

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

BRUNO OLIVEIRA CAMPACHI

INFLUÊNCIA DA CRISTALINIDADE NA FOTOCATÁLISE DO CuGeO_3

LONDRINA

2022

BRUNO OLIVEIRA CAMPACHI

INFLUÊNCIA DA CRISTALINIDADE NA FOTOCATÁLISE DO CuGeO_3

Influence of crystallinity on photocatalysis of CuGeO_3

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia De Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Prof. Dr. Felipe De Almeida La Porta.

LONDRINA

2022



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

BRUNO OLIVEIRA CAMPACHI

INFLUÊNCIA DA CRISTALINIDADE NA FOTOCATÁLISE DO CuGeO_3

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 14/junho/2022

Prof. Dr. Cleberson Cipriano de Paula
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina

Prof. Dr. Marcio Florian
Doutor em Engenharia Aeronáutica e Mecânica
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina

Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta
Doutor em Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina

LONDRINA

2022

Dedico este trabalho à minha família, que sempre
me incentivou e apoiou.

AGRADECIMENTOS

Primeiro, quero agradecer a Deus e a minha família. Agradeço também o meu orientador Felipe de Almeida La Porta e a todos os membros do Laboratório de Nanotecnologia e Química Computacional (NanoQC), em especial Mary Carmen Mate Durek de Conti pelas vivências compartilhadas.

À UTFPR-LD por oferecer sua infraestrutura e em especial ao laboratório multiusuário, por realizar alguns ensaios deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Brasil, CAPES.

A todo o departamento de engenharia de materiais (DAEMA), em especial a coordenadora do curso Silvia Midori Higa e o professor Raphael Euclides Prestes Salem.

Muito obrigado!

RESUMO

A contaminação dos recursos hídricos, por exemplo, com fármacos e corantes têxteis, vem preocupando o mundo todo. Tais substâncias são de difícil degradação e mesmo em concentrações baixas podem representar um grande risco para saúde humana. Tem sido amplamente demonstrado que fotocatalise heterogênea é uma estratégia eficiente para degradação de diversos micropoluentes. Como é bem conhecido, os materiais semicondutores quando ativados pela luz levam a formação de espécies oxidativas, conhecidas como ROS (Reactive Oxygen Species), que são responsáveis pela mineralização dos contaminantes durante o tratamento de efluentes. Recentemente, o germanato de cobre (CuGeO_3) tem despertado um enorme interesse tecnológico por apresentar propriedades físico-químicas relevantes para tais aplicações. Neste trabalho, é proposto a síntese de nanocristais de CuGeO_3 em duas etapas, a síntese hidrotérmica seguida da calcinação das amostras em diferentes temperaturas. Em seguida, realizamos uma análise da influência da cristalinidade nas propriedades fotocatalíticas destes materiais através da degradação do corante azul de metileno sob irradiação de luz UV. Finalmente, esses resultados podem auxiliar no desenvolvimento de novos materiais semicondutores para aplicação no tratamento de contaminantes emergentes.

Palavras-chave: Fotocatálise. Cristalinidade. Germanato de Cobre. Processo Hidrotérmico

ABSTRACT

Contamination of water resources, for example, with pharmaceuticals and textile dyes, has been worrying the whole world. Such substances are difficult to degrade and even at low concentrations they can pose a great risk to human health. It has been widely demonstrated that heterogeneous photocatalysis is an efficient strategy for the degradation of several micropollutants. As is well known, semiconductor materials when activated by light lead to the formation of oxidative species, known as ROS (Reactive Oxygen Species), which are responsible for the mineralization of contaminants during effluent treatment. Recently, copper germanate (CuGeO_3) has aroused enormous technological interest because it presents relevant physicochemical properties for such applications. In this work, the synthesis of CuGeO_3 nanocrystals in two steps is proposed, the hydrothermal synthesis followed by the calcination of the samples at different temperatures. Then, we carried out an analysis of the influence of crystallinity on the photocatalytic properties of these materials through the degradation of the methylene blue dye under UV light irradiation. Finally, these results can help in the development of new semiconductor materials for application in the treatment of emerging contaminants.

Keywords: Photocatalysis. crystallinity. Copper Germanate. Hydrothermal Process

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de fases ternário do Cu-Ge-O.....	18
Figura 2 - Padrões de DRX dos precipitados obtidos pela agitação em diferentes tempos da mistura entre o GeO ₂ e Cu (CH ₃ CO ₂) ₂ ·H ₂ O.....	21
Figura 3 - Diferentes morfologias dos cristais de CuGeO ₃ obtidas pela mudança do pH.....	21
Figura 4 - Exemplo de um processo fotocatalítico baseado semiconductor CuGeO ₃	22
Figura 5 - Fluxograma das atividades realizadas.....	24
Figura 6 - (a) DRX das amostras de CuGeO ₃ . (b) Esquema da estrutura ortorrômbica do CuGeO ₃ e seus clusters.....	28
Figura 7 - Espectros de FT-IR/UATR das amostras de CuGeO ₃	29
Figura 8 - Análise do Potencial Zeta e DLS das amostras de CuGeO ₃	30
Figura 9 - Espectro Uv-Vis das amostras de CuGeO ₃ com adição do Azul de Metileno na presença de lâmpadas UV-C.....	32
Figura 10 - Modelo de pseudo-primeira ordem para as amostras de CuGeO ₃	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Alguns exemplos reportados na literatura para síntese hidrotérmica do CuGeO_3	20
Tabela 2- Reagentes utilizados para a síntese.....	24
Tabela 3 - Condição de preparo das soluções contendo os precursores.....	25

LISTA DE SIGLAS E ABEVEATURAS

CuGeO ₃	Germanato de cobre
DRX	Difração de raios X
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
UATR	Reflexão total atenuada universal
UV-C	Luz ultravioleta (100-280nm)
DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz
HT	Hidrotérmica
ICSD	Inorganic crystal structure database

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS GERAL	16
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
1.3	JUSTIFICATIVA	17
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1	Propriedades do CuGeO₃	18
2.2	Síntese Hidrotérmica	19
2.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)	22
3.	MATERIAL E MÉTODOS	24
3.1	SÍNTESE DO GERMANATO DE COBRE	24
3.1.1	Materiais	24
3.1.2	Procedimento experimental	25
3.2	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	26
3.2.1	Eficiência fotocatalítica	26
3.2.2	Infravermelho com transformada por Fourier (FT-IR)	26
3.2.3	Técnica de DRX	26
3.2.5	Espalhamento Dinâmico de Luz e Potencial Zeta (DLS)	27
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.	CONCLUSÃO	34
	REFERÊNCIAS	35

1. INTRODUÇÃO

A contaminação da água, subterrânea ou superficial, é um tema relevante para todo o mundo. Entre os contaminantes, a principal preocupação são as substâncias provindas de fármacos, tanto de uso humano ou veterinário (como contraceptivos, antibióticos, analgésicos, hormônios, esteroides e etc.), bem como, corantes têxteis que são substâncias de difícil degradação e, além disso, possuem uma elevada toxicidade para vários organismos (DICK et al., 2021; HERNANDO, 2006; RATNA; PADHI, 2012; VARMA et al., 2020; SAEED et al., 2021; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Com o aumento deste problema ambiental, em particular, estudos têm baseado na aplicação de materiais semicondutores para auxiliar na resolução deste problema e aprimorar os mecanismos que possam degradar destes micropoluentes (BALESTRIN, 2021; SUZUKI et al., 2021; SERPONE; EMELINE, 2012). Em geral, a aplicação destes materiais nanoestruturados cresceram de forma exponencial na última década devido aos contínuos avanços no entendimento e processamento destes materiais (BAYDA, 2020). Tais abordagens sugerem que as propriedades óticas, catalíticas, elétricas e magnéticas dos materiais semicondutores, são vigorosamente dependentes do tamanho, morfologia, composição, estrutura e da densidade de defeitos destas partículas (LONGO, LA PORTA, 2017; ZARBIN, 2007). Dependendo de suas características físicas/eletrônicas esses materiais semicondutores podem exibir diferentes aplicações, como por exemplo, agente de terapia fototérmica em tomografia computadorizada e material de ânodo de alta capacidade em baterias de íon de lítio (YAN, Z.-G.; YAN, C.-H, 2008; WANG; ZHANG, 2020; FENG; LAI; LU, 2012).

Os estudos do processo de fotocatalise se intensificaram especialmente a partir da década de setenta, com o intuito de minimizar as adversidades causada pela poluição ambiental, cada vez mais frequentes (MARQUES; STUMBO B E; CANELA, 2017; NAKATA; FUJISHIMA, 2012). As pesquisas começaram a partir de um trabalho realizado por Fujishima e Honda, no qual foi visto que há a oxidação da água através da captação de luz ultravioleta pelo composto TiO_2 , em uma célula fotoeletroquímica, resultando na formação de hidrogênio e oxigênio (MARQUES; STUMBO B E; CANELA, 2017; NAKATA; FUJISHIMA, 2012). Dessa forma, segundo Nakata e Fujishima, a eliminação de poluentes tanto no ar, quanto na água, pode ocorrer por meio das propriedades catalíticas dos materiais semicondutores. Assim, é possível

oxidar ou reduzir diversas substâncias de grande periculosidade, ou seja, removendo tais micropoluentes através do uso de materiais semicondutores (NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

A purificação da água, por exemplo, requer diversas abordagens como mineralização, oxidação química, processo eletroquímico ou degradação fotoquímica para remoção destes poluentes orgânicos (KHAN et al., 2017). Entre os diversos semicondutores utilizados para esta proposta, em particular, o germanato de cobre (CuGeO_3) tem atraído grande atenção devido suas excelentes propriedades físicas e químicas para diversas reações de interesse (SUZUKI et al., 2021). Como por exemplo, as nanopartículas de CuGeO_3 possuem geralmente uma estrutura ortorrômbica e diversos fenômenos eletromagnéticos como a transição Spin-Peierls que pode ser descrita para este material (BOUCHER; REGNAULT, 1996). Além disso, Wang e Zhang relataram recentemente que o CuGeO_3 pode ser utilizado como um agente fototérmico bifuncional, para o contraste em exames de tomografia, bem como, em terapia fotodinâmica devido sua baixa toxicidade (WANG; ZHANG, 2020).

As sínteses mais utilizadas para obtenção de estruturas nanométricas semicondutoras são deposição por laser pulsado (MOSTAFA et al., 2019; FAVET et al., 2020), deposição por vapor químico (NAKAMURA et al., 2001; DOZZI; SELLI, 2013), método sol-gel (CARVALHO; SILVA, 2018; UEMATSU, 2019) e hidrotérmico (PEI, L. Z. et al. 2011; SUZUKI et al., 2021). Dentre estas técnicas de síntese, a que possui maior caráter reprodutivo e maior controle de tamanho e forma dos cristais, proporcionando uma maior homogeneidade, é a síntese hidrotérmica (CARNEIRO, 2012). Shao, Zhou e Zhu discutem em seu trabalho os efeitos dos parâmetros de síntese hidrotérmica nas características físicas dos materiais obtidos por esta estratégia (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012). Recentemente, o nosso grupo de pesquisa tem reportado um estudo sobre a influência da adição de surfactante na síntese hidrotérmica do CuGeO_3 em que houve uma melhora significativa de suas propriedades fotocatalíticas (SUZUKI et al., 2021).

Este trabalho de conclusão de curso tem como principal objetivo analisar a influência da cristalinidade nas propriedades fotocatalíticas do CuGeO_3 . Para o preparo destes materiais foi utilizado o método hidrotérmico seguido da calcinação das amostras em diferentes temperaturas. As amostras preparadas foram caracterizadas pelo emprego das técnicas de difração de raios-X (DRX),

espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e espalhamento dinâmico de luz (DLS). Em seguida, realizamos uma análise da influência da cristalinidade nas propriedades fotocatalíticas destes materiais através da degradação do corante azul de metileno sob irradiação de luz UV. Desta forma, baseado nesta estratégia, foi obtido amostras com diferentes propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, afim de produzir diferentes respostas fotocatalíticas.

1.1 OBJETIVOS GERAL

Sintetizar e calcinar as amostras de CuGeO_3 em diferentes temperaturas para analisar a influência da cristalinidade em suas propriedades fotocatalíticas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Sintetizar o pó de CuGeO_3 pelo método hidrotérmico bem como avaliar o efeito do tratamento térmico;
- ❖ Investigar a estrutura cristalinas destes materiais preparados;
- ❖ Analisar a resposta fotocatalítica das amostras preparadas;
- ❖ Analisar o Potencial Zeta e o tamanho das partículas obtidas.

1.3 JUSTIFICATIVA

O CuGeO_3 tem sido foco de muitas pesquisas por apresentar uma estrutura ortorrômbica bem definida com diversas aplicações devido suas excelentes propriedades e características como o efeito Spin-Peierls. Com o avanço da nanotecnologia e nanociência, foram aprimoradas novas ferramentas e formas de síntese, sendo otimizados os parâmetros para se obter materiais com alto desempenho. Com isso, surgiu novos estudos sobre o CuGeO_3 e novas aplicações baseado em sua estrutura. A elucidação detalhada das propriedades provindas da síntese, assim como a influência da mesma em outras propriedades, é necessária para obter maior controle da morfologia e do tamanho dos cristais. Este trabalho tem como aspecto descrever a síntese e discutir como a cristalinidade pode influenciar no comportamento fotocatalítico do CuGeO_3 .

A síntese de nanocristais de CuGeO_3 pela síntese hidrotérmica é escolhida por proporciona maior controle de suas características físicas. Em geral, essas características físicas combinadas também podem, em princípio, levar a melhora do processo de transferência de carga/energia em nanocristais de CuGeO_3 (KHAN et al., 2017).

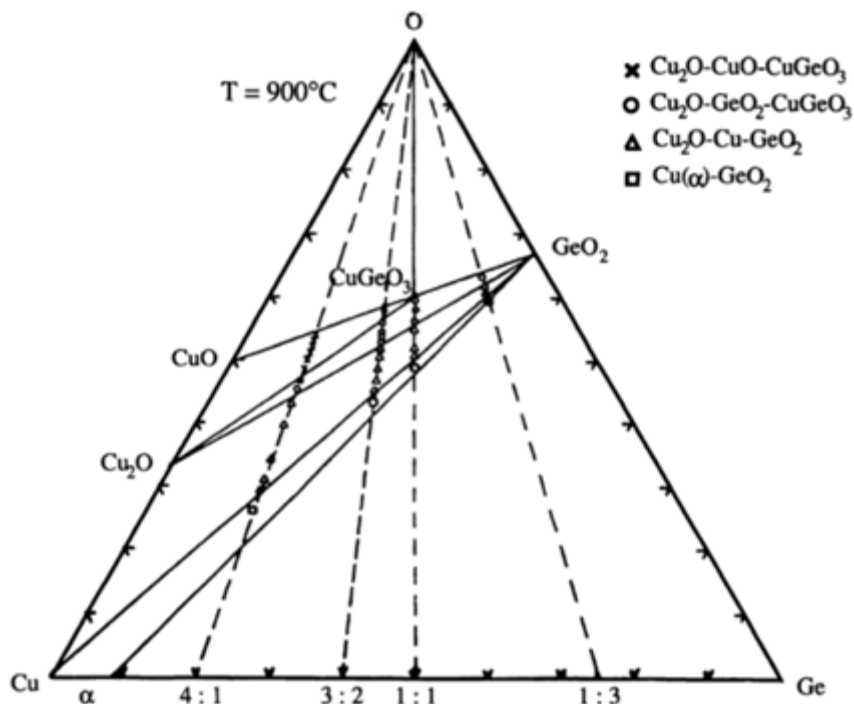
Desta forma, o estudo da influência da cristalinidade nas propriedades de nanocristais de CuGeO_3 é de suma importância, pois para que haja novas aplicações ou melhoria dos resultados nas aplicações já conhecidas, deve-se otimizar todos os parâmetros de processamento, a fim de se obter novas fases ou morfologias com propriedades altamente adaptadas para as aplicações de interesse.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Propriedades Do CuGeO_3

Diversos trabalhos, Boucher e Regnault (BOUCHER, REGNAULT, 1996), Lossdrecht e colaboradores (LOOSDRECHT et al., 1997) e Suzuki e colaboradores (SUZUKI et al., 2021) discursam que o CuGeO_3 é um semicondutor de band gap direto (~2.74 eV na temperatura ambiente) que possui uma estrutura ortorrômbica, ao qual é composta por clusters de $[\text{CuO}_6]$ e $[\text{GeO}_4]$ compartilhando um átomo de oxigênio. O diagrama de fases ternário do sistema Cu-Ge-O é uma importante ferramenta para visualizar as condições de equilíbrio entre fases termodinamicamente distintas, em especial os diagramas ternários, que possibilita a identificação da porcentagem relativa das substâncias presentes, o total de fases que o composto apresenta e sua composição (HOWARTH, 1996). A Figura 1 apresenta o diagrama para o sistema Cu-Ge-O (GELLINGS, 2019).

Figura 1- Diagrama de fases ternário do Cu-Ge-O.



Fonte: GELLINGS, (2019).

Pode-se também descrever algumas características do CuGeO_3 com a teoria do campo cristalino, os compostos CuO e CuGeO_3 possuem coordenação octaédrica distorcida pelo metal de transição, Cu , devido ao efeito Jahn-Teller (DERA et al., 2002). Este efeito consiste que na falta de um elétron no orbital d faz com que as interações com os ligantes não sejam mais simétricas, provocando distorções (CRUZ, 1997). Em geral, o CuGeO_3 possui propriedades interessantes para diversas aplicações que variam desde de baterias de lítio à fotocatalise (FENG, LAI, LU, 2012; SUZUKI et al., 2021).

2.2 Síntese Hidrotérmica

A síntese hidrotérmica refere-se ao uso de reações químicas que são realizadas em uma solução aquecida que é mantida acima da temperatura e pressão ambiente para sintetizar um produto. (DARR et al., 2017; YANG; PARK, 2019; ANDRADE, 2016). A maioria dos processos de síntese hidrotérmica seguem um mecanismo de dissolução, precipitação e recristalização, onde a força motriz para o processo é a diferença de solubilidade entre a fase reagente menos solúvel e o produto insolúvel (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012; MULINARI et al., 2013).

Segundo LI, Z.-Q, a síntese hidrotérmica do CuGeO_3 pode ser feita pela mistura do GeO_3 (1.0 mmol) e $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.0 mmol) em água destilada e, posteriormente, inserida em uma autoclave. O produto é retirado da autoclave após um tempo em condições hidrotérmicas e, posteriormente, é lavado com água deionizada e etanol absoluto para obter-se um produto de coloração azul claro (LI, Z.-Q et al., 2013). A Tabela 1 descreve os principais parâmetros experimentais utilizados na síntese hidrotérmica do CuGeO_3 .

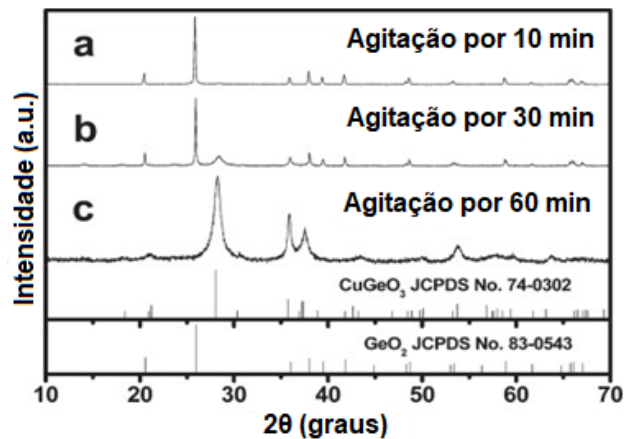
Tabela 1- Alguns exemplos reportados na literatura para síntese hidrotérmica do CuGeO_3 .

Método	Tempo de agitação(min)	Precursores		Volume da solução	Surfactante	Morfologia	Condições de síntese	Tempo (h)	Tamanhos aproximados(nm)	Referência
Hidrotérmica	60	1 mmol de GeO_2	1 mmol de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15 ml de H_2O + precursores	Não possui	Nanobastões	140 °C	1/6	60 - 120	LI et al, 2013
Hidrotérmica	30	1 mmol de GeO_2	2 mmol de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15 ml de H_2O + precursores	Não possui	Nanobastões	160 °C	1	80 - 120	LI et al, 2013
Hidrotérmica	10	1 mmol de GeO_2	3 mmol de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15 ml de H_2O + precursores	Não possui	Nanobastões	160 °C	72	200 - 600	LI et al, 2013
Hidrotérmica	10	1 mmol de GeO_2	4 mmol de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15 ml de H_2O + precursores	Não possui	Nanobastões	180 °C	24	300 - 1500	LI et al, 2013
Hidrotérmica	10	1 mmol de GeO_2	5 mmol de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15 ml de H_2O + precursores	Não possui	Nanobastões	200 °C	72	800 - 2000	LI et al, 2013
Hidrotérmica Assistida por microondas	10	2,867 mmol GeO_2	5,734 mmol de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	80 ml de precursores	3 amostras com as respectivas % de massa de surfactante: 0%, 10% e 40% de citrato ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	Nanofibras	140 °C	1/6	Diâmetro médio de 9,1	SUZUKI et al, 2021
Hidrotérmica	60	5 mmol de GeO_2	5 mmol de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15 ml de H_2O + precursores	0,1g brometo de cetiltrimetilamônio	Nanofios	180 °C	24	Diâmetro de 20	Fu et al, 2018
Hidrotérmica	Não há	1 g de GeO_2 + 48 ml de água destilada	Substrato de cobre com tamanho de 9X2 cm	Volume dos precursores	Não possui	Nanofios	250 °C, (2,8 - 3,2) Mpa e agitação de 100 rpm	24	Diâmetro de 30 a 200	PEI et al, 2009

Fonte: Autoria própria (2022).

Li e colaboradores (LI et al., 2013) em seu estudo exploram algumas variáveis para o controle do tamanho de nanocristais de CuGeO_3 via síntese hidrotérmica, sendo abordado o papel do tempo de agitação e temperatura de síntese. Pode ser visto na Figura 2, os padrões de DRX dos precipitados de CuGeO_3 obtidos em diferentes tempos de agitação. Li e colaboradores (LI et al., 2013), ressaltam que apesar do GeO_2 ser pouco solúvel em água, ao agitar, uma pequena quantidade reage com $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e formam núcleos de CuGeO_3 .

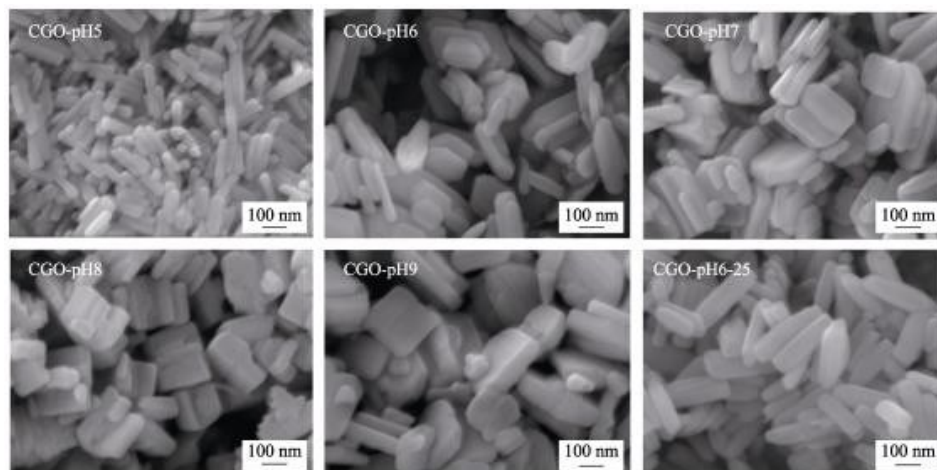
Figura 2 - Padrões de DRX dos precipitados obtidos pela agitação em diferentes tempos da mistura entre o GeO_2 e $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Adaptado LI et al., (2013).

O mineralizador também é um parâmetro importante na síntese hidrotérmica (QUIRINO et al., 2014). Foi destacado que a formação dos cristais é controlada pelos fenômenos de nucleação e crescimento do cristal. Assim, o intuito de adicionar à solução agentes mineralizadores é alterar o pH do sistema e auxiliar a solubilização dos precursores bem como a cinética da reação (QUIRINO et al., 2014). Diferentes morfologias do CuGeO_3 foram obtidas variando o pH reacional (XIAO et al, 2021), como mostra a Figura 3.

Figura 3 - Diferentes morfologias dos cristais de CuGeO_3 obtidas pela mudança do pH.



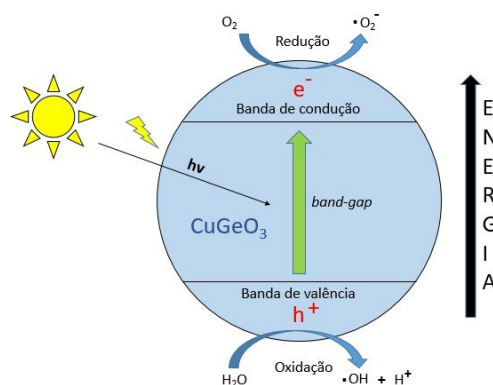
Fonte: XIAO et al, (2021).

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)

Os processos oxidativos avançados (POA's) é tema de muitos estudos e pesquisas nos últimos anos, por se tratar de um método eficaz para o tratamento de micropoluentes (CHAGAS, 2022; FERNANDES, 2021; MELO et al. 2009; MA et al., 2021). Dentre os POA's pode-se listar a fotólise e fotocatálise, a química de Fenton, a sonólise, além das tecnologias de oxidação eletroquímica (ARAÚJO et al., 2016; VALLEJO et al., 2015; ABD EL-LATEEF; KHALAF; MOHAMED, 2020; DE OLIVEIRA et al., 2022; GONÇALVES et al., 2009; WANG et al., 2022). Todos os POAs se assemelham na participação de radicais hidroxila (HO^\bullet) no mecanismo da reação que após algumas etapas produzem água, sais orgânicos e CO_2 . No entanto, em alguns casos, os produtos formados podem ser mais tóxicos que os compostos precursores, que neste caso, é conhecido como poluentes orgânicos persistentes (ARAÚJO et al., 2016).

A fotocatálise heterogênea é uma das estratégias mais eficiente para degradação de diversos micropoluentes. Este processo tem como fundamento a irradiação de um semicondutor, no qual a energia de irradiação seja igual ou superior ao *band-gap* (Oliveira et al., 2019). Em geral, os elétrons fotoexcitados são promovidos da banda de valência para banda de condução, deixando "buracos". Assim, esses pares de elétrons/buracos induzem reações de oxidação e redução que ocasionam geração de espécies reativas de oxigênio (ARAÚJO et al., 2016). Uma ilustração geral deste processo é apresentada na Figura 4.

Figura 4 - Exemplo de um processo fotocatalítico baseado semicondutor CuGeO_3 .



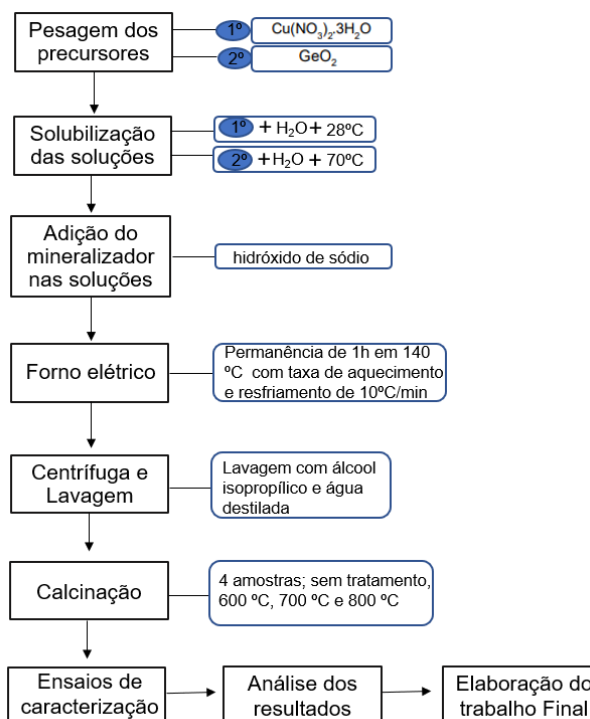
Fonte: Adaptado BACCARO; GUTZ, (2018).

Atualmente, existem estudos como o de Suzuki e colaboradores (SUZUKI et al., 2021), para aprimorar o efeito fotocatalítico em compostos como o CuGeO_3 com a adição de surfactante durante a síntese. Algumas das propriedades que influenciam na atividade fotocatalítica são, a morfologia (composição/estrutura da superfície exposta), os defeitos, as impurezas, o tamanho de partículas, a área superficial e sua porosidade (KATAOKA, 2011; BACCARO, et al, 2019; ESTRADA-FLORES et al., 2020; MA et al., 2012; JANG; KIM; KIM, 2001; LA PORTA et al., 2017; HARUNA; ABDULKADIR; IDRIS, 2020; MALUF, 2016). Desta forma, este trabalho apresenta o estudo do CuGeO_3 em diferentes cristalinidades, relacionando a cristalinidade com a atividade fotocatalítica, com a finalidade de aprimorar a resposta fotocatalítica.

3. MATERIAL E MÉTODOS

A Figura 5 apresenta o fluxograma das atividades realizadas neste trabalho.

Figura 5 - Fluxograma das atividades realizadas.



Fonte: Autoria própria (2022).

3.1 SÍNTESE DO GERMANATO DE COBRE

3.1.1 Materiais

Os reagentes utilizados neste trabalho para a síntese do CuGeO_3 são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Reagentes utilizados para a síntese.

Nome	Fórmula	Massa Molar (g/mol)	Marca
Nitrato de cobre tri-hidratado, 99,5%	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241,60	Strem Chemicals
Óxido de germânio, 99,9999%	GeO_2	104,63	Alfa Aesar
Hidróxido de sódio	NaOH	40,00	Cinética

Álcool isopropílico	C_3H_8O	60,10	Neon
Água Destilada	H_2O	18,02	-----

Fonte: Autoria própria (2022).

3.1.2 Procedimento experimental

A síntese hidrotérmica do $CuGeO_3$ foi feita semelhante ao trabalho de Suzuki e colaboradores (SUZUKI et al., 2021). Foram utilizados os mesmos precursores e relação estequiométrica, porém, não terá a assistência do micro-ondas e não haverá a adição de surfactante. Na Tabela 2 consta os valores de massa dos precursores utilizados para a produção de duas soluções.

Tabela 3 - Condição de preparo das soluções contendo os precursores.

Nome	Solvente	Soluto	Volume de solvente (mL)	Massa do Soluto (g)	Temperatura (°C)	Tempo de agitação (min)
Solução 1	Água Destilada	Nitrato de cobre tri-hidratado, 99,5%	40	1,385	28	10
Solução 2	Água Destilada	Óxido de germânio, 99,9999%	40	0,300	70	10

Fonte: Autoria própria (2022).

Ambas as soluções foram misturadas sob agitação constante e após ambas devidamente solubilizadas, uma outra solução foi adicionada contendo o mineralizador de hidróxido de sódio com 50 mL – 2 M até a mistura reacional contendo os precursores atingir o pH de aproximadamente 8.

Após esta etapa, a mistura reacional foi adicionada a uma autoclave e o processamento hidrotérmico foi realizado utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, até atingir 140 °C e permaneceu aquecido nesta temperatura por 1 hora.

Ao final do processo, o material obtido foi coletado a temperatura ambiente e, em seguida, a amostra foi lavada 5 vezes, iniciando com álcool isopropílico, revezando com água destilada e foi finalizada com álcool isopropílico.

Após o processo de lavagem do material, a amostra foi seca durante 24 horas em temperatura ambiente.

Estes procedimentos experimentais foram repetidos quatro vezes e após a secagem das amostras, os mesmos passaram por diferentes tratamentos de calcinação (600, 700, 800 °C) por duas horas de patamar, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, a fim de obter diferentes graus de cristalinidade.

3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 Testes de atividade fotocatalítica

Para realizar o teste de atividade fotocatalítica, 4 soluções de 25 mL do corante orgânico azul de metileno (10 mg.L^{-1}) foram preparadas com aproximadamente 16,67 mg do CuGeO_3 como catalisador. Em seguida, foram colocados sob agitadores magnéticos durante 1 hora para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção (SUZUKI et al., 2021). Em uma caixa de madeira selada, foram ligadas 3 lâmpadas UV-C (15 W, G15T8 / OF, OSRAM) de comprimento de onda predominante de 254 nm e mantido a agitação. Várias amostras de 1 mL foram coletadas ao percorrer de 3 horas para a análise da degradação do corante azul de metileno. Para a análise da degradação do corante azul de metileno foi utilizado o Espectrofotômetro UV-VIS (S60 Libra, Biochrom) com feixe duplo e largura de banda de 2 nm. Foi aferido a faixa espectral de 500-800 nm, equipado com lâmpada de Xênon e foi utilizado sua configuração padrão.

3.2.2 Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As medidas de FT-IR (no equipamento Perkin Elmer do modelo Spectrum Two), foram realizadas com o auxílio do acessório universal reflexão total atenuada (UATR) no Laboratório B004 do Departamento Acadêmico de Engenharia De Materiais (DAEMA) na UTFPR, Londrina.

3.2.3 Difractometria de raios X

Para a determinação do grau de cristalinidade presente, foi realizado o ensaio de DRX (no equipamento D2 Phaser, Bruker) com um incremento de 0,02 graus/s e, 2θ de 10-80 graus. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do arquivo ICSD e para estimar o tamanho dos cristalitos foi utilizada a equação de Scherrer que pode ser descrita como (MIRANDA, 2017):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Sendo:

K = constante de Scherrer que depende da forma da partícula

λ = Comprimento de onda dos raios-X

β = Largura a meia altura do pico de difração

θ = Ângulo de Bragg

D = Tamanho do cristalito

3.2.4 Espalhamento Dinâmico de Luz e Potencial Zeta (DLS)

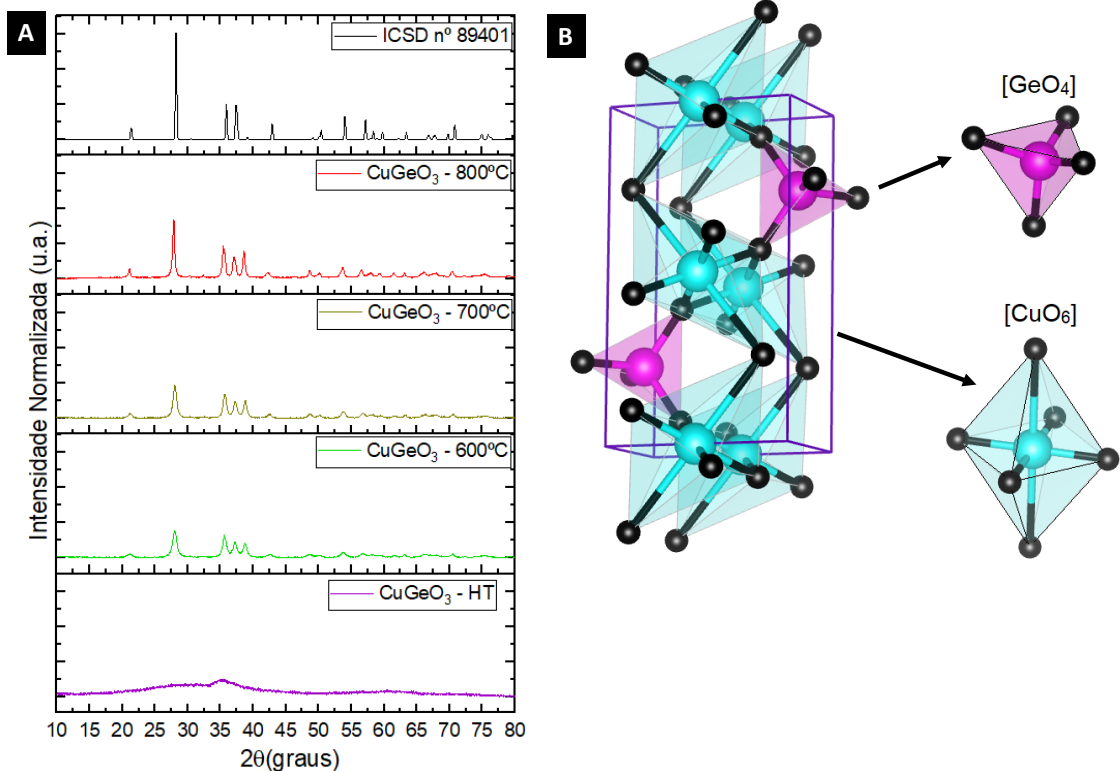
O analisador utilizado de tamanho de partículas, bem como Potencial Zeta foi o DLS (Litesizer 500, ANTON PAAR), com a utilização de cubetas de quartzo. Foi utilizado a configuração padrão do equipamento e feito triplicatas para cada amostra. Para as amostras analisadas por potencial zeta foi adicionado um eletrólito indiferente (cloreto de sódio) para aumentar a condutividade do material e assim proporcionar melhores resultados na leitura (MARINS, 2017).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a análise estrutural do pó de CuGeO_3 que foi sintetizado pelo método hidrotérmico e em uma segunda etapa calcinado em diferentes temperaturas, foi realizado o ensaio de DRX em todas as amostras. Esta caracterização mostra a evolução da cristalinidade do CuGeO_3 do estado amorfo até o estado mais cristalino.

A Figura 6 (a) mostra o DRX com a intensidade normalizada das amostras após a síntese hidrotérmica e calcinada por duas horas em diferentes temperaturas 600 °C, 700 °C e 800 °C, respectivamente. Os padrões de difração revelam que a calcinação favorece a obtenção da estrutura ortorrômbica do CuGeO_3 em bom acordo com a ficha do ICSD nº 89401 (BRADEN, M. et al, 1999). A estrutura ortorrômbica do CuGeO_3 é formada por clusters tetraédricos de germânio [GeO_4] e octaédricos de cobre [CuO_6] e foram esquematizados via software VESTA versão 3.5.7 (Momma; Izumi, 2011), conforme mostrado na Figura 6 (b).

Figura 6 - (a) DRX das amostras de CuGeO_3 . (b) Esquema da estrutura ortorrômbica do CuGeO_3 e seus clusters.



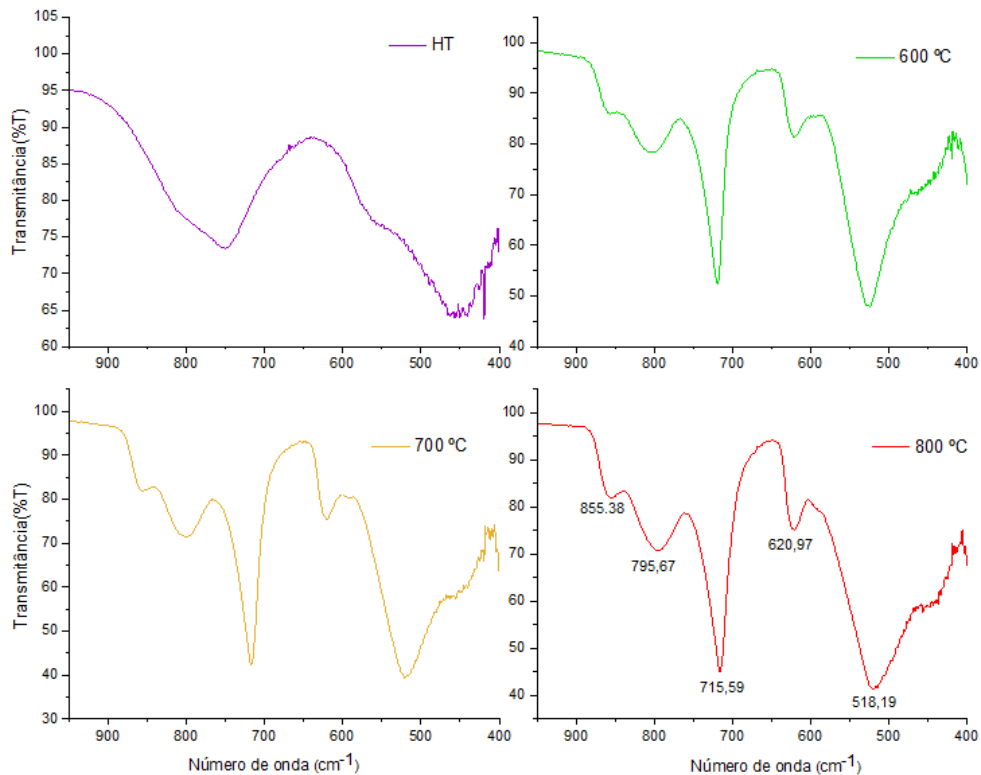
Fonte: Autoria própria (2022).

Na Figura 6 (a), nas amostras CuGeO_3 - HT, foi observado um grande pico, indefinido, que sugere que o material nestas condições apresenta um estado amorfo ou desordenado. As amostras calcinadas em 600°C , 700°C e 800°C apresentam picos definidos e mais estreitos, compatíveis com o banco de dados citado anteriormente do CuGeO_3 no estado cristalino. Além disso, para as amostras foi observado que quanto maior a temperatura de calcinação, mais intensos são os picos de difração e, conseqüentemente, um maior grau de cristalinidade das amostras é obtido.

Para quantificar a cristalinidade das amostras 600°C , 700°C e 800°C que apresentou picos definidos, foi aferido via software OriginPro a área do pico de cada amostra sob a área total do difratograma e foram mensurados a porcentagem do estado cristalino de cada amostra, chegando em respectivamente 77%, 89% e 93% de cristalinidade.

A Figura 7 mostra o espectro FT-IR/UATR obtido para as amostras de CuGeO_3 – HT, CuGeO_3 – 600°C , CuGeO_3 – 700°C e CuGeO_3 – 800°C .

Figura 7- Espectros de FT-IR/UATR das amostras de CuGeO_3 .

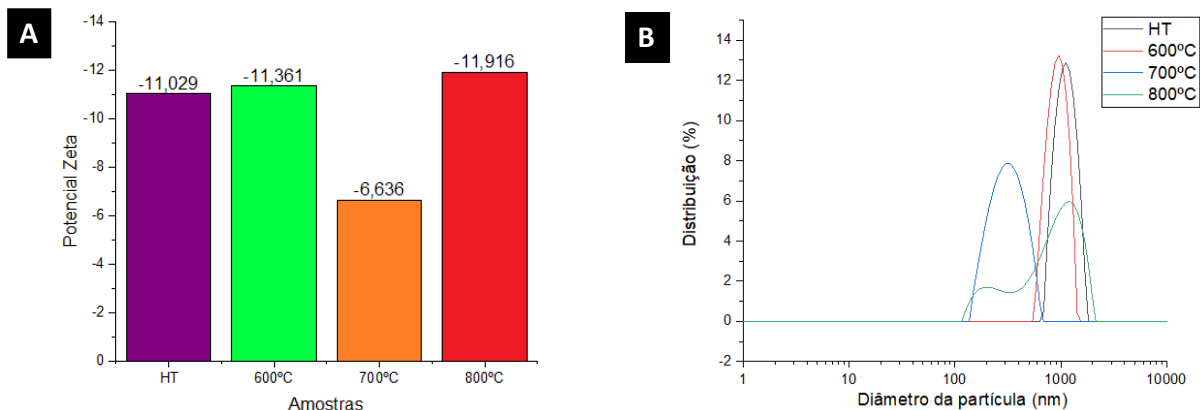


Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 7 foi possível observar 5 bandas bem definidas nas amostras CuGeO_3 – 600°C, CuGeO_3 – 700°C e CuGeO_3 – 800°C, localizadas em 518,19 cm^{-1} , que corresponde a vibração de deformação do Cu–O, os picos 715,59 cm^{-1} , 795,67 cm^{-1} e 855,38 cm^{-1} , respectivamente, são atribuídos ao cluster $[\text{GeO}_4]$ e por fim, o modo em 620,97 cm^{-1} é atribuído ao modo em cadeia B_{1u} por MEIBOHN e colaboradores (MEIBOHN et al., 2018; PEI, L. Z. et al., 2011; POPOVIĆ, et al., 1995).

A Figura 8 (a) exibe o resultado obtido no ensaio de Potencial Zeta das amostras CuGeO_3 – HT, CuGeO_3 – 600°C, CuGeO_3 – 700°C e CuGeO_3 – 800°C. Os potenciais das amostras mostram-se em uma faixa próximo ao ponto isoelétrico, pois de forma geral, suspensões pouco concentradas à temperatura ambiente são consideradas estáveis em valores de potencial Zeta de até 20 mV (GOUVEA, D.; MURAD, B. B. S.; 2001). Este resultado mostra a tendência do material em se aglomerar e/ou formar precipitado, fato observado durante estas medidas, sendo, portanto, pouco estável nestas condições.

Figura 8 - Análise do Potencial Zeta e DLS das amostras de CuGeO_3 .



Fonte: Autoria própria (2022).

A Figura 8 (b) exibe os resultados do ensaio de DLS das amostras CuGeO_3 – HT, CuGeO_3 – 600°C, CuGeO_3 – 700°C, CuGeO_3 – 800°C. Foi possível observar na Figura 8 (b) que o diâmetro das partículas está em uma faixa muito ampla de diâmetros, o que não acontece em nenhuma síntese no Tabela 1. Possivelmente houve uma aglomeração e/ou precipitação da amostra em solução de 800°C que proporcionou dois picos. Este fenômeno também pode ter deslocado levemente os

picos das outras amostras, pois com o aumento do tamanho dos cristalitos é esperado que a amostra calcinada com maior temperatura apresente um pico com um diâmetro de partícula maior do que outra amostra calcinada em uma temperatura inferior. Como já discutido anteriormente, com o aumento da temperatura, há o aumento dos cristalitos e, conseqüentemente, o aumento do diâmetro da partícula e observando a Figura 8 (b), este resultado não é obtido.

De modo a investigar o aumento do tamanho dos cristalitos oriundo da calcinação, foi utilizado a equação de Scherrer a partir dados obtidos no ensaio de DRX. A equação de Scherrer e os parâmetros são discutidos no trabalho de Miranda (MIRANDA, 2017). Assim, o tamanho de cristalito das amostras HT, 600°C, 700°C e 800°C foi de 1,82 nm, 10,51 nm, 12,60 nm e 21,96 nm. Em geral, esse aumento observado no tamanho de cristalito destas amostras de CuGeO₃ em função do aumento da temperatura de calcinação é, obviamente, um fenômeno bem conhecido como mostra Simões (SIMÕES et al., 2012). Após a caracterização das amostras, foi feito os ensaios para aferir a atividade fotocatalítica do CuGeO₃ tratados em diferentes temperaturas.

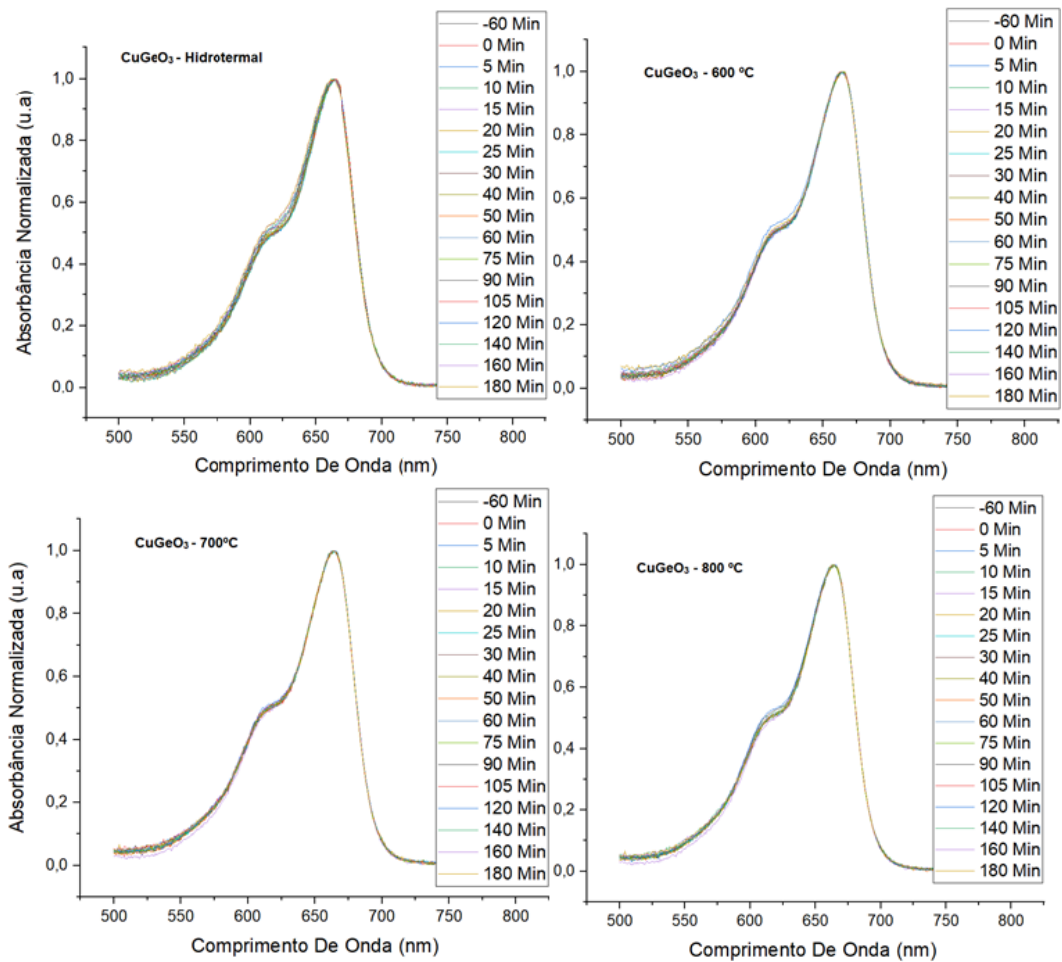
Os resultados da atividade fotocatalítica são apresentados Figura 9. Com base nestes resultados foi possível inferir que as respostas fotocatalíticas do CuGeO₃ em ambas as cristalinidades são equivalentes, ou seja, o tratamento térmico não causou influência significativa nos resultados. O que não condiz com o esperado e observado na literatura para materiais semicondutores (KHAN et al., 2017).

As reações fotocatalíticas de degradação de corantes orgânicos, obedecem às leis de velocidade de pseudo-primeira ordem dada por:

$$\ln(C/C_0) = -k.t \quad (2)$$

Sendo C a concentração final, C₀ a concentração inicial, k a constante de velocidade e t o tempo da reação (SANTOS, 2021). Para investigar a cinética da reação, foi utilizado o modelo de pseudo-primeira ordem, como mostra a Figura 10.

Figura 9 - Espectro Uv-Vis das amostras de CuGeO₃ com adição do Azul de Metileno na presença de lâmpadas UV-C.

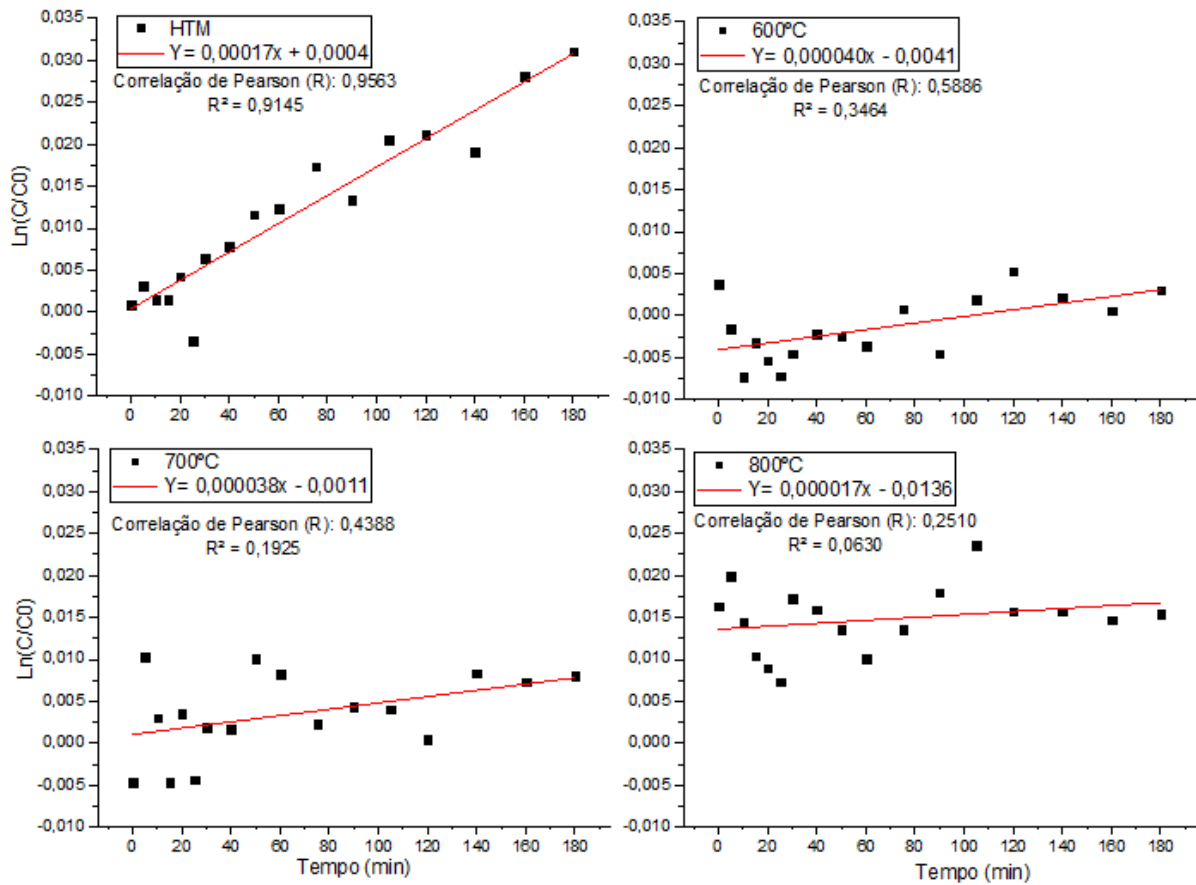


Fonte: Autoria própria (2022).

Os valores da constante cinética obtidos nestes testes de atividade fotocatalítica foram $0,00017 \text{ min}^{-1}$, $0,000040 \text{ min}^{-1}$, $0,000038 \text{ min}^{-1}$ e $0,000017 \text{ min}^{-1}$. Além disso, pode-se inferir que as amostras em que houve tratamento térmico, não obtiveram um bom ajuste das curvas. Foi obtido um R de respectivamente de 0.5886, 0.4388 e 0.2510.

Outro fator que foi possível observar é que os valores das constantes estão muito abaixo do relatado por Suzuki e colaboradores, pois em seu trabalho mostra uma amostra de CuGeO₃ sem aditivos, com cristalinidade desconhecida, com um (K) equivalente a $0,00085 \text{ min}^{-1}$, constante bem maior que o relatado neste trabalho (SUZUKI et al., 2021).

Figura 10 - Modelo de pseudo-primeira ordem para as amostras de CuGeO_3



Fonte: Autoria própria (2022).

5. Conclusão

Conclui-se que CuGeO_3 pode ser obtido em diferentes cristalinidades usando esta estratégia de processamento baseado em duas etapas. Foi possível concluir também que a dispersão e a solubilidade do CuGeO_3 é baixa em água, o que trouxe reflexos nos ensaios de Potencial Zeta e DLS. Como resultado geral, o tratamento térmico contribuiu para um aumento na cristalinidade do CuGeO_3 . Porém, neste estudo foi observado uma resposta fotocatalítica inferior aos trabalhos relatados na literatura para este material, isso provavelmente se deve a erros experimentais durante a realização destes testes de atividade fotocatalítica. Portanto, recomenda-se repetir os ensaios de atividade fotocatalítica para todas amostras preparadas neste estudo, a fim de melhor compreender o papel da cristalinidade no desempenho fotocatalítico de cristais de CuGeO_3 .

REFERÊNCIAS

ABD EL-LATEEF, H. M.; KHALAF, M. M.; MOHAMED, I. M. A. An efficient and non-precious anode electrocatalyst of NiO-modified carbon nanofibers towards electrochemical urea oxidation in alkaline media. **Ceramics International**, v. 46, n. 12, p. 20376–20384, 15 ago. 2020.

ANDRADE, A. D. E. **Produção e caracterização de TiO₂-ZnO nanoestruturado para estudo da termoluminescência**. 2016. 65f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, campus Juazeiro, Juazeiro, 2016.

ARAÚJO, K. S. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, n. 2, p. 387–401, 2016.

BACCARO, A. L. B. et al. Fotocatálise mediada por TiO₂ no estado nanoparticulado: revisão da reatividade pelo conceito de *traps* e algumas aplicações em química analítica. **Química Nova**, v. 42, n. 3, p. 329–345, 2 maio 2019.

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326–339, 1 mar. 2018.

BALESTRIN, E. **Projeto de reator fotocatalítico para degradação de poluentes hídricos assistido por CFD e experimentação**. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

BAYDA, S. et al. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine. **Molecules**, v. 25, n. 112, p. 1-15, 2020.

BOUCHER, J.; REGNAULT, L. The Inorganic Spin-Peierls Compound CuGeO₃. **Journal de Physique I**, v. 6, n. 12, p. 1939-1966, 1996.

BRADEN, M. et al. Pressure dependence of the crystal structure of CuGeO₃ to 6.2 GPa by neutron diffraction. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics** v. 60, p. 9616-9622, 1999.

CARNEIRO, N. M. **Estudo do controle de tamanho e morfologia de nanopartículas de materiais inorgânicos via síntese hidrotérmica**. 2012. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

CARVALHO, A. E.; SILVA, L. H. B. O. **Preparação e caracterização de catalisadores Fe/TiO₂ magnéticos obtidos pelo método sol-gel**. 2018. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2018.

CHAGAS, C. C. **Processos oxidativos avançado: Revisão dos POA's aplicados ao tratamento de efluentes**. 2022. 87f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.

CRUZ, D. Z. N. **Estudos do composto CuGeO_3 por técnicas espectroscópicas de fotoemissão e fotoabsorção de raios X**. 1997. 96f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

DARR, J. A. et al. Continuous Hydrothermal Synthesis of Inorganic Nanoparticles: Applications and Future Directions. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 17, p. 11125–11238, 13 set. 2017.

DE OLIVEIRA, Í. L. et al. Electrochemical oxidation for treating effluents from cashew nut processing using batch reactors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 911, 116224. 2022.

DERA, P. et al. Structural basis for high-pressure polymorphism in (formula presented). **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 65, n. 13, p. 1–10, 2002.

DICK, V. et al. Análise dos efeitos tóxicos relacionados aos resíduos farmacológicos na água tratada. **Revista UNILUS**, v. 17, n. 48, p.186-197, 2020.

DOZZI, M. V.; SELLI, E. Doping TiO_2 with p-block elements: effects on photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 14, n. 1, p. 13-28, 2013.

ESTRADA-FLORES, S. et al. Relationship between morphology, porosity, and the photocatalytic activity of TiO_2 obtained by sol–gel method assisted with ionic and nonionic surfactants. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 59, n. 5, p. 209–218, 2020.

FAVET, T. et al. Comparative study of the photocatalytic effects of pulsed laser deposited CoO and NiO nanoparticles onto TiO_2 nanotubes for the photoelectrochemical water splitting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 217, 110703, 2020.

FENG, J.; LAI, M. O.; LU, L. Lithium storage capability of CuGeO_3 nanorods. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 7, p. 1693–1696, 2012.

FERNANDES, C. H. M. **Estudos de distintos processos oxidativos avançados eletroquímicos (e-POA) e teste de um reator solar em escala semi-piloto**. 2021. 148 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.

GELLINGS, P. J. **Solid State Electrochemistry**. 1 ed. Enschede, The Netherlands: CRC Press, 2019. p. 644.

GONÇALVES, M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: remoção do corante orgânico azul de metileno em água. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1723–1726, 2009.

GOUVEA, D.; MURAD, B. B. S. Influência das características ácido-básicas da superfície dos óxidos na estabilidade de suspensões cerâmicas de Al_2O_3 ou SnO_2 com dispersantes comerciais. **Cerâmica**. v.47, n.301, p.51-56, 2001.

HARUNA, A.; ABDULKADIR, I.; IDRIS, S. O. Photocatalytic activity and doping effects of BiFeO_3 nanoparticles in model organic dyes. **Heliyon**, v. 6, n. 1, e03237, 2020.

HERNANDO, M. D. et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta**. v. 69, p. 334-342, 2006.

HOWARTH, R. J. Sources for a History of the Ternary Diagram, **The British Journal for the History of Science**, v. 29, p. 337–56, 1996.

JANG, H. D.; KIM, S. K.; KIM, S. J. Effect of Particle Size and Phase Composition of Titanium Dioxide Nanoparticles on the Photocatalytic Properties. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 3, n. 2, p. 141–147, 2001.

KATAOKA, F. P. **Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO_2 sintetizadas pelo método hidrotérmico**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.

KHAN, S. B. et al. Morphological influence of TiO_2 nanostructures (nanozigzag, nanohelics and nanorod) on photocatalytic degradation of organic dyes. **Applied Surface Science**, v. 400, p. 184–193, 2017.

LA PORTA, F. A. et al. An experimental and theoretical investigation on the optical and photocatalytic properties of ZnS nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 103, p. 179–189, 2017.

LI, Z.-Q. et al. Size-controlled synthesis and magnetic properties of copper germanate nanorods. Observation of size-induced quenching of the spin-Peierls transition. **CrystEngComm**, v. 16, n. 5, p. 850–857, 2013.

LONGO, E.; LA PORTA, F. A. **Recent Advances in Complex Functional Materials: From Design to Application**. 1 ed. Springer Cham, 2017. p. 454.

LOOSDRECHT, P. H. M. V. et al. Magnetic Interactions and the Pressure Phase Diagram of CuGeO_3 . **Physical Review Letters**, v. 78, n. 3, p. 487, 20 jan. 1997.

MA, D. et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 275, 130104, 2021.

MA, X. et al. Tuning of the surface-exposing and photocatalytic activity for AgX (X = Cl and Br): A theoretical study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 36, p. 19372–19378, 2012.

MALUF, N. E. C. **Preparação, caracterização e estudo da eficiência na fotodegradação e adsorção de Rodamina B de heteroestruturas de TiO₂/α-Fe₂O₃**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista. Bauru, 2016.

MARINS, T. F. **Avaliação de eletrólitos indiferentes na determinação do potencial zeta de minerais**. 2017. 45 f. Monografia (Graduação em Engenharia de Minas) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

MARQUES, F. C.; STUMBO, B. E. A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 561–571, 2017.

MEIBOHM, M. et al. Comparison of the Vibrational Spectra of Copper Polysilicate, CuSiO₃, with Those of the Prototypic Copper Polygermanate, CuGeO₃. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 9, n. 6, p. 311–321, 6 jun. 2018.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, p. 188-197, 2009.

MIRANDA, M. A. R. **O limite de aplicação da equação de scherrer**. 2017. 76 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

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.

MOSTAFA, A. M. et al. Optical, electrical and mechanical studies of paper sheets coated by metals (Cu and Ag) via pulsed laser deposition. **Journal of Molecular Structure**, v. 1198, 126927, 2019.

MULINARI, T. A. et al. Microwave-hydrothermal synthesis of single-crystalline Co₃O₄ spinel nanocubes. **CrystEngComm**, v. 15, n. 37, p. 7443–7449, 2013.

NAKAMURA, M. et al. Role of terminal OH groups on the electrical and hydrophilic properties of hydro-oxygenated amorphous TiO_x: OH thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 7, p. 3391-3395, 2001.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169–189, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1 jan. 1998.

OLIVEIRA, L. G. et al. Uma Revisão do Uso de Processos Oxidativos Avançados para Descoloração de Águas Residuais de Efluentes. **Revista Processos Químicos**, v. 13 n. 26, p. 105-112, 2019.

PEI, L. Z. et al. Synthesis and Compactness Dependence on Flower-like Copper Germanate. **e-Journal of Surface Science and Nanotechnology**. v. 9 p. 326-33, 2011.

POPOVIĆ, Z.V., DEVIĆ, S.D., POPOV, V.N., DHALENNE, G. and REVCOLEVSCHI, A. Phonons in CuGeO_3 Studied Using Polarized Far-Infrared and Raman-Scattering Spectroscopies. **Physical Review B**, v. 52, p. 4185-4190, 1995.

QUIRINO, M. R. et al. Influência dos agentes mineralizadores (NaOH e NH_4OH) na obtenção do óxido de zinco (ZnO). **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 106–111, 2014.

RATNA; PADHI, B. S. Pollution due to synthetic dyes toxicity & carcinogenicity studies and remediation. **International Journal of Environmental Sciences**, v. 3, n. 3, p. 940–955, 2012.

SAEED, M. et al. Photocatalysis: an effective tool for photodegradation of dyes - a review. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 29, n. 1, p. 293–311, 2021.

SANTOS, R. C. **Estudo fotocatalítico de filmes de nanocristais de TiO_2 incorporados com nanobastões de ouro**. 2021, 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2021.

SERPONE, N.; EMELINE, A. V. Semiconductor photocatalysis - Past, present, and future outlook. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 5, p. 673–677, 1 mar. 2012.

SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 4, p. 804–874, 2012.

SIMÕES, A. N. et al. Influência da temperatura na síntese hidrotérmica da zeólita Y obtida por microondas. **Cerâmica**, v. 58, n. 348, p. 444–447, 2012.

SUZUKI, V. Y. et al. New insights into the nature of the bandgap of CuGeO_3 nanofibers: Synthesis, electronic structure, and optical and photocatalytic properties. **Materials Today Communications**, v. 26, 101701, 1 mar. 2021.

UEMATSU, B. L. **Avaliação da atividade fotocatalítica de nanopartículas de TiO_2 sintetizadas via método sol-gel utilizando acetona como co-solvente**. 2019, 38 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

VALLEJO, M.; ROMÁN, M. F. S. R.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A. Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 118, p. 44-56, jan. 2015.

VARMA, K. S. et al. Photocatalytic degradation of pharmaceutical and pesticide compounds (PPCs) using doped TiO₂ nanomaterials: A review. **Water-Energy Nexus**, v. 3, p. 46–61, 1 jan. 2020.

WANG, J.; ZHANG, C. CuGeO₃ Nanoparticles: An Efficient Photothermal Theragnosis Agent for CT Imaging-Guided Photothermal Therapy of Cancers. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, 590518, 19 nov. 2020.

WANG, Y. et al. Photocatalytic materials applications for sustainable agriculture. **Progress in Materials Science**, v. 130, 100965, 2022.

XIAO, Y. et al. Efficient Preparation of CuGeO₃ with Controllable Morphology Using CuCl₂ as Copper Source. **Journal of Inorganic Materials**. v. 1, p. 69-74, 2021.

YAN, Z.-G.; YAN, C.-H. Controlled synthesis of rare earth nanostructures. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 42, p. 5046–5059, 21 out. 2008.

YANG, G.; PARK, S. J. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. **Materials**, v. 12, n. 7, 1177, 2019.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.