

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ANÁLISE ESTRUTURAL, MORFOLOGIA,
PROPRIEDADES ÓPTICAS, FOTOCATALÍTICAS E
SONOCATALÍTICAS DOS CRISTAIS DE
 $\alpha\text{-Al}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ SINTETIZADOS PELO MÉTODO
SONOQUÍMICO**

MARCOS AURÉLIO BORGES RAMOS

ORIENTADOR(A): PROF. DR. LAÉCIO SANTOS CAVALCANTE

Co-Orientador: PROF. DR. JOSÉ LUIZ SILVA SÁ

Teresina – PI

2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ANÁLISE ESTRUTURAL, MORFOLOGIA,
PROPRIEDADES ÓPTICAS, FOTOCATALÍTICAS E
SONOCATALÍTICAS DOS CRISTAIS DE
 $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ SINTETIZADOS PELO MÉTODO
SONOQUÍMICO**

MARCOS AURÉLIO BORGES RAMOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante.

Teresina – PI

2022

R175a Ramos, Marcos Aurélio Borges.

Análise estrutural, morfologia, propriedades ópticas, fotocatalíticas e sonocatalíticas dos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ sintetizados pelo método sonoquímico / Marcos Aurélio Borges Ramos. - 2022.

88 f. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Piauí - UESPI, Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ, Mestrado Acadêmico em Química, 2022.

“Área de Concentração: Química.”

“Orientador(a): Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante.”

1. $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. 2. Estrutura Monoclínica. 3. Fotoluminescência.
4. Sonocatálise. I. Título.

CDD: 540

**ANÁLISE ESTRUTURAL, MORFOLOGIA,
PROPRIEDADES ÓPTICAS, FOTOCATALÍTICAS E
SONOCATALÍTICAS DOS CRISTAIS DE
 α -Al₂Mo₃O₁₂ SINTETIZADOS PELO MÉTODO
SONOQUÍMICO**

MARCOS AURÉLIO BORGES RAMOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química

Aprovado em 29 de Março de 2022.

Membros da Banca:

Laécio Santos Cavalcante

Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante

(Presidente da Banca – UESPI)

[Assinatura]

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos

(Membro Titular – UFPI)

Francisco Eroni P. dos Santos

Prof(a). Dr(a). Francisco Eroni Paz dos Santos

(Membro Titular – UFPI)

Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos

(Membro Suplente – UESPI)

Teresina – PI

2022

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha família, em especial a minha mãe e pai, Osmarina e Davi, a minha namorada, Dannusa Cavalcante, e aos meus Avós, Osmar e Angelita, pela compreensão, dedicação e apoio em todos os momentos difíceis; ao meu orientador, Laécio Santos Cavalcante, pelo incentivo e por acreditar no projeto e a todo o grupo de pesquisa que contribuiu de forma direta ou indireta para a concretização deste trabalho. Muito obrigado a todos!

AGRADECIMENTOS

- ✚ Em primeiro lugar agradeço a Deus por estar sempre ao meu lado sendo minha fonte de esperança, força, paciência e coragem durante toda minha vida;
- ✚ A minha família por todos os incentivos, apoio, orações e palavras de confiança que me foram dadas. Em especial aos meus avós, Francisca, Osmar e Angelita, aos meus pais, Osmarina e Davi, e a meus tios, Edmundo, Moises e Lúcia Helena, que me acompanharam desde o início em constantes orações e com palavras de incentivos;
- ✚ Agradeço também à minha amada amiga, namorada, esposa e parceira de pesquisa, Dannusa Cavalcante, que sempre me incentivou e nunca me deixou desmotivar;
- ✚ Ao meu orientador Prof. Dr. Laécio Santos Calvante, pela orientação, ensinamento, compreensão e amizade;
- ✚ Ao Professor co-orientador Prof. Dr. José Luiz Silva Sá e aos membros da banca de defesa Prof. Dr. Francisco Eroni Paz dos Santos e Prof. Dr. José Milton Elias de Matos pela orientações, contribuições e atenção;
- ✚ Aos Professores do PPGQ e CCN da Intituição (Uespi) Dr(a). Valdiléia Texeira Uchoa, Dr(a). Beneilde Cabral Moraes, Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior, Dr. Reginaldo da Silva Santos, Dr(a). Marly Lopes de Oliveira, Dr. Roberto Alves de Sousa Luz e Dr. Francisco das Chagas Alves Lima que contribuíram muito para minha formação;
- ✚ Aos amigos de laboratório (CETEM), ao grupo de pesquisa (GrEEN&TeC) e ao grupo de pesquisa Prof. Dr. Laécio Santos Calvante que dividiram as angústias e as dúvidas. Em especial, Dannusa Cavalcante, Bruna Ibiapina, Antonio Rafael, Eliemy Fernandes, Priscila Brandão, Lara Kelly, Maria Joseíta, Francisco Henrique, João Ferreira, que foram grandes parceiros no conhecimento compartilhado.
- ✚ A UESPI pelo financiamento do projeto e bolsa de pesquisa;
- ✚ A técnica Sâmia Braga da Universidade Estadual do Piauí (UESPI) pela realização das análises termogravimétricas (TG/DSC);
- ✚ Aos técnicos Luciano e Edgar da Universidade Federal do Piauí – UFPI, pela realização das medidas de Difração de Raios-X;
- ✚ Aos laboratórios parceiros (LIMAV/UPFI, FISMAT/UFPI e CDMF/UFSCAR);
- ✚ À Universidade Federal de São Carlos e ao Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC);
- ✚ Enfim, a todas as pessoas que me ajudaram diretamente e indiretamente para finalização deste trabalho.

Epígrafe

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)

RESUMO

RAMOS, M.A.B. **Análise estrutural, morfologia, propriedades ópticas, fotocatalíticas e sonocatalíticas dos cristais de α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ sintetizados pelo método sonoquímico.** 2022. 89p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

Neste trabalho, relata-se sobre os cristais de alfa-trismolibdato de dialumínio (α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) sintetizados pelo método sonoquímico com pós-tratamento térmico de 100 a 600°C por 2 h. A estrutura, morfologia, propriedades ópticas, fotocatalíticas e sonocatalíticas dos cristais de α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ são investigadas em detalhes. A difração de raios-X, refinamento de Rietveld, micro-Raman e espectroscopias de infravermelho com transformada de Fourier confirmam uma estrutura monoclinica com dezesseis modos vibracionais ativos Raman (A_g e B_g) e cinco modos vibracionais ativos infravermelho (A_u e B_u) para os cristais de α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ calcinados a 600 °C por 2 h. Os dados de refinamento de Rietveld foram utilizados para modelar os *clusters* e o mapa de densidade eletrônica. O mapa de densidade de elétrons mostrou a presença de *clusters* octaédricos distorcidos [AlO_6] e tetraédricos distorcidos [MoO_4] na rede monoclinica, e distribuições não homogêneas de cargas eletrônicas na superfície do cristal. As imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo revelaram que estes cristais de α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ são formados pela agregação de várias nanocristais levando ao crescimento de microcristais com tamanho irregular, formas não uniformes e uma natureza aglomerada. A espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível exibem valores de energia de banda óptica (E_{gap}) entre 3,64 e 3,18 eV com comportamento não linear para os valores de E_{gap} . As medidas de fotoluminescência (PL) à temperatura ambiente indica que os cristais de α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ tratados termicamente a 600 °C apresentam uma emissão de PL mais intensa, que está relacionada ao processo de transferência de carga entre os *clusters* octaédricos distorcidos-ordenados [AlO_6]_d↔[AlO_6]_o e *clusters* tetraédricos distorcidos-ordenados [MoO_4]_d↔[MoO_4]_o. Além disso, investigamos as propriedades fotocatalíticas (PC) e sonocatalíticas (SC) destes cristais termicamente a 600 °C. Em termos comparativos à melhor propriedade eletrônica foi relacionada ao processo SC, com uma atividade superior de ≈65% de degradação do corante Rodamina B (RhB), e apenas de ≈24% para o processo PC. Finalmente, demonstrou-se pela primeira vez na literatura que a atividade SC pode ser aumentada em aproximadamente 96% em até 240 min para a degradação do corante RhB com os cristais de α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ como catalisador e oxalato de amônio como um capturador de buracos.

Palavras-Chave: α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$; Estrutura monoclinica; Fotoluminescência; Sonocatálise.

ABSTRACT

RAMOS, M.A.B. **Structural analysis, morphology, optical, photocatalytic and sonocatalytic properties of α -Al₂Mo₃O₁₂ crystals synthesized by the sonochemical method.** 2022. 89p. Dissertation (Master in Chemistry) - Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

In this work, we report on the dialuminium alpha-trismolybdate (α -Al₂Mo₃O₁₂) crystals synthesized by the sonochemical method with post-heat treatment from 100 to 600 °C for 2 h. The structure, morphology, optical, photocatalytic and sonocatalytic properties of α -Al₂Mo₃O₁₂ crystals are investigated in detail. X-ray diffraction, Rietveld refinement, micro-Raman and Fourier transform infrared spectroscopy confirm a monoclinic structure with eighteen active Raman vibrational modes (A_g and B_g) and five active infrared vibrational modes (A_u and B_u) for the α -Al₂Mo₃O₁₂ crystals calcined at 600 °C for 2 h. Rietveld refinement data were used to model the clusters and the electron density map. The electron density map showed the presence of distorted octahedral [AlO₆] and distorted tetrahedral [MoO₄] clusters in the monoclinic lattice, and inhomogeneous distributions of electronic charges on the crystal surface. Field emission scanning electron microscopy images revealed that these α -Al₂Mo₃O₁₂ crystals are formed by the aggregation of several nanocrystals leading to the growth of microcrystals with irregular size, non-uniform shapes and an agglomerated nature. The ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy shows optical band energy (E_{gap}) values between 3.64 and 3.18 eV with non-linear behavior for the E_{gap} values. Photoluminescence (PL) measurements at room temperature indicate that α -Al₂Mo₃O₁₂ crystals heat treated at 600 °C present a more intense PL emission, which is related to the charge transfer process between the *distorted-ordered* octahedral [AlO₆]_d↔[AlO₆]_o and clusters *distorted-ordered* tetrahedral [MoO₄]_d↔[MoO₄]_o clusters. Moreover, we investigated the photocatalytic (PC) and sonocatalytic (SC) properties of these crystals thermally at 600 °C. In comparative terms, the best electronic property was related to the SC process, with a superior activity of ≈65% of Rhodamine B (RhB) dye degradation, and only ≈24% for the PC process. Finally, it was demonstrated for the first time in the literature that SC activity can be increased by approximately 96% within 240 min for RhB dye degradation with α -Al₂Mo₃O₁₂ crystals as a catalyst and ammonium oxalate as a hole scavenger.

Keywords: α -Al₂Mo₃O₁₂; Monoclinic structure; Photoluminescence; Sonocatalysis.

LISTA DE FIGURAS:

Figura 2.1. Exemplos de corantes e pigmentos têxteis (a) em pó, (b) líquidos e (c) tecidos tingidos	24
Figura 2.2. Grupos cromóforos	26
Figura 2.3. Estrutura Molecular do Corante Rodamina B (RhB)	28
Figura 2.4. Organograma dos principais processos oxidativos avançados	30
Figura 2.5. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/buraco em um óxido semiconductor sob irradiação com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida	32
Figura 2.6. Formação de bolhas de cavitação em vários estágios e a produção de vários radicais eficazes durante a sonólise da água	33
Figura 2.7. Representação esquemática dos processos de produção de radicais oxidantes na degradação do corante RhB por separação eletrônica de carga na interface do semiconductor ativada pela sonoluminescência e sonólise da água	34
Figura 2.8. Representação esquemática de cela unitária para um cristal de (a) [α - $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$] com estrutura monoclínica com grupo espacial ($P2_1/a$) e (b) [β - $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$] com estrutura ortorrômbica com grupo espacial ($Pbcn$), respectivamente	37
Figura 3.1. Processo esquemático da síntese de α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ pelo método sonoquímico seguido de calcinação dos pós amorfos em diferentes temperaturas	41
Figura 3.2. Fluxograma do ensaio fotocatalítico e sonocatalítico	45
Figura 4.1. Curvas TG e DTG para o precursor amorfo α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em pó preparado pelo método	47
Figura 4.2. Padrões de DRX de α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ tratado termicamente em diferentes temperaturas: (a) 100 °C e 200 °C, (b) 300 °C e 400 °C e (c) 500 °C e 600 °C por 2 h. As linhas verticas magenta () indicam a posição e intensidade relativa dos padrões de DRX para a fase γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$, as linhas verticais azuis () indicam a posição e a intensidade relativa dos padrões de DRX para a fase α - Al_2O_3 , as linhas verticais verdes () indicam a posição e a intensidade relativa dos padrões de DRX para a fase α - MoO_3 , o asterisco preto (*) indica a posição e a intensidade relativa dos padrões de DRX para a fase β - MoO_3 e as linhas verticais vermelhas () indicam a posição e a intensidade relativa dos padrões de DRX para a fase α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, respectivamente	48

Figura 4.3. Gráfico de refinamento de Rietveld de cristais de α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ sintetizados pelo método SQ com o pós-tratamento térmico de precursor amorfo a 600 °C por 2 h	51
Figura 4.4. (a) Representação esquemática em $(1 \times 1 \times 1)$ célula unitária de cristais de α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ sintetizados pelo método SQ. As inserções exibem os <i>clusters</i> octaédricos distorcidos [AlO_6] e os <i>clusters</i> tetraédricos distorcidos [MoO_4] com seus internos (ângulos β), parâmetros de rede, ligações [O–Al–O] e [O–Mo–O] e (b) densidade de elétrons mapas no plano (001), respectivamente	54
Figura 4.5. Espectros M-Raman à temperatura ambiente para amostras preparadas pelo método SQ e tratadas termicamente de 100 a 600 °C por 2 h. As inserções mostram as vibrações típicas de alongamento e flexão exibidas por ligações O–Mo–O de <i>clusters</i> tetraédricos [MoO_4] e ligações O–Mo–O de <i>clusters</i> octaédricos [AlO_6], respectivamente	57
Figura 4.6. Espectros FT-IR para amostras preparadas pelo método SQ e tratadas termicamente de 100 a 600 °C por 2 h. As inserções mostram a vibração de alongamento antissimétrico típica exibida pelas ligações O–Mo–O de <i>clusters</i> tetraédricos [MoO_4]	59
Figuras 4.7(a–f): Imagens FE-SEM para amostras preparadas pelo método SQ e tratadas termicamente a: (a, b) 100 °C, (c, b) 200, (e) 300 °C, (f) 400 °C, (g) 500 °C e (h) 600 °C por 2 h, respectivamente	61
Figura 4.8. Estimativas das E_{gap} pela função Kubelka-Munk para os nanocristais de α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em função de diferentes temperaturas (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 400 °C, (d) 500 °C e (e) 600 °C; (f) mostra o comportamento da E_{gap} em relação ao aumento da temperatura	63
Figura 4.9. Espectros de emissão FL para os pós de α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ sintetizados pelo método SQ tratados termicamente a (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C (e) 500 °C e (f) 600 °C por 2 h, respectivamente; mostra a variação da intensidade em relação a temperatura	64
Figura 4.10. (a) Evolução dos espectros de absorção UV-vis para fotólise de corantes RhB irradiados sobre luz UV-C durante 240 min, (b) Evolução dos espectros de absorção UV-vis até 240 min de radiação UV-C para a fotodegradação do corante RhB pelos nanocristais α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ calcinados a 600 °C por 2 h	66
Figura 4.11. (a) Evolução dos espectros de absorção UV-vis para fotólise de corantes RhB irradiados sobre luz UV-C durante 240 min, (b) Evolução dos espectros de absorção	

UV-vis até 240 min de radiação UV-C para a fotodegradação do corante RhB pelos nanocristais α -Al ₂ Mo ₃ O ₁₂ calcinados a 600 °C por 2 h	67
Figura 4.12. Diagrama esquemático do mecanismo sonocatalítico da degradação do corante RhB com catalisador de nanocristais de α -Al ₂ Mo ₃ O ₁₂	68
Figura 4.13(a-b). Comparação das curvas de degradação (C _n /C ₀ vs. tempo) de corantes RhB. (a) fotólise e sonólise e (b) degradação de soluções aquosas do corante RhB em fotocátalise e sonocátalise com nanocristais de α -Al ₂ Mo ₃ O ₁₂	69
Figura 4.14. Efeito dos sequestrantes na degradação do corante RhB na presença de nanocristais de α -Al ₂ Mo ₃ O ₁₂ como catalisador	70
Figura 4.15. Diagrama esquemático do mecanismo de bloqueio de buracos (h^+)	71
Figura 4.16. Diagrama esquemático do mecanismo de bloqueio de (\cdot OH) por meio AIP	73

ANEXO A.1 – Espectro Raman para os cristais de α -Al₂Mo₃O₁₂ preparados pelo método SQ e tratados termicamente a 600 °C por 2 h. Os asteriscos em cor vermelha * indicam as posições relativas dos dezesseis modos vibracionais ativos no Raman.

ANEXO A.2. - Espectros M-Raman à temperatura ambiente para amostras preparadas pelo método SQ e tratadas termicamente de 100 a 600 °C por 2 h. As inserções mostram as vibrações típicas de alongamento e flexão exibidas por ligações O–Mo–O de aglomerados tetraédricos [MoO₄] e ligações O–Mo–O de aglomerados octaédricos [AlO₆], respectivamente.

ANEXO B. Evolução temporal dos espectros de absorção UV-vis por 240 min para o processo SC de corante RhB pelos cristais de α -Al₂Mo₃O₁₂ calcinados a 600 °C por 2 h na presença dos diferentes *scavengers*.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Classificação de colorantes segundo as classes químicas	25
Tabela 2.2. Relação de corantes têxteis com suas principais aplicações	26
Tabela 2.3. Classificação dos corantes conforme a sua estrutura química	26
Tabela 2.4. Propriedades do Corante Rodamina B	28
Tabela 2.5. Métodos para a síntese de molibdatos de alumínio	36
Tabela 4.1. Dados de refinamento de Rietveld para cristais de α -Al ₂ Mo ₃ O ₁₂ sintetizados pelo método SQ e tratados termicamente a 600 °C por 2 h	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA – Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico;	°C – graus celsius;
Al – átomo de alumínio;	C₅H₅N – piridina;
Al₂Mo₃O₁₂ – Molibdato de Alumínio;	DTG – Termogravimétrica diferencial;
Al₂Mo₃O₁₂ – Trismolibdato de dialumínio;	DRX – Difração de Raio X;
β-Al₂Mo₃O₁₂ – beta-molibdato de alumínio;	DFT – <i>Density-Functional Theory</i> (Teoria de Densidade Funcional);
α-Al₂Mo₃O₁₂ – alfa-molibdato de alumínio;	DRS – Espectroscopia de Reflectância Difusa;
AlO₆ – Cluster octaédrico de alumínio e oxigênio;	ETA – Estações de Tratamento de Água;
Al₂O₃ – Óxido de alumínio;	e⁻BC – Electron (elétrons);
AlCl₃ – Cloreto de alumínio;	eV – elétrons Volt;
Al(NO₃)₃·9H₂O – Nitrato de alumínio nonahidratado;	EBG – Energia de <i>Band Gap</i> ;
AgNO₃ – Nitrato de prata;	ETA – Estação de Tratamento de Água;
BC – Banda de Condução;	ETE – Estações de Tratamento de Esgoto;
BV – Banda de Valência;	ETN – Expansão Térmica Negativa;
BaSO₄ – sulfato de bário;	ERO – Espécies Reativas de Oxigênio;
Bi₂O₃ – Trióxido de bismuto;	FH – Fotocatálise heterogênea
C – átomo de carbono;	FWHM – <i>Full Width at Half Maximum</i> (largura total a meia-altura de intensidade máxima);
CAS – <i>Chemical Abstract Service</i> (Registro de composto químico);	FP-LAPW – <i>Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave</i>
CPEs – Contaminantes de Preocupação Emergente;	FTIR – <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier);
C₃H₈O – Álcool Isopropílico;	h – Horas;
C₆H₄O₂ – p-Benzoquinona;	h⁺BV – (<i>Hole</i>) buracos;
C₂₈H₃₁N₂O₃Cl – Rhodamina B;	H₂O – Molécula de água;
CA – Cavitação acústica;	HO₂[·] – Radicais hidroperoxilas;
CO₂ – Molécula de dióxido de carbono;	HOMO – (<i>Highest occupation molecular orbital</i>) orbital molecular de mais alta
Co – átomo de cobalto;	

energia ocupado;

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio;

HOO• – Radicais hidroperóxido;

HO• – Radicais hidroxila;

H₂ – gás hidrogênio;

ISO – Álcool isopropílico

ICSD – (*Inorganic Crystal Structure Database*) banco de dados de estrutura de cristal inorgânico;

K – Temperatura em Kelvin;

LUMO – (*Lowest Unoccupation Molecular Orbital*) orbital molecular de mais baixa energia vazio;

min – Minutos;

mL – Mililitros;

MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo;

MoO₃ – Trióxido de molibdênio;

Mo – Átomo de molibdênio;

MoO₄ – Cluster tetraédrico de molibdênio e oxigênio;

Na₂MoO₄·2H₂O – Molibdato de sódio di-hidratado;

[Al(NO₃)₃·9H₂O] – Nitrato de Alumínio nonahidratado;

NaOH – Hidróxido de sódio;

[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] – Molibdato de amônio tetra hidratado;

(NH₄)₂C₂O₄ – Oxalato de Amônio;

nm – Nanômetro;

O₂ – Moléculas de oxigênio;

O₂^{•-} – Radicais superóxidos;

OA – Oxalato de Amônio;

ONU – Organização das Nações Unidas;

p-BQ – p-Benzoquinona;

POAs – Processos oxidativos avançados;

PL – *Photoluminescence* (Fotoluminescência);

pH – Potencial de hidrogeniônico;

rpm – Rotações por minuto;

RhB – Rhodamina B;

ROS – Radicais Oxidativos;

Rexp - Fator de perfil ponderado esperado;

Rp - Fator de perfil;

Rwp - Fator de perfil ponderado;

Sc – Átomo de Escândio;

SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento;

TGA – Termogravimétrica;

UV-vis – Região do ultravioleta e visível;

VESTA – Visualização para análise eletrônica e estrutural;

V – Átomo de vanádio;

W – Átomo de tungstênio;

Y – Átomo de ítrio;

χ² – Fator de ajuste;

Zr – Átomo de zircônio.

SUMÁRIO

Resumo	VII
Abstract	VIII
Lista de Figuras	IX
Lista de Tabelas	XII
Lista de abreviaturas e símbolos	XIII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	17
CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL TEÓRICO	21
2.1 Poluição Ambiental.....	21
2.2 Poluição Hídrica.....	23
2.3 Corantes e Pigmentos	24
2.4 Corante Rodamina B como poluente	28
2.5 Tratamentos de efluentes.....	29
2.5.1 Métodos Convencionais.....	29
2.5.2 Métodos Alternativos.....	29
2.6 Fotocatálise Heterogênea	31
2.7 Sonocatálise Heterogênea	32
2.8 Família $A_2Mo_3O_{12}$	35
2.8.1 Molibdato de alumínio $Al_2Mo_3O_{12}$ ou $Al_2(MoO_4)_3$	35
2.8.1 Estrutura cristalinas do $\alpha-Al_2Mo_3O_{12}$	37
2.8.3 Propriedades eletrônicas.....	38
2.9 OBJETIVOS	39
2.9.1 Objetivo geral.....	39
2.9.1 Objetivo específico.....	39
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	40
3.1 Materiais e Reagentes	40
3.2 Síntese dos sólidos utilizados nos ensaios fotocatalíticos e sonocatalíticos	40
3.2.1 Síntese de nanocristais de $\alpha-Al_2Mo_3O_{12}$ pelo método sonoquímico.....	40
3.3 Caracterização dos sólidos catalíticos	42
3.3.1 Análise Termogravimétrica (TG).....	42
3.3.2 Difração de Raios X (DRX)	42

3.3.3 Espectroscopia Raman.....	42
3.3.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	42
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FE-SEM).....	42
3.3.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS).....	43
3.3.7 Fotoluminescência (FL).....	43
3.4 Ensaio Fotocatalítico e Sonocatalítico.....	43
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 Análise térmica do precursor amorfo para pó de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	47
4.2. Caracterização.....	48
4.2.1 Análise de padrões de DRX dos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	48
4.2.2 Análise de refinamento de Rietveld de cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	50
4.2.3 Coordenação de <i>clusters</i> , simetria e análise de densidade de elétrons do mapa de cargas	53
4.2.4 Análise de espectros Micro-Raman e Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	56
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM)	60
4.2.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS)	61
4.2.7 Espectroscopia de Fotoluminescência.....	64
4.2.8 Testes fotocatalítico (FC) e sonocatalítico (SC).....	65
4.3 Efeito dos sequestradores de radicais.....	69
CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	74
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS	76
CAPÍTULO 7 - TÍTULO DO APÊNDICE	87
ANEXO A*	87
ANEXO B*	89

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Os cristais de trismolibdato de dialumínio ($\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) foram inicialmente obtidos de forma tradicional através de diferentes rotas de síntese, tais como reação no estado sólido ou mistura dos óxidos, partindo dos óxidos mais simples como o óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de molibdênio (MoO_3) na proporção de um mol de Al_2O_3 a três moles de MoO_3 .^[1-7] Esses métodos antigos, basicamente, usam um pilão e um almofariz de ágata para a homogeneização inicial dos óxidos de partida. Além disso, uma quantidade suficiente de algum solvente orgânico volátil (acetona ou álcool) é preferencialmente adicionada à mistura para auxiliar na homogeneização.^[7] Além deste método tradicional, outro método muito antigo foi também amplamente utilizado para a obtenção de cristais de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ usando precursores de uma solução de cloreto de alumínio (AlCl_3) e uma solução de molibdato de sódio (Na_2MoO_4) sendo conhecido como o método de Mushran ou processo de géis tixotrópicos.^[7-9] No entanto, uma outra forma que é mais estratégica e branda para a síntese do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, tem sido empregada via processo mecanoquímico para a preparação de cristais de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ mesmo com algumas fases indesejadas.^[10] Neste método, o uso da ação de forças e interações físicas entre os reagentes de partida (Al_2O_3 e MoO_3) que são forçados a interagir por meio de mudanças estruturais nas superfícies, como contração ou expansão, a formação de partículas, ou geração de novas superfícies devido à abrasão e, ocasionalmente, também mudança de fases. Essa ativação mecânica causa a formação de defeitos estruturais que resultam na emissão de fótons ($h\nu$), elétrons (e^-) ou componentes reticulares.^[11]

Nos últimos anos, novos métodos sintéticos foram usados para obter cristais com as fases alfa (α)- $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e beta (β)- $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e também de outros molibdatos a partir de soluções aquosas usando os reagentes, tais como nitrato de alumínio nonahidratado [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], molibdato de amônio tetrahidratado [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], molibdato de sódio di-hidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de alumínio [$\text{Al}(\text{OH})_3$] ou precursores solúveis em outros solventes polares para precipitação do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ no estado amorfo e tratamento térmicos com temperaturas elevadas até 700 °C para cristalização.^[12-15] Além disso, alguns novos papers reportados na literatura explicam a obtenção dos cristais $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ substituindo $_{2-x}\text{Al}$ por $_x\text{Sc}$,^[16] cristais $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ substituindo $_{2-x}\text{Al}$ por $_x\text{Y}$,^[17] compostos $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ substituindo $_{2-x}\text{Al}$ por $_x\text{Bi}$ e adicionado Bi como dopante,^[18] por $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ por Sc

e W substituídos,^[19] e substituídos por Zr no sítio-A e V-substituído no sítio-B em cristais $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.^[20] Além disso, outros métodos de síntese foram relatados na literatura para obter cristais $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, como o método sol-gel,^[13,21] um método sol-gel usando álcool polivinílico,^[22] e reação hidrotérmica com pós-aquecimento.

Em relação a investigações sobre a estrutura por meio do refinamento Rietveld dos cristais $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ou $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Apenas alguns artigos relataram a presença de duas fases polimórficas relacionadas à fase alfa-(α) atribuída a cristais $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com estrutura monoclinica com grupo espacial ($P2_1/a$), simetria de grupo de pontos (C_{2h}^5), N° 14 nas tabelas internacionais de cristalografia, e oito unidades de fórmula molecular por célula unitária ($Z = 8$) em temperatura ambiente e mais baixa.^[1, 2] No entanto, a fase beta-(β) atribuída a cristais de $\beta\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com estrutura ortorrômbica com espaço grupo ($Pbcn$), simetria de grupo de pontos (D_{2h}^{14}), N° 60 nas tabelas internacionais de cristalografia e quatro unidades de fórmula molecular por célula unitária ($Z = 4$) existindo apenas em altas temperaturas.^[3-23] Sua rede é formada por octaédrica aglomerados $[\text{AlO}_6]$ e aglomerados tetraédricos $[\text{MoO}_4]$ que são fundidos por meio de ligações (O–Al–O–Mo–O).^[24]

No passado, as investigações relacionadas às propriedades funcionais e eletrônicas explicadas na literatura analisaram a possível aplicação dos cristais de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em solos ácidos permitindo uma maior disponibilidade e absorção de molibdato pelos minerais de alumínio boemita e haloisita e conseqüentemente pelas plantas, utilizando o controle de pH do meio.^[25,26] Além disso, os cristais de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ podem ser empregados como catalisadores para a conversão de *n*-alcanos com mais de 8 átomos de C por desidrociclicização desses *n*-alcanos com cadeia fechada são produzidos alguns hidrocarbonetos aromáticos bicíclicos condensados, ou seja, naftaleno e seus homólogos.^[27] Sonnemans e Mars^[28] relataram a hidrogenólise da piridina utilizando os cristais $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ como catalisadores, permitindo as reações da piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) e gás hidrogênio (3H_2) para a produção de piperidina ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$). O $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ e o 2H_2 reagem com a produção de pentilamina ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$) e, por fim, o $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ é decomposto para a obtenção do pentano (C_5H_{12}) e da amônia (NH_3). Em outros trabalhos,^[29-34] também empregou os cristais $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ como catalisadores para oxidação seletiva de metanol (CH_3OH) a formaldeído (CH_2O) e diferentes tipos de reações de hidrogenação (H_2), hidrodessulfurização (H_2S) e hidrogenitrogenação (NH_3).

Nos últimos anos, algumas propriedades novas e estruturais, funcionais e eletrônicas de nanocristais de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ foram relatadas na literatura, como dielétrico de microondas,^[17,18] luminescente,^[20] condutor de íons como eletrólito sólido em temperaturas extraordinariamente

baixas,^[35] propriedades mecânicas para papel de revestimento modificado com argila do tipo caulim.^[36] No entanto, o maior foco dos pesquisadores tem se dedicado às investigações sobre a expansão térmica negativa (ETN) dos cristais $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Além disso, apenas os cristais $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ na forma não higroscópica sob alta temperatura com uma estrutura ortorrômbica e grupo espacial (*Pbcn*) exibem o comportamento de ETN. Esta característica particular é bem descrita e reportada na literatura para os cristais de $\beta\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ como uma propriedade estrutural devido ao comportamento específico de ETN ou contração térmica que é considerado como um efeito benéfico na estrutura eletrônica para melhorar a precisão de muitos dispositivos, como instrumentos ópticos e substratos de circuitos que operam em temperaturas elevadas.^[37-41]

No entanto, a literatura não apresenta trabalhos, estudos, investigações ou análises com estudos teóricos por meio de cálculos *ab-initio*, também conhecido como o método dos primeiros princípios baseado na *density-functional theory* (DFT) ou por meio de um *full-potential linearized augmented plane wave* (FP-LAPW) para resolução da estrutura eletrônica dos cristais de α - ou $\beta\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Portanto, poucos papers tem sido relatados na literatura sobre suas propriedades ópticas, dielétricas de microondas e eletroquímicas.^[42,43] Além disso, não tem sido encontrado até o presente momento trabalhos relatados na literatura sobre propriedades fotocatalíticas e sonocatalíticas destes cristais.

A sonocatálise é um dos POAs, que usa ultrassom como fonte de energia e um catalisador para aumentar a degradação de poluentes.^[44] Seu princípio é baseado na formação de bolhas de cavitação acústica que crescem e colapsam, liberando gases ou vapores contidos em seu interior e gerando radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) devido à fragmentação das moléculas de água.^[45-47] As bolhas ao colapsar, geram energia ou calor, que podem excitar o catalisador e, assim, promover a formação de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando um par elétron/buraco na superfície do catalisador.^[45-47] Esse fenômeno, cuja bolha pode liberar energia por meio de seu colapso, é denominado sonoluminescência.^[48] Os buracos (h^+) formados aceleram a fragmentação das moléculas de água formando radicais hidroxila. O colapso das bolhas também pode levar à quebra de moléculas de água por pirólise e formação de radicais hidrogênio e hidroxila, causando a mineralização de poluentes orgânicos.^[49]

Entre esses poluentes orgânicos, o corante Rodamina B (RhB) é muito empregado como um padrão modelo em laboratório e também é amplamente utilizado em aplicações de biotecnologia, como microscopia de fluorescência, citometria de fluxo, espectroscopia de correlação de fluorescência.^[50] Que é um corante azo e catiônico,^[50] pertencente à família

dosxantenos, também conhecida como violeta básico 10^[51], É amplamente utilizado como marcador em águas para determinar a direção dos fluxos devido à sua fluorescência.^[52] Ultimamente tem sido utilizado como biomarcador, em animais silvestres, para identificar quais já foram vacinados. Apesar de suas aplicações industriais, a RhB é cancerígena e teratogênica. Causa irritação nos olhos, trato respiratório e pele. É um corante estável em vários pH e resistente à degradação oxidativa.^[53]

Devido à sua resistência à degradação e aos problemas causados pelo RhB, é necessário o desenvolvimento de uma abordagem eficaz para eliminá-lo da água, degradando-o em produtos não tóxicos ou menos tóxicos. Para tanto, existem processos oxidativos avançados (POA's).^[54] Eles produzem radicais hidroxila (HO•), que é uma espécie altamente reativa capaz de promover a degradação de poluentes na água, dióxido de carbono e íons inorgânicos.^[55-57]

Portanto, neste trabalho de mestrado, explicamos pela primeira vez na literatura a obtenção de cristais de α -Al₂Mo₃O₁₂ sintetizados pelo método sonoquímico com pós-tratamento térmico em forno convencional a 600 °C por 2 horas. A evolução estrutural com tratamento térmico crescente foi acompanhada pelas espectroscopias de difração de raios X (DRX), refinamento de Rietveld, micro-Raman (M-Raman) e infravermelho com transformada de Fourier (IR-TF). As características morfológicas foram observadas por elétron de varredura por emissão de campo (FE-SEM). Além disso, suas propriedades ópticas foram analisadas por espectroscopia de refletância difusa em propriedades ultravioleta-visível (UV-Vis) e fotoluminescência (FL) em temperatura ambiente. Finalmente, investigamos as propriedades fotocatalíticas e sonocatalíticas dos cristais de Al₂Mo₃O₁₂ para degradação do corante RhB.

Capítulo 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Poluição Ambiental

Ao longo dos anos, a preservação ambiental vem sendo tema constante na sociedade moderna. Atitudes como a adoção de um desenvolvimento sustentável tornou-se tema principal das conferências ambientais, compostas por diversos países. Hoje, boa parte da população mundial se encontra mais engajada em relação as problemáticas que fere nosso planeta. Contudo, é notório que ação antrópica é responsável por diversos tipos de poluições, como exemplo: a poluição hídrica, do solo, atmosférica, radioativa entre outros. Com destaque para os efeitos danosos nos meios ambientes aquáticos devido a contaminação por poluentes químicos.

Com base em um breve resgate histórico da relação entre homem e os recursos naturais, observa-se que os recursos naturais disponíveis no meio ambiente foram essenciais para os desenvolvimentos das civilizações.^[58] Com o passar do tempo, o surgimento das revoluções industriais e, logo mais tarde, da globalização provocaram um fluxo migratório das populações agrárias para as cidades. Esse movimento reforça o argumento que o antrópico constrói, destrói e modifica seu ambiente, conforme a disponibilidade de recursos naturais e sua cultura, pois os efeitos são resultantes da interação entre ambas.^[59]

Essa mobilização inspirada por uma busca de empregos e melhores condições de vida resultou em uma expansão descontrolada dos grandes centros urbanos e um excessivo consumo de energia e matérias-primas, com o propósito de manter uma economia industrial que, com o avanço do crescimento populacional, gerou impactos ambientais de ordem hídricas, atmosféricas e do solo.

A partir dessas análises históricas, é perceptível que a sociedade vem aumentando sua população consideravelmente, para tanto é necessário que haja água o suficiente para a sobrevivência mínima de cada habitante.^[60] Junto a isso, existe a necessidade de uma expansão nas produções agrícolas, indústrias entre outros setores que supram e acompanhem este avanço da população mundial.

No entanto, a água além do consumo humano é amplamente empregada nos setores de produção agrícola, pecuária e industrial, que além de consumir de maneira demasiada, agravam

a poluição ambiental devido à grande escala de produção que leva ao excesso de produtos descartados sem uma conscientização ambiental.^[61] Boa parte desses contaminantes são jogados em afluentes e acabam sendo despejados em mananciais de abastecimento.

Segundo dados estatísticos reportados na literatura, a água é um recurso natural que abrange acima de 70% da superfície da terra,^[62] sendo predominantemente 97,5% de água salgada, ou seja, apenas 2,5% do total é água doce. Do total de água doce 68,9% se encontra em aquíferos profundos, nas calotas polares e nos altos nevados das montanhas e o restante fica nos lagos e rios, na atmosfera.^[63]

Entretanto deste pouco só 0,7% é acessível aos seres humanos. Apesar disso, dos 0,7% acessíveis a humanidade 20% são empregados nas indústrias, 10% para a agricultura e o restante para o consumo humano e para ingestão dos animais.^[64] No cenário mundial a água é distribuída de maneira desigual: 9 países são detentores de 60%, em contrapartida, 80 países enfrentam escassez. Presume-se que em 2032 cerca de cinco bilhões de pessoas serão afetadas pela crise da água. Além disso, é somado ao problema da escassez há má gestão.^[65]

Em 2015, a Organização das Nações Unidas (ONU), garante o acesso à água e ao saneamento básico como um direito universal. A partir desse momento, os países membros devem assumir o compromisso de prover as condições necessárias para que as pessoas tenham acesso a estes direitos até 2030, de acordo com o Objetivo 6 "Água Potável e Saneamento" exposto entre os objetivos de desenvolvimento sustentável.^[65]

O relatório da ONU (2015) traz como fatores causadores para a falta de acesso à água o crescimento populacional, a urbanização, a pobreza, desigualdade social e a falta de acesso à escola e trabalho, também, pontua que somente 22% da população da América Latina possuem acesso a saneamento básico de qualidade. São fatos que afetam o fornecimento de água potável, o aumento dos desastres climáticos a contaminação dos cursos de água. Somado a isso, temos que no Brasil a relação de desperdício de água antes de chegar à população é de quatro litros para cada dez litros de água, segundo a Confederação Nacional de Indústria.^[66]

Portanto, projetos a níveis globais como *One Health* são importantes pois apresentam um enfoque interdisciplinar para temas complexos, estabelecendo inter-relações entre diferentes esferas da saúde global. Essa perspectiva visa um desenvolvimento benéfico para tríade (pessoas, animais e meio ambiente), exige novos tipos de parcerias inclusivas e sustentáveis, apoio a pesquisas colaborativas transdisciplinares e intervenção que consideram a saúde indissociável de seres humanos, animais e meio ambiente. A saúde ambiental está diretamente ligada a saúde humana que é diretamente relacionada a saúde animal e vice-versa,

ou seja, a contaminação ambiental, os riscos ecotoxicológico (fauna/flora) e riscos toxicológicos (seres humanos) tudo está interligado.^[67]

2.2 Poluição Hídrica

O Brasil detém 13,7% das reservas de água doce superficial do mundo e alguns dos maiores reservatórios subterrâneos de água líquida^[68]. Enquanto 80% desse total encontra-se na região norte, na bacia Amazônica. regiões próximas ao Oceano Atlântico possuem menos de 3% dos recursos hídricos do país. Segundo a Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA), o perfil de consumo de água doce no país encontra-se distribuído da seguinte forma: 72% para agricultura, 11% pecuária e dessedentação de animais, 9% para o consumo humano nas cidades e 7% para atividades indústrias.^[69]

No Brasil o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), mostra que só 42% da população brasileira tem seus esgotos tratados.^[70] Isso evidenciar que as políticas públicas ambientais necessárias nas maiorias das cidades estão avançando a passos lentos, apesar da Lei nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007 regulamentar diretrizes nacionais do saneamento básico no Brasil.

Outro fator que contribui para agravar as problemáticas socioambientais é o modelo econômico movido pelo consumismo desenfreado. De acordo com Bauman a sociedade do consumo fundamenta-se na satisfação dos desejos humanos.^[71] Valendo-se desses desejos o mercado de consumo centraliza sua comercialização na desvalorização imediata dos produtos antigos, ao passo que, novas ofertas satisfaça o desejo do consumidor. Deste modo, a expansão populacional desordenada nas grandes cidades, a morosidade da administração pública e a precariedade dos serviços de saneamento, somado a uma economia movida pelo consumismo desenfreado são os principais causadores pela redução da qualidade dos recursos hídricos.

Vale destacar que dentre os inúmeros produtos descartados de forma irregular, ou seja, sem a devida conscientização ambiental, encontra-se presente os contaminantes de preocupação emergente (CPEs) que são lançados no esgoto bruto. Esses representam um amplo e crescente grupo de compostos químicos naturais ou sintéticos.^[72] Essas substâncias ocasionam impactos negativos à saúde ambiental por um período de tempo relativamente longo e são constantemente introduzidas no ambiente em larga escala. São caracterizados por exibirem propriedades físicas e químicas como persistência, volatilidade ou lipofilicidade e que são capazes de afetar tanto o ecossistema quanto a saúde e a qualidade de vida dos seres humanos.^[72]

Por isso, existe uma grande preocupação mundial no que se diz respeito aos contaminantes orgânicos descartados em afluentes de rios e lagoas sem um tratamento prévio das indústrias de papeis, têxtil, curtumes, fármacos e entre outros setores.^[73] O fato de estarem comumente presentes em “águas em baixas” concentrações variando de ng/L a µg/L e a diversidade de micropoluentes dificultam os procedimentos de detecção e análise associados, assim, criam desafios para os processos das estações de tratamento de água e esgoto (ETA/ETE).^[74]

2.3 Corantes e Pigmentos

Desde os primórdios, até os dias de hoje, a humanidade é fascinada por diversas tonalidades de cores. Na pré-história, especificamente no período paleolítico, os pigmentos eram utilizados nas artes rupestres (40.000 a.C.) e o Neolítico (10.000 a 6.000 a.C.). Em civilizações da antiguidade, por exemplo no Egito, muitos tecidos encontrados em múmias eram coloridos. O Brasil na Idade Moderna, antes da efetiva colonização e, posteriormente, auge das monarquias, teve como seu principal produto da economia colonial a exploração dos pigmentos do pau brasil pelos primeiros colonos.^[75] A princípio, todos os corantes vinham de vegetais comestíveis, de extratos de origem animal ou vegetal não consumidos, e de resultados da transformação de substâncias naturais.^[76, 77]



Figura 2.1. Exemplos de corantes e pigmentos têxteis (a) em pó, (b) líquidos e (c) tecidos tingidos.

Fonte: [78].

No entanto, o primeiro corante sintético, a *Malva* ou *Malveína*, foi descoberto em 1856 por William Henry Perkin, desde essa época, diversos novos corantes sintéticos foram produzidos e utilizados amplamente por diversas indústrias como, as de papel plásticos, couro, alimentos, cosméticos e, principalmente, em indústrias têxteis.^[79]

Por conta do alto consumo de corantes e pigmentos que são fabricados por indústrias de diversos setores, a produção industrial de corantes e pigmentos está estimada entre 750 a 800 mil toneladas ao ano, sendo que existem mais de 100 mil corantes disponíveis no mercado, já no Brasil são consumidos anualmente 26 mil toneladas.^[80,81]

Destaque-se que 10 a 50% dos corantes aplicados no procedimento de pigmentação não são incorporadas e acabam descartados.^[82] Mesmo com uma quantidade pequena dispersa na água (menos de 1 ppm), muitos corantes, por exemplo a RhB, podem alterar o ecossistema dificultando a penetração da radiação solar, isso compromete a fotossíntese e os crescimentos das plantas aquáticas colocando em risco o equilíbrio aquático.^[83-86] Este tipo de efluente pode também fornecer subprodutos provenientes da oxidação, da hidrólise e de outras reações químicas, sendo ainda mais danosos ao meio aquático.^[87]

Diante disso, existe a necessidade de utilização de métodos eficientes e que sejam capazes de degradar ou remover estruturas moleculares pertencentes a uma categoria de difícil degradação pelos métodos tradicionais, como os corantes.^[88]

Os corantes e pigmentos podem ser classificados segundo as classes químicas a que pertencem e com as aplicações a que se destinam ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. A **Tabela 1** mostra os corantes e pigmentos de acordo com suas respectivas classificações.^[89]

Tabela 2.1. Classificação de colorantes segundo as classes químicas

Classe	Classificação por aplicação
Acridina	Básicos, pigmentos orgânicos.
Aminocetona	À tina, mordentes
Antraquinona	Ácidos, mordentes, à tina, dispersos, azóicos, básicos, diretos, reativos, pigmentos orgânicos.
Ao enxofre	Enxofre, à cuba.
Azina	Ácidos, básicos, solventes, pigmentos orgânicos.
Azo	Ácidos, diretos, dispersos, básicos, mordentes, reativos.
Azóicos	Básicos, naftóis.
Bases de oxidação	Corantes especiais para tingimento de pelo, pelegos, cabelos.
Difenilmetano	Ácidos, básicos, mordentes.
Estilbeno	Diretos, reativos, branqueadores ópticos.
Ftalocianina	Pigmentos orgânicos, ácidos, diretos, azóicos, à cuba, reativos, solventes.
Indamina e Indofenol	Básicos, solventes.
Indigóide	À tina, pigmentos orgânicos.
Metina e Polimetina	Básicos, dispersos.
Nitro	Ácidos, dispersos, mordentes.
Nitroso	Ácidos, dispersos, mordentes.
Oxazina	Básicos, mordentes, pigmentos orgânicos.
Quinolina	Ácidos, básicos.
Tiazina	Básicos, mordentes.
Tiazol	Branqueadores ópticos, básicos, diretos.
Triarilmetano	Ácidos, básicos, mordentes.
Xanteno	Ácidos, básicos, mordentes, branqueadores ópticos, solventes

Fonte: [90].

A constituição química dos corantes compreende três componentes principais: **(a)** o grupo responsável pela cor designado de grupo cromóforo, geralmente grupos capturadores de elétrons, por exemplo:

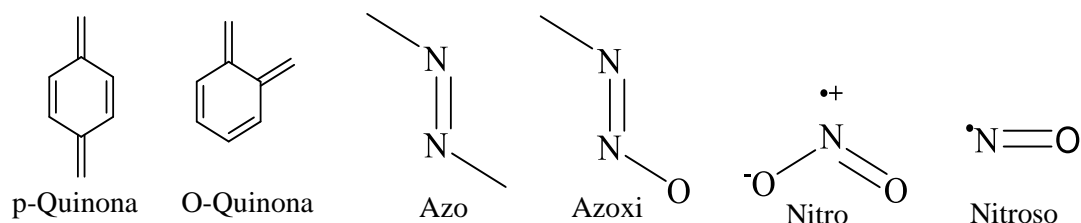


Figura 2.2. Grupos cromóforos.

(b) grupos auxocromos que intensificam a cor e proporcionam qualidades tintoriais como Amino ($-\text{NH}_2$), Amino substituído ($-\text{NHR}$ ou $-\text{NR}_2$), os sulfonatos ($-\text{SO}_3\text{H}$), carboxílicos ($-\text{COOH}$) e hidroxílicos ($-\text{OH}$) e **(c)** grupos sulfônicos e aminas quaternárias responsáveis pela solubilidade e lavabilidade.^[89]

Enquanto aos tipos de interações responsável ao processo de fixação da molécula dos corantes as fibras têxteis, em meio aquoso, basicamente, são de quatro categorias: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes.^[90]

Em relação ao método de fixação à fibra têxtil os principais grupos de corantes podem ser classificados em: corantes ácidos, azoicos, diretos, dispersivos, reativos, sulfurosos (de enxofre), à cuba, pré-metalizados e corantes branqueadores.

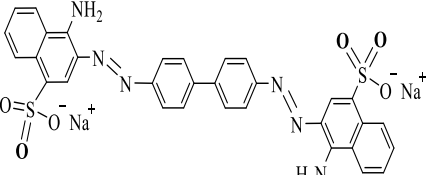
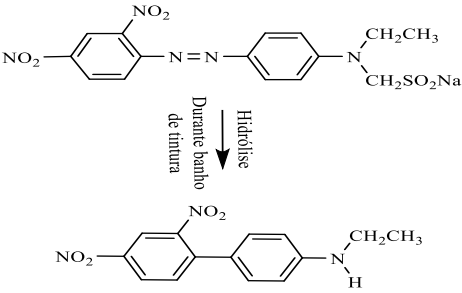
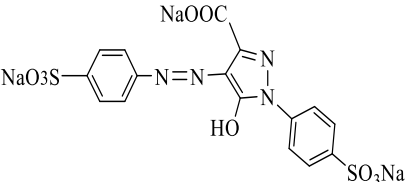
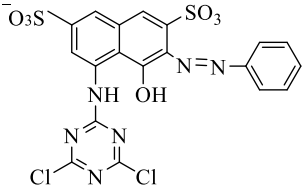
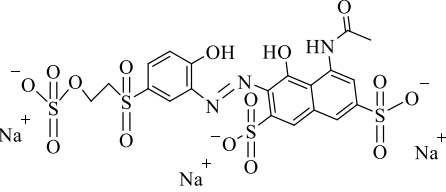
Tabela 2.2. Relação de corantes têxteis com suas principais aplicações

Tipos de Corantes	Principal destino do corante
Ácidos	Couro, fibras sintéticas (<i>nylon</i> e elastoméricas) e fibras naturais de lã e papel.
Azóicos	Fibras naturais de algodão e fibras sintéticas de poliéster.
Básicos	Papel e fibras sintéticas acrílicas.
Diretos	Fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro papel.
Dispersos	Fibras sintéticas (poliéster, <i>nylon</i>) e fibras artificiais de acetato e viscose.
Reativos	Fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel.
Sulfurosos	Fibras naturais de algodão.
À Cuba	Fibras naturais de algodão.
Pré-metalizados	Tintas, plásticos, couro e papel

Fonte: [90].

A **Tabela 2.3.** Classificação dos corantes conforme a sua estrutura química.

Tabela 2.1. Classificação dos corantes conforme a sua estrutura química.

Corantes	Estrutura Química	Características
Corantes Diretos	 <p>vermelho do congo</p>	<p>Corantes aniônicos, solúveis em água, mais de uma cadeia química azo, interage com a fibra do tecido por forças de van der Waals e ligações de hidrogênio, A resistência à lavagem é limitada e o uso de fixadores químicos pode aumentar sua resistência à umidade.^[90]</p>
Corantes Dispersivos	 <p>amarelo ácido</p> <p>Forma dispersiva</p>	<p>São compostos aniônicos insolúveis em água e aplicados através de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre o acetato de celulose.^[90]</p>
Corantes Ácidos		<p>Corantes aniônicos, solúveis, apresentam grupo sulfônico (-SO₃) ou carboxílico. interações iônicas entre a parte sulfônica ácida do corante e os grupos amino básicos presentes nas fibras, que são convertidos em grupos catiônicos pelo acréscimo de ácido no processo de tingimento. As cores são, geralmente, brilhantes e o material tingido apresenta elevada resistência. Esta classe de corante inclui os metais: Cr, Cu, Sn e Al.^[91]</p>
Corantes Azoicos	 <p>vermelho drimarem X6BN</p>	<p>São insolúveis em água, tem dois compostos quimicamente reativos, no mínimo um grupo azo em sua constituição (-N=N-).^[91]</p>
Corantes Reativos	 <p>brilhante 5R remazol</p> <p>violeta</p>	<p>Grupos eletrolíticos reativos, que formam ligações covalentes com os principais sítios de ligação da fibra do tecido. Contêm a função antraquinona e azo como grupos cromóforos. A reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico do corante pelo grupo hidroxila da celulose.^[92]</p>

2.4 Corante Orgânico Rodamina B como poluente

Entre os poluentes orgânicos, a rodamina B (RhB) também conhecida como violeta 10, tem uma cor vermelho-púrpura brilhante e é amplamente utilizada como corante em têxteis, cosméticos e indústrias alimentícias.^[93-97] É um corante catiônico que faz parte da família dos corantes xantênicos, que se caracteriza pela presença do anel xanteno. As moléculas de RhB têm quatro grupos N-etil ligados pelos lados do anel de xanteno.^[98,99] De acordo com a literatura, a análise do espectro de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis) da solução de RhB, observou duas bandas de absorção, uma em 554 (região do visível) e outra em 259 nm (região de UV).^[100-102]

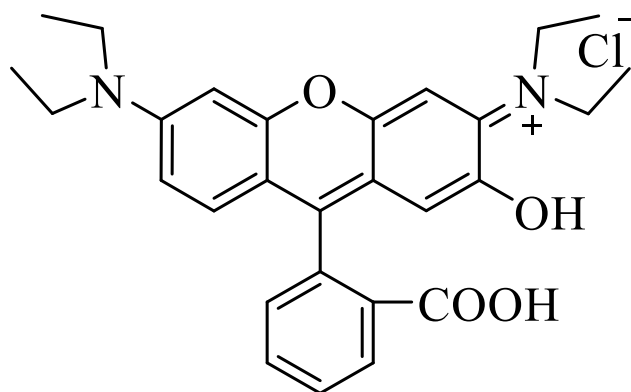


Figura 2.3. Estrutura Molecular do Corante Catiônico Rodamina B (RhB).

Fonte. Autor (2021).

Tabela 2.4. Propriedades do Corante Rodamina B

Número genérico	CI 45107
Grupos Cromóforos	-C=C- / -C=N- / Anel quinoide
Absorbância máxima no comprimento de onda	543-557 nm
Massa Molecular	479,02 g/mol
Fórmula Química	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl
Classe Ionização	Básico
Classe química	Xanteno

Fonte: [103].

O descarte desse e de outros compostos orgânicos em fontes de água sem o devido tratamento prévio cria problemas para o meio ambiente. Por ser altamente solúvel em água, não volátil, básico, além de possuir estruturas em suas moléculas que lhe conferem certa estabilidade aos processos naturais de degradação. Os corantes orgânicos, neste caso o RhB, comprometem a fotossíntese e o crescimento das plantas aquáticas no ambiente porque sua cor

bloqueia a passagem da luz.^[85,86] Devido à sua resistência à degradação e aos problemas causados pelo RhB, é necessário o desenvolvimento de uma abordagem eficaz para eliminá-lo da água, degradando-o em produtos não tóxicos ou menos tóxicos. Para tanto, existem processos oxidativos avançados (POAs).^[55] Este processo produz radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que é uma espécie com alto poder reativo e capaz de promover a degradação de poluentes em água, dióxido de carbono e íons inorgânicos.^[55,57]

2.5 Tratamento de efluentes

O crescimento das atividades industriais sem uma conscientização ambiental resultou no aumento da contaminação das águas superficiais que representa uma série ameaça aos recursos de água potável disponíveis no mundo. Com isso, surgem novos poluentes orgânicos persistente no meio ambiente de difícil remoção. Esses tipos de poluentes consistem em um problema para as concessionárias de água.

2.5.1 Métodos convencionais

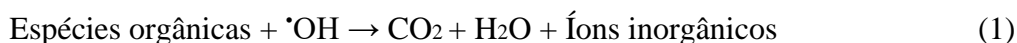
No processo convencional de tratamento de efluentes realiza-se uma etapa preliminar utilizando processo físicos, químicos ou biológicos. Esse processo de sedimentação ocorre nas com o emprego de coagulantes e compreende as seguintes etapas: coagulação, floculação, decantação e filtração de água, seguida da correção do pH, desinfecção e fluoretação que são comuns nas ETA's.^[104] Porém trata-se de uma limpeza de efluente sem eliminar os contaminantes por completo.

2.5.2 Métodos alternativos

Os processos de oxidação avançados (POAs) podem ser considerados como tratamento terciário de compostos tóxicos e não biodegradáveis residuais em efluentes que saem de águas residuais tratadas secundariamente. Esses processos são determinantes na remoção de tais composto recalcitrantes de águas residuais.^[105]

Os POAs fundamentam-se na geração de espécies radicais oxidativos (ROS) muito reativos e não seletivos, como radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), peroxila ($\cdot\text{OHH}$), superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$) e oxigênio singlete ($\cdot\text{O}$) que reage rápido e oxida uma série de matéria orgânica na água, inclusive, os recalcitrantes, bem como, inativar microrganismos presentes nos efluentes.^[106, 107] Em especial, os radicais hidroxilas são potentes oxidantes (+ 2,8 eV) em meio aquoso, possuem comportamento eletrolítico e são não seletivos sendo assim capazes de mineralizar poluentes

orgânicos no final do processo, tendo como produtos CO_2 e H_2O , conforme ilustra e equação (1).^[108,109]



Os POAs apresentam diversas classificações. Convencionalmente são subdivididos em sistemas de acordo com sua fase reativa (ausência ou presença de catalisadores sólidos) ou pelo método de formação de radicais hidroxilas.^[108,110-112] Podem ser homogêneos quando ocorrem apenas uma fase, o radical hidroxila é gerado por meio do ozônio, H_2O_2 ou reagente Fenton (mistura de H_2O_2 e íons ferroso) e sistema heterogêneo na qual os processos envolvem a utilização de semicondutores (Fotocatálise e Sonocatálise heterogênea).^[112,113] Logo abaixo encontra-se alguns desses processos.

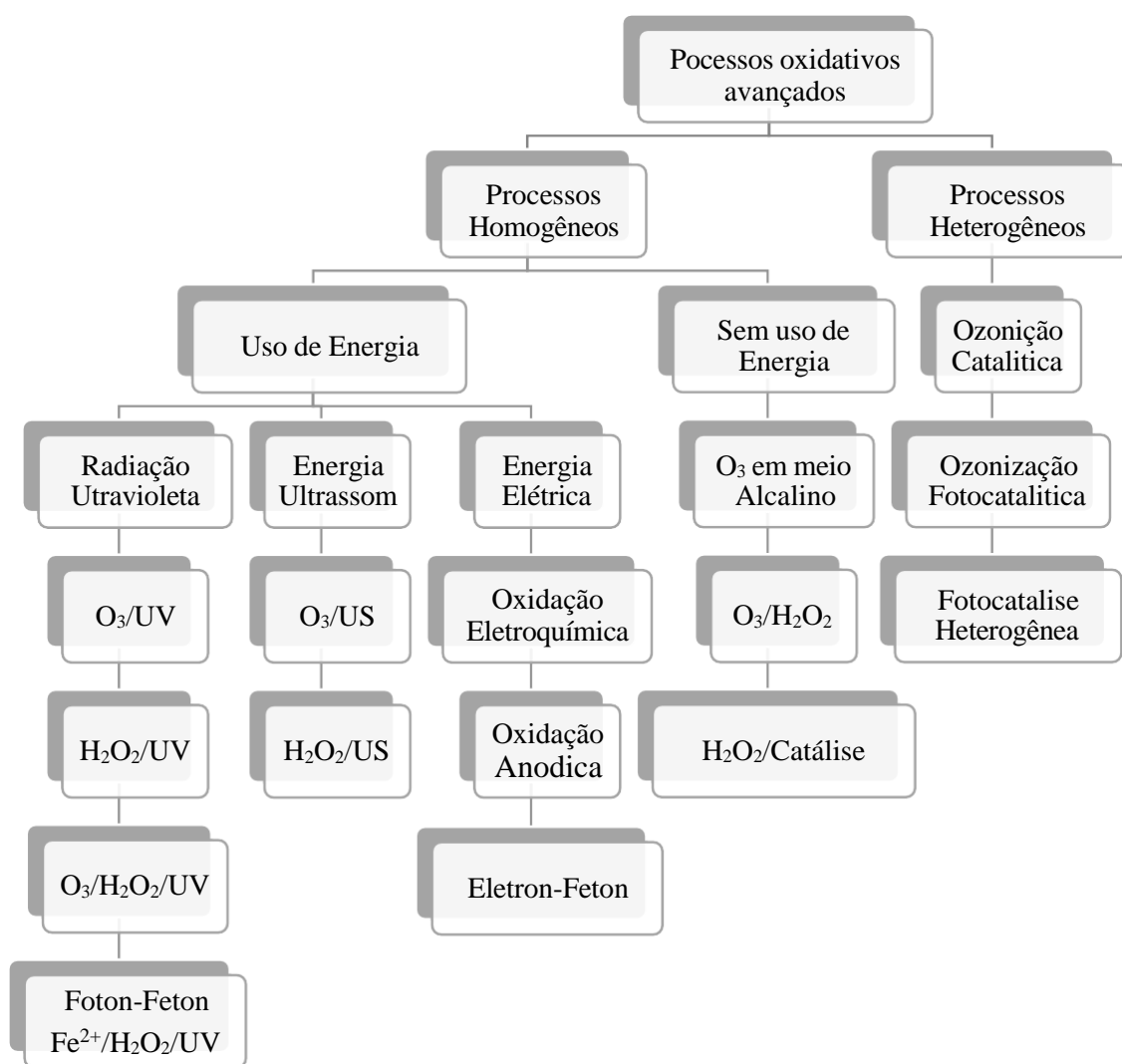


Figura 2.4. Organograma dos principais processos oxidativos avançados.

2.6 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea teve maior destaque a partir de 1972 por meio dos cientistas Fujishima e Honda com o trabalho sobre foto-hidrólise da água catalisada por TiO_2 na produção sustentável de hidrogênio, o intuito era a obtenção de combustíveis alternativos.^[114] Para se ter uma ideia somente nos últimos 10 anos, o número de artigos científicos incluindo a palavra fotocatalise ou fotocatalisador no título superou os 9.000.^[115]

A fotocatalise heterogênea, tem despertado o interesse de pesquisadores nas últimas décadas, por ser considerada uma técnica promissora para o controle da poluição ambiental. O método além de ser livre de subprodutos prejudiciais também pode ser econômico e ecologicamente correto por ter como uma das suas fontes de energia limpa a luz solar. Esse POA pode ser definida pela presença do fotocatalisadores determinantes na reação fotoinduzida, que se trata de uma reação química induzida pela absorção de fótons por material sólido. Tais fotocatalisadores heterogêneos são semicondutores sólidos, nos quais os radicais dissolvidos em solução são catalisados por fotocatalisadores homogêneos.^[116] O processo fotocatalítico na água pode ser dividido em cinco etapas:^[117]

1. Transferência de reagentes em água para a superfície de fotocatalisadores
2. Adsorção de reagentes na superfície
3. Ativação fotônica da superfície do fotocatalisador e reação na fase adsorvida
4. Dessorção de produtos de reação
5. Eliminação de produtos de reação da região de interface.

O mecanismo fundamenta-se na absorção de fótons pelo semicondutor contendo energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida ($h\nu \geq E_{BG}$), “*bandgap energy*” (E_{BG}). A **Figura 2.5** ilustra o processo de formação de radicais hidroxilas pela separação de cargas fotogeradas pela irradiação. Essa energia promove a transição de elétrons (e^-) de sua banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), a ativação é efetuada gerando buracos na banda de valência (h^+) que atuam como sítios de oxidação.^[118-120]

Em resumo, a iluminação em um fotocatalisador excita a produção de par elétron/buraco (e^-/h^+) com estado de alta energia, que migram para a superfície da partícula, onde participam de reações redox com espécies adsorvidas e, assim, formam o ânion radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e radical hidroxila.

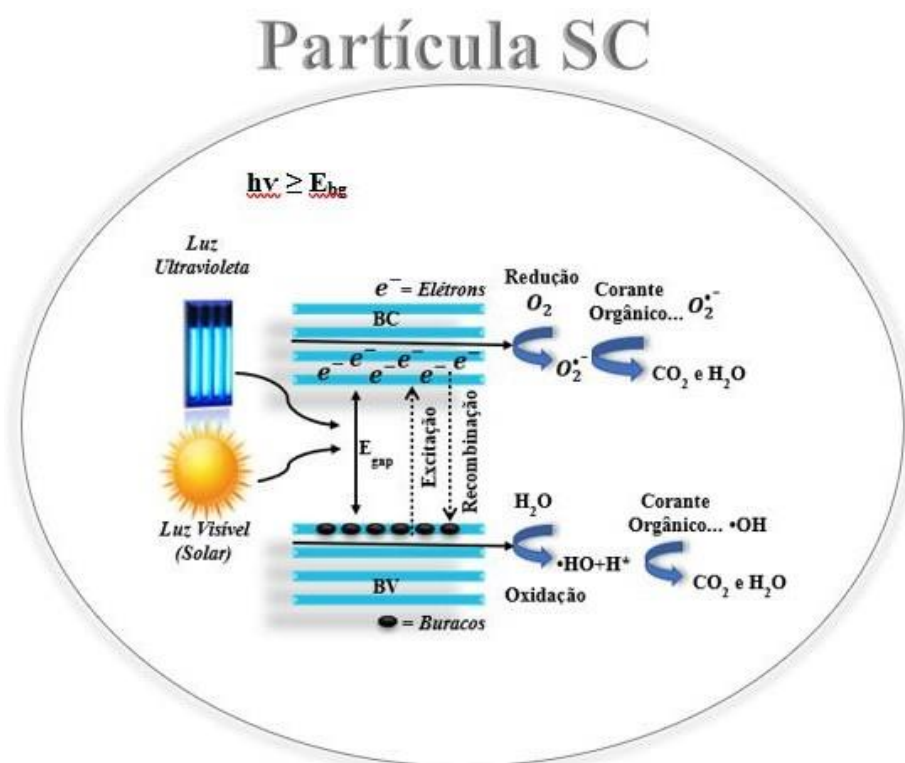
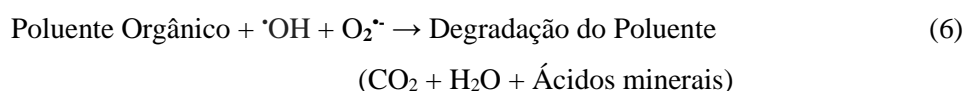
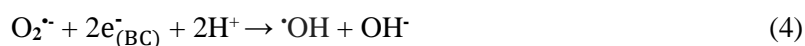
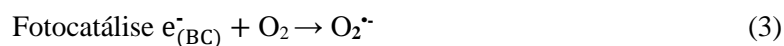
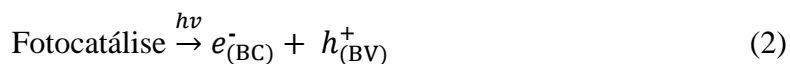


Figura 2.5. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/buraco em um óxido semiconductor sob irradiação com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida.

Esse último é formado pela interação dos (h^+) da BV na superfície do catalisador que reage com H_2O e/ou OH^- adsorvidos oxidando-os produzindo $\bullet OH$, capaz de purificar a água, e o O_2 adsorvido em solução que entra contato com a superfície do catalisador sofre redução pelos elétrons presente na BC, formando assim, o $O_2^{\bullet -}$ que possui alto poder oxidativo.^[121, 122] As principais reações que ocorrem na fotocatalise são representadas pelas Eqs. (2-6) abaixo:



2.7 Sonocatálise Heterogênea

Diversas metodologias têm sido propostas e desenvolvidas como alternativas para degradar uma gama de poluentes orgânicos. A mineralização assistida por ultrassom de

contaminantes ambientais ganhou o máximo interesse do público e das comunidades de pesquisa devido ao seu aprimoramento eficiência dos processos de oxidação avançados (POA's). A utilização efetiva do ultrassom e sua combinação com os diversos POA's alcançam a degradação máxima para um amplo espectro de poluentes ambientais e evita a geração de poluentes secundários.

O esquema ilustrativo do processo da sonólise da água é apresentado na **Figura 2.6**,^[123] que descreve o fenômeno da cavitação seguido pela formação de vários radicais livres. O processo de cavitação acústica foi explicado pelo pesquisador Adewuyi, em seu trabalho de revisão “Sonoquímico: Ciências Ambientais e Aplicações de Engenharia”. Nele descreve as condições extremas produzidas durante a sonólise da água e as três zonas de reação no processo de cavitação.^[124]

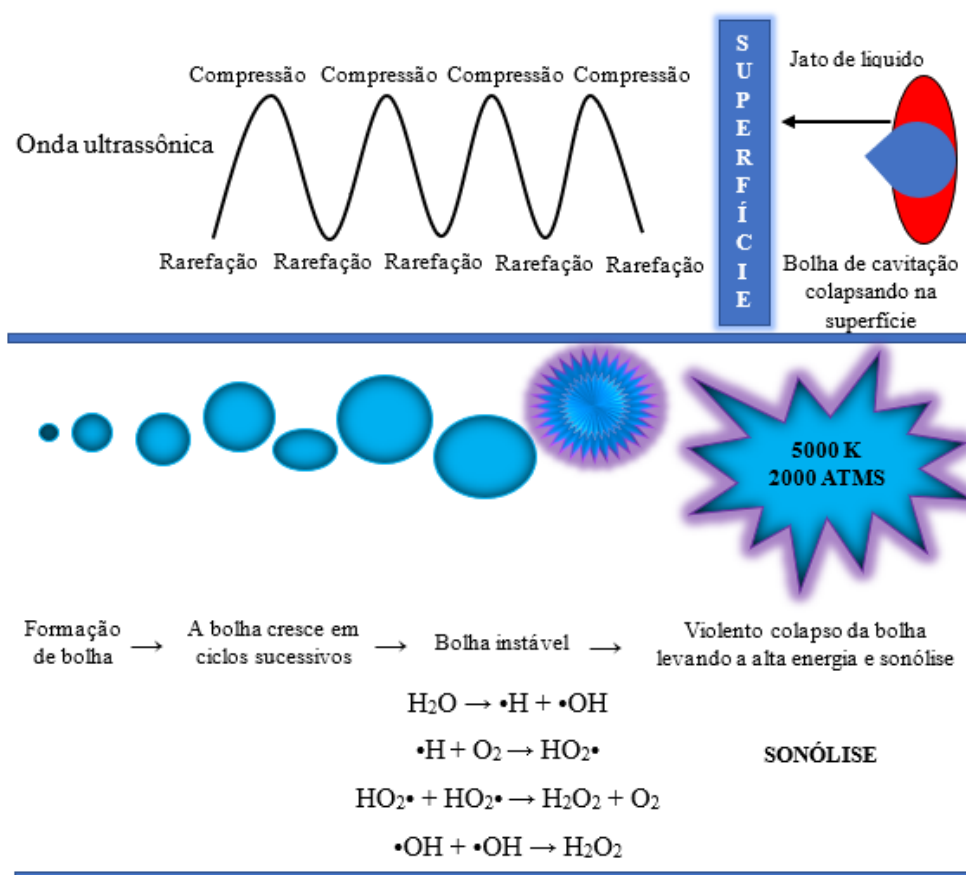
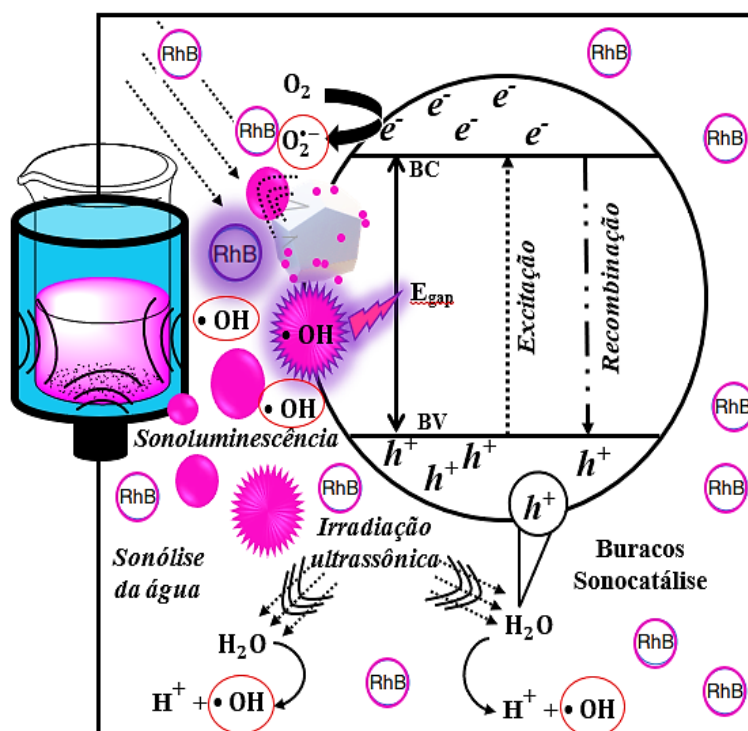


Figura 2.6. Formação de bolhas de cavitação em vários estágios e a produção de vários radicais eficazes durante a sonólise da água.

A cavitação acústica gera altas temperaturas e pressão (acima de 5000 K, alta pressão acima de 2000 atm e taxas de aquecimento/resfriamento próximas a 1010 K) sendo precedida pela reação de separação da água.^[125] Diversas teorias já foram elaboradas para esclarecer o

fenômeno da cavitação acústica,^[126-128] entretanto a “teoria dos pontos quentes” (*hotspot*) apresentou a explicação satisfatória. Vale ressaltar que fatores como a presença de gás dissolvido na solução, natureza das substâncias e a presença de outras matérias próximo ao *hotspot* interfere na formação de radicais muito reativos.^[129] O colapso das bolhas leva à quebra de moléculas de água por pirólise formando radicais H^+ , $\cdot OH$ e moléculas de H_2O_2 estes provocam a mineralização de poluentes orgânicos,^[50, 130] conforme mostra o esquema na **Figura 2.7**.



Fonte: Autor (2022).

Figura 2.7. Representação esquemática dos processos de produção de radicais oxidantes na degradação do corante RhB por separação eletrônica de carga na interface do semicondutor ativada pela sonoluminescência e sonólise da água.

As bolhas ao colapsar, geram uma energia ou calor na qual ocorre absorção pelo particulado semicondutor, a energia deve ser igual ou superior ao “*Band Gap*” sendo suficiente para promover a formação de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando o par e^-/h^+ na superfície do catalisador.^[131] Este fenômeno no qual uma bolha libera energia através de seu colapso é chamado de sonoluminescência, ou seja, é a emissão de luz do rápido aquecimento do interior da bolha (durante o colapso da bolha ultrassônica) sem o uso de produtos químicos.^[129] Por meio de reações redox os (h^+) formados na (BV) aceleram a fragmentação das moléculas de água por oxidação formando radicais $\cdot OH$. As moléculas de

oxigênios adsorvidos na solução reagem com os (e^-) promovidos a (BC) sofrendo redução e formando os ânions radicais ($O^{\cdot-}$).

2.8 Família $A_2Mo_3O_{12}$

A família $A_2M_3O_{12}$ é a qual pertence o molibdato de alumínio, onde A = metal de transição trivalente (A^{3+}), e M = Mo^{+6} ou W^{+6} . Os materiais pertencentes a esse grupo são caracterizados pela flexibilidade química, além de apresentarem com frequência transição de fase da estrutura monoclinica a ortorrômbica. A transição ocorre para a estrutura de maior simetria durante o aquecimento, por meio de uma transformação displaciva, sem quebra de ligações primárias. A estrutura desta família consiste em octaedros AO_6 compartilhando vértices com tetraedros MO_4 .^[132,133] Esses materiais são denominados de termomioticos e são classificados em famílias de acordo com o tipo de conectividade entre os poliedros.

2.8.1 Molibdato de Alumínio $Al_2(MoO_4)_3$ ou $Al_2Mo_3O_{12}$

Os cristais de trismolibdato de dialumínio ($Al_2Mo_3O_{12}$) foram inicialmente obtidos de forma tradicional através de diferentes rotas de síntese, como reação no estado sólido ou mistura dos óxidos de partida mais simples como óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de molibdênio (MoO_3) na proporção de um mol de Al_2O_3 a três moles de MoO_3 .^[2,5,6] Esses métodos antigos, basicamente, usam um pilão e um almofariz de ágata para a homogeneização inicial dos óxidos de partida. Além disso, uma quantidade suficiente de algum solvente orgânico volátil (acetona ou álcool) é preferencialmente adicionada à mistura para auxiliar na homogeneização.^[7] Além deste método tradicional, outro método muito antigo e amplamente utilizado para a obtenção de cristais de $Al_2Mo_3O_{12}$ usando precursores de uma solução de cloreto de alumínio ($AlCl_3$) e uma solução de molibdato de sódio (Na_2MoO_4) é conhecido como método de Mushran ou processo de géis tixotrópicos.^[7-9] No entanto, a forma mais suave de síntese usando o processo mecanoquímico tem sido empregada para a preparação de cristais de $Al_2Mo_3O_{12}$ mesmo uma fase indesejada.^[10] Neste método, o uso da ação de forças e interações físicas entre os reagentes de partida (Al_2O_3 e MoO_3) que são forçados a interagir por meio de mudanças estruturais nas superfícies, como contração ou expansão, a formação de partículas, ou geração de novas superfícies devido à abrasão e, ocasionalmente, também mudança de fases. Essa ativação mecânica causa a formação de defeitos estruturais que resultam na emissão de fótons (hv), elétrons (e^-) ou componentes reticulares.^[11]

Nos últimos anos, novos métodos sintéticos foram usados para obter cristais de α , β - $Al_2Mo_3O_{12}$ e outros molibdatos a partir de soluções aquosas usando os seguintes reagentes,

como nitrato de alumínio nonahidratado $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, molibdato de amônio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, molibdato de sódio di-hidratado $(\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ e hidróxido de sódio (NaOH) ou precursores solúveis em outros solventes polares para precipitação do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ no estado amorfo e calcinação adicional até $700\text{ }^\circ\text{C}$ para cristalização.^[12-15] Além disso, alguns novos artigos relataram a obtenção dos cristais $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ substituídos por Sc,^[16] cristais $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ substituídos por Y,^[17] compostos $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ por Bi_2O_3 adicionados,^[18] por $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ por Sc e W substituídos,^[19] e substituídos por Zr pelo local A e V- substituído no local B em cristais $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.^[20]

Métodos mais recentes de síntese foram relatados na literatura para obter cristais $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, como o método sol-gel,^[13,21] um método sol-gel usando álcool polivinílico,^[23] e reação hidrotérmica com pós-aquecimento. A **Tabela 2.5**, logo em seguida, mostra diferentes métodos e condições de sínteses utilizados na obtenção de molibdatos de alumínio.

Tabela 2.5. Métodos para a síntese de molibdatos de alumínio

O composto	Método de Síntese	Condições de Síntese	Ref.
$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	Sol-géis	Mufla por 20 min. $600\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min. Em temperaturas de $700\text{ }^\circ\text{C}$; Reagente PVA (álcool polivinílico) para complexar com metais, materiais de partida: nitrato de alumínio e molibdato de amônio.	[22]
$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ou $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{xCo}$	Fase sólida	O pó de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ foi obtido por aquecimento a $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 dias, então o produto resultante foi misturado com cobalto na proporção $\text{Co}/\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3 = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8$ e 1 e a mistura reacional foi ainda aquecida a $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 dias.	[5]
$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	Deposição	$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em pó foi obtido a partir de nitrato de alumínio nona-hidratado e molibdato de amônio tetra-hidratado. Hidróxido de sódio e viniltrimetoxissilano foram usados para melhorar ainda mais as condições de precipitação.	[14]
$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ substituído por cobalto e zircônio	Fase sólida	Os óxidos de partida de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MoO_3 , CoO e ZrO_2 foram misturados uns com os outros em quantidades estequiométricas e aquecidos a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h em uma atmosfera de ar.	[16]
$\beta\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	Fase sólida	Os óxidos iniciais foram aquecidos a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 semana.	[22]

Ref. = Referências.

2.8.2 Estrutura cristalina do α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Os cristais de trismolibdato de dialumínio ($\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) apresenta duas fases polimórficas relacionadas à fase alfa- (α) atribuída a cristais α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com estrutura monoclinica com grupo espacial ($P2_1/a$), simetria de grupo de pontos (C_{2h}^5), n.º. 14 nas tabelas internacionais de cristalografia, e oito unidades de fórmula molecular por célula unitária ($Z = 8$) em temperatura ambiente e mais baixa.^[1,2] No entanto, a fase beta- (β) atribuída a cristais de β - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com estrutura ortorrômbica com espaço grupo ($Pbcn$), simetria de grupo de pontos (D_{2h}^{14}), n.º. 60 nas tabelas internacionais de cristalografia e quatro unidades de fórmula molecular por célula unitária ($Z = 4$) é obtida apenas em altas temperaturas^[3]. A rede das duas fases polimórficas são formadas por aglomerados octaédricos $[\text{AlO}_6]$ e aglomerados tetraédricos $[\text{MoO}_4]$ que são fundidos por meio de ligações (O–Al–O–Mo–O)^[24].

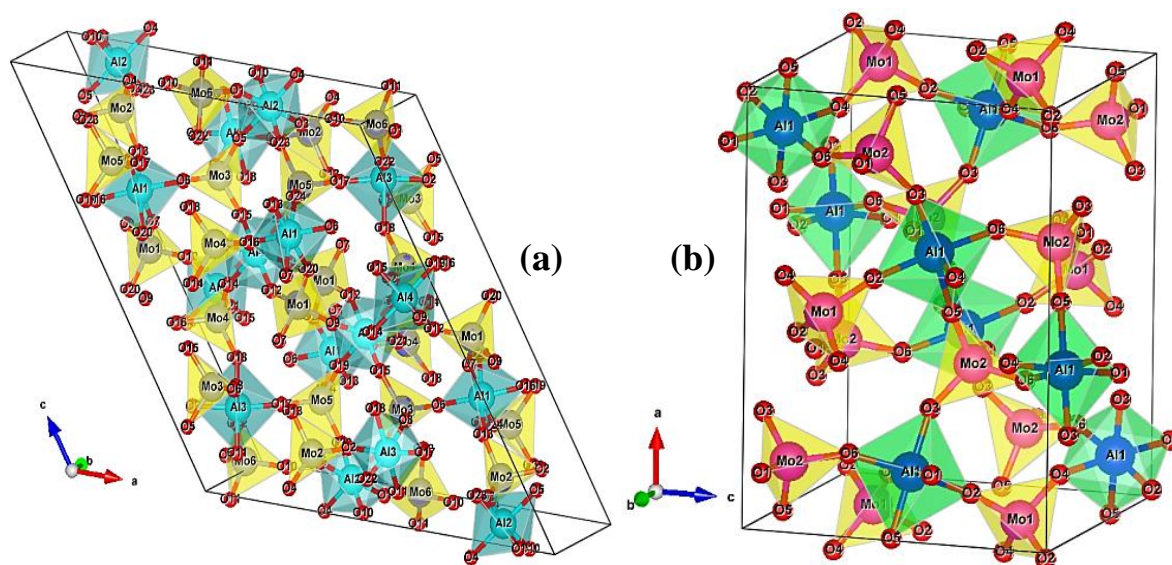


Figura 2.8. Representação esquemática de célula unitária para um cristal de (a) $[\alpha\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3]$ com estrutura monoclinica com grupo espacial ($P2_1/a$)^[1,2] e (b) $[\beta\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3]$ com estrutura ortorrômbica com grupo espacial ($Pbcn$)^[3,4], respectivamente.

Conforme exhibe a **Figura 2.8**, a estrutura monoclinica para cristais de α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ é formada por *clusters* octaédricos distorcidos $[\text{AlO}_6]$ que apresentam quatro tipos de poliedros octaedros com um grupo de simetria (O_h), 6 vértices, 8 faces e 12 arestas e os *clusters* tetraédricos distorcidos $[\text{MoO}_4]$ apresentam seis tipos de poliedros tetraedros com grupo de simetria (T_d), 4 vértices, 4 faces e 6 arestas.^[133, 134] Além disso, este cristal possui um ângulo interno ($\beta = 125^\circ$). Esses cristais de α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ apresentam algumas variações nos ângulos e comprimentos de ligação (O–Al–O) e (O–Mo–O). Esta característica resulta em distorções nos *clusters* octaédricos $[\text{AlO}_6]$ e $[\text{MoO}_4]$ com distintos graus de ordem-desordem na rede.

Em relação a investigações sobre a estrutura por meio do refinamento Rietveld dos cristais $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.^[1, 2] Somente um pequeno número de artigos relataram a presença de duas fases polimórficas relacionadas à fase alfa-(α) atribuída a cristais $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e a fase beta-(β) atribuída a cristais de $\beta\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.^[3]

2.8.3 Propriedades eletrônicas

O $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ é um semicondutor com transições eletrônicas indiretas, que absorver radiação na região do ultravioleta, com energia de banda proibida (E_{BG}) variando de 2,8 a 3,2 eV dependendo da condição de síntese e temperatura de calcinação. Possivelmente a banda de valência do $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ possui o orbital atômico O-2*p* como principal constituinte, enquanto que a banda de condução é formada pelos orbitais Mo-4*d*. Posteriormente será possível comprovar por meio de estudo teóricos de primeiro princípio e cálculos DFT que os estados de Al-3*p* e Mo-4*d* contribuem para o máximo da banda de valência e mínimo da banda de condução do $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, respectivamente.

No entanto, até esse momento não foram encontrados trabalhos relatados na literatura sobre a atividade fotocatalítica e sonocatalíticas de nanocristais de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ para degradação de poluentes orgânicos. Neste trabalho de dissertação demonstrou-se a eficiência do semicondutor $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ atuando como catalisador no processo de fotodegradação e sonodegradação do corante Rodamina B (RhB) sob irradiação de luz UVC e ondas ultrassônicas bem como a investigou-se a propriedade estrutural, morfologia, propriedades ópticas de nanocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ sintetizados pelo método sonoquímico.

2. 9 Objetivos

2.9.1 Geral

- ✚ Demonstrar a eficiência do processo fotocatalítica e sonocatalítica na degradação do corante orgânico Rhodamina B pelos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

2.9.2 Específicos

- ✚ Caracterizar a estrutura dos nanocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ por difração de raios X, refinamento Rietveld, espectroscopias: Micro-Raman e na região do Infravermelho;
- ✚ Analisar as propriedades ópticas dos materiais por intermédio das medidas do gap óptico, usando a espectroscopia na região do ultravioleta visível UV-Vis, e a partir das medidas de emissão luminescente;
- ✚ Estudar a morfologia dos nanocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, assim como propor um mecanismo de crescimento, por análise das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura;
- ✚ Sintetizar pós de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ na forma de nanocristais pelo método de sonoquímico;
- ✚ Analisar o efeito de diferentes proporções na mistura dos óxidos de molibdato e tungstato de alumínio sobre o tamanho e forma dos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$;
- ✚ Investigar a estrutura eletrônica, grupo espacial e tipos de clusters presentes nos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$;
- ✚ Avaliar as propriedades fotocatalíticas e sonocatalíticas na degradação do corante orgânico Rodamina B.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Reagentes utilizados

- ✚ Água deionizada (H₂O-DI);
- ✚ nitrato de alumínio nonahidratado [Al(NO₃)₃.9H₂O; 99% de pureza da Sigma-Aldrich];
- ✚ molibdato de sódio dihidratado [Na₂MoO₄.2H₂O; 99.5% de pureza da Sigma-Aldrich];
- ✚ Corante Orgânico Rodamina B;
- ✚ C₃H₈O – Álcool Isopropílico (Dosagem: Min. 99,5%, P.M.: 60,10, ISOFAR);
- ✚ (NH₄)₂C₂O₄ – Oxalato de Amônio (Pureza 99 %, Dinâmica);
- ✚ C₆H₄O₂ – p-Benzoquinona (Pureza 99.0%, Dinâmica);
- ✚ Nitrato de prata AgNO₃ (Pureza 99 %, Sigma-Aldrich);
- ✚ Ultrassom (CPX1800H Digital, BRANSON®);
- ✚ Tubo Falcon – Capacidade de 50 mL;
- ✚ Béquer (250 mL);
- ✚ Centrífuga (Marca eppendorf);
- ✚ Mufla convencional (modelo W-ONE 1150-1P-W1).

3.2. Síntese dos sólidos utilizados nos ensaios fotocatalíticos e sonocatalíticos

3.2.1. Síntese de nanocristais de α -Al₂Mo₃O₁₂ pelo método sonoquímico

A síntese de nanocristais de α -Al₂Mo₃O₁₂ é descrita como segue: 2×10^{-3} moles de nitrato de alumínio nonahidratado [Al(NO₃)₃.9H₂O, pureza 99,997%, Sigma-Aldrich] e 3×10^{-3} moles de molibdato de sódio di-hidratado (Na₂MoO₄.2H₂O, pureza de 99,5%, Sigma-Aldrich) foram colocados separadamente em dois béqueres com capacidade total de 250 mL e dissolvidos com água desionizada (DI-H₂O) usando um volume de 50 mL para cada béquer. Inicialmente, após a dissolução do sal de Al(NO₃)₃.9H₂O em um meio ácido aquoso a pH = 6. Esta reação química

entre os íons Al^{3+} e seis moléculas de H_2O forma rapidamente o complexo catiônico hexaaquaalumínio $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ com simetria octaédrica (Oh), uma solução incolor tendo a presença de 3NO_3^- como íons espectadores. O segundo sal $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é dissolvido em $\text{DI-H}_2\text{O}$ e tem a formação do complexo de oxoânions de molibdatos $[\text{MoO}_4^{2-}]$ como incolor e a presença de 2Na^+ como íons espectadores devido ao cátion de metal alcalino não hidrolisar.

A primeira solução contendo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ foi adicionada à outra, contendo oxoânions molibdatos de $[\text{MoO}_4^{2-}]$. Após esse processo, esses sistemas foram mantidos sob sonicação constante a $30\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h (CPX1800H Digital, BRANSON®). Após a precipitação, as suspensões foram lavadas com água desionizada (dez vezes) e centrifugadas (8.500 rpm por 10 min).

Finalizando o processamento sonoquímico, observamos a transformação desses complexos em uma suspensão branca e coprecipitação de pós homogêneos. Esses pós precipitados foram secos a $65\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em uma mufla convencional (modelo W-ONE 1150-1P-W1). Por fim, esses pós secos foram submetidos a um tratamento térmico de 100 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h em uma mufla convencional para obtenção de nanocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ puros.

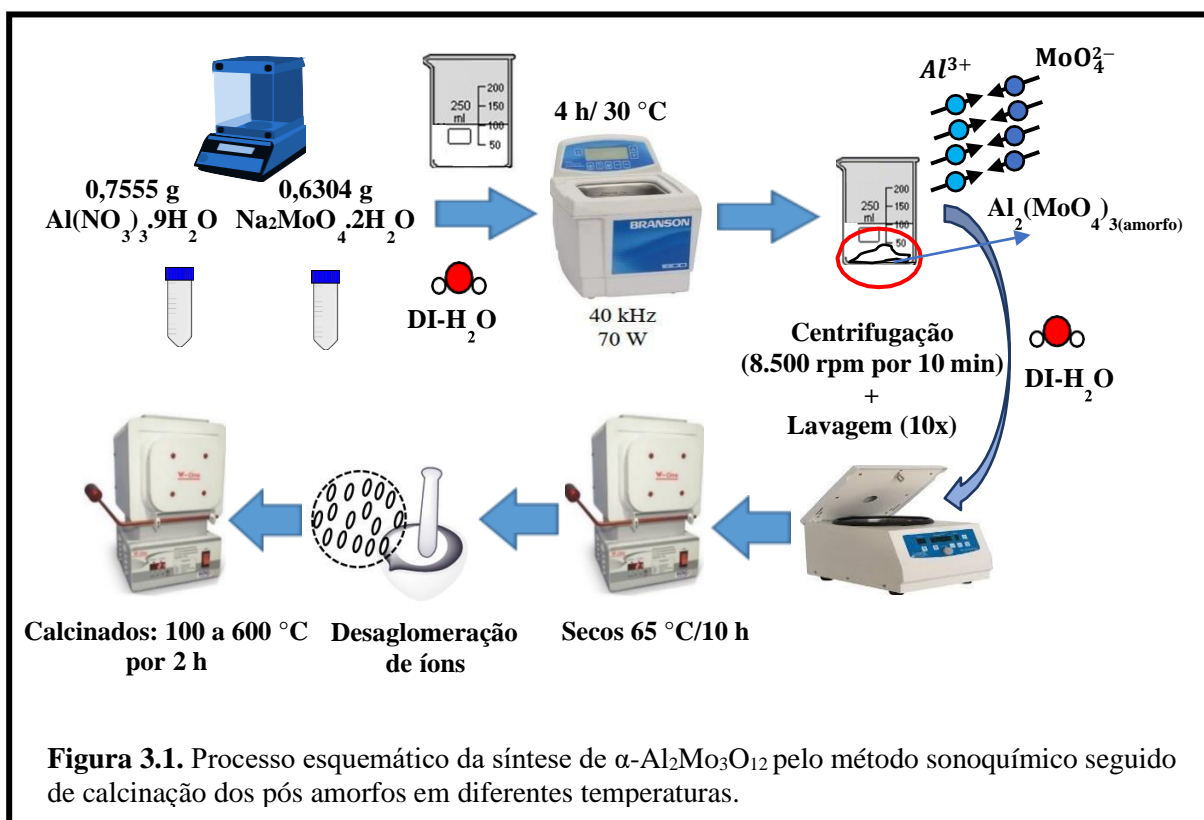


Figura 3.1. Processo esquemático da síntese de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ pelo método sonoquímico seguido de calcinação dos pós amorfos em diferentes temperaturas.

3.3 Caracterização dos sólidos catalíticos

3.3.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em analisador térmico modelo TGA-50 (Shimadzu®, Japão). Essas medidas térmicas foram realizadas da temperatura ambiente a 750 °C sob fluxo de ar sintético (10 cm³ / min), mantendo uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X (DRX) pelo método do pó foram medidos em equipamento da Shimadzu, modelo XRD 6000 (Japão), utilizando CuK α ($\lambda = 0,15406$ nm) como fonte de radiação, filtro de níquel, aplicando tensão de aceleração e corrente iguais a 40 kV e 30 mA, respectivamente. As leituras de 2θ foram obtidas nas faixas de 0,5-5° (baixo ângulo) e 10-110° (médio ângulo), com passo de 0,02°, tempo de 1 s e velocidade de varredura 1° min⁻¹. Difrátogramas em médio ângulo foram refinados pelo método Rietveld, utilizando o software ReX powder diffraction, versão (0.9.2) para Windows-64 bits.

3.3.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram medidos em um microscópio de espalhamento Raman Senterra (Bruker Optik®, Alemão) usando um laser de 532 nm com a potência máxima mantida em 20 mW. Esses espectros foram registrados variando de 50 a 1.540 cm⁻¹ com uma resolução espectral de 3-5 cm⁻¹.

3.3.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos num espectrofotômetro (PerkinElmer®, EUA) modelo FT-IR Spectrum 100 na região de 400 a 1200 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹.

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FE-SEM)

As formas e tamanhos das partículas foram observados em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FE-SEM), modelo Quanta™ 250-FEG (FEI® Company, Holanda), em uma tensão de aceleração de 1 a 30 kV. Este microscópio está equipado com um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX), modelo HX-1001 (Ametek) e um detector Apollo X-SDD (detector de desvio de silício).

3.3.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS)

A espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) foi realizada em espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-2600 na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, sendo programado para reflectância difusa, destacando-se que, com os resultados obtidos estimou-se os valores de E_{BG} aplicando as funções de Kubelka-Munk conforme proposto na literatura^[135, 136].

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \cong \frac{\alpha}{S} \quad (7)$$

Onde $F(R_{\infty})$ é a função Kubelka-Munk, R_{∞} é a reflectância para amostras, em relação a razão $R_{(amostra)}/R_{(padrão)}$ que se refere ao sulfato de bário ($BaSO_4$) como referência, α é o coeficiente de absorção relacionada a energia do fóton incidente ($h\nu$) e S é o coeficiente de espalhamento. Na função de Kubelka-Munk, S tende à unidade, deste modo $\alpha \sim F(R_{\infty})$.

3.3.7 Fotoluminescência (FL)

Os espectros de fotoluminescência (FL) foram analisados à temperatura ambiente por um espectrômetro de fluorescência variando de 390 a 800 nm (largura da fenda 500 μ m, tempo de integração 5 s) usando um comprimento de onda de excitação de 325 nm.

3.4 Ensaio Fotocatalítico e Sonocatalítico

As propriedades dos ensaios fotocatalíticos (PC) e sonocatalítico (SC) dos nanocristais de α - $Al_2Mo_3O_{12}$ calcinados a 600 °C por 2 h foram investigados quanto à degradação do corante RhB ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, CAS: 81889, número de índice de cor 45170, pureza de 95%, Sigma-Aldrich) em solução aquosa (1×10^{-5} mol.L⁻¹, pH = 6,0) sob dois sistemas, luz UV-C e banho ultrassônico, por um tempo total de 240 min. No processo, 50 mg de catalisador foram suspensos em 100 mL de corante orgânico RhB.

Inicialmente, nos testes de FC e SC foram misturados 50 mg da amostra e 100 mL de solução RhB em um béquer de 250 mL. Na FC as suspensões foram sonicadas por 10 min em um banho ultrassônico (CPX1800H Digital, BRANSON®) em uma frequência de 40 kHz antes da iluminação e, em seguida, armazenado no escuro por 2 min para permitir a absorção saturada de RhB no catalisador, a fim de atingir o melhor equilíbrio de adsorção-dessorção. A solução é

transferida para o reator (1 L) do sistema fotocatalítico, a caixa do sistema é iluminada por quatro lâmpadas UV-C (Germicida HNS 15 W G13 OFR, Osram[®], com 15 W cada, $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm} \approx 4,88 \text{ eV}$) a uma distância de aproximadamente 45 cm da solução. Este sistema foi mantido a 25 °C em banho termostático.

O teste sonocatalítico antes do processo ultrassônico, as suspensões foram agitadas magneticamente por 30 min no escuro para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção. O béquer foi então colocado no banho ultrassônico (CPX1800H Digital, BRANSON[®], 40 kHz, 70 W) mantido a uma temperatura entre 20 a 25 °C. Para ambos os testes (PC e SC) alíquotas de 2,2 mL foram coletadas em intervalos tempos regulares, as alíquotas de 2,2 mL foram centrifugadas (6000 rpm por 10 min) para separar os catalisadores da fase líquida. As mudanças máximas da banda de absorção ($\lambda_{\max} = 554 \text{ nm}$) de soluções de corante RhB foram monitoradas por meio de espectroscopia de absorção de UV-vis no espectrofotômetro UV-2600 (Shimadzu Scientific Instruments, Japão). A Equação (5) foi utilizada para calcular a eficiência catalítica:

$$\text{Eficiência do catalisador } [\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}] \% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (8)$$

onde, C_0 é a concentração da solução de corante catiônico RhB no início e C_t é a concentração da solução de RhB no tempo t , respectivamente. Além disso, as atividades de FC e SC dos nanocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ calcinados a 600 °C por 2 h, também investigamos o processo de fotólise e sonólise do corante RhB para entender os efeitos sinérgicos e individuais de cada sistema.

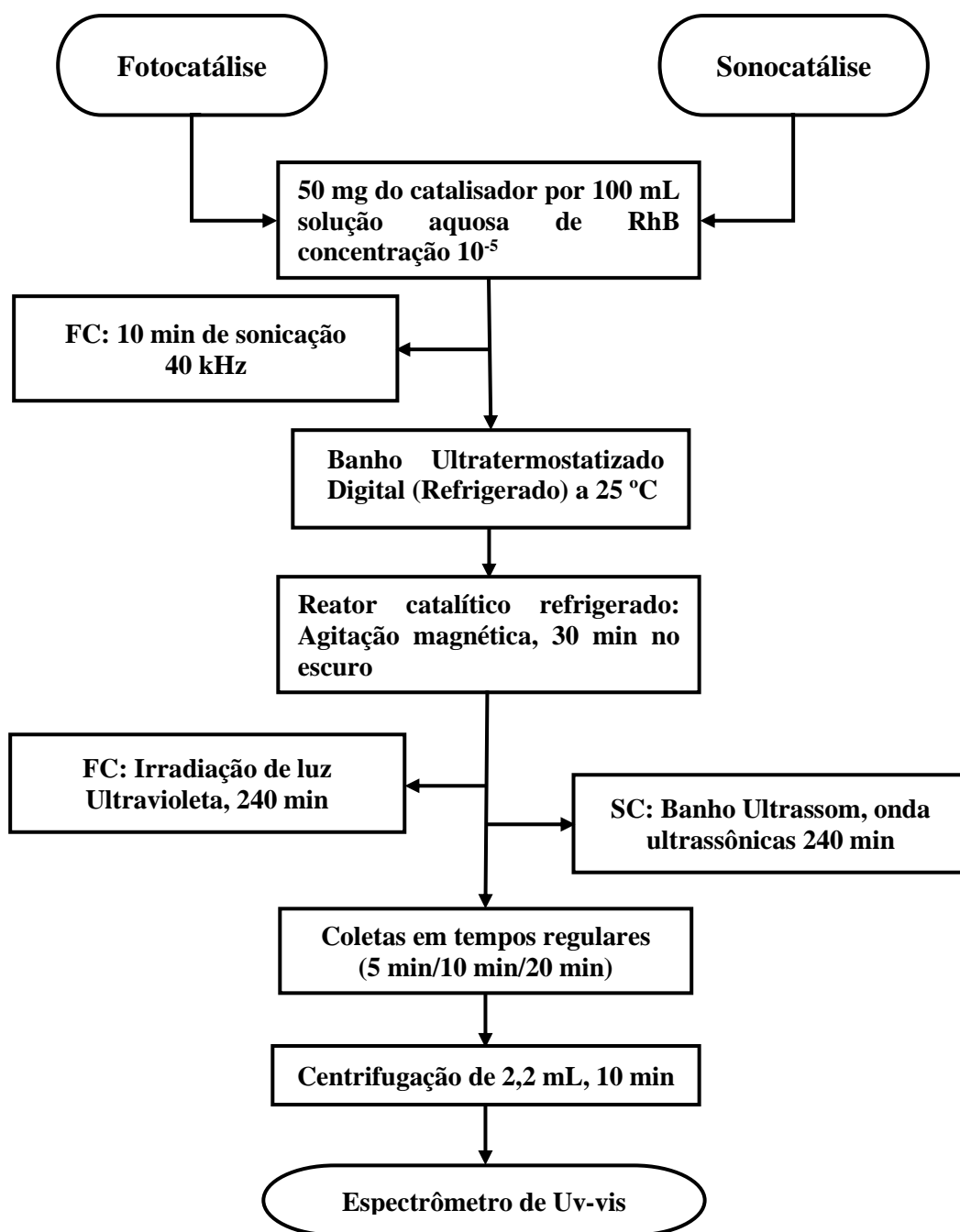


Figura 3.2. Fluxograma do ensaio fotocatalítico e sonocatalítico

3.5 Testes com sequestrantes de radicais

Os testes com *scavengers* de radicais e par e^-/h^+ que influenciam no mecanismo de degradação do corante RhB em solução aquosa, foram realizados os seguintes agentes sequestrantes de radicais: oxalato de amônio (OA – 1,4 mg), nitrato de prata ($AgNO_3$ – 1,7 mg), p-Benzoquinona (p-BQ - 1,1 mg) e álcool isopropílico (AIP - ~1 mL) para h^+ , e^- , $O_2^{\bullet-}$ e $\bullet OH$, respectivamente. Para a avaliação dessas espécies a quantidade em massa para os sequestradores foram definidas e otimizadas.

A atividade do radical hidroxila na sonocatálise do RhB foi observada pela influência da adição de álcool isopropílico (C_3H_8O – Álcool Isopropílico - Dosagem: Min. 99,5%, P.M.: 60,10, ISO FAR) ao meio reacional. nitrato de prata ($AgNO_3$ – Pureza 99% Sigma-Aldrich) foi utilizado para avaliar a importância dos elétrons da BC fotodegradação. O oxalato de amônio ($(NH_4)_2C_2O_4$ – Oxalato de Amônio - Pureza 99 %, Dinâmica) foi utilizado para avaliar a contribuição dos buracos da BV na oxidação direta da molécula do corante orgânico.

Por fim, a p-benzoquinona ($C_6H_4O_2$ – p-Benzoquinona - Pureza 99.0%, Dinâmica) foi utilizado para avaliar a participação do radical superóxido no processo fotocatalítico assim como as demais espécies. O procedimento conduzido de forma semelhante ao procedimento descrito no processo sonocatalítico em suspensão, no qual é adicionado individualmente cada reagente descrito anteriormente na presença do catalisador de $\alpha-Al_2Mo_3O_{12}$.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise térmica do precursor amorfo para pó de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

O processo de decomposição do precursor amorfo $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em pó foi acompanhado pela curva TG e a derivada da TG (DTG) realizada de 45 °C a 750 °C é mostrada na **Figura 4.1**.

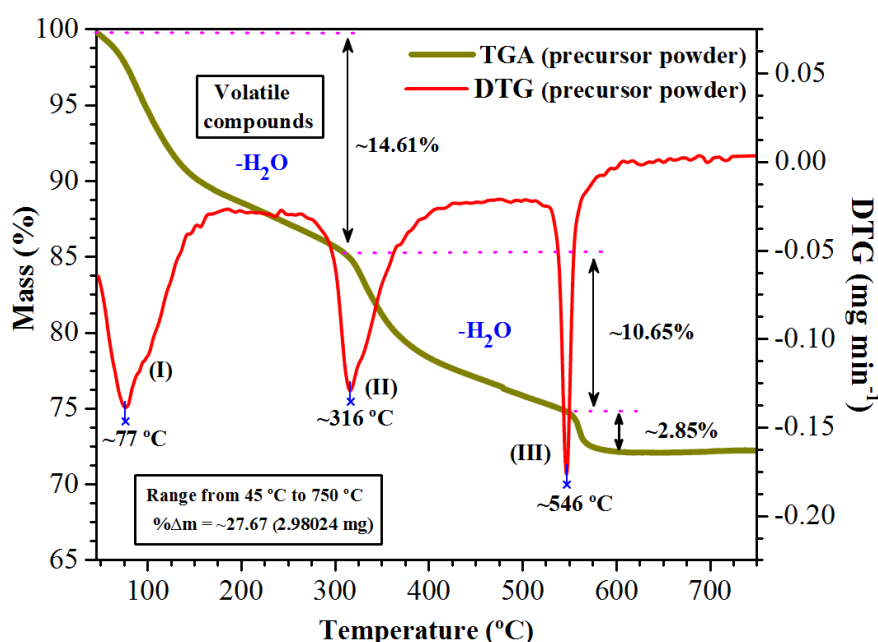


Figura 4.1. Curvas TG e DTG para o precursor amorfo $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em pó preparado pelo método SQ.

Conforme mostrado na **Figura 4.1**, o processo de decomposição do pó do precursor amorfo $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ apresenta três estágios de decomposição térmica confirmados pela presença de três picos na curva DTG. A primeira etapa de decomposição térmica é observada entre 30 e 310 °C, há uma perda de massa de 14,61% que pode estar relacionada à volatilização de componentes de baixa massa molar, sendo atribuída à dessorção de água (H_2O) que ocorre achados fisicamente adsorvidos na superfície do pó a cerca de 77 °C. A segunda etapa da decomposição térmica é observada entre 310 e 585 °C, apresenta uma perda de massa de ~10,65%, que por sua vez pode ser atribuída à água adsorvida quimicamente; a monocamada de moléculas de H_2O que interagem diretamente com a superfície sólida, como cátions de alumínio e hidroxilas;^[137] e para desidroxilação pela liberação de OH da superfície. Por fim, na terceira etapa a temperaturas acima de 585 °C o pó de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ é possivelmente a

estabilidade térmica para a estrutura monoclinica da rede, que é quando há um teor fixo de material final de aproximadamente 71,89% em massa.

4.2 Caracterização

4.2.1 Análise de padrões de DRX dos cristais de α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

De acordo com a literatura^[138], as análises dos padrões de DRX podem ser empregadas para comprovar e identificar as fases cristalinas, bem como avaliar o grau de ordem-desordem estrutural a longo distância ou a periodicidade da rede cristalina para materiais óxidos. Os padrões de DRX para o precursor amorfo α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em pó tratado termicamente de 100 a 600 °C por 2 h são exibidos nas **Figuras 4.2 (a–c)**, respectivamente.

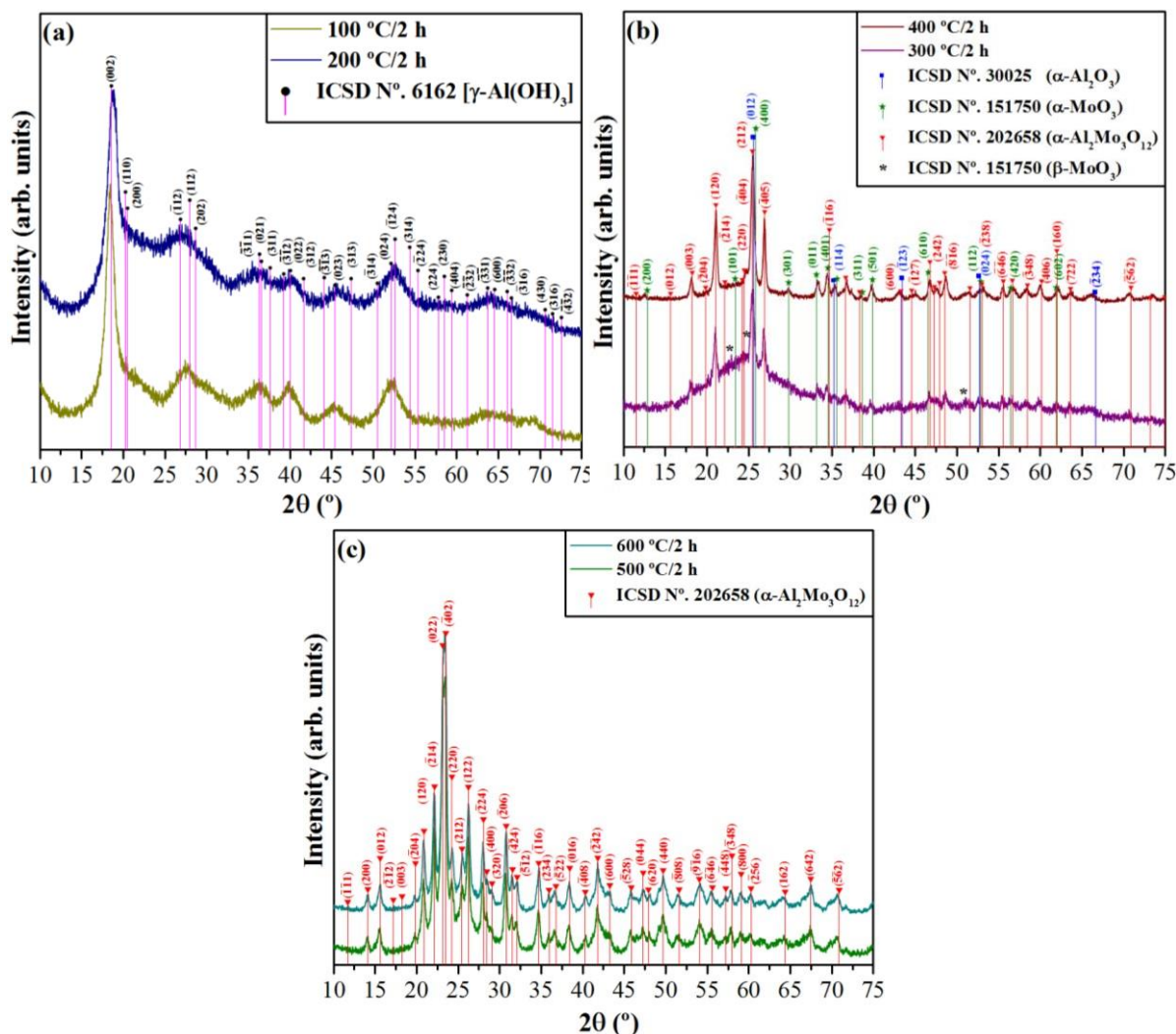


Figura 4.2. Padrões de DRX de α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ tratado termicamente em diferentes temperaturas: (a) 100 °C e 200 °C, (b) 300 °C e 400 °C e (c) 500 °C e 600 °C por 2 h. As linhas verticais magenta (|) indicam a posição e intensidade relativa dos padrões de DRX para a fase γ -Al(OH)₃, as linhas verticais azuis (|) indicam a posição e a intensidade relativa dos padrões de DRX para a fase α -Al₂O₃, as linhas verticais

verdes (I) indicam a posição e a intensidade relativa dos padrões de DRX para a fase α -MoO₃, o asterisco preto (*) indica a posição e a intensidade relativa dos padrões de DRX para a fase β -MoO₃ e as linhas verticais vermelhas (I) indicam a posição e a intensidade relativa dos padrões de DRX para a fase α -Al₂Mo₃O₁₂, respectivamente.

Conforme exibido na **Figura 4.2(a)**, os padrões de DRX normalizados para amostras tratadas termicamente 100 e 200 °C por 2 h apresentam amplos picos de difração relacionados à presença da fase de hidróxido de gama-alumínio •[γ -Al(OH)₃] com Estrutura monoclinica do tipo gibbsita, grupo espacial ($P2_1/n$), simetria de grupo de pontos (C_{2h}^5) e oito unidades de fórmula molecular por célula unitária ($Z = 8$).^[139] A fase γ -Al(OH)₃ é aperfeiçoada indexada com o Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) com o arquivo de informação cristalográfica (CIF) No. 6162 relatado por Saalfeld e Wedde em 1974.^[140] Além disso, também é provável e possível que o óxido de molibdênio (MoO₃) esteja presente em um estadocristalino ou amorfo e homogeneamente distribuído na solução sólida [2γ -Al(OH)₃-3MoO₃], mas em estado amorfo.^[141] Na **Figura 4.2(b)**, foi identificado o pó precursor amorfo tratado termicamente em 300 °C por 2 h, a presença de quatro fases em estado cristalino, o que tem sido atribuído ao óxido de alfa-alumínio (α -Al₂O₃), óxido de alfa-molibdênio (α -MoO₃), óxido de beta-molibdênio (β -MoO₃) e alfa-trismolibdato de dialumínio (α -Al₂Mo₃O₁₂). Além disso, identificamos alguns picos de DRX da fase β -MoO₃. Esta fase β -MoO₃ apresenta uma estrutura monoclinica, grupo espacial ($P2_1/c$), simetria de grupo de pontos (C_{2h}^5) e quatro unidades de fórmula molecular por célula unitária ($Z = 4$).^[142] Esta fase minoritária é bem indexada com o Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) com o CIF n° 86426 e a literatura.^[142,143] No entanto, devido à proximidade das posições dos picos de DRX, essa indexação não foi mostrada na **Figura 4.2(b)**. Essa transição de fase estrutural já foi relatada na literatura,^[144] que ocorre uma transição da fase β -MoO₃ para α -MoO₃ como resultado do aumento dos tratamentos térmicos em temperaturas acima de 350 °C. No entanto, quando o pó precursor amorfo é tratado termicamente a 400 °C por 2 h, encontramos e indexamos três fases cristalinas, como mostrado na **Figura 4.2(b)**.

Portanto, temos uma transformação de fase completa (de β -MoO₃ para α -MoO₃) a esta temperatura em bom acordo com a literatura.^[145] Além disso, observamos e indexamos uma quantidade menor de picos de DRX relacionados à fase α -Al₂O₃ e também alguns picos de DRX atribuídos à fase α -MoO₃. Como visto na Figura 4.2(b), podemos ver claramente uma maior quantidade de picos de DRX referentes à fase principal desejada α -Al₂Mo₃O₁₂, que apresenta

uma estrutura monoclinica, grupo espacial ($P2_1/a$), simetria de grupo de pontos (C_{2h}^5), e oito unidades de fórmula molecular por célula unitária ($Z = 8$).^[11] Esta fase majoritária está bem indexada com o Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) com o CIF N°. 202658 e a literatura.^[146]

Finalmente, quando o pó precursor amorfo é tratado termicamente a 500 °C por 2 h, podemos observar claramente na **Figura 4.2(c)**, a presença de todos os picos de DRX referentes à fase pura de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Para realizar o refinamento estrutural pelo método de Rietveld, realizamos um tratamento térmico do pó precursor amorfo tratado termicamente a 600 °C por 2 h. Portanto, notamos que nesta temperatura final, conforme mostrado na **Figura 4.2(c)**, temos picos de DRX mais nítidos e mais definidos, confirmando a presença de um sistema monofásico de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com boa cristalinidade e pureza.

4.2.2 Análise de refinamento de Rietveld de cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

O método de refinamento de Rietveld é baseado na construção de padrões de difração calculados em relação ao modelo estrutural empregado como um padrão cristalográfico.^[147, 148] Este refinamento estrutural usa os padrões calculados com um ajuste do ajuste em relação a encontrar dados de padrão para fornecer a parâmetros estruturais da amostra e da difração do perfil.^[148] Neste trabalho, o método de refinamento de Rietveld foi aplicado para ajustar os melhores parâmetros de rede da célula unitária, fatores estruturais como posições atômicas e parâmetros de deslocamento atômico isotrópico (Uiso) devido à diferentes métodos de síntese usados para obter os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Nessas análises, os parâmetros refinados foram as constantes de rede de deslocamento, *background*, fator de escala, parâmetros de meia largura do perfil (u, v, w), parâmetros térmicos isotrópicos, parâmetros de rede e posições atômicas. O *background* foi corrigido usando quatro funções polinomiais (C_0, C_1, C_2 e C_3) do primeiro tipo.^[148] A função de perfil de pico foi modelada usando uma deconvolução do formato dos picos pela função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings^[149] para efetivamente melhorar os dados estatísticos do refinamento Rietveld.

Figura 4.3 ilustra o gráfico de refinamento Rietveld para os padrões observados versus padrões calculados de cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ preparados pelo método SQ e tratados termicamente a 600 °C por 2 h.

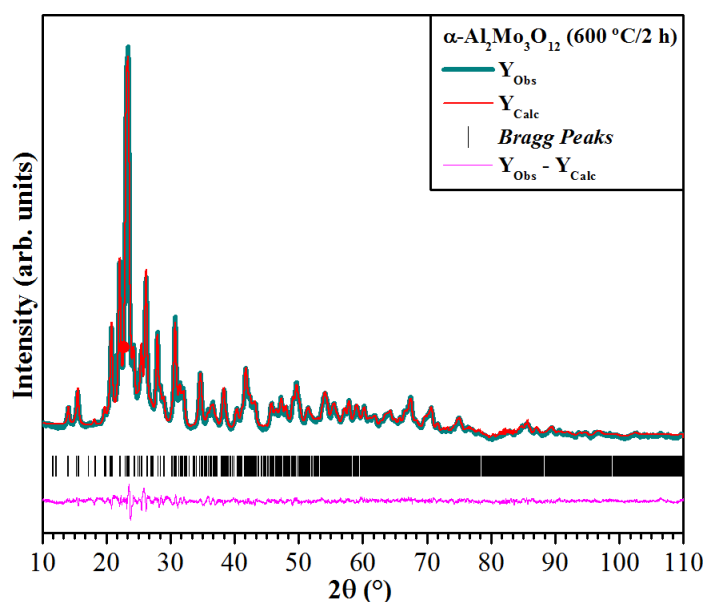


Figura 4.3 Gráfico de refinamento de Rietveld de cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ sintetizados pelo método SQ com o pós-tratamento térmico de precursor amorfo a 600 °C por 2 h.

Como pode ser visto na **Figura 4.3**, nossos padrões de DRX na rotina Rietveld foram ajustados ao perfil de difração de padrão observado (experimentalmente), fornecendo os parâmetros estruturais do material desejado e seu perfil de difração (calculado). Neste trabalho, o método de refinamento de Rietveld foi aplicado para estimar as posições atômicas, os parâmetros de rede e o volume da célula unitária dos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Este método de refinamento permite encontrar características estruturais peculiares dos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ produzidos por meio de nossa metodologia de síntese, que ainda não foi relatada na literatura. O refinamento de Rietveld foi realizado usando o software ReX versão 0.9.2,^[150] usando o ICSD com CIF n° 202658,^[11] que apresenta padrões cristalográficos consistentes em boa concordância com estudos previamente relatados na literatura.^[151] Os cristais únicos de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ têm um estrutura monoclinica, apresentando um grupo espacial ($P2_1/a$), simetria de grupo de pontos (C^5) e oito unidades de fórmula molecular por célula unitária ($Z = 8$). O refinamento estrutural confirmou a presença de cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com fase pura sem nenhuma fase secundária ou deletéria. Em geral, pequenas diferenças na escala de intensidade foram identificadas entre os padrões de DRX experimentais e calculados, conforme descrito pela linha ($Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$), e conforme ilustrado na **Figura 4.3**. Os dados obtidos experimentalmente a partir do refinamento de Rietveld são exibidos nas **Tabelas 4.1 (a,b)**, respectivamente:

Tabela 4.1. Dados de refinamento de Rietveld para cristais de α -Al₂Mo₃O₁₂ sintetizados pelo método SQ e tratados termicamente a 600 °C por 2 h.

Atoms	Wyckoff	Site	S.O.F	x	y	z	U_{iso}
Al1	4e	1	1	0.381(1)	0.974(2)	0.313(1)	0,169(1)
Al2	4e	1	1	0.373(1)	0,478(3)	0,056(3)	0,012(4)
Al3	4e	1	1	0.117(1)	0,482(2)	0,177(2)	0,014(7)
Al4	4e	1	1	0.109(1)	0,932(4)	0,436(4)	0,065(9)
Mo1	4e	1	1	-0.0035(8)	0,2432(4)	0,4981(3)	0,0934(2)
Mo2	4e	1	1	0.3580(7)	0,1113(8)	0,1247(8)	0,0653(7)
Mo3	4e	1	1	0.1433(7)	0,1227(3)	0,2666(9)	0,0858(2)
Mo4	4e	1	1	0.1470(8)	0,6202(7)	0,3695(4)	0,0596(1)
Mo5	4e	1	1	0.3531(8)	0,6038(8)	0,2224(7)	0,0652(7)
Mo6	4e	1	1	0.0026(8)	0,7514(9)	0,0092(6)	0,0248(3)
O1	4e	1	1	0,5425(4)	0,3710(9)	0,0561(3)	-0,0071(9)
O2	4e	1	1	0,8776(8)	0,5898(1)	0,1259(2)	0,0342(5)
O3	4e	1	1	0,8435(5)	0,2027(6)	0,0740(1)	0,0422(8)
O4	4e	1	1	0,7508(4)	0,5459(2)	0,0087(6)	0,0314(8)
O5	4e	1	1	0,4890(1)	0,4393(5)	0,1388(5)	0,0242(5)
O6	4e	1	1	0,7413(7)	0,4780(1)	0,2623(8)	0,0535(1)
O7	4e	1	1	0,2768(3)	0,1917(7)	0,3251(5)	0,0442(9)
O8	4e	1	1	0,1567(1)	0,3310(3)	0,2905(2)	0,0592(9)
O9	4e	1	1	0,5918(7)	0,3910(5)	0,4917(1)	0,0267(4)
O10	4e	1	1	0,4330(4)	0,3393(3)	1,0295(1)	0,0361(1)
O11	4e	1	1	0,1270(9)	0,3451(8)	0,1016(3)	0,0663(7)
O12	4e	1	1	0,4148(8)	0,2561(5)	0,4368(1)	0,0432(4)
O13	4e	1	1	0,8515(9)	0,3822(4)	0,2199(6)	0,0708(6)
O14	4e	1	1	0,2589(1)	0,0497(9)	0,5388(4)	0,0179(7)
O15	4e	1	1	0,0771(2)	0,1570(5)	0,3173(2)	0,3422(5)
O16	4e	1	1	0,5333(8)	0,9669(2)	0,3496(9)	0,0597(5)
O17	4e	1	1	0,7350(7)	1,0321(6)	0,1907(9)	0,0442(7)
O18	4e	1	1	0,6310(1)	0,9031(3)	0,2358(3)	0,0600(1)
O19	4e	1	1	0,973(1)	0,943(1)	0,3225(8)	0,973(1)
O20	4e	1	1	0,0974(9)	0,327(1)	0,5927(7)	0,0974(9)
O21	4e	1	1	0,1607(9)	0,803(1)	0,3970(8)	0,1607(9)
O22	4e	1	1	0,053(1)	0,646(1)	0,1197(8)	0,053(1)
O23	4e	1	1	0,3620(9)	0,599(1)	0,1236(7)	0,3620(9)
O24	4e	1	1	0,3415(8)	0,817(1)	0,2307(7)	0,0564(4)

$a = 15,3306(1)$ Å; $b = 9,0233(9)$ Å; $c = 17,875(1)$ Å; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 125,469(8)^\circ$; $V = 2013,2(7)$ Å³; $Z = 8$;

$R_{wp} = 4,944\%$; $R_p = 3,778\%$; $R_{exp} = 2,938\%$; $\chi^2 = 2,8321$ e $GoF = 1,6829$.

Os dados apresentados na **Tabela 4.1** para os parâmetros de ajuste (R_{wp} , R_p , R_{exp} , χ^2 , and GoF) foram obtidos de forma consistente dentro dos critérios de Rietveld.^[152] Após ciclos de refinamento Rietveld repetidos e ajuste fino dos parâmetros estruturais para encontrar os valores mais baixos e melhores possíveis para os cristais de α -Al₂Mo₃O₁₂, que confirmam a qualidade, reprodutibilidade e confiabilidade desses dados. Em geral, algumas variações nas posições atômicas (x , y , z) para átomos Al1–Al4, Mo1–Mo6 e O1–O24 na rede monoclinica. Um ponto positivo a ser destacado refere-se às otimizações nas posições atômicas do átomo Mo1 no eixo- x e do átomo O1 no eixo- z . Além disso, os parâmetros de rede e posições atômicas obtidos a partir da análise de refinamento de Rietveld foram usados para iniciar a otimização da estrutura eletrônica calculada pelo método DFT. Mais detalhes sobre a forma e o tamanho desses cristais de α -Al₂Mo₃O₁₂ serão ilustrados posteriormente pelas imagens de FE–SEM. A coordenação dos clusters, a simetria e a análise da densidade eletrônica do mapa de cargas serão apresentadas na seção abaixo.

4.2.3 Coordenação de *clusters*, simetria e análise de densidade de elétrons do mapa de cargas

As **Figuras 4.4(a, b)** exibem uma representação esquemática da estrutura monoclinica com os valores dos parâmetros de rede, ângulo interno (β) da célula unitária ($1 \times 1 \times 1$) e as ligações [O–Al–O]/[O–Mo–O] para ambos os clusters dos cristais α -Al₂Mo₃O₁₂ sintetizados pelo método SQ e tratados termicamente a 600 °C por 2 h, e modelo de densidade de elétrons com isolinhas 2D no plano (001) à distância (d) da origem de 14,2 Å com $0,973652 \times d$ para cristais de α -Al₂Mo₃O₁₂, respectivamente.

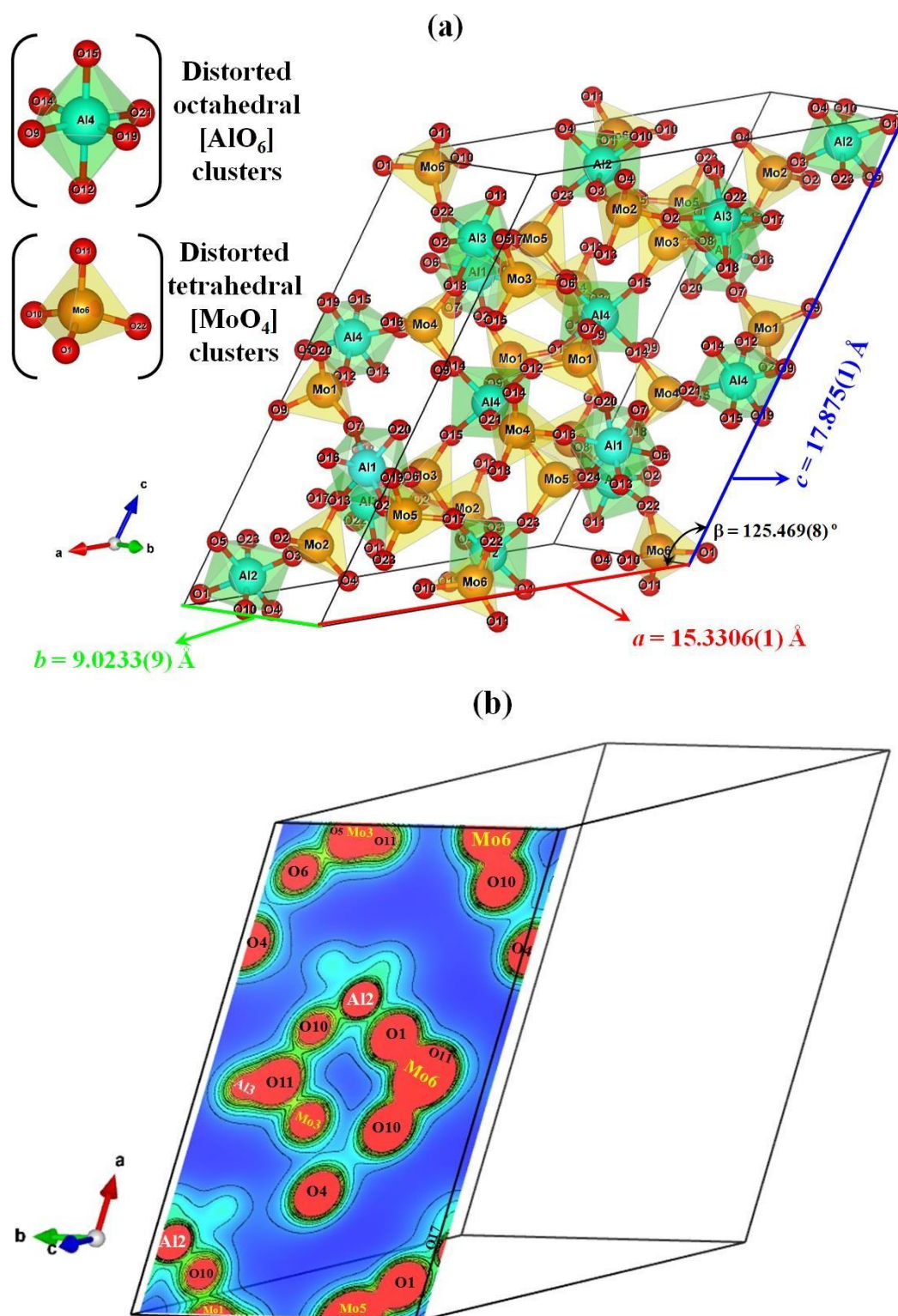


Figura 4.4. (a) Representação esquemática em $(1 \times 1 \times 1)$ célula unitária de cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ sintetizados pelo método SQ. As inserções exibem os *clusters* octaédricos distorcidos $[AlO_6]$ e os *clusters* tetraédricos distorcidos $[MoO_4]$ com seus internos (ângulos β), parâmetros de rede, ligações [O–Al–O] e [O–Mo–O] e (b) densidade de elétrons mapas no plano (001), respectivamente.

A estrutura monoclinica para cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ foi modelada usando o sistema de visualização para análise eletrônica e estrutural (VESTA) versão 3.5.7 do software para Windows 10@-64 bits,^[153, 154] empregando os parâmetros de rede e posições atômicas obtidas a partir do refinamento de Rietveld dados listados na Tabela 4.1. Como pode ser observado na **Figura 4.4(a)**, os *clusters* octaédricos distorcidos $[\text{AlO}_6]$ apresentam quatro tipos de poliedros octaedros com um grupo de simetria (O_h), 6 vértices, 8 faces e 12 arestas.^[155] Os *clusters* tetraédricos distorcidos $[\text{MoO}_4]$ apresentam seis tipos de poliedros tetraedros com grupo de simetria (T_d), 4 vértices, 4 faces e 6 arestas.^[155] Além disso, verificamos que este cristal possui um ângulo interno ($\beta = 125,469^\circ$), esses cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ preparados pelo método SQ têm um comprimento maior no parâmetro de rede c e no volume da célula unitária (**Tabela 4.1**). É possível notar que esses cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ apresentam algumas variações nos ângulos e comprimentos de ligação (O–Al–O) e (O–Mo–O). Esta característica resulta em distorções nos *clusters* octaédricos $[\text{AlO}_6]$ e tetraédricos $[\text{MoO}_4]$ com distintos graus de ordem-desordem na rede. Finalmente, como pode ser observado na **Figura 4.4 (a)**, os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ preparados pelo método SQ tratados termicamente a 600°C por 2 h exibem diferentes graus de distorção na rede monoclinica.

As isolinhas 2D dos modelos de densidade de elétrons foram calculadas usando o fator de estrutura da transformada de Fourier a partir dos parâmetros de estrutura e fatores de espalhamento atômico de átomos livres obtidos a partir dos dados de refinamento de Rietveld para os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Esses dados foram usados no software VESTA,^[153, 154] para obter isolinhas 2D de modelos de densidade de elétrons com o uso de alta resolução de 0,06 a 0,04 Å. Esta figura mostra escalas de cores diferentes e sensíveis no plano (001), que indicam zonas com altas e baixas densidades de elétrons. Na **Figura 4 (b)**, as regiões de cor azul estão relacionadas à ausência de carga eletrônica, as regiões de cor amarela são atribuídas às densidades médias de elétrons, enquanto as áreas de cor vermelha exibem uma alta densidade eletrônica no plano (001). Além disso, é possível verificar a presença de distribuições de carga eletrônica não homogênea perto das ligações O–Al2–O/O–Al3–O e ligações O–Mo1–O/O–Mo3–O/O–Mo5–O/O–Mo6–O relacionadas a um deslocamento atômico, indicando a existência de grandes distorções entre os átomos de Al e O e também os átomos de Mo e O (**Figura 4 (a)**). Observamos quatro tipos de átomos de Mo em diferentes posições atômicas (x, y, z), dois átomos de Al e diferentes átomos de O no plano (001) devido à presença de diferentes tipos e graus de distorção nos *clusters* octaédricos $[\text{AlO}_6]$ e *clusters* tetraédricos $[\text{MoO}_4]$ (**Figura 4 (b)**).

4.2.4 Análise de espectros Micro-Raman e Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os cristais de molibdatos com estrutura monoclínica apresentam uma representação mecânica total, conforme apresentado na equação (9) a seguir:

$$M_{\text{optic+acoustic}} = 102A_g + 102A_u + 102B_g + 102B_u \quad (9)$$

Os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ podem ser descritos por meio de análise de teoria de grupo padrão exibindo o grupo espacial ($P2_1/a$), simetria de grupo de pontos (C_{2h}^5), oito unidades de fórmula molecular por célula unitária ($Z = 8$) e nº 14 em uma tabela internacional de cristalografia para este óxido.^[156,157] Portanto, os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ têm vários átomos de Al, Mo e O dentro da célula unitária monoclínica, conforme ilustrado anteriormente na **Figura 4**. Em nosso caso, os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ têm 405 modos ópticos e acústicos vibracionais distintos, conforme descrito anteriormente na **equação (3)**.^[15680,15781] No entanto, em nosso caso, os cristais $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ são bem complexos e exibem apenas 405 modos ópticos de vibração distintos, atribuídos a (Raman) e [Infravermelho], uma vez que $1A_u + 2B_u$ são modos acústicos, conforme indicado na equação (10) abaixo:

$$\Gamma_{\{(Raman) \text{ and } [Infrared]\}} = \{(102A_g + 102 B_g) + [101A_u + 100B_u]\} \quad (10)$$

onde o A_g e B_g , são modos vibracionais ativos de Raman, enquanto A_u e B_u são modos vibracionais ativos no espectro infravermelho. Os modos A e B não são degenerados. Os subscritos “g” e “u” indicam a paridade sob inversão em cristais centro simétricos $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Portanto, apenas 204 modos vibracionais ativos são esperados nos espectros Raman desses cristais $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, conforme representado pela equação reduzida (11) abaixo:

$$\Gamma_{(Raman)} = (102A_g + 102 B_g) \quad (11)$$

De acordo com a literatura recente,^[157,158] e os dados de refinamento estrutural foram obtidos empregando o método de Rietveld e cálculos da teoria de grupos. Os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ exibem uma estrutura monoclínica, que é composta e formada por *clusters* octaédricos distorcidos [AlO_6] e *clusters* tetraédricos distorcidos [MoO_4].

Figura 4.5 apresenta os espectros micro-Raman das amostras preparadas pelo método SQ tratadas termicamente de 100 a 600 °C por 2 h, respectivamente.

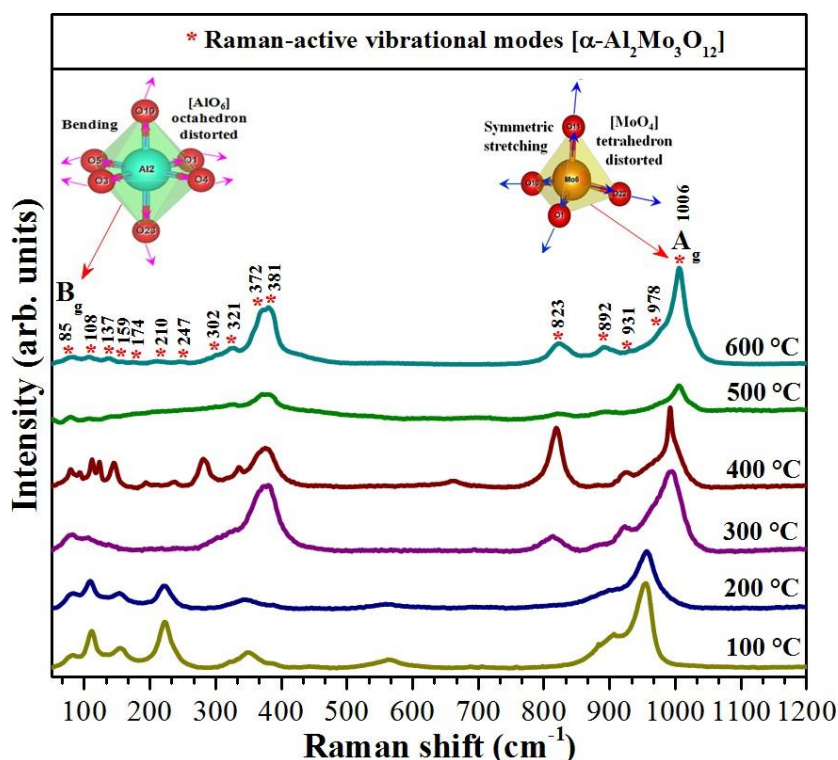


Figura 4.5. Espectros M-Raman à temperatura ambiente para amostras preparadas pelo método SQ e tratadas termicamente de 100 a 600 °C por 2 h. As inserções mostram as vibrações típicas de alongamento e flexão exibidas por ligações O–Mo–O de *clusters* tetraédricos distorcidos $[\text{MoO}_4]$ e ligações O–Mo–O de *clusters* octaédricos distorcidos $[\text{AlO}_6]$, respectivamente.

Como pode ser observado nas **Figura 4.5**, podemos identificar a presença de diversos modos vibracionais ativos Raman entre 50 e 1200 cm^{-1} para amostras preparadas pelo método SQ e tratadas termicamente de 100 a 600 °C por 2 h. As amostras tratadas termicamente a 100 e 200 °C apresentam modos vibracionais ativos Raman relacionados à fase $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, uma vez que os modos vibracionais referentes às ligações O–Mo–O em curto alcance nos *clusters* não são observado.^[159] A amostra tratada termicamente a 300 °C por 2 h exibe modos vibracionais Raman-ativos atribuídos às fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-MoO}_3$, $\beta\text{-MoO}_3$, e $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.^[160-162] Como pode ser observado nas **Figura 4.5**, a amostra tratada termicamente a 400 °C por 2 h exibe modos vibracionais Raman-ativos atribuídos às fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-MoO}_3$, e $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Além disso, é possível notar um deslocamento do modo vibracional ativo Raman em torno de 955 cm^{-1} referente à flexão simétrica dos tetraedros $[\text{MoO}_4]$ em relação à estrutura monoclinica das fases $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. As amostras tratadas termicamente a 500 e 600 °C por 2 h apresentamos 16 modos vibracionais ativos Raman entre 50 e 1200 cm^{-1} relacionados à fase $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ pura. Esses dezesseis modos Raman são identificados com um (*) para cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, que

foi detectado e identificado em 85, 108, 137, 159, 174, 210, 247, 302, 328, 372, 381, 823, 892, 931, 978 e 1006 cm^{-1} , são projetados para flexão translacional e vibracional e simétrica dos clusters tetraédricos distorcidos $[\text{MoO}_4]$ e octaédricos distorcidos $[\text{AlO}_6]$. O principal modo vibracional Raman (Ag) ativo e pico intenso localizado em torno de 955 cm^{-1} é atribuído ao alongamento antissimétrico das ligações $v_{\text{antisim}}[\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{Mo}\rightarrow\text{O}\rightarrow]$ de *clusters* tetraédricos distorcidos $[\text{MoO}_4]$, como mostrado no detalhe. Finalmente, o modo vibracional externo ativo-Raman (Bg) e localizado a aproximadamente 83 cm^{-1} é referente à flexão das ligações $v_{\text{bend}}[\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{Al}\rightarrow\text{O}\rightarrow]$ de *clusters* octaédricos distorcidos $[\text{AlO}_6]$, conforme mostrado na **Figura 4.5**. Algumas pequenas variações nas posições típicas dos modos vibracionais Raman podem ser causadas pelos diferentes métodos de preparação, tamanho médio do cristal, distorções nas ligações (O–Al–O)/(O–Mo–O), forças de interação envolvendo os clusters distorcidos octaédricos e tetraédricos $[\text{AlO}_6]\leftrightarrow[\text{MoO}_4]\leftrightarrow[\text{AlO}_6]$ e/ou diferentes graus de ordem-desordem estrutural dentro da rede monoclinica.

Conforme descrito anteriormente, os espectros Raman e infravermelho exibem 408 modos vibracionais diferentes que foram apresentados na **equação (9)**. Esses modos, apenas alguns deles estão ativos no espectro infravermelho. Portanto, apenas 201 modos vibracionais são esperados nos espectros de infravermelho dos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, conforme representado pela equação (12) abaixo:

$$\Gamma_{[\text{Infrared}]} = [101A_u + 100B_u] \quad (12)$$

Em geral, a espectroscopia infravermelha (IR) pode ser dividida em três regiões de infravermelho (próximo, médio e distante), esses óxidos de metal de transição como nossos cristais $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ têm muitos modos vibracionais na região do infravermelho distante. Portanto, todos os 201 modos vibracionais infravermelhos ativos só podem ser detectados com um melhor espectrofotômetro FT-IR com a região distante, pelotas de iodeto de cério como fundo ou acessório opcional de trânsito Platinum ATR de alto desempenho. Infelizmente, nosso equipamento FT-IR é limitado. Além disso, esta técnica pode elucidar a diferença de tipo de modos vibracionais IR-ativos entre os átomos de Al e O, os átomos de Mo e O, e suas ligações interatômicas na rede monoclinica de cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

Figura 4.6 exhibe os espectros FT-IR das amostras preparadas pelo método SQ tratadas termicamente de 100 a 600 $^{\circ}\text{C}$ por 2 h, respectivamente.

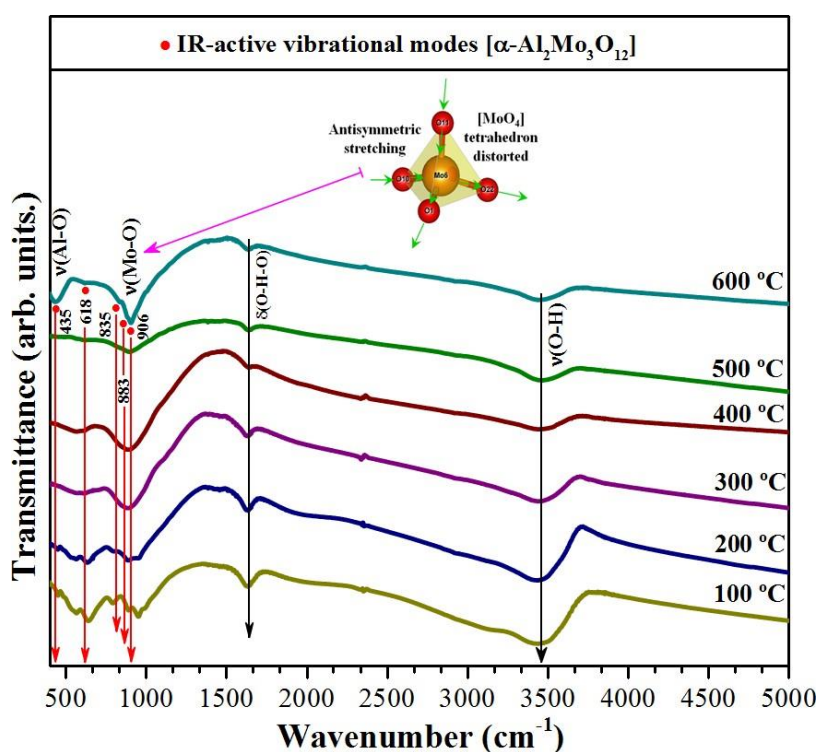


Figura 4.6. Espectros FT-IR para amostras preparadas pelo método SQ e tratadas termicamente de 100 a 600 °C por 2 h. As inserções mostram a vibração de alongamento antissimétrica típica exibida pelas ligações O–Mo–O dos *clusters* tetraédricos [MoO_4].

Como pode ser observado na **Figura 4.6**, para os cristais de α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, a força dinâmica entre os átomos está associada aos modos de maior energia podem ser entendidos com base nos principais deslocamentos atômicos. Em nossos espectros de FT-IR para cristais de α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ preparados pelo método SQ, só foi possível detectar cinco modos vibracionais ativos de infravermelho de 400 a 5.000 cm^{-1} identificados como (•). Na **Figura 4.6**, também foram verificadas outras bandas de absorção nos espectros FT-IR devido à presença de dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) oriundos da atmosfera ambiente e da umidade. A pequena banda observada em 2350 cm^{-1} é devido ao modo de alongamento $\nu(\text{C}=\text{O})$. A banda de absorção em 1630 cm^{-1} corresponde a vibrações de alongamento $\nu(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ e uma banda de absorção ampla em 3400 cm^{-1} , que corresponde a $\nu_{\text{assí}}$ (vibrações de alongamento O–H de água adsorvida na superfície de cristais γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$, α - Al_2O_3 , α - MoO_3 , β - MoO_3 , e α - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$). O principal modo vibracional IR-ativo localizado em cerca de 906 cm^{-1} é atribuído às vibrações de alongamento anti-simétrico das ligações $\nu_{\text{antisym}}[\text{O} \backslash \text{Mo} \angle \text{O} \angle \text{O}]$ de *clusters* tetraédricos distorcidos [MoO_4], como mostrado na inserção da **Figura 4.6**. Além disso, foram observada algumas outras bandas

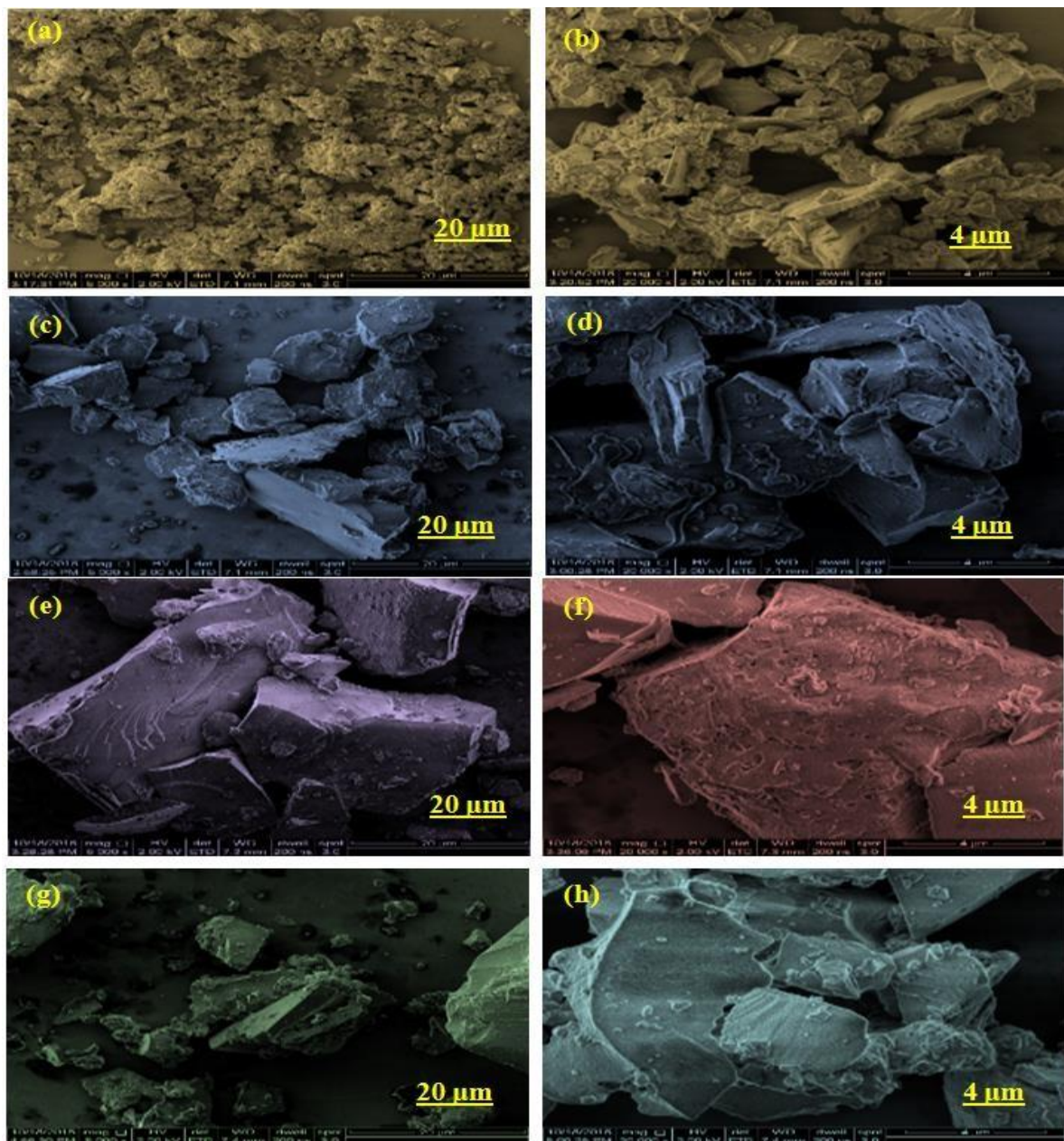
algumas outras bandas IR menores localizadas em torno de 883, 835, 618 e 435 cm^{-1} , que estão relacionados aos modos ópticos A_u e B_u nas vibrações de alongamento do centro da zona $v[\text{O}-\text{Mo}-\text{O}]$ ligações dos *clusters* tetraédricos distorcidos $[\text{MoO}_4]$ e vibrações de alongamento $v[\text{O}-\text{Al}-\text{O}]$ ligações dos *clusters* octaédricos distorcidas $[\text{AlO}_6]$ clusters.

4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM)

As investigações e análises para diferentes aspectos morfológicos como forma, dispersão e agregação das amostras obtidas pelo método SQ e tratadas termicamente de 100 a 600 °C por 2 h foram observadas por meio de imagens FE-SEM, conforme mostrado nas **Figuras 4.7 (a–h)**.

Nas **Figuras 4.7(a,b)** mostram as imagens FE-SEM relacionadas a pequenas partículas relacionadas à fase $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$. Esses precipitados são formados pela agregação de várias nanopartículas em solução com supersaturação em temperatura ambiente e após tratamento térmico a 100 °C por 2 h, ocorre a remoção do solvente e formação deste hidróxido em baixa temperatura em nanoescala. A seguir, nas imagens das **Figuras 4.7(c,d)** após o tratamento térmico a 200 °C por 2 h, temos a formação de grandes *clusters* referentes às fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-MoO}_3$, $\beta\text{-MoO}_3$, e $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Além disso, pode-se observar a presença de algumas placas finas que são características da morfologia de MoO_3 em consonância com a literatura^[163]. As demais partículas não são mais facilmente distinguidas são referidas aos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-MoO}_3$. O aumento do tratamento térmico de 300 para 600 °C por 2 h exibido nas **Figuras 4.7(e–h)** sugere que a transformação das fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-MoO}_3$ em cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ a partir de 400 °C devido ao processo de crescimento, que é regido pelo transporte da matéria em pontos de contato entre as partículas desses dois óxidos.

Após tratamento térmico a 500 °C por 2 h tem a formação inicial da fase de pureza e processo inicial de crescimento para a formação dos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ desejados por agregação de várias nanopartículas levando ao crescimento de micropartículas com morfologias irregulares e de natureza aglomerada. Por fim, o aumento da temperatura até 600 °C promoveu um aumento na taxa de difusão, resultando no aparecimento de camadas espessas e/ou densas compostas por diversas partículas agregadas relacionadas a cristais prístinos de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.



Figuras 4.7(a-f): Imagens FE-SEM para amostras preparadas pelo método SQ e tratadas termicamente a: (a, b) 100 °C, (c, d) 200 °C, (e, f) 300 °C, (g, h) 400 °C, (i, j) 500 °C e (k, l) 600 °C por 2 h, respectivamente.

4.2.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Visível (DRS)

A medida de espectroscopia de UV-Vis no modo de refletância difusa foi utilizada para detectar a região de absorção de radiação no espectro eletromagnético, assim como, os valores de energia de “gap óptico proibido” (E_{gap}) dos sólidos. Nestas medidas é possível estimar a energia capaz de excitar um elétron em seu estado fundamental (BV) a um nível permitido de energia maior (BC) promovido pela energia de absorção óptica (fóton) no semiconductor. A função de Kubelka-Munk^[135] se baseia na transformação de medidas de reflectância difusa e

possui uma melhor exatidão para semicondutores. A função de Kubelka-Munk^[135] se baseia na transformação de medidas de reflectância difusa e possui uma melhor exatidão para semicondutores.

A função de Kubelka-Munk,^[136] usada para estimar a E_{gap} de semicondutores na forma de pó, utiliza medidas de UV-vis no modo reflectância como apresentada na Eq. (13).

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \cong \frac{k}{S} \quad (13)$$

Onde $F(R_{\infty})$ é a função Kubelka-Munk, R_{∞} é a reflectância para amostras, em relação a razão $R_{(\text{amostra})}/R_{(\text{padrão})}$ que se refere ao sulfato de bário (BaSO_4), k é o coeficiente de absorção relacionada a energia do fóton incidente ($h\nu$) e S é o coeficiente de espalhamento. Na função de Kubelka-Munk, S tende à unidade, deste modo $\alpha \sim F(R_{\infty})$. Portanto, a estimativa do E_{BG} óptico é feita pela extrapolação da parte linear do gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ em função de $h\nu$ (energia do fóton), nas transições indiretas ($n = 2$). Segundo dados experimentais relatados na literatura,^[12] os cristais de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ apresentam valores de intervalo de bandas variando de 2,8 eV a 3,2 eV, que são atribuídos a uma lacuna de banda óptica indireta.

A **Figura 4.8(a-f)** mostra a variação da energia de band gap (E_{gap}) em função das diferentes temperaturas de tratamento térmico de 100, 200, 400, 500 e 600 °C por 2 h para os pós de nanocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ sintetizados pelo método SQ. **Figura 4.8(a-e)** mostra que os espectros de reflectância difusa no ultravioleta-visível apresentam valores de E_{gap} de 3,64 a 3,18 eV, onde temos o valor de 3,25 eV para a fase mais cristalina a 600 °C **Figura 4.8(e)**. Os resultados estão em consonância os valores experimentais de intervalo de banda relatados na literatura, uma vez que explicam que os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ têm transições eletrônicas indiretas entre BV e a BC dependendo da rota de síntese, garantindo a absorção de luz na região do ultravioleta.^[12] A **Figura 4.8(f)** evidencia uma diminuição do valor E_{gap} com aumento da temperatura, apresentando um comportamento não linear nos valores de E_{gap} . De acordo com a literatura, a E_{gap} está relacionada ao grau de ordem e desordem estrutural dos materiais à média distância. Isto é devido a diferentes densidades de defeitos no material, que tem como consequência diferentes distribuições de níveis intermediários de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC).^[164]

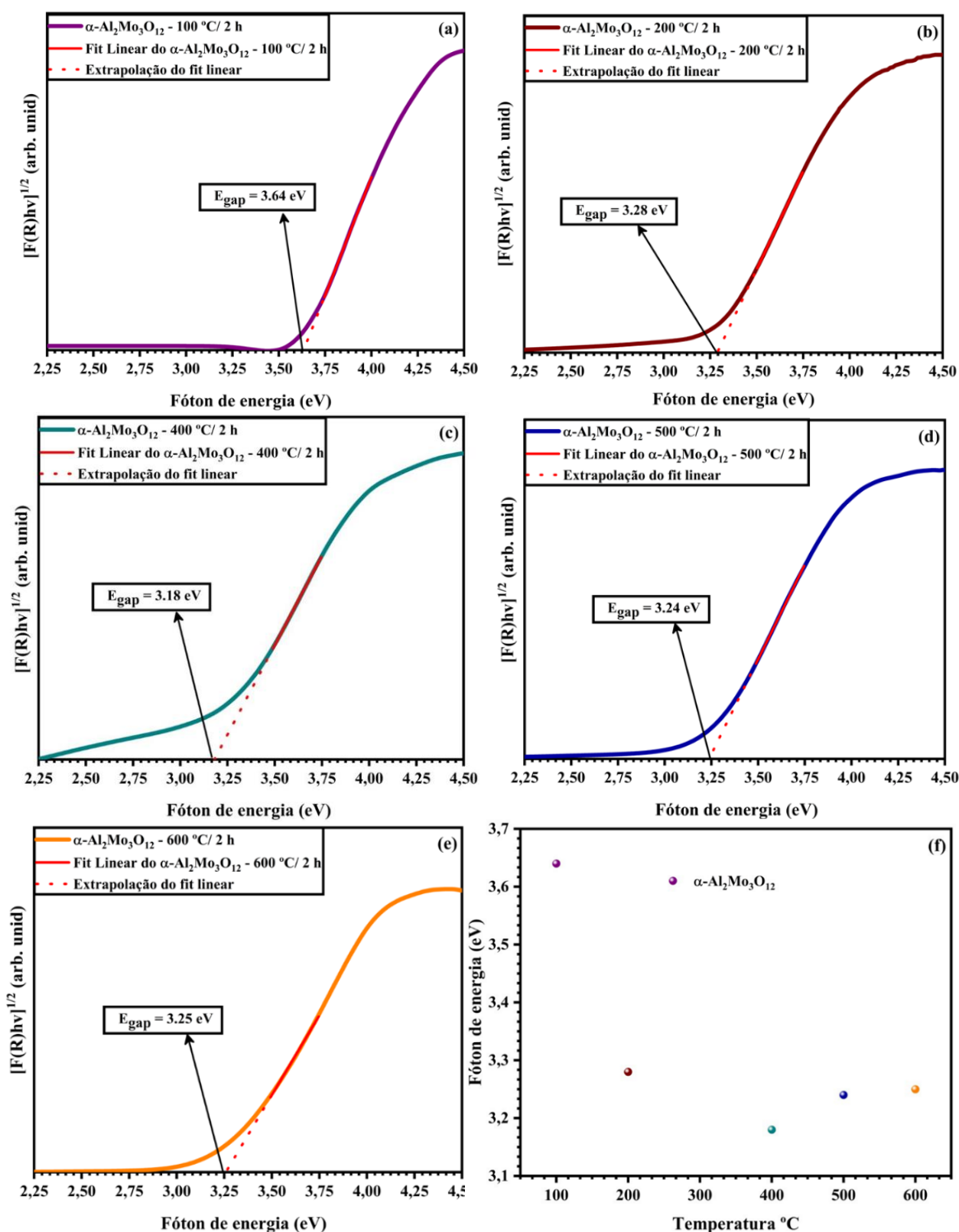


Figura 4.8. Estimativas das E_{gap} pela função Kubelka-Munk para os nanocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em função de diferentes temperaturas (a) • 100 °C, (b) • 200 °C, (c) • 400 °C, (d) • 500 °C e (e) • 600 °C por 2 h; (f) Evolução nos valores de E_{gap} em relação ao aumento da temperatura de calcinação.

4.2.7 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente foram utilizados para caracterizar as propriedades de fotoemissão dos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ tratador termicamente entre 100 e 600°C por 2 h.

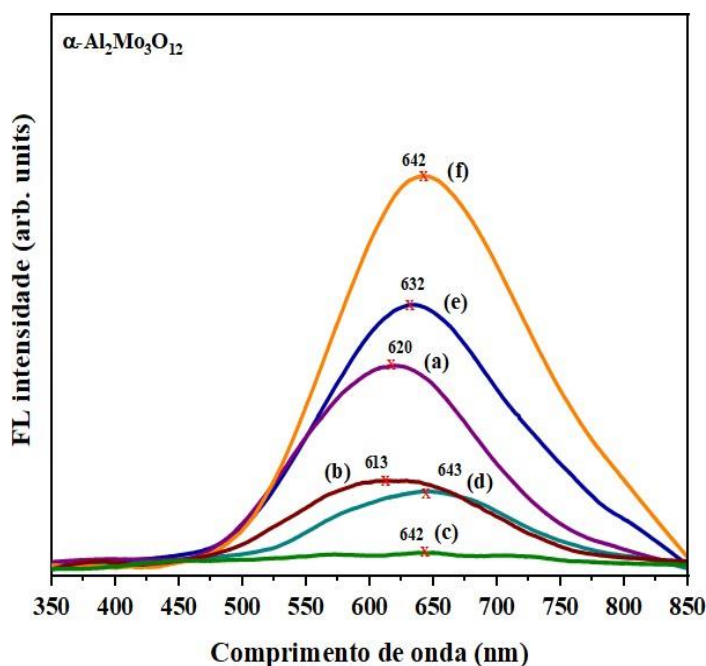


Figura 4.9. Espectros de emissão FL para os pós de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ sintetizados pelo método SQ tratados termicamente a (a) • 100 °C, (b) • 200 °C, (c) • 300 °C, (d) • 400 °C, (e) • 500 °C e (f) • 600 °C por 2 h, respectivamente; mostra a variação da intensidade em relação a temperatura.

A espectroscopia de fotoluminescência envolve a excitação da amostra com uma fonte de luz monocromática e a detecção da luz emitida. A fonte de excitação é geralmente um laser com um comprimento de onda que varia normalmente de 270 a 514,5 nm. Esta técnica é empregada para a obtenção de informações sobre a estrutura eletrônica e sobre o grau de organização estrutural (defeitos) em curto e à média distância para os materiais. Estes defeitos podem favorecer a formação de estados eletrônicos intermediários entre a BV e BC, gerando assim condições para que a fotoluminescência ocorra a temperatura ambiente.^[165, 91]

Foi realizado um estudo do comportamento óptico dos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ a partir das medidas de emissão de fotoluminescência, de acordo com as diferentes temperaturas de calcinação.

Na **Figura 4.9** são ilustrados os espectros de fotoluminescência para os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ tratados termicamente em diferentes temperaturas por 2 h. Os efeitos de desordem estrutural à média distância na rede dos cristais possivelmente influenciam diretamente no

comportamento e perfil das curvas de fotoemissão ou FL à temperatura ambiente.

A larga banda de emissão FL observada nos espectros das amostras calcinadas a 100, 200, 300, 400, 500 e 600 °C tem perfis e um comportamento típico de multifóton ou processos multiníveis, ou seja, um sistema sólido no qual o relaxamento ocorre por diversos caminhos, decaimentos e envolvem a participação de inúmeras estados de energia dentro da banda proibida que surgem devido aos defeitos ou distorções presentes na estrutura monoclinica.

Observou-se nas amostras obtidas a 500 e 600 °C ilustrado na **Figura 4.9(e,f)** um aumento significativo na intensidade FL bem como, um deslocamento mínimo para o máximo da FL emissão para maiores comprimentos de onda. Este comportamento é promovido pelo aumento da temperatura do tratamento térmico que favorece a organização estrutural.

Na **Figura 4.9** são ilustrados os espectros de FL para os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ tratados termicamente em diferentes temperaturas por 2 h. Os cristais agregados e tratados a 500 e 600 °C revelaram uma emissão de FL intensa na faixa de 632 e 642 nm, respectivamente, correspondente à faixa do alaranja-avermelhado. A fenômeno de luminescência é uma resposta aos inúmeros tipos de defeitos extrínsecos e intrínsecos diretamente associados ao grau de ordem-desordem. As variações na densidade da estrutura defeitos são responsáveis pelo deslocamento observado no FL e pela ausência da intensidade da FL.

O motivo pelos quais estes estados intermediários são formados no E_{gap} está relacionado diretamente à redistribuição da densidade de carga ao redor de cada átomo componente da rede cristalina que é distorcida localmente dependendo do método de síntese empregado.

Estas distorções podem ser originadas a partir do deslocamento atômico, quebra da simetria, distorções nas ligações que constituem os “clusters”, por vacâncias de oxigênio (V_{O}) e pela mudança de coordenação local.^[166-168]

4.2.8 Testes fotocatalítico (FC) e sonocatalítico (SC)

Na **Figura 10(a)**, ilustramos a fotólise da solução de corante RhB. Na **Figura 4.10(b)**, mostramos a degradação por FC das soluções do corante RhB com $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ atuando como catalisador, monitorado pelas mudanças temporais de absorbância do corante no UV-Vis.

Como mostrado na **Figura 4.10(a)**, a intensidade dos espectros de UV-Vis da solução contendo o corante RhB não apresenta uma alteração significativamente durante 240 min de exposição somente com a luz, e está em $\approx 8\%$ na absorção máxima, indicando uma grande resistência do corante catiônico RhB sob iluminação de luz UV-C. Entretanto, é possível notar uma redução na absorção de UV-Vis após 240 min de exposição a luz UV-C no processo FC, indicando uma redução na concentração de RhB de 24%.

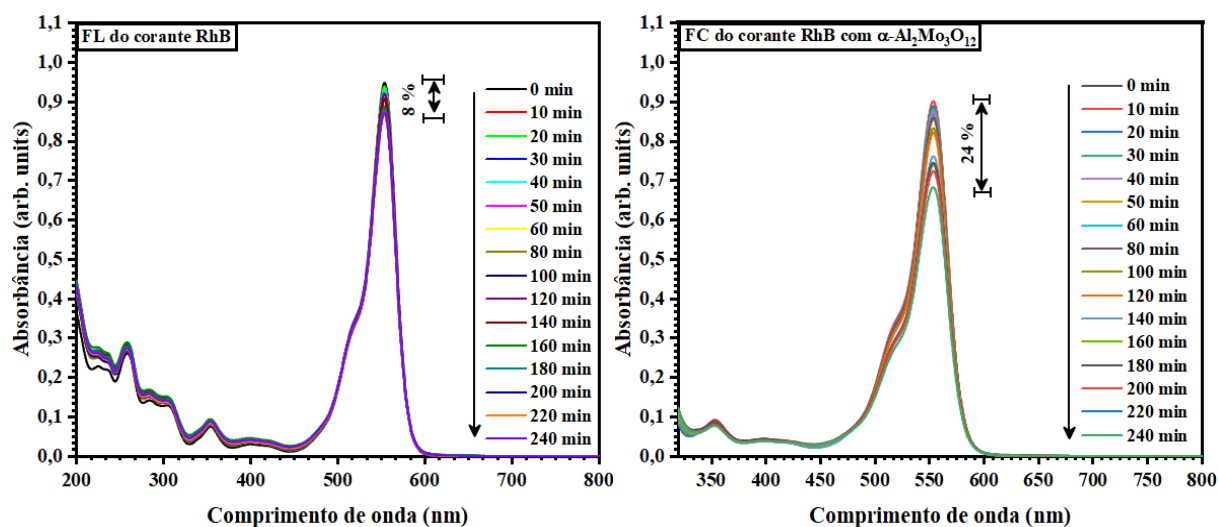


Figura 4.10. (a) Evolução dos espectros de absorção UV-vis para fotólise de corantes RhB sob iluminação de luz UV-C após 240 min, (b) Evolução dos espectros de absorção UV-vis após 240 min de iluminação com luz UV-C para a fotodegradação do corante RhB pelos nanocristais $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ calcinados a 600 °C por 2 h.

Na fotocatalise tradicional, os sítios ativos no catalisador do tipo óxido são reduzidos devido à agregação de partículas ou não perfeito equilíbrio de adsorção-desorção (catalisador=sólido \leftrightarrow líquido=solução de RhB). Além disso, o material fotocatalisador pode apresentar uma alta taxa de recombinação por e^-/h^+ . Com bases nesses possíveis fatores pode-se dizer que há uma queda na produção de radicais determinantes na degradação do corante resulta na baixa eficiência fotocatalítica. Uma vez que, a excitação por irradiação UV-C no catalisador provoca a fotoseparação de cargas, assim, dando início as reações de oxidação e redução da matéria orgânica. Neste tipo de processo, os elétrons (e^-) presente na BC reagem com o O_2 adsorvido na H_2O reduzindo-o formando radicais $\text{O}_2^{\cdot-}$ e os buracos (h^+) formados na BV oxida as moléculas de H_2O dando origem aos radicais $\cdot\text{OH}$.^[127-130]

Na **Figura 4.11(a)**, ilustramos a sonólise da solução de corante RhB. Na **Figura 4.11(b)**, mostramos a degradação por SC das soluções do corante RhB com $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ atuando como catalisador sobre efeitos de ondas ultrassônicas, monitorado pelas mudanças temporais de absorbância do corante no UV-Vis.

A **Figura 4.11(a)**, mostra que a intensidade dos espectros de UV-Vis da solução contendo o corante RhB não muda significativamente durante 240 min de exposição à sonólise, no caso é de $\approx 25\%$ sua absorção máxima, indicando uma grande resistência do corante RhB frente as ondas ultrassônicas.

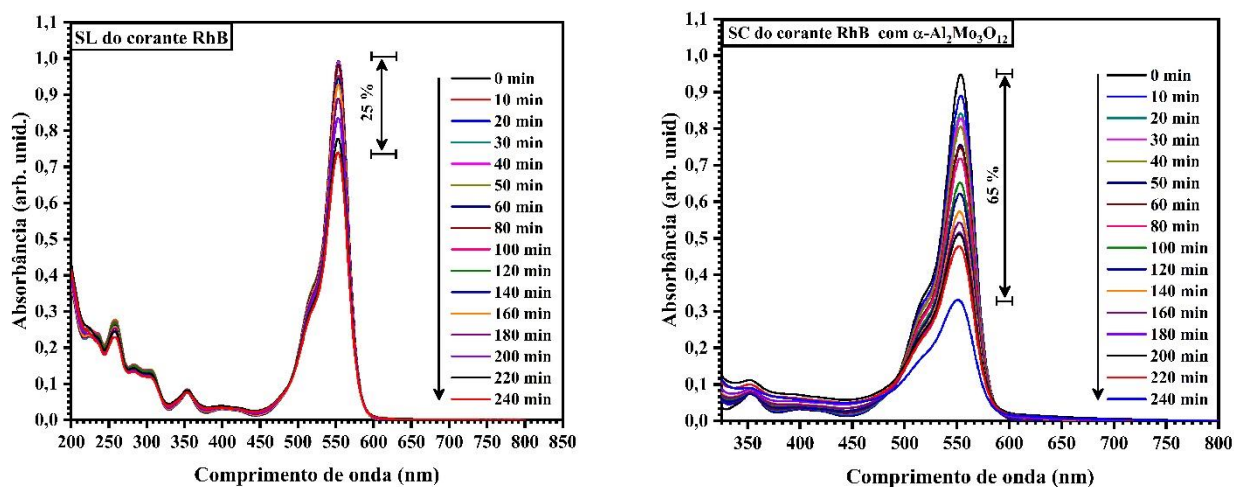


Figura 4.11. (a) Evolução temporal dos espectros de absorção UV-vis para sonólise do corante RhB sob ação das ondas ultrassônicas por 240 min, (b) Evolução temporal dos espectros de absorção UV-vis por 240 min para o processo SC de corante RhB pelos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ calcinados a 600 °C por 2 h.

No entanto, uma redução significativa é observada na absorção de UV-Vis durante 240 min de exposição a ondas ultrassônicas, ou sonocatálise, indicando uma redução na concentração de RhB de aproximadamente de 65%.

A **Figura 4.12** mostra o diagrama esquemático do mecanismo sonocatalítico da degradação do corante RhB com catalisador de nanocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. A boa eficiência sonocatalítica dos nanocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ está associado ao princípio básico da formação de bolhas de cavitação acústica que crescem e colapsam, liberando gases ou vapores contidos em seu interior e gerando radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) devido à fragmentação das moléculas de água.^[47-49] As bolhas ao colapsar, geram energia ou calor, que podem excitar o catalisador e, assim, promover a formação de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando um par elétron/buraco na superfície do catalisador.^[45-47] Esse fenômeno, cuja bolha pode liberar energia por meio de seu colapso, é denominado sonoluminescência.^[48] Por ação redox as cargas foto geradas migram para superfície do catalisador reagindo com as moléculas do corante RhB adsorvidas na superfície do material, os buracos (h^+) formados na (BV) aceleram a fragmentação das moléculas de água formando radicais $\cdot\text{OH}$ e os elétrons na (BC) reagem reduzindo os O_2 adsorvidos na solução formando os radicais $\text{O}_2^{\cdot-}$. O colapso das bolhas também pode levar à quebra de moléculas de H_2O por pirólise e formação de radicais H^+ e $\cdot\text{OH}$, causando a mineralização de poluentes orgânicos.^[49] No sistema há O_2 dissolvido, que ao capturar o elétron da banda de condução, este é reduzido a $\text{O}_2^{\cdot-}$ de acordo com a Eq. (16).

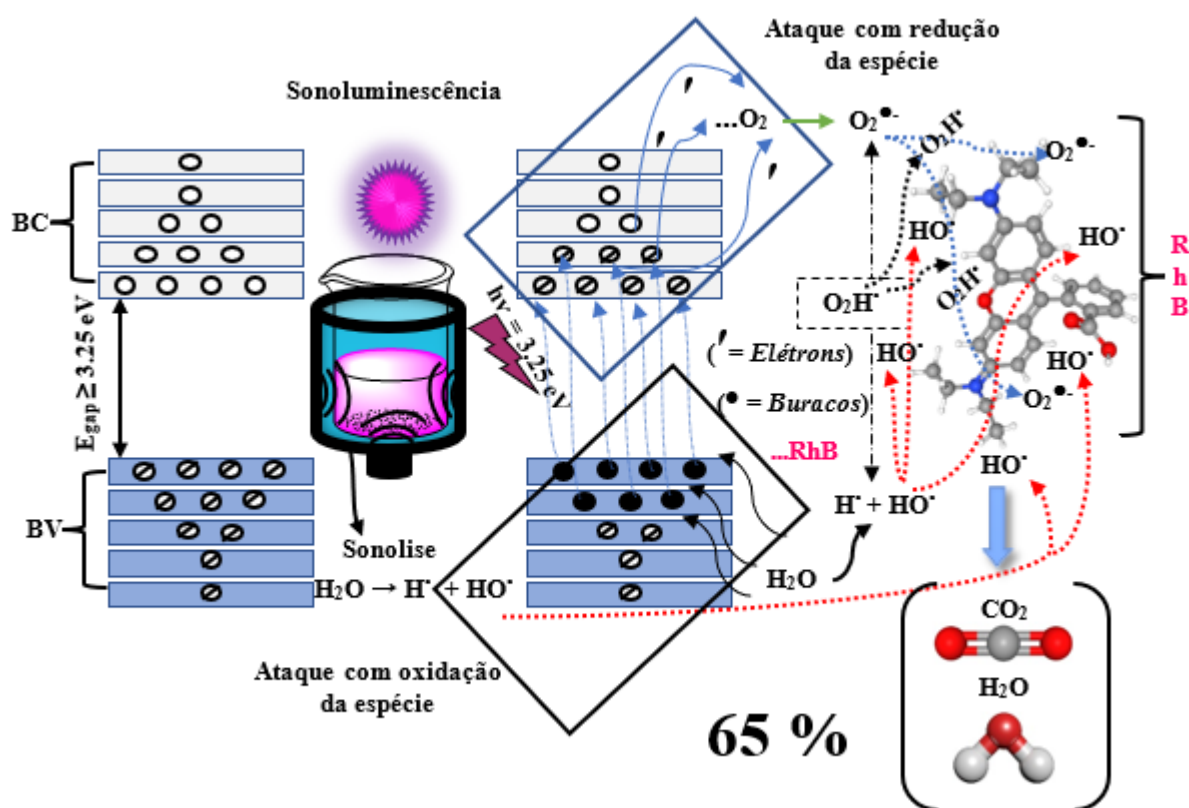
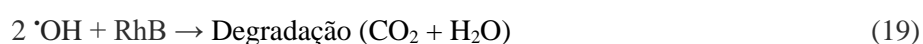
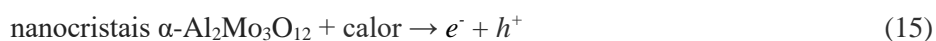


Figura 4.12. Diagrama esquemático do mecanismo sonocatalítico da degradação do corante RhB com catalisador de nanocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

O radical superóxido é protonado, pois o sistema apresenta o $\text{pH} = 6$ levemente ácido Eq. (17). Por conta das protonações sucessivas e da possível transferência de elétrons da BC do $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ para a molécula de oxigênio, há formação do radical hidroperoxila (HO_2^\bullet) por conta também da possível transferência de elétrons da BC do $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ para a molécula de oxigênio. Em seguida, uma série de reações de radicais livres para produzir $^\bullet\text{OH}$, Eq. (18).^[169] Estes ROS e h^+ reagiram com o corante RhB, levando à sua descoloração, Eq. (19).^[170]



A **Figura 4.13(a-b)** mostra a comparação das curvas de degradação (C_t/C_0 vs. tempo) dos corantes RhB. **(a)** fotólise e sonólise e **(b)** degradação de soluções aquosas do corante RhB em fotocatalise e sonocatalise com nanocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

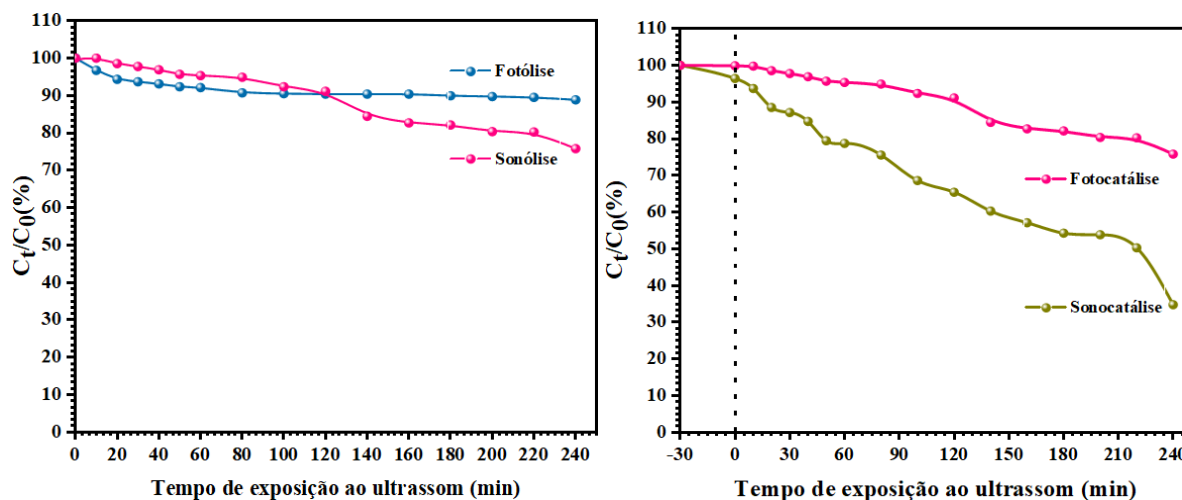


Figura 4.13(a,b). Comparativo entre as curvas de degradação (C_t/C_0 vs. tempo) de corantes RhB. **(a)** fotólise e sonólise e **(b)** Comparativo entre as curvas de degradação de soluções aquosas do corante RhB em fotocatalise e sonocatalise com os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

A **Figura 4.13(a)** mostra a comparação entre o corante RhB sobre os efeitos da fotólise com irradiação UV-C, onde apresenta uma maior resistência à irradiação UV-C tendo apenas 8% de degradação, e a sonólise que mostra uma degradação significativa de 25%. Os resultados comprovam que os efeitos das ondas ultrassônicas na sonólise têm maior eficiência na degradação do corante RhB. Conforme visto na **Figura 13(b)**, o confronto entre os ensaios fotocatalíticos e sonocatalítico mostra uma maior eficiência do catalisador de nanocristais $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ no processo de sonocatalise, com menor concentração de corante durante 240 min. Portanto, o efeito sinérgico da sonólise/sonocatalise resulta em uma maior quantidade de radicais formados, conseqüentemente, há um aumento na eficiência da degradação do corante orgânico RhB.

4.3 Efeito dos sequestradores de radicais

Os sequestrantes ou capturadores de radicais, mais conhecidos na literatura como (*scavengers*) foram empregados para investigar os mecanismos de decomposição sonocatalítica do corante RhB na presença dos catalisadores dos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. De acordo com a literatura, as espécies oxidativas reativas (ROS) como $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot^-$, e^- , e h^+ possuem

um alto potencial oxidativo no processo fotocatalítico e sonocatalítico. Para isso, nesta investigação foram utilizados os seguintes sequestrantes: oxalato de amônio (OA), nitrato de prata (AgNO_3), p-Benzoquinona (p-BQ), álcool isopropílico (AIP- IPA, 0,33 M) para h^+ , e^- , $\text{O}_2^{\bullet-}$ e $\bullet\text{OH}$ respectivamente. A **Figura 4.14** ilustra a eficiência de degradação para a remoção de RhB com e sem sequestradores usando os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

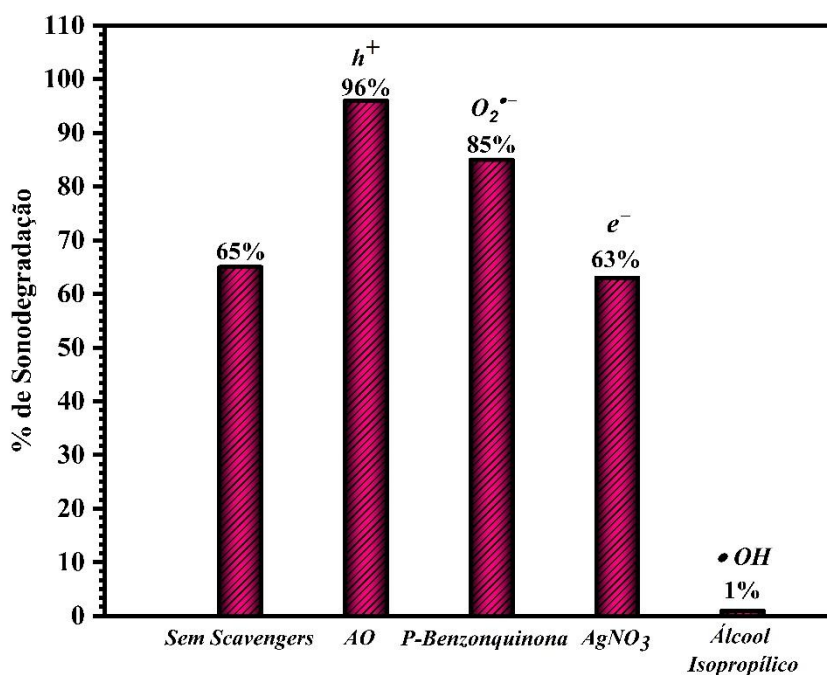


Figura 4.14. Efeito dos sequestrantes na degradação do corante RhB na presença dos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ como catalisador.

Como visto na **Figura 4.14**, nem todos os sequestradores apresentam supressão significativa na eficiência de degradação. No teste com OA, foi possível observar um aumento na taxa de degradação de RhB (96%), já em comparação com p-BQ observa-se uma pequena queda na taxa (85%), a utilização do AgNO_3 teve como resultado uma degradação próxima da eficiência sem os *scavengers*. No entanto, na presença do sequestrante AIP a eficiência da degradação foi significativamente inibida (1%), como é mostrado na **Figura 4.14**. Assim, as ROS podem ser colocadas em ordem decrescente de importância na reação do processo sonocatalítico dos nanocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: $\bullet\text{OH} > e^- > \text{O}_2^{\bullet-} > h^+$.

Na presença do AO empregado como eliminador ou capturador de buracos, observa-se uma melhora muito significativa na taxa de degradação do corante RhB (96%) durante os 240 min. Esse comportamento pode ser explicado, possivelmente, pelo bloqueio de cargas positivas ou buracos na superfície dos nanocristais do sonocatalisador.

Na **Fig 4.15** é exibido um possível mecanismo sonocatalítico para a degradação do corante catiônico RhB com nossos nanocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ na presença de AO.

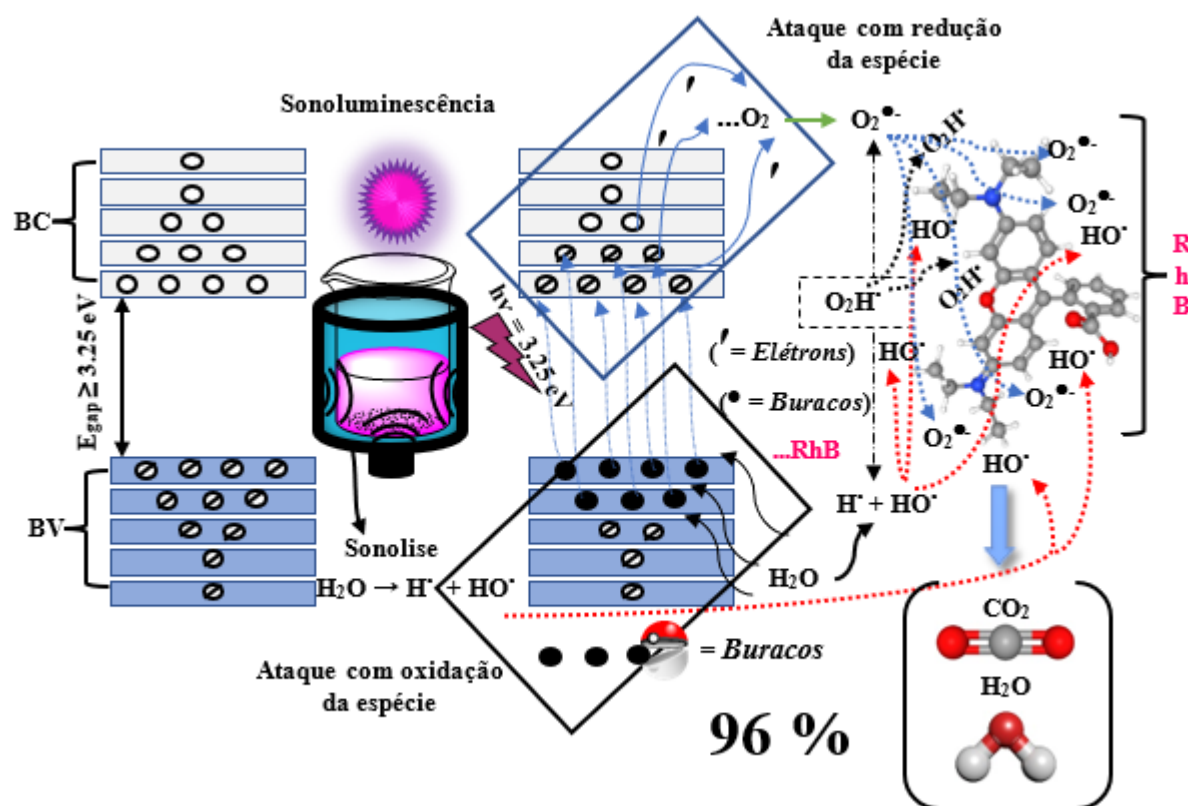


Figura 4.15. Diagrama esquemático do mecanismo sonocatalítico de degradação do corante RhB.

O esquema da **Figura 4.15**, mostra que a adição de OA como agente sequestrante bloqueou ou interagiu com o h^+ , diminuindo a formação de radicais $\text{O}_2\text{H}^\bullet$. Normalmente essas espécies de radicais tem como função oxidar as moléculas de água presente no meio reacional para formar moléculas de H_2O_2 que, em sequência, originariam novos radicais $^\bullet\text{OH}$. As espécies OH são altamente oxidantes e reagiriam com as moléculas do corante RhB promovendo sua degradação (como demonstrado pela Equação (16)). No entanto, isso também impede a rápida recombinação e^-/h^+ favorecendo a formação de mais $\text{O}_2^{\bullet-}$ devido a redução do O_2 adsorvido na solução quando entra em contato com os e^- presente na BC na superfície do sonocatalisador, ou seja, estes e^- que permanecem por mais tempo na BC favorece a formação de uma maior quantidade de espécies $\text{O}_2^{\bullet-}$, com intensa capacidade oxidativa. Esses são umas das principais espécies no processo de sonocatálise resultando em uma boa eficiência na taxa degradação do corante RhB durante o período de 240 min. Além disso, existe o efeito sinérgico promovendo a geração de $^\bullet\text{OH}$ pela quebra H_2O devido ao efeito de ondas ultrassônicas que liberam energia durante as implosões das bolhas de cavitação. Assim, os radicais formados podem reagir com

a molécula de RhB levando à sua oxidação, podendo formar CO₂, H₂O e subprodutos.

Nessas investigações, foi utilizado o agente sequestrante *p*-BQ que é um inibidor dos radicais O₂^{•-}, ao adicioná-lo ao sistema, a taxa de degradação do corante RhB (85%) em comparação a investigação com AO mostrou uma pequena diferença no intervalo de tempo de 240 min. Assim, as espécies receptoras de elétrons na banda BC do sonocatalisador que podem reagir com o oxigênio molecular, formando O₂^{•-}, com forte capacidade oxidativa demonstram uma queda na taxa de degradação quando bloqueados por *p*-BQ.

Os testes com a utilização do agente sequestrante AgNO₃, considerado como inibidor de elétrons, mostrou uma taxa de degradação do corante RhB de (63%) no tempo de 240 min. Essa eficiência é bem próxima dos testes sem sequestrante (65%). Isso implica que boa parte da degradação é promovida pelo [•]OH, já que o bloqueio de *e*⁻ por parte do sequestrante AgNO₃ impede a formação de espécies oxidantes como o O₂^{•-}, além de diminuir a taxa de recombinação *e*⁻/*h*⁺ permitindo, por mais tempo, a presença de buracos na BV da superfície do sonocatalisador.

Por fim, a **Figura 4.16** mostra que por meio da adição do agente sequestrante AIP, que segundo a literatura é utilizado como um agente sequestrante de radicais [•]OH,^[171] a taxa de degradação é reduzida consideravelmente, diminuindo de 65% para 1%, a eficiência do processo sonocatalítico durante os 240 min. Portanto, este resultados indica e evidencia que os radicais [•]OH são fundamentais no processo de sonocatálise do corante RhB utilizando os cristais de α- Al₂Mo₃O₁₂ como catalisador, assim como é observado no esquema da **Figura 4.16**.

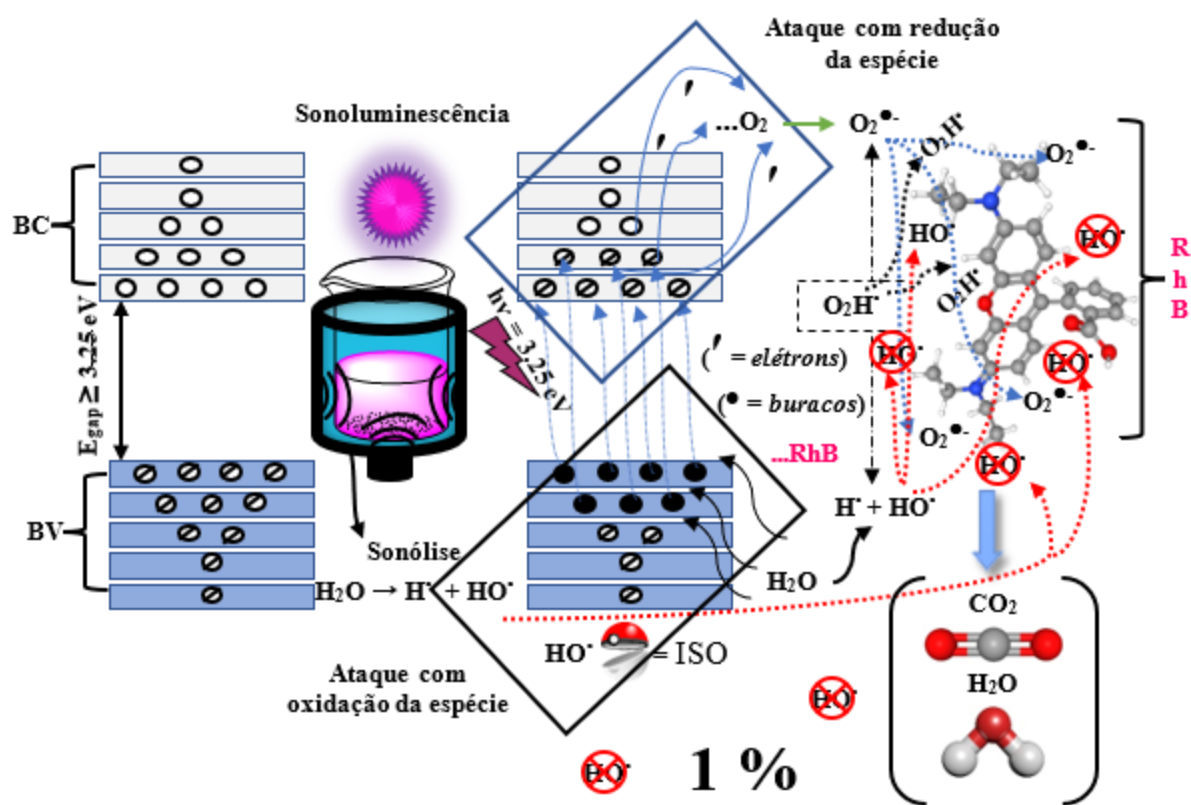


Figura 4.16. Diagrama esquemático do mecanismo de bloqueio de (HO•) por meio de ISO.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em suma, obteve-se com sucesso os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ puros e monofásicos pelo método SQ a 30 °C por 4 h com pós-tratamento térmico a 600 °C por 2 h. Estes cristais foram caracterizados estruturalmente e morfologicamente por meio da análise dos padrões de DRX, investigação e confirmação da fase por refinamento Rietveld, espectroscopias Micro-Raman/FT-IR e imagens de FE-SEM. Além disso, os seus valores de gap óptico (E_{gap}) e espectros de emissão PL à temperatura ambiente foram investigados. Os padrões de DRX e os dados de refinamento de Rietveld confirmaram a formação dos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com uma estrutura monoclinica, grupo espacial ($P2_1/a$) e grupo pontual de simetria (C_{2h}^5). O refinamento de Rietveld como dados de entrada foi empregado para modelar a coordenação dos *clusters*, indicando a presença de *clusters* octaédricos distorcidos [AlO_6] e *clusters* tetraédricos distorcidos [MoO_4] na rede cristalina. Os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ são muito complexos por meio da teoria dos grupos ($\Gamma_{\text{Raman}} = 102A_g + 102B_g$), exibem duzentos e quatro modos vibracionais ativos no Raman e apresenta duzentos e um modos vibracionais ativos no infravermelho [$\Gamma_{\text{Infrared}} = 101A_u + 100B_u$]. Porém, somente foi possível observar neste trabalho dezesseis modos Raman ativos e cinco modos ativos no infravermelho. As imagens de FE-SEM revelaram a presença de vários nanocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ formando grandes *clusters* de nanocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. O crescimento de partículas para os *clusters* dos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ está basicamente relacionado aos mecanismos de transporte de massa via difusão de partículas nanocristalinas durante o processo de sinterização por aumento do tratamento térmico. Os espectros de UV-Vis apresentaram comportamento não linear com diminuição dos valores de gap (E_{gap}) óptico para nanocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com o aumento do tratamento térmico, o que indicou uma possível transição direta permitida, a presença de níveis de energia intermediários entre a BV e a BC. Os espectros de PL mostram uma emissão de alta intensidade na região vermelha visível para nanocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ tratados termicamente a 500 e 600 °C por 2 h. Finalmente, os melhores resultados catalíticos para os nanocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ por meio de ensaios SC são obtidos a 65% de degradação do corante catiônico RhB até 240 min. Esta possível melhoria nos resultados catalíticos usando o processo SC está relacionada à

processo SC está relacionada à energia liberada durante a explosão da bolha de cavitação ser um valor igual ou maior que o E_{gap} dos nanocristais semicondutores $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($E_{\text{gap}} = 3,25$ eV), o que seria suficiente para excitar elétrons da BV para a BC, desencadeando uma série de reações que formam espécies ou radicais livres altamente reativos ($\text{HO}\cdot$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ and HO_2^{\cdot}), que são capazes de degradar moléculas orgânicas e o corante RhB. Ao investigar o efeito dos sequestrantes de radicais na atividade sonocatalítica, observou-se que nem todos os radicais inibiam os processos de degradação do corante RhB. No caso do OA, como capturador de buracos (h^+) aumentou para 96% a taxa de degradação do corante RhB, o nitrato de prata (AgNO_3) como capturador de e^- diminuiu para 63% de degradação, e a p-BQ como capturador de $\text{O}_2^{\cdot-}$ aumentou para 85% de degradação e AIP como capturador de $\text{HO}\cdot$ diminuiu para 1% de degradação. Portanto, este trabalho de mestrado forneceu uma nova abordagem de pesquisa científica, no qual os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ também poderiam ser apontados na literatura como um bom ou excelente catalisador na decomposição sonocatalítica do corante RhB e possível para outros poluentes orgânicos, tais como pesticidas, medicamentos ou herbicidas.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS

1. HARRISON, W.; CHEETHAM A.; J. FABER JR, The crystal structure of aluminum molybdate, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, determined by time-of-flight powder neutron diffraction. **Journal of solid state chemistry**, v. 76, n. 2, p. 328-333, 1988.
2. MATSUMOTO, Y.; SHIMANOUCI, R. Synthesis of $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ by two distinct processes, hydrothermal reaction and solid-state reaction. **Procedia engineering**, v. 148, p. 158-162, 2016.
3. ZHAO, X. The synthesis and structure of $\text{Al}_2\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{12}$. **Chemical journal of Chinese Universities-Chinese**, v. 20, n. 3, p. 339-343, 1999.
4. KURZAWA, M.; DABROWSKA, G. Phase equilibria in the AlVO_4 - $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ system. **Journal of phase equilibria**, v. 18, n. 2, p. 147-151, 1997.
5. KASSEM, M. Reactivity in the solid state between cobalt and aluminum molybdate. **Journal of phase equilibria and diffusion**, v. 31, n. 5, p. 433-438, 2010.
6. MUSHRAN, S. The preparation of transparent jellies of aluminium molybdate. **Current science**, v. 18, n. 2, p. 48, 1949.
7. PRASAD, M.; SUBRAMANIAN, K. E.; DESAI, R. L.; KANEKAR, C. R. Light scattering by some thixotropic gels. **Journal of Colloid Science**, v. 7, n. 2, p. 178-185, 1952.
8. KATTI, P.K. Studies in colloid optics. in **Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A. Springer**, v. 38, p. 148-160, 1953.
9. SANTOS, H.d.S., SANTOS, P.d.S. Particle shape in thixotropic aluminium and thorium molybdates gels. **Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere**, v. 190, n. 1, p. 34-40, 1963.
10. SHEYBANI, K. & PAYDAR, MOHAMMAD & SHARIAT, M. H. Effect of mechanical activation on aluminothermic reduction of molybdenum trioxide. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 82, p. 245-254, 2019.
11. Chakravarty, R.; Ram, R.; Dash, A.; Pillai, MR. Preparation of clinical-scale $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ column generator using neutron activated low specific activity ^{99}Mo and nanocrystalline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as column matrix. **Nuclear medicine and biology**, v. 39, n. 7, p. 916-922, 2012.
12. PRISCO, L. P.; RIZZO, F.; MARINKOVIC, B. A. Síntese de pós nanométricos do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ para otimização de seu coeficiente de expansão térmica na forma maciça. **Cadernos UniFOA**, v. 7, n. 2 (Esp.), p. 67-75, 2017.
13. PRISCO, L.P.; ROMAO, C. P.; RIZZO, F.; WHITE, M. A.; MARINKOVIC, B. A. The effect of microstructure on thermal expansion coefficients in powder-processed $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. **Journal of materials science**, v. 48, n. 7, p. 2986- 2996, 2013.
14. SOARES, A.R.; PONTÓN, P. I.; MANCIC, L.; D'ALMEIDA, J. R. M.; ROMAO C. P.; WHITE, M. A.; MARINKOVIC, B. A. $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ /Polyethylene composites with reduced coefficient of thermal expansion. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 22, p. 7870-7882, 2014.
15. FABBRO, M. T.; SALIBY, C.; RIOS, L. R.; LA PORTA, F. A.; GRACIA, L.; LI, M. S.; ANDRES, J.; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E. Identifying and rationalizing the morphological, structural, and optical properties of $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ microcrystals, and the formation process of Ag nanoparticles on their surfaces: combining experimental data and first-principles calculations. **Science and technology of advanced materials**, v. 16,

- n. 6, p. 10. 2015.
16. LIU, H.; SUN, W.; ZHANG, Z.; ZHANG, X.; ZHOU, Y.; ZHU, J.; ZENG, X. Tailored phase transition temperature and negative thermal expansion of Sc-substituted $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ synthesized by a co-precipitation method. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 6, n. 7, p. 1842-1850, 2019.
 17. GUO, Y. B.; Du, K.; Zou, Z. Y.; FAN, J.; SONG, X. Q.; WANG, F.; LU, W. Z.; LEI, W. Phase compositions and microwave dielectric properties of nominal $\text{Al}_{2-x}\text{Y}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 8, p. 10855-10865, 2021.
 18. REN, J.; BI, K.; FU, X.; PENG, Z. Novel Bi_2O_3 -added $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ composite microwave dielectric ceramics for ULTCC applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 823, p. 153867, 2020.
 19. ZHANG, Z.; WANG, Y.; LIU, H.; WANG, W. Sc- and W- substitution and tuning of phase transition in the $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. **Ceramics International**, v. 47, n. 15, p. 21236-21247, 2021.
 20. WANG, J.; CHEN, Q.; CHEN, L.; JI, Y., LIU, Y.; LIANG, E. Low thermal expansion, phase transition and luminescence properties of $\text{Zr}_x\text{Al}_{2-x}\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$. **Ceramics International**, v. 47, n. 2, p. 2607-2614, 2021.
 21. TRUITT, R.; HERMES, I.; SENDECKI, A.; LIND, C. Low temperature synthesis and characterization of $\text{AlScMo}_3\text{O}_{12}$. **Materials**, v. 8, n. 2, p. 700-716, 2015.
 22. ARI, M.; MILLER, K. J.; MARINKOVIC, B.A.; JARDIM, P. M.; AVILLETZ, R. d.; RIZZO, F.; WHITE, M. A. Rapid synthesis of the low thermal expansion phase of $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ via a sol-gel method using polyvinyl alcohol. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 58, n. 1, p. 121-125, 2011.
 23. HARRISON, W.T. Crystal structures of paraelastic aluminum molybdate and ferric molybdate, $\beta\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\beta\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. **Materials research bulletin**, v.30, n. 11, p. 1325-1331, 1995.
 24. MARINKOVIC, B. A.; PÓTON, P. I.; ROMAO, C. P.; MOREIRA, T.; WHITE, M. A. Negative and Near-Zero Thermal Expansion in $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ and Related Ceramic Families: A Review. **Frontiers in Materials**, v. 8, p. 353. 2021.
 25. JONES, L.; MILNE, A. A. Aluminium molybdate and its formation in clay minerals. **Nature**, v. 178, n. 4542, p. 1115-1115, 1956.
 26. JONES, L. The solubility of molybdenum in simplified systems and aqueous soil suspensions. **Journal of Soil Science**, v. 8, n. 2, p. 313-327, 1957.
 27. USOV, Y.N.; SKVORTSOVA, Y.V.; KLYUSHNIKOVA G.. Conversions of $\text{C}_9\text{-C}_{16}$ n-alkanes over aluminium molybdate as catalyst. **Petroleum Chemistry USSR**, v. 5, n. 4, p. 296-302, 1966.
 28. SONNEMANS, J.; MARS, P. The mechanism of pyridine hydrogenolysis on molybdenum-containing catalysts: I. The monolayer $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst: Preparation and catalytic properties. **Journal of catalysis**, v. 31, n. 2, p. 209-219, 1973.
 29. KLISSURSKI, D.; KUNTSHEVA, M. Exchange of molecular oxygen with the oxygen of aluminium molybdate. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 105, n (1-2), p. 101-108, 1977.
 30. IANNIBELLO, A.; MITCHELL, P. Preparative chemistry of cobalt-molybdenum/alumina catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis, preparation of catalysts II**, v. 3, p. 469-478, 1979.
 31. FYFE, C.; GOBBI, G. C.; HARTMAN, J. S.; KLINOWSKI, J.; THOMAS, J. M. Solid-state magic-angle spinning. Aluminum-27 nuclear magnetic resonance studies of zeolites using a 400-MHz high-resolution spectrometer. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 8, p. 1247-1250, 1982.

32. MACHIELS, C.; CHOWDHRY, U.; HARRINSON, W. T. A.; SLEIGHT A. W. Molybdate and tungstate catalysts for methanol oxidation. **Solid State Chemistry in Catalysis**, v. 279, p103-119, 1985.
33. LANDAU, M.; ALESEENKO, L. N.; NEFEDOV, B. K.; CHUKIN, G. D.; AGIEVSKII, D. A.; KVASHONKIN, V. I.; MIKHAILOV, V. I.; SURIN, S. A.; PAVLOVA, L. I. Study of oxide predecessors of active structures in Al-Ni-Mo hydrogenation catalysts by extractive separation of components. III. Catalytic activity of sulfidation products of structures strongly and weakly bound to the carrier in hydrogenation, hydrodesulfurization, and hydrodenitrogenation reactions. **Kinetics and Catalysis**, v. 27, n. (2, PT.2), p. 379-385, 1986.
34. LANDAU, M. V.; MIKHAILOV, V. I.; TSISUN, E. L.; YU SAMGINA, T.; CHUKIN, G. D.; VINOGRADOVA, O. V.; NEFEDOV, B. K.; SLINKIN, A. A. Synthesis and catalytic properties of products obtained by sulfiding ternary oxide compounds of Ni, Mo, and Al in hydrogenation and hydrodesulfurization reactions. **Kinetics and Catalysis**, v. 27, n. (4 pt 2), p. 807-816, 1986.
35. TAMURA, S.; KIM, Y. W.; MASUI, T.; IMANAKA, N. Electrochemical growth of nanometer-sized δ -Al₂O₃ single crystals by use of Al³⁺ conducting solid electrolyte. **Solid state ionics**, v. 173, n. (1-4), p. 131-134, 2004.
36. EL-SHERBINY, S.; AHMED, N.M. Enhancing coated paper mechanical properties via doping kaolin with ammonium molybdate. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 15, n. 6, p. 1379-1390, 2018.
37. ROMAO, C.P.; DONEGAN, S. P.; ZWANZIGER, J. W.; WHITE, M. A. Relationships between elastic anisotropy and thermal expansion in A₂Mo₃O₁₂ materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 44, p. 30652-30661, 2016.
38. VARGA, T.; MOATS, J.; USHAKOV, S. V.; NAVROTSKY, A. Thermochemistry of A₂M₃O₁₂ negative thermal expansion materials. **Journal of Materials Research**, v. 22, n. 9, p. 2512-2521, 2007.
39. QIU-JIE, L.; BAO-HE, Y.; WEN-BO, S.; ER-JUN, L.; BIN, Y. The phase transition, hygroscopicity, and thermal expansion properties of Yb_{2-x}Al_xMo₃O₁₂. **Chinese Physics B**, v. 21, n. 4, p. 046501, 2012.
40. Liu, H.; SUN, W.; ZHANG, Z.; LOVINGS, LN.; LIND, C. Thermal Expansion Behavior in the A₂M₃O₁₂ Family of Materials. **Solids**, v. 2, n. 1, p. 87-107, 2021.
41. TYAGI, A.; ACHARY, S.; MATHEWS, M. Phase transition and negative thermal expansion in A₂(MoO₄)₃ system (A=Fe³⁺, Cr³⁺ and Al³⁺). **Journal of alloys and compounds**, v. 339, n. (1-2), p. 207-210, 2002.
42. REN, J.; BI, K.; FU, X.; PENG, Z. Novel Al₂Mo₃O₁₂ -based temperature-stable microwave dielectric ceramics for LTCC applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 42, p. 11465-11470, 2018.
43. SCHULZ, B.; ANDERSEN H. L.; AL BAHRI, K. O.; JOHANNESSEN, B.; LIU, J.; PRIMIG, S.; SHARMA, N. Electrochemical performance and structure of Al₂W_{3-x}Mo_xO₁₂. **CrystEngComm**, v. 20, n. 10, p. 1352-1360, 2018.
44. DE SOUSA, P. B.; GOUVEIA, A. F.; SCZANCOSKI, J. C.; NOGUEIRA, I. C.; LONGO, E.; SAN-MIGUEL, M. A. Electronic structure, optical and sonophotocatalytic properties of spindle-like CaWO₄ microcrystals synthesized by the sonochemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 855, p. 157377, 2021.
45. KIDAK, R.; DOĞAN, Ş. Medium-high frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 40, p. 131-139, 2018.
46. AYANDA, O.S.; AREMU, O. H.; AKINTAYO, C. O.; SODEINDE, K. O.; IGBOAMA,

- W. N.; OSEGHE, E. O.; NELANA, S. M. Sonocatalytic degradation of amoxicillin from aquaculture effluent by zinc oxide nanoparticles. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 16, p. 100513, 2021.
47. AYANDA, O.S.; NELANA, S.M.; NAIDOO, E.B. Ultrasonic degradation of aqueous phenolsulfonphthalein (PSP) in the presence of nano-Fe/H₂O₂. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 47, p. 29-35, 2018.
48. MEHRIZAD, A.; BEHNAJADY, M. A.; GHARBANI, P.; SABBAGH, S. Sonocatalytic degradation of Acid Red 1 by sonochemically synthesized zinc sulfide-titanium dioxide nanotubes: optimization, kinetics and thermodynamics studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 1341-1350, 2019.
49. EL HAKIM, S.; CHAVE, T.; NIKITENKO, S.I. Photocatalytic and Sonocatalytic Degradation of EDTA and Rhodamine B over Ti⁰ and Ti@TiO₂ Nanoparticles. **Catalysts**, v. 11, n. 8, p. 928, 2021.
50. ÖZKANTAR, N.; SOYLAK, M.; TÜZEN, M. Spectrophotometric detection of rhodamine B in tap water, lipstick, rouge, and nail polish samples after supramolecular solvent microextraction. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 41, n. 6, p. 987-994, 2017.
51. CADENBACH, T.; BENITEZ M. J.; TIRADO, S. A; OCHOA-HERRERAD, V.; DEBUT A.; VIZUETE, K. Adsorption enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B using Gd_xBi_{1-x}FeO₃@SBA-15 (x= 0, 0.05, 0.10, 0.15) nanocomposites under visible light irradiation. **Ceramics International**, v. 47, n. 20, p. 29139-29148, 2021.
52. MENON, S.; KUMAR, K.G. A fluorescent biosensor for the determination of xanthine in tea and coffee via enzymatically generated uric acid. **LWT**, v. 86, p. 8-13, 2017.
53. ALVARADO-CAMACHO, C.; CASTILLO-ARAIZA, C.O.; RUIZ-MARTÍNEZ, R.S. Degradation of Rhodamine B in water alone or as part of a mixture by advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Communications**, v. 209, n.1 p. 69-82, 2020.
54. DING, Z.; SUN, M.; LIU, W.; SUN, W.; MENG, X. ZHENG, Y. Ultrasonically synthesized N-TiO₂/Ti₃C₂ composites: Enhancing sonophotocatalytic activity for pollutant degradation and nitrogen fixation. **Separation and Purification Technology**, v. 276, p. 119287, 2021.
55. SHANG, Y.; XU, X.; GAO, B.; DUAN, X. Single-atom catalysis in advanced oxidation processes for environmental remediation. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 8, 2021.
56. WU, S.; SHEN, L.; LIN, Y.; YIN, K.; YANG, C. Sulfite-based advanced oxidation and reduction processes for water treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 414, p. 128872, 2021.
57. LIMA, A. E. B.; REIS, R. Y. N.; RIBEIRO, L. S.; RIBEIRO, L. K.; ASSIS, M.; SANTOS, R. S.; FERNANDES, C. H. M.; CAVALCANTE, L. S.; LONGO, E.; LUZ JR, G. E. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuWO₄-palygorskite nanocomposite for enhanced visible photocatalytic response. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 863, p. 158731, 2021.
58. BRAGA, R.B. Elementos para a compreensão da crise socioambiental. **Élisée-Revista de Geografia da UEG**, v.2, n. 2, p. 142-153, 2014.
59. RUTTER, M. Somos moldados pela natureza ou pelo meio. **Grandes questões da ciência. Rio de Janeiro: José Olympio**, p. 164-172, 2010. BRASIL, EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Disponibilidade de água e recursos hídricos**. Disponível em <http://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/159648/disponibilidade-de-agua-ea-gestao-dos-recursos-hidricos>. Acesso em 23/06/2020.
60. TEIXEIRA, H.T. A Avaliação Ambiental Estratégica No Planejamento da Gestão de Recursos Hídricos: Uma Necessidade para o Equilíbrio do Meio Ambiente. **Revista de**

- Direito Ambiental e Socioambientalismo**, v. 2 , n. 1: p. 190-209, 2016.
61. IGOR, S. World fresh water resources. **Water in crisis: a guide to the world's**. Oxford University Press, Inc, Oxford, 1993.
 62. BRASIL, EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Disponibilidade de água e recursos hídricos**. Disponível em <http://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/159648/disponibilidade-de-agua-ea-gestao-dos-recursos-hidricos>. Acesso em 28/07/2020.
 63. BOFF, L. Sustentabilidade: o que é e o que não é. 4ª edição., Petrópolis, **Vozes**, 2015.
 64. BOFF, L. **A água no mundo e sua escassez no Brasil**, Disponível em <http://leonardoboff.wordpress.com/2015/02/02/a-agua-no-mundo-e-sua-escassez-no-brasil>. Acesso 10/01/2021.
 65. ONUBR, ONU. Conheça os novos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU. **Publicado em**, v. 25, n. 09, 2015.
 66. INDÚSTRIA, C.C.N.D. **Principais problemas do país e prioridades para 2020**. Disponível em http://bucket-gw-cni-static-cmssi.s3.amazonaws.com/media/filer_public/61/4f/614fa7f2-6847-45b8-ada2-8859ed771052/retratosdasociedadebrasileira_53_principaisproblemaseprioridades.pdf. Acesso em 18/08/2021.
 67. PEIRIS, J.S.M. One world, one health. **Cell**, v. 184, n. 8, p. 1956-1959, 2021.
 68. AMBIENTE., B.M.D.M. **Ministério do meio ambiente**. Disponível em http://www.mma.gov.br/estruturas/secex_consumo/_arquivos/3%20-%20mcs_agua.pdf. Acesso em 05/07/2020.
 69. SCHEUENSTUHL, M.C.B. Águas do Brasil: análises estratégicas. **Instituto de Botânica**, São Paulo, v. 1, p. I224, 2010.
 70. B.S.N.D.I.S.S.S. BRASIL. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS 2015)**. Disponível em <http://www.tratabrasil.org.br>. Acesso em 20/08/2021.
 71. OLIVEIRA, V.D.; CÂNDIDO, G.A.. Contemporaneidade do Consumo Sustentável e as suas correlações com as Práticas Empresariais e o Comportamento do Consumidor. **Anais do V Encontro Nacional da Associação Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade**. Florianópolis, SC, Brasil, 2010.
 72. PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water research**, v. 72, p. 3-27, 2015.
 73. ASSIS, F.; ALBENIZ, S.; GIL, A.; KORILLI, S. A.; TRUJILLANO, R.; VICENTE, M. A.; MARÇAL, L.; SALTARELLI, M.; CIUFFI, K. J. Removal of organic pollutants from industrial wastewater: performance evaluation of inorganic adsorbents based on pillared clays. **Desalination and Water Treatment**, v. 39, n. 1-3, p. 316-322, 2012.
 74. RODRIGUEZ, S.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Effectiveness of AOP's on abatement of emerging pollutants and their oxidation intermediates: Nicotine removal with Fenton's Reagent. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 108-113, 2011.
 75. FERREIRA, W. M.; ROCHA, L. B.; SANTOS, L. D.; SANTOS, B. L.; & PITANGA, A. F. Corantes: Uma abordagem com enfoque ciência, tecnologia e sociedade (CTS) usando processos oxidativos avançados. **Revista Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 40, n. 4, p. 249-257, 2018.
 76. GUARATINI, C.C.; ZANONI, M.V.B.. 12* 10W 4NO1 Matriz de lavagem movimentação LED com marcação & RoHS. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
 77. DE OLIVEIRA, R. A.; ZANONI, T. B.; BESSEGATO, G. G.; OLIVEIRA, D. P.; UMBUZEIRO, G. A.; & ZANONI, M. V. B. A química e toxicidade dos corantes de cabelo. **Química Nova**, v. 37, p. 1037-1046, 2014.
 78. VELOSO, L. D. A. Corantes e pigmentos. **Associação Brasileira de respostas**, 2012.

79. CRISTÓVÃO, R.O. Degradation of dye-containing textile effluents by enzymatic catalysis. **Universidade do Porto (Portugal)**, 2010.
80. MARMITT, S.; PIROTTA, L.V.; STÜLP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.
81. KHANDEGAR, V.; SAROHA, A.K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – a review. **Journal of environmental management**, v. 128, p. 949-963, 2013.
82. DUTTA, A. K.; GHORAI, U. K.; CHATTOPADHYAY, K. K.; BANERJEE, D. Removal of textile dyes by carbon nanotubes: A comparison between adsorption and UV assisted photocatalysis. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 99, p. 6-15, 2018.
83. MEROUANI, S.; HAMD AOUI, O.; SAOUDI, F.; & CHIHA, M. Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 3, p. 550-557, 2010.
84. BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review. **Bioresource technology**, v. 58, n. 3, p. 217-227, 1996.
85. ZANGENEH, H.; ZINATIZADEH, A. A. L.; HABIBI, M.; AKIA, M.; ISA, M. H. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1-36, 2015.
86. ZANGENEH, H.; ZINATIZADEH, A.; FEIZY, M. A comparative study on the performance of different advanced oxidation processes (UV/O₃/H₂O₂) treating linear alkyl benzene (LAB) production plant's wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1453-1461, 2014.
87. ILAL, M.; RASHEED, T.; IQBAL, H. M.; LI, C.; WANG, H.; HU, H.; ZHANG, X. Photocatalytic degradation, toxicological assessment and degradation pathway of CI Reactive Blue 19 dye. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 129, p. 384-390, 2018.
88. QUÍMICA, A.B.D.I. **Corantes e pigmentos**. Disponível em http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_industria.asp. Acesso em 25/08/2021
89. TWARDOKUS, R.G. **Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. 2004.
90. GUARATINI, C.C.; ZANONI, M.V.B.. Corantes têxteis. **Química nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
91. MOHAMED, M.M. Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 272, n. 1, p. 28-34, 2004.
92. DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L.C.A.D. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.
93. KUZNETSOV, G.; VOLKOR, V.; STRIZHAK, P. Determining water content in a liquid fuel by the luminosity of its droplet. **Chemical Engineering Science**, v. 233, p. 116415, 2021.
94. NEGUT, C.C.; VAN STADEN, J.F.; TATU, G.-L.A.. Fluorimetric determination of nitrate in water catchments using a fluorescence tracer dye. **Rev. Roum. Chim**, v. 64, n. 10, p. 841-847, 2019.
95. PINTO, L. F.; MONTAÑO, A. M.; GONZÁLEZ, C. P.; BARÓN, G. C. Removal of rhodamine B in wastewater from the textile industry using geopolymeric material. **in**

- Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, v. 1386, n. 1, p. 012040, 2019.
96. NIU, P.; LIANG, X.; LU, X.; WANG, S.; LI, Y.; WANG, L.; GUO, Y. Preparation of magnetic carbonized polyaniline nanotube and its adsorption behaviors of xanthene colorants in beverage and fish samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1605, p. 460369, 2019.
 97. YILMAZ, E.; SOYLAK, M. A novel and simple deep eutectic solvent based liquid phase microextraction method for rhodamine B in cosmetic products and water samples prior to its spectrophotometric determination. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 202, p. 81-86, 2018.
 98. FISHER, P. Review of using Rhodamine B as a marker for wildlife studies. **Wildlife Society Bulletin**, p. 318-329, 1999.
 99. HOROBIN, R.; MURGATROYD, L. The identification and purification of pyronin and rhodamine dyes. **Stain technology**, v. 44, n. 6, p. 297-302, 1969.
 100. CHEN, X.; XUE, Z.; YAO, Y.; WANG, W.; ZHU, F.; HONG, C. Oxidation degradation of rhodamine B in aqueous by treatment system. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, 2012.
 101. FERREIRA, B. R.; CORREA, D. N.; EBERLIN, M. N.; VENDRAMINI, P. H. Fragmentation reactions of rhodamine B and 6G as revealed by high accuracy orbitrap tandem mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 136-142, 2017.
 102. ABDULLAH, A.A.-K. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye in Wastewater Using Gelatin/CuS/PVA Nanocomposites under Solar Light Irradiation. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, v. 8, n. 01, p. 66-82, 2016.
 103. ALCANTARA, R.; IZIDORO, J.; FUNGARO, D.A. Adsorção do corante rodamina b de solução aquosa sobre zeólita de cinzas pesadas de carvão modificada por surfactante. 2015.
 104. BOTERO, W. G.; SANTOS, A. D.; OLIVEIRA, L. C. D.; ROCHA, J. C. Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola. **Química nova**, v. 32, p. 2018-2022, 2009.
 105. FOSSO-KANKEU, E.; PANDEY, S.; RAY, S.S. Photocatalysts in advanced oxidation processes for wastewater treatment. **John Wiley & Sons**, 2020.
 106. GLAZE, W.H.; KANG, J.-W.; CHAPIN, D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. p. 335-352, 1987.
 107. RODRIGUES-SILVA, C.; MANIERO, M. G.; PERES, M. S.; GUIMARÃES, J. R. Ocorrência e degradação de quinolonas por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 37, p. 868-885, 2014.
 108. DONG, J.; YE, J.; ARIYANTI, D.; WANG, Y.; WEI, S.; GAO, W. Enhancing photocatalytic activities of titanium dioxide via well-dispersed copper nanoparticles. **Chemosphere**, v. 204, p. 193-201. 2018.
 109. BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608-633, 2017.
 110. BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.
 111. KHAKI, M. R. D.; SHAFEEYAN, M. S.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation-A review. **Journal of environmental management**, v. 198, p. 78-94, 2017.
 112. BANERJEE, S.; SEN, R.; PANDEY, R. A.; CHAKRABARTI, T.; SATPUTE, D.; GIRI, B. S.; MUDLIAR, S. Evaluation of wet air oxidation as a pretreatment strategy for

- bioethanol production from rice husk and process optimization. **Biomass and bioenergy**, v. 33, n. 12, p. 1680-1686, 2009.
113. SANTANA, H.D.; BONANCÊA, C.E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Química Nova**, v. 26, p. 807-811. 2003.
 114. FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.
 115. BURIK, J.M.; KAMAT, P.V.; SCHANZE, K.S. Best practices for reporting on heterogeneous photocatalysis. **ACS Publications**, v. 6, n. 15, 2014.
 116. STEFAN, M.I. Advanced oxidation processes for water treatment: fundamentals and applications. **IWA publishing**, 2017.
 117. HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis today**, v. 53, n. 1, p. 115- 129, 1999.
 118. MOTA, A., ET AL. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. **Brazilian journal of petroleum and gas**, v. 2, n. 3. 2009.
 119. JAFARINEJAD, S. **Petroleum waste treatment and pollution control**. Butterworth-Heinemann, 2016.
 120. JAFARINEJAD, S. Recent advances in determination of herbicide paraquat in environmental waters and its removal from aqueous solutions: a review. **Int Res J Appl Basic Sci**, v. 9, p. 1758-1774, 2015.
 121. HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
 122. KHATAEE, A.; ZAREI, M.; ORDIKHANI-SEYEDLAR, R. Heterogeneous photocatalysis of a dye solution using supported TiO₂ nanoparticles combined with homogeneous photoelectrochemical process: molecular degradation products. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 338, n. 1-2, p. 84-91, 2011.
 123. POLLET, B.G. The use of ultrasound for the fabrication of fuel cell materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 21, p. 11986-12004, 2010.
 124. ADEWUYI, Y.G. Sonochemistry: environmental science and engineering applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 22, p. 4681-4715, 2001.
 125. HARADA, H.; HOSOKI, C.; KUDO, A. Overall water splitting by sonophotocatalytic reaction: the role of powdered photocatalyst and an attempt to decompose water using a visible-light sensitive photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 141, n. 2-3, p. 219-224, 2001.
 126. GRINSTAFF, M.W.; SUSLICK, K.S. Air-filled proteinaceous microbubbles: synthesis of an echo-contrast agent. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 88, n. 17, p. 7708-7710, 1991.
 127. MARGULIS, M.A. Fundamental aspects of sonochemistry. **Ultrasonics**, v. 30, n. 3, p. 152-155, 1992.
 128. LEPOINT, T.; MULLIE, F. What exactly is cavitation chemistry? **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 1, n. 1, p. S13-S22, 1994.
 129. ASHOKKUMAR, M.; LEE, J.; KENTISH, S.; GRIESER, F. Bubbles in an acoustic field: an overview. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 14, n. 4, p. 470-475, 2007.
 130. YASUI, K.; TUZIUTI, T.; SIVAKUMAR, M.; IIDA, Y. Theoretical study of single-bubble sonochemistry. **The Journal of chemical physics**, v. 122, n. 22, p. 224706. 2005.
 131. RIBEIRO, L. K.; LONGO, E.; ROSA, I. L. V.; GOUVEIA, A. F.; CAVALCANTE, L. S.; LUZ-JUNIOR, G. E. Study of the chelating effect on the synthesis of α -Ag₂WO₄ crystals prepared by the sonochemical method. in Proceedings of the 18. Brazil MRS

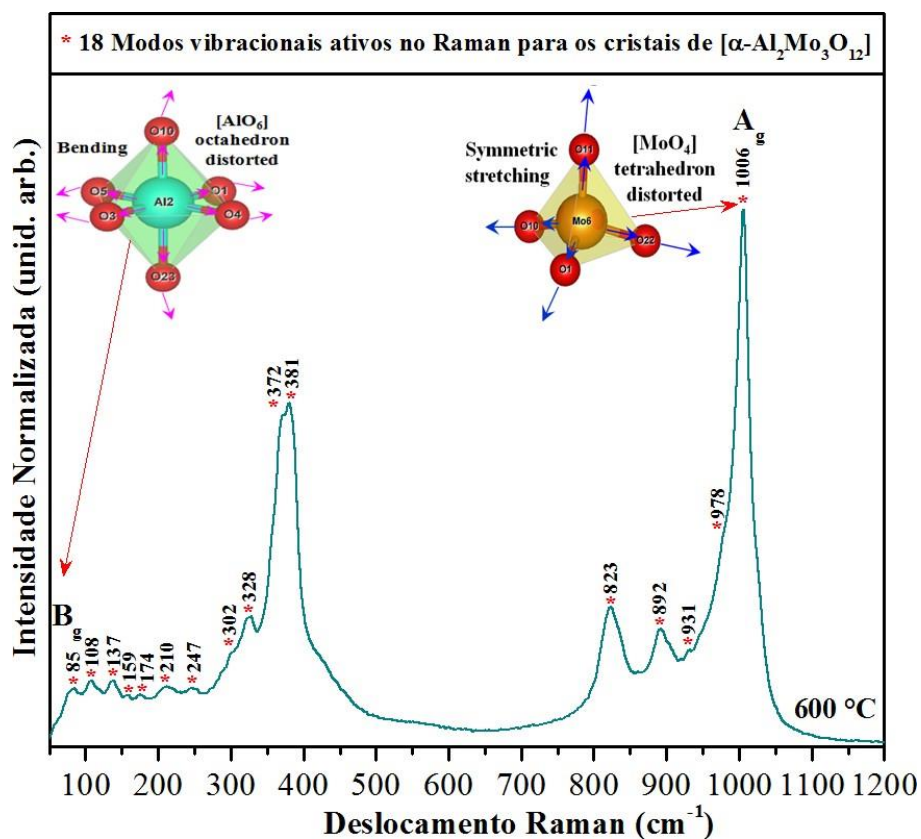
- Meeting 2019. 2019.
132. EVANS, J.; MARY, T.; SLEIGHT, A. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 133, n. 2, p. 580-583, 1997.
 133. EVANS, J.; MARY, T.; SLEIGHT, A. Negative thermal expansion materials. **Physica B: Condensed Matter**, v. 241, p. 311-316, 1997.
 134. ROMAO, C. P.; PERRAS, F. A.; WERNER-ZWANZIGER, U.; LUSSIER, J. A.; MILLER, K. J.; CALAHOO, C. M.; ... WHITE, M. A. Zero thermal expansion in $ZrMgMo_3O_{12}$: NMR crystallography reveals origins of thermoelastic properties. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 7, p. 2633-2646, 2015.
 135. YANG, L.; KRUSE, B. Revised Kubelka–Munk theory. I. Theory and application. **JOSA A**, v. 21, n. 10, p. 1933-1941, 2004.
 136. DŽIMBEG-MALČIĆ, V.; BARBARIĆ-MIKOČEVIĆ, Ž.; ITRIĆ, K. Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper (I). **Tehnički vjesnik**, v. 18, n. 1, p. 117-124, 2011.
 137. EL-SHOBAKY, G., ABDALLA, F. H. A.; GHOZZA, A. M.; KHALIL, K. A. Solid-solid interaction in the pure and Li_2O -doped $MoO_3 \square Al_2O_3$ system. **Thermochimica acta**, v. 275, n. 2, p. 235-247, 1996.
 138. DE PAIVA, R. T.; NOGUEIRA, I. C.; SCZANCOSKI, J. C.; LEMOS, P. S.; MATOS, J. M. E.; SANTOS, R. S.; ... CAVALCANTE, L. S. Effect of the pH pre-adjustment on the formation of $In_2W_3O_{12}$ and In_6WO_{12} powders: Cluster coordination and optical band gap. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 59, n. 1, p. 2-14, 2020.
 139. KIM, D.; JUNG, J. H.; IHM, J. Theoretical study of aluminum hydroxide as a hydrogen-bonded layered material. **Nanomaterials**, v. 8, n. 6, p. 375, 2018.
 140. SAALFELD, H.; WEDDE, M. Refinement of the crystal structure of gibbsite, $Al(OH)_3$. **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, v. 139, n. 1-6, p. 129-135, 1974.
 141. CAMACHO-LÓPEZ, M. A.; HARO-PONIATOWSKI, E.; LARTUNDO-ROJAS, L.; LIVAGE, J.; JULIEN, C. M. Amorphous–crystalline transition studied in hydrated MoO_3 . **Materials Science and Engineering: B**, v. 135, n. 2, p. 88-94, 2006.
 142. PARISE, J. B.; MCCARRON III, E. M.; VON DREELE, R.; GOLDSTONE, J. A. β - MoO_3 produced from a novel freeze drying route. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 93, n. 1, p. 193-201, 1991.
 143. DE CASTRO, I. A.; DATTA, R. S.; OU, J. Z.; CASTELLANOS-GOMEZ, A.; SRIRAM, S.; DAENEKE, T.; KALANTAR-ZADEH, K. Molybdenum oxides—from fundamentals to functionality. **Advanced Materials**, v. 29, n. 40, p. 1701619, 2017.
 144. CARCIA, P.; MCCARRON III, E. Synthesis and properties of thin film polymorphs of molybdenum trioxide. **Thin Solid Films**, v. 155, n. 1, p. 53-63, 1987.
 145. LIU, Y.; FENG, P.; WANG, Z.; JIAO, X.; AKHTAR, F. Novel fabrication and enhanced photocatalytic MB degradation of hierarchical porous monoliths of MoO_3 nanoplates. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1-12, 2017.
 146. SHEYBANI, K.; PAYDAR, M. H.; SHARIAT, M. H.; SETOODEH, N. An investigation on aluminothermic reduction of MoO_3 in domestic microwave oven. **Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy**, v. 56, n. 3, p. 361-369, 2020.
 147. RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
 148. RIVLIN, T. The Chebyshev Polynomials, Pure and Applied Mathematics. **Wiley–Interscience**, New York. 1974.
 149. THOMPSON, P.; COX, D.; HASTINGS, J. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 2, p. 79-83, 1987.

150. BORTOLOTTI, M.; LUTTEROTTI, L.; LONARDELLI, I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data. **Journal of applied crystallography**, v. 42, n. 3, p. 538-539, 2009.
151. KASSEM, M. Phase relations in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ and Al-MoO_3 systems, investigated by X-ray powder diffraction, FTIR, and DTA techniques. **Inorganic materials**, v. 42, n. 2, p. 165-170, 2006.
152. JANSEN, E.; SCHÄFER, W.; WILL, G. R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, n. 4, p. 492-496, 1994.
153. MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of applied crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272-1276, 2011.
154. MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied crystallography**, v. 41, n. 3, p. 653-658, 2008.
155. ROMAO, C.P.; PERRAS, F.A.; WERNER-ZWANZIGER, U.; LUSSIER, J.A.; MILLER, K.J.; CALAHOO, C.M.; ZWANZIGER, J.W.; BIERINGER, M.; MARINKOVIC, B.A.; BRYCE, D.L.; WHITE, M.A. Zero thermal expansion in $\text{ZrMgMo}_3\text{O}_{12}$: NMR crystallography reveals origins of thermoelastic properties. **Chem. Mater.** **2015**, v 27, 2633-2646.
156. ROUSSEAU, D.L., BAUMAN, R.P.; PORTO, S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, n. 1, p. 253-290, 1981.
157. ZHANG, Z.; WANG, Y.; SUN, W.; ZHANG, X.; LIU, H.; CHEN, X.; ZENG, X. Phase transition temperature and negative thermal expansion of Sc- substituted $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 14, p. 5730-5740, 2020.
158. YUAN, H.; WANG, C.; GAO, Q.; GE, X.; SUN, H.; LAPIDUS, S. H.; ... LIANG, E. Structure and negative thermal expansion in $\text{Zr}_{0.3}\text{Sc}_{1.7}\text{Mo}_{2.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_{12}$. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 6, p. 4090-4095. 2020.
159. HUANG, E.; LI, A.; XU, J. A.; CHEN, R. J.; YAMANAKA, T. High-pressure phase transition in $\text{Al}(\text{OH})_3$: Raman and X-ray observations. **Geophysical Research Letters**, v. 23, n. 22, p. 3083-3086, 1996.
160. ZHENG, B.; WANG, Z.; CHEN, Y.; ZHANG, W.; & LI, X. Centimeter-sized 2D $\alpha\text{-MoO}_3$ single crystal: growth, Raman anisotropy, and optoelectronic properties. **2D Materials**, v. 5, n. 4, p. 045011, 2018.
161. PHAM, T. T. P.; NGUYEN, P. H. D.; VO, T. T.; NGUYEN, H. H. P.; LUU, C. L. Facile method for synthesis of nanosized $\beta\text{-MoO}_3$ and their catalytic behavior for selective oxidation of methanol to formaldehyde. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 4, p. 045010, 2015.
162. LI, P.; LEI, M.; W. TANG. Raman and photoluminescence properties of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ microcones with hierarchical and repetitive superstructure. **Materials Letters**, v. 64, n. 2, p. 161-163, 2010.
163. GOWTHAM, B.; PONNUSWAMY, V.; PRADEESH, G.; CHANDRASEKARAN, J.; ARADHANA, D. MoO_3 overview: hexagonal plate-like MoO_3 nanoparticles prepared by precipitation method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n.8, p. 6835-6843, 2018.
164. MOTTA, F.V.D. Estrutura e propriedade fotoluminescente do titanato de bário e cálcio obtido pelo método de polimerização de complexos (MPC). 2008.
165. LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; ERLO, R.; MASTELARO, V. R.; DE FIGUEIREDO, A. T.; SAMBRANO, J. R.; ... LONGO, E. Strong violet-blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO_3 : joint experimental and

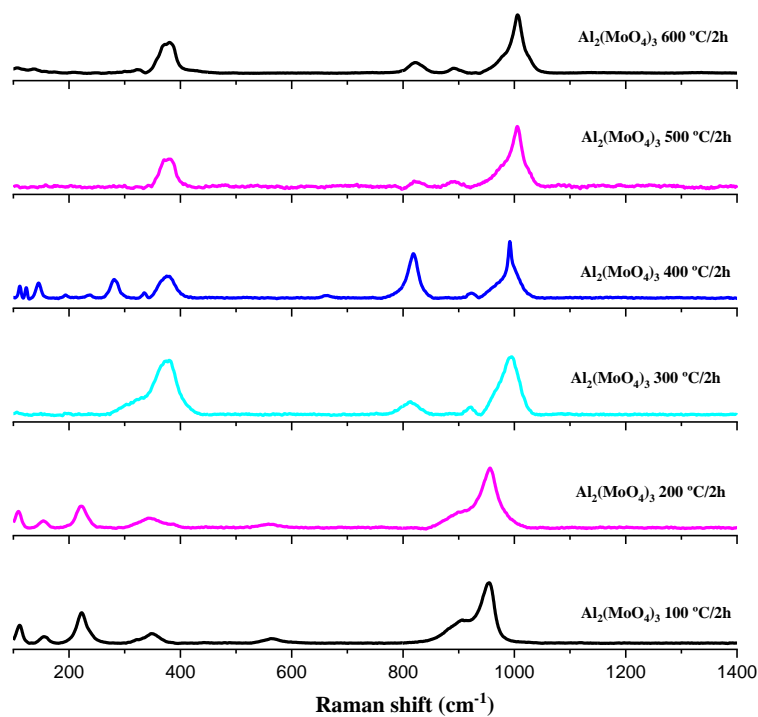
- theoretical study. **Acta materialia**, v. 56, n. 1, p. 2191-2202, 2008.
166. DE LAZARO, S.; MILANEZ, J.; DE FIGUEIREDO, A. T.; LONGO, V. M.; MASTELARO, V. R.; DE VICENTE, F. S.; ... LONGO, E. Relation between photoluminescence emission and local order- disorder in the CaTiO₃ lattice modifier. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 11, p. 111904, 2007.
167. LEITE, E. R.; PARIS, E. C.; PONTES, F. M.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; SENSATO, F.; ... LANCIOTTI, F. The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate. **Journal of materials science**, v. 38, n. 6, p. 1175-1178, 2003.
168. LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; PASKOCIMAS, C. A.; LEE, E. H.; LONGO, E.; ... MASTELARO, V. Amorphous lead titanate: a new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature. **Advanced Materials for Optics and Electronics**, v. 10, n. 6, p. 235-240, 2000.
169. XU, L.; WANG, X. F.; LIU, B.; SUN, T.; WANG, X. Fabrication of ferrous tungstate with enhanced sonocatalytic performance for meloxicam removal. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 627, p. 127222, 2021.
170. ALI, H.; GULER, A. C.; MASAR, M.; URBANEK, P.; URBANEK, M.; SKODA, D.; ... KURITKA, I. Solid-State Synthesis of Direct Z-Scheme Cu₂O/WO₃ Nanocomposites with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance. **Catalysts**, 2021. v. 11, n. 2, p. 293.
171. BALAJI, C.; MOHOLKAR, V. S.; PANDIT, A. B.; ASHOKKUMAR, M. Mechanistic investigations on sonophotocatalytic degradation of textile dyes with surface active solutes. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 50, n. 20, p. 11485-11494, 2011.

Anexo A*

APÊNDICE A: ESPECTRO RAMAN



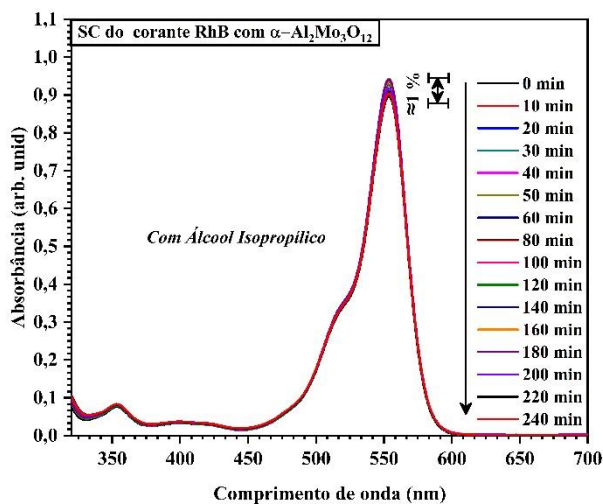
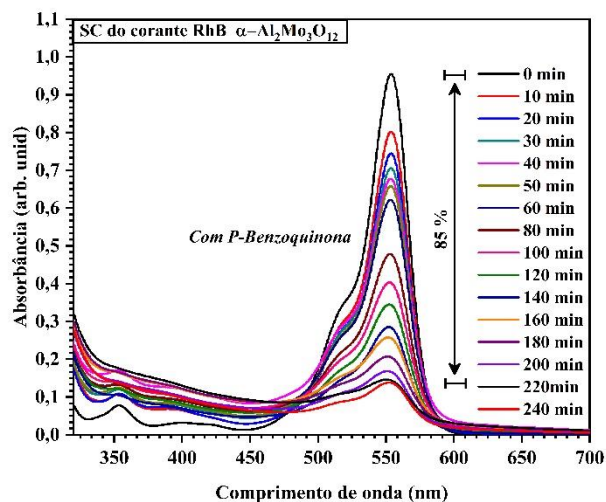
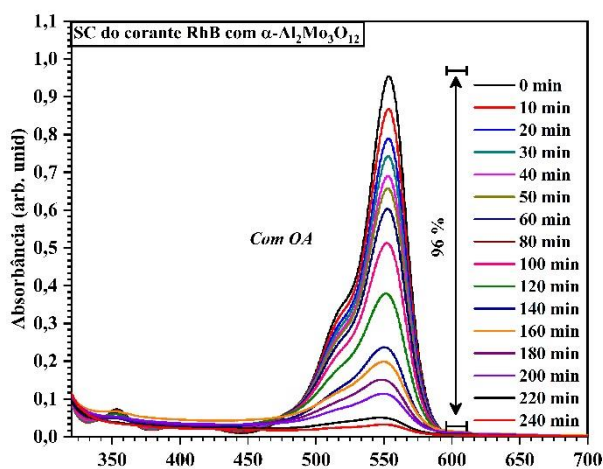
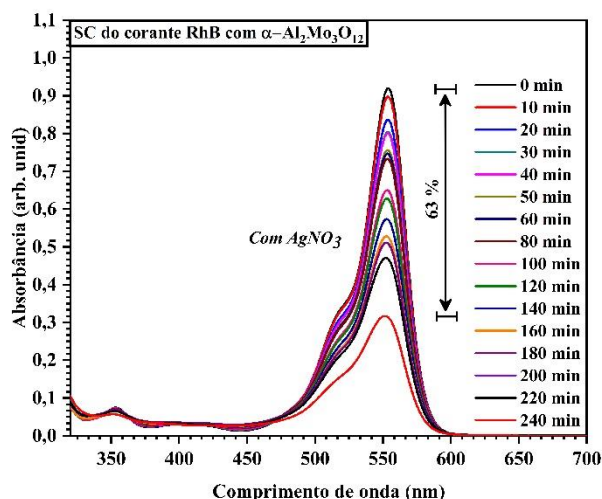
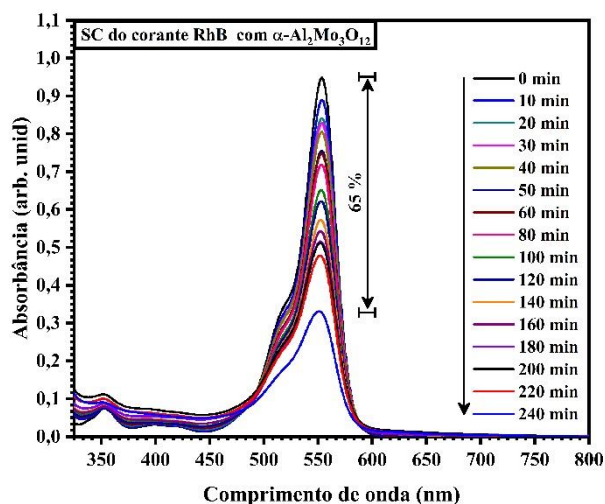
ANEXO A.1. – Espectro Raman para os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ preparados pelo método SQ e tratados termicamente a 600 °C por 2 h. Os asteriscos em cor vermelha * indicam as posições relativas dos dezesseis modos vibracionais ativos no Raman.



ANEXO A.2. - Espectros M-Raman à temperatura ambiente para amostras preparadas pelo método SQ e tratadas termicamente de 100 a 600 °C por 2 h. As inserções mostram as vibrações típicas de alongamento e flexão exibidas por ligações O–Mo–O de aglomerados tetraédricos $[\text{MoO}_4]$ e ligações O–Mo–O de aglomerados octaédricos $[\text{AlO}_6]$, respectivamente.

Anexo B*

APÊNDICE B: ESPECTRO ABSORÇÃO UV-VIS



ANEXO B. Evolução temporal dos espectros de absorção UV-vis por 240 min para o processo SC de corante RhB pelos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ calcinados a 600 °C por 2 h na presença dos diferentes *scavengers*.