

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**EFEITO DE DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE
SOBRE A MORFOLOGIA, PROPRIEDADES ÓPTICAS,
COLORIMÉTRICAS E FOTOCATALÍTICAS DO
 β -Ag₂MoO₄**

FRANCISCO HENRIQUE PEREIRA LOPES

ORIENTADOR: PROF. DR. LAÉCIO SANTOS CAVALCANTE

Teresina – PI
2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**EFEITO DE DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE
SOBRE A MORFOLOGIA, PROPRIEDADES ÓPTICAS,
COLORIMÉTRICAS E FOTOCATALÍTICAS DO
 β -Ag₂MoO₄**

FRANCISCO HENRIQUE PEREIRA LOPES

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(a): Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante

Teresina – PI

2022

L864e Lopes, Francisco Henrique Pereira.

Efeito de diferentes rotas de síntese sobre a morfologia, propriedades ópticas, colorimétricas e fotocatalíticas do β -Ag₂MoO₄ / Francisco Henrique Pereira Lopes. - 2022.

90 f.

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

“Área de Concentração: Química.”

“Orientador: Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante.”

1. Método de Síntese. 2. Cristais de β -Ag₂MoO₄. 3. Colorimetria.
4. Fotocatálise. I. Título.

CDD: 540

**EFEITO DE DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE SOBRE A
MORFOLOGIA, PROPRIEDADES ÓPTICAS, COLORIMÉTRICAS E
FOTOCATALÍTICAS DO β -Ag₂MoO₄**

FRANCISCO HENRIQUE PEREIRA LOPES

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 31 de agosto de 2022.

Membros da Banca:

Laécio Santos Cavalcante

Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante
(Presidente da Banca – UESPI)

Jose Milton Elias de Matos

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos
(Membro Titular – UFPI)

Priscila Brandão de Sousa

Dr. (a) Priscila Brandão de Sousa
(Membro Titular – IFMA)

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques da Silva
(Membro Suplente – UFPI)

Teresina – PI

2022

*Este trabalho é dedicado à minha
mãe, Antônia, que acredita sempre nos meus sonhos e
faz de tudo para que eles se tornem reais
e ao meu sobrinho Bernardo Lopes Meneses (em memória)*

AGRADECIMENTOS

- ❖ Sou grato a Deus por esta conquista, por seu amor incondicional e por sua misericórdia que me sustentou em todos os momentos;
- ❖ Ao meu orientador, prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante, pelos ensinamentos, orientações sobre como deveria proceder em cada etapa desse trabalho e pela oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa;
- ❖ Aos meus pais, Juarez Pereira Lopes e Antônia Pereira da Cunha;
- ❖ A minha vó, Maria Das Dores Barbosa da Cunha;
- ❖ Aos meus irmãos, Rafaela Pereira Lopes, Ronaldo da Cunha Lopes e Geovana da Cunha Lopes;
- ❖ Os meus sobrinhos, Maria Júlia Lopes Meneses, Antônio Rafael Lopes Meneses e Bernardo Lopes Meneses (*em memória*);
- ❖ Aos meus amigos e irmãos, Fernando e Vitoria, que foram fundamentais para essa conquista;
- ❖ Aos amigos que conquistei nessa caminhada, Yáscara, Priscila, Amanda, Keyla, Marta, Ester, Bianca, Antônio, Joseita, Marcos e Dannusa;
- ❖ Ao meu pastor, José Airton de Moura Leal e a toda família Torre Forte, que juntos oram por mim;
- ❖ Aos laboratórios GERATEC, GrEEnteC, CETEM e UESPI pela realização das análises e apoio experimental;
- ❖ Ao Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação — CRTI, da Universidade Federal de Goiás, pelas análises de MEV-EC;
- ❖ Ao PET-Química da UESPI na pessoa do professor Dr. Reginaldo da Silva Santos;
- ❖ Ao PPGQ-UESPI pela oportunidade de realizar o mestrado; e a FAPEPI pela concessão da bolsa de estudos;
- ❖ E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

“Respondeu Jesus: Eu sou o caminho, a verdade e a vida. Ninguém vem ao Pai, a não ser por mim.”

(João 14:6)

RESUMO

LOPES, F. H. P. **Efeito de diferentes rotas de síntese sobre a morfologia, propriedades ópticas, colorimétricas e fotocatalíticas do β -Ag₂MoO₄**. 2022. 90 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

Nessa dissertação, quatro métodos de sínteses são descritos: precipitação controlada (PC), sonoquímico, injeção de íons em solução à quente com rápido resfriamento e hidrotérmico convencional, para obter cristais de beta-molibdato de prata (β -Ag₂MoO₄). O efeito destes diferentes métodos sintéticos sobre a morfologia, propriedades ópticas, colorimétricas e fotocatalíticas foram avaliadas por diferentes técnicas de caracterização. Os padrões de difração de raios-X, dados de refinamento Rietveld, espectroscopias Raman na região do infravermelho com transformada de Fourier indicaram para todos os cristais de β -Ag₂MoO₄ uma estrutura cúbica do tipo espinélio, com grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e grupo pontual de simetria O_h^h . As imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo mostraram que as diferentes rotas de síntese possibilitaram a formação de cristais de β -Ag₂MoO₄ com distintas formas e tamanhos. As medidas de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) evidenciaram três absorções principais na região do UV (280, 310 e 340 nm). Enquanto as análises de UV-Vis no modo reflectância difusa, mostraram uma calda de absorção de energia na faixa do UV variando entre 3,25 eV e 3,3 eV. Os dados quantitativos obtidos na análise colorimétrica indicaram que os cristais de β -Ag₂MoO₄ apresentaram uma característica desejável para o desenvolvimento de pigmentos inorgânicos com cor variando de bege a marrom. Os testes fotocatalíticos foram realizados com as lâmpadas UV-C, UV-B, UV-A e luz visível. Os cristais de β -Ag₂MoO₄ preparados pelo método de PC exibiram uma maior taxa de degradação, aproximadamente 85,12% da solução do corante rodamina B sob exposição a luz UV-C por 240 min.

Palavras-chave: Método de síntese; cristais de β -Ag₂MoO₄; Colorimetria; Fotocatálise.

ABSTRACT

This dissertation describes four synthesis methods: controlled precipitation (CP), sonochemistry, injection of ions in a hot solution with rapid cooling and conventional hydrothermal, used to obtain crystals of silver beta-molybdate (β -Ag₂MoO₄). The effect of these different synthetic methods on the morphology and the optical, colourimetric and photocatalytic properties were evaluated by different characterization techniques. X-ray diffraction patterns, Rietveld refinement data, and Raman spectroscopies in the infrared region with Fourier transform indicated for all β -Ag₂MoO₄ crystals a spinel-like cubic structure, with *Fdm* space group and symmetry point group O_h^h . Field emission scanning electron microscopy images found that the different synthesis routes enabled the formation of β -Ag₂MoO₄ crystals with different shapes and sizes. Spectroscopy measurements in the ultraviolet-visible (UV-Vis) region showed three main absorptions in the UV region (280, 310 and 340 nm). In comparison, the UV-Vis analysis in diffuse reflectance mode noticed an energy absorption tail in the UV range varying between 3.25 eV and 3.3 eV. The quantitative data obtained in the colourimetric analysis indicate that the β -Ag₂MoO₄ crystals have a desirable characteristic for developing inorganic pigments with colours ranging from beige to brown. They performed photocatalytic tests with UV-C, UV-B, UV-A, and visible light lamps. The β -Ag₂MoO₄ crystals prepared by the CP method showed a higher rate of degradation, approximately 85.12% of the rhodamine B dye solution under exposure to UV-C light for 240 min.

Keywords: Synthesis methods; β -Ag₂MoO₄ crystals; Colorimetry; Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Representação esquemática das células unitárias da (a) estrutura tetragonal da fase α - Ag_2MoO_4 e (b) da estrutura cúbica para a fase β - Ag_2MoO_4	21
Figura 2.2. (a) Estrutura de bandas teórico e (b) espectro de reflectância difusa experimental do β - Ag_2MoO_4	22
Figura 2.3. Espectro de absorção UV-Vis de heteroestruturas de α/β - Ag_2MoO_4 feitas através do método de spray pirólise ultrassônica tratadas em diferentes temperaturas...	23
Figura 2.4. Diferentes morfologias para o β - Ag_2MoO_4 : (a) nanobastões, (b) cubos, (c) octaédrios, (d) polígonos regulares e (e) batatas.....	24
Figura 2.5. Representação do método de mistura de estado sólido	27
Figura 2.6. Histórico das aplicações do Ag_2MoO_4 ao longo do tempo.	29
Figura 2.7. Fórmula molecular do corante RB.....	31
Figura 2.8. Esquema representativo do processo de separação de cargas do par e^-/h^+ em um óxido semiconductor sob irradiação de luz com energia igual ou superior ao intervalo de E_{gap}	33
Figura 2.9. Diagrama de cromaticidade $Y_{x,y}$ do CIE 1931.....	36
Figura 2.10. Sistema de coordenadas de cores CIELAB	37
Figura 3.1. Esquema da metodologia de síntese do β - Ag_2MoO_4 via rota de PC.....	39
Figura 3.2. Esquema da metodologia de síntese do β - Ag_2MoO_4 via rota SQ.....	40
Figura 3.3. Esquema da metodologia de síntese do β - Ag_2MoO_4 via rota IISQRR.	40
Figura 3.4. Esquema da metodologia de síntese do β - Ag_2MoO_4 via rota HC.....	41
Figura 4.1. Padrões de DRX normalizados para os cristais de β - Ag_2MoO_4 sintetizados pelos métodos de PC, IISQRR, SQ e HC. As linhas verticais () indicam as respectivas posições e intensidades encontradas na placa COD-CIF nº 36187 correspondente à fase β - Ag_2MoO_4 e estrutura cúbica do tipo espinélio.....	45
Figura 4.2. Padrões resultantes do refinamento Rietveld dos difratogramas de DRX dos cristais de β - Ag_2MoO_4 sintetizados pelos métodos de PC(a), IISQRR(b), SQ(c) e HC(d).....	47
Figura 4.3. Representação esquemática das células unitárias dos cristais de β - Ag_2MoO_4 preparados pelos métodos de PC (a), SQ (b), IISQRR (c) e HC (d).....	50

Figura 4.4. Espectros Raman dos cristais de β - Ag_2MoO_4 preparados pelos métodos de PC, SQ, IISQRR, HC.....	52
Figura 4.5. Espectros de IV 4000 a 500 cm^{-1} dos cristais de β - Ag_2MoO_4 obtidos pelos métodos de PC, IISQRR, SQ e HC	55
Figura 4.6. Imagens de MEV-EC dos microcristais de β - Ag_2MoO_4 feitos pelos métodos de PC (a-d), SQ (e-h), IISQRR (i-l) e HC (m-p).....	57
Figura 4.7. (a) Espectro de absorção de UV-Vis com ampliação da (b) seção destacada e espectros UV-Vis no modo de refletância difusa para os microcristais de β - Ag_2MoO_4 preparados pelos métodos de síntese de (c) PC, (d) IISQRR, (e) SQ, e (f) HC.....	64
Figura 4.8. Disco de cores 2D com diagrama de cromaticidade L^* , a^* e b^* de acordo com o espaço de cores CIELAB (1976) e valores RGB para microcristais β - Ag_2MoO_4 sintetizados pelos métodos (a) IISQRR, (a)PC, (c) SQ, e (d) HC.....	67
Figura 4.9. Curvas de decaimento relativo da concentração da solução do corante RB ao longo do tempo de fotólise e fotocatalise, usando microcristais de β - Ag_2MoO_4 como catalisador, expostos a radiação de luz (a) UV-C, (b) UV-B, (c) UV-A, (d) e luz visível, (e) taxa de degradação dos testes fotocatalíticos.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Estado da arte da síntese do β -Ag ₂ MoO ₄	25
Tabela 2.2. Características gerais do corante RB.....	32
Tabela 4.1. Parâmetros de rede, volume da célula unitária, coordenadas atômicas e ocupação local, obtidas através do refinamento de Rietveld para os microcristais β -Ag ₂ MoO ₄ sintetizados via método PC (a), SQ (b), IISQRR (c) e HC (d).....	48
Tabela 4.2. Posições relativas dos quatro modos experimentais ativos no Raman para os cristais de β -Ag ₂ MoO ₄ obtidos pelos métodos de PC, SQ, IISQRR e HC.....	54
Tabela 4.3. Posições relativas das frequências de vibração do modo T _{1u} para os cristais de β -Ag ₂ MoO ₄ obtidos pelos métodos de PC, IISQRR, SQ e HC.....	56
Tabela 4.4. Parâmetros de rede médios, ângulos, Grupo Laue ($m\bar{3}m$), índices de Miller (h, k, l) para a notação de planos de rede e distâncias usadas na modelagem computacional com diferentes planos cristalográficos de microcristais β -Ag ₂ MoO ₄ sintetizados pelos métodos de PC (a, b) e método HC (c).....	61
Tabela 4.5. Coordenadas colorimétricas e nomes de cores para microcristais β -Ag ₂ MoO ₄ , sintetizados pelos métodos IISQRR, PC, SQ e HC.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- β – fase beta;
- α – fase alfa;
- λ – Comprimento de onda;
- ® – Marca registrada;
- e^- – Elétron;
- h^+ – Buraco ou lacuna;
- g – Gerade;
- u – Ungerade;
- μm – Micrômetro;
- a^* – Coordenada de cromaticidade: -a (verde) e +a (vermelho);
- Ag – Átomo de prata;
- Ag^0 – Prata reduzida
- Ag_2MoO_4 . molibdato de prata;
- Ag_2O – Óxido de prata;
- AgNO_3 – Nitrato de prata;
- AM – Azul de Metileno;
- b^* – Coordenada de cromaticidade: -b (azul) e +b (amarelo);
- BaSO_4 – Sulfato de bário;
- BC – Banda de Condução;
- BV – Banda de Valência;
- C – Saturação ou croma;
- CIE – *Commission Internationale de l'Eclairage*;
- CIELAB – Espaço da cor que segue as normas da CIE e tem coordenadas cartesianas L^* , a^* , b^* ;
- CO_2 – Molécula de dióxido de carbono;
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente;
- Co-p – Co-precipitação;
- DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio;
- DQO – Demanda Química de Oxigênio;
- DRX – Difração de Raios-X;
- E – Energia;
- E_{gap} – Banda proibida ou “*band gap*”;
- eV – Elétron-Volt;
- H – Hidrotérmico;
- H – Matiz ou tonalidade;
- H_2O – Molécula de água;
- $\text{H}_2\text{O-DI}$ – Água deionizada;
- HAM – Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas;
- HC – Hidrotérmico Convencional;
- HEX – Hexadecimal.
- HS – Hidrotérmico Simples;
- ICSD – *Inorganic Crystal Structure Data*;
- IISQRR – Injeção de Íons em Solução a Quente com Rápido Resfriamento;
- IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*;
- IV-TF – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier;
- KBr – Brometo de potássio;
- L^* – Luminosidade;
- MEV-EC – Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo;
- Mo – Átomo de molibdênio;
- MoO_4^{2-} – Íons molibdênicos;
- $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Molibdato de sódio di-hidrato;
- nm – Nanômetros;

NPsAg – Nanopartículas de prata;
O – Átomo de oxigênio;
O²⁻ – Radical superóxido;
OH⁻ – Hidroxilas;
OH• – Radicais livre de hidroxila;
PC – Precipitação Controlada;
pH – Potencial de Hidrogenação;
POA's – Processos Oxidativos Avançados;
PVP – Polivinilpirrolidona;
RB – Rodamina B;
RGB – *Red; Green; Blue*;
RPM – Rotação Por Minuto;
SQ – Sonoquímico;
TD – Transição Direta;
TD – Transição Indireta;
UV – Ultravioleta;
VESTA – *Visualization for Electronic and Structural Analysis*;
Vis – Visível;

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	17
1.1 Apresentação	17
1.2 Objetivos.....	19
1.2.1 <i>Objetivo geral</i>	19
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	19
CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1 Molibdatos	20
2.2 Molibdato de prata (Ag_2MoO_4)	20
2.3 Principais rotas de síntese para a obtenção de cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$	26
2.4 Poluição dos recursos hídricos.....	30
2.5 Contaminação da água por efluentes industriais têxteis.....	31
2.6 Rodamina B (RB).....	31
2.7 Processos Oxidativos Avançados (POA's): fotocatalise heterogênia.....	32
2.8 Pigmentos	34
2.8.1 <i>Pigmentos inorgânicos</i>	34
2.8.2 <i>Propriedades dos pigmentos inorgânicos</i>	35
2.8.3 <i>Aspectos da cor e parâmetros colorimétricos</i>	35
2.8.4 <i>Sistemas colorimétricos</i>	36
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	38
3.1 Materiais e reagentes.....	38
3.2 Síntese dos cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$	38
3.2.1 <i>Síntese via rota de precipitação controlada (PC)</i>	39
3.2.2 <i>Síntese via rota sonoquímica (SQ)</i>	39
3.2.3 <i>Síntese via rota de injeção de íons em solução a quente com rápido resfriamento em banho de gelo (IISQRR)</i>	40
3.2.4 <i>Síntese via rota hidrotérmica convencional (HC)</i>	41
3.3 Caracterização.....	41
3.3.1 <i>Difração de raios-X (DRX)</i>	41
3.3.2 <i>Refinamento Rietveld</i>	42
3.3.3 <i>Células unitárias</i>	42

3.3.4 Espectroscopia Raman	42
3.3.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)	42
3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC)	42
3.3.7 Espectroscopia no ultravioleta-visível	43
3.4 Colorimetria	43
3.5 Ensaio fotocatalítico	43
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 Difração de raios-X	44
4.2 Refinamento Rietveld	46
4.3 Representação esquemáticas das células unitárias	49
4.4 Espectroscopia Raman	51
4.5 Espectroscopia no infravermelho (IV-TF)	54
4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EC)	56
4.7 Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis)	63
4.8 Colorimetria	66
4.9 Ensaio fotocatalítico	70
CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
5.1 Conclusões	76

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

O molibdato de prata (Ag_2MoO_4) é um material semicondutor que exibe uma transição eletrônica indireta entre a banda de valência e a banda de condução. A fase mais estável é do tipo beta (β), referente a estrutura cubica, que apresenta diferentes propriedades eletrônicas, tais como alta condutividade elétrica, fotoluminescência, baixa toxicidade^{1,2}. Além dessas, exibem propriedades, como: atividade antibacteriana, fotocatalítica e eletrocatalítica³⁻¹⁰.

Devido à possibilidade de ser preparar nano e microcristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ em condições brandas de temperaturas, descritas em muitas pesquisas¹¹⁻¹⁶, e por consequência disso, avanços nas metodologias de síntese desse material têm sido aprimorados em trabalhos recentes. Esses avanços contornaram os problemas das primeiras rotas sintéticas, que preparavam o $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ com características indesejáveis, como: baixa homogeneidade química, partículas grandes, muitos aglomerados e impurezas¹⁷⁻¹⁹.

Dentre os avanços recentes pode-se citar: a ampliação de suas propriedades eletrônicas, em particular sua propriedade catalítica, graças à obtenção de cristais com alta pureza²⁰, elevada área superficial²¹, menores valores de banda proibida ou de “*band gap*” (E_{gap}), maior controle morfológico e cristais com facetas mais energéticas²². A possibilidade de ajustar também os parâmetros durante a síntese do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ proporcionou a esse semicondutor diversas aplicações ambientais, tais como catalisador ou fotocatalisador em processos oxidativos avançados (POA's) onde os resultados encontrados tem sido promissores utilizando diferentes tipos de radiação^{23,24}.

Recentemente foi realizado um estudo de revisão bibliográfica²⁵, sobre o histórico e avanço das pesquisas referentes ao Ag_2MoO_4 com foco principalmente nos conhecimentos e desafios remanescentes em termos de sua síntese, caracterização e aplicações, com ênfase em sua propriedade como fotocatalisador nos POA's. Os resultados observados neste estudo revelaram que Ag_2MoO_4 pode ser obtido por distintas rotas de sínteses e que essas possibilitam a este semicondutor diversas características estruturais, ópticas e morfológicas. A respeito do

seu emprego como fotocatalisador foi identificado pelos autores que o Ag_2MoO_4 possui boas perspectivas para uso em reações de oxidação/redução para tratamento de água e efluentes¹⁷⁻¹⁹.

Vale ressaltar que até o momento não há estudos comparativos a respeito da influência de diferentes métodos de síntese do Ag_2MoO_4 sobre a morfologia, propriedades ópticas, colorimétricas e fotocatalíticas. No entanto, a influência dos métodos de preparação nas propriedades de outros materiais semicondutores já foi discutida, a exemplo do trabalho realizado recentemente por Oliveira *et al.*^{26,27} em que foi preparado tungstato de níquel (NiWO_4) e tungstato de cobalto (CoWO_4) usando o método de co-precipitação (Co-p) e o método dos precursores poliméricos (PP). Esses métodos promoveram alterações consideráveis nas propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e colorimétricas, apresentando resultados positivos para seu uso como pigmentos inorgânicos para ambos os materiais e supercapacitoras para nanocristais de CoWO_4 .

Diante disso, entendeu-se a importância do estudo de diferentes rotas de síntese, para a obtenção de determinadas propriedades que podem ser cruciais no melhoramento das aplicações do Ag_2MoO_4 . Partido dessa ideia, esta pesquisa teve como finalidade a preparação de cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ através de quatro métodos de síntese, sendo eles: de precipitação controlada, injeção de íons em solução a quente com rápido resfriamento, sonoquímico e hidrotérmico convencional. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, refinamentos Rietveld, espectroscopia micro Raman, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e espectroscopia na região do ultravioleta-visível. Além disso, foi realizada a análise quantitativa das coordenadas colorimétricas e a avaliação da atividade fotocatalítica desses cristais na degradação do corante orgânico rodamina B utilizando lâmpadas com emissão em diferentes regiões do ultravioleta (UV-A, -B, e-C) e no visível.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Investigar o efeito de diferentes rotas de síntese e lâmpadas com emissão na região do ultravioleta (UV–A, UV–B, e UV–C) e no visível sobre a morfologia, propriedades ópticas, fotocatalíticas e colorimétricas do β -Ag₂MoO₄.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar cristais de β -Ag₂MoO₄ pelos métodos de precipitação controlada, injeção de íons em solução a quente com rápido resfriamento, sonoquímico e hidrotérmico convencional;
- Confirmar a eficácia das metodologias utilizadas através do cálculo dos parâmetros de rede e de qualidade (R_{exp} , R_{wp} , R_{b} , χ^2 e GOF) pelo método de Refinamento Rietveld e modelar as células unitárias dos materiais;
- Determinar, através da técnica de Difração de raios–X, a estrutura cristalina dos materiais preparados;
- Confirmar os modos ativos nos espectros Raman e no infravermelho com transformada de Fourier;
- Determinar, através de análise de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, a morfologia predominante dos cristais obtidos em cada metodologia;
- Obter os valores de energia de banda proibida dos cristais, utilizando a espectroscopia na região do ultravioleta-visível no modo reflectância difusa;
- Determinar as coordenadas colorimétricas dos materiais obtidos, e;
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos mesmos na degradação da solução do corante rodamina B, sob irradiação de diferentes lâmpadas com emissão nas regiões do ultravioleta (UV–A, UV–B e UV–C) e visível.

Capítulo 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Molibdatos

O molibdato é um oxianion de molibdênio (Mo) com a fórmula MoO_4^{2-} , geometria tetraédrica e grupo pontual T_d^{28} . O átomo Mo encontra-se no estado de oxidação +6, formando ligações iônicas com quatro átomos de oxigênio (O). Por consequência, a carga resultante do ânion é -2. Os molibdatos são importantes materiais inorgânicos que podem ser encontrados na natureza em minerais ou sintetizados na forma de óxidos metálicos, ou cerâmicas avançadas²⁹.

A relevância no estudo de matérias a base do íon MoO_4^{2-} está ligada diretamente as suas propriedades ópticas e alta estabilidade química e estrutural, que confere a esses materiais características específicas, tais como: alta cristalinidade e propriedades catalíticas, por consequências inúmeras aplicações, a saber: em cintiladores, materiais fotoluminescentes, lasers, fibras ópticas, em micro-ondas³⁰⁻³². Além disso, suas aplicações se estendem até o seu emprego como agentes antivirais, bactericidas³³ e anticancerígenos³⁴.

Os molibdatos podem apresentar dois tipos de estruturas eletrônicas, ambas relacionadas a fórmula geral AMoO_4 , a saber: as “*wolframitas*” de estrutura monoclinica^{12,14-16,35} e “*scheelitas*” com estrutura tetragonal, grupo espacial $I4_1/a$ e grupo pontual C_{4h}^6 ^{9,36}. Na fórmula AMoO_4 , o termo “A” corresponde tanto aos cátions divalentes (A^{2+}), que comumente podem ser: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} , como também a cátions monovalentes. Neste último caso, a fórmula geral é X_2MoO_4 , no qual $X = \text{Li}$, Tl , Na , K , Cs , Rb e Ag . Dentre estes, o molibdato de prata (Ag_2MoO_4) tem despertado grande interesse na comunidade científica por apresentar dois tipos de estruturas eletrônicas segundo as condições de síntese em que é submetido³⁷.

2.2 Molibdato de prata (Ag_2MoO_4)

A temperatura ambiente o Ag_2MoO_4 exibe uma estrutura cúbica do tipo espinélio relacionada a fase beta (β) a qual é sua fase mais estável^{20,38,39}. Entretanto, quando submetido a

altas pressões hidrostáticas, estes cristais apresentam estrutura tetragonal associada a fase alfa (α) sendo metaestável⁴⁰⁻⁴². Portanto, podem existir dois tipos de cristais, um estável β - Ag_2MoO_4 e outro metaestável α - Ag_2MoO_4 .

Na estrutura tetragonal do α - Ag_2MoO_4 , mostrada na Figura 2.1(a), os átomos de Mo encontram-se no centro e são coordenados por seis átomos de O, formando “clusters” octaédricos de $[\text{MoO}_6]$, enquanto os átomos de Ag são coordenados por nove átomos de O e produzem clusters deltaédricos de $[\text{AgO}_9]$ ^{41,43}. Porém, na estrutura cúbica do tipo espinélio do β - Ag_2MoO_4 , vista na Figura 2.1(b), os átomos de Mo são coordenados somente por quatro átomos de O, formando clusters tetraédricos de $[\text{MoO}_4]$ (unidades azul-escuras na Figura 2.1(b)), ao passo que os átomos de Ag são coordenados por seis átomos de O, gerando clusters octaédricos distorcidos de $[\text{AgO}_6]$ (unidades azul-claro na Figura 2.1(b))^{44,45}.

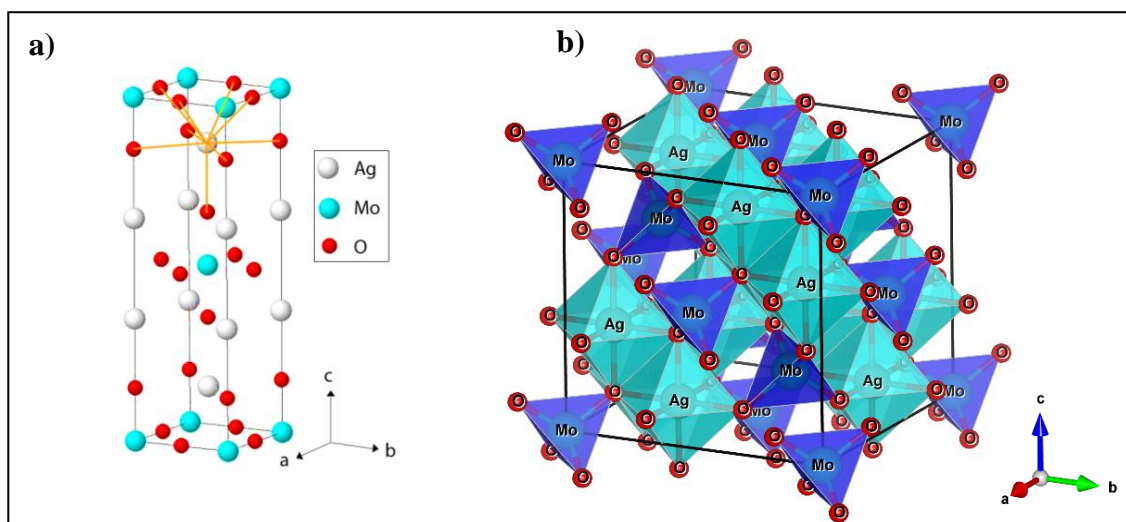


Figura 2.1. Representação esquemática das células unitárias da (a) estrutura tetragonal da fase α - Ag_2MoO_4 e (b) da estrutura cúbica para a fase β - Ag_2MoO_4 .

Fonte: NG *et al.*, 2015; autor, 2022.

Devido a maior estabilidade da fase β , esta tem sido mais descrita na literatura, principalmente no que diz respeito as suas características ópticas, morfológicas e catalíticas²⁵. Sobre as propriedades ópticas do β - Ag_2MoO_4 , é sabido que este apresenta um perfil de transição eletrônica do tipo indireta, isto é, o máximo de energia (E) de sua banda de valência (BV) não coincide com o mínimo de E da sua banda de condução (BC), conforme visto no espectro de reflectância difusa teórico da Figura 2.2(a). No entanto, existem trabalhos que relatam a transição eletrônica direta do β - Ag_2MoO_4 ⁴⁶⁻⁴⁸. O seu valor de energia de banda proibida ou “band gap” (E_{gap}) (diferença mínima existente entre os níveis de energia da BV e

BC) varia de 3,2 a 3,9 elétrons volts (eV), que o caracteriza como um semicondutor, Figuras 2.2(a,b)^{23,39,49–51}.

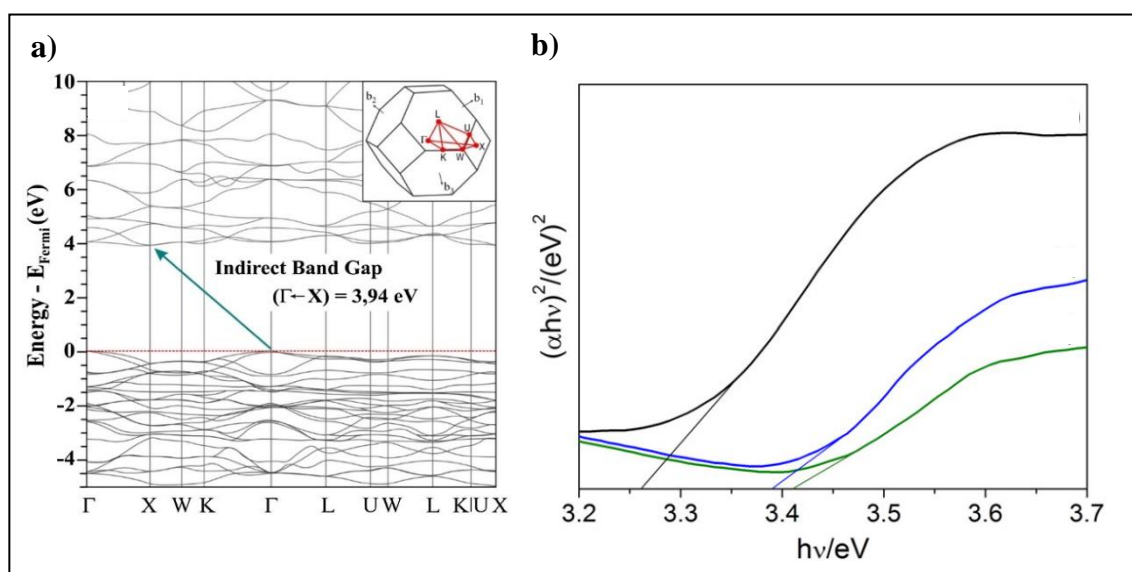


Figura 2.2. (a) Estrutura de bandas teórico e (b) espectro de refletância difusa experimental do β - Ag_2MoO_4 .

Fonte: Silva *et al.* 2021; Oliveira *et al.* 2017^{23,52}.

Os valores de energia de E_{gap} possibilitam que o β - Ag_2MoO_4 apresente uma absorção energética na faixa que compreende o UV, especificamente a região de comprimento de onda de 280 a 360 nm. Por esse motivo, vários estudos concentram-se na fotoativação desse semicondutor mediante irradiação de luz UV^{38,45,46,53–56}.

A Figura 2.3 mostra a absorção máxima de energia de heteroestruturas das fases α/β - Ag_2MoO_4 feitas através do método de “*spray*” pirólise ultrassônica⁴⁰. Neste trabalho Ferreira *et al.*⁴⁰ investigaram a influência da temperatura nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas. Foi investigado ainda o desempenho das amostras sintetizadas na degradação do corante azul de metileno (AM) sob irradiação de luz UV-Vis. Os matéria apresentaram uma boa resposta fotocatalítica, degradando 100% da solução do corante AM após 45 min de irradiação. As amostras sintetizadas apresentaram absorções máximas na região UV, localizadas em 230, 270 e 320 nm. O tratamento térmico provocou o aparecimento de pequenas bandas próximas à região do visível.

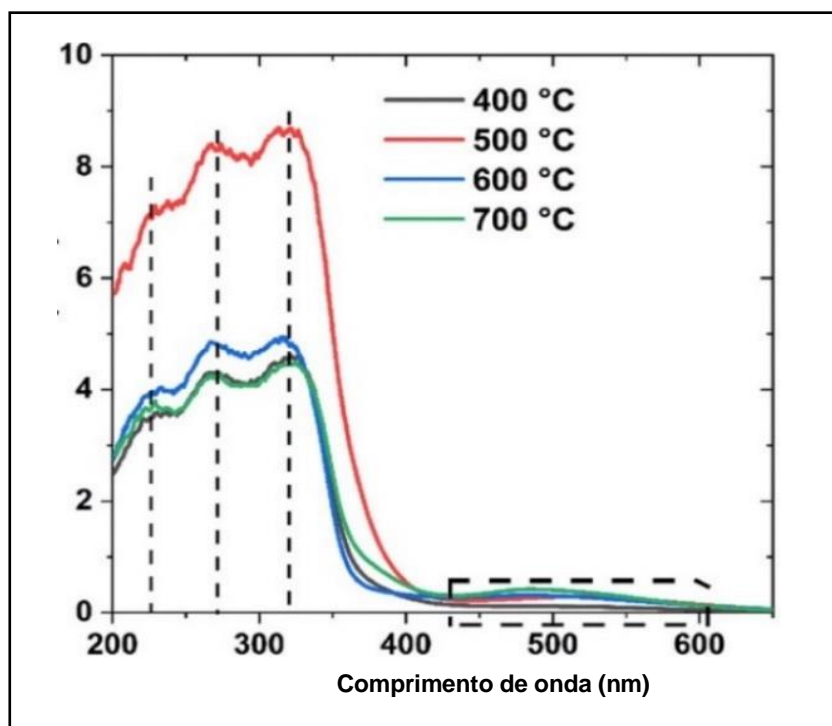


Figura 2.3. Espectro de absorção UV-Vis de heteroestruturas de $\alpha/\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ feitas através do método de spray pirólise ultrassônica tratadas em diferentes temperaturas.

Fonte: Adaptada de Ferreira *et al.*, 2020⁴⁰.

O $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ é um semicondutor interessante porque várias morfologias podem ser produzidas simplesmente manipulando as condições experimentais, Figuras 2.4(a-e). Dependendo da estratégia de recristalização, diferentes morfologias podem ser obtidas, incluindo: nanobastões⁴⁸ (Figura 2.4(a)), cubos⁵⁴ (Figura 2.4(b)), octaédrico⁵⁷(Figura 2.4(c)), polígonos regulares⁵⁸ (Figura 2. 4(d)), batatas²⁰ (Figura 2.4(e)), etc. Além de mudanças nos valores de E_{gap} ²⁵. Um levantamento das morfologias possíveis para o $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ são mostradas na Tabela 2.1

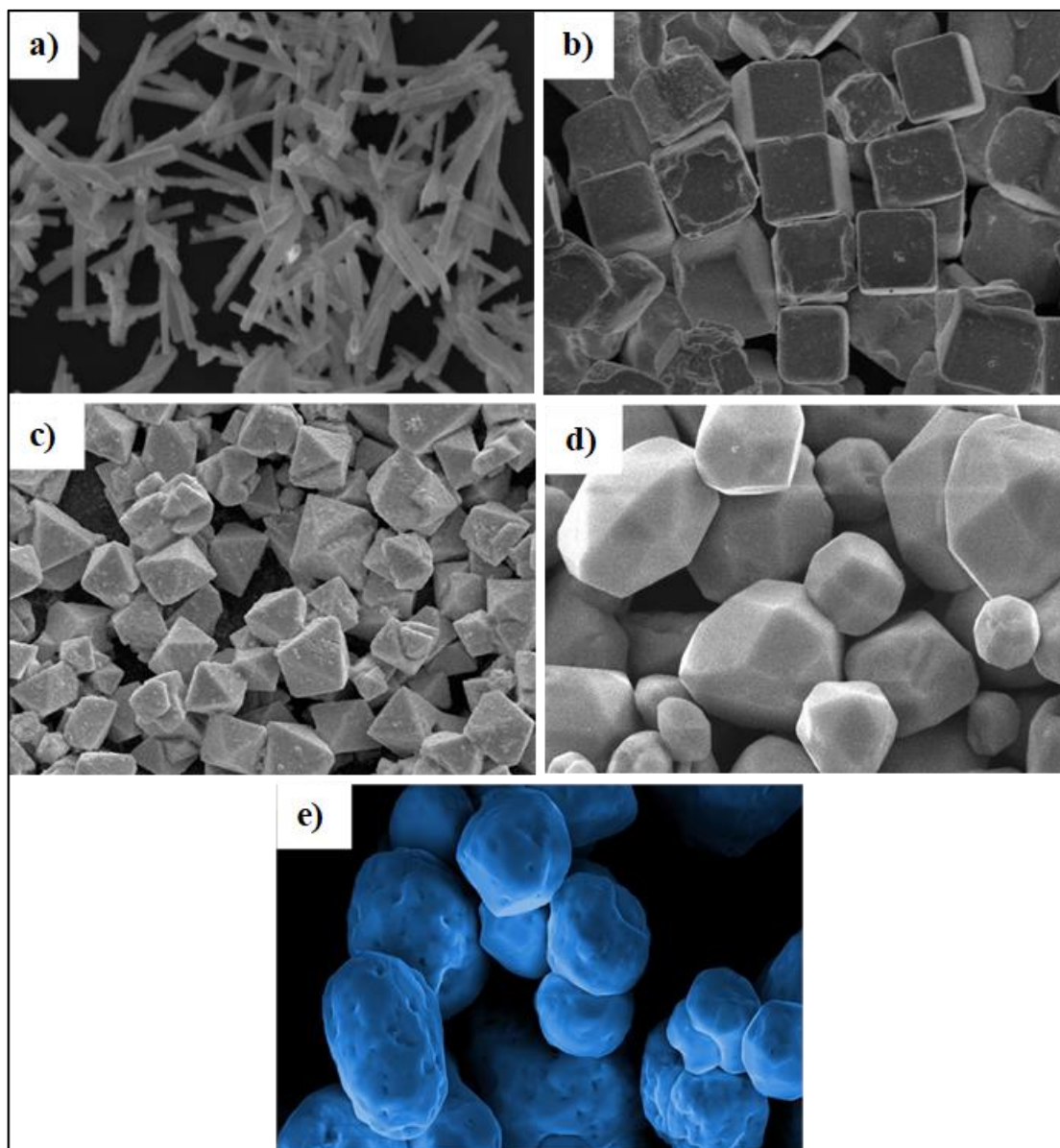


Figura 2.4. Diferentes morfologias para o β - Ag_2MoO_4 : (a) nanobastões, (b) cubos, (c) octaédricos, (d) polígonos regulares e (e) batatas.

Fonte: Adaptada de Santana *et al.*, 2020⁴⁸; Oliveira *et. al.*, 2017⁵⁴; Yang *et al.* 2017⁵⁷; Tang *et al.* 2017⁵⁸; Coimbra *et al.* 2019²⁰.

Tabela 2.1. Estado da arte da síntese do β -Ag₂MoO₄

Morfologia (μm)	E_{gap} (eV)	Método de síntese	Ref.	Morfologia (μm)	E_{gap} (eV)	Método de síntese	Ref.
Micropartículas irregulares (2,1-3,7)	3,33 (TI)	IISQRR	⁴⁵	Tipo bata (4)	3,27 (TI)	SQ	³⁸
Partículas irregulares (7-9)	Não avaliado	H	⁵³	Micropartículas irregulares	3,19 (DT)	Precipitação sequencial simples	⁵⁹
Cubos aglomerados (1,5-3)	3,37 (TI)	Reação de estado sólido	⁶⁰	Tipo borboleta	3,22 (DT)	Reação de fusão térmica Com o PVP	⁶¹
Nanobastões (0,02-1)	3,15 (TD)	HAM Co-P	⁴⁸	Partículas octaédricas	3,05 (TT)	Troca aniônica <i>in situ</i> por ultrassom	⁶²
Quase-esférico (~4)	3,30 (TI)	SQ	³⁹	Cubos aglomerados (1)	3,38 (TD)	Redução <i>in situ</i>	⁶³
Quase-esférico (~1)	3,22 (TI)						
	3,34 (TI)						
Cristais alongados (~5)	3,36 (TI)						
Cristais alongados (~5,5)	3,38 (TI)						
Cristais alongados (~6)							
Nanocristais dendríticos; Nanoclusters (0,05)	Não avaliado	Polimerização assistida por acrilamida	⁶⁴	Partículas irregulares	3,24 (TD)	SQ	⁴⁷
Micropartículas irregulares (2-4)	3,89 (TI)	-	⁴¹	Esferas aglomeradas	3,26 (TD)	SQ	⁶⁵
Em forma de bastão	3,40 (TD)	Microemulsão	⁶⁶	Como pedra	3,33 (TI)	<i>In situ</i>	⁶⁷
Cubos aglomerados irregulares (1,9-5,5)	3,05 (TD)	<i>In situ</i>	⁶⁸	Micropartículas irregulares	3,20 (TI)	H <i>in situ</i>	⁶⁹
Em forma redonda (~1)	3,32 (TI) 3,33 (TI) 3,29 (TI)	Co-p diferentes solventes (água, etanol e amônia)	⁷⁰	Partículas irregulares (1-5)	3,16 (TI)	Crescimento <i>In situ</i>	⁷¹
Semelhante a batata (1-2)	3,14 (TD)	HS	⁷²	Tipo borboleta	3,09 (TD)	PC	⁵⁶
Partículas esféricas agregadas (5.5)	3,35 (TI)	HS	⁷³	Partículas irregulares (4-5)	Não especificado	Co-p	⁷⁴
Esférico tipo coral (4)	3,35 (TD)	Solvatação HAM	²³	Semelhante a batata (3-4)	3,32 (TD)	Precipitação sequencial	⁷⁵
Cubo truncado (4)	3,34 (TD)						
	3,33 (TD)						

Coral alongado (largura: 1; comprimento 5)							
Micropartículas poligonais	3,24 (TD)	Reação em fase de solução ou SQ	⁵⁸	Agregados esféricos	3,36 (TD)	Deposição <i>in Situ</i>	⁷⁶
Borboleta (2)	3,20 (TD)	Assistida por (PVP)	⁷⁷	Micropartícula s irregulares Tipo batata Coral (0,1 - 17)	3,35 (TI) 3,34- 3,33 (TI) 3,32 (TI)	H	⁷⁸
Octaédrico (6-8)	3,15 (DT)	HS Com dodecil sulfato (SDS)	⁵⁷				

Ref. = referências; *TI* = transição indireta; *TD* = transição direta; *PVP* = Polivinilpirrolidona; *H* = Hidrotérmico; *HS* = Hidrotérmico Simples; *HAM* = Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas; *Co-p* = Co-precipitação; *SQ* = Sonoquímica.

Fonte: Adaptado de Rocca, 2021²⁵

2.3 Principais rotas de síntese para a obtenção de cristais de β -Ag₂MoO₄

O primeiro a reportar as características do Ag₂MoO₄ foi Wyckoff em 1922⁷⁹. Em seus registros, ele descreveu a estrutura e propôs o primeiro arranjo cristalino desse material. Para obtenção do Ag₂MoO₄, Wyckoff utilizou o método de reação do estado sólido ou mistura de óxidos, representado na Figura 2.5. A maioria dos cristais obtidos apresentaram forma de placas octaédricas planas, bastante imperfeitas, de 3 a 4 μm . Para aquela época, este método era o mais convencional. O princípio básico dessa rota de síntese era a mistura mecânica de pós de óxidos, carbonatos ou sais, com posterior tratamento térmico, comumente em torno de 1200 °C⁸⁰⁻⁸². No entanto, este método apresentava desvantagens, pois possibilitava a formação de fases indesejada, ocasionadas pela presença de contaminantes adquiridos durante o processo da mistura mecânica, além disso, empregava altas temperaturas de processamentos que produziam materiais com baixa homogeneidade química.

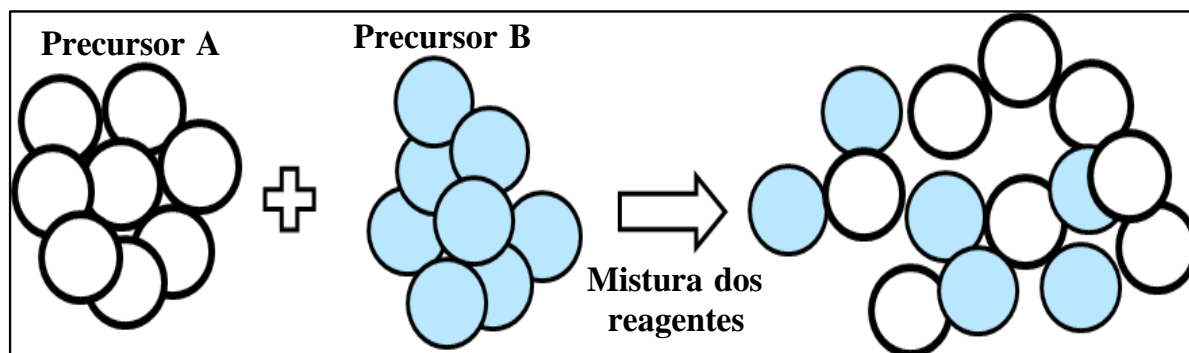


Figura 2.5. Representação do método de mistura de estado sólido

Fonte: Adaptado de Cabreton, 2007⁸³.

Posteriormente, outros métodos foram utilizados para obtenção do β - Ag_2MoO_4 , tais como: o de precipitação com calcinação em temperaturas elevadas¹⁷ e de crescimento de cristais empregando o processo denominado “Czochralski”¹⁸. No entanto, estes métodos de sínteses necessitam de altas temperaturas, longos tempos de processamento e equipamentos sofisticados com elevado custo de manutenção. Além disso, essas metodologias induzem a formação de fases deletérias (ou secundárias), cristais com forma e tamanhos irregulares e granulometria não-homogêneas¹⁸.

Somente a partir de 2004 é mencionado o preparo do β - Ag_2MoO_4 via síntese química obtida através do método hidrotérmico (H) em diferentes faixas de pH. Os cristais obtidos apresentaram tamanhos nanométricos e morfologias semelhantes a bastões⁸⁴. Desde então, vários métodos de síntese têm sido desenvolvidos e utilizados para o preparo de micro e nano cristais de β - Ag_2MoO_4 , sendo eles: de precipitação controlada (PC)^{19,85}, sonoquímico (SQ)²⁰, injeção de íons em solução a quente com rápido resfriamento⁴⁵ (IISQRR) e hidrotérmico convencional (HC)⁸⁶.

Ng *et al.*²² prepararam cristais de α - β - Ag_2MoO_4 com formas uniformes e bem definidas através do método de PC com otimização de parâmetros experimentais, como concentração de reagentes, modo de adição e temperatura. Esses fatores possibilitaram seu uso como catalisador nos processos de degradação de poluentes orgânicos, utilizando POA's, especificamente na fotocatalise heterogênea^{23,24}. Em outro artigo, Chen e co-autores⁸⁵ prepararam heterojunções β - $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{BiVO}_4$ usando o método de precipitação simples e testaram a atividade fotocatalítica desses materiais na degradação do corante RB e cloridrato de tetraciclina obtendo um desempenho fotocatalítico de 92,6% na taxa de degradação desse poluente. Fabbro *et al.*⁷⁰ prepararam microcristais de β - Ag_2MoO_4 pelo método de co-precipitação com diferentes solventes (água, etanol e amônia) em várias faixas de pH e investigaram suas propriedades

antifúngicas e ópticas. Os resultados demonstraram que, os diferentes solventes possibilitam pequenas variações em sua morfologia, nos valores de E_{gap} e atividade antifúngica considerável contra o fungo *Candida Albicans*.

Recentemente, Ferreira *et al.*⁸⁷ investigaram a influência do pH do meio reacional na síntese do Ag_2MoO_4 conduzido pelo método SQ. Materiais com diferentes fases foram obtidos partículas com forma assimétrico de nanobastões (em pH ácido) e sem forma definida (em pH básico) de ordem micrométrica. A propriedade fotocatalítica desses pôs foi avaliada frente a degradação do corante AM sob irradiação de luz UV. Os catalisadores mostraram-se promissores na fotodegradação do AM, mineralizando cerca de 95% de sua concentração após 35 min de irradiação.

Em um estudo recente, Teodoro *et al.*⁸⁸ relataram a obtenção de nanocristais de β - Ag_2MoO_4 através do método HAM usando água e amônia como solvente a uma temperatura de processamento de 120, 130, 140 e 150 °C, e os materiais preparados exibiram uma emissão de fotoluminescência pronunciada na região espectral do vermelho. Em outro trabalho, Gouveia *et al.*,² realizaram um estudo teórico e experimental sobre a estrutura eletrônica e propriedades fotoluminescentes de microcristais de β - Ag_2MoO_4 com diferentes tamanhos e formas preparados pelo método HM.

Em toda a literatura, apenas um artigo relatou a preparação de microcristais de β - Ag_2MoO_4 sintetizados pelo método de injeção de íons em solução quente (a 90 °C por 1 min) com resfriamento rápido por imersão em banho de gelo ou método IISQRR⁴⁵. Neste artigo, Cunha *et al.*⁴⁵ empregaram esta rota de síntese para preparar microcristais de molibdato de prata e zinco [β - $\text{Ag}_{2-2x}\text{Zn}_x$) MoO_4] com $x = 0; 0,01; \text{ e } 0,02$. Os materiais obtidos apresentaram uma taxa de fotodegradação de 99,99% do corante RB sob 120 min de irradiação de luz UV.

A possibilidade de obter o Ag_2MoO_4 , sobretudo na fase β , por diferentes métodos experimentais ampliaram as suas aplicações, como em vidros condutores de íons⁸⁹, em fotointerruptores¹, materiais antibacterianos⁵⁴, cerâmicas⁹⁰, eletrólitos⁸⁰ e em catálise^{58,65,68,91}. Na Figura 2.6 é visto um resumo dos avanços associados as aplicações do Ag_2MoO_4 ao longo dos anos.

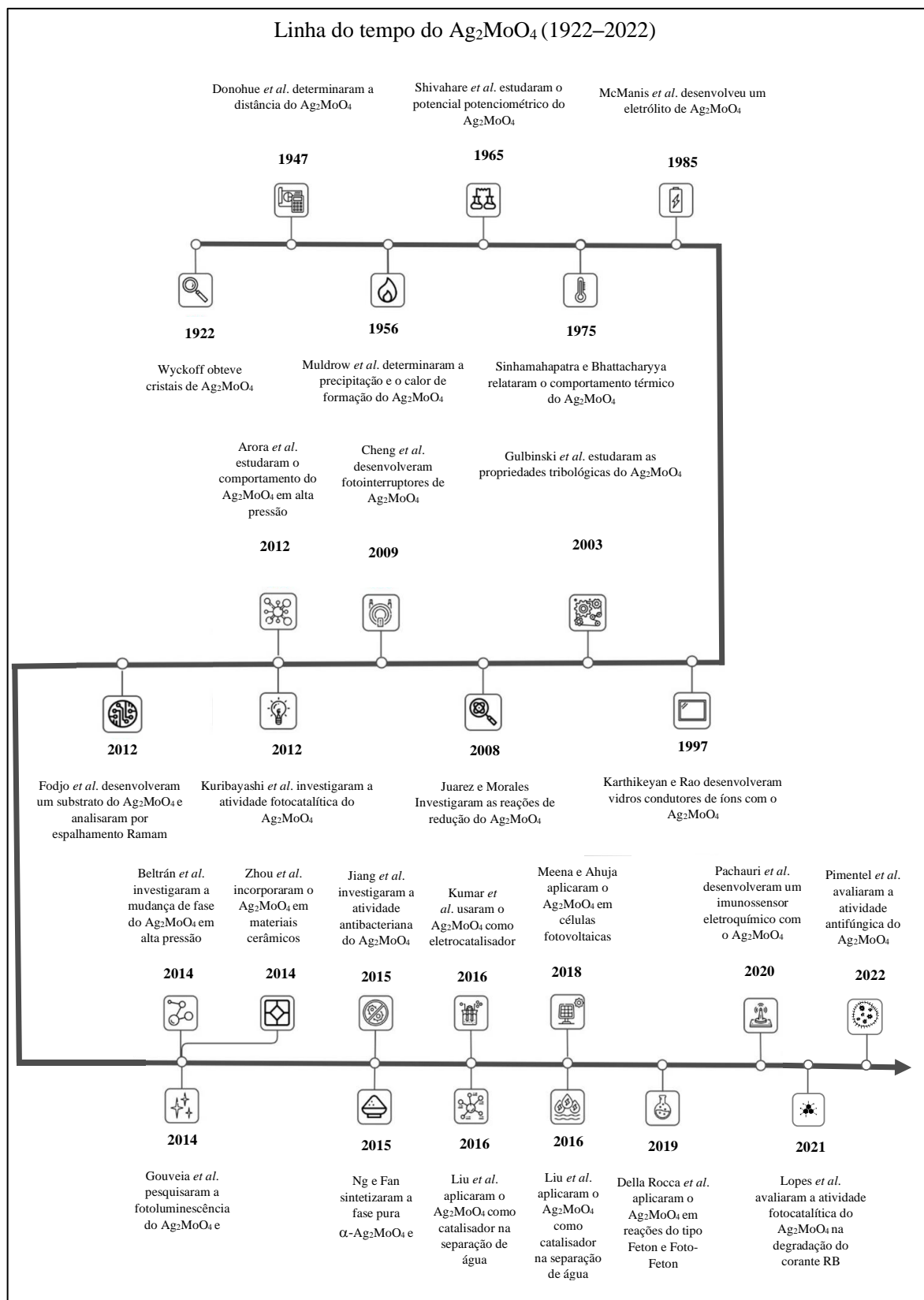


Figura 2.6. Histórico das aplicações do Ag_2MoO_4 ao longo do tempo.

Fonte: Adaptado de Rocca, 2021²⁵ e compilados^{1, 38, 41, 44, 47, 55, 56, 79, 89, 92–104}.

Dentre os principais avanços na síntese dos cristais de α/β -Ag₂MoO₄ ao longo do tempo, podemos destacar a evolução significativa na otimização do tamanho e forma desses cristais, devido o maior controle morfológico^{41,75,105,106}. Além disso, estes métodos também influenciaram nas estruturas eletrônicas dos catalisadores, modificando seu valor de E_{gap} (Tabela 2.1). Diante disso, entende-se a importância do estudo de diferentes rotas de síntese, para obtenção de determinadas propriedades que podem ser cruciais no melhoramento das aplicações do β -Ag₂MoO₄.

2.4 Poluição dos recursos hídricos

A grande demanda em serviços e produtos industriais tem gerado inúmeros impactos ambientais, tais como a poluição de rios, mares e lagos. Como consequência disso, há um grande descontrole no ciclo natural desses locais, afetando assim a fauna e a flora desses corpos hídricos, sem falar dos prejuízos econômicos e sociais de pessoas que vivem próximo e dependem desses ambientes. Conforme a resolução de número 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)¹⁰⁷, órgão vigente no Brasil responsável em estabelecer as normas de disposição e lançamento final de resíduos, determina que empresas geradoras de subprodutos devem minimizar a produção de resíduos, seja pela reutilização, reciclo ou tratamento, para só então descartá-los.

No entanto, devido à falta de fiscalização e de políticas mais rigorosas, muitas empresas não têm seguido essas recomendações e descartam os seus resíduos nos ambientes aquáticos sem o devido cuidado. Dentre os setores industriais que mais poluem os corpos hídricos destacam-se as indústrias têxteis associadas aos setores de moda e vestuário, que empregam, em grande escala, corantes sintéticos para tingir tecidos e couros, sendo essa a maioria do consumo de água, cerca de 100 m³ por tonelada de tecido produzido, permanecendo 40% da concentração do corante nos efluentes que são gerados.

O descarte incorreto desse tipo de efluente nos corpos hídricos causa uma alta demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO, respectivamente)¹⁰⁸. Por consequência disso, há alterações nos ciclos biológicos e redução da penetração da luz, que afeta o processo de fotossíntese, causando a morte da fauna e da flora desses ambientes. Além disso, a variedade e complexidade de produtos químicos presentes nestes corantes tem provocado mutações nos peixes, tornando-os inférteis e causando a extinção de muitas espécies^{109–112}.

2.5 Contaminação da água por efluentes industriais têxteis

Os corantes utilizados no processo de tingimento são comumente os de compostos orgânicos sintéticos, caracterizados como todo composto orgânico que consegue absorver ou refletir a luz visível, adquirindo a intensa coloração que confere aos corpos aos quais adere. Podem ser classificados de acordo com sua estrutura, grupo cromóforo (ligações azo–N=N–), método de fixação ou como aniônicos, catiônicos e não iônicos¹¹³.

Com base na estrutura química e no grupo cromóforo, os corantes podem ser classificados como xantenos, antraquinona, azo e triarilmetano. Segundo o método de fixação nas fibras dos tecidos, os corantes podem ser: ácido, dispersivos, direto, reativo, sulfúricos, à cuba, azoicos. Entre os corantes aniônicos estão os do tipo direto, ácido e os reativos, já a classe dos catiônicos compreende todos os básicos e a classe dos não iônicos estão os corantes dispersos^{114–116}.

2.6 Rodamina B (RB)

O corante Rodamina B (RB) (ou segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC): cloreto de 2-carboxifenil-6-dietilamino-3-xantenilideno-dietilamônio) é um exemplo de composto utilizado pelas indústrias têxteis para o tingimento de tecidos, empregado ainda pelas indústrias de papéis, madeiras, cartuchos, toners e alimentícia voltada para animais^{117,118}. As principais características desse corante estão dispostas na Tabela 2.2, assim como a sua estrutura molecular é vista na Figura 2.7.

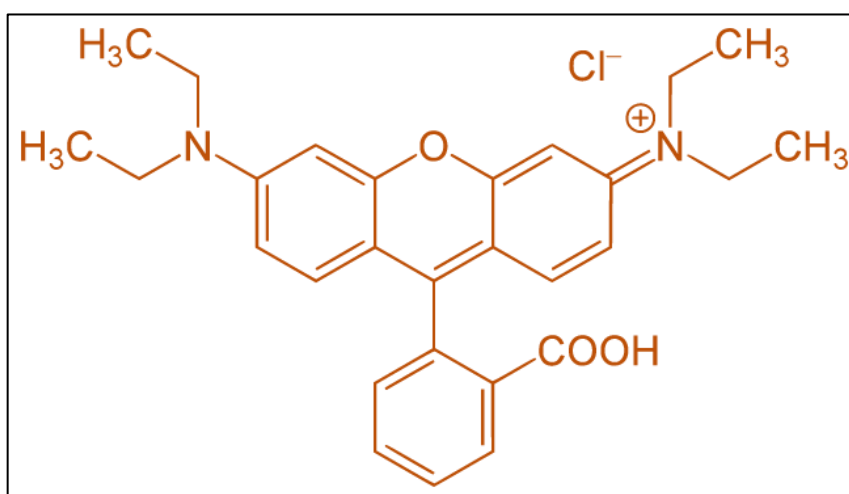


Figura 2.7. Fórmula molecular do corante RB.

Fonte: Adaptado de Silva, 2017¹¹⁹.

Tabela 2.2. Características gerais do corante RB

Corante RB	
Grupos cromóforo	–C=C–/–C=N–/Anel quinoide
Fórmula molecular	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃
Massa Molar	479,02 g/mol
Solubilidade em água	15 g/L
Absorção máxima de energia no comprimento de onda	543–557 nm
Classe Ionização	Básico
Classe Química	Xanteno
Aspecto físico	Por de cristais verdes/em solução aquosa, torna-se rosa

Fonte: Adaptado de Alcântara, 2015 ¹¹⁸.

Estudos mostram que o corante RB apresenta carcinogenicidade e neurotoxicidade, podendo causar irritações aos olhos, vias respiratórias e na pele¹²⁰. Além disso, a sua alta estabilidade e estrutura complexa conferem a esse corante uma difícil biodegradabilidade e fotodegradação. Por esse motivo, efluentes que o contém são extremamente prejudiciais aos corpos hídricos quando descartados inapropriadamente¹²¹. De modo a minimizar os impactos ambientais provocados pelo uso de corantes sintéticos orgânicos, especialmente o corante RB, vem sendo desenvolvido, pela comunidade científica, processos para o tratamento desses efluentes, dentre esses: os processos biológicos (aeróbio, anaeróbio, enzimático, etc.), processos físicos (decantação, filtração, adsorção) e processos químicos (incineração, eletroquímico, POA's, etc.)^{122,123}.

2.7 Processos Oxidativos Avançados (POA's): fotocatalise heterogênea

Os POA's têm ganhado ênfase como tecnologia inovadora no tratamento de águas residuais, por se basearem na geração de radicais livres de hidroxila (OH[•]) como agentes oxidantes, capazes de reagir com quase todas as classes de compostos orgânicos e promover a descontaminação por meio da mineralização de poluentes às substâncias inertes, tais como: dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e sais inorgânicos¹²⁴. Os POA's são divididos nas seguintes classes: fotocatalise¹²⁵, fotólise¹²⁶, processos fenton e foto fenton¹²⁷.

A fotocatalise heterogênea é uma técnica bastante promissora no controle da poluição ambiental das águas por efluentes de corantes orgânicos sintéticos, por apresentar vantagens,

frente os demais processos, tais como: não gera subprodutos nocivos, rentabilidade, reutilização do catalisador. A fotocatalise heterogênea pode ser definida como um processo que envolve reações redox induzidas por uma fonte de luz (UV ou visível), que pode ser natural ou artificial, na superfície de semicondutores inorgânicos¹²⁸.

O mecanismo das reações fotocatalíticas, vistas na Figura 2.8, pode ser esquematizado da seguinte forma: quando o semicondutor absorve a radiação de luz, com energia suficiente para vencer a E_{gap} , há a formação do par elétron/buraco (e^-/h^+). Quando este processo é eficiente, os h^+ formados na BV podem reagir com os grupos hidroxilas (OH^-) e/ou com a molécula de H_2O adsorvidas na superfície do catalisador e gerar os radicais OH^\bullet . Já os e^- na BC são capturados pelas moléculas do gás oxigênio (O_2) presentes no meio formando assim o radical superóxido (O_2^-). Com o tempo, esses radicais livres formados conseguem atacar as moléculas dos poluentes orgânicos, degradando-os e convertendo-os em CO_2 e H_2O . No entanto, quando esse processo de separação de cargas não é eficiente, elas podem sofrer recombinação interna, dissipando a energia na forma de calor, desativando o sistema e reduzindo a eficiência de degradação^{121,128-131}.

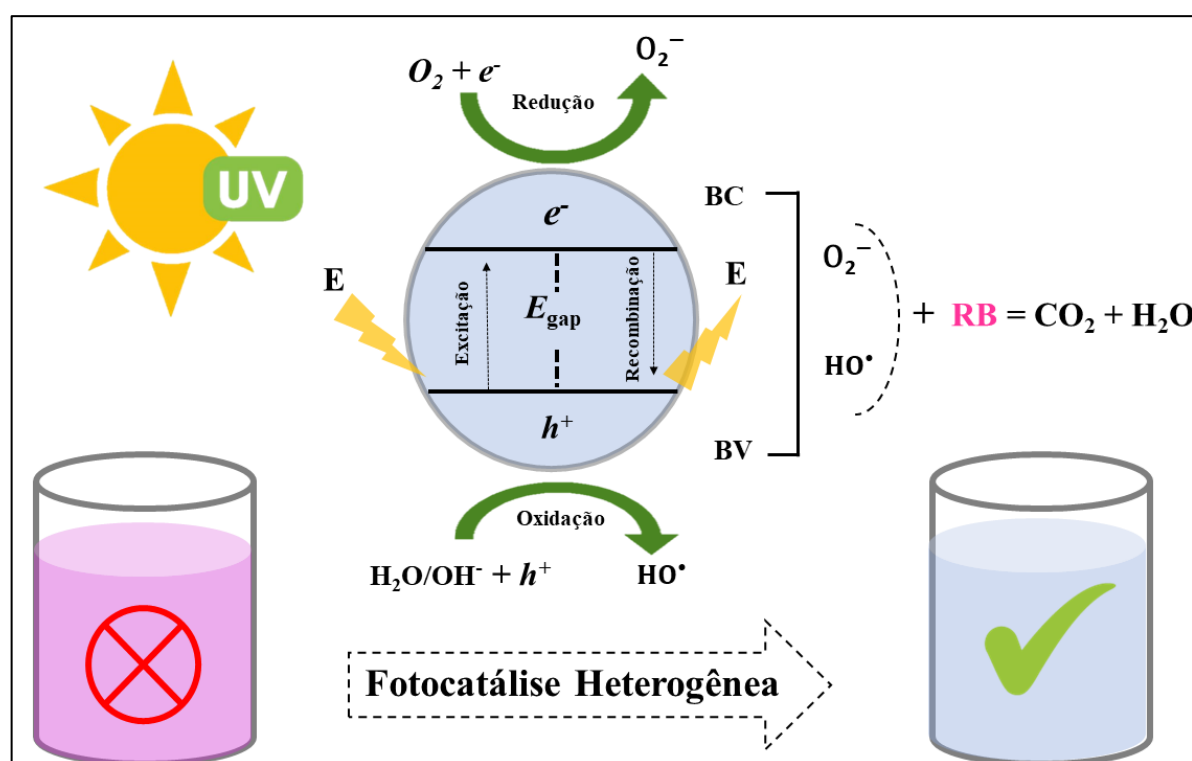


Figura 2.8. Esquema representativo do processo de separação de cargas do par e^-/h^+ em um óxido semicondutor sob irradiação de luz com energia igual ou superior ao intervalo de E_{gap} .

Fonte: Autoria própria, 2022.

2.8 Pigmentos

A palavra pigmento tem origem no termo latino “*pigmento*”, que originalmente representava uma cor em um material colorido. Na idade média, foi utilizado para definir qualquer tipo de extrato vegetal e de plantas, especificamente as empregadas para colorir. O termo foi posteriormente expandido para se referir a materiais coloridos. Atualmente pigmento é definido como uma partícula sólida capaz de conferir cor a um meio ou substrato ao qual se liga, de modo que seja insolúvel no meio e não reaja química ou fisicamente com ele^{132,133}.

No contexto atual, os pigmentos são de suma importância, sua principal propriedade, a cor, tem sido amplamente desenvolvida pela indústria com a finalidade de atender múltiplos setores, dentre eles: a produção de plásticos, vernizes, tintas de impressão para papel e tecido, couro para decoração, materiais de construção e cerâmicos^{134,135}.

A classificação dos pigmentos depende de muitos fatores, como a sua origem, cor, composição química, método de síntese, uso e propriedades químicas. A classificação mais utilizada divide os pigmentos em dois grupos principais de acordo com sua composição: são os chamados pigmentos orgânicos e os pigmentos inorgânicos, sendo este último de grande importância econômica devido sua ampla aplicação¹³⁴.

2.8.1 Pigmentos inorgânicos

Os pigmentos inorgânicos são constituídos a partir de uma matriz de natureza cristalina e um elemento cromóforo, geralmente formados por metais de transição ou com outros elementos representativos metálicos. São desenvolvidos, em muitos casos, por cátions de metais de transição ligados a aniões, sais (cloretos, sulfatos, carbonatos e triácidos) e óxidos de alta pureza química^{134,136,137}.

Quanto à sua origem, os pigmentos inorgânicos podem ser obtidos por meios naturais ou sintéticos. Por exemplo, os naturais são encontrados na natureza na forma de óxidos, que se caracterizam por baixa cobertura, maior dificuldade de dispersão e menor poder de tingimento. Esses pigmentos são os mais antigos utilizados pelo homem, como os derivados de pigmentos de ouro (*orpimento*, um sulfeto de arsênio amarelo) e o lápis-lazúli¹³⁸.

Já os sintéticos são produzidos em processos industriais de forma controlada. Por consequência disso, possuem propriedades aprimoradas, como uma maior cobertura, uniformidade de cor, força de corante superior e melhor dispersão e estabilidade na aplicação^{139,140}. Além disso, podem ser produzidos com um elevado grau de pureza química e

uniformidade, apresentando maior estabilidade térmica e química, permitindo que os materiais se submetam a elevadas temperaturas; tem maior valor econômico que os pigmentos inorgânicos naturais¹⁴¹.

2.8.2 Propriedades dos pigmentos inorgânicos

As características ópticas e físicas são as principais propriedades de um pigmento inorgânico. Tais propriedades estão sujeitas ao tipo de estrutura cristalina presente nesse pigmento, a sua distribuição granulométrica, a forma das partículas, ao grau de aglomeração, a sua composição química, grau de pureza e estabilidade¹⁴⁰.

As propriedades ópticas possibilitam aos pigmentos a capacidade de fornecer a opacidade e a cor. A opacidade é caracterizada como a possibilidade de impedir a transmissão de luz através da matriz. Essa característica está ligada diretamente ao tamanho e dimensões das partículas, a diferença entre os seus índices de refração e a matriz na qual o pigmento está disperso¹³⁸.

Já a cor está associada ao fato de as partículas absorverem somente determinados comprimentos de onda do espectro eletromagnético correspondente a região do visível, refletindo parte da radiação incidida sobre o objeto. Tal manifestação está ligada aos íons cromóforos na rede cristalina e como eles interagem com os átomos de O¹⁴⁰. As propriedades físicas dependem da solubilização da matriz durante a aplicação industrial, assim como da área superficial específica e da superfície da partícula¹⁴².

2.8.3 Aspectos da cor e parâmetros colorimétricos

A percepção da cor é uma questão subjetiva de inúmeras interpretações, por exemplo, duas pessoas olhando para um mesmo objeto terão diferentes referências para nomear a cor desse objeto, o que poderá levar a confusões e ideais contrárias. Diante disso, a cor precisa ser expressa de maneira objetiva por parâmetros numéricos a fim de evitar tal problema e garantir a confirmação final da cor dos materiais^{133,142}.

Conforme a literatura¹⁴²⁻¹⁴⁴, a cor pode ser caracterizada por três parâmetros, são eles: a matiz ou tonalidade (H), o brilho ou luminosidade (L) e a saturação ou cromaticidade (C). A matiz é a cor definida pelo comprimento de onda. Já o brilho é a luminosidade da cor, referem-se à proximidade do branco ou preto. A saturação depende da proporção de cada comprimento de onda da radiação eletromagnética. A colorimetria é a ciência ou técnica responsável pela

busca e auxílio na criação de modelos matemáticos que descrevam, quantifiquem e simulem a percepção da cor pelo homem¹⁴³.

2.8.4 Sistemas colorimétricos

Os sistemas de cores têm como principal finalidade buscar uma representação quantitativa da cor, a fim de facilitar a comunicação e comparação das cores. Para isso, é necessário estabelecer parâmetros, como a tonalidade, luminosidade e grau de saturação. Diante disso, a comissão internacional de iluminação (*Commission Internationale de l'Eclairage* – CIE) estabeleceu métodos de espaços de cores com valores numéricos. Os mais conhecidos e utilizados são o método de espaço de cor Yxy, proposto em 1931, e o método CIELAB, criado em 1976, sendo este o mais aceito na determinação da cor de pigmentos inorgânicos, em particular, as cerâmicas avançadas^{135,145–147}.

No espaço Yxy a cor está representada em um sistema bidimensional baseado nas percepções das cores do olho humano (triestímulos). Neste sistema, as cores se fundamentam em três componentes que são perceptíveis pela visão humana, cores primárias definidas como x (x = **vermelho**), y (y = **verde**) e z (z = **azul**). O resultado das cores vistas representa a mistura dessas cores primárias. No espaço Yxy, o valor de Y está associado a luminosidade e aos valores de x e y equivalem às coordenadas colorimétricas determinadas a partir dos valores de xyz. No espaço bidimensional, cada cor possui um valor específico que pode ser calculado a partir da intensidade relativa dos comprimentos de onda correspondentes às cores primárias, no espectro da cor que se quer determinar. Na Figura 2.9 está representada o diagrama do espaço bidimensional Yxy em que todas as tonalidades estão dispostas ao longo da linha mais externa desse diagrama cromático e do centro até as bordas o grau de saturação vai aumentando^{145,147}.

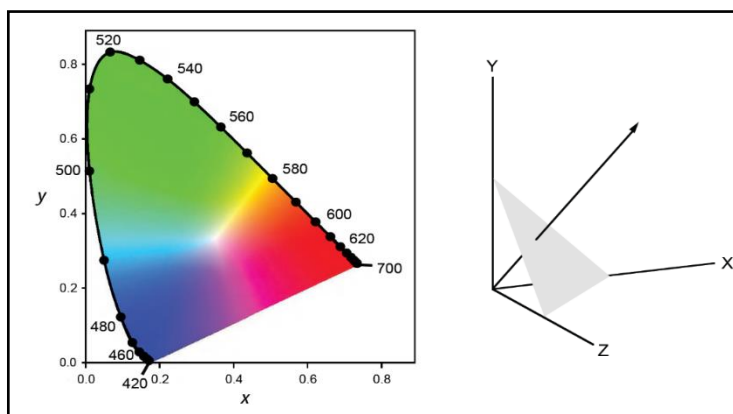


Figura 2.9. Diagrama de cromaticidade Yx,y do CIE 1931.

Fonte: Adaptado de Brainard, 2008¹⁴⁷.

A principal contribuição do espaço de cores CIELAB, desde da sua criação em 1976, foi contornar um problema do espaço de cores Yxy, que não diferenciava duas cores se estavam em distâncias iguais. O padrão ou “branco” desse espaço de cores tem sido amplamente empregado como referência para mensurar as cores de matérias, particularmente em equipamentos colorimétricos, assim como, em calorímetros digitais. Neste espaço de cores, há a convenção dos valores x, y e z em um sistema coordenado cartesiano, que apresenta coordenadas colorimétricas “L”, “a” e “b”, onde L^* representa a luminosidade, a^* e b^* são as coordenadas de cromaticidade. As coordenadas colorimétricas a^* estão relacionadas a ($-a =$ verde) e ($+a =$ vermelho) no eixo-x, e as coordenadas colorimétricas b^* estão relacionadas a ($-b =$ azul) e ($+b =$ amarelo) no eixo-y. A luminosidade está representada por L^* no eixo-z, variando do preto ao branco numa escala de 0 a 100 (0 = preto a 100 = branco).^{135,147-149} Na Figura 2.10 é possível visualizar o espaço de cor CIELAB.

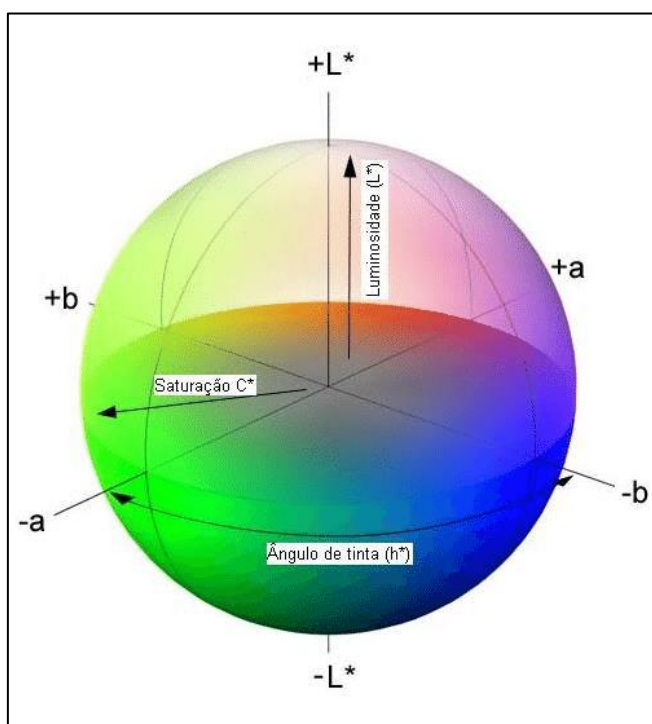


Figura 2.10. Sistema de coordenadas de cores CIELAB

Fonte: Adaptado de CIELAB, 1976¹³⁹.

Capítulo 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

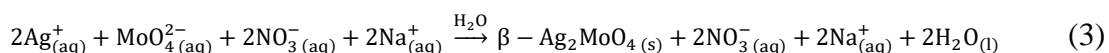
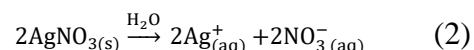
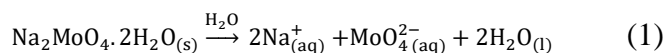
3.1 Materiais e reagentes

A obtenção do β -Ag₂MoO₄ utilizando as rotas de síntese de precipitação controlada, injeção de íons em solução a quente com rápido resfriamento, sonoquímico e hidrotérmico convencional foram realizadas com os seguintes precursores:

- Molibdato de sódio di-hidrato (Na₂MoO₄·2H₂O; pureza de 99,5%; Sigma-Aldrich®) na concentração de 1×10⁻³ mol;
- Nitrato de prata (AgNO₃; pureza de 99,0%, Sigma-Aldrich®) com 2×10⁻³ mol;
- Água deionizada como solvente (H₂O-DI) (200 mL);
- Centrífuga (modelo 5804) Eppendorf®;
- Forno tipo mufla (modelo EDG3000/3P);
- Corante rodamina B (CAS:81889, com 95% de pureza, Sigma-Aldrich);
- Banho ultrassônico (modelo M1800, BRANSON®, 40 kHz, 70 W);
- Colorímetro digital portátil de 8 mm (modelo WR-10QC e marca FRU®).

3.2 Síntese dos cristais de β -Ag₂MoO₄

As reações químicas de precipitação dos cristais puros de β -Ag₂MoO₄ são apresentadas pelas Equações (1–3) abaixo:



Após tempo de reação para cada metodologia utilizada, os precipitados foram submetidos a 10 ciclos de lavagens em uma centrífuga a 8.000 rotação por minuto (RPM) durante 10 min, para remoção dos íons espectadores. Por fim, os materiais obtidos foram secos a 65 °C durante 10 horas em um forno tipo mufla com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Os

tópicos a seguir fornecem uma descrição detalhada das metodologias usadas para o preparo do β - Ag_2MoO_4 .

3.2.1 Síntese via rota de precipitação controlada (PC)

Inicialmente, o $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 150 mL de H_2O -DI em um béquer com capacidade máxima de 250 mL. Esta solução foi mantida e aquecida em uma chapa a 90°C sob agitação constante a 380 RPM. Em seguida, o AgNO_3 foi dissolvido em 50 mL de H_2O -DI em um béquer com capacidade de 250 mL sob as mesmas condições de temperatura e agitação anteriores. Posteriormente, a solução contendo os íons Ag^+ e NO_3^- foi transferida para uma bureta volumétrica. Por fim, esta solução foi gotejada lentamente na solução contendo os ânions complexantes de MoO_4^{2-} , perfazendo um tempo total de reação de 3 h. O esquema dessa metodologia é mostrado na Figura 3.1.

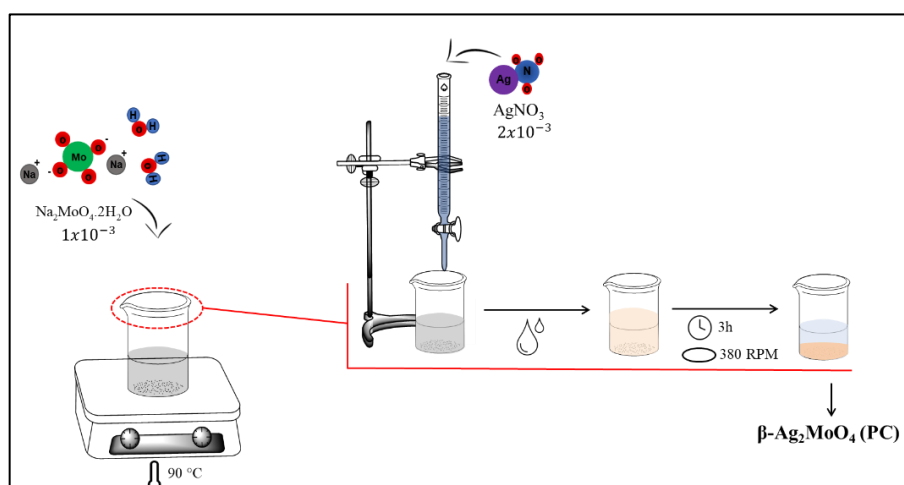


Figura 3.1. Esquema da metodologia de síntese do β - Ag_2MoO_4 via rota de PC.

Fonte: autor, 2022.

3.2.2 Síntese via rota sonoquímica (SQ)

Nesta síntese o $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o AgNO_3 foram dissolvidos separadamente em 100 mL de H_2O -DI até a completa solubilização dos cristais. Posteriormente, a solução contendo os íons Ag^+ e NO_3^- foi gotejada nos ânions complexantes MoO_4^{2-} contidos em um banho de ultrassom. Após isso, esta mistura foi mantida sob o processo de sonicação a 45°C por 3 h, assim como é visto na Figura 3.2.

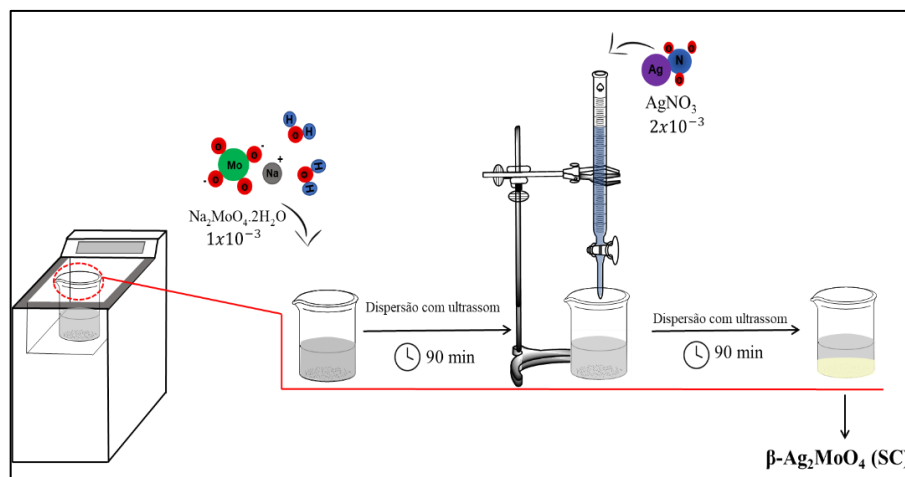


Figura 3.2. Esquema da metodologia de síntese do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ via rota SQ.

Fonte: autor, 2022.

3.2.3 Síntese via rota de injeção de íons em solução a quente com rápido resfriamento em banho de gelo (IISQRR)

O $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em um béquer contendo 50 mL de H_2O -DI e brevemente aquecido em uma chapa a 90°C sob agitação constante a 380 RPM. Em seguida, AgNO_3 foi dissolvido em um béquer contendo 50 mL de H_2O -DI sob as mesmas condições de temperatura e agitação citadas anteriormente. Logo após, os íons Ag^+ e NO_3^- foram sugados para uma seringa e rapidamente injetados na solução aquosa contendo os ânions complexante de MoO_4^{2-} , visto na Figura 3.3. Imediatamente observou-se a formação de uma suspensão, que foi rapidamente transferida para um béquer de plástico contendo 100 mL de H_2O -DI a 2°C , que foi posteriormente colocado na geladeira, permanecendo em repouso por 24 h.

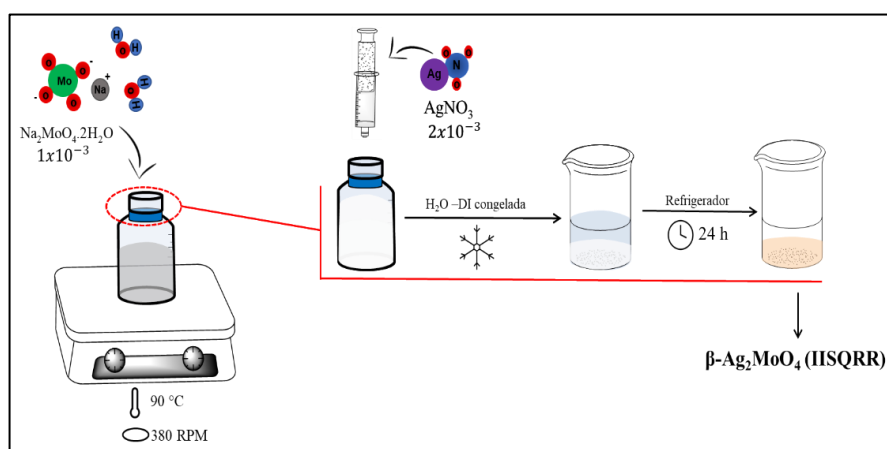


Figura 3.3. Esquema da metodologia de síntese do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ via rota IISQRR.

Fonte: autor, 2022

3.2.4 Síntese via rota hidrotérmica convencional (HC)

A síntese HC é realizada inicialmente com a dissolução do $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de H_2O -DI. Em seguida, o AgNO_3 foi dissolvido também em 100 mL de H_2O -DI. Posteriormente, essas soluções foram misturadas em um frasco do tipo borossilicato 3,3 (DURAN®GL 45) com resistência a altas temperaturas perfazendo um volume total de solução de 200 mL. Por fim, o frasco de borossilicato foi transferido para um banho térmico de glicerina e mantido a uma temperatura constante de 90°C sob agitação a 380 RPM por 3 h, assim como visto na Figura 3.4.

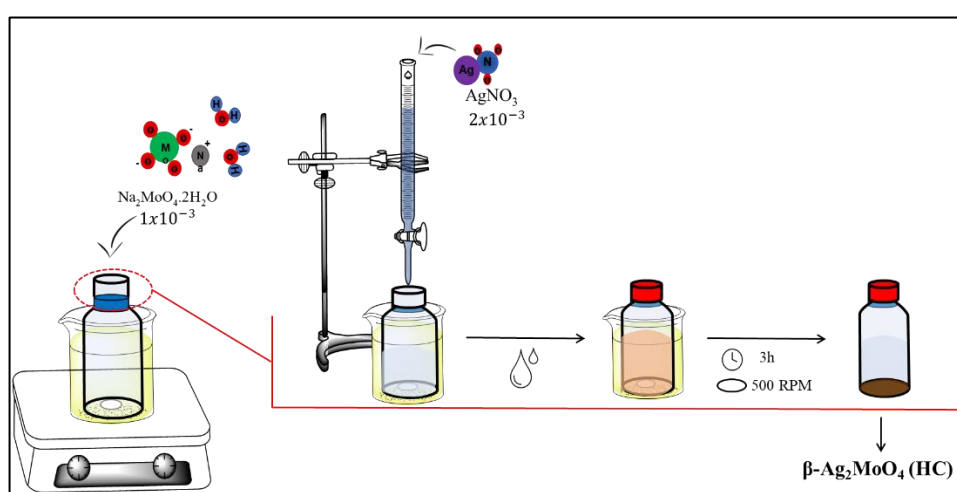


Figura 3.4. Esquema da metodologia de síntese do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ via rota HC.

Fonte: Autor, 2022

3.3 Caracterização

Os cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ sintetizados por essas diferentes metodologias foram caracterizados estruturalmente por difração de raios-X (DRX), refinamento Rietveld, espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC) e espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).

3.3.1 Difração de raios-X (DRX)

A DRX foi realizada em um difratômetro de raios-X (*Rigaku*, Japão, modelo DMax2500PC). A radiação utilizada para as medidas foi de Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com uma

taxa de varredura de $0,02^\circ/\text{min}$ na faixa 2θ de 10° a 110° para medições de rotina do refinamento Rietveld. Os difratogramas obtidos foram comparados aos padrões de difração do cartão N° 36187, disponível na *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

3.3.2 Refinamento Rietveld

Os difratogramas foram refinados pelo método Rietveld utilizando uma rotina conduzida na faixa 2θ de 10° a 110° com velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$ e um passo de $0,02^\circ$ no software ReX versão 0.9.2¹⁵⁰.

3.3.3 Células unitárias

As células unitárias dos cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ foram modeladas através dos dados obtidos no refinamento Rietveld utilizando o programa *Visualization for Electronic and Structural Analysis*® (VESTA) na versão 3.5.7/64 bits para Windows 7®^{151,152}.

3.3.4 Espectroscopia Raman

Os espectros micro-Raman foram realizados à temperatura ambiente usando um espectrômetro modelo Senterra Bruker® com um microscópio Olympus BX50 e um dispositivo de carga acoplado (CCD) como detector. A fonte de excitação foi um laser que forneceu um comprimento de onda de 532 nm e potência de saída de 5 mW. A resolução espectral do espectrômetro foi ajustada para 3 cm^{-1} , varrendo na faixa de 50 a 1550 cm^{-1} .

3.3.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)

As medidas de IV-TF foram adquiridas em um espectrômetro *Bomem-Michelson*, modelo MB-102, programado em modo de transmitância. O porta amostra utilizado neste teste foi de pastilhas de brometo de potássio (KBr) prensadas. A região espectral analisada abrangeu uma faixa de 400 a 4.000 cm^{-1} .

3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC)

As características morfológicas foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-EC) marca Jeol® JSM7100F com voltagem de aceleração de elétrons de 5 kV no modo de detecção de elétrons secundários (SED).

3.3.7 Espectroscopia no ultravioleta–visível

As propriedades ópticas foram investigadas usando espectros de refletância no ultravioleta-visível (UV–Vis) obtidos em um espectrofotômetro *Shimadzu® Scientific Instruments* (modelo UV–2600, Japão) no modo refletância difusa.

3.4 Colorimetria

Para a realização da análise colorimétrica do β -Ag₂MoO₄, foram preparadas patilhas prensadas em um porta amostra, que foram posteriormente avaliadas em um colorímetro digital portátil de 8 mm, modelo WR-10QC e marca FRU®, no modo observador padrão CIE 10°, medindo a faixa de luminosidade (L^*) e a diferença de energia da cor (ΔE) a partir dos valores de a^* e b^* no espaço de cores CIELAB, estabelecido pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE) em 1976^{26,27}.

3.5 Ensaios fotocatalíticos

As propriedades fotocatalíticas do β -Ag₂MoO₄ sintetizado pelos métodos PC, SQ, IISQRR e HC, foram investigadas na degradação da solução aquosa do corante RB (a uma concentração de 1×10^{-5} mol. L⁻¹), sob irradiação das luzes UV-C, UV-B, UV-A e visível por 240 min. Em cada teste, foi utilizado 50 mg do catalisador para um volume de 50 mL da solução do corante. A solução final foi homogeneizada em um banho ultrassônico por 10 min. Após este tempo, foi submetida a sistemas fotocatalíticos constituídos por quatro lâmpadas de diferentes faixas de emissão de luz UV e visível, a saber: luz UV-C (marca OSRAM®, 15 W, $\lambda_{\max} = 254$ nm $\approx 4,88$ eV), luz UV-B (marca USHIO®, 15 W, $\lambda_{\max} = 306$ nm $\approx 4,05$ eV), luz UV-A (marca OZLI®, 15 W, $\lambda_{\max} = 365$ nm $\approx 3,40$ eV) e luz visível (marca OSRAM®, 15 W, $\lambda_{\max} = 541$ nm $\approx 2,29$ eV). Vale ressaltar, que essas lâmpadas foram posicionadas a aproximadamente 45 cm da solução. Antes de iniciar a irradiação em cada sistema, as suspensões foram mantidas durante 30 min sob agitação no escuro para atingir o equilíbrio adsorção–dessorção entre a fase líquida e a fase sólida. Em seguida, alíquotas de 2,2 mL foram coletadas em intervalos de 10, 20 e 40 min, perfazendo um tempo total de teste de 240 min, centrifugadas a 6000 RPM por 20 min para separar o catalisador da fase líquida. As variações na banda de absorção máxima da solução do corante RB, ou seja, em aproximadamente 554 nm^{118,119}, foram monitoradas durante os ensaios fotocatalíticos, utilizando um espectrofotômetro UV-2600 (Shimadzu®, Japão). A eficiência catalítica foi determinada através da Equação (4):

$$\text{Eficiencia catalitica } [\beta - \text{Ag}_2\text{MoO}_4 \text{ M}(\%)] = \frac{C_0 - C_t}{C_0 \times 100} \quad (4)$$

Onde;

C_0 é a concentração da solução de corante RB no início;

C_t é a concentração da solução de corante RB no tempo t ;

M os métodos de síntese (PC, SQ, IISQRR e HC).

Realizou-se também a fotólise, ou seja, degradação somente sob as luzes UV e visível (sem catalisador), para fins de confirmação da eficiência catalítica do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de raios-X

A análise de DRX foi realizada com objetivo de verificar o grau de ordem e desordem estrutural a longo alcance, bem como de periodicidade da rede cristalina do β - Ag_2MoO_4 sintetizado pelos métodos de PC, IISQRR, SQ e HC. Tais resultados podem ser vistos na Figura 4.1.

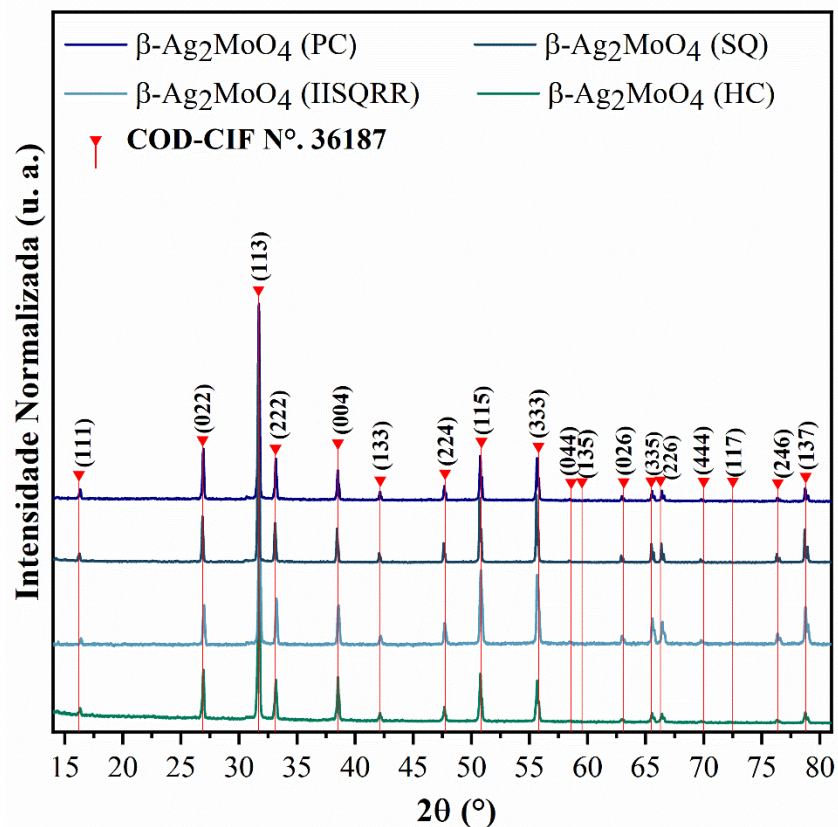


Figura 4.1. Padrões de DRX normalizados para os cristais de β - Ag_2MoO_4 sintetizados pelos métodos de PC, IISQRR, SQ e HC. As linhas verticais (|) indicam as respectivas posições e intensidades encontradas na placa COD-CIF n° 36187 correspondente à fase β - Ag_2MoO_4 e estrutura cúbica do tipo espinélio.

Com base na análise da Figura 4.1, nota-se que todos os materiais sintetizados apresentam sinais de DRX que são indexados corretamente a fase β e a estrutura cúbica do tipo

espinélio, com parâmetros de rede ($a = b = c = 9,6 \text{ \AA}$), grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e simetria de grupo de pontos O_7^h ^{39,79}. Em cada pico dos difratogramas são mostrados os índices de Miller (h, k, l) dos planos cristalográficos correspondentes. Estes sinais de DRX são finos e bem definidos, indicando que os materiais obtidos por essas diferentes metodologias possuem um grau de cristalinidade a longo alcance, podendo ser, portanto, caracterizados como cristais.

Não foram observados sinais de DRX adicionais associados a óxido de prata (Ag_2O) ou partículas de prata reduzida (Ag^0), confirmando a eficácia das metodologias utilizadas para obtenção de cristais puros de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$. As posições dos sinais de DRX dispostos nos difratogramas da Figura 4.1 estão de acordo com os resultados registrados no *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), sob o N° 36187, e com a literatura^{20,100} indicando que foi possível preparar o $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ por essas diferentes rotas.

4.2 Refinamento Rietveld

As Figuras 4.2(a-d) ilustram os padrões de difração de raios-X em rotina de refinamento estrutural empregando o método dos mínimos quadrados por Hugo Rietveld¹⁵³ para os cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$, obtidos pelos métodos de PC, SQ, IISQRR e HC. O emprego do método de refinamento Rietveld possibilitou obter os parâmetros de rede experimentais (a, b, c, α, β e γ), posições atômicas, os volumes das células unitárias e os indicadores de qualidade para os cristais. O método de refinamento desenvolvido por Rietveld¹⁵³ tem se mostrado uma importante ferramenta para a análise de amostras cristalinas, pois possibilita a quantificação dos dados contidos nos padrões de DRX, bem como a comparação destes com informações de fichas cristalográficas de matérias já relatados. Possibilitando extrair informações experimentais, sendo elas: os parâmetros de rede (a, b, c, α, β e γ ; ângulos internos, vetores que descrevem os ângulos de um cristal), parâmetros observados (Y_{Obs}), parâmetros calculados (Y_{Calc}), o perfil de linha residual ($Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$), volume de célula unitária (V) e parâmetros R ($R_{\text{exp}}, R_{\text{wp}}, R_{\text{p}}$), χ^2 e GOF (*GOODNES of fit*) que descrevem a qualidade do refinamento^{154,155}.

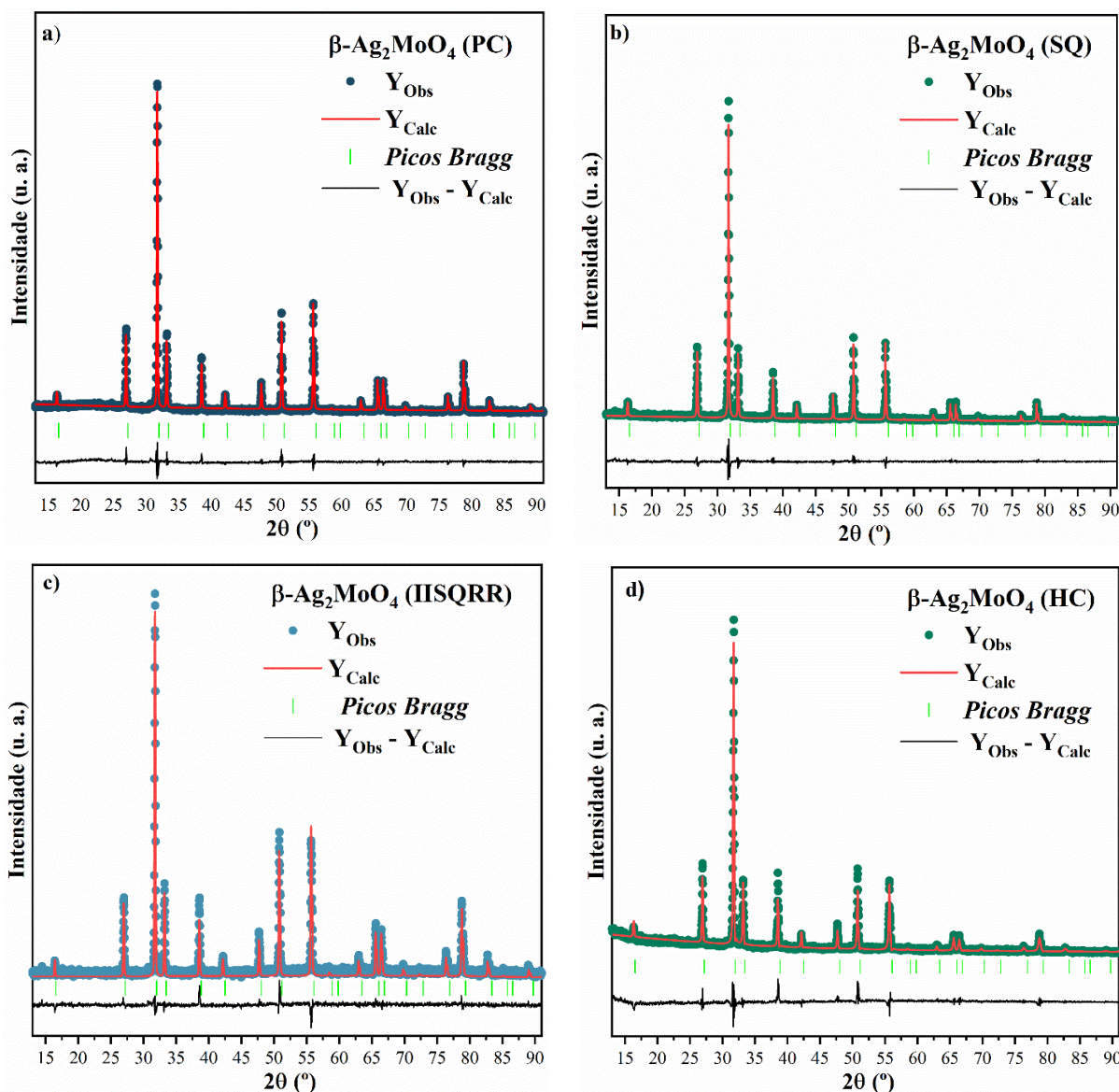


Figura 4.2. Padrões resultantes do refinamento Rietveld dos difratogramas de DRX dos cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ sintetizados pelos métodos de PC(a), IISQRR(b), SQ(c) e HC(d).

Os padrões resultantes do método de refinamento estrutural de Rietveld, Figuras 4.2(a–d), confirmou novamente a estrutura cúbica do tipo espinélio para os cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ sintetizados. Além disso, não foi identificada a formação de fases secundárias. Estes resultados estão de acordo com aqueles descritos nos padrões de DRX, assim como as informações extraídas do cartão ICSD N° 36187 como grupo de simetria e grupo de pontos. É possível observar ainda que as curvas de ajuste de Y_{Obs} e Y_{Calc} se sobrepõem e o perfil de linha residual ($Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$) aproxima-se de uma reta, isso indica que o refinamento das estruturas cristalinas foi eficiente¹⁵⁴.

Nas Tabelas 4.1(a–d) estão dispostos com mais detalhes os dados obtidos para os cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$. Nota-se que os valores de parâmetros de ajuste, ou indicadores estáticos do

refinamento, R_p , R_{wp} , R_{exp} e GOF, estão na faixa considerada para uma estrutura cúbica ($a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), evidenciando a qualidade do refinamento^{20,39}.

Tabela 4.1. Parâmetros de rede, volume da célula unitária, coordenadas atômicas e ocupação local obtidas através do refinamento de Rietveld para os cristais β - Ag_2MoO_4 sintetizados via PC (a), SQ (b), IISQRR (c) e HC (d).

a) β-Ag_2MoO_4 (PC)						
Átomos	Wyckoff	Sítio	x	y	z	U_{iso}
Ag	16d	-.3m	0,625	0,625	0,625	0,062616
Mo	8a	-43m	0,0	0,0	0,0	0,047788
O	32e	.3m	0,350236	0,350236	0,350236	0,050264

$a = 9,257781 \text{ \AA}$; $b = 9,257781 \text{ \AA}$; $c = 9,257781 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; volume de célula unitária: $793,4521 \text{ \AA}^3$; $\rho = 6,29 \text{ g/cm}^3$; $\mu = 161,41 \text{ cm}^2/\text{g}$; $R_p = 9,6575\%$; $R_{wp} = 12,5381\%$; $R_{exp} = 7,3833\%$; $\chi^2 = 2,883804$; GOF = 1,698176

b) β-Ag_2MoO_4 (SQ)						
Átomos	Wyckoff	Sítio	x	y	z	U_{iso}
Ag	16d	-.3m	0,625	0,625	0,625	0,104475
Mo	8a	-43m	0,0	0,0	0,0	0,092989
O	32e	.3m	0,353186	0,353186	0,353186	0,101848

$a = 9,260089 \text{ \AA}$; $b = 9,260089 \text{ \AA}$; $c = 9,260089 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; volume de célula unitária: $794,046 \text{ \AA}^3$; $\rho = 6,28 \text{ g/cm}^3$; $\mu = 162,20 \text{ cm}^2/\text{g}$; $R_p = 10,1345\%$; $R_{wp} = 13,65\%$; $R_{exp} = 10,8119\%$; $\chi^2 = 1,59389615$; GOF = 1,262496

c) β-Ag_2MoO_4 (IISQRR)						
Átomos	Wyckoff	Sítio	x	y	z	U_{iso}
Ag	16d	-.3m	0,625	0,625	0,625	0,056612
Mo	8a	-43m	0,0	0,0	0,0	0,045665
O	32e	.3m	0,357521	0,357521	0,357521	0,056612

$a = 9,235101 \text{ \AA}$; $b = 9,235101 \text{ \AA}$; $c = 9,235101 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; volume de célula unitária: $787,635 \text{ \AA}^3$; $\rho = 6,34 \text{ g/cm}^3$; $\mu = 157,72 \text{ cm}^2/\text{g}$; $R_p = 8,5633 \%$; $R_{wp} = 11,0357 \%$; $R_{exp} = 9,5585\%$; $\chi^2 = 1,332962$; GOF = 1,154544

d) β-Ag_2MoO_4 (HC)						
Átomos	Wyckoff	Sítio	x	y	z	U_{iso}
Ag	16d	-.3m	0,625	0,625	0,625	0,056612
Mo	8a	-43m	0,0	0,0	0,0	0,055207
O	32e	.3m	0,357521	0,357521	0,357521	0,02658

$a = 9,317389 \text{ \AA}$; $b = 9,317389 \text{ \AA}$; $c = 9,317389 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; volume de célula unitária: $808,877 \text{ \AA}^3$; $\rho = 6,28 \text{ g/cm}^3$; $\mu = 161,31 \text{ cm}^2/\text{g}$; $R_p = 14,3049\%$; $R_{wp} = 19,0334\%$; $R_{exp} = 10,2384\%$; $\chi^2 = 3,455937$; GOF = 1,859015

Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

É notado ainda que esses diferentes métodos de síntese do β - Ag_2MoO_4 , produziram cristais com valores de ângulos internos de rede Braval e parâmetros de rede distintos, a saber: os microcristais feitos pelo método de HC apresentaram os maiores valores de parâmetros de rede ($a = 9,317389 \text{ \AA}$), seguidos dos preparados pelos métodos SQ ($a = 9,260089 \text{ \AA}$), PC ($a = 9,257781$) e IISQRR ($a = 9,235101 \text{ \AA}$). Diferentes valores foram vistos também no volume de célula unitária, no entanto, os resultados não seguiram essa tendência, no qual os cristais de β - Ag_2MoO_4 , conduzidos pelo método HC, exibiram o maior valor ($808,877 \text{ \AA}^3$), seguidos dos obtidos via rota SQ ($794,046 \text{ \AA}^3$), PC ($793,4521 \text{ \AA}^3$) e IISQRR ($787,635 \text{ \AA}^3$).

As posições relativas dos átomos de O apresentaram pequenas variações, enquanto os átomos de Ag e Mo permaneceram fixos nas posições *Wyckoff* da rede cúbica. Esta informação indica a existência de *clusters* octaédricos distorcidos de $[\text{AgO}_6]$ e *clusters* tetraédricos não distorcidos de $[\text{MoO}_4]$ na estrutura do β - Ag_2MoO_4 .

Essas diferenças nos parâmetros de rede e volume de célula unitária podem estar relacionadas aos distintos graus de distorções na rede cristalina, causadas por tensões residuais induzidas pelas condições de preparação e tempo de processamento nas metodologias utilizadas¹⁵⁶. Estas observações demonstram que cristais puros de β - Ag_2MoO_4 com crescimento naturalmente isotrópico podem ser modificados dependendo da metodologia de síntese empregada.

4.3 Representação esquemáticas das células unitárias

Através dos dados de parâmetros de rede e posições atômicas obtidos no refinamento Rietveld, Tabelas 4.1(a-d), pode-se modelar as células unitárias dos cristais puros de β - Ag_2MoO_4 , preparados por diferentes metodologias, vistas na Figuras 4.3(a-d).

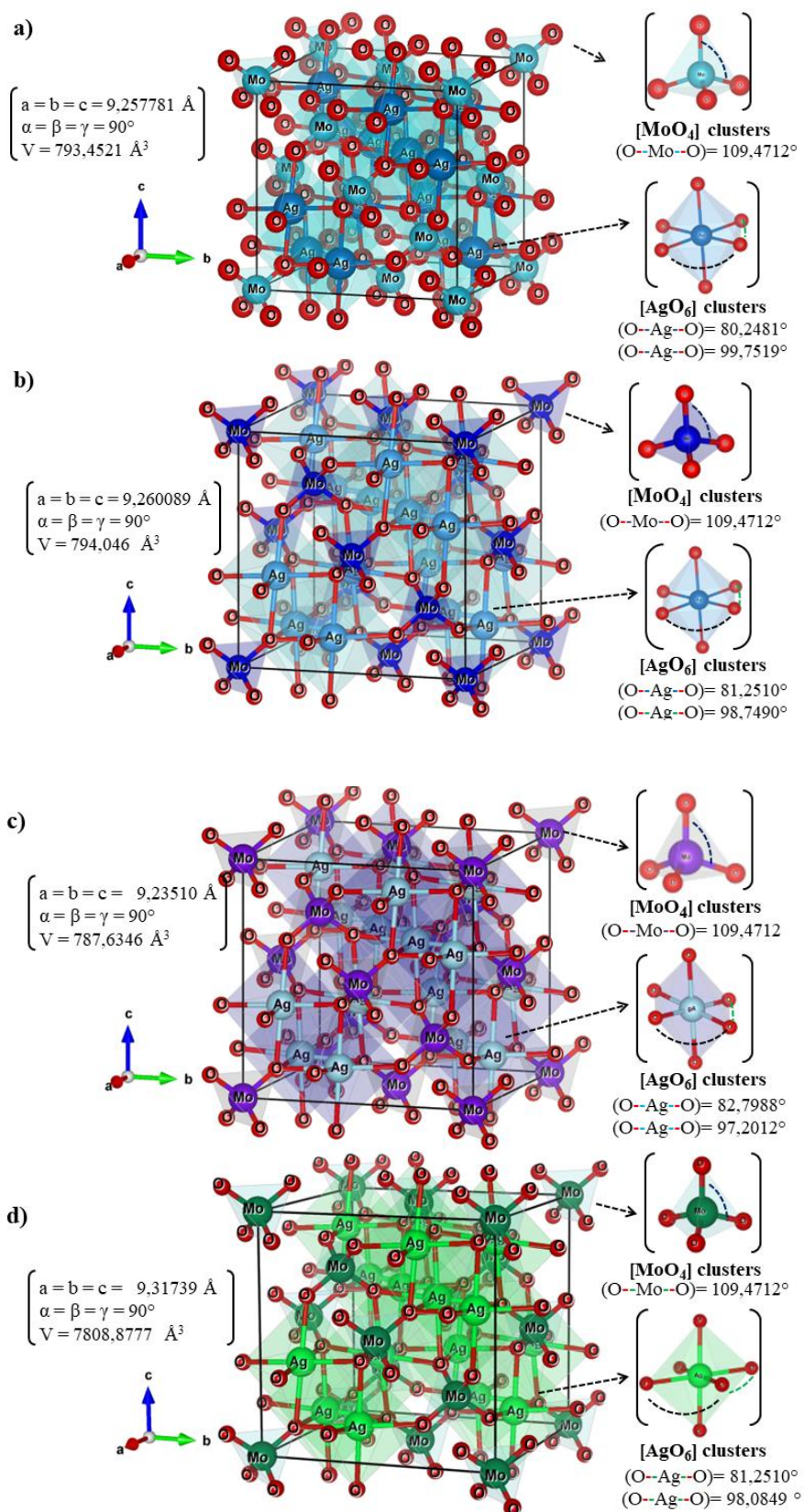


Figura 4.3. Representação esquemática das células unitárias dos cristais de β -Ag₂MoO₄ preparados pelos métodos de PC (a), SQ (b), IISQRR (c) e HC (d).

Diante da análise das Figuras 4.3(a–d), pode-se confirmar a estrutura cúbica do tipo espinélio com grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e oito fórmulas moleculares por célula unitária ($Z = 8$) para esses cristais²⁰, conforme identificado nos padrões de DRX e refinamento Rietveld. Para todas as células unitárias dos microcristais de β - Ag_2MoO_4 , os átomos de Ag são coordenados a seis átomos de O, dando origem a *clusters* octaédricos distorcidos de $[\text{AgO}_6]$ com dois ângulos de ligação diferentes entre o átomo de Ag e O (O–Ag–O) no plano horizontal (x, y) do centro desses octaedros, formando poliedro que apresentam grupo de simetria O_h com seis vértices, oito faces e doze arestas. Enquanto os átomos de Mo estão coordenados por quatro átomos de O, promovendo a formação de *clusters* tetraédricos não distorcidos de $[\text{MoO}_4]$ com ângulos de ligação iguais (O–Mo–O), relacionados ao grupo de simetria T_d com quatro vértices, quatro faces e seis arestas^{2,70,157}. Além disso, a análise da Figuras 4.3(a–d) revela que as diferentes condições experimentais de síntese dos cristais de β - Ag_2MoO_4 foram capazes de promover pequenas variações entre suas estruturas cristalinas, como nas ligações químicas e nos ângulos de ligação dos *clusters* octaédricos distorcidos de $[\text{AgO}_6]$, enquanto os ângulos de ligação O–Mo–O permaneceram os mesmos.

4.4 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para confirmar a organização a curta distância e simetria entre os *clusters* dos cristais de β - Ag_2MoO_4 sintetizados pelos métodos PC, SQ, IISQRR e HC.

Segundo a literatura e cálculos da teoria de grupo^{2,44}, microcristais de β - Ag_2MoO_4 com uma estrutura cúbica do tipo espinélio, grupo espacial $Fd\bar{3}m$, simetria de grupo de pontos O_h^h e $Z = 8$ possuem 17 modos Raman possíveis. A representação total (Γ) desses modos vibracionais ou fônons ópticos, em termos das representações irredutíveis do grupo, pode-se determinada em pontos da zona de Brillouin (conjunto de pontos no espaço recíproco que pode ser alcançado da origem sem cruzar nenhum plano de Bragg), conforme mostrado na Equação (5):

$$\Gamma_{\{(\text{Raman}) + [\text{Infravermelho}]\}} = \{(A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g}) + [2A_{2u} + 2E_u + 5T_{1u} + 2T_{2u}]\} \quad (5)$$

No qual A_g equivale a um modo simétrico em relação ao eixo principal de simetria, E_g a representação irredutível duplamente degenerada e bidimensional e T_2 a uma representação irredutível tridimensionalmente degenerada. Os subscritos “g” (*gerade*) e “u” (*ungerade*) indicam que a fase β - Ag_2MoO_4 tem uma inversão centrossimétrica, isto é, simétrica e

antissimétrica, em relação a um centro de simetria, respectivamente. Já os subscritos “1” e “2” indicam uma relação simétrica e antissimétrica em torno do eixo C_2 , perpendicular ao eixo principal, respectivamente¹⁵⁸.

Os modos A_g , E_g e $3T_{2g}$ são modos vibracionais ativos no Raman, diferente do modo T_{1g} , que é inativo devido a sua baixa intensidade. Os modos $4T_{1u}$ são considerados modos infravermelhos-ativos, já os $1T_{1u}$ são modos infravermelhos-acústicos, porém os modos $4T_{1u}$ não podem ser detectados em espectrofotômetros de IV com baixa sensibilidade, o caso do aparelho utilizado nesta pesquisa. Os outros modos $2A_{1u}$, $2E_u$ e $2T_{2u}$ são inativos ou modos acústicos. Dessa forma, somente cinco modos vibracionais ativos são previstos em espectros Raman para cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$, visto na Equação (6).

$$\Gamma (\text{Raman}) = (A_{1g} + E_g + 3T_{2g}) \quad (6)$$

Durante a análise, só foi possível detectar quatro modos ativos no Raman situados na região de 200 a 1100 cm^{-1} , observados na Figura 4.4. Um dos modos T_{2g} associado à mobilidade dos átomos de O na estrutura cúbica não pode ser detectado experimentalmente devido este apresentar uma baixa intensidade no espectro Raman, relatado apenas em pesquisas com espectros Raman teóricos^{44,102,159,160}.

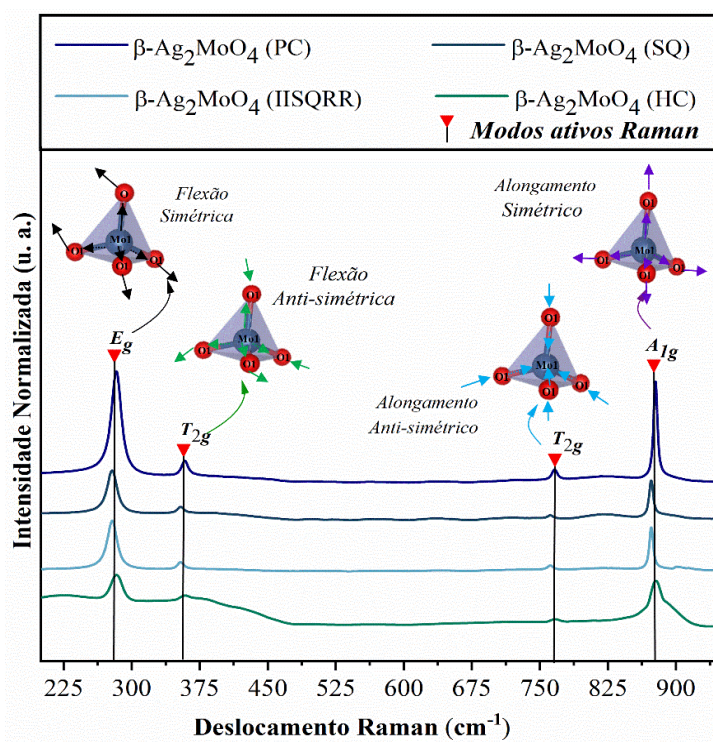


Figura 4.4. Espectros Raman dos cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ preparados pelos métodos de PC, SQ, IISQRR, HC.

Conforme a Figura 4.4, pode-se perceber que os cristais de β - Ag_2MoO_4 sintetizados pelos métodos de PC, SQ e IISQRR e HC apresentam modos Raman intensos e bem definidos, o que indica que esses cristais são estruturalmente ordenados também a curto alcance. Dentre estes, aqueles sintetizados pelo método de PC apresentaram uma maior intensidade de seus modos Raman ativos, indicando que por meio deste método há a produção de cristais com maior organização estrutural, ordenação a curto alcance e cristalinidade, quando comparados com os sintetizados pelos demais métodos. Em contrapartida, os cristais feitos pelo método HC exibiram modos com menor intensidade, indicando a possível presença de maiores defeitos em sua estrutura cristalina. Não foram observados modos ativos relacionados a fases secundárias, corroborando com as informações relatadas nos padrões de DRX e nos dados de refinamento Rietveld, Figuras 4.1 e 4.2(a–d), respectivamente.

O primeiro modo, E_g localizado na região de 278 a 283 cm^{-1} , está associado às interações de flexões simétricas das ligações entre O e Mo ($\leftarrow\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{Mo}\rightarrow\text{O}\rightarrow\rightarrow$) nos aglomerados tetraédricos de $[\text{MoO}_4]^{78}$. Como também às vibrações da estrutura externa dos grupos de coordenação octaédricos distorcidos de $[\text{AgO}_6]^{36,131}$. Já o segundo modo, o T_{2g} , visto na região de 354 a 358 cm^{-1} é atribuído as vibrações de flexão simétrica causada por torções, nas ligações entre O e Mo ($\rightleftharpoons\text{O}\rightarrow\text{Mo}\rightarrow\text{O}\leftrightsquigarrow$) nos *clusters* tetraédricos de $[\text{MoO}_4]^{36,161}$. O terceiro modo, T_{2g} , situado na região de 761 a 766 cm^{-1} , é decorrente de vibrações de estiramento antissimétrico das ligações entre O e Mo ($\swarrow\swarrow\text{O}\leftarrow\text{Mo}\rightarrow\text{O}\nearrow\nearrow$) nos *clusters* tetraédricos de $[\text{MoO}_4]$. O último modo, A_{1g} em 873 a 878 cm^{-1} , está relacionado a vibrações de estiramento simétrico ($\nu_1(A_g)$), das ligações entre O e Mo ($\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{Mo}\rightarrow\text{O}\rightarrow$) nos grupos de coordenação tetraédricos de $[\text{MoO}_4]^{50}$. As posições experimentais dos modos ativos no espectro Raman para os cristais de β - Ag_2MoO_4 , preparados pelas metodologias PC, SQ, IISQRR e HC estão dispostas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Posições relativas dos quatro modos experimentais ativos no Raman para os cristais de β -Ag₂MoO₄ obtidos pelos métodos de PC, SQ, IISQRR e HC.

Modos vibracionais ativos no Raman	Tipo de método de síntese				Modos ativos Raman	Modos ativos Raman
	β -Ag ₂ MoO ₄ (PC)	β -Ag ₂ MoO ₄ (SQ)	β -Ag ₂ MoO ₄ (IISQRR)	β -Ag ₂ MoO ₄ (HC)	Literatura Ref. ⁸ Cristais de β -Ag ₂ MoO ₄	Literatura Ref. ²⁰ Cristais de β -Ag ₂ MoO ₄
E_g	283 cm ⁻¹	278 cm ⁻¹	278 cm ⁻¹	283 cm ⁻¹	277 cm ⁻¹	278.5 cm ⁻¹
T_{2g}	358 cm ⁻¹	354 cm ⁻¹	354 cm ⁻¹	358 cm ⁻¹	353 cm ⁻¹	354.5 cm ⁻¹
T_{2g}	766 cm ⁻¹	762 cm ⁻¹	761 cm ⁻¹	766 cm ⁻¹	761 cm ⁻¹	761.5 cm ⁻¹
A_{1g}	878 cm ⁻¹	873 cm ⁻¹	873 cm ⁻¹	878 cm ⁻¹	872 cm ⁻¹	873.5 cm ⁻¹

Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

Uma análise detalhada dos resultados contidos na Tabela 4.2 evidencia que esses diferentes métodos promovem pequenas variações nas posições correspondentes aos modos Raman ativos provocados por distorções ou modificações no tamanho das ligações (O–Mo–O, O–Ag–O), mudanças nas forças de interação envolvendo os aglomerados ([MoO₄]-[AgO₆]) e a presença de desordem estrutural na rede cristalina do β -Ag₂MoO₄^{20,50,162}, assim como evidenciado no refinamento Rietveld.

4.5 Espectroscopia no infravermelho (IV–TF)

A espectroscopia no IV–TF foi realizada a fim de identificar as frequências de vibrações das ligações entre os átomos presentes nos cristais de β -Ag₂MoO₄ preparados pelos métodos PC, SQ, IISQRR e HC. Como já visto na seção anterior (4.4 Espectroscopia Raman), cristais de β -Ag₂MoO₄ exibem 10 modos vibracionais no espectro de IV, segundo a Equação 5, sendo eles: 2A_{2u}, 2E_u, 2T_{2u}, considerados modos vibracionais acústicos ou inativos, e os modos 4T_{1u} considerados ativos no IV², conforme apresentado na Equação (7):

$$\Gamma_{(IV)} = (4T_{1u}) \quad (7)$$

Dentre os 4 modos ativos, somente 1 pode ser detectado no espectro de IV–TF medidos, Figura 4.5, devido às limitações do equipamento utilizado neste trabalho.

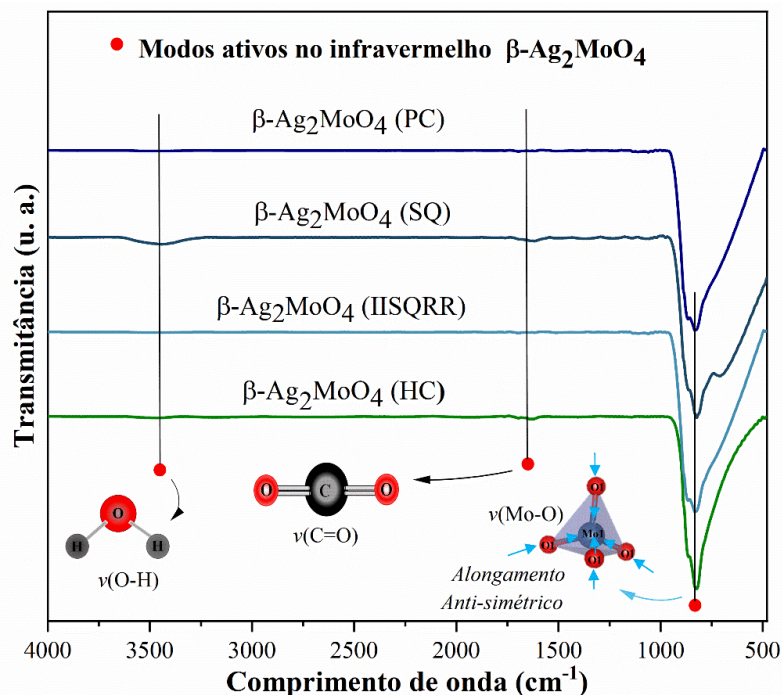


Figura 4.5. Espectros de IV–TF 4000 a 500 cm^{-1} dos cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ obtidos pelos métodos de PC, IISQRR, SQ e HC.

A análise dos espectros de IV, Figura 4.5, revela um modo ativo característico, por volta de 820 a 870 cm^{-1} , atribuído ao estiramento antissimétrico das ligações entre O e Mo ($\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{Mo}\leftarrow\text{O}\leftarrow$)/($\rightarrow\text{O}\rightarrow\text{Mo}\rightarrow\text{O}\rightarrow$) no grupo de coordenação tetraédrico de $[\text{MoO}_4]$ ^{39,64,100,163,164}. Bandas nestas regiões são comuns em materiais à base de molibdênio^{165–167}. São observadas, ainda, pequenas bandas de absorção de IV, na região média de 1000 a 4000 cm^{-1} , que estão associadas à presença de CO_2 e H_2O provenientes da atmosfera úmida da sala. A pequena banda em torno de 1651 cm^{-1} está relacionada aos modos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ assimétrico e simétrico das moléculas de CO_2 . A banda de absorção situada em 3451 cm^{-1} é decorrente de vibrações de estiramento $\nu(\text{O}-\text{H})$ de H_2O adsorvido na superfície dos cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$. Na Tabela 4.3 é mostrada as posições relativas das frequências de vibração do modo T_{1u} para esses cristais.

Tabela 4.3. Posições relativas das frequências de vibração do modo T_{1u} para os cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ obtidos pelos métodos de PC, IISQRR, SQ e HC.

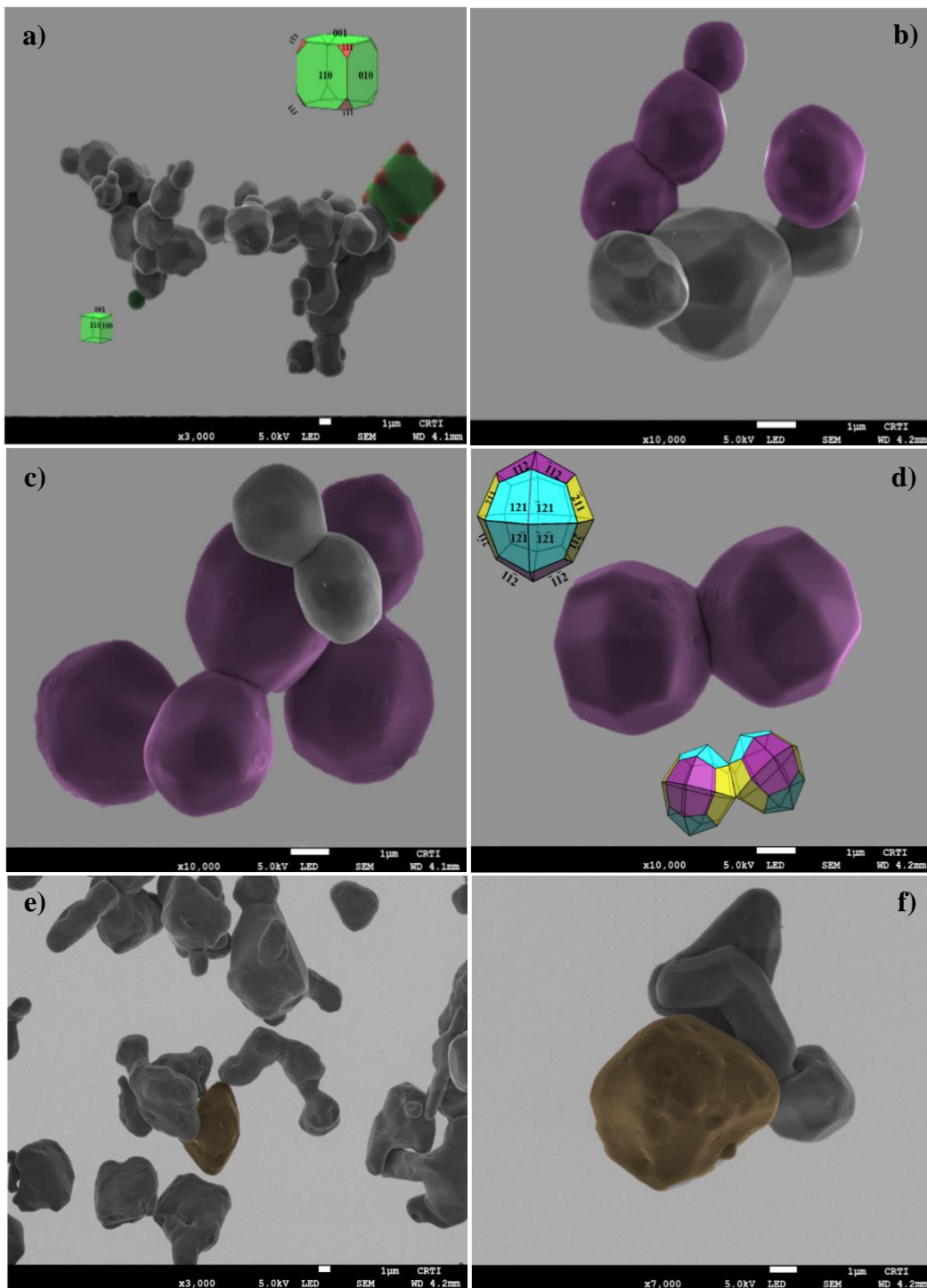
Modo vibracional ativo no infravermelho	Tipo de métodos de síntese			
	$\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ (PC)	$\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ (SQ)	$\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ (IISQRR)	$\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ (HC)
T_{1u}	832/868 cm^{-1}	824/865 cm^{-1}	832/868 cm^{-1}	824/865/ cm^{-1}

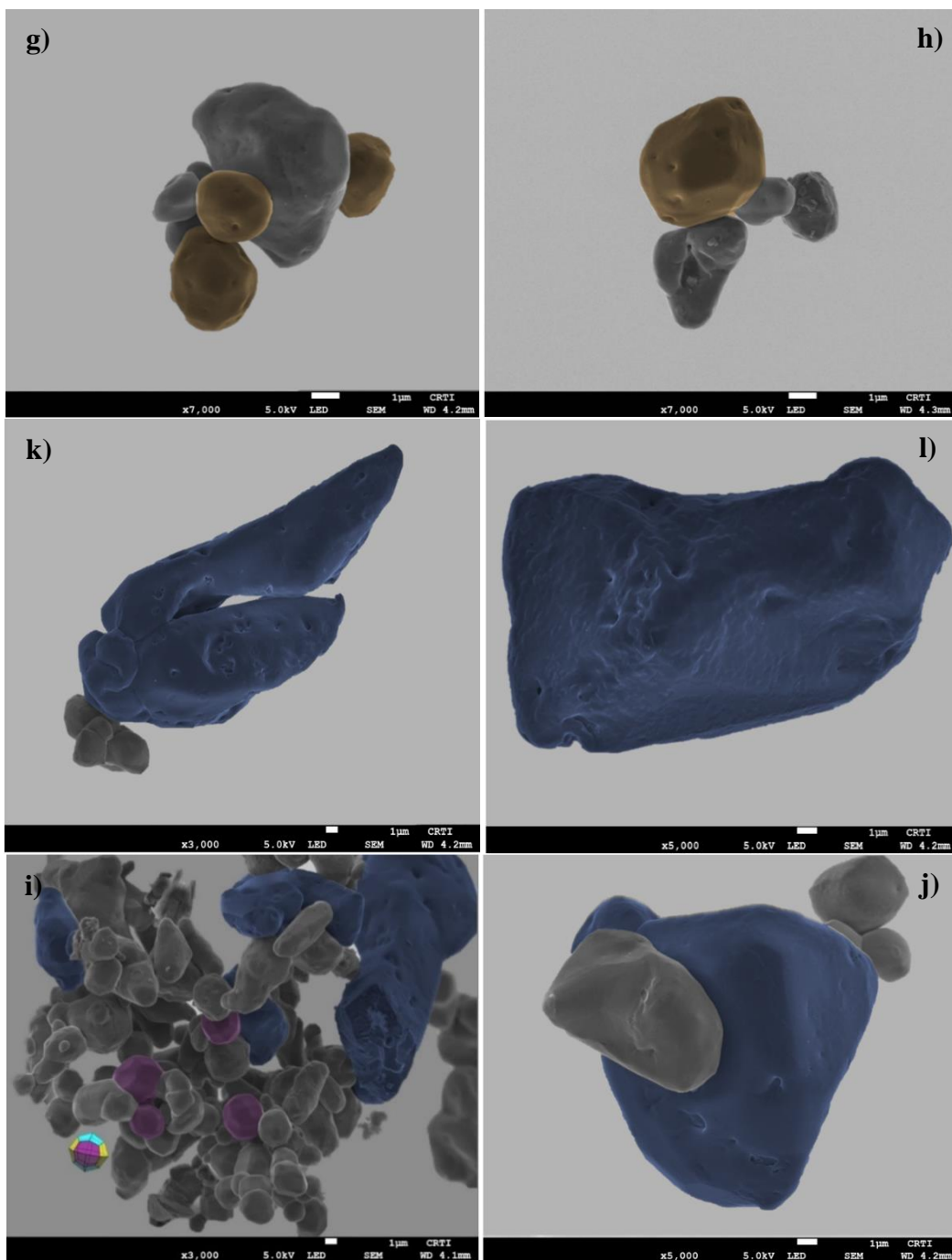
Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

A análise da Tabela 4.3 evidencia que o emprego de diferentes metodologias para o preparo desses cristais promove pequenos deslocamentos nas posições relativas dos modos IV ativos detectados. Tal fato pode estar relacionado a diferenças no tamanho médio dos cristais obtidos, distorções nas ligações O–Mo–O/O–Ag–O promovidas durante a síntese, alterações das forças de interação entre os aglomerados de $[\text{AgO}_6]/[\text{MoO}_4]$ e diferentes graus de desordem e ordem estrutural da rede cristalina a curto alcance ^{2,168,169} já descritas nas caracterizações anteriores.

4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV–EC)

A análise de MEV–EC foi realizada para verificar a forma, o tamanho médio e o tipo de crescimento dos cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$, preparados através dos métodos de PC, SQ, IISQRR e HC, mostradas na Figuras 4.6(a–p).





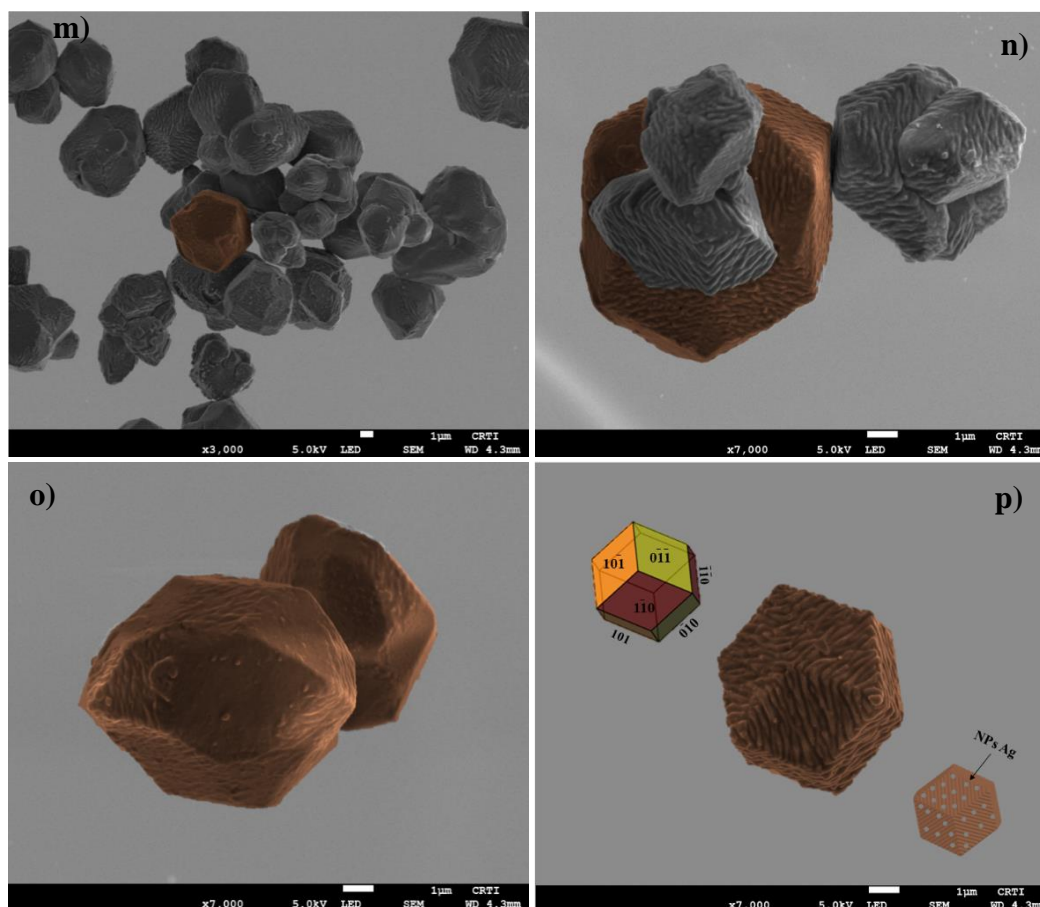


Figura 4.6. Imagens de MEV-EC dos microcristais de β - Ag_2MoO_4 feitos pelos métodos de PC (a-d), SQ (e-h), IISQRR (i-l) e HC (m-p).

As imagens de MEV-EC exibidas nas Figuras 4.6(a-p), evidenciam que o emprego de diferentes métodos de síntese possibilitou a obtenção de morfologias variadas para os cristais de β - Ag_2MoO_4 , como algumas formas poliédricas irregulares semelhantes a cubos, cubododecaedros, cuboctaedro truncado e cristais convexos (com facetas de alto índice) para o método de síntese de PC, conforme mostrado na Figura 4.6(a-d). Esses cristais de β - Ag_2MoO_4 têm formas com tamanhos que variam de 1,18 a 4,43 μm e um tamanho médio de cristal de aproximadamente 2,8 nm.

O crescimento inicial dos primeiros precipitados de β - Ag_2MoO_4 (ou sementes de nucleação) está relacionado ao efeito da força de atração eletrostática (ou interações de natureza Coulombiana) entre o íon complexo catiônico diaquaprata(I) $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ e o íon complexo aniônico atribuído ao molibdato solvatado por moléculas de água $[\text{MoO}_4]^{2-} \dots x \cdot \text{H}_2\text{O}$. Desta forma, a precipitação inicial do óxido sólido é dependente da competição entre a energia da rede cristalina e a estabilidade da esfera de solvatação do Mo, incluindo efeitos de entropia relacionados a mudanças na estrutura do solvente. Contudo, devido à alta diferença de densidade eletrônica entre os complexos $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ e $[\text{MoO}_4]^{2-} \dots x \cdot \text{H}_2\text{O}$, ocorre uma forte

atração eletrostática entre esses íons, resultando na formação do primeiro precipitado de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ que cresce através do processo de *Ostwald Ripening*⁴⁵, que induz a uma agregação aleatória entre as pequenas partículas, devido ao aumento de colisões efetivas, resultando em vários cristais irregulares.

Na Figura 4.6(a) é identificado pequenos cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ cúbicos formados por um conjunto de planos da família $\{100\}$ que exibem seis faces quadradas. Porém, esses cristais tendem a evoluir no decorrer da síntese de PC, para cristais do tipo cuboctaedro, formados por dois conjuntos de planos das famílias $\{100\}$ e $\{111\}$ com seis faces quadradas e oito faces triangulares, como mostrado na inserção da Figura 4.6(a). O estado final de crescimento dos cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ preparados pelo método PC é representada por cristais convexos com facetas de alto índice, com morfologias equivalentes a trapezoedros, composta por 24 faces trapezoidais, formadas por três conjuntos de planos das famílias $\{112\}$, $\{121\}$ e $\{211\}$, como visto na inserção da Figura 4.6(d).

As imagens de MEV-EC mostradas nas Figuras 4.6(e-h) revelam a morfologia dos cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ sintetizados pelo método SQ. É possível observar a presença de um excesso de partículas semelhantes a “batatas” com superfícies bastante porosas. Esses cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ tem tamanhos médios de partículas variando de 3,65 a 7,58 μm e um tamanho médio de cristal de aproximadamente 5,6 nm. O crescimento do cristal é influenciado indiretamente pela interação da onda ultrassônica com as moléculas de H_2O . Neste caso, temos o processo sonoquímico heterogêneo de sistemas líquido-sólido em constante contato, conforme relatado na literatura^{20,38,39}.

Os cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ sintetizados pelo método IISQRR não apresentaram uma homogeneidade em sua forma, é possível observar nas imagens de MEV-EC, Figuras 4.6(i-l) a formação de grandes partículas irregulares e de alguns poucos trapezoedros, assim como obtidos pelo método de PC (Figura 6(d)). As grandes partículas identificadas apresentam vários poros e rugosidades em sua superfície, como mostrado nas imagens de MEV-EC da Figura 6(j, l). Esse comportamento se deve ao uso do método de injeção rápida de íons, que possibilita um superaquecimento localizado da solução aquosa, além de um crescimento acelerado de grandes partículas sólidas⁴⁵. O tamanho médio das partículas obtidas variou de 4,85 a 20,9 μm , já o tamanho médio do cristal é de aproximadamente 12,88 nm.

Por fim, os cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ preparados via rota HC, apresentados nas Figuras 6(m-p), exibiram formas irregulares do tipo trisoctaedros côncavos (com diferentes facetas) e dodecaedro rômbo, com tamanhos que variam de 3,31 a 7,35 μm e um tamanho médio de

crystal de aproximadamente 5,36 nm. O estado final de crescimento dos cristais durante a síntese de HC é caracterizado pelo aumento no número de facetas que formam os cristais de β -Ag₂MoO₄, sendo ele, os dodecaedros rômnicos, constituídos por três conjuntos de planos da família {110}, {011} e {101}, compostos por doze faces em forma de losango, como mostrado na inserção da Figura 4.6(p). Além disso, o método de síntese de HC permite a formação de algumas formas de dodecaedros rômnicos ainda em processo de maturação e definição de suas facetas para superfícies mais lisas. Esse tipo de morfologia, com formas de dodecaedros rômnicos, está associada ao mecanismo de agregação orientada, que envolve a auto-organização espontânea de partículas adjacentes com orientação cristalográfica comum. É visto ainda a formação de nanopartículas de prata (NPsAg) na superfície desses cristais, Figura 4.6(p), que estão associadas a fotosensibilização da Ag frente ao feixe de elétrons utilizado nas análises de MEV-EC¹⁷⁰.

Na Tabela 4.4(a-c) estão dispostos os dados empregados para modelagem das formas dos cristais β -Ag₂MoO₄ preparados pelos métodos de PC e HC. Tais dados foram gerados usando o software *KrystalShaper Crystal Morphology Editor/Viewer*® versão 1.5.0, a partir dos resultados adquiridos no refinamento de Rietveld (valores de parâmetros de rede), distâncias e índices de Miller (h, k, l).

Tabela 4.4. Parâmetros de rede médios, ângulos, Grupo Laue ($m\bar{3}m$), índices de Miller (h, k, l) para a notação de planos de rede e distâncias usadas na modelagem computacional com diferentes planos cristalográficos de microcristais β -Ag₂MoO₄ sintetizados pelos métodos de PC (a, b) e método HC (c).

a) β -Ag ₂ MoO ₄ (PC)										
Parâmetros de rede					Parâmetros de rede					
$a = b = c$					$a = b = c$					
=9,257781 (Å) e					=9,257781 (Å) e					
número de faces					número de faces					
dos cristais cubos					dos cristais					
de					cuboctaedrons de					
β -Ag ₂ MoO ₄					β -Ag ₂ MoO ₄					
1°	1	0	0	0,5	1°	1	0	0	0,5	
2°	0	1	0	0,5	2°	0	1	0	0,5	
3°	0	-1	0	0,5	3°	0	-1	0	0,5	
4°	-	0	0	0,5	4°	-	0	0	0,5	
	1					1				
5°	0	0	-1	0,5	5°	0	0	-1	0,5	
6°	0	0	1	0,5	6°	0	0	1	0,5	
-	-	-	-	-	7°	1	1	1	0,75	
-	-	-	-	-	8°	1	1	-1	0,75	
-	-	-	-	-	9°	1	-1	1	0,75	
-	-	-	-	-	10°	-	-1	1	0,75	
						1				

-	-	-	-	-	11°	-	1	1	0,75
						1			
-	-	-	-	-	12°	1	-1	-1	0,75
-	-	-	-	-	13°	-	-1	-1	0,75
						1			
-	-	-	-	-	14°	-	1	-1	0,75
						1			
b) $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ (PC)									
<i>Parâmetros de rede $a = b = c = 9,257781$ (Å)</i>									
<i>e número de faces dos cristais</i>									
<i>trapezoedros de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$</i>									
						<i>Índices de Miller (h, k, l)</i>			<i>Distância</i>
	1°				2	1	1		1,0
	2°				1	2	-1		1,0
	3°				1	-2	1		1,0
	4°				-2	-1	1		1,0
	5°				-1	2	1		1,0
	6°				2	-1	-1		1,0
	7°				-1	-2	-1		1,0
	8°				-2	1	-1		1,0
	9°				-1	-1	-2		1,0
	10°				1	2	1		1,0
	11°				-2	-1	-1		1,0
	12°				1	1	2		1,0
	13°				1	-1	2		1,0
	14°				1	-2	-1		1,0
	15°				2	1	-1		1,0
	16°				-1	1	-2		1,0
	17°				1	1	-2		1,0
	18°				-1	2	-1		1,0
	19°				-2	1	1		1,0
	20°				-1	-1	2		1,0
	21°				-1	1	2		1,0
	22°				-1	-2	1		1,0
	23°				2	-1	1		1,0
	24°				1	-1	-2		1,0
c) $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ (HC)									
<i>Parâmetros de rede $a = b = c = 9,317389$ (Å)</i>									
<i>e número de faces dos cristais</i>									
<i>dodecaedros rômnicos de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$</i>									
						<i>Índices de Miller (h, k, l)</i>			<i>Distância</i>
	1°				1	1	0		1,0
	2°				1	-1	0		1,0
	3°				-1	-1	0		1,0
	4°				-1	1	0		1,0
	5°				-1	0	-1		1,0
	6°				0	1	1		1,0
	7°				1	0	-1		1,0
	8°				0	1	-1		1,0
	9°				1	0	1		1,0
	10°				0	-1	-1		1,0
	11°				-1	0	1		1,0
	12°				0	-1	1		1,0

Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

Esses conjuntos de planos apresentados na Tabela 4(a–c) permitem entender os processos de crescimento, aparecimento ou desaparecimento de um determinado plano devido a mudanças nas energias de superfície dos microcristais obtidos pelos métodos de síntese de PC e HC.

4.7 Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV–Vis)

A utilização da técnica de espectroscopia na região do UV–Vis possibilitou obter informações sobre a região de absorção máxima no espectro eletromagnético, energia de banda proibida (E_{gap}) e o grau de ordem-desordem dos microcristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ preparados pelos métodos de PC, SQ, IISQRR e HC. O valor da E_{gap} foi calculado pela equação proposta por Kubelka e Munk¹⁷¹ que relaciona a absorbância, o fóton e o tipo de transição eletrônica do material, empregada em casos limitados de amostras bem espessas⁴⁹. Tal equação é fundamentada na transformação de reflectância difusa com a finalidade de estimar os valores de E_{gap} com perfeição, vista na Equação (8):

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (8)$$

No qual:

$F(R_\infty)$ é a função Kubelka–Munk ou refletância total da amostra;

K é o coeficiente de absorção molar aparente e;

S o coeficiente aparente de espalhamento.

Para este trabalho, utilizou-se o sulfato de bário (BaSO_4) como “branco” ou amostra padrão nas análises de refletâncias, isto é, $R_\infty = R_{\text{amostra}}/R_{\text{BaSO}_4}$. Em uma estrutura de banda parabólica (caso dos microcristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ preparados), a E_{gap} e o coeficiente de absorção de óxidos semicondutores^{35,172} podem ser determinados através da Equação (9):

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad (9)$$

Em que: α é o coeficiente de absorção linear do material, $h\nu$ é a energia do fóton, C_1 é uma constante de proporcionalidade, E_{gap} é a energia de banda proibida ou gap óptico e n é uma constante relacionada a diferentes tipos de transições eletrônicas, isto é, $n = 0,5$ para materiais com transição permitidas diretas, $n = 2$ para transições permitidas indiretas, $n = 1,5$ para transições proibidas diretas e $n = 3$ para transições proibidas indiretas.

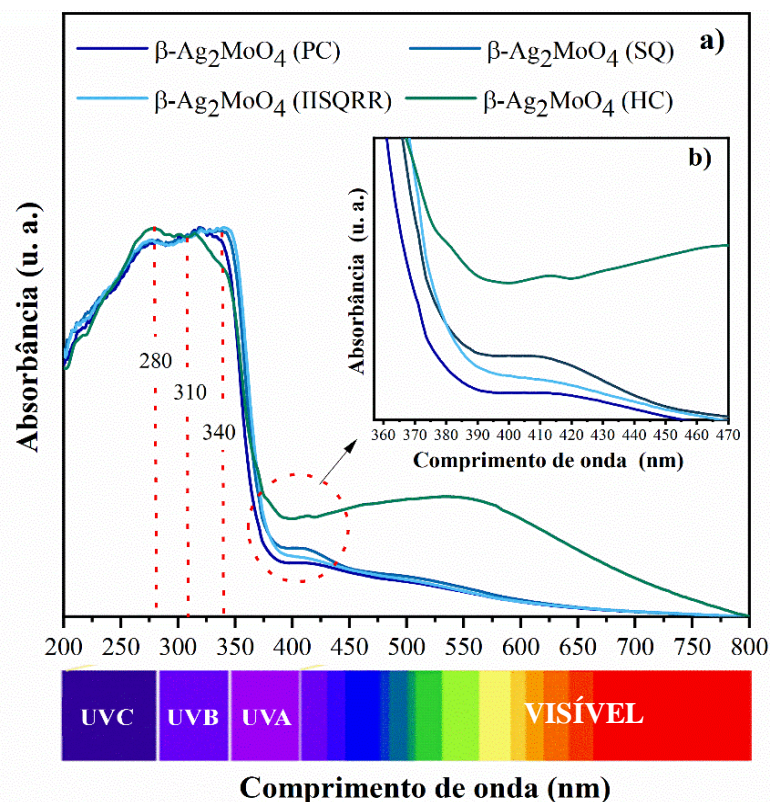
Segundo estudos teóricos reportados na literatura, microcristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ apresentam um espectro de absorção óptica conduzida por transições indiretas^{2,70}, isto é, quando ocorre o processo de absorção eletrônica, os elétrons que se encontram em estados de mínima

energia na BC conseguem retornar aos estados de máxima energia na BV em distintos pontos da zona de Brillouin².

Diante disto, utilizou-se $n = 2$ na Equação (9) para o cálculo da E_{gap} dos microcristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ preparados através dos métodos de PC, SQ, IISQRR e HC. Aplicando $K = 2\alpha$ na função de reflectância absoluta, Equação (8), a função de Kubelka-Munk é simplificada segundo a Equação (10):

$$F(R_\infty)h\nu)^{0,5} = C_2(h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad (10)$$

Dessa forma, traçando um gráfico com os valores de $[F(R_\infty)h\nu]^{0,5}$ (eixo y), determinados pela Equação 10, em função da energia do fóton (eV) (eixo x) e realizando uma extrapolação linear da parte mais reta dos espectros (extrapolação do ajuste linear), foi possível obter os valores de E_{gap} para os materiais preparados, observados na Figura 4.7(c–f). A absorção máxima dos microcristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ é descrita a partir da relação gráfica dos valores de comprimento de onda (λ) (eixo-x) com os de absorbância (eixo-y), Figura 4.7(a–b).



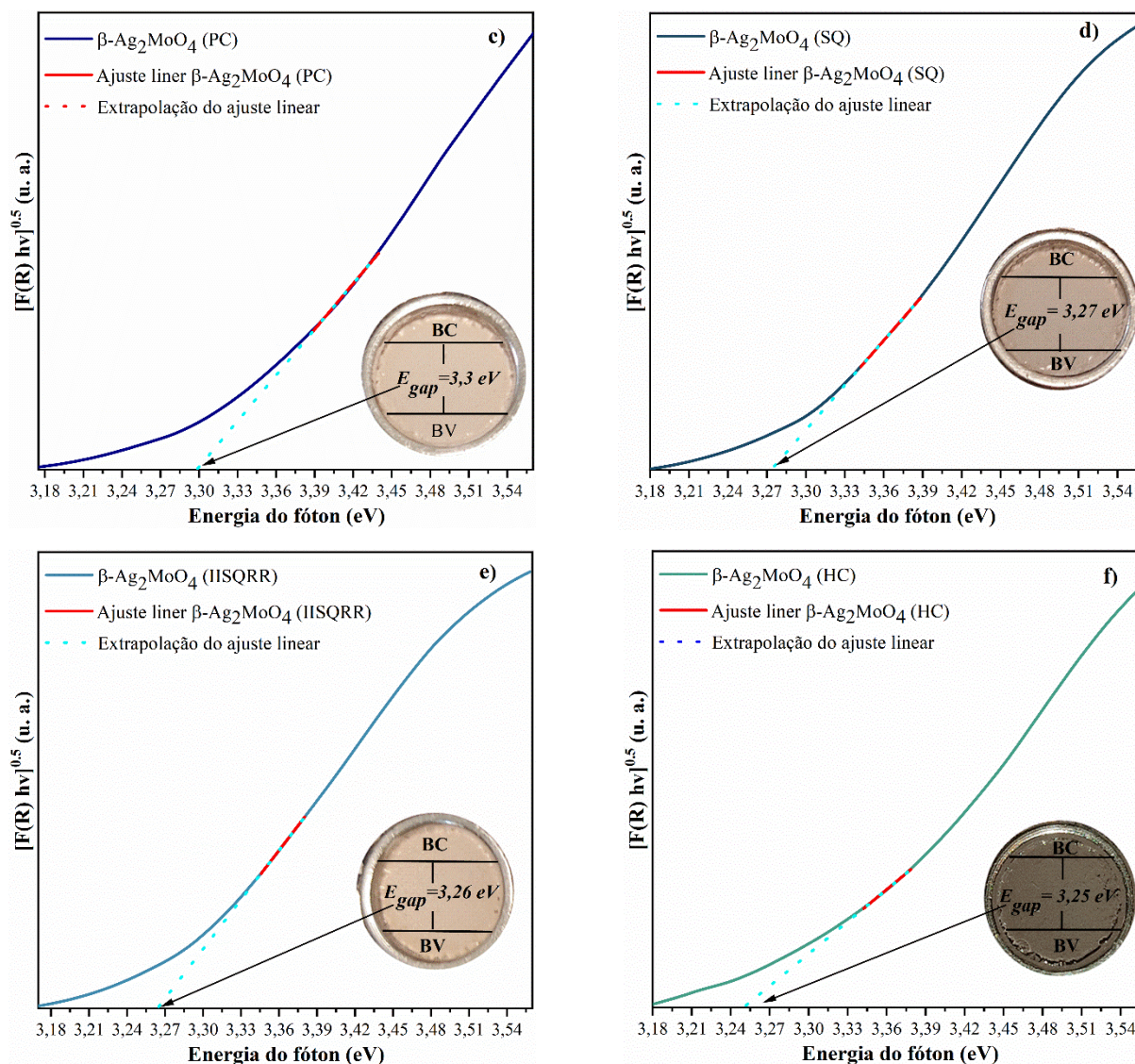


Figura 4.7. (a) Espectro de absorção de UV–Vis com ampliação da (b) seção destacada e espectros UV–Vis no modo de refletância difusa para os microcristais de β - Ag_2MoO_4 preparados pelos métodos de síntese de (c) PC, (d) IISQRR, (e) SQ, e (f) HC.

Na Figura 4.7(a) é mostrado os espectros de absorção máxima dos microcristais de β - Ag_2MoO_4 sintetizados, nos quais podem ser observadas na região que compreende a radiação UV, três absorções principais localizadas em 280, 310 e 340 nm. Esse resultado indica que é preciso empregar lâmpadas com comprimento de onda nesta região, para que os pares de e^-/h^+ sejam gerados no processo fotocatalítico^{40,105}. Caso das lâmpadas de luz UV–C ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm} \approx 4,88 \text{ eV}$), UV–B ($\lambda_{\text{max}} = 306 \text{ nm} \approx 4,05 \text{ eV}$), UV–A ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm} \approx 3,40 \text{ eV}$) e luz visível ($\lambda_{\text{max}} = 541 \text{ nm} \approx 2,29 \text{ eV}$)¹⁷³ utilizadas neste trabalho.

A ampliação da seção destacada dos espectros de absorção no UV–Vis, Figura 4.7(b), evidencia uma banda de absorção pronunciada na região do visível para os microcristais de β - Ag_2MoO_4 conduzidos via método HC. Esse fato pode estar associado à sua baixa ordenação

estrutural (confirmada nas análises de DRX, Refinamento Rietveld e Raman), ocasionada pelos defeitos cristalinos gerados pela alta pressão e temperatura durante o tratamento hidrotérmico^{2,78}.

A Figura 4.7(c–f) mostra que a utilização desses métodos experimentais possibilitou a obtenção de espectros de UV–Vis com um perfil de transição eletrônica indireta e comportamento óptico característico de materiais cristalinos estruturalmente ordenados, assim como demonstrados nas análises de DRX. Os valores de E_{gap} para os microcristais preparados pelos métodos de PC, SQ, IISQRR e HC, foram os seguintes: 3,3; 3,27; 3,26 e 3,25 eV, respectivamente. Esses valores E_{gap} concordam com os resultados experimentais já relatados para este material na literatura, evidenciando a confiabilidade das metodologias empregadas nesta pesquisa^{20,38,39,45,70,160}.

É possível observar ainda que essas diferentes técnicas de síntese podem proporcionar mudanças nos valores de E_{gap} , devido a variações em termos de forças externas, como temperatura e pressão, que podem atuar diretamente no ordenamento da estrutura e promover o surgimento de níveis de energia intermediários entre a BV e a BC, associados ao grau de ordem-desordem estrutural dos clusters tetraédrico de $[\text{MoO}_4]$ e octaédricos distorcidos de $[\text{AgO}_6]$. Segundo a literatura, estruturas mais ordenadas, caso dos microcristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ feitos pelo método PC, apresentam poucos níveis intermediários de energia, e por consequência, um maior valor de E_{gap} . Em contrapartida, estão os materiais que apresentam maiores defeitos em sua rede cristalina, assim como os microcristais obtidos via método HC, e com isso, o menor valor de E_{gap} , dentre todos os materiais^{156,174}.

4.8 Colorimetria

Para a quantificação das coordenadas colorimétricas do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ feito pelos métodos de PC, SQ, IISQRR e HC utilizou-se espaço de cores CIELAB proposto em 1976¹⁷⁵. Para isso, as análises colorimétricas foram efetuadas em três leituras medias de ângulos de 90° para cada material sintetizado. Os resultados obtidos, estão dispostos na Tabela 4.5. A Figura 8(a–d) mostra os discos de cores em 2D onde as escalas com coordenadas L^* , a^* e b^* para todos os microcristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$.

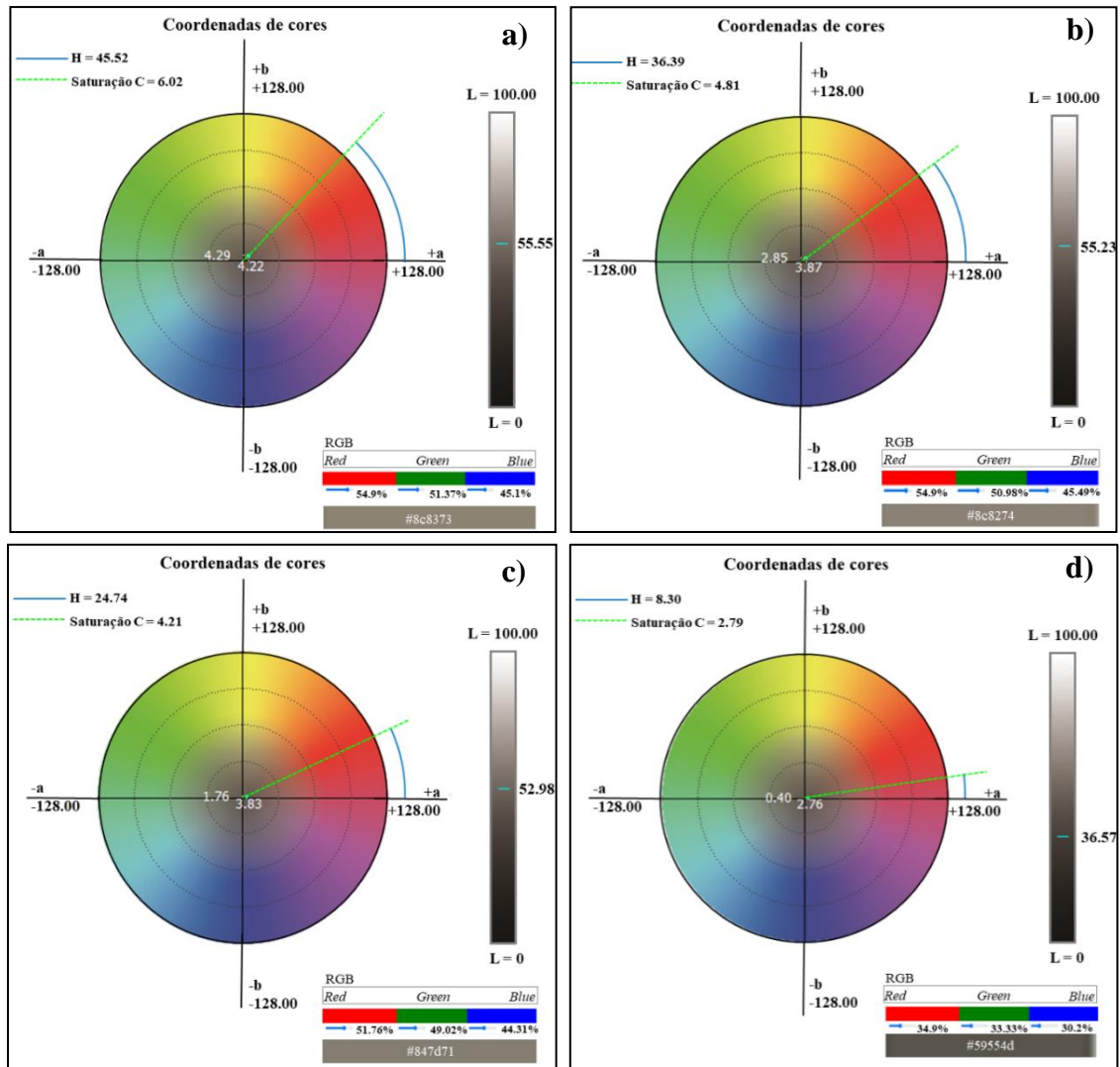










Figura 4.8. Disco de cores 2D com diagrama de cromaticidade L^* , a^* e b^* de acordo com o espaço de cores CIELAB (1976) e valores RGB para microcristais β - Ag_2MoO_4 sintetizados pelos métodos (a) IISQRR, (a)PC, (c) SQ, e (d) HC.

Tabela 4.5. Coordenadas colorimétricas e nomes de cores para microcristais β -Ag₂MoO₄, sintetizados pelos métodos IISQRR, PC, SQ e HC.

MS	L*	a*	b*	ΔE^*	C*	H*	*RGB Medido	*HEX Medido	*Cor mais próxima encontrada	**Cor mais próxima observada	**RGB observado	**HEX observado
β -Ag ₂ MoO ₄ IISQRR	55,55	4,215	4,2925	55,8748	6,01596	45,5222	140, 131, 115	#8c8373	Brilho de Zinco 	Frappe 	209,185, 162	#d1b9a2
β -Ag ₂ MoO ₄ PC	55,227	3,87	2,8525	55,4363	4,8076	36,3931	138, 130, 116	#8c8274	Argila do Nilo 	Hanover 	217,197, 177	#d9c5b1
β -Ag ₂ MoO ₄ SQ	52,976	3,8266	1,7633	53,1439	4,21339	24,7402	132, 125, 113	#847d71	Cinza (Crayola) 	Net Worker 	181,162, 147	#b5a293
β -Ag ₂ MoO ₄ HC	36,566	2,7633	-0,4033	36,6731	2,7926	8,3064	89, 85, 77	#59554d	Marrom Carvão 	Grand Avenue 	102, 90, 74	#665a4a

MS = Método de síntese; IISQRR = Injeção de Íons em Solução a Quente com Rápido Resfriamento; PC = Precipitação Controlada; SQ = Sonoquímico; HC = Hidrotermal Convencional; L = Luminosidade, a* (+a* indica vermelho e -a* indica verde); b* (+b* indica amarelo e -b* indica azul); DE= diferença de energia entre amostras; C = Cromia; e H = o ângulo de matiz, RGB = é a abreviatura de um sistema de cores aditivas em que R é vermelho, G é o verde e B é o azul; HEX = é a abreviatura da notação hexadecimal das cores, *Obtido com os Softwares: Color FRU® (versão 3.22) e ** Color detector - instant colour detect (versão 1.1.)

Os microcristais feitos pelo método IISQRR apresentaram os maiores valores de L^* e a^* , seguidos pelos preparados via rota de PC e SQ, indicando que estes métodos possibilitam a cristalização do β -Ag₂MoO₄ com distintas colorações, conforme as coordenadas colorimétricas (L^* , a^* , b^*).

O código de cor hexadecimal encontrado, segundo as coordenadas colorimétricas para os microcristais de β -Ag₂MoO₄ feitos pelo método de IISQRR foi #8c8373, relacionado a um tom de marrom, Figura 4.8(a), que no modelo de cores RGB é composto por 54,9% vermelho, 51,37% de verde e 45,1% de azul, com um comprimento de onda aproximado de 577,1 nm. O nome mais próximo dessa cor é *Zinc Luster*, mostrado na Tabela 4.5.

Já aqueles obtidos pelo método de PC apresentaram o código de cor hexadecimal #8c8274, que está associado a um tom marrom-claro, visto na Figura 4.8(b). Para o modelo de cor RGB, esse código hexadecimal é constituído de 54,9% de vermelho, 50,98% de verde e 45,49% de azul, e apresenta um comprimento de onda aproximado de 578,45 nm. O nome mais próximo para esta cor é *Nile Clay*, descrita na Tabela 4.5.

Através do método SQ foram obtidos microcristais com um tom médio de marrom com o código de cor hexadecimal #847d71, mostrada na Figura 4.8(c), que segundo o modelo de cores RGB é composto por 51,76% de vermelho, 49,02% de verde e 44,31% de azul. Esta cor tem um comprimento de onda aproximado de 577,16 nm. O nome mais equivalente para esta cor é *Gray (Crayola)*, disposta na Tabela 4.5.

Em contrapartida, os microcristais de β -Ag₂MoO₄ feitos pela rota de HC apresentaram valores de L^* e a^* mais baixos, indicando que estas amostras são as mais escuras. Os materiais obtidos por esse método cristalizaram-se em uma coloração de marrom escuro, com o código de cor hexadecimal #59554d que, para o modelo de cores **RGB**, é composto por 34,9% de vermelho, 33,33% de verde e 30,2% de azul, Figura 4.8(a). Esta cor tem um comprimento de onda aproximado de 576,31 nm. O nome encontrado para esta cor foi *Charcoal Brown*.

Essas diferenças nas coordenadas colorimétricas (L^* , a^* e b^*) dos microcristais de β -Ag₂MoO₄ podem estar relacionadas as mudanças nas propriedades ópticas (valor de E_{gap}) e morfológicas (forma e tamanho dos cristais) obtidas em cada síntese^{26,27}, assim como já discutidas em sessões anteriores. Tais alterações possibilitaram as mudanças na pigmentação dos materiais preparados, entre tons de marrom-claro a marrom escuro, conforme as fotos digitais, disponíveis na Tabela 4.5.

Vale ressaltar que as mudanças na pigmentação dos microcristais foram perfeitamente correlacionadas a todos os parâmetros de cores (L^* , a^* , b^*) qualitativos adquiridos no software de cores FRU® (versão 3.22) e aos parâmetros qualitativos visuais obtidos por fotos digitais de alta qualidade dos microcristais de β -Ag₂MoO₄, (cor mais próxima encontrada) que foram utilizadas para registrar os valores de **RGB** e HEX apresentados na Tabela 4.5, empregando o software detector de *Cor - Instant Color Detect*, versão 1.0.1.

A partir dos valores de coordenadas colorimétricas (L^* , a^* e b^*) dos microcristais de β -Ag₂MoO₄ obtidos pelos métodos de sínteses de PC, SQ, IISQRR e HC pode-se determinar também a diferença de energia (ΔE), a cromaticidade (C) e o ângulo de matiz (H°) empregando as Equações (11–13).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (11)$$

$$C = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (12)$$

$$H = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (13)$$

Em que: Δ é a diferença de energia entre a média colorida, ΔL representa a diferença no brilho entre duas superfícies vivas, já Δa^* e Δb^* são as diferenças nas coordenadas de cor a^* e b^* , respectivamente. A “ C ” está relacionado à vivacidade ou opacidade de uma cor, ou quão próxima a cor está do cinza ou da matriz pura. Por fim, o “ H ” está relacionado a uma das principais propriedades, chamada parâmetro de aparência de cor, e descreve o quanto uma cor

é semelhante ou diferente aos estímulos descritos por vermelho (*red* - **R**), verde (*green* - **G**), azul (*blue* - **B**) ou amarelo (*yellow* - **Y**).

Os microcristais de β -Ag₂MoO₄ obtidos pelo método de IISQRR mostram os valores de C, H° e ΔE (expostos na Tabela 4.5) quando comparados com os microcristais sintetizado pelos demais métodos. Como já discutido anteriormente, esse fato pode ser atribuído ao seu valor de E_{gap} , tamanho das partículas, bem como a sua forma irregular. Por outro lado, os microcristais sintetizados por PC apresentaram menor opacidade e maior diferença de energia dentre os demais materiais preparados, o que também pode ser atribuído ao tamanho das partículas, formas e ao seu valor de E_{gap} .

Dessa forma, pode-se confirmar, através da análise colorimétrica, que o uso dessas diferentes metodologias de preparo promove a cristalização de microcristais de β -Ag₂MoO₄ com cores diferentes e valores de coordenadas colorimétricas próximas ou distantes umas das outras. Vale lembrar ainda que até o momento, não há estudos breves ou detalhados a respeito das propriedades colorimétricas desse material. Sendo esta pesquisa pioneira na quantificação das coordenadas colorimétricas e descrição do nome da cor mais próxima de microcristais de β -Ag₂MoO₄ feitos por diferentes métodos.

4.9 Ensaios fotocatalíticos

As propriedades fotocatalíticas dos microcristais de β -Ag₂MoO₄ feitos pelos métodos de PC, SQ, IISQRR e HC foram verificadas frente a degradação da solução aquosa do corante RB sob irradiação de diferentes lâmpadas com emissões na região do UV, sendo elas: UV-C, UV-A, UV-B, e luz visível. Os resultados são apresentados na Figura 4.9(a-e).

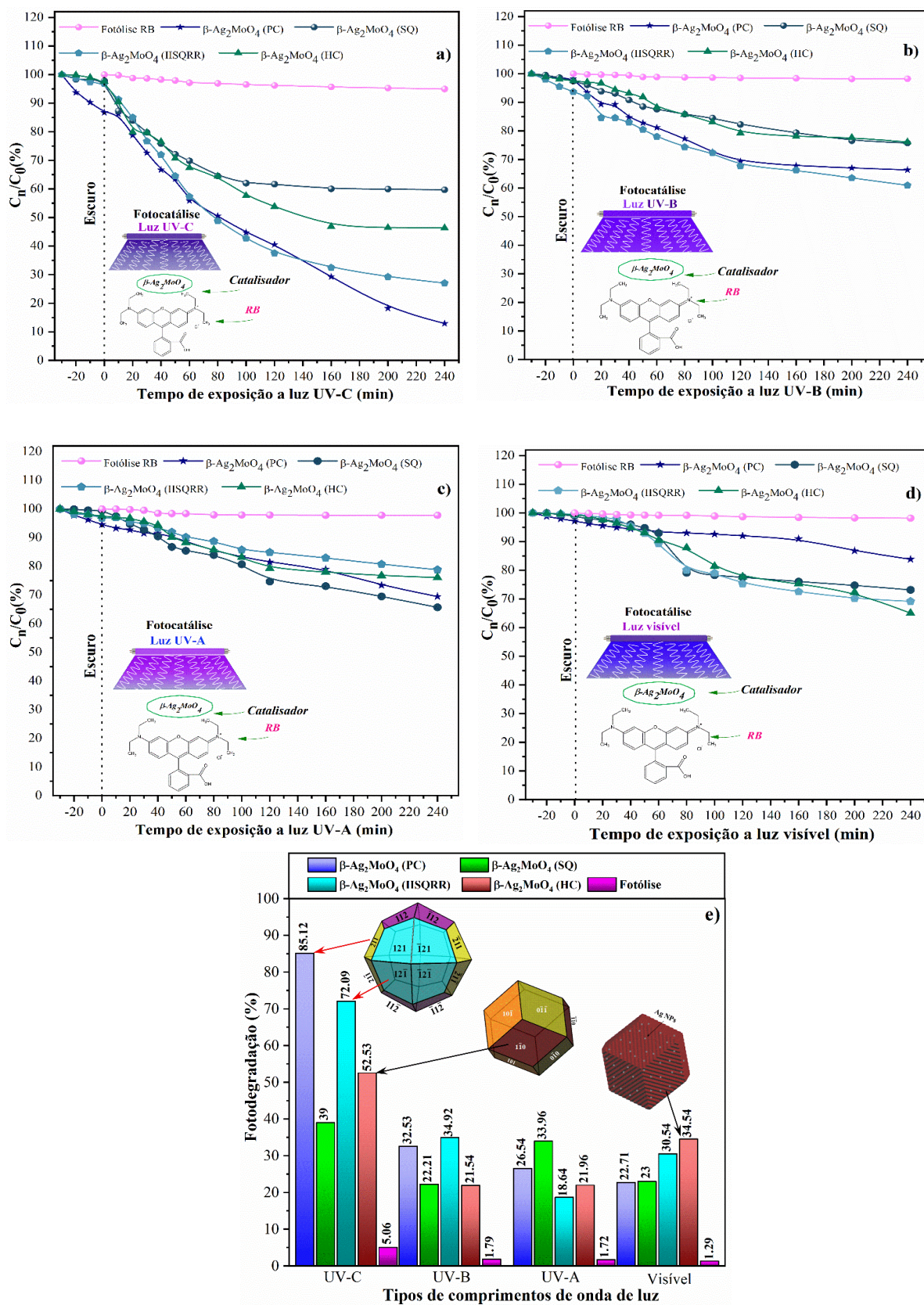


Figura 4.9. Curvas de decaimento relativo da concentração da solução do corante RB ao longo do tempo de fotólise e fotocatalise, usando microcristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ como catalisador, expostos a radiação de luz (a) UV-C, (b) UV-B, (c) UV-A, (d) e luz visível, (e) taxa de degradação dos testes fotocatalíticos.

Na Figura 4.9(a–d) é visto o decaimento relativo da concentração da solução do corante RB (C_n/C_0 (%)) vs tempo de exposição as diferentes luzes UV–A, UV–B, UV–C e luz visível. Os primeiros 30 min no escuro representam apenas o equilíbrio de adsorção/dessorção do entre a solução do composto alvo e o catalisador. Após esse processo, percebe-se que a solução do corante RB apresentou uma redução de sua concentração, indicando a existência de degradação fotocatalítica em todos os sistemas.

A eficiência na taxa de degradação, mostrada na Figura 4.9(e), foi realizada para verificar a influência desses diferentes métodos de síntese na propriedade fotocatalítica dos microcristais de β -Ag₂MoO₄, assim como o seu comportamento a exposição de diferentes tipos de radiação de luz UV e visível. Para o processo de fotólise, em que o composto alvo foi submetido apenas à irradiação, por 240 min, de lâmpadas UV–C, UV–A, UV–B e de luz visível, as taxas de degradação foram de 5%; 1,72%; 2,2% e 1,8%, respectivamente. Neste caso, a degradação da solução do corante RB ocorre mediante absorção de fótons por fotólise¹⁷⁶. Esses valores da taxa de degradação demonstram que somente essa exposição a diferentes luzes não consegue promover um efeito considerável na concentração desse poluente, confirmando, assim, a sua alta resistência a esse tipo de irradiação¹¹⁷ e sugerindo a necessidade de um fotocatalisador, como os microcristais de β -Ag₂MoO₄^{38,177}.

Por outro lado, quando o composto alvo foi submetido ao processo de fotocatalise, descrito na Figura 4.9(a–d), que se utilizou da irradiação de diferentes lâmpadas somadas ao emprego dos microcristais de β -Ag₂MoO₄, feitos pelos métodos de PC, SQ, IISQRR e HC como catalisadores, houve uma melhora significativa na taxa de descoloração da solução do corante em comparação a fotólise. Essa melhora está relacionada ao aparecimento de espécies altamente reativas como: H[•], HO[•], HO₂[•] e [•]O₂⁻ responsáveis pela mineralização das moléculas da solução de RB. Essas espécies reativas são geradas mediante as reações de oxidação (na BV) e de redução (na BC) ocasionadas pela interação do e^-/h^+ com os aceptores/doadores de e^- , mais comumente: a H₂O, O₂ e OH⁻ dissolvidos durante o processo de fotocatalise^{178,179}, como já descrito na Figura 2.8.

Tais reações são iniciadas devido à ativação dos microcristais de β -Ag₂MoO₄ pela irradiação das diferentes luzes UV e Vis que, para este material, foram suficientes para promover a excitação do e^- da BV (por apresentar um valor $E > E_{\text{gap}}$ dos materiais sintetizados) para a BC, gerando a h^+ na BV. Tal mecanismo é conhecido como formação de pares e^-/h^+ . Além disso, esses pares podem se recombinar, liberando energia na forma de calor que podem contribuir para a degradação do poluente¹⁸⁰.

A análise da Figura 4.9(e) permite observar ainda que houve uma queda na eficiência de degradação à medida que os testes foram sendo realizados nos diferentes sistemas de luz UV, isto é, não houve um sinergismo entre a utilização dos catalisadores e a mudança no tipo de irradiação. Os melhores resultados de fotocatalise, em relação à taxa de descoloração da solução de RB, foram obtidos no sistema catalítico com lâmpadas do tipo UV–C. Dentre os catalisadores testados nessa radiação, aqueles preparados pelo método de PC apresentaram resultados mais promissores, obtendo uma taxa de descoloração de 85,12%, seguidos dos microcristais feitos pelos métodos de IISQRR (72,09%), HC (52,53%) e SQ (39%). Os melhores resultados catalíticos obtidos no sistema composto de luz UVC–C podem estar relacionados ao fato desse tipo de irradiação apresentar feixes de luz mais energéticos, o que aumenta a porcentagem de e^- excitados e, por consequência, a eficiência do processo fotocatalítico. Esse tipo de radiação possui também um maior potencial de ionização, que facilita a interação mais fortemente entre as moléculas do corante RB e o catalisador, favorecendo o rompimento de suas ligações químicas^{173,181}.

Já a melhor eficiência fotocatalítica dos microcristais de β -Ag₂MoO₄ preparados via método de PC pode estar associada à sua maior cristalinidade, evidenciada nas análises estruturais de DRX, Ramam e IV–TF, a sua morfologia de trapezoedros, que fornece mais sítios de reação no processo de degradação fotocatalítica¹⁸² devido ao maior número de faces que estão disponíveis para reagir no meio catalítico (24 faces trapezoidais), como também aos valores de E_{gap} próximos à energia de transição (3,3 eV) da luz UV–C. Esses fatores, associados a alta energia da luz UV–C¹⁸², contribuíram para uma maior formação dos radicais livres responsáveis pela mineralização do composto alvo. Dessa forma, a sua organização estrutural, morfológica e óptica mostraram-se idealmente favoráveis (entre as condições investigadas neste trabalho) para alcançar o maior desempenho na degradação da solução do corante RB sob irradiação por 240 min.

Foram observados também bons resultados na taxa de degradação da solução do corante RB quando se utilizou os microcristais de β -Ag₂MoO₄ feitos via rota de IISQRR (72,09%). Atribui esse resultado a presença das partículas trapezoidais juntas as partículas regulares, assim como obtidas no método de PC. Percebe-se, com isso, que a presença desse tipo de morfologia contribui na atividade fotocatalítica do β -Ag₂MoO₄.

Os resultados menos significativos de fotocatalise foram detectados para os catalisadores feitos pelo método SQ, em que a taxa de degradação, em quase todos os sistemas, foram as menores. Tal fato pode estar associado a uma alta taxa de recombinação eletrônica,

baixa estabilidade e a sua morfologia (de batata), que fornece uma quantidade de sítios ativos insuficiente para o processo catalítico²⁰.

Vale ressaltar que, no sistema de luz visível, os melhores resultados de taxa de degradação da solução do corante RB foram atribuídos aos microcristais de β - Ag_2MoO_4 conduzidos pelo método HC. Uma possível justificativa pode ser o valor mais baixo de E_{gap} (mais próximo do visível), ocasionado pelo maior número de defeitos estruturais, já discutidos nas seções anteriores. Podemos relacionar também ao surgimento da banda de absorção pronunciada na região do visível, vista nas Figuras 4.7(a–b) e ao aparecimento de Ag^0 na superfície desses cristais, induzido pela excitação dos cristais a luz visível. Esse fenômeno ocorre devido a Ag apresentar fotossensibilidade e, com isso, pode reduzir com facilidade¹⁷⁰, sendo mais característica para os materiais obtidos pelo método HC, como evidenciada nas imagens de MEV-EC (Figura 4.6(p)).

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusões

Em suma, foi possível preparar com sucesso microcristais puros de β - Ag_2MoO_4 pelos métodos de precipitação controlada (PC), sonoquímico (SQ), injeção de íons em solução a quente com rápido resfriamento (IISQRR) e hidrotérmico convencional (HC), além de avaliar o efeito dessas metodologias em suas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas, colorimétricas e fotocatalíticas. As caracterizações estruturais por DRX, refinamento Rietveld e espectroscopias Raman e IV-TF confirmaram que as amostras de β - Ag_2MoO_4 preparadas exibiram uma estrutura cúbica do tipo espinélio com parâmetros de rede ($a = b = c$ e α, β e $\gamma = 9,6$ Å), grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e grupo de simetria pontual O_h^h e oito fórmulas moleculares por cela unitária ($Z = 8$). Esses dados concordam com os descritos no cartão ICSD N° 36187. Os cristais puros de β - Ag_2MoO_4 feitos pelo método HC exibiram o maior valor de volume de célula unitária ($808,877$ Å³), seguidos dos obtidos via rota SQ ($794,046$ Å³), PC ($793,4521$ Å³) e IISQRR ($787,635$ Å³). As posições relativas dos átomos de O apresentaram pequenas variações, enquanto os átomos de Ag e Mo permaneceram fixos nas posições *Wyckoff* na rede cúbica. A partir da construção das células unitárias dos cristais, pode-se visualizar a presença de dois tipos de clusters, um formado por octaédricos não distorcidos de $[\text{AgO}_6]$, com dois ângulos de ligação diferentes entre os átomos de Ag e O (O–Ag–O) e outro formado por tetraédricos não distorcidos de $[\text{MoO}_4]$, com ângulos de ligação iguais entre os átomos de Mo e O (O–Mo–O). As imagens de MEV-EC mostraram que é possível obter diferentes morfologias para microcristais de β - Ag_2MoO_4 variando apenas a forma de preparo, a saber: formas irregulares e poliédricas com facetas bem definidas atribuídas a cubos, cuboctaedros, cuboctaedros truncados e cristais convexos com facetas de alto índice. A análise por espectroscopia UV-Vis mostrou uma absorção máxima na região do UV, para todos os materiais sintetizados, localizadas em aproximadamente 280, 310 e 340 nm. Os microcristais de β - Ag_2MoO_4 feitos pelo método HC apresentaram ainda uma banda de absorção pronunciada na região do visível, desencadeada pela formação de níveis de energia intermediários entre a

BV e a BC, provavelmente decorrentes de defeitos estruturais causados pelo tratamento hidrotérmico. Os valores de E_{gap} dos microcristais preparados pelos métodos de PC, SQ, IISQRR e HC foram os seguintes: 3,3; 3,27; 3,26 e 3,25 eV, respectivamente. Além disso, o uso dessas rotas também possibilitou a preparação de materiais com diferentes cores (brilho de zinco, argila do Nilo, Cinza (Crayola) e marrom carvão), confirmadas e quantificadas por análise colorimétrica, sugerindo uma possível aplicação dos microcristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ como pigmentos inorgânicos. Por fim, dentre os microcristais testados nos ensaios fotocatalíticos para a degradação da solução do corante RB, sob exposição das luzes UV-A, UV-B, UV-C e visível, aqueles feitos pelo método de PC apresentaram os resultados mais promissores, principalmente no sistema composto pelas lâmpadas UV-C, com uma taxa de descoloração de 85,12% seguido dos microcristais feitos pelos métodos de IISQRR (72,09%), HC (52,53%) e SQ (39%). Este resultado foi atribuído, principalmente, ao tipo de morfologia, trapezoedros de 24 fases, formada neste método, que possibilitou um número maior de fases que puderam interagir melhor com o poluente e promoveram maior taxa de degradação.

REFERÊNCIAS

1. LIANG, C., QI, S. *et al.* Photoswitches of One-Dimensional Ag_2MoO_4 (M) Cr, Mo, and W. **Journal of Physical Chemistry**. v. 113, p. 1764–1768, 2009.
2. GOUVEIA, A. F. *et al.* Experimental and theoretical investigations of electronic structure and photoluminescence properties of $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ microcrystals. **Inorganic Chemistry**. v 53, p. 5589–5599, 2014.
3. YE, W. *et al.* The preparation of visible light-driven $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}$ nanocomposites with effective photocatalytic and antibacterial activity. **Journal of Alloys and Compounds (A)**. v. 891, p. 161898, 2022.
4. ABDELHAMEED, R. M.; ABU-ELGHAIT, M; & EL-SHAHAT; M. Engineering titanium-organic framework decorated silver molybdate and silver vanadate as antimicrobial, anticancer agents, and photo-induced hydroxylation reactions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. p. 423, 2022.
5. Ye, W. *et al.* The preparation of visible light-driven $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}$ nanocomposites with effective photocatalytic and antibacterial activity. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 891, 2022.
6. LI, H. *et al.* Effect of the wettability of $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{BiVO}_4$ {010} composite on the photocatalytic degradation for 17α -ethinyl estradiol. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 899, 2022.
7. PIMENTEL, B. N. A. S. *et al.* Antifungal Activity and Biocompatibility of $\alpha\text{-AgVO}_3$, $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, and $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ Using a Three-Dimensional Coculture Model of the Oral Mucosa. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**. v. 10, 2022.
8. SILVA, G. S. *et al.* Rietveld Refinement, Morphology, and Optical and Photoluminescence Properties of a $\beta\text{-Ag}_{1.94}\text{Cu}_{0.06}\text{MoO}_4$ Solid Solution. **Inorganic Chemistry**. v. 61, p.1530–1537, 2022.
9. LIAN, Y. *et al.* Visible light-driven photocatalytic and enzyme-like properties of novel $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ for degradation of pollutants and improved antibacterial application. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 639, 2022.
10. LACERDA, L. H. S. *et al.* A diagnosis approach for semiconductor properties evaluation from ab initio calculations: Ag-based materials investigation. **Journal of Solid-State Chemistry**. v. 305, 2022.
11. ABRAHAMS, S. C. & REDDY, J. M. Crystal structure of the transition-metal molybdates. I. Paramagnetic alpha- MnMoO_4 . **The Journal of Chemical Physics**. v. 43, p. 2533–2543, 1965.
12. YADAVA, Y. P. & SINGH, R. A. Electrical transport properties of iron (II) molybdate. **Journal of Materials Science**. v. 21, p. 2825–2829, 1986.

13. SMITH, G. W. & IBERS, J. A. The crystal structure of cobalt molybdate CoMoO_4 . **Acta Crystallographica**. v. 19, p. 269–275, 1965.
14. THÉODET, M.; QUILFEN, C.; MARTÍNEZ, C. & AYMONTIER, C. Continuous supercritical synthesis of unsupported and high specific surface area catalyst precursors for deep-hydrodesulfurization. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 117, p. 252–259, 2016.
15. CAVALCANTE, L. S. *et al.* A combined theoretical and experimental study of electronic structure and optical properties of $\beta\text{-ZnMoO}_4$ microcrystals. **Polyhedron**. v. 54, p. 13–25, 2013.
16. SOUZA, E. L. S. *et al.* Structural refinement and photocatalytic properties of CuWO_4 crystals. **Microscopy: advances in scientific research and education**. v. p. 894–902, 2014.
17. ROCCA, F. *et al.* XANES and EXAFS at Mo K-edge in $(\text{AgI})_{1-x}(\text{Ag}_2\text{MoO}_4)_x$ glasses and crystals. **Solid State Ionics**. v. 121, p. 189–192, 1999.
18. SENGUTTUVAN, N., MOORTHY BABU, S. & SUBRAMANIAN, C. Synthesis, crystal growth and mechanical properties of lead molybdate. **Materials Science and Engineering (B)**. v. 47, p. 269–273, 1997.
19. FRAZÃO, R. H. N. *et al.* Plastic optical fibres applied on the photocatalytic degradation of phenol with Ag_2MoO_4 and $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ under visible light. **Environmental Technology (United Kingdom)**. v. 3330, 2019.
20. COIMBRA, D. W. R. *et al.* Structural refinement, morphology and photocatalytic properties of $\beta\text{-(Ag}_{2-2x}\text{Zn}_x)\text{MoO}_4$ microcrystals synthesized by the sonochemical method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. v. 30, p. 1322–1344, 2019.
21. BELTRÁN, A.; GRACIA, L.; LONGO, E. & ANDRÉS, J. First-principles study of pressure-induced phase transitions and electronic properties of Ag_2MoO_4 . **Journal of Physical Chemistry (C)**. v. 118, p. 3724–3732, 2014.
22. NG, C. H. B. & FAN, W. Y. Crystal Origami Preparation of $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ Concave and Convex Crystals with High Index Facets. **Chemistry of nanomaterials for energy, biology and more**. 2016.
23. OLIVEIRA, C. A. *et al.* Well-designed $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ crystals with photocatalytic and antibacterial activity. **Materials and Design**. v. 115, p. 73–81, 2017.
24. LIM, S. X.; *et al.* Unlocking the potential of carbon incorporated silver-silver molybdate nanowire with light. **Applied Materials Today**. v. 20, p. 100670, 2020.
25. DELLA ROCCA, D. G. *et al.* Recent development on Ag_2MoO_4 -based advanced oxidation processes: a review. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**. v. 132, 2022.

26. OLIVEIRA, Y. L. *et al.* Structural characterization, morphology, optical and colorimetric properties of NiWO₄ crystals synthesized by the co-precipitation and polymeric precursor methods. **Journal of Molecular Structure**. v. 1221, 2020.
27. OLIVEIRA, Y. L. *et al.* Investigation of electronic structure, morphological features, optical, colorimetric, and supercapacitor electrode properties of CoWO₄ crystals. **Materials Science for Energy Technologies**. v. 5, p. 125–144, 2022.
28. BRAGA, J. L. S. **Estudo das propriedades do molibdato de estrôncio (SrMoO₄) dopado com gadolínio e de seu uso como sensor**. Dissertação (mestrado), Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas (ICAQF), São Paulo, 2017.
29. TANAKA, T. S. M. & ROSA, L. V. **Estudo das propriedades fotofísicas de molibdatos de estrôncio dopados com európio (III)**. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de São Carlos – São Paulo, 2018.
30. YU, X.; MARKS, T. J. & FACCHETTI, A. Metal oxides for optoelectronic applications. **Nature Materials**. v. 15, p. 383–396, 2016.
31. SARAVANAKUMAR, B. *et al.* Transition mixed-metal molybdates (MnMoO₄) as an electrode for energy storage applications. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**. v. 125, 2019.
32. REDDY, B. J.; VICKRAMAN, P. & JUSTIN, A. S. Synthesis and Characterization of Graphene/Binary Metal Molybdate (Graphene/Zn_{1-x}Ni_xMoO₄) Nanocomposite for Supercapacitors. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**. v. 216, p. 1–10, 2019.
33. MATSUMOTO, T. *et al.* Effects of cerium and tungsten substitution on antiviral and antibacterial properties of lanthanum molybdate. **Materials Science and Engineering C**. v. 117, 2020.
34. EL-MORSY, F. A. *et al.* I. Synthesis, characterization and anticancer activity of new zinc (II), molybdate (II), palladium (II), silver (I), rhodium (III), ruthenium (II) and platinum (II) complexes of 5,6-diamino-4-hydroxy-2-mercaptopyrimidine. **Inorganic Chemical Acta**. v. 423, p. 144–155, 2014.
35. SMITH, G. W. & IBERS, J. A. The crystal structure of cobalt molybdate CoMoO₄. **Acta Crystallographica**. v. 19, p. 269–275, 1965.
36. Liu, E. Y., Wang, W. Z., Gao, Y. M. & Jia, J. H. Tribological properties of adaptive Ni-based composites with addition of lubricious Ag₂MoO₄ at elevated temperatures. **Tribology Letters**. v. 47, p. 21–30, 2012.
37. Arora, A. K., Nithya, R., Misra, S. & Yagi, T. Behavior of silver molybdate at high-pressure. **Journal of Solid-State Chemistry**. v. 196, p. 391–397 2012.
38. LOPES, F. H. P. *et al.* Aplicação de microcristais de β-(Ag₂MoO₄) na descoloração dos corantes orgânicos azul de metileno e rodamina B. **Química: Debate entre a Vida Moderna e o Meio Ambiente**, p. 150–164, 2021.

39. CUNHA, F. S. *et al.* Structural, morphological and optical investigation of β -Ag₂MoO₄ microcrystals obtained with different polar solvents. **CrystEngComm**. v. 17, p. 8207–8211, 2015.
40. FERREIRA, E. A. C. *et al.* Synthesis and characterization of α -Ag₂MoO₄/ β -Ag₂MoO₄ heterostructure obtained by fast and simple ultrasonic spray pyrolysis method at different temperatures. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. v. 31, p. 4271–4278, 2020.
41. NG, C. H. B. & FAN, W. Y. Uncovering metastable α -Ag₂MoO₄ phase under ambient conditions. overcoming high pressures by 2,3-Bis(2-pyridyl)pyrazine doping. **Crystal Growth and Design**. v. 15, p. 3032–3037, 2015.
42. GUO, R. *et al.* Epitaxial growth of metastable phase α -Ag₂MoO₄ on WO₃ surface: Visible light-driven photocatalysis, sterilization, and reaction mechanism. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 814, p. 2–8, 2020.
43. Kunert, H. W. Effect of time reversal symmetry on states of quasi - Particles in crystals. **Journal of Physics: Conference Series**. v. 30, p. 290–301, 2006.
44. BELTRÁN, A. *et al.* First-principles study of pressure-induced phase transitions and electronic properties of Ag₂MoO₄. **Journal of Physical Chemistry C**. v. p. 118, 3724–3732, 2014.
45. CUNHA, F. S.; LOPES, F. H. P. *et al.* Investigação estrutural, morfológica e fotocatalítica de microcristais de β -(Ag_{2-2x}Zn_x)MoO₄. **Estudos Interdisciplinares nas Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**, p. 300–324, 2019.
46. SILVA, D. C. & SILVA, S. Síntese e caracterização de heteroestruturas de Ag₂MoO₄ E ZnO e investigação da sinergia nas propriedades fotocatalíticas e fotoluminescentes. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2017.
47. LIU, W. *et al.* Dual Z-scheme g-C₃N₄/Ag₃PO₄ /Ag₂MoO₄ ternary composite photocatalyst for solar oxygen evolution from water splitting. **Applied Surface Science**. v. 456, p. 369–378, 2018.
48. SANTANA, Y. V. B. *et al.* Silver molybdate and silver tungstate nanocomposites with enhanced photoluminescence. **Nanomaterials and Nanotechnology**. v. 4, p. 1–10, 2014.
49. SOUSA, G. S. *et al.* Photocatalytic performance of β -Ag₂MoO₄ microcrystals at different experimental conditions. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**. v. 14, p. 1–10, 2020.
50. ALMEIDA, P. B. *et al.* Structural, morphological and photoluminescence properties of β -Ag₂MoO₄ doped with Eu³⁺. **Chemical Papers**. v. 75, p. 1869–1882, 2021.
51. FABBRO, M. T. *et al.* Identifying and rationalizing the morphological, structural, and optical properties of β -Ag₂MoO₄ microcrystals, and the formation process of Ag nanoparticles on their surfaces: Combining experimental data and first-principles calculations. **Science and Technology of Advanced Materials**. v. 6, 2015.

52. SOUSA, G. DA S. *et al.* Hydrothermal synthesis, structural characterization and photocatalytic properties of β - Ag_2MoO_4 microcrystals: Correlation between experimental and theoretical data. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 13, p. 2806–2825 2020.
53. KURIBAYASHI, K. *et al.* Properties of $\text{Ag}_2\text{O-MoO}_3$ and $\text{In}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ compounds as visible light responsive photocatalysts. **Energy Procedia**. v. 22, p. 114–118, 2012.
54. OLIVEIRA, C. A. *et al.* Well-designed β - Ag_2MoO_4 crystals with photocatalytic and antibacterial activity. **Materials and Design**. v. 115, p. 73–81, 201.
55. KUMAR, J. V. *et al.* Fabrication of potato-like silver molybdate microstructures for photocatalytic degradation of chronic toxicity ciprofloxacin and highly selective electrochemical detection of H_2O_2 . **Scientific Reports**. v. 6, 2016.
56. ROCCA, D. & GIER, D. **Synthesis, characterization and catalytic activity of silver molybdate to pantoprazole removal from water under visible or UV light**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2019.
57. YANG, X. *et al.* Surface plasmon resonance-induced visible-light photocatalytic performance of silver/silver molybdate composites. **Journal of catalysis**. v. 38, p. 260–269, 2017.
58. TANG, H.; FU, Y.; CHANG, S.; XIE, S. & TANG, G. Construction of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ Z-scheme heterogeneous photocatalyst for the remediation of organic pollutants. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**. v. 38, p. 337–347, 2017.
59. ZHANG, J. & MA, Z. Novel β - $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction catalysts with highly enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. **RSC Advances**. v. 7, p. 2163–2171, 2017.
60. ZHAOQIAN, L. I.; XUETAI, C. & ZI-LING, X. U. E. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of cube-like $\text{Ag-Ag}_2\text{MoO}_4$ with visible-light photocatalytic activity. **Journal of Food Science and Technology**. v. 56, p. 443–450, 2013.
61. HUO, Y.; WANG, Z.; ZHANG, J.; LIANG, C. & DAI, K. Ag SPR-promoted 2D porous $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ composites for enhanced photocatalytic performance towards methylene blue degradation. **Applied Surface Science**. v. 459, p. 271–280, 2018.
62. ABULIZI, A. *et al.* In situ anion exchange synthesis of β - $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{AgBr}$ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity and stability. **J Taiwan Inst Chem Eng**. v. 88, p. 243–251, 2018.
63. LI, J., LIU, F. & LI, Y. Fabrication of an $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ plasmonic photocatalyst with enhanced photocatalytic performance for the degradation of ciprofloxacin. **New Journal of Chemistry**. v. 42, p. 12054–12061, 2018.
64. JIANG, H. *et al.* Thermal perturbation nucleation and growth of silver molybdate nanoclusters by a dynamic template route. **CrystEngComm**. v. 17, p. 5511–5521, 2015.

65. LIU, X. *et al.* Efficient Fe₃O₄-C₃N₄-Ag₂MoO₄ ternary photocatalyst: Synthesis, outstanding light harvesting, and superior hydroxyl radical productivity for boosted photocatalytic performance. **Applied Catalysis A: General** 568, p. 54–63, 2018.
66. XU, D. *et al.* Photocatalytic activity of Ag₂MoO₄ (M = Cr, Mo, W) photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**. v. 3, p. 20153–20166, 2015.
67. MONDAL, P. *et al.* Facile Fabrication of Novel Hetero-Structured Organic-Inorganic High-Performance Nanocatalyst: A Smart System for Enhanced Catalytic Activity toward Ciprofloxacin Degradation and Oxygen Reduction. **ACS Applied Nano Materials**. v. 1, p. 6015–6026, p. 2018.
68. DHANABAL, R.; VELMATHI, S. & BOSE, A. C. High-efficiency new visible light-driven Ag₂MoO₄-Ag₃PO₄ composite photocatalyst towards degradation of industrial dyes. **Catalysis Science & Technology**. v. 6, p. 8449–8463, 2016.
69. PANDIRI, M. *et al.* A facile in-situ hydrothermal route to construct a well-aligned β-Ag₂MoO₄/g-C₃N₄ heterojunction with enhanced visible light photodegradation: Mechanistic views. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 360, p. 231–24, 2018.
70. FABBRO, M. T. *et al.* Synthesis, antifungal evaluation and optical properties of silver molybdate microcrystals in different solvents: A combined experimental and theoretical study. **Dalton Transactions**. v. 45, p. 10736–10743, 2016.
71. XIE, Y. *et al.* Insight on the plasmonic Z-scheme mechanism underlying the highly efficient photocatalytic activity of silver molybdate/silver vanadate composite in rhodamine B degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 530, p. 493–504, 2018.
72. KUMAR, J. V. *et al.* Fabrication of potato-like silver molybdate microstructures for photocatalytic degradation of chronic toxicity ciprofloxacin and highly selective electrochemical detection of H₂O₂. **Scientific Reports**. v. 6, 2016.
73. JIN, J. *et al.* Hydrothermal synthesis of g-C₃N₄/Ag₂MoO₄ nanocomposites for improved visible light photocatalytic performance. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 726, p. 221–229, 2017.
74. GONÇALVES, R. DE F. *et al.* Interface influence on photocatalytic properties of Ag₂MoO₄/Zno heterojunctions. **Orbital**. v. 11, p. 124–127, 2019.
75. JIAO, Z. *et al.* Ag/AgCl/Ag₂MoO₄ composites for visible-light-driven photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 371, p. 67–75, 2019.
76. XUE, Y. N. *et al.* Construction, enhanced visible-light photocatalytic activity and application of multiple complementary Ag dots decorated onto Ag₂MoO₄/AZO hybrid nanocomposite. **Research on Chemical Intermediates**. v. 45, p. 873–892, 2019.
77. WANG, Z.; DAI, K.; LIANG, C.; ZHANG, J. & ZHU, G. Facile synthesis of novel butterfly-like Ag₂MoO₄ nanosheets for visible-light driven photocatalysis. **Materials Letters**. v. 196, p. 373–376, 2017.

78. SOUSA, G. S. *et al.* Hydrothermal synthesis, structural characterization and photocatalytic properties of β - Ag_2MoO_4 microcrystals: Correlation between experimental and theoretical data. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 13, p. 2806–2825, 2020.
79. WYCKOFF, R. W. G. The crystal structure of silver molybdate. **J Am Chem Soc.** v. 44, p. 1994–1998, 1922.
80. SUTHANTHIRARAJ, S. A. & PREMCHAND, Y. D. Molecular structural analysis of 55mol% CuI-45mol% Ag_2MoO_4 solid electrolyte using XPS and Laser Raman techniques. **Ionics (Kiel)**. v. 10, p. 254–257, 2004.
81. WENDA, E. Phase diagram of the V_2O_5 - MoO_3 - Ag_2O system-II. Phase diagram of MoO_3 - Ag_2O system. **Journal of Thermal Analysis**. v. 36, p. 1417–1427, 1990.
82. WENDA, E. Reações de alta temperatura no sistema MoO_3 - Ag_2O . Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **Journal of Thermal Analysis**. v. 53 n. 3, p. 861-870, 1998.
83. CABRELON, M. D. *et al.* Influência da temperatura e do método de mistura na formação do ZrSiO_4 via reação em estado sólido. **Cerâmica**, p. 83–88, 2007.
84. CUI, X. *et al.* Selective Synthesis and Characterization of Single-Crystal Silver Molybdate/Tungstate Nanowires by a Hydrothermal Process. **Chemistry-A European Journal**. v. 10, p. 218–223, 2004.
85. CHEN, Y. *et al.* Constructing a novel hierarchical β - $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{BiVO}_4$ photocatalyst with Z-scheme heterojunction utilizing Ag as an electron mediator. **Applied Surface Science**. v. 498, p. 143860, 2019.
86. ANDRADE NETO, N. F. *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of $\text{Ag}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 mol%) heterostructures for enhanced photocatalytic degradation of organic dyes. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 4, p. 156077, 2020.
87. FERREIRA, E. A. C. *et al.* Influence of solution pH on forming silver molybdates obtained by sonochemical method and its application for methylene blue degradation. **Ceramics International**. v. 45, 11448–11456, 2019.
88. TEODORO, V. *et al.* Connecting morphology and photoluminescence emissions in β - Ag_2MoO_4 microcrystals. **Ceramics International**, 2021.
89. KARTHIKEYAN, A. & RAO, K. J. Structure and Silver Ion Transport in $\text{AgI-Ag}_2\text{MoO}_4$ Glasses: A Molecular Dynamics Study, 1997.
90. ZHOU, D. *et al.* Sintering Behavior and Dielectric Properties of Ultra-Low Temperature Fired Silver Molybdate Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 97, p. 3597–3601, 2014.
91. WU, M. *et al.* Ag_2MoO_4 nanoparticles encapsulated in g- C_3N_4 for sunlight photodegradation of pollutants. **Catalysis Today**. v. 315, p. 205–212, 2018.

92. MCMANIS, G. E., MILES, M. H. & FLETCHER, A. N. The high-rate discharge characteristics of silver chromate, silver molybdate, and silver tungstate cathodes in molten nitrate electrolytes. **Journal of Power Sources**. v. 15, 1985.
93. SINHAMAHAPATRA, P. K. & BHATTACHARYYA, S. K. Physic-chemical properties of solid catalysts: studies on thermal analysis of the molybdates of magnesium, manganese and silver. **Journal of thermal analysis**. v. 8, 1975.
94. GULBIŃSKI, W. G.; SUSZKO, T.; SIENICKI, W. & WARCHOLIŃSKI, B. W. Tribological properties of silver-and copper-doped transition metal oxide coatings. **Wear**. v. 254, 2003.
95. ARORA, A. K., NITHYA, R., MISRA, S. & YAGI, T. Behavior of silver molybdate at high-pressure. **Journal of Solid-State Chemistry**. v.196, p. 391–397, 2012.
96. JUAREZ, J. C. & MORALES, R. Reduction kinetics of Ag_2MoO_4 by hydrogen. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**. v. 39, p. 738–745, 2008.
97. MULDROW, C. N. & HEPLER, L. G. Heat of Precipitation and Formation of Silver Molybdate the Heat of Precipitation and Formation of Silver Molybdate. v. 5, 1956.
98. FODJO, E. K. *et al.* Low temperature synthesis and SERS application of silver molybdenum oxides. **Journal of Materials Chemistry**. v.1, p. 2558–2566, 2013.
99. GOUVEIA, A. F. *et al.* Electronic Structure, Morphological Aspects, and Photocatalytic Discoloration of Three Organic Dyes with MgWO_4 Powders Synthesized by the Complex Polymerization Method. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**. v. 30, p. 2952–2970, 2020.
100. PACHAURI, N. *et al.* Silver molybdate nanoparticles based immunosensor for the non-invasive detection of Interleukin-8 biomarker. **Materials Science and Engineering**. v. 113, p. 110911, 2020.
101. JIANG, H.; LIU, J. K.; WANG, J. D., LU, Y. & YANG, X. H. Thermal perturbation nucleation and growth of silver molybdate nanoclusters by a dynamic template route. **CrystEngComm**. v.17, p. 5511–5521, 2015.
102. Moura, J. V. B. *et al.* Phonon properties of $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$: Raman spectroscopy and ab initio calculations. **Vib Spectrosc**. v. 86, p. 97–102, 2016.
103. PIMENTEL, B. N. A. S. *et al.* Antifungal Activity and Biocompatibility of $\alpha\text{-AgVO}_3$, $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, and $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ Using a Three-Dimensional Coculture Model of the Oral Mucosa. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology** 10, 2022.
104. KALAM, A. *et al.* Lecture Notes in Electrical Engineering 607 Intelligent Computing Techniques for Smart Energy Systems Proceedings of ICTSES 2018.
105. WANG, Z.; DAI, K.; LIANG, C.; ZHANG, J. & ZHU, G. Facile synthesis of novel butterfly-like Ag_2MoO_4 nanosheets for visible-light driven photocatalysis. **Materials Letters**. v. 196, p. 373–376, 2017.

106. ISMAIL, M. *et al.* High-efficient synergy of piezocatalysis and photocatalysis in bismuth oxychloride nanomaterial for dye decomposition. **Chemosphere**. v. 228, p. 212–218, 2019.
107. BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente**. Resolução n. 430. 2011.
108. SILVA, J. M. *et al.* Development of chitosan/Spirulina bio-blend films and its biosorption potential for dyes. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 134, p. 1–8, 2017.
109. CERRÓN, L. M. *et al.* Decolorization of Textile Reactive Dyes and Effluents by Biofilms of *Trametes polyzona* LMB-TM5 and *Ceriporia* sp. LMB-TM1 Isolated from the Peruvian Rainforest. **Water, Air, and Soil Pollution**. v. 226, 2015.
110. LEAL, W. *et al.* A review of the socio-economic advantages of textile recycling. **Journal of Cleaner Production**. v. 218, p. 10–20, 2019.
111. Shu, D. *et al.* High Dye Fixation Pad-Steam Dyeing of Cotton Fabrics with Reactive Dyes Based on Hydrophobic Effect. **Journal of Natural Fibers**. v. 17, p. 665–675, 2020.
112. ZHANG, H *et al.* Novel reactive dyes with intramolecular color matching combination containing different chromophores. **Dyes and Pigments**. v.159, p. 576–583, 2018.
113. BENKHAYA, S., M' RABET, S. & EL HARFI, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications** v. 115, p. 107891, 2020.
114. GUERRA, E., LLOMPART, M. & GARCIA-JARES, C. Analysis of dyes in cosmetics: Challenges and recent developments. **Cosmetics** v. 5, 2018.
115. DENIS, T. G. *et al.* All you need is light, antimicrobial photoinactivation as an evolving and emerging discovery strategy against infectious disease. **Virulence**. v. 2, 509–520, 2011.
116. VÁZQUEZ-ORTEGA, F., LAGUNES, I. & TRIGOS, Á. Cosmetic dyes as potential photosensitizers of singlet oxygen generation. **Dyes and Pigments** v. 176, 2020.
117. ALHAMEDI, F. H., RAUF, M. A. & ASHRAF, S. S. Degradation studies of Rhodamine B in the presence. **DES**. v. 239, p. 159–166, 2009.
118. ALCÂNTARA, R. R. Adsorção do Corante Rodamina B de Solução Aquosa Sobre Zeólita de Cinzas Pesadas de Carvão Modificada por Surfactante. **Cleaner production towards a sustainable transition**. 2015.
119. ALMEIDA E SILVA, E. S. C. *et al.* Equilíbrio de adsorção do corante rodamina B em carvão ativado obtido dos resíduos do coco verde. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**. v. 3, 1051–1058, 2017.
120. QI, P. *et al.* Development of a rapid, simple and sensitive HPLC-FLD method for determination of rhodamine B in chili-containing products. **Food Chemistry**. v. 164, p. 98–103, 2014.

121. AL-BURIAHI, A. K. *et al.* Elimination of rhodamine B from textile wastewater using nanoparticle photocatalysts: A review for sustainable approaches. **Chemosphere**. v. 287, 2022.
122. SURYAWAN, I. W. K.; HELMY, Q. & NOTODARMOJO, S. Laboratory scale ozone-based post-treatment from textile wastewater treatment plant effluent for water reuse. **Journal of Physics: Conference Series**. v. p. 1456, 2020.
123. SENA, M. S. **Avaliação do potencial fotocatalítico do molibdato de cério obtido pelo método EDTA/citrato na degradação do azul de metileno**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
124. SOLOMON, D., KIFLIE, Z. & VAN HULLE, S. Integration of sequencing batch reactor and homo-catalytic advanced oxidation processes for the treatment of textile wastewater. **Nanotechnology for Environmental Engineering**. v. 5, p. 1–13, 2020.
125. NOMAN, M. *et al.* Use of biogenic copper nanoparticles synthesized from a native *Escherichia sp.* as photocatalysts for azo dye degradation and treatment of textile effluents. **Environmental Pollution**. v. 257, 2020.
126. AQUINO, T. P. B. de. Nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ revestidas com SnO_2 aplicadas à fotodegradação do corante azul de remazol. 2016.
127. TIAN, Q. *et al.* $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{BiPO}_4$ composites as a heterogeneous catalyst for photo-Fenton treatment of textile and pulping wastewater. **Separation and Purification Technology**. v. 239, p. 116574, 2020.
128. QURESHI, T. *et al.* Wastewater treatment: synthesis of effective photocatalysts through novel approaches hf hydrogen fluoride. **Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment**. p. 33–64, 2020.
129. WAGHMODE, T. R. *et al.* Sequential photocatalysis and biological treatment for the enhanced degradation of the persistent azo dye methyl red. **Journal of Hazardous Materials**. v. 371, p. 115–122, 2019.
130. LI, G., PARK, S. & RITTMANN, B. E. Degradation of reactive dyes in a photocatalytic circulating-bed biofilm reactor. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 109, p. 884–893, 2012.
131. PAQUIN, F. *et al.* Photocatalytic activity of Ag_2MO_4 (M = Cr, Mo, W) photocatalysts. **J. Mater. Chem. C** v. 3, p. 10715–10722, 2015.
132. BONDIOLI, F., MANFREDINI, T. & NOVAES, O. A. P. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. **Cerâmica Industrial**. V. 3 p. 4-6, 1998.
133. MARTINS, G. B. C., SUCUPIRA, R. R. & SUAREZ, P. A. Z. Chemistry and colors. **Revista Virtual de Química**. v. 7, p. 1508–1534, 2015.
134. CORNU, L. *et al.* Luminescence properties and pigment properties of A-doped $(\text{Zn},\text{Mg})\text{MoO}_4$ triclinic oxides (with A = Co, Ni, Cu or Mn). **Ceramics International**. v. 43, p. 13377–13387, 2017.

135. SILVA, E. M. **Síntese de pigmentos cerâmicos inorgânicos nanométricos pela rota dos precursores poliméricos**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Materiais; Projetos Mecânicos; Termociências) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
136. LIMA, N. A. *et al.* NiWO₄ powders prepared via polymeric precursor method for application as ceramic luminescent pigments. **Journal of Advanced Ceramics**. v. 9, p. 55–63, 2020.
137. COSTA, A. F. *et al.* Preparation of cobalt aluminates pigments for use in ceramic glazes. **Cerâmica**. v. 62, p. 179–185, 2016.
138. PEREIRA, A. R. S. M. J. F. O. J. A. S. Análise química de pigmentos minerais naturais de Itabirito (MG). **Cerâmica**. v. 53, p. 35–41, 2009.
139. AGUDO, J. E.; PARDO, P. J.; SÁNCHEZ, H.; PÉREZ, Á. L. & SUERO, M. I. A low-cost real color picker based on arduino. **Sensors (Switzerland)**. v. 14, 11943–11956, 2014.
140. CASQUEIRA, R. DE GOES. & SANTOS, S. Fontes. Pigmentos inorgânicos propriedades, métodos de síntese e aplicações. **Cetem**, 2008.
141. COSTA, A. F. *et al.* Preparation of cobalt aluminates pigments for use in ceramic glazes. **Cerâmica**. v. 62, p. 179–185, 2016.
142. MELCHIADES, F. G. & BOSCHI, A. O. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**. v.4, p.1-6. 2020.
143. GUIMARÃES, L. A Cor como informação: a construção biofísica, linguística e cultural da simbologia das cores. v. 3 ed. 2004.
144. BERTOLINI, C. **Sistema para medição de cores utilizando espectrofotômetro**. Universidade Regional de Blumenau, 2010.
145. LOPES, K. P. **Desenvolvimento de pigmentos nanométricos encapsulados**. 2004.
146. **Fundamentos da colorimetria**. PUC-Rio, v. 2, 20008.
147. BRAINARD, D. H. S. A. **Colorimetry**. vol. 3º ed. OSA Handbook, 2008.
148. MJEJRI, I.; MORNET, S. & GAUDON, M. From nano-structured polycrystalline spheres with Zn_{1-x}Co_xO composition to core-shell Zn_{1-x}Co_xO@SiO₂ as green pigments. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 777, p. 1204–1210, 2019.
149. WEATHERALL, I. L. & COOMBS, B. D. Skin Color Measurements in Terms of CIELAB Color Space Values, 1992.
150. Bortolotti, M., Lutterotti, L. & Lonardelli, I. ReX: A computer program for structural analysis using powder diffraction data. **Journal of Applied Crystallography**. v. 42, p. 538–539, 2009.

151. MOMMA, K. & IZUMI, F. VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied Crystallography**. v. 41, p. 653–658, 2008.
152. MOMMA, K. & IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**. v. 44, p. 1272–1276, 2011.
153. RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**. v. 2, p. 65–71, 1969.
154. TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**. v. 21, p. 67–70, 2006.
155. BRAGG, W. H. & BRAGG, W. L. The reflection of X-rays by crystals. Proceedings of the Royal Society of London. **Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**. v. 88, 428–438, 1913.
156. ABREU, M. F. C. *et al.* Effect of process parameters on photophysical properties and barium molybdate phosphors characteristics. **Ceramics International**. v. 40, 6719–6729, 2014.
157. MARQUES, V. S. *et al.* Effect of different solvent ratios (water/ethylene glycol) on the growth process of CaMoO₄ crystals and their optical properties. **Crystal Growth and Design**. v. 10, p. 4752–4768, 2010.
158. TUSCHEL, D. Practical Group Theory and Raman Spectroscopy, Part I: Normal Vibrational Modes. **Spectroscopy (Santa Monica)**. v. 29, 2014.
159. ANDRÉS, J. *et al.* A Combined Experimental and Theoretical Study on the Formation of Ag Filaments on β -Ag₂MoO₄ Induced by Electron Irradiation. **Particle and Particle Systems Characterization**. v. 32, p. 646–651, 2015.
160. FABBRO, M. T. *et al.* Identifying and rationalizing the morphological, structural, and optical properties of β -Ag₂MoO₄ microcrystals, and the formation process of Ag nanoparticles on their surfaces: Combining experimental data and first-principles calculations. **Science and Technology of Advanced Materials**. v. 16, 2015.
161. ARORA, A. K. *et al.* Behavior of silver molybdate at high-pressure. **Journal of Solid-State Chemistry**. v. 196, p. 391–397, 2012.
162. SYED, A.; ELGORBAN, A. M. & BAHKALI, A. H. Improved visible-light driven photocatalysis of a novel heterostructure by the decoration of CuS on Ag₂MoO₄ nanorod: Synthesis, characterization, elucidation of photocatalytic mechanism and anti-microbial application. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 629, p. 127371, 2021.
163. BAI, Y. Y., LU, Y. & LIU, J. K. An efficient photocatalyst for degradation of various organic dyes: Ag@Ag₂MoO₄-AgBr composite. **Journal of Hazardous Materials**. v. 307, p. 26–35, 2016.

164. BHATTACHARYA, S. & GHOSH, A. Silver molybdate nanoparticles, nanowires, and nanorods embedded in glass nanocomposites. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**.v. 75, p. 2–5, 2007.
165. BALASURYA, S. *et al.* Elucidation of photocatalysis, photoluminescence and antibacterial studies of Ag₂MoO₄ decorated NiMoO₄ nano-heterostructure. **Opt Mater (Amst)** v. 113, p. 110856, 2021.
166. Clark, G. M. & Doyle, W. P. Ix & a-red spectra of anhydrous molybdates and tungstates. v. 22, 1966.
167. SENTHILKUMAR, B. *et al.* Synthesis and characterization of manganese molybdate for symmetric capacitor applications. **International Journal of Electrochemical Science**. v. 10, p. 185–193, 2015.
168. SOUSA, G. DA S. *et al.* Hydrothermal synthesis, structural characterization and photocatalytic properties of β -Ag₂MoO₄ microcrystals: Correlation between experimental and theoretical data. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 13, p. 2806–2825 2020.
169. MOURA, J. V. B. *et al.* β -Ag₂MoO₄ microcrystals: Characterization, antibacterial properties and modulation analysis of antibiotic activity. **Biomedicine and Pharmacotherapy**. v. 86, p. 242–247, 2017.
170. ASSIS, M. *et al.* Ag Nanoparticles/ α -Ag₂WO₄ Composite Formed by Electron Beam and Femtosecond Irradiation as Potent Antifungal and Antitumor Agents. **Scientific Reports** 9, 2019.
171. KUBELKA, P. & MUNK, F. An article on optics of paint layers. Z. Tech. **Phys**. v. 12, p. 593–601, 1931.
172. MARQUES, A. P. A. *et al.* Effect of the order and disorder of BaMoO₄ powders in photoluminescent properties. **Journal of Fluorescence**. v. 18, p. 51–59, 2008.
173. MATAFONOVA, G. & BATOEV, V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: a review. **Water Research**. v. 132, p. 177–189, 2018.
174. MARQUES, A. P. A. *et al.* Evolution of photoluminescence as a function of the structural order or disorder in CaMoO₄ nanopowders. **Journal of Applied Physics**. 2008.
175. MARK D. FAIRCHILD. **Color Appearance Models**. v. 3, 2013.
176. YE, Z. L. *et al.* Photolysis of organic pollutants in wastewater with 206 nm UV irradiation. **Chinese Chemical Letters**. v. 20, p. 706–710, 2009.
177. GULPIYA, A. & SU, Z. Hydrothermal synthesis of Ag₂MoO₄ with photocatalytic activity for rhodamine B degradation. **International Journal of Computational Intelligence Systems**. 8–13, 2020.

178. ALI, M., ANIS, S., LEILA, F. & SMIRI, S. Facile Synthesis of Ag/ZnO Photocatalysts on the Degradation of Diuron Herbicide Under Simulated Solar Light and the Investigation of Its Antibacterial Activity for Waste-Water Treatment. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**. 2018.
179. WU, F. *et al.* Synthesis and Photocatalytic Performance of Bi₁₂O₁₇C₁₂ Semiconductors Calcined at Different Temperatures. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**. v. 28, p. 721–730, 2018.
180. MOURA, J. V. B. *et al.* β -Ag₂MoO₄ microcrystals: Characterization, antibacterial properties and modulation analysis of antibiotic activity. **Biomedicine and Pharmacotherapy**. v. 86, p. 242–247, 2017.
181. BILGIC, A. Fabrication of monoBODIPY-functionalized Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanoparticles for the photocatalytic degradation of rhodamine B under UV irradiation and the detection and removal of Cu (II) ions in aqueous solutions. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 899, p.163360, 2022.
182. YAN, M. *et al.* The fabrication of a novel Ag₃VO₄/WO₃ heterojunction with enhanced visible light efficiency in the photocatalytic degradation of TC. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 18, p. 3308–3315, 2015.