

Síntese de Baixo Custo de Novos Materiais na Forma de Heteroestruturas de Molibidatos e Tungstatos

Low-Cost Synthesis of New Materials in the Form of Molybdate and Tungstate Heterostructures

Yagly G. S. Gomes, Rívia A. R. Arruda, Nara L. Oliveira,
Lorrana M. Fidelis, Maria R. C. Santos & Mario G. Junior

Nesta pesquisa investigou-se os métodos de coprecipitação (CP) e coprecipitação seguida de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (CPTHAM) na síntese dos semicondutores CaWO_4 , CaMoO_4 , Ag_2MoO_4 , isolados e acoplados. As estruturas dos materiais obtidos foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X (DRX), a fim de comprovar a obtenção das fases cristalinas de interesse dos materiais por meio das rotas estudadas. De acordo com a técnica usada, os materiais mostraram-se cristalinos nas fases scheelite para o CaWO_4 e o CaMoO_4 e espinélio cúbico para o Ag_2MoO_4 .

Palavras-chave: *molibidatos; tungstatos; heteroestruturas.*

In this research, the methods of coprecipitation (CP) and coprecipitation followed by microwave-assisted hydrothermal treatment (CPTHAM) were investigated in the synthesis of isolated and coupled semiconductors CaWO_4 , CaMoO_4 , Ag_2MoO_4 . The structures of the materials obtained were characterized by the X-ray diffraction (XRD) technique, in order to prove the obtaining of the crystalline phases of interest from the materials through the studied routes. According to the technique used, the materials were crystalline in the scheelite phases for CaWO_4 and CaMoO_4 and cubic spinel for Ag_2MoO_4 .

Keywords: *molybdate; tungstate; heterostructures.*

Introdução

Em face do cenário atual com relação ao crescimento populacional global acelerado e o aumento na atividade industrial, tem-se impulsionado a pesquisa de materiais com diversas aplicações tecnológicas, especialmente em processos de tratamento de águas residuais.^{1,2} Neste sentido, alguns materiais se destacam, tais como os tungstatos (WO_4^{2-}) e molibdatos (MoO_4^{2-}), com diversas aplicações tecnológicas. O estudo e desenvolvimento desses materiais semicondutores são baseados em suas propriedades diversas, incluindo propriedades ópticas ativas, como fotoluminescência,³ fotocatalise,⁴ eletroluminescência e propriedades ópticas não lineares.⁵

Esses materiais têm sido aplicados de maneira significativa na produção de lasers de estado sólido, diodos emissores de luz (LEDs) e processos fotocatalíticos heterogêneos para a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes⁶ tais como: corantes,⁷ agrotóxicos/pesticidas⁸ e hormônios.⁹ Devido a essa gama de aplicações, esses materiais, CaWO_4 , CaMoO_4 e Ag_2MoO_4 , ainda trazem consigo a vantagem de proporcionar baixo custo de aplicabilidade nos processos mencionados. De forma geral, esses materiais, em suas formas puras, cristalizam-se na estrutura scheelita, para o CaWO_4 e CaMoO_4 , enquanto os materiais Ag_2MoO_4 são pertencentes à família dos compostos que possuem a fórmula A_2BO_4 .

A estrutura $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ geralmente é obtida por meio de tratamento térmico apropriado, acima de 280°C , a partir da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$.¹⁰ Especificamente, os molibdatos de prata (Ag_2MoO_4) despertam grande interesse para aplicações de fotocatalise devido à sua estrutura eletrônica diferenciada, alta condutividade elétrica, excelentes propriedades ópticas e alta estabilidade em meio aquoso. Nos últimos anos, várias tentativas foram feitas para sintetizar nanoestruturas morfologicamente diversas de molibdatos de prata (Ag_2MoO_4), as quais foram estudadas para diversas aplicações foto-oxidativas, desde a degradação de corantes e antibióticos até o tratamento de águas residuais.¹¹

Os óxidos metálicos semicondutores são amplamente utilizados em diversas áreas de pesquisa. Embora esses materiais ocorram naturalmente na natureza, sua obtenção é desafiadora devido à sua composição química diversificada e à presença de impurezas, resultantes do processo natural de formação, o que limita sua aplicabilidade. Além disso, a escolha do método sintético é crucial para garantir um bom desempenho das propriedades do material, tornando essencial a consolidação de diferentes métodos de síntese.

Na literatura, várias rotas sintéticas se destacam na produção desses materiais, incluindo o método sol-gel,¹² método do peróxido oxidante,¹³ hidrotérmico,¹⁴ coprecipitação¹⁵ e hidrotérmico assistido por micro-ondas.¹⁶ Os semicondutores investigados neste estudo foram obtidos principalmente pelo método de coprecipitação, que é realizado em temperatura ambiente e resulta em pós com alta homogeneidade química e estrutural, além de consumir menos energia, o que contribui para redução de custos.¹⁷ Além do método de coprecipitação, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas também foi empregado, permitindo o processamento de óxidos cerâmicos com morfologia controlada. Este método é capaz de modificar a morfologia do material produzido através de ajustes nos parâmetros experimentais.^{18,19} O método sol-gel é amplamente utilizado na síntese de materiais nanométricos devido ao seu potencial para produzir materiais com alta pureza, homogeneidade química e tamanhos de partículas uniformes. No entanto, é necessário realizar tratamentos térmicos em altas temperaturas para obter produtos cristalinos livres de contaminantes orgânicos.²⁰ O método do peróxido oxidante, por sua vez, é utilizado na produção de materiais avançados em escalas nanométricas, sendo uma rota limpa que não utiliza compostos tóxicos, mas requer tratamento térmico para cristalização.²¹ Em relação às sínteses hidrotérmica e solvotérmica são realizadas em condições de temperatura e pressão relativamente altas, resultando em materiais com propriedades influenciadas por parâmetros como temperatura, pressão e tipo de solvente. No entanto, esses métodos geralmente exigem longos tempos de processamento.²²

A coprecipitação é considerada uma rota eficaz para a produção de materiais multicomponentes de alta pureza, permitindo o controle da estequiometria química. Embora seja uma técnica simples e econômica, pode resultar em materiais com baixa cristalinidade e fases adicionais devido à presença de agentes mineralizadores. Para superar as limitações dos métodos individuais, a associação de diferentes técnicas, como a coprecipitação com o método hidrotérmico assistido por micro-ondas, tem se destacado na obtenção de materiais com propriedades desejáveis para aplicações tecnológicas.^{23,24} Neste estudo, os materiais foram sintetizados por coprecipitação e coprecipitação seguida de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, resultando em produtos com as fases desejadas.

O método hidrotérmico assistido por micro-ondas oferece diversas vantagens, uma vez que o aquecimento do sistema ocorre de forma mais rápida, reduzindo significativamente o tempo de síntese em comparação com os métodos hidrotérmicos convencionais. Além disso, contribui para a uniformização da taxa de nucleação e crescimento, permitindo um controle mais preciso da morfologia e tamanho das partículas, enquanto minimiza a formação de aglomerados.²⁵ Algumas abordagens sugerem a utilização do método de coprecipitação hidrotérmica assistida por micro-ondas (CPTHAM), destacando seus benefícios como uma rota sintética considerada limpa e com maior rendimento. Esses aspectos são altamente valorizados por químicos sintéticos em busca de uma abordagem mais sustentável e eficiente, evitando desperdícios.²⁶

EXPERIMENTAL

Síntese do Tungstato de Cálcio por Coprecipitação (CP) e Coprecipitação seguida de Tratamento Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (CPTHAM)

Para a síntese do tungstato de cálcio foram utilizados como precursores: nitrato do metal alcalino terroso ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (99% de pureza, Synth) e tungstato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (99% de pureza, Neon), com a utilização de água como solvente - hidrotérmico.

Os precursores foram estequiometricamente pesados na proporção de 1:1, sendo utilizadas soluções de 0,1 M do nitrato de cálcio e do tungstato de sódio preparadas com água destilada. Para a precipitação dos materiais, utilizou-se como base mineralizante uma solução de 6 M de NaOH. A síntese do CaWO_4 ocorreu em temperatura ambiente, sob agitação, durante aproximadamente 45 min. O tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas foi feito à temperatura de 130 °C por 30min, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Síntese do Molibdato de Cálcio por Coprecipitação (CP) e Coprecipitação Seguida de Tratamento Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (CPTHAM)

Para a síntese do molibdato de cálcio, procedeu-se com a mesma metodologia usada para síntese do tungstato de cálcio, porém utilizando com o formador de rede o reagente de molibdato de sódio (Na_2MoO_4).

Síntese do Molibdato de Prata por Coprecipitação (CP) e Coprecipitação Seguida de Tratamento Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (CPTHAM)

Para a síntese do molibdato de prata, procedeu-se com a mesma metodologia usada para síntese do molibdato de cálcio, porém utilizando com modificador de rede o reagente de nitrato de prata (AgNO_3) estequiometricamente pesados na proporção de 2:1 ($\text{AgNO}_3:\text{Na}_2\text{MoO}_4$).

Síntese das Heteroestruturas de Tungstato de Cálcio, Molibdato de Cálcio e Molibdato de Prata por (CP) e (CPTHAM).

Para a síntese das heteroestruturas foram utilizados os mesmos reagentes usados na síntese dos materiais puros. Inicialmente, a massa calculada e pesada do tungstato de cálcio (CaWO_4) já sintetizado foi dispersa em água destilada em ultrassom de ponteira por 5 minutos. Em seguida, o molibdato de cálcio foi formado sobre o tungstato através da adição de um solução dos cátions precursores a formação da heteroestruturas.

O mesmo procedimento acima foi realizado para a obtenção das heteroestrutura que foram processadas no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas à

temperatura de 130 °C por 30 min, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras formadas foram lavadas várias vezes até que se atingiu o valor de pH neutro, em seguida, filtradas e secas em estufa por 24 h a 80 °C.

De forma análoga à heteroestrutura sintetizada utilizando o tungstato de cálcio (CaWO_4) como suporte, também foi feita heteroestrutura em que o suporte usado foi o molibdato de cálcio (CaMoO_4).

Para as heteroestruturas partindo do molibdato de prata (Ag_2MoO_4) como suporte, usou-se a mesma metodologia das demais, porém não foi utilizado o agente mineralizante NaOH, visto que a reação dos precursores ocorre de forma direta para a formação do Ag_2MoO_4 .

Caracterização dos Materiais

A verificação das fases foi realizada por meio de um difratômetro de raios X (DRX) da marca SHIMADZU, modelo XRD-6100. As amostras, na forma de pó, foram colocadas em uma porta amostra de vidro e analisadas com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. A varredura foi feita de 10 a 80°, em rotina lenta com passo de 0,5°/min, à temperatura ambiente. Os padrões do arquivo na ficha cristalográfica ICDD (International Centre for Diffraction Data) foram utilizados para fins de comparação dos difratogramas obtidos.

A partir dos difratogramas obtidos foi possível realizar o cálculo da largura à meia altura (FWHM) em relação ao pico 100% e aplicar na equação de Scherrer (Equação 1), para o cálculo do tamanho médio do cristalito:

$$\text{Tamanho de Cristalito } (D_{hkl}) = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Onde D é o diâmetro das partículas, K é a constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas (para esfera = 0,9). λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ é o ângulo de difração e β (2θ) é a largura à meia altura do pico de difração.

Resultados e Discussão

Os resultados a seguir correspondem à fase inicial de caracterização, conduzida por essa técnica. A Figura 1 exibe o difratograma de raios X das amostras de CaWO_4 sintetizadas através de CP e CPTHAM.

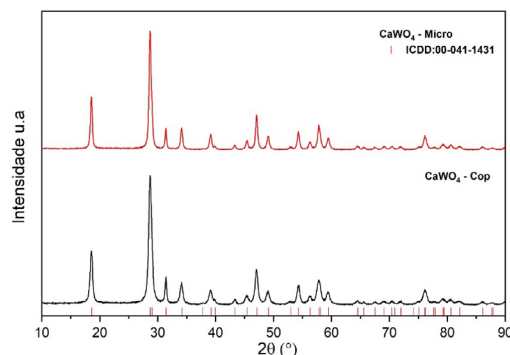


Figura 1. Difratograma de DRX das amostras de CaWO_4 .

O difratograma de raios X mencionado acima pode confirmar a cristalinidade dos materiais sintetizados. Segundo a ficha cristalográfica ICDD:00-041-1431, as amostras preparadas são monofásicas e exibem a fase de interesse, a schellita, indicando que as rotas sintéticas empregadas foram eficazes na obtenção dos materiais, utilizando condições suaves no processo. A amostra da CPTHAM apresentou um estreitamento e aumento da intensidade dos picos de difração, sugerindo que a estrutura formada é mais ordenada. No método CPTHAM, as condições de temperatura e pressão podem ser criadas e controladas durante o processo sintético no reator, favorecendo a dissolução e recristalização das partículas, resultando em materiais monofásicos e altamente cristalinos.²⁷

A literatura relata vários estudos em que pesquisadores obtiveram o material mencionado. Por exemplo, WANG et al., 2020²⁸ sintetizaram pós de CaWO_4 para aplicação em fotoluminescência, porém, a rota sintética utilizada demandava temperaturas elevadas, entre 600 e 900 °C. A obtenção de materiais por rotas que exigem alto consumo energético pode não ser viável quando é possível obter o material em sua fase cristalina por meio de métodos mais rápidos, simples e econômicos. De maneira semelhante à metodologia empregada neste estudo, MUKHANOVA et al., 2022²⁹ sintetizaram CaWO_4 por uma rota assistida por micro-ondas, utilizando temperaturas muito menores

em comparação com os métodos convencionais, o que corrobora os resultados aqui obtidos.

Assim como para as amostras de CaWO_4 , também foram caracterizados por difração de raios X os materiais CaMoO_4 sintetizados por CP e CPTHAM. A Figura 2 apresenta o difratograma de raios X dessas amostras.

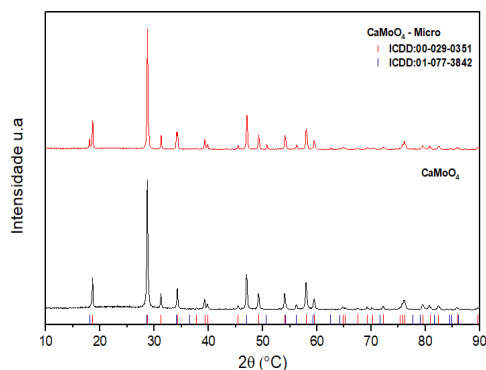


Figura 2. Difratograma de DRX das amostras de CaMoO_4 .

Conforme evidenciado na Figura 2, o material sintetizado à temperatura ambiente por coprecipitação já se mostra cristalino. Os picos presentes neste material foram comparados com a ficha cristalográfica ICDD:00-029-0351, correspondendo à estrutura do tipo powellite, tetragonal. O powellite é um material de estrutura ABO_4 , schellita, com o átomo B sendo Mo^{2+} .³⁰ Além disso, observando o difratograma de raios X da Figura 9, o CaMoO_4 submetido ao tratamento hidrotérmico por radiação micro-ondas a 130°C por 30 minutos apresentou um pico de difração referente a uma fase secundária. Para confirmar essa presença, o material foi comparado com a ficha cristalográfica ICDD:01-077-3842, que confirma a presença do mineral Portlandite. A estrutura da Portlandite é composta por camadas octaédricas $[\text{CaO}_6]$ de compartilhamento de borda paralelas ao plano cristalográfico (001), com ligações de hidrogênio entre as camadas. Dentro da camada intermediária, cada H interage com três ligações OH da camada vizinha $[\text{CaO}_6]$ por meio de atração de $\text{H}\cdots\text{O}$ e repulsão de $\text{H}\cdots\text{H}$, levando à formação da Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Similarmente à Portlandite, o CaMoO_4 tem sua estrutura composta por clusters dodecaédricos $[\text{CaO}_8]$ e clusters tetraédricos $[\text{MoO}_4]$ conectados por vértices comuns. Isso sugere que durante a rota sintética, ambos os tipos de interações podem ter ocorrido no meio reacional, levando à formação da fase desejada e da fase secundária. Em geral, a produção de CaMoO_4 por processamento assistido por micro-ondas ocorre em tempos muito curtos de exposição, variando de 1 a 8 minutos.³¹ Assim, é plausível inferir que o tempo de processamento ao qual o material foi submetido à radiação micro-ondas resultou na formação da Portlandite.

Além dos materiais em sua forma pura, as heteroestruturas também foram investigadas. Da Figura 3, tem-se o difratograma da heteroestrutura em que o CaWO_4 foi utilizada como suporte.

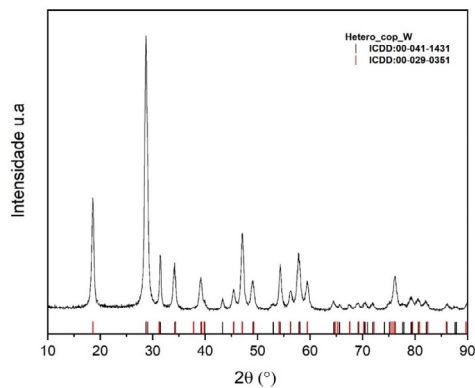


Figura 3. Difratograma de DRX da heteroestrutura sintetizada por coprecipitação, em que o CaWO_4 foi usado como suporte.

Semelhante às análises realizadas para os materiais em suas formas individuais, o mesmo procedimento foi seguido para as heteroestruturas. Os picos de difração obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas tanto do material suporte (preparado anteriormente) quanto do material a ser sintetizado (CaMoO_4) no meio reacional, para formar a heteroestrutura ($\text{CaWO}_4/\text{CaMoO}_4$) de interesse. As fichas utilizadas para confirmar a formação da heteroestrutura foram as do CaWO_4 e do

CaMoO_4 , ICDD:00-041-1431 e ICDD:00-029-0351, respectivamente.

De acordo com as fichas cristalográficas, foram observados picos das duas estruturas no material, indicando a presença da heteroestrutura. GAO et al., 2022³² sintetizaram heteroestruturas de $\text{CaWO}_4/\text{CaMoO}_4$, e seus resultados corroboram os encontrados neste estudo. No trabalho de GAO et al., a rota utilizada demandava várias etapas e altas temperaturas, o que não é viável energeticamente e economicamente, considerando que o mesmo material com a mesma estrutura pode ser obtido à temperatura ambiente.

A fim de verificar se a mudança na escolha do suporte (material da base) influenciaria de forma direta na estrutura e/ou propriedades dos materiais, sintetizou-se a heteroestrutura de forma invertida, com CaMoO_4 como suporte. A Figura 4 mostra do difratograma de raios X do referido material.

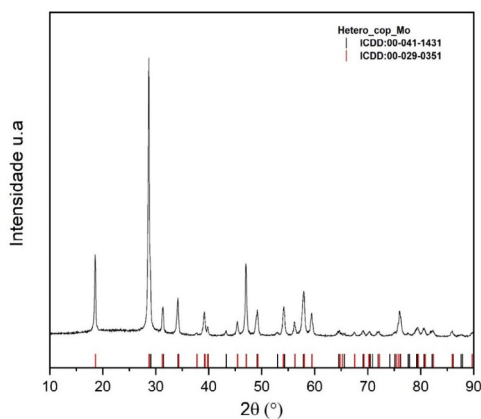


Figura 4. Difratograma de DRX da heteroestrutura sintetizada por coprecipitação, em que o CaMoO_4 foi usado como suporte.

Conforme evidenciado no difratograma acima, a heteroestrutura invertida, com CaMoO_4 como suporte, exibe uma estrutura idêntica à heteroestrutura $\text{CaWO}_4/\text{CaMoO}_4$, na qual o CaWO_4 foi usado como suporte. Para confirmar as estruturas, os mesmos passos anteriores foram seguidos, comparando os picos de difração das heteroestruturas com as fichas dos materiais puros.

Os pós de Ag_2MoO_4 produzidos também foram submetidos à análise por difração de raios X, como parte das rotas sintéticas propostas, com o objetivo de avaliar sua influência na propriedade fotocatalítica diante da degradação dos corantes utilizados neste estudo. Além disso, foram exploradas propostas de heteroestruturas com esse material, uma vez que a literatura destaca a eficiência do molibidato de prata em processos fotocatalíticos³³. A Figura 5 apresenta o difratograma referente aos materiais (Ag_2MoO_4).

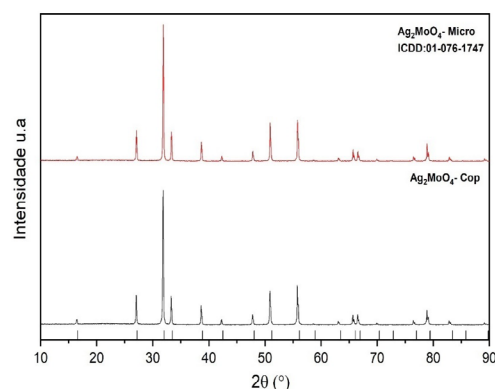


Figura 5. Difratograma de DRX das amostras de Ag_2MoO_4 .

O difratograma de raios X acima confirma a formação do material cristalino Ag_2MoO_4 , adotando a estrutura cúbica do tipo espinélio com grupo espacial e grupo pontual de simetria, por ambas as rotas propostas. Esses resultados são respaldados pela indexação dos picos conforme a ficha cristalográfica ICDD: 01-076-1747.

Na literatura, vários estudos corroboram a obtenção do Ag_2MoO_4 com essa mesma estrutura cristalina. No entanto, a maioria dos procedimentos experimentais para a produção desse material emprega tratamentos térmicos com temperaturas elevadas, o que pode não ser tão favorável considerando o custo e a eficiência de preparação e obtenção dos pós.³⁴

Além disso, ao analisar o difratograma apresentado acima, observa-se que os materiais sintetizados exibem fases com alto grau de pureza e cristalinidade, com

picos característicos exclusivamente da fase cúbica. Para as amostras avaliadas, o tratamento hidrotérmico aparentemente não teve influência significativa no perfil dos picos de difração. Isso sugere que o método de coprecipitação é eficaz na obtenção dessa estrutura, evidenciando um grau de organização a longo alcance nas amostras produzidas.

As heteroestruturas modificadas, das quais o Ag_2MoO_4 foi usado como suporte, Figura 6, de forma análoga aos demais materiais, também foram caracterizadas por difração de raios X, no intuito de comprovar a formação bem como a cristalinidade das amostras sintetizadas.

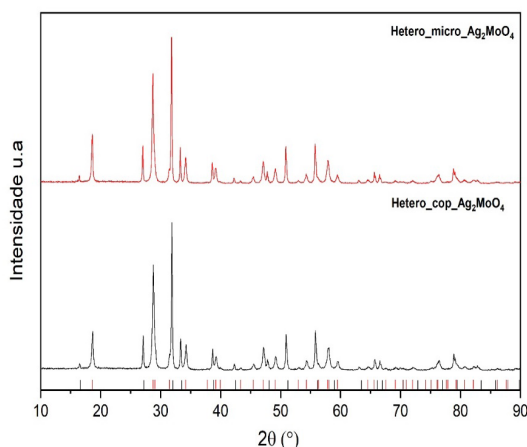


Figura 6. Difratograma de DRX das heteroestruturas feitas usando Ag_2MoO_4 como suporte e o CaWO_4 foi sintetizado por cima.

Seguindo os mesmos procedimentos utilizados anteriormente para realizar as indexações, os difratogramas da heteroestrutura $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{CaWO}_4$ foram comparados com as fichas cristalográficas do Ag_2MoO_4 (ICDD: 01-076-1747) e do CaWO_4 (ICDD:00-041-1431), disponíveis na base de dados do difratômetro.

Observa-se na heteroestrutura a presença de picos de difração dos dois materiais que a compõem, indicando a cristalinidade da estrutura. A presença de picos característicos dos materiais em suas formas puras, com o mesmo padrão de difração, é um forte indício da formação da heteroestrutura esperada.

A fim de avaliar a influência dos métodos sintéticos utilizados na obtenção dos materiais investigados, calculou-se o tamanho médio de cristalito de todos os materiais. Os cálculos do TC foram feitos usando como princípio base a Equação de Scherrer. Essa equação faz a correlação entre o alargamento das linhas de difração com a diminuição do tamanho dos cristalitos. Para o cálculo da largura à meia altura (FWHM), foi utilizado como base o pico de maior intensidade (100%), de cada amostra. A Tabela 1 apresenta os referidos valores.

Ao avaliar os dados apresentados na Tabela 1, pode-se observar as variações no TC dos materiais obtidos por CP e CPTHAM. O CaWO_4 , o CaMoO_4 e a heteroestrutura resultante da combinação desses dois materiais mostraram sensibilidade à exposição à radiação de micro-ondas, evidenciada pelo aumento no TC dessas estruturas após o THAM. Em contraste, o Ag_2MoO_4 e as heteroestruturas contendo esse material não mostraram influências significativas do tratamento hidrotérmico, uma vez que não houve variação significativa no TC.

Tabela 1. Tamanho médio de cristalito.

Amostra	Tamanho de Cristalito (nm)
CaMoO_4 cop.	36,2
CaMoO_4 micro.	54,7
CaWO_4 cop.	13,7
CaWO_4 micro.	19,0
$\text{CaWO}_4/\text{CaMoO}_4$ cop.	13,3
$\text{CaMoO}_4/\text{CaWO}_4$ cop.	37,6
Ag_2MoO_4 cop.	28,5
Ag_2MoO_4 micro.	28,7
Hetero - Ag_2MoO_4 - cop.	30,1
Hetero - Ag_2MoO_4 - micro.	29,2
CaWO_4 - sem - cop.	-

Esse fenômeno pode ser explicado pelo mecanismo de crescimento ou nucleação conhecido como Ostwald

Ripening, ou maturação de Ostwald. Embora seja um método antigo, relatado pela primeira vez em 1900 e seu princípio tem sido validado em muitos estudos desde então.

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que o TC do mesmo tipo de amostra aumentou após o tratamento hidrotérmico em comparação com a coprecipitada. As amostras que não apresentaram variação no tamanho do TC, ou que variaram muito pouco, são possivelmente as que são termodinamicamente mais estáveis.

Conclusão

Nesta investigação foi estudada a síntese pelos métodos de coprecipitação (CP) e coprecipitação seguida de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (CPHAM) dos materiais semicondutores tungstato de cálcio (CaWO_4), molibdato de cálcio (CaMoO_4), molibdato de prata (Ag_2MoO_4), em suas formas puras e as heteroestruturas resultantes das combinações feitas entre esses materiais. A Análises de difração de raios X (DRX) comprovou que os materiais foram obtidos em forma cristalina e as estruturas almeçadas foram alcançadas. Para CaWO_4 e o molibdato de cálcio CaMoO_4 , a estrutura obtida foi *scheelita* e para o Ag_2MoO_4 a estrutura conseguida foi do tipo espinélio cúbica. Dessa forma, os dois métodos usados nesse trabalho mostraram-se eficientes para a obtenção dos materiais de interesse, de forma cristalina e com baixos custo energético.

AGRADECIMENTOS

À Capes pela bolsa concedida. Ao Laboratório Multidisciplinar de Nanomateriais (LMN) e à Universidade Federal de Catalão (UFCAT), pelo espaço cedido.

Referências

- CAMARANO, A. D.; GIURANNO, D.; NARCISO, J. New advanced SiC-based composite materials for use in highly oxidizing environments: Synthesis of SiC/IrSi₃. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 40, n. 3, p. 603–611, mar. **2020**.
- GAO, H. et al. CaMoO₄/CaWO₄ heterojunction micro/nanocomposites with interface defects for enhanced photocatalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 642, p. 128642, **2022**.
- WANG, S. et al. Structure characterization, optical and photoluminescence properties of scheelite-type CaWO₄ nanophosphors: Effects of calcination temperature and carbon skeleton. *Optical Materials*, v. 99, p. 109562, 2020.
- SAHMI, A.; BENSADOK, K.; TRARI, M. Photoelectrochemical properties of CaWO₄ synthesized by chemical route. Application to the phenobarbital electro-photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 349, p. 36–41, **2017**.
- CIACO, F. R. C. et al. O papel dos modificadores de rede na produção da fotoluminescência no CaWO₄. *cerâmica*, p. 43–49, **2004**.
- SAHMI, A.; BENSADOK, K.; Trari, M. Photoelectrochemical properties of CaWO₄ synthesized by chemical route. Application to the phenobarbital electro-photocatalysis, **2017**.
- ZHANG, Y. et al. Synthesis of CaWO₄-biochar nanocomposites for organic dye removal. *Materials Research Bulletin*, v. 110, p. 169–173, **2019**.
- DESHMUKH, N. S.; DEOSARKAR, M. P. A review on ultrasound and photocatalysis-based combined treatment processes for pesticide degradation. *Materials Today: Proceedings*, **2021**.
- Lin, K.-S. et al. Preparation and characterization of V-Loaded titania nanotubes for adsorption/photocatalysis of basic dye and environmental hormone contaminated wastewaters. *Catalysis Today*, v. 307, p. 119–130, **2018**.
- ARORA, A. K. et al. Behavior of silver molybdate at high-pressure. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 196, p. 391–397, **2012**.
- ANJUM MOINUDDIN, A. et al. Morphologically and hierarchically controlled Ag/Ag₂MoO₄ microspheres for photocatalytic hydrogen generation. *Applied Surface Science*, v. 597, p. 153554, **2022**.
- DUBEY, R. S. Temperature-dependent phase transformation of TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Materials Letters*, v. 215, p. 312–317, **2018**.
- RIBEIRO, C. et al. Anisotropic growth of oxide nanocrystals: insights into the rutile TiO₂ phase. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 16, p. 5871–5875, **2007**.
- JAGGESSAR, A. et al. Mechanical, bactericidal and osteogenic behaviours of hydrothermally synthesised TiO₂ nanowire arrays. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, v. 80, p. 311–319, **2018**.
- ZHANG, L. et al. Effects of co-precipitation temperature on structure and properties of La and Y doped cerium zirconium mixed oxides. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 32, n. 2, p. 618–628, **2022**.
- SCZANCOSKI, J. C. et al. SrMoO₄ powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical

- properties. *Chemical Engineering Journal*, v. 140, n. 1, p. 632–637, **2008**.
17. VAHABIRAD, S.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. Co-precipitation synthesis of BiOI/(BiO)2CO3: Brief characterization and the kinetic study in the photodegradation and mineralization of sulfasalazine. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 310, p. 123018, **2022**.
 18. BOTELHO, G. et al. Study of structural and optical properties of CaMoO4 nanoparticles synthesized by the microwave-assisted solvothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, v. 183, p. 110–120, **2016**.
 19. SUN, Y. et al. Persimmon-like CaMoO4 micro/nanomaterials: A rapid microwave-assisted fabrication, characterization, and the growth mechanism. *Solid state sciences*, v. 14, n. 2, p. 219–224, **2012**.
 20. HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; Pulcinelli, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química nova*, p. 171–180, **1995**.
 21. CAMARGO, E. R. et al. Phase evolution of lead titanate from its amorphous precursor synthesized by the OPM wet-chemical route. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, n. 6, p. 1994–2001, **2004**.
 22. TAHERINIA, D.; MOAZZENI, M.; MORAVEJ, S. Comparison of hydrothermal and electrodeposition methods for the synthesis of CoSe2/CeO2 nanocomposites as electrocatalysts toward oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 40, p. 17650–17661, **2022**.
 23. HOUSHIAR, M. et al. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe2O4) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 371, p. 43–48, **2014**.
 24. De Cássia Pereira, S. et al. Fast and efficient microwave-assisted synthesis of CaTiO3. *Materials Research Express*, v. 4, n. 6, p. 65014, **2017**.
 25. KAPPE, C. O. Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. *Chemical Society Reviews*, v. 37, n. 6, p. 1127–1139, **2008**.
 26. STRAUSS, C. R.; ROONEY, D. W. Accounting for clean, fast and high yielding reactions under microwave conditions. *Green chemistry*, v. 12, n. 8, p. 1340–1344, **2010**.
 27. SANTOS, M. A. B. Dos. Síntese e caracterização de nanocompósitos de hidróxidos de terras raras e investigação da propriedade fotoluminescente. **2016**.
 28. WANG, S. et al. Structure characterization, optical and photoluminescence properties of scheelite-type CaWO4 nanophosphors: Effects of calcination temperature and carbon skeleton. *Optical Materials*, v. 99, p. 109562, **2020**.
 29. MUKHANOVA, E. A. et al. Influence of the methods of synthesis and grain size distribution on XEOL spectra of CaWO4:xTb3+. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 140, p. 109407, **2022**.
 30. ZHANG, Y.; HOLZWARH, N. A. W.; WILLIAMS, R. T. Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO4, CaWO4, PbMoO4, and PbWO4. *Physical Review B*, v. 57, n. 20, p. 12738, **1998**.
 31. OLIVEIRA, F. K. F. et al. Experimental and theoretical study to explain the morphology of CaMoO4 crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 114, p. 141–152, **2018**.
 32. GAO, H. et al. CaMoO4/CaWO4 heterojunction micro/nanocomposites with interface defects for enhanced photocatalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 642, p. 128642, jun. **2022**.
 33. ANJUM MOINUDDIN, A. et al. Morphologically and hierarchically controlled Ag/Ag2MoO4 microspheres for photocatalytic hydrogen generation. *Applied Surface Science*, v. 597, p. 153554, **2022**.
 34. SANAKOUSAR, F. M. et al. Thermal decomposition synthesis of cylindrical rod-like MoO3 and irregular sphere-like Ag2MoO4 nanocrystals for accelerating photocatalytic degradation of industrial reactive dyes and biosensing application. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p. 109371, **2023**.

Yagly G. S. Gomes^{1*}, Rívia A. R. Arruda¹, Nara L. Oliveira¹, Lorrana M. Fidelis¹, Maria R. C. Santos¹ & Mario G. Junior²

¹Universidade Federal de Catalão, Instituto de Química, Avenida Dr. Lamartine Pinto de Avelar, nº 1120, Setor Universitário, CEP 75704-020, Catalão, GO, Brasil.

²Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de São Carlos, Jardim Guanabara, 13565905, São Carlos, SP, Brasil.

*E-mail: yaglygrasielle@gmail.com