaédricos (SHANDILYA; SREENIVAS, 2019; ALOYSIUS SABU, *et al.* 2016; SCZANCOSKI, *et al.* 2009; BASIEV, *et al.* 2000).

A Figura 14 ilustra os espectros micro-Raman das amostras de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) com modos vibracionais intensos e bem definidos sugerindo um alto grau de ordenamento estrutural também a curto alcance (GONÇALVES, *et al.* 2015).

Figura 13 – Espectros micro-Raman dos cristais de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ).



Fonte: adaptado de De Sousa *et al.* (2021b). *Journal of Photocatalysis*, v. 2, n. 2, p. 155 (com permissão de *Bentham Science*).

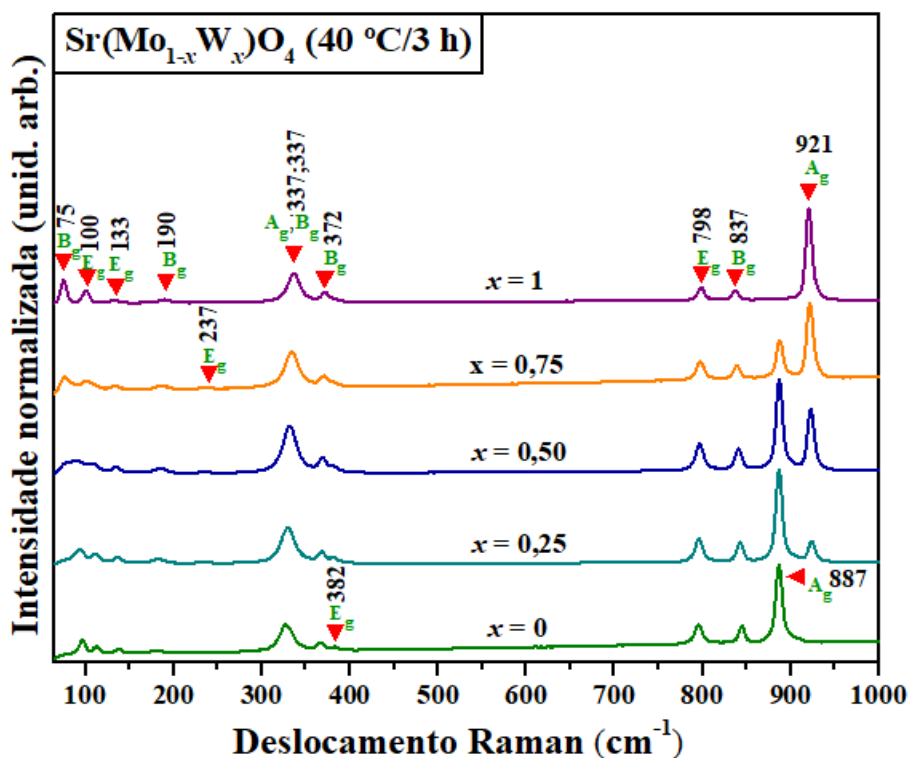
Como pode ser observado na Figura 14, onze modos vibracionais ativos foram detectados experimentalmente. A banda intensa localizada entre  $940$  e  $900\text{ cm}^{-1}$  ( $A_g$ ) foi atribuída às vibrações de estiramento simétrico das ligações O–W–O, enquanto as demais detectadas em  $836$  ( $B_g$ ) e  $797\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) foram atribuídas às vibrações de estiramento antissimétrico das mesmas ligações. A banda encontrada entre  $420$  e  $360\text{ cm}^{-1}$  ( $B_g$ ) surgiu das vibrações de flexões antissimétricas das ligações W–O–W, enquanto as em torno de  $332\text{ cm}^{-1}$  ( $A_g + B_g$ ), das vibrações de flexões simétricas. As duas bandas identificadas entre  $286$  e  $175\text{ cm}^{-1}$  ( $B_g$  e  $E_g$ ) foram associadas à rotação livre dos clusters  $[\text{WO}_4]$ . A banda em  $131\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ), observada principalmente no espectro micro-Raman do  $\text{SrWO}_4$ , foi originada das vibrações de estiramento simétrico das ligações O–Ca–O e/ou O–Sr–O. As bandas em  $115\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) foram atribuídas ao movimento livre dos clusters  $[\text{CaO}_8]$  e/ou  $[\text{SrO}_8]$ . As vibrações de flexões simétricas das



ligações O–Ca–O foram identificadas em  $85\text{ cm}^{-1}$  ( $B_g$ ) no espectro micro-Raman do  $\text{CaWO}_4$  (SAHMI; BENSADOK; TRARI, 2017; MAHESHWARY, SINGH; SINGH, 2016; PEREIRA, *et al.* 2015; SCZANCOSKI, *et al.* 2015; KHOBRAGADE, *et al.* 2013; THONGTEM, *et al.* 2010).

A Figura 15 ilustra os espectros micro-Raman dos cristais de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) com as atribuições de bandas correspondentes.

Figura 14 – Espectros micro-Raman dos cristais de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ).



Fonte: próprio autor (2022).

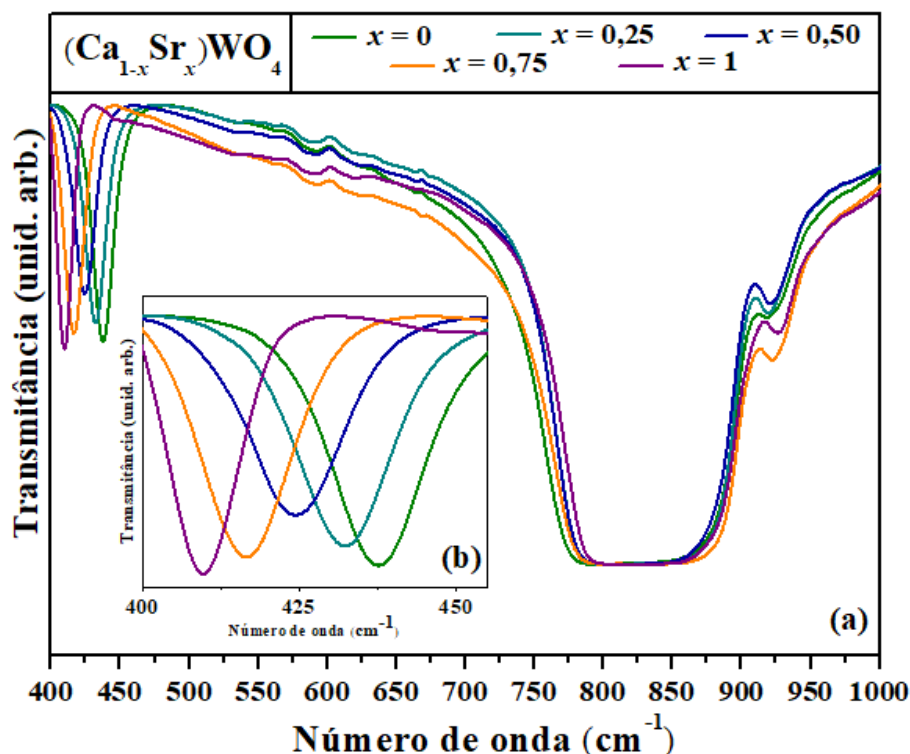
Na Figura 15 é possível observar que doze modos vibracionais ativos foram detectados experimentalmente. As bandas intensas localizadas em  $921\text{ cm}^{-1}$  ( $A_g$ ), no espectro micro-Raman do  $\text{SrWO}_4$ , e em  $887\text{ cm}^{-1}$  ( $A_g$ ), no espectro micro-Raman do  $\text{SrMoO}_4$ , foram atribuídas às vibrações de estiramento simétrico das ligações O–W–O e O–Mo–O, respectivamente. É

interessante notar que ambos estão presentes nos espectros micro-Raman dos cristais de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25})\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50})\text{O}_4$  e  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$  cujas intensidades são diretamente proporcionais à razão Mo/W. As bandas em 837 ( $B_g$ ) e 798  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) foram atribuídas às vibrações de estiramento antissimétrico das ligações O–W–O e/ou O–Mo–O. As bandas localizadas em 382 ( $E_g$ ) e 372  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_g$ ) foram associadas às vibrações de flexão antissimétrica das ligações O–W–O e/ou O–Mo–O, enquanto a banda em 337  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_g + B_g$ ) foi associada às vibrações de flexão simétrica. Os modos em 237 ( $E_g$ ) e 190  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_g$ ) foram atribuídos aos movimentos de rotação livre dos clusters  $[\text{WO}_4]$  e/ou  $[\text{MoO}_4]$ . Os modos externos gerados com as interações entre os cátions  $\text{Sr}^{2+}$  e os clusters  $[\text{WO}_4]$  e/ou  $[\text{MoO}_4]$  são mostrados entre 150 e 65  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em torno de 133 ( $E_g$ ) e 75  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_g$ ) foram atribuídos ao estiramento simétrico e às vibrações de flexão simétrica das ligações O–Sr–O, respectivamente. A banda em torno de 100  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) foi relacionada ao movimento livre dos clusters  $[\text{SrO}_8]$  (SWATHI, *et al.* 2022; DE SOUSA, *et al.* 2021b; AZZOUZI, *et al.* 2020; SUDA; ZVEREV, 2016; SCZANCOSKI, *et al.* 2015; CULVER, *et al.* 2013; NOGUEIRA, *et al.* 2013).

Nos espectros de infravermelho, dos 13 modos vibracionais esperados, 1 modo  $A_u$  e 1 modo  $E_u$  são considerados modos acústicos (de frequência zero), enquanto os 3 modos  $B_u$  são considerados modos proibidos, resultando, assim, em oito modos vibracionais ativos no infravermelho que podem ser observados ( $4A_u + 4E_u$ ) (SCZANCOSKI, *et al.* 2015; PORTO; SCOTT, 1967).

A Figura 16(a) ilustra os espectros de IV-TF das amostras de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e 1) na faixa espectral entre 400 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto a Figura 16(b) exibe o intervalo entre 400 e 460  $\text{cm}^{-1}$  com mais detalhes.

Figura 15 – (a) Espectros de IV-TF dos cristais de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ); (b) espectros ampliados na região entre  $400$  e  $460 \text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: adaptado de De Sousa *et al.* (2021b). *Journal of Photocatalysis*, v. 2, n. 2, p. 155 (com permissão de Bentham Science).

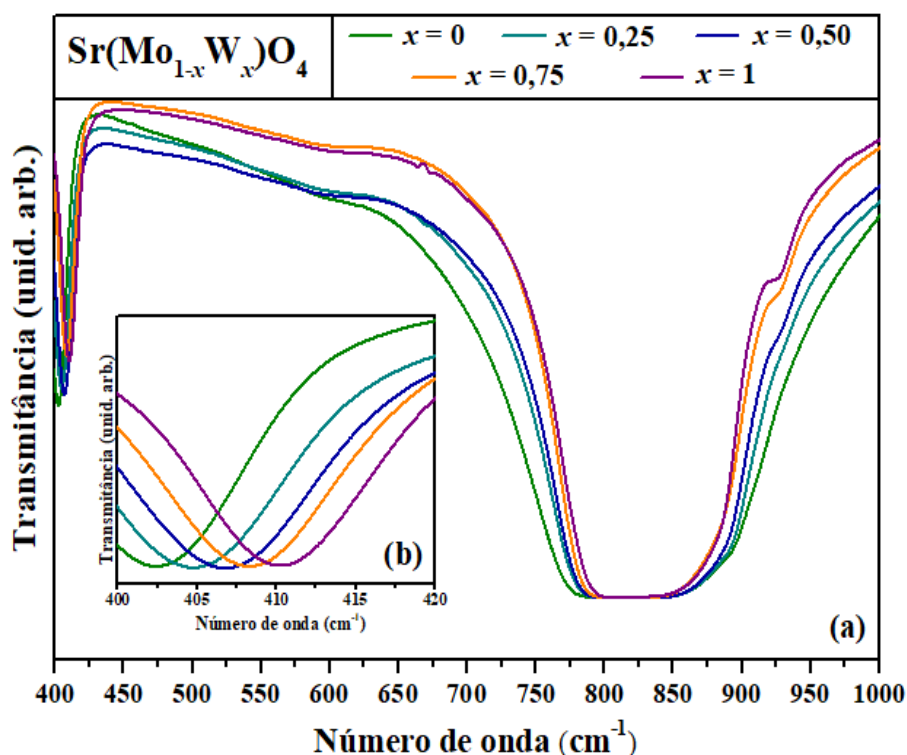
Conforme evidenciado na Figura 16, apenas três modos vibracionais ativos foram identificados, sendo considerados modos internos por se originarem de movimentos relacionados às vibrações no interior dos clusters  $[\text{MoO}_4]/[\text{WO}_4]$ . A ampla banda de absorção, observada entre  $750$  e  $900 \text{ cm}^{-1}$  ( $1E_u$  e  $1A_u$ ), e a mais estreita, entre  $405$  e  $445 \text{ cm}^{-1}$  [ $1(A_u + E_u)$ ], foram atribuídas às vibrações de estiramento antissimétrico e flexão simétrica das ligações O–W–O, respectivamente (DE SOUSA, *et al.* 2021a; CHEN, *et al.* 2016; GONÇALVES, *et al.* 2015; CAVALCANTE, *et al.* 2012a; THONGTEM; PHURUANGRAT; THONGTEM, 2008; ZHANG; JIA; WU, 2006).

O deslocamento da banda de absorção mais próxima a  $400 \text{ cm}^{-1}$  para menores números de onda (Figura 16(b)), de forma diretamente proporcional as substituições dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$ , sugere uma redução, também de forma diretamente proporcional, na força das ligações

O–W–O, que pode estar relacionado ao aumento da distância dessas ligações com o consequente aumento do volume da célula unitária (NOGUEIRA, *et al.* 2013; PRIYA; SINHA; ROUT, 2013).

Os espectros de IV-TF das amostras de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) na faixa espectral entre  $400$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  são ilustrados na Figura 17(a). Uma ampliação dos espectros entre  $400$  e  $420\text{ cm}^{-1}$  é exibido na Figura 17(b).

Figura 16 – (a) Espectros de IV-TF dos cristais de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ); (b) espectros ampliados na região entre  $400$  e  $420\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: próprio autor (2022).

A banda larga e intensa localizada entre  $950$  e  $750\text{ cm}^{-1}$  ( $1E_u$  e  $1A_u$ ) e a estreita localizada entre  $400$  e  $415\text{ cm}^{-1}$  [ $1(A_u + E_u)$ ] são atribuídas, respectivamente, às vibrações de estiramento antissimétrico e de flexão simétrica das ligações O–Mo–O e/ou O–W–O (CHAUHAN; DIXIT;

PANDEY, 2021; DE SOUSA, *et al.* 2021B; KARTHIK, *et al.* 2021; THONGTEM; PHURUANGRAT; THONGTEM, 2010).

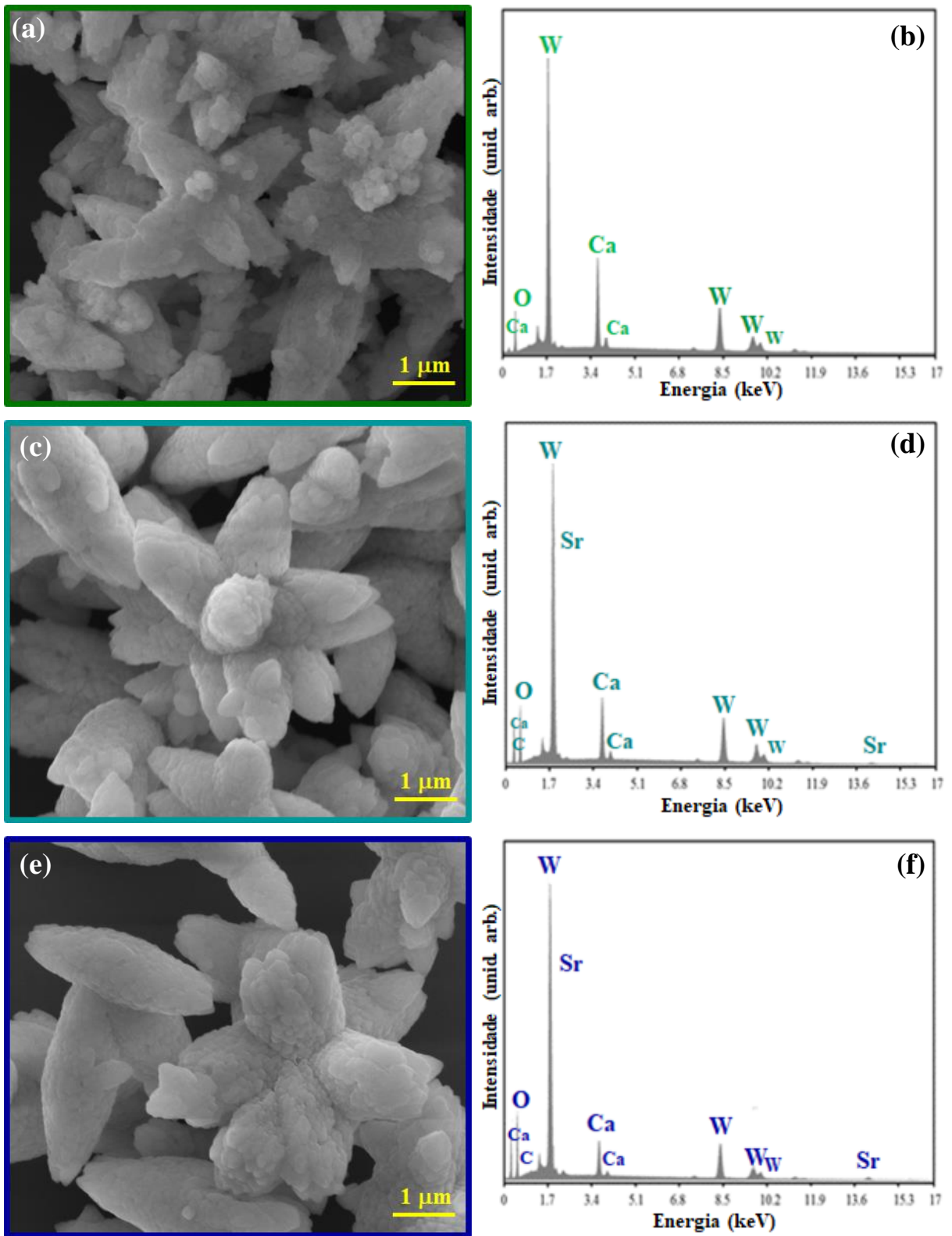
A substituição proporcional dos cátions  $\text{Mo}^{6+}$  por  $\text{W}^{6+}$  promoveu um deslocamento da banda mais próxima a  $400\text{ cm}^{-1}$  para maiores números de onda (Figura 17(b)). Isso pode estar relacionado à diferença de eletronegatividade entre os átomos de Mo (2,16) e W (2,36). Sendo o W mais eletronegativo, a ligação O–W–O tende a ser mais forte do que a ligação O–Mo–O, logo, a vibrar em frequências mais altas, ou seja, em regiões com maior número de onda (WANG, *et al.* 2018; RENDÓN-ANGELES, *et al.* 2017; DATURI, *et al.* 2000).

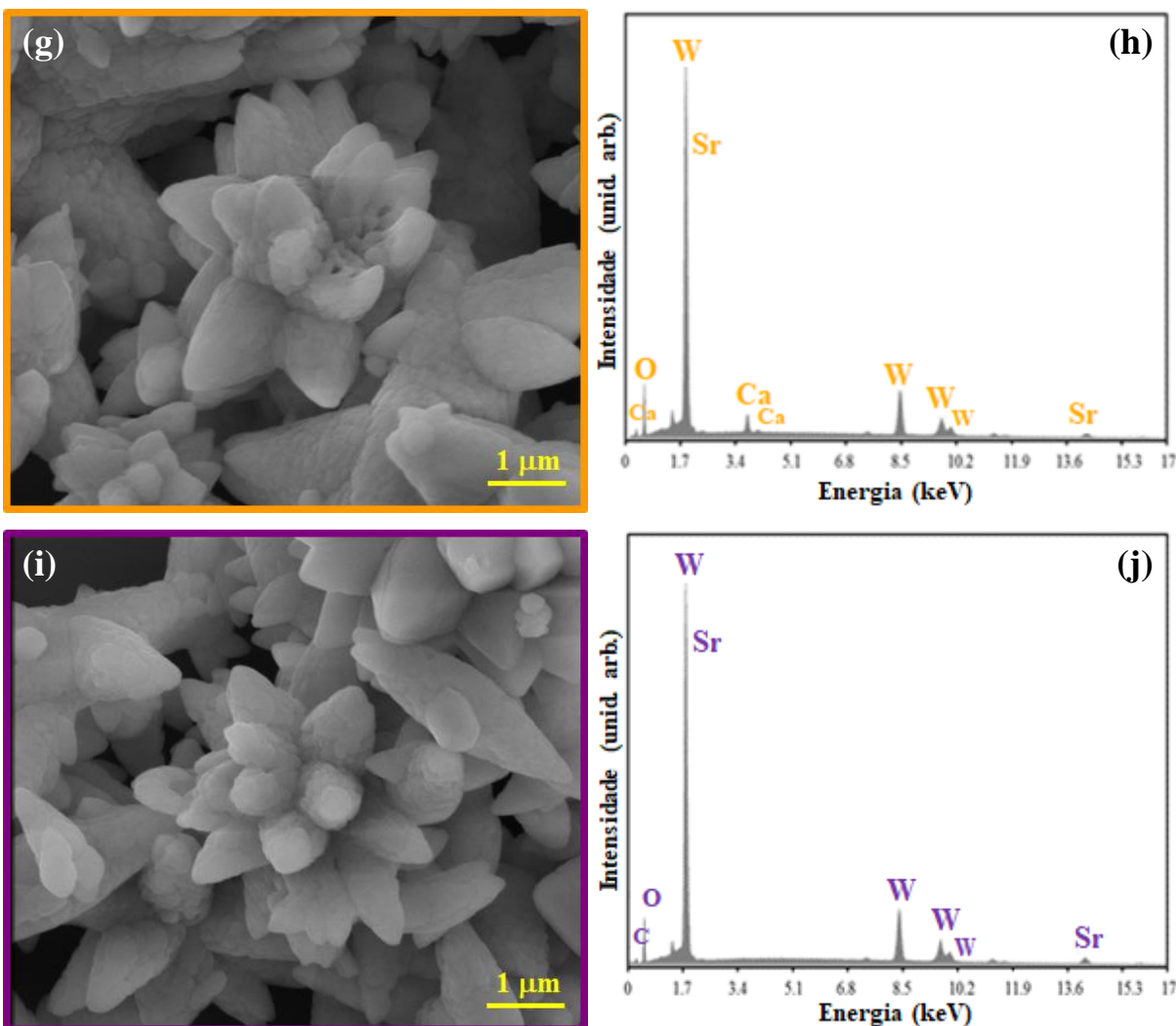
Todos os espectros micro-Raman e de infravermelho de ambas as soluções sólidas mostraram modos ativos vibracionais característicos de estruturas tetragonais do tipo scheelita, em boa concordância com a literatura e com os padrões de DRX e dados de refinamento Rietveld obtidos e abordados neste trabalho.

## 5.5 IMAGENS DE MEV-EC E ESPECTROS DE EDS

As Figuras 18(a–j) ilustram as imagens de MEV-EC dos cristais de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) e seus respectivos espectros de EDS.

Figura 17 – Imagens de MEV-EC e espectros de EDS correspondentes dos cristais de (a,b)  $\text{CaWO}_4$ , (c,d)  $(\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{WO}_4$ , (e,f)  $(\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{WO}_4$ , (g,h)  $(\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75})\text{WO}_4$  e (i,j)  $\text{SrWO}_4$ .





Fonte: adaptado de De Sousa *et al.* (2021b). *Journal of Photocatalysis*, v. 2, n. 2, p. 156 (com permissão de Bentham Science).

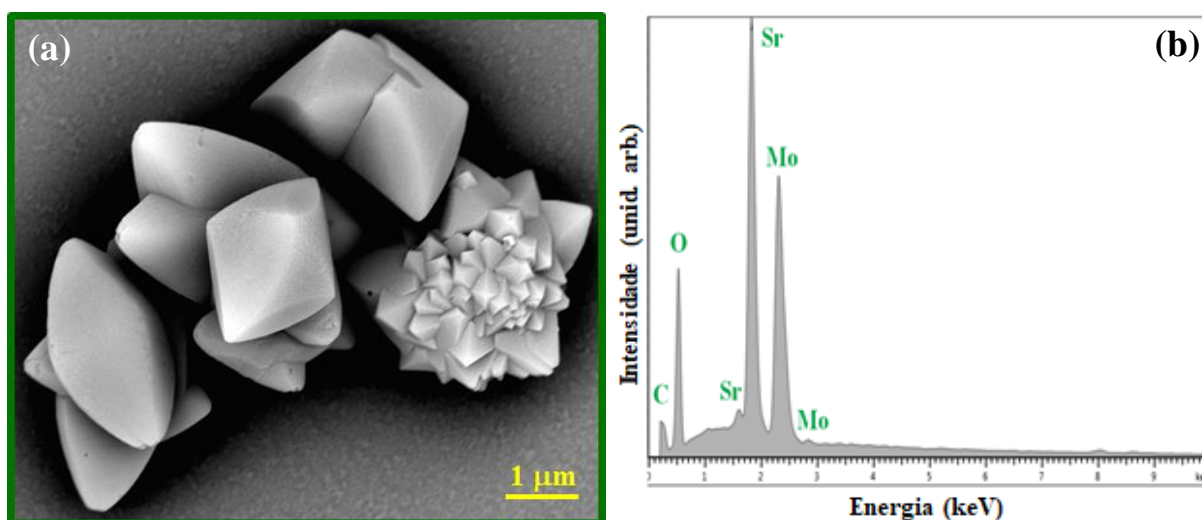
As imagens de MEV-EC (Figuras 18(a,c,e,g,i)) revelam que os cristais possuem morfologias semelhantes a fusos e flores, frequentemente relatados pela literatura para CaWO<sub>4</sub> e SrWO<sub>4</sub> (DIRANY; MCRAE; ARAB, 2017; ZHANG, *et al.* 2014b; YANG, *et al.* 2013). Os fusos têm de 2 a 3 μm de comprimento e 700 nm a 1 μm de largura, enquanto as flores têm de 2 a 3 μm de diâmetro. Segundo Xing *et al.* (2014) e Yang *et al.* (2013), as morfologias semelhantes a flores são formadas por aglomerados de morfologias semelhantes a fusos automontados.

Em solução aquosa, os cátions  $\text{Sr}^{2+}$  tendem a ser menos solvatados que os cátions  $\text{Ca}^{2+}$ , sendo, portanto, mais fácil a interação com outros íons também presentes na solução, como, no caso deste trabalho,  $\text{MoO}_4^{2-}$  e  $\text{WO}_4^{2-}$ , favorecendo, assim, o aumento da taxa de nucleação, bem como a ocorrência de processos de nucleação secundária. Logo, no processo de formação dos cristais, acredita-se que a substituição de cátions  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  contribuiu para a formação proporcional de cristais maiores e mais regulares (Figuras 18(a,i) (NOGUEIRA, *et al.* 2013; WAWER; WARMÍŃSKA; GRZYBKOWSKI, 2011).

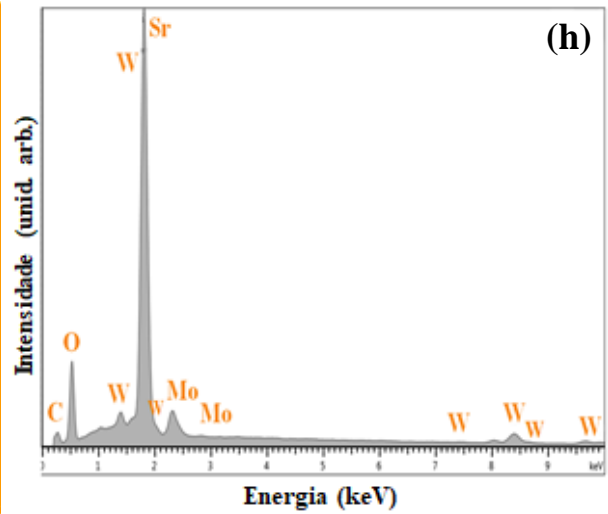
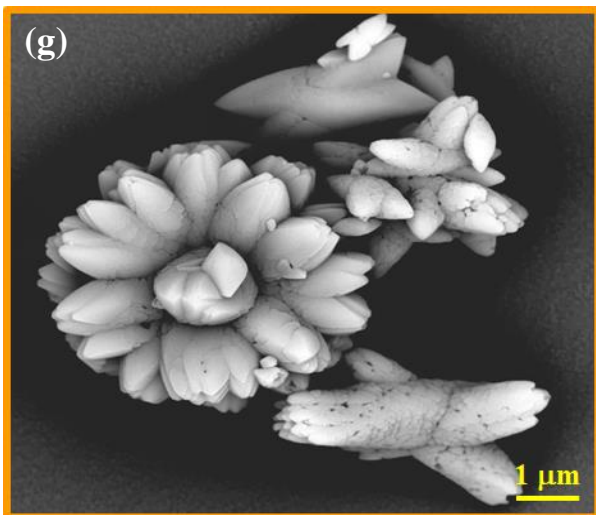
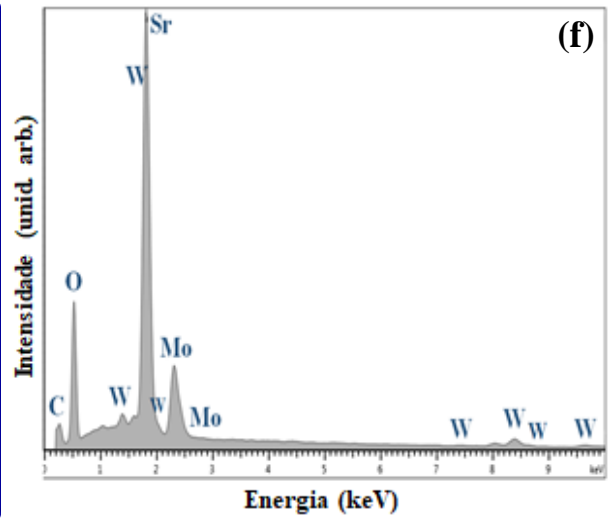
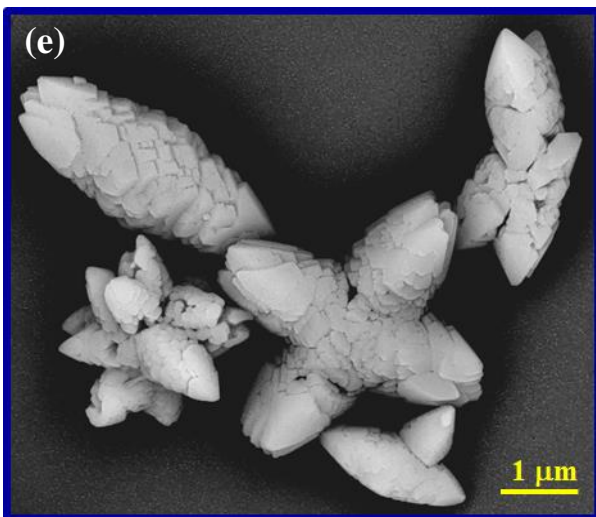
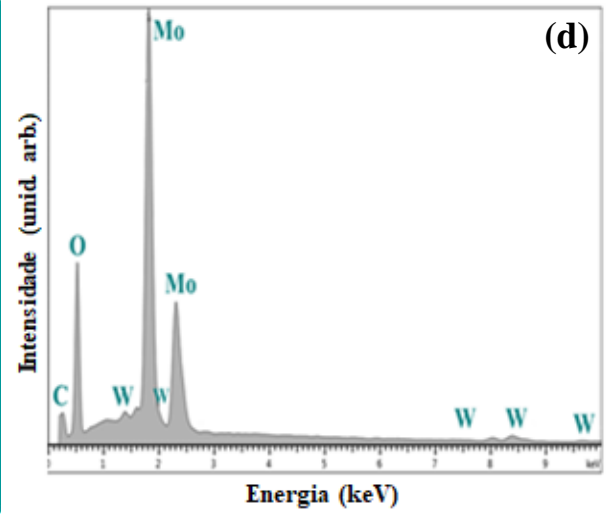
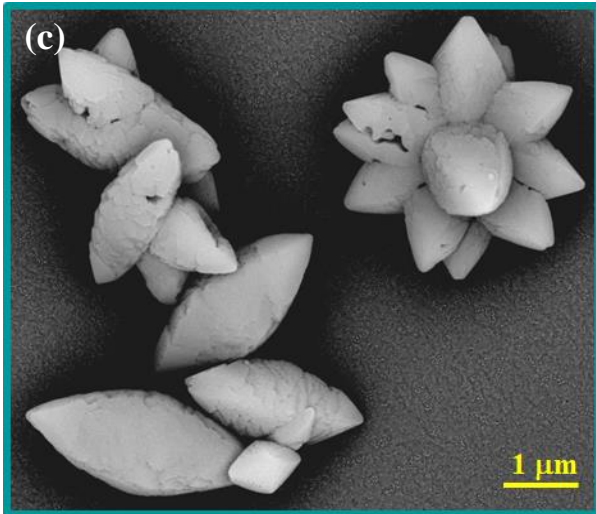
Os espectros de EDS correspondentes, Figuras 18(b,d,f,h,j), revelam que apenas os elementos Sr, Ca, O e W estão presentes na matriz dos microcristais, sugerindo a pureza das amostras como obtidas. A existência de baixas concentrações de C em alguns espectros de EDS foi atribuída a fita adesiva condutora empregada para fixação das amostras no porta-amostras.

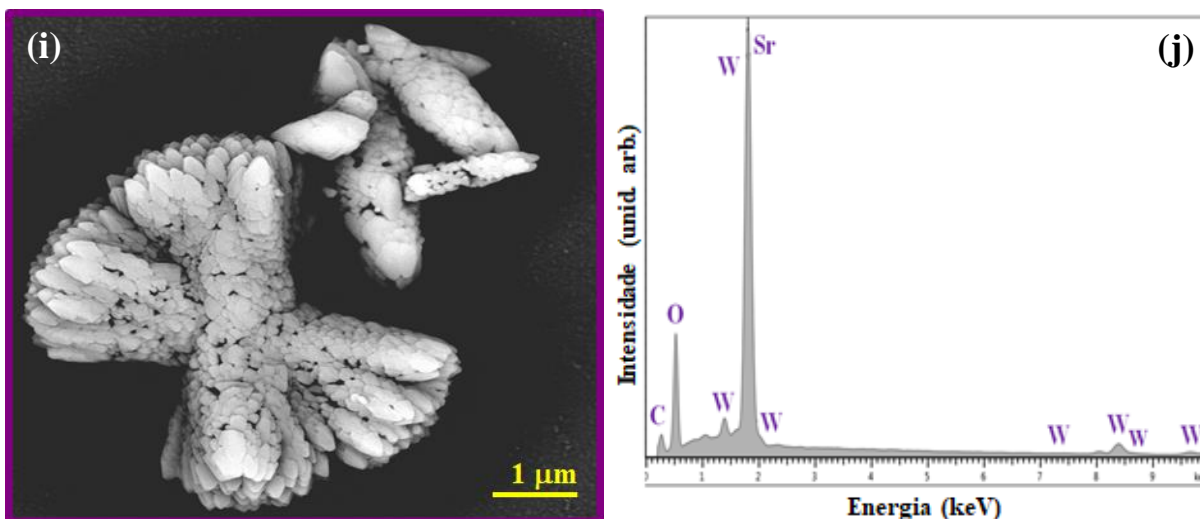
As imagens de MEV-EC dos cristais de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) e seus respectivos espectros de EDS são ilustrados nas Figuras 19(a–j).

Figura 18 – Imagens de MEV-EC e espectros de EDS correspondentes dos cristais de (a,b)  $\text{SrMoO}_4$ ; (c,d)  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25})\text{O}_4$ , (e,f)  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50})\text{O}_4$ , (g,h)  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$ , e (i,j)  $\text{SrWO}_4$ .









Fonte: próprio autor (2022).

Conforme é possível observar através da Figura 19(a), as amostras de  $\text{SrMoO}_4$  formaram, predominantemente, morfologias do tipo octaédricas (3 μm de comprimento e 2 μm de largura, aproximadamente) com uma superfície aparentemente lisa. Resultados semelhantes foram alcançados por Jiang *et al.* (2012), também utilizando o método SQ, e por Rendón-Angeles *et al.* (2017), pelo método hidrotérmico.

À medida que a concentração de W aumentou (valor de  $x$ ), os octaedros assumiram uma morfologia fusiforme (3 μm de comprimento e 1 μm de diâmetro, aproximadamente) com uma superfície mais áspera, Figuras 19(c,e,g), até que alguns evoluíram para morfologias do tipo halteres (3,5 μm comprimento e 1 μm de diâmetro, aproximadamente) presentes, em maior número, nas amostras de  $\text{SrWO}_4$ , Figura 19(i). Mukherjee *et al.* (2016), pelo método SQ, e Karthik *et al.* (2021), pelo método de coprecipitação, obtiveram morfologias semelhantes para cristais de  $\text{SrWO}_4$ .

Algumas poucas morfologias semelhantes a estrelas e flores também surgiram (com um tamanho médio de 3 μm), possivelmente devido à aglomeração de morfologias fusiformes, segundo Cavalcante *et al.* (2013). No entanto, de acordo com Dos Santos *et al.* (2020),

morfologias do tipo flores também podem surgir a partir de morfologias do tipo estrelas que, por sua vez, se formam após fusos dividirem suas extremidades e gerarem novas pontas.

Os espectros de EDS correspondentes, Figuras 19(b,d,f,h,j), revelaram que apenas os elementos Sr, O, Mo e W estão presentes na matriz dos microcristais, sugerindo a pureza das amostras como obtidas. A presença do C em baixas concentrações foi atribuída a fita adesiva condutora empregada para fixação das amostras no porta-amostras.

## 5.6 ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E VALORES DE $E_{\text{gap}}$ ESTIMADOS

Os valores de  $E_{\text{gap}}$  dos microcristais de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  e  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O})_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) foram estimados seguindo a metodologia proposta por Kubelka e Munk (KUBELKA; MUNK, 1931), que se utiliza diretamente da espectroscopia de reflectância difusa de amostras na forma de pó para determinar, com maior precisão, tais valores (MORALES; MORA; PAL, 2007; MYRICK, *et al.* 2011).

Para qualquer comprimento de onda, é proposta a Equação (11):

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (11)$$

na qual  $F(R_{\infty})$  é a função de Kubelka–Munk ou refletância absoluta da amostra,  $R_{\infty}$  é a refletância quando a amostra é infinitamente espessa,  $k$  é o coeficiente de absorção molar e  $s$  é o coeficiente de espalhamento. Considerando que o sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ; 99,999% de pureza; Merck) foi usado como amostra padrão,  $R_{\infty} = R_{\text{amostra}}/R_{\text{BaSO}_4}$ .

O  $E_{\text{gap}}$  e o coeficiente de absorção linear ( $\alpha$ ) dos óxidos semicondutores estão relacionados de acordo com a Equação (12) abaixo:

$$\alpha h\nu = C_1 (h\nu - E_{\text{gap}})^n, \quad (12)$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton,  $C_1$  é uma constante de proporcionalidade e  $n$  é uma constante associada aos diferentes tipos de transições eletrônicas (0,5 ou 2 para transições diretas e indiretas permitidas, respectivamente; 1,5 ou 3 para transições diretas e indiretas proibidas, respectivamente) (SHIVAKUMARA, *et al.* 2015).

Uma característica peculiar é que, analisando a estrutura de bandas de cristais de  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$  e  $\text{SrMoO}_4$ , o estado de energia máxima da BV e o estado de energia mínima da BC estão localizados no mesmo ponto da zona de Brillouin, o que resulta em transições eletrônicas diretas permitidas ( $n = 0,5$ ) (LACOMBA-PERALES, *et al.* 2011; CARVALHO; LIMA; LALIC, 2019). Com base nesta informação, presumiu-se que os microcristais de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  e  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) possuem as mesmas características.

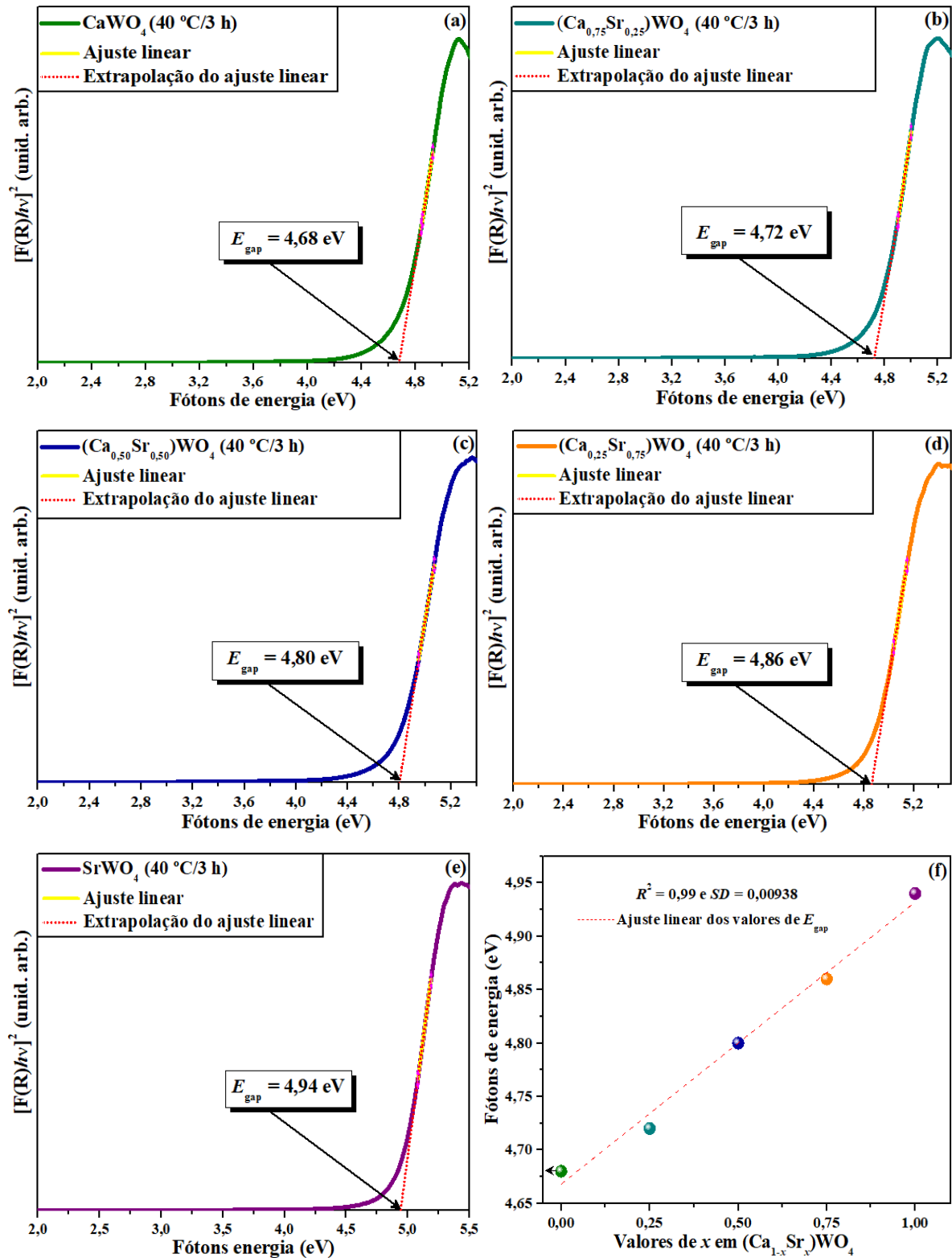
Logo, usando  $n = 0,5$  na Equação (12),  $k = 2\alpha$  e  $C_2$  como constante de proporcionalidade, a equação de Kubelka–Munk modificada é descrita como na Equação (13):

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_{\text{gap}}). \quad (13)$$

Após calcular o  $F(R_\infty)$  da equação anterior e plotar o gráfico de  $[F(R_\infty)h\nu]^2$  vs.  $h\nu$ , os valores de  $E_{\text{gap}}$  são estimados por extrapolação da porção linear dos espectros resultantes (PEREIRA, *et al.* 2015).

As Figuras 20(a–e) exibem os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis obtidos para os microcristais de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) e os respectivos valores de  $E_{\text{gap}}$  estimados. A Figura 20(f) ilustra as variações destes em função da concentração de Sr.

Figura 19 – Espectros de refletância difusa na região do UV-Vis dos microcristais de (a)  $\text{CaWO}_4$ , (b)  $(\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{WO}_4$ , (c)  $(\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{WO}_4$ , (d)  $(\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75})\text{WO}_4$  e (e)  $\text{SrWO}_4$  e valores de  $E_{\text{gap}}$  estimados; (f) relação entre os valores de  $E_{\text{gap}}$  e os de  $x$ .

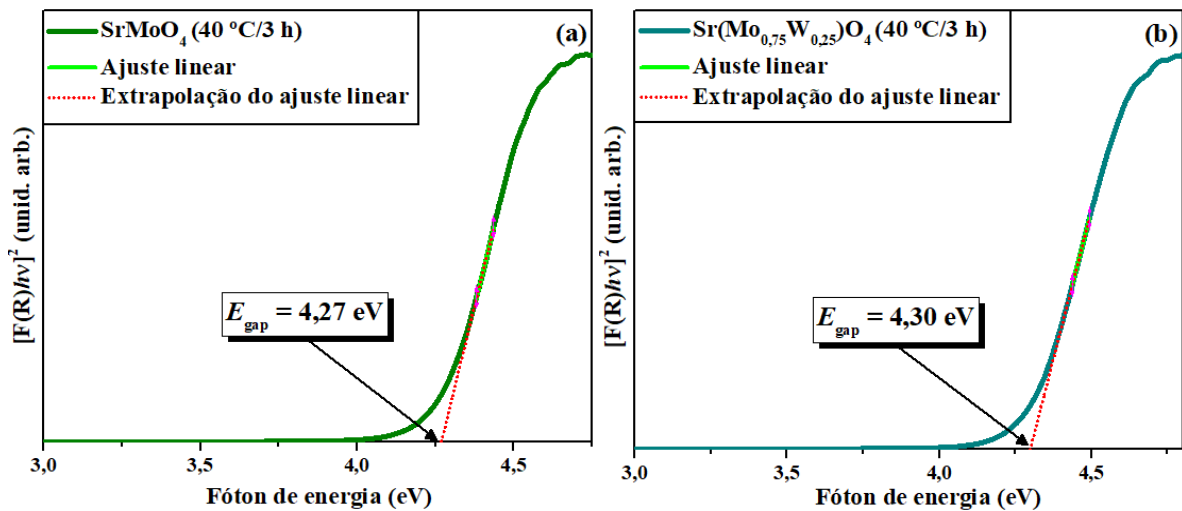


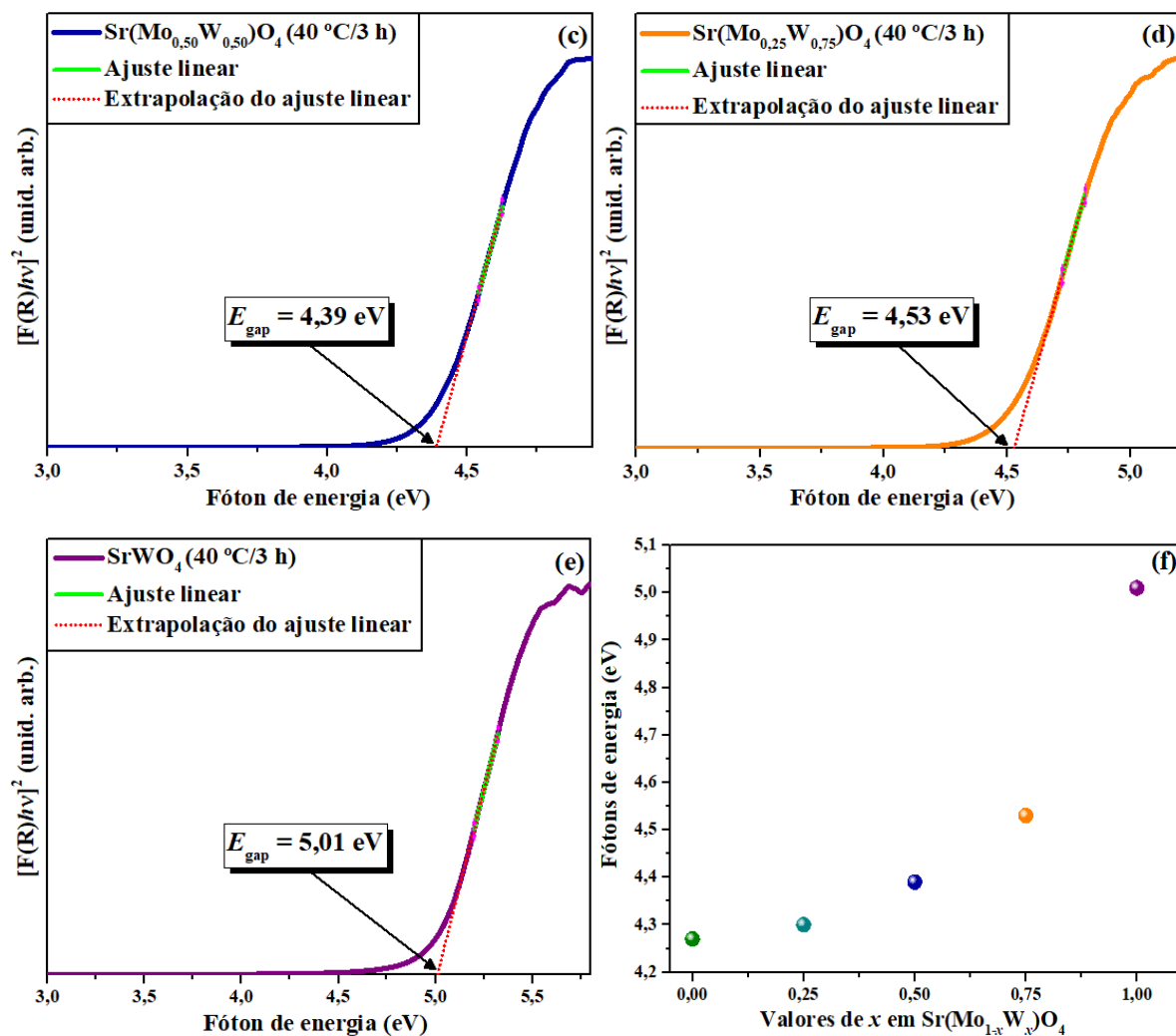
Fonte: adaptado de De Sousa *et al.* (2021b). *Journal of Photocatalysis*, v. 2, n. 2, p. 157 (com permissão de Bentham Science).

Os microcristais de  $\text{CaWO}_4$  e  $\text{SrWO}_4$  apresentaram valores de  $E_{\text{gap}}$  de 4,68 e 4,94 eV, respectivamente. Este resultado está de acordo com os estudos realizados por Lacomba-Perales *et al.* (2008) que analisaram a correlação entre o raio iônico de cátions  $A^{2+}$  e o valor de  $E_{\text{gap}}$  para uma variedade de tungstatos metálicos bivalentes, chegando a conclusão de que quanto maior o raio, maior o valor de  $E_{\text{gap}}$ . Logo, era de se esperar que, aumentando-se a quantidade de cátions  $\text{Sr}^{2+}$  (de raio iônico maior que o do  $\text{Ca}^{2+}$ ) na rede cristalina, o valor de  $E_{\text{gap}}$  aumentasse de forma diretamente proporcionalmente. Esta correlação está melhor ilustrada na Figura 20(f).

As Figuras 21(a–e) exibem os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis obtidos para os microcristais de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e 1) e os respectivos valores de  $E_{\text{gap}}$  estimados. A Figura 21(f) ilustra as variações destes em função da concentração de W.

Figura 20 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis dos microcristais de (a)  $\text{SrMoO}_4$ , (b)  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{O}_4$ , (c)  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50})\text{O}_4$ , (d)  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$  e (e)  $\text{SrWO}_4$  e valores de  $E_{\text{gap}}$  estimados; (f) relação entre os valores de  $E_{\text{gap}}$  e os de  $x$ .





Fonte: próprio autor (2022).

Os valores estimados de  $E_{\text{gap}}$  variaram de forma diretamente proporcional a substituição dos cátions Mo<sup>6+</sup> por W<sup>6+</sup>, entre 4,27 e 5,01 eV, respectivamente. Sabe-se que os valores de  $E_{\text{gap}}$  estão relacionados à existência de níveis de energia intermediários dentro da região proibida (*gap*) de materiais semicondutores, que são diretamente afetados pelo grau de organização estrutural da rede cristalina, ou seja, a existência/ausência de defeitos ( $V_o$ , distorções de ligações, deformações angulares, etc.). Em resumo, quanto maior o grau de organização estrutural, maior o valor de  $E_{\text{gap}}$  (MURALIDHARAN; SIVAJI, 2020; CARVALHO, *et al.* 2017). Logo, o aumento observado desses valores, proporcional às substituições, sugerem uma melhora progressiva na organização estrutural da rede cristalina e

o mesmo princípio pode ser aplicado aos microcristais da primeira solução sólida (GUPTA, *et al.* 2016).

A síntese de microcristais de  $\text{CaWO}_4$  pelo método SQ foi previamente estudada por Janbua *et al.* (2015) e Kubus *et al.* (2015) que relataram um  $E_{\text{gap}}$  de 3,3 e 5,2 eV, respectivamente. Zhang *et al.* (2014a) e Dos Santos *et al.* (2020) sintetizaram microcristais de  $\text{SrMoO}_4$  pelo método SQ com  $E_{\text{gap}}$  de 3,72 e 4,05 eV, respectivamente. Contudo, até o presente momento, a literatura não reporta valores de  $E_{\text{gap}}$  para cristais de tamanhos micrométricos de  $\text{SrWO}_4$  sintetizados pelo método SQ, embora estudos teóricos apontem para valores entre 4,41 e 5,37 eV (CARVALHO; LIMA; LALIC, 2019; GUEFFAF, *et al.* 2017; KIM, *et al.* 2011; LACOMBA-PERALES, *et al.* 2011).

Além disso, estudos teóricos também estimam valores de  $E_{\text{gap}}$  para cristais de  $\text{CaWO}_4$  entre 4,03 e 5,70 eV (DE SOUSA, *et al.* 2021a; CARVALHO; LIMA; LALIC, 2019; BENMAKHLOUF, *et al.* 2017) e para de  $\text{SrMoO}_4$  entre 3,69 e 5,35 eV (BENZINEB, *et al.* 2021; FEDYUNIN; SPASSKY, 2020; LI, *et al.* 2017; ERRANDONEA, *et al.* 2013). Tais informações sugerem, portanto, que os valores de  $E_{\text{gap}}$  estimados neste trabalho para os microcristais de ambas as soluções sólidas, organizados na Tabela 6, estão dentro do intervalo de valores aceitáveis.



**Tabela 6.** Valores de  $E_{\text{gap}}$  estimados neste trabalho e os reportados pela literatura.

| Microcristal             | $E_{\text{gap}}$ (eV) | Obtenção | Referências  |
|--------------------------|-----------------------|----------|--|
| <b>CaWO<sub>4</sub></b>  | 4,68                  |          | Este trabalho  |
|                          | 3,30                  | SQ       | Janbua <i>et al.</i> (2015)  |
|                          | 5,20                  |          | Kubus <i>et al.</i> (2015)   |
|                          | 4,03–5,70             | Teórico  | De Sousa <i>et al.</i> (2021a); Carvalho; Lima; Lalic (2019); Benmakhlouf <i>et al.</i> (2017)                             |
| <b>SrMoO<sub>4</sub></b> | 4,27                  |          | Este trabalho  |
|                          | 3,72                  | SQ       | Zhang <i>et al.</i> (2014a)  |
|                          | 4,05                  |          | Dos Santos <i>et al.</i> (2020)  |
|                          | 3,69–5,35             | Teórico  | Benzineb <i>et al.</i> (2021); Fedyunin; Spassky (2020); Li <i>et al.</i> (2017); Errandonea <i>et al.</i> (2013)          |
|                          | 4,94–5,01             | SQ       | Este trabalho  |
| <b>SrWO<sub>4</sub></b>  | 4,41–5,37             | Teórico  | Carvalho; Lima; Lalic (2019); Gueffaf <i>et al.</i> (2017); Kim <i>et al.</i> (2011); Lacomba-Perales <i>et al.</i> (2011) |

Fonte: próprio autor (2022).

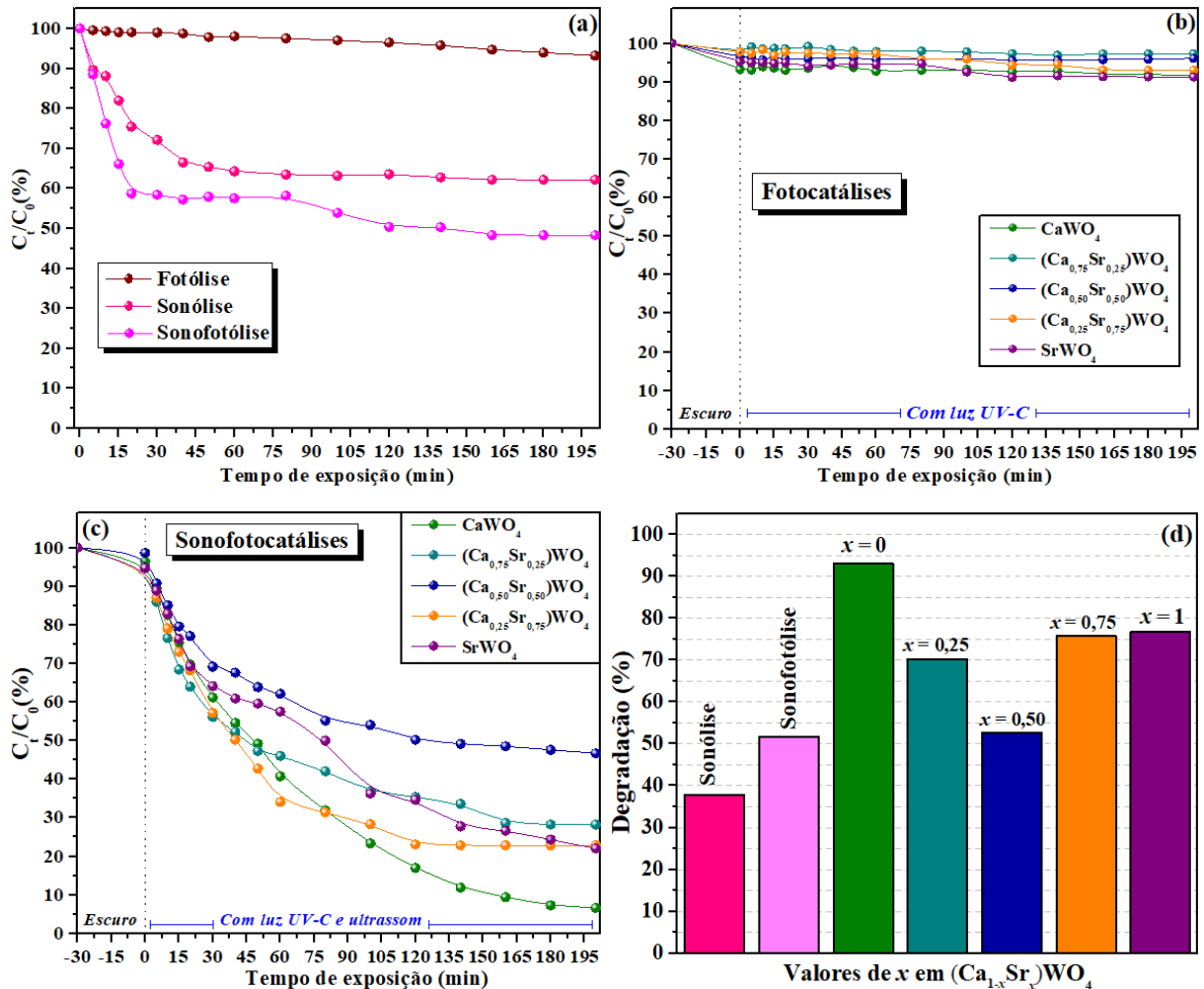
Conforme esperado, todos os espectros de reflectância difusa obtidos mostram perfis quase verticais característicos de materiais cristalinos semicondutores com transições eletrônicas diretas permitidas (LONGO, *et al.* 2007).

## 5.7 AVALIAÇÃO DAS ATIVIDADES SONOFOTOCATALÍTICAS

### 5.7.1 Microcristais de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$

As Figuras 22(a–d) ilustram diferentes processos de degradação aos quais a solução de RhB foi submetida sob as condições de aplicação dos microcristais de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ). A Figura 22(a) ilustra as taxas de degradação ( $C/C_0$  (%) *vs.* tempo de exposição (min)) somente sob radiação UVC (fotólise – F), somente sob radiação ultrassônica (sonólise – S) e sob a combinação de ambas as radiações (sonofotólise – SF). As Figuras 22(b,c) mostram os desempenhos na fotocatalise (FC) e sonofotocatalise (SFC) dos microcristais. O percentual de degradação (%) da solução de RhB pelos processos assistidos por sonicação sem e com catalisadores estão resumidos na Figura 22(d).

Figura 21 – (a) Fotólise, sonólise e sonofotólise do corante catiônico RhB; (b,c) eficiências fotocatalíticas e sonofotocatalíticas dos microcristais de  $(Ca_{1-x}Sr_x)WO_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ); (d) resumo das taxas de degradação dos processos assistidos por sonicação.



Fonte: adaptado de De Sousa *et al.* (2021b). *Journal of Photocatalysis*, v. 2, n. 2, p. 158 (com permissão de *Bentham Science*).

Conforme é possível observar com o auxílio da Figura 22(a), a taxa de degradação durante a F (7%) foi insignificante, ou seja, a radiação UVC sozinha foi ineficiente na degradação do corante RhB. Porém, uma taxa de degradação expressiva foi verificada após adição da radiação ultrassônica, isto é, durante a S (38%) e SF (52%), devido ao surgimento das espécies oxidantes extremamente reativas (tais como  $H^{\bullet}$ ,  $HO^{\bullet}$  e  $HO_2^{\bullet}$ ), essenciais nos processos de degradação de poluentes orgânicos, após a clivagem homolítica das moléculas

H<sub>2</sub>O e de O<sub>2(g)</sub> dissolvido no meio durante os eventos de cavitação acústica (BREMNER; BURGESS; CHAND, 2011).

Conforme esperado, a taxa de degradação após a SF foi maior do que a soma das taxas de degradação após F e S devido ao efeito sinérgico entre os métodos quando empregados simultaneamente. Acredita-se que o mesmo pode ter acontecido durante a SFC, que se mostrou exponencialmente mais eficiente do que a FC, Figuras 22(b,c), ou seja, houve um efeito sinérgico entre a S e a FC.

Entre os microcristais de (Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub> em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ), a maior eficiência sonofotocatalítica foi observada para os de CaWO<sub>4</sub>, cerca de 96%, Figuras 22(c,d), que possui o menor valor de  $E_{\text{gap}}$ , sugerindo que a estrutura de bandas desse microcristal é a mais favorável – dentre todos da primeira solução sólida, com menores taxas de recombinação entre os pares  $e^{-}\leftrightarrow h^{+}$  foto gerados – para ser aplicada na SFC de corantes orgânicos catiônicos como a RhB (Ghoreishian, *et al.* 2019; Longo, *et al.* 2007).

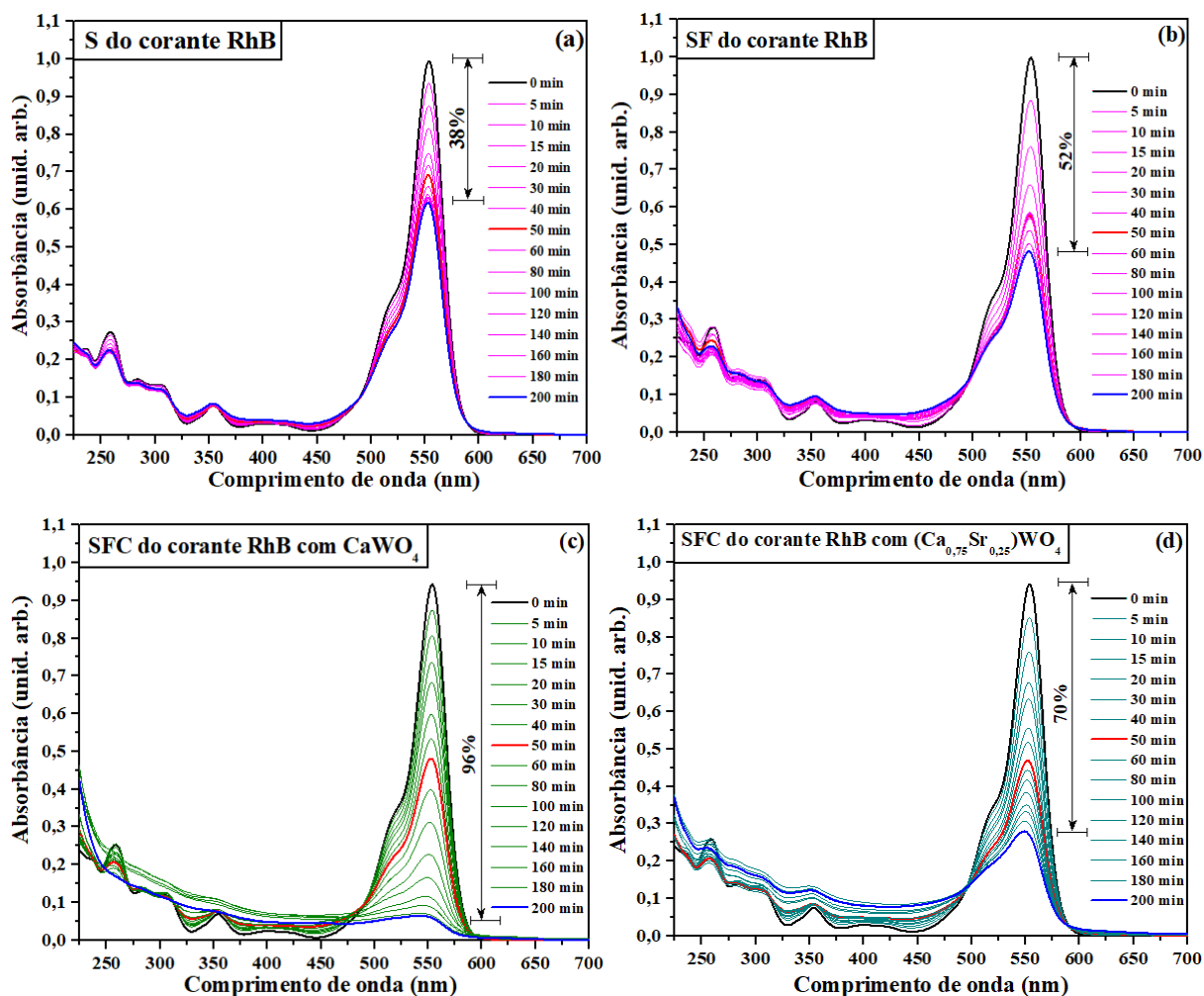
Para os demais microcristais, foi observado uma redução no desempenho sonofotocatalítico de forma inversamente proporcional ao aumento da quantidade de Sr (dos valores de  $x$ ) na rede cristalina, ou seja, ao aumento do valor de  $E_{\text{gap}}$ , exceto para os microcristais de (Ca<sub>0,25</sub>Sr<sub>0,75</sub>)WO<sub>4</sub> e SrWO<sub>4</sub>, que apresentaram uma taxa de degradação de 76% e 77%, respectivamente, o que pode ser atribuído ao fato de que a energia de excitação da lâmpada UVC (~4,88 eV) empregada neste trabalho é bem próxima aos valores de  $E_{\text{gap}}$  destes microcristais especificamente (4,86 e 4,94 eV, respectivamente), facilitando a formação dos pares  $e^{-}\leftrightarrow h^{+}$ .

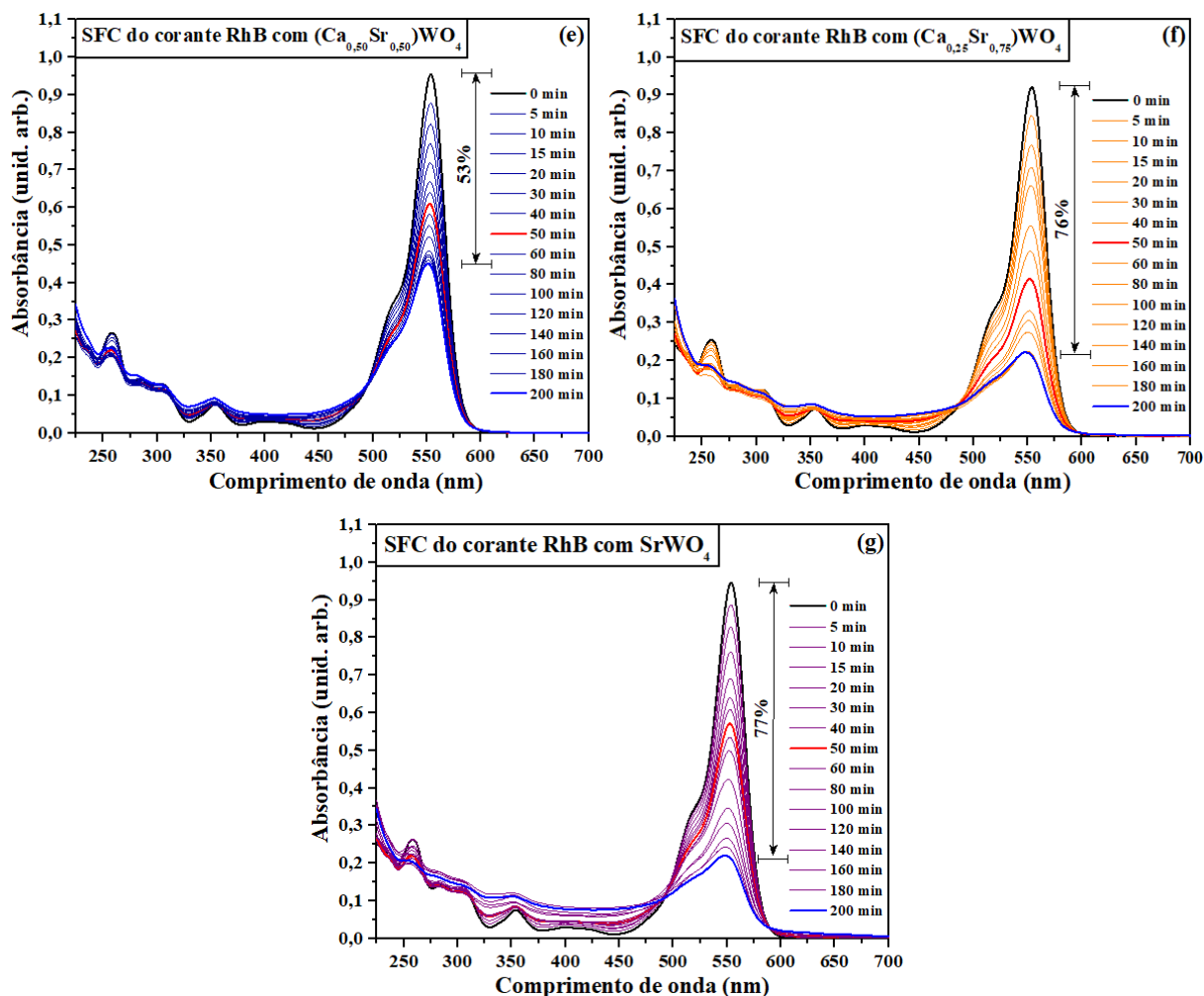
Nenhum deslocamento na banda de absorção máxima ( $\lambda_{\text{máx}} = 554$  nm) ou surgimento de outras bandas atribuídas a formação de produtos secundários, como Rodamina *N,N,N'*-trimetilada ( $\lambda_{\text{máx}} = 539$  nm), Rodamina *N,N'*-di-etilada ( $\lambda_{\text{máx}} = 522$  nm), Rodamina *N*-etilada ( $\lambda_{\text{máx}} = 510$  nm) ou Rodamina ( $\lambda_{\text{máx}} = 498$  nm) (ROCA, *et al.* 2015; CAVALCANTE, *et al.*

2013), foram identificados nos espectros UV-Vis do corante RhB apresentados nas Figuras 23(a–g).

Portanto, todos os resultados relatados até aqui sugerem que a fotocatalise assistida por ultrassom aplicando os microcristais de  $(Ca_{1-x}Sr_x)WO_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) como catalisadores pode ser uma estratégia segura e eficaz para o tratamento de efluentes contaminados com corantes orgânicos (EREN, 2012).

Figura 22 – Espectros de absorção no UV-Vis da solução do corante catiônico RhB após (a) S, (b) SF e SFC empregando os microcristais de (c)  $CaWO_4$ , (d)  $(Ca_{0,75}Sr_{0,25})WO_4$ , (e)  $(Ca_{0,50}Sr_{0,50})WO_4$ , (f)  $(Ca_{0,25}Sr_{0,75})WO_4$  e (g)  $SrWO_4$  como catalisadores.





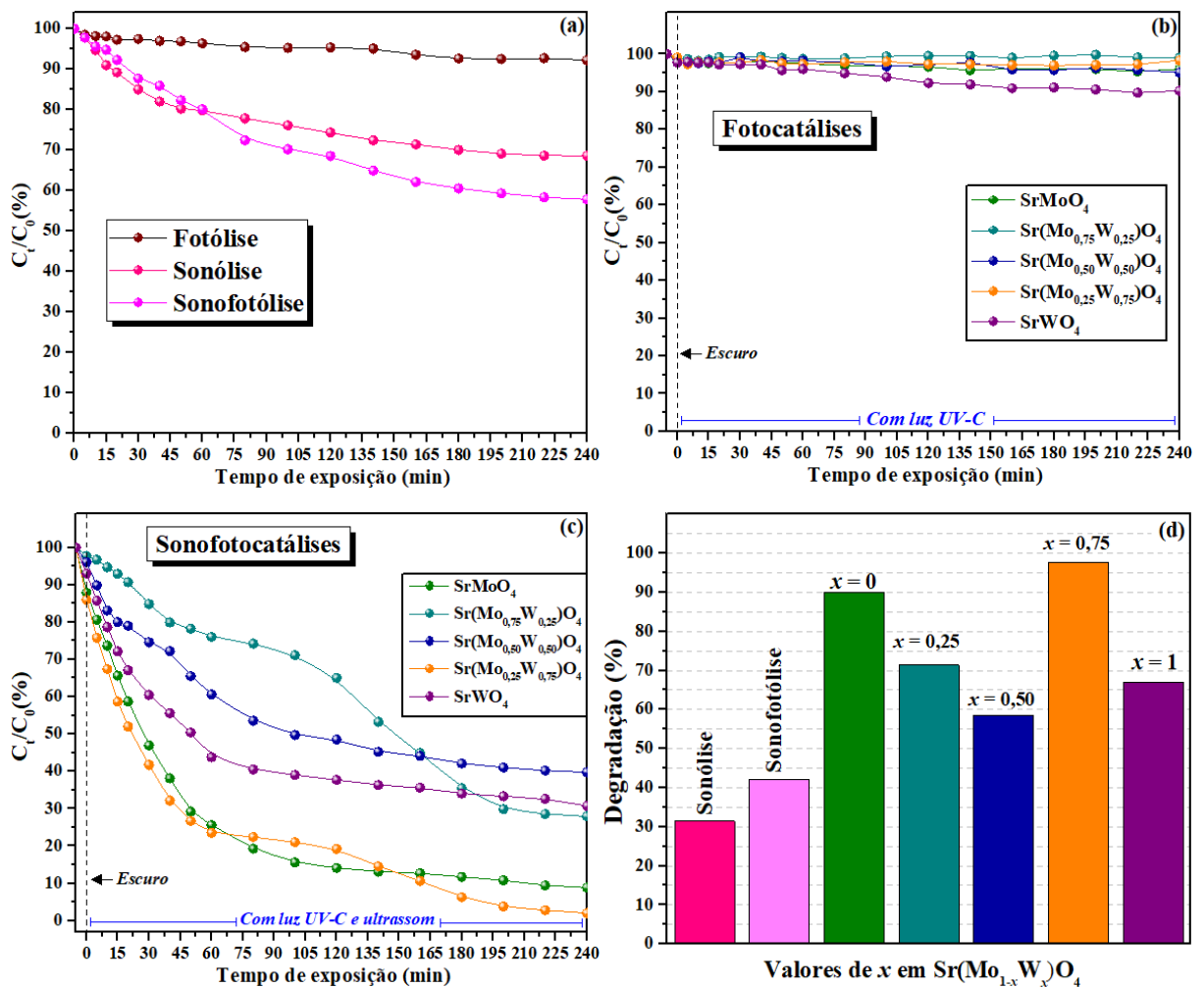
Fonte: adaptado de De Sousa *et al.* (2021b). *Journal of Photocatalysis*, v. 2, n. 2, p. 158-159 (com permissão de *Bentham Science*).

### 5.7.2 Microcristais de $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$

As Figuras 24(a–d) ilustram diferentes processos de degradação aos quais a solução de RhB foi submetida sob as condições de aplicação dos microcristais de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ). As taxas de degradação ( $C/C_0$  (%) vs. tempo de exposição (min)) somente sob radiação UVC (fotólise – F), somente sob radiação ultrassônica (sonólise – S) e sob a combinação de ambas as radiações (sonofotólise – SF), são mostradas na Figura 24(a). As Figuras 24(b,c) mostram os desempenhos na fotocatalise (FC) e sonofotocatalise (SFC) dos microcristais. O percentual de degradação (%) da solução de RhB

pelos processos assistidos por sonicação sem e com catalisadores estão resumidos na Figura 24(d).

Figura 23 – (a) Fotólise, sonólise e sonofotólise do corante catiônico RhB; (b,c) fotocatalise e sonofotocatalise usando os microcristais de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) como catalisadores; (d) resumo das taxas de degradação dos processos assistidos por sonicação.



Fonte: próprio autor (2022).

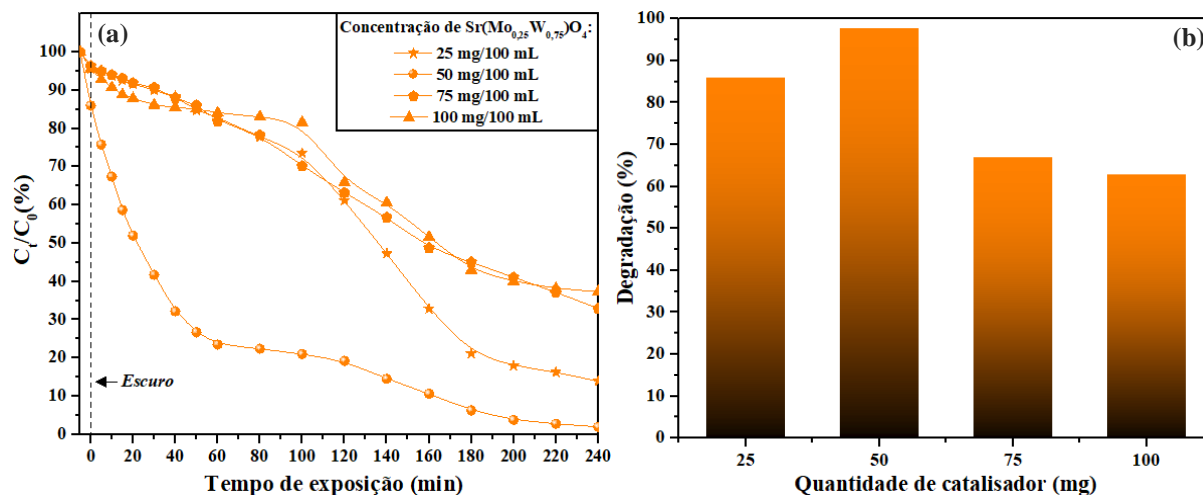
Mais uma vez a F (8%) apresentou-se como ineficiente na degradação do corante RhB (Figura 24(a)), mesmo após adição dos microcristais de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) como fotocatalisadores (FC, Figura 24(b)). Por outro lado, os processos assistidos por radiação ultrassônica mostraram-se promissores, a começar pela S e

SF, que exibiram taxas de degradação de 31% e 42%, respectivamente. Isso se deve, como se sabe, a presença das espécies reativas ( $H^*$ ,  $HO^*$  e  $HO_2^*$ ) sonofotogeradas. A SF confirmou os benefícios do uso simultâneo das radiações UVC e ultrassônica e, após adição dos microcristais da segunda solução sólida, um efeito sinérgico foi observado na SFC do corante RhB, conforme ilustrado na Figura 24(c).

O melhor desempenho sonofotocatalítico foi obtido com os microcristais de  $Sr(Mo_{0,25}W_{0,75})O_4$  (98%), seguido pelos de  $SrMoO_4$  (90%),  $Sr(Mo_{0,75}W_{0,25})O_4$  (71%),  $SrWO_4$  (67%) e  $Sr(Mo_{0,50}W_{0,50})O_4$  (59%). De acordo com a Figura 24(d), a partir dos microcristais de  $SrMoO_4$ , tal sequência parece ser inversamente proporcional ao aumento da quantidade de W (dos valores de  $x$ ) na rede cristalina e, conseqüentemente, do valor de  $E_{gap}$ . A exceção foi observada para os microcristais de  $Sr(Mo_{0,25}W_{0,75})O_4$ , sugerindo, então, apresentarem as condições estruturais mais favoráveis para alcançar o melhor desempenho sonofotocatalítico – dentre todos os da segunda solução sólida – incluindo valores de  $E_{gap}$  próximos à energia de excitação das lâmpadas UVC (~4,88 eV) empregadas. Portanto, foi o catalisador escolhido para realizar os testes de concentração, sob as condições da SFC, cujos resultados estão ilustrados nas Figuras 25(a–b).



Figura 24 – (a) Ensaio de SFC com efeito de concentração (com 25, 50, 75 e 100 mg) entre o melhor catalisador ( $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$ ) e a solução do corante catiônico RhB (100 mL); (b) relação entre % de degradação e quantidade de catalisador.



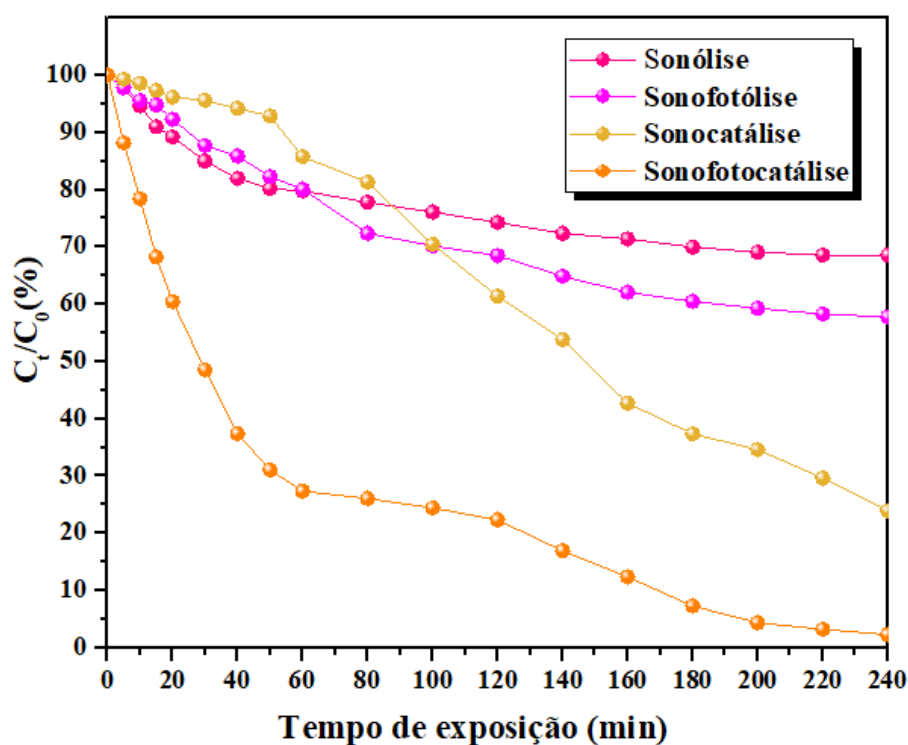
Fonte: próprio autor (2022).

A taxa de degradação sonofotocatalítica aumentou de forma diretamente proporcional a quantidade de catalisador até a razão de 50 mg/100 mL e, a partir de então, diminuiu na mesma proporção. Isso pode estar relacionado ao fato de que, quando se adiciona mais catalisador, o número de sítios ativos disponíveis aumenta, bem como de núcleos extras para a formação de mais bolhas de cavitação, potencializando a produção de radicais oxidantes e, portanto, a taxa de degradação. No entanto, esse sincronismo parece ser eficiente até certo ponto, ou seja, adicionando-se catalisador além da quantidade ótima, o processo de desaglomeração das partículas parece perder sua eficiência, diminuindo, assim, a área superficial do catalisador e, conseqüentemente, a quantidade de sítios ativos. Além disso, a concentração de catalisador acima de um valor ideal pode causar dispersão da luz devido ao aumento da turbidez da solução, dificultando sua absorção por algumas partículas de catalisador, reduzindo a eficiência de degradação (FAN, *et al.* 2022; PANDA; MANICKAM, 2017; TORRES, *et al.* 2008).

Após descobrir a proporção mais adequada (50 mg/100 mL), os microcristais de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$  também foram empregados na sonocatálise (SC, apenas ultrassom e

catalisador) do corante RhB e o resultado mostrado na Figura 26. O processo sonocatalítico apresentou uma taxa de degradação considerável de 76% (2,45 vezes maior que a S). No entanto, conforme esperado, a eficiência de degradação do  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$  na SFC foi maior do que na SC e a SFC foi mais eficiente que todos os outros processos.

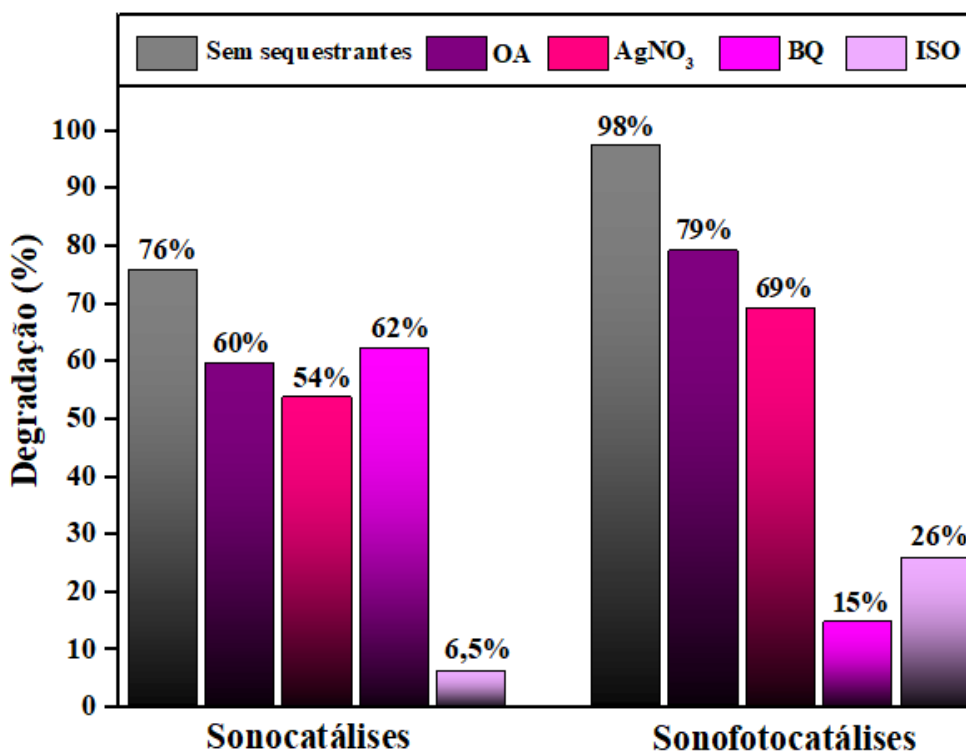
Figura 25 – Sonólise, sonofotólise, sonocatálise e sonofotocatálise do corante catiônico RhB utilizando  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$  como catalisador na proporção de 50 mg para 100 mL.



Fonte: próprio autor (2022).

Em geral, os pares  $e^- \leftrightarrow h^+$  fotogerados e os radicais  $\text{O}_2^{\cdot-}$  e  $\text{HO}^{\cdot}$ , por consequência formados, são as espécies reativas predominantes na maioria dos processos de degradação fotocatalítica. Para determinar a espécie principal, foi realizado o experimento de captura de radicais durante a SC e SFC empregando o melhor catalisador ( $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$ ) na melhor proporção encontrada (50 mg/100 mL). O resultado está ilustrado na Figura 27.

Figura 26 – Efeitos de diferentes sequestrantes nas SC e SFC do corante catiônico RhB empregando os microcristais de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$  como catalisadores (50 mg/100 mL).



Fonte: próprio autor (2022).

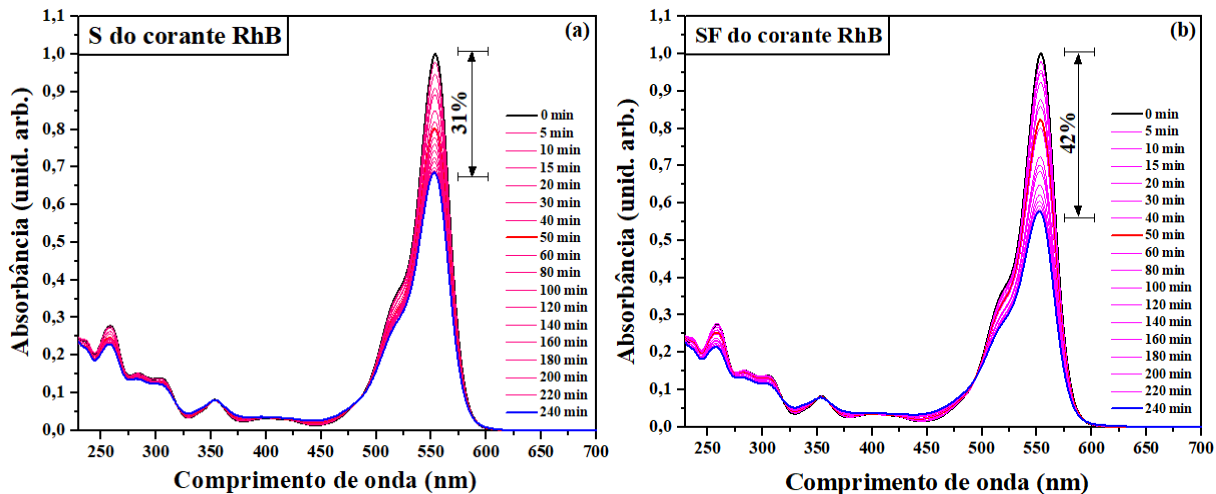
A inibição da degradação do corante RhB nas SC e SFC não foi tão pronunciada após a adição de OA e  $\text{AgNO}_3$ , mostrando que os pares  $e^- \leftrightarrow h^+$  não são as espécies reativas principais em ambos os processos, embora contribuam em algum grau, mesmo na ausência de luz UVC, o que pode ser explicado pelo fenômeno da sonoluminescência. Quando a energia luminosa emitida durante a sonoluminescência iguala ou excede o  $E_{\text{gap}}$  do catalisador,  $e^-$  podem ser excitados da BV para a BC e gerar pares  $e^- \leftrightarrow h^+$  (LIU, *et al.* 2021; XU, *et al.* 2020; OGI; HIRAO; SHIMOYAMA, 2002).

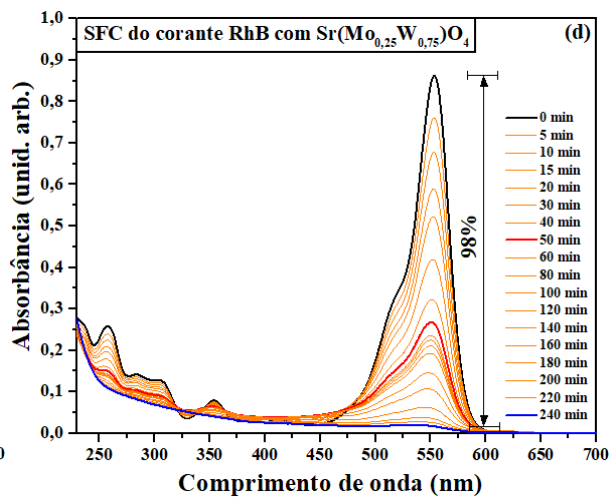
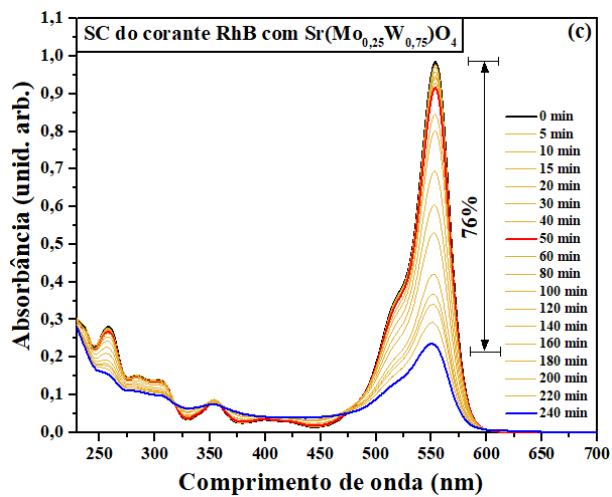
Na SC, a menor taxa de inibição foi observada após adição de BQ, indicando que o radical  $\text{O}_2^{\cdot-}$  é a espécie reativa menos participativa, possivelmente por estar presente em menor quantidade neste processo. O oposto foi observado durante a SFC, mostrando ser a espécie principal, seguida pelos radicais  $\text{HO}^{\cdot}$ . A maioria dos radicais  $\text{O}_2^{\cdot-}$  são formados por  $e^-$  na BC,

gerados em maior número na SFC devido à presença de luz UVC (ANWER, *et al.* 2019). Por fim, conforme esperado, na SC o radical HO<sup>\*</sup> mostrou ser o principal agente de degradação.

As Figuras 28(a–d) mostram os espectros de absorção no UV-Vis do corante RhB após S, SF, SC e SFC usando os microcristais de Sr(Mo<sub>0,25</sub>W<sub>0,75</sub>)O<sub>4</sub> como catalisadores. Deslocamentos nas bandas de absorção máxima do corante RhB em  $\lambda_{\text{máx}} = 554$  nm não foram observados em nenhum dos processos, sugerindo que não houve formação de produtos secundários (ROCA, *et al.* 2015). Sua redução considerável na SFC, bem como a da banda em  $\lambda_{\text{máx}} = 259$  nm, é um dos indícios da completa mineralização do corante RhB nesse processo (CHEN, *et al.* 2012).

Figura 27 – Espectros de absorção no UV-Vis da solução do corante catiônico RhB após (a) S, (b) SF, (c) SC e (d) SFC empregando os microcristais de Sr(Mo<sub>0,25</sub>W<sub>0,75</sub>)O<sub>4</sub> como catalisadores (50 mg/100 mL).





Fonte: próprio autor (2022).

## 6 CONCLUSÃO

Microcristais de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  e de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0$ ; 0,25; 0,50; 0,75 e 1) foram sintetizados com sucesso pelo método SQ. Todas as amostras apresentaram alto grau de periodicidade a longo alcance, cristalizando-se em uma estrutura tetragonal do tipo scheelita, indicados pelos padrões de DRX e comprovados pelo refinamento Rietveld. O refinamento também revelou que a incorporação de cátions  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{W}^{6+}$ , em sítios atômicos antes ocupados por cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mo}^{6+}$ , respectivamente, causou perturbações somente nas posições pertencentes aos átomos de O, o que foi atribuído às diferenças de raio iônico e densidade eletrônica entre os cátions. Os espectros micro-Raman e de IV-TF exibiram bandas de estiramento e flexão simétricos e assimétricos característicos de estruturas tetragonais do tipo scheelita, corroborando com os padrões de DRX e dados de refinamento Rietveld, e comprovaram que a ordenação estrutural a curto alcance de todos os cristais também foi mantida. Uma característica peculiar observada foi o crescimento anisotrópico de microcristais de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0$ ; 0,25; 0,50; 0,75 e 1) de morfologias semelhantes a fusos e flores. No que diz respeito aos microcristais de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0$ ; 0,25; 0,50; 0,75 e 1), foi notado o crescimento de morfologias octaédricas para  $\text{SrMoO}_4$ , que assumiram uma forma fusiforme à medida que a substituição dos cátions  $\text{Mo}^{6+}$  por  $\text{W}^{6+}$  acontecia, até que a morfologia do tipo halteres foi alcançada pelos microcristais de  $\text{SrWO}_4$ . Porém, algumas morfologias em forma de estrelas e flores também surgiram. Os espectros de reflectância difusa demonstraram perfis típicos de materiais cristalinos semicondutores controlados por transições eletrônicas diretas permitidas. Um aumento no valor de  $E_{\text{gap}}$  de forma diretamente proporcional as substituições dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$ , entre 4,68 e 4,94 eV, e dos cátions  $\text{Mo}^{6+}$  por  $\text{W}^{6+}$ , entre 4,27 e 5,01 eV, foi percebido, sugerindo que houve também, em ambos os casos, um aumento no grau da

organização estrutural da rede cristalina. Uma atividade sonofotocatalítica superior na degradação do corante RhB foi detectada para os microcristais de  $\text{CaWO}_4$  (96%) (da primeira solução sólida) e de  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$  (98%) (da segunda solução sólida), indicando que a estrutura de bandas desses sonofotocatalisadores especificamente possui uma organização mais favorável e menores taxas de recombinação entre os pares  $e^- \leftrightarrow h^+$  fotogerados, abrindo perspectivas futuras para investigação da degradação de outros poluentes orgânicos (como pesticidas, herbicidas e fármacos) aproveitando os benefícios da sinergia entre a fotocatalise e o ultrassom. Na SFC com  $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_4$ , os radicais  $\text{O}_2^{\bullet-}$  mostraram ser os principais agentes de degradação, ao passo que na SC foram os radicais  $\text{HO}^\bullet$ .

## REFERÊNCIAS

- ALENCAR, L. D. S. *et al.* Effect of different synthesis methods on the textural properties of calcium tungstate ( $\text{CaWO}_4$ ) and its catalytic properties in the toluene oxidation. *Materials Research*, v. 21, n. 3, p. 1–10, 2018.
- AL-KAHTANI, A. B. Photocatalytic degradation of rhodamine B dye in astewater using gelatin/CuS/PVA nanocomposites under solar light irradiation. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, v. 8, p. 66–82, 2017.
- ALOYSIUS SABU, N. *et al.* Modifications in the structural and optical properties of nanocrystalline  $\text{CaWO}_4$  induced by 8 MeV electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 123, p. 1–5, 2016.
- ANDRADE NETO, N. F. *et al.* Synthesis and characterization of  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Zn}^{2+}$  co-doped  $\text{CaWO}_4$  nanoparticles by a fast and facile sonochemical method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 823, p. 153617–153626, 2020a.
- ANDRADE NETO, N. F. *et al.* Photoluminescent properties of  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  codoped  $\text{CaWO}_4$  nanoparticles obtained by a one-step sonochemical method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 31, p. 13261–13272, 2020b.
- ANWER, H. *et al.* Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: Opportunities and challenges. *Nano Research*, v. 12, n. 5, p. 955–972, 2019.
- AUTHIER, O.; OUHABAZ, H.; BEDOGNI, S. Modeling of sonochemistry in water in the presence of dissolved carbon dioxide. *Ultrasonics – Sonochemistry*, v. 45, p. 17–28, 2018.
- AZZOUZI, A.; BENCHIKHI, M.; OUATIB, R. El. Room-temperature co-precipitation synthesis of  $(\text{Ca,Sr,Ba})\text{WO}_4$  solid solutions: Structural refinement, morphology and band gap tuning. *Ceramics International*, v. 46, p. 23706–23718, 2020.
- BABU, S. G.; ASHOKKUMAR, M.; NEPPOLIAN, B. The Role of Ultrasound on Advanced Oxidation Processes. *Top Curr Chem (Z)*, v. 374, p. 75–106, 2016.
- BANAT, I. M. *et al.* Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresource Technology*, v. 58, p. 217–227, 1996.
- BASIEV, T. T. *et al.* Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers. *Optical Materials*, v. 15, p. 205–216, 2000.
- BENMAKHLOUF, A. *et al.* Ab initio study of the mechanical and electronic properties of scheelite-type  $\text{XWO}_4$  ( $\text{X} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) compounds. *International Journal of Modern Physics B*, v. 31, n. 12, p. 1750086-1750103, 2017
- BENZINEB, M. *et al.* A comparative study of structural, thermal, and optoelectronic properties between zircon and scheelite type structures in  $\text{SrMoO}_4$  compound: An ab-initio study. *Optik*, v. 238, p. 166714–166726, 2021.



BORGES, Z. V. *et al.* Structural, thermal, optical, and photoacoustic study of mechanically alloyed nanocrystalline SnTe. *Materials Research*, v. 21, n.4, p. 1–10, 2018.

BREMNER, D. H.; BURGESS, A. E.; CHAND, R. The chemistry of ultrasonic degradation of organic compounds. *Current Organic Chemistry*, v. 15, n. 2, p. 168–177, 2011.

BRAZDIL, J. F. Scheelite: a versatile structural template for selective alkene oxidation catalysis. *Catalysis Science & Technology*, v. 5, p. 3452–3458, 2015.

CAIRÓS, C.; GONZÁLES-SÁLAMO, J.; HERNÁNDEZ-BORGES, J. The current binomial Sonochemistry-Analytical Chemistry. *Journal of Chromatography A*, v. 1614, p. 460511–460529, 2020.

CALLISTER JUNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. 8th ed. John Wiley & Sons. 1000p, 2010.

CARVALHO, E. *et al.* Radioluminescence study of calcium tungstate crystalline powders and ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 14, p. 820–824, 2017.

CARVALHO, I. P.; LIMA, A. F.; LALIC, M. V. Theoretical study of electronic and optical properties of the scheelite  $MWO_4$  ( $M = Ca, Sr$  or  $Ba$ ) compounds by applying the modified Becke-Johnson exchange-correlation potential. *Optical Materials*, v. 92, p. 187–194, 2019.

CAVALCANTE, L. S. *et al.* Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of  $CaWO_4$  crystals. *CrystrEngComm*, v. 14, p. 853–868, 2012a.

CAVALCANTE, L. S. *et al.* Structural refinement, growth process, photoluminescence and photocatalytic properties of  $(Ba_{1-x}Pr_{2x/3})WO_4$  crystals synthesized by the coprecipitation method. *RSC Advances*, v. 2, p. 6438–6454, 2012b.

CAVALCANTE, L. S. *et al.* Growth mechanism and photocatalytic properties of  $SrWO_4$  microcrystals synthesized by injection of ions into a hot aqueous solution. *Advanced Powder Technology*, v. 24, p. 344–353, 2013.

CHADI, N. E. *et al.* New aspect of the effect of liquid temperature on sonochemical degradation of nonvolatile organic pollutants in aqueous media. *Separation and Purification Technology*, v. 200, p. 68–74, 2018.

CHATEL, G. How sonochemistry contributes to green chemistry? *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 40, p. 117–122, 2018.

CHAUHAN, V.; DIXIT, P.; PANDEY, P. C.  $Bi^{3+}$  assisted luminescence in  $SrMoO_4:Sm^{3+}$  red phosphors. *Journal of Rare Earths*, v. 39, p. 1336–1343, 2021.

CHEN, G. *et al.* Improved luminescence of  $CaWO_4:Eu^{3+}$  microspheres by codoping  $Gd^{3+}$ . *Superlattices and Microstructures*, v. 90, p. 30–37, 2016.

CHEN, X. *et al.* Oxidation degradation of Rhodamine B in aqueous by  $UV/S_2O_8^{2-}$  treatment system. *International Journal of Photoenergy*, v. 2012, p. 1–5, 2012.

CHENG, L. *et al.* Microwave dielectric properties of  $\text{AWO}_4$  (A = Ca, Ba, Sr) ceramics synthesized via high energy ball milling method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 581, p. 553–557, 2013.

ÇİFTYÜREK, E.; Sabolsky, K.; SABOLSKY, E. M. Molybdenum and tungsten oxide based gas sensors for high temperature detection of environmentally hazardous sulfur species. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 237, p. 262–274, 2016.

CINTAS, P. Ultrasound and green chemistry – Further comments. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 28, p. 257–258, 2016.

CULVER, S. P. *et al.* Low-temperature synthesis of  $\text{AMoO}_4$  (A = Ca, Sr, Ba) scheelite nanocrystals. *Chemistry of Materials*, v. 25, p. 4129–4134, 2013.

CULVER, S. P. *et al.* Low-temperature synthesis of homogeneous solid solutions of scheelite-structured  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{WO}_4$  and  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{WO}_4$  nanocrystals. *Dalton Transactions*, v. 44, p. 15042–15048, 2015.

DAI, J. *et al.* Advances in the mechanism of different antibacterial strategies based on ultrasound technique for controlling bacterial contamination in food industry. *Trends in Food Science & Technology*, v. 105, p. 211–222, 2020.

DAS, D. *et al.* Probing emission and defects in  $\text{BaW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  solid solutions: Achieving color tunable luminescence by W/Mo ratio and size manipulation. *New Journal of Chemistry*, v. 44, p. 10380–10389, 2020.

DATURI, M. *et al.* Correlation between crystal structure and catalytic activity in the solid solutions  $\text{CdMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . *Catalysis Today*, v. 61, p. 231–236, 2000.

DIAZ-ALGARA, J. *et al.* Single-step synthesis of  $\text{SrMoO}_4$  particles from  $\text{SrSO}_4$  and their anti-corrosive activity. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 607, p. 73–84, 2014.

DIRANY, N. *et al.* Effect of morphology and temperature treatment control on the photocatalytic and photoluminescence properties of  $\text{SrWO}_4$  crystals. *Photochemical and Photobiological Sciences*, v. 19, p. 235–250, 2020.

DIRANY, N.; MCRAE, E.; ARAB, M. Morphological and structural investigation of  $\text{SrWO}_4$  microcrystals in relationship with the electrical impedance properties. *CrystEngComm*, v. 19, n. 34, p. 5008–5021, 2017.

DOS SANTOS, D. F. *et al.* Growth mechanism and vibrational and optical properties of  $\text{SrMoO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  particles: green-orange tunable color. *Journal of Materials Science*, v. 55, p. 8610–8629, 2020.

DE SOUSA, P. B. *et al.* Electronic structure, optical and sonophotocatalytic properties of spindle-like  $\text{CaWO}_4$  microcrystals synthesized by the sonochemical method. *J. Alloys Compd.*, v. 855, p. 157377–157386, 2021a.

DE SOUSA, P. B. *et al.* Structural Refinement, Morphological Features, and Optical, Photo- and Sonophotocatalytic Properties of  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  Synthesized by the Sonochemical Method. *Journal of Photocatalysis*, v. 2, n. 2, 147–164, 2021b.

EREN, Z. Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: a review. *Journal of Environmental Management*, v. 104, p. 127–141, 2012.

ERRANDONEA, D. *et al.* Compression of scheelite-type SrMoO<sub>4</sub> under quasi-hydrostatic conditions: Redefining the high-pressure structural sequence. *Journal of Applied Physics*, v. 113, p. 123510–123519, 2013.

FAN, G. *et al.* Sono-photo hybrid process for the synergistic degradation of levofloxacin by FeVO<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub>: Mechanisms and kinetics. *Environmental Research*, v. 204, p. 112032–112043, 2022.

FEDYUNIN, F. D.; SPASSKY, D. A. Urbach Rule and Estimation of the Energy Gap Width in Molybdates. *Physics of the Solid State*, v. 62, n. 8, 1325–1332, 2020.

FENG, L.-D., CHEN, X.-B.; MAO, C.-J. A facile synthesis of SrWO<sub>4</sub> nanobelts by the sonochemical method. *Materials Letters*, v. 64, p. 2420–2423, 2010.

FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *Journal of Applied Crystallography*, v. 27, p. 892–900, 1994.

GAO, H. *et al.* Phase evolution and photoluminescence behavior of MMoO<sub>4</sub> (M = Mg, Ca, Sr) phosphors. *Optik*, v. 241, p. 167040–167052, 2021.

GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 11, p. 47–55, 2004.

GHOLAMI, A.; MADDAHFAR, M. Synthesis and characterization of barium molybdate nanostructures with the aid of amino acids and investigation of its photocatalytic degradation of methyl orange. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 27, p. 6773–6778, 2016.

GHOREISHI, S. M. Facile synthesis and characterization of CaWO<sub>4</sub> nanoparticles using a new Schiff base as capping agent: enhanced photocatalytic degradation of methyl orange. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 28, p. 14833–14838, 2017.

GIANNAKOUDAKIS, D. A.; ŁOMOT, D.; COLMENARES, J. C. When sonochemistry meets heterogeneous photocatalysis: designing a sonophotoreactor towards sustainable selective oxidation. *Green Chemistry*, v. 22, n.15, 4896-4905, 2020.

GHOREISHIAN, S. M. *et al.* Ultrasound-assisted heterogeneous degradation of tetracycline over flower-like rGO/CdWO<sub>4</sub> hierarchical structures as robust solarlight-responsive photocatalysts: optimization, kinetics, and mechanism. *Applied Surface Science*, v. 489, p. 110–122, 2019.

GONÇALVES, R. F. *et al.* Rietveld refinement, cluster modelling, growth mechanism and photoluminescence properties of CaWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> microcrystals. *CrystEngComm*, v. 17, n. 7, p. 1654–1666, 2015.

GUEFFAF, H. *et al.* DFT Investigation of Structural, Electronic, Elastic and Optical Properties of SrMO<sub>4</sub> (M = Mo and W). *Communications in Theoretical Physics*, v. 68, n. 4, p. 536–544, 2017.

- GUPTA, S. K. *et al.* Luminescence of undoped and  $\text{Eu}^{3+}$  doped nanocrystalline  $\text{SrWO}_4$  scheelite: Time resolved fluorescence complimented by DFT and positron annihilation spectroscopic studies. *RSC Advances*, v. 6, p. 3792–3805, 2016.
- HAZEN, R. M.; FINGER, L. W.; MARIATHASAN, J. W. W. High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 46, n. 2, p. 253–263, 1985.
- HOROBIN, R. W.; MURGATROYD, L. B. The identification and purification of pyronin and rhodamine dyes. *Stain technology*, v. 44, n. 6, p. 279–302, 1969.
- HOSSAINIAN, H.; SALAVATI-NIASARI, M.; BAZARGANIPOUR, M. Photodegradation of organic dye using strontium tungstate spherical-like nanostructures; Synthesis and characterization. *Journal of Molecular Liquids*, v. 220, p. 747–754, 2016.
- HOSSEINPOUR-MASHKANI, S. M.; SOBHANI-NASAB, A.; MEHRZAD, M. Controlling the synthesis  $\text{SrMoO}_4$  nanostructures and investigation its photocatalyst application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 27, p. 5758–5763, 2016.
- HOSSEINPOUR-MASHKANI, S. S.; HOSSEINPOUR-MASHKANI, S. S.; SOBHANI-NASAB, A. Synthesis and characterization of rod-like  $\text{CaMoO}_4$  nanostructure via free surfactant sonochemical route and its photocatalytic application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 27, p. 4351–4355, 2016.
- HU, L. *et al.* Unipolar resistive switching behavior of amorphous  $\text{SrMoO}_4$  thin films deposited at room temperature. *Ceramics International*, v. 43, p. 3177–3182, 2017.
- HUA, I.; HÖCHEMER, R. H.; HOFFMANN, M. R. Sonolytic Hydrolysis of p-Nitrophenyl Acetate: The Role of Supercritical Water. *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 8, p. 2335–2342, 1995.
- FERREIRA, B. R. V. *et al.* Fragmentation reactions of Rhodamine B and 6G as revealed by high accuracy. Orbitrap tandem mass spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 28, n. 1, p. 136–142, 2017.
- FISHER, P. Review the using Rhodamine B as a marker for wildlife studies. *Wildlife Society Bulletin*, v. 27, n. 2, p. 318–329, 1999.
- IZADIFAR, Z.; BABYN, P.; CHAPMAN, D. Ultrasound Cavitation/Microbubble Detection and Medical Applications. *Journal of Medical and Biological Engineering*, v. 39, p. 259–276, 2019.
- JANBUA, J. *et al.* Directed synthesis, growth process and optical properties of monodispersed  $\text{CaWO}_4$  microspheres via a sonochemical route. *RSC Advances*, v. 5, p. 19893–19899, 2015.
- JENSEN, W. B. Why Tungsten Instead of Wolfram? *Journal of Chemical Education*, v. 85, n. 4, p. 488–489, 2008.
- JIANG, W. *et al.* Controllable synthesis of hierarchical strontium molybdate by sonochemical method. *Crystal Research and Technology*, v. 47, n. 9, p. 997–1003, 2012.

JOSEPH, C. G. *et al.* Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: a short review. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 16, p. 583–589, 2009.

KANG, F. *et al.* Luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{MWO}_4$  (M = Ca, Sr, Ba) matrix. *Journal of Luminescence*, v. 135, p. 113–119, 2013.

KARTHIK, R. *et al.* Investigation on microstructural impacts to electrochemical performances of strontium tungstate as efficient bifunctional catalyst for hydrogen and oxygen evolution reactions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 126, p. 145–153, 2021.

KARUPPUSAMY, N. *et al.* Scheelite type Barium Tungstate Nanoparticles Decorated on Graphitic Carbon Nitride Nanocomposite for the Detection of Diphenylamine in Apple juice. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 16, p. 1–20, 2021.

KHAN, M. R.; KHAN, J. M.; ALQADAMI, A. A. A simple solvent extraction and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric method for the identification and quantification of rhodamine B in commercial lip balm samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 206, p. 72–77, 2019.

KHATAEE, A. *et al.* Sonocatalytic degradation of reactive yellow 39 using synthesized  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles on biochar. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 39, p. 540–549, 2017.

KHOBRADE, N. *et al.* Structural, optical and microwave dielectric properties of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_4$  ceramics prepared by the solid state reaction route. *Ceramics International*, v. 39, p. 9627–9635, 2013.

KIM, D. W. *et al.* Electronic band structures and photovoltaic properties of  $\text{MWO}_4$  (M = Zn, Mg, Ca, Sr) compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 184, p. 2103–2107, 2011.

KLEIN, C.; DUTROW, B. *Manual de ciências dos materiais*. 23. ed. Porto Alegre: Bookman. 716 p, 2012.

KOGULARASU, S. *et al.* Scalable and sustainable synthetic assessment between solid-state metathesis and sonochemically derived electrocatalysts (strontium molybdate) for the precise anti-androgen bicalutamide (Casodex™) detection. *Microchemical Journal*, v. 168, p. 106465–106474, 2021.

KOKULNATHAN, T. *et al.* One-step sonochemical synthesis of 1D  $\beta$ stannous tungstate nanorods: An efficient and excellent electrocatalyst for the selective electrochemical detection of antipsychotic drug chlorpromazine. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 44, p. 231–239, 2018.

KOKULNATHAN, T. *et al.* Strontium tungstate-modified disposable strip for electrochemical detection of sulfadiazine in environmental samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 208, p. 111516–111524, 2021.

KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein beitrage zur optik der farbanstriche. *Zeitschrift für Technische Physik*, p. 593–601, 1931.

KUBUS, M. *et al.* Luminescence enhancement in composite material:  $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$  nanocrystals incorporated into silica xerogel. *Materials Chemistry and Physics*, v. 149-150, p. 424–429, 2015.

KUMAR, C. A.; PAMU, D. Dielectric and electrical properties of BaWO<sub>4</sub> film capacitors deposited by RF magnetron sputtering. *Ceramics International*, v. 41, p. S296–S302, 2015.

KUSUMA, M.; JAGANNATH, K. V. Solution combustion synthesis of SrMoO<sub>4</sub> nanophosphor using different molybdenum sources and study of its photocatalytic properties. *Materials Research Express*, v. 6, p. 1050–1059, 2019.

KUZNETSOV, G. V.; VOLKOV, R. S.; STRIZHAK, P. A. Determining water content in a liquid fuel by the luminosity of its droplet. *Chemical Engineering Science*, v. 233, p. 116415–116427, 2021.

KUMAR, J. V. *et al.* Highly selective electrochemical detection of antipsychotic drug chlorpromazine in drug and human urine samples based on peas-like strontium molybdate as an electrocatalyst. *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 5, p. 643–655, 2018.

KUMAR, V. R.; DIAMANT, Y.; GEDANKEN, A. Sonochemical Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Transition Metal Oxides from Metal Acetates. *Chemistry of Materials*, v. 12, n. 8, p. 2301–2305, 2000.

KUSUMA, M.; JAGANNATH, K. V. Solution combustion synthesis of SrMoO<sub>4</sub> nanophosphor using different molybdenum sources and study of its photocatalytic properties. *Materials Research Express*, v. 6, p. 1050–1059, 2019.

KYLLÖNEN, H. M.; PIKONEN, P.; NYSTRÖM, M. Membrane filtration enhanced by ultrasound: a review. *Desalination*, v. 181, p. 319–335, 2005.

LAKHDAR, Y. *et al.* Additive manufacturing of advanced ceramic materials. *Progress in Materials Science*, v. 116, p. 100736–100785, 2021.

LACOMBA-PERALES, R. *et al.* Optical absorption of divalent metal tungstates: Correlation between the band-gap energy and the cation ionic radius. *EPL*, v. 83, p. 37002–37007, 2008.

LACOMBA-PERALES, R. *et al.* A combined high-pressure experimental and theoretical study of the electronic band-structure of scheelite-type AWO<sub>4</sub> (A = Ca, Sr, Ba, Pb) compounds. *Journal of Applied Physics*, v. 110, p. 043703–043708, 2011.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. *General structure analysis system (GSAS)*. Report LAUR; Los Alamos National Laboratory: New Mexico, USA, p. 86–748, 2004.

LEE, J. *et al.* Non-toxic formulations of scintillation nanocrystals for use as X-ray computed tomography contrast agents. *Bioconjugate Chemistry*, v. 28, p. 171–182, 2016.

LEE, S. H.; BHARAT, L. K.; YU, J. S. Enhanced luminescent properties in Eu<sup>3+</sup>-activated SrMo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> red-emitting phosphors for solid-state lighting and field-emission displays. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 726, p. 698–706, 2017.

LI, L. *et al.* Near-infrared downconversion luminescence of SrMoO<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> phosphors. *Materials Research Bulletin*, v. 93, p. 144–149, 2017.

LI, Y. *et al.* Investigation of oxygen vacancy and photoluminescence in calcium tungstate nanophosphors with different particle sizes. *Materials Research Bulletin*, v. 50, p. 36–41, 2014.

- LIU, S.-L. *et al.* Fabrication of CaWO<sub>4</sub> microspheres with enhanced sonocatalytic performance for ciprofloxacin removal in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, v. 628, p. 127206–127218, 2021.
- LORD RAYLEIGH, O. M. F. R. S. On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity. *Philosophical Magazine*, v. 34, p. 94–98, 1917.
- LONGO, V. M. *et al.* Understanding the origin of photoluminescence in disordered Ca<sub>0.60</sub>Sr<sub>0.40</sub>WO<sub>4</sub>: An experimental and first-principles study. *Chemical Physics*, v. 334, p. 180–188, 2007.
- LOU, Z.; COCIVERA, M. Cathodoluminescence of CaWO<sub>4</sub> and SrWO<sub>4</sub> thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Research Bulletin*, v. 37, p. 1573–1582, 2002.
- LOW, S. S. *et al.* Recent ultrasound advancements for the manipulation of nanobiomaterials and nanoformulations for drug delivery. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 80, p. 105805–105827, 2021.
- LUO, J.; FANG, Z.; SMITH Jr., R. L. Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 41, p. 56–93, 2014.
- MANICKAVASAGAN, A. *et al.* Ultrasonic assisted fabrication of silver tungstate encrusted polypyrrole nanocomposite for effective photocatalytic and electrocatalytic applications. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 64, p. 104913–104925, 2020.
- MAO, C.-J. *et al.* Selective Synthesis and Luminescence Properties of Self-Assembled SrMoO<sub>4</sub> Superstructures via a Facile Sonochemical Route. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 5, 1982–1988, 2010.
- MAHESHWARY, S.; SINGH, B.P.; SINGH, R.A. Effect of annealing on the structural, optical and emissive properties of SrWO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup>) nanoparticles. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 152, p. 199–207, 2016.
- MATENCIO, T. Importance of ceramic materials in our society. *Revista Matéria*, v. 25, n. 1, 1–2, 2020.
- MCCUSKER, L. B. *et al.* Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, p. 36–50, 1999.
- MEROUANI, S. *et al.* Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives. *Chemical Engineering Journal*, v. 158, p. 550–557, 2010.
- MOGHTADA, A.; ASHIRI, R. Superiority of sonochemical processing method for the synthesis of barium titanate nanocrystals in contrast to the mechanochemical approach. *Ultrasonics – Sonochemistry*, v. 41, p. 127–133, 2018.
- MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography*, v. 41, p. 653–658, 2008.
- MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, v. 44, p. 1272–1276, 2011.

- MORALES, A. E.; MORA, E. S.; PAL, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana De Física*, v. 53, n. 5, p. 18–22, 2007.
- MUKHERJEE, J. *et al.* A comprehensive study on the uptake of dyes, Cu(II) and radioactive  $^{137}\text{Cs(I)}$  by sonochemically synthesized strontium/yttrium tungstate and molybdate nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, p. 3050–3064, 2016.
- MURALIDHARAN, M. *et al.* Enhanced ferromagnetism in Cr doped  $\text{SrMoO}_4$  scheelite structured compounds. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 27, p. 2545–2556, 2016.
- MURALIDHARAN, M.; SIVAJI, K. Vacancy induced ferromagnetism in  $\text{SrWO}_4$  and  $\text{SrMoO}_4$  nano structured compounds. *AIP Conference Proceedings*, v. 2265, p. 30584–30588, 2020.
- MYRICK, M. L. *et al.* The kubelka-munk diffuse reflectance formula revisited. *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 46, n. 2, p. 140–165, 2011.
- NAMVAR, F. *et al.* Sonochemical synthesis of  $\text{Pr}_6\text{MoO}_{12}$  nanostructures as an effective photocatalyst for waste-water treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 58, p. 104687–104698, 2019.
- NANZAI, B. *et al.* Effect of reaction vessel diameter on sonochemical efficiency and cavitation dynamics. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 16, p. 163–168, 2009.
- NEGUT, C. C.; STADEN, J. F. V.; TATU, G.-L. A. Fluorimetric determination of nitrate in water catchments using a fluorescence tracer dye. *Revue Roumaine de Chimie*, v. 4, n. 10, p. 841–847, 2019.
- NIKITENKO, S. I.; PFLIEGER, R. Toward a new paradigm for sonochemistry: Short review on nonequilibrium plasma observations by means of MBSL spectroscopy in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 35, p. 623–630, 2017.
- NIRUPAMA; MANDAL, B. K. Visible-light active nanomaterials for environmental remediation – A mini review. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, v. 12, n. 2, p. 2535–2547, 2022.
- NIU, P. *et al.* Preparation of magnetic carbonized polyaniline nanotube and its adsorption behaviors of xanthene colorants in beverage and fish samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1605, p. 460369–460378, 2019.
- NOBRE, F. X. *et al.* Structural and Optical Properties of  $\text{Ca}_{0.9}\text{Cu}_{0.01}\text{WO}_4$  Solid Solution Synthesized by Sonochemistry Method at Room Temperature. *Inorganic Chemistry*, v. 59, p. 6039–6046, 2020a.
- NOBRE, F. X. *et al.* Calcium molybdate: Toxicity and genotoxicity assay in *Drosophila melanogaster* by SMART test. *Journal of Molecular Structure*, v. 1200, p. 127096–127104, 2020b.
- NOGUEIRA, I. C. *et al.* Rietveld refinement, morphology and optical properties of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$  crystals. *Journal of Applied Crystallography*, v. 46, p. 1434–1446, 2013.



- OGI, H.; HIRAO, M.; SHIMOYAMA, M. Activation of TiO<sub>2</sub> photocatalyst by single-bubble sonoluminescence for water treatment. *Ultrasonics*, v. 40, p. 649–650, 2002.
- OKOLI, C. U. *et al.* Solvent effect in sonochemical synthesis of metal-alloy nanoparticles for use as electrocatalysts. *Ultrasonics – Sonochemistry*, v. 41, p. 427–434, 2018.
- OLIVEIRA, M. C. *et al.* Geometry, electronic structure, morphology, and photoluminescence emissions of BaW<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, and 1) solid solutions: Theory and experiment in concert. *Applied Surface Science*, v. 463, p. 907–917, 2018.
- OTITOJU, T. A. *et al.* Advanced ceramic components: Materials, fabrication and applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 85, p. 34–65, 2020.
- PANDA, D.; MANICKAM, S. Recent advancements in the sonophotocatalysis (SPC) and doped-sonophotocatalysis (DSPC) for the treatment of recalcitrant hazardous organic water pollutants. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 36, p. 481–496, 2017.
- PEREIRA, P. F. S. *et al.* Study of the annealing temperature effect on the structural and luminescent properties of SrWO<sub>4</sub>:Eu phosphors prepared by a nonhydrolytic sol–gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 526, p. 11–21, 2012.
- PEREIRA, P. F. S. *et al.* Rietveld refinement and optical properties of SrWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> powders prepared by the non-hydrolytic sol-gel method. *Journal Rare Earths*, v. 33, n. p. 113–128, 2015.
- PERELSHTEIN, I. *et al.* Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity. *Nanotechnology*, v. 19, p. 245705–245710, 2008.
- PFLIEGER, R. *et al.* Inverse effects of the gas feed positioning on sonochemistry and sonoluminescence. *Ultrasonics – Sonochemistry*, v. 46, p. 10–17, 2018.
- PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. Barium molybdate and barium tungstate nanocrystals synthesized by a cyclic microwave irradiation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 70, p. 955–959, 2009.
- PINTO, L. F. *et al.* Removal of Rhodamine B in wastewater from the textile industry using geopolymeric material. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 1386, p. 12040–12045, 2019.
- PIRSAHEB, M.; MORADI, N. A systematic review of the sonophotocatalytic process for the decolorization of dyes in aqueous solution: Synergistic mechanisms, degradation pathways, and process optimization. *Journal of Water Process Engineering*, v. 44, p. 102314–102345, 2021.
- POKHREL, N.; VABBINA, P. K.; PALA, N. Sonochemistry: Science and Engineering. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 29, p. 104–128, 2016.
- POL, V. G. *et al.* Sonochemical Deposition of Silver Nanoparticles on Silica. *Spheres Langmuir*, v. 18, n. 8, p. 3352–3357, 2002.
- PORTO, S. P. S.; SCOTT, J. F. Raman spectra of CaWO<sub>4</sub>, SrWO<sub>4</sub>, CaMoO<sub>4</sub> and SrMoO<sub>4</sub>. *Physical Review*, v. 157, n. 3, p. 716–719, 1967.

- POTANINA, E. A. *et al.* Spark Plasma Sintering of fine-grained SrWO<sub>4</sub> and NaNd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> tungstates ceramics with the scheelite structure for nuclear waste immobilization. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 774, p. 182–190, 2019.
- PRADHAM, S. R. *et al.* Designing Microflowreactors for Photocatalysis Using Sonochemistry: A Systematic Review Article. *Molecules*, v. 24, p. 3315–3336, 2019.
- PRAKRUTHI, K. *et al.* Recent advances in photocatalytic remediation of emerging organic pollutants using semiconducting metal oxides: an overview. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 29, p. 4930–4957, 2022.
- PRIYA, A.; SINHA, E.; ROUT, S.K. Structural, optical and microwave dielectric properties of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> ceramics prepared by solid state reaction route. *Solid State Sciences*, v. 20, p. 40–45, 2013.
- QIAO, X. *et al.* Mo doped BiVO<sub>4</sub> gas sensor with high sensitivity and selectivity towards H<sub>2</sub>S. *Chemical Engineering Journal*, v. 395, p. 125144–125151, 2020.
- RABBANI, O.; GHASEMI, S.; HOSSEINI, S. R. Sonochemical assisted synthesis of manganese–nickel molybdate/reduced graphene oxide nanohybrid for energy storage. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 840, p. 155665–155674, 2020.
- RAE, J. *et al.* Estimation of ultrasound induced cavitation bubble temperatures in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 12, p. 325–329, 2005.
- RAGHUNATH, S.; BALAN, R. Solvent assisted synthesis and characterization of AMoO<sub>4</sub> (A = Ca, Sr & Ba) nanomaterials. *Materials Today: Proceedings*, v. 46, p. 2930–2933, 2021.
- RAHMAN, M. *et al.* Techniques for Assessing the Properties of Advanced Ceramic Materials. *Comprehensive Materials Processing*, v. 1, p. 3–34, 2014.
- RAJ, A. K. V. *et al.* Broad greenish-yellow luminescence in CaMoO<sub>4</sub> by Si<sup>4+</sup> acceptor doping as potential phosphors for white light emitting diode applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, p. 16647–16653, 2018.
- RAMIREZ, B. N.; ESCOTE, M. T. Cerâmicas avançadas: produção de nanoestruturas de óxidos terra rara-níquel. In: Holzmann, H. A. (Org.), *Evolução na ciência e engenharia de materiais* (pp. 119–132). Ponta Grossa-PR: Atena Editora, 2020.
- RANGAPPA, D. *et al.* Preparation of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> and Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> films on tungsten plate by mechanically assisted solution reaction at room temperature. *Materials Chemistry and Physics*, v. 109, p. 217–223, 2008.
- RENDÓN-ANGELES, J. C. *et al.* Rapid synthesis of scheelite SrWO<sub>4</sub> particles using a natural SrSO<sub>4</sub> ore under alkaline hydrothermal conditions. *Hydrometallurgy*, v. 157, p. 116–126, 2015.
- RENDÓN-ANGELES, J. C. *et al.* Rapid hydrothermal synthesis of SrMo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>4</sub> powders: Structure and luminescence characterization. *Advanced Powder Technology*, v. 28, p. 629–640, 2017.

RIBEIRO, F. A. S. *et al.* Síntese de cristais de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  via método de coprecipitação e processamento em forno micro-ondas hidrotermal: estudo estrutural e fotoluminescente. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 11, p. 1–22, 2020.

RICHARDS, W. T.; LOOMIS, A. L. The chemical effects of high frequency sound waves I. A preliminary survey. *Journal of the American Chemical Society*, v. 49, p. 3086–3100, 1927.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, p. 65–71, 1969.

ROCA, R. A. *et al.* Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  crystals: combining experimental data and theoretical insights. *Catalysis Science & Technology*, v. 5, p. 4091–4107, 2015.

RYU, J. H. *et al.* Microstructure and optical properties of nanocrystalline  $\text{CaWO}_4$  thin films deposited by pulsed laser ablation in room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 441, p. 146–151, 2007.

SAHMI, A.; BENSADOK, K.; TRARI, M. Photoelectrochemical properties of  $\text{CaWO}_4$  synthesized by chemical route. Application to the phenobarbital electro-photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 349, p. 36–41, 2017.

SAHMI, A. *et al.* Physical and photoelectrochemical characterizations of  $\text{SrWO}_4$  prepared by thermal decomposition. Application to the photo electro-oxidation of ibuprofen. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 21, p. 2817–2824, 2017.

SAHU, N.; PANIGRAHI, S. Mathematical aspects of rietveld refinement and crystal structure studies on  $\text{PbTiO}_3$  ceramics. *Bulletin of Materials Science*, v. 34, n. 7, p. 1495–1500, 2011.

SALOMÃO, P. E. A. Influência da Cristalinidade no Band Gap de Cerâmicas Avançadas a Base de Titanatos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 12, n. 3, p. 199–204, 2017.

SAMANTA, M. *et al.* Room temperature processed copper phthalocyanine nanorods: A potential sonophotocatalyst for textile dye removal. *Materials Research Bulletin*, v. 123, p. 110725–110734, 2020.

SANTIAGO, A. A. G. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of  $\text{CaMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composites obtained via sonochemistry synthesis. *Materials Research Bulletin*, v. 146, p. 111621–111629, 2022.

SARAVANAKUMAR, S. *et al.* Red emitting  $\text{Eu}^{3+}$  induced  $\text{SrWO}_4$  materials: synthesis, structural, morphological and photoluminescence analysis. *Physica Scripta*, v. 96, p. 125817–125831, 2021.

SCZANCOSKI, J. C. *et al.* Synthesis, growth process and photoluminescence properties of  $\text{SrWO}_4$  powders. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 330, p. 227–236, 2009.

SCZANCOSKI, J. C. *et al.* Effect of different strontium precursors on the growth process and optical properties of  $\text{SrWO}_4$  microcrystals. *Journal of Materials Science*, v. 50, p. 8089–8103, 2015.

SHANDILYA, A.; SREENIVAS, K. Microstructural and thermogravimetric analysis of

SrMoO<sub>4</sub> prepared by solid state reaction. *AIP Conference Proceedings*, v. 2142, p. 70028–70031, 2019.

SILVA Jr., J.L. *et al.* Copper molybdate synthesized by sonochemistry route at room temperature as an efficient solid catalyst for esterification of oleic acid. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 73, p. 105541–105551, 2021.

SHIVAKUMARA, C. *et al.* Scheelite-type MWO<sub>4</sub> (M = Ca, Sr, and Ba) nanophosphors: Facile synthesis, structural characterization, photoluminescence, and photocatalytic properties. *Materials Research Bulletin*, v. 61, p. 422–432, 2015.

SINGH, A. *et al.* Serendipitous discovery of super adsorbent properties of sonochemically synthesized nano BaWO<sub>4</sub>. *RSC Advances*, v. 3, p. 22580–22590, 2013.

SILVA, M. S. *et al.* Crucibleless crystal growth and Radioluminescence study of calcium tungstate single crystal fiber. *Optical Materials*, v. 37, p. 51–54, 2014.

SIVERS, M. V. *et al.* Low-temperature scintillation properties of CaWO<sub>4</sub> crystals for rare-event searches. *Journal of Applied Physics*, v. 118, p. 164505–164513, 2015.

SMETANIN, S. N. *et al.* Nanosecond parametric Raman anti-Stokes SrWO<sub>4</sub> laser at 507 nm with collinear phase matching. *Optics Express*, v. 28, n. 15, p. 22919–22932, 2020.

STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, p. 281–289, 1999.

SOBHANI-NASAB, A.; SADEGHI, M. Preparation and characterization of calcium tungstate nanoparticles with the aid of amino acids and investigation its photocatalytic application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 27, p. 7933–7938, 2016.

SOUSA, R. B. *et al.* Síntese, caracterização e propriedade fotoluminescente de tungstato de bário puro e dopado com hólmio. *Cerâmica*, v. 61, p. 224–235, 2015.

SUDA, J.; ZVEREV, P. G. Investigation of band gap effect and dephasing on Raman line broadening for the highest-frequency Ag mode in comparison with SrWO<sub>4</sub> and SrMoO<sub>4</sub>. *Vibrational Spectroscopy*, v. 84, p. 127–132, 2016.

SULISTINA, D. R.; ARSANA, I. W.; PURNOMO. Rhodamin-B increases hippocampus cell apoptosis in rattus norvegicus-oxidative stress related to Parkinson, Alzheimer, cancer, hyperactive, anterograde amnesia diseases. *Journal of Public Health in Africa*, v. 10, n. 2, p. 26–28, 2019.

SUNDARESAN, P.; YAMUNA, A.; CHEN, S.-M. Sonochemical synthesis of samarium tungstate nanoparticles for the electrochemical detection of nilutamide. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 67, p. 105146–105154, 2020.

SUSLICK, K. S. The Chemical Effects of Ultrasound. *Scientific American*, v. 260, n. 2, p. 80–87, 1989.

SUSLICK, K. S. Sonochemistry. *Science*, v. 247, n. 4949, p. 1439–1445, 1990.

- SUSLICK, K. S. Sonoluminescence and Sonochemistry. *IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings*, v. 1, p. 523–532, 1997.
- SUSLICK, K. S. *et al.* Sonochemical synthesis of amorphous iron. *Nature*, v. 353, p. 414–416, 1991.
- SUSLICK, K. S.; HAMMERTON, D. A.; CLINE Jr., R.E. The Sonochemical Hot Spot. *Journal of the American Chemical Society*, v. 108, p. 5641–5642, 1986.
- SWAIN, S. K. *et al.* Effect of  $\beta$ -cyclodextrin decoration on structural, optical and magnetic properties of luminescent magnetic nanoparticles and its application as a drug carrier. *Journal of Molecular Structure*, v. 1247, p. 131330–131335, 2022.
- SWATHI, S. *et al.* Flower like strontium molybdate for efficient energy conversion applications. *Fuel*, v. 308, p. 122051–122058, 2022.
- SZENT-GYÖRGYI, A. Chemical and Biological Effects of Ultra-Sonic Radiation. *Nature*, v. 131, p. 278, 1933.
- TANDIONO, *et al.* Sonochemistry and sonoluminescence in microfluidics. *PNAS*, v. 108, n.15, p. 5996–5998, 2011.
- THEERTHAGIRI, J. *et al.* Application of advanced materials in sonophotocatalytic processes for the remediation of environmental pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, v. 412, p. 125245–125263, 2021.
- THONGTEM, T. *et al.* Luminescence and absorbance of highly crystalline  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{SrWO}_4$  nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 506, p. 475–481, 2010.
- THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. Characterization of  $\text{MeWO}_4$  (Me = Ba, Sr and Ca) nanocrystallines prepared by sonochemical method. *Applied Surface Science*, v. 254, p. 7581–7585, 2008.
- THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. Microwave-assisted synthesis and characterization of  $\text{SrMoO}_4$  and  $\text{SrWO}_4$  nanocrystals. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 12, p. 2287–2294, 2010.
- THORNYCROFT, J. I.; BARNABY, S. W. On Torpedo-Boat Destroyers. *Minutes of the Proceedings of the Institution of Civil Engineers*, v. 122, n. 2879, p. 51–69, 1895.
- TIWARI, B. K. Ultrasound: A clean, green extraction technology. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 71, p. 100–109, 2015.
- TOBY, B.H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.
- TOMASZEWICZ, E. *et al.* New scheelite-type  $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$  ceramics – their structure, thermal and magnetic properties. *Ceramics International*, v. 42, p. 6673–6681, 2016.

TONICA, W.W. *et al.* Determination of Rhodamine-B and amaranth in snacks at primary school Sukolilo district of Surabaya-Indonesia by thin layer chromatography. *AIP Conference Proceedings*, v. 2049, p. 020043–020052, 2018.

TORRES, R. A. *et al.* Influence of TiO<sub>2</sub> concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 80, p. 168–175, 2008.

TYAGI, A. K.; ACHARY, S. N. Chapter 13 – Tailored thermal expansion material for high-temperature applications. *Materials Under Extreme Conditions*, p. 471–500, 2017.

WAWER, J.; WARMIŃSKA, D.; Grzybkowski, W. Solvation of multivalent cations in methanol - Apparent molar volumes, expansibilities, and isentropic compressibilities. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 43, p. 1731–1737, 2011.

VERMA, A.; SHARMA, S. K. Rare-earth doped/codoped CaMoO<sub>4</sub> phosphors: A candidate for solar spectrum conversion. *Solid State Sciences*, v. 96, p. 105945–105954, 2019.

WALDO, N. B. e VECITIS, C. D. Combined effects of phase-shift and power distribution on efficiency of dual-high-frequency sonochemistry. *Ultrasonics – Sonochemistry*, v. 41, p. 100–108, 2018.

WANG, Y. *et al.* Successful synthesis of single scheelite-structured CdW<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>4</sub> continuous solid-solution and its composition-dependent optoelectronic properties. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 266, p. 74–82, 2018.

WONGPISUTPAISAN, N. *et al.* Sonochemical Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles. *Energy Procedia*, v. 9, p. 404–409, 2011.

WOOD, R. J.; LEE, J.; BUSSEMAKER, M. J. A parametric review of sonochemistry: control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 38, p. 351–370, 2017.

WOOD, R. H.; LOOMIS, A. L. The Physical and Biological Effects of High-frequency Sound-waves of Great Intensity. *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. 4, p. 417–436, 1927.

WU, J.; NYBORG, W. L. Ultrasound, cavitation bubbles and their interaction with cells. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 60, p. 1103–1116, 2008.

XING, G. *et al.* Microwave-assisted precipitation synthesis and photoluminescence properties of SrWO<sub>4</sub> mesocrystals with different shapes. *Applied Mechanics and Materials*, v. 457–458, p. 270–275, 2014.

XU, L. *et al.* Fabrication of ferrous tungstate with enhanced sonocatalytic performance for meloxicam removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, v. 627, p. 127222–127232, 2021.

XU, L. *et al.* Preparation of Cobalt tungstate nanomaterials and study on sonocatalytic degradation of Safranin t. *Separation and Purification Technology*, v. 276, p. 119405–119418, 2021.

YAO, Y.; PAN, Y.; LIU, S. Power ultrasound and its applications: A state-of-the-art review. *Ultrasonics – Sonochemistry*, v. 62, p. 104722–104741, 2020.

YAMUNA, A. *et al.* Ultrasound assisted synthesis of praseodymium tungstate nanoparticles for the electrochemical detection of cardioselective  $\beta$ -blocker drug. *Microchemical Journal*, v. 159, p. 105420–105427, 2020.

YANG, L. *et al.* Shape-controlled of  $\text{CaWO}_4$  microcrystals by self-assembly of nanocrystals via a simple sonochemical method. *Advanced Powder Technology*, v. 24, p. 721–726, 2013.

YAP, H. C. *et al.* A comprehensive review on state-of-the-art photo-, sono-, and sonophotocatalytic treatments to degrade emerging contaminants. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 16, p. 601–628, 2019.

YASUI, K. *Acoustic Cavitation and Bubble Dynamics*. SpringerBriefs in Molecular Science: Ultrasound and Sonochemistry. Springer Nature: Cham, Switzerland. 124p, 2018.

YILMAZ, E.; SOYLAK, M. A novel and simple deep eutectic solvent based liquid phase microextraction method for rhodamine B in cosmetic products and water samples prior to its spectrophotometric determination. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 202, p. 81–86, 2018.

YOON, J.-W., RYU, J. H.; SHIM, K. B. Photoluminescence in nanocrystalline  $\text{MMoO}_4$  (M = Ca, Ba) synthesized by a polymerized complex method. *Materials Science and Engineering B*, v. 127, p. 154–158, 2006.

ZARGAZI, M.; ENTEZARI, M. H. Sonochemical versus hydrothermal synthesis of bismuth tungstate nanostructures: Photocatalytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic activities. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 51, p. 1–11, 2019.

ZHANG, F. *et al.* Room-Temperature Preparation, Characterization, and Photoluminescence Measurements of Solid Solutions of Various Compositionally-Defined Single-Crystalline Alkaline-Earth-Metal Tungstate Nanorods. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 17, p. 5500–5512, 2008.

ZHANG, G.; JIA, R.; WU, Q. Preparation, structural and optical properties of  $\text{AWO}_4$  (A = Ca, Ba, Sr) nanofilms. *Materials Science and Engineering B*, v. 128, p. 254–259, 2006.

ZHANG, J. *et al.* Self-assembled 3D sphere-like  $\text{SrMoO}_4$  and  $\text{SrMoO}_4:\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Eu, Sm, Tb, Dy) microarchitectures: Facile sonochemical synthesis and optical properties. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 21, p. 1736–1744, 2014a.

ZHANG, J. *et al.* Investigations on morphology, photoluminescence and cathodoluminescence of  $\text{SrWO}_4$  and  $\text{SrWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ . *Optical Materials*, v. 38, p. 126–130, 2014b.

ZIEMBOWICZ, S.; KIDA, M.; KOSZELNIK, P. Sonochemical Formation of Hydrogen Peroxide. *Proceedings*, v. 2, n. 5, p. 188–197, 2018.

ZINATLOO-AJABSHIR, S. *et al.* Sonochemical synthesis and characterization of silver tungstate nanostructures as visible-light-driven photocatalyst for waste-water treatment. *Separation and Purification Technology*, v. 248, p. 117062–117072, 2020.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após análise e discussão dos dados obtidos e apresentados nas seções anteriores, algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas a seguir:

- Realizar o teste de concentração na SFC do corante catiônico RhB também com os microcristais de  $\text{CaWO}_4$ . Após encontrar a melhor proporção entre a quantidade de catalisador e o volume da solução do corante, aplicá-la na SC e no experimento de captura de radicais, a fim de descobrir a espécie reativa principal tanto na SFC quanto na SC;
- Aplicar os microcristais de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  e  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) na FC, SC e SFC de outros poluentes orgânicos, tais como fármacos e pesticidas, bem como investigar a estabilidade e toxicidade desses materiais, e os subprodutos das degradações;
- Investigar o potencial fotoluminescente e bactericida dos microcristais de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{WO}_4$  e  $\text{Sr}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ), a fim de compreender o efeito das substituições dos diferentes cátions ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mo}^{6+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{W}^{6+}$ , respectivamente) também sobre tais propriedades;
- Sintetizar microcristais de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$  e  $\text{Ca}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  em função dos valores de  $x$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) também pelo método SQ e realizar todas as caracterizações e aplicações abordadas até aqui, a fim de complementar o estudo investigativo das soluções sólidas compostas por  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$  e  $\text{CaMoO}_4$ .