

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
REGIONAL CATALÃO  
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE FÍSICA E QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  
HETEROESTRUTURAS DE  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  E  $\text{ZnO}$  E INVESTIGAÇÃO DA  
SINERGIA NAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS E  
FOTOLUMINESCENTES**

**Bolsa CAPES**

DOUGLAS CARLOS DE SOUSA SILVA

Catalão – GO  
2017

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

**1. Identificação do material bibliográfico:**       **Dissertação**       **Tese**

**2. Identificação da Tese ou Dissertação**

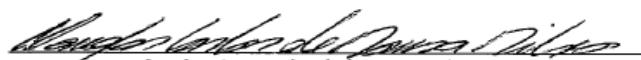
Nome completo do autor: DOUGLAS CARLOS DE SOUSA SILVA

Título do trabalho: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS DE  $Ag_2MoO_4$  E  $ZnO$  E INVESTIGAÇÃO DA SINERGIA NAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS E FOTOLUMINESCÊNCIAS.

**3. Informações de acesso ao documento:**

Concorda com a liberação total do documento  SIM       NÃO<sup>1</sup>

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

  
Assinatura do (a) autor (a)

Data: 02/05/2017

<sup>1</sup> Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
REGIONAL CATALÃO  
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE FÍSICA E QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  
HETEROESTRUTURAS DE  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  E  $\text{ZnO}$  E INVESTIGAÇÃO DA  
SINERGIA NAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS E  
FOTOLUMINESCENTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Mario Godinho Junior  
DOUGLAS CARLOS DE SOUSA SILVA

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Silva, Douglas Carlos de Sousa  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS DE  
Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> E ZnO E INVESTIGAÇÃO DA SINERGIA NAS  
PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS E FOTOLUMINESCENTES.  
[manuscrito] / Douglas Carlos de Sousa Silva. - 2017.  
xiii, 76 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Mario Godinho Junior.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade  
Acadêmica Especial de Física e Química, Programa de Pós-Graduação  
em Química, Catalão, 2017.

Bibliografia.

Inclui siglas, abreviaturas, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista  
de tabelas.

1. molibdato de prata. 2. óxido de zinco. 3. heteroestruturas. 4.  
síntese sonoquímica. 5. método hidrotérmico. I. Godinho Junior, Mario,  
orient. II. Título.

CDU 54



Serviço Público Federal  
 Ministério da Educação  
 Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão  
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

**Relatório de Defesa de Dissertação**  
**Candidata: Douglas Carlos Sousa Silva**

Aos 07/04/2017 às 14 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: **“Síntese e Caracterização de Heteroestruturas de  $Ag_2MoO_4$  e ZnO e investigação da Sinergia nas propriedades Fotocatalítica e Fotoluminescente”**, apresentada pelo candidato: **Douglas Carlos Sousa Silva**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca:	Função	Instituição
Prof. Dr. Mario Godinho Júnior	Presidente	UFG – Catalão
Profa. Dra. Maria Rita de Cássia Santos	Titular	UFG – Catalão
Prof. Dr. Paulo dos Santos Batista	Titular	IFTO – Tocantins

**Resultado Final:** Aprovado.

**Parecer da Comissão Julgadora:**

Encerrada a sessão reservada, a presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu Milana Jacob da Silva representante do Programa de Pós Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

Prof. Dr. Mario Godinho Júnior

Profa. Dra. Maria Rita de Cássia Santos

Prof. Dr. Paulo dos Santos Batista

Representante do PPG Milana Jacob da Silva

Não houve alteração no título.      (    ) Houve. O novo título passa a ser:

---



---



---

## AGRADECIMENTOS

À Deus e à Jesus Cristo, por estarem ao meu lado sempre, nos momentos de alegria e tristeza, me dando força e renovando meu espírito a cada dia para que eu continuasse firme nesta caminhada.

Aos meus pais, Joana Darque e Edmilson, e minha irmã Daniela Cristina, por me transmitirem forças para nunca desistir, mesmo estando distantes fisicamente.

Em especial e com muito carinho, ao Prof. Dr. Mário Godinho Júnior, pela parceria e orientação no decorrer destes dois anos que se passaram, pelos conhecimentos transmitidos e por me confiar a execução deste trabalho.

Em especial também, aos Professores (as), Dra. Rosana F. Gonçalves, Dra. Maria Rita de C. Santos e Dr. Ederson Carlos Aguiar, por todas contribuições realizadas para realização deste trabalho.

À todos os amigos do Mestrado em Química, em especial àqueles que vieram de Iporá junto comigo e outros que conheci aqui e que se tornaram irmãos, Eliângela Cristina, Josiane Cardoso, Miriã Almeida, Ramon Miranda, Fábio Junio, Felipe Barbosa, José Henrique, Renan Akio, Vinicius Evangelista, Murilo Henrique, Kellen Borges, Ana Paula, Nara Rocha, Francielle, Maria Aparecida, me perdoem caso tenha me esquecido de alguém.

À todos os Professores do Programa de Pós-graduação em Química da Regional Catalão-UFG.

À todos os técnicos do Departamento de Química da Regional Catalão-UFG.

Aos Técnicos do LABMIC do Campus Samambaia-UFG (Goiânia), pelas análises de MEV e MET realizadas.

À Regional Catalão-UFG e ao Departamento de Química (UFG/CAC), pela oportunidade de realização deste trabalho.

À Dra. Lidiaine, pelo suporte nas medidas de Reflectância realizadas nas dependências da UFU.

Ao LIEC-UFscar, pelas análises de MEV realizadas.

À USP, pelas análises de Espectroscopia de Fotoluminescência realizadas.

À CAPES, pela concessão da bolsa, e ao CNPq pelos recursos fornecidos para manutenção do laboratório.

## RESUMO

Materiais nanoestruturados, tais como: o  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  e o  $\text{ZnO}$  são de grande importância por apresentarem características e propriedades únicas, podendo ser aplicados em sensores, catálise, fotoluminescência, dentre outras aplicações. Neste trabalho, os pós de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  e  $\text{ZnO}$  foram sintetizados na sua forma pura por duas rotas diferentes, coprecipitação (CP) a temperatura ambiente e coprecipitação com posterior tratamento hidrotérmico assistido por microondas (CPTHAM), a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Heteroestruturas compostas por ambos os materiais,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  e  $\text{ZnO}$  foram obtidas com proporções de 0,25; 0,50; 1 e 2 mols de  $\text{ZnO}$  para 1 mol de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ . Estas heteroestruturas foram sintetizadas por coprecipitação com posterior processamento sonoquímico (CPPS). As amostras de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  foram obtidas com fase cúbica pura do tipo espinélio com tamanho de cristalito de 143 nm para a amostra obtida por CP e 90 nm para a amostra obtida por CPTHAM. Para o  $\text{ZnO}$  foi obtida a fase hexagonal do tipo wurtzita, com tamanhos de cristalito de 19 e 49 nm, para as amostras obtidas por CP e CPTHAM, respectivamente. Foram observadas ambas as fases, tanto do  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  quanto do  $\text{ZnO}$  para as heteroestruturas obtidas por CPPS. A caracterização estrutural e morfológica dos materiais obtidos foi realizada utilizando das técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A espectroscopia de UV-Vis por reflectância difusa (ERD) foi realizada para determinação dos valores de “band gap” dos materiais. A propriedade fotoluminescente foi investigada por meio da técnica de espectroscopia de fotoluminescência (EFL), sendo observado uma melhora na propriedade fotoluminescente de banda larga para todas as heteroestruturas obtidas. Foi observado também que a sinergia dos materiais  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  e  $\text{ZnO}$  nas heteroestruturas resultou em uma melhora na propriedade fotocatalítica, levando a uma descoloração do corante rodamina B de 90 % em 90 min para a fotocatalise usando a heteroestrutura  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ : 2  $\text{ZnO}$ .

**Palavras-chave:** molibdato de prata, óxido de zinco, heteroestruturas, síntese sonoquímica, método hidrotérmico, fotoluminescência.

## ABSTRACT

Nanostructured materials, such as:  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  and  $\text{ZnO}$  are of great importance because they have unique characteristics and properties, and can be applied in sensors, catalysis, photoluminescence, among other applications. In this work, the  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  and  $\text{ZnO}$  powders were synthesized separately and in the form of heterostructures, by two different routes, coprecipitation (CP), at room temperature and coprecipitation with subsequent microwave assisted hydrothermal treatment (CPMAHT), at  $130^\circ\text{C}$  for 30 min, with a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . The heterostructures composed of both materials,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  and  $\text{ZnO}$  present in molar proportions ranging from 0.25-2.00%, were synthesized by coprecipitation with subsequent sonochemical processing (CPSP). The  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  samples were obtained with pure cubic phase of spinel type with crystallite size of 143 nm for the sample obtained by CP and 90 nm for the sample obtained by CPTHAM. For the  $\text{ZnO}$  the hexagonal phase of the wurtzite type, with crystallite sizes of 19 and 49 nm, was obtained for the samples obtained by CP and CPTHAM, respectively. The phases of both  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  and  $\text{ZnO}$  were observed for the heterostructures obtained by CPSP. The structural and morphological characterization of the obtained materials was performed using X-ray diffraction (XRD) techniques and scanning electron microscopy (SEM). The diffusion reflectance UV-Vis spectroscopy (DRS) was performed to determine the band gap values of the materials. The photoluminescent property was investigated by means of the photoluminescence spectroscopy (PLS) technique, with an improvement in the photoluminescent property of broadband for all the obtained heterostructures. It was also observed that the synergism of the  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  and  $\text{ZnO}$  materials in the heterostructures resulted in an improvement in the photocatalytic property, leading to a 90% discoloration of the rhodamine B dye in 90 min for the photocatalysis using the  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4: 2 \text{ZnO}$  heterostructure.

**Keywords:** silver molybdate, zinc oxide, heterostructures, sonochemistry synthesis, hydrothermal method, photoluminescence.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Mecanismos que ocorrem na fotoativação de um material semiconductor. 19	
FIGURA 2 – Estrutura molecular do corante Rodamina B. .... 21	21
FIGURA 3 – Representação esquemática da célula unitária cubica de cristais de $Ag_2MoO_4$ . .... 24	24
FIGURA 4 – Estrutura e a distribuição do zinco e átomos de oxigênio: (a) célula unitária; (b) concentração de átomos de Óxido de Zinco. .... 26	26
FIGURA 5 – Estrutura de bandas em (a) semiconductor de gap direto e (b) semiconductor de gap indireto. .... 28	28
FIGURA 6 – Diagrama de Jablonski. .... 30	30
FIGURA 7 – Ilustração de ordem e desordem estrutural. .... 33	33
FIGURA 8 – Fluxograma de síntese para o $Ag_2MoO_4$ via CP. .... 37	37
FIGURA 9 – Fluxograma de síntese para o $Ag_2MoO_4$ via CPTHAM. .... 38	38
FIGURA 10 – Fluxograma de síntese para a amostra de ZnO via CP. .... 39	39
FIGURA 11 – Fluxograma de síntese para a amostra de ZnO via CPTHAM. .... 40	40
FIGURA 12 – Fluxograma de síntese das heteroestruturas $Ag_2MoO_4/ZnO$ com proporções molares de ZnO de (0,25; 0,50; 1,00 e 2,00) com relação a 1 mol de $Ag_2MoO_4$ via CPPS. .... 41	41
FIGURA 13 – Ilustração esquemática de um difratômetro de raios X. .... 43	43
FIGURA 14 – Esquema representativo dos componentes de um Microscópio Eletrônico de Varredura. .... 45	45
FIGURA 15 – Interações entre radiação e amostra. .... 46	46
FIGURA 16 – Ilustração para os componentes de um fluorímetro ou espectrofluorímetro. .... 47	47
FIGURA 17 – Difrátogramas das amostras de $Ag_2MoO_4$ sintetizadas a temperatura ambiente via CP e por CPTHAM. .... 50	50
FIGURA 18 – Difrátogramas das amostras de ZnO via CP e CPTHAM. .... 53	53
FIGURA 19 – Difrátogramas das heteroestruturas $Ag_2MoO_4/ZnO$ com proporções molares de ZnO de (0,25; 0,50; 1,00 e 2,00 %) via CPPS. .... 55	55
FIGURA 20 – Micrografias de MEV para as amostras de $Ag_2MoO_4$ . Em (a), (b) e (c), $Ag_2MoO_4$ via CP, e em (d), (e) e (f), $Ag_2MoO_4$ via CPTHAM. .... 59	59
FIGURA 21 - Micrografias de MEV para as amostras de ZnO. Em (a), (b) e (c), ZnO via CP, e em (d), (e) e (f), ZnO via CPTHAM. .... 63	63

FIGURA 22 – Micrografias de MEV das amostras (a- b) $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ puro; (c-d) $\text{ZnO}$ puro; (e-f) $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ : 0.25_ $\text{ZnO}$ ; (g-h) $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ : 0.5_ $\text{ZnO}$ ; (i-j) $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ : 1_ $\text{ZnO}$ ; (k-l) $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ : 2_ $\text{ZnO}$ . .....	66
FIGURA 23 - Espectros UV-Vis por reflectância difusa das amostras (A) $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ _CP e (B) $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ _CPHAM. ....	67
FIGURA 24 - Espectros UV-Vis por reflectância difusa das amostras (A) $\text{ZnO}$ _CP e (B) $\text{ZnO}$ _CPHAM. ....	68
FIGURA 25 - Espectros UV-Vis por reflectância difusa das heteroestruturas $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{ZnO}$ com proporções molares de $\text{ZnO}$ , (A) 0,25, (B) 0,50, (C) 1,00 e (D) 2,00. ....	70
FIGURA 26 – Espectros de emissão FL das amostras de $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ via CP e CPTHAM. ....	72
FIGURA 27 – Espectros de emissão FL para as heteroestruturas $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{ZnO}$ com proporções molares de $\text{ZnO}$ de (0,25; 0,50; 1,00 e 2,00) via CPPS. ....	74
FIGURA 28 – (A) Descoloração em concentração relativa, (B) curvas de pseudo 1ª ordem e (C) curvas de pseudo 2ª ordem. ....	76

**LISTA DE TABELAS**

TABELA 1 – Características gerais do corante Rodamina B. ....	22
TABELA 2 – Valores de largura a meia altura e tamanho de cristalito para as amostras de $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ via CP e CPTHAM. ....	51
TABELA 3 – Valores de largura a meia altura e tamanho de cristalito para as amostras de ZnO via CP e CPTHAM. ....	54
TABELA 4 – Valores de largura a meia altura e tamanho de cristalito para as heteroestruturas obtidas por CPPS. ....	56

**LISTA DE ABREVIATURAS**

POA – Processos Oxidativos Avançados.

BV – Bandas de Valência.

BC – Bandas de Condução.

UV – Ultravioleta.

ETE's – Estações de Tratamento de Esgoto.

CPTHAM – Coprecipitação com posterior tratamento hidrotérmico assistido por microondas.

THAM – Tratamento hidrotérmico assistido por microondas.

PS – Processamento Sonoquímico.

nm – nanômetro.

µm – micrômetro.

eV – Elétron-volt.

MPa – Megapascal.

h – horas.

FL – Fotoluminescência.

M – Molar.

DRX – Difração de raios X.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

ERD – Espectroscopia de UV-Vis por Reflectância Difusa.

EFL – Espectroscopia de Fotoluminescência.

CP – Coprecipitação.

mL – Mililitros.

min – Minutos.

P.A. – Pureza Analítica.

g – grama.

CPPS – Coprecipitação com posterior processamento sonoquímico.

mm – Milímetro.

ICDD – International Centre for Diffraction Data (Centro Internacional de Dados de Difração).

FWHM – Full Width at Half Maximum (Largura a meia altura).

## SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO. ....	14
1.1 – Fotocatálise Heterogênea. ....	16
1.1.1 – Um Pouco Sobre Corantes. ....	20
1.2 – A Classe dos Molibdatos ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ). ....	22
1.3 – Óxido de Zinco ( $\text{ZnO}$ ). ....	25
1.4 – Teoria de Bandas: Condutores, Semicondutores e Isolantes. ....	27
1.4.1 – Luminescência. ....	29
1.4.1.1 – Fotoluminescência. ....	31
1.4.2.1 – Ordem e Desordem. ....	32
2 – OBJETIVOS. ....	34
3 – METODOLOGIA. ....	36
3.1 – Síntese dos pós de $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ puros. ....	37
3.1.1 – Síntese do $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ por coprecipitação (CP). ....	37
3.1.2 – Síntese do $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ por coprecipitação com posterior tratamento hidrotérmico assistido por microondas (CPTHAM). ....	38
3.2 – Síntese dos pós de $\text{ZnO}$ puros. ....	39
3.2.1 – Síntese do $\text{ZnO}$ por CP. ....	39
3.2.2 – Síntese do $\text{ZnO}$ por CPTHAM. ....	40
3.3 – Síntese das heteroestruturas $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{ZnO}$ com proporções molares de $\text{ZnO}$ de (0,25; 0,50; 1,00 e 2,00) com relação a 1 mol de $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ obtidos por coprecipitação com posterior processamento sonoquímico (CPPS). ....	41
3.4 – Caracterização. ....	42
3.4.1 – Difração de Raios X (DRX). ....	42
3.4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). ....	44
3.4.3 – Espectroscopia de UV-Vis por Reflectância Difusa (ERD). ....	45
3.4.4 – Espectroscopia de Fotoluminescência (EFL). ....	46
3.4.5 – Processo de Fotocatálise Heterogênea (PFH). ....	48
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO. ....	49
4.1 – Caracterização dos pós obtidos por Difração de Raios X (DRX). ....	50
4.1.1 – $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ puro obtido por CP e CPTHAM. ....	50
4.1.2 – $\text{ZnO}$ puro obtido por CP e CPTHAM. ....	52

4.1.3 – Heteroestruturas $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{ZnO}$ com proporções molares de ZnO de (0,25; 0,50; 1,00 e 2,00) com relação a 1 mol de $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ obtidos por CPPS. ....	54
4.2 – Caracterização dos pós obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). ....	57
4.2.1 – $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ puro obtido por CP e CPTHAM. ....	57
4.2.2 – ZnO puro obtido por CP e CPTHAM. ....	60
4.2.3 – Heteroestruturas $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{ZnO}$ com proporções molares de ZnO de (0,25; 0,50; 1,00 e 2,00) com relação a 1 mol de $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ obtidos por CPPS. ....	64
4.3 – Caracterização dos pós obtidos por Espectroscopia UV-Vis por Reflectância Difusa (ERD). ....	67
4.3.1 – $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ puro obtido por CP e CPTHAM. ....	67
4.3.2 – ZnO puro obtido por CP e CPTHAM. ....	68
4.3.3 – Heteroestruturas $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{ZnO}$ com proporções molares de ZnO de (0,25; 0,50; 1,00 e 2,00) com relação a 1 mol de $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ obtidos por CPPS. ....	69
4.4 – Caracterização dos pós obtidos por Espectroscopia de Fotoluminescência (EFL). ....	70
4.5 – Avaliação da Atividade Fotocatalítica. ....	75
5 – CONCLUSÕES. ....	78
6 – REFERÊNCIAS. ....	80

# 1 - INTRODUÇÃO

## 1 - INTRODUÇÃO

A grande relevância e importância do desenvolvimento de novos materiais cerâmicos semicondutores se dá pela crescente demanda por novas tecnologias. Uma delas está voltada ao tratamento/eliminação de resíduos não biodegradáveis, oriundos geralmente das atividades antrópicas e do mau uso de recursos naturais, além da ineficiência dos tratamentos biológicos que são empregados na maioria das estações de tratamento de esgoto existentes.

Recentemente, vários fotocatalíticos tem sido empregados em POA's, especialmente em fotocatalise heterogênea, na remoção/eliminação de resíduos orgânicos não biodegradáveis, tais como: corantes como a Rodamina B, Tartrazina, dentre outros, que geralmente estão presentes em águas de rejeito oriundas de indústrias e que podem oferecer riscos toxicológicos tanto para a biota quanto para o próprio ser humano (ALEMI, KASHIFI e SHABANI, 2014; TANG e AN, 1995; FENG et al., 2017; ESPLUGAS et al., 2002; MOLINARI et al., 2017).

Os corantes como a Rodamina B, mesmo com riscos de desencadear vários problemas ambientais caso não utilizados com os devidos cuidados necessários para com o meio ambiente, são largamente usados em múltiplas aplicações, tais como, em indústrias têxteis, de papel, couros, aditivos, alimentos e cosméticos. A preocupação com a utilização dos corantes dá-se pela sua produção em larga-escala e estabilidade química (FORGACS, CSERHÁTI e OROS, 2004).

Diante desta preocupação, a degradação de corantes presentes em rejeitos industriais tem despertado a atenção de forma significativa, sendo muitos os métodos de remediação propostos. Técnicas físicas tradicionais tem sido bastante utilizadas na remoção de corantes contaminantes, sendo algumas delas adsorção em carvão ativado, ultrafiltração, osmose reversa, coagulação por agentes químicos, permuta iônica em resinas sintéticas adsorventes, etc. Devido tais técnicas citadas promoverem somente a mudança de fase do contaminante, ou seja, pelo fato destas técnicas transferirem o corante orgânico da água residual para o adsorvente, tornam-se inadequados, pois maiores seriam os custos visto que o resíduo sólido teria de ser tratado e o adsorvente utilizado regenerado. Contudo, a técnica de fotocatalise heterogênea tem sido largamente empregada no tratamento de águas de rejeitos contendo corantes, devido esta, ser capaz de mineralizar totalmente os contaminantes orgânicos presentes (KONSTANTINOU et

al., 2004; SAQUIB et al., 2008; SILVA, WANG e FARIA, 2006; STYLIDI, KONDARIDES e VERYKIOS, 2004; SU, HONG e TSENG, 2004; TANG e AN, 1995).

### 1.1 – Fotocatálise Heterogênea

Na atualidade, é cada vez mais notória a necessidade por novos sistemas capazes de garantir um baixo nível de contaminantes presentes em efluentes industriais e rejeitos urbanos. Os processos que se mostram mais eficientes e que são largamente utilizados no tratamento de efluentes para a destruição de compostos tóxicos, são o tratamento biológico e a incineração, onde geralmente os contaminantes sofrem oxidação e redução. Mas o elevado custo para a incineração, os longos prazos para que o efluente atinja os padrões exigidos e a possibilidade de geração de subprodutos tóxicos oriundos de oxidação incompleta, são algumas das desvantagens para estes processos. Ainda assim, o tratamento biológico se destaca frente aos tratamentos físico-químicos empregados, tal como a adsorção usando carvão ativado, visto que estes, geralmente não destroem os contaminantes, promovendo somente a transferência de fase destes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Dentre os processos para descontaminação ou de tratamento de resíduos, os “Processos Oxidativos Avançados” (POA) são os mais promissores no que diz respeito ao tratamento de efluentes nos últimos anos, despertando a atenção do meio científico, devido a serem baseados na geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que são agentes extremamente oxidantes. Devido os radicais hidroxila possuírem um elevado potencial de oxidação ( $E_{\text{oxi}} = 2,8 \text{ V}$ ), podem reagir com uma multiplicidade de classes de compostos que podem ser mineralizados gerando produtos, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Para a geração de radicais hidroxila podem ser usados POA's em sistemas homogêneos ou heterogêneos, fazendo ou não a utilização de radiação ultravioleta. Dentre os POA's podem ser citados processos utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, reações de Fenton ou Foto-Fenton, além de materiais semicondutores na fotocatalise heterogênea (LEGRINE, OLIVEROS e BRAUN, 1993; HUANG, DONG e TANG, 1993).

A fotocatalise heterogênea é um processo que tem sido bastante investigado nos últimos anos, trazendo bons resultados em relação a degradação de resíduos orgânicos e inorgânicos, sendo um dos POA mais utilizados e de grande importância no tratamento de contaminantes não biodegradáveis, tais como os poluentes

emergentes (FUJISHIMA e HONDA, 1972; FINCUR et al., 2017; GARZA-CAMPOS et al., 2016; NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Inicialmente, o estudo da fotocatalise heterogênea teve como principal objetivo a produção de combustíveis utilizando materiais de baixo custo, onde células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o intuito de se converter energia solar em energia química. Esse processo foi descrito pela primeira vez por FUJISHIMA e HONDA, no ano de 1972, onde demonstraram a geração e obtenção de hidrogênio e oxigênio a partir da oxidação da água em suspensão de  $\text{TiO}_2$  sendo irradiado por uma célula fotoeletroquímica, fato este que posteriormente, levou o interesse de vários pesquisadores a busca pelo entendimento dos mecanismos presentes nos processos fotocatalíticos que promovem a oxidação da água além de íons inorgânicos (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; FUJISHIMA e HONDA, 1972).

PRUDEN e OLLIS em 1983, foram os pioneiros utilizando a fotocatalise heterogênea na descontaminação de águas de rejeitos contendo compostos não biodegradáveis, resultados estes que foram publicados em dois artigos, onde clorofórmio e tricloroetileno foram totalmente mineralizados, gerando íons inorgânicos pela irradiação de  $\text{TiO}_2$  em suspensão (PRUDEN e OLLIS, 1983a; PRUDEN e OLLIS, 1983b).

Atualmente, além de ser largamente utilizado na descontaminação de efluentes, o processo de fotocatalise heterogênea também possui outras aplicações importantes, podendo ser utilizada na geração fotocatalítica de hidrogênio e conversão de energia, e síntese fotocatalítica (HOFFMANN et al., 1995; OLIVEIRA et al., 2011).

A fotocatalise heterogênea consiste basicamente na ativação de um material semicondutor (neste caso  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ ), por uma fonte luminosa natural (luz solar) ou artificial (lâmpadas), gerando radicais hidroxilas ( $\text{HO}\cdot$ ) em sua interface, e promove a mineralização dos contaminantes não biodegradáveis em espécies não tóxicas como:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e sais inorgânicos (AHMED et al., 2011; FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000; NOGUEIRA e JARDIM, 1998; SIRÉS et al., 2014).

Em função da sua estrutura eletrônica apresentam fotoatividade. Vários são os semicondutores que podem ser utilizados num processo fotocatalítico heterogêneo, sendo alguns deles,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ . Em alguns casos a combinação da fotoatividade com a fotoestabilidade pode não ser “amigável”, um caso específico é do  $\text{CdS}$ , que pode receber irradiação de até 510 nm, mas que sofre fotocorrosão dando origem a  $\text{Cd}^{2+}$  e enxofre quando irradiado, impossibilitando assim sua

utilização. Dentre estes, o  $\text{TiO}_2$  destaca-se devido apresentar algumas características e propriedades importantíssimas, como boa estabilidade química em ampla faixa de pH, baixa toxidez, excelentes fotoatividade e fotoestabilidade, insolúvel em água, abundante, possui baixo custo, inércia química e biológica, e em relação a corrosão e fotocorrosão é estável (AUGUGLIARO et al., 2007; HOFFMANN et al., 1995; MACHADO et al., 2012a; NOGUEIRA e JARDIM, 1998; OLIVEIRA et al., 2012).

Um material semiconductor é caracterizado por apresentar duas regiões distintas, denominadas bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), existindo entre elas uma região chamada “band gap”. Essa região não apresenta estados eletrônicos devido a sobreposição das funções de onda das BV e BC ser destrutiva para esta região. A região do “band gap” pode ser definida como a energia mínima necessária para a excitação e promoção de um elétron de um estado energético de menor energia (BV) para um estado energético de maior energia desocupado (BC). Na banda de valência localiza-se a região de energia mais baixa (ligantes), e na banda de condução a região que apresenta energia mais alta (antiligantes) e estados de energias mais elevados desocupados (virtuais), para onde os elétrons são promovidos sendo capazes de gerar campos deslocalizados de energia sobre a estrutura cristalina do material, proporcionando capacidade de condutividade elétrica semelhante a apresentada pelos metais (OLIVEIRA e SILVEIRA, 2011; NOGUEIRA e JARDIM, 1998; SOUZA, 2009).

Quando um fotocatalisador recebe energia de uma fonte de radiação ultravioleta em um comprimento de onda específico, e essa energia é maior ou igual a energia de “band gap”, os elétrons da BV são excitados para a BC, ou seja, migram da banda de valência para a banda de condução quando absorvem a energia fornecida pela fonte luminosa, gerando assim pares de elétron/buraco na BV, que possuem um potencial capaz de oxidar a água e também agentes contaminantes adsorvidos na superfície do fotocatalisador (FIGURA 1.1). Dessa forma, a taxa de recombinação de pares elétron/buraco é uma característica que pode definir se o material é ou não um bom fotocatalisador, ou seja, o melhor fotocatalisador possivelmente pode ser aquele que apresentar a menor taxa de recombinação (recombinação lenta) dos pares elétron/buraco (HOFFMANN et al., 1995; SOUZA, 2015; XIONG et al., 2011).

Um outro aspecto importante capaz de definir a eficiência de um fotocatalisador é a necessidade do potencial redox para a evolução de hidrogênio e oxigênio da água e para geração de espécies reativas de oxigênio (peróxido de hidrogênio, radicais hidroxila e superóxido) estar dentro da faixa de “band gap” do semiconductor

usado, ou seja, o potencial gerado pelos pares de elétron/buraco deve ser maior ou igual ao potencial necessário para a oxidação da água para que sejam gerados os radicais hidroxilas (AHMED et al., 2010).

Quando um material semiconductor é fotoexcitado com radiação UV com energia maior ou igual a energia de “band gap”, elétrons da BV são excitados e promovidos a BC, assim formando pares de elétron/buraco em sua superfície, sendo que o buraco deixado pelo elétron na BV vai ser responsável pela oxidação da água adsorvida na superfície do material gerando HO•, que por sinal possuem um elevado potencial de oxidação. O elétron excitado para a BC tenderá a reagir com O<sub>2</sub>, gerando espécies também altamente reativas como o peróxido e ânions superóxidos (SOUZA, 2015). A FIGURA 1 ilustra este processo de forma detalhada.

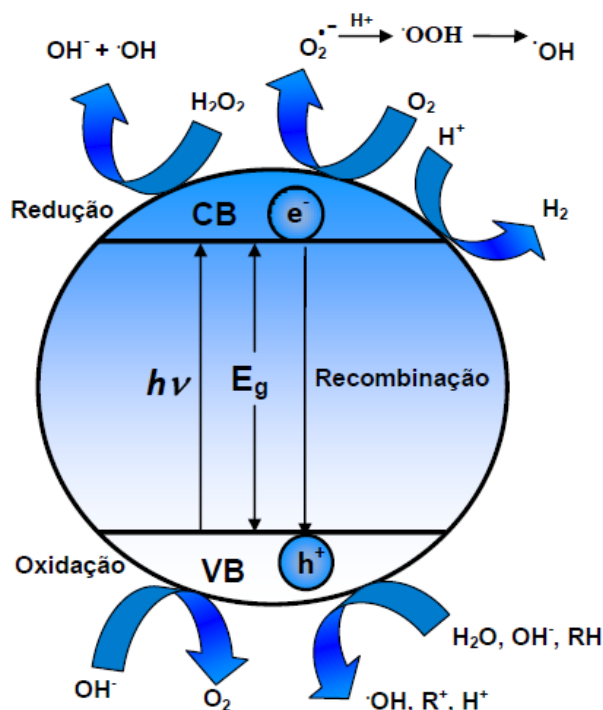
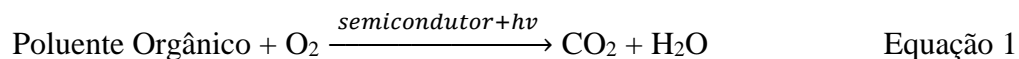


FIGURA 1 – Mecanismos que ocorrem na fotoativação de um material semiconductor. Fonte: (MACHADO et al., 2012a)

No caso de a fotocatalise heterogênea ser utilizada na degradação de poluentes orgânicos, substâncias termodinamicamente mais estáveis como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O podem ser gerados, sendo o poluente totalmente mineralizado e eliminado (FILHO, 2007; FRANÇA, 2011; OLIVEIRA et al., 2011). O processo global desta reação pode ser representado de acordo com a EQUAÇÃO 1:



### 1.1.1 – Um Pouco Sobre Corantes

A bastante tempo, aditivos naturais e sintéticos são largamente utilizados com o intuito de melhorar as características sensoriais de alimentos, medicamentos e cosméticos de acordo com necessidades relacionadas com exigências dos consumidores destes tipos de produtos. Neste contexto, por ser a primeira característica sensorial observada, a cor será de extrema importância para a aceitação de determinado produto alimentício por parte dos consumidores. Sendo assim, os aditivos não são utilizados somente para induzir sensação de cor, mas também textura, aroma e sabor, estimulando de certa forma o apetite a partir da aparência apresentada pelo alimento. Esta é a justificativa para que cada vez mais a indústria alimentícia utilize corantes em seus produtos com o único intuito de atender cada vez mais as necessidades demandadas pelo consumidor (OSTROSKI, BARICCATTI e LINDINO, 2005; AMIN, HAIMED II e ELSTTAR, 2010).

Alguns são os motivos para que sejam adicionados corantes nos alimentos como, fazer com que o produto se torne mais atraente para o consumidor; recuperação da aparência original do produto, que pode ser afetada por fases de beneficiamento, como estocagem, embalagem ou até mesmo na distribuição; conferir cor para aqueles desprovidos e reforçar para aqueles alimentos onde as cores já estão presentes (CONSTANT, STRINGUETA E SANDI, 2002).

Em decorrência de os corantes serem largamente utilizados pelos diversos setores industriais, muitos efluentes com elevada carga de contaminantes é gerada, sendo descartados na maioria das vezes de forma irresponsável em cursos hídricos, acarretando conseqüentemente em problemas ambientais e alterando assim aquele ecossistema, prejudicando processos simbióticos, diminuindo o processo de reoxigenação da água. Esta contaminação, acarreta também o impedimento da incidência de luz no meio aquático, impedindo assim que a fotossíntese ocorra naquele ambiente, além de trazer riscos de doenças para os animais daquela biota e para os seres humanos por serem

agentes cancerígenos e mutagênicos (BÖER, 2013; GUPTA et al., 2011; KANT, 2012; KAYRANLI, 2011; MACHADO et al., 2012b; SANGUI e BHATTACHARYA, 2002). Sendo assim, a degradação dos corantes presentes nos rejeitos industriais, ou seja, a remoção da cor da água contaminada, é um dos principais objetivos do tratamento da água nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE).

O Rodamina B, corante pertencente a classe dos xantenos que de acordo com a IUPAC recebe o nome cloreto de 9 – (2 – carboxifenil – 6 – dietilamino – 3 – xantenilideno – dietilamonio, é um dos corantes mais utilizados, possuindo aplicações em indústrias têxteis, indústrias de tingimento de ágatas, indústria alimentícia para animais, na produção de cartuchos de impressoras a jato e a laser e como traçador fluorescente em água. Algumas de suas principais características estão dispostas na TABELA 1 e sua estrutura molecular na FIGURA 2.

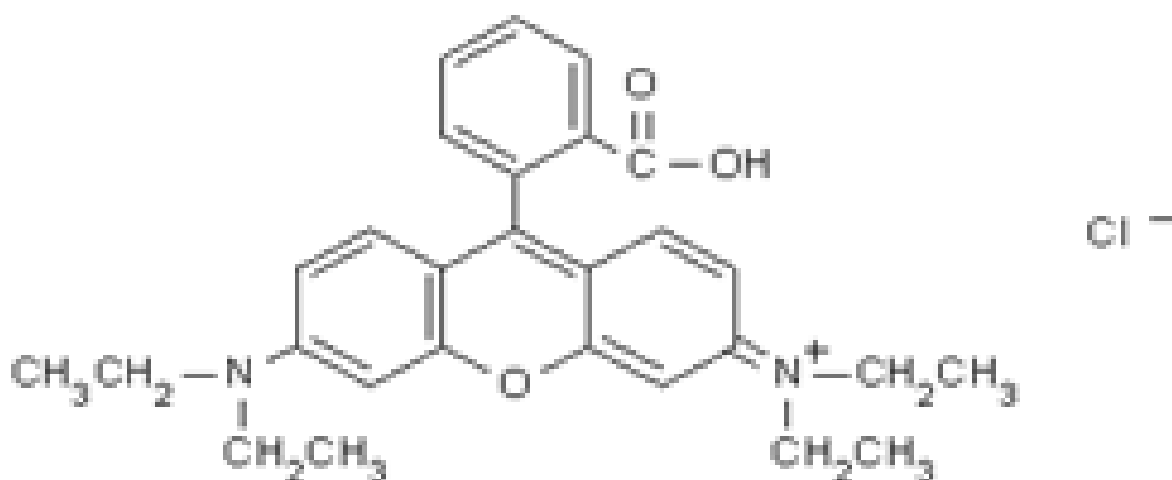


FIGURA 2 – Estrutura molecular do corante Rodamina B (ALCÂNTARA; IZIDORO e FUNGARO, 2015)

TABELA 1 – Características gerais do corante rodamina B (ALCÂNTARA; IZIDORO e FUNGARO, 2015)

<b>Número genérico</b>	<b>CI 45107*</b>
Grupos Cromóforos	- C = C- / - C = N- / Anel quinóide
Absorbância Máxima no Comprimento de Onda	543-557 nm
Massa Molecular	479,02 g
Fórmula Química	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl
Classe Ionização	Básico
Classe Química	Xanteno

\*CI = Número de classificação em Português (Color Index em Inglês)

## 1.2 – A Classe dos Molibdatos ( $\text{MoO}_4^{2-}$ )

Em anos recentes, materiais nanoestruturados, tal como  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  obtido via co-precipitação com posterior tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (CPTHAM), tornaram-se importantes devido as suas possíveis aplicações, sendo algumas delas: catálise (GHULE et al., 2007), sensores (BAO et al., 2013), semicondutores (CHOUDHURYA et al., 2016), materiais fotoluminescentes (GONÇALVES et al., 2004), fotocatalíticos (XU et al., 2016), dentre outras.

Diante da necessidade cada vez maior do desenvolvimento de novos materiais, molibdato de prata e molibdatos metálicos com diferentes cátions bivalentes (tais como  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dentre outros), tem sido sintetizados com as mais variadas estruturas e morfologias, despertando atenção de muitos pesquisadores por possuírem características e propriedades únicas, que podem levar a potenciais aplicações em diversas perspectivas (ARORA et al., 2012; BAO et al., 2013; BHATTACHARYA e GHOSH, 2007; GUO et al., 2012; LI et al., 2011; RANGEL et al., 2012; YEO et. al., 2016).

Recentemente, catalisadores de molibdato de ferro foram obtidos via método de moagem com ácido oxálico, sendo observada excelente seletividade deste material frente a oxidação de metanol em formaldeído. A partir de um estudo detalhado das características superficiais deste material, pôde ser observado também que para se

assegurar uma elevada seletividade a superfície deste catalisador deve ser rica em molibdênio (YEO et al., 2016).

RANGEL et al. (2012) relataram a obtenção de uma solução sólida de  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_6$  via reação do estado sólido, sendo observada uma elevada atividade catalítica na oxidação de CO a  $\text{CO}_2$ , apresentando maior eficiência catalítica se comparado com seus óxidos separados.

Ainda, GUO et al. (2012) investigaram o mecanismo de crescimento e evolução de energia de nanopartículas de  $\text{SrMoO}_4$  obtidos via método simples de microemulsão inversa à temperatura ambiente. As informações termocinéticas obtidas através das curvas de calor de calorimetria de fluxo e da derivada da entalpia permitiram a compreensão do mecanismo de reação, no qual é possível ao menos teoricamente, controlar a estrutura e as direções do crescimento dos nanocristalitos.

LI et al. (2011) estudaram as propriedades fotoluminescentes e eletroquímicas de cristais nano-octaédros de  $\text{CdMoO}_4$  obtidos por uma rota de microemulsão inversa à temperatura ambiente. Os resultados obtidos apontaram para potenciais aplicações em dispositivos optoeletrônicos e construção de sensores.

Nanoestruturas de molibdato de prata ( $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ ) são pertencentes à família dos compostos que possuem a fórmula  $\text{A}_2\text{BO}_4$ . Apresentam duas formas estruturais, sendo elas  $\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$  (tetragonal) e  $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$  (cúbica). A estrutura do tipo espinélio cúbico possui oito unidades do ânion  $\text{MoO}_4^{2-}$ , com formato tetraédrico na célula unitária, enquanto o cátion  $\text{Ag}^+$  possui coordenação com 6 oxigênios. A partir de um tratamento térmico adequado, acima de  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , a fase  $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$  pode ser obtida a partir da fase  $\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$  (ARORA et al., 2012). Na FIGURA 3 está a representação da estrutura do  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  cúbico tipo espinélio.

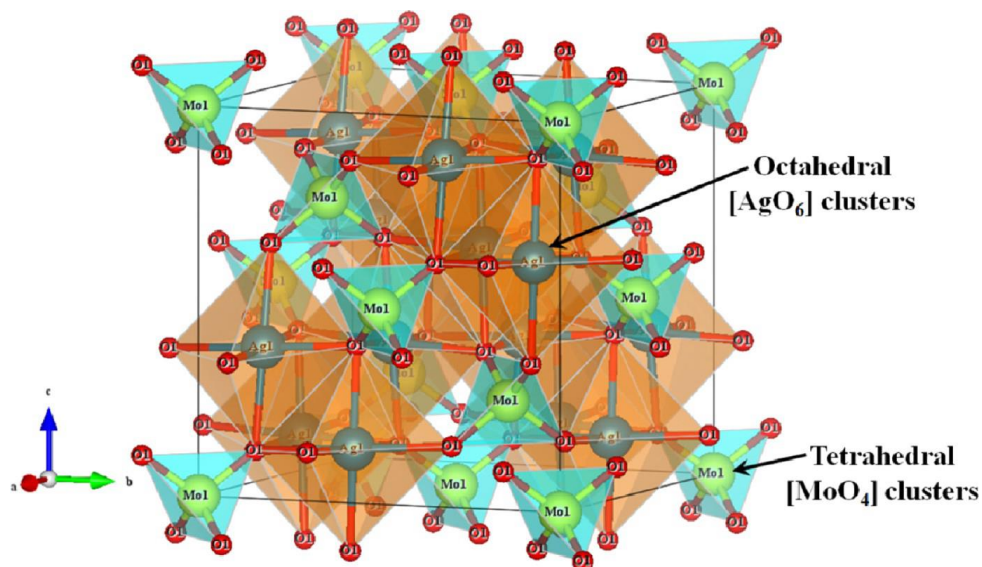


FIGURA 3 – Representação esquemática da célula unitária cubica de cristais de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  (GOUVEIA et al., 2014).

Vários trabalhos recentes relatam sobre a síntese e caracterização de materiais de molibdato de prata, além da observação de propriedades físicas e químicas que podem levar a aplicações em sensores, materiais fotoluminescentes, catalíticos, etc.

BHATTACHARYA e GHOSH (2007) investigaram o crescimento de fases dispersas de nanofios de  $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ , nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  e nanobastões de  $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  no interior de uma matriz de cristais não convencional de molibdato de prata que possuía uma grande quantidade de lacunas.

BAO et al. (2013) sintetizaram com sucesso nanofios de molibdato de prata decorados com nanopartículas de Ag utilizando um método de reação química a base de solução. Foi constatado que o material obtido possuía elevada sensibilidade na detecção de moléculas orgânicas, tais como p-aminotiofenol e mercaptopiridina por meio da técnica de espectroscopia Raman de superfície melhorada, devido a formação de muitos pontos “quentes” plasmônicos na superfície dos nanofios.

Geralmente, as possíveis aplicações para um dado material estarão diretamente relacionadas com as propriedades apresentadas pelo mesmo, que por consequência são dependentes das características estruturais e morfológicas (estrutura, composição, pureza, tamanho das partículas, morfologia, área superficial), sendo que estas características são dependentes do método de preparo e processamento de um dado material.

Dentro deste contexto, várias classes de materiais estão sendo desenvolvidas, dentre elas a classe dos molibdatos, através de métodos (no caso deste trabalho, por CPTHAM), que buscam tempos de síntese menores e temperaturas brandas, com o intuito de se obter propriedades e características estruturais favoráveis para diversas finalidades, onde que no THAM ocorre a irradiação da solução por micro-ondas, com o aquecimento ocorrendo de forma homogênea e direta, promovendo maior quantidade de choques efetivos entre as partículas dispersas, acarretando pós com maior grau cristalino, além de permitir que o tamanho e a morfologia sejam controlados (PILLI et al., 2011; GEDANKEN, 2004; LOURENÇO et al., 2010).

A fotocatalise heterogênea utilizando  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  como fotocatalisador traz a possibilidade de excelentes resultados frente a degradação do corante Rodamina B, que é largamente utilizado nas indústrias têxteis e alimentícia, podendo ser agente causador de prejuízos ao meio ambiente e a saúde humana.

### 1.3 – Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco é um composto que pode ser encontrado naturalmente em um mineral chamado zincita, é solúvel em ácidos e bases, insolúvel em água e possui elevada sensibilidade a luz. É um excelente semicondutor do tipo n que apresenta sistema cristalino hexagonal do tipo wurtizita e grupo espacial  $P6_3mc$ , possui banda larga de band gap de 3,37 eV, baixo custo e é considerado de baixa toxicidade (ABRAROV et al., 2004; BARROS et al., 2006; COSTA et al., 2007; DHAGE, PASRICHA e RAVI, 2005; KOUDELKA, HORÁK E JARIABKA, 1994; NAKANISHI et al., 1999; PEREZ-LOPES et al., 2005).

A estrutura do óxido de zinco possui orientação tetraedral em uma só direção com camadas ocupadas por átomos de oxigênio. A FIGURA 4 nos tráz a representação desta estrutura e a distribuição do zinco e átomos de oxigênio.

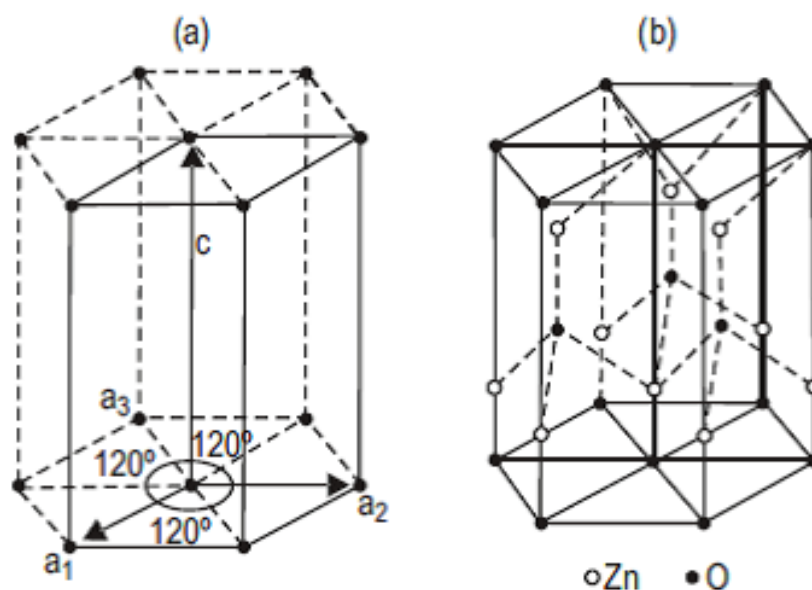


FIGURA 4 – Estrutura e a distribuição do zinco e átomos de oxigênio: (a) célula unitária; (b) concentração de átomos de Óxido de Zinco. (BARROS et al., 2007), adaptada.

Por ser um material cerâmico versátil e por apresentar propriedades ópticas excelentes tais como: baixa constante dielétrica, elevada estabilidade química além de propriedades fotoelétricas e piezoelétricas, tem despertado a atenção do meio científico por ter a possibilidade de aplicações tecnológicas diversas como em catalisadores, varistores, aditivos em óleos lubrificantes, materiais luminescentes, sensores de gás, protetores solares, pigmentos, materiais farmacêuticos, dentre outras (ABRAROV et al., 2004; BARROS et al., 2006; DHAGE, PASRICHA e RAVI, 2005; NAKANISHI et al., 1999; PEREZ-LOPES et al., 2005).

Diante das propriedades apresentadas por este material e também pelas várias possibilidades de aplicações, vários são os trabalhos recentes que investigam e tentam aprimorar mais ainda as características apresentadas por este material por meio da inserção de impurezas e defeitos, pela combinação com outros tipos de materiais visando a sinergia entre estes ou pela simples variação de métodos de síntese.

FLORES et al. (2016) sintetizaram e estudaram uma estrutura core-shell de ZnO@ZnS obtida pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas. Com o intuito de se avaliar a influência nas propriedades estruturais e ópticas, as amostras foram sintetizadas utilizando dois solventes diferentes, água e etilenoglicol. Foi constatado que as melhores amostras foram obtidas usando etilenoglicol, e que foram observados picos característicos para ambos, ZnO e ZnS, mas com ZnS apresentando um baixo grau de

crystalinidade. Foi observado ainda, que a emissão luminescente para o sistema decorado em água apresentou maior intensidade.

Em outro trabalho desenvolvido recentemente, micro-bastões de ZnO com estrutura hexagonal do tipo wurtzita foram sintetizados em folhas de zinco pelo método hidrotérmico em soluções com pH 8 e 9, usando  $\text{NH}_4\text{OH}$  para correção. As técnicas de difração de raios X e MEV foram usadas para comprovação das fases obtidas. Em relação a fotoluminescência realizada a temperatura ambiente usando excitação em 215 nm, foram observadas duas bandas verdes de intensidade máxima em aproximadamente 540 nm (2,30 eV) devido a presença de oxigênios intersticiais ( $\text{O}_i^-$ ), e uma banda em aproximadamente 570 nm (2,18 eV) sendo explicada pela presença de vacâncias de oxigênio ( $\text{V}_o^+$ ) (EKTHAMMATHAT et al., 2015).

BERGER et al. (2016) relataram em seu trabalho um estudo comparativo da influência de um recozimento térmico sob pressão (1,72 MPa) versus pressão ambiente em películas finas de ZnO tratadas a 330 °C por 32 h, sendo estudados os efeitos deste estudo sobre a estrutura, morfologia e nas propriedades ópticas e de sensibilidade a gases do material. Os resultados obtidos mostraram que a orientação preferencial das películas finas de ZnO de estrutura wurtzita nos planos [002] ou [101] é induzido de acordo com as condições de recozimento utilizados. Foi observado também que o recozimento térmico assistido por pressão melhorou em um fator de duas vezes a sensibilidade de  $\text{H}_2$  das películas finas de ZnO.

#### 1.4 – Teoria de Bandas: Condutores, Semicondutores e Isolantes

Os materiais metálicos e semicondutores possuem uma característica em comum que é a condução eletrônica. Uma diferença mínima (1 eV - 4 eV) existente entre os níveis de energia da banda de valência e a banda de condução chamada “banda proibida” ou “band gap” é o que caracteriza os materiais semicondutores. O “band gap” é suficientemente estreito, a ponto de a temperatura ambiente ser capaz de excitar termicamente transportadores de carga. Contudo, para os metais a condutividade diminui com o aumento da temperatura, ocorrendo o inverso para os semicondutores, aumentando a condutividade de acordo com o aumento da temperatura (SANTOS, 2016; SAPOVAL, 2003; SHRIVER e ATKINS, 2008).

Os semicondutores geralmente podem ser de dois tipos, “*n*” e “*p*”. Onde estas designações vão estar relacionadas com os dois tipos de transportadores existentes

nos semicondutores, elétrons e buracos. De acordo com isso, pode ocorrer três tipos de condução: a do tipo “*n*”, onde elétrons vão estar em maior quantidade; do tipo “*p*”, quando buracos estarão em maior quantidade ; e “particular”, onde a quantidade de elétrons e buracos serão iguais (WRIGHT e EDWARDS, 2008).

O valor de gap para materiais semicondutores geralmente é intermediário aos valores de gap para condutores e isolantes, ou seja, maior do que o valor de gap para materiais condutores e menor do que o valor encontrado para materiais isolantes, que geralmente é maior que 4 eV (CHAUDHURI e PARIA, 2012).

Quando a parte mais baixa da BC e o topo da BV (região mais provável de ocorrer transição banda-a-banda) estão localizadas no mesmo ponto e momentos do espaço, a transição eletrônica pode ocorrer de forma direta, não havendo mudança no valor de  $k$ . Esse tipo de transição é denominado transição direta, e os materiais que apresentam esse tipo de estrutura de banda onde ocorrem este tipo de transição são denominados materiais de gap direto. Já para materiais onde a parte mais baixa da BC é deslocada em relação ao topo da BV a transição direta é proibida de acordo com a regra de seleção de  $k$  para a transição direta. Sendo assim, essa transição poderá ocorrer somente se for intermediada por absorção ou emissão de fônons, sendo este tipo de transição denominada transição indireta. Os materiais que apresentam este tipo de transição são chamados matérias de gap indireto (RODRIGUES e GALZERANI, 2012). A FIGURA 5 ilustra a estrutura de bandas para materiais semicondutores.

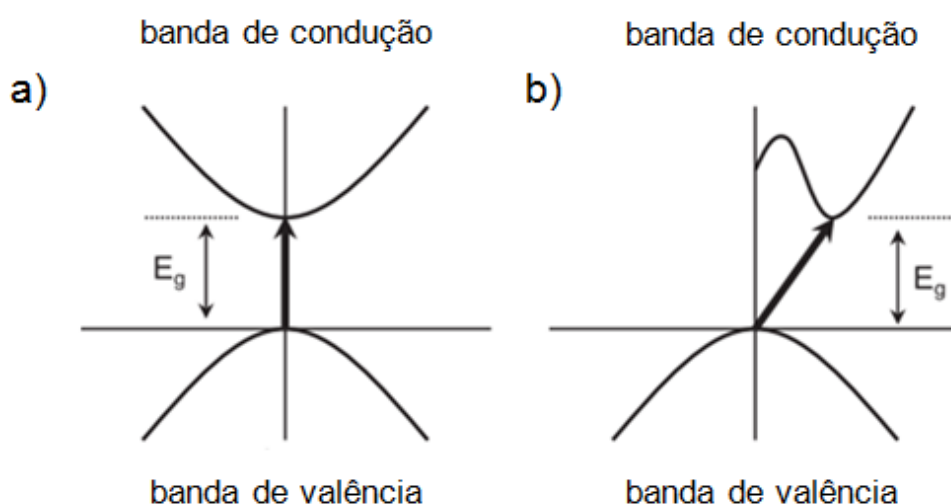


FIGURA 5 - Estrutura de bandas em (a) semicondutor de gap direto e (b) semicondutor de gap indireto. (ABDULLAH et al., 2006), adaptada.

As transições eletrônicas diretas podem ser permitidas ou proibidas, existindo sempre um valor de  $n$  associado, sendo dessa mesma forma para as transições eletrônicas indiretas. Para as transições permitidas direta e indireta os valores são 1/2 e 3/2, respectivamente, e para as proibidas 2 e 3, respectivamente (EBRAHEEM e EL-SAIED, 2013; CHEN et al., 2016).

A intensidade de absorção dos materiais é medido pelo coeficiente de absorção, que é dado pela equação de Wood e Tauc (EQUAÇÃO 2) (WOOD e TAUC, 1972).

$$\alpha = \frac{A(\hbar\nu - E_g)^n}{\hbar\nu} \quad \text{Equação 2}$$

onde,  $A$  é a constante de proporcionalidade,  $\hbar$  é a constante de Planck,  $\nu$  a frequência da luz,  $E_g$  a energia de “band gap”,  $\alpha$  o coeficiente de absorção próxima à borda de absorção e  $n$  sendo o valor relacionado ao tipo de transição.

Com o rearranjo da equação, temos:

$$\hbar\nu\alpha = A(\hbar\nu - E_g)^n \quad \text{Equação 3}$$

$$\sqrt[n]{\hbar\nu\alpha} = A(\hbar\nu - E_g) \quad \text{Equação 4}$$

$$(\hbar\nu\alpha)^{1/n} = A(\hbar\nu - E_g) \quad \text{Equação 5}$$

Igualando  $(\hbar\nu\alpha)^{1/n}$  a zero, temos que  $\hbar\nu = E_g$ , e então, a energia de “band gap” pode ser obtida plotando um gráfico com os eixos  $(\alpha\hbar\nu)^2$  x  $(\hbar\nu)$ , e pela extrapolação de uma reta perpendicular à curva, até a intersecção do eixo de abscissas, onde  $(\hbar\nu\alpha)^{1/n}$  a zero (WOOD e TAUC, 1972; ABDULLAH et al., 2006; ZHANG et al., 2015).

#### 1.4.1 – Luminescência

Luminescência é um fenômeno no qual uma substância emite luz após ser excitada eletronicamente em decorrência da absorção de radiação (LAKOWICZ, 2007; SHRIVER e ATKINS, 2008). A partir do tipo de excitação que uma substância é submetida, os tipos de luminescência podem ser definidos, como por exemplo, a fotoluminescência (onde emissões ocorrem após a excitação por irradiação com radiação

eletromagnética), eletroluminescência (onde emissões ocorrem após a recombinação entre elétrons e buracos decorrente da influência gerada por um campo elétrico), quimioluminescência (emissão de luz não térmica a partir de uma reação química), ou triboluminescência (emissão decorrente da aplicação de tensões sobre cristais ou por fratura) (BINNEMANS, 2009).

A luminescência pode ser de dois tipos, fluorescência e fosforescência, que vai depender do estado excitado e é caracterizado pelo tempo de duração da emissão. Quando ocorre um decaimento radiativo de um estado excitado que possui mesma multiplicidade que do estado fundamental, ocorre a fluorescência. Já para que a fosforescência ocorra, deve acontecer um decaimento radiativo de um estado de multiplicidade diferente do que ocorre para o estado fundamental. A FIGURA 6 ilustra algumas possíveis transições após a excitação, além das descritas acima (BINNEMANS, 2009; LAKOWICZ, 2007; SHRIVER e ATKINS, 2008).

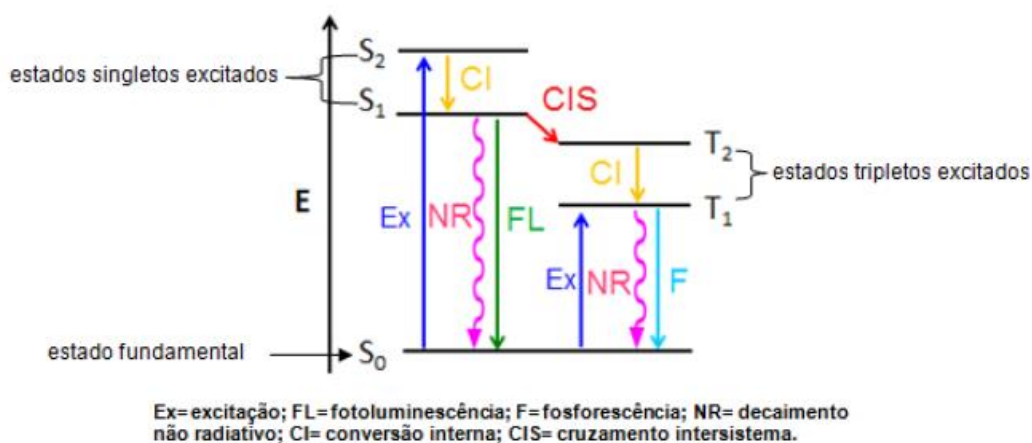


FIGURA 6 – Diagrama de Jablonski (SHRIVER e ATKINS, 2008).

Em soluções a temperatura ambiente geralmente a fosforescência não é observada, devido processos como decaimentos não radiativos (sem emissão de fótons) e de *quenching* (supressão da luminescência) que competem com a emissão (LAKOWICZ, 2007).

Em materiais semicondutores as propriedades fotoluminescentes podem ser afetadas tanto por características gerais como tamanho, morfologia e composição, quanto características estruturais, principalmente cristalinidade, desordem reticular e defeitos (intersticiais e vacâncias). A espectroscopia de fotoluminescência é cada vez

mais útil na caracterização da qualidade de materiais semicondutores, bem como na elucidação de comportamentos físicos, como defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio, oxigênios intersticiais) que são capazes de acompanhar a recombinação radiativa (WRIGHT E EDWARDS, 2008).

#### 1.4.1.1 - Fotoluminescência

O processo onde um determinado material absorve energia eletromagnética na forma de fótons e é capaz de irradiar fótons novamente é chamado de fotoluminescência (FL). Ou seja, processo no qual um elétron é excitado para um estado de maior energia, sendo que quando este retorna para um estado de mais baixa energia ocorre a emissão de um fóton (WRIGHT e EDWARDS, 2008). Além disso, quando ocorre o retorno desse elétron ao seu estado de equilíbrio a energia em excesso que foi absorvida pode ser liberada na forma de luz (processo radiativo) ou não (processo não radiativo). Essa energia emitida possui relação direta com a diferença de energia existente entre os dois estados eletrônicos envolvidos nesta transição. A quantidade de luz emitida deve fornecer uma quantidade de energia mínima suficiente, e no comprimento de onda específico para que o processo radiativo ocorra (RODRIGUES e GALZERANI, 2012).

No processo onde ocorre o fenômeno de FL, os fótons quando absorvidos geralmente estão na faixa da região do ultravioleta, e no processo de emissão de luz esses fótons são liberados na faixa da região do visível. O processo de FL, a temperatura ambiente, possui um modo específico de processos multifônon, apresentando vários canais de relaxação e o envolvimento de vários estados, caracterizando um “band gap” largo. Sendo assim, a emissão FL de banda larga é originada pela soma das emissões individuais, oriundas da recombinação radiativa de pares elétron/buraco armadilhados em estados do gap. Contudo, se nenhuma carga armadilhada faz com que as recombinações radiativas ocorram à temperatura ambiente, vibrações na rede cristalina (recombinações não radiativas) ocorrem consumindo a energia absorvida. Geralmente a existência de elétrons e buracos armadilhados no gap estão relacionados com a presença de defeitos e imperfeições (ORHAN et al., 2005; WRIGHT e EDWARDS, 2008).

Yan et al. (2008) obtiveram nanocubos de  $\text{In}(\text{OH})_3$  que exibiram uma forte e larga emissão PL inesperada na região azul-verde (com máxima intensidade em 480 nm), emissão que não pode estar relacionada com a transição banda-a-banda do  $\text{In}(\text{OH})_3$ , pois o band gap deste material é de aproximadamente 5,14 eV na região UV. Dessa forma,

a FL foi então relacionada a vacâncias de oxigênio, além de defeitos inseridos por meio do processamento hidrotérmico, fato já observado na síntese de óxidos semicondutores (ex.  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ). Anteriormente já havia sido relatado por Yang et al. (2006), que aglomerados de nanobastões e esferas de  $\text{In}(\text{OH})_3$  não apresentaram qualquer luminescência sob excitação de luz na faixa do UV.

#### 1.4.2.1 – Ordem e Desordem

A presença de pares elétron-buraco, vacâncias de oxigênio, bem como estados de superfície e transferência de carga, ou seja, interação luz-matéria por meio de defeitos intrínsecos são alguns dos motivos associados a emissão FL a temperatura ambiente em materiais que apresentam algum grau de ordem-desordem. A desordem a curto e médio alcance, em decorrência de defeitos estruturais como por exemplo, vacâncias de oxigênio e oxigênios intersticiais, é capaz de gerar estados localizados no “band gap” e uma distribuição de cargas não homogênea na célula, possibilitando o armadilhamento de elétrons, que depois de ser excitado por um fóton, acarreta uma emissão de banda larga promovida pela recombinação com um buraco por caminhos diferentes (SANTOS, 2016).

Algumas das propriedades de materiais vítreos, amorfos e cerâmicos são explicados por um conceito de ordem-desordem. Um sólido que apresenta estrutura desordenada é um sólido onde não existe completa ordem nas posições de seus átomos. Comumente, para que a estrutura desse material seja descrita, considera-se a escala de um átomo e seu análogo mais próximo, e quem sabe dois ou três átomos distantes. Já é conhecido que todo material sólido ou líquido apresenta estrutura até certo ponto nesta escala, que geralmente é denominada ordem a curto alcance. Em sólidos cristalinos esta ordem estrutural se estende por uma maior distância, de até dezenas ou centenas de distâncias atômicas, apresentando assim ordem a longo alcance, sendo os metais e alguns sólidos que possuem as ligações covalentes como majoritárias, exemplos de materiais que apresentam este tipo de ordem estrutural (FIGURA 7). A ordem a longo alcance propicia picos de difração característicos por serem estreitos, ajudando dessa forma a determinar a estrutura cristalina com maior precisão. Por ser sensível às ligações químicas dos átomos dentro dos clusters, a espectroscopia Raman pode ser utilizada para analisar a ordem a curto alcance (WRIGHT e EDWARDS, 2008).

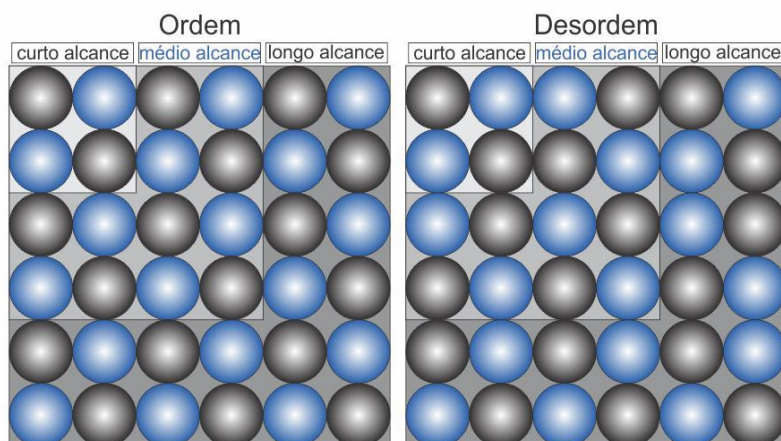


FIGURA 7 – Ilustração de ordem e desordem estrutural (WRIGHT e EDWARDS, 2008).

## **2 - OBJETIVOS**

## 2 – OBJETIVOS

### Objetivo principal:

- Investigação da influência da sinergia das heteroestruturas de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{ZnO}$  obtidas por coprecipitação com posterior processamento sonoquímico (CPPS), nas propriedades fotocatalítica e fotoluminescente.

### Objetivos específicos:

- Síntese dos pós puros de molibdato de prata ( $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) por duas vias, sendo elas, co-precipitação convencional (CP) e co-precipitação com posterior tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (CPTHAM).
- Síntese de heteroestruturas compostas de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  e  $\text{ZnO}$ , com quatro proporções molares diferentes de  $\text{ZnO}$  (0,25; 0,50; 1,00 e 2,00) para 1 mol de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  utilizando o processamento sonoquímico.
- Caracterização dos pós dos materiais sintetizados por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de UV-Vis por Reflectância Difusa (ERD), Espectroscopia de Fotoluminescência (EFL).

# **3 - METODOLOGIA**

### 3 – METODOLOGIA

#### 3.1 – Síntese dos pós de $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ puros

##### 3.1.1 – Síntese do $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ por coprecipitação (CP)

Para a síntese de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  os reagentes molibdato de sódio (99% pureza, Aldrich) e nitrato de prata (99% pureza, Aldrich) foram dissolvidos em água deionizada sob constante agitação (respeitando a estequiometria 2:1), levando a reação de coprecipitação entre os cátions  $\text{Ag}^+$  com os ânions  $\text{MoO}_4^{2-}$ , resultando na formação de um precipitado de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ . O material obtido foi lavado com água deionizada com o auxílio de uma bomba de vácuo e levado à estufa para secagem durante 24 h (GONÇALVES et al., 2015c).

A FIGURA 8 ilustra o fluxograma da síntese utilizando esta metodologia.

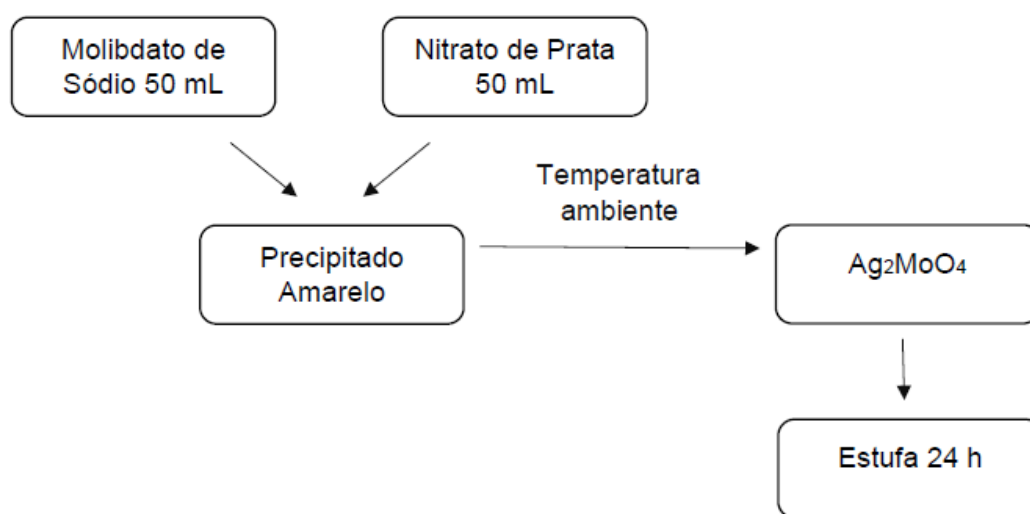


FIGURA 8 – Fluxograma de síntese para o  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  via CP.

### 3.1.2 – Síntese do $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ por coprecipitação com posterior tratamento hidrotérmico assistido por microondas (CPTHAM)

Para a síntese de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , os reagentes molibdato de sódio (99% pureza, Aldrich) e nitrato de prata (99% pureza, Aldrich) foram dissolvidos em água deionizada sob constante agitação (respeitando estequiometria 2:1), levando a reação de coprecipitação entre os cátions  $\text{Ag}^+$  com os ânions  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Após isso, foi observada a formação do precipitado branco de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ . Posteriormente, a mistura resultante foi transferida para um copo de teflon, e submetida ao tratamento hidrotérmico assistido por microondas (pressão de 3 atm) durante 30 min à 130 °C, com uma taxa de aquecimento de 30 °C/min. Por fim, o material obtido foi lavado com água deionizada com o auxílio de uma bomba de vácuo e levado a estufa para secagem durante 24 h (GONÇALVES et al., 2015a; GONÇALVES et al., 2015b).

A FIGURA 9 ilustra um fluxograma do procedimento adotado.

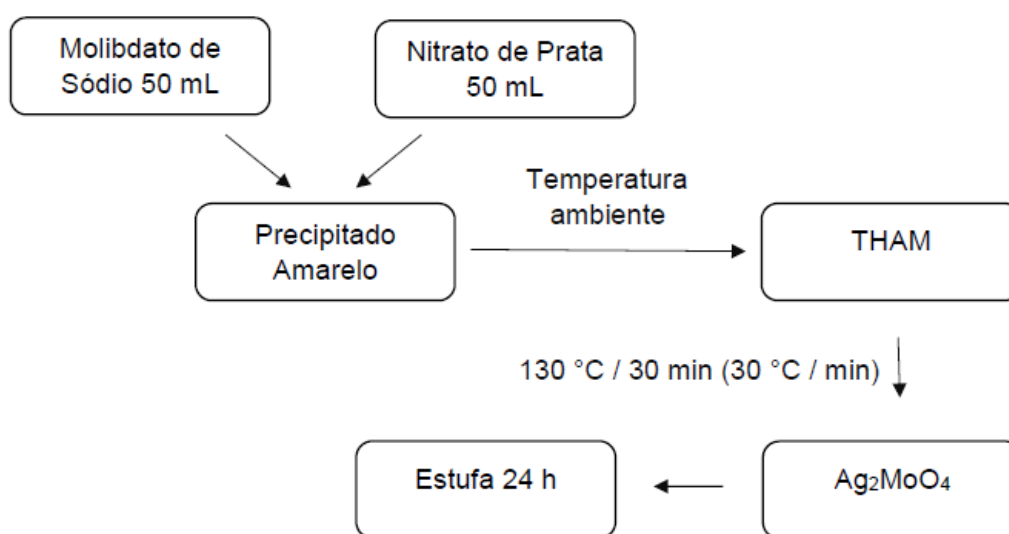


FIGURA 9 – Fluxograma de síntese para o  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  via CPTHAM.

### 3.2 – Síntese dos pós de ZnO puros

#### 3.2.1 – Síntese do ZnO por CP

Este método de síntese permite a obtenção de ZnO à temperatura ambiente, utilizando como reagentes: nitrato de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - Sigma-aldrich, P.A.) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$  – Merck, P.A.). Para obtenção das estruturas de ZnO, inicialmente foi diluído 6 g de  $\text{Zn}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 300 mL de água deionizada, em um béquer sob agitação. Simultaneamente, em outro béquer foi diluído 2 g de  $\text{NaOH}$  em 10 mL de água deionizada, perfazendo uma concentração de 5 M. A solução de  $\text{NaOH}$  foi adicionada lentamente (gotejando com uma pipeta Pasteur) à solução de nitrato de zinco sob agitação e a solução final foi mantida por 6 h, sob agitação constante, à temperatura ambiente para estabilização dos cristais de ZnO formados. O precipitado branco resultante, foi coletado por centrifugação e lavado repetidas vezes com água deionizada e álcool isopropílico até a obtenção do pH 7,0. O material então foi levado à estufa para secagem durante 24 h (GONÇALVES et al., 2015c).

A FIGURA 10 ilustra o fluxograma da síntese por esta metodologia.

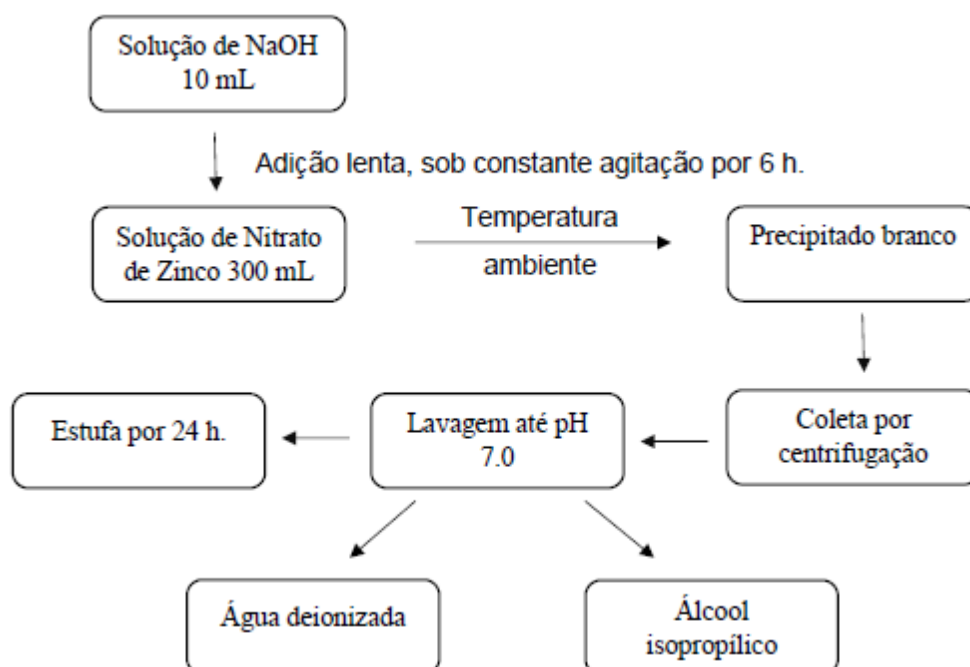


FIGURA 10 – Fluxograma de síntese para o ZnO via CP.

### 3.2.2 – Síntese do ZnO por CPTHAM

Para a obtenção das estruturas de ZnO via CPTHAM, foi adicionado 6 g de nitrato de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) em água deionizada (80 mL) sob constante agitação a 50 °C, até completa dissolução (aproximadamente 10 min). Separadamente, foi preparada uma solução 2 M de KOH (agente mineralizador) sendo adicionada lentamente até pH = 8. Em seguida a solução resultante foi transferida para um copo de teflon e submetida ao tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas durante 8 minutos a 120 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Por fim, o material foi resfriado a temperatura ambiente, centrifugado, lavado, e seco na estufa a 100 °C por 24 h (GONÇALVES et al., 2015a; GONÇALVES et al., 2015b).

A FIGURA 11 ilustra o fluxograma da síntese por esta metodologia.

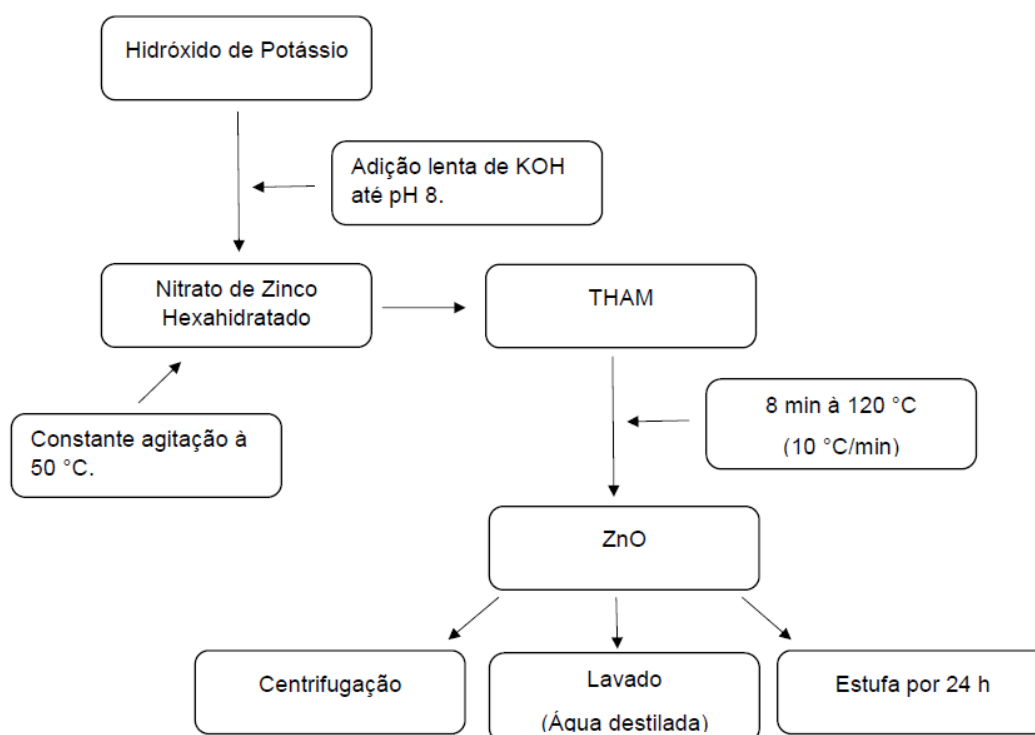


FIGURA 11 - Fluxograma de síntese para o ZnO via CPTHAM.

3.3 - Síntese das heteroestruturas  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{ZnO}$  com proporções molares de ZnO de (0,25; 0,50; 1,00 e 2,00) com relação a 1 mol de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  obtidos por coprecipitação com posterior processamento sonoquímico (CPPS).

Para a síntese das heteroestruturas foram utilizados os reagentes: Óxido de zinco (ZnO - obtido a partir dos reagentes nitrato de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - Sigma-aldrich, P.A) e hidróxido de sódio (NaOH – Merck, P.A.) por coprecipitação), molibdato de sódio (99% pureza, Aldrich) e nitrato de prata (99% pureza, Aldrich). Inicialmente a massa calculada de ZnO foi dissolvida em 40 mL de água deionizada e dispersa em ultrasson de ponta por 3 minutos. Separadamente, em dois béqueres foram dissolvidos  $\text{AgNO}_3$  em 25 mL de água deionizada e  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  em 40 mL de água deionizada, respectivamente. Em seguida a solução aquosa de  $\text{AgNO}_3$  foi adicionada sobre a mistura de ZnO em meio ultrassônico. Lentamente a solução de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  foi gotejada (com uma pipeta Pasteur) sobre a mistura resultante. Após a adição total da solução de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , a mistura resultante ficou sob constante agitação por 10 min. O material obtido foi centrifugado, lavado com água deionizada e levado a estufa para secagem durante 24 h.

A FIGURA 12 ilustra a metodologia através do fluxograma. Lembrando que este método foi utilizado na síntese das heteroestruturas para todas as proporções utilizadas de ZnO.

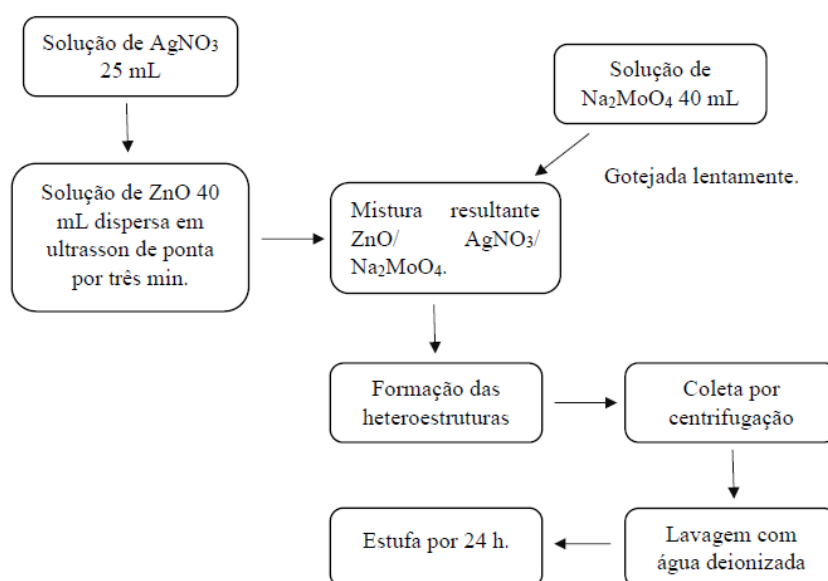


FIGURA 12 – Fluxograma de síntese das heteroestruturas  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{ZnO}$  com proporções molares de ZnO de (0,25; 0,50; 1,00 e 2,00) com relação a 1 mol de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  via CPPS.

### 3.4 - Caracterização

Para as caracterizações estruturais e morfológicas, bem como a avaliação das propriedades ópticas e fotocatalíticas dos pós obtidos foram utilizadas as seguintes técnicas: Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de UV-Vis por Reflectância Difusa (ERD), Espectroscopia de Fotoluminescência (EFL) e Processo de Fotocatálise Heterogênea (PFH), sendo todas realizadas a temperatura ambiente.

#### 3.4.1 – Difração de Raios X (DRX)

Sendo uma técnica de fundamental importância no estudo das propriedades estruturais apresentadas pelos materiais, a difração de raios X é utilizada para a verificação da formação das fases de um determinado material, composição e avanço da ordem/desordem a longo alcance (SOUZA, 2015).

Por meio desta técnica é possível a identificação de materiais cristalinos desconhecidos por meio de um padrão de DRX já conhecido que é único para cada material. Dessa forma, por meio da comparação do padrão de raio X com o difratograma obtido para a amostra analisada e chegando-se em um consenso, a identidade da amostra desconhecida pode ser revelada e/ou identificada (BORGES, 2014; SANTOS, 2016; SOUZA, 2015).

Ainda por meio desta técnica, é possível a identificação da formação de soluções sólidas e de constituintes microestruturais, efeitos de deformação, determinação de diagramas de fase, além de fornecer ainda informações importantes como tamanho médio de cristalito, distâncias interplanares e intensidades das reflexões, cristalinidade relativa e parâmetros de rede (BORGES, 2014; SANTOS, 2016).

Os raios X são gerados quando uma partícula qualquer, eletricamente carregada e com energia cinética satisfatória, sofre uma brusca desaceleração. Um tubo de raios X utilizado como uma fonte de elétrons e dois eletrodos metálicos é o responsável pela geração da radiação. Os elétrons são atraídos pela forte voltagem mantida entre os eletrodos para o ânodo, ou alvo qualquer, no qual se colidem. No ponto de impacto desta colisão os raios X são gerados e irradiados para todas as direções (CALLISTER, 2008).

O difratômetro (FIGURA 13), é um equipamento utilizado na determinação dos ângulos onde ocorrem as difrações nas amostras policristalinas ou pulverizadas, formadas por múltiplas partículas finas e orientadas de forma aleatória.

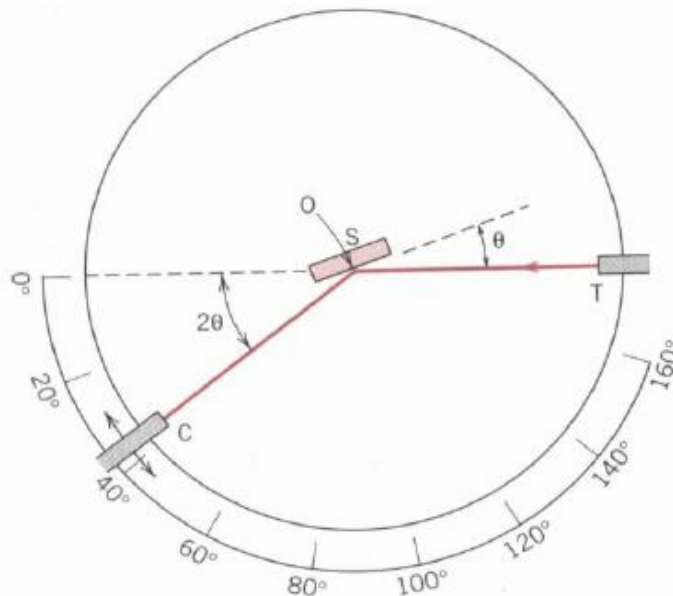


FIGURA 13 – Ilustração esquemática de um difratômetro de raios X (CALLISTER, 2013).

A equação de Debye-Sherrer (EQUAÇÃO 3), é utilizada para calcular e determinar o tamanho médio dos cristalitos do material estudado, relacionando o tamanho dos cristais com a largura a meia altura dos picos de difração:

$$t = \frac{0,9 \lambda}{(\sqrt{\beta_m^2 - \beta_s^2}) \cos \theta} \quad \text{Equação 3}$$

onde,  $t$  é o tamanho dos cristais,  $\beta_m$  e  $\beta_s$  a largura em radianos dos picos de difração medidos a meia altura da amostra teste e do padrão de silício e  $\lambda$  o comprimento de onda do feixe de raio X do equipamento.

### 3.4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica utilizada para caracterização e observação de uma diversidade de materiais sólidos por meio da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, possibilitando a sua caracterização em relação a organização estrutural e morfologia. A escala de observação da MEV abrange uma faixa de ordem de grandeza que varia de milímetro (mm) ao nanômetro (nm) (BORGES, 2014).

Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície do material, existe uma série de radiações emitidas, como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, dentre outras. Quando captadas, as radiações dispõem informações importantes e características do material, como composição, cristalografia, topografia de superfície, etc (CALLISTER, 2008).

Na análise de MEV os sinais de que são de maior importância no processo de geração das imagens são aqueles obtidos através dos elétrons secundários e os retroespalhados. Conforme a superfície do material vai sendo varrida pelos elétrons primários os sinais sofrem variações de acordo com as variações que ocorrem na superfície. As imagens de topografia da superfície da amostra e as imagens de alta resolução são fornecidas por meio dos elétrons secundários, enquanto as imagens características de variação de composição são fornecidas pelos elétrons retroespalhados (BORGES, 2014).

O MEV é composto basicamente pelos seguintes componentes: coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), unidade de varredura, câmara da amostra e os sistemas de detectores e de visualização da imagem. O sistema de demagnificação é usado com o intuito de se reduzir o diâmetro do feixe eletrônico. Estes componentes estão representados na FIGURA 14.

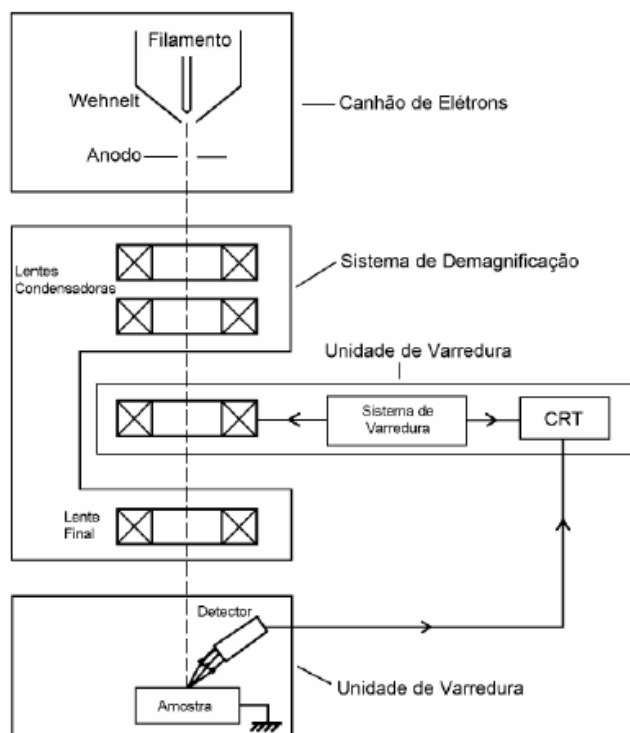


FIGURA 14 – Esquema representativo dos componentes de um Microscópio Eletrônico de Varredura (BORGES, 2014).

### 3.4.3 – Espectroscopia de UV-Vis por Reflectância Difusa (ERD)

Espectroscopia é a forma como a ciência que estuda as interações dos tipos de radiação existentes com a matéria é designada. Dentre os métodos espectrométricos que mensuram a intensidade da radiação envolvida, a espectroscopia nas faixas do UV-Vis é bastante usada na determinação quantitativa orgânicas, inorgânicas e biológicas (SKOOG et al., 2009).

Quando a luz incide sobre uma amostra várias são as formas de interação como, pode ser transmitida de forma espalhada ou regular, ser absorvida, retrorefletida de volta a fonte, refletida de forma difusa ou especular, ou difratada (FIGURA 15). A maior parte da radiação em materiais especulares é refletida em um ângulo igual ou oposto àquele da radiação incidente. Já para aqueles difusamente reflectivos ocorre o espalhamento da luz num largo intervalo de ângulos (SPRINGSTEEN, 1998; WORKMAN JR, 1998, SANTOS, 2016).

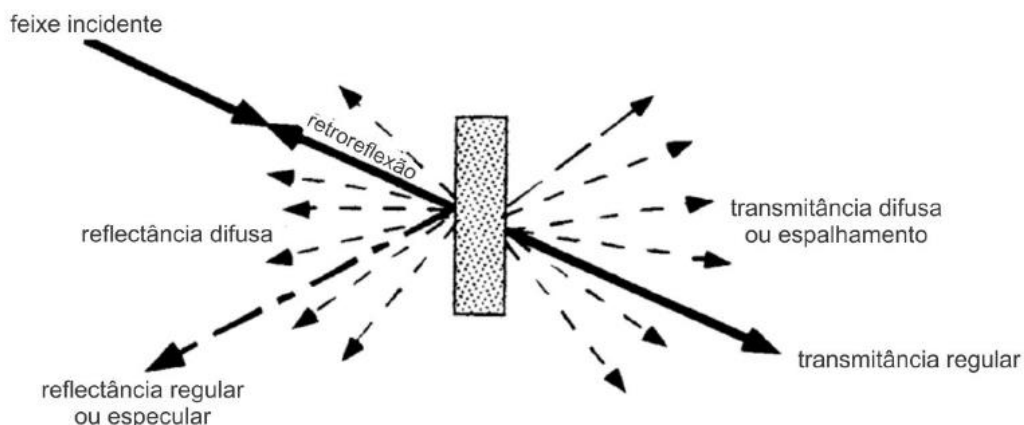


FIGURA 15 - Interações entre radiação e amostra (SPRINGSTEEN, 1998), adaptado.

Uma amostra na forma de pó não pode ter seu caminho óptico determinado, logo, a absorvância é geralmente expressa em unidades arbitrárias podendo ser calculada como  $-\log (R/100)$ , onde  $R/100$  é a porcentagem de reflectância. As energias de *band gap* podem ser calculadas a partir das curvas de absorvância, através do método de TAUC (EQUAÇÃO 4) (WOOD & TAUC, 1972).

$$E\alpha = (E - E_g)^{1/n} \quad \text{Equação 4}$$

onde,  $E$  = Energia;  $E_g$  = Energia do gap óptico;  $\alpha$  = absorvância;  $n$  = coeficiente experimental.

#### 3.4.4 - Espectroscopia de Fotoluminescência (EFL)

Por meio da técnica de espectroscopia de fotoluminescência é possível analisar quantitativamente uma série de compostos orgânicos e inorgânicos. A sensibilidade dos métodos luminescentes é uma característica bastante interessante, visto que apresenta limites de detecção de até três vezes menor para aqueles observados na espectroscopia de absorção (SANTOS, 2016).

Os fluorímetros ou espectrofluorímetros são os instrumentos usados para medidas fotoluminescentes, sendo que em quase todos é empregada óptica de duplo feixe. O feixe superior a amostra passa pelo filtro ou monocromador, que será responsável por transmitir a radiação que excita a fluorescência e exclui a radiação referente aos

comprimentos de onda de emissão fluorescente da amostra. A radiação emitida passa por um seletor de comprimento de onda de emissão que isola a emissão da fluorescência. Um transdutor é responsável pela detecção, onde o sinal elétrico é convertido para quantificação (SANTOS, 2016).

Os fluorímetros possuem apenas filtros para seleção de comprimento de onda, diferentemente dos espectrofluorímetros, que apresentam dois monocromadores. Os espectrofluorímetros disponibilizam espectros de excitação e em espectros de emissão de fluorescência. Basicamente, ambos os instrumentos são compostos por uma fonte de radiação, um seletor de comprimento de onda de excitação, um seletor de comprimento de onda de emissão, um transdutor e componentes eletrônicos/sistema computacional para obtenção de dados (FIGURA 16).

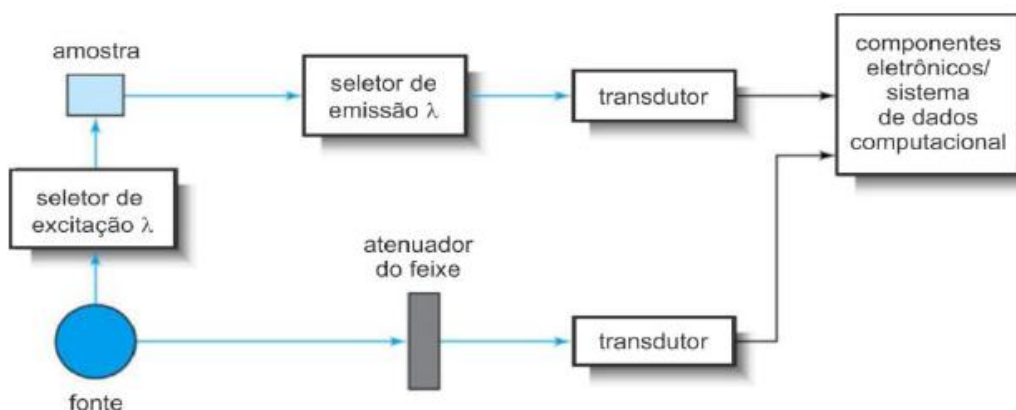


FIGURA 16 – Ilustração para os componentes de um fluorímetro ou espectrofluorímetro (SKOOG et al., 2009).

A lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão é a fonte mais comum para fluorímetros de filtro, que produzem linhas capazes de excitar nos comprimentos de onda 254, 302, 313, 546, 578, 691 e 773 nm. Por necessitar de uma fonte de radiação contínua, para os espectrofluorímetros geralmente são empregadas lâmpadas de arco de xenônio de alta pressão, de 75 a 400 W, pois apresentam espectro contínuo, de 300 a 13000 nm (SKOOG et al., 2009).

### 3.4.5 – Processo de Fotocatálise Heterogênea (PFH)

As propriedades fotocatalíticas (FC) dos cristais foram avaliadas como agente catalisador para a degradação do corante orgânico Rodamina B ou tetraetilamina Rodamina, um corante vulgarmente conhecido como (RhB), com a fórmula molecular  $[C_{28}H_{31}ClN_2O_3]$  e grau de pureza (99,5, Mallinckrodt). As soluções aquosas foram testadas sob iluminação de luz ultravioleta (UV). Em todos os experimentos, 50 mg dos cristais catalisadores foram colocados em uma cuba de vidro com troca de calor (20 °C) com capacidade de 85 mL, o qual são adicionados 50 mL de solução do corante orgânico com uma concentração pré-estabelecida de  $(1 \times 10^{-5} \text{ mol/L})$ , com  $\text{pH} = 4$ . Estas suspensões foram dispersas por 10 minutos em um ultrassom. Antes da iluminação, esta suspensão foi armazenada dentro da caixa de fotocatalise e mantida sob agitação vigorosa por 5 minutos para obter-se uma absorção saturada e homogênea da suspensão do corante com os cristais catalisadores em equilíbrio. Inicialmente, 3 mL desta solução não iluminada foram coletados e após iluminação, prosseguiu-se a mesma coleta em intervalos de 15 em 15 minutos. Este sistema foi mantido a 20 °C durante todo o ensaio, embora tenha sido iluminado por seis lâmpadas UV-TUV Philips, com intensidade máxima de 15 W e comprimento de onda específico de  $(\lambda = 254 \text{ nm})$ . Estas suspensões foram coletadas e centrifugadas (a 6000 rpm por 5 minutos) para remover todos os cristais em suspensão para o fundo do tubo FALCON (15 mL). Finalmente, as variações na máxima intensidade das bandas de absorção das soluções sobrenadantes foram monitoradas a partir dos espectros de UV-vis, usando um espectrofotômetro de feixe duplo com um monocromador duplo e detector fotomultiplicador da marca JASCO, modelo V660.

# **4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – Caracterização dos pós obtidos por Difração de Raios X (DRX)

#### 4.1.1 – $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ puro obtido por CP e CPTHAM

A técnica de difração de raios X foi utilizada para caracterizar os pós de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  via CP e CPTHAM, objetivando analisar as características estruturais dos mesmos, bem como composição e as fases cristalinas presentes, sendo assim possível a identificação do material sintetizado.

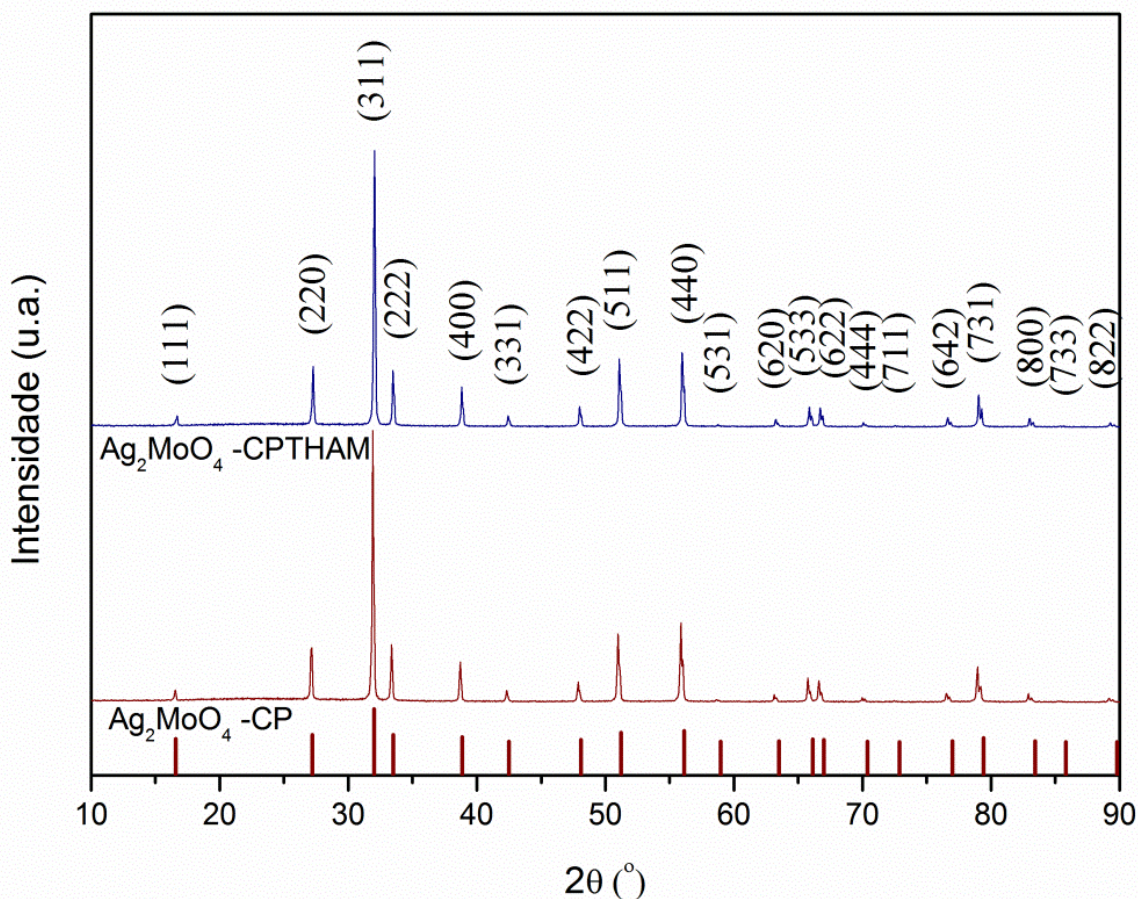


FIGURA 17 – Difractogramas das amostras de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  sintetizadas a temperatura ambiente via CP e por CPTHAM.

A FIGURA 17 apresenta os difratogramas para os pós de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  via CP e CPTHAM. Analisando os difratogramas foi possível observar que ocorreu a formação de fase do  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  na forma cúbica do tipo espinélio com grupo espacial ( $Fd\bar{3}m$ ) e grupo pontual de simetria ( $O_h^7$ ) para os pós obtidos por ambos os métodos de síntese utilizados, de acordo com a ficha cristalográfica ICDD 01-076-1747. GOUVEIA et al. (2014) e CUNHA et al. (2015) também obtiveram cristais de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  usando o método hidrotérmico assistido por microondas em variadas temperaturas (100, 120, 140 e 160 °C) durante 1 h, e método de precipitação usando diferentes solventes polares (água, metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol), respectivamente. Para todos os picos de difração estão representados os índices de Miller.

A partir da análise dos difratogramas nota-se que foram obtidas amostras apresentando fases com um elevado grau de pureza e cristalinidade, com picos característicos somente da fase cúbica, ressaltando a observação de picos mais estreitos e de maior intensidade para a amostra obtida via CPTHAM se comparada àquela obtida via CP. Ambas as amostras obtidas possuem ordenação a longo alcance, devido picos mais estreitos e de maior intensidade serem característicos de materiais com estrutura cristalina bastante ordenada, fato este que pode estar relacionado a utilização do THAM posteriormente a utilização do método de co-precipitação na obtenção de estruturas monofásicas e cristalinas, pois no THAM, condições de pressão e temperatura diferentes da ambiente são criadas no reator, promovendo a dissolução e recristalização das partículas, obtendo-se assim estruturas monofásicas e bastante cristalinas (SANTOS, 2016).

Na Tabela 2 foram dispostos os valores do tamanho médio de cristalito obtidos utilizando da equação de Scherrer para as amostras de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  obtidas. O aumento da cristalinidade pode ser observado quando um menor valor da largura a meia altura (FWHM) do pico base (100%) representado pelo índice de Miller (311), fato este observado quando o material foi sintetizado utilizando o método CP.

TABELA 2 - Valores de largura a meia altura e tamanho de cristalito para as amostras de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  via CP e CPTHAM.

<b>Amostra</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>Largura a meia altura</b>	<b>Tamanho de cristalito (nm)</b>
<b><math>\text{Ag}_2\text{MoO}_4</math>_CP</b>	31,9513	0,1364	143
<b><math>\text{Ag}_2\text{MoO}_4</math>_CPTHAM</b>	31,9847	0,1539	90

A partir da síntese dos pós via CPTHAM foi obtido uma estrutura cristalina de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  apresentando largura a meia altura do pico base mais larga e cristallitos de 90 nm, menores do que para a estrutura cristalina de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  obtida por CP, que foram de 143 nm. No tratamento hidrotérmico assistido por microondas (THAM), é observado na maioria das vezes um consequente aumento do tamanho de cristallito, devido o processo constante de solubilização e reprecipitação das partículas durante o tratamento hidrotérmico. Neste tipo de tratamento, na maioria das vezes são formadas partículas maiores, mais estáveis, com morfologia diferente e com maior cristalinidade do que para aquelas existentes antes da realização deste tipo de tratamento. No caso em estudo, o que pode ter acontecido é a dissolução de algumas facetas (não tão estáveis) e formação de novas partículas menores, porém não ficou tão nítido essa mudança de morfologia na microscopia de varredura. Um estudo com tempos maiores de THAM seria necessário para ajudar na argumentação, visto que o tempo máximo utilizado nesse tratamento foi de apenas 30min. Desta forma, o uso de THAM foi essencial para produção de partículas nanométricas de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  com tempo de apenas 30 min (GODINHO et al., 2008).

No THAM, o aquecimento do sistema ocorre inicialmente no interior do material, onde parte do calor é transferido para a vizinhança, sendo o material responsável pelo aquecimento do sistema. O aquecimento e o processamento da solução ocorre de forma direta e homogênea, onde quase não existe gradiente térmico, promovendo assim uma nucleação homogênea e crescimento uniforme das partículas, gerando partículas apresentando tamanhos bastante uniforme (LONGO, 2007; SANTOS, 2016). A mudança na morfologia das partículas nesse tipo de processamento (THAM), na maioria das vezes deve-se a dissolução de planos menos estáveis e reprecipitação das espécies em planos mais estáveis, como no caso das nanofitas de céria sintetizadas por GODINHO et al (2008), com esse mesmo tipo de processamento.

#### 4.1.2 – ZnO puro obtido por CP e CPTHAM

As amostras de ZnO sintetizadas por CP e CPTHAM também foram caracterizadas por difração de raios X, com o intuito de se determinar as características estruturais, composição e fases cristalinas presentes, comprovando assim que de fato, trata-se do material desejado.

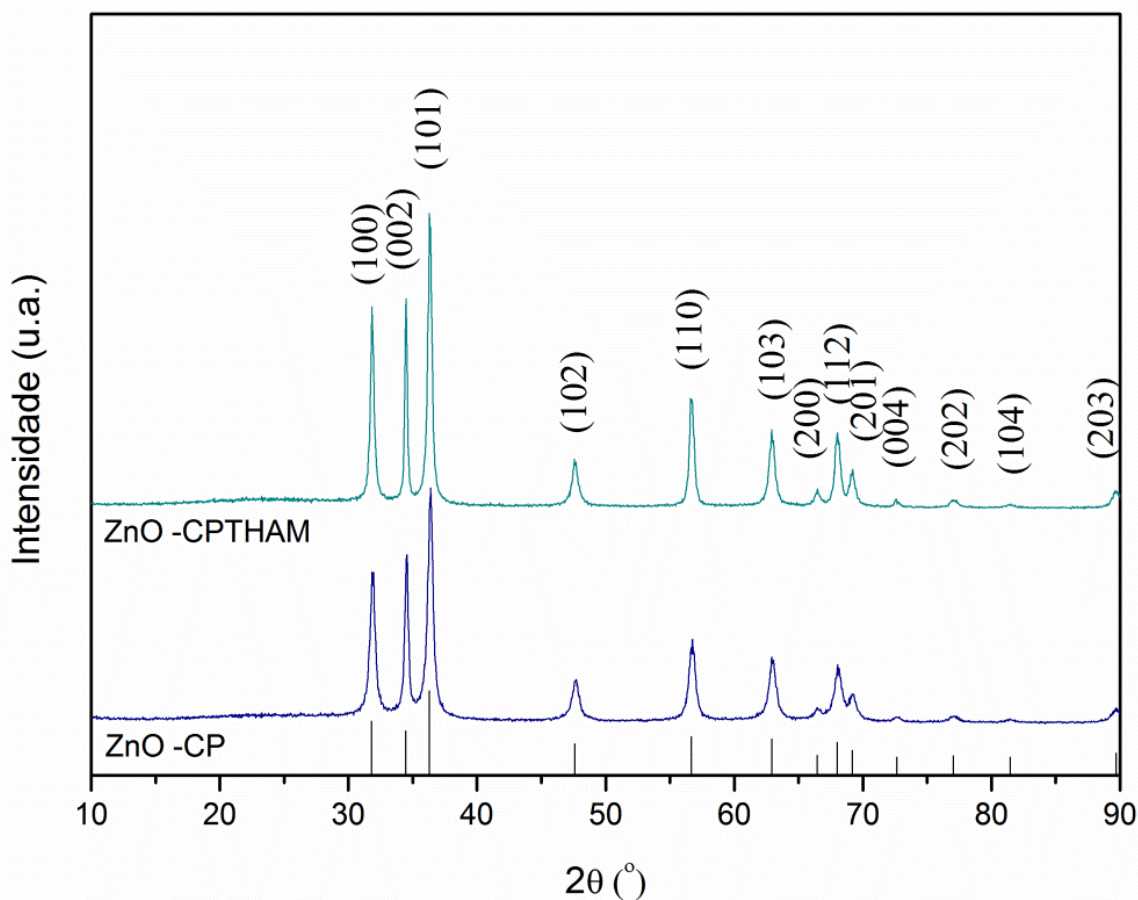


FIGURA 18 – Difratoogramas das amostras de ZnO via CP e CPTHAM

Na FIGURA 18 estão representados os difratogramas dos pós de ZnO obtidos por CP em temperatura ambiente e por CPTHAM. Foi constatado que ocorreu a formação da fase ZnO hexagonal do tipo wurtzita para ambos os pós obtidos utilizando duas rotas de síntese diferentes, estando de acordo com a ficha cristalográfica ICDD 01-070-8072. Também é possível observar na FIGURA 18 um pequeno aumento na intensidade dos planos (100) com relação ao plano (002) quando é aplicado o método CPTHAM. Esta diferença é relacionada a maior estabilidade do plano (100), desta forma, tempos de THAM maiores poderiam resultar em morfologias diferenciadas do método CP. Em todos os picos de difração foram representados os índices de Miller.

TABELA 3 – Valores de largura a meia altura e tamanho de cristalito para as amostras de ZnO via CP e CPTHAM.

<b>Amostra</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>Largura a meia altura</b>	<b>Tamanho de cristalito (nm)</b>
<b>ZnO_CP</b>	36,4024	0,4490	19
<b>ZnO_CPTHAM</b>	36,3098	0,2340	49

Da mesma forma que para a seção anterior, foram calculados os valores de largura a meia altura e de tamanho de cristalito para os pós de ZnO obtidos por CP e CPTHAM, valores estes que estão dispostos na Tabela 3, onde é notório o aumento do tamanho de cristalito quando o THAM é empregado, resultado este que pode ser atribuído as condições de pressão e temperatura presentes neste tipo de processamento, contudo os pós ainda se apresentam com natureza nanométrica. Quando comparamos o tamanho médio de cristalito da amostra obtida por CP com aquela obtida por CPTHAM pode-se concluir que a energia fornecida pelas microondas e pela pressão resultante fazem com que ocorra o aumento do tamanho das partículas e conseqüentemente a cristalinidade, reforçando a importância do THAM na obtenção de materiais com estas características.

#### 4.1.3 – Heteroestruturas $Ag_2MoO_4/ZnO$ com proporções molares de ZnO de (0,25; 0,50; 1,00 e 2,00) com relação a 1 mol de $Ag_2MoO_4$ obtidos por CPPS

Na FIGURA 19 estão dispostos os difratogramas obtidos para as heteroestruturas de  $Ag_2MoO_4$  e ZnO com quatro proporções molares sintetizadas por CPPS. Para todas as composições das heteroestruturas foram identificadas as fases de  $Ag_2MoO_4$  cúbico do tipo espinélio e ZnO hexagonal do tipo wurtizita, de acordo com as fichas cristalográficas ICDD 01-076-1747 e ICDD 01-070-8072, respectivamente. Todos os picos de difração estão representados com seus índices de Miller, com exceção de dois picos de difração que não foram observados da fase ZnO nos ângulos de  $76^\circ$  e  $83^\circ$  aproximadamente, devido à baixa intensidade, como já era esperado.

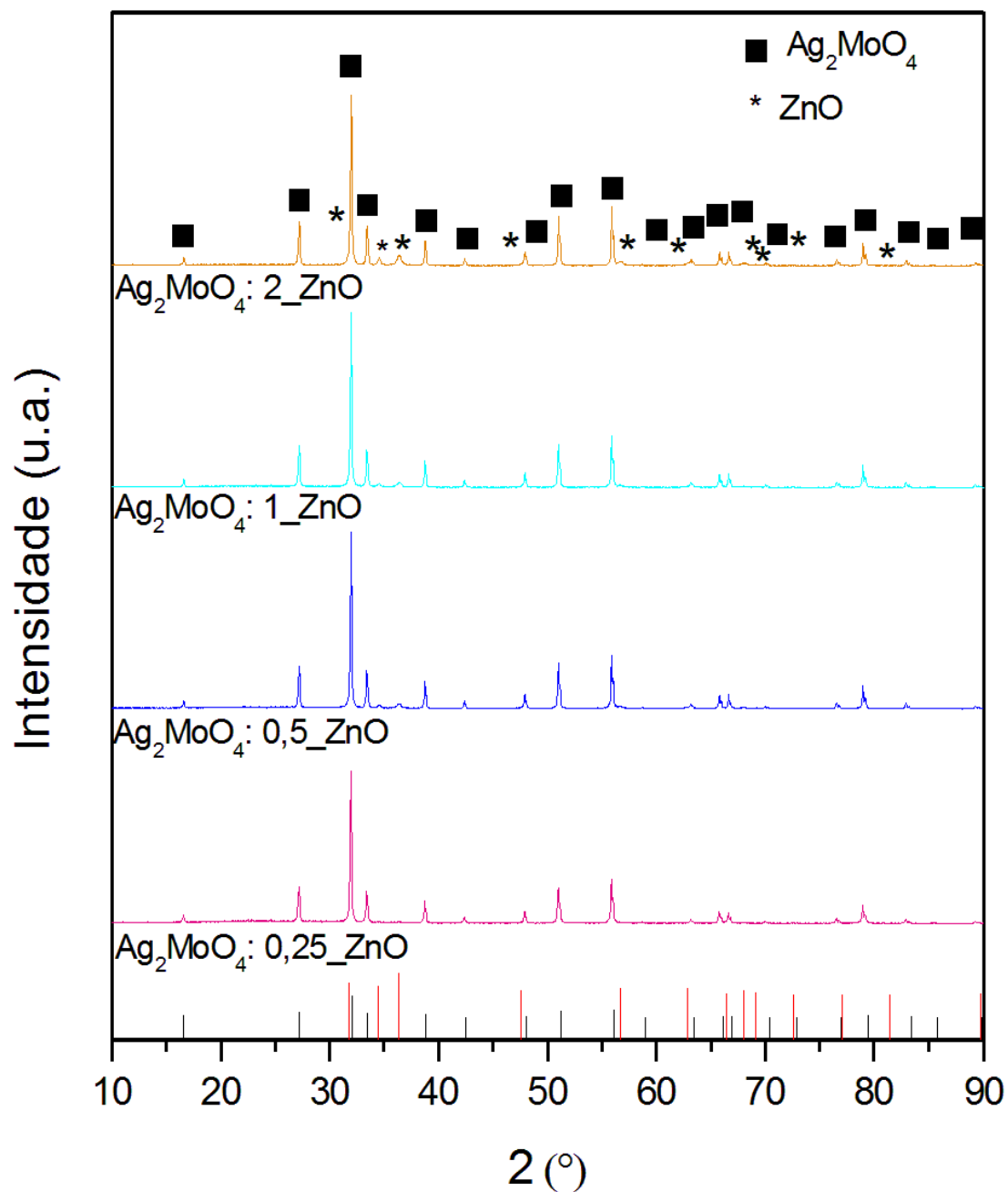


FIGURA 19 – Difratoigramas das heteroestruturas Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/ZnO com proporções molares de ZnO de (0,25; 0,50; 1,00 e 2,00) via CPPS.

Para todas as composições foram obtidos picos de difração finos e intensos, caracterizando assim pós com alto grau de cristalinidade e com ordenação a longo alcance. Vários foram os picos de difração da fase de ZnO que são formados muito próximos dos picos da fase de Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, estando representados nos difratogramas de acordo com a legenda. Observa-se que o aumento da proporção molar de ZnO na

constituição das heteroestruturas, promove picos de difração de maior intensidade, mas sem nenhuma variação considerável em relação a largura à meia altura apresentada pelos picos de difração.

Uma maior cristalinidade para as amostras com as proporções de 1 e 2 M pode ser evidenciada, visto que alguns picos de difração menos intensos estão mais evidentes para estas proporções, podendo estar associados diretamente com a concentração de ZnO nas heteroestruturas. Os valores de largura à meia altura e tamanho de cristalito estão dispostos na TABELA 4.

TABELA 4 – Valores de largura a meia altura e tamanho de cristalito para as heteroestruturas obtidas por CPPS.

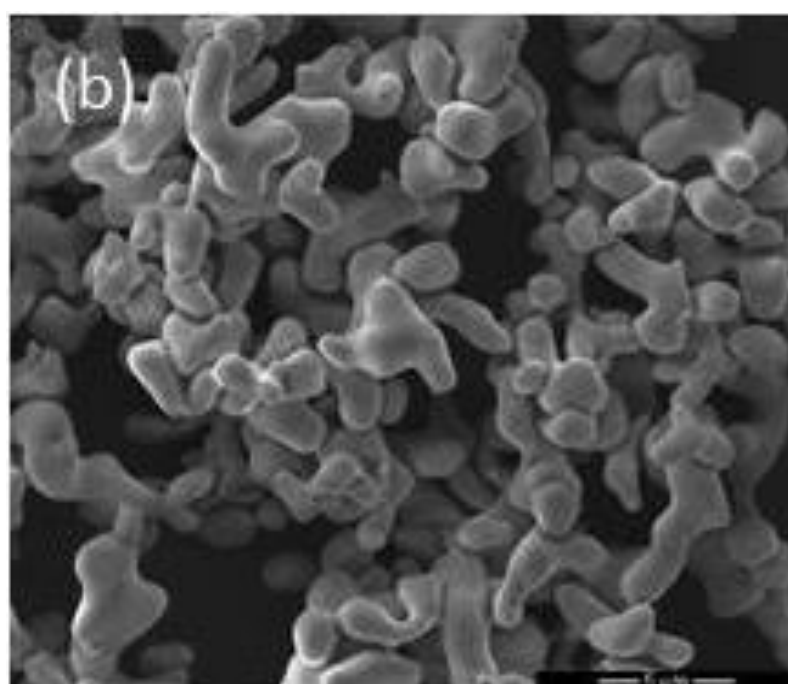
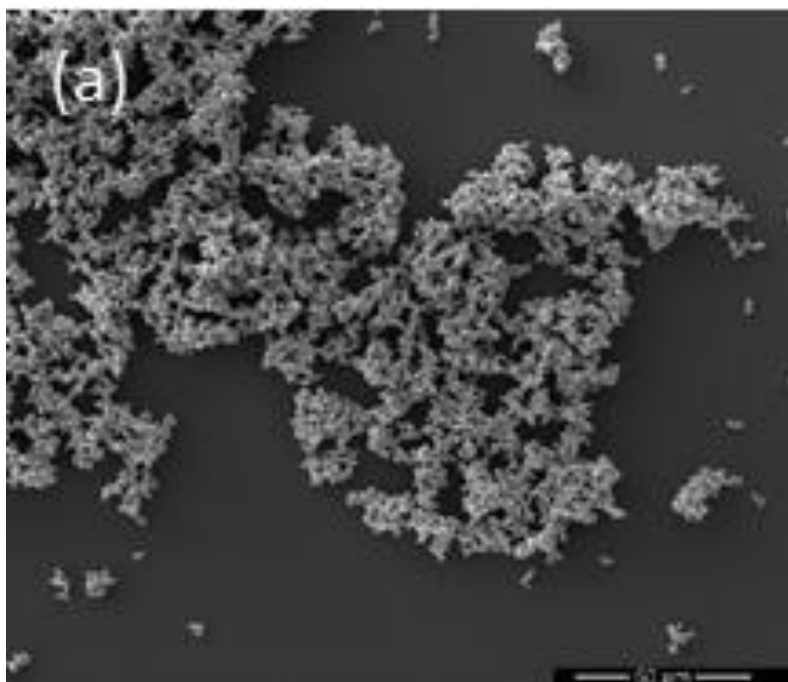
<b>Amostra</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>Largura a meia altura</b>	<b>Tamanho de cristalito (nm)</b>
<b>Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>: 0,25_ZnO</b>	31,9467	0,1597	81
<b>Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>: 0,5_ZnO</b>	31,9663	0,1560	86
<b>Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>: 1_ZnO</b>	31,9669	0,1573	84
<b>Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>: 2_ZnO</b>	31,9840	0,1621	78

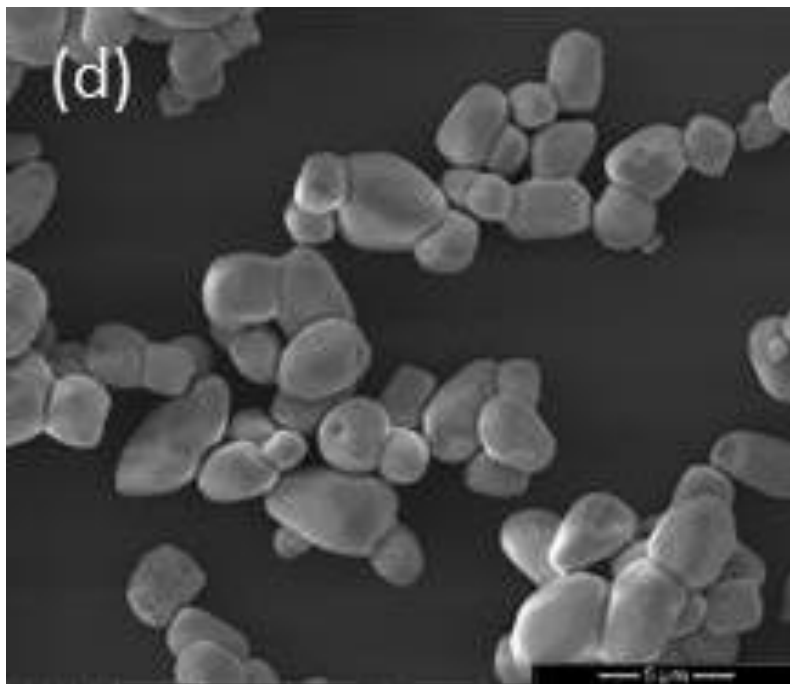
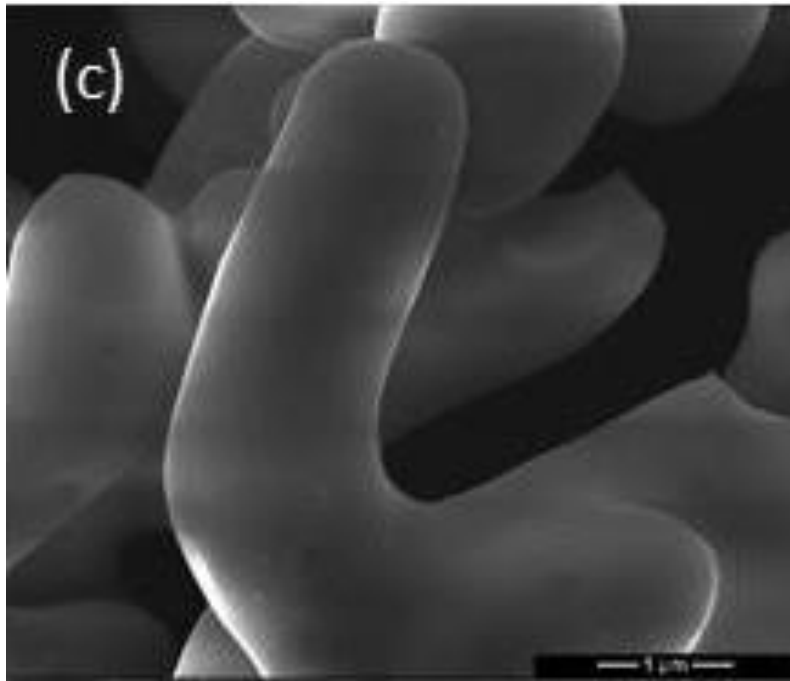
A partir da observação dos valores de largura a meia altura e do tamanho de cristalito das heteroestruturas calculados por meio da equação de Scherrer, observa-se que a presença do ZnO não influenciou tanto no tamanho do cristalito das heteroestruturas, visto que existe uma certa homogeneidade nesses valores. Ressalta-se que não ocorreu uma diminuição sequencial de tamanho de acordo com que a proporção molar de ZnO foi aumentando de 0,25 até 2 mols, pois para as partículas obtidas usando a proporção de 2 mols o tamanho de cristalito foi de aproximadamente 78 nm e para a proporção molar de 0,25 foi de aproximadamente 81 nm. A inserção de outra estrutura com menor tamanho de cristalito, como no caso do ZnO, faz com que o tamanho médio de cristalito diminua com relação ao aumento da quantidade de ZnO, isso já seria esperado. Contudo, o valor de tamanho de cristalito para a amostra Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>: 0,25\_ZnO é diferenciado devido a uma maior proporção de Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, presente, e assim a predominância do pico em aproximadamente 32° é com relação ao molibdato.

## 4.2 – Caracterização dos pós obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

### 4.2.1 – $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ puro obtido por CP e CPTHAM

Os pós de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  puros obtidos por CP e CPTHAM foram caracterizados por MEV com o intuito de se avaliar as características superficiais e morfológicas das partículas obtidas.





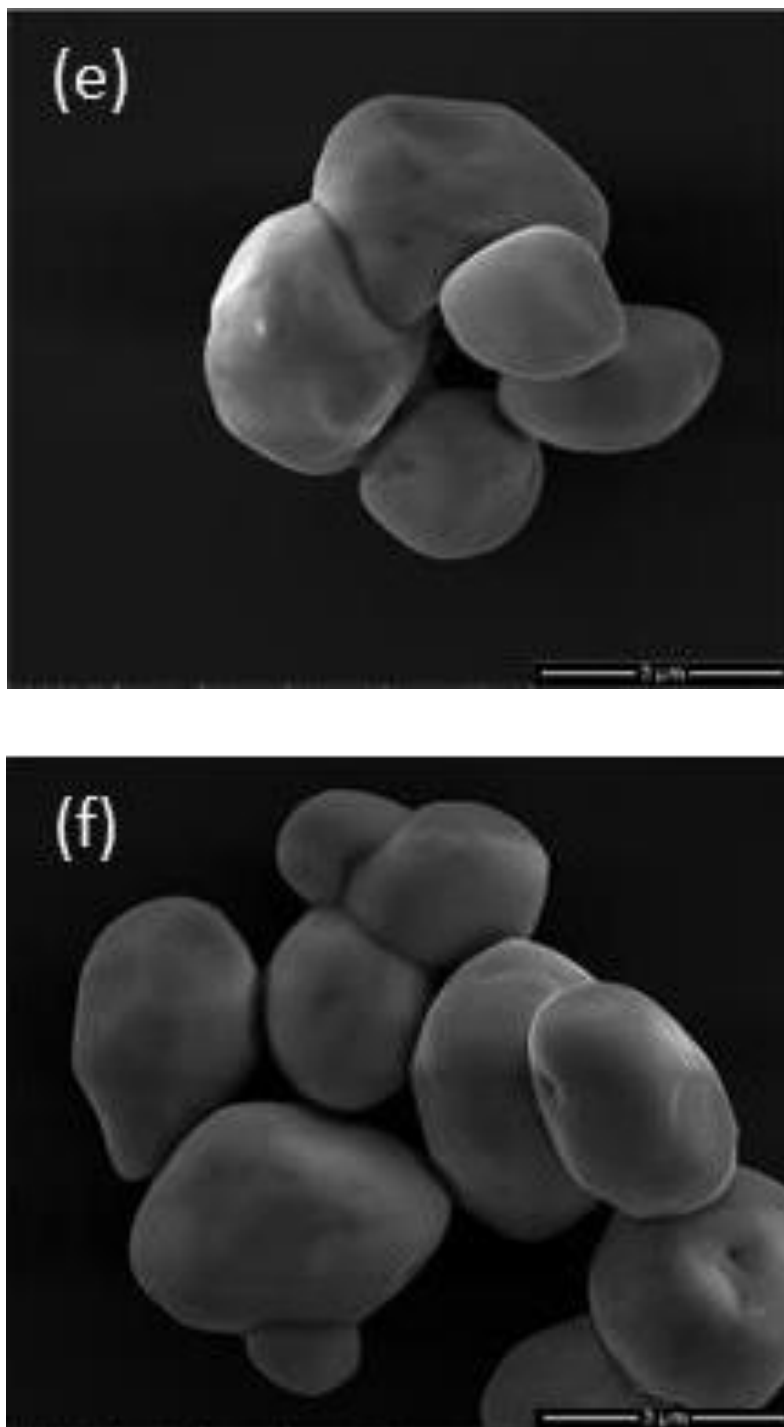


FIGURA 20 – Micrografias de MEV para as amostras de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ . Em (a), (b) e (c),  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  via CP, e em (d), (e) e (f), via CPTHAM.

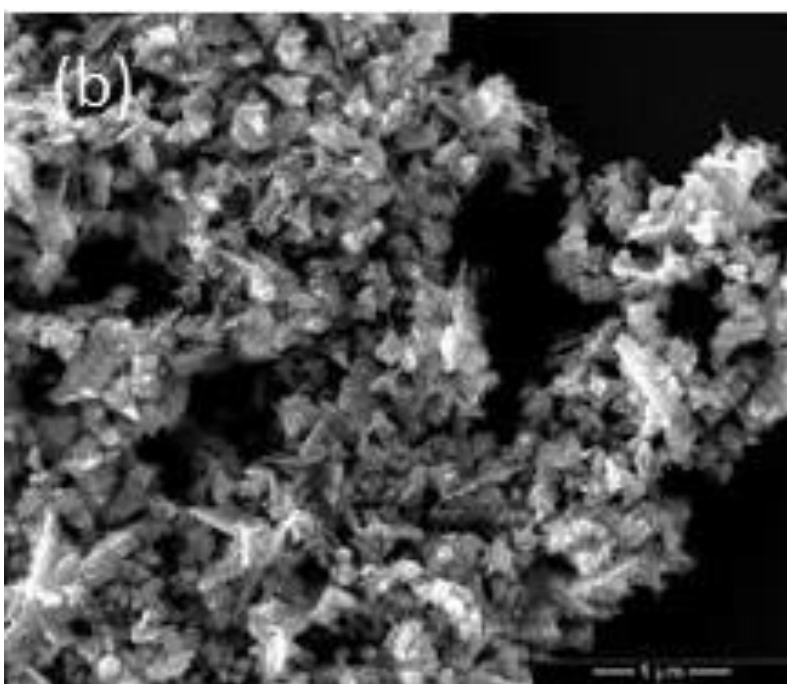
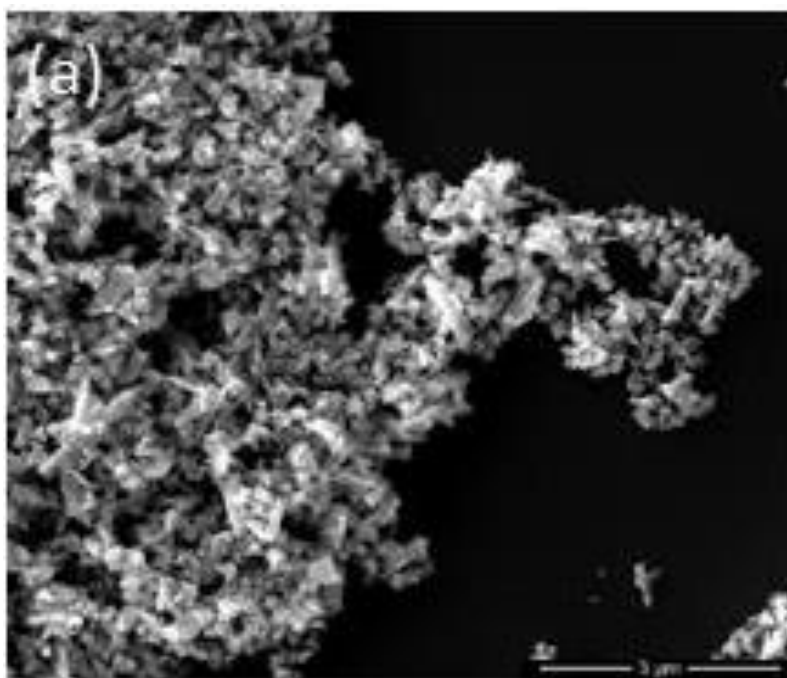
Na FIGURA 20, nas imagens (a), (b) e (c) estão representadas micrografias de MEV para cristais de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  sintetizados por CP a temperatura ambiente. Através das imagens é possível notar uma morfologia disforme, apresentando partículas medindo aproximadamente  $4 \mu\text{m}$ .

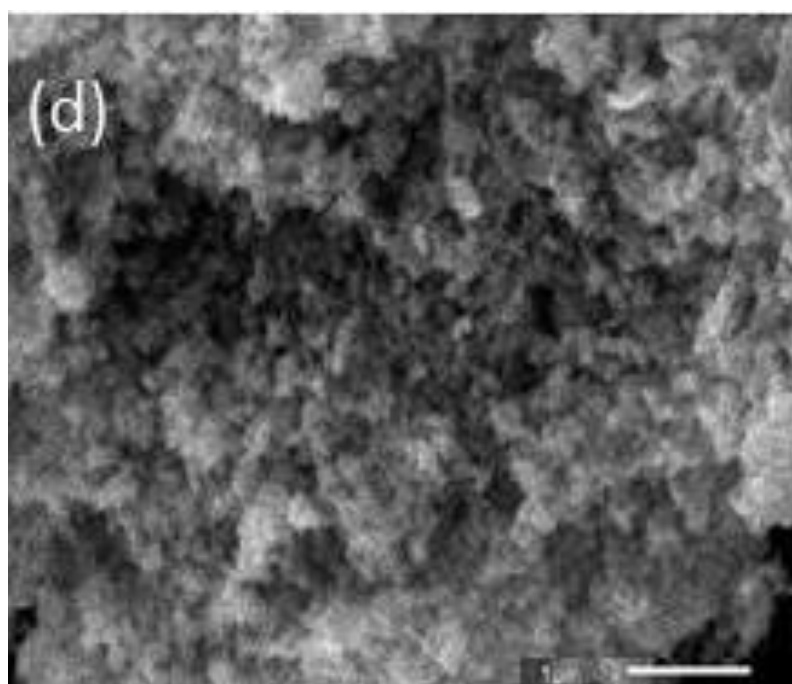
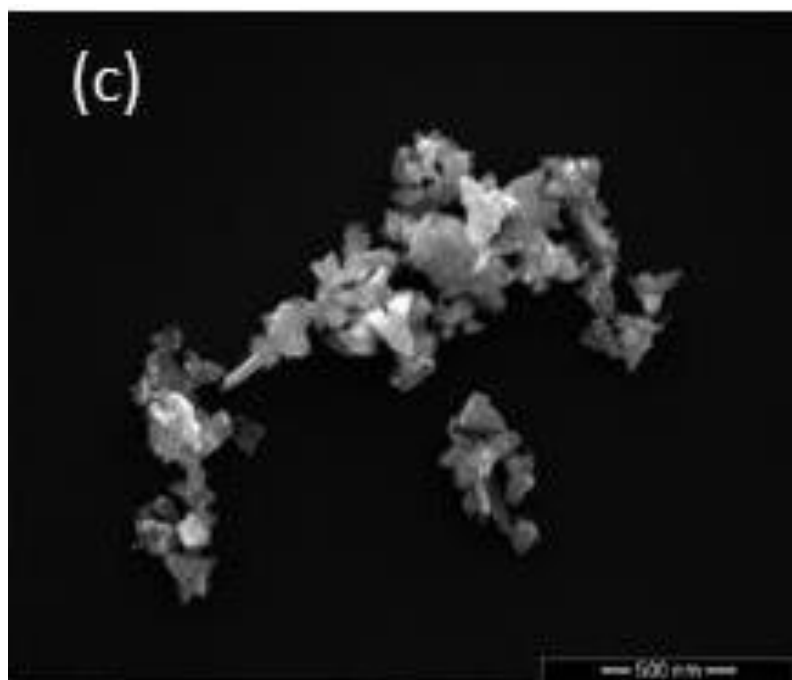
Já na FIGURA 20, nas imagens (d), (e) e (f) são para cristais de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  obtidos via CPTHAM em  $130\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min. Para estas partículas foi observada uma morfologia de partículas arredondadas com tamanho médio de  $3\text{ }\mu\text{m}$ . Neste tipo de processamento a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min, ocorre um superaquecimento localizado por meio da radiação microondas fornecida ao sistema, bem como acelera as partículas sólidas a altas velocidades. Estes fenômenos fazem com que ocorra uma agregação aleatória das partículas pequenas por meio de um aumento considerável de choques efetivos promovendo por sua vez a formação de vários cristalitos de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  irregulares (GOUVEIA et al., 2014). Isso posto, fica claro e reforça ainda mais que o THAM é um processamento excelente para o controle do tamanho de partícula e morfologia de materiais nanoestruturados como para partículas de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ . Esses resultados mostram que o processo de dissolução e reprecipitação é efetivo e colabora para formação de partículas com superfícies termodinamicamente mais estáveis em temperaturas e pressões diferentes da ambiente.

Os dados de MEV estão de acordo com os apresentados na análise por DRX, ou seja, é observado uma diminuição das partículas quando é utilizado o método THAM com relação ao método CP para este tipo de material ( $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ ).

#### 4.2.2 – ZnO puro obtido por CP e CPTHAM

Os pós puros de ZnO obtidos por CP e CPTHAM tiveram suas características morfológicas e superficiais caracterizadas por MEV. As imagens de MEV não ficaram com uma boa resolução, mas ainda assim foi possível analisar a morfologia adotada pelas partículas obtidas.





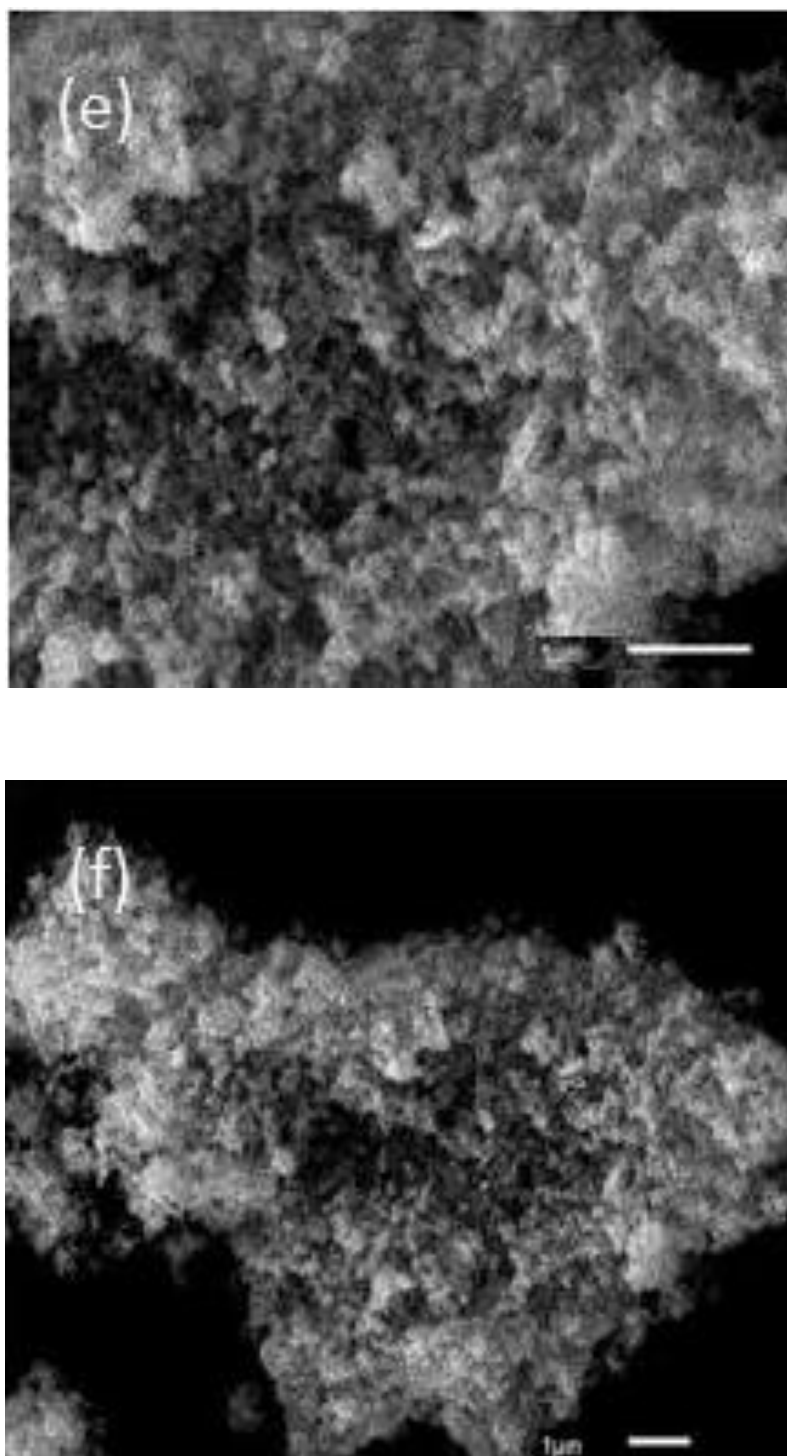


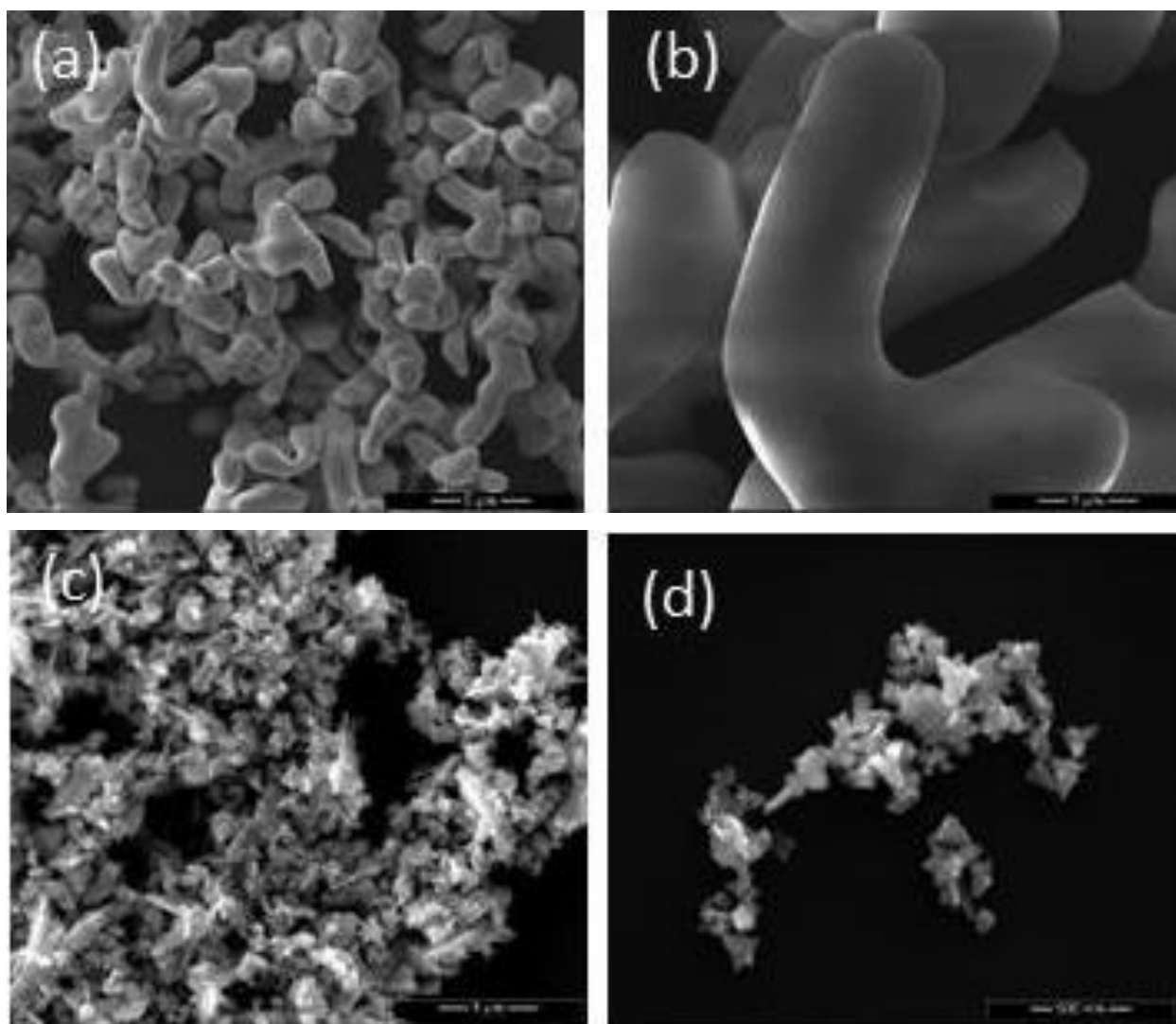
FIGURA 21 - Micrografias de MEV para as amostras de ZnO. Em (a), (b) e (c), ZnO via CP, em (d), (e) e (f), ZnO via CPTHAM.

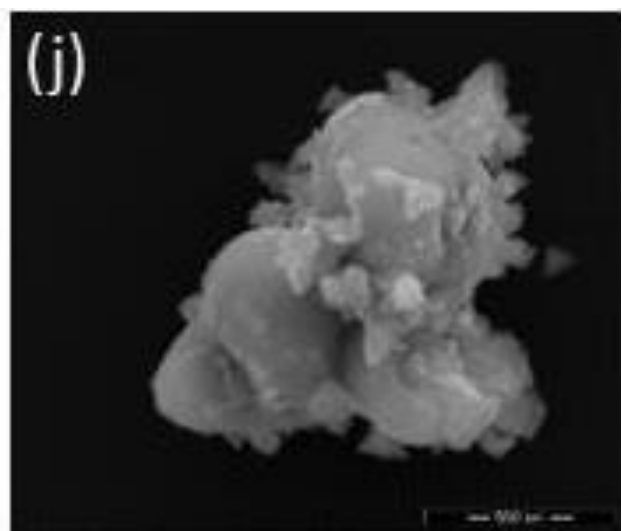
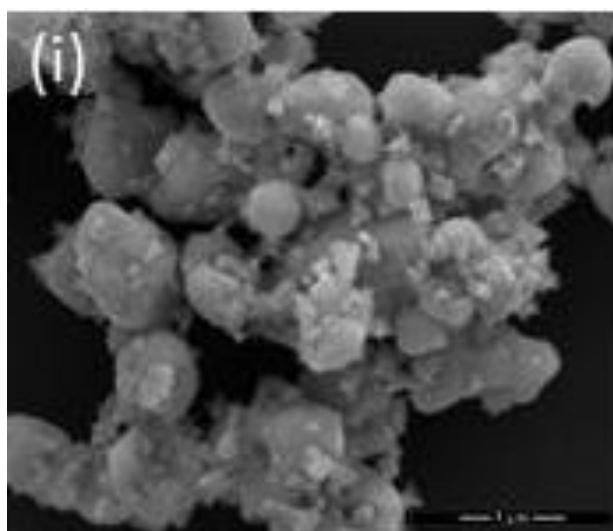
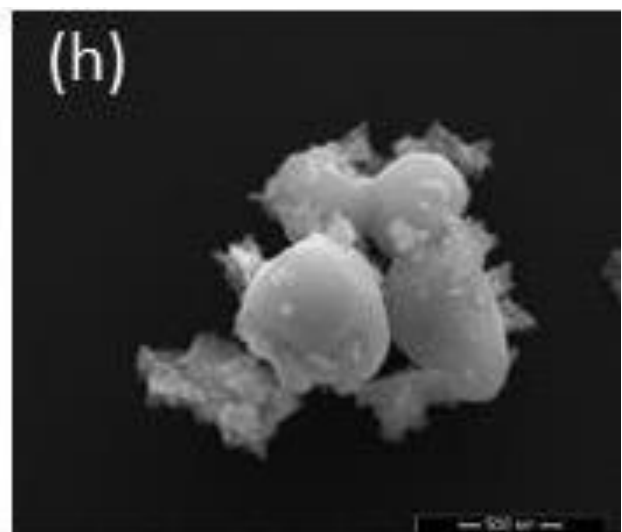
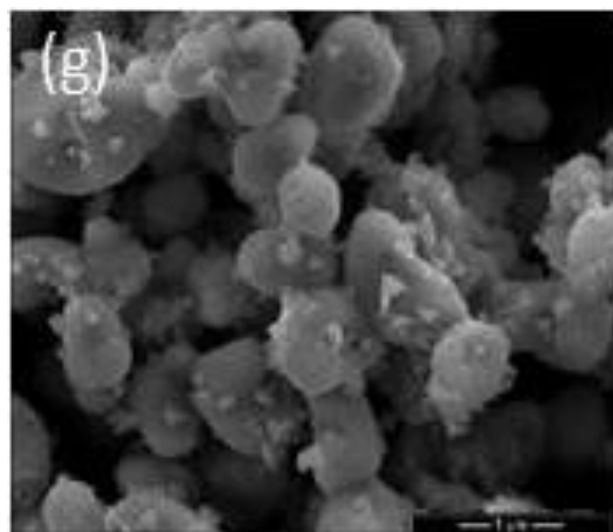
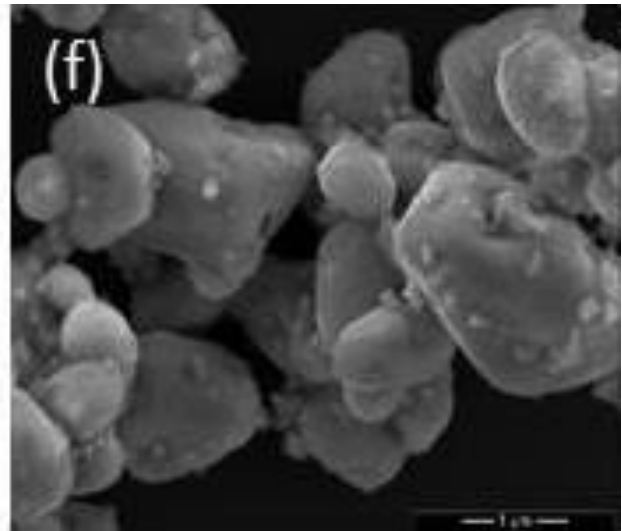
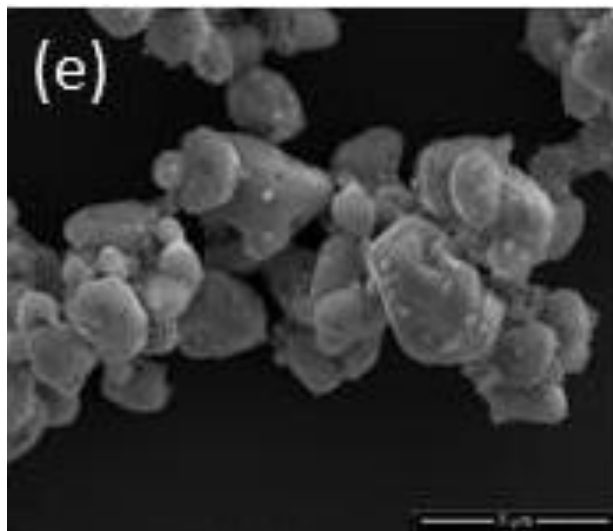
Na FIGURA 21 estão dispostas as micrografias obtidas para os pós de ZnO obtidos via CP e CPTHAM. A partir dessas imagens foi possível observar a morfologia das partículas de ZnO em função da síntese por CP e CPTHAM. É possível notar nas imagens (a), (b) e (c) da FIGURA 21, aglomerados formados por partículas esféricas. Já

nas imagens (d), (e) e (f), observa-se partículas alongadas e ponte agudas, uma morfologia típica de aglomerados no formato agulhas e arranjo esponjoso, sendo esta morfologia explicada possivelmente por causa da utilização do THAM, que é capaz de promover a formação de partículas maiores e com morfologias diferentes, o que estão de acordo com as discussões anteriores na mudança de proporção das intensidades dos planos (100) e (002) nas difrações de raios X.

#### 4.2.3 - Heteroestruturas $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{ZnO}$ com proporções molares de ZnO de (0,25; 0,50; 1,00 e 2,00) com relação a 1 mol de $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ obtidas por CPPS

As características superficiais e morfológicas das heteroestruturas obtidas via CPPS contendo diferentes proporções molares de ZnO também foram estudadas usando MEV. As imagens obtidas estão dispostas na FIGURA 22.





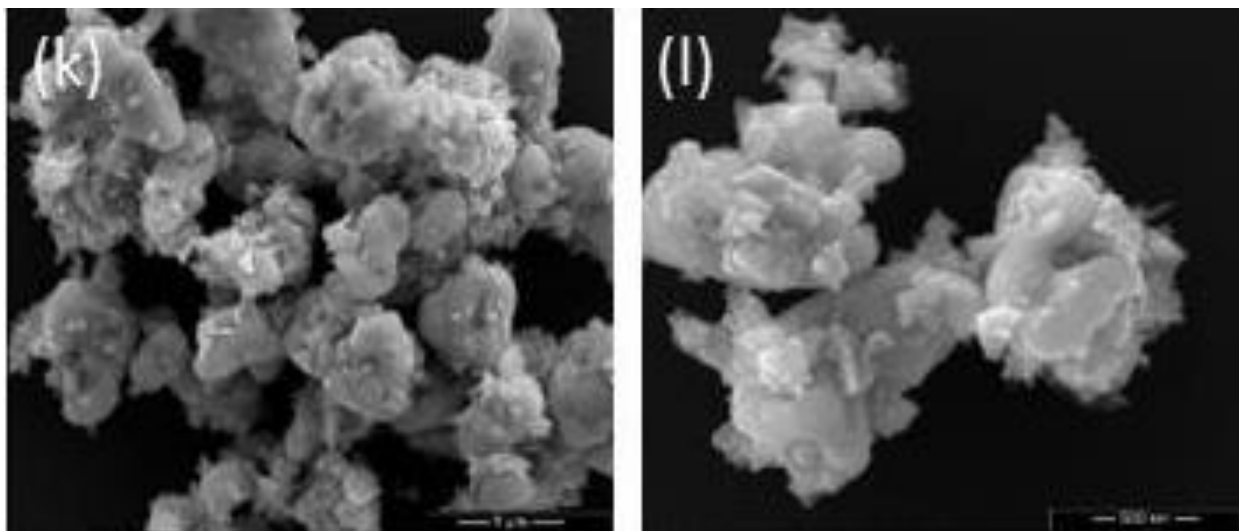


FIGURA 22 – Micrografias de MEV das amostras (a- b)  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  puro; (c-d)  $\text{ZnO}$  puro; (e-f)  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ : 0.25\_ $\text{ZnO}$ ; (g-h)  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ : 0.5\_ $\text{ZnO}$ ; (i-j)  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ : 1\_ $\text{ZnO}$ ; (k-l)  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ : 2\_ $\text{ZnO}$ .

Na FIGURA 22 em (a-b) é mostrada micrografias de MEV para  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  puro, em (c-d) para o  $\text{ZnO}$  puro, em (e-f) heteroestruturas com proporção 0,25 M, em (g-h) heteroestruturas com proporção 0,5 M, em (i-j) heteroestruturas com proporção 1 M, e em (k-l) heteroestruturas com proporção 2 M, obtidas via CPPS. Através da comparação de todas as imagens de MEV.

Para todas as proporções foram obtidas partículas apresentando morfologia na forma de esferas com tamanho médio entre as partículas de 1  $\mu\text{m}$ . Nas imagens da FIGURA 22 (e-l) podem ser observadas a formação das heteroestruturas com formação de heterojunções, sendo mantidas as morfologias dos materiais em separado. Ainda é possível notar que, de acordo com que a proporção molar de  $\text{ZnO}$  vai aumentando, a concentração de material particulado agregado na superfície das partículas maiores também aumenta. Desta forma, o auxílio do processamento sonoquímico (PS) levou a uma melhor dispersão das amostras e também ajudou na formação da heterojunção, visto que o PS consiste na cavitação acústica decorrente da formação, crescimento e colapso implosivo constante de bolhas em solução. Este processamento tem sido largamente utilizado na obtenção de materiais cristalinos monofásicos e na desaglomeração de materiais particulados (JUNG et al., 2007; NGUYEN e KIM, 2015; VINILA et al., 2009) e compósitos (AMIRI et al., 2014; HOU e WANG, 2014; YU et al., 2010). É considerada uma técnica simples e versátil na obtenção de materiais

nanoestruturados por ser capaz de fornecer elevadas temperaturas e pressões de curta duração, em solução (NGUYEN e KIM, 2015).

As partículas agregadas na superfície das partículas maiores neste caso, podem proporcionar bons resultados em ensaios fotocatalíticos, visto que com isso, os sítios ativos e a sinergia entre os materiais podem levar a resultados diferentes dos materiais em separado, sendo características interessantes para obtenção de bons resultados em fotocatalise heterogênea e fotoluminescência.

#### 4.3 – Caracterização dos pós obtidos por Espectroscopia UV-Vis por Reflectância Difusa (ERD)

##### 4.3.1 – $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ puro obtido por CP e CPTHAM

A espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa foi utilizada para caracterização dos pós de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  obtidos por CP e CPTHAM na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, com o intuito de se determinar se os materiais sintetizados são: condutores, semicondutores ou isolantes através da medida do “band gap”. O “band gap” foi determinado por meio da equação de Wood-Tauc. O  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  apresenta “band gap” indireto, de acordo com Gouveia et al. (2014), sendo utilizado  $n = 2$  para os cálculos.

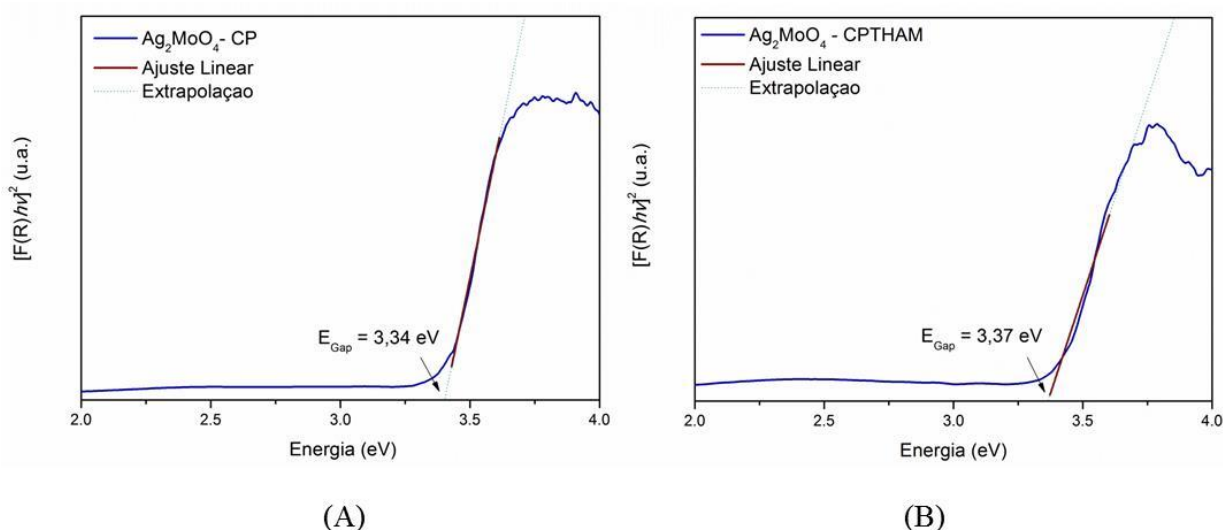


FIGURA 23 - Espectros UV-Vis por reflectância difusa das amostras (A)  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ \_CP e (B)  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ \_CPTHAM.

A extrapolação da reta de ajuste linear dos espectros da FIGURA 23, nos permitiu obter os valores de “band gap” dos materiais estudados. Para a amostra de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-CP}$  o valor do “gap” foi de 3,34 eV, e para a amostra de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-CPTHAM}$  o valor do “gap” foi de 3,37 eV. Os valores obtidos estão de acordo com aqueles encontrados na literatura para o  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , que variam de 3,34 a 3,93 eV (GOUVEIA et al., 2014). A variação nos valores de “band gap” para este material pode estar relacionada com a utilização de vários métodos de síntese diferentes na obtenção dos mesmos, podendo dessa forma levar a formação de materiais com variação em suas texturas, propriedades e morfologias (SANTOS, 2016).

#### 4.3.2 – ZnO puro obtido por CP e CPTHAM.

A espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa foi a técnica utilizada também para caracterização dos pós de ZnO obtidos por CP e CPTHAM na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. O “band gap” foi determinado por meio da equação de Wood-Tauc. O ZnO apresenta “band gap” direto, de acordo com Gancheva et al. (2016), sendo utilizado  $n = 1/2$  para os cálculos. Os espectros estão dispostos na FIGURA 24.

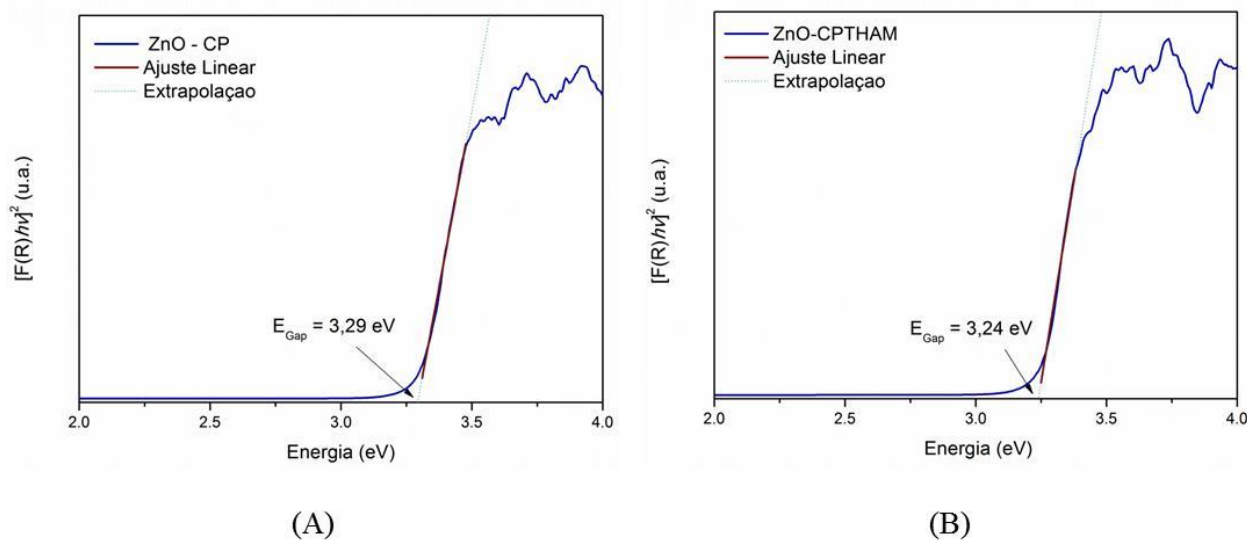


FIGURA 24 - Espectros UV-Vis por reflectância difusa das amostras (A) ZnO\_CP e (B) ZnO\_CPTHAM.

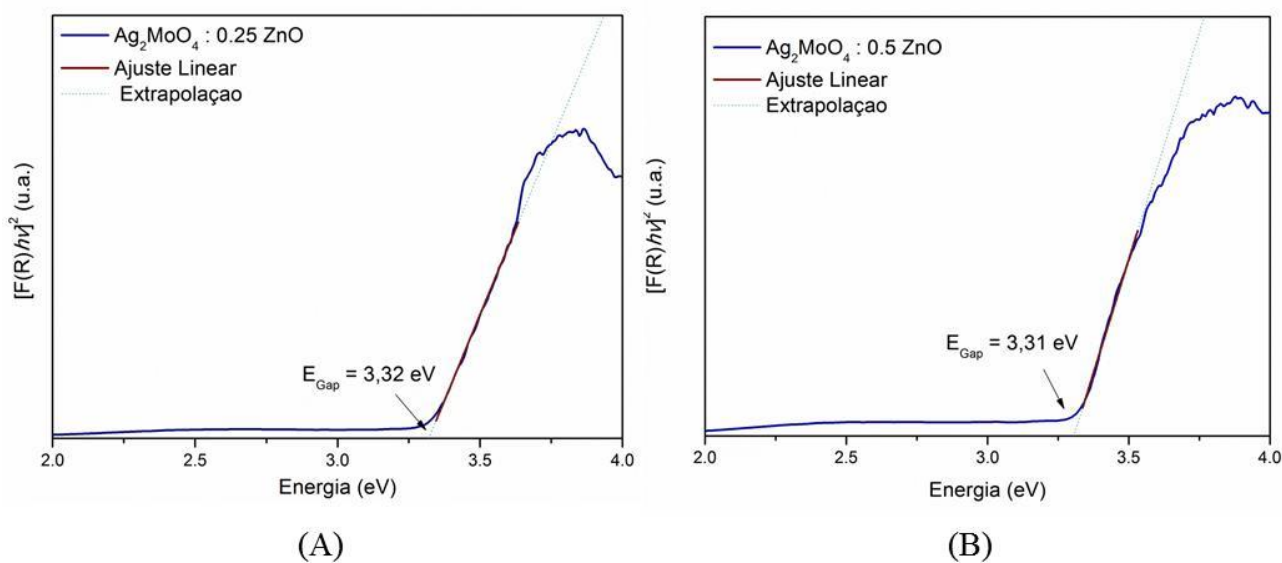
Os valores de “band gap” calculados, 3,29 eV para ZnO obtido por CP e 3,24 eV para ZnO obtido por CPTHAM, estão de acordo com valores encontrados na

literatura, valores que variam de 3,10 a 3,30 eV (FLORES et al., 2016; GANCHEVA et al., 2016; KUMAR et al., 2013), resultado este típico de materiais semicondutores. Da mesma forma como foi discutido anteriormente para os valores de gap dos pós de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , esta variação que ocorre para os valores de “band gap” para diferentes amostras pode estar relacionada com o método de síntese empregado na obtenção das mesmas, onde nestes podem apresentar discretas distorções na rede cristalina e bem como tamanho de cristalitos diferentes, levando a diferenças entre os valores de gap.

Ainda, pode-se observar que houve uma diminuição do “band gap” para a amostra submetida ao CPTHAM, fato este que pode estar relacionado com o aumento da cristalinidade, consequentemente fazendo com que o grau de ordem-desordem do sistema cristalino dessa amostra diminua. Uma variação consideravelmente pequena de “band gap” também ocorre para as amostras de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  quando utilizado o CPTHAM.

#### 4.3.3 - Heteroestruturas $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{ZnO}$ com proporções molares de ZnO de (0,25; 0,50; 1,00 e 2,00) com relação a 1 mol de $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ obtidos por CPPS

A espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa foi a técnica utilizada também para caracterização dos pós das heteroestruturas obtidas por CPPS na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. O “band gap” foi determinado por meio da equação de Wood-Tauc, e os espectros obtidos estão dispostos na FIGURA 25.



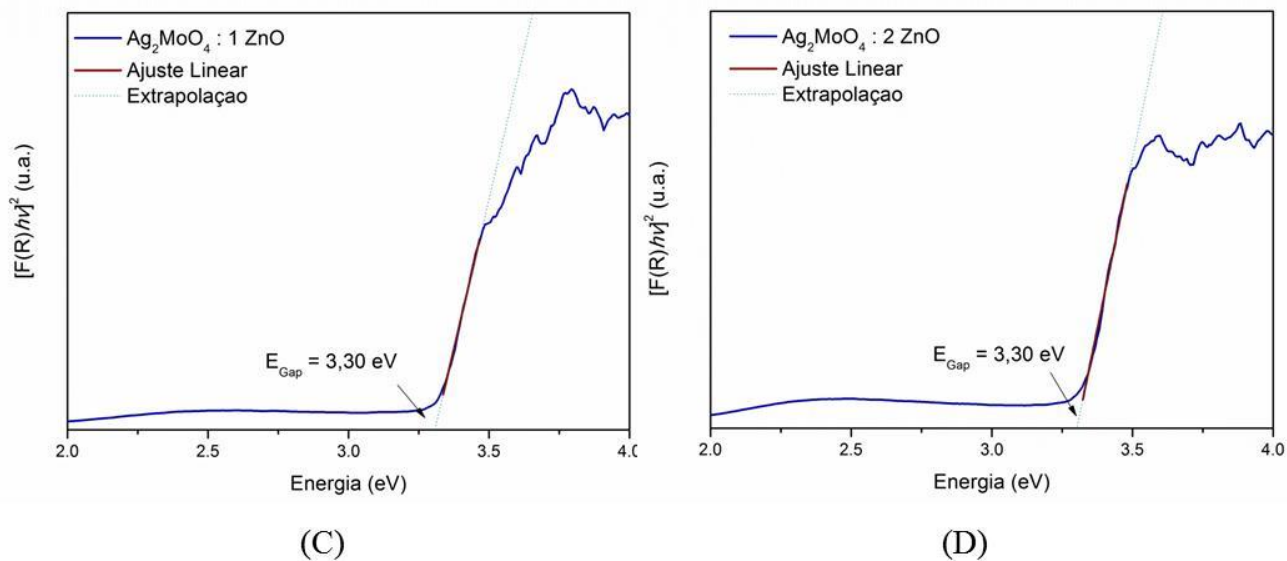


FIGURA 25 – Espectros UV-Vis por reflectância difusa das heteroestruturas  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{ZnO}$  com proporções molares de ZnO, (A) 0,25, (B) 0,50, (C) 1,00 e (D) 2,00.

Os valores de “band gap” calculados para as heteroestruturas obtidas por CPPS foram de 3,32 e 3,31 eV para as proporções de 0,25 e 0,5 de ZnO, respectivamente e de 3,30 eV para as proporções de 1 e 2 mols de ZnO.

A sinergia dos materiais  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  e ZnO observada nas heteroestruturas obtidas com quatro proporções molares diferentes (0,25; 0,5; 1 e 2) fez com que ocorresse “band gap” intermediário. Porém, a formação de uma heterojunção, pode dificultar ou evitar uma recombinação do par elétron/buraco, o que pode trazer bons resultados para aplicação destes materiais em fotocatalise e fotoluminescência, devido a um maior tempo para ocorrer as reações de oxidação e redução na fotocatalise heterogênea, e uma maior intensidade na fotoluminescência.

#### 4.4 – Caracterização dos pós obtidos por Espectroscopia de Fotoluminescência (EFL)

A propriedade fotoluminescente é bastante estudada em materiais que apresentam fórmula  $\text{AMoO}_4$  e  $\text{AWO}_4$ , principalmente quando ocorre a substituição de “A” por um cátion divalente. Geralmente, dispõe-se de espectros com diversas bandas de emissão devido a processos multifônon, sendo que a relaxação ocorre por intermédio de variados mecanismos, permitindo que entre as bandas de valência e de condução existam múltiplos estados energéticos intermediários. (SANTANA et al., 2014; SILVA, 2015) As principais transições referentes às bandas de fotoluminescência do  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  são referidas à transferência de carga nos grupos tetraédricos  $\text{MoO}_4$  ou octaédricos  $\text{WO}_4$

(CAVALCANTE et al., 2012; FABBRO et al., 2015; GOUVEIA et al., 2014; SANTANA et al., 2014).

A FIGURA 26 mostra os espectros de emissão FL das amostras de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  puras obtidas por CP e CPTHAM. Ambas as amostras de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  puras obtidas por CP e CPTHAM apresentaram bandas de emissão violeta de elevada intensidade por volta de 453 nm, fato este que pode estar relacionado com a transferência de carga nos grupos tetraédricos  $\text{MoO}_4$ , de acordo com CAVALCANTE et al. (2012). Ainda, foi observado também para os cristais obtidos por ambos os métodos, bandas de emissão de baixa intensidade por volta de 663 nm. Uma emissão verde de baixa intensidade por volta de 546 nm foi observada somente para a amostra obtida por CPTHAM. Esta emissão pode estar relacionada a defeitos estruturais existentes na estrutura cristalina da amostra. A forte emissão de UV e a fraca emissão verde no espectro de FL indicam que os cristais de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  possuem uma boa qualidade óptica, apresentando poucas vacâncias de oxigênio, de acordo com MONTICONE et al. (1998).

A amostra de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  obtida por CP apresentou espectro mais intenso se comparado com a amostra obtida por CPTHAM, ainda tiveram seus máximos de emissão observados por volta de 453 e 663 nm. A utilização do CPTHAM, promoveu redução geral na intensidade das bandas de fotoemissão, onde foi observado um perfil bastante semelhante para todas, com máximos em 453 e 663 nm, sendo menos intensos que da amostra obtida por CP. Esta redução da intensidade das bandas de fotoemissão podem estar relacionadas com o maior grau de cristalinidade para as amostras obtidas por CPTHAM, visto que o THAM é capaz de fornecer pós cristalinos, diminuindo consequentemente a ordem e desordem do sistema em relação à amostra sintetizada por CP, neste caso.

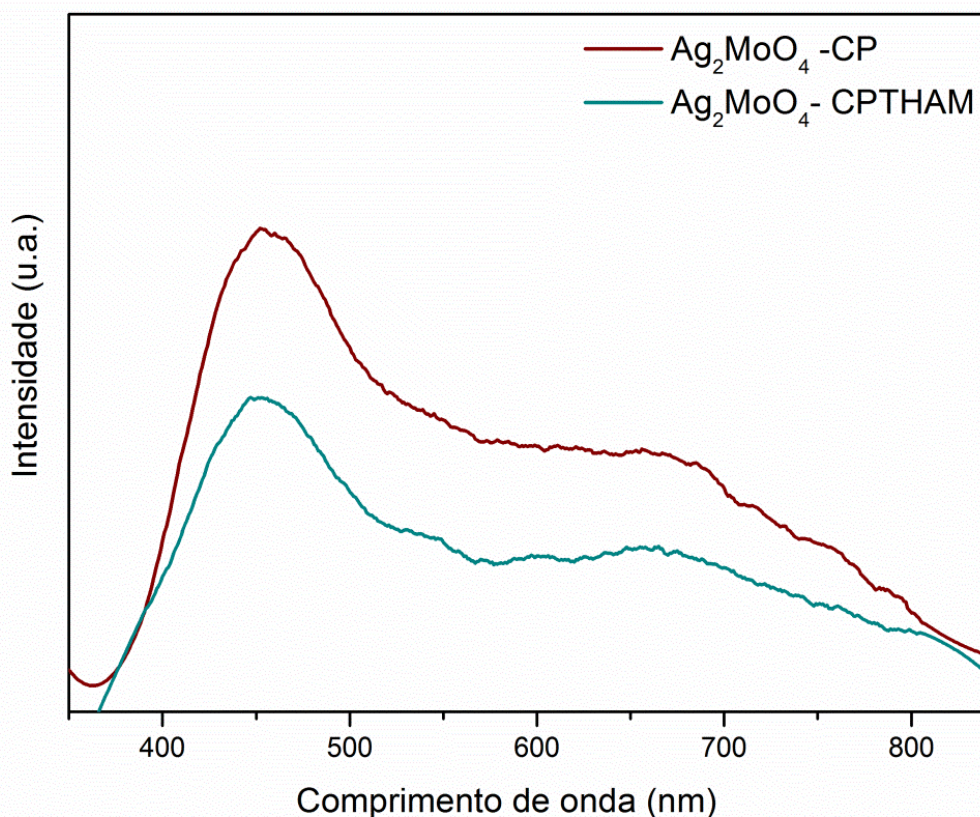


FIGURA 26 – Espectros de emissão FL das amostras de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  via CP e CPTHAM.

Particularmente, a síntese por CP possibilita a obtenção de materiais com uma maior quantidade de defeitos no retículo cristalino, favorecendo assim a fotoemissão. Entretanto, fatores complexos envolvidos e principalmente à presença de defeitos a médio alcance, como vacâncias de oxigênio, oxigênios intersticiais e contornos de grão, podem estar relacionados com a intensidade da fotoemissão (LONGO et al., 2013; SEGAL, 1997).

De acordo com SILVA (2015), algumas diferenças existentes entre os cristais de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  obtidos por CP e CPTHAM podem ser os possíveis responsáveis pela absorção de radiação ainda no interior dos cristais, sendo elas, ordem e desordem de curto alcance na região dos grupos tetraédricos de  $[\text{MoO}_4]$ , ordem e desordem de curto alcance nos clusters de  $[\text{AgO}_6]$ , outros tipos de defeitos pontuais e ordem e desordem a longo alcance, ou seja, distorções na rede cristalina causadas pelas condições de temperatura e pressão fornecidas no caso deste trabalho, pelo tratamento hidrotérmico

assistido por microondas, afetando principalmente os clusters formadores da rede cristalina do  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ .

Um fato importante em relação a propriedade FL nos materiais de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  obtidos por CP e CPTHAM, é que a intensidade da emissão FL está intimamente ligada ou é dependente do método de síntese utilizado, visto que a intensidade das emissões FL para a amostra obtida por CP foi maior que para a amostra obtida por CPTHAM.

SANTANA et al. (2014) relataram emissão de banda larga com intensidade máxima em aproximadamente 450 nm em nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  obtidas por coprecipitação com posterior tratamento hidrotérmico assistido por microondas, a 140 °C durante 60 min, sendo esta emissão justificada pela transferência de carga nos grupos tetraédricos ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ). Ainda, FABBRO et al. (2015) também relataram emissão de banda larga por volta de 450 nm. Um distúrbio estrutural e eletrônico causado por irradiação de elétrons, ocasionando um aumento de pares elétron-buraco, foi observado. Essas mudanças estruturais estão relacionadas com a transferência de carga de um cristal que apresenta mais de um tipo de clusters, nesse caso  $[\text{MoO}_4^{2-}]$  e  $[\text{AgO}_6]$ , sendo caracterizada por excitações envolvendo transições eletrônicas de um cluster para outro, e conseqüentemente sendo responsável pela emissão FL de banda larga observada. GOUVEIA et al. (2014) também justificaram a emissão FL observada em cristais de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  pela transferência de carga entre clusters de  $[\text{MoO}_4^{2-}]$  e  $[\text{AgO}_6]$  devido distorções causadas por defeitos estruturais como vacâncias de oxigênio e oxigênios intersticiais.

As medidas de FL foram realizadas para as heteroestruturas com as mesmas condições que para as amostras de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  puras obtidas por CP e CPTHAM, com o intuito de avaliar se a sinergia entre os materiais influencia na propriedade FL apresentada pelo  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  puro. A FIGURA 27 mostra os espectros de emissão FL para as heteroestruturas de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{ZnO}$  com proporções de ZnO de (0,25; 0,50; 1,00 e 2,00) obtidas por CPPS.

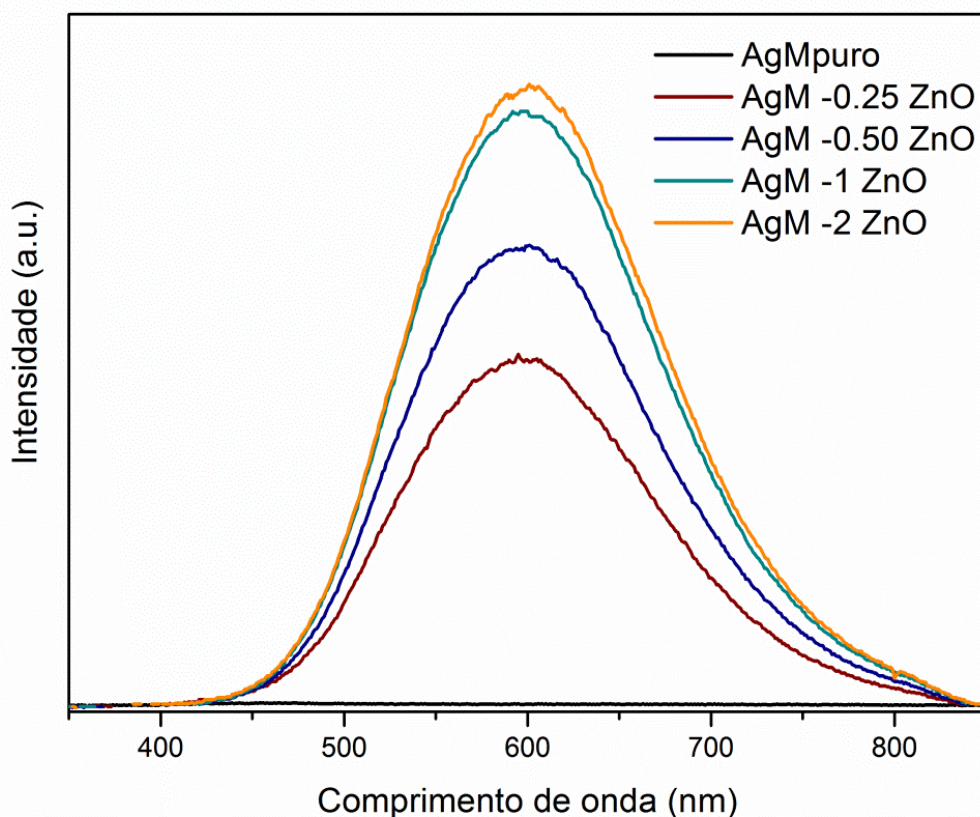


FIGURA 27 - Espectros de emissão FL para as heteroestruturas  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{ZnO}$  com proporções molares de ZnO de (0,25; 0,50; 1,00 e 2,00) via CPPS.

A FIGURA 27 mostra os espectros de emissão FL das heteroestruturas de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{ZnO}$  com diferentes proporções molares de ZnO obtidas por CPPS. Todas as amostras apresentaram banda larga de emissão de aproximadamente 400 a 850 nm, com máxima intensidade sendo observada em aproximadamente 600 nm. A amostra  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4: 2\_ZnO$  apresentou a banda de emissão mais intensa dentre as quatro proporções. A melhor sinergia observada foi para a amostra  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4: 1\_ZnO$ , visto que não houve variação considerável na intensidade de emissão FL entre as amostras  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4: 2\_ZnO$  e  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4: 1\_ZnO$ , sendo que para a primeira existe o dobro da quantidade em mols de ZnO em sua composição em relação a segunda. Desta forma, podemos concluir que os materiais individualmente não possuem a mesma resposta fotoluminescente com relação a heteroestrutura formada. A heterojunção, deve colaborar na inibição da recombinação do par elétron/buraco gerando como resposta uma maior intensidade fotoluminescente da heteroestrutura com relação aos materiais em separado. Deve-se ressaltar também, que a formação da interface entre os materiais (heterojunção)

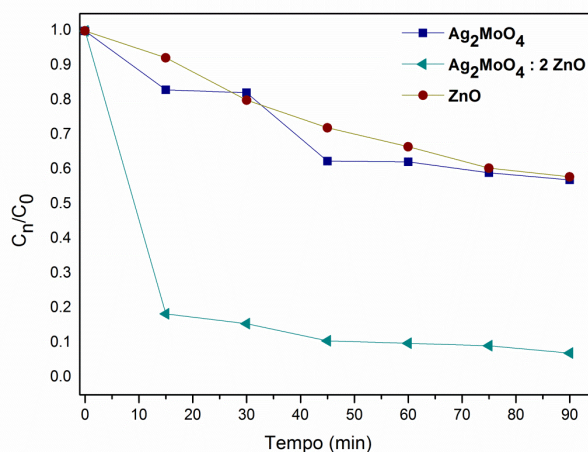
é uma região com uma formação razoável de defeitos estruturais, e segundo GONÇALVES et al (2013), essa interface com defeitos estruturais pode contribuir no aumento da intensidade fotoluminescente.

Dessa forma, é possível dizer que a presença de interface e de material desordenado devido a presença de uma segunda fase na estrutura cristalina (ZnO), contribuem para o aumento na intensidade FL das heteroestruturas obtidas, visto que ocorre a formação de defeitos como vacâncias de oxigênio e defeitos intersticiais, causando dessa forma um certo grau de ordem/desordem no sistema cristalino deste material, possivelmente propiciando um melhoramento das propriedades ópticas.

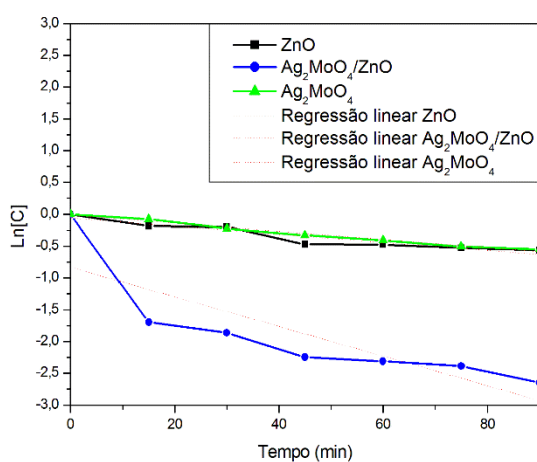
Os resultados apresentados são bastante significativos e inéditos em relação a propriedade FL em cristais de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  puras obtidas por CP e CPTHAM (com tempo de síntese de 30 min a  $130^\circ\text{C}$ ), além da emissão FL de banda larga para cristais de heteroestruturas de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{ZnO}$  obtidas por CPPS, ainda não relatada na literatura, por um método rápido, simples e de baixo consumo energético. Esses resultados podem colaborar para a elucidação de fenômenos relativos a formação de interface entre materiais.

#### 4.5 – Avaliação da Atividade Fotocatalítica.

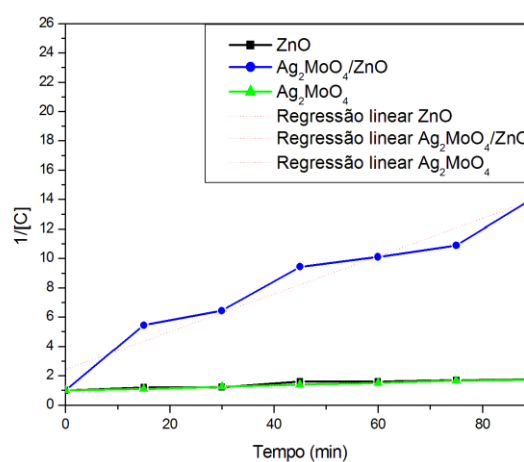
A atividade fotocatalítica das heteroestruturas foram investigadas, com intuito de verificar a resposta catalítica dos materiais sintetizados sob incidência de luz com relação a degradação de corantes. Estudos prévios com as diferentes proporções molares de ZnO nas heteroestruturas foram realizados, onde a heteroestrutura com melhor desempenho foi a  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4: 2\_ \text{ZnO}$  e desta forma, o estudo mais detalhado desse sistema é que será apresentado neste trabalho.



(A)



(B)



(C)

FIGURA 28 – (A) Descoloração em concentração relativa, (B) curvas de pseudo 1ª ordem e (C) curvas de pseudo 2º ordem.

Foram realizadas fotocatalises de 50 mL de efluente simulado que continham concentrações de  $1 \times 10^{-5}$  mol/L do corante orgânico Rodamina B e 0,05 g/L do catalisador em solução aquosa. Então foi investigado o efeito fotocatalítico desses materiais. De acordo com a FIGURA 28, O melhor desempenho fotocatalítico observado foi para o Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>: 2 ZnO, como já citado anteriormente e também devido a essa heteroestrutura apresentar os melhores resultados obtidos em relação as caracterizações morfológicas e estruturais que foram realizadas, seguido pelo Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> e por fim pelo ZnO, obtendo uma eliminação da cor do corantes rodamina B de 90 %; 44 % e 42 % em 90 min, respectivamente.

Foi realizado o tratamento cinético para todas as curvas de descoloração do corante rodamina B obtidas a partir das fotocatalises realizadas, usando como

fotocatalisadores  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  e  $\text{ZnO}$  puros, além da heteroestrutura  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4: 2 \text{ZnO}$ , sendo observado a partir da regressão linear das curvas, que todas elas apresentaram um perfil cinético de pseudo 2ª ordem.

Na FIGURA 28 (B), temos um gráfico da regressão linear dado pelos eixos  $\ln/[C]$  x tempo (min), gerando curvas características de um perfil cinético de pseudo 1ª ordem. Na FIGURA 28 (C) está representado um gráfico de regressão linear dado pelos eixos  $1/[C]$  x tempo (min), gerando curvas características de um perfil cinético de pseudo 2ª ordem. Na FIGURA (A) temos um gráfico que representa a descoloração do corante rodamina B de acordo com o tempo, que além disso pode prever um perfil cinético de ordem 0.

A partir dos resultados obtidos, fica evidente que a sinergia dos materiais presentes na heteroestrutura melhorou o desempenho fotocatalítico, tanto em termos de descoloração, quanto em termos de velocidade da reação. Novamente é possível atribuir a inibição ou um retardamento na recombinação do par elétron/buraco com a formação da heteroestrutura.

# **5 - CONCLUSÕES**

## 5 - CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que: os materiais foram sintetizados e caracterizados de forma satisfatória pelas metodologias empregadas, e que as propriedades fotocatalíticas e fotoluminescentes foram melhoradas devido a sinergia apresentada nas heteroestruturas de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4: x\text{-ZnO}$  (onde,  $x = 0,25; 0,5; 1$  e  $2$  mols de ZnO), obtidas por coprecipitação seguido do processamento sonoquímico (CPPS). Ainda, devido a inexistência de quaisquer relatos na literatura em relação aos resultados de FL e Fotocatálise obtidos para as heteroestruturas sintetizadas por CPPS, os resultados obtidos mostram-se assim relevantes e inéditos.

## **6 - REFERÊNCIAS**

## 6 – REFERÊNCIAS

ABDULLAH, M. et al. Chapter 9 - Semiconductor Nanoparticle-Polymer Composites. In: TJONG, S. C. (Ed.). **Nanocrystalline Materials**. Oxford: Elsevier Science Ltd, p. 275-310, 2006. ISBN 978-0-08-044697-4.

ABRAROV, S.M. et al. Suppression of the green photoluminescence band in ZnO embedded into porous opal by spray pyrolysis. **Journal of Luminescence**, v. 109, p. 25–29, 2004. DOI: 10.1016/j.jlumin.2003.12.050

AHMED, S. et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, v. 261, p. 3-18, 2010.

ALCÂNTARA, R.R.; IZIDORO, J.C.; FUNGARO, D.A. Adsorção do Corante Rodamina B de Solução Aquosa Sobre Zeólita de Cinzas Pesadas de Carvão Modificada por Surfactante. 5th International Workshop | Advances in Cleaner Production – Academic Work, São Paulo, 2015.

ALEMI, A.A.; KASHFI, R.; SHABANI, B. Preparation and characterization of novel Ln ( $Gd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  and  $Yb^{3+}$ )-doped  $Bi_2MoO_6$  with Aurivillius layered structures and photocatalytic activities under visible light irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 392, p. 290–298, 2014.

AMIN, K.A.; HAMEID II, H.A.; ELSTTA, A.H.A. “Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats”. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, p. 2994-2999, 2010.

AMIRI, O. et al. Sonochemical Synthesis and Characterization of CdS/ZnS Core–Shell Nanoparticles and Application in Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution. **Superlattices and Microstructures**, v. 66, p. 67-75, 2014. ISSN 0749-6036.

ARORA, A.K. et al. Behavior of silver molybdate at high-pressure. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 196, p. 391–397, 2012.

AUGUGLIARO, V. et al. Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. **Chemical Communications**, v. 20, n. 33, p. 3425-3437, 2007.

BAO, Z.Y. et al. In situ and room-temperature synthesis of ultra-long Ag nanoparticles-decorated Ag molybdate nanowires as high-sensitivity SERS substrates. **Applied Surface Science**, v. 287, p. 404–410, 2013.

BARROS, B.S. et al. Synthesis and X-ray Diffraction Characterization of Nanocrystalline ZnO Obtained by Pechini Method. **Inorganic Materials**, v. 42, n. 12, p. 1348–1351, 2006. ISSN 0020-1685

BARROS, T.S. et al. Obtenção de  $ZnO:Eu^{3+}$  por Reação de Combustão em Forno Microondas. **Mens Agitat**, v. 2, n. 1, p. 53-58, 2007.

BERGER, D. et al. Improved photoluminescence emission and gas sensor properties of ZnO thin films. **Ceramics International**, v. 42, p. 13555–13561, 2016.

BHATTACHARYA, S.; GHOSH, A. Silver molybdate nanoparticles, nanowires, and nanorods embedded in glass nanocomposites. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 75, 092103, 2007. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.092103

BINNEMANS, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4283-4374, 2009. ISSN 0009-2665.

BÖER, S. C. Adsorção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais, a partir da síntese da zeólita Na-P1 de cinzas pesadas de carvão. 2013, 73 f. Dissertação (Mestrado) – Caracterização e Mitigação de Áreas Impactadas. Centro Universitário La Salle, Canoas, 2013.

BORGES, K.C.M. Síntese e Caracterização de Cerâmicas do Tipo BZYO e BCGO Para Uso em Células a Combustíveis. 2014. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Física e Química, Regional Catalão - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2014.

CALLISTER, W.D. “Ciência Engenharia de Materiais: Uma Introdução.” 7ª ed. São Paulo: LTC Editora, 2008.

CALLISTER, W.D. Ciência e Engenharia De Materiais: Uma Introdução. 8ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2013. ISBN 9788521612889

CAVALCANTE, L. S. et al. Structural refinement, growth process, photoluminescence and photocatalytic properties of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_{2x/3})\text{WO}_4$  crystals synthesized by the coprecipitation method. **RSC Advances**, v. 2, p. 6438-6454, 2012.

CHEN, F. et al. Synthesis and Characteristics of Nanorods of Gadolinium Hydroxide and Gadolinium Oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 664, p. 311-316, 2016. ISSN 0925-8388.

CHOUDHURYA, S. et al. Microstructure characterization and electrical transport of nanocrystalline  $\text{Zn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}$  semiconductors synthesized by mechanical alloying. **Materials Research Bulletin**, v. 77, p. 138–146, 2016.

CONSTANT, P.B.L.; STRIGHETA, P.C.; SANDI, D. Corantes alimentícios. **Boletim CEPPA**, v. 20, p. 203-220, 2002.

COSTA, A.C.F.M et al. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 3, p. 14-19, 2007. ISSN 1809-8797

CUNHA, F.S. et al. Structural, morphological and optical investigation of  $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$  microcrystals obtained with different polar solvents. **CrystEngComm**, v. 17, p. 8207–8211, 2015.

DHAGE, S.R.; PASRICHA, R.; RAVI, V. Synthesis of fine particles of ZnO at 100 °C. **Materials Letters**, v. 59, p. 779– 781, 2005.

EBRAHEEM, S.; EL-SAIED, A. Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Irradiated Lead Borate Glass System Doped with TiO<sub>2</sub> by Using Diffuse Reflectance Technique. **Materials Sciences and Applications**, v. 04, p. 324-329, 2013.

EKTHAMMATHAT, N. et al. Hydrothermal-Assisted Synthesis and Photoluminescence of ZnO Microrods. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 10, n. 1, p. 149 - 153, 2015.

ESPLUGAS, S. et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, p. 1034–1042, 2002.

FABBRO, M.T. et al. Identifying and rationalizing the morphological, structural, and optical properties of  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> microcrystals, and the formation process of Ag nanoparticles on their surfaces: combining experimental data and first-principles calculations. **Sci. Technol. Adv. Mater.**, v. 16, 2015.

FENG, Q. et al. Surface-initiated ATRP to modify ZnO nanoparticles with poly(N-isopropylacrylamide): Temperature-controlled switching of photocatalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 185-194, 2017.

FINCUR, N.L. et al. Removal of alprazolam from aqueous solutions by heterogeneous photocatalysis: Influencing factors, intermediates, and products. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 1105–1115, 2017.

FILHO, R. B. S. “Estudo e caracterização de rotas de síntese de dióxido de titânio”. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 17, 2007.

FLORES, E.M. et al. Optical and structural investigation of ZnO@ZnS core-shell Nanostructures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 173, p. 347-354, 2016.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, p. 953-971, 2004. DOI: 10.1016/j.envint.2004.02.001

FRANÇA, M. D. “Degradação de paracetamol empregando Tecnologia Oxidativa Avançada baseada em fotocatalise heterogênea, usando irradiação artificial e solar”. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **NATURE**, v. 238, p. 37-38, 1972.

FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK, D.A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, p. 1–21, 2000.

- GARZA-CAMPOS, B. et al. Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar Photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 319, p. 34–42, 2016.
- GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 11, p. 47–55, 2004. DOI:10.1016/j.ultsonch.2004.01.037
- CHAUDHURI, R.G.; PARIA, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4, p. 2373-2433, 2012. ISSN 0009-2665
- GANCHEVA, M. et al. Design and photocatalytic activity of nanosized zinc oxides. **Applied Surface Science**, v. 368, p. 258–266, 2016.
- GHULE, V. et al. Synthesis and Characterization of Silver-Nanoparticle-Deposited  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  Nanorods Anil. **Eur. J. Inorg. Chem.**, p. 3342–3349, 2007. DOI: 10.1002/ejic.200700181
- GODINHO, M.J. et al. Influence of Microwave Heating on the Growth of Gadolinium-Doped Cerium Oxide Nanorods. **Crystal Growth & Design**, v. 8, p. 384–386, 2008.
- GONÇALVES, R.F. et al. Fotoluminescência e Adsorção de  $\text{CO}_2$  em Nanopartículas de  $\text{CaTiO}_3$  Dopadas com Lantânio. **Quim. Nova**, v. 27, n. 6, p. 862-865, 2004.
- GONÇALVES, R. F. et al. Photoluminescence of core-shell nanoparticles made from yttrium stabilized zirconia powder grain coated with alumina. **CrystEngComm**, v. 15, p. 3292, 2013.
- GONÇALVES, R. F. et al. Crystal growth and photoluminescence of europium-doped strontium titanate prepared by a microwave hydrothermal method. **Ceramics International**, v. 41, p. 3549–3554, 2015a.
- GONÇALVES, R. F. et al. Synthesis of  $\text{Pr}^{3+}$ -doped  $\text{CaTiO}_3$  using polymeric precursor and microwave-assisted hydrothermal methods: A comparative study. **Ceramics International**, v.41, p. 12841–12848, 2015b.
- GONÇALVES, R. F. et al. Rietveld refinement, cluster modelling, growth mechanism and photoluminescence properties of  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  microcrystals. **CrystEngComm**, v. 17, p. 1654–1666, 2015c.
- GOUVEIA, A.F. et al. Experimental and Theoretical Investigations of Electronic Structure and Photoluminescence Properties of  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  Microcrystals. **Inorganic Chemistry**, v. 53, p. 5589–5599, 2014. DOI: dx.doi.org/10.1021/ic500335x
- GUO, Y. et al. Investigation of *in situ* Growth of  $\text{SrMoO}_4$  Nanoplates by Microcalorimetry. **CHEM. RES. CHINESE UNIVERSITIES**, v. 28, n. 6, p. 1058-1060, 2012. DOI: 1005-9040(2012)-06-1058-03

GUPTA, V.K. et al. Removal of the hazardous dye-Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 31, n. 5, p. 1062-1067, 2011.

HOFFMANN, M.R.S. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

HOU, X.; WANG, L. Sonochemical Synthesis and Charge Transfer Property of Core/Shell ZnO/CdS Nanohybrids. **Materials Letters**, v. 122, p. 29-32, 2014. ISSN 0167-577X.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **WASTE MANAGEMENT**, v. 13, p. 361-377, 1993.

JUNG, S. H. et al. A Sonochemical Method for Fabricating Aligned ZnO Nanorods. **Advanced Materials**, v. 19, n. 5, p. 749-753, 2007. ISSN 1521-4095.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 4, p. 22-26, 2012.

KAYRANLI, B. Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 782-791, 2011.

KONSTANTINOOU, I.K.; ALBANIS, T.A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 1-14, 2004. DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.11.010

KOUDELKA, L.; HORÁK, J.; JARIABKA, P. Morphology of polycrystalline ZnO and its physical properties. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE**, v. 29, p. 1497-1500, 1994.

KUMAR, S.S. et al. Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles. **International Nano Letters**, 3:30, 2013.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Springer US, 2007. ISBN 9780387463124.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chem. Rev.**, v. 93, p. 671-698, 1993.

LI, Y. et al. Room-temperature synthesis, growth mechanism and properties of uniform CdMoO<sub>4</sub> nano-octahedra. **CrystEngComm**, v. 13, p. 2649-2655, 2011. DOI: 10.1039/c0ce00769b

LONGO, E.; VARELA, J. A. Materiais nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por microondas. **Caderno técnico. Metalurgia e Materiais**, V. 63, p. 352-357, 2007.

LONGO, E. et al. Toward an understand of the growth of Ag filaments on  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> and their photoluminescent properties: a combined experimental and theoretical study. **Physical Chemistry C**, v. 118, p. 1229-1239, 2013.

LOURENÇO, R.R. et al. Ação sonoquímica e influência das condições de tratamento térmico na preparação de cimentos do sistema binário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Cerâmica**, v. 56, p. 28-38, 2010.

MACHADO, A.E.H. et al. Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. Capítulo 19, "**Solar Radiation**". Ed. In Tech.Rijeka, Croatia, 2012a.

MACHADO, Ê.L. et al. Use of Ozonization for the Treatment of Dye Wastewaters Containing Rhodamine B in the Agate Industry. **Water Air Soil Pollut**, v. 223, p. 1753–1764, 2012b.

MOLIRANI, A. et al. Degradation of emerging concern contaminants in water by heterogeneous photocatalysis with Na<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 9–17, 2017.

MONTICONE, S.; TUFEU, R.; KANAIEV, A.V. Complex Nature of the UV and Visible Fluorescence of Colloidal ZnO Nanoparticles. **J. Phys. Chem. B**, v. 102, n. 16, p. 2854–2862, 1998. DOI: 10.1021/jp973425p

NAKANISHI, Y. et al. Preparation of ZnO thin films for high-resolution field emission display by electron beam evaporation. **Applied Surface Science**, v. 142, p. 233–236, 1999. PII: S0169- 4332\_98.00654-0

NGUYEN, D. T.; KIM, K.-S. Structural Evolution of Highly Porous/Hollow ZnO Nanoparticles in Sonochemical Process. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 11-19, 2015. ISSN 1385-8947.

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

OLIVEIRA, D.F.M. et al. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92, n. 1, p. 563-572, 2012.

ORHAN, E. et al. Towards an Insight on the Photoluminescence of Disordered CaWO<sub>4</sub> from a Joint Experimental and Theoretical Analysis. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 4, p. 1284-1291, 2005. ISSN 0022-4596

OSTROSKI, I.; BARICCATTI, R.A.; LINDINO, C.A. Estabilidade dos corantes Tartrazina e Amarelo Crepusculo em refrigerantes. **Acta Scientiarum Technology**, v.27, n 2, p. 101-106, 2005.

PEREZ-LOPES, O.W. et al. The catalytic behavior of zinc oxide prepared from various precursors and by different methods. **Materials Research Bulletin**, v. 40, p. 2089–2099, 2005. DOI: 10.1016/j.materresbull.2005.07.001

- PILLI, S. et al. Ultrasonic pretreatment of sludge: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, p. 1–18, 2011. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2010.02.014
- PRUDEN, A.L.; OLLIS, D.F. Degradation of Chloroform by Photoassisted Heterogeneous Catalysis in Dilute Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. **Environ. Sci. Technol.**, v. 17, n. 10, p. 628-631, 1983a. DOI: 10.1021/es00116a013
- PRUDEN, A.L.; OLLIS, D.F. Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water. **JOURNAL OF CATALYSIS**, v. 82, p. 404-417, 1983b.
- RANGEL, R. et al. Catalytic activity and X-ray photoelectron spectroscopy performance of  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_6$  solid-solutions. **Catal. Sci. Technol.**, v. 2, p. 847–852, 2012.
- RODRIGUES, A.D.G.; GALZERANI, J.C. Espectroscopias de Infravermelho, Raman e de Fotoluminescência: Potencialidades e Complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, p. 1-9, 2012. ISSN 1806-1117
- SANGHI, R.E., BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. **Coloration Technology**, v. 118, n. 5, p. 256-269, 2002.
- SANTANA, Y.V.B. et al. Silver Molybdate and Silver Tungstate Nanocomposites with Enhanced Photoluminescence. **Nanometer Nanotechnol**, v. 4, n. 22, 2014. DOI: 10.5772/58923
- SANTOS, M. A. B. Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Hidróxidos de Terras Raras e Investigação da Propriedade Fotoluminescente. 2016. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Física e Química, Regional Catalão - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2016.
- SAPOVAL, B.; HERMANN, C.; HERMANN, C. **Physics of Semiconductors**. Springer New York, 2003. ISBN 9780387406305
- SAQUIB, M. et al. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Desalination**, v. 219, p. 301–311, 2008. DOI: 10.1016/j.desal.2007.06+.006
- SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Material Chemistry**, v. 7, p. 1297-1305, 1997.
- SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**. Bookman, 2008. ISBN 9788577801992
- SILVA, A.L. Estudo estrutural, morfológico, elétrico e óptico de cristais de  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  dopados com  $\text{Mo}^{6+}$  via co-precipitação assistida por PVP. 2015. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista – Araraquara, Araraquara, 2015.

SILVA, C.G.; WANG, W.; FARIA, J.L. Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 181, p. 314–324, 2006. DOI:10.1016/j.jphotochem.2005.12.013

SIRÉS, I. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environ Sci Pollut Res.** v. 21, p. 8336–8367, 2014. DOI: 10.1007/s11356-014-2783-1

SKOOG, D. A. et al. *Princípios de Análise Instrumental*. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. ISBN 9788573079760

SOUZA, C.R. *Degradação do Corante Tartrazina Utilizando o TiO<sub>2</sub>:Ce em um Sistema Conjugado dos Processos Eletroquímico/Fotocatalítico*. 2015. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Física e Química, Regional Catalão - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2015.

SPRINGSTEEN, A. 6 - Reflectance Spectroscopy: An Overview of Classification and Techniques. In: (Ed.). **Applied Spectroscopy**. San Diego: Academic Press, p.193-224, 1998. ISBN 978-0-12-764070-9

STYLIDI, M.; KONDAKIDES, D.I.; VERYKIOS, X.E. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 189–201, 2004. DOI:10.1016/j.apcatb.2003.09.014

SU, C.; HONG, B.-Y.; TSENG, C.-M. Sol–gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. **Catalysis Today**, v. 96, p. 119–126, 2004. DOI:10.1016/j.cattod.2004.06.132

TANG, W.Z.; AN, H. UV/TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Oxidation of Commercial Dyes in Aqueous Solutions. **Chemosphere**, v. 31, n. 9, p. 4157-4170, 1995. DOI: 0045-6535/95 \$9.50+0.00

VINILA, B. et al. Rare-Earth Doped Gadolinia Based Phosphors for Potential Multicolor and White Light Emitting Deep UV LEDs. **Nanotechnology**, v. 20, n. 12, p. 125707, 2009. ISSN 0957-4484.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

WORKMAN JR, J. 7 - Spectroscopy of Solids. In: (Ed.). **Applied Spectroscopy**. San Diego: Academic Press, p.225-246, 1998. ISBN 978-0-12-764070-9

WRIGHT, H.K.; EDWARDS, G.V. **Photoluminescence Research Progress**. Nova Science Publishers, 2008. ISBN 9781604565386.

XIONG, L. et al. Heterogeneous photocatalysis of methylene blue over titanate nanotubes: Effect of adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, p. 211–216, 2011.

XU, D. et al. In-situ synthesis and enhanced photocatalytic activity of visible-light-driven plasmonic Ag/AgCl/NaTaO<sub>3</sub> nanocubes photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 191, p. 228–234, 2016.

YAN, T. et al. Urea-Based Hydrothermal Growth, Optical and Photocatalytic Properties of Single-Crystalline In(OH)<sub>3</sub> Nanocubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 325, n. 2, p. 425-431, 2008. ISSN 0021-9797

YANG, J. et al. In(OH)<sub>3</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorod Bundles and Spheres: Microemulsion-Mediated Hydrothermal Synthesis and Luminescence Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 22, p. 8973-8979, 2006. ISSN 0020-1669

YEO, B.R. et al. The surface of iron molybdate catalysts used for the selective oxidation of metanol. **Surface Science**, v. 648, p. 163–169, 2016.

YU, W.; LI, G.; ZHOU, L. Sonochemical Synthesis and Photoluminescence Properties of Rare-Earth Phosphate Core/Shell Nanorods. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 2, p. 171-175, 2010. ISSN 1002-0721.

ZHANG, F. et al. Fabrication of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Hollow Microspheres: A Novel Hybrid Photocatalyst for Toluene Degradation under Visible Light. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 457, p. 18-26, 2015. ISSN 0021-9797