UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE DO PARANÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ

ROBERTA CRISTINA VELOSO POSSEBON

ÓXIDOS DE MOLIBDÊNIO E COBRE, OBTIDOS PELO MÉTODO PECHINI E SEUS RESPECTIVOS ÓXIDOS MISTOS

GUARAPUAVA – PR 2019

ÓXIDOS DE MOLIBDÊNIO E COBRE, OBTIDOS PELO MÉTODO PECHINI E SEUS RESPECTIVOS ÓXIDOS MISTOS

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, para obtenção do título de mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro Co-orientador: Prof. Dr. Rafael Marangoni

GUARAPUAVA – PR 2019

Catalogação na Publicação Rede de Bibliotecas da Unicentro

	Possebon, Roberta Cristina Veloso
P856o	Óxidos de molibdênio e cobre, obtidos pelo método Pechini e seus respectivos óxidos mistos / Roberta Cristina Veloso Possebon. – – Guarapuava, 2019. xiii, 76 f. : il. ; 28 cm
	Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, 2019.
	Orientadora: Eryza Guimarães de Castro Banca examinadora: Fauze Jacó Anaissi, Patrícia Teixeira Marques
	Bibliografia
	1. Método Pechini. 2. CuO. 3. α-MoO₃. 4. Óxidos mistos. 5. Caracterização e síntese. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada.
	CDD 540

ROBERTA CRISTINA VELOSO POSSEBON

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO E COBRE OBTIDOS PELO MÉTODO DE PECCINI E TESTES DE ADSORÇÃO

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovado em 2 de agosto de 2019.

Prof^a. Dr^a. Patricia Teixeira Marques - UTFPR

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi - UNICENTRO

Prof. Dr. Rafael Marangoni Co-orientador

Prof. Dr. Eryza Guimarães de Castro

Orientadora

GUARAPUAVA-PR

2019

Dedico à minha família, de modo especial aos meus pais, Roberto e Øirlene, pelo apoio, amor e confiança!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pelo dom da vida e por me permitir chegar até aqui. Em segundo agradeço à minha família, apesar de não existirem palavras suficientes para expressar minha gratidão! Em especial à minha mãe Sirlene Veloso Possebon e meu pai Roberto Augusto Possebon, pelo cuidado e constante incentivo ao meu crescimento, pelas orações e apoio. Aos meus avós que mesmo de longe torcem pelas minhas conquistas e acreditam nos meus sonhos!

Meu Obrigado aos meus orientadores, professora Dra. Eryza Guimarães de Castro e professor Dr. Rafael Marangoni pelos ensinamentos! Agradeço ao professor Dr. Fauze Jacó Anaissi por sempre estar disposto a ajudar com meu trabalho. E de forma geral, agradeço a todos os professores que passaram pela minha vida, durante o período do mestrado.

Aos companheiros de laboratório e colegas de turma, agradeço pelo apoio, conversas científicas e não cientificas e colaboração: Gislaine Pucholobek, Milena Lemos, Camila Kulek, Jucimara Kulek, Mariane Dalpasquale, Jéssica Trentini, Fernando Ratuche, Cristiane Antoniazzi, Monielly Machado e Mariane Butik. E também aos amigos do GOU, que sempre me receberam com muito amor, tornando essa caminhada mais leve. Com certeza vocês fazem parte dessa conquista, afinal não chegamos a lugar algum sozinhos!

Em especial agradeço ao meu namorado Álvaro Benintendi da Silveira, que se fez presente, mesmo de longe, em todos os momentos desse período de mestrado. Sou grata por cada conselho, apoio e paciência. Obrigada por ser meu melhor amigo e meu fiel confidente. Essa vitória também é sua!

Agradeço aos meus sogros, Tânia e Medison da Silveira, pelo apoio e torcida para a defesa e finalização dessa etapa.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro, tão importante, concedido durante o mestrado.

À UTFPR-PB e UFPR pelas medidas realizadas.

A todos que sempre me apoiaram e torceram pelo meu sucesso, meus mais sinceros agradecimentos.

RESUMO

Embora exista uma grande diversidade de materiais baseados em óxidos de metais de transição relatados na literatura, muitas vezes as rotas de sínteses utilizam grandes quantidades de reagentes, etapas e baixo rendimento. Logo, um dos grandes desafios da pesquisa, é desenvolver materiais de baixo custo e com características únicas. Desta forma, neste trabalho será apresentado a síntese dos óxidos de molibdênio (MoO₃) e de cobre (CuO) puros, e óxidos mistos desses metais utilizando o Método Pechini, bem como sua caracterização e aplicação em fotocatálise. Como vantagens desse método de síntese destacam-se a versatilidade, o baixo custo, a simplicidade e curto prazo de tempo para a realização da síntese, além do fato de que até o presente momento, há poucos relatos na literatura, onde se utiliza o método para a obtenção desses materiais. Foram sintetizados diferentes materiais, contendo diferentes concentrações para os óxidos mistos, mantendo com matriz o óxido de molibdênio. Além disso, também foram sintetizados óxidos puros de molibdênio e de cobre, para fins de comparação. Todos os óxidos obtidos foram caracterizados por colorimetria, difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do UV-visível (DRS-UV-Vis), Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis). Com as caracterizações realizadas, foi possível afirmar a eficiência do método Pechini para obtenção dos materiais, e observar pelos resultados de DRX, que possuem tamanho microparticulado e alto grau de cristalinidade. A espectroscopia de UV-Vis demonstra que o os óxidos de molibdênio puro e cobre puro, não apresentam atividade fotocatalítica e de degradação do corante preto reativo 5, assim como as amostras mistas. Apenas a amostra que contém maior concentração de metal cobre, apresentou atividade significativa.

Palavras chave: Método Pechini, CuO, α-MoO₃, óxidos mistos, caracterização, síntese.

ABSTRAT

Although there is a great diversity of materials used in transition-related metal oxides in the literature, often as synthesis routes large quantities of reagents, steps and low yields are used. Therefore, one of the major challenges of research is to develop low cost materials with unique features. Thus, this work will present a sample of molybdenum oxides (MoO3) and copper (CuO), and metal oxides of these metals using the Pechini Method, as their characterization and application in photocatalysis. As the advantages of this method stand out the versatility, the low cost, the simplicity and the short execution time for the analysis, besides the fact that until the present moment, there are few literature reports, where it is used the method for using these materials. Different materials were synthesized, including different mixed oxide filters, kept with matrix or molybdenum oxide. In addition, pure molybdenum and copper oxides were also synthesized for comparison purposes. All selected oxides were characterized by colorimetry, X-ray difrometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray Dispersive Energy Spectroscopy (EDS), Infrared Spectroscopy (FTIR), Diffuse Reflectance Spectroscopy in the UV-Visible (DRS-UV-Vis), Electronic Spectroscopy (UV-Vis). With the characterizations performed, it was possible to determine the Pechini method for material display, and observe the XRD results, which have microparticulate size and high degree of crystallinity. UV-Vis spectroscopy demonstrates that pure molybdenum oxides and pure copper do not exhibit photocatalytic activity and degradation of reactive black dye 5, as well as measurement errors. Only one sample containing the highest concentration of copper metal shows significant activity.

Keywords: Pechini method, CuO, α -MoO₃, mixed oxides, characterization, synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema das reações no método Pechini2	20
Figura 2. Fluxograma das etapas do método de Pechini para obtenção de óxidos 2	21
Figura 3. Fases polimórficas e estrutura cristalina do MoO ₃ (KOIKE et al., 2014) 2	23
Figura 4. Estrutura do óxido de cobre II 2	25
Figura 5. Fotografias dos óxidos sintetizados: (a) Mo(1) calcinado à 600 °C (b) Cu(1)
calcinado à 600 °C (c) Mo(2) calcinado à 600 °C	34
Figura 6. Fotografias dos óxidos sintetizados: (a) Cu(1)Mo(99)O, (b) Cu(5)Mo(95)O, ((c)
Cu(15)Mo(85)O, (d) Cu(25)Mo(75)O, (e) Cu(50)Mo(50)O	34
Figura 7. Difratograma de raios X do óxido de molibdênio (Mo(1))	36
Figura 8. Difratograma de raios X do óxido Mo(2), comparado ao Mo(1)	38
Figura 9. Difratograma de raios X do óxido de cobre (Cu(1))	39
Figura 10. Difratograma de raios X dos óxidos mistos de molibdênio e cobre, sintetizad	do
pelo método Pechini e calcinado à 600 °C.	41
Figura 11. Difratograma de raios X dos óxidos mistos de molibdênio e cobre, sintetizad	do
pelo método Pechini e calcinado à 600 °C.	42
Figura 12. Difratograma de raios X da amostra Cu(50)Mo(50)O, sintetizado pelo métod	do
Pechini e calcinado à 600 °C	43
Figura 13. Microscopia da amostra Cu(1): (a) com aumento de 500 vezes (b) aumento d	de
2000 vezes	44
Figura 14. Microscopia da amostra Mo(1) com aumento de 500 vezes, em dois ponte	os
distintos na superfície do óxido ²	45
Figura 15. Microscopia da amostra: (a) Mo(1) e (b) Mo(2), ambas com aumento de 50	00
vezes	46
Figura 16. Microscopia da amostra Cu(25)Mo(75)O, com aumento de 500 vezes, e	m
diferentes regiões do óxido ²	47
Figura 17. Microscopia da amostra Cu(15)Mo(85)O: (a) com aumento de 50 vezes (b)
aumento de 500 vezes	47
Figura 18. Microscopia da amostra Cu(5)Mo(95)O, ambas com aumento de 500 veze	es.
	48
Figura 19. Microscopia da amostra Cu(1)Mo(99)O, ambas com aumento de 500 veze	es.
	48
Figura 20. Espectros de DRS UV-Vis dos óxidos mistos de molibdênio e cobre 5	50

Figura 21. Espectro de absorbância versus comprimento de onda do corante preto reativo
5
Figura 22. Curva analítica do corante preto reativo 5 ($\lambda = 598$ nm)
Figura 23. Curva de absorbância versus tempo de adsorção e fotocatálise do corante preto
reativo 5 para a amostra Mo(1) 54
Figura 24. Espectro UV-Vis referente ao experimento de adsorção do corante preto
reativo 5 com a amostra Mo(1) 55
Figura 25. Espectro UV-Vis referente ao experimento de fotocatálise, utilizando o corante
preto reativo 5 com a amostra Mo(1) 55
Figura 26. Curva de absorbância versus tempo de adsorção e fotodegradação do corante
preto reativo 5 para a amostra Mo(2) 56
Figura 27. Espectro UV-Vis referente ao experimento de adsorção do corante preto
reativo 5 com a amostra Mo(2) 57
Figura 28. Espectro UV-Vis referente ao experimento de fotocatálise do corante preto
reativo 5 com a amostra Mo(2) 57
Figura 29. Curva de absorbância versus tempo de adsorção e fotodegradação do corante
preto reativo 5 para a amostra Cu(1) 58
Figura 30. Espectro de absorbância versus comprimento de onda para adsorção do corante
preto reativo 5 com a amostra Cu(1) sem a incidência de luz ultravioleta 59
Figura 31. Espectro de absorbância versus comprimento de onda para fotocatálise do
corante preto reativo 5 com a amostra Cu(1) com a incidência de luz ultravioleta 59
Figura 32. Curva de absorbância versus tempo de degradação e fotodegradação do corante
preto reativo 5 para a amostra Cu(1)Mo(99)O 60
Figura 33. Espectro de absorbância versus comprimento de onda para adsorção do corante
preto reativo 5 com a amostra Cu(1)Mo(99)O, sem incidência de luz 61
Figura 34. Espectro de absorbância versus comprimento de onda para fotodegradação do
corante preto reativo 5 com a amostra Cu(1)Mo(99)O 61
Figura 35. Curva de absorbância versus tempo de degradação e fotodegradação do corante
preto reativo 5 para a amostra Cu(5)Mo(95)O
Figura 36. Espectro de absorbância versus comprimento de onda para adsorção do corante
preto reativo 5 com a amostra Cu(5)Mo(95)O, sem incidência de luz 63
Figura 37. Espectro de absorbância versus comprimento de onda para fotodegradação do
corante preto reativo 5 com a amostra Cu(5)Mo(95)O

Figura 38. Curva de absorbância versus tempo de adsorção e fotodegradação do corante
preto reativo 5 para a amostra Cu(15)Mo(85)O 64
Figura 39. Espectro de absorbância versus comprimento de onda para a adsorção do
corante preto reativo 5 com a amostra Cu(15)Mo(85)O 65
Figura 40. Espectro de absorbância versus comprimento de onda para fotodegradação do
corante preto reativo 5 com a amostra Cu(15)Mo(85)O 65
Figura 41. Curva de absorbância versus tempo de adsorção e fotodegradação do corante
preto reativo 5 para a amostra Cu(25)Mo(75)O
Figura 42. Espectro de absorbância versus comprimento de onda para de degradação do
corante preto reativo 5 com a amostra Cu(25)Mo(75)O 67
Figura 43. Espectro de absorbância versus comprimento de onda para fotodegradação do
corante preto reativo 5 com a amostra Cu(25)Mo(75)O 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentrações em porcentagens para as sínteses dos óxidos mistos
Tabela 2. Valores de caracterização colorimétrica a partir do sistema CIEL*a*b* para as
amostras de óxidos puros de molibdênio e cobre, e seus respectivos óxidos mistos 35
Tabela 3. Cristalinidade e tamanho de cristalito para as amostras de óxidos misto de
molibdênio e cobre
Tabela 4. Composição química da amostra Cu(1) obtida pelo EDS 44
Tabela 5. Composição química da amostra Mo(1) obtida pelo EDS 45
Tabela 6. Composição química para o óxido Mo(2) obtida pelo EDS 46
Tabela 7. Composição química para o óxido Cu(25)Mo(75)O obtida pelo EDS 49
Tabela 8. Composição química para o óxido Cu(15)Mo(85)O obtida pelo EDS 49
Tabela 9. Composição química para o óxido Cu(5)Mo(95)O obtida pelo EDS 49
Tabela 10. Composição química para o óxido Cu(1)Mo(99)O obtida pelo EDS 49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CuO Óxido de cobre II
- DRX Difração de raios X
- EDS Espectroscopia de energia dispersiva
- MEV Microscopia eletrônica de varredura
- MoO3 Trióxido de molibdênio
- $Mo_xCu_xO_Y-$ óxido misto de molibdênio e cobre
- TG/DTG/DTA Análise térmica simultânea
- UV-Vis Espectroscopia ultravioleta-visível

	_
	٦.
SUMANI	J

RESUMO	7
ABSTRAT	9
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS1	2
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS1	3
1 INTRODUÇÃO1	6
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA1	8
2.1 ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO1	8
2.2 MÉTODO PECHINI1	9
2.3 TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO (MoO ₃)2	2
2.4 ÓXIDO DE COBRE (II)2	4
2.5 ÓXIDOS MISTOS2	6
3 OBJETIVOS2	8
3.1 OBJETIVO GERAL2	8
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
4 METODOLOGIA2	9
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS2	9
4.2 SÍNTESE DO ÓXIDO DE Mo2	9
4.3 SÍNTESE DO ÓXIDO DE Cu2	9
4.4 SÍNTESE DO ÓXIDO MISTO	0
4.5 TESTES DE REMOÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5	0
4.5.1 Fotodegradação e Adsorção do Corante Preto Reativo 5	0
4.5.2 Medidas de espectroscopia UV-Vis	1
4.6 CARACTERIZAÇÕES	1
4.6.1 Equipamentos Utilizados	1
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	2

5.1 Obtenção dos Diferentes Óxidos	
5.2 CARACTERIZAÇÕES DOS ÓXIDOS	34
5.2.1 Análise Colorimétrica	34
5.2.2 Análise Estrutural - Difratometria de Raios X (DRX)	36
5.2.3 Análise Morfológica – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
5.2.4 Caracterização Ótica - Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)	50
5.3 Aplicação dos óxidos	51
5.3.1 Análise Espectroscópica – Espectroscopia eletrônica (UV-Vis)	51
6 CONCLUSÕES FINAIS	69
6.1 PERSPECTIVAS	70
7 REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais para aplicações inovadoras e com propriedades únicas, foi e continua sendo um dos maiores desafios e uma das razões para a evolução técnica e científica atual. Assim, propriedades de dois ou mais compostos inorgânicos distintos, quando em um único material, podem gerar novos materiais e um sinergismo das propriedades e desempenhos específicos. Dentre os mais diversos tipos de materiais, destacam-se os óxidos de metais de transição, que têm despertado grande interesse de pesquisadores e são amplamente estudados devido às vantagens que possuem, principalmente no que se refere à sua estabilidade química (OKADA, et al., 1997).

Recentemente, os óxidos de molibdênio, MoO_x, têm atraído interesse devido às suas diversas propriedades específicas, como um importante componente em ligas, além da resistência em altas temperaturas, tornando-se assim um material viável em uma variedade de aplicações de alta tecnologia, tais como em catálise (PARGHIR et al., 2010), fotocatálise (CHITHAMBARARAJ et al., 2013), sensores químicos (YUNUSI et al., 2013), e cátodos para baterias recarregáveis (SONG et al., 2015). Além disso, pode ser um tipo de material interessante para aplicações em eletroquímica, pois, apresenta uma estrutura bidimensional lamelar na fase ortorrômbica, com grande estabilidade química.

Na família dos óxidos de molibdênio destaca-se o trióxido de molibdênio (MoO₃), que possui estado de oxidação entre +4 e +6, e uma estrutura lamelar composta por octaedros distorcidos (EPIFANI et al., 2004), o qual é usado em diversos campos de aplicações de interesse tecnológico como em baterias de íons lítio recarregável (FERREIRA et al., 2000), janelas eletroquímicas (IVANOVA et al., 2003), catálise (REDDY et al., 2003) e sensores de gás (ITOH et al., 2007). Pode existir em três fases polimórficas, sendo elas: ortorrômbica (α -MoO₃), monoclínica (β -MoO₃) e hexagonal (h-MoO₃). Dentre os métodos recentemente utilizados para a obtenção do trióxido de molibdênio, estão as rotas hidrotermais (ZENG et al., 2013), solvotérmicas (LI et al., 2010) e processo sol-gel (KUANG et al., 1998). Devido à sua versatilidade, existe o b interesse de se obter óxidos mistos com o α -MoO₃, com o intuito de potencializar as características e aplicações desse material.

Além do MoO₃, o óxido de cobre (II) (CuO), também tem atraído grande atenção por sua vasta aplicação tecnológica, tal como sensores de gás (ASLANI et al., 2010), baterias (GANGA et al., 2015), agentes bactericidas (MORITZ et al., 2013), e como catalisador (CHOWDHURI et al., 2014). A escolha pela utilização do CuO, foi devido à sua maior estabilidade química em condições ambiente, quando em comparação ao óxido de cobre I que é estável somente acima de 1020 °C (ANANTH et al., 2015).

Considerando as propriedades dos óxidos de molibdênio e cobre, este trabalho apresenta uma rota de síntese simples e de baixo custo para a obtenção do trióxido de molibdênio (α -MoO₃), do óxido de cobre (II) e do óxido misto (Mo_xCu_xO_y). Na literatura são relatados métodos pouco versáteis e com custo elevado para obtenção destes óxidos. Logo, o método escolhido como rota de síntese para os óxidos que serão objeto de estudo deste trabalho, foi o método dos precursores poliméricos (método Pechini), sendo que, na literatura há poucos relatos sobre a utilização deste método para tal finalidade. A utilização do método Pechini, além de ser de baixo custo, por utilizar um sal inorgânico como precursor do metal e não utilizar equipamentos de difícil acesso e alto custo, apresenta diversas vantagens como: temperaturas de calcinações relativamente baixas (KAKIHANA et al., 1999), a não necessidade de um tratamento térmico prévio, controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos (KAKIHANA et al., 1999), baixa contaminação (LENA et al., 2008), possibilidade de obtenção de óxidos em escala de tamanho nanométrica (LENA et al., 2008), dentre outros.

Desta forma, este trabalho tem por objetivo a síntese e caracterização dos óxidos MoO_3 e CuO, e do óxido misto $Mo_xCu_xO_y$, utilizando o método Pechini, o qual apresenta versatilidade e baixo custo. Além do mais, os óxidos citados acima, são excelentes candidatos, para a aplicação em sensores eletroquímicos e fotocatálise.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Os óxidos de metais de transição, desempenham um papel fundamental na Ciência de Materiais e apresentam diversas propriedades interessantes, como: baixa densidade, alta condutividade térmica e elétrica, alta resistência à corrosão e à abrasão, dureza e capacidade refratária, além de outras características específicas presentes em alguns, desses compostos (VAN VLACK, 1973). Exibem propriedades físico-químicas distintas (supercondutividade, propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas), incluindo o comportamento de semicondutor de tipo-n, eletrocrômico e armazenamento reversível de íons. Quando comparados com outros materiais, os óxidos metálicos possuem uma estrutura cristalina e eletrônica mais complexa, originada por uma grande variedade de estados de oxidação e número de coordenação. Consequentemente, a utilização desses materiais tem crescido de forma surpreendente nas mais diversas áreas do conhecimento, desta forma, sendo fortemente vinculada ao desenvolvimento tecnológico atual.

A literatura apresenta um grande número de artigos de revisão sobre a síntese desses materiais. Em geral, as metodologias que mais se destacam para a obtenção de óxidos metálicos são, método sol-gel (BIBI et al., 2017), precipitação (SONG et al., 2006) e co-precipitação (BABAY et al., 2015), eletrodeposição (LOKHANDE et al., 2014), hidrotérmicas (GONG et al., 2015) e solvotérmicas (LI et al., 2010).

Marinho et al. (2014), sintetizaram estruturas de hematita com tamanho aproximado de 160 nm pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas para aplicação em sensores eletroquímicos (MARINHO et al., 2014).

Em 2017, Bibi et al., utilizaram o método sol-gel para sintetizar nanopartículas de CuO com a temperatura de calcinação entre 300-500 °C. O efeito da mudança de temperatura é observado no mecanismo de formação da CuO e suas propriedades, logo, obtiveram óxidos com diferentes tamanhos de cristalito e morfologias diversas. Eles observaram que com o aumento da temperatura de calcinação, foi possível obter melhores resultados relacionados às propriedades ópticas, dielétricas e elétricas (BIBI et al., 2017).

El-Kemary et al. (2010), sintetizaram óxido de zinco com a finalidade de estudar as propriedades fotocatalíticas do ZnO em diferentes valores de potenciais hidrogeniônicos na decomposição do fármaco ciprofloxacina. Eles observaram uma melhor eficiência de

degradação em pH 10 que foi de aproximadamente 50%, e concluíram que o fotocatalisador a base de ZnO possui promissoras aplicações em remoção de poluentes (EL-KEMARY et al., 2010).

Lokhande et al. (2014), estudaram filmes finos de α -Fe₂O₃ feitos por eletrodeposição, onde, os testes de voltametria cíclica e carga e descarga, foram realizadas utilizando uma solução de KOH 1M como eletrólito, obtendo a capacitância específica de 487,07 F.g⁻¹ e eficiência coulombica de 93% (LOKHANDE et al., 2014).

Os trabalhos relatados acima, apresentam algumas vantagens em relação às sínteses utilizadas, porém, esses métodos convencionais de síntese empregam altas temperaturas por um grande intervalo de tempo, um longo tempo para preparo, reagentes caros e surfactantes, tornando o processo de síntese demorado e dispendioso. Desta forma, esse trabalho propõem o uso de uma rota de síntese, mais simples para a obtenção de óxidos metálicos de molibdênio e cobre.

2.2 MÉTODO PECHINI

Há um grande interesse científico, em desenvolver métodos de sínteses que possibilitem a obtenção de óxidos metálicos e óxidos mistos, em uma determinada fase cristalina, com tamanho e morfologia controlada. Há relatos na literatura, como os citados anteriormente, que mostram a utilização de várias rotas para a obtenção desses materiais, como o processo sol-gel, métodos hidrotermais e solvotermais (MOURÃO et al., 2009), dentre outros. Porém, são métodos pouco versáteis e com custo elevado. Logo, a busca por métodos que oferecem vantagens, como: baixo custo, simplicidade de execução, baixas temperaturas para obtenção de óxidos cristalinos, e, que não utilizam reagentes e equipamentos caros têm sido um grande desafio. Dentre os métodos citados, o método dos precursores poliméricos, também conhecido como Pechini, é um processo que permite a síntese de óxidos com tamanho de partícula controlado, alta pureza e homogeneidade química, além de apresentar um custo relativamente baixo, não necessitar de aparelhagem sofisticada para sua realização (COSTA et al., 2006), controle preciso e direto da estequiometria, mistura uniforme dos multicomponentes em escala molecular e simplicidade (QUINELATO et al., 2001).

O método Pechini baseia-se na formação de quelatos entre cátions metálicos em solução aquosa com um ácido hidrocarboxílico. Com a presença do etilenoglicol (poliálcool) na solução, promove uma polimerização entre o citrato do íon metálico e o

etileno glicol. O aquecimento em temperatura moderada (cerca de 90 °C) causa reações de esterificação (**Figura 1**), originando assim, uma resina polimérica altamente viscosa (LEE et al., 2013). A viscosidade da solução está relacionada à razão entre ácido cítrico/etilenoglicol, sendo que quanto menor a razão entre estes componentes, maior a viscosidade da solução. O polímero formado apresenta uma grande homogeneidade na dispersão dos cátions metálicos e, após o tratamento térmico de calcinação, a parte orgânica é eliminada, obtendo-se a fase do óxido desejada. O fluxograma da **Figura 2**, mostra as etapas do método.

Figura 1. Esquema das reações no método Pechini.



Fonte: Adaptada de ROCHA (2001).



Figura 2. Fluxograma das etapas do método de Pechini para obtenção de óxidos.

Fonte: Elaborada pela autora.

Alguns trabalhos reportados na literatura apresentam sínteses de óxidos pelo método Pechini, como o reportado por Ribeiro et al. (2014), onde os autores sintetizaram e caracterizaram o óxido de silício para se obter uma nano-cerâmica para aplicação como suporte catalítico (RIBEIRO et al., 2014). Outro trabalho, de Mendes et al. (2013) que sintetizaram um sistema de Y_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 para realização de um estudo sobre a otimização dos íons de emissão de érbio (MENDES et al., 2013). Ribeiro et al. (2010) produziram e caracterizaram TiO₂ onde verificaram que sua produção é adequada para a preparação de membranas cerâmicas (RIBEIRO et al., 2010).

É possível observar de acordo com os trabalhos já relatados, que o método Pechini é um dos métodos de síntese mais versátil e viável existente, devido à variedade de óxidos puros e mistos que podem ser obtidos, além da possibilidade de obtenção de óxidos em escala nanométrica e micrométrica. Até o momento, poucos trabalhos foram encontrados utilizando o método Pechini para síntese do α -MoO₃ e respectivos óxidos mistos entre α -MoO₃ e CuO. Desta forma, este trabalho teve como objetivo sintetizar o α -MoO₃ e CuO e seus óxidos mistos, utilizando deste método.

2.3 TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO (MoO3)

Nos últimos anos, os óxidos de metais de transição com estruturas cristalinas em camadas vêm se destacando devido às suas potenciais aplicações. Dentre estes óxidos destacam-se o trióxido de molibdênio (MoO₃), como um dos mais importantes materiais com estrutura lamelar e semicondutor do tipo n (YANG et al., 2011), com banda de gap de 2,39-2,90 eV (YAN et al., 2016). O MoO₃ é um sólido amarelo pálido que sublima facilmente em temperaturas acima de 750 °C, para formar cristais laminares e é um sólido tipicamente preparado pela decomposição de paramolibdato de amônia, (NH₄)₆[Mo₇O₂₄] (KIHLBORG, 1959).

O MoO₃ apresenta um rico polimorfismo em três formas distintas (**Figura 3**): a fase ortorrômbica (α -MoO₃), a fase monoclínica (β -MoO₃) e a fase hexagonal (h-MoO₃). Todas estas estruturas têm em comum como unidade básica de construção, o octaedro MoO₆. Na fase α -MoO₃, o octaedro MoO₆ compartilha bordas e cantos da estrutura para formar uma cadeia em zig-zag de camada única (LUO et al., 2009) e sendo esta fase, a única termodinamicamente estável em temperatura ambiente. A fase monoclínica (β -MoO₃) é metaestável a temperatura ambiente, entretanto, pode ser convertida para a fase α quando aquecida acima de 400 °C (MIZUSHIMA et al., 2011). A fase hexagonal (h-MoO₃) é metaestável e composta das mesmas cadeias de MoO₆ que a ortorrômbica que se ligam pelos vértices ao longo do eixo *c*. Uma vez que os politipos β e *h* são metaestáveis, a fase α é a mais utilizada devido a sua facilidade de síntese, por possuir sítios ácidos de Lewis e facilidade de intercalação de íons (LI et al., 2013), além de possuir uma estrutura anisotrópica que favorece diferentes mecanismos de reações (SCHUH et al., 2015). Desta forma, neste trabalho, obteve-se o trióxido de molibdênio na fase α (α -MoO₃).

O trióxido de molibdênio apresenta propriedades óticas, eletrocrômicas e fotocatalíticas, como relatado no trabalho de Nagabhushana et al. (2014). Os autores caracterizaram o material, e fizeram testes eletroquímicos em solução de ácido sulfúrico para mostrar a capacitância e a capacidade específica deste óxido. Os autores observaram que o MoO₃ sofre alteração da sua coloração durante as medidas eletroquímicas, de um filme transparente, para azul, amarelo e verde escuro, devido ao processo de intercalação de íons H^+ e a grande porosidade do material sintetizado, concluindo que isto seria o

responsável pela melhora da resposta na fotodegradação do corante azul de metileno, quando comparado com o óxido comercial (NAGABHUSHANA et al., 2014).



Figura 3. Fases polimórficas e estrutura cristalina do MoO₃ (KOIKE et al., 2014).

Fonte: Adaptada de KOIKE et al. (2014).

O α -MoO₃ vêm recebendo atenção devido às suas diversas aplicações como em tecnologia de dispositivos de sensor, por apresentar na sua superfície alterações na condutividade, quando exposto a diferentes ambientes químicos (COMINI et al., 2005; COMINI et al., 2005), baterias, em virtude de sua estrutura em camadas, estabilidade química e atividade eletroquímica, (LEE et al., 2017), degradação (FAKHRI et al., 2016) e catálise para a oxidação de substâncias orgânicas (KLEMPERER, 1985), dentre outros. O trióxido de molibdênio e seus derivados são sintetizados por uma variedade de métodos de síntese (CHIANG, 2013), em diferentes tamanhos e morfologias (SUI et al., 2015; QIN et al., 2017; LEE et al., 2017), como hidrotermais (ZENG et al., 2013), solvotérmicas (LI et al., 2010) e sol-gel (TEIXEIRA et al., 2002).

Li e colaboradores (2002), relataram um método hidrotérmico para o crescimento de nanofitas de MoO₃, e obtiveram grande escala de um único cristal, nanofitas de MoO₃. No entanto, ainda há interesse em síntese e novas propriedades de morfologia controlável (LI et al., 2002).

Em 2015, Nadimicherla et al., sintetizaram o MoO₃ por método solvotérmico utilizando como estabilizante, o óxido de polietileno. O material obtido foi testado eletroquimicamente, apresentando maior eficiência que o MoO₃ puro, e carga específica depois de 9 ciclos. Observaram que o material tem potencial para ser usado como eletrodo positivo em baterias recarregáveis de íon-lítio (NADIMICHERLA et al., 2015). Teixeira et al. (2002), sintetizaram catalisadores heterogêneos de molibdênio através do método sol-gel, e puderam observar que os materiais apresentaram boa atividade na epoxidação de olefinas cíclicas com t-butilidroperóxido e a seletividade foi superior a 97% para todos os sistemas (TEIXEIRA et al., 2002).

Porém, os métodos de sínteses para a obtenção do MoO₃, citados acima, apresentam desvantagens, como: reagentes e equipamentos de alto custo, temperaturas altas de calcinação e em alguns casos, requerem um longo tempo de preparo. Pensando nisso, esse trabalho utiliza o método Pechini, que foi inicialmente proposta na tese de doutorado desenvolvida no grupo de pesquisa, por Antoniazzi et al. (2018), que apresenta-se como uma rota de síntese de baixo custo, com diversas vantagens, resultados com alta pureza e que não requer longo tempo de preparo.

2.4 ÓXIDO DE COBRE (II)

O cobre é classificado como elemento de transição com estados de oxidação típicos de +1 e +2, que formam dois óxidos binários: óxido de cobre (I) (Cu₂O) e óxido de cobre (II) (CuO). Na natureza o óxido de cobre II (CuO) ocorre como o mineral tenorita, e pertence ao sistema cristalino monoclínico, com o grupo cristalográfico pontual 2/m ou C2h. O grupo espacial da célula unitária é C 2/c, e os parâmetros de rede são a = 4,6837 Å, b = 3,4226 Å, c = 5,1288 Å (FORSYTH et al., 1991). Além disso, o CuO é um semicondutor de tipo p com band *gap* de 1,2 eV (ZHANG et al., 2017). Nesta estrutura, o átomo de cobre é coordenado a quatro átomos de oxigênio numa configuração quadrado planar, como é mostrado na **Figura 4**.



Fonte: Adaptada de GONÇALVES (2008).

Uma propriedade interessante do CuO, relatado por Bandara et al. (2005), é que quando irradiado, promove a produção de peróxidos em condições ambientes de temperatura, os quais podem auxiliar na degradação de compostos orgânicos em fase aquosa através de um mecanismo redutivo-oxidativo de geração de H_2O_2 (BANDARA et al., 2005).

Existe grande interesse na obtenção e aplicação do CuO. Há relatos na literatura de aplicações em diversas áreas, como: catalisador (CHARY et al., 2007), fotocatalisador (BANDARA et al., 2005), sensor de gás (ASLANI et al., 2010), célula eletroquímica, mídia de armazenamento magnético (PHIWDANG et al., 2013), e historicamente, como pigmento para a coloração de vidros, cerâmicas e porcelanas (PATNAIK, 2003).

Na literatura, encontram-se diversas metodologias de sínteses para a obtenção e otimização do CuO, de vários tamanhos e morfologias, dentre estas destacam-se: o método sol-gel (BIBI et al., 2017), co-precipitação (PHIWDANG et al., 2013) decomposição térmica (YURDDASKAL et al., 2016), solvotérmico (GUPTA et al., 2018), hidrotermal (CHEN et al., 2012), síntese assistida por micro-ondas (VOLANTI et al., 2008), dentre outras.

Em 2013, Wang desenvolveu um sensor a base de um eletrodo de pasta de carbono modificado com microesferas de óxido de cobre com detecção amperométrica de H₂O₂,

onde as microesferas foram sintetizadas em uma única etapa em micro-ondas (WANG et al., 2013).

Phiwdang et al. (2013) produziram nanopartículas de CuO utilizando o método de coprecipitação e como precursores: cloreto de cobre (CuCl₂) e nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂), onde observaram que a morfologia obtida era semelhante a um bastão em ambos os casos (PHIWDANG et al., 2013).

Zhang et al. (2005), relataram uma síntese simples abordando a formação do CuO monocristalino a partir de nanopartículas à temperatura ambiente pelo mecanismo de coalescência orientada. Foi observado, uma orientação e agregação de um grande número de nanopartículas em três dimensões, a partir da formação de nanopartículas primárias de CuO, e, eventualmente, a agregação tridimensional orientada em uma estrutura monocristalina.

Buscando um material com desempenhos específicos e vasta aplicação, este trabalho propõem a síntese de óxidos puros e mistos de molibdênio e cobre, utilizando uma rota de síntese simples, versátil e de baixo custo para a obtenção destes.

2.5 ÓXIDOS MISTOS

Óxidos contendo dois ou mais tipos de cátions metálicos são conhecidos como óxidos mistos (SILVA et al., 2008). Esses óxidos têm um papel muito importante na pesquisa acadêmica, bem como industrial, devido a suas propriedades e diversas aplicações possíveis.

YAO et al. (2013) investigaram o desempenho de óxidos mistos $Ce_{0,67}M_{0,33}O_2$ (M = Zr^{+4} , Ti⁺⁴ e Sn⁺⁴) na reação de redução catalítica seletiva de NO por CO. Os autores verificaram que tanto a conversão de NO quanto a seletividade a N₂ foram aumentadas com a introdução dos cátions Zr^{+4} e Ti⁺⁴, porém, foi o catalisador CeO₂ dopado com Sn⁺⁴ que apresentou o melhor desempenho catalítico (YAO et al., 2013).

Agyemang et al. (2016), sintetizaram nanofibras poliméricas baseadas em polivinilpirrolidona (PVP) e ZnFe₂O₄ com variadas concentrações, a fim de avaliá-lo como supercapacitor. Todos os eletrodos demonstraram uma boa estabilidade e uma retenção de capacitância de 92-95 %, sugerindo que esses materiais usados como eletrodo podem ser candidatos promissores para a aplicação em supercapacitores (AGYEMANG et al., 2016).

Kuang et al. (1998) prepararam óxidos de molibdênio e cério, apresentando diferentes razões atômicas Ce/Mo, partindo de soluções aquosas de nitrato de cério, molibdato de amônio e ácido cítrico. O pH da mistura foi ajustado para 0,5 com adição de solução de ácido nítrico, ocasionando um forte efeito de complexação dos íons cério pelo ácido cítrico, resultando uma solução completamente homogênea. A solução foi então mantida a 80 °C até que o processo de gelatinização fosse completado e a seguir calcinado em ar a 400 °C por 4 horas (KUANG et al., 1998).

Óxidos mistos de Cu, Fe e Mo, foram preparados por Srirapu et al. (2014), pelo método de co-precipitação para aplicação como eletrocatalisadores. Os autores observaram que a substituição de Fe na matriz Fe₂(MoO₄) por Cu aumenta a atividade eletrocatalítica aparente (SRIPARU et al., 2014).

Normalmente, o método sol-gel (PROVETI et al., 2015), co-precipitação (BAO et al., 2008), hidrotermal (LU et al., 2009), e o método de Pechini (WANG et al., 2012), são alguns métodos encontrados na literatura para a síntese de óxidos mistos. O método de Pechini, em particular, oferece diversas vantagens na síntese de óxidos mistos conforme relatado a seguir.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar os óxidos de molibdênio e cobre, e seus respectivos óxidos mistos por meio do método dos precursores poliméricos (Método Pechini), com aplicação na degradação de corantes.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os óxidos puros de molibdênio e cobre por meio do método dos precursores poliméricos (Método Pechini);

- Sintetizar os óxidos mistos de molibdênio e cobre em diferentes concentrações utilizando o Método Pechini;

- Caracterizar os óxidos puros e mistos por meio de análise estrutural, espectroscópica e morfológica;

 Estudar a atividade fotocatalítica e adsorção dos óxidos obtidos para degradação de corantes.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para a realização desse trabalho foram utilizados reagentes de grau analítico, não sendo necessário nenhum procedimento prévio de purificação. Foram utilizados o nitrato de cobre da marca Biotec, heptamolibdato de amônio e ácido cítrico da marca Vetec, etilenoglicol da Fluka e o corante preto reativo 5 da Sigma-Aldrich.

4.2 SÍNTESE DO ÓXIDO DE Mo

Em um béquer adicionou-se ácido cítrico em água destilada e o sistema foi mantido sob agitação constante, até a homogeneização, com a temperatura controlada entre 80° e 90 °C. Para obtenção dos óxidos puros, na primeira etapa da síntese ocorreu a adição de uma solução do heptamolibdato de amônio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O) ao ácido cítrico (1:3 m/m) já homogeneizado. Em seguida realizou-se a adição de etilenoglicol (60:40 m/m em relação ao ácido cítrico). A solução foi mantida sob agitação constante e aquecimento (80 - 90 °C), por aproximadamente 1 hora, até a obtenção do gel viscoso de coloração verde. A segunda etapa foi a calcinação em forno mufla à 600 °C durante 1 hora, para a obtenção do óxido, que foi denominado Mo(1). Visando estudar o efeito das concentrações dos precursores de molibdênio na morfologia, fez-se uma nova síntese utilizando o mesmo procedimento descrito acima, no entanto, foi utilizado o ácido cítrico na proporção 60:40 m/m em relação ao etilenoglicol, com intuito de diminuir o tamanho de partícula do óxido denominado, Mo(2).

4.3 SÍNTESE DO ÓXIDO DE Cu

Para a síntese do óxido de Cu, foi realizado o mesmo procedimento descrito no **item 4.2**, no entanto, utilizou-se como precursor o nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂.3H₂O) na relação 1:3 m/m ao ácido cítrico. Posteriormente, adicionou-se a solução o etilenoglicol (60:40 m/m em relação ao ácido cítrico) para a formação do gel com coloração azul. Em seguida, foi calcinado em forno mufla à 600 °C, por 1 hora.

4.4 SÍNTESE DO ÓXIDO MISTO

A síntese do óxido misto consistiu na mistura simultânea de heptamolibdato de amônio e nitrato de cobre (porcentagem (m/m) dos metais) em solução de ácido cítrico e etilenoglicol (40:60 m/m), com agitação e aquecimento constante em temperatura entre 80 °C e 90 °C até completa homogeneização. O procedimento foi realizado como descrito para os óxidos puros (**item 4.2**).

A solução foi mantida em agitação por aproximadamente 1 hora, para a geleificação e formação de um material viscoso com coloração azul.

As amostras foram obtidas com diferentes concentrações, em proporção entre os cátions Mo^{6+} e Cu²⁺, mantendo como matriz o Mo^{6+} , como apresentado na **Tabela 1**.

Amostra	Porcentagem (m/m) Mo ⁶⁺	Porcentagem (m/m) Cu ²⁺
Cu(50)Mo(50)O	50	50
Cu(25)Mo(75)O	75	25
Cu(15)Mo(85)O	85	15
Cu(5)Mo(95)O	95	5
Cu(1)Mo(99)O	99	1

Tabela 1. Concentrações em porcentagens para as sínteses dos óxidos mistos.

Fonte: Autoria própria.

A etapa seguinte foi a calcinação do gel em forno mufla a 600 °C por 1 hora, para a obtenção dos materiais, assim como realizado para os óxidos puros.

4.5 TESTES DE REMOÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5

4.5.1 Fotodegradação e Adsorção do Corante Preto Reativo 5

A atividade fotocatalítica dos óxidos sintetizados foi avaliada através do monitoramento da descoloração do corante preto reativo 5. Foi preparada uma solução aquosa de preto reativo 5 com concentração de 10 mg L⁻¹, a 20 mL dessa solução foram adicionados 15 mg da amostra de óxido. Primeiramente, esse sistema foi mantido em agitação por 5 minutos, sem irradiação, para garantir a homogeneidade da suspensão, e em seguida a lâmpada ultravioleta foi ligada, iniciando a reação. A dispersão foi mantida com a radiação ultravioleta em um recipiente contendo água, em agitação constante por

1 hora e com temperatura controlada de 30 °C. Foram retiradas alíquotas do sobrenadante do corante nos tempos de 1, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos de reação, e o monitoramento da fotodegradação foi feito por espectrofotometria de UV-Vis em comprimento de onda máximo de 598 nm.

Esses materiais foram também testados na degradação do corante, da mesma forma descrito acima, porém com a lâmpada ultravioleta desligada.

4.5.2 Medidas de espectroscopia UV-Vis

Para analisar a atividade fotocatalítica e de degradação de cada amostra no corante, foi utilizado um espectrofotômetro ultravioleta-visível, modelo UV-1800, com uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. Alíquotas foram retiradas em diferentes tempos do sistema e analisadas. A curva de calibração foi construída utilizando o comprimento de onda máximo de absorbância em 598 nm e a faixa de comprimento de onda utilizado no espectro foi de 450 a 700 nm.

4.6 CARACTERIZAÇÕES

4.6.1 Equipamentos Utilizados

Colorimetria: O colorÍmetro utilizado foi o portátil da Konica Monolta CR-400, cuja área de medição é de 08 mm.

Difratometria de Raios X (DRX): O equipamento utilizado foi um Difratômetro de Raios X-D2 Phaser Bruker, com varredura de 10 a 80 em 2θ, no passo de 0,05 e rotação de 5 rpm.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) O microscópio utilizado foi Hitachi High Tech TM-3000 acoplado a EDS SwiftED-3000, com filamento de tungstênio e operando a 15 kV.

Espectroscopia Infravermelho Por Transformada De Fourier (FTIR): os espectros de infravermelho foram obtidos em espectrômetro (Perkin Elmer, Frontier), pelo acúmulo de 32 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹. As análises foram realizadas utilizando um módulo de ATR com cristal de diamante.

Espectrofotometria de UV-Vis: Os espectros de UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-1800, com fontes halogênio 20 W e deutério e detector de silicone fotodiodo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este trabalho teve como objetivo o estudo da síntese e a caracterização dos óxidos α -MoO₃, CuO e os óxidos mistos Mo_xCu_xO_Y, em diferentes concentrações, utilizando o método de Pechini, visando atribuir possíveis aplicações aos materiais obtidos.

A partir dos resultados de análise térmica simultânea (TG/DTG/DTA), obtidos em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, na tese de Antoniazzi (2018), são apontadas as temperaturas de calcinação para a obtenção dos óxidos de molibdênio e óxidos de cobre, como será descrito na sequência. Essa tese serviu de base para o presente trabalho, por utilizar o método Pechini para obtenção de óxidos puros de molibdênio e cobre.

Segundo Antoniazzi (2018), as curvas termogravimétricas TG/DTG/DTA do precursor heptamolibdato de amônio, obtidas na faixa de 40 °C a 1000 °C, apresentam uma perda de 50% de massa até a temperatura de 400 °C. Por ser um precursor tetrahidratado, perde-se água com o aquecimento até 100 °C, e a massa diminui uniformemente até 308 °C. Entre 135 °C e 305 °C, ocorrem dois eventos endotérmicos, que se referem a decomposição da amônia. Entre as temperaturas de 400 °C e 750 °C não se observam picos, sugerindo assim, a formação do α -MoO₃ (CHITHAMBARARAJ et al., 2011).

Segundo a literatura, óxidos de molibdênio sublimam com temperaturas superiores a 700 °C (SUI et al., 2015). Desta forma, o pico em 767 °C é correspondente a sublimação e fusão do α -MoO₃, e observa-se uma grande perda de massa na curva DTA.

Considerando que foi observado a formação do óxido quando o precursor heptamolibdato de amônio foi submetido à temperaturas superiores a 400 °C e que evidencias da literatura apontam para uma sublimação do MoO₃ em 767 °C, no trabalho de Antoniazzi et al. (2018) foi escolhida a temperatura de 400 °C para calcinação do gel precursor do óxido de molibdênio. Entretanto, os materiais resultantes apresentaram coloração cinza, indicando que a queima da matéria orgânica não foi completa. Os autores testaram também a calcinação à 600 °C, o que levou às amostras de cor amarelo/esverdeado, característica do MoO₃.

De acordo com os resultados da análise térmica realizada no trabalho citado (ANTONIAZZI, 2018), a perda de massa observada para o nitrato de cobre trihidratado, é de 51% entre as temperaturas de 30 °C e 220 °C, sendo referente a saída da água. Na faixa de temperatura entre 220 °C e 250 °C, a perda de massa é de 14,8%, atribuída a

perda de água de hidratação como do íon nitrato (ASLANI et al., 2010). Picos endotérmicos nas temperaturas 117 °C e 243 °C, nas curvas DTG e DTA, demostram os eventos em que há consumo de energia no processo. Acima de 250 °C as curvas TG e DTG se mantem lineares, com 3% de perda de massa, referente a cristalização do CuO. No processo da formação da fase eutética entre o CuO e o óxido de cobre I (Cu₂O) (ASLANI et al., 2010), a perda de massa é de 2,1%. Assim, a perda total de massa no final da análise térmica, foi de 70,9%.

Como mostrado na **Equação 1**, aquecimentos superiores a 800 °C convertem CuO em Cu₂O.

$4CuO_{(s)} \rightarrow 2Cu_2O_{(s)} + O_{2(g)}$ Equação 1

Considerando as temperaturas das análises TG/DTG/DTA, para os precursores, heptamolibdato de amônio tetrahidratado e nitrato de cobre trihidratado, como apresentado no trabalho citado (ANTONIAZZI, 2018), foi escolhida a temperatura de 600 °C para a calcinação do gel para obtenção do α -MoO₃, e também a mesma temperatura para a obtenção dos demais óxidos: CuO e MoO₃/Cu.

5.1 Obtenção dos Diferentes Óxidos

Como descrito no **Item 4**, os óxidos foram obtidos a partir do método Pechini, que além das vantagens já mencionadas, permite a distribuição uniforme dos cátions metálicos na matriz, o que leva a uniformidade também na estrutura do óxido obtido. Foram inicialmente obtidas as resinas, que posteriormente foram calcinadas em temperatura de 600 °C em atmosfera livre. Os óxidos assim obtidos apresentaram colorações distintas de acordo com as diferentes concentrações (**Tabela 1**), sugerindo assim, uma mudança significativa nos mesmos.

Na **Figura 5** estão representadas as amostras obtidas dos óxidos puros de MoO_3 , (Mo(1) e Mo(2)) CuO (Cu(1)), onde é possível observar alterações nas colorações de acordo com os precursores metálicos utilizado.





Fonte: Autoria própria.

Como descrito previamente na **seção 4.4**, foram sintetizados óxidos mistos de Mo e Cu, também pelo método Pechini. A proposta inicial para a síntese desses óxidos mistos foi manter a matriz de MoO₃ e variar a proporção do precursor de cobre adicionado ao meio reacional. Dessa maneira, foram obtidas diferentes amostras dos óxidos mistos. Como pode ser observado na **Figura 6**, as diferentes proporções das concentrações dos precursores, levaram à uma variação na coloração do óxido, que variou de verde à cinza.

Figura 6. Fotografias dos óxidos sintetizados: (a) Cu(1)Mo(99)O, (b) Cu(5)Mo(95)O, (c) Cu(15)Mo(85)O, (d) Cu(25)Mo(75)O, (e) Cu(50)Mo(50)O.



Fonte: Autoria própria.

5.2 CARACTERIZAÇÕES DOS ÓXIDOS

5.2.1 Análise Colorimétrica

O sistema escolhido para a análise colorimétrica foi o CIEL*a*b*, composto por três eixos. O triângulo de cores utilizado pelo sistema CIEL*a*b* foi desenvolvido por Judd e Hunter e padronizado em 1976 pela CIE (Commission Internationale de l'Eclairage: uma organização sem fins lucrativos considerada como a autoridade na ciência de luz e cor, e definiu três espaços de cor, para a comunicação e expressão das cores). A técnica de colorimetria fornece dados que servem de parâmetros para determinação da coloração das amostras, que estão divididos em luminosidade (L*), tendência da cor do verde ao vermelho (a*) e tendência da cor do amarelo ao azul (b*). Os valores obtidos para cada parâmetro das amostras estão mostrados na **Tabela 2**.

AMOSTRA	COR	L^*	a*	b*
Mo(1)		86,60	-4,61	5,95
Mo(2)		67,07	-4,41	4,68
Cu(1)		32,12	-1,09	-0,91
Cu(1)Mo(99)O		75,33	-11,38	26,81
Cu(5)Mo(95)O		60,07	-8,51	20,46
Cu(15)Mo(85)O		57,88	-2,70	11,60
Cu(25)Mo(75)O		46,97	-1,31	5,50

Tabela 2. Valores de caracterização colorimétrica a partir do sistema CIEL*a*b* para as amostras de óxidos puros de molibdênio e cobre, e seus respectivos óxidos mistos.

Fonte: Autoria própria.

Nos resultados das amostras dos óxidos puros de molibdênio, foi possível observar que os valores de a* e b* indicam que estão no quadrante do verde e no quadrante do amarelo, respectivamente, onde a* é negativo, e b* positivo. Em relação à luminosidade (L*) percebe-se que a amostra mais clara, com valor de L* próximo a 100, é a amostra Mo(1). Para o óxido puro de cobre, obteve-se valor próximo a zero, para L*, relacionado à coloração escura da amostra, e os valores de a* e b* foram negativos, indicando que o óxido pertence aos quadrantes verde e azul, respectivamente.

O valor de b* para os óxidos mistos foram positivos, indicando que as amostras pertencem ao quadrante do amarelo.

A mudança de cor nos óxidos, se dá principalmente pelas concentrações utilizadas dos precursores, e sugerem uma mudança morfológica nas amostras.

5.2.2 Análise Estrutural - Difratometria de Raios X (DRX)

A análise estrutural por DRX foi realizada nas amostras dos óxidos puros, com o intuito de obter a fase cristalina, e assim, comparar com os óxidos mistos. O difratograma de Raios X da **Figura 7**, apresenta os picos do óxido de molibdênio, formado pela decomposição do sal precursor (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4 H₂O, sendo que todos esses picos são referentes a fase ortorrômbica (α -MoO₃), a fase mais estável em temperatura ambiente. Logo, não há a presença de picos referentes a outras fases para este óxido, indicando um elevado grau de pureza e cristalinidade, uma vez que o difratograma apresenta picos de difração distintos e intensos, confirmando assim, sua cristalinidade e pureza da fase ortorrômbica. A amostra apresentou cristalinidade de 91% e utilizando-se da equação de Scherrer (KLUNG, et al., 1962) e a constante de proporcionalidade (k), com k = 0,9, foi calculado o tamanho de cristalito que possui tamanho médio de 38,3 nm.



Figura 7. Difratograma de raios X do óxido de molibdênio (Mo(1)).

Fonte: Autoria própria.
Na amostra Mo(1), o difratograma apresentado correspondem a fase α -MoO₃, com parâmetros de rede a = 3,962 Å, b = 13,858 Å e c = 3,697 Å. Os picos intensos de difração em $2\theta = 12,8^{\circ}, 25,7^{\circ}$ e 39°, referem-se respectivamente aos planos *hkl* (020), (040) e (060), sugerindo assim, um crescimento anisotrópico do MoO₃ ao longo do eixo *b* (ZENG et al., 2013). O óxido com fase ortorrômbica α -MoO₃, possui estrutura em camadas construídas por cadeias tetraédricas de MoO₄, que são unidas pelo compartilhamento de dois átomos de oxigênio no canto da estrutura, contendo vizinhos tetraedros de MoO₄ por interações de van der Waals.

A caracterização por DRX também foi realizada para a amostra Mo(2), onde a forma de síntese foi modificada, em relação ao Mo(1), trocando a proporção de ácido cítrico em relação ao etilenoglicol, 60:40 m/m respectivamente, no intuito de obter um tamanho de partícula menor. No difratograma da **Figura 8**, é possível observar os picos característicos da fase α -MoO₃, sendo estes, intensos e estreitos. Quando comparado à amostra convencional Mo(1) observa-se que os picos em 23,9°, 25,7° e 27,2° possuem intensidade diferentes, sugerindo desta forma, diferente morfologia para a amostra Mo(2), como apresentado na **Figura 8**.

Há diferença na intensidade relativa dos picos em 25,7°, 27,2° e 39,1° na amostra Mo(2), ao ser comparado com o mesmo pico na amostra Mo(1), reforçando assim, a diferença nas morfologias dos óxidos. A amostra Mo(1) possui planos (0 b 0) com b = 2, 4 e 6, ou seja, (0 2 0), (0 4 0) e (0 6 0) apresentam forte intensidade quando comparado a amostra Mo(2), indicando uma orientação preferencial das partículas ao longo do eixo *b*, resultado de um crescimento anisotrópico do material. Na amostra Mo(2) a orientação está em uma direção diminuída.

A porcentagem de cristalinidade para esta amostra é de 91,5% e o valor para o tamanho de cristalito, utilizando a equação de Scherrer (KLUNG, et al., 1962) é de 30,1 nm, com k = 0,9, confirmando assim, a diminuição do tamanho de cristalito da amostra Mo(2) em comparação a amostra Mo(1).





Fonte: Autoria própria.

Pela técnica de difratometria de raios X, foram observados picos finos, estreitos e intensos, para a amostra Cu(1) (**Figura 9**), que sugerem assim, uma alta cristalinidade, apresentando o grau de cristalinidade de 89%. No difratograma abaixo estão indexados os planos (*hkl*), referentes aos picos de difração, em 20, como (-1 1 1), (111) e (-202) da rede de difração do CuO monoclínico, contendo parâmetros de rede a = 4,683 Å, b = 3,422 Å e c = 5,128 Å. A partir da equação de Scherrer (KLUNG, et al., 1962), encontrouse o tamanho de cristalito igual a 30,4 nm com k = 0,9.





Fonte: Autoria própria.

Após a análise de DRX para os óxidos puros, foram realizadas as análises estruturais dos óxidos mistos, onde, após o estudo da proporção entre os cátions Mo⁶⁺ e Cu²⁺, foi mantida a concentração de Mo⁶⁺ em maior concentração. Observa-se que os óxidos apresentam alta cristalinidade, picos intensos e estreitos, e os difratogramas sugerem a formação do óxido misto, por apresentarem características de misturas de fases. Nestes, os picos em 12,80°, 23,9°, 25,7°, 27,2°, 39,1° em 20 são referentes a fase α -MoO₃ e os picos em aproximadamente 35,8°, 49,0° e 50,1° correspondem a fase monoclínica CuO.

Os picos em 16,5°, 42,7°, 56,9°, 63,9°, 67,5°, 68°, 70,1°, que aparecem em todas as amostras mistas, ainda não foram identificadas nos difratogramas, pois não pertence ao α -MoO₃ e nem ao CuO, porém sugerem uma nova fase, e serão estudados de acordo com as próximas caracterizações.

A **Tabela 3** mostra os valores de cristalinidade e tamanho de cristalito das amostras de óxidos mistos, onde é possível observar que as amostras com maiores concentrações de óxidos de molibdênio, apresentaram maior cristalinidade e tamanho de cristalito.

Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm)
90,9	43,0
88	50,4
86,3	55,7
83,9	59,8
	Cristalinidade (%) 90,9 88 86,3 83,9

Tabela 3. Cristalinidade e tamanho de cristalito para as amostras de óxidos misto de molibdênio e cobre.

Fonte: Autoria própria.

Os difratogramas das amostras mistas contendo óxidos molibdênio e cobre em diferentes concentrações, são apresentados nas **Figuras 10** e **11**. Observa-se que a intensidade dos picos de cada amostra varia de acordo com a concentração do precursor utilizada.

Figura 10. Difratograma de raios X dos óxidos mistos de molibdênio e cobre, sintetizado pelo método Pechini e calcinado à 600 °C.



Legenda: (a) Cu(1)Mo(99)O, (b) Cu(5)Mo(95)O. Fonte: Autoria própria.

Figura 11. Difratograma de raios X dos óxidos mistos de molibdênio e cobre, sintetizado pelo método Pechini e calcinado à 600 °C.



Legenda: (c) Cu(15)Mo(85)O, (d) Cu(25)Mo(75)O. Fonte: Autoria própria.

O difratograma da amostra Cu(50)Mo(50)O, **Figura 12**, apresentou vários picos, os quais não correspondem às identificadas nas demais amostras mistas, o que dificultou a indexação dos mesmos. Devido à maior dificuldade em identificar as fases da amostra Cu(50)Mo(50)O, optou-se por seguir com as análises somente para as amostras Cu(1)Mo(99)O, Mo(95)Cu(1), Cu(15)Mo(85)O e Cu(25)Mo(75)O, visto que um estudo mais aprofundado dessa amostra se faz necessário. O difratograma indica que novas fases estão sendo formadas e a atribuição desses picos se torna mais trabalhosa, portanto, há a necessidade de dedicação de maior tempo, bem como buscar outras técnicas de caracterização, para uma melhor compreensão desse sistema.





Fonte: Autoria própria.

5.2.3 Análise Morfológica – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no intuito de observar as morfologias de cada amostra. As imagens da amostra Cu(1) (**Figura 13**), sugerem que o óxido consiste de partículas agregadas, porém não foram utilizadas técnicas de caracterização adicionais que comprovem esta morfologia. A morfologia

observada pode ser justificada devido à busca pela estabilização dessas partículas, e normalmente essa característica é observada na maioria dos métodos de síntese utilizados para a obtenção do óxido.



Figura 13. Microscopia da amostra Cu(1): (a) com aumento de 500 vezes (b) aumento de 2000 vezes.

UNICENTRO

HL D8.8 x500 200 um UNICENTRO

D8.9 x2.0k 30 um

HL

Fonte: Autoria própria.

Posteriormente, foi realizado o EDS do óxido, em cinco pontos diferente em sua superfície. Na **Tabela 4** estão apresentadas as porcentagens de cobre e oxigênio, confirmando que o óxido predominante na amostra é o CuO, corroborando com os dados de DRX e FTIR.

Tabela 4. Composição química da amostra Cu(1) obtida pelo EDS.

Elemento	Atômico %
Carbono	22.357
Oxigênio	46.177
Aluminio	0.557
Cobre	30.909

Fonte: Autoria própria.

Na **Figura 14**, é possível observar a morfologia em forma de fitas apresentada pela amostra Mo(1). A etapa seguinte consistiu na análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), sendo esta realizada em cinco pontos distintos da superfície do óxido, determinando assim, a porcentagem de molibdênio e oxigênio presentes na amostra (**Tabela 5**). Figura 14. Microscopia da amostra Mo(1) com aumento de 500 vezes, em dois pontos distintos na superfície do óxido.



D8.9 x500 HL 200 um

Fonte: Autoria própria.

Elemento	Atômico %
Carbono	34.020
Oxigênio	52.365
Aluminio	0.273
Molibdênio	13.342

Tabela 5. Composição química da amostra Mo(1) obtida pelo EDS.

Fonte: Autoria própria.

Na amostra Mo(2) observa-se que o tamanho de partícula, quando comparado a amostra convencional Mo(1), é menor e a distribuição de tamanho é mais homogêneo (Figura 15). Porém a característica morfológica do α -MoO₃, se manteve, como mostrado na Figura 15 (b), com estrutura em forma de fitas.

Figura 15. Microscopia da amostra: (a) Mo(1) e (b) Mo(2), ambas com aumento de 500 vezes.



Fonte: Autoria própria.

No espectro de EDS da amostra Mo(2) (Tabela 6), é possível observar a composição do óxido, obtido em 5 pontos diferentes na superfície do óxido, o que está de acordo com o esperado para o óxido do molibdênio MoO3.

	Porcentagem do elemento no óxido	
Elemento	-	
Molibdênio	25,43	
Oxigênio	74,57	

Tabela 6. Composição química para o óxido Mo(2) obtida pelo EDS.

Fonte: Autoria própria.

Também foram obtidas imagens de MEV das amostras mistas de molibdênio e cobre, onde foi possível observar que a amostra sintetizada com maior concentração de cobre, apresenta partículas na forma de agregados, como já esperado, devido a busca pela estabilização do meio, como mostra a Figura 16.

Figura 16. Microscopia da amostra Cu(25)Mo(75)O, com aumento de 500 vezes, em diferentes regiões do óxido.



Fonte: Autoria própria.

Para as amostras Cu(15)Mo(85)O (**Figura 17**), Cu(5)Mo(95)O (**Figura 18**), Cu(1)Mo(99)O (**Figura 19**) a morfologia observada nas imagens se aproxima da estrutura característica do α -MoO₃, que como já citado anteriormente, é em forma de fita. Isso se dá, pela maior concentração de molibdênio em relação ao cobre.

Figura 17. Microscopia da amostra Cu(15)Mo(85)O: (a) com aumento de 50 vezes (b) aumento de 500 vezes.



UNICENTRO

HL D9.1 x1.2k 50 um

UNICENTRO

HL D9.1 x500 200 um

Fonte: Autoria própria.

Na amostra Cu(5)Mo(95)O, entretanto, observa-se além da presença de fitas, uma estrutura de partículas aglomeradas em alguns pontos de sua superfície. Essa é uma importante característica da amostra, que sugere maior porosidade. Porém, como já mencionado anteriormente, há a necessidade de utilização de outras técnicas de caracterização para compreender o sistema em estudo, como por exemplo a utilização de

microscópios com maior poder de aumento, bem como a técnica de BET para análise da área superficial.



Figura 18. Microscopia da amostra Cu(5)Mo(95)O, ambas com aumento de 500 vezes.

Fonte: Autoria própria.

A amostra Cu(1)Mo(99)O possui a morfologia característica da fase mais estável do óxido de molibdênio, devido à alta concentração de molibdênio utilizada na síntese.

Figura 19. Microscopia da amostra Cu(1)Mo(99)O, ambas com aumento de 500 vezes.





UNICENTRO

HL D9.1 x500 200 um UNICENTRO

FL D8.8 x500 200 um

Fonte: Autoria própria.

Após a análise das imagens, foram obtidos espectros de EDS das amostras mistas, assim como nas demais amostras, a partir de 5 diferentes pontos na superfície dos óxidos, e assim, calculando a média de cada elemento. Na **Tabela 7**, observa-se os resultados para a amostra Cu(25)Mo(75)O, calculados a partir da média para vários pontos na amostra.

	Porcentagem do elemento no óxido	
Elemento		
Molibdênio	74,17	
Cobre	25,83	

Tabela 7. Composição química para o óxido Cu(25)Mo(75)O obtida pelo EDS.

Fonte: Autoria própria.

O EDS para a amostra Cu(15)Mo(85)O (**Tabela 8**) foi calculado a partir da média de diferentes pontos da superfície e é possível observar que há uma homogeneidade na amostra, corroborando com a concentração utilizada na síntese.

Tabela 8. Composição química para o óxido Cu(15)Mo(85)O obtida pelo EDS.

	Porcentagem do elemento no óxido	
Elemento	-	
Molibdênio	84,53	
Cobre	15,47	

Fonte: Autoria própria.

A partir de uma análise dos resultados de EDS da amostra Cu(5)Mo(95)O, foi possível concluir que existe uma falta de homogeneidade na superfície do óxido, e com o cálculo das médias (**Tabela 9**), observa-se que a quantidade de cada metal não confere com as concentrações de síntese.

Tabela 9. Composição química para o óxido Cu(5)Mo(95)O obtida pelo EDS.

	Porcentagem do elemento no óxido	
Elemento		
Molibdênio	82,66	
Cobre	17,34	

Fonte: Autoria própria.

A seguir, na **Tabela 10**, está apresentada a composição química para a amostra Cu(1)Mo(99)O obtida a partir dos espectros de EDS, obtidos para esta amostra.

Tabela 10.	Composição	química para o	o óxido Cu(1)Mo(99)O obtida	pelo EDS.
------------	------------	----------------	--------------	-----------------	-----------

	Porcentagem do elemento no óxido	
Elemento		
Molibdênio	87,76	
Cobre	12,24	

Fonte: Autoria própria.

Assim como na amostra anterior, o óxido não apresenta homogeneidade em sua composição, logo a porcentagem de cada metal presente na amostra não confere com a concentração utilizada para a síntese (**Tabela 10**).

5.2.4 Caracterização Ótica - Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)

As propriedades óticas dos materiais preparados foram estudadas através da espectroscopia de reflectância difusa (DRS) de ultravioleta-visível, registrados à temperatura ambiente na região de comprimentos de onda compreendida entre os 400 e 900 nm. Nos espectros de reflectância difusa, baixa porcentagem de reflectância difusa significa alta absorção no correspondente comprimento de onda. Valores maiores de reflectância caracterizam materiais mais claros, enquanto valores menores significam que a coloração se apresenta mais escurecida.

Os espectros de DRS para as amostras dos óxidos mistos, apresentam diferentes formatos e bandas, além disso, é possível observar que o óxido com maior concentração do metal cobre (Cu(25)Mo(75)O) reflete a radiação ultravioleta e os óxidos com menores concentração do metal cobre (Cu(15)Mo(85)O, Cu(5)Mo(95)O e Cu(1)Mo(99)O) possuem alta absorção no correspondente comprimento de onda. Desta forma, a mudança na concentração do cobre nas amostras mistas, influência diretamente a reflectância e absorção na região do visível.



Figura 20. Espectros de DRS UV-Vis dos óxidos mistos de molibdênio e cobre.

Fonte: Autoria própria.

Nos espectros de DRS para as amostras de óxidos puros de molibdênio (Mo(1) e Mo(2)), foram obtidos 100% de absorção devido suas colorações. Para a amostra de óxido puro de cobre (Cu(1)), a reflectância foi de 100%.

5.3 Aplicação dos óxidos

Abaixo estão apresentados os resultados obtidos no estudo da eficiência dos óxidos de molibdênio e cobre, e seus respectivos óxidos misto, na remoção do corante preto reativo 5. O corante têxtil preto reativo 5 foi escolhido, por ser um representante dos azocorantes, aniônico e por ser extensivamente usado na indústria têxtil.

5.3.1 Análise Espectroscópica – Espectroscopia eletrônica (UV-Vis)

De uma maneira geral, o processo de fotocatálise utilizando um semicondutor se baseia no seguinte mecanismo: a radiação incidente promove um elétron da banda de valência para a banda de condução, consequência é gerando uma lacuna na banda de valência (espécie redutora) e elétrons na banda de condução (espécie oxidante). Essas espécies atuam como portadores de carga, que participam das reações redox com a molécula em estudo, que se deseja degradar. Portanto, a busca por materiais fotocatalizadores mais eficientes representa um desafio, sendo as características intrínsecas do material determinantes para sua performance (ZANELLA et al., 2010).

Diante do exposto, faz parte do presente estudo avaliar as propriedades fotocatalíticas dos óxidos obtidos e discutidos no item anterior, bem como estimar a influência no cobre na performance dos mesmos. Cabe ressaltar que os resultados aqui apresentados são referentes a um estudo preliminar, visando avaliar a potencial aplicação desses materiais em processos de fotocatalíticos.

A seguir, será apresentado e discutido o estudo inicial da aplicação destes óxidos na fotocatálise heterogênea e adsorção do corante preto reativo 5. Este corante pertence à classe dos azocorantes, caracterizados pela presença de grupos -N=N- ligados à anéis aromáticos (CATANHO et al., 2006).

Na **Figura 21** está apresentado o espectro de absorção na região do ultravioletavisível para o corante preto reativo 5 em solução aquosa. É possível observar a banda de absorção máxima em 598 nm.

Figura 21. Espectro de absorbância versus comprimento de onda do corante preto reativo 5.



Fonte: Autoria própria.

A partir dos espectros de absorção deste corante em diferentes concentrações, foi possível construir a curva analítica, correlacionando a absorção *versus* concentração. A curva de calibração tem como objetivo determinar as concentrações dos subprodutos gerados na degradação dos corantes, desta forma foi determinada a curva de calibração para o preto reativo 5. A relação entre a absorbância e a concentração da solução apresenta como uma reta, como pode ser observado na **Figura 22**. As concentrações utilizadas para o corante foram de 0,01 a 0,1 mg/mL, determinada utilizando a **Equação 2**:

y = 18,22242 + 0,0438x Equação 2





Fonte: Autoria própria.

O estudo da aplicação dos óxidos, foi utilizada como uma reação de teste para investigar o desempenho fotocatalítico e de absorção, frente ao corante preto reativo 5.

Na **Figura 23**, são apresentadas, comparativamente, as curvas obtidas a partir dos experimentos: i) <u>adsorção</u>: onde a amostra Mo(1) foi deixada em agitação na solução do corante, na ausência de luz, e alíquotas foram coletadas em tempos previamente determinados; e ii) <u>testes de fotodegradação</u>, onde o sistema, nas mesmas condições, foi irradiado com luz UV, alíquotas foram retiradas e analisadas no espectrofotômetros nos mesmos intervalos de tempo estipulados para o estudo anterior.

É conhecido da literatura que o MoO₃ apresenta atividade fotocrômica, fato que favoreceria sua atividade fotocatalítica. Entretanto, analisando as curvas da **Figura 23**, é possível observar que não houve mudança no perfil das curvas, o que indica que mesmo na presença de radiação UV, a amostra Mo(1) não mostrou atividade frente a fotocatálise do corante em estudo.





Fonte: Autoria própria.

A seguir, nas **Figuras 24** (experimento de adsorção) e **25** (experimento de fotocatálise), estão apresentados os espectros de absorção referentes a estes experimentos. É possível observar que o perfil da banda de absorção em 598 nm permanece praticamente inalterado, sugerindo que esta amostra não apresenta atividade fotocatalítica frente ao corante preto reativo, como mencionado anteriormente. Além disso, os espectros apresentam-se deslocados em relação à linha base, o que pode estar relacionado com a presença do catalisador disperso na solução quando analisada no espectrofotômetro.





Fonte: Autoria própria.

Figura 25. Espectro UV-Vis referente ao experimento de fotocatálise, utilizando o corante preto reativo 5 com a amostra Mo(1).



Fonte: Autoria própria.

O mesmo estudo foi feito para as demais amostras. A seguir, os resultados da amostra Mo(2) são apresentados. Na **Figura 26** é apresentado o estudo comparativo dos experimentos de adsorção (na ausência de luz) e de fotocatálise (presença de luz UV), e nas **Figuras 27** e **28**, os espectros obtidos em cada um dos experimentos, respectivamente. É possível observar que as curvas de absorção *versus* tempo de reação, nos dois casos também apresentaram perfis muito próximos, indicando que essa amostra também não se mostrou eficaz na adsorção e fotocatálise do corante preto reativo 5.

Nos espectros das **Figuras 27** e **28**, observa-se mais pronunciado o efeito de deslocamento da linha base dos espectros. Como indicado pelas técnicas de caracterização, essa amostra mostrou evidências de menor tamanho de partículas, o que dificultou a separação destas da alíquota da solução analisada no UV-Vis.



Figura 26. Curva de absorbância *versus* tempo de adsorção e fotodegradação do corante preto reativo 5 para a amostra Mo(2).

Fonte: Autoria própria.





Fonte: Autoria própria.

Figura 28. Espectro UV-Vis referente ao experimento de fotocatálise do corante preto reativo 5 com a amostra Mo(2).



Fonte: Autoria própria.

Os mesmos experimentos foram feitos para as amostras de óxido de Cu puro e os óxidos mistos de Cu e Mo, que serão apresentados a seguir

Na Figura 29, está apresentado a curva de absorbância *versus* tempo para o teste de adsorção e fotodegradação do corante preto reativo 5 utilizando a amostra de óxido de cobre como fotocatalisador, e nas Figuras 30 e 31 os respectivos espectros no UV-Vis, das alíquotas retiradas em tempos determinados de reação (10 em 10 minutos por um período total de 1 hora), em cada experimento. Assim como observado nas duas amostras de óxido de molibdênio previamente discutidas, a amostra de CuO não apresentou resultados satisfatório, uma vez que as curvas de adsorção e fotodegradação da Figura 29 se mostraram muito semelhantes.

Figura 29. Curva de absorbância *versus* tempo de adsorção e fotodegradação do corante preto reativo 5 para a amostra Cu(1).



Fonte: Autoria própria.

Os espectros também apresentam o deslocamento da linha base, e dessa maneira dificultando a interpretação da sua atividade fotocatalítica.



Figura 30. Espectro de absorbância *versus* comprimento de onda para adsorção do corante preto reativo 5 com a amostra Cu(1) sem a incidência de luz ultravioleta.

Fonte: Autoria própria.

Figura 31. Espectro de absorbância *versus* comprimento de onda para fotocatálise do corante preto reativo 5 com a amostra Cu(1) com a incidência de luz ultravioleta.



Fonte: Autoria própria.

A seguir, serão apresentados os resultados dos experimentos de adsorção e fotocatálise do corante preto reativo 5 utilizando as amostras dos óxidos mistos. Na **Figura 32**, o estudo comparativo das curvas de absorbância *versus* tempo, para os experimentos de adsorção e fotodegradação do corante preto reativo 5, utilizando a amostra Cu(1)Mo(99)O, e os espectros UV-Vis originais são mostrados nas **Figuras 33** e **34**.

Figura 32. Curva de absorbância *versus* tempo de degradação e fotodegradação do corante preto reativo 5 para a amostra Cu(1)Mo(99)O.



Fonte: Autoria própria.





Fonte: Autoria própria.

Figura 34. Espectro de absorbância *versus* comprimento de onda para fotodegradação do corante preto reativo 5 com a amostra Cu(1)Mo(99)O.



Fonte: Autoria própria.

Os espectros das **Figuras 33** e **34** mostram o perfil da banda de absorção do corante muito semelhante em ambos os experimentos, indicando que mesmo no experimento de fotocatálise, após decorridos os 60 minutos, não houve evidências de degradação do corante. Também foi observado pequeno deslocamento da linha base nos espectros, relacionado com a presença de sólido em suspensão no momento da análise.

A amostra Cu(5)Mo(95)O (**Figuras 35**, **36** e **37**) também não mostrou evidências significativas de fotocatálise e adosrção após 60 minutos de reação. Neste experimento, também devido à dificuldade de separar o sólido suspenso no momento das medidas, os espectros apresentam deslocamento da linha base.

Figura 35. Curva de absorbância *versus* tempo de degradação e fotodegradação do corante preto reativo 5 para a amostra Cu(5)Mo(95)O.



Fonte: Autoria própria.

Figura 36. Espectro de absorbância *versus* comprimento de onda para adsorção do corante preto reativo 5 com a amostra Cu(5)Mo(95)O, sem incidência de luz.



Fonte: Autoria própria.

Figura 37. Espectro de absorbância *versus* comprimento de onda para fotodegradação do corante preto reativo 5 com a amostra Cu(5)Mo(95)O.



Fonte: Autoria própria.

A amostra Cu(15)Mo(85)O (**Figuras 38, 39** e **40**), apresentou mesmo perfil das amostras discutidas anteriormente, de modo que não foi possível observar resultados de adsorção e fotocatálise para essa amostra.

Figura 38. Curva de absorbância *versus* tempo de adsorção e fotodegradação do corante preto reativo 5 para a amostra Cu(15)Mo(85)O.



Fonte: Autoria própria.

Figura 39. Espectro de absorbância *versus* comprimento de onda para a adsorção do corante preto reativo 5 com a amostra Cu(15)Mo(85)O.



Fonte: Autoria própria.

Figura 40. Espectro de absorbância *versus* comprimento de onda para fotodegradação do corante preto reativo 5 com a amostra Cu(15)Mo(85)O.



Fonte: Autoria própria.

Dentre as amostras estudadas até o momentos, a Cu(25)Mo(75)O foi a que apresentou resultados significativos que apontam para uma possível atividade fotocatalítica. Na **Figura 41** estão apresentadas as curvas de absorbância *versus* tempo de reação, na presença e na ausência de luz UV, e os espectros nas **Figuras 42** e **43**. É possível observar (**Figura 41**) que a curva em vermelho, referente ao experimento de fotodegradação, apresenta uma diminuição considerável da intensidade da banda de absorção do corante, fato que pode ser observado também na **Figura 43** que mostra os espectros de absorção nos diferentes tempos de reação. Apesar dos resultados promissores dessa amostra, o fato de ainda restarem partículas em suspensão nas alíquotas que foram retiradas para análise no UV-Vis dificulta a real interpretação desses resultados, de modo que apenas uma análise qualitativa pode ser feita.



Figura 41. Curva de absorbância *versus* tempo de adsorção e fotodegradação do corante preto reativo 5 para a amostra Cu(25)Mo(75)O.

Fonte: Autoria própria.

Figura 42. Espectro de absorbância *versus* comprimento de onda para de degradação do corante preto reativo 5 com a amostra Cu(25)Mo(75)O.



Fonte: Autoria própria.

Figura 43. Espectro de absorbância *versus* comprimento de onda para fotodegradação do corante preto reativo 5 com a amostra Cu(25)Mo(75)O.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados referentes ao estudo preliminar da potencial aplicação das amostras obtidas nesse trabalho indicam que a presença do cobre influência nas propriedades fotocatalítica dos óxidos. Os resultados aqui apresentados dos óxidos puros não mostraram evidências fotocatalíticas, assim como as amostras sintetizadas com 1, 5 e 15% de Cu. Somente a amostra com 25% de Cu mostrou atividade fotocatalítica frente ao corante preto reativo 5.

Diante do exposto, fica evidente a necessidade de um estudo mais aprofundado para uma real compreensão das propriedades das amostras. Novos experimentos devem ser realizados, utilizando membranas específicas para filtrar as alíquotas antes das medidas no UV-Vis, além de aumentar o tempo de reação são os principais pontos a serem considerados.

6 CONCLUSÕES FINAIS

Neste trabalho foi apresentado um estudo da síntese, caracterização e aplicação dos óxidos de molibdênio e de cobre puros, e seus respectivos óxidos mistos. Foram sintetizados com excelência, utilizando o método Pechini e caracterizados usando as técnicas de Colorimetria, DRX, FTIR, MEV, EDS, DRS e UV-Vis com descrito no texto.

Os resultados de DRX indicaram que as amostras puras dos óxidos de molibdênio apresentam a fase ortorrômbica e ausência de outras fases, possuem boa cristalinidade, crescimento anisotrópico e morfologia lamelar, características estas, dependentes das concentrações utilizada, do método de síntese escolhido e temperatura de calcinação.

As amostras dos óxidos mistos contêm boa cristalinidade, fases puras de cada óxido, morfologia característica de cada material, variando de acordo com a concentração utilizada. Os óxidos mistos possuem colorações diferentes, e esta mudança de cor observado na análise colorimétrica, se dá principalmente pelas diferentes concentrações utilizadas dos precursores.

As análises de MEV apresentaram as diferentes morfologias para cada amostra. Sendo que, as amostras de óxido de molibdênio puras e as mistas com maiores concentrações do metal, apresentaram morfologia em formas de fita, característico do molibdênio. As amostras contendo maiores concentrações de cobre, e amostra pura de óxido de cobre, possuem morfologia de partículas na forma de agregados, característico do metal. Juntamente com o MEV, foram realizadas análises de EDS, em pontos distintos das amostras, determinando assim, a porcentagem de molibdênio, cobre e oxigênio presentes em cada material.

As amostras dos óxidos puros, Mo(1) e Mo(2) e Cu(1) não mostraram atividade fotocatalítica, assim como as amostras dos óxidos mistos obtidos com 1, 5 e 15% de Cu. Somente a amostra Cu(25)Mo(75)O apresentou evidências de atividade fotocatalítica, sugerindo que a presença do Cu na matriz de MoO_3 tem influência nas propriedades do material misto, resultante do sinergismo das fases constituintes.

6.1 PERSPECTIVAS

- Testar diferentes corantes para as análises espectroscópicas;
- Refazer testes com maiores tempos de reação;
- Filtrar com membrana adequada as alíquotas para análise espectroscópica.

7 REFERÊNCIAS

ANANTH, A.; DHARANEEDHARAN, S.; HEO, M. S.; MOK, Y. S. Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific antibacterial performance, Chem. Eng. J 262, p. 179–188, 2015.

ANTONIAZZI, C. Síntese e caracterização de CuO e α - MoO₃ aplicados como sensores eletroquímicos para desreguladores endócrinos. 2018. (Doutorado em Química) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2018. p. 44-73.

ASLANI, A.; RANJBAR-KARIMI, R.; BAZMANDEGAN-SHAMILI, A.; KAVIANI, K. Sonochemical synthesis, characterization and thermal and optical analysis of CuO anoparticles, Phys. B-Condensed Matter, v. 405, 15, p. 3096–3100, 2010.

BABAY, S.; MHIRI, T.; TOUMI, M. Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of maghemite γ - Fe₂O₃ prepared by one-step coprecipitation route. Journal of Molecular Structure, v. 1085, p. 286–293, 2015.

BANDARA, J.; GUASAQUILLO, I.; BOWEN, P.; SOARE, L.; JARDIM, W. F.; KIWI, J. Photocatalytic storing of O₂ as H₂O₂ mediated by high surface area CuO. Langmuir, v.21, pp. 8554-8559, 2005.

BAO, H.; CHEN, X.; FANG, J. Structure-activity Relation of Fe₂O₃-CeO₂ Composite Catalysts in CO Oxidation, Catalysis Letters, v. 125, pp. 160-167, 2008.

BIBI, M.; JAVED, Q.A.; ABBAS, H.; BAQI, S. Outcome of temperature variation on sol-gel prepared CuO nanostructure properties (optical and dielectric), Materials Chemistry and Physics, v. 192, pp. 67-71, 2017.

CATANHO, M.; MALPASS, G.R.P.; MOTHÉO, A,J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. Química Nova, v. 29, pp. 983-989, 2006.

CHARY, K. V. R.; SAGAR, G. V.; SRIKANTH, C. S.; RAO, V. V. Characterization and catalytic functionalities of copper oxide catalysts supported on zircônia. J. Phys. Chem. B., v. 111, pp. 543-550, 2007.

CHITHAMBARARAJ, A.; BOSE, A. C. Hydrothermal synthesis of hexagonal and orthorhombic MoO₃ nanoparticles. J. Alloys Compd., v. 509, p. 8105–8110, 2011.

CHITHAMBARARAJ, A.; SANJINI, N.S.; VELMATHI, S.; CHANDRA BOSE, A. Preparation of *h*-MoO₃ and α -MoO₃ nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation. Chem. Chem. Phys., v. 15, pp. 14761, 2013.

CHOWDHURI, A.; GUPTA, V.; SREENIVAS, K.; KUMAR, R.; MOZUMDAR, S.; PATANJALI, P. K. Response speed of SnO₂-based H₂S gas sensors with CuO nanoparticles, Applied Physics Letters., vol. 84, n. 7, pp. 1180-1182, 2004.

COSTA, A. C. F. M., VILAR, M. A., LIRA, H. L., KIMINAMI, R. H. G. A., R. H. GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. Cerâmica, v. 52 (1), pp. 255-259, 2006.

EL-KEMARY, M.; EL-SHAMY, H.; EL-MEHASSEB, I. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles. Journal of Luminescence., v. 130, pp. 2327-2331, 2010.

EPIFANI, M.; IMPERATORI, P.; MIRENGHI, L.; SCHIOPPA, M.; SICILIANO, P. Synthesis and Characterization of MoO₃ Thin Films and Powders from a Molybdenum Chloromethoxide, Chem. Mater., v. 16, pp. 5495. 2004.

FAKHRI, A.; NEJAD, P. A. Antimicrobial, antioxidant and cytotoxic effect of Molybdenum trioxide nanoparticles and application of this for degradation of ketamine under different light illumination, J Photoch Photobio B., v. 159, pp. 211–217, 2016.
FERREIRA, F. F.; CRUZ, T. G.S.; FANTINI, M. C. A.; TABACNIKS, M. H.; DE CASTRO, S.C.; MORAIS, J.; DE SIERVO, A.; LANDERS, R.; GORENSTEIN, A. Solid State Ionics, vol. 357, pp. 136, 2000.

FORSYTH, J. B.; HULL, S. The effect of hydrostatic-pressure on the ambient temperature structure of CuO. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 3, n. 28, pp. 5257-5261, 1991.

GANGA, B. G.; SANTHOSH, P. N. Facile synthesis of porous copper oxide nanostructure using copper hydroxide acetate precursor. Mater. Lett, v. 138, p. 113–115, 2015.

GONÇALVES, A. B. Síntese de nanofios de óxido de cobre (CuO) e fabricação de nanodispositivos. 2008. (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

GONG, J.; ZENG, W.; ZHANG, H. Hydrothermal synthesis of controlled morphologies of MoO₃ nanobelts and hierarchical structures, Mater. Lett., v. 154, pp. 170–172, 2015.

GUPTA, D.; MEHER, S. R.; ILLYASKUTTY, N.; ALEX, Z. C. Facile synthesis of Cu2O and CuO nanoparticles and study of their structural, optical and electronic properties, Journal of Alloys and Compounds, 2018. Disponível em: doi: 10.1016/j.jallcom.2018.01.181. Acesso em fevereiro de 2019.

ITOH, T.; MATSUBARA, I.; SHIN, W.; N. IZU. Preparation and characteri-zation of a layered molybdenum trioxide with poly(o-anisidine) hybridthin film and its aldehydic gases sensing properties, Bull. Chem. Soc.Jpn., v. 80, pp. 1011–1016, 2007.

IVANOVA, T.; GESHEVA, K. A.; GANCHEV, M.; TZVETKOVA E.; Electrochromic behavior of CVD molybdenum oxide and Mo-W mixed-oxide thin films. Mater J. Sci.: Mater. Electron., v. 14, pp. 755, 2003.

KAKIHANA, M., YOSHIMURA, M. Synthesis and characteristic of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method, Bulletin of the Chemical Society of Japan., v. 72, pp. 1427-1443, 1999.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. In X-ray diffraction procedures, Wiley, New York, EUA, pp. 495, 1962.

KOIKE, K.; WADA, R.; YAGI, S.; HARADA, Y.; SASA, S.; YANO, M. Characteristics of MoO₃ films grown by molecular beam epitaxy, Journal of Applied Physics, v. 53, 2014.

KUANG, W; FAN, Y.; CHEN, Y. Catalytic properties of ultrafine molybdenum – cerium oxide particles prepared by the solgel method. Catalysis Letters, v. 50, p. 31-35, 1998.

LEE, K. P., MATTIA D. Monolithic nanoporous alumina membranes for ultrafiltration applications: Characterization, selectivity–permeability analysis and fouling studies. Journal of Membrane Science, 435 (1), 52–61, 2013.

LEE, H.-J.; SHIM, H.-W.; KIM, J.-C.; KIM, D.-W. Mo-MoO₃-graphene nanocomposites as anode materials for lithium-ion batteries: scalable, facile preparation and characterization, Electrochim. Acta 251, p. 81–90, 2017.

LENA, E., SOCHODOLAK, P. V., CÓTICA, L.F., FREITAS, V. F., MIYAHARA, R. Y. Structural and Microstructural Properties of BiFeO₃ Thin Films In: VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat. Guarujá-SP, 2008.

LI, G.; LI, C.; TANG, H.; CAO, K.; CHEN, J.; WANG, F.; JIN, Y. Synthesis and characterization of hollow MoS2 microspheres grown from MoO₃ precursors, J. Alloys Compd., v. 501, no. 2, pp. 275–281, 2010.

LI, Z.; LI, Y.; ZHAN, E.; TA, N.; SHEN, W. Morphology-controlled synthesis of α -MoO₃ nanomaterials for ethanol oxidation, J. Mater. Chem. A, v. 1, pp. 15370, 2013.

LOKHANDE, B. J.; AMBARE, R. C.; BHARADWAJ, S. R. Thermal optimization and supercapacitive application of electrodeposited Fe₂O₃ thin films. Measurement, v. 47, p. 427–432, 2014.

LUO, H.; WEI, M.; WEI, K. A new metastable phase of crystallized MoO30.3H2O nanobelts. Mater. Chem. Phys., v. 113, no. 1, p. 85–90, 2009.

MARINHO, J. Z.; MONTES, R. H. O.; MOURA, A. P.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; MUNOZ, R. A. A.; LIMA, R. C. Rapid preparation of α -FeOOH and α -Fe₂O₃ nanostructures by microwave heating and their application in electrochemical sensors. Materials Research Bulletin, v. 49, p. 572–576, 2014.

MENDES, A. C., MAIA, L. J. Q., PARIS, E. C., LI, M. S. Solvent effect on the optimization of 1.54 µm emission in Er-doped Y₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ powders synthesized by a modified Pechini method. Current Applied Physics., v. 13 (1), pp. 1558-1565, 2013.

MIZUSHIMA, T.; MORIYA, Y.; PHUC, N. H. H.; OHKITA, H.; NAKUTA, N. Soft chemical transformation of *a*-MoO₃ to *b*-MoO₃ as a catalyst fot vapor-phase oxidation of metanol, Catal. Commum., v. 13, pp. 10-13, 2011.

MOURÃO, H. A. J. L., MENDONÇA, V. R. Nanoestruturas em fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. Química Nova, v. 32 (8), pp. 2181-2190, 2009.

MORITZ, M.; GESZKE-MORITZ, M. The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles, Chemical Engineering Journal., v. 228, pp. 596-613, 2013.

NADIMICHERLA, R.; CHEN, W.; GUO, X. Synthesis and characterization of *a*-MoO₃ nanobelt composite positive electrode materials for lithium battery application, Mater. Res. Bull., v. 66, pp. 140–146, 2015.

NAGABHUSHANA, G. P.; SAMRAT, D.; CHANDRAPPA, G. T. α-MoO₃ nanoparticles: solution combustion synthesis, photocatalytic and electrochemical properties. RSC Adv., v. 4, no. 100, pp. 56784–56790, 2014.

OKADA, K.; SAITO, Y.; HIROKI, M.; TOMITA, T.; TOMURA, S. Water vapor sorption on mesoporous Gamma-Alumina prepared by the selective leaching method, Journal of Porous Materials. v. 4, pp. 253, 1997.

PARGHIR, K. D.; JAYARAM, V. Sequential oxidation and condensation of alcohols to benzimidazoles/benzodiazepines by MoO₃–SiO₂ as a heterogeneous bifunctional catalyst, Catal. Commun., v. 11, no. 15, pp. 1205–1210, 2010.

PATNAIK, Pradyot. Hanbook of inorganic chemicals. New York: McGraw-Hill, 2003.

PROVETI, J. R. C.; PORTO, P. S. S.; MUNIZ, E. P.; PEREIRA, R. D.; ARAUJO, D. R.; SILVEIRA, M. B. Sol–gel proteic method using orange albedo pectin for obtaining cobalt ferrite particles. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 75, pp. 31-37, 2015.

QIN, H.; CAO, Y.; XIE, J.; XU, H.; JIA, D. Solid-state chemical synthesis and xylenesensing properties of α-MoO₃ arrays assembled by nanoplates, Sens. Actuators., v. 242, pp. 769–776, 2017.

QUINELATO, A. L., LONGO, E., LEITE, E. R. Synthesis and sintering of ZrO₂-CeO₂ powder by use of polymeric precursor based on Pechini process, Journal of Materials Science, v. 36, pp. 3825-3830, 2001.

REDDY, K. R.; RAMESH, K.; SEELA, K. K.; RAO, V. V.; CHARY, K. V. R. Alkylation of phenol with methanol over molybdenum oxide supported on NaY zeolite Catal. Commun., v. 4, pp. 112, 2003.

RIBEIRO, P. C., COSTA, A. C. F. M., KIMINAMI, R. A., SASAKI, J. M., LIRA, H. L. Caracterização estrutural e morfológica de nanocristais de TiO₂ pelo método Pechini. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 5 (3), pp. 45-50, 2010.

RIBEIRO, P. C.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. The effect of the morphology on the magnetic properties of barium hexaferrite synthesized by Pechini method. Materials Letters, v. 115, pp. 38-41, 2014.

RODRÍGUEZ, J. A.; FERNÁNDEZ-GARCIA, M. (Org). Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials. New Jersey: John Wiley and Sons, 2007.

SCHUH, K.; KLEIST, W.; HØJ, M.; JENSEN, A. D.; BEATO, P.; PATZKE, G. R.; GRUNWALDT, J. D. Systematic study on the influence of the morphology of α -MoO₃ on the selective oxidation of propylene, J. Solid State Chem., v. 228, pp. 42–52, 2015.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J; NONO, M. C. A. Caracterização de materiais catalíticos. Ministério da Ciência e Tecnologia, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2008.

SONG, J., Ni, X., ZHANG, D., & ZHENG, H. Fabrication and photoluminescence properties of hexagonal MoO₃ rods. Solid State Sciences, v. 8, pp. 1164–1167, 2006.

SONG, Y.; WANG, H.; LI, Z.; YE, N.; WANG, L.; LIU, Y. HxMoO₃@C nanobelts: Green synthesis and superior lithium storage properties, Int. J. Hydrogen Energy, v. 40, pp. 3613–3623, 2015.

SRIRAPU, V. K. V. P.; SHARMA, C. S.; AWASTHI, R.; SINGH, R. N.; SINHA, A. S.K.; Copper–iron–molybdenum mixed oxides as efficient oxygen evolution electrocatalysts, Phys.Chem.Chem.Phys., v. 16, pp. 7385, 2014.

SUI, L.; XU, Y. M.; ZHANG, X.-F.; CHENG, X.-L.; GAO, S.; ZHAO, H.; CAI, Z.; HUO, L.-H. Construction of three-dimensional flower-like α -MoO₃ with hierarchical structure for highly selective triethylamine sensor, Sens. Actuators, v. 208, pp. 406–414, 2015.

TEIXEIRA, S.; DALLMANN, K.; SCHUCHARDT, U.; BUFFON, R. Molybdenumbased epoxidation catalysts heterogenized in silica matrixes via the sol–gel method, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 182-183, pp. 167-173. 2002.

VAN VLACK, L. H. Propriedades dos Materiais Cerâmicos, São Paulo: Edgard Blucher, 1973.

VOLANTI, D. P.; KEYSIB, D. Synthesis and characterization of CuO flowernanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave. Journal of Alloys and Compound, v. 459, pp. 537-542, 2008. WANG, F. Rapid microware-assisted synthesis of ball-in-ball CuO microspheres and its application as a H₂O₂ sensor. Materials Letters, v. 92, pp. 96-99, 2013.

WANG, J., SHEN, M., WANG, J. Preparation of $Fe_xCe_1-xO_y$ solid solution and its application in Pd-only three-way catalysts, Journal of Environmental Sciences, v. 24, n. 4, pp. 757-764, 2012.

YAN, H.; SONG, P.; ZHANG, S.; ZHANG, J.; YANG, Z.; WANG, Q. Au nanoparticles modified MoO₃ nanosheets with their enhanced properties for gas sensing, Sens. Actuators, v. 236, pp. 201–207, 2016.

YUNUSI, T.; YANG C., CAI W., XIAO F., WANG J., SU, X. Synthesis of MoO₃ submicron belts and MoO₂ submicron spheres via polyethylene glycol-assisted hydrothermal method and their gas sensing properties, Ceram. Int., vol. 39, no. 3, pp. 3435–3439, 2013.

YURDDASKAL, M.; DIKICI, T.; CELIK, E. Effect of annealing temperature on the surface properties and photocatalytic efficiencies of Cu₂O/CuO structures obtained by thermal oxidation of Cu layer on titanium substrates. Ceram In., v. 42, pp. 17749–17753, 2016.

ZANELLA, G.; SCHARF, M.; VIEIRA G.A. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade de reuso. Química Nova, v. 33 pp. 1039-1043, 2010.

ZHANG, Z. P.; SUN, H. P.; SHAO, X. Q.; LI, D. F.; YU, H. D.; HAN, M. Y. Threedimensionally oriented aggregation of a few hundred nanoparticles into monocrystalline architectures. Advanced Materials, v. 17, pp. 42-47, 2005.

ZENG, X.; ZHANG, X.; YANG, M.; QI, Y. A facile hydrothermal method for the fabrication of one-dimensional MoO₃ nanobelts. Mater. Lett., v. 112, pp. 87–89, 2013.