

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo desta tese
será disponibilizado somente a partir
de 23/06/2018.

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 TiO_2 , $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ E DA
HETEROESTRUTURA $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$: 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 Oliveira, Cibeles Aparecida de
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 /
Cibeles Aparecida de Oliveira. – Araraquara : [s.n.], 2016
88 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Elson Longo da Silva
Coorientador: Diogo Paschoalini Volanti

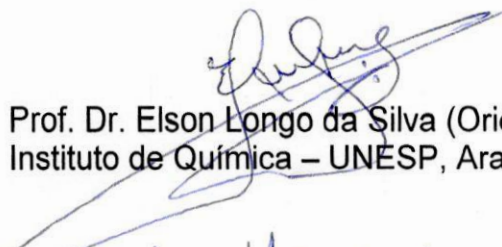
1. Fotocatálise. 2. Corantes. 3. Dióxido de titânio.
4. Semicondutores. 5. Resíduos orgânicos. I. Título.

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



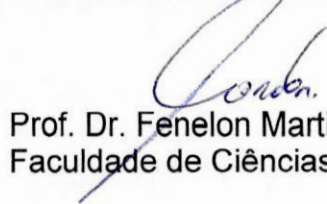
Prof. Dr. Elson Longo da Silva (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Profª. Drª. Sonia Maria Zanetti
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Drª. 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. As 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 *Escherichia 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: Fotocatálise, 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) Difratoograma 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 – Difratoograma 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 ₂ MoO ₄ . Morfologias e facetas como uma função dos seus valores de energia de superfície.....	45
Figura 17 – Difratoograma da heteroestrutura TiO ₂ /Ag ₂ MoO ₄ obtida pelo método SAMO a temperatura de 150°C por 30 min.....	46
Figura 18 – (a-b) Imagens de MEV-FEG do TiO ₂ /Ag ₂ MoO ₄ com 33% de β -Ag ₂ MoO ₄ (c-d) com 50% de β -Ag ₂ MoO ₄ (e-f) com 66% de β - Ag ₂ 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 β -Ag ₂ MoO ₄	48
Figura 19 – Espectros de infravermelho para os pós de TiO ₂ , β -Ag ₂ MoO ₄ e TiO ₂ /Ag ₂ MoO ₄	50
Figura 20 – Espectro de emissão fotoluminescente dos pós de TiO ₂ , β -Ag ₂ MoO ₄ e TiO ₂ /Ag ₂ MoO ₄	54
Figura 21 – Decomposição dos espectros de fotoluminescência para os pós de TiO ₂ , β -Ag ₂ MoO ₄ e TiO ₂ /Ag ₂ 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 ₂ MoO 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 ₂ MoO ₄ , TiO ₂ /Ag ₂ 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 ₂ MoO ₄ , TiO ₂ /Ag ₂ 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 ₂ MoO ₄ e TiO ₂ /Ag ₂ 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 TiO ₂ /Ag ₂ MoO ₄	72
Figura 27 – Imagens da análise de FIB do corte transversal da heteroestrutura TiO ₂ /Ag ₂ 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 Síntese da estruturas de óxido de titânio (TiO ₂).....	27
4.1.3 Síntese de micro estruturas de molibdato de prata (β-Ag ₂ MoO ₄).....	28
4.1.4 Síntese de micro estruturas de molibdato de prata com variação da temperatura.....	29
4.1.5 Síntese de microestruturas de molibdato de prata com mudança do solvente.....	29
4.1.6 Síntese de microestruturas de molibdato de prata com mudança do precursor e do pH	30
4.1.7 Síntese de microestruturas de molibdato de prata com adição de poli(vinilpirrolidona) (PVP).....	30
4.1.8 Síntese da heteroestrutura TiO ₂ /Ag ₂ MoO ₄ com concentrações diferentes	30
4.1.9 Degradação fotocatalítica dos corantes alaranjado de metila e rodamina 6G (Rd6G).....	31
4.1.10 Teste antimicrobiano utilizando cepas da bactéria Echerichia coli.....	32
4.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	32
4.2.1 Difração de Raios X (DRX)	32

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 $\text{B-Ag}_2\text{MoO}_4$	39
5.3 CRESCIMENTO DAS HETEROESTRUTURAS $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$	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

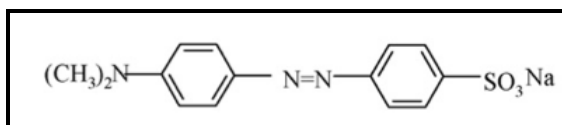
Devido ao aumento populacional dos grandes centros juntamente com o crescimento industrial e também a revolução tecnológica observada na agricultura, tem-se um aumento significativo de resíduos que na maioria das vezes são descartados de maneira errônea ou sem o devido tratamento poluindo o meio ambiente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

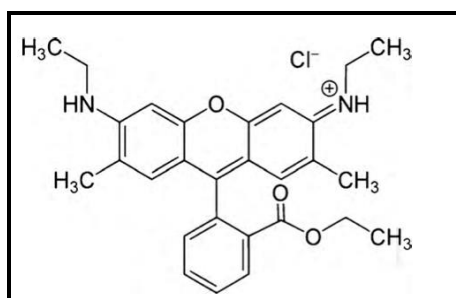
Figura 1 – Representação estrutural do corante alaranjado metila.



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.

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.

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 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 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 CoMoO_4 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 $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ 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 $\text{Pb}_{0.8}\text{X}_{0.2}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (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 CaMoO_4 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 TiO_2 films. **Scientific Reports**, v. 4, p. 4043/1-4043/8, 2014.

MA, J. et al. Visible light photocatalytic activity enhancement of Ag_3PO_4 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 CaMoO_4 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 CaTiO_3 . **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 TiO_2 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 $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{WO}_4$ 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 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ 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- C_3N_4 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 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 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 BaMoO_4 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.