

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Campus de Araraquara

CIBELE APARECIDA DE OLIVEIRA

**Propriedades fotocatalíticas do TiO_2 , $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ e da heteroestrutura
 $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$: Síntese e Caracterização**

Araraquara

2016

CIBELE APARECIDA DE OLIVEIRA

**PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DO TiO₂, β-Ag₂MoO₄ E DA
HETEROESTRUTURA TiO₂/Ag₂MoO₄: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**

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

**Orientador: Prof. Dr. Elson Longo da Silva
Coorientadores: Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti
Prof. Dr. Carlos Eduardo Vergani**

Araraquara

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

O48p	<p>Oliveira, Cibele Aparecida de</p> <p>Propriedades fotocatalíticas do TiO_2, $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ e da heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$: síntese e caracterização / Cibele Aparecida de Oliveira. – Araraquara : [s.n.], 2016 88 f. : il.</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Elson Longo da Silva Coorientador: Diogo Paschoalini Volanti</p> <p>1. Fotocatálise. 2. Corantes. 3. Dióxido de titânio. 4. Semicondutores. 5. Resíduos orgânicos. I. Título.</p>
------	---

CIBELE APARECIDA DE OLIVEIRA

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

Araraquara, 23 de junho de 2016.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Elson Longo da Silva (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof^a. Dr^a. Sonia Maria Zanetti
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Dr^a. Elaine Cristina Paris
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, São Carlos -SP



Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes
Faculdade de Ciências – UNESP, Bauru -SP



Prof. Dr. Ademir Geraldo Cavallari Costalonga
Instituto Federal de São Paulo – IFSP, Capivari - SP

Formação Acadêmica

- 2012 - 2016** Doutorado em Química. (Conceito CAPES 7)
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP com período sanduíche na Chemical Engineering at University of Waterloo, Canadá, sob a supervisão do Prof. Dr. William A. Anderson.
Título: Propriedades fotocatalíticas do TiO_2 , $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ e da heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$: Síntese e Caracterização.
Orientador: Prof. Dr. Elson Longo da Silva
Bolsista da: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).
- 2010 - 2012** Mestrado em Química. (Conceito CAPES 7)
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP
Título: Otimização do processamento para obtenção de compósitos polímero/cerâmica com propriedades piezo e piroelétricas.
Orientadora: Prof(a). Dr.(a) Maria Aparecida Zaghete Bertochi
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).
- 2004 - 2008** Graduação em Licenciatura em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP
Título: Estudo teórico da ligação química e parâmetros espectroscópicos da molécula HgO utilizando o estado da arte da química quântica relativística.
Orientador: Prof. Dr. Luiz Guilherme Machado de Macedo
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Trabalhos Publicados em Anais de Congressos.

Trabalhos Completos publicados

- ✓ OLIVEIRA, C. A., ZAGHETE, M. A., FUZARI JUNIOR, G. C., SAKAMOTO, W. K., LONGO, E., VARELA, J. A. Influência do tamanho de partícula e da razão cerâmica/polímero nas propriedades piezoelétricas do compósito PZT-PVDF In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia de Materiais- CBEcimat, 2010, Campos do Jordão.
- ✓ OLIVEIRA, C. A., ZAGHETE, M. A., FUZARI JUNIOR, G. C., SAKAMOTO, W. K., VARELA, J. A., LONGO, E. Obtenção de compósitos PZT-PVDF com diferentes razões cerâmica/polímero e suas propriedades In: XVIII Jornadas de Jóvenes Investigadores Asociación de Universidades Grupo Montevideo (AUGM), 2010, Santa Fé - Argentina.
- ✓ DE OLIVEIRA, C. A.; FUZARI JUNIOR, G. C.; SAKAMOTO, W. K.; LONGO, E.; ZAGHETE, M.A. Fabrication and Characterization of PZT-PAni/PVDF based nanocomposite. In: 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium, publicado em CD-ROM e no **IEEE Xplore Digital Library**. Proceedings of IEEE Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control (UFFC) Society, 2013. **Prague, Czech Republic.**

Resumos publicados

- ✓ OLIVEIRA, C. A.; MOLAREJO, C.; LONGO, E.; ANDERSON, A. W. Participação na **64th Canadian Chemical Engineering Conference com apresentação oral**: Photocatalytic properties of anatase TiO₂ and β-Ag₂MoO₄ crystals in the photo-reactor. **Niagara Fall, ON, Canada, 2014.**
- ✓ OLIVEIRA, C. A.; VOLANTI, D. P.; NOGUEIRA, A. E.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Synthesis of β-Ag₂MoO₄ with photocatalytic activity. **6th International Conference on Electroceramics**, João Pessoa, 2013.
- ✓ OLIVEIRA, C. A. ; ZAGHETE, M. A. ; FUZARI JUNIOR, G. C. ; LONGO, E. ; VARELA, J. A. . Influence of Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48}) particles coated with PAni in the formation of PZT/PAni-rp/PVDF composite and electric properties. **XI Brazilian MRS Meeting, Florianópolis, 2012.**
- ✓ OLIVEIRA, C. A., ZAGHETE, M. A., FUZARI JUNIOR, G. C., LONGO, E., VARELA, J. A. Study and characterization of particles Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O₃ for the formation and optimization of PVDF-PZT composites In: X Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais- SBPMat, 2011, Gramado-RS.
- ✓ OLIVEIRA, C. A., ZAGHETE, M. A., FUZARI JUNIOR, G. C., SAKAMOTO, W. K., LONGO, E., VARELA, J. A. Characterization of PZT-PVDF composites with different polymer/ceramic ratios In: **IX encontro da Sociedade Brasileira**

de Pesquisa em Materiais - SBPMat, 2010, Ouro Preto.

Artigos científicos publicados e/ou submetidos em periódicos:

- ✓ OLIVEIRA, C. A.; VOLANTI, D. P.; NOGUEIRA, A. E., ZAMPERINI, C. A.; VERGANI, C.E.; LONGO. E. β -Ag₂MoO₄ crystals with photocatalytic and antibacterial activity. **The Journal of Physical Chemistry**, 2016. (Submetido)
- ✓ DE OLIVEIRA, C. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ZAGHETE, M. A. Synthesis and characterization of lead zirconate titanate (PZT) obtained by two chemical methods. **Ceramics International**, v.40, p.1717-1722, 2013.
- ✓ DE MACEDO, L. G.; OLIVEIRA, C.A.; GOMES, J.; ALVES, C.N.; DE SOUZA, A. R.; PIMENTEL, A.S; GARGANO,R. Fully relativistic 4-components DFT investigation on bonding and dissociation energy of HgO. **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, v.8, p.38-42, 2011.

Dedico

Ao meu Jesus querido, pela força e saúde concedidas a cada dia

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela saúde, fortalecimento, amor e por tornar o impossível aos olhos do homem, possível.

Ao meu orientador Prof. Dr. Elson Longo pela confiança, amizade, paciência e energia para discussões e orientação.

Ao meu coorientador e amigo Prof. Dr. Diogo Volanti por sempre estar disposto a encarar novos desafios, pela paciência, orientação e amizade.

Ao coorientador Prof. Dr. Carlos Vergani e à aluna Camila Foggi pelo suporte em parte deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Willian Anderson e a Dra. Carol pela confiança e por terem me recebido com alegria fornecendo todo suporte necessário para a realização de parte do meu doutorado na Universidade de Waterloo no Canadá.

Ao professor Mário Cilense e também a Dra. Sônia Zanetti por todos os ensinamentos e contribuições dadas durante o doutorado e na banca de qualificação.

Ao amigo e Prof. Dr. Ademir Costalonga pela amizade e ajuda nos primeiros passos deste trabalho.

Ao prof. Dr. Máximo pela gentileza com que sempre recebe a todos em seu laboratório para análises de fotoluminescência.

Aos funcionários do Instituto de Química, por proporcionar toda infraestrutura diária em especial as secretarias Rose por toda ajuda e Luiza que são fundamentais no dia a dia.

Aos técnicos pelas caracterizações fornecidas, obrigada Neide e Naira.

As meninas da pós-graduação em Química pela educação e ajuda com várias dúvidas durante esses anos, em especial á Wennia por sempre estar disposta a ouvir e solucionar problemas.

Aos amigos que estão próximos muitas vezes quando a família está longe, ajudando a caminhada ficar mais leve, obrigada Dani, Zane, Gui, Glenda, Jú Pimenta, Jú Sá, Samara, Camila, Larissa, Andreza, Silvia, Letícia, Parinaz, Marina, Fábio, Anderson, Ranilson, Thiago, Juliano, Euripedes, Júlio, André, César e Thomas.

A família, fundamental nesta caminhada. Obrigada pela incentivo, força e amor proporcionado mesmo a distância; cada um a sua maneira me ajudou a continuar

mesmo frente a tantas dificuldades que foram encontradas no caminho. Minha mãe querida, pelo amor e incentivo, a minha irmã Lylian por estar sempre torcendo por mim, a minha filha Laura que me mostrou que com amor tudo se vence, ao meu marido Cleyton Vargas pela torcida, incentivo diário e amor. À esta nova família que é tão minha, obrigada sogrinha pelo carinho que sempre me recebeu, pelo amor que tem por esta neta, aos sempre queridos Nadir, Valmir, Clácio, Débora, Aécio pela ajuda e torcida.

À FAPESP pela bolsa concedida, CNPq e Capes pelo apoio financeiro.

**“...Com as pernas sempre a tremer
Sigo firme e forte sem jamais estremecer!
E chegando ao topo vejo a recompensa
De que tudo posso olhar
Olhar para a imensa vista
Sem me cansar!**

(Tania Regina)

RESUMO

Neste trabalho propôs-se sintetizar partículas fotocatalisadoras de óxido de titânio (TiO_2), beta molibdato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$) e a heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ para principal aplicação em fotocatalise. As partículas de TiO_2 e a heteroestrutura foram sintetizadas utilizando o método solvotérmico assistido por micro-ondas (SAMO), enquanto que as partículas de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ foram sintetizadas pelo método de co-precipitação. As sínteses foram realizadas a partir das soluções diluídas dos sais de partida, em diferentes solventes, tempos de reação e temperaturas para o controle do tamanho e forma dos cristais. A atividade fotocatalítica destes materiais foi analisada para a degradação dos corantes orgânicos alaranjado de metila e rodamina 6G sob irradiação com lâmpada ultravioleta (UV) de 254 nm. Foram realizadas caracterizações por difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho, fotoluminescência (FL) e medida de área de superfície específica (método BET). As morfologias dos cristais foram analisadas por intermédio de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução e feixe de íon focalizado (FIB). As propriedades ópticas foram investigadas por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis). Os resultados de DRX mostram uma estrutura tetragonal para os pós de TiO_2 e uma estrutura cúbica do tipo espinélio para as partículas de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$. Os espectros de infravermelho apresentaram bandas de absorção características para cada material. A bandas de FL indicaram ampla emissão com o máximo no comprimento de onda de 605 nm, correspondente à emissão na região do amarelo para os pós de TiO_2 . Para os pós de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ foram observadas bandas de emissão em torno de 467 nm que corresponde à emissão na faixa do azul e também sub-bandas em 600 e 739 nm, que correspondem à emissão na faixa do amarelo e vermelho, respectivamente. Para a FL da heteroestrutura houve uma diminuição na intensidade fotoluminescente com banda de emissão mais intensa na faixa do azul, caracterizando a adsorção do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ nas partículas de TiO_2 e, na decomposição desta mesma banda foi possível observar tanto emissão no verde como no vermelho. Nos espectros de absorção óptica na região do UV-Vis foram observados *band gap* de 3,26 eV para os pós de TiO_2 que corresponde a fase anatase sintetizada. Para os pós de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ foi encontrado o valor de *band gap* de 3,33 eV, correspondente a existência de níveis intermediários de energia. Para os pós da heteroestrutura não se obteve um resultado válido para o valor de *band gap* devido a amostra ter coloração preta. Por fim, foi realizado o teste da concentração inibitória mínima (MIC) para as estruturas sintetizadas sendo que as partículas de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ apresentaram melhor resultado bactericida contra a bactéria *Echerichia coli* (*E. coli*). Verificou-se, através deste estudo, que a otimização do tamanho das partículas foi importante na formação da heteroestrutura e também na degradação dos corantes orgânicos, alcançando boa atividade fotocatalítica.

Palavras-chave: Fotocatalise, corantes, heteroestrutura.

ABSTRACT

This research proposed to synthesize photocatalytic particles of titanium dioxide (TiO_2), beta silver molybdate ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$), and $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ heterostructures for application in photocatalytic processes mainly. TiO_2 particles and heterostructures were synthesized using microwave-assisted solvothermal (SAMO) method, while $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ particles were synthesized via co-precipitation method. All syntheses were made from the starting dilute salt solutions in different solvents, temperatures, and reaction times in order to control the size and the shape of the crystals. Photocatalytic activity of these materials was analyzed for degradation of the organic dyes methyl orange and rhodamine 6G under ultraviolet light (UV) irradiation at 254 nm. Characterizations were performed using X-ray diffraction (XRD), infrared vibrational spectroscopy, photoluminescence (PL) and specific surface area determination (BET method). The morphologies of the crystals were examined by high resolution scanning electron microscopy (HRSEM) and focused ion beam (FIB). The optical properties were investigated by UV-Vis spectroscopy. XRD results showed a tetragonal structure for the powders of TiO_2 , and a cubic spinel structure for $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ particles. Infrared spectra presented characteristic absorption bands for each material. PL bands indicated a broad emission with a maximum at wavelength of 605 nm, which corresponds to the emission in the yellow region for TiO_2 powder. Regarding the $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ powders emission bands were observed at a wavelength of 467 nm corresponding to the emission in the blue range, and sub-bands at 600 and 739 nm which correspond to the emissions in the yellow and red range, respectively. For the PL heterostructures there was a decrease in the photoluminescence intensity, with more intense emission band in the blue range, characteristic of adsorption of $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ on TiO_2 particles. When this band was decomposed it was observed emissions on both green and red ranges. A band gap of 3,26 eV were observed in the optical absorption spectra in the UV-Vis region for TiO_2 powders which corresponds to the synthesized anatase phase. For the $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ powders the band gap value found was of 3,33 eV, corresponding to the existence of intermediate energy levels. Due to the fact that the powders of the heterostructure have black color, a valid result for its band gap was not obtained. Finally, a minimum inhibitory concentration (MIC) test was conducted for the synthesized structures wherein the particles of $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ showed a better antibacterial effect against *Escherichia coli* (*E. coli*). The findings of this study demonstrated that the optimization of particle size was important on the formation of the heterostructure and on the degradation of organic dyes as well, achieving a good photocatalytic activity.

Keywords: photocatalysis, dyes, heterostructure.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação estrutural do corante alaranjado metila.....	16
Figura 2 – Representação estrutural do corante rodamina 6G.....	16
Figura 3 – Representação da partícula de um semiconductor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.....	20
Figura 4 – Representação das celas unitárias das fases (a) rutilo, (b) anatase, (c) bruquita.....	22
Figura 5 – Cristais de β -Ag ₂ MoO ₄ com estrutura cúbica do tipo espinélio.....	23
Figura 6 – Forno de micro-ondas adaptado para as sínteses de nano-microestruturas e célula de PTFE utilizada nas sínteses pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas.....	26
Figura 7 – Esquema geral da configuração do reator fotocatalítico.....	27
Figura 8 – Reação de fotocatalise utilizando o reator fotocatalítico.....	34
Figura 9 – (a) Padrão Comercial de TiO ₂ com fase anatase. b) Difratograma do TiO ₂ com estrutura tetragonal e fase anatase referente à ficha padrão JCPDS 71-1166. Os números entre parênteses são os índices de Miller.....	37
Figura 10 – (a-b) Imagens de MEV-FEG do TiO ₂ com concentração do precursor de 0,01 M (c-d) concentração de 0,03M (e-f) EDS do material obtido após a síntese em 180 °C durante 30 min em e) concentração de 0,01M e em f) 0,03M.....	38
Figura 11 – Teste da síntese de TiO ₂ usando o TBT como precursor.....	39
Figura 12 – Difratograma dos cristais de β -Ag ₂ MoO ₄ obtido após a síntese em 60 °C durante 30 min utilizando metanol como solvente (JCPDS. 76-1747).....	40
Figura 13 – (a-d) Imagens de MEV-FEG e EDS do pó de β -Ag ₂ MoO ₄ obtido após a síntese em 60 °C durante 30 min (a) Utilizando metanol como solvente (b) EDS do material obtido após a síntese (c) Utilizando butanol como solvente (d) EDS do material obtido após esta síntese.....	41
Figura 14 – (a-c) Imagens de MEV-FEG e EDS do pó de β -Ag ₂ MoO ₄ obtido após a síntese em 150°C durante 1 h (a) Utilizando etanol como solvente (b) em meio aquoso com pH 8,5 (c) em meio aquoso com adição de PVP.....	43
Figura 15 – (a-f) Imagens de MEV-FEG e EDS do pó de β -Ag ₂ MoO ₄ obtidos pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas pelo tempo de 30 min (a) 100°C (b) 110°C (c) 120°C (d) 130°C (e) 140°C.....	44

Figura 16 – Construção de Wulff do β - Ag_2MoO_4 . Morfologias e facetas como uma função dos seus valores de energia de superfície.....	45
Figura 17 – Difratoograma da heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ obtida pelo método SAMO a temperatura de 150°C por 30 min.....	46
Figura 18 – (a-b) Imagens de MEV-FEG do $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ com 33% de β - Ag_2MoO_4 (c-d) com 50% de β - Ag_2MoO_4 (e-f) com 66% de β - Ag_2MoO_4 (g) Teste realizado com precursores direto no reator do forno de micro-ondas (h) EDS do material obtido após a síntese em 150 °C durante 30 min e com 50% de β - Ag_2MoO_4	48
Figura 19 – Espectros de infravermelho para os pós de TiO_2 , β - Ag_2MoO_4 e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$	50
Figura 20 – Espectro de emissão fotoluminescente dos pós de TiO_2 , β - Ag_2MoO_4 e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$	54
Figura 21 – Decomposição dos espectros de fotoluminescência para os pós de TiO_2 , β - Ag_2MoO_4 e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$	55
Figura 22 – Espectros de absorção óptica na região do UV-Vis em função da energia do fóton para o pó de TiO_2 sintetizado a 180°C por 30 min pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas e para o pó de β - Ag_2MoO_4 sintetizado pelo método de co-precipitação.	57
Figura 23 – Espectro de absorção da solução do corante alaranjado de metila na presença das estruturas TiO_2 , β - Ag_2MoO_4 , $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$, padrão TiO_2 -P25 e a fotólise, sob exposição á lâmpada de UV.	60
Figura 24 – Espectro de absorção da solução do corante rodamina 6G na presença das estruturas TiO_2 , β - Ag_2MoO_4 , $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$, padrão TiO_2 -P25 e a fotólise, sob exposição á lâmpada de UV.....	62
Figura 25 – Desempenho fotocatalítico das estruturas de TiO_2 , β - Ag_2MoO_4 e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$, padrão P25 e Fotólise para a degradação das soluções dos corantes sob exposição á luz UV a) Alaranjado de metila e b) Rodamina 6G.	68
Figura 26 – Imagens da análise de FIB da superfície debastada da heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$	72
Figura 27 – Imagens da análise de FIB do corte transversal da heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$	74

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Área de superfície dos materiais sintetizados e do padrão TiO ₂ - P25....	59
Tabela 2 – Porcentagem de degradação dos corantes em relação ao tempo para as amostras sintetizadas.....	66
Tabela 3 – Valores de MIC para as estruturas sintetizadas.....	71

SUMÁRIO

LISTA DE TABELA	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	18
2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂)	21
2.3 MOLIBDATO DE PRATA (Ag ₂ MoO ₄)	23
3 OBJETIVOS.....	25
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	26
4.1 CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA UTILIZADO PARA A SÍNTESE DAS NANOESTRUTURAS E ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS.....	26
4.1.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS PELO MÉTODO SOLVOTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO- ONDAS.....	27
4.1.2 <i>Síntese da estruturas de óxido de titânio (TiO₂).....</i>	<i>27</i>
4.1.3 <i>Síntese de micro estruturas de molibdato de prata (β-Ag₂MoO₄).....</i>	<i>28</i>
4.1.4 <i>Síntese de micro estruturas de molibdato de prata com variação da temperatura.....</i>	<i>29</i>
4.1.5 <i>Síntese de microestruturas de molibdato de prata com mudança do solvente.....</i>	<i>29</i>
4.1.6 <i>Síntese de microestruturas de molibdato de prata com mudança do precursor e do pH</i>	<i>30</i>
4.1.7 <i>Síntese de microestruturas de molibdato de prata com adição de poli(vinilpirrolidona) (PVP).....</i>	<i>30</i>
4.1.8 <i>Síntese da heteroestrutura TiO₂/Ag₂MoO₄ com concentrações diferentes </i>	<i>30</i>
4.1.9 <i>Degradação fotocatalítica dos corantes alaranjado de metila e rodamina 6G (Rd6G).....</i>	<i>31</i>
4.1.10 <i>Teste antimicrobiano utilizando cepas da bactéria Echerichia coli.....</i>	<i>32</i>
4.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	32
4.2.1 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	<i>32</i>

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG).....	32
4.2.3 Análise de área superficial específica (BET).....	33
4.2.4 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)...	33
4.2.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	33
4.2.6 Espectroscopia de fotoluminescência (FL).....	34
4.2.7 Experimento Fotocatalítico	34
4.2.8 Teste antimicrobiano	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 CRESCIMENTO DAS ESTRUTURAS DE TiO ₂	36
5.2 CRESCIMENTO DAS ESTRUTURAS DE B-Ag ₂ MoO ₄	39
5.3 CRESCIMENTO DAS HETEROESTRUTURAS TiO ₂ /Ag ₂ MoO ₄	46
5.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	49
5.5 FOTOLUMINESCÊNCIA (FL)	51
5.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS) .	55
6 CONCLUSÕES	77
7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	78
REFERÊNCIAS.....	79

1 INTRODUÇÃO

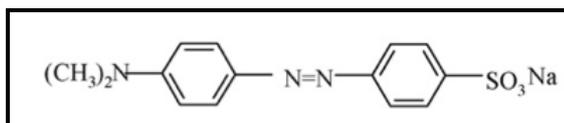
Devido ao aumento populacional dos grandes centros juntamente com o crescimento industrial e também a revolução tecnológica observada na agricultura, tem-se um aumento significativo de resíduos que na maioria das vezes são descartados de maneira errônea ou sem o devido tratamento poluindo o meio ambiente (AKIMOV; NEUKIRCH; PREZHDO, 2013).

As consequências do descarte de produtos químicos, conhecidos como pesticidas, desenvolvidos e aplicados nas lavouras para controlar as pragas e doenças, são principalmente a contaminação de corpos aquáticos próximos às áreas de plantação e também dos lençóis freáticos, diminuindo a qualidade dessas águas (CÉSAR; TEIXEIRA; CANELA, 2007).

Contudo, o descarte de corantes pelas indústrias têxteis também tem grande impacto ambiental. Durante décadas, o meio ambiente vem recebendo efluentes líquidos das indústrias têxteis, são 0,7 milhões de toneladas de corantes orgânicos sintéticos produzidos em todo mundo, além de grandes quantidades de surfactantes, metais pesados entre outros (PARSHETTI et al., 2010). Os corantes são um dos principais contaminantes destes efluentes utilizados no tingimento de tecidos, são altamente poluidores quando descartados no meio ambiente sem tratamento adequado. Estes efluentes despejados nos rios e lagos são responsáveis por alterar toda a cadeia produtiva, pois modifica a coloração natural dos corpos de água onde são despejados, diminui a incidência de luz solar e, conseqüentemente, compromete o ecossistema (GOMATHI DEVI et al., 2009).

Vários tipos de corantes são utilizados na indústria têxtil, de alimentos, papel, couro e indústria de cosméticos, entretanto, os corantes azo tem sido mais comumente utilizados; estes compostos são caracterizados por uma ou mais ligações duplas entre os átomos de nitrogênio (-N=N-). O alaranjado de metila possui este tipo de ligação, os corantes azo estão entre os compostos orgânicos mais nocivos, seus resíduos são altamente tóxicos e carcinogênicos, sua estrutura está representada na Figura 1 (GOMATHI DEVI et al., 2009).

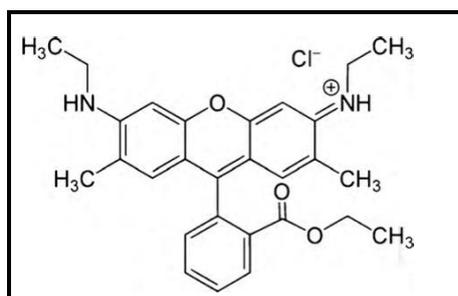
Figura 1 – Representação estrutural do corante alaranjado metila.



Fonte: GOMATHI DEVI et al., 2009.

A Rodamina 6G é classificada como corante catiônico da família dos xantenos que possui um anel tricíclico substituído com um átomo de oxigênio em ponte e tem alta solubilidade em água. Está entre os corantes sintéticos mais antigos e comumente usados nas indústrias têxteis, no tingimento de papéis e algodão, entretanto, o descarte de seus resíduos também comprometem o meio ambiente, Figura 2. Além disso, causa irritação na pele, olhos e trato respiratório e é prejudicial se ingerido por seres humanos ou animais, a carcinogenicidade reprodutiva foi experimentalmente comprovada (BIPARVA; RANJBARI; HADJMOHAMMADI, 2010).

Figura 2 – Representação estrutural do corante rodamina 6G.



Fonte: BIPARVA; RANJBARI; HADJMOHAMMADI, 2010.

Diante desta problemática, tem crescido a busca por novas tecnologias aplicáveis ao tratamento de efluentes domésticos, industriais e agrícolas que sejam mais inovadores e menos onerosos (TEOH; SCOTT; AMAL, 2012) (HASSAN; ZHAO; XIE, 2016) (JIANG et al., 2014)

Neste contexto a fotocatalise heterogênea é uma estratégia promissora para a remediação ambiental, que consiste em utilizar um semicondutor ativado pela absorção da luz artificial ou solar gerando fortes agentes oxidantes denominados radicais hidroxilas (HO^{*}) que são os principais responsáveis pela degradação de poluentes, pois o forte desenvolvimento das indústrias tem agravado os problemas ambientais, tais como o ar e a poluição da água. No entanto, os atuais padrões insustentáveis de produção e consumo têm causado sérios danos ao meio ambiente

devido ao aumento da geração e eliminação de grande quantidade de resíduos de alta complexidade de degradação (CAI et al., 2016).

Dessa forma, surge a necessidade de diminuir o impacto que estes compostos causam no meio ambiente e este é o fator motivador de vários grupos de pesquisa para a busca de materiais eficazes na degradação de poluentes e/ou contaminantes (TEOH; SCOTT; AMAL, 2012).

Atualmente, a pesquisa focada no meio ambiente tem sido tratada como questão fundamental, a síntese de novos materiais e/ou materiais com uma estrutura diferente com aplicação para fotodegradação de poluentes tem ganhado muito interesse. A importância ambiental dos materiais, por exemplo, TiO_2 , é bem relatada na literatura (PELAEZ; NOLAN; SEERY, 2012), (LUTTRELL et al., 2014). No entanto, tem sido necessário procurar novos materiais promissores como os nano/micro cristais de molibdatos com diferentes morfologias, obtidos a partir da variação de parâmetros tais como pH, temperatura, precursores etc (SINGH et al., 2012), (LIU et al., 2013). Estruturas do tipo *core/shell* ou heteroestruturas também tem sido pesquisadas como uma alternativa para melhorar o desempenho fotocatalítico dos materiais e contribuir para a degradação de poluentes.

Recentemente, partículas *core/shell* de TiO_2 têm sido sintetizadas, sendo TiO_2 o *core* e *shell* de metais como a prata, carbono ou diversos óxidos, dependendo da aplicação desejada (LIU et al., 2012), (ANGKAEW; LIMSUWAN, 2012), (LI et al., 2016) (SUN et al., 2011) (CHEN et al., 2011) (XUE et al., 2012) (ANANDAN et al., 2008) (ANGKAEW; LIMSUWAN, 2012). A importância de nanopartículas com diferentes arranjos é devido a formação de estrutura base para materiais funcionais ou multifuncionais como os diodos de emissão de luz, conversores de energia, dispositivos de memórias, catalisadores, etc (ZHANG; XIA; SHEN, 2006).

Embora os metais nobres como o ouro (Au) e a prata (Ag) sejam catalisadores pobres na forma de *bulk*, quando na forma de *shell* na estrutura *core/shell*, estes demonstram uma excelente atividade catalítica como resultado da alta área superficial e também das propriedades de interface (ZHANG; XIA; SHEN, 2006).

Nanopartículas de metais nobres em superfícies de semicondutores desempenham um papel importante no processo de transferência de carga interfacial na fotocatalise. As partículas metálicas, ao entrar em contato com um semicondutor, provocam um equilíbrio no nível de Fermi. Esse equilíbrio entre as

nanoestruturas semicondutoras e o metal gera níveis intermediários no *gap*, distribuindo as cargas entre o semicondutor e o metal, tornando a estrutura final mais reativa (JAKOB; LEVANON; KAMAT, 2003).

As estruturas *core/shell* ou heteroestrutura reduzem a probabilidade de recombinação de elétrons e buracos (e^-/h^+) e melhora a absorção de luz visível; uma heteroestrutura eficiente aumenta o tempo de vida dos portadores de carga retardando a recombinação e^-/h^+ e assim, aumenta a eficiência de cargas transferidas para moléculas adsorvidas na superfície do semicondutor conduzindo à uma atividade fotocatalítica melhor (KHANCHANDANI et al., 2013).

Portanto, a grande alternativa para a problemática ambiental está na síntese de novos materiais, com estruturas e morfologias diferentes, que possam ser mais eficientes na degradação dos poluentes, mineralizando estes compostos e/ou gerando intermediários menos tóxicos ao meio ambiente e aos seres vivos que nele habitam. É neste contexto que este trabalho se faz importante, almeja-se o aprimoramento da síntese para materiais já conhecidos na literatura, como o TiO_2 , e também a síntese de novos materiais com morfologia e arquitetura diferentes tais como o $\beta-Ag_2MoO_4$ e a heteroestrutura TiO_2/Ag_2MoO_4 respectivamente, os quais foram testados para a degradação dos corantes alaranjado de metila e rodamina 6G.

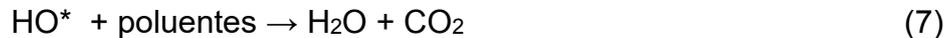
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fotocatálise Heterogênea

Os pioneiros que descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e oxigênio foram Fujishima e Honda em 1972 (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Em 1977 Frank e Bard pela primeira vez relataram a aplicação de TiO_2 na oxidação fotocatalítica CN^- , SO_3^{2-} em meio aquoso sob a luz solar (FRANK; BARD, 1977).

Os processos fotocatalíticos usam diversos fotocatalisadores (chamados de semicondutores) alguns exemplos são: TiO_2 , CdS , ZnO , ZnS , WO_3 , BiO_3 e Fe_2O_3 dentre estes o TiO_2 é o mais utilizado e mais amplamente estudado devido principalmente à sua não toxicidade, fotoestabilidade além de ser abundante e possuir um custo baixo (GAYA; ABDULLAH, 2008).

O princípio envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou ultravioleta. A reação fotocatalítica é iniciada quando um elétron fotoexcitado é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) devido à absorção de um fóton com energia superior à energia de “*bandgap*” que resulta na promoção de um elétron da BV para a BC e gera um par elétron/buraco (e^-/h^+) (GAYA; ABDULLAH, 2008) Figura 3. A seguir reações em cadeia (1-9) têm sido amplamente estudadas (PAN et al., 2013) (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



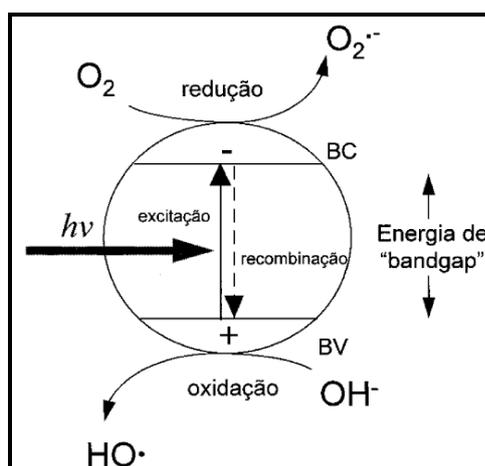
A geração de radicais HO^* a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor oxida o contaminante orgânico (equações 1-3). A eficiência no processo de fotocatalise irá depender da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par e^-/h^+ o qual resulta na liberação de calor (equação.4) Quanto mais tempo este elétron permanecer na superfície deste semicondutor desencadeando as reações acima, mais eficiente será o processo e menos recombinação entre e^-/h^+ serão geradas.

Dessa forma, muitos trabalhos têm sido reportados na literatura com diferentes materiais e morfologias para melhorar esta eficiência nos processos fotocatalíticos, como estruturas híbridas entre um semicondutor e um metal (ZANG et al., 1998), dopagem de semicondutores (NAVARRO YERGA et al., 2009), heterojunções do

tipo p-n (SARKAR et al., 2013), estruturas core-shell (KHANCHANDANI et al., 2013), estes tipos de “arquitecturas” retardam a recombinação de elétrons e buracos e, conseqüentemente, geram mais radicais hidroxilas que irão contribuir para a degradação de poluentes orgânicos.

O radical hidroxila (*OH) é um poderoso agente oxidante, que tem capacidade suficiente para degradar a maior parte dos poluentes (Equação (7)) (PELAEZ et al., 2012). A destruição da matéria orgânica por fotocatalisadores acontece principalmente através destes radicais hidroxila (PAN et al., 2013) (SARKAR et al., 2013) (PELAEZ et al., 2012). Entretanto, estudos também têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, o qual é o principal responsável pela degradação de poluentes por ser um forte agente oxidante, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio como $O_2^{\bullet-}$, HO_2^* que são chamadas de superóxido ânion radical e radical hidroperoxil respectivamente, além dos buracos e as espécies reativas de oxigênio que também podem contribuir para a oxidação e conseqüente degradação de poluentes (Equação (8) e (9)) (TEOH; SCOTT; AMAL, 2012) (PAN et al., 2013) (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Figura 3 – Representação da partícula de um semiconductor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.



Fonte: Nogueira e Jardim, 1998.

Além disso, uma componente importante na reação de fotocatalise é adsorção dos reagentes na superfície dos fotocatalisadores sólidos (PELAEZ et al., 2012). A capacidade de adsorção é um fator importante que afeta a sua atividade fotocatalítica. Ademais, o tamanho, a forma e a cristalinidade dos fotocatalisadores,

que são influenciados pelo método de síntese, também exercem significativo efeito sobre a atividade catalítica (KONDRAKOV et al., 2016).

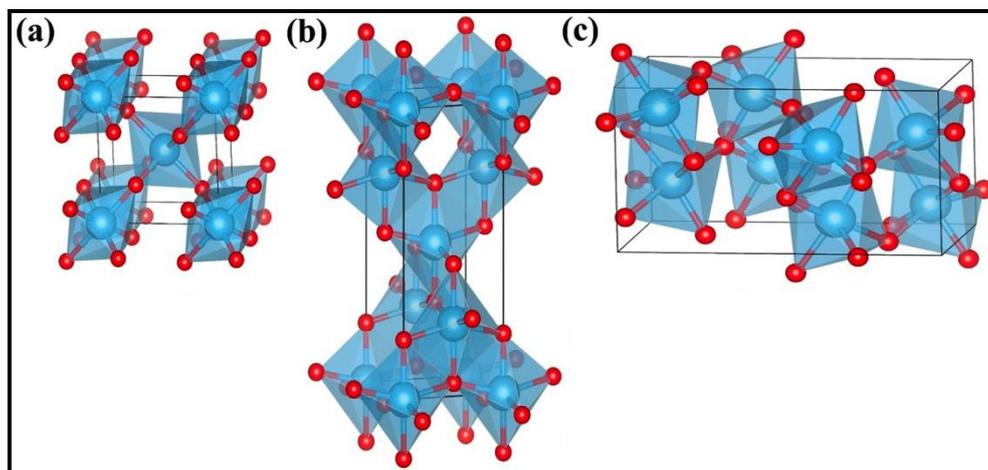
2.2 Dióxido de titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) pertence à família de óxidos de metais de transição e é encontrado na natureza em três principais estruturas cristalinas: anatase (tetragonal), broquita (ortorrômbica), rutilo (tetragonal). As mais comuns de serem estudadas e com maior estabilidade cristalina são rutilo e anatase (GUPTA; TRIPATHI, 2011).

Formadas pela combinação de íons de Ti⁴⁺ no centro de um octaedro formado por seis íons O²⁻. Cada átomo de oxigênio tem três átomos de titânio vizinhos e em ambas as estruturas um átomo de titânio está rodeado por seis átomos de oxigênio, tendo uma configuração octaédrica, TiO₆. As estruturas rutilo e anatase diferem pela distorção nos octaedros formados pelos átomos de oxigênio. Contudo, a estrutura da anatase é mais alongada e possui maior volume que a estrutura do rutilo e assim a anatase possui uma densidade menor (DIEBOLD, 2003).

As fases anatase e rutilo do TiO₂ são isômeros de cadeia, os dois cristais se diferenciam pela distorções na estrutura de seus octaédricos; dentre as seis ligações entre o titânio e oxigênio (Ti-O) na estrutura rutilo duas são ligeiramente mais longas com valor de 1,98 Å em relação as outras ligações de 1,95 Å. Na estrutura de fase anatase os átomos estão dispostos na forma de zigue-zague. Entre as seis ligações Ti-O duas são mais longas que as outras quatro (1,96 Å; 1,94 Å) Dessa forma, cada octaedro do rutilo está em contato com outros 10 octaedros vizinhos, enquanto para anatase são 8 vizinhos (LANDMANN; RAULS; SCHMIDT, 2012).

Figura 4 – Representação das células unitárias das fases (a) rutilo, (b) anatase, (c) bruquita.



* Os átomos de Ti e O são representados pelas grandes esferas azuis e pequenas esferas vermelhas, respectivamente.

Fonte: Adaptada de ZHU; GAO, 2014.

O TiO_2 é um semicondutor do tipo-n com um *band gap* de 3,2 eV e possui excelente estabilidade química e térmica, bem como boas propriedades elétricas e ópticas, o que o torna excelente para aplicações em células solares, dispositivos eletrônicos, fotocatalise, bactericidas, purificação de águas residuais e autolimpeza em revestimentos (LIU et al., 2012). A estrutura com fase anatase é a que possui maior interesse para aplicações na área de fotocatalise por possuir uma atividade catalítica mais intensa (MARKOWSKA-SZCZUPAK; ULFIG; MORAWSKI, 2011) (MORGAN et al., 2008). O TiO_2 na fase rutilo é muito utilizado como pigmento devido a sua eficiência no espalhamento de luz, algumas aplicações são em tintas, plásticos, papel, couro, têxteis, alimentos e produtos para cuidados pessoais (por exemplo, cremes dentais, cremes de proteção solar) substituindo produtos que são tóxicos como óxido de chumbo (CHEN; CARUSO, 2013).

As nanoestruturas de dióxido de titânio (TiO_2) como nanobastões, nanofios, nanotubos, nanoesponjas, nanoesferas geram grande interesse devido à sua grande área de superfície específica, principalmente por estruturas porosas que possuem elevada área superficial sendo ideal, por exemplo, para degradação de poluentes ou ação fotocatalisadora. Diversos métodos tem sido utilizados (YU et al., 2000) (STROPPIA et al., 2008) como precipitação (REDDY; MANORAMA; REDDY, 2003), hidrotermal (ZHANG et al., 2010), solvotermal-micro-ondas (YOON; LEE; MANTHIRAM, 2012), obtendo-se diferentes morfologias e tamanhos de partículas

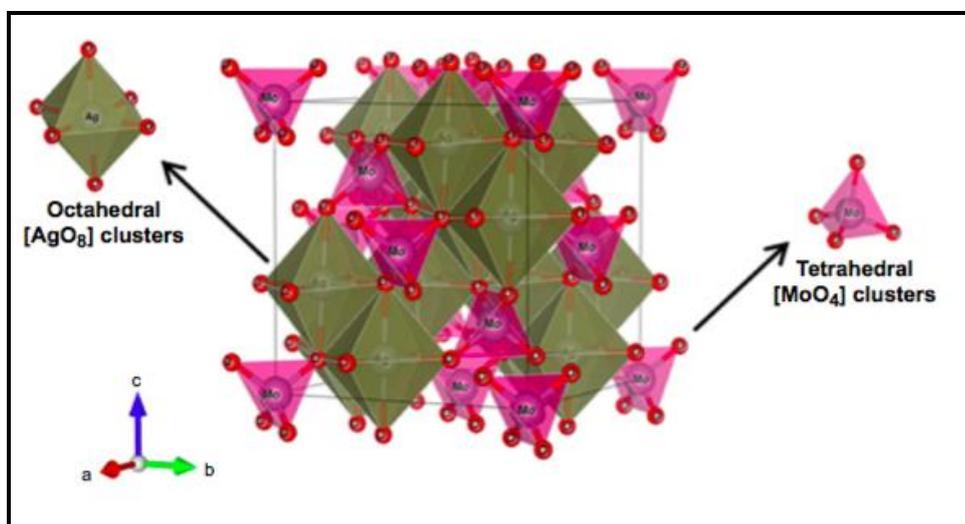
em para cada método e podem ser aplicadas de acordo com a necessidade. Neste trabalho foi utilizado o método solvotérmico assistido por micro-ondas com o intuito de obter partículas esféricas menores com área de superfície maior que pudessem contribuir para uma melhor atividade fotocatalítica.

2.3 Molibdato de prata (Ag_2MoO_4)

Os molibdatos apresentam estrutura tetragonal do tipo scheelita a temperatura ambiente e são caracterizados pela fórmula geral ABO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $B = \text{Mo}$) (SCZANCOSKI et al., 2010).

As estruturas do tipo *scheelita* obedecem a uma fórmula geral, pois são constituídos por cátions bivalentes (A^{2+}) e pelos íons de molibdato (MoO_4^{2-}) presentes em solução. Entretanto, o Ag_2MoO_4 é formado a partir de cátions monovalentes (Ag^+) em solução e dessa forma são necessários 2 mols de Ag^+ para 1 mol de MoO_4^{2-} para a formação deste molibdato. Nesta estrutura os átomos de molibdênio (Mo) estão ligados a 4 átomos de oxigênios formando os *clusters* tetraédrico distorcido $[\text{MoO}_4]$ e os átomos de prata (Ag) ocupam o centro de um octaédrico distorcido coordenado por 8 oxigênios formando os *clusters* $[\text{AgO}_8]$ (MARQUES et al., 2010). O $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ possui estrutura cúbica do tipo espinélio, os clusters tetraédrico $[\text{MoO}_4]$ e octaédrico $[\text{AgO}_8]$ tem distorções na rede e exibem características específicas relacionadas a diferenças nos ângulos de ligação $[\text{O-Mo-O}]$ e $[\text{O-Ag-O}]$ (FABBRO et al., 2015).

Figura 5 – Cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ com estrutura cúbica do tipo espinélio.



Fonte: Adaptado de FABBRO et al., 2015.

Os molibdatos, de maneira geral têm despertado bastante interesse de pesquisadores nos últimos anos devido ao seu forte potencial para aplicações em vários campos como fotoluminescência, fibras ópticas, cintiladores, sensores de umidade e catálise (FENG et al., 2011). A classe de molibdatos também é citada na literatura, pois constitui a base de catalisadores que apresentam alta reatividade e seletividade na oxidação de hidrocarbonetos (BETTAHAR et al., 1996) (GUPTA et al., 2015) (XIA et al., 2015). Os cristais de β - Ag_2MoO_4 tem sido estudados pela capacidade de estimular a degradação fotocatalítica de materiais orgânicos em água (XU et al., 2015). Cristais de α - Ag_2MoO_4 tem estrutura tetragonal enquanto β - Ag_2MoO_4 possuem estrutura cúbica espinélio. A fase alfa transforma-se irreversivelmente na fase beta após aquecimento acima de 280°C (ARORA et al., 2012) (STAVALE; NILIUS; FREUND, 2013).

Desse modo, os óxidos bimetálicos (TIAN; WACHS; BRIAND, 2005) como β - Ag_2MoO_4 , especialmente metal-molibdato / cromato / tungstato são uma importante família de materiais inorgânicos (XU et al., 2015) e quando produzidos como nano/micro estruturas, estes materiais exibem propriedades que levam a funções específicas, tais como, sensor de gás (HERNÁNDEZ-URESTI; MARTÍNEZ-DE LA CRUZ; AGUILAR-GARIB, 2013), fotodegradação (SINGH et al., 2012) e agente antibacteriano (FODJO et al., 2013) (GOUVEIA et al., 2014).

Na literatura é reportado que cristais de molibdato de prata tem sido sintetizados por diferentes métodos. NAGARAJU et al., 2008 obtiveram nanobastões da mistura de fases entre $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ e $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ pelo método hidrotermal, os nanofios de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos por uma nova rota de síntese sob pressão atmosférica a partir de um híbrido orgânico-inorgânico o polioxometalato (HAKOUK et al., 2013), recentemente também foi reportado por GOUVEIA et al., 2014, a síntese de β - Ag_2MoO_4 pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e por LONGO et al., 2011, a síntese de octaedros de molibdato de cálcio e também molibdato de prata, pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Neste trabalho, o método de co-precipitação foi utilizado para obter as estruturas de β - Ag_2MoO_4 fornecendo partículas de tamanhos menores e semelhantes as partículas de TiO_2 , previamente sintetizadas, importante para formação da heteroestrutura.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi sintetizar cristais de TiO_2 , $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ com tamanhos de partículas controlados pelos método solvotérmico assistido por micro-ondas e pelo método de co-precipitação para aplicação na degradação dos corantes alarajado de metila e rodamina 6G.

3.1 Objetivos específicos

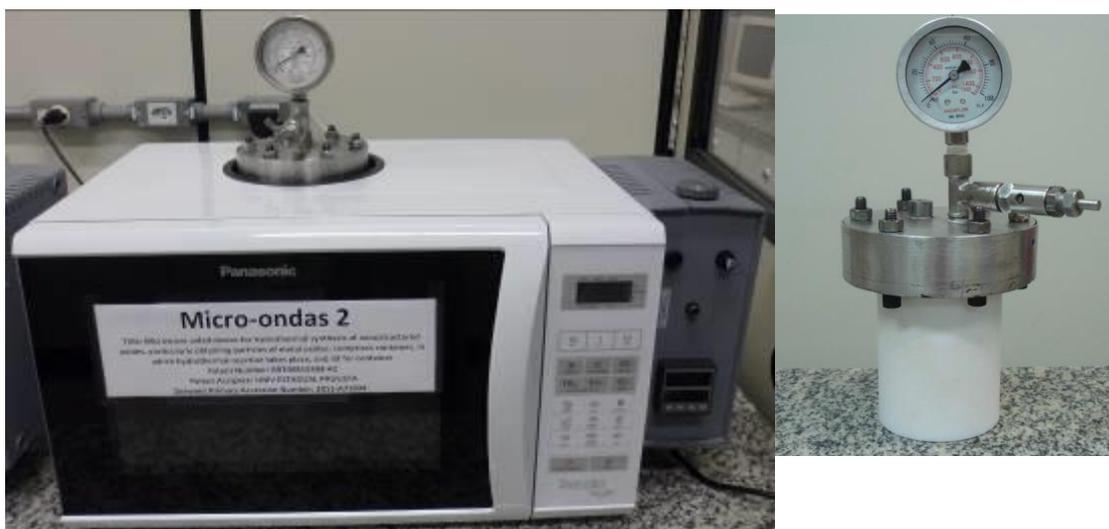
- ❖ Estabelecer as condições de síntese para obtenção das estruturas TiO_2 , $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$, avaliando diferentes precursores, solventes e temperatura.
- ❖ Otimizar a camada do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ na estrutura $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ em termos de porcentagem de molibdato de prata presente.
- ❖ Avaliar o potencial fotocatalítico, destas estruturas sintetizadas, para a degradação dos corantes alarajado de metila e rodamina 6G.
- ❖ Avaliar através do teste de concentração mínima inibitória (MIC) se as partículas sintetizadas possuem potencial bactericida.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Configuração do sistema utilizado para a síntese das nanoestruturas e ensaios fotocatalíticos

Para a síntese dos materiais foi utilizado um forno de micro-ondas da marca Panasonic, modelo MN-S46B com frequência de 2,45 GHz e 850 W de potência especialmente adaptado para este tipo de síntese. O controle dos parâmetros de síntese como temperatura, tempo de síntese e taxa de aquecimento foi feito por meio de um controlador externo do tipo proporcional-integral-derivativo (PID) microprocessado da marca INCON, modelo CNT120 que foi acoplado ao forno de micro-ondas. Figura 6.

Figura 6 – Forno de micro-ondas adaptado para as sínteses de nano-microestruturas e célula de PTFE utilizada nas sínteses pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas.



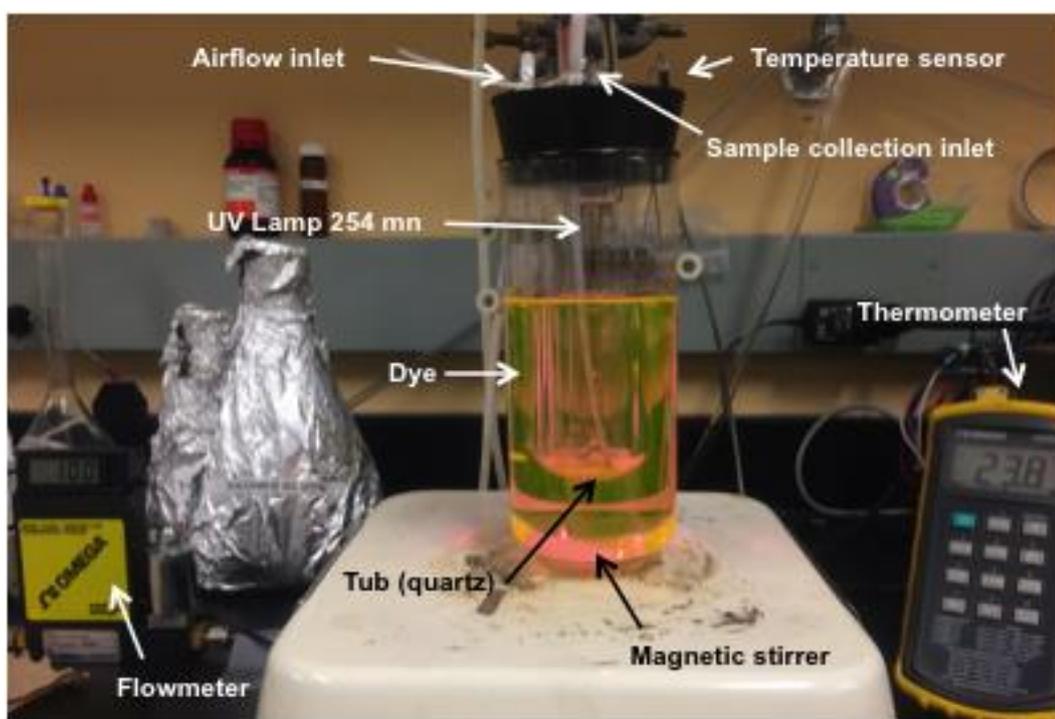
Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em um reator cilíndrico, o esquema geral da configuração experimental é relatado na Figura 7. O reator fotocatalítico consiste num tubo de quartzo. As dimensões são: 4 cm de diâmetro interno com 0,15 cm de espessura. O material fotocatalítico foi colocado no interior do reator, com dimensões de 19,5 cm de comprimento e 8 cm de diâmetro interno. A irradiação foi realizada a partir da parte exterior do tubo de quartzo por uma lâmpada de UV 9

W Philips. O espectro de emissão da lâmpada foi de 254 nm. A temperatura no interior do reator durante as experiências variou de 26 a 29°C, Figura 7.

Os gases utilizados para os experimentos foram fornecidos pela Air Liquide. Os fluxos de gás eram controlados por controladores de fluxo de massa eletrônicos Ômega (FMA5400 / 5500). O fluxo de gás através do reator foi constante durante todo o ensaio fotocatalítico, consiste de ar seco sintético de 100 mL/min. A temperatura foi controlada o tempo todo por termômetro Omega HH508.

Figura 7 – Esquema geral da configuração do reator fotocatalítico.



Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

4.1.1 Síntese dos materiais pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas

4.1.2 Síntese da estruturas de óxido de titânio (TiO₂)

Nesta etapa do trabalho, buscou-se sintetizar estruturas de óxido de titânio pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas (SAMO) utilizando tetrafluoreto de titânio (TiF₄) (Sigma-aldrich pureza 99,99%), etilenoglicol (Synth 99,5%) e ácido acético (Synth 99%). Utilizou-se 40 mL da solução preparada de etilenoglicol de

concentração 0,06 M com 60 mL da solução preparada de TiF_4 com concentração de 0,01 M e adicionou-se 5 mL de ácido acético concentrado e agitou-se por cerca de 1 h. Em seguida, a solução foi transferida para a célula de politetrafluoretileno (PTFE) que foi acoplada no forno de micro-ondas adaptado. As sínteses foram realizadas em 180°C por 30 min com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Obteve-se um precipitado amarelo claro cristalino, o qual foi lavado por cinco vezes, três vezes com água destilada e duas vezes com etanol, a centrifugação foi de 20.000 rpm por 15 min. O pó resultante foi seco em estufa a 70°C por 12 h. Este procedimento foi adotado para a síntese das partículas de TiO_2 . Foram necessárias várias sínteses para se obter quantidade suficiente de pós para realização dos ensaios fotocatalíticos e também para as caracterizações, já que a quantidade obtida por síntese foi bem baixa.

Contudo, outra concentração de TiF_4 (0,03 M) também foi preparada. Este teste foi realizado para observar se haveria mudança na morfologia e tamanho destas partículas com a mudança da concentração do precursor. A temperatura e o tempo de síntese sempre foram mantidos.

Ainda um outro precursor, o n-butóxido de titânio (TBT), foi também utilizado para sintetizar as partículas de TiO_2 . Para este teste foi usado 3 mL de TBT com 80 mL de ácido acético concentrado sob agitação e, em seguida, levado ao forno de micro-ondas adaptado. Esta síntese foi realizada a 140°C por 30 min e taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Foi adotado o mesmo procedimento descrito acima para lavar, centrifugar e secar o material obtido, entretanto, estes experimentos não foram satisfatórios e são discutidos nos resultados.

4.1.3 Síntese de micro estruturas de molibdato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$)

As sínteses para o molibdato de prata foram realizadas utilizando 1 mmol de $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich; 99,5% de pureza) dissolvidos em 200 mL de metanol, foram agitadas por cerca de 20 min até a completa dissolução em temperatura de 60°C . Em seguida 2 mmol de AgNO_3 (Sigma-Aldrich, 99% de pureza) foram adicionados à esta solução sob agitação por mais 10 min até completa precipitação.

No final da reação de co-precipitação, foi observado precipitado de cor roxa que foi centrifugado a 10.000 rpm por 10 min e lavados com água destilada por duas

vezes, seguido por mais duas vezes com álcool isopropílico. Os pós resultantes foram secos em estufa em 70°C por 12 h. Observou-se por microscopia eletrônica de varredura tamanhos de partículas similares aos cristais de TiO₂ sintetizados previamente. O procedimento descrito acima foi também realizado utilizando como solvente o butanol, entretanto, não foram observados resultados satisfatórios e serão discutidos na seção de resultados.

4.1.4 Síntese de micro estruturas de molibdato de prata com variação da temperatura

Utilizou-se 1 mmol de Na₂MoO₄·2H₂O (Sigma-Aldrich; 99,5% de pureza) dissolvidos em 50 mL de água deionizada, foram agitadas por 10 min. Em seguida 2 mmol de AgNO₃ (Sigma-Aldrich, 99% de pureza) foram dissolvidos em 50 mL de água deionizada e adicionados à solução sob agitação e em temperatura ambiente.

A solução foi transferida para a célula de PTFE que, em seguida, foi acoplada ao forno de micro-ondas adaptado. As sínteses foram realizadas em 100°C por 30 min com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. No final da síntese, uma solução contendo precipitados de cor roxa foi retirada de dentro da célula. Essa solução foi centrifugada a 10.000 rpm por 10 min e lavada com água deionizada por duas vezes, seguido por mais duas vezes com álcool isopropílico. Os pós resultantes foram secos em estufa em 70°C por 12 h.

O procedimento citado acima foi feito para as seguintes temperaturas: 110,120,130,140 e 150°C, pelo tempo de 30 min.

4.1.5 Síntese de microestruturas de molibdato de prata com mudança do solvente

Para obtenção dos cristais de molibdato de prata foi realizado o mesmo procedimento da seção 4.1.4 Entretanto, foram utilizados 50 mL de álcool etílico (Synth 99,5%) e 50 mL de água deionizada para obtenção dos cristais, totalizando 100 mL. A solução foi transferida para a célula de PTFE que em seguida foi acoplada no forno de micro-ondas adaptado. As sínteses foram realizadas em 150°C por 1 h com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

4.1.6 Síntese de microestruturas de molibdato de prata com mudança do precursor e do pH

Para obtenção dos cristais de molibdato de prata foi utilizado 1 mmol de ácido molibídico (H_2MoO_4) (Sigma-Aldrich pureza $\geq 85\%$) como precursor e 2 mmol de nitrato de prata, o mesmo procedimento da seção 4.1.4 foi realizado para temperatura de síntese de 150°C e tempo de 1 h. Nesta síntese o pH foi ajustado em 8,5; pois não foi possível obter a estrutura cristalina do molibdato de prata em pH mais baixo utilizando este precursor. A solução foi transferida para a célula de PTFE que em seguida foi acoplada no forno de micro-ondas adaptado. Foi utilizada a temperatura de 150°C por 1 h com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.1.7 Síntese de microestruturas de molibdato de prata com adição de poli(vinilpirrolidona) (PVP)

Outros testes foram realizados adicionando 1 g do polímero PVP na síntese para obtenção dos cristais de molibdato de prata com tamanhos menores. Ao dissolver 1 mmol do precursor $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de água deionizada, foi adicionado 1 g de PVP sob agitação constante e leve aquecimento (50°C) para melhorar a dissolução do polímero. Em seguida 2 mmol de AgNO_3 já dissolvidos em 50 mL de água deionizada foram adicionados à solução que estava sob agitação constante. Utilizou-se o mesmo procedimento descrito na seção 4.1.4, entretanto, a temperatura de síntese foi de 150°C pelo tempo de 1 h com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Na centrifugação foi utilizada acetona para lavar os cristais obtidos a fim de remover o PVP da superfície.

4.1.8 Síntese da heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ com concentrações diferentes

Para a síntese dos cristais de $\text{TiO}_2@\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ foi utilizado 0,03 g de TiO_2 já sintetizado pelo método SAMO e 0,03 g de Ag_2MoO_4 sintetizado pelo método de coprecipitação que corresponde a 50% de cada material. Separadamente, foram adicionados 25 mL de etanol concentrado em cada material e levado na ponta ultrassônica por 2 min cada. Em seguida, misturou-se as soluções e o pH foi ajustado em 11 com hidróxido de potássio. Deixou sob agitação por 10 min,

posteriormente, foi colocado no forno micro-ondas a 150°C por 30 min com taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹.

Obteve-se um precipitado preto, o qual foi lavado por cinco vezes, três vezes com água destilada e duas vezes com etanol a centrifugação foi de 10.000 rpm por 10 min. O pó resultante foi seco em estufa a 70°C por 12 h. Este procedimento foi adotado para a síntese das estruturas TiO₂/Ag₂MoO₄.

Contudo, o mesmo procedimento acima foi realizado com 0,02 g de TiO₂ e 0,01 g de Ag₂MoO₄ que corresponde a 33% de molibdato de prata. Mais um teste foi realizado para 0,03 g de TiO₂ e o dobro de Ag₂MoO₄ (0,06 g) o que corresponde a 66% deste composto. Estes experimentos foram realizados almejando recobrir melhor a superfície das partículas de TiO₂. Os resultados serão discutidos posteriormente.

4.1.9 Degradação fotocatalítica dos corantes alaranjado de metila e rodamina 6G (Rd6G)

Para realização dos ensaios experimentais de fotocatalise foram utilizados 30 mg do pó catalisador sintetizado (TiO₂; β-Ag₂MoO₄ e TiO/Ag₂MoO₄) em 300 mL da solução do corante Alaranjado de metila (Sigma-Aldrich 85%) e também foi utilizada a Rodamina 6G (Sigma Aldrich 95%) a concentração da solução de cada corante foi de 3 ppm. Neste trabalho, procuramos utilizar um corante aniônico o alaranjado de metila e um catiônico, a rodamina 6G.

Contudo, antes de iluminação UV, as suspensões foram deixadas no ultrassom durante 20 min e depois colocadas dentro de um foto-reator a 26 °C e iluminadas por uma lâmpada germicida de UV (9 W Phillips, intensidade máxima a 254 nm). Em intervalos variados de 2 min até 30 min, alíquotas de 3 mL destas soluções foram removidas do sistema fotocatalítico, colocadas em tubos plásticos e centrifugadas a 7000 rpm durante 15 min para separar os cristais da fase líquida.

As variações na banda de absorção máxima destas soluções foram monitorizadas por ultravioleta-visível (UV-VIS), nas medições dos espectros de absorbância utilizou-se um espectrofotômetro (Diode Array spectrophotometer – Hewlett Packard).

4.1.10 Teste antimicrobiano utilizando cepas da bactéria *Echerichia coli*

Para avaliação da atividade antibacteriana dos compostos sintetizados contra *E. coli*, foi utilizado o método de microdiluição em caldo para determinação da concentração inibitória mínima (CIM). Para isso, foi utilizada cepa de *E. coli* BL21 para o teste. Para o preparo do inóculo, uma alíquota de *E. coli* foi descongelada e plaqueada em Mueller Hinton Ágar (Acumedia Manufactures Inc. Baltimore, Maryland, USA) e incubada em estufa de crescimento a 37°C durante 24 horas. Após a incubação, uma alçada do micro-organismo foi transferida para 10 mL de meio de cultura Mueller Hinton Broth (Acumedia Manufactures, Inc. Baltimore, Maryland, USA) e incubada em estufa de crescimento com agitação orbital de 75 rpm, a 37 °C “overnight”. Após esse período, as células de *E. coli* foram centrifugadas a 5000 rpm durante 5 min e lavadas duas vezes com PBS (Phosphate-Buffered Saline, pH 7,2) e, em seguida, foram ressuspensas novamente em meio de cultura Mueller Hinton. A concentração do inóculo foi determinada através de espectrofotômetro com comprimento de onda de 600 nm, e a densidade ótica (DO) foi ajustada em valor correspondente a 1×10^7 células/mL, para posterior diluição conforme as normas do Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI).

4.2 Métodos de caracterização

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X foi usada para identificar as fases cristalinas dos materiais sintetizados. Utilizou-se um difratômetro de raios X modelo Rigaku Rotaflex com anodo rotatório, modelo rint 2000 com radiação $K\alpha$ de cobre, monocromatizada por cristal de grafite. A velocidade de varredura usada foi de 3 segundos a cada $0,02 \theta$.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)

Os pós de TiO_2 ; $\beta-Ag_2MoO_4$ e TiO_2/Ag_2MoO_4 foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com canhão por emissão de campo. Para análise por MEV-

FEG os pós foram suspensos com álcool isopropílico e algumas gotas da suspensão foram colocadas na superfície de um pedaço de substrato de Si/Pt. Esta análise foi realizada com microscópio da marca JEOL JSM 7500F.

4.2.3 Análise de área superficial específica (BET)

Medidas de adsorção de gás para determinar a área superficial foram realizadas para as três estruturas sintetizadas. Utilizou-se gás nitrogênio para adsorção, baixas temperatura de operação. As medidas de BET foram realizadas em um equipamento da marca Micromeritics Gemini VII *Surface area and porosity*.

4.2.4 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Mediu-se os valores de energia de *band gap* por meio de análises na região do UV-visível para as amostras sintetizadas. Os espectros de reflectância difusa foram obtidos a partir das amostras sólidas à temperatura ambiente na faixa espectral de 200-800 nm utilizando um espectrômetro modelo Varian Cary 5G no modo de reflectância difusa (R) e como padrão de reflectância o MgO. Para determinação do *band gap* os cálculos foram realizados a partir do método de Kubelka-Munk e as aproximações feitas por Wood e Tauc (DŽIMBEG-MALČIĆ; BARBARIĆ-MIKOČEVIĆ; ITRIĆ, 2011), (WOOD; TAUC, 1972).

4.2.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

As análises de infravermelho foram realizadas no equipamento Espectrofotômetro de Infravermelho com transformada de Fourier modelo FTIR-8300 Produzido pela Analytical Instruments Division - Shimadzu Corporation. Medidas com o acessório para reflectância difusa DRS-800 Diffuse Reflectance Attachment. Resolução de 2 cm⁻¹, número de scan de 64 para a amostra e para o *background*; cristal de diamante.

4.2.6 Espectroscopia de fotoluminescência (FL)

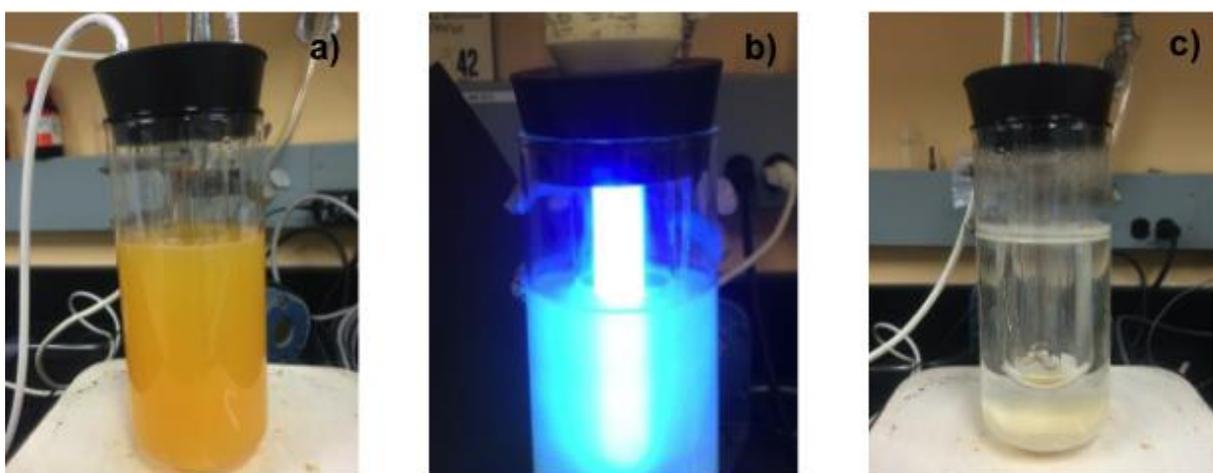
A propriedade fotoluminescente do material obtido foi analisada em comprimentos de onda de excitação de 350 nm, empregando-se um espectrômetro Jobin-Yvon, modelo U1000, e/ou um monocromador Jarrel-Ash Monospec 27 associado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R446 sob uma excitação provida por um laser de Kriptônio (Coherent Innova) operando a 200 mW.

4.2.7 Experimento Fotocatalítico

A propriedade fotocatalítica foi avaliada pela descoloração dos corantes alaranjado de metila e rodamina 6G, utilizando as amostras sintetizadas como fotocatalisadores sob exposição à irradiação UV com comprimento de onda de 254 nm.

A Figura 8 (a,b,c) ilustra o reator com corante e fotocatalisador. Em a) quando a solução tem a cor laranja, a imagem ilustra a reação do corante alaranjado de metila com fotocatalisador (neste caso, TiO_2 sintetizado pelo método SAMO). Em b) durante o ensaio fotocatalítico com a lâmpada ligada e em c) após a término da reação fotocatalítica quando houve a completa descoloração do corante sob exposição à luz UV de 254 nm. Este processo foi melhor observado e discutido através das bandas de máxima absorção destes corantes nas Figuras 23 e 24.

Figura 8 – Reação de fotocatalise utilizando o reator fotocatalítico.



Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

4.2.8 Teste antimicrobiano

A concentração inibitória mínima (CIM) foi determinada após incubação do micro-organismo em placa de cultura de 96 poços durante 24h a 37°C, expostos a diluições seriadas dos microcristais em meio de cultura caldo específico para o micro-organismo. As concentrações dos microcristais variaram de 1000 a 0,061µg/mL. Meio de cultura com *E. coli* e sem microcristais foi utilizado como controle positivo para o crescimento do micro-organismo, e meio de cultura estéril foi utilizado como controle negativo. Para as três amostras, a CIM foi definida como a menor concentração dos microcristais que inibe o crescimento do micro-organismo, determinado por inspeção visual. Todos os testes microbiológicos foram realizados em triplicata e em três ocasiões distintas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Assim como descrevemos no procedimento experimental, foram realizadas sínteses utilizando o método solvotérmico assistido por micro-ondas a fim de obter estruturas de óxido de titânio e a heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$. Foi utilizado o método de co-precipitação para obter os cristais de molibdato de prata. Primeiramente, serão discutidos os resultados obtidos para o óxido de titânio e na sequência para o molibdato de prata. Por fim discutiremos os resultados para a heteroestrutura.

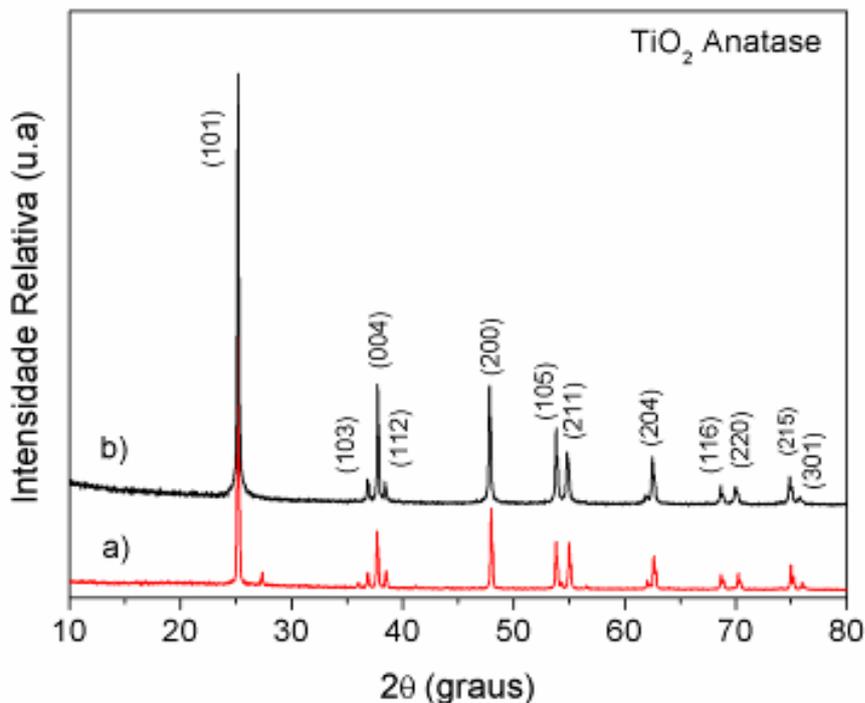
5.1 Crescimento das estruturas de TiO_2

Após a síntese pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas (SAMO) em $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min foi obtido um material na forma de pós de cor amarela clara.

A Figura 9 apresenta os difratogramas de raios X do TiO_2 sintetizado e do TiO_2 comercial com fase anatase (Sigma-Aldrich; 99,9% de pureza) que foi utilizado como amostra de referência (Figura 9 (a)). Os resultados indicam uma estrutura cristalina tetragonal do pó de TiO_2 , Figura 9 (b), observa-se a formação da fase anatase segundo comparação com ficha padrão de difração JCPDS n°71-1166.

Acima de cada pico são mostrados os índices de Miller (hkl) dos planos cristalinos correspondentes a cada um deles. Nota-se que ambos os difratogramas (TiO_2 comercial e TiO_2 sintetizado) são compostos unicamente pela estrutura tetragonal da fase anatase. Os resultados obtidos pela técnica de DRX mostram que o método SAMO permite a obtenção de materiais cristalinos puros, ou seja, materiais que não apresentam fases secundárias (LI; ISHIGAKI; SUN, 2007).

Figura 9 – (a) Padrão Comercial de TiO₂ com fase anatase. b) Difratoograma do TiO₂ com estrutura tetragonal e fase anatase referente à ficha padrão JCPDS 71-1166. Os números entre parênteses são os índices de Miller.



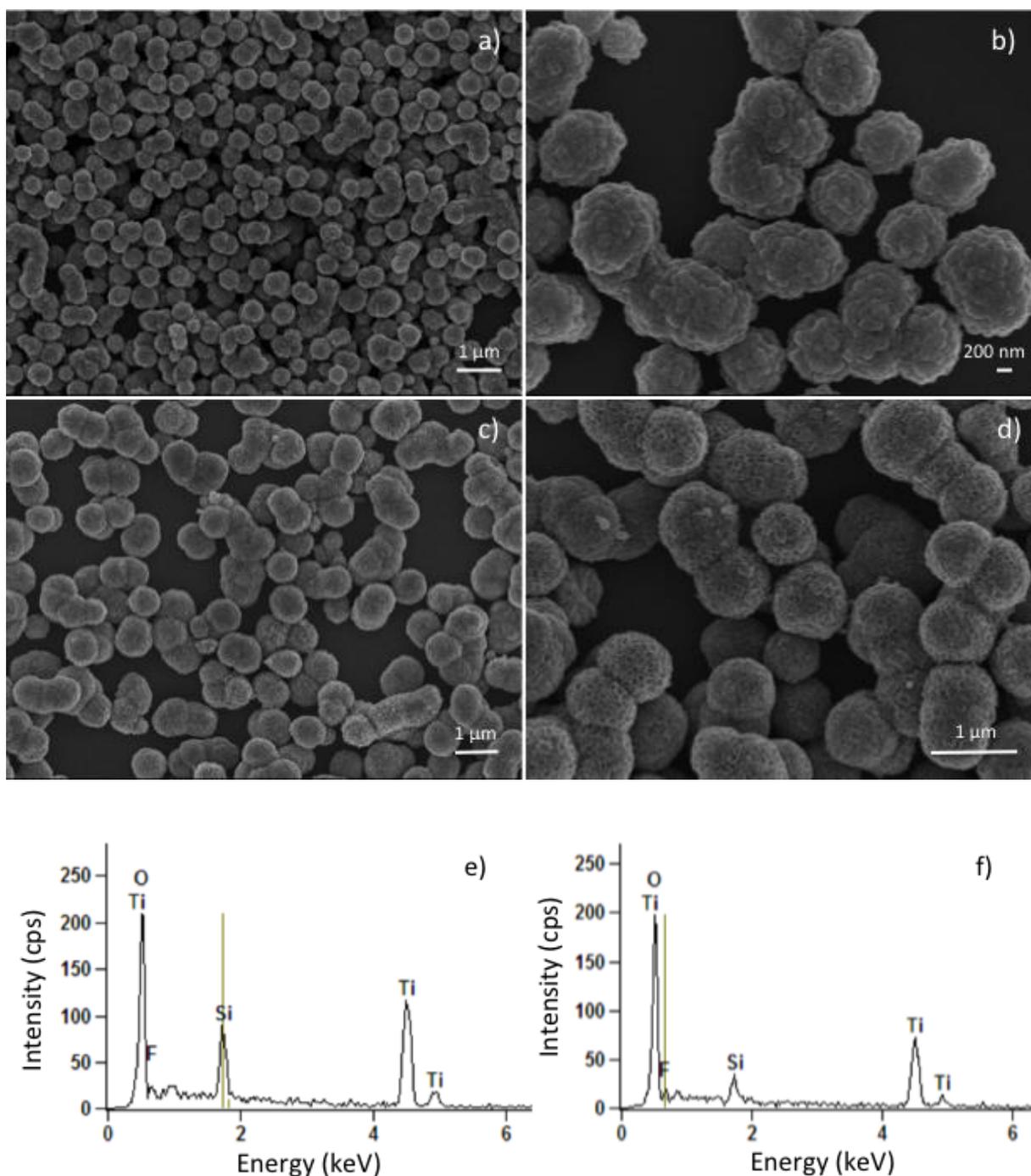
Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

Na Figura 10 (a-b) é ilustrada a imagem de MEV-FEG do TiO₂ sintetizado em que a concentração do precursor (TiF₄) foi de 0,01 M. Observa-se que o material é formado por partículas com tamanho de aproximadamente 0,5 µm. Estas partículas tendem a ser esféricas e aparentam ter homogeneidade de tamanho e boa distribuição.

Entretanto, na Figura 10 (c-d) em que se utilizou a concentração de 0,03 M do precursor, observa-se um leve aumento no tamanho das partículas e também o aumento da coalescência destas. Portanto, esta concentração não foi utilizada posteriormente para formar a heteroestrutura.

Nas análises de EDS Figura 10 (e-f), observa-se que estas partículas são compostas exclusivamente por átomos de Ti e O, o que está de acordo com os resultados obtidos por DRX. Entretanto, não foi possível quantificar a porcentagem de cada átomo presente na amostra pela utilização de um microscópio com emissor FEG, e pela dificuldade da técnica de quantificar elementos leves, como o oxigênio. É importante ressaltar que o silício presente na Figura 10 (e-f) foi oriundo do substrato utilizado nas análises de MEV-FEG.

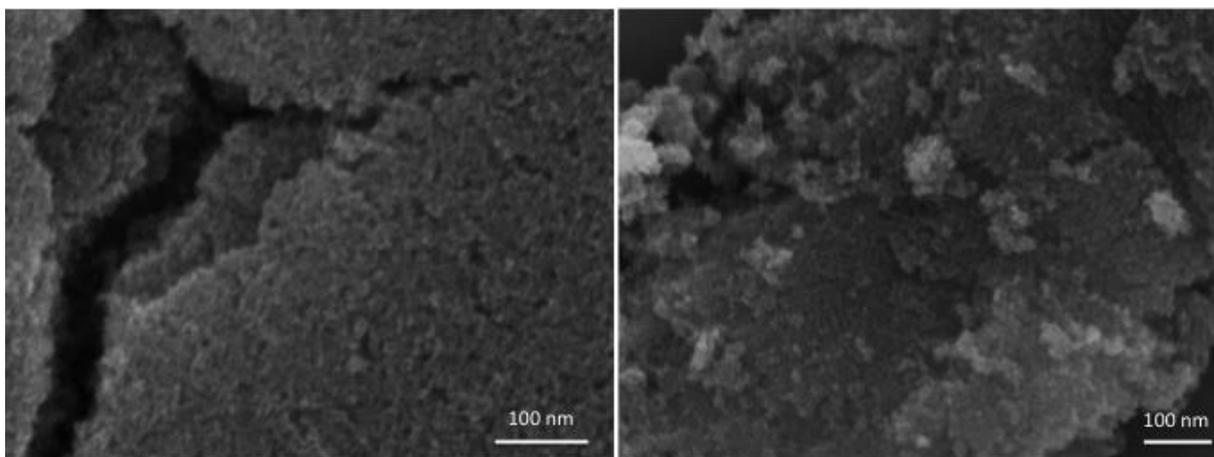
Figura 10 – (a-b) Imagens de MEV-FEG do TiO_2 com concentração do precursor de 0,01 M (c-d) concentração de 0,03M (e-f) EDS do material obtido após a síntese em 180 °C durante 30 min em e) concentração de 0,01M e em f) 0,03M.



Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

A Figura 11 refere-se ao teste realizado pelo método SAMO para sintetizar partículas de TiO_2 utilizando o precursor n-butóxido de titânio (TBT). Entretanto, pela figura de MEV-FEG é possível observar que o material não tem forma definida e, portanto, não foi utilizado para a realização de mais sínteses.

Figura 11 – Teste da síntese de TiO₂ usando o TBT como precursor.



Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

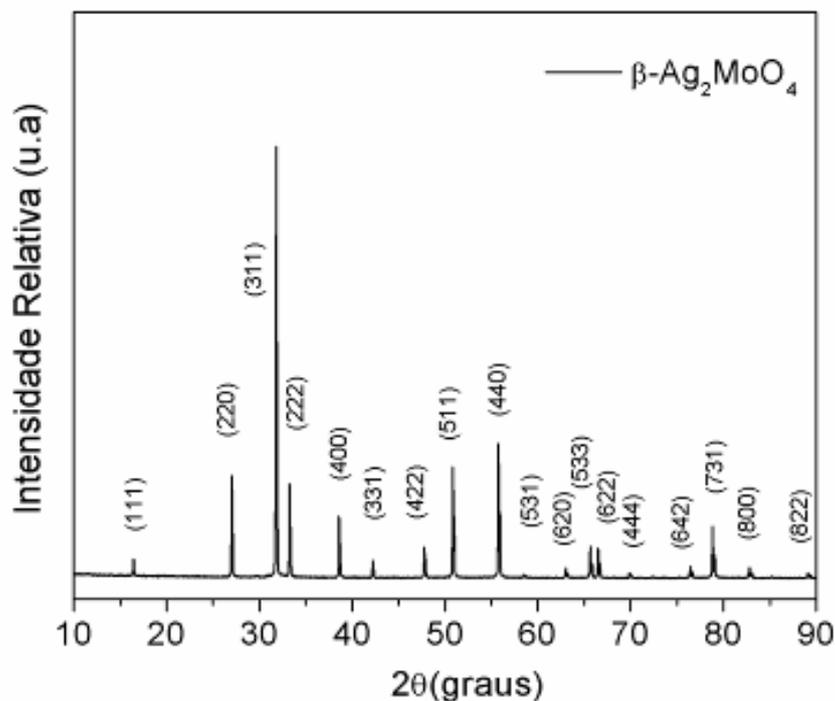
5.2 Crescimento das estruturas de β -Ag₂MoO₄

A Figura 12 apresenta o difratograma de raios-X (DRX) do molibdato de prata (β -Ag₂MoO₄) obtido pelo método de co-precipitação à 60°C por 30 min. O aquecimento utilizado foi apenas para melhorar a solubilização dos sais de partida.

Os padrões de DRX indicam a estrutura cristalina dos cristais de β -Ag₂MoO₄ sintetizados, acima de cada pico dos difratogramas são mostrados os índices (hkl) dos planos cristalinos correspondentes a cada um deles. Os picos indexados referem-se à fase cúbica dos cristais de β -Ag₂MoO₄ com parâmetros de rede $a = b = c = 9,6 \text{ \AA}$ e de grupo espacial Fd-3m que está de acordo com o "Joint Committee on Standards" (JCPDS) n ° 76-1747 (GOUVEIA et al., 2014).

A fase pura do material é formada e nenhuma presença de picos relacionados à fase secundária foi encontrada. Observam-se picos intensos e bem definidos, confirmando um bom grau de cristalização e/ou ordem estrutural em longo alcance (GOUVEIA et al., 2014) (LONGO et al., 2011). Estes resultados confirmam que é possível obter cristais puros de β -Ag₂MoO₄ utilizando o método de co-precipitação. Este método permitiu obter tamanhos menores de cristais que, posteriormente, foram importantes para a formação da heteroestrutura.

Figura 12 – Difratoograma dos cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ obtido após a síntese em 60 °C durante 30 min utilizando metanol como solvente (JCPDS. 76-1747).



Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

A Figura 13 ilustra imagens de MEV-FEG do mesmo material ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$). Pelas imagens (Figura 13 (a-c)) observa-se que o material é formado por partículas micrométricas com morfologia de poliedros facetados e tamanho de cerca de 0,5 μm de comprimento.

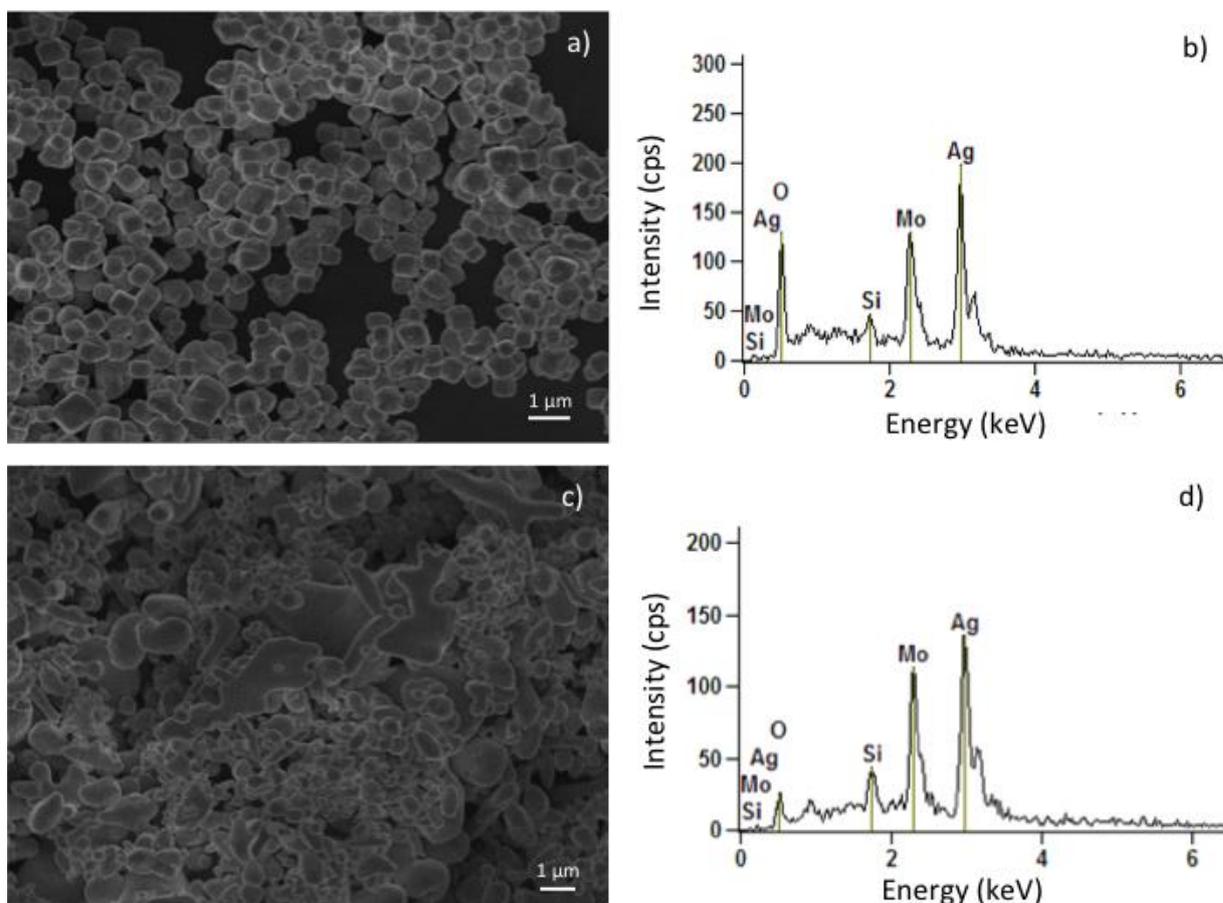
O metanol, solvente utilizado para esta síntese, provavelmente inibiu o crescimento das partículas, deixando-as em formato facetado, algo que não ocorreria até o momento. Os cristais obtidos são homogêneos e bem distribuídos, ou seja, não apresentam-se aglomerados, Figura 13 (a).

O tamanho das partículas obtido nesta síntese está próximo do almejado (GAO et al., 2016), assemelhando-se do tamanho das partículas de TiO_2 já discutidas anteriormente. Na Figura 13 (c) (butanol como solvente) as partículas obtidas são mais heterogêneas com formação de morfologias em forma de placas e partículas arredondadas. Por isto, este solvente foi descartado e somente o metanol foi utilizado para realizar as sínteses do molibdato de prata.

As análises por EDS correspondentes a cada Figura de MEV-FEG mostram que estas partículas são compostas exclusivamente por átomos de Ag, Mo e O, de

acordo com os resultados obtidos por DRX. No entanto, assim como ocorreu com as amostras de TiO_2 , não foi possível quantificar a porcentagem de cada átomo presente na amostra. O silício presente nas Figuras 13 (b-d) foi oriundo do substrato utilizado nas análises de MEV-FEG.

Figura 13 – (a-d) Imagens de MEV-FEG e EDS do pó de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ obtido após a síntese em 60°C durante 30 min (a) Utilizando metanol como solvente (b) EDS do material obtido após a síntese (c) Utilizando butanol como solvente (d) EDS do material obtido após esta síntese.



Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

A Figura 14 ilustra imagens de MEV-FEG do material sintetizado em 150°C no forno de micro-ondas por 1 hora. Estas partículas foram sintetizadas alterando-se alguns parâmetros, como solventes e pH como uma tentativa de diminuir o tamanho destes cristais, uma vez que, tamanhos similares do TiO_2 e do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ são importantes para a formação da heteroestrutura ($\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$). Pelas imagens (Figura 14 (a-c)) observa-se que o material é formado por partículas micrométricas. Três tipos de estruturas foram obtidas e pelas imagens pôde-se observar que a

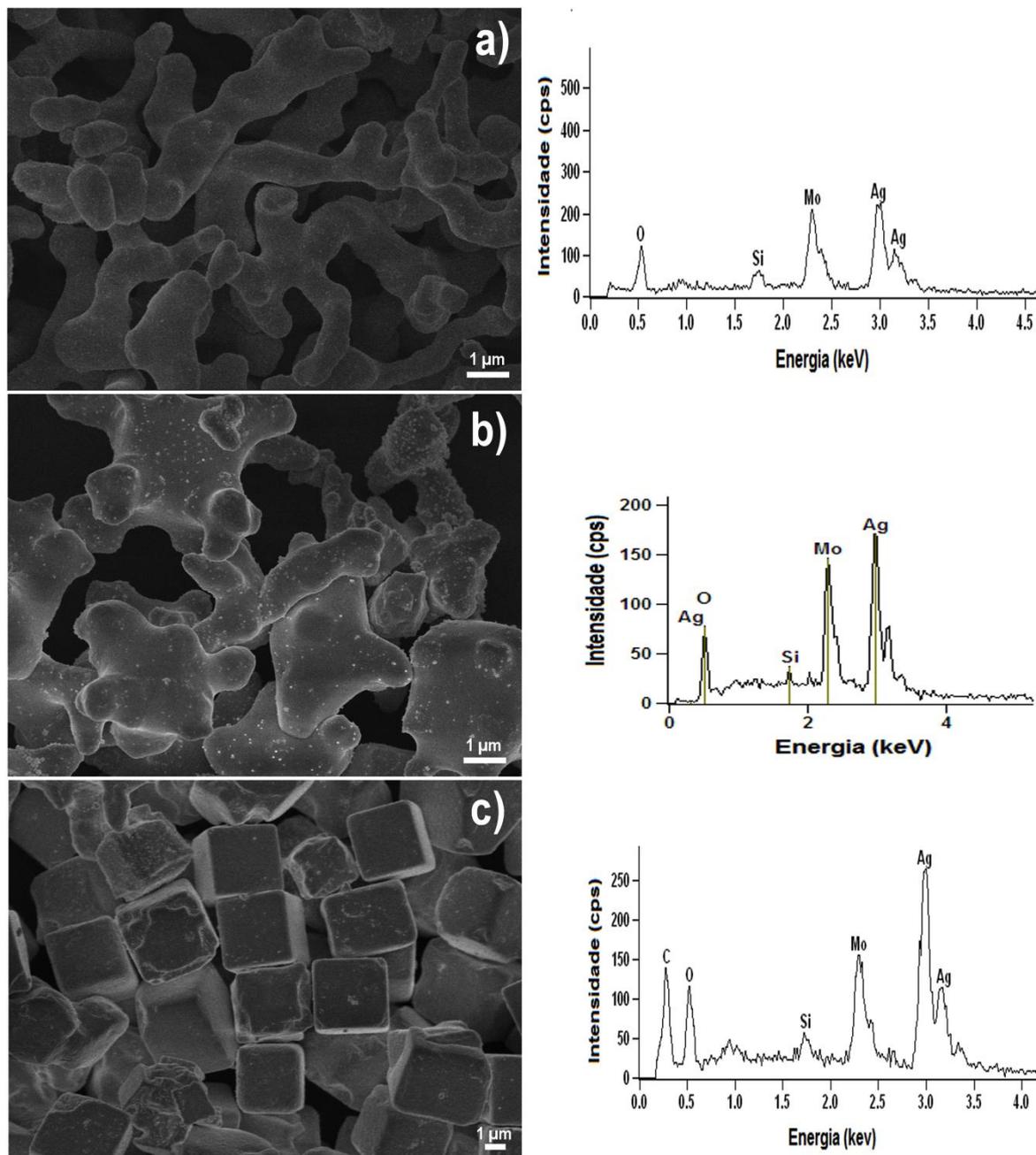
primeira, quando etanol é utilizado como solvente na síntese, a morfologia lembra um coral e as partículas têm tamanho de cerca de 3 µm de comprimento e 1 µm de diâmetro.

O solvente utilizado para esta síntese interage com os planos do cristal inibindo o crescimento destas partículas, e como resultado deixando-as mais alongadas. Por outro lado, quando o pH foi ajustado para 8,5 a morfologia foi modificada, pois as partículas interagiram formando aglomerados planos com partículas arredondadas, Figura 14 (b). Por fim, quando se utilizou PVP houve uma forte interação com os planos do cristal, resultando na formação de cubos, mostrando que o meio influencia fortemente no crescimento e morfologia do cristal (GAO et al., 2016).

Analisando as imagens, observa-se que estes microcristais são homogêneos e bem distribuídos, com algumas alterações na morfologia, dependendo dos parâmetros que são alterados. A adição de PVP, mudança de solvente e ajustes no pH foram utilizados com objetivo de diminuir o tamanho destas partículas, entretanto, como pode ser observado pelas imagens, em todas as tentativas o tamanho das partículas permaneceu constante em torno de 1 µm. Dessa forma, o método de síntese utilizado foi mudado para co-precipitação, em que se observou menores tamanhos das partículas de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$, Figura 13 (a).

As análises por EDS correspondentes ao lado de cada Figura de FEG mostram que estas partículas são compostas exclusivamente por átomos de Ag, Mo e O, o que está de acordo com os resultados obtidos por DRX. No entanto, não foi possível quantificar a porcentagem de cada átomo presente na amostra, como já discutido, pela utilização de um microscópio com emissor FEG e a dificuldade da técnica de quantificar elementos leves, como o oxigênio. O silício presente nas Figuras é oriundo do substrato utilizado nas análises de MEV-FEG. Contudo, o carbono encontrado na amostra que contém PVP, resulta de resíduos que não foram eliminados durante processo de centrifugação e lavagem.

Figura 14 – (a-c) Imagens de MEV-FEG e EDS do pó de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ obtido após a síntese em 150°C durante 1 h (a) Utilizando etanol como solvente (b) em meio aquoso com pH 8,5 (c) em meio aquoso com adição de PVP.

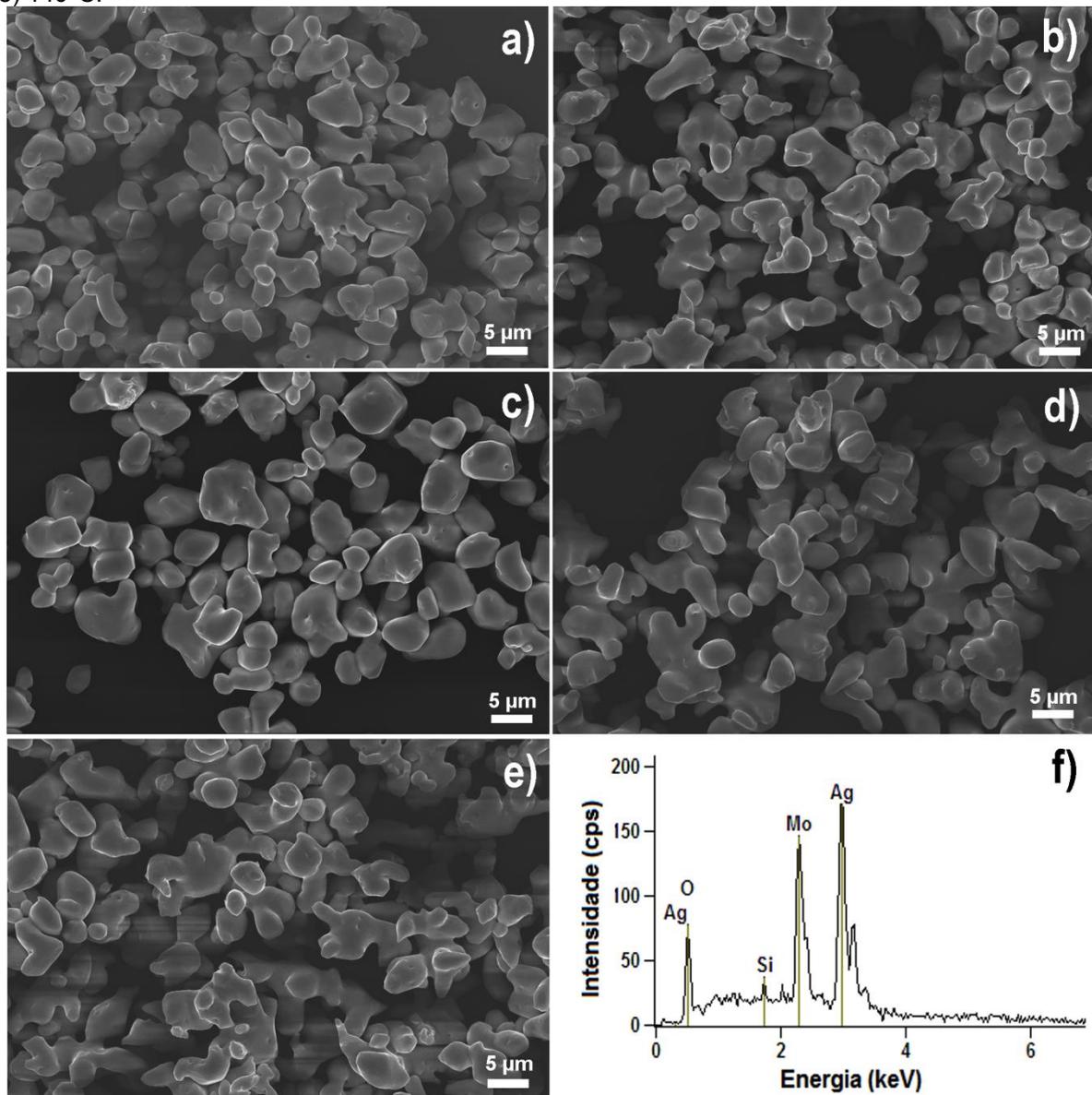


Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

Um estudo da influência da temperatura na forma e tamanho das partículas de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ também foi analisado, assim sendo, foram realizadas sínteses variando 10°C no intervalo de 100 a 140°C por 30 min no forno micro-ondas adaptado. A Figura 15 ilustra as imagens de MEV-FEG do material sintetizado. Pelas imagens nota-se que esse material é composto por estruturas micrométricas e homogêneas e não tem mudanças significativas em sua morfologia conforme aumenta a

temperatura de síntese. Desta forma, as imagens foram obtidas com a mesma magnificação a fim de comparar tamanho de partícula e tipo de morfologia. As análises por EDS (Figura 15 (f)) mostram que os cristais obtidos são compostos exclusivamente por átomos de Ag, Mo e O. Esta Figura ilustra o EDS de todas as sínteses obtidas, pois observou-se exatamente os mesmos compostos e como trata-se de uma medida qualitativa colocou-se somente uma imagem representando todas as imagens realizadas de EDS. É importante deixar claro que o silício observado na imagem é do substrato utilizado nas análises.

Figura 15 – (a-f) Imagens de MEV-FEG e EDS do pó de β -Ag₂MoO₄ obtidos pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas pelo tempo de 30 min (a) 100°C (b) 110°C (c) 120°C (d) 130°C (e) 140°C.

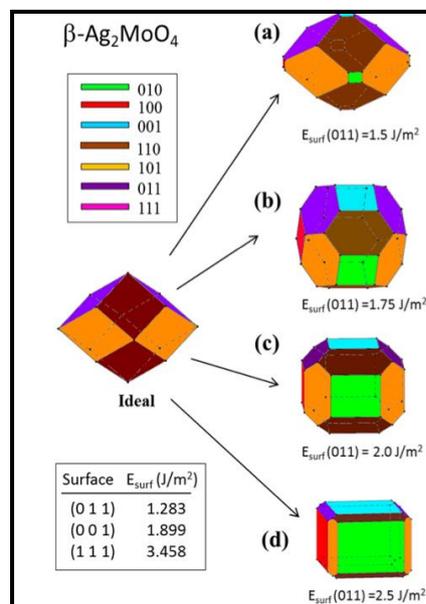


Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

Nano/microcristais podem ser sintetizados em várias formas e/ou morfologias modificando as energias superficiais das facetas destes cristais a partir do ajuste dos parâmetros experimentais, como agente tensoativo e solventes. Portanto, o controle da morfologia e estrutura é importante no desenvolvimento de materiais funcionais.

A figura 16 ilustra a construção de Wulff para os cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$, observa-se diferentes morfologias que poderiam ser obtidas assumindo diferentes razões de energia de superfície para várias facetas deste cristal. Estes resultados demonstram que as transformações entre várias morfologias são devido as limitações geométricas impostas pelas estrutura do cristal e estão associadas aos valores de energia de superfície relativa de cada face (FABBRO et al., 2015). Esta aproximação considera um cristal ideal em que todas as faces são derivadas a partir do mesmo cristal inicial. As superfícies (011) e (001) são as mais estáveis entre as superfícies, entretanto, a superfície (111) tem maior energia, na Figura 16 (a,b,c) está o modelo de Wulff para os cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ que sugere que a forma dos cristais está intimamente relacionado com o ambiente químico.

Figura 16 – Construção de Wulff do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$. Morfologias e facetas como uma função dos seus valores de energia de superfície.



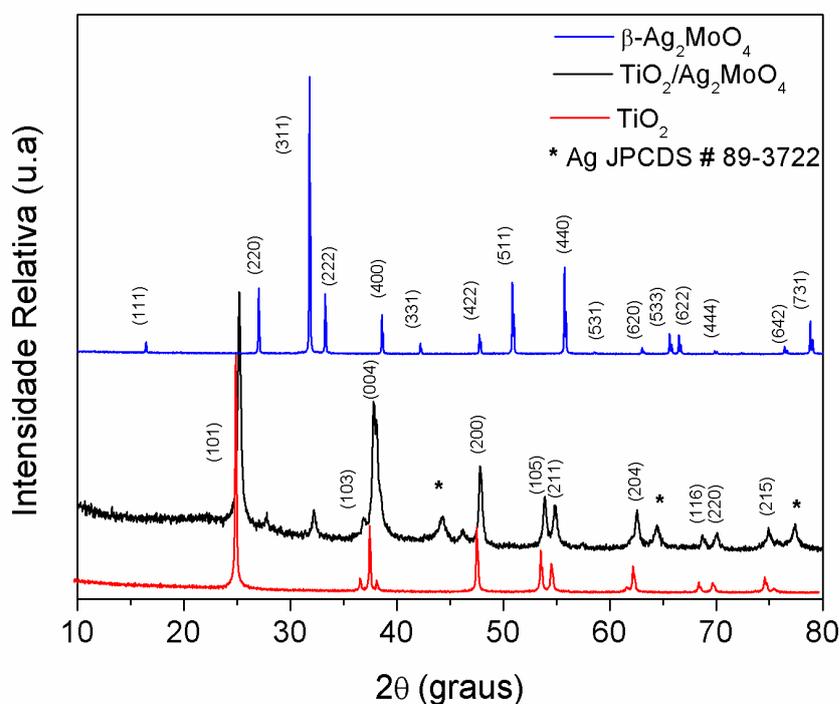
Fonte: Adaptada de FABBRO et al., 2015

5.3 Crescimento das heteroestruturas TiO₂/Ag₂MoO₄

As heteroestruturas foram sintetizadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas (SAMO) a 150°C durante 30 min, utilizando 50% de cada material. Foi obtido um material na forma de pó de coloração preta.

A Figura 17 apresenta os difratogramas de raios X dos cristais de TiO₂/Ag₂MoO₄ obtidos, e dos materiais previamente sintetizados TiO₂ e o β-Ag₂MoO₄. A partir dos resultados do DRX observa-se a estrutura cristalina com picos característicos tanto do TiO₂ como β-Ag₂MoO₄, e também alguns picos referente a prata metálica na superfície deste material JPCDS n° 89-3722. O alargamento e deslocamento dos picos no difratograma referente à heteroestrutura, pode ser devido a sobreposição dos materiais sintetizados: TiO₂ e β-Ag₂MoO₄. Assim, a estrutura obtida contém tanto características de cada material já conhecido na literatura (TiO₂ e β-Ag₂MoO₄) como da estrutura recoberta (TiO₂/Ag₂MoO₄).

Figura 17 – Difratograma da heteroestrutura TiO₂/Ag₂MoO₄ obtida pelo método SAMO a temperatura de 150°C por 30 min.



Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

Pela Figura 18 (a-b) MEV observa-se que os testes realizados com 33% de molibdato de prata não foi suficiente para recobrimento das partículas de TiO_2 . No entanto, na presença de 66% de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ observou-se um excesso de prata, formando aglomerados que não estão na superfície do material, mas agregados entre si, como visto na Figura 18 (e-f).

Na literatura, encontram-se alguns estudos que se referem a influência do *shell* na estrutura *core/shell*. Sun et al. estudaram a influência da intercamada da heteroestrutura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ nos ensaios fotocatalíticos, observaram que quanto mais espessa esta intercamada, menor foi a atividade fotocatalítica (SUN et al., 2016).⁵⁶

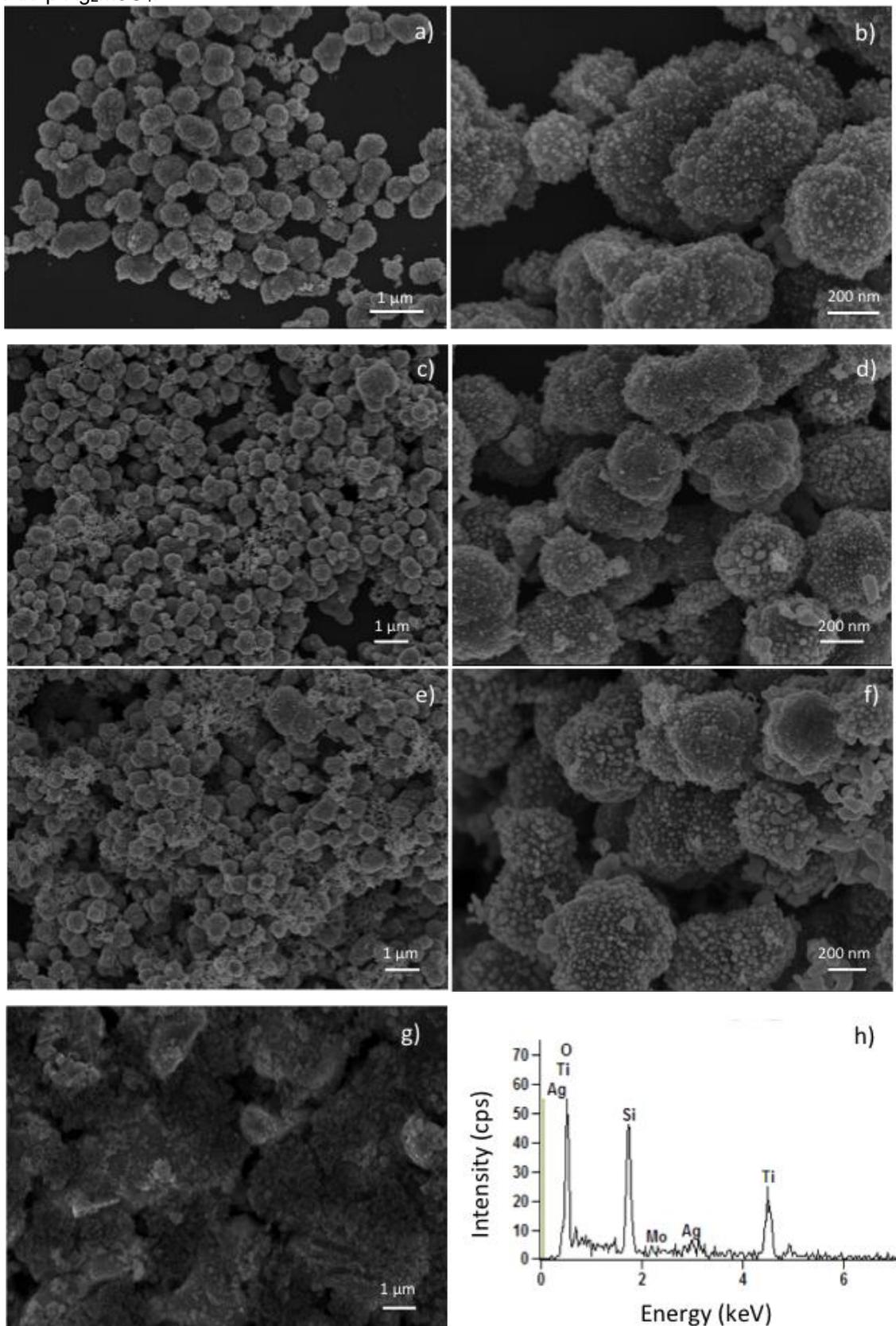
HIRAKAWA; KAMAT, 2005 observaram que para aumentar a espessura do camada de recobrimento foi necessário aumentar a concentração do precursor. LI et al., 2013 relatam que a atividade catalítica da estrutura *core/shell* $\text{Ag@Cu}_2\text{O}$ é dependente da espessura do *shell* (Cu_2O), já que foi necessário aumentar o *shell* para melhorar o desempenho fotocatalítico. Eles também relatam que quando aumenta-se muito a espessura do *shell*, a atividade catalítica diminui.

PAWAR et al., 2016 encontraram uma redução na interação interfacial da estrutura *core/shell* ZnO com $\text{g-C}_3\text{N}_4$ depois da adição de 0,750 g de acetato de zinco, devido aos agregados de óxido de zinco formados.

Em nosso estudo procuramos otimizar um valor para a espessura da camada de recobrimento ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$) na heteroestrutura ($\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$). A quantidade utilizada de TiO_2 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ foi de 50% de cada material, sendo observada uma melhor distribuição dos cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ na superfície do TiO_2 para a formação da heteroestrutura, Figura 18 (c-d).

Previamente, foi também realizado um teste para a formação da heteroestrutura com os precursores adicionados diretamente no reator de micro-ondas. Contudo, não se observou um resultado satisfatório, pois o recobrimento das partículas de TiO_2 foi ineficiente e nenhuma forma definida destas partículas pôde ser observado na Figura 18 (g). Por esta razão este tipo de síntese não foi mais realizada.

Figura 18 – (a-b) Imagens de MEV-FEG do $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ com 33% de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ (c-d) com 50% de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ (e-f) com 66% de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ (g) Teste realizado com precursores direto no reator do forno de micro-ondas (h) EDS do material obtido após a síntese em 150 °C durante 30 min e com 50% de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$.



Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

5.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A Figura 19 ilustra o espectro de transmitância no infravermelho na região de 400 a 4000 cm^{-1} para os pós de TiO_2 , $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ sintetizados. O espectro apresenta algumas bandas de absorção; a banda larga na faixa de 3200 cm^{-1} à 3600 cm^{-1} para a amostra de TiO_2 é devido as deformações axiais simétricas e assimétricas dos grupos hidroxilas ligados na superfície do óxido em que se tem as ligações de estiramento O-H (YU et al., 2003). Três bandas em torno de 3400, 1635 podem ser atribuídas ao modo de estiramento entre íons oxônios e grupos hidroxilas, respectivamente (YUAN; SU, 2004).

Na região de 3375 cm^{-1} e 3115 cm^{-1} observa-se uma banda forte e larga que caracteriza os grupos hidroxila de Ti-OH nos sítios ativos da superfície de TiO_2 com a qual moléculas de água estão ligadas fracamente por ponte de hidrogênio com os grupos OH. Enquanto que a banda em 3115 cm^{-1} esta associada com complexos de água que estão ligados fortemente na superfície de TiO_2 (LI et al., 2005).

A banda pouco intensa na região de 1635 cm^{-1} está relacionada com a vibração e deformação das ligações H-O-H da água fisissorvida. Esta banda corresponde ao estiramento Ti-OH em que a hidroxila pode ser proveniente do precursor etilenoglicol utilizado nas sínteses. Os sítios fortes de adsorção são ativos para dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, sendo assim, uma banda fraca na região em torno de 1400 cm^{-1} é referente aos íons CO_3^{2-} e HCO_2^{3-} (LI et al., 2005).

A Figura 19 também apresenta as bandas de absorção para o $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$; as inferiores a 1000 cm^{-1} são atribuídas a ligação metal-oxigênio O-Mo-O com alongamentos e deformações em diferentes comprimentos de ligação Mo-O (NAGARAJU; CHANDRAPPA; LIVAGE, 2008). As bandas observadas em torno de 2900 cm^{-1} são atribuídas a região de estiramento da ligação entre carbono e hidrogênio C-H (LI et al., 2016). As bandas características na região entre 1450 e 1380 cm^{-1} são referentes aos estiramentos simétricos ou assimétricos de ligações C-H de grupos alquilas (SONG et al., 2016).

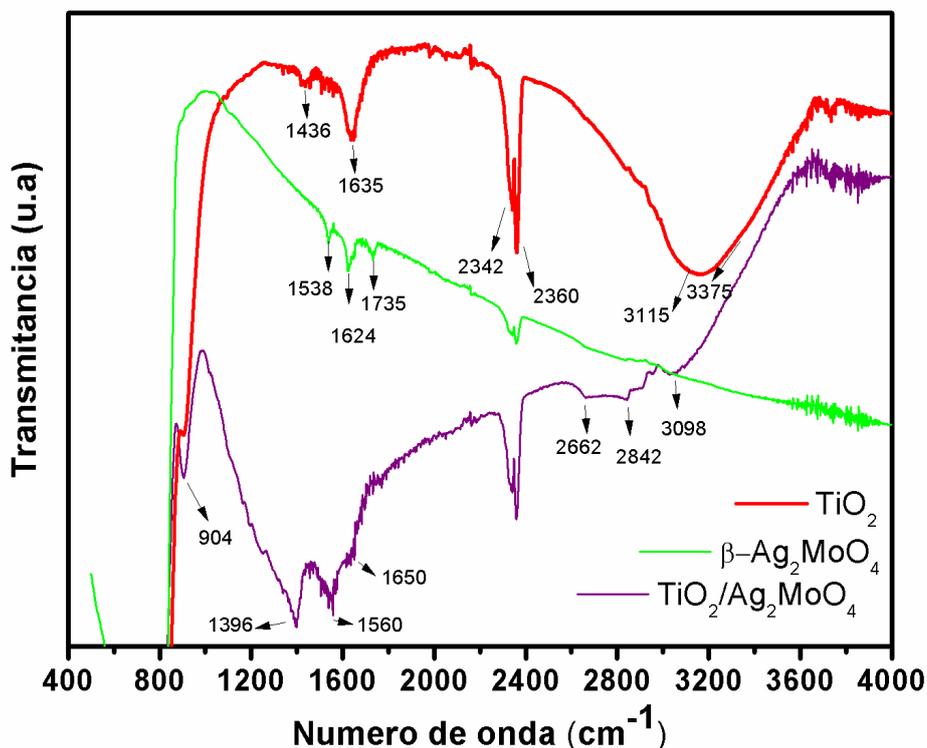
A banda em 904 cm^{-1} refere-se a vibrações do metal em sítio octaédrico [$\nu(\text{MeO}_6)$] (OLIVEIRA DE et al., 2008) (DEB; GHOSH, 2011). Em torno 1630 cm^{-1} a banda observada é atribuída às ligações da molécula de água adsorvida na

superfície do material e em 1540 cm^{-1} a ligações entre carbono e oxigênio, C-O (LI et al., 2016).

A banda encontrada na região próximo a 2340 a 2360 cm^{-1} refere-se as ligações entre carbono e oxigênio que é detectado durante a medida, devido ao CO_2 do ambiente.

É possível observar características das bandas de absorção do TiO_2 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ na curva referente a heteroestrutura. A banda larga que caracteriza as ligações de hidroxilas na superfície do Ti é levemente observada na região de 3098 cm^{-1} e, por conseguinte, a bandas na região inferior a 1000 cm^{-1} referentes as ligações metal oxigênio para o $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$. Assim, pode-se inferir que as moléculas de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ foram ligadas á superfície exterior das partículas de TiO_2 e nenhuma banda de reagente residual ou espécie contaminante foi observada. (SONG et al., 2016).

Figura 19 – Espectros de infravermelho para os pós de TiO_2 , $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$.



Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

5.5 Fotoluminescência (FL)

A análise de fotoluminescência (FL) é uma ferramenta importante na caracterização da superfície dos materiais por possuir sensibilidade para estados eletrônicos discretos próximos à superfície e interfaces (GFROERER, 2000). A (FL) fornece informações dos íons em relação à sua vizinhança, a emissão FL resulta principalmente da recombinação de elétrons excitados e buracos, e quanto menor intensidade FL indica a diminuição na taxa de recombinação (STAVALE; NILIUS; FREUND, 2013). (YU et al., 2003). Na Figura 20, a alta intensidade observada na curva pode estar relacionada com a desordem introduzida por mudanças estruturais (SINGH et al., 2012) (SOUZA et al., 2010). A Figura 21 ilustra o espectro de FL dos pós de TiO₂ sintetizados a 180°C por 30 minutos pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas. A propriedade fotoluminescente do óxido foi analisada no comprimento de onda de excitação de 350 nm a temperatura ambiente.

Deve-se lembrar que a emissão é um processo de decaimento radiativo, enquanto que a recombinação é um processo de perda de energia térmica, que não leva à emissão de luz. Sendo assim, esta emissão ocorre quando os elétrons que foram excitados pela absorção de fótons de luz, retornam ao seu estado fundamental.

É importante ressaltar que outros fatores como orientação entre os cristais, bem como o grau de agregação, variações na distribuição e morfologia das partículas, somados aos defeitos de superfície, podem estar envolvidos na intensidade da emissão fotoluminescente. Além disso, o método de síntese utilizado, temperatura, solvente e tempo de processamento entre outros podem influenciar na formação ou na redução de defeitos relacionados à organização estrutural do material e, assim, refletir nas propriedades destes (LONGO et al., 2014).

Para melhor esclarecer o comportamento fotoluminescente, a decomposição das bandas de FL foram realizadas a partir da simulação de uma curva experimental utilizando o software Peak Fit (SYSTAT SOFTWARE). Para ajustar as bandas de PL, a função de Gauss foi utilizada revelando a posição dos picos e suas áreas correspondentes.

Observa-se uma ampla emissão FL com o máximo em cerca de 605 nm que corresponde à emissão na região do amarelo. A alta intensidade no espectro de FL para os pós de TiO₂ está associada com a inserção de defeitos profundos entre a banda valência e a banda de condução. Estes defeitos revelam a presença de vacâncias de oxigênio que são característicos em maiores comprimentos de onda, ou seja, menos energia é requerida para excitação dos elétrons e emissão fotoluminescente (FODJO et al., 2013) (GOUVEIA et al., 2014) (NAGARAJU; CHANDRAPPA; LIVAGE, 2008) (LONGO et al., 2009) (OLIVEIRA et al., 2012) (TING et al., 2012).

LONGO et al., 2009 correlacionaram a emissão FL no amarelo com vacâncias de oxigênio. Os autores relatam que a emissão no verde ou amarelo está relacionada à concentração de defeitos rasos ou profundos e também com a profundidade destes. Pelo modelo de banda larga relaciona-se a diminuição do *band gap* à formação de níveis intermediários de energia que participam efetivamente das transições eletrônicas. Neste modelo, os níveis intermediários de energia ficam dispostos aleatoriamente no *band gap*, entretanto, existem níveis intermediários mais profundos que estão mais próximos da banda de energia, enquanto, níveis localizados na região mediana do *band gap* são tidos como níveis profundos. Assim, pode ocorrer uma etapa que precede a excitação, de maneira que os níveis rasos podem aprisionar elétrons que estão localizados nos estados de máxima energia na banda de valência e serem excitados para a banda de condução a partir desses níveis (OLIVEIRA et al., 2012),(MILANEZ et al., 2009).

Portanto, a forma aleatória como estes níveis estão distribuídos no *band gap* pode acarretar o aprisionamento do elétron que foi fotoexcitado em um nível raso, mais próximo da banda de condução e, aumentar a taxa de recombinação elétron/buraco (e^-/h^+). Este processo pode ocorrer várias vezes e de forma simultânea, pela existência de diversos níveis intermediários no *band gap*.

Pela Figura 21 observa-se os espectros de emissão obtidos para os pós de β -Ag₂MoO₄ com excitação no comprimento de onda de 350 nm a temperatura ambiente. Observa-se bandas de emissão em torno de 467 nm que corresponde a emissão na faixa do azul e sub-bandas em 600 e 739 nm que compõem a banda larga e correspondem à emissão na faixa do amarelo e vermelho respectivamente.

O β - Ag_2MoO_4 obtido possui picos bem definidos no difratograma de raios X (Figura 12) indicando que este composto é bem ordenado ao longo alcance, acredita-se que poucos defeitos possam estar contribuindo para emissão, como os defeitos rasos que são característicos em menores comprimentos de onda e emitem na região do azul (LONGO et al., 2009).

FENG et al., 2011 obtiveram uma banda de emissão para $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ em 463 nm com excitação em 360 nm a temperatura ambiente e atribuíram a faixa de emissão no azul a transições de transferência de carga dentro do complexo formado de $[\text{MoO}_4]^{2-}$. O autor também sugere que a prata na superfície é responsável pelo decaimento fluorescente, pois pode adicionar à superfície sítios de recombinação não radioativo que diminuem a fotoluminescência.

NAGARAJU et. al., 2008 obtiveram um mistura de fases entre $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ e $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ pela síntese hidrotermal e, pela excitação no comprimento de onda de 320 nm obtiveram bandas de emissão na faixa do violeta em torno de 335 e 408 nm e também uma banda fraca em 540 nm na região do verde. Os autores atribuem as emissões na região do ultravioleta (UV) à combinação dos elétrons da banda de condução e os buracos na banda de valência, e a banda de emissão fraca e larga na região verde aos defeitos de estrutura. Contudo, acreditam que a emissão na região do UV e a fraca emissão na região do verde no espectro de FL indicam que as microestruturas de molibdato de prata possuem vacâncias de oxigênio.

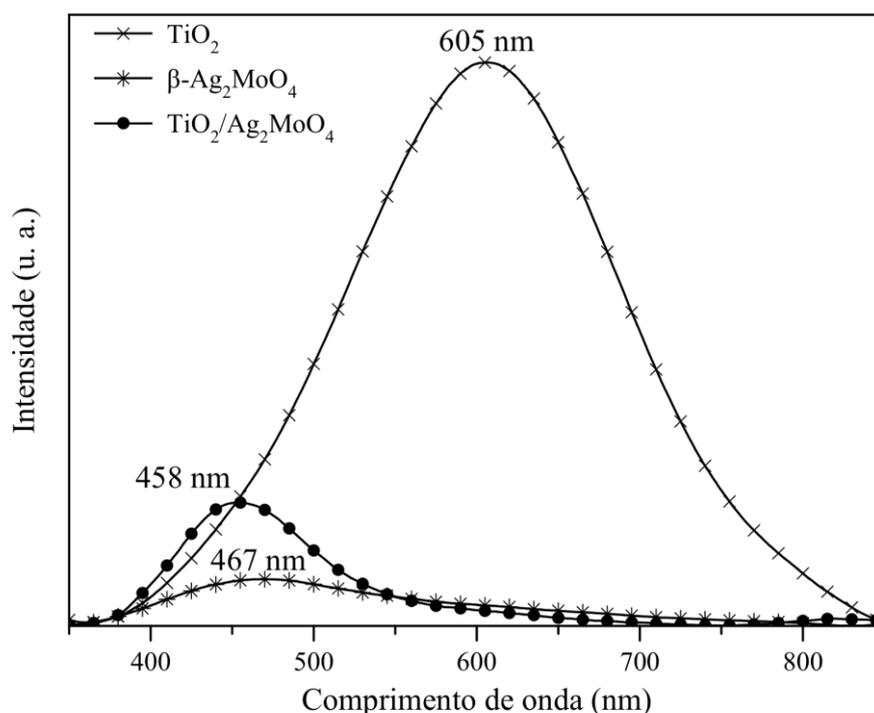
HASHIM et al., 2011 obtiveram nanofios de $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ e observaram uma emissão fotoluminescente que corresponde à região do violeta com picos próximos de 412 e também bandas de emissão na faixa do vermelho com picos na faixa de 600 a 700 nm em temperatura ambiente. De acordo com os autores a existência de defeitos nos níveis de energia pode causar a luminescência sob a irradiação do laser em temperatura ambiente. Os elétrons podem ocupar estes níveis e recombinar mais facilmente com os buracos da banda de valência em temperaturas mais baixas (SUN et al., 2016). As bandas de emissão do TiO_2 e β - Ag_2MoO_4 (Figura 21) tem valores próximos, na mesma faixa espectral, dos citados na literatura, algumas variações devem-se ao fato de serem diferentes métodos de síntese utilizados e também a diferentes fases obtidas do β - Ag_2MoO_4 .

Na Figura 20 observa-se que a banda referente à heteroestrutura tem uma diminuição na intensidade fotoluminescente, este resultado sugere um tempo de vida mais longo dos portadores de cargas a partir da estrutura $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$

sugerindo que há transferência de carga a partir da adsorção do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ nas partículas de TiO_2 (LI et al., 2008), (SHELL et al., 2012) com banda de emissão mais intensa na região de menor comprimento de onda na faixa do azul. Entretanto, pela decomposição desta banda é possível observar emissão tanto no verde como no vermelho. Estas emissões podem ser devido à presença do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ que muda alguns níveis de energia no *band gap* facilitando a transferência de energia não radiotativa, Figura 21 (ZHANG et al., 2013).

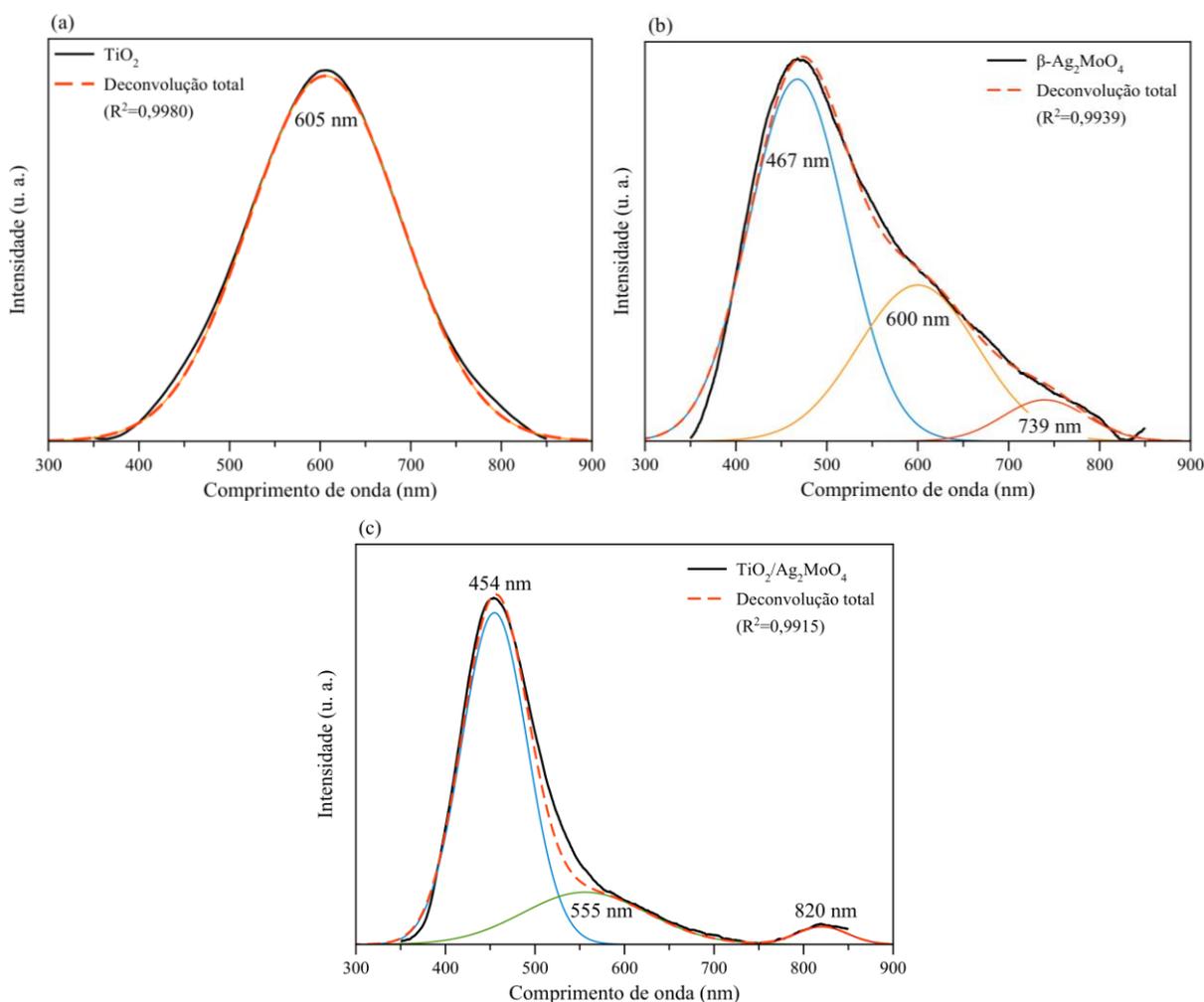
O deslocamento para a região do azul indica que uma porcentagem relevante é composta da camada de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$, os elétrons foto gerados na heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ podem migrar a partir de um semiconductor para o outro, assim a heteroestrutura pode reduzir a recombinação elétron/buraco e melhorar a capacidade de absorção de luz visível, (KHANCHANDANI et al., 2013) consequentemente, melhorando a atividade fotocatalítica desta amostra, o que foi observado e será discutido mais adiante na seção de fotocatalise.

Figura 20 – Espectro de emissão fotoluminescente dos pós de TiO_2 , $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$.



Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

Figura 21 – Decomposição dos espectros de fotoluminescência para os pós de TiO_2 , $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$.



Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

5.6 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A Figura 22 refere-se a espectroscopia de absorção na região do UV-visível utilizada para obter o valor da energia de *band gap* óptico para os pós TiO_2 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ e caracterizado por refletância difusa na região do UV-Vis com varredura de 200 a 800 nm. O cálculo da energia do *band gap* para a estrutura *core/shell* não foi realizado devido a amostra ser bastante escura e ter grande absorção, assim, não foi possível obter um valor de *band gap* real; mesmo sendo feita a calibração do equipamento dos espectros ópticos com um padrão com 99% de reflectância.

Dessa forma, analisamos as propriedades ópticas para os pós de TiO_2 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$. O pó de TiO_2 sintetizado pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas e o *band gap* óptico experimental foi de 3,26 eV o que está de acordo com a

literatura (3,2 eV) para a TiO₂ na fase anatase em temperatura ambiente (TANG et al., 1994).

A absorção óptica e a energia do *gap* são controladas pela ordem e desordem estrutural. O aumento desta energia pode estar associado com a redução de defeitos na rede estrutural do material, pois os menores valores de *band gap* estão relacionados ao maior número de defeitos estruturais. O espectro de absorção na região do UV-visível, foi obtido com base na teoria de Kubelka-Munk (DŽIMBEG-MALČIĆ; BARBARIĆ-MIKOČEVIĆ; ITRIĆ, 2011)

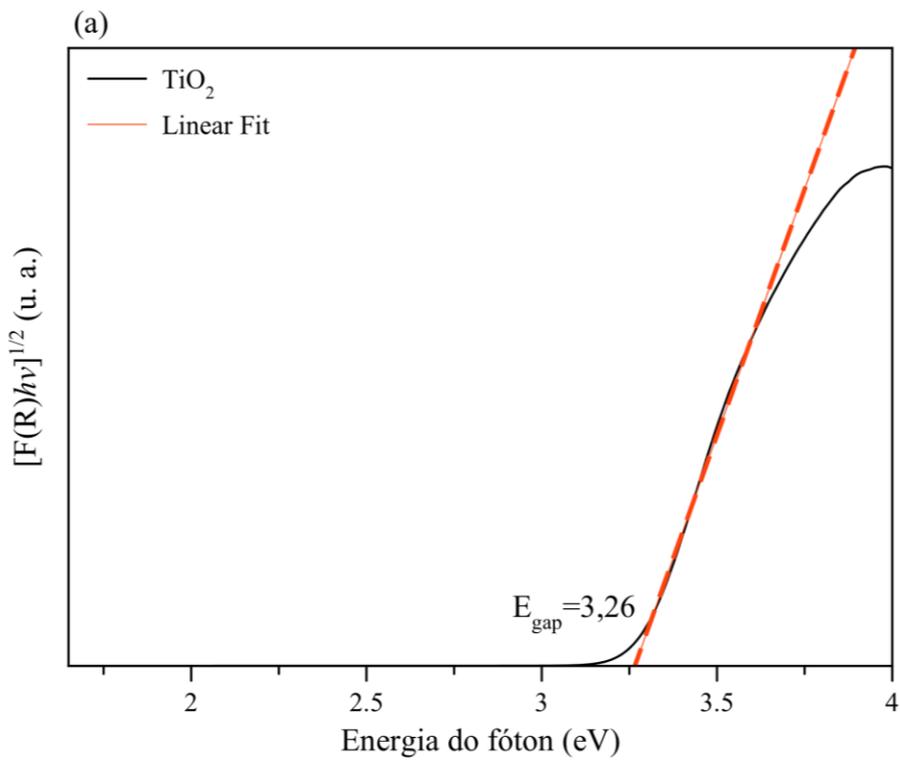
A equação proposta por Wood e Tauc (WOOD; TAUC, 1972) foi utilizada para estimar a energia do *band gap* do material. Segundo os autores, esta energia está relacionada com absorbância e a energia do fóton de acordo com a seguinte equação: $h\nu\alpha \propto (h\nu - E_{gap})^n$ em que α é a absorbância, h é a constante de Planck, ν é a frequência, $E_{(gap)}$ é a energia óptica do *band gap*, e n pode ter os valores de 1/2, 2, 3/2 ou 3 dependendo se as transições eletrônicas para o semicondutor são diretas ou indiretas (permitidas ou não permitidas) (BAVASTRELLO; CORREIA TERENCEIO; NICOLINI, 2011). De acordo com a literatura o TiO₂ com fase anatase é um semicondutor que exhibe transições indiretas permitidas entre a banda de valência e a banda de condução e, portanto, possui valor da constante $n = 2$. (KERNAZHITSKY et al., 2015).

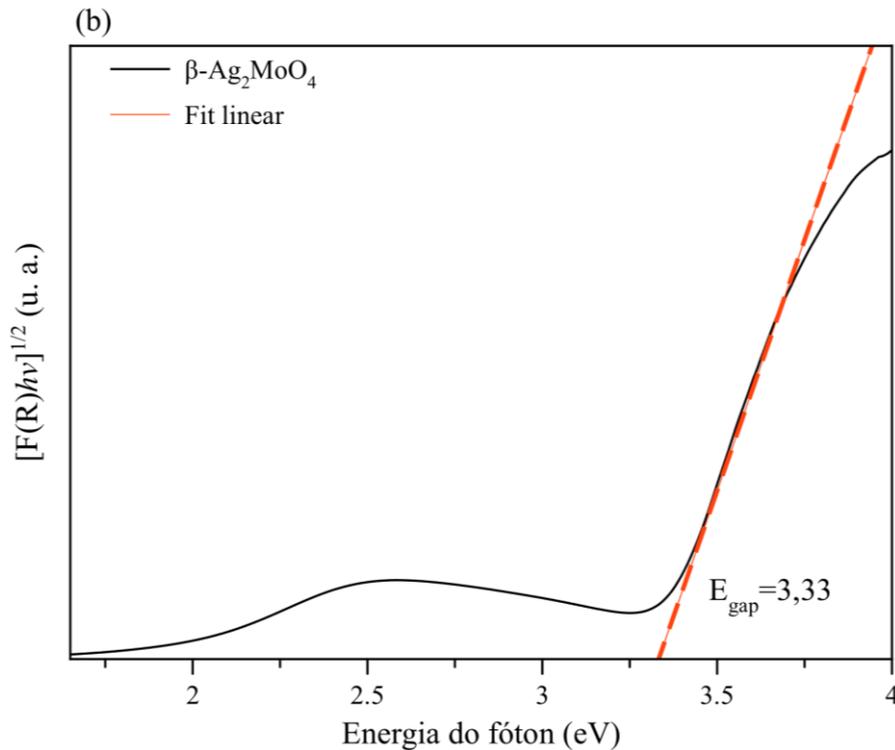
Na literatura encontramos alguns valores da energia do *band gap* referentes a ao β -Ag₂MoO₄ e, pequenas variações devido aos diferentes métodos de síntese e também às diferentes fases e composições obtidas do molibdato de prata. NAGARAJU et al. 2008 obtiveram um *gap* de 3,0 eV para Ag₆Mo₁₀O₃. FENG et al., 2011 obtiveram um valor da energia de *gap* de 2,8 eV para o Ag₂Mo₃O₁₀.1.8H₂O enquanto que LI; CHEN; XUE, 2013 obtiveram um *gap* de 3,4 eV para o Ag₂MoO₄ bem próximo do valor de *band gap* óptico obtido em nosso resultado de 3,33 eV.

GOUVEIA et al., 2014 investigaram a correlação entre cálculos teóricos e dados experimentais para explicar as propriedades ópticas e estrutura eletrônica para o β -Ag₂MoO₄ sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, os autores relatam uma energia de *gap* entre 3,26 e 3,41 eV e associam o aumento no *band gap* óptico com a existência dos níveis intermediários de energia. Uma vez que estes níveis intermediários podem estar associados com a desordem dos *clusters* tetraédrico [MoO₄] e octaédrico [AgO₆] que são os blocos que constituem a estrutura do β -Ag₂MoO₄ (FABBRO et al., 2015).

O espectro de absorção na região do UV-visível, foi obtido com base na teoria de Kubelka-Munk . O valor de “n” da equação proposta por Wood e Tauc para o β - Ag_2MoO_4 foi estimado em “2” isto significa que as transições ópticas para este composto são indiretamente permitidas e o valor da energia de *gap* para o β - Ag_2MoO_4 está de acordo com a literatura. (DŽIMBEG-MALČIĆ; BARBARIĆ-MIKOČEVIĆ; ITRIĆ, 2011), (WOOD; TAUC, 1972), (LI; CHEN; XUE, 2013).

Figura 22 – Espectros de absorção óptica na região do UV-Vis em função da energia do fóton para o pó de TiO_2 sintetizado a 180°C por 30 min pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas e para o pó de β - Ag_2MoO_4 sintetizado pelo método de co-precipitação.





Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

Na Tabela 1 estão apresentados os dados da medida realizada da área de superfície (BET) dos materiais sintetizados e também do padrão comercial de TiO₂ (P25). A partir da análise destes dados observou-se que as partículas TiO₂ e TiO₂/Ag₂MoO₄ sintetizadas possuem maior área de superfície em comparação com as partículas de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$. Estas possuem tamanho de partícula maior e também são mais densas (GUPTA et al., 2015), provavelmente, devido a menor porosidade, o que torna esperado o resultado de uma área de superfície menor (PAOLA et al., 2002). Entretanto, a área de superfície está diretamente relacionada com a degradação de corantes, uma vez que partículas menores possuem maior área de superfície e, conseqüentemente, possuem melhor interação poluente/corante. Assim, esperam-se resultados melhores para materiais que possuem área de superfície maior no que se refere à fotodegradação (MA et al., 2016).

É importante salientar que as partículas obtidas de TiO₂ formaram aglomerados devido ao tamanho muito pequeno e, dessa forma, apresentaram-se com tamanho de partícula em torno de 0,5 μm (Figura 10 (b)), assim, pode ter diminuído um pouco a área superficial destas partículas.

Tabela 1 – Área de superfície dos materiais sintetizados e do padrão TiO₂ - P25.

Materiais	Area de Superfície (BET) m²/g
P25	51,8
TiO₂	29,7
β-Ag₂MoO₄	1,4
TiO₂/Ag₂MoO₄	22,7

☐

Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

5.7 Ensaio da atividade fotocatalítica

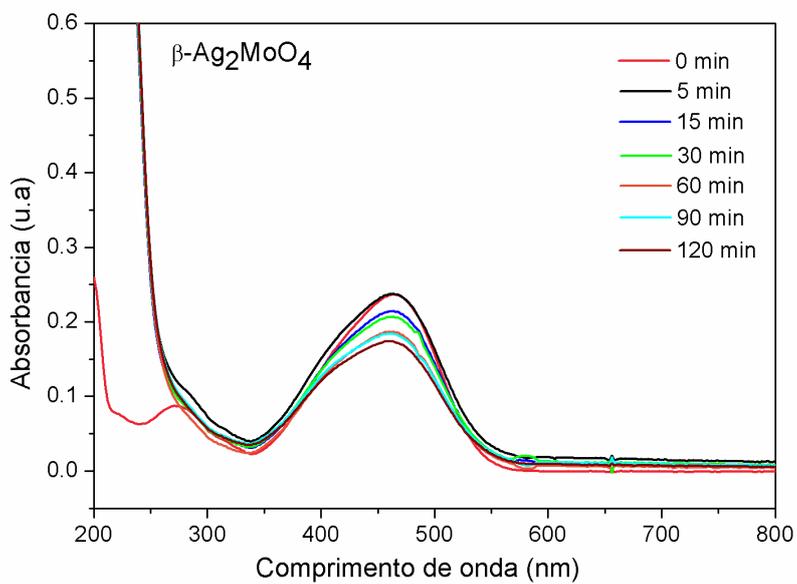
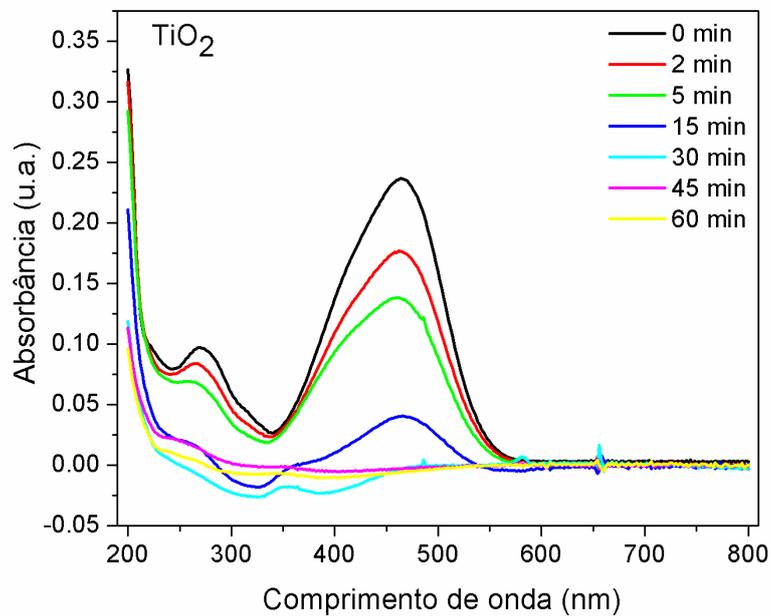
Pelos espectros obtidos foram monitoradas as bandas de máxima absorção desses corantes em soluções aquosas, bem como as alterações no espectro de absorção das soluções de alaranjado de metila e rodamina 6G durante o processo de reação fotocatalítica utilizando os fotocatalisadores TiO₂, β-Ag₂MoO₄, TiO₂/Ag₂MoO₄ e o padrão TiO₂-P25 em diferentes tempos de irradiação, visto nas Figuras 23 e 24.

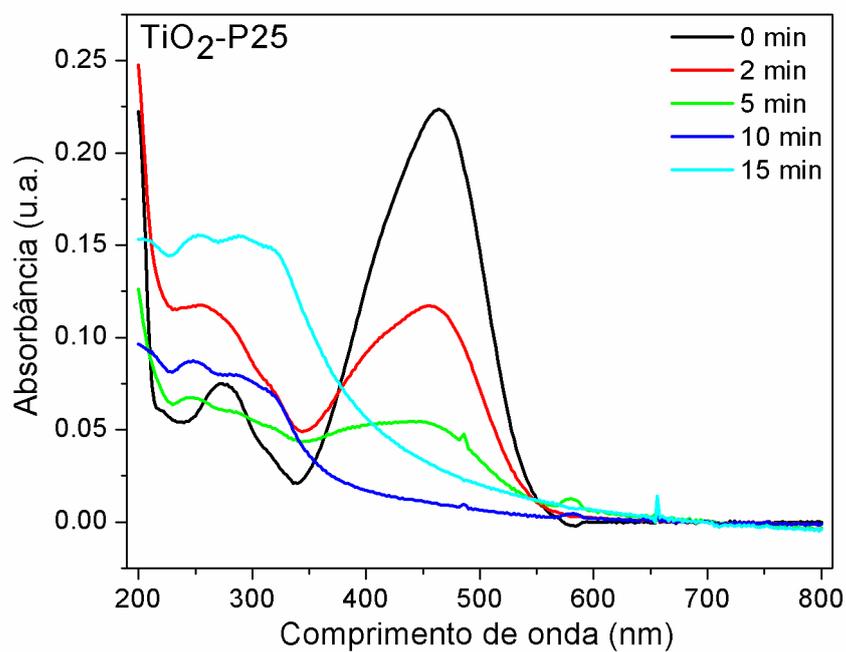
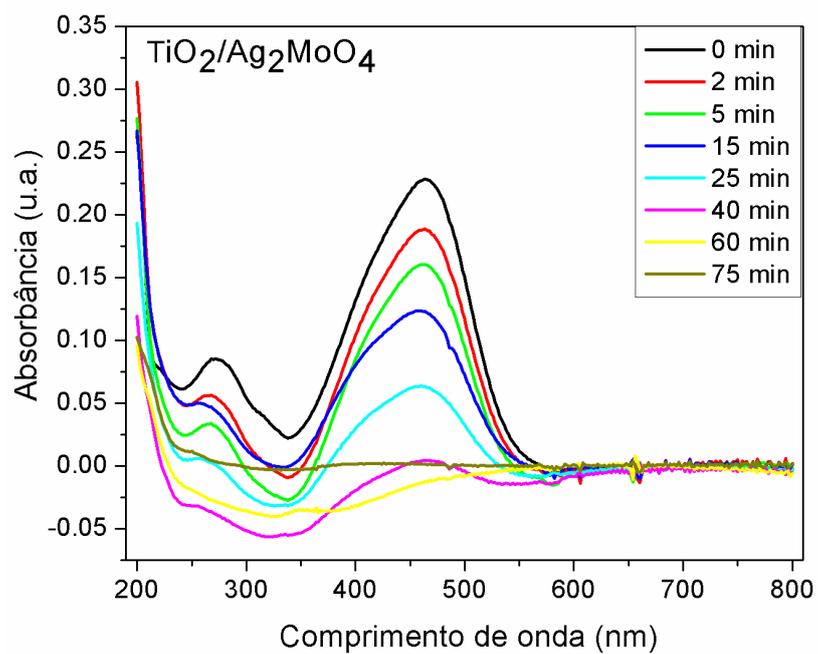
Um experimento de controle mostrou que a reação sem o fotocatalisador, ou seja, com o corante exposto à irradiação UV (fotólise) dificilmente poderia decompor o alaranjado de metila ou a rodamina 6G.

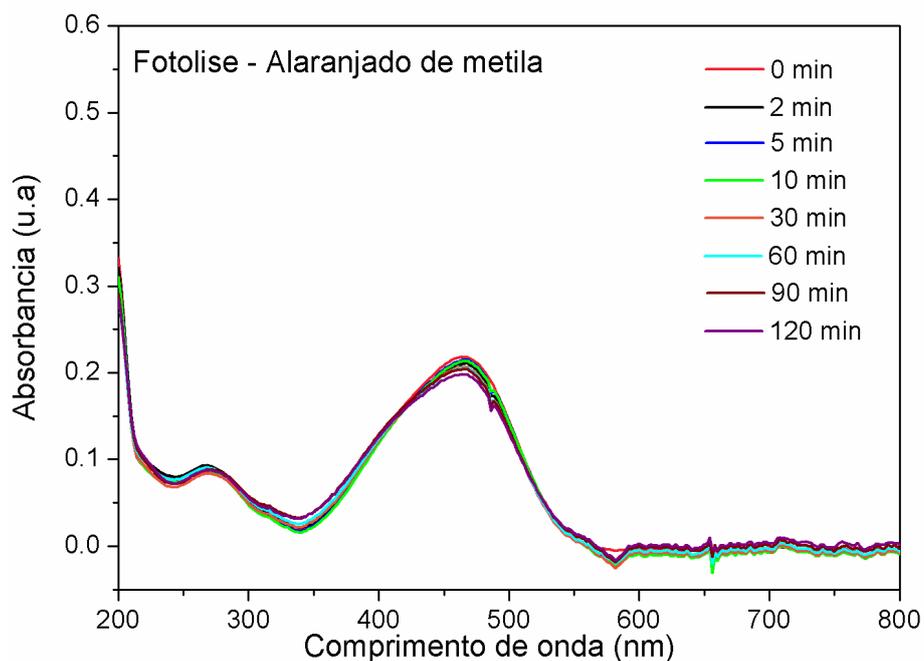
Nas Figuras 23 e 24 o corante alaranjado de metila tem uma banda com o máximo de absorção a 464 nm e a rodamina 6G a banda de absorção máxima foi observada em 526 nm, o que está de acordo com a literatura (CAVALCANTE et al., 2013).

As Figuras 23 e 24 ilustram uma redução significativa no espectro de absorção máxima, tanto para o alaranjado de metila quanto para a rodamina 6G durante o processo de fotodegradação. Esta redução nas bandas de absorção está ligada ao ataque de poderosos agentes oxidantes como os radicais hidroxilas, uma das espécies responsáveis pela degradação de poluentes/corantes no processo fotocatalítico (PELAEZ et al., 2012).

Figura 23 – Espectro de absorção da solução do corante alaranjado de metila na presença das estruturas TiO_2 , $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$, $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$, padrão $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e a fotólise, sob exposição á lâmpada de UV.

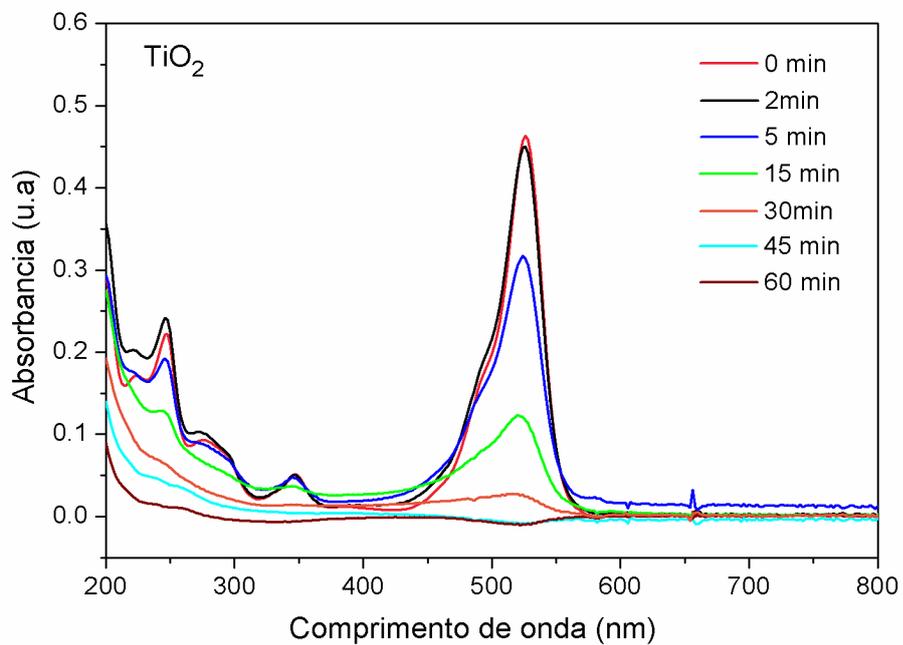


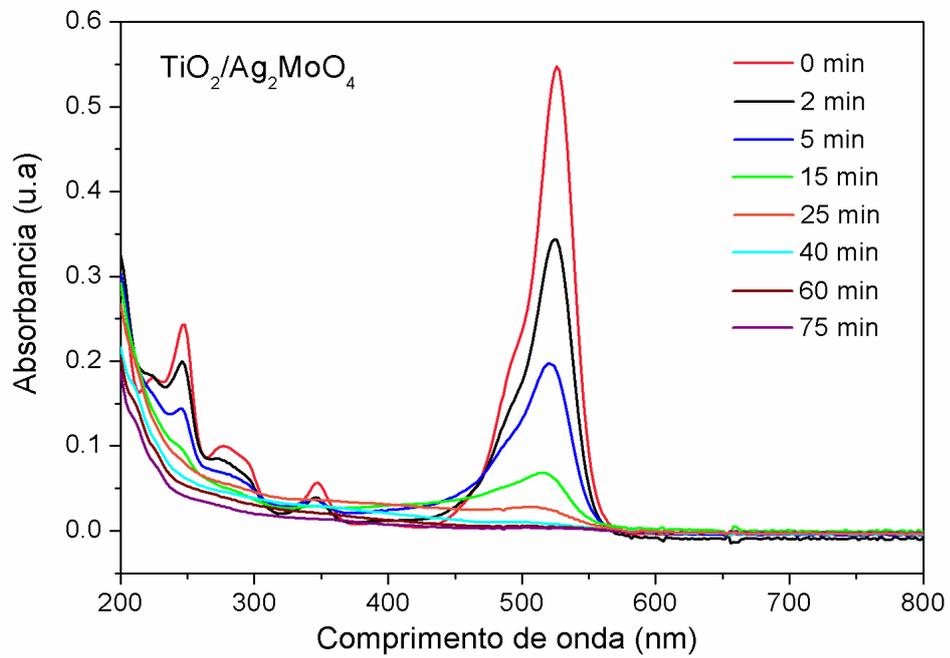
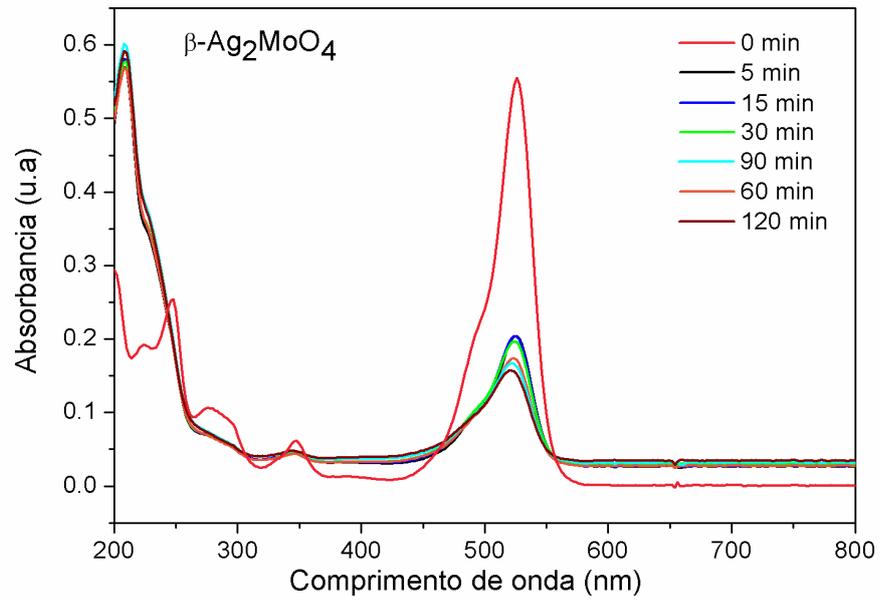


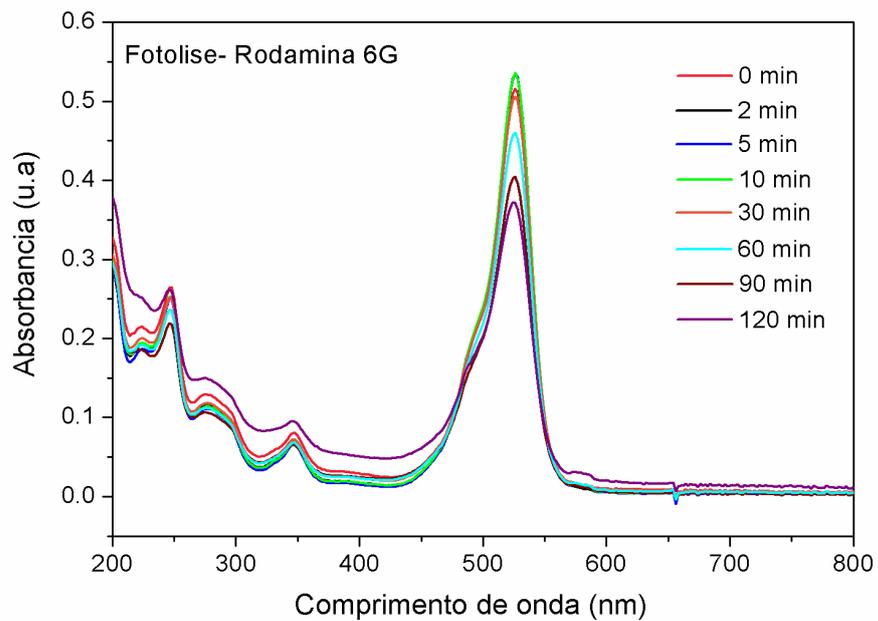
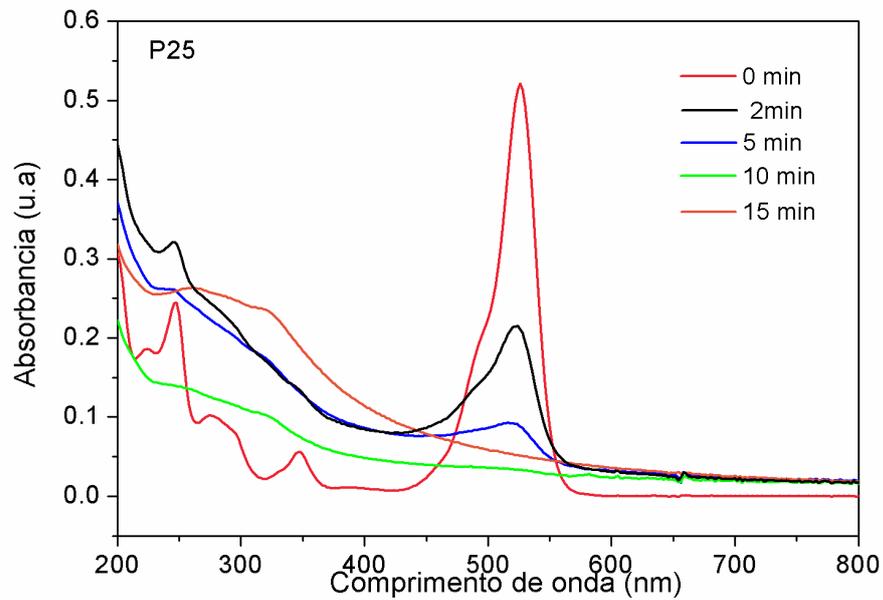


Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

Figura 24 – Espectro de absorção da solução do corante rodamina 6G na presença das estruturas TiO_2 , $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$, $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$, padrão $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e a fotólise, sob exposição á lâmpada de UV







Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

YAN; LI; ZOU, 2010 estudaram os principais fatores envolvidos na reação de degradação dos corantes rodamina B e alaranjado de metila para o nitreto de carbono grafite ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) e relatam que os buracos fotogerados na reação são as espécies responsáveis pela oxidação e degradação da rodamina B. Entretanto, segundo os autores, para o corante alaranjado de metila o principal fator foi o oxigênio, que produzindo superóxidos e radicais hidroxilas foi determinante na

degradação do corante. Na ausência de oxigênio os autores relatam que apenas 43% do corante foi degradado após 5 horas de reação.

As amostras sintetizadas TiO_2 , $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$, $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ apresentaram boa atividade catalítica sob a irradiação UV. Observamos que entre as amostras sintetizadas, os pós de TiO_2 apresentam melhor desempenho entre as amostras para ambos os corantes. Os corantes tem comportamentos diferentes frente as reações de fotocatalise, o que explica o melhor desempenho fotocatalítico inicial para o fotocatalisador TiO_2 , em nossos estudos também foi obtida uma área de superfície maior para estas partículas, o que significa mais sítios ativos para que ocorra a adsorção das moléculas do corante e, conseqüentemente, a reação fotocatalítica, Tabela 1 (MA et al., 2016).

ZHANG et al., 2011 observaram que as partículas de P25 tiveram melhor atividade catalítica em relação a estrutura *core/shell* M@TiO_2 e atribuíram este resultado a intensidade de absorção superior na região do ultravioleta.

WU et al., 2015 relatam alta atividade fotocatalítica para a estrutura *core/shell* Ag@CeO_2 em relação ao composto puro de CeO_2 . Os autores obtiveram uma porcentagem de degradação de 80% para o tempo de 150 minutos, utilizando o corante de azul de metileno.

ADHIKARI; SARKAR, 2015 sintetizaram a heteroestrutura ZnO-WO_3 e obtiveram um valor ótimo para a quantidade do óxido de tungstênio (WO_3) na estrutura. Os autores relatam que 10% de WO_3 foi o melhor resultado para a degradação do corante alaranjado de metila no tempo de 60 minutos, atingindo 90% de degradação.

Em comparação com os corantes alaranjado de metila e rodamina 6G tomando-se valores de mesmo tempo e utilizando os fotocatalisadores sintetizados TiO_2 , $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$, observamos que para o tempo de 30 min a rodamina 6G apresentou melhores resultados em relação a porcentagem de degradação. Utilizando a Tabela 2 para exemplificar, para o tempo de 30 min as partículas de TiO_2 sintetizadas tiveram o mesmo desempenho fotocatalítico que o padrão P25 para a degradação do corante rodamina 6G. Neste mesmo tempo, observa que a degradação da rodamina 6G, pela heteroestrutura sintetizada, foi duas vezes maior em comparação com o corante alaranjado de metila.

As partículas de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ também apresentaram melhor atividade fotocatalítica em relação ao corante rodamina 6G para o tempo de 30 min. O $\beta\text{-$

Ag₂MoO₄ degradou 13% do alaranjado de metila no tempo de 30 min, entretanto, esta porcentagem foi de 22% quando o corante utilizado foi a rodamina 6G.

Tabela 2 – Porcentagem de degradação dos corantes em relação ao tempo para as amostras sintetizadas.

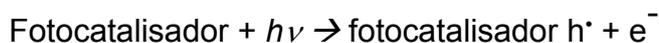
Corantes	Materiais	Porcentagem de degradação (%) t = 30 min
Alaranjado de metila	TiO ₂	72
	β-Ag ₂ MoO ₄	13
	TiO ₂ /Ag ₂ MoO ₄	19
	P25	88
	Fotólise	5
Rodamina 6G	TiO ₂	95
	β-Ag ₂ MoO ₄	22
	TiO ₂ /Ag ₂ MoO ₄	44
	P25	95
	Fotólise	2

Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

Conforme discutido, de acordo com a literatura (YAN; LI; ZOU, 2010) os corantes têm comportamentos diferentes referente às espécies intermediárias geradas na reação de fotocatalise, os quais são responsáveis pela degradação dos corantes/poluentes. É importante ressaltar que compostos diferentes têm estrutura eletrônica diferente e separação entre o elétron/buraco distintos (NI et al., 2007).

Além disso, é também importante salientar que muitos fatores podem afetar o desempenho catalítico, tais como: a recombinação dos pares elétrons-buracos, morfologia, cristalinidade, tamanho do cristalito, entre outros. A atividade fotocatalítica resulta do efeito sinérgico desses vários fatores. Contudo, a intensidade de absorção da luz é o fator fundamental que contribui para atividade catalítica (MA et al., 2016) (ZHANG et al., 2011).

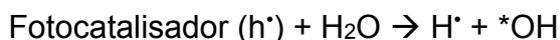
O mecanismo para as reações fotocatalíticas envolve vários processos. Os elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução do catalisador pela absorção de luz:



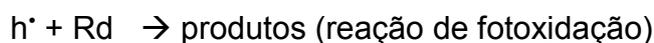
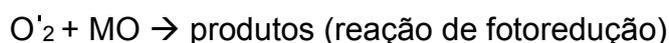
Os elétrons fotogerados são capturados pelas moléculas de oxigênio para obter o superóxido ânion radical:



Estes intermediários ou buracos interagem para produzir o radical hidroxila que também são responsáveis pela degradação dos corantes (ALBITER et al., 2015):



O provável mecanismo proposto para as reações que acontece entre o corante e o fotocatalisador nas reações de fotoredução e fotoxidação é:



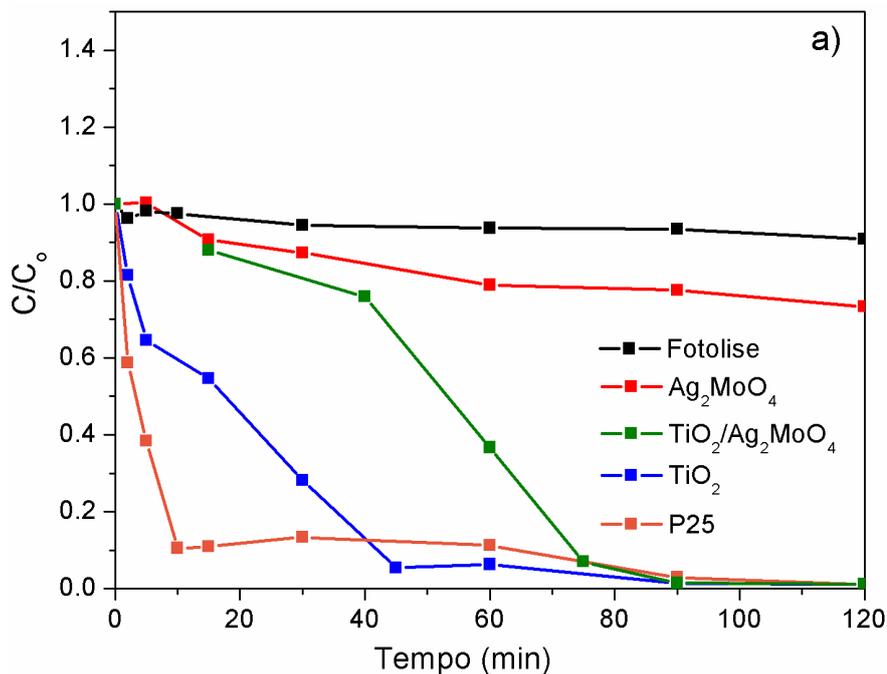
Os produtos gerados são menos tóxicos que o corante inicial, incluindo CO₂ e H₂O. O esquema geral dessas reações pode ser descrito como: (PAN et al., 2013) (YAN; LI; ZOU, 2010).

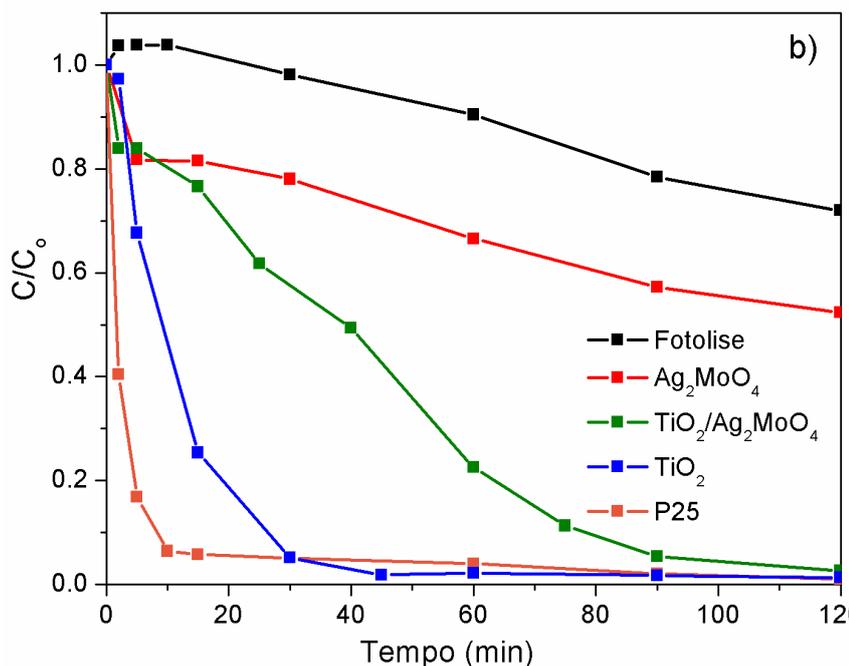


As curvas referente às amostras de TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ e P25 com corante alaranjado de metila foram normalizadas para que os espectros ficassem mais nítidos (Figura 23). A fim de comparação, o TiO_2 -P25 foi também avaliado com as amostras sintetizadas, pois é conhecido da literatura como excelente fotocatalisador com características como pequeno tamanho de grão e a presença das fases cristalinas rutilo e anatase o que lhe confere alto desempenho fotocatalítico (LI; ISHIGAKI; SUN, 2007).

Para melhor avaliar a atividade fotocatalítica foi também realizado a decomposição fotocatalítica dos corantes alaranjado de metila e rodamina 6G, Figura 25.

Figura 25 – Desempenho fotocatalítico das estruturas de TiO_2 , $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$, padrão P25 e Fotólise para a degradação das soluções dos corantes sob exposição á luz UV a) Alaranjado de metila e b) Rodamina 6G.





Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

Na Figura 25 (a-b) foi possível observar a eficiência da fotodegradação dos corantes em função do tempo de irradiação, que foi estimada analisando a variação da intensidade dos picos de absorbância característico do alaranjado de metila em 465 nm e da rodamina 6G em 526 nm. Claramente, pela curva da fotólise, observamos que na ausência do fotocatalisador os corantes seriam dificilmente decompostos, embora as condições tenham sido exatamente idênticas.

Pela análise da Figura 25 a) observa-se que em 15 minutos a solução do corante alaranjado de metila teve alta degradação pelo TiO₂-P25. Já para o tempo de 40 minutos a estrutura de TiO₂ foi muito eficiente na degradação do corante, seguida pela heteroestrutura e depois pela estrutura β-Ag₂MoO₄.

Estes resultados podem nitidamente serem observados pela Figura 23, em que os picos de absorbância decaem drasticamente a partir de 15 minutos de reação para o TiO₂ e também para a estrutura TiO₂/Ag₂MoO₄, o mesmo resultado não foi observado para os picos de absorção nas curvas de fotólise, indicando que houve a degradação do corante pelos fotocatalisadores (CAVALCANTE et al., 2012).

PATIL et al., 2016 compararam o TiO₂-P25 com a estrutura Ag-ZnO e também com o composto puro de ZnO, os autores relatam a eficiência do P25 em relação ao ZnO, entretanto, a performance fotocatalítica para a estrutura Ag-ZnO foi melhor em comparação com P25 utilizando o corante azul de metileno.

MAO et al. 2016, relataram uma excelente atividade fotocatalítica para o corante rodamina B utilizando nanoflores de sulfeto de cádmio (CdS) como fotocatalisadores. Os autores descrevem, pela decomposição fotocatalítica, que depois de 30 minutos sob irradiação UV, o corante praticamente decompôs-se, relatam ainda a descoloração do corante no final da reação.

Referente a degradação da rodamina 6G, também foi observado o decaimento no pico de absorção do corante, observando os melhores resultados para as amostras de TiO₂, TiO₂/AgMoO₄ e β-Ag₂MoO₄ respectivamente, Figura 24.

Na figura 25 b) os resultados são bem promissores, observou-se que para o tempo de 30 minutos a amostra de TiO₂ sintetizada teve comportamento similar ao TiO₂-P25. A completa descoloração do corante foi observada em todos os experimentos e para ambos os corantes, Figura 8.

Para ambos os corantes observamos grandes porcentagens de degradação do corante utilizando os fotocatalisadores sintetizados, Tabela 2. As razões das diferenças nos resultados de degradação para cada tipo de corante já foram discutidos previamente.

5.8 Teste antimicrobiano

Os resultados dos testes microbiológicos demonstraram que os três microcristais TiO₂, β-Ag₂MoO₄ e TiO₂/Ag₂MoO₄ apresentaram atividade antibacteriana contra *Echerichia coli*. A concentração inibitória mínima (CIM) para o microcristal de β-Ag₂MoO₄ foi menor em relação aos microcristais de TiO₂ e TiO₂/Ag₂MoO₄, sendo que estes apresentaram resultados semelhantes entre si, Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de MIC para as estruturas sintetizadas.

Material	Concentrações
	Antibacteriana
	MIC ($\mu\text{g/mL}$)
TiO ₂	3,91
$\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$	0,98
TiO ₂ /Ag ₂ MoO ₄	3,91

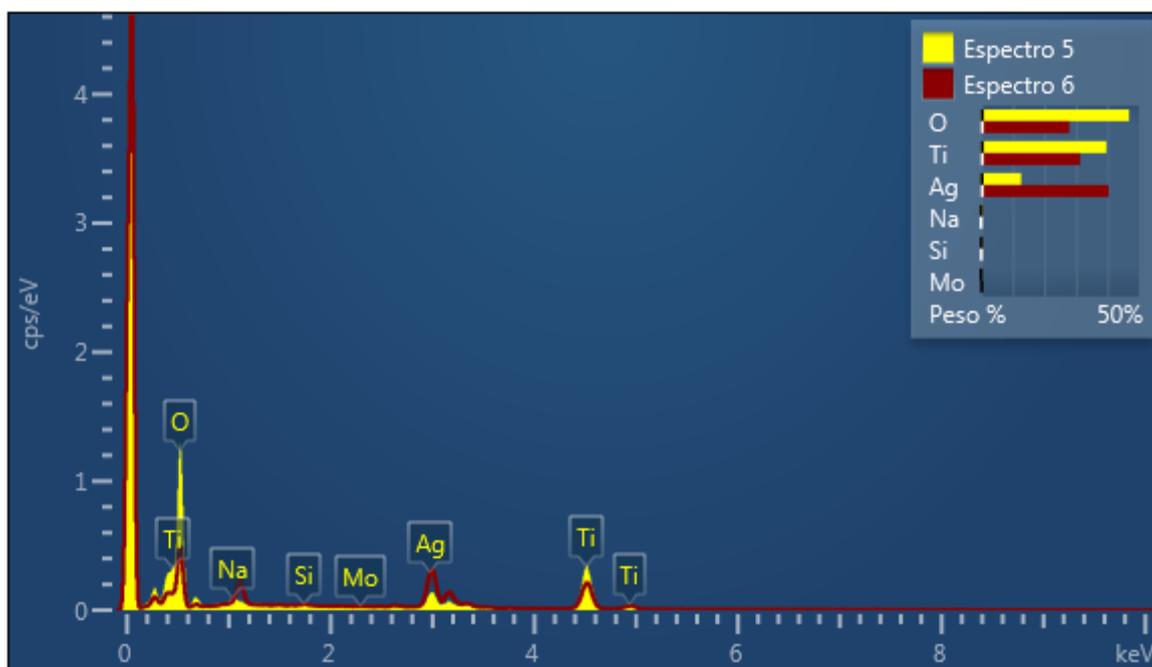
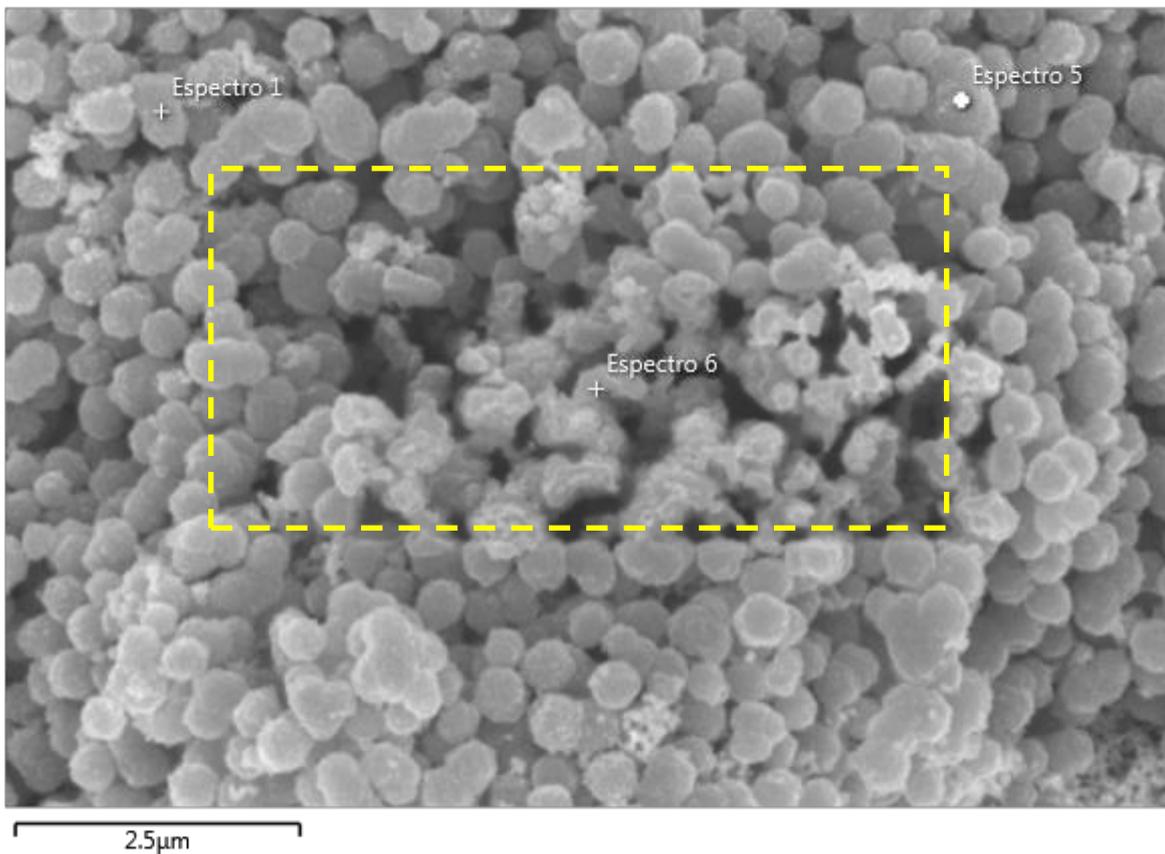
Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

Considerando que foi necessário menor quantidade do pó de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ para inativação do micro-organismo em relação aos demais microcristais sintetizados, podemos dizer que o $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ obteve atividade antibacteriana mais eficiente contra a bactéria *E. coli*. (SHARMA et al., 2016).

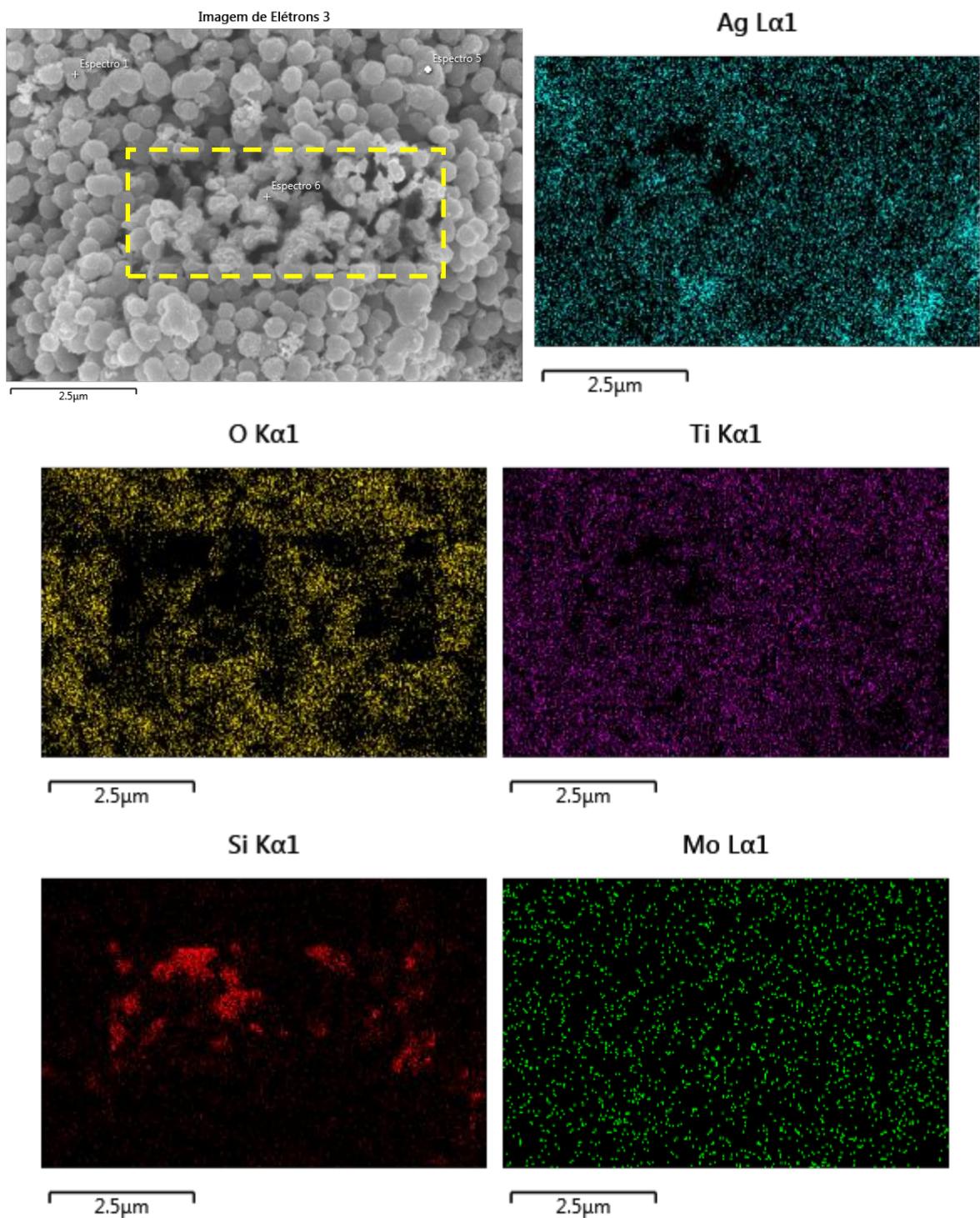
Entretanto, pelos ensaios fotocatalíticos observamos que as partículas sintetizadas referentes à heteroestrutura e a estrutura de TiO₂ também demonstraram resultados semelhantes entre si em relação a fotodegradação dos corantes. E nas imagens de MEV (Figura 18) observamos o recobrimento das partículas, contudo, não foi possível afirmar se somente o $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ estava recobrindo a estrutura, já que no EDS realizado o feixe de elétrons atravessa a amostra. Diante destes resultados correlacionados, sentimos a necessidade de fazer outra caracterização, o feixe de íon focalizado (FIB), para melhor elucidar sobre o recobrimento da heteroestrutura e esclarecer se tais semelhanças estão relacionadas com a “arquitetura” desta estrutura.

Figura 26 – Imagens da análise de FIB da superfície debastada da heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$.

Imagem de Elétrons 3



Mapeamento



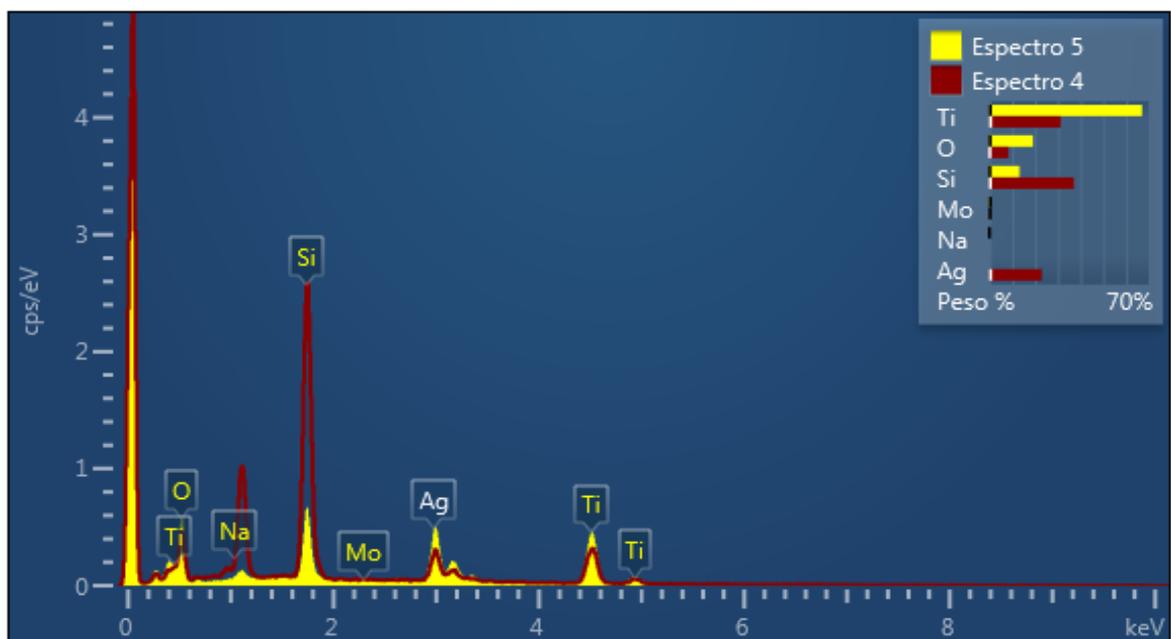
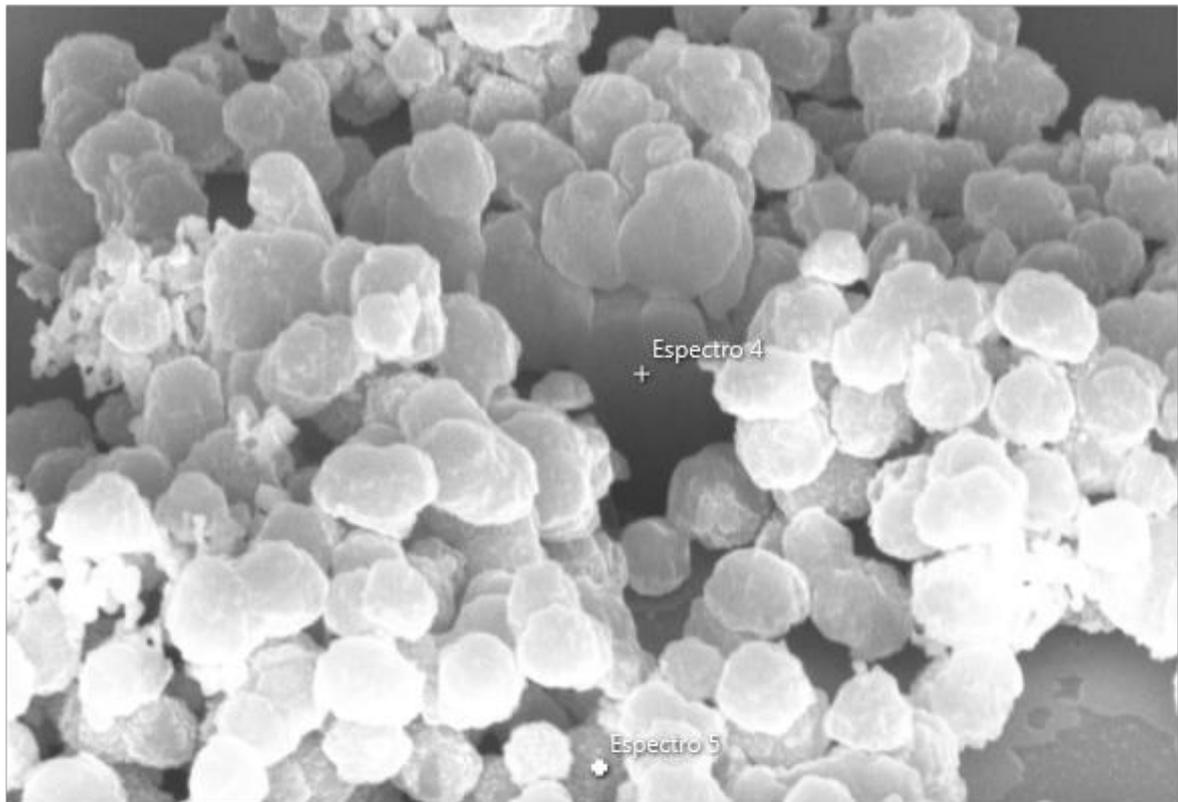
Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

Na Figura 26 através da superfície desbastada da heteroestrutura observamos dois pontos, o espectro 5 que foi um ponto analisado na superfície original do cristal; o espectro 6 que foi de um ponto na superfície desbastada (com profundidade de 200 nm). Notamos uma contagem maior de titânio (Ti) na superfície sem desbaste, o que indica que o TiO_2 pode estar recobrando a superfície do cristal de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$.

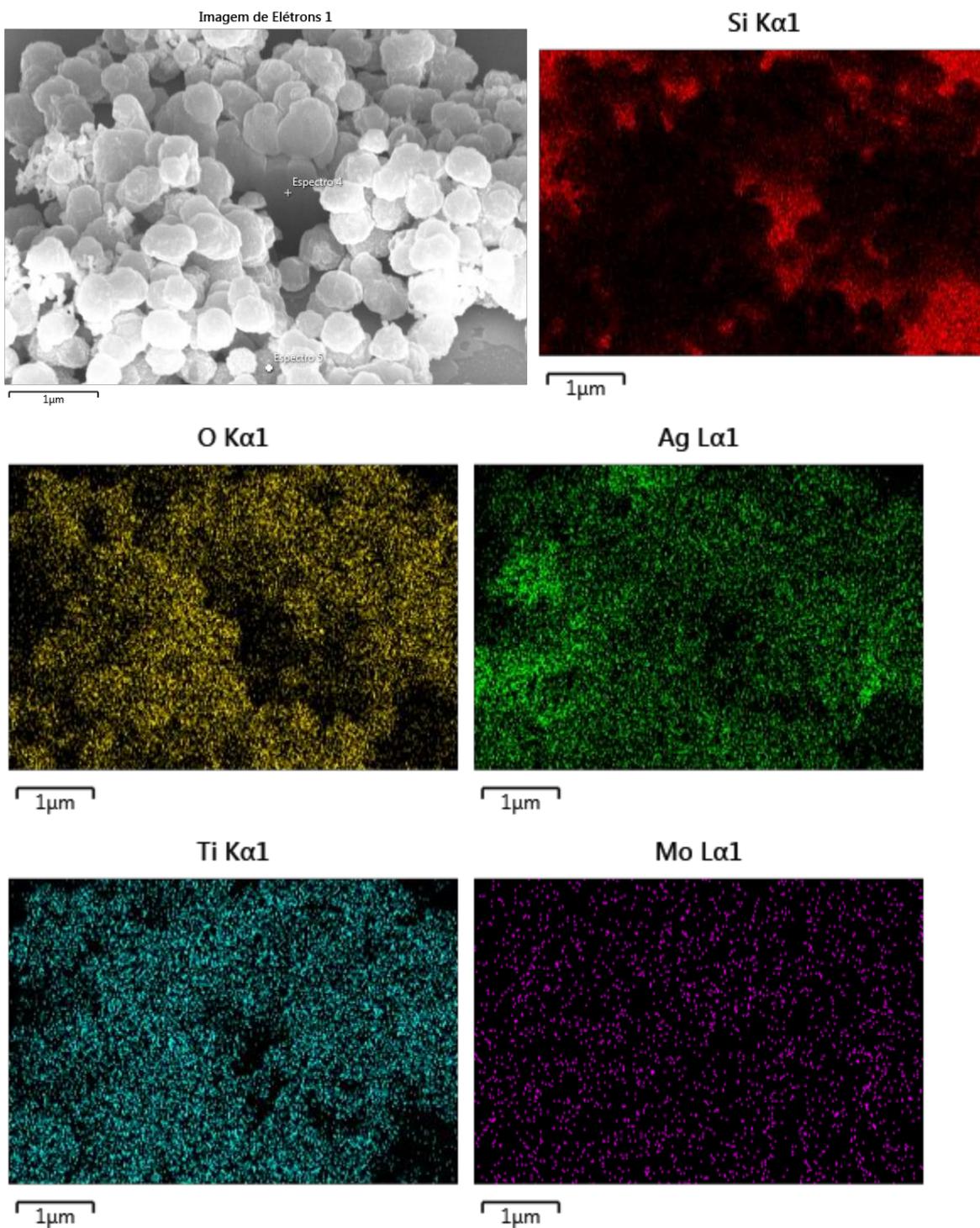
Pelo espectro não observamos quantidades significativas de molibdênio (Mo) devido a sobreposição deste elemento com o ouro (Au).

Figura 27 – Imagens da análise de FIB do corte transversal da heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$.

Imagem de Elétrons 1



Mapeamento



Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

Na Figura 27, o corte transversal da heteroestrutura corresponde ao espectro 4. Notamos uma contagem maior de Ti no cristal da superfície (Espectro 5) o que indica que o TiO_2 pode estar recobrendo a superfície do cristal de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$.

As análises de FIB, ensaios fotocatalíticos e o teste antimicrobiano em conjunto indicam que a heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$, pode estar invertida, ou seja, $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$.

Dessa maneira, acreditamos que na tentativa de obter o TiO_2 decorado com $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ obtivemos, na verdade, o $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ com o TiO_2 na superfície deste cristal.

6 CONCLUSÕES

O método solvotérmico assistido por micro-ondas (SAMO) foi utilizado na síntese das estruturas puras de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$. O método de co-precipitação foi utilizado na síntese dos cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ por fornecer tamanhos de partículas menores.

As análises por MEV-FEG mostraram que pelas sínteses de TiO_2 realizadas foi possível obter partículas esféricas com tamanhos próximos de 0,5 μm . A morfologia destas partículas são arredondadas e com boa distribuição.

Obteve-se cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ homogêneos e com tamanho similar as partículas de TiO_2 . A otimização para a espessura da camada na heteroestrutura foi estudada e pôde ser alcançada analisando as imagens de MEV-FEG.

Pelas análises do DRX os materiais sintetizados apresentam-se puros e com a fase cristalina formada. Nas análises da área de superfície (BET) observou o maior valor para o pó de TiO_2 de fase anatase. A heteroestrutura apresentou o valor da área de superfície um pouco menor em comparação com as partículas de TiO_2 sintetizadas, seguida pela estrutura $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$.

Alterando-se o método de síntese dos cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$, foram obtidos tamanhos de partículas menores. Entretanto, a área de superfície continuou menor do que os outros materiais sintetizados, o que pode ter afetado a performance nos ensaios fotocatalíticos para esta amostra.

Nos espectros de fotocatalise verificou se uma significativa redução na banda de absorção máxima dos corantes alaranjado de metila e rodamina 6G durante o processo de fotodegradação pelos catalisadores sintetizados, indicando grande eficiência na degradação dos corantes. O melhor resultado em relação a degradação dos corantes, foi observado para a solução de rodamina 6G.

O teste antimicrobiano realizado para as amostras sintetizadas indica que as três estruturas possuem potencial bactericida, entretanto, a amostra de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ foi a que demonstrou melhor resultado, em que menor quantidade de amostra foi necessário para inibir a bactéria *E. coli*.

Neste trabalho sintetizamos duas estruturas o TiO_2 e o $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ e, na tentativa de obter a heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$, provavelmente, foi obtido o $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{TiO}_2$ é o que sugerem as análises fotocatalíticas, bactericida e FIB.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como discutido neste trabalho, os corantes possuem comportamentos diferentes em relação aos intermediários que são gerados durante a reação fotocatalítica, sendo assim:

- ✓ Realizar testes fotocatalíticos para outros tipos de corantes e em diferentes concentrações seria importante para melhor investigar o comportamento dos fotocatalisadores com os poluentes.

- ✓ Avaliar o desempenho fotocatalítico para estas amostras em relação a pesticidas utilizados na agricultura, como por exemplo, Padron.

REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, S.; SARKAR, D. Metal oxide semiconductors for dye degradation. **Materials Research Bulletin**, v. 72, p. 220-228, 2015.
- AKIMOV, A. V.; NEUKIRCH, A. J.; PREZHDO, O. V. Theoretical insights into photoinduced charge transfer and catalysis at oxide interfaces. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 6, p. 4496-5565, June 2013.
- ALBITER, E. et al. Photocatalytic deposition of Ag nanoparticles on TiO₂: metal precursor effect on the structural and photoactivity properties. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 19, n. 5, p. 563-573, 2015.
- ANANDAN, S. et al. Effect of loaded silver nanoparticles on TiO₂ for photocatalytic degradation of Acid Red 88. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 8, p. 929-937, 2008.
- ANGKAEW, S.; LIMSUWAN, P. Preparation of silver-titanium dioxide core-shell (Ag@TiO₂) nanoparticles: effect of Ti-Ag mole ratio. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 649-655, 2012.
- ARORA, A. K. et al. Behavior of silver molybdate at high-pressure. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 196, p. 391-397, 2012.
- BAVASTRELLO, V.; CORREIA TERCENIO, T. B.; NICOLINI, C. Synthesis and characterization of polyaniline derivatives and related carbon nanotubes nanocomposites – study of optical properties and band gap calculation. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 46-54, Jan. 2011.
- BETTAHAR, M. et al. On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 145, n. 1/2, p. 1-48, 1996.
- BIPARVA, P.; RANJBARI, E.; HADJMOHAMMADI, M. R. Application of dispersive liquid-liquid microextraction and spectrophotometric detection to the rapid determination of rhodamine 6G in industrial effluents. **Analytica Chimica Acta**, v. 674, n. 2, p. 206-210, 2010.
- CAI, C. et al. Applied catalysis B: environmental visible light-assisted heterogeneous fenton with ZnFe₂O₄ for the degradation of orange II in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 456-468, 2016.
- CAVALCANTE, L. S. et al. Structural refinement, growth process, photoluminescence and photocatalytic properties of (Ba_{1-x}Pr_{2x/3})WO₄ crystals synthesized by the coprecipitation method. **RSC Advances**, v. 2, n. 16, p. 6438-6454, 2012.
- CAVALCANTE, L. S. et al. Growth mechanism and photocatalytic properties of SrWO₄ microcrystals synthesized by injection of ions into a hot aqueous solution. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 1, p. 344-353, 2013.

CÉSAR, S.; TEIXEIRA, G.; CANELA, C. Degradação do pesticida PADRON® por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1830-1834, 2007.

CHEN, D.; CARUSO, R. A. Recent progress in the synthesis of spherical titania nanostructures and their applications. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 11, p. 1356-1374, 2013.

CHEN, Y.-J. et al. Synthesis and enhanced gas sensing properties of crystalline CeO₂/TiO₂ core/shell nanorods. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 156, n. 2, p. 867-874, 2011.

DEB, B.; GHOSH, A. Microstructural study of Ag₂S doped silver molybdate glass-nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 2256-2262, 2011.

DI PAOLA, A. et al. Preparation of polycrystalline TiO₂ photocatalysts impregnated with various transition metal ions: characterization and photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 3, p. 637-645, 2002.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Applied Surface Science**, v. 48, n. 5/8, p. 53-229, 2003.

DŽIMBEG-MALČIĆ, V.; BARBARIĆ-MIKOČEVIĆ, Ž.; ITRIĆ, K. Kubelka-munk theory in describing optical properties of paper. **Technical Gazette**, v. 18, n. 1, p. 117-124, 2011.

FABBRO, M. T. et al. Identifying and rationalizing the morphological, structural, and optical properties of β-Ag₂MoO₄ microcrystals, and the formation process of Ag nanoparticles on their surfaces: combining experimental data and. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 6, p. 65002-65012, 2015.

FENG, M. et al. Ultralong silver trimolybdate nanowires: synthesis, phase transformation, stability, and their photocatalytic, optical, and electrical properties. **American Chemical Society Nano**, v. 5, n. 8, p. 6726-6735, 2011.

FODJO, E. K. et al. Low temperature synthesis and SERS application of silver molybdenum oxides. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 7, p. 2558-2566, 2013.

FRANK, S. N.; BARD, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 81, n. 15, p. 1484-1488, July 1977.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, July 1972.

GAO, Y. et al. Optimising the shell thickness-to-radius ratio for the fabrication of oil-encapsulated polymeric microspheres. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 963-971, 2016.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1-12, Mar. 2008.

GFROERER, T. H. Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces. In: MEYERS, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of analytical chemistry**. Chichester: John Wiley, 2000. p. 9209-9231.

GOMATHI DEVI, L. et al. Photo degradation of methyl orange an azo dye by advanced fenton process using zero valent metallic iron: influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2/3, p. 459-467, May 2009.

GOUVEIA, A. F. et al. Experimental and theoretical investigations of electronic structure and photoluminescence properties of β -Ag₂MoO₄ microcrystals. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 11, p. 5589-5599, 2014.

GUPTA, S. K. et al. Multifunctional pure and Eu³⁺ doped β -Ag₂MoO₄: photoluminescence, energy transfer dynamics and defect induced properties. **Dalton Transactions**, n. 44, p. 19097-19110, 2015.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011.

HAKOUK, K. et al. Novel soft-chemistry route of Ag₂Mo₃O₁₀.2H₂O nanowires and in situ photogeneration of a Ag@Ag₂Mo₃O₁₀.2H₂O plasmonic heterostructure. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 11, p. 6440-6449, 2013.

HASHIM, M. et al. Synthesis, characterization, and optical properties of Ag₂Mo₂O₇ nanowires. **Physica Status Solidi A**, v. 208, n. 8, p. 1937-1941, Aug. 2011.

HASSAN, M.; ZHAO, Y.; XIE, B. Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: current status and development. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 264-275, 2016.

HERNÁNDEZ-URESTI, D. B.; MARTÍNEZ-DE LA CRUZ, A.; AGUILAR-GARIB, J. A. Photocatalytic activity of PbMoO₄ molybdate synthesized by microwave method. **Catalysis Today**, v. 212, n. 3, p. 70-74, 2013.

HIRAKAWA, T.; KAMAT, P. V. Charge separation and catalytic activity of Ag@TiO₂ core-shell composite clusters under UV - irradiation. **Journal of the American Chemical Society**, n. 37, p. 3928-3934, 2005.

JAKOB, M.; LEVANON, H.; KAMAT, P. V. Charge distribution between UV-irradiated TiO₂ and gold nanoparticles: determination of shift in the fermi level. **Nano Letters**, v. 3, n. 3, p. 353-358, 2003.

JIANG, R. et al. Metal/semiconductor hybrid nanostructures for plasmon-enhanced applications. **Advanced Materials**, v. 26, n. 31, p. 5274-5309, 2014.

KERNAZHITSKY, L. et al. Photoluminescence of cr-doped TiO₂ induced by intense UV laser excitation. **Journal of Luminescence**, v. 166, p. 253-258, 2015.

KHANCHANDANI, S. et al. Band gap tuning of ZnO/In₂S₃ core/shell nanorod arrays for enhanced visible-light-driven photocatalysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 11, p. 5558-5567, Mar. 2013.

KONDRAKOV, A. O. et al. Applied catalysis B: environmental roles of water and dissolved oxygen in photocatalytic generation of free OH radicals in aqueous TiO₂ suspensions: an isotope labeling study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 424-430, 2016.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 19, p. 195503-195509, 2012.

LI, G. et al. High purity anatase TiO₂ nanocrystals: near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 24, p. 8659-8666, June 2005.

LI, J.; ISHIGAKI, T.; SUN, X. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 13, p. 4969-4976, 2007.

LI, J. et al. Ag@Cu₂O core-shell nanoparticles as visible-light plasmonic photocatalysts. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 1, p. 47-51, 2013.

LI, Y. et al. Efficient visible-light-induced photocatalytic activity of a 3D-ordered titania hybrid photocatalyst with a core/shell structure of dye-containing polymer/titania. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 38, p. 14973-14979, 2008.

LI, Z.; CHEN, X.; XUE, Z.-L. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of cube-like Ag-Ag₂MoO₄ with visible-light photocatalytic activity. **Science China Chemistry**, v. 56, n. 4, p. 443-450, 2013.

LI, Z. D. et al. Preparation and photocatalytic performance of magnetic Fe₃O₄@TiO₂ core-shell microspheres supported by silica aerogels from industrial fly ash. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 659, p. 240-247, 2016.

LIU, H. et al. Synthesis and characterization of TiO₂@C core-shell nanowires and nanowalls via chemical vapor deposition for potential large-scale production. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 367, n. 1, p. 115-119, Feb. 2012.

LIU, M.-C. et al. Facile fabrication of CoMoO₄ nanorods as electrode material for electrochemical capacitors. **Materials Letters**, v. 94, p. 197-200, Mar. 2013.

LONGO, E. et al. Toward an understanding of the growth of Ag filaments on α -Ag₂WO₄ and their photoluminescent properties: a combined experimental and theoretical study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 2, p. 1229-1239, Jan. 2014.

LONGO, V. M. et al. Photoluminescence in quasi-amorphous Pb_{0.8}X_{0.2}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ (X=Ca, Sr and Ba) powders: an optical and structural study. **Chemical Physics Letters**, v. 475, n. 1-3, p. 96-100, 2009.

LONGO, V. M. et al. Hierarchical assembly of CaMoO₄ nano-octahedrons and their photoluminescence properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 13, p. 5207-5219, 2011.

LUTTRELL, T. et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, v. 4, p. 4043/1-4043/8, 2014.

MA, J. et al. Visible light photocatalytic activity enhancement of Ag₃PO₄ dispersed on exfoliated bentonite for degradation of rhodamine B. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 26-32, 2016.

MARKOWSKA-SZCZUPAK, A.; ULFIG, K.; MORAWSKI, A. W. The application of titanium dioxide for deactivation of bioparticulates: an overview. **Catalysis Today**, v. 169, n. 1, p. 249-257, 2011.

MARQUES, V. S. et al. Effect of different solvent ratios (water/ethylene glycol) on the growth process of CaMoO₄ crystals and their optical properties. **Crystal Growth and Design**, v. 10, n. 11, p. 4752-4768, 2010.

MILANEZ, J. et al. The role of oxygen vacancy in the photoluminescence property at room temperature of the CaTiO₃. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 4, p. 043526/1-043526/7, 2009.

MORGAN, D. L. et al. Determination of a morphological phase diagram of titania/titanate nanostructures from alkaline hydrothermal treatment of degussa P25. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 12, p. 3800-3802, June 2008.

NAGARAJU, G.; CHANDRAPPA, G. T.; LIVAGE, J. Synthesis and characterization of silver molybdate nanowires, nanorods and multipods. **Bulletin of Materials Science**, v. 31, n. 3, p. 367-371, 2008.

NAVARRO YERGA, R. M. et al. Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation. **ChemSusChem**, v. 2, n. 6, p. 471-485, June 2009.

NI, M. et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 3, p. 401-425, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 2, n. 1, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, A. L. M. de et al. Yellow Zn_xNi_{1-x}WO₄ pigments obtained using a polymeric precursor method. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 210-216, 2008.

OLIVEIRA, L. H. et al. Structural refinement and photoluminescence properties of irregular cube-like (Ca_{1-x}Cu_x)TiO₃ microcrystals synthesized by the microwave-hydrothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, n. 1, p. 130-139, 2012.

PAN, L. et al. Nanophotocatalysts via microwave-assisted solution-phase synthesis for efficient photocatalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 29, p. 8299-8326, 2013.

PARSHETTI, G. K. et al. Decolorization and detoxification of sulfonated azo dye methyl orange by *Kocuria rosea* MTCC 1532. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1/3, p. 503-509, Abr. 2010.

PATIL, S. S. et al. Green approach for hierarchical nanostructured Ag-ZnO and their photocatalytic performance under sunlight. **Catalysis Today**, v. 260, p. 126-134, 2016.

PAWAR, R. C. et al. Integration of ZnO with g-C₃N₄ structures in core-shell approach via sintering process for rapid detoxification of water under visible irradiation. **Current Applied Physics**, v. 16, n. 1, p. 101-108, 2016.

PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331-349, 2012.

REDDY, K. M.; MANORAMA, S. V.; REDDY, A. R. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 1, p. 239-245, 2003.

SARKAR, D. et al. Three dimensional Ag₂O/TiO₂ type-II (p-n) nanoheterojunctions for superior photocatalytic activity. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 2, p. 331-337, 2013.

SCZANCOSKI, J. C. et al. Electronic structure and optical properties of BaMoO₄ powders. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 2, p. 614-624, 2010.

SHARMA, G. et al. *Escherichia coli* biofilm: development and therapeutic strategies. **Journal of Applied Microbiology**, 2016. doi:10.1111/jam.13078.

- SHELL, T. et al. Synthesis of One-Dimensional CdS@TiO₂ Core-Shell nanocomposites photocatalyst for selective redox : the dual role of TiO₂ shell. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 11, p. 6378-6385, 2012.
- SINGH, D. P. et al. Broom-like and flower-like heterostructures of silver molybdate through pH controlled self assembly. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 4, p. 1-11, 2012.
- SONG, Y. et al. Au@NaYF₄:Tb³⁺ core@shell nanostructures: synthesis and construction of luminescence resonance energy transfer. **Journal of Luminescence**, v. 171, p. 124-130, 2016.
- SOUZA, A. E. et al. Photoluminescence of barium-calcium titanates obtained by the microwave-assisted hydrothermal method (MAH). **Chemical Physics Letters**, v. 488, n. 1/3, p. 54-56, 2010.
- STAVALE, F.; NILIUS, N.; FREUND, H. J. Lithium-molybdate nanostructures grown on the Mo (001) surface. **Surface Science**, v. 609, p. 78-84, 2013.
- STROPPIA, D. G. et al. Obtenção de filmes finos de TiO₂ nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1706-1709, 2008.
- SUN, L. et al. Novel photocatalytic antibacterial activity of TiO₂ microspheres exposing 100% reactive {111} facets. **Chemical Communications**, n. 47, p. 12628-12630, Dec. 2011.
- SUN, L. et al. Carbon and silica interlayer influence for the photocatalytic performances of spindle-like α-Fe₂O₃/Bi₂O₃ p-n heterostructures. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 41, p. 411-419, 2016.
- SYSTAT SOFTWARE. **PeakFit**. Version 4.12. San Jose, 2012.
- TANG, H. et al. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 4, p. 2042-2047, 1994.
- TEOH, W. Y.; SCOTT, J. A.; AMAL, R. Progress in heterogeneous photocatalysis: from classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 5, p. 629-639, 2012.
- TIAN, H.; WACHS, I. E.; BRIAND, L. E. Comparison of UV and visible Raman spectroscopy of bulk metal molybdate and metal vanadate catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 49, p. 23491-23499, 2005.
- TING, S.-Y. et al. Crystallinity improvement of ZnO thin film on different buffer layers grown by MBE. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 2012. doi:10.1155/2012/929278.

- WANG, P. et al. Ag/AgBr/WO₃.H₂O: visible-light photocatalyst for bacteria destruction. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 22, p. 10697-10702, 2009.
- WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.
- WU, L. et al. Facile synthesis of Ag@CeO₂ core-shell plasmonic photocatalysts with enhanced visible-light: photocatalytic performance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, n. 18, p. 93-103, 2015.
- XIA, J. et al. Highly monodisperse Cu₃Mo₂O₉ micropompons with excellent performance in photocatalysis, photocurrent response and lithium storage. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, n. 16, p. 12015-12024, 2015.
- XU, D. et al. Photocatalytic activity of Ag₂MO₄ (M= Cr, Mo, W) photocatalysts. **Journal of Material Chemistry A**, v. 3, n. 40, p. 20153-20166, 2015.
- XUE, J. et al. Dissolvable trimolybdate nanowires as Ag carriers for high-efficiency antimicrobial applications. **International Scholarly Research Notices Nanotechnology**, v. 2012, 2012. doi:10.5402/2012/539601.
- YAN, S. C.; LI, Z. S.; ZOU, Z. G. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over boron-doped g-C₃N₄ under visible light irradiation. **Langmuir**, v. 26, n. 6, p. 3894-3901, 2010.
- YOON, S.; LEE, E. S.; MANTHIRAM, A. Microwave-solvothermal synthesis of various polymorphs of nanostructured TiO₂ in different alcohol media and their lithium ion storage properties. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 6, p. 3505-3512, 2012.
- YU, J. et al. Preparation, microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO₂ anatase coating by sol-gel processing. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 17, p. 163-171, 2000.
- YU, J.-G. et al. The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by liquid phase deposition. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 50, p. 13871-13879, 2003.
- YUAN, Z.-Y.; SU, B.-L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, n. 1, p. 173-183, 2004.
- ZANG, L. et al. Amorphous microporous titania modified with platinum (IV) chloride a new type of hybrid photocatalyst for visible light detoxification. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 52, p. 10765-10771, Dec. 1998.
- ZHANG, H. et al. Anatase TiO₂ microspheres with exposed mirror-like plane {001} facets for high performance dye-sensitized solar cells (DSSCs). **Chemical Communications**, v. 46, n. 44, p. 8395-8397, 2010.

ZHANG, J. et al. An upconversion NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺/TiO₂ core-shell nanoparticle photoelectrode for improved efficiencies of dye-sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 226, p. 47-53, 2013.

ZHANG, L.; XIA, D.; SHEN, Q. Synthesis and characterization of Ag@TiO₂ core-shell nanoparticles and TiO₂ nanobubbles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 8, n. 1, p. 23-28, 2006.

ZHANG, N. et al. Synthesis of M@TiO₂ (M= Au, Pd, Pt) core-shell nanocomposites with tunable photoreactivity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 18, p. 9136-9145, 2011.

ZHU, T.; GAO, S.-P. The stability, electronic structure, and optical property of TiO₂ polymorphs. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 21, p. 11385-11396, 2014.