

Ricardo Henrique Nascimento Frazão

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA HETEROGÊNEA DE
FENOL UTILIZANDO Ag_2MoO_4 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ SOB LUZ
VISÍVEL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Coorientadora: Dr.^a Suélen Maria de Amorim

Florianópolis
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Frazão, Ricardo Henrique Nascimento

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA HETEROGÊNEA DE FENOL UTILIZANDO Ag_2MoO_4 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ SOB LUZ VISÍVEL / Ricardo Henrique Nascimento Frazão ; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ; coorientadora, Suélen Maria de Amorim, Florianópolis, SC, 2019.

101 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Fotocatálise. 3. Fibra óptica de plástico (FOP). 4. Fenol. 5. Método de precipitação direta. I. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. II. De Amorim, Suélen Maria. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Ricardo Henrique Nascimento Frazão

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA HETEROGÊNEA DE
FENOL UTILIZANDO Ag_2MoO_4 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ SOB LUZ
VISÍVEL**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 27 de Maio de 2019.

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
Coordenadora do PosEnq

Banca Examinadora:

Prof.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, Dr.^a
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Suélen Maria de Amorim, Dr.^a
Coorientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Agenor de Noni Júnior
Universidade Federal de Santa Catarina

Cláudia Sayer
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Sandra Regina Salvador Ferreira
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado à minha noiva,
a mulher da minha vida, minha
companheira, amiga e eterna namorada

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar, que por sua bondade, graça e misericórdia me guiou nesta jornada de muito aprendizado.

À minha amada noiva Fabiana Borralho Frazão pelo apoio, amor, carinho para comigo neste tempo de tantos desafios, lutas e muitas vitórias.

Aos meus pais que me acompanharam, mesmo geograficamente distantes, todo o tempo, com muita alegria e satisfação em ver o meu sucesso.

Aos meu pastores que sempre estiveram orando e me abençoando em todo este tempo junto com toda a família querida de Deus.

À minha orientadora por todo apoio, ensino, que me proporcionaram trilhar mais esta parte da vida acadêmica.

À minha coorientadora Suélen, pelo compartilhar de experiências e instrução durante minha jornada no curso de mestrado.

À todos os colegas do LEMA que ajudaram grandemente com suas respectivas experiências, parcerias e amizade para realização de todo o trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico e Científico CNPq, pela concessão da bolsa de estudos e ao à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro prestado.

Acima de todas as coisas, guarde seu coração, pois
ele dirige o rumo de sua vida.
(Provérbios 4: 23)

RESUMO

No presente estudo, foram sintetizados e caracterizados fotocatalisadores de Ag_2MoO_4 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ e aplicados para a degradação do fenol em solução aquosa. As reações foram conduzidas com o fotocatalisadores em suspensão ou imobilizados em fibra ótica plástica (FOP) ou nas paredes de um reator tubular. Os fotocatalisadores foram bem caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica por emissão de campo (FEG), UVvis espectroscopia de refletância difusa (UV vis DRS), área de superfície BET e análises térmicas (TGA / DTA). O uso de fibra ótica apresentou vantagens tais como a facilidade em seu manuseio, e boa aderência para uso como suporte do Ag_2MoO_4 . A fotoatividade seguiu a ordem $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4 \sim \text{Ag}_2\text{MoO}_4 > \text{TiO}_2 \text{ P25}$, tanto para o uso do fotocatalisador em suspensão aquosa quanto imobilizado nas paredes de um reator tubular de vidro. A imobilização de Ag_2MoO_4 na superfície da fibra mostrou que existe uma relação ótima da espessura de catalisador ($0,64 \text{ mg / cm}^2$) que maximiza a penetração da luz próximo a interface sólido-líquido.

Palavras-chave: Fotocatálise; Fibra ótica de plástico (FOP); Fenol; Método de precipitação direta; Molibdatos à base de metais; Imobilização do fotocatalisador; Poluentes orgânicos.

ABSTRACT

In the present study, photocatalysts of Ag_2MoO_4 and $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ were synthesized and characterized for the degradation of phenol in aqueous solution. The reactions were conducted with the photocatalysts suspended or immobilized in plastic optical fiber (POF) or in the walls of a tubular reactor. The photocatalysts were well characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), field emission electron microscopy (FESEM), UVvis diffuse reflectance spectroscopy (UV vis DRS), BET surface area and thermal analysis (TGA / DTA). The use of fiber optics presented advantages such as the ease of its handling, and good adhesion for use as support of Ag_2MoO_4 . The photoactivity followed the order $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4 \sim \text{Ag}_2\text{MoO}_4 > \text{TiO}_2 \text{ P25}$, both for the use of the photocatalyst in aqueous suspension and immobilized on the walls of a glass tubular reactor. The immobilization of Ag_2MoO_4 on the surface of the fiber showed that there is an optimum ratio of the catalyst thickness (0.64 mg/cm^2) that maximizes light penetration near the solid-liquid interface.

Keywords: Photocatalysis. Plastic optical fiber (POF). Phenol. Facile precipitation method. Metal-based molybdates Immobilization of photocatalyst. Organic pollutants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo geral de fotocatalise.	29
Figura 2 - Forma geométrica das estruturas cristalinas do dióxido de titânio (TiO ₂).	31
Figura 3 - Número de publicações nos últimos 10 anos (photocatalysis AND Phenol).	33
Figura 4 - Mecanismo da degradação fotocatalítica do fenol.	34
Figura 5 - Cristalografia da fase alfa do molibdato de prata (α -Ag ₂ MoO ₄).	36
Figura 6 - Cristalografia da fase cúbica do molibdato de (β -Ag ₂ MoO ₄).	37
Figura 7 – Representação cristalográfica da fase monoclinica do molibdato de prata (Ag ₂ MoO ₄) e óxido de prata (Ag ₂ O).	37
Figura 8 – Fluxograma da abordagem experimental deste trabalho.	47
Figura 9 - Aparato para a avaliação da atividade fotocatalítica.	50
Figura 10 – Difratoogramas de raios-X dos fotocatalisadores sintetizados neste trabalho: a) Ag ₂ MoO ₄ ; b) β -Ag ₂ MoO ₄ /Ag ₃ PO ₄	60
Figura 11 - Espectros de absorvância dos fotocatalisadores.	61
Figura 12 – Plotes de Tauc para: molibdato de prata (Ag ₂ MoO ₄), molibdato de prata com fosfato de prata (β -Ag ₂ MoO ₄ /Ag ₃ PO ₄) e dióxido de titânio (TiO ₂ P25).	62
Figura 13 - Imagens FEG dos materiais sintetizados: a) Ag ₂ MoO ₄ : (I) aumentada 2000 vezes, (II) aumentada 5000 vezes ; b) β -Ag ₂ MoO ₄ /Ag ₃ PO ₄	64
Figura 14 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para diferentes deposições de catalisador molibdato de prata (Ag ₂ MoO ₄) sobre a fibra ótica: a) fibra ótica sem catalisador; b) 3 deposições; c) 6 deposições; d) 10 deposições.	65
Figura 15 – Avaliação semiquantitativa da composição química dos fotocatalisadores obtidas por EDS: a) Ag ₂ MoO ₄ ; b) β -Ag ₂ MoO ₄ /Ag ₃ PO ₄	66
Figura 16 – Espectros FTIR dos fotocatalisadores: a) Ag ₂ MoO ₄ ; b) β -Ag ₂ MoO ₄ /Ag ₃ PO ₄	68
Figura 17 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para o Ag ₂ MoO ₄ , β -Ag ₂ MoO ₄ / Ag ₃ PO ₄	69
Figura 18 - Análises térmicas: (a) molibdato de prata (Ag ₂ MoO ₄); (b) molibdato de prata com fosfato de prata β -Ag ₂ MoO ₄ /Ag ₃ PO ₄	70
Figura 19 - Cinética de adsorção de fenol sobre molibdato de prata (Ag ₂ MoO ₄) e molibdato de prata com fosfato de prata (β -Ag ₂ MoO ₄ /Ag ₃ PO ₄) ([fenol] = 100 mg/L; pH = 6.0; T = 25.0 ± 0.5°C). 72	

Figura 20 - Isotermas de adsorção de fenol sobre molibdato de prata (Ag_2MoO_4) e molibdato de prata com fosfato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$) em pH 6 e temperatura ambiente.	73
Figura 21 - Cinética de degradação de fenol em suspensão sob luz visível.	75
Figura 22 - Cinética de degradação de fenol com fotocatalisador imobilizado no reator sob luz visível.	76
Figura 23 - Cinética de degradação de fenol com molibdato de prata (Ag_2MoO_4) depositado na fibra ótica.....	77
Figura 24 - Efeito da massa de molibdato de prata Ag_2MoO_4 na superfície da fibra ótica na degradação de fenol.....	78
Figura 25 - Reuso do fotocatalisador molibdato de prata (Ag_2MoO_4) em suspensão.	80
Figura 26 - Reuso do fotocatalisador molibdato de prata com fosfato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$) em suspensão.	81
Figura 27 - Reuso do fotocatalisador dióxido de titânio (TiO_2 P25) em suspensão.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estado da arte do molibdato de prata (Ag_2MoO_4).....	39
Tabela 2 - Estado da arte do fosfato de prata e fosfato/molibdato de prata	43
Tabela 3 - Composição elementar dos fotocatalisadores obtidas por EDS.	67
Tabela 4 - Área superficial BET, volume total e tamanho médio de poros dos fotocatalisadores.	70
Tabela 5 - Parâmetros dos modelos cinéticos.....	72
Tabela 6 - Parâmetros de equilíbrio resultante dos ajustes aos diferentes modelos de equilíbrio.	73
Tabela 7 – Relação da constante de pseudo-primeira ordem (k_1) para degradação de fenol sobre os fotocatalisadores: Ag_2MoO_4 ; β - $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$; TiO_2 P25, com a massa (m) de fotocatalisador em diferentes condições.	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag_2MoO_4 – Molibdato de prata
 $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ – Molibdato de prata com fosfato de prata
BC – Banda de condução
BET – Brunauer Emmett Teller
BV – Banda de Valência
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX – Difração de Raios X
DTA – Análise Térmica Diferencial
EDS – Espectrometria por Energia Dispersiva
ERD – Espectroscopia de Refletância Difusa
FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
FOP – Fibra Ótica Plástica
FTIR – Análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
LEMA – Laboratório de Energia e Meio Ambiente
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
POA – Processo Oxidativo Avançado
TGA – Análise Termogravimétrica
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
UV – Ultravioleta
Vis – Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Unidade
α	Alfa	
Å	Ångström	
β	Beta	
λ	Comprimento de onda da luz	nm
E_{BG}	Energia de bandgap	eV
e^-	Elétron	
F_{KM}	Kubelka-Munk	
h	Constante de Planck	J s
k	Constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem	min^{-1}
h^+	Lacuna fotogerada	
$h\nu$	Energia do fóton	eV
c	Velocidade da luz no vácuo	ms^{-1}

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	OBJETIVOS	26
1.1.1	Objetivo geral	26
1.1.2	Objetivos específicos	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	27
2.2	DIÓXIDO DE TITÂNIO	30
2.3	FENOL.....	32
2.4	MOLIBDATO DE PRATA	35
2.5	FOTOCATALISADORES MISTOS DE MOLIBDATO DE PRATA/ FOSFATO DE PRATA	41
3	MATERIAL E MÉTODOS	47
3.1	MATERIAIS	48
3.1.1	Reagentes	48
3.1.2	Equipamentos	49
3.2	MÉTODOS	50
3.2.1	Síntese dos fotocatalisadores	50
3.2.1.1	Síntese de Ag_2MoO_4	50
3.2.1.2	Síntese de $\beta-Ag_2MoO_4/Ag_3PO_4$	50
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	51
3.3.1	Difração de Raios X (DRX)	51
3.3.2	Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)	51
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS)	52
3.3.4	Análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	53
3.3.5	Área superficial específica (BET)	53
3.3.6	Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	53
3.4	CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO FENOL NOS FOTOCATALISADORES.....	54
3.4.1	Cinética de adsorção	54

3.4.2	Equilíbrio de adsorção.....	55
3.5	CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO DO FENOL UTILIZANDO OS FOTOCATALISADORES EM SUSPENSÃO	56
3.6	CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO DO FENOL UTILIZANDO OS FOTOCATALISADORES IMOBILIZADOS	57
3.6.1	Método de imobilização dos fotocatalisadores sobre o vidro e a fibra ótica.....	57
3.6.2	Cinética de degradação dos fotocatalisadores imobilizados sobre o vidro e a fibra ótica.....	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	59
4.1.1	Difração de Raios X (DRX).....	59
4.1.2	Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)	61
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG) e Microscopia Eletrônica de varredura (MEV).	63
4.1.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	66
4.1.5	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	67
4.1.6	Medida da Área Superficial (BET)	69
4.1.7	Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	70
4.2	CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE FENOL SOBRE Ag_2MoO_4 E $\beta-Ag_2MoO_4/Ag_3PO_4$ NO ESCURO.	71
4.3	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA PARA A DEGRADAÇÃO DE FENOL.....	74
4.3.1	Atividade fotocatalítica com reuso em suspensão aquosa	80
5	CONCLUSÕES.....	83
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
	REFERÊNCIAS.....	87

1 INTRODUÇÃO

Diversas tecnologias avançadas têm sido estudadas para o tratamento de efluentes contendo compostos persistentes e, apesar da oxidação fotocatalítica ser uma tecnologia limpa, ainda há vários entraves para a sua aplicação em larga escala. Ainda que os primeiros trabalhos científicos nas aplicações ambientais da fotocatalise tenham sido publicados nos anos 1970s, ainda não se introduziu o seu amplo uso na indústria (LOEB, 2019).

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado (POA) baseado na ativação de um semicondutor pela luz, produzindo a separação de cargas (elétrons/lacunas) capaz de oxidar água e produzir radicais oxidantes, principalmente o radical $\bullet\text{OH}$. Vários semicondutores inorgânicos podem ser destacados, dentre eles: TiO_2 , ZnO e WO_3 . O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado devido ao baixo custo, não toxicidade, estabilidade química entre outras características. Entretanto, possui limitações para aplicação em larga escala, como a baixa atividade sob luz visível (VIEIRA, 2018).

Desta forma, novos materiais têm sido desenvolvidos com o objetivo de preencher os gargalos tecnológicos e científicos para obtenção de fotocatalisadores mais ativos, sensíveis à luz solar, mais fáceis de serem recuperados e com custo competitivo. Dos materiais estudados, aqueles a base de prata (Ag) têm ganhado destaque devido aos resultados promissores.

A maior parte dos trabalhos publicados em fotocatalise aplicada ao tratamento de águas são realizados com o uso do catalisador em suspensão. As partículas em suspensão mantêm um bom contato com os contaminantes da água e permitem atingir elevadas taxas de mineralização. Contudo, só podem ser aplicados em estudos de laboratório, já que exigem um processo de separação para a recuperação do catalisador após o uso. Então, um reator ideal deveria ser capaz de recuperar facilmente o fotocatalisador, reduzir as perdas de luz devido à absorção no líquido e ao espalhamento de luz nas partículas do fotocatalisador.

A alternativa ao uso do fotocatalisador em suspensão envolve sua imobilização num suporte sólido. Entretanto, a redução da área de contato do fotocatalisador com os poluentes pode acarretar limitações de transferência de massa. Além disso, ainda pode ocorrer erosão do fotocatalisador, fazendo com que o sistema perca eficiência.

Um outro importante aspecto das reações fotocatalíticas é a forma adequada e eficiente de iluminação do fotocatalisador. O uso de fibras

ópticas *Sidelight* (emissão de luz lateral), resultado do recente desenvolvimento das tecnologias de transporte de luz, surge como uma alternativa eficiente e econômica de iluminar uniformemente o reator.

Nesse trabalho, foram sintetizados dois fotocatalisadores à base de prata (Ag): o molibdato de prata (Ag_2MoO_4) e o molibdato de prata/fosfato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$). Sua atividade fotocatalítica foi avaliada por meio da degradação do fenol e comparada à do fotocatalisador comercial TiO_2 P25 em reator de leito de lama, imobilizados nas paredes do reator bem como imobilizados diretamente na fibra óptica utilizada como fonte de iluminação.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral da dissertação foi sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica de Ag_2MoO_4 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ para degradar o fenol sob luz visível em um reator fotocatalítico com iluminação por fibra óptica.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar fotocatalisadores a base de molibdato de prata ativos sob luz visível utilizando o método de precipitação direta;
- Construir um reator fotocatalítico com irradiação realizada por meio de fibra óptica;
- Avaliar a cinética e equilíbrio de adsorção de fenol, dissolvido em solução aquosa, sobre Ag_2MoO_4 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ em banho finito, à temperatura ambiente.
- Avaliar a atividade dos fotocatalisadores sintetizados (em reator de leito de lama) sob luz visível irradiada com fibra óptica e compará-la à atividade do TiO_2 P25;
- Avaliar a atividade dos fotocatalisadores sintetizados imobilizados na parede de um reator de vidro e imobilizados na fibra óptica sob luz visível e compará-la à atividade do TiO_2 P25.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea foi descrita por FUJISHIMA E HONDA (1972) que realizaram a oxidação da água em uma suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e oxigênio (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2017). Esta propriedade do semicondutor TiO_2 sob luz foi descrita como o Efeito Fujishima-Honda.

As reações fotocatalíticas são reações redox em série ou em paralelo, que são iniciadas após a absorção de fótons gerados por uma fonte de radiação ($h\nu$). É necessário que a energia do fóton incidente seja superior à do bandgap. A definição mais recente de bandgap foi dada pela IUPAC em 2014, e corresponde à diferença de energia entre o nível mais baixo da banda de condução (BC) e o nível mais alto da banda de valência (BV) de um semicondutor ou isolante (IUPAC, 2014).

Sob ação da luz, um elétron da banda de valência é promovido para a banda de condução do fotocatalisador formando o par elétron-lacuna (elétron: e_{CB}^- e lacuna: h_{VB}^+), Equação 1, na banda de condução (BC) e na banda de valência (BV), respectivamente (AUGUGLIARO *et al.*, 2012).



A energia de bandgap é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação, de acordo com a Equação de Plank (Equação. 2):

$$E_{BG} = hc / \lambda \quad (2)$$

em que,

$$\begin{aligned} E_{BG} &= \text{Energia de bandgap} \\ h &= 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s (constante de Planck)} \\ c &= 3,0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1} \text{ (velocidade da luz no vácuo)} \\ \lambda &= \text{Comprimento de onda da luz} \end{aligned}$$

A energia do bandgap do dióxido de titânio é cerca de 3,2 eV, o que implica que somente a radiação em comprimento de onda abaixo de 385 nm é capaz de produzir os estados excitados. Essa característica limita sua aplicação sob luz solar, uma vez que aproximadamente 3% do

espectro solar corresponde à radiação de luz com $\lambda < 385$ nm (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

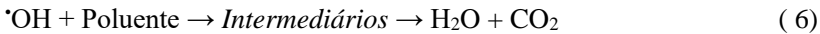
Além de requerer o uso de luz UV, a alta taxa de recombinação (Equação. 3) do par elétron-lacuna, é um dos fatores determinantes do baixo rendimento quântico do TiO₂ (BORA; MEWADA, 2017):



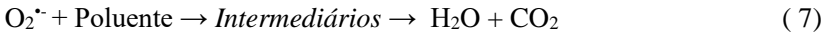
Na presença de água e oxigênio, o elétron e a lacuna disponíveis podem reagir com os oxidantes e redutores presentes no meio, respectivamente, formando radicais altamente reativos e instáveis (Equações 4 e 5) (PELAEZ *et al.*, 2012):



As reações de redução e oxidação ocorrem entre os radicais hidroxila ($\cdot OH$) e superóxido ($O_2^{\cdot -}$) e o poluente orgânico, podendo resultar na formação de substâncias intermediárias que, posteriormente, podem ou não ser mineralizadas resultando em dióxido de carbono e água (Equação 6) (CHONG; CHOW; SAINT, 2010).

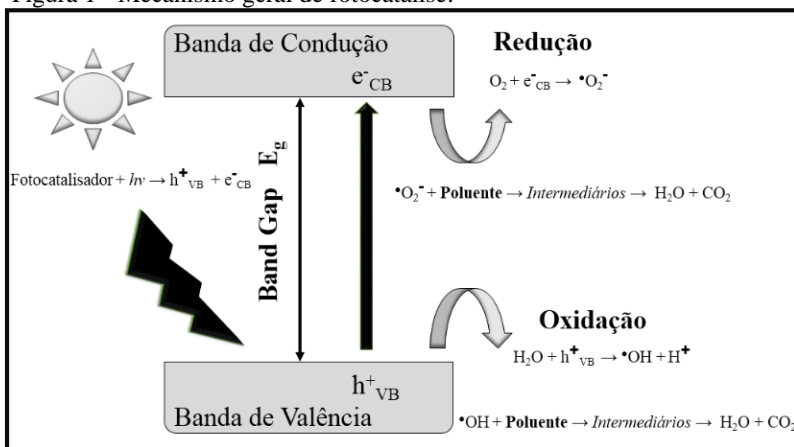


A degradação do poluente orgânico também pode ocorrer a partir da reação direta de oxidação entre o poluente, adsorvido na superfície do fotocatalisador, e a lacuna fotogerada ($h\nu_{VB}^+$), Equação (7):



Um esquema representativo do mecanismo fotocatalítico pode ser visto na Figura 1.

Figura 1 - Mecanismo geral de fotocatalíse.



Fonte: Adaptado de Byrne, Subramanian e Pillai (2018).

Assim, por ser um processo limpo, a fotocatalíse heterogênea tem sido aplicada com êxito na área ambiental, principalmente, para a degradação de poluentes em meio aquoso, a purificação do ar, entre outros (AFSHARNIA *et al.*, 2018). Entretanto, mesmo sendo cientificamente comprovada, somente as aplicações ambientais aplicadas ao tratamento de ar (em tintas, em materiais de construção – cimento, vidro, telhas, pisos cerâmicos, etc., desinfecção do ar, por exemplo) estão em larga escala comercial.

Os POAs vêm sendo estudados pelo grupo de pesquisa do LEMA – Laboratório de Energia e Meio Ambiente – da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC há quase 2 décadas. Esse grupo desenvolveu trabalhos aplicando diferentes processos oxidativos avançados no tratamento de águas residuárias provenientes das indústrias de carne (LUIZ *et al.*, 2009; SENA *et al.*, 2009; LUIZ; JOSÉ; MOREIRA, 2014), papel e celulose (TAMBOSI *et al.*, 2006), têxtil (DANTAS *et al.*, 2006) e curtume (DANTAS; JOSÉ; MOREIRA, 2003; SCHRANK *et al.*, 2004; SAUER *et al.*, 2007; SCHRANK *et al.*, 2017). Além de efluentes industriais, o grupo também investigou a degradação de compostos puros em meio aquoso como antibióticos (TAMBOSI *et al.*, 2009; LUIZ *et al.*, 2010), polímeros (SUAVE; JOSÉ; MOREIRA, 2014; VIEIRA, *et al.*, 2018), corantes (SAUER *et al.*, 2002; AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009; AMORIM *et al.*, 2013; BALDISSARELLI *et al.*, 2015; PADOIN *et al.*, 2016) e o desenvolvimento de novos produtos (AMORIM, *et al.*, 2018).

A maior parte dos trabalhos já realizados no LEMA obteve sucesso na síntese de catalisadores à base de TiO_2 modificados pela incorporação de metais (Ag, Ce, Fe, Zn, Cu, Cr, Ni, La, Ce, Nd) ou não metais (C, N), utilizando métodos sol-gel, hidrotérmico ou impregnação. Embora os resultados tenham sido satisfatórios e a atividade fotocatalítica seja superior à do TiO_2 P25 em muitos casos sob luz UV, nem sempre os resultados foram satisfatórios sob luz visível.

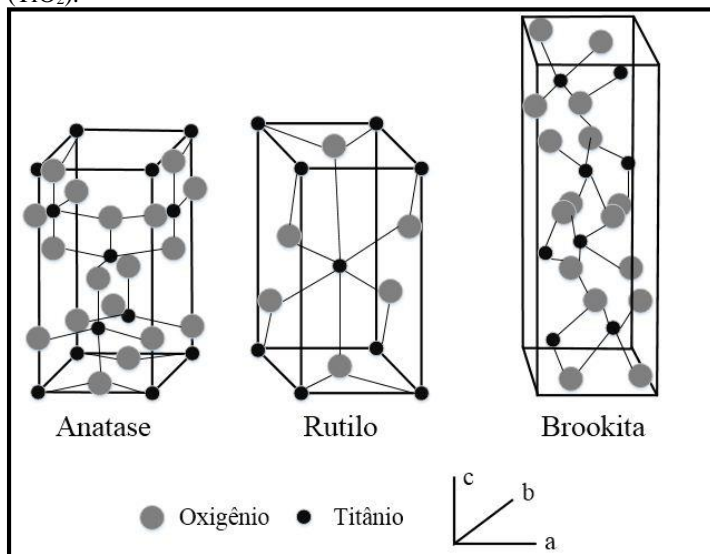
2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio (TiO_2) é um óxido metálico binário estável quimicamente sob diferentes condições de umidade, temperatura e pH, e atóxico.

Possui três formas cristalinas principais: anatase, rutilo e bruquita, porém apenas as fases anatase e rutilo são produzidas comercialmente. As fases anatase e bruquita são metaestáveis, ou seja, sofrem transformação irreversível para a fase rutilo, que é a mais estável. Sob tratamento térmico, a fase anatase se transforma em rutilo em temperatura na faixa de 500-600°C. A temperatura de mudança da fase pode ser influenciada pelo método de preparação da amostra, pela presença de impurezas, aditivos ou pela atmosfera (SALEIRO *et al.*, 2010).

As formas cristalinas dos polimorfos do dióxido de titânio (TiO_2), anatase, rutilo e bruquita, são organizadas em diferentes arranjos espaciais e graus de distorção do composto formado por íons Ti^{4+} ligados aos íons de oxigênio na sua forma octaédrica (TiO_6) (Figura 2). Na estrutura cristalina tetragonal da anatase ($a = b = 3,78^\circ\text{Å}$, $c = 9,50^\circ\text{Å}$) o octaedro possui cantos compartilhados que formam planos (0 0 1). Já a estrutura do tipo tetragonal do rutilo ($a = b = 4,58^\circ\text{Å}$, $c = 2,95^\circ\text{Å}$), são octaedros que compartilham a borda formando os planos (0 0 1). A fase bruquita possui estrutura ortorrômbica ($a = 5,43^\circ\text{Å}$, $b = 9,16^\circ\text{Å}$, $c = 5,13^\circ\text{Å}$) composta por octaedros que compartilham tanto o canto como a borda.

Figura 2 - Forma geométrica das estruturas cristalinas do dióxido de titânio (TiO_2).



Fonte: Adaptado de Etacheri *et al.*, 2015.

Anatase e rutilo são estruturas tipo tetragonais. Já a bruquita apresenta estrutura cristalina do tipo ortorrômbica. Essas estruturas cristalinas possuem várias densidades e estruturas eletrônicas.

Devido às suas propriedades elétricas, óticas e estruturais únicas, que podem ser modificadas com certa facilidade, o TiO_2 tem sido largamente utilizado em aplicações fotoeletroquímicas e fotocatalíticas. Outras aplicações que envolvem a utilização do TiO_2 estão relacionadas ao ramo industrial, mais especificamente na área alimentícia, em produtos cosméticos, farmacêuticos, e em tintas. É a substância mais largamente utilizada no mundo como pigmento branco (rutilo) e pode ser empregado também como fotocatalisador (anatase), sendo, neste último caso, representante da tecnologia fotocatalítica em tintas com grande potencial para degradar matéria orgânica através da fotocatalise (XING *et al.*, 2018; VALLE, 2018; AMORIM *et al.*, 2018).

A atividade fotocatalítica do dióxido de titânio (TiO_2) amorfo é considerada insignificante quando comparada com as formas cristalinas. Isso acontece devido ao fato de a estrutura cristalina minimizar a recombinação do par elétron-lacuna (FELTRIN *et al.*, 2010; ETACHERI *et al.*, 2015).

Das três fases cristalinas do dióxido de titânio, apenas as fases anatase e rutilo apresentam propriedades fotocatalíticas. O rutilo e a anatase apresentam, respectivamente, energias de bandgap com valor de 3,0 e 3,2 eV, com faixa de absorção aproximadamente entre 200 e 388 nm. Devido a uma alta densidade de sítios ativos a anatase apresenta maior atividade fotocatalítica apesar de seu bandgap ser maior que o do rutilo que por sua vez apresenta também uma recombinação mais rápida e menor mobilidade dos elétrons em relação a anatase.

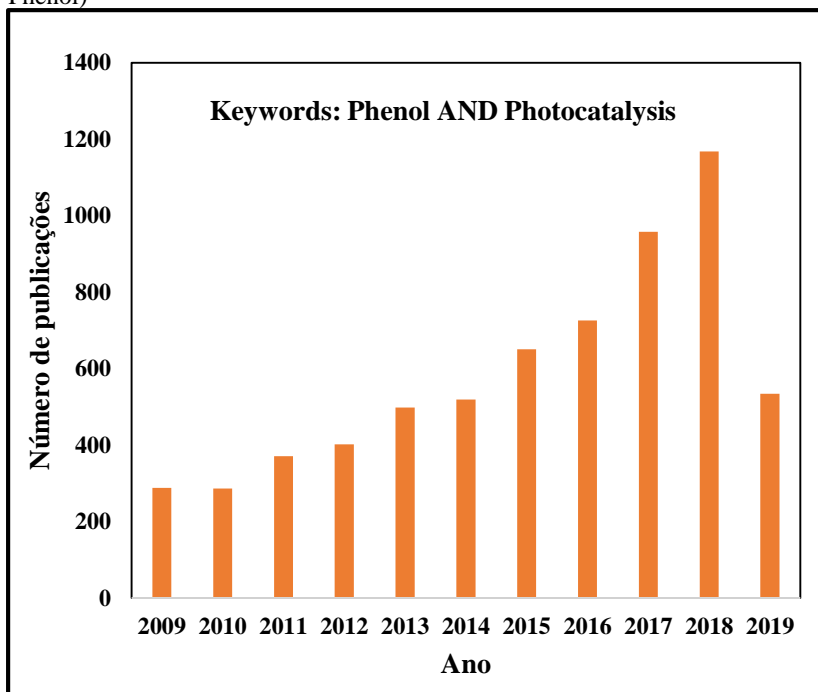
2.3 FENOL

O fenol pertence à classe dos hidrocarbonetos aromáticos e se apresenta no estado sólido à temperatura ambiente, é higroscópico, tem aspecto cristalino, possui coloração levemente rósea, e odor característico que facilita a detecção no ar (ROJAS, 2001).

Este composto pode ser facilmente absorvido por via respiratória e oral acarretando em problemas de saúde para o ser humano se ingerido em quantidade maior que 1g. Os principais sintomas relacionados com a intoxicação por fenol são fraqueza muscular, redução da pressão sanguínea e depressão cardíaca. Devido a sua periculosidade a “*World Health Organization (WHO)*” determina como concentração máxima permitida em água para consumo como sendo $1 \cdot 10^{-3}$ mg/L (TAMBANI, 2011) e o CONAMA afirma segundo a resolução N° 357/2005 para águas de classes 1 e 2 que a concentração máxima permitida é $3 \cdot 10^{-3}$ mg/L (BRASIL, 2011).

O fenol, juntamente com seus derivados de clorofenol e nitrofenol, é altamente solúvel em água e, por este motivo, o interesse na busca de novas tecnologias para sua remoção/degradação em meio aquoso tem crescido ao longo dos anos (Figura 3).

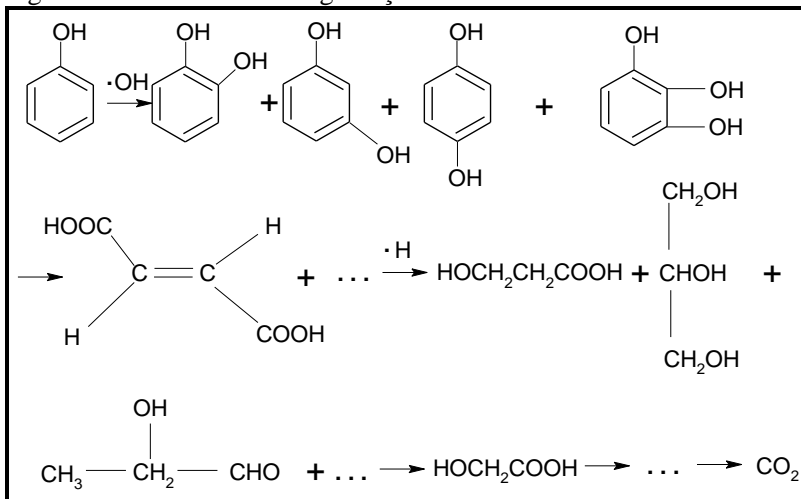
Figura 3 - Número de publicações nos últimos 10 anos (photocatalysis AND Phenol)



Fonte: www.sciencedirect.com. 13/02/2019.

A degradação fotocatalítica do fenol ocorre na fase líquida, pelo ataque dos radicais $\bullet\text{OH}$ ao anel aromático, formando vários compostos intermediários oxidados até a completa mineralização. Hidroquinona, catecol e p-benzoquinona são os principais intermediários formados durante a degradação fotocatalítica do fenol. Intermediários de reação como cloro-hidroquinona, 4-clorocatecol e resorcinol são eventualmente convertidos em acetileno, ácido maleico, monóxido de carbono e dióxido de carbono, Figura 4, (AHMED *et al.*, 2010).

Figura 4 - Mecanismo da degradação fotocatalítica do fenol.



Fonte: Adaptado de AHMED *et al.*, 2010.

O TiO_2 e seus derivados dopados com metais ou não-metais têm sido sugeridos como eficientes para a degradação e mineralização de vários poluentes orgânicos tóxicos, como fenóis e corantes, na água residual, na presença de luz UV, visível ou solar e oxigênio (HASHIMOTO, 2005; ABOU-GAMRA; AHMED, 2015; AUGUGLIARO *et al.*, 2012). Os resultados também sugerem que vários parâmetros operacionais como tipo de fotocatalisador, intensidade de luz, tipo de poluente e concentração inicial, quantidade de catalisador, pH inicial do meio de reação, modo de aplicação do catalisador, agentes oxidantes / aceptores de elétrons e presença de componentes iônicos em solução pode influenciar significativamente a taxa de degradação fotocatalítica de fenóis (SZCZEPANIK, 2017; ANI *et al.*, 2018; WETCHAKUN; WETCHAKUN; SAKULSERMSUK, 2019).

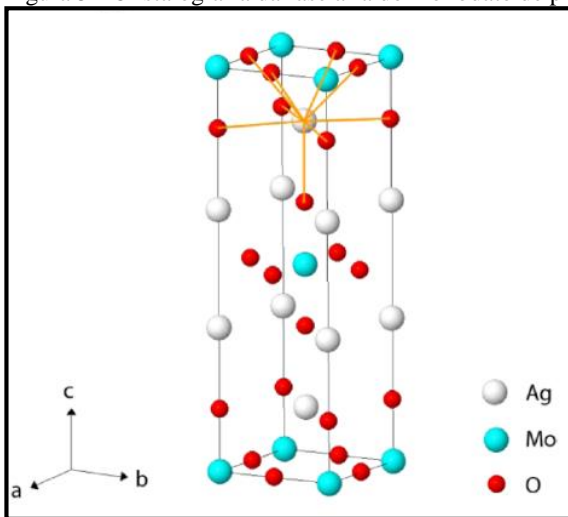
Apesar de extensas investigações, a exploração comercial da fotocatalise tem sido limitada pela falta de catalisadores de baixo custo e com maior eficiência fotônica, pela inadequada compreensão relativamente dos critérios de projeto do reator e estratégias inadequadas de aumento de escala.

2.4 MOLIBDATO DE PRATA

O molibdênio é um metal de transição de cor branca e aspecto prateado. É um micronutriente essencial para a maioria das formas de vida sendo raramente encontrado na forma elementar. Quando combinado com o enxofre, oxigênio, cálcio ou com outro metal, é utilizado na área da mineração e fundição. O molibdênio também pode ser encontrado em vegetais folhosos, legumes, carnes e muitos grãos. Em geral, o molibdênio possui baixa toxicidade para mamíferos e peixes, com exceção dos animais ruminantes domésticos, que são os mais sensíveis à exposição (KAPP JR., 2014).

Nos últimos anos, os óxidos de metais de transição têm atraído interesse de pesquisadores, devido às suas diversas propriedades que propiciam uma ampla gama de aplicações. Os molibdatos em particular têm se destacado devido a sua fotoluminescência e as propriedades fotocatalíticas. Dentre os molibdatos, tem-se o molibdato de prata (Ag_2MoO_4), que pode ser encontrado em duas formas: alfa molibdato de prata ($\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$) que é uma estrutura tetragonal (Figura 5) e beta molibdato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$), uma estrutura cúbica (Figura 6) (MOURA *et al.*, 2017).

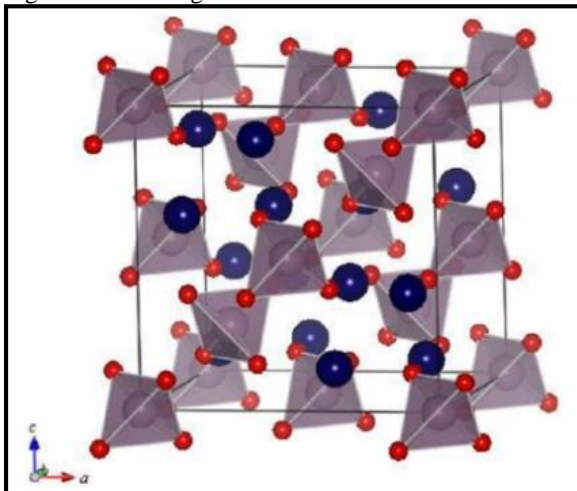
Na fase alfa do molibdato de prata ($\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$), os átomos de molibdênio (Mo) são coordenados de forma central por seis átomos de oxigênio (O) levando a formação de clusters de tipo octaédrico [MoO_6], enquanto os átomos de prata (Ag) são coordenados por nove oxigênios originando clusters de [AgO_9]. A estrutura tetragonal, $\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$, foi observada em condições de altas pressões somente em 2012 e, pela primeira vez, em condições ambientes no ano de 2015 (SOUZA, 2017; NG; FAN, 2015).

Figura 5 - Cristalografia da fase alfa do molibdato de prata (α -Ag₂MoO₄).

Fonte: Ng e Fan (2015).

A fase beta cristaliza-se em estrutura cúbica do tipo espinélio, apresentando em sua célula clusters tetraédricos e octaédricos, em que os átomos de molibdênio (Mo) possuem quatro átomos coordenados a átomos de oxigênio (O) onde formam clusters de [MoO₄] no formato tetraédrico, e os átomos de prata (Ag) coordenados a seis átomos de oxigênio dando origem aos clusters de [AgO₆] no formato octaédrico (BELTRÁN, 2014). A primeira estrutura cristalina do molibdato de prata foi determinada em 1922 por Wyckoff com estrutura cúbica do tipo espinélio do β -Ag₂MoO₄ (WYCKOFF, 1922).

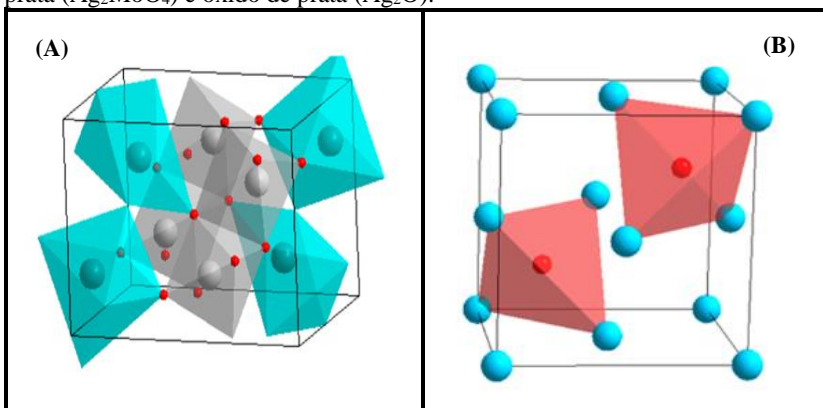
Figura 6 - Cristalografia da fase cúbica do molibdato de (β - Ag_2MoO_4).



Fonte: Arora *et al.*, (2017).

Além das fases alfa e beta, também é possível encontrar as estruturas monoclinicas do composto ($\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) e a forma de óxido de prata (Ag_2O). As estruturas monoclinicas consistem em cadeias infinitas formadas por blocos de quatro octaedros de MoO_6 com íons de prata situados entre as cadeias (Figura 7a). A forma de óxido de prata (Figura 7b) surge a partir da decomposição do molibdato de prata (BELTRÁN, 2014).

Figura 7 – Representação cristalográfica da fase monoclinica do molibdato de prata (Ag_2MoO_4) e óxido de prata (Ag_2O).



Fonte: Beltrán (2014).

Pode-se obter β - Ag_2MoO_4 através de diferentes métodos de síntese, dentre eles a co-precipitação (OLIVEIRA *et al.*, 2017), o tratamento hidrotérmico (MOURA *et al.*, 2017) ou a combinação do método hidrotermal pelo assistido por micro-ondas (GOUVEIA *et al.*, 2014).

FABBRO *et al.* (2016) sintetizaram β - Ag_2MoO_4 através do método de co-precipitação, utilizando diferentes solventes (etanol, água e amônia). Como resultado foram sintetizados catalisadores com energia de bandgap na faixa de 3,29 a 3,33 eV.

WANG *et al.* (2017a) sintetizaram o material pelo método de co-precipitação e verificaram que o potencial do semicondutor molibdato de prata é um fotocatalisador promissor sob luz visível. Os resultados apontam que o tal composto apresenta velocidade de degradação de azul de metileno 13,8 vezes maior que o fotocatalisador comercial TiO_2 P25 em uma hora.

Muitos estudos têm sido desenvolvidos ao longo dos anos a fim de estudar as propriedades do molibdato de prata. Com os diferentes métodos aplicados para sintetizar o material, muitas morfologias têm sido encontradas, bem como diferentes energias de bandgap.

Analisando criticamente os trabalhos citados na Tabela 1 observa-se que algumas metodologias são utilizadas para a síntese de Ag_2MoO_4 com destaque para o método de co-precipitação, o mais utilizado, e que na maior parte mostra a ocorrência da fase beta do molibdato de prata (β - Ag_2MoO_4).

Por ser metaestável, o alfa molibdato de prata é mais difícil de ser sintetizado, e poucos estudos relatam seu potencial como fotocatalisador. Os trabalhos mostrados na Tabela 1, reportam que o bandgap da fase alfa é ligeiramente inferior (entre 3,01 e 3,40 eV) ao da fase beta, o que pode resultar em boa fotoatividade sob luz visível.

Diversas morfologias foram encontradas para o molibdato de prata (Ag_2MoO_4) a partir de métodos de síntese como: co-precipitação, solvotérmico e hidrotérmico. Porém é importante destacar que em diferentes trabalhos foram relatadas morfologias diferentes após aplicação de um mesmo método utilizado em outros autores.

Tabela 1 - Estado da arte do molibdato de prata (Ag_2MoO_4).

Método de síntese	Poluente degradado	Resultados		Referência
		Fases	Bandgap	
Co-precipitação	-	β - Ag_2MoO_4	3,15 eV (transição direta)	DE SANTANA <i>et al.</i> , 2014
Precipitação direta	-	β - Ag_2MoO_4	-	ANDRÉS <i>et al.</i> , 2015
Co-precipitação	-	β - Ag_2MoO_4	3,30; 3,22; 3,34; 3,36 e 3,38 eV (transição indireta)	CUNHA <i>et al.</i> , 2015
Co-precipitação	Rodamina B	β - Ag_2MoO_4	Não avaliado	JIANG <i>et al.</i> , 2015
Co-precipitação	-	α - Ag_2MoO_4 β - Ag_2MoO_4	Filamentos, esferas, agregados esféricos	NG; FÁ, 2015
-	Azul de metileno	β - Ag_2MoO_4	Formato de grãos, de haste e aglomerados	XU <i>et al.</i> , 2015
Co-precipitação	-	β - Ag_2MoO_4	Micro cristais	FABBRO <i>et al.</i> , 2015
Co-precipitação	Azul de metileno	β - Ag_2MoO_4	Cubos aglomerados e com formato irregular	DHANABAL; VELMATHI; BOSE, 2016
Co-precipitação	-	β - Ag_2MoO_4	Arredondado	FABBRO <i>et al.</i> , 2016
Hidrotérmico	Ciprofloxacina	β - Ag_2MoO_4	Formato de batata	KUMAR <i>et al.</i> , 2016
Solvo/hidrotérmico	Rodamina B	β - Ag_2MoO_4	Formato de coral: esférico, truncado e arredondado	OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2017
Precipitação direta	Rodamina B	β - Ag_2MoO_4	-	CAO <i>et al.</i> , 2017
Hidrotérmico	Rodamina B	β - Ag_2MoO_4	Partículas esféricas	JIN <i>et al.</i> , 2017
Precipitação direta	Rodamina B	β - Ag_2MoO_4	Micropartículas poligonais	TANG <i>et al.</i> , 2017
Precipitação direta	Azul de metileno	α - Ag_2MoO_4 β - Ag_2MoO_4	Formato de borboleta	WANG <i>et al.</i> , 2017a
Troca iônica	Azul de metileno	β - Ag_2MoO_4	Formato de borboleta	WANG <i>et al.</i> , 2017b

Tabela 1 - Continuação

Método de síntese	Poluente degradado	Resultados		Referência	
		Fases	Bandgap		
Hidrotérmico	Azul de metileno	α -Ag ₂ MoO ₄	Nano cristalais	3,20 eV	WANG <i>et al.</i> , 2017c
Hidrotérmico	Rodamina B	β -Ag ₂ MoO ₄	Octaedro	3,15 eV (transição direta)	YANG <i>et al.</i> , 2017a
Precipitação direta	Rodamina B, Azul de metileno e Alaranjado de metila	β -Ag ₂ MoO ₄	-	3,20 eV (transição direta)	ZHANG e MA, 2017a
Precipitação direta	Rodamina B, Azul de metileno e Alaranjado de metila	β -Ag ₂ MoO ₄	Micropartículas irregulares	3,19 eV (transição direta)	ZHANG e MA, 2017b
Solvotérmico	Rodamina B, Azul de metileno e Alaranjado de metila	β -Ag ₂ MoO ₄	-	3,26 eV (transição direta)	ZHANG e MA, 2017c
-	Azul de metileno	α -Ag ₂ MoO ₄ β -Ag ₂ MoO ₄	Formato de borboleta	3,22 eV (transição direta)	HUO <i>et al.</i> , 2018
-	Ciprofloxacina	β -Ag ₂ MoO ₄	Cubos aglomerados, partículas irregulares, esferas regulares	3,24; 3,26; 3,28 eV (transição direta)	LI; LIU; LI, 2018
Precipitação direta	-	β -Ag ₂ MoO ₄	aglomeradas	3,24 eV (transição direta)	LIU <i>et al.</i> 2018a
-	4-Clorófenol e Tetraciclina	β -Ag ₂ MoO ₄	Partículas irregulares	3,26 eV (transição direta)	LIU <i>et al.</i> 2018b
Hidrotérmico	Alaranjado de metila	β -Ag ₂ MoO ₄	Esferas regulares aglomeradas	3,2 eV (transição indireta)	PANDIRI <i>et al.</i> , 2018
Hidrotérmico	Rodamina B	β -Ag ₂ MoO ₄	Micropartículas irregulares	3,32; 3,33; 3,34; 3,35 eV (transição indireta)	SOUSA <i>et al.</i> , 2018
Precipitação direta	Alaranjado de metila	β -Ag ₂ MoO ₄	Micropartículas irregulares, formato de batata e formato de coral	3,16 eV (transição indireta)	WU <i>et al.</i> , 2018
Precipitação direta	Rodamina B	β -Ag ₂ MoO ₄	Partículas irregulares	3,16 eV (transição indireta)	XIE <i>et al.</i> , 2018
Precipitação direta	Alaranjado de metila, Rodamina B, Azul de metileno, Norfloxacina, Cloridrato de tetraciclina	β -Ag ₂ MoO ₄	Formato de batata	3,32 eV (transição direta)	JIAO <i>et al.</i> , 2019

2.5 FOTOCATALISADORES MISTOS DE MOLIBDATO DE PRATA/ FOSFATO DE PRATA

Fosfato de prata (Ag_3PO_4) apresenta notável atividade fotocatalítica sob luz visível, conforme reportado por YAN *et al.* (2013). O corante rodamina B é rapidamente degradado sob luz visível ($\lambda > 420$ nm) alcançando 80% de degradação em 40 minutos (YAN, *et al.*, 2013).

Esta alta atividade fotocatalítica é atribuída a alta eficiência de separação das cargas e^-/h^+ fotogeradas. Ainda que o fosfato de prata (Ag_3PO_4) puro apresente um bom desempenho fotocatalítico sob luz visível, ele é instável e pode sofrer fotocorrosão sob ação da luz (CAO *et al.*, 2017). Como o potencial da banda de condução é cerca de 0,45 eV superior ao potencial redox $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, os elétrons fotogerados não podem ser capturados pela água. Assim sendo, esses elétrons são capturados pelo íon prata Ag^+ liberado da rede cristalina do fosfato, levando a deposição de prata zero (Ag^0) em sua superfície (SHAO, *et al.*, 2018). Desta forma, o fotocatalisador é continuamente desativado sob ação da luz.

Como solução para o problema da perda de atividade fotocatalítica ou para incrementá-la, é possível utilizar o seu acoplamento a outros semicondutores (heterojunção), tais como: $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/\text{SiC}$, Ag/AgBr e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{AgI}$ (BAI; WANG; LIU, 2016). Dentre tais compostos, alguns pesquisadores obtiveram com sucesso e bons resultados de eficiência fotocatalítica a heteroestrutura de molibdato de prata com fosfato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$) (TANG *et al.*, 2017; CAO *et al.*, 2017). CAO *et al.* (2017) sintetizaram esse material híbrido pelo método de precipitação obtendo várias morfologias e propriedades ópticas. Esse material foi utilizado afim de degradar os corantes rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila sob luz visível e apresentou estabilidade fotocatalítica superior ao fosfato de prata (Ag_3PO_4) puro.

Sem dúvida, há muito mais estudos com a utilização do fosfato de prata puro do que combinado a outros semicondutores de prata (Tabela 2). Em sua grande maioria, o bandgap é menor do que o do dióxido de titânio. Diferentes estruturas hierárquicas (nanocubos, nanobastões, nanoesferas, etc) podem ser obtidas dependendo do método de síntese (precipitação simultânea, método hidrotérmico, etc), e resultam em semicondutores com bandgaps na faixa de 2,0 a 2,6 eV, localizados na região visível do espectro eletromagnético (Tabela 2).

Devido as propriedades fotocatalíticas do fosfato de prata e do molibdato de prata, esses dois semicondutores tem sido combinados

para sintetizar fotocatalisadores híbridos com atividade fotocatalítica aumentada sob luz visível. DHANABAL; VELMATHI; BOSE, 2016, CAO, *et al.*, 2017 e TANG, *et al.*, 2017 sintetizaram o compósito utilizando o método de precipitação direta e obtiveram diferentes morfologias para o material híbrido. Dentre eles, DHANABAL; VELMATHI; BOSE, 2016 apresentaram um valor de bandgap em torno de 2,42 eV mostrando que a combinação dos materiais resulta numa melhora do parâmetro para o uso sob luz visível.

Tabela 2 - Estado da arte do fosfato de prata e fosfato/molibdato de prata

Método de síntese	Poluente degradado	Resultados		Referência
		Composto	Morfologia	
Precipitação direta	-	AgI-Ag ₂ MoO ₄ -Ag ₃ PO ₄	-	MACHIDA, <i>et al.</i> , 1994
Precipitação direta	-	AgI-Ag ₂ MoO ₄ -Ag ₃ PO _{3,5}	-	MACHIDA, <i>et al.</i> , 1995a
Precipitação direta	-	AgI-Ag ₂ MoO ₄ -Ag ₃ PO ₄ e	-	MACHIDA, <i>et al.</i> , 1995b
Precipitação direta	Rodamina B e Alaranjado de metila	Ag ₃ PO ₄	Dodacatedros rômnicos e cubos	BI, <i>et al.</i> , 2011a
-	Azul de metileno	Ag ₃ PO ₄	Nano cristais e micropartículas	DINH, <i>et al.</i> , 2011
Hidrotérmico	-	Ag ₃ PO ₄	Nano fios	QUE, 2011
Oxidação direta de Ag	Rodamina B	Ag ₃ PO ₄	Nanoestruturas dendríticas	BI, <i>et al.</i> , 2012a
H ₂ O ₂	Rodamina B	Ag ₃ PO ₄	Cubos	BI, <i>et al.</i> , 2012b
-	Rodamina B e Alaranjado de metila	Ag ₃ PO ₄	Formato de colar	BI, <i>et al.</i> , 2012c
Precipitação direta	Rodamina B	Ag ₃ PO ₄	Microcubos	LIANG, <i>et al.</i> , 2012
-	Rodamina B	Ag ₃ PO ₄	Cristais com diferentes formatos	LIU, <i>et al.</i> , 2012
Troca iônica	Rodamina B	Ag ₃ PO ₄	Tetraedro regulares	WANG, <i>et al.</i> , 2012
-	Azul de metileno	Ag ₃ PO ₄	Nano cristais	BAI, <i>et al.</i> , 2013
-	Rodamina B e Azul de metileno	Ag ₃ PO ₄	Nano bastões, formato de ramos, tetrapodes e prisma triangular	DONG, <i>et al.</i> , 2013
Reação direta de Ag com H ₂ O ₂ e NaH ₂ PO ₄	Rodamina B e Alaranjado de metila	Ag ₃ PO ₄	Submicro-cristais tetraédricos	HU, <i>et al.</i> , 2013
Precipitação direta	Rodamina B	Ag ₃ PO ₄	Micro cristais Tris octaédricos côncavos	JIAO, <i>et al.</i> , 2013
-	Azul de metileno e Alaranjado de metila	Ag ₃ PO ₄	Cubos	WANG, <i>et al.</i> , 2013a
Hidrotérmico e precipitação-dissolução-recristalização	Rodamina B	Ag ₃ PO ₄	Tetrapode e micro fios	WANG, <i>et al.</i> , 2013b

Tabela - 2 Continuação

Método de síntese	Poluente degradado	Resultados		Referência
		Composto	Bandgap	
-	Rodamina B	Ag ₃ PO ₄	-	Xu e ZHANG, 2013
Troca iônica e Precipitação direta	Rodamina B, Azul de metileno e Alaranjado de metila	Ag ₃ PO ₄	2,42 e 2,38 eV	YAN, <i>et al.</i> , 2013
Precipitação direta e Hidrotérmico	Rodamina B	Ag ₃ PO ₄	2,28 e 2,33 eV	YANG, <i>et al.</i> , 2013
Precipitação direta e dissolução	Rodamina B, Azul de metileno e Alaranjado de metila	Ag ₃ PO ₄	2,42 e 2,43 eV (transição direta)	ZHENG, <i>et al.</i> , 2013
Dissolução e Precipitação direta	Azul de metileno	Ag ₃ PO ₄	-	DONG, <i>et al.</i> , 2014
Troca iônica	Rodamina B, Azul de metileno e Alaranjado de metila	Ag ₃ PO ₄	2,25 eV	ZHANG, ZHANG e SONG, 2014
mediação de amônia	Rodamina B	Ag ₃ PO ₄	-	GUO, <i>et al.</i> , 2015
Precipitação direta	Azul de metileno	Ag ₃ PO ₄	-	XIANG, <i>et al.</i> , 2015
Precipitação direta	Rodamina B e Azul de metileno	β-Ag ₂ MoO ₄ /Ag ₃ PO ₄	2,41; 2,38 e 2,42 eV	DHANABAL; VELMATHI; BOSE, 2016
Precipitação direta	Rodamina B, Azul de metileno e Alaranjado de metila	β-Ag ₂ MoO ₄ /Ag ₃ PO ₄	-	CAO <i>et al.</i> , 2017
Precipitação direta e dissolução	Rodamina B, Azul de metileno e Alaranjado de metila	β-Ag ₂ MoO ₄ /Ag ₃ PO ₄	-	TANG, <i>et al.</i> , 2017
-	-	Ag ₃ PO ₄	-	WANG, <i>et al.</i> , 2017d

Tabela - 2 Continuação

Método de síntese	Poluente degradado	Resultados		Referência
		Composto	Bandgap	
Hidrotérmico	Azul de metileno e fenol	Ag ₃ PO ₄	Micropartículas irregulares	TSENG, WU e LIN, 2018
-	Rodamina B, Azul de metileno e Alaranjado de metila	Ag ₃ PO ₄	Nano cristais, dodecaedro rômboico, nano esfera e cubos	AGBE, <i>et al.</i> , 2018
Oxidação eletroquímica e precipitação direta	Rodamina B, e Alaranjado de metila	Ag ₃ PO ₄	Tetrápode	SHAO, <i>et al.</i> , 2018
Precipitação direta	-	g-C ₃ N ₄ /Ag ₃ PO ₄ /Ag ₂ MoO ₄	Forma cúbica com esferas irregulares	LIU <i>et al.</i> , 2018a

Segundo mostrado no capítulo 2 o processo de aplicação da fotocatalise é muito estudado e difundido por muitos pesquisadores com bons resultados com, porém o mesmo possui gargalos operacionais que limitam o seu uso, dentre eles se pode citar o uso necessário da luz ultravioleta para ativação fotocatalítica da maioria dos materiais utilizando nessa reação, tendo em vista serem ativos sob a mesma, que está presente em pouca quantidade no meio em que vivemos, e são geralmente pouco ativos sob luz visível disponível em abundância em nosso meio, por exemplo, através da radiação solar, fazendo-se necessário o uso de fontes artificiais gerando ônus ao processo. Portanto a principal colaboração deste trabalho é a síntese e caracterização de Ag_2MoO_4 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$, sensíveis à luz visível, com iluminação por fibra ótica que realize a degradação de fenol em um reator leito de lama.

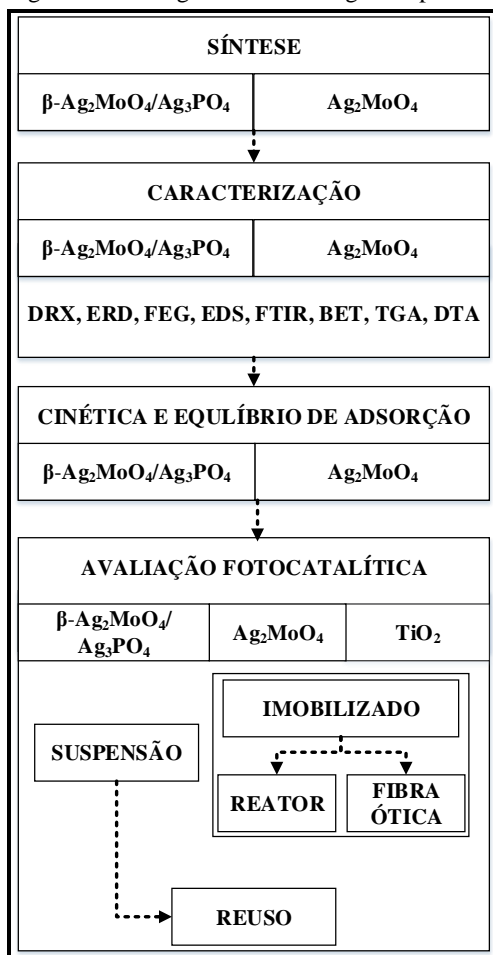
Desta forma, esta dissertação busca responder alguns pontos de interrogação deixados na literatura:

- Ag_2MoO_4 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ como fotocatalisadores são ativos sob luz visível?
- Como estão o Ag_2MoO_4 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ em relação ao fotocatalisador $\text{TiO}_2\text{P25}$ sob luz visível?
- O poluente orgânico escolhido é degradado pelos fotocatalisadores sintetizados?

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritas a metodologia utilizada para síntese e caracterização dos fotocatalisadores, a avaliação da cinética e do equilíbrio de adsorção de fenol na superfície dos fotocatalisadores na ausência de luz, e a atividade catalítica para degradar fenol em reator de leito de lama ou com o catalisador imobilizado nas paredes do reator e na fibra ótica. Um esquema da abordagem experimental da dissertação é mostrado abaixo na Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma da abordagem experimental deste trabalho.



Inicialmente foram preparados os fotocatalisadores molibdato de prata (Ag_2MoO_4) e molibdato de prata com fosfato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$) pelo método de precipitação direta, descrito na seção 3.2.1.

Na segunda etapa, afim de caracterizar os materiais sintetizados e o material comercial, foram utilizadas as seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), espectroscopia de refletância difusa (ERD), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG), espectrometria por energia dispersiva (EDS), análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), medida da área superficial (BET), análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA), descrita na seção 3.3.

Na terceira etapa foi feita a avaliação da adsorção de fenol na superfície dos fotocatalisadores no escuro, descrita na seção 3.4. Posteriormente, foram realizados os testes em suspensão para a degradação fotocatalítica de fenol utilizando os três fotocatalisadores, descrito na seção 3.5, utilizando um reator do tipo leito de lama descontínuo iluminado com luz visível por meio de fibra ótica. A última etapa, descrita na seção 3.6, foi a avaliação dos fotocatalisadores imobilizados na parede do mesmo reator de vidro com irradiação de luz visível por meio de fibra ótica.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Reagentes

Para a síntese do molibdato de prata (Ag_2MoO_4) os reagentes utilizados foram: acetato de prata CH_3COOAg (NEON), molibdato de amônio tetrahidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) e polivinilpirrolidona (PVP) (NEON). Para sintetizar o compósito $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ foram utilizados: nitrato de prata AgNO_3 (NEON), molibdato de sódio dihidratado $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e fosfato de sódio Na_2HPO_4 (NEON).

Uma solução aquosa contendo fenol (Vetec) (concentração 100 mg/L) foi utilizada como solução-problema para avaliar comparativamente a atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados.

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água deionizada.

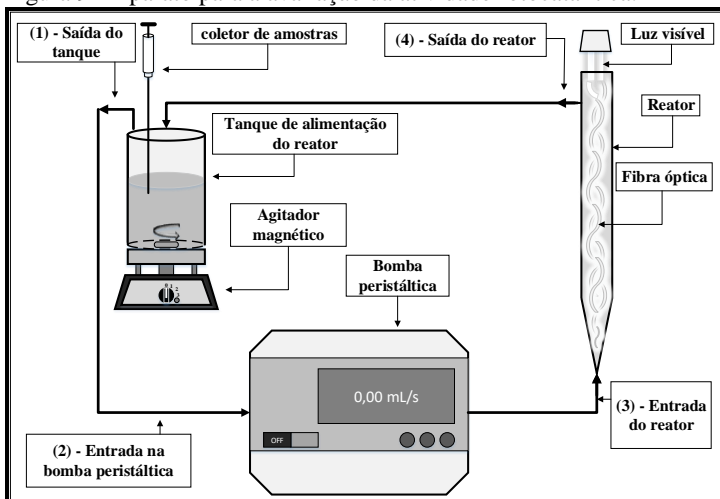
Para comparação da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados foi utilizado o composto comercial dióxido de titânio P25 fornecido pela empresa Evonik-Degussa (Alemanha).

3.1.2 Equipamentos

Para a síntese dos materiais foi utilizado um aparato simples composto de béquer, agitador magnético, um sistema de filtração a vácuo e estufa. Para a realização da cinética e equilíbrio de adsorção foi utilizado o equipamento Jar Test produzido pela empresa Quimis. O aparato utilizado para a degradação fotocatalítica em suspensão e com o fotocatalisador imobilizado foi composto por béquer (tanque de alimentação do reator), um agitador magnético, uma seringa com mangueira de borracha (coletor de amostras), bomba peristáltica, reator tubular de vidro (Vhtex), fibra óptica de polimetilmetacrilato (PMMA) e led fonte de luz visível que podem ser observados na Figura 9. Para a análise de absorbância de fenol foi utilizado o espectrofotômetro UV-VIS modelo DR 5000 – HACK. Para a medição do fluxo luminoso na ponta e na lateral da fibra ótica foi usado o equipamento Newport Optical Power Meters, modelo 1916-C.

Para a realização dos testes de avaliação da atividade fotocatalítica foi desenvolvido um reator de vidro, Figura 9, (comprimento 26 cm; diâmetro 1,8 cm) tendo entrada na parte inferior e saída lateral na parte superior à esquerda e iluminado por duas fibras óticas de polimetilmetacrilato (PMMA) dispostas de forma helicoidal no interior do reator. As fibras óticas de iluminação lateral com comprimento de 28 cm e diâmetro de 0,3 cm, cada (dimensões máxima suportadas no interior do reator) foram utilizadas para fornecer 0,4 e 0,006 W/m² de luz na ponta e lateral respectivamente, no comprimento de onda 400 a 800 nm.

Figura 9 - Aparato para a avaliação da atividade fotocatalítica.



Fonte: próprio autor.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Síntese dos fotocatalisadores

3.2.1.1 Síntese de Ag_2MoO_4

A síntese do fotocatalisador foi realizada pelo método de precipitação direta, adaptado de WANG *et al.* (2017a). Inicialmente, foram pesados 1,669 g de acetato de prata (CH_3COOAg) e 8,325 g de polivinilpirrolidona que foram dissolvidos em 500 mL de água deionizada. Na sequência foram adicionados 25 mL, gota a gota, da solução de molibdato de amônio tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0,0285 molar formando uma suspensão branca que foi deixada em agitação por 4 h. Finalmente, após o tempo de agitação, o material foi filtrado a vácuo e seco em estufa a 60 °C por 12 h.

3.2.1.2 Síntese de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$

A síntese do fotocatalisador molibdato de prata com fosfato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$) foi realizada pelo método de precipitação direta, adaptado de CAO *et al.* (2017). Onde inicialmente foram pesados 3,4 g de nitrato de prata (AgNO_3) e dissolvidos em 400 mL de água

deionizadas. Após, foram adicionados 70 mL de molibdato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Por último, foi adicionado fosfato de sódio Na_2HPO_4 , gota a gota, formando lentamente uma suspensão. A mistura foi mantida por 4 h em agitação constante no escuro. A fim de separar o sólido suspenso foi utilizada filtração a vácuo. A pasta resultante da filtração foi levada à estufa e mantida por 12 h a 60 °C.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A cristalinidade dos fotocatalisadores foi analisada através de difração de raios X (DRX). Para as análises foi utilizado o difratômetro Rigaku Miniflex II, com radiação $\text{CuK } \alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e com detector de iodato de sódio acoplado, operando com uma diferença de potencial de 30 kV, uma corrente elétrica de 15 mA, e faixa de varredura de 10° a 75°, percorrida com velocidade de 0,05°/s. Não foi necessária preparação das amostras antes da análise.

Com arquivos de difração de pó padrões do JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard) foi possível identificar as fases cristalinas dos fotocatalisadores sintetizados.

A determinação do percentual de cada uma das fases foi feito pelo método descrito por NAVARRO-PARDO *et al.*, 2013.

3.3.2 Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)

Para verificar as propriedades ópticas dos fotocatalisadores à base de prata (Ag_2MoO_4 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$) e do dióxido de titânio (TiO_2), foi realizada espectroscopia de refletância difusa UV-vis. As análises foram realizadas no espectrofotômetro Perkin-Elmer UV/Vis/NIR Lambda 750 na faixa de 300 a 800 nm. Inicialmente, uma pastilha de KBr puro foi preparada e utilizada como branco, referência. Na sequência, foram feitas pastilhas diferentes, cada uma contendo uma pequena quantidade da amostra de material a ser analisado acrescido de certa quantidade de KBr.

A partir dos resultados de refletância difusa em função do comprimento de onda característico e utilizando o método de Kubelka-Munk, Equação 8, foram estimadas as energias de bandgap dos fotocatalisadores.

$$F_{km}(RD) = \frac{(1-RD)^2}{2RD} = \frac{\alpha}{S} \quad (8)$$

Onde,

α = coeficiente de extinção molar.

S = fator de espalhamento.

RD = refletância difusa.

O coeficiente de extinção molar pode ser definido segundo a Equação 9.

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_{BG})^{n/2}}{h\nu} \quad (9)$$

A = constante de absorção.

$h\nu$ = energia do fóton emitida, relacionada com o comprimento de onda, Equação 2, em que $\nu = c/\lambda$.

E_{BG} = energia de bandgap.

Sendo a energia de band gap dos fotocatalisadores a base de molibdato de prata do tipo direta permitida e, portanto, $n = 1$ (KUMAR *et al.*, 2016; FABBRO *et al.*, 2016; DHANABAL; VELMATHI; BOSE, 2016). Assim, plotando-se um gráfico $(\alpha h\nu)^2$ por $h\nu$, o valor aproximado da energia de bandgap pode ser obtido pela extrapolação da região linear da curva até $(\alpha h\nu)^2 = 0$.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS)

Para avaliar a morfologia dos materiais foram feitas análises de microscopia eletrônica e varredura (FEG) e espectrometria por energia dispersiva ambas realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, utilizando o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6701F. A preparação dos materiais para a análise consistiu em fixar as amostras em pó a um suporte metálico (*stub*) com fita de carbono que posteriormente foi coberto com ouro para evitar interferências e aumentar a condutividade. O tamanho das partículas foi estimado utilizando o programa Size Meter (versão 1.0).

Também foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar a morfologia dos materiais sobre a fibra ótica com o microscópio JEOL JSM-6390LV que pertence ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. Foi feito um preparo prévio, no qual consiste no depósito da fibra ótica cortada sobre fita de carbono aderida a um *stub* metálico, seguida da deposição de uma fina camada de ouro sobre a amostra.

Por último foram feitas análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para avaliar pontualmente a composição dos materiais com o auxílio de uma sonda NORAN de microanálise de raios-X acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, onde foi realizada a identificação da composição na superfície das amostras.

3.3.4 Análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliar as possíveis mudanças nas ligações químicas presentes nas amostras foi realizada a análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A análise foi realizada na faixa de 400-1100 cm^{-1} no espectrofotômetro de infravermelho da Agilent Technologies (modelo Cary 600 Series). Brometo de potássio (KBr) foi utilizado como referência e para realizar as análises, cada amostra foi misturada com KBr e na sequência o espectro medido no equipamento.

3.3.5 Área superficial específica (BET)

A área BET dos fotocatalisadores foi determinada num adsorptômetro automático *Quantachrome* modelo Autosorb-1C. A adsorção de N_2 a 77K foi determinada pelo método volumétrico, e os resultados experimentais foram tratados de acordo com o método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) para determinação da área BET, e pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para determinação da distribuição do tamanho dos poros.

3.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As análises de termogravimétrica e térmica diferencial foram realizadas no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (EQA/UFSC). Para tanto,

utilizou-se um analisador termogravimétrico Shimadzu modelo DTG60/60H. O ensaio foi realizado utilizando atmosfera de N₂ (100 mL min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ a partir da temperatura ambiente até 350 °C.

3.4 CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO FENOL NOS FOTOCATALISADORES

3.4.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção de fenol em banho finito foi realizada em um reator descontínuo de 500 mL, ao qual foram adicionados 200 mL de solução de fenol com concentração de 100 mg L⁻¹, e 175 mg de catalisador. O reator foi mantido ao abrigo da luz e a suspensão foi mantida à temperatura ambiente (23 ± 2 °C). Em intervalos regulares de tempo, uma alíquota (3 mL) da fase líquida era retirada do reator, filtrada em membrana (PVDF, 0,22 µm) e a concentração de fenol remanescente na fase líquida foi determinada por espectrofotometria UV/vis (λ = 268 nm). Os resultados de absorbância foram convertidos em concentração utilizando uma curva de calibração previamente construída no equipamento. O volume total de solução retirado do frasco, ao final do ensaio, era menor que 10% do volume total inicial.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação. 10) ou segunda-ordem (Equação. 11) foram ajustados aos dados experimentais utilizando o software *Origin® 2018 Graphing & Analysis*.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (10)$$

onde,

k_1 = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min⁻¹).

q_e = quantidade adsorvida em equilíbrio (mg/g).

q_t = quantidade adsorvida em determinado tempo (mg/g).

t = tempo (min).

$$\frac{t}{q_1} = \frac{t}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

onde,

k_2 = constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (min⁻¹).

q_e = quantidade adsorvida em equilíbrio (mg/g).
 q_t = quantidade adsorvida em determinado tempo (mg/g).
 t = tempo (min).

3.4.2 Equilíbrio de adsorção

Em 6 diferentes frascos foram adicionados 200 mL de solução aquosa de fenol em diferentes concentrações (100, 80, 60, 40, 20 e 10 mg/L) e 175 mg de catalisador em cada frasco, ao abrigo da luz e à temperatura ambiente (23 ± 2 °C). Os frascos foram mantidos sob agitação constante e, após 240 min, a suspensão aquosa foi filtrada utilizando uma membrana PVDF (0,22 μ m) e a concentração de fenol remanescente na solução foi determinada por espectrofotômetro ($\lambda = 268$ nm). Os resultados de absorbância foram convertidos para concentração utilizando uma curva de calibração.

Os modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir (Equação. 12) ou Freundlich (Equação. 13) foram ajustados aos dados experimentais com o uso do software *Origin*® 2018 *Graphing & Analysis*.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (12)$$

onde,

q_{max} = capacidade máxima de adsorção correspondente à formação da monocamada.

q_e = quantidade adsorvida em equilíbrio (mg/g).

C_e = concentração no equilíbrio (mg/L).

b = coeficiente relacionado à energia de adsorção e aumenta com o aumento da resistência da ligação de adsorção.

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (13)$$

onde,

q_e = quantidade adsorvida em equilíbrio (mg/g).

C_e = concentração no equilíbrio (mg/L).

K_f = capacidade do adsorvente para o adsorbato.

$1/n$ = intensidade de adsorção que é uma função da força de adsorção.

3.5 CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO DO FENOL UTILIZANDO OS FOTOCATALISADORES EM SUSPENSÃO

Para a fotodegradação foi preparado primeiramente um volume de 200 mL de solução de fenol com concentração de 100 mg/L. Foi pesado 175 mg de catalisador e adicionado ao tanque de alimentação do reator contendo a solução de fenol. O reator foi isolado da luz externa, a fim de proporcionar a ativação do fotocatalisador apenas pela iluminação da fibra ótica interna ao reator, Figura 9. O sistema foi mantido sem iluminação por 4 h, para garantir que o equilíbrio de adsorção tivesse sido alcançado, e após esse tempo a fibra ótica era irradiada com luz visível. Em intervalos regulares de tempo, uma alíquota da solução era removida, filtrada em membrana (PVDF, 0,22 μm) e a concentração de fenol presente na água medida por espectrofotometria UV vis ($\lambda = 268 \text{ nm}$).

Também foi feita a cinética de degradação em suspensão para o reuso dos fotocatalisadores, em que ao final das primeiras reações de cada material, os mesmos foram filtrados da solução de fenol, lavado com água deionizada e seco a 60 °C por 4 h. Após a secagem, o material foi pesado e então submetido ao segundo ensaio com nova solução de fenol, obedecendo a mesma relação massa de catalisador/volume da primeira reação. Para o terceiro uso, foi repetido o procedimento do segundo.

Os resultados de absorbância lidos para os experimentos em suspensão, para cada um dos fotocatalisadores, foram matematicamente tratados com o software *Origin® 2018 Graphing & analysis* onde foram ajustados segundo a lei de velocidade de pseudo-primeira ordem, expressa pela Equação 14.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_1 t \quad (14)$$

onde,

C_0 = concentração inicial (mg/L)

C_t = concentração em determinado tempo (mg/L).

k_1 = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

t = tempo (h).

Foi plotado $\ln(C_0/C_t)$ versus tempo e a inclinação da reta fornece a constante cinética de pseudo-primeira ordem k_1 .

O ajuste cinético fornecido pelo software forneceu a constante de velocidade e o valor do ajuste de R^2 ao modelo.

3.6 CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO DO FENOL UTILIZANDO OS FOTOCATALISADORES IMOBILIZADOS

3.6.1 Método de imobilização dos fotocatalisadores sobre o vidro e a fibra ótica.

Para imobilizar os fotocatalisadores, inicialmente foram pesados 500 mg de cada material a ser depositado e adicionou-se a 50 mL de água deionizada em béqueres diferentes. Foram feitas 10 deposições no total, para cada suporte (1 - parede do reator; 2 - fibra ótica), sendo que antes de cada deposição, a solução de fotocatalisador foi agitada por barra magnética durante 30 min e levada na sequência ao banho de ultrassom por 30 min. Para a deposição no vidro, a solução foi passada pelo interior do reator por 3 vezes consecutivas e então conduzido à estufa a 60 °C por 1 h para secagem de cada deposição feita. Para a deposição sobre a fibra ótica foi utilizado apenas o fotocatalisador molibdato de prata (Ag_2MoO_4), pois apenas ele apresentou afinidades de aderência sobre a superfície do material plástico. A deposição foi feita com imersão da fibra ótica na solução do material a ser depositado e mantida imersa por 15 min e quando retirada a levada à estufa a 60 °C por 1 h para secagem de cada deposição.

3.6.2 Cinética de degradação dos fotocatalisadores imobilizados sobre o vidro e a fibra ótica

O experimento cinético foi realizado durante 24 h sendo um período de adsorção nas primeiras 4 h, no escuro, seguido por 20 h de fotocatalise com a lâmpada ligada. Durante cada experimento foram coletadas alíquotas nos tempos de 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 24 h. Cada amostra coletada foi filtrada com membrana PVDF (0,22 μm) e na sequência a absorbância medida ($\lambda = 268 \text{ nm}$).

Também foi feita a cinética de degradação para o reuso dos fotocatalisadores imobilizados, em que ao final das primeiras reações de cada material, os suportes foram lavados com água deionizada e secos a 60 °C por 4 h. Após a secagem de cada suporte, os mesmos foram pesados e então submetidos ao segundo ensaio com nova solução de fenol, obedecendo a mesma relação massa de catalisador/volume da primeira reação. Para o terceiro uso, foi repetido o procedimento do segundo uso.

Os resultados de absorbância lidos no equipamento, para cada um dos fotocatalisadores, foram matematicamente tratados com o software

Origin[®] 2018 *Graphing & analysis* e ajustados segundo a lei de velocidade de pseudo-primeira ordem, expressa pela Equação 14.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais de caracterização dos fotocatalisadores, da cinética e do equilíbrio de adsorção e os resultados das cinéticas de degradação do fenol utilizando os fotocatalisadores em suspensão e suportados no vidro e na fibra ótica. Os resultados experimentais serão criticamente discutidos para demonstrar a aplicabilidade dos fotocatalisadores à base de prata (Ag_2MoO_4 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$) no tratamento de águas contaminadas com fenol, em substituição do dióxido de titânio, sob luz visível.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

Na caracterização dos materiais sintetizados foram determinadas: cristalinidade por difração de raios X (DRX); energia de bandgap por refletância difusa (ERD); morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG); área superficial e distribuição do tamanho de poros pela isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K, composição química qualitativa pela técnica de espectrometria por energia dispersiva (EDS); e estabilidade térmica, por análises térmicas (TGA/DTA). Também foram medidos os modos de vibração das ligações dos compostos de interesse através de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

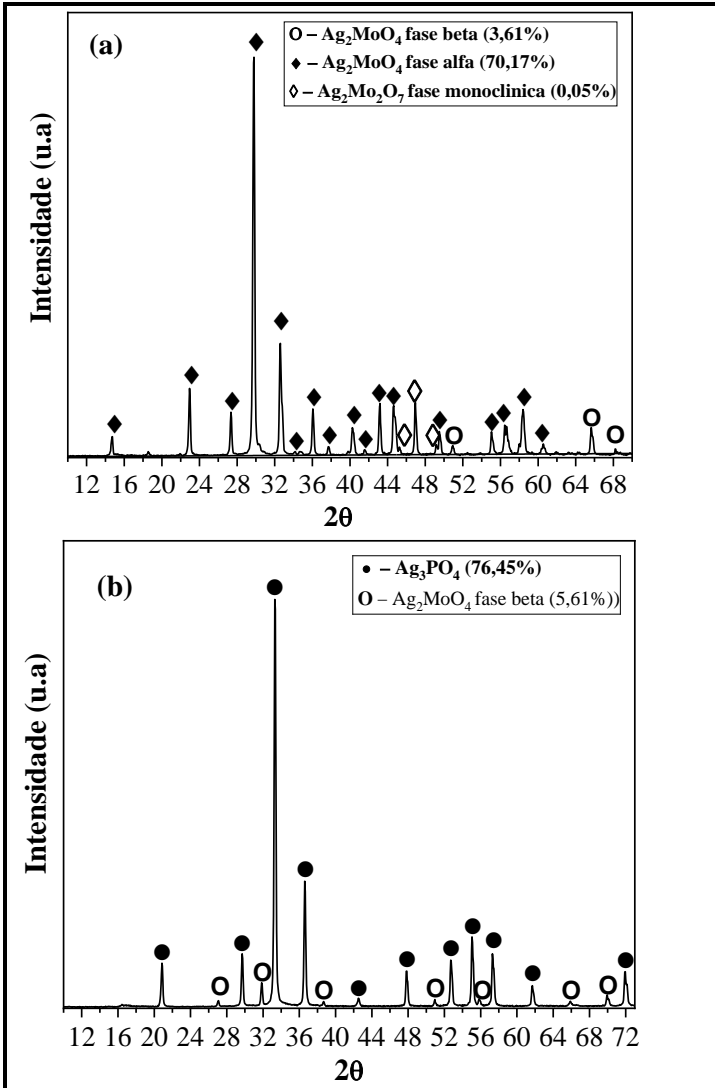
4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A cristalinidade é essencial para uma boa atividade fotocatalítica no semicondutor, pois quanto mais cristalino o material, menor a probabilidade de ocorrência de defeitos em sua superfície. Desta forma, a taxa de recombinação do par elétron-lacuna pode ser minimizada (WANG *et al.*, 2013). A estrutura cristalina, bem como a composição dos fotocatalisadores foram avaliadas por difratometria de raios X (Figura 10).

O molibdato de prata (Figura 10a) apresentou três fases cristalinas: fase alfa (JCPDS 21-1340), fase beta (JCPDS 08-0473) e a fase monoclinica (JCPDS 75-1505). As propriedades da fase beta ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$) são relativamente bem conhecidas devido a facilidade de síntese desta fase, mas a obtenção $\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ é relatada na literatura como sendo mais difícil, pois frequentemente requer tratamento sob alta pressão (WANG *et al.*, 2017a). Isso contribui para que $\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ tem maior energia e, conseqüentemente, teria maior atividade fotocatalítica

(WANG *et al.*, 2017a, WANG *et al.*, 2017c e HUO *et al.*, 2018; NG; FAN, 2015).

Figura 10 – Difratogramas de raios-X dos fotocatalisadores sintetizados neste trabalho: a) Ag_2MoO_4); b) $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$.



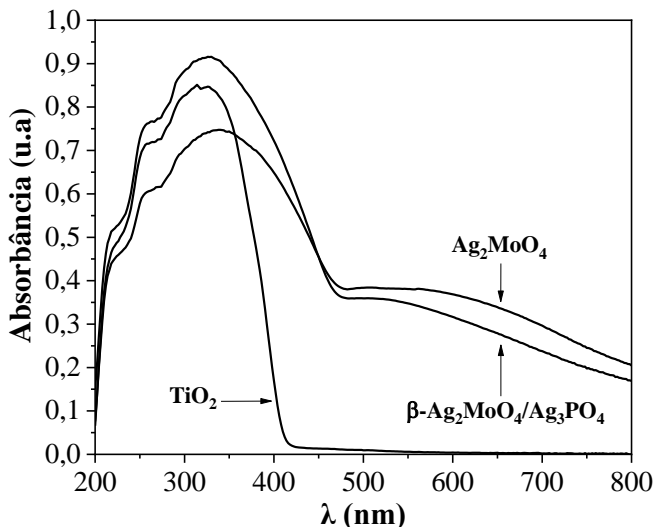
O difratograma do fotocatalisador híbrido $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (Figura 10b) mostrou o aparecimento de picos característicos do fosfato de prata (Ag_3PO_4) (JCPDS 06-0505) e da fase beta molibdato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$) (JCPDS 08-0473).

O pico intenso do Ag_3PO_4 pode ser facilmente indexado como uma estrutura cúbica de corpo centrado (JCPDS 06-0505) com alta cristalinidade. Os picos de difração do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ são menos intensos do que do fosfato, e a coexistência de Ag_2MoO_4 e Ag_3PO_4 indica que a síntese do fotocatalisador híbrido foi bem sucedida.

4.1.2 Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)

Os resultados de absorvâncias para os fotocatalisadores são apresentados na Figura 11. Observa-se que tanto o Ag_2MoO_4 quanto o $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ absorvem mais luz na faixa espectral da região visível, em comparação com o TiO_2 P25, também mostrado na Figura 11. Isso é um indicativo de que os catalisadores sintetizados devem ser ativos também na região da luz visível (400-700 nm).

Figura 11 - Espectros de absorvância dos fotocatalisadores.



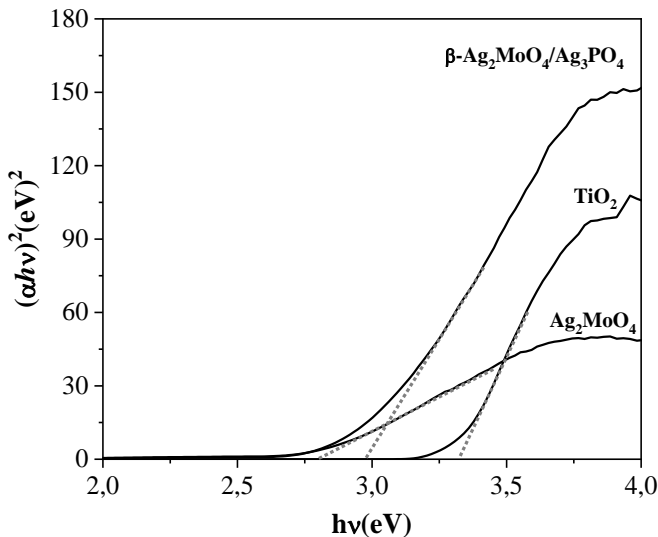
Os resultados de refletância difusa dos fotocatalisadores foram utilizados para a determinação da energia de bandgap, de acordo com a Equação 15.

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{n/2} \quad (15)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, ν é a frequência da radiação incidente, A é uma constante de absorção e E_g é a energia do bandgap. O valor de n depende do tipo de transição ótica do semiconductor ($n = 1$, para transição direta; $n = 4$ para transição indireta).

Para Ag_2MoO_4 e Ag_3PO_4 , o valor de n é igual a 1. Portanto, E_g do Ag_2MoO_4 e do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ podem ser estimados do gráfico de $(\alpha hv)^2$ versus a energia do fóton (hv), como mostrado na Figura 12. Assim, os valores encontrados da energia do bandgap para Ag_2MoO_4 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ são 2,80 e 2,98 eV, respectivamente.

Figura 12 – Plotes de Tauc para: molibdato de prata (Ag_2MoO_4), molibdato de prata com fosfato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$) e dióxido de titânio (TiO_2 P25).



A direção da migração de elétrons fotogerados pode ser determinada pelas posições individuais das bandas de valência e de condução. Neste trabalho, o potencial da banda de valência (E_{VB}) e da banda de condução (E_{BC}), foram estimados pela eletronegatividade Mulliken, de acordo com as Equações 16 e 17.

$$E_{VB} = X - E^C + 0,5E_g \quad (16)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (17)$$

Onde X é a eletronegatividade absoluta do semiconductor (expressa como a média geométrica absoluta dos átomos constituintes), E^C é a energia livre dos elétrons na escala do hidrogênio (4.5 eV), E_{VB} e E_{CB} são os potenciais da banda de valência e de condução, respectivamente.

Os valores de X para o Ag_2MoO_4 e Ag_3PO_4 são iguais a 5,91 e 5,96 eV, respectivamente. Para o fotocatalisador híbrido, foi assumido que o valor de X é a média geométrica dos valores dos sais puros, resultando em 5,93 eV.

Os potenciais da banda de valência E_{VB} do Ag_2MoO_4 e do β - Ag_2MoO_4/Ag_3PO_4 calculados são 2,81 e 2,95 eV vs NHE, respectivamente; os potenciais da banda de condução E_{CB} são 0,01 e -0,03 eV vs NHE, para o Ag_2MoO_4 e do β - Ag_2MoO_4/Ag_3PO_4 . Estes valores concordam com valores estimados em trabalhos recentes para fotocatalisadores de molibdato de prata ou fosfato de prata sintetizados por outros métodos (TANG, *et al.*, 2017; ZHANG e MA, 2017c).

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG) e Microscopia Eletrônica de varredura (MEV).

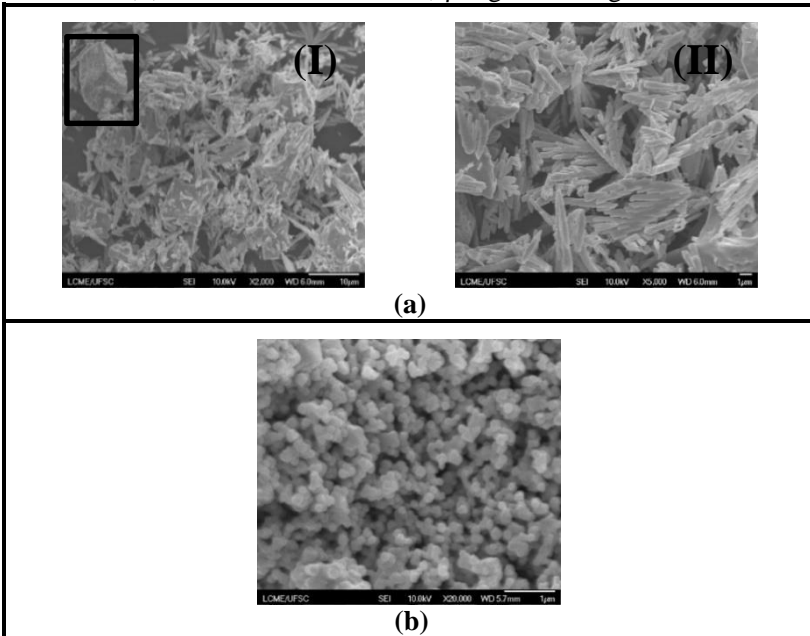
Para avaliar o tamanho e a morfologia das partículas dos fotocatalisadores foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG), Figura 13, e microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 14.

Observa-se que algumas partículas de molibdato de prata são cúbicas, mas há predominância de microbastões de dimensões entre 1,65 μ m e 4,85 μ m de comprimento. De fato, como observado por Oliveira *et al.*, (2017), a PVP adicionada na síntese funciona como direcionador favorecendo a formação desse tipo de microestrutura.

Por outro lado, as partículas do fotocatalisador híbrido β - Ag_2MoO_4/Ag_3PO_4 (Figura 13b) são esféricas, com dimensões médias na faixa de 0,17 μ m de diâmetro (20 formas esféricas medidas).

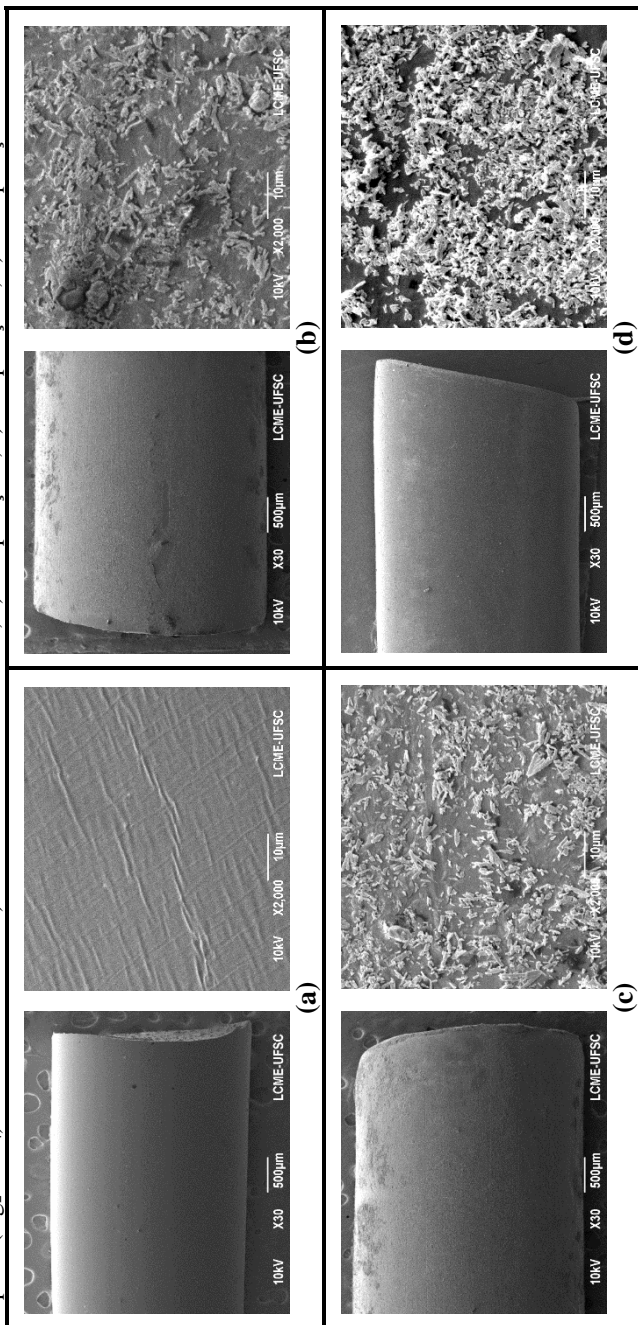
Já o dióxido de titânio (TiO₂ P25) é relatado com tamanho de partícula abaixo de 100 nm (VIEIRA, 2018), que é um valor muito baixo em relação em aos fotocatalisadores a base de prata sintetizados.

Figura 13 - Imagens FEG dos materiais sintetizados: a) Ag_2MoO_4 : (I) aumentada 2000 vezes, (II) aumentada 5000 vezes ; b) $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$.



Na Figura 14 são apresentadas as imagens das fibras óticas recobertas com 0, 3, 6 e 10 deposições apenas para o molibdato de prata, pois o fotocatalisador híbrido ($\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$) e o dióxido de titânio (TiO_2 P25) não apresentaram afinidade de aderência com o material da fibra ótica. Onde é possível verificar que, a quantidade de molibdato de prata aderida à superfície lisa da fibra ótica aumenta com a quantidade de massa depositada, e que as partículas mantêm a mesma forma que a apresentada na Figura 13a.

Figura 14 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para diferentes deposições de catalisador molibdato de prata (Ag_2MoO_4) sobre a fibra ótica: a) fibra ótica sem catalisador; b) 3 deposições; c) 6 deposições; d) 10 deposições.



4.1.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A determinação semiquantitativa da composição química elemental dos fotocatalisadores é mostrada na Figura 15 e Tabela 3. Observa-se que a composição química medida para o Ag_2MoO_4 concorda bem com a sua composição elemental, indicando um elevado grau de pureza do sólido assim como para o $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$.

Figura 15 – Avaliação semiquantitativa da composição química dos fotocatalisadores obtidas por EDS: a) Ag_2MoO_4 ; b) $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$.

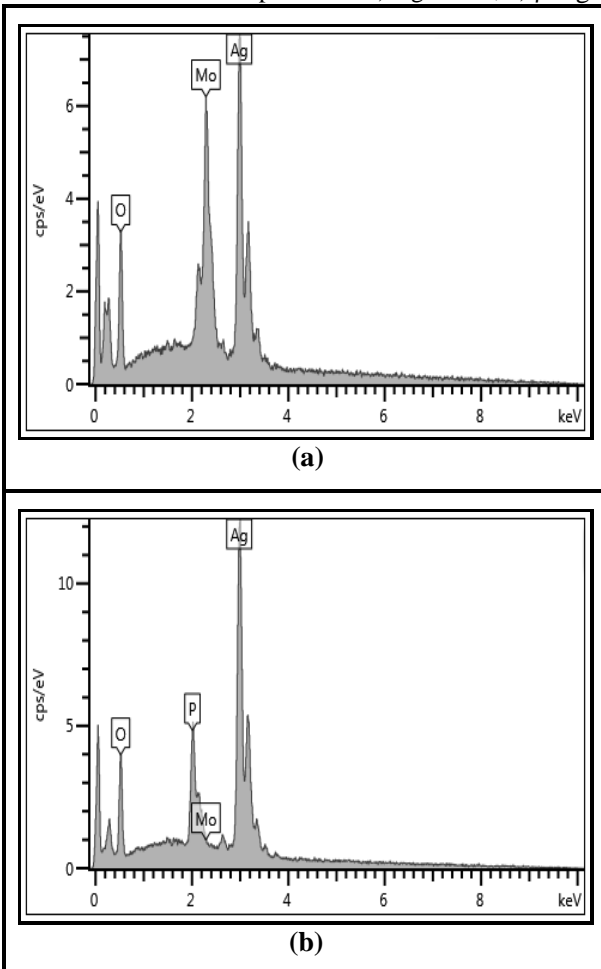


Tabela 3 - Composição elementar dos fotocatalisadores obtidas por EDS.

Elemento	Percentual mássico, %			
	Ag ₂ MoO ₄		β-Ag ₂ MoO ₄ /Ag ₃ PO ₄	
	Experimental	Estequiométrico	Experimental	Estequiométrico
Ag	58	57	77	75
Mo	26	26	1	2
P	-	-	7	7
O	16	17	17	16

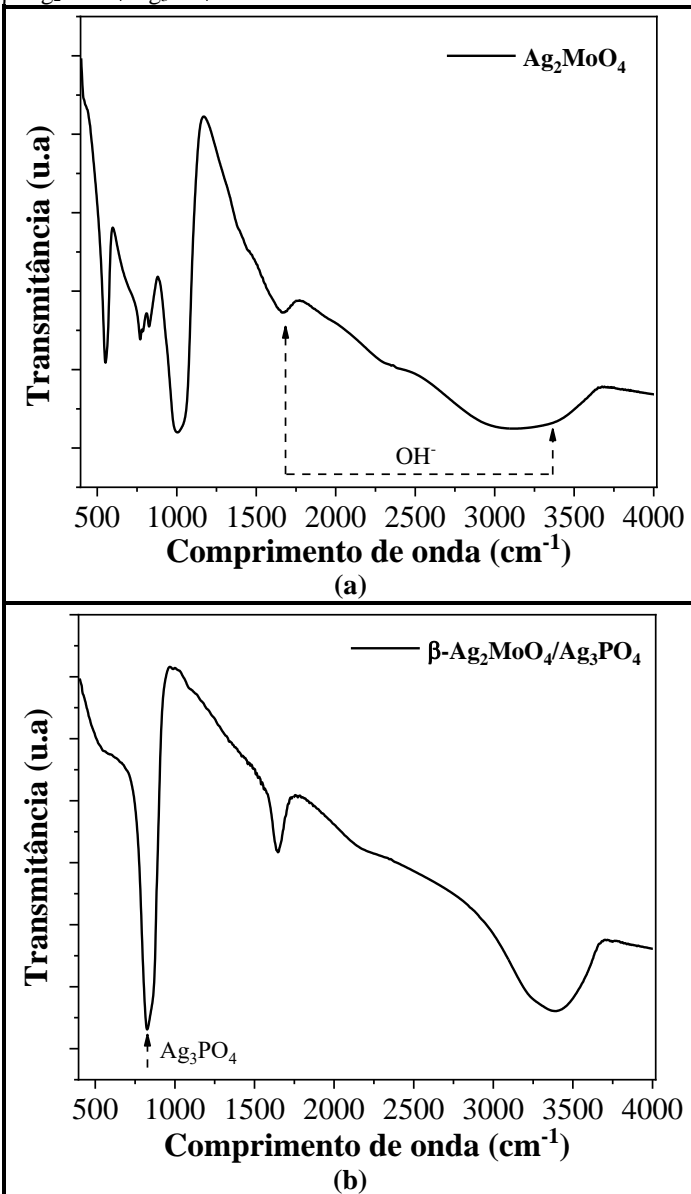
4.1.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras de Ag₂MoO₄ e β-Ag₂MoO₄/Ag₃PO₄ são apresentados na Figura 15.

O espectro FTIR do Ag₂MoO₄ (Figura 15a) mostrou bandas entre 1650 cm⁻¹ e 3400 cm⁻¹ que indicam a vibração de alongamento e flexão do radical hidroxila (OH⁻) adsorvido na superfície. Os picos em 990, 850 e 700 cm⁻¹ correspondem ao estiramento das ligações O–Mo–O (TANG *et al.*, 2017; DHANABAL; VELMATHI; BOSE, 2016).

O espectro FTIR do fotocatalisador híbrido (β-Ag₂MoO₄/Ag₃PO₄), Figura 15b, mostrou uma banda intensa em cerca de 800 cm⁻¹ que pode estar associada a presença de Ag₃PO₄ normalmente caracterizada pelo aparecimento de bandas em 540, 856, 1073 e 1402 cm⁻¹ (TANG *et al.*, 2017). Por outro lado, as bandas relativas às vibrações da ligação O–Mo–O diminuem ou são encobertas, devido à menor quantidade de molibdênio neste fotocatalisador o que corrobora com a análise de EDS apresentada na Tabela 3.

Figura 16 – Espectros FTIR dos fotocatalisadores: a) Ag_2MoO_4 ; b) $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$.



Assim, com base nos resultados de DRX, EDS e FTIR, pode-se concluir que os fotocatalisadores Ag_2MoO_4 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ foram sintetizados com sucesso.

4.1.6 Medida da Área Superficial (BET)

As isotermas de adsorção e as características texturais do fotocatalisadores sintetizados são mostradas na Figura 17 e na Tabela 4.

As isotermas são do tipo II da classificação de BET (IUPAC, 2014) e não mostra o aparecimento de histerese o que é característico de materiais não-porosos ou macroporosos com baixo volume específico de poros. Isotermas do tipo II são características de adsorção de N_2 a 77 K com formação de mono e multicamada.

A Tabela 4 mostra os valores de área superficial para os fotocatalisadores sintetizados, onde ambos os materiais apresentam valores muito baixos em relação ao fotocatalisador dióxido de titânio (TiO_2 P25) que é relatado na literatura com uma área superficial com cerca de $52,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor característico de materiais não porosos (AMORIM, 2017).

Figura 17 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para o Ag_2MoO_4 , $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4 / \text{Ag}_3\text{PO}_4$.

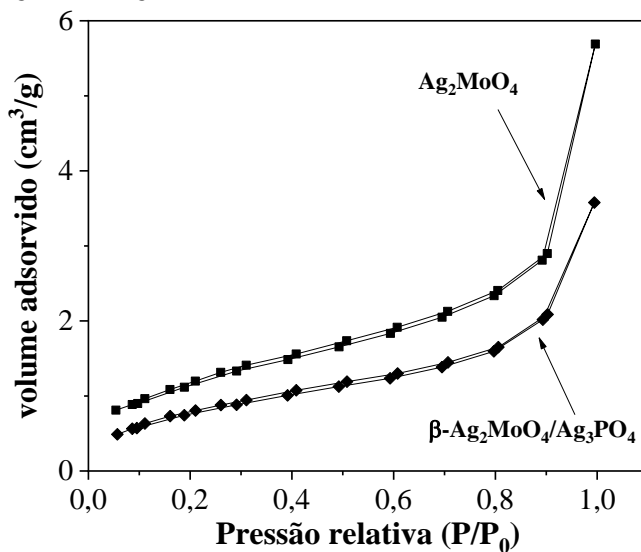


Tabela 4 - Área superficial BET, volume total e tamanho médio de poros dos fotocatalisadores.

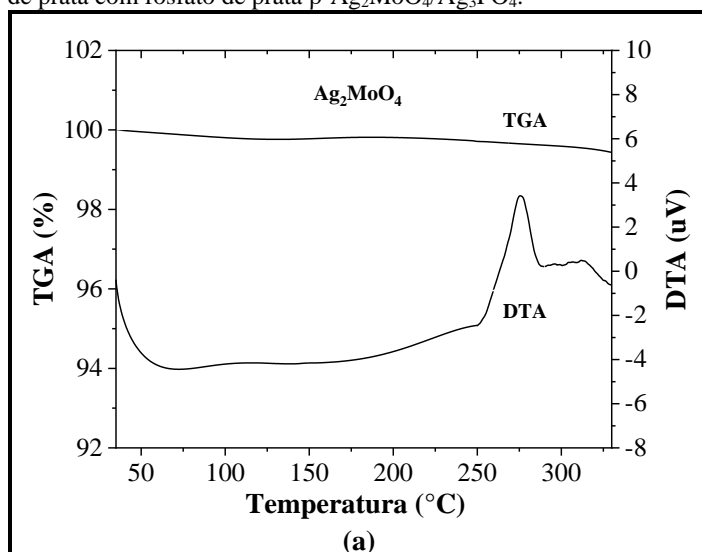
Fotocatalisador	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume total de poros ($10^{-3} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Tamanho médio de poros (\AA)
Ag_2MoO_4	3,1	5,67	17,74
$\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$	4,5	8,82	78,53

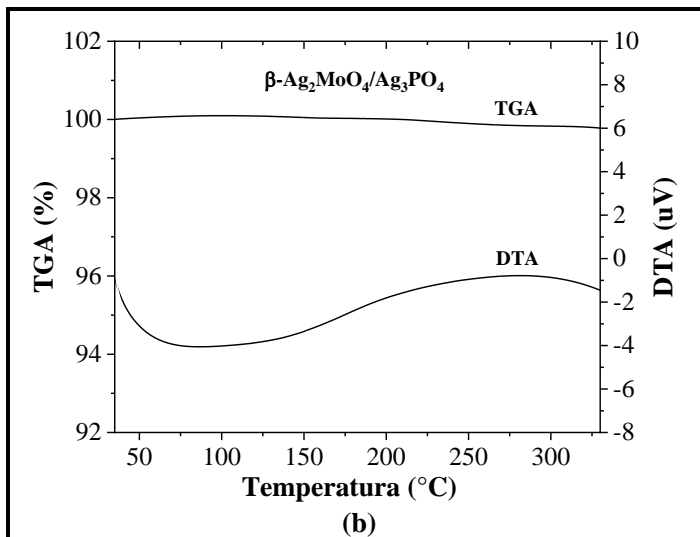
4.1.7 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A estabilidade térmica dos fotocatalisadores em atmosfera inerte é mostrada na Figura 18. Não foram observados picos de perda de massa até 335 °C, mas o molibdato de prata puro apresentou um pico exotérmico de temperatura no DTA, em cerca de 280 °C, que pode estar associado a mudança irreversível da fase metaestável $\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ para fase $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ (ARORA *et al.*, 2012; SOUSA *et al.*, 2018). Como revelado no difratograma de raios-X, este catalisador contém essas duas fases do molibdato de prata (Figura 10a).

Por outro lado, o fotocatalisador híbrido não apresentou esse pico de temperatura (Figura 18b), já que somente a fase beta ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$) estava presente em sua composição, mostrado no difratograma de raios-X na Figura 10b.

Figura 18 - Análises térmicas: (a) molibdato de prata (Ag_2MoO_4); (b) molibdato de prata com fosfato de prata $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$.

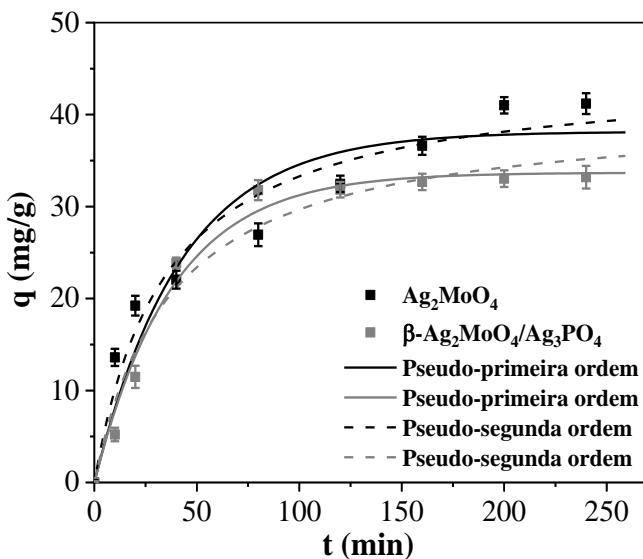




4.2 CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE FENOL SOBRE Ag_2MoO_4 E $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ NO ESCURO.

A velocidade de adsorção de fenol em solução aquosa (100 mg/L) sobre $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ou Ag_2MoO_4 é mostrada na Figura 19. Observa-se que as velocidades de adsorção são bastante semelhantes, mas a capacidade de adsorção de fenol sobre Ag_2MoO_4 é maior do que sobre $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (38,15 mg/L e 33,69 mg/L, respectivamente), apesar da área específica do Ag_2MoO_4 ($3,1 \text{ mg}^2/\text{g}$) ser ligeiramente inferior à $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ($4,5 \text{ mg}^2/\text{g}$).

Figura 19 - Cinética de adsorção de fenol sobre molibdato de prata (Ag_2MoO_4) e molibdato de prata com fosfato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$) ([fenol] = 100 mg/L; pH = 6.0; T = 25.0 \pm 0.5°C).



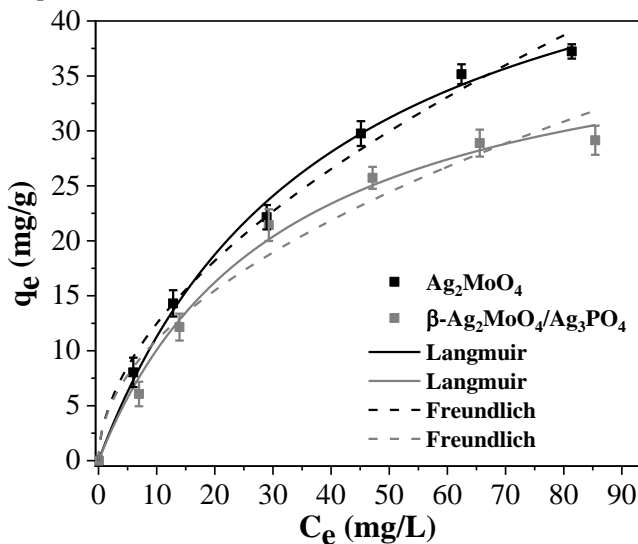
Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais (Figura 19) e os parâmetros cinéticos são mostrados na Tabela 5. Verificou-se que o modelo de pseudo-primeira ordem é capaz de prever mais exatamente a quantidade de fenol adsorvida até alcançar o equilíbrio (q_e).

Tabela 5 - Parâmetros dos modelos cinéticos.

Modelo	Parâmetros	Ag_2MoO_4	$\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$
Pseudo-primeira ordem	k_1 (min^{-1})	0,024 \pm 0,006	0,026 \pm 0,003
	q_e (mg/g)	38,15 \pm 2,54	33,69 \pm 0,98
	R^2	0,910	0,983
Pseudo-segunda ordem	k_2 (min^{-1})	6,54 \pm 2,00	6,75 \pm 2,00
	q_e (mg/g)	44,67 \pm 2,97	40,52 \pm 2,79
	R^2	0,954	0,961
	$k_2q_e^2$ ($\text{mg}^2/\text{g}^2\cdot\text{min}$)	1,305	1,108
Experimental	q_e (mg/g)	41,19	33,19

As isotermas de equilíbrio de adsorção obtidas para ambos os catalisadores, bem como as curvas de ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich (ABOU-GAMRA; AHMED, 2015; UMPLEBY *et al.*, 2001) são mostradas na Figura 20 e Tabela 6.

Figura 20 - Isotermas de adsorção de fenol sobre molibdato de prata (Ag_2MoO_4) e molibdato de prata com fosfato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$) em pH 6 e temperatura ambiente.



Dentre os modelos avaliados, o que melhor ajustou os dados de equilíbrio de adsorção de fenol sobre Ag_2MoO_4 ou $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ foi o modelo de Langmuir (Figura 20), o que indica uma adsorção com formação de monocamada.

Tabela 6 - Parâmetros de equilíbrio resultante dos ajustes aos diferentes modelos de equilíbrio.

Modelo	Parâmetro	Ag_2MoO_4	$\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$
Langmuir	K_L (L/mg)	$0,025 \pm 0,003$	$0,031 \pm 0,006$
	q_{mono} (mg/g)	$55,87 \pm 3,21$	$41,80 \pm 3,20$
	R^2	0,993	0,980
Freundlich	K_F (L/mg)	$3,559 \pm 0,590$	$3,494 \pm 1,191$
	n	$1,836 \pm 0,141$	$2,012 \pm 0,348$
	R^2	0,983	0,917

É possível notar que a capacidade de adsorção do fenol da monocamada (q_m) sobre molibdato de prata (Ag_2MoO_4) e molibdato de prata com fosfato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$) é muito maior do que sobre o valor reportado na literatura para o TiO_2 P25 ($0,309$ mg/g) (CHEN; RAY, 1999). Este é um parâmetro importante a ser destacado, já

que a alta capacidade de adsorção tem sido relatada na literatura para explicar a atividade fotocatalítica aumentada de diversos fotocatalisadores (WANG, *et al.*, 2017e).

4.3 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA PARA A DEGRADAÇÃO DE FENOL

A cinética de degradação fotocatalítica do fenol foi determinada experimentalmente utilizando Ag_2MoO_4 , $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$, e TiO_2 P25, com o uso dos catalisadores em suspensão aquosa (Figura 21) ou imobilizados na parede do reator (Figura 23).

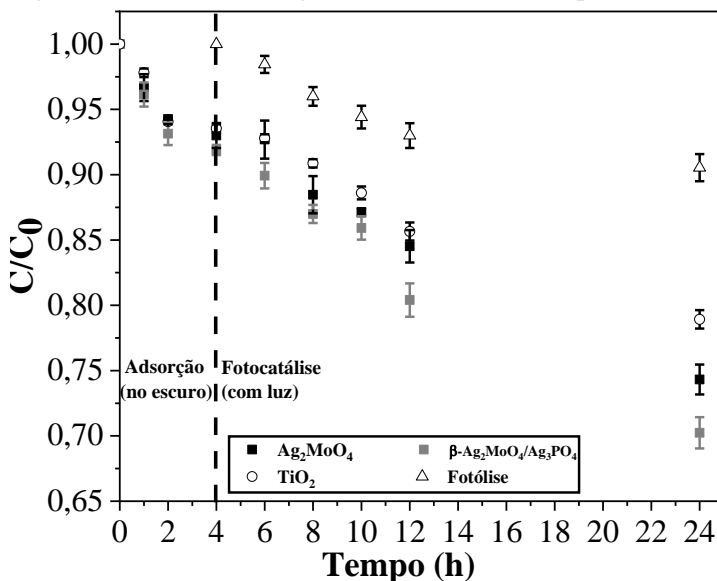
Somente o fotocatalisador Ag_2MoO_4 foi imobilizado na fibra ótica, já que não houve aderência do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ou TiO_2 P25 utilizando a técnica de deposição proposta neste trabalho. Os resultados da cinética foram apresentados na Figura 21.

Um teste adicional, sem fotocatalisador, foi realizado para avaliar o efeito da luz sobre a degradação do fenol (fotólise) (Figuras 21, 22 e 23).

Os ensaios para a cinética de degradação fotocatalítica do fenol em suspensão, imobilizado no vidro e sob a fibra ótica mostraram comportamento de pseudo-primeira ordem que podem ser vistos na Tabela 7.

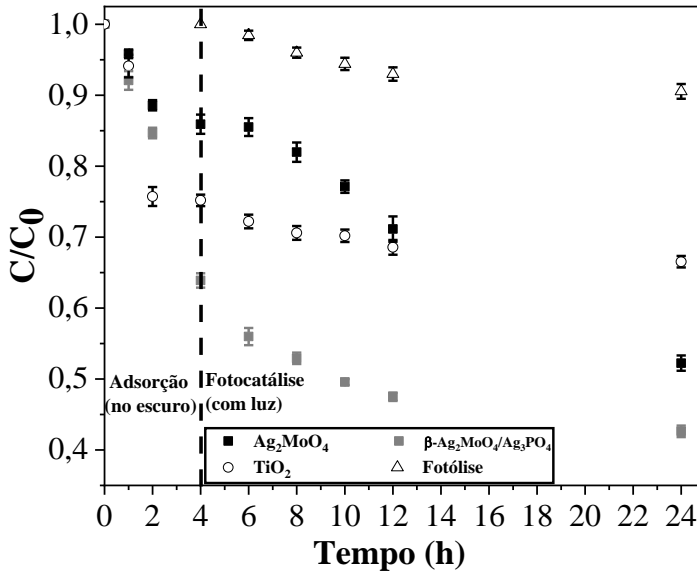
Na Figura 21 é possível observar que a adsorção do fenol sobre os sólidos exibe comportamento semelhante. Sob luz visível e ausência de catalisador, a fotólise resulta em menos de 10% de degradação do fenol. Já com presença dos fotocatalisadores, o molibdato de prata com fosfato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$) apresenta um comportamento semelhante em degradação em relação ao molibdato de prata (Ag_2MoO_4) e ligeiramente superior ao fotocatalisador comercial, dióxido de titânio (TiO_2 P25), dentro do erro experimental. Este resultado está de acordo com os resultados da caracterização por UV-vis, já que os catalisadores à base de prata absorvem mais luz na região visível, resultando em maior fotoativação.

Figura 21 - Cinética de degradação de fenol em suspensão sob luz visível.



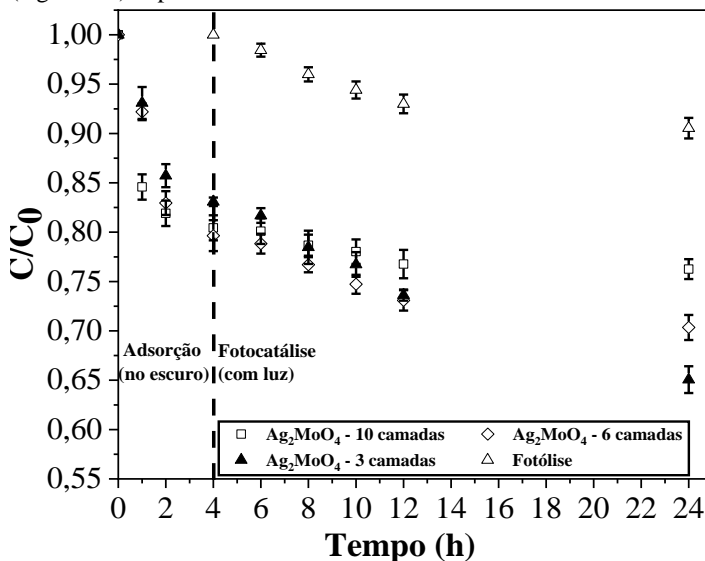
Quando os fotocatalisadores são imobilizados na parede do reator (Figura 22), a mesma ordem de fotoatividade ($\beta-Ag_2MoO_4/Ag_3PO_4 \cong Ag_2MoO_4 > TiO_2$ P25) é obtida. É importante ressaltar que a quantidade fotocatalisador depositado na superfície do reator de vidro é ligeiramente diferente em cada caso sendo (0,307g, 0,370g e 0,358g para TiO_2 .P25, Ag_2MoO_4 e $\beta-Ag_2MoO_4/Ag_3PO_4$, respectivamente). No entanto, quando a constante cinética de pseudo-primeira ordem é expressa por unidade de massa de catalisador, a mesma ordem catalítica permanece ($\beta-Ag_2MoO_4/Ag_3PO_4 \cong Ag_2MoO_4 > TiO_2$ P25) dentro do erro experimental.

Figura 22 - Cinética de degradação de fenol com fotocatalisador imobilizado no reator sob luz visível.



Os resultados de degradação após imobilização na fibra ótica podem ser vistos na Figura 23, onde se mostra a cinética de degradação do fenol utilizando o molibdato de prata depositado na fibra ótica em diferentes quantidades (0, 3, 6 ou 10 deposições).

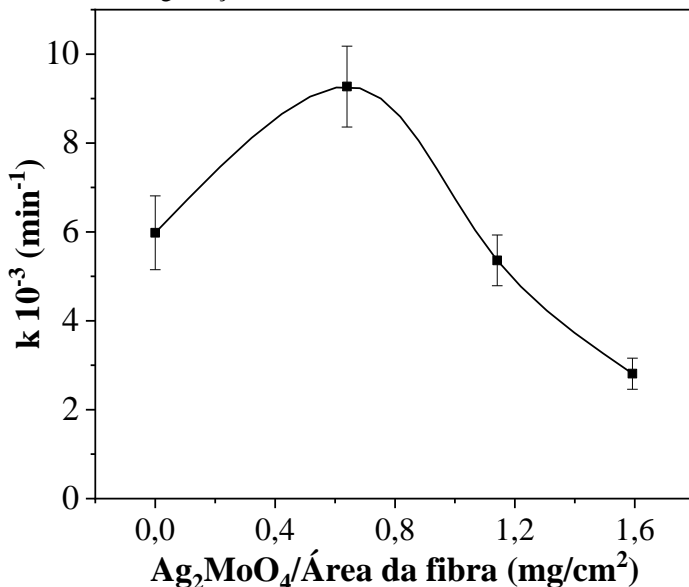
Figura 23 - Cinética de degradação de fenol com molibdato de prata (Ag_2MoO_4) depositado na fibra ótica.



Na Figura 24 é mostrada a relação entre a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem em relação a massa de fotocatalisador por área de fibra ótica. Existe uma espessura ótima para a deposição de catalisador quando o mesmo é imobilizado diretamente na superfície da fonte de luz. Para a degradação de fenol utilizando 3 deposições de molibdato de prata (Ag_2MoO_4) sobre a fibra ótica plástica (FOP), observou-se a constante de velocidade de pseudo-primeira em seu máximo (Figura 24).

Quando a espessura do filme é muito fina, a absorção da luz não é forte o suficiente e, como consequência, a massa de catalisador depositada em contato com o líquido não é ativa até o nível mais alto possível. À medida que a espessura do filme aumenta, em certo momento a profundidade de penetração da luz será tal que a maioria dos elétrons e buracos são gerados relativamente próximos da interface sólido-líquido. Neste ponto, a taxa de reação fotocatalítica será aproximadamente máxima obtida. No entanto um aumento adicional da espessura do filme acarretará na redução da taxa de reação fotocatalítica, onde os portadores de carga gerados estarão relativamente longe da interface líquido-catalisador e, conseqüentemente, mais suscetíveis à recombinação. (CHEN *et al.*, 2001; PADOIN E SOARES, 2017).

Figura 24 - Efeito da massa de molibdato de prata Ag_2MoO_4 na superfície da fibra ótica na degradação de fenol.



Na Tabela 7 são mostradas as constantes de velocidade dos ensaios fotocatalíticos para todos os materiais utilizados neste trabalho. O dióxido de titânio (TiO_2 P25) praticamente não exibe atividade sob luz visível, e a constante cinética é semelhante à fotólise para os modos em suspensão e com o material imobilizado.

Ag_2MoO_4 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ têm atividade fotocatalítica semelhantes, dentro do erro experimental, tanto em suspensão quanto imobilizado nas paredes do reator. É importante destacar que entre os ensaios em suspensão e após imobilização, ambos os materiais à base de prata apresentaram maior atividade quando imobilizados nas paredes do reator. Isso ocorre, possivelmente, devido à maior massa de catalisador depositada nas paredes do reator do que a massa de catalisador nos ensaios em suspensão, pois quando a constante cinética é expressa por unidade de massa, os valores são semelhantes, dentro do erro experimental (Tabela 7). A partir desse resultado, pode-se concluir que a deposição do fotocatalisador em fibra ótica é uma forma eficiente de imobilização do sólido, sem perda de atividade ou restrições por transferência de massa.

Tabela 7 – Relação da constante de pseudo-primeira ordem (k_1) para degradação de fenol sobre os fotocatalisadores: Ag_2MoO_4 ; $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$; TiO_2 P25, com a massa (m) de fotocatalisador em diferentes condições.

Modo de contato	k_1 (10^{-3} min^{-1})		k_1 (10^{-3} min^{-1})/m (g), (10^{-3} min^{-1})	
	TiO_2 P25	Ag_2MoO_4	TiO_2 P25	$\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$
Suspensão*	6,37 ± 0,74	8,78 ± 0,43	36 ± 4,22	50 ± 4,17
Imobilizado (parede do reator)**	5,85 ± 0,61	16,76 ± 2,70	19 ± 1,98	45 ± 7,29
				56,7 ± 3,07
				53,2 ± 5,58

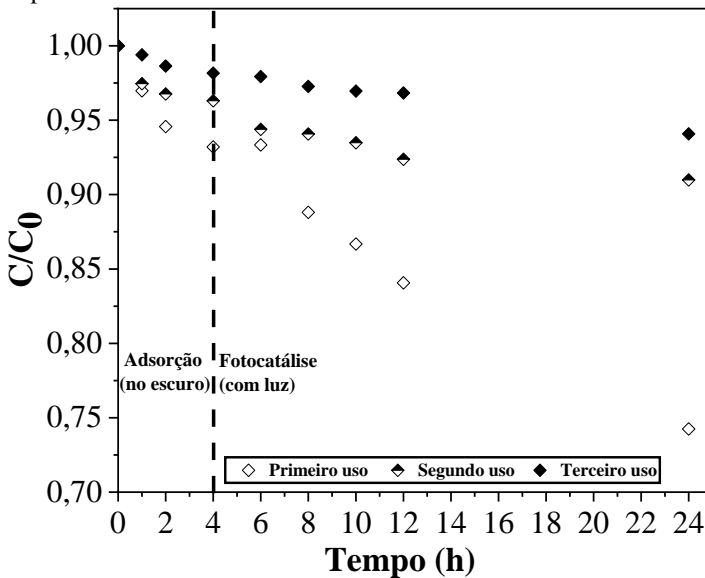
* 0,175 g de massa de catalisador para 200 mL de solução de fenol.

** 0,307 g, 0,370 g e 0,358 g de massa de TiO_2 P25, Ag_2MoO_4 e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ respectivamente, para 200 mL de solução de fenol.

4.3.1 Atividade fotocatalítica com reuso em suspensão aquosa

Neste tópico foi avaliado o reuso dos fotocatalisadores para verificar a perda de atividade fotocatalítica, a começar pela Figura 25 onde é mostrado o resultado para o reuso do fotocatalisador molibdato de prata (Ag_2MoO_4) em que do primeiro ao segundo uso cerca de 15 % de atividade foi perdida e por volta de 20% foi perdida do primeiro ao terceiro uso, tendo sua atividade semelhante à fotólise ao final das três reações.

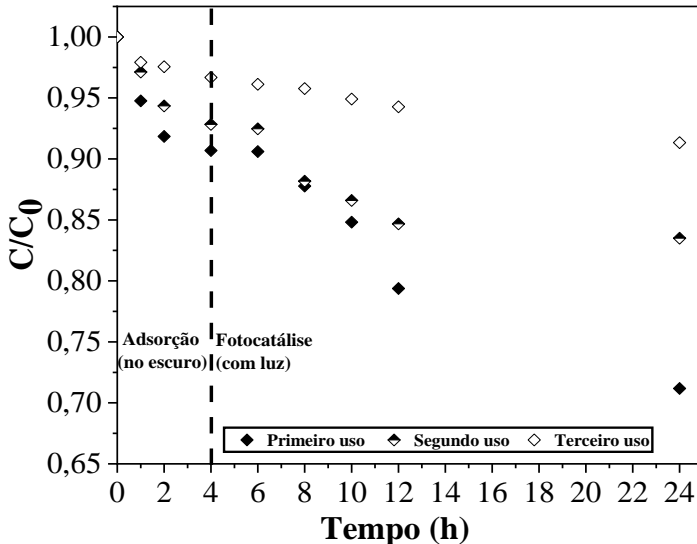
Figura 25 - Reuso do fotocatalisador molibdato de prata (Ag_2MoO_4) em suspensão.



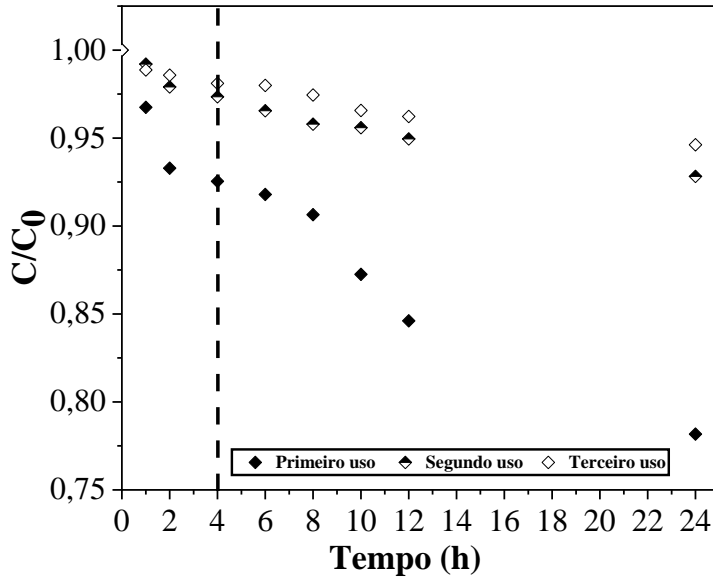
Também foi avaliado o reuso do fotocatalisador molibdato de prata com fosfato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$) que pode ser observado na Figura 26. Com cerca de 10% de perda de atividade fotocatalítica é verificada do primeiro ao segundo uso e 20% do primeiro até o terceiro uso, de acordo com o observado por TANG *et al.*, (2017). Esse efeito pode ser explicado devido à fotocorrosão do fosfato de prata por causa da sua ligeira solubilidade ($k_{ps} = 1,6 \times 10^{-16}$) e sua estrutura de banda em torno de 0,45 eV que é maior que o potencial $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ e desta forma os elétrons fotogerados pela banda de condução não podem ser capturados pela água caso haja outros eliminadores na solução. Portanto isso leva a

deposição de prata zero (Ag^0) na superfície do fotocatalisador (SHAO, *et al.*, 2018). Esse processo diminui drasticamente a atividade fotocatalítica do mesmo.

Figura 26 - Reuso do fotocatalisador molibdato de prata com fosfato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$) em suspensão.



Por último, na Figura 26 é mostrado o desempenho do dióxido de titânio após repetidos ciclos. Onde é importante destacar que do primeiro ao segundo uso o dióxido de titânio (TiO_2 P25) é notável a perda de atividade fotocatalítica, de modo que do segundo ao terceiro uso do mesmo, a perda de atividade fotocatalítica se aproxima ao comportamento mostrado para o resultado da fotólise, evidenciando a baixa atividade sob luz visível do mesmo. WANG *et al.* (2017a).

Figura 27 - Reuso do fotocatalisador dióxido de titânio (TiO₂ P25) em suspensão.

5 CONCLUSÕES

A metodologia para síntese dos fotocatalisadores molibdato de prata (Ag_2MoO_4) e molibdato de prata/fosfato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$) foi efetiva na obtenção de ambos os materiais. A precipitação direta com adição de PVP produziu a formação das fases alfa e beta do Ag_2MoO_4 . O fotocatalisador híbrido $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ apresentou em sua estrutura apenas a fase beta do molibdato de prata em sua composição, além da presença do fosfato de prata.

A imobilização dos fotocatalisadores nas paredes de vidro do reator foi realizada com sucesso, porém a imobilização sobre a fibra ótica através o método de deposição só foi possível com o molibdato de prata. A transmissão de luz visível com o auxílio de fibra ótica para os testes de fotocatalise se mostrou promissor com o seu fácil manuseio para a aplicação em sistemas de purificação ambiental.

A cinética de adsorção de fenol sobre Ag_2MoO_4 ou $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ foi descrita pelo modelo de pseudo-primeira ordem e a constantes de velocidade à $23\pm 2^\circ\text{C}$ são $24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $26 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ respectivamente. O equilíbrio de adsorção do fenol sobre os fotocatalisadores foi descrito pelo modelo de adsorção, sendo que a capacidade de adsorção de fenol sobre Ag_2MoO_4 ou $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ são 55, 871 mg/g e 41,802 mg/g, respectivamente.

Na ausência dos fotocatalisadores Ag_2MoO_4 ou $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$, a iluminação da solução aquosa de fenol com as fibras óticas resultou na fotólise de cerca de 10% do fenol. Por outro lado, tanto Ag_2MoO_4 ou $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ mostraram-se mais ativos que o dióxido de titânio comercial.

Os fotocatalisadores imobilizados na parede do reator apresentaram um desempenho de degradação próximos entre o molibdato de prata com fosfato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$) e o molibdato de prata (Ag_2MoO_4), e a ordem de atividade ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4 \cong \text{Ag}_2\text{MoO}_4 > \text{TiO}_2 \text{ P25}$) é a mesma tanto no uso do catalisador em suspensão quanto imobilizado nas paredes do reator.

Já os resultados para o fotocatalisador molibdato de prata (Ag_2MoO_4) depositado sobre a fibra ótica mostraram que existe uma espessura ótima de fotocatalisador ($0,64 \text{ mg/cm}^2$) depositado na superfície da fibra ótica que maximiza a atividade fotocatalítica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar várias composições entre as fases alfa e beta do catalisador molibdato de prata (Ag_2MoO_4) e a sua influência na atividade fotocatalítica.
- Sintetizar molibdato de prata (Ag_2MoO_4) pela rota hidrotérmica e solvotérmica para estudo fotocatalítico e avaliar o efeito das características dos materiais na atividade fotocatalítica.
- Dimensionar e otimizar reatores fotocatalíticos com fibras óticas para aplicação com amostras reais de água.
- Avaliar o efeito da composição de águas naturais, tais como, alcalinidade, sólidos dissolvidos, dureza, etc., na atividade fotocatalítica de molibdato de prata imobilizado em fibras óticas.

REFERÊNCIAS

- ANI, I.J.; AKPAN, U.G.; OLUTOYE, M.A.; HAMEED, B.H. Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by TiO₂- and ZnO-based photocatalysts: Recent development. **Journal of Cleaner Production**, v. 205, p. 930-954, 2018.
- AHMED, S.; RASUL, M.G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIBD, M.A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, v. 261, p. 3-18, 2010.
- ABOU-GAMRA, Z. M.; AHMED, M. A. TiO₂. Nanoparticles for removal of malachite green dye from waste water. **Advances in Chemical Engineering and Science**, v. 5, 381-383, 2015.
- AFSHARNIA, M.; KIANMEHR, M.; BIGLARI, H.; DARGAHI, A.; KARIMI, A. Disinfection of dairy wastewater effluent through solar photocatalysis processes. **Water Science and Engineering**, v. 11, p. 214-219, 2018.
- AGBE, H.; RAZA, N.; DODOO-ARHIN, D.; CHAUHAN, A.; KUMAR, R. V. H₂O₂ rejuvenation-mediated synthesis of stable mixed-morphology Ag₃PO₄. **Heliyon**, v. 4, n. 4, p. e00599, 2018.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparison of various advanced oxidation processes for azo dye degradation. **Revista Engenharia Sanitária**, v. 14, p. 543-550, 2009.
- ANDRÉS, J.; FERRER, M. M.; GRACIA, L.; BELTRAN, A.; LONGO, V. M.; CRUVINEL, G. H.; TRANQUILIN, R. L.; LONGO, E. A combined experimental and theoretical study on the formation of Sg filaments on β -Ag₂MoO₄ induced by electron irradiation. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 32, p. 646-651, 2015.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F.P.M.; FABRIS, J. D.; HENRIQUES, A. B. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-fenton-like processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, p. 59-66, 2013.

AMORIM, S. M.; SUAVE, J.; ANDRADE, L.; MENDES, A.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Towards an efficient and durable self-cleaning acrylic paint containing mesoporous TiO₂ microspheres. **Progress in Organic Coatings**, v. 118, p. 48-56, 2018.

ARORA, A.K.; NITHYA, R.; MISRA, S.; YAGI, T. Behavior of silver molybdate at high-pressure. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 196, p. 391-397, 2012.

AUGUGLIARO, V.; BELLARDITA, M.; LODDO, V.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; YURDAKAL, S. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.13, p. 224-245, 2012.

BAI, Y. Y.; WANG, F. R.; LIU, J. K. A new complementary catalyst and catalytic mechanism: Ag₂MoO₄/Ag/AgBr/GO heterostructure. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, p. 9873-9879, 2016.

BALDISSARELLI, V. Z.; SOUZA, T.; ANDRADE, L.; OLIVEIRA, L. F. C.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F.P.M. Preparation and photocatalytic activity of TiO₂-exfoliated graphite oxide composite using an ecofriendly graphite oxidation method. **Applied Surface Science**, v. 359, p. 868-874, 2015.

BELTRÁN, A.; GRACIA, L.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. First-principles study of pressure-induced phase transitions and electronic properties of Ag₂MoO₄. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 3724-3732, 2014.

BERA, S.; WON, DONG-IL.; RAWAL, S. B.; KANG, H. J.; LEE, W. I. Design of visible-light photocatalysts by coupling of inorganic semiconductors. **Catalysis Today**, v. xxx, p. xxx-xxx, 2019.

BETTI, B. C. M. Estudo do catalisador Ag₃PO₄ para o processo de fotodegradação em reatores solares, 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - **Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2013.

BORA, L. V.; MEWADA, R. K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 76, p. 1393-1421, 2017.

Brasil. Ministério do Meio Ambiente (MMA). **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**. Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p 3531-3555, 2018.

CAO, W.; AN, Y.; CHEN, L.; QI, Z.; Visible-light-driven $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ composites with enhanced photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 701, p. 350-357, 2017.

CHEN, D.; RAY, A. K. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO_2 . **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, p. 143-157, 1999.

CHEN, D.; RAY, A. K. External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation. **Catalysis Today**, v. 66, p. 475–485, 2001.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C.W.K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, p. 2997-3027, 2010.

COELHO, L. L.; Incorporação de lantânio e óxido de grafeno para modular a fotoatividade em nanopartículas de TiO_2 , 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - **Universidade Federal de Santa Catarina**, Florianópolis, 2017.

CUNHA, F. S.; SCZANCOSKI, J. C.; NOGUEIRA, I. C.; DE OLIVEIRA, V. G.; LUSTOSA, S. M. C.; LONGO, E.; CAVALCANTE, L. S. Structural, morphological and optical investigation of $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ microcrystals obtained with different polar solvents. **CrystEngComm**, v. 17, p. 8207–8211, 2015.

DANTAS, T. L. P.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Fenton and photo-Fenton oxidation of tannery wastewater. **Maringá**, v. 25, p. 91-95, 2003.

DANTAS, T. L. P.; MENDONÇA, V. P.; JOSÉ, H. J.; RODRIGUES, A. E.; MOREIRA, R. F. P. M. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, p. 77-82, 2006.

DHANABAL, R.; VELMATHI, S.; BOSE, A. C. High-efficiency new visible light-driven Ag₂MoO₄/Ag₃PO₄ composite photocatalyst towards degradation of industrial dyes. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 24, p. 8449–8463, 2016.

DONG, P.; YIN, Y.; XU, N.; GUAN, R.; HOU, G.; WANG, Y. Facile synthesis of tetrahedral Ag₃PO₄ mesocrystals and its enhanced photocatalytic activity. **Materials Research Bulletin**, v. 60, p.682-689, 2014.

ETACHERI, V.; VALENTIN, C. D.; SCHNEIDER, J.; BAHNEMANN, D.; PILLAI, S. C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 25, p. 1-29, 2015.

FABBRO, M. T.; SALIBY, C.; RIOS, L. R.; PORTA, F.A.L.; GRACIA, L.; LI, M. S.; ANDRÉS, J.; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E. Identifying and rationalizing the morphological, structural, and optical properties of β-Ag₂MoO₄ microcrystals, and the formation process of Ag nanoparticles on their surfaces: combining experimental data and first-principles calculations. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, p. 1-10, 2015.

FABBRO, M. T.; FOGGI, C. C.; SANTOS, L. P. S.; GRACIA, L.; PERRIN, C.; VERGANI, C. E.; MACHADO, A. L.; ANDRÉS, J.; CORDONCILLO, E.; LONGO, E. Synthesis, antifungal evaluation and optical properties of silver molybdate microcrystals in different solvents: a combined experimental and theoretical study. **Dalton Transactions**, v. 45, p. 10736-10743, 2016.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR, A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates. Part I: Synthesis, structure and photoactivity. **Cerâmica**, v. 59, p. 620-632, 2013.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the Adsorption in Solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-471, 1906.

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

GOUVEIA, A. F.; SCZANCOSKI, J. C.; FERRER, M. M.; LIMA, A. S.; SANTOS, M. R. M. C.; LI, M. S.; SANTOS, R. S.; LONGO, E.; CAVALCANTE, L. S. Experimental and theoretical investigations of electronic structure and photoluminescence properties of β -Ag₂MoO₄ microcrystals. **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 11, p. 5589-5599, 2014.

HASHIMOTO, K; IREI, H; FUJISHIMA, A. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, p. 4-20, 2005.

HO, Y.S. AND MCKAY, G. Pseudo-Second-Order Model for Sorption Processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, (1999).

HUO, Y.; WANG, Z.; ZHANG, J.; LIANG, C.; DAI, K. Ag SPR-promoted 2D porous g-C₃N₄/Ag₂MoO₄ composites for enhanced photocatalytic performance towards methylene blue degradation. **Applied Surface Science**, v. 459, p. 271-280, 2018.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")**, 2nd ed., Oxford: Blackwell Scientific Publications, 2014.

JIANG, H.; LIU, J. K.; WANG, J. D.; LU, Y.; YANG, X. H. Thermal perturbation nucleation and growth of silver molybdate nanoclusters by a dynamic template route. **CrystEngComm**, v. 17, p. 5511-5521, 2015.

JIAO, Z.; ZHANG, J.; LIU, Z.; MA, Z. Ag/AgCl/Ag₂MoO₄ composites for visible-light-driven photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 37, p. 67-75, 2019.

JIN, J.; LIANG, Q.; SONG, Y.; XU, S.; LI, Z.; YAO, C. Hydrothermal synthesis of g-C₃N₄/Ag₂MoO₄ nanocomposites for improved visible light photocatalytic performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 726, p. 221–229, 2017.

JÚNIOR, W. T. V. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 4, p. 339-343.

KAPP Jr., R.W. **Molybdenum**, v. 3, p. 383-388, 2014.

KUMAR, J. V.; KARTHIK, R.; CHEN, S. M.; MUTHURAJ, V.; KARUPPIAH, C. Fabrication of potato-like silver molybdate microstructures for photocatalytic degradation of chronic toxicity ciprofloxacin and highly selective electrochemical detection of H₂O₂. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, 2016.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LI, J.; LIU, F.; LI, Y. Fabrication of an Ag/Ag₂MoO₄ plasmonic photocatalyst with enhanced photocatalytic performance for the degradation of ciprofloxacin. **New Journal of Chemistry**, v. 42, p. 12054–12061, 2018.

LIMA, J. F.; MARTINS, R. F.; SERRA, O. A. Transparent UV-absorbers thin films of zinc oxide: Ceria system synthesized via sol–gel process. **Optical Materials**, v. 32, p. 56-60, 2012.

LIU, W.; SHEN, J.; YANG, X.; LIU, Q.; TANG, H. Dual Z-scheme g-C₃N₄/Ag₃PO₄/Ag₂MoO₄ ternary composite photocatalyst for solar oxygen evolution from water splitting. **Applied Surface Science**, v. 456, p. 369-378, 2018a.

LIU, X.; LI, W.; LI, H.; REN, C.; LI, X.; ZHAO, Y. Efficient $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ ternary photocatalyst: Synthesis, outstanding light harvesting, and superior hydroxyl radical productivity for boosted photocatalytic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 568, p. 54-63, 2018b.

LOEB, S. K.; ALVAREZ, P. J. J.; BRAME, J. A.; CATES, E. L.; CHOI, W.; CRITTENDEN, J.; DIONYSIOU, D. D.; LI, Q.; LI-PUMA, G.; QUAN, X.; SEDLAK, D. L.; WAITE, T. D.; WESTERHOFF, P. KIM, JAE-HONG. The Technology Horizon for Photocatalytic Water Treatment: Sunrise or Sunset?, **Environmental Science & Technology**, v. 53, p. 2937-2947, 2019.

LUIZ, D. B.; GENENA, A. K.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRÖDER, H. F. Tertiary treatment of slaughterhouse effluent: degradation kinetics applying UV radiation or H_2O_2 /UV. **Water Science & Technology**, v. 60, p. 1869, 2009.

LUIZ, D. B.; GENENA, A. K.; VIRMOND, E.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; GEBHARDT, W.; SCHRÖDER, H. F. Identification of degradation products of erythromycin arising from ozone and advanced oxidation process treatment. **Water Environment Research**, v. 82, p. 797-805, 2010.

LUIZ, D. B.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Kinetics of photocatalytic reduction of nitrate in synthetic and real effluent using TiO_2 doped with Zn as photocatalyst. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 90, p. 821-829, 2014.

MACHIDA, N; TANAKA, H; SHIGEMATSU, T; NAKANISHI, N. Preparation of silver ion conducting glasses containing two kinds of oxoanions and enhancement of conductivity of the glasses. **Solid State Ionics**, v. 70/71, p. 328-331, 1994.

MACHIDA, N; UEDA, A; TANAKA, H; SHIGEMATSU, T; NAKANISHI, N; TAKAHASHI, M; MINAMI, T. The structure of $\text{AgI-Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Ag}_2\text{PO}_3$ glasses studied by ^{31}P magic angle spinning (MAS) NMR and their silver ion conducting properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 192/193, p. 326-329, 1995a.

MACHIDA, N; UEDA, A; TANAKA, H; SHIGEMATSU, T; NAKANISHI, N; TAKAHASHI, M; MINAMI, T. Mixed anion effect of silver ion conducting glasses in the systems $\text{AgI-Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Ag}_2\text{PO}_4$ and $\text{AgI-Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Ag}_2\text{PO}_{3,5}$ and structural study by ^{31}P MAS-NMR. **Solid State Ionics**, v. 79, p. 273-278, 1995b.

MOURA, J.V.B.; FREITAS, T.S.; CRUZ, R.P.; PEREIRA, R.L.S.; SILVA, A.R.P.; SANTOS, A.T.L.; SILVA, J.H.; LUZ-LIMA, C.; FREIRE, P.T.C.; COUTINHO, H.D.M. $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ microcrystals: Characterization, antibacterial properties and modulation analysis of antibiotic activity. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 86, p. 242-247, 2017.

MOURA, J.V.B.; FILHO, J. G. S.; FREIRE, P. T. C.; LUZ-LIMA, C.; PINHEIRO, G.S.; VIANA, B. C.; MENDES-FILHO, J.; SOUZA-FILHO, A.G.; SARAIVA, G.D. Phonon properties of $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$: Raman spectroscopy and ab initio calculations. **Vibrational Spectroscopy**, v. 86, p. 97-102, 2016.

NAVARRO-PARDO, F; MARTÍNEZ-BARRERA, G; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, A. L.; CASTAÑO, V. M.; RIVERA-ARMENTA, J. L.; MEDELLÍN-RODRÍGUEZ, F.; VELASCO-SANTOS, C. Effects on the Thermo-Mechanical and Crystallinity Properties of Nylon 6,6 Electrospun Fibres Reinforced with One Dimensional (1D) and Two Dimensional (2D) Carbon. **Materials**, v. 6, p. 3494-3513, 2013.

NG, C. H. B.; FAN, W. Y. Uncovering metastable $\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ phase under ambient conditions. overcoming high pressures by 2,3-bis (2-pyridyl) pyrazine doping. **Crystal Growth & Design**, v. 15, p. 3032-3037, 2015.

NOBRE, F. X.; JUNIOR, W. A. G.; RUIZ, Y. L.; BENTES, V. L. I.; SILVA-MORAES, M. O.; SILVA, T. M. C.; ROCCO, M. L. M.; LARRUDÉ, D. R. G.; MATOS, J. M. E.; COUCEIRO, P. R. C.; BRITO, W. R. Facile synthesis of $n\text{TiO}_2$ phase mixture: Characterization and catalytic performance. **Materials Research Bulletin**, v. 109, p. 60-71, 2019.

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

OLIVEIRA, C. A.; VOLANTI, D. P.; NOGUEIRA, A. E.; ZAMPERINI, C. A.; VERGANI, C. E.; LONGO, E. Well-designed β - Ag_2MoO_4 crystals with photocatalytic and antibacterial activity. **Materials & Design**, v. 115, p. 73-81, 2017.

PADOIN, N.; ANDRADE, L.; ÂNGELO, J.; MENDES, A.; MOREIRA, REGINA DE FÁTIMA PERALTA MUNIZ.; SOARES, C. Intensification of photocatalytic pollutant abatement in microchannel reactor using TiO_2 and TiO_2 -graphene. **Science of The Total Environment**, v. 62, p. 2794-2802, 2016.

PADOIN, N; SOARES; C. An explicit correlation for optimal TiO_2 film thickness in immobilized photocatalytic reaction systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 381-388, 2017.

PANDIRI, M.; VELCHURI, R.; GUNDEBOINA, R.; MUGA, V. A facile in-situ hydrothermal route to construct a well-aligned β - $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction with enhanced visible light photodegradation: Mechanistic views. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 360, p. 231-241, 2018.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331-349, 2012.

ROBERTSON, P. K. J.; ROBERTSON, J. M. C.; BAHNEMANN, D. W. Removal of microorganisms and their chemical metabolites from water using semiconductor photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211, p. 161-171, 2012.

RODRÍGUEZ, E.M.; GORDILLO, M.V.; REY, A.; BELTRÁN, F.J. Impact of TiO_2 /UVA photocatalysis on THM formation potential. **Catalysis Today**, v. 313, p. 167-174, 2018.

ROJAS, M. L. B. Tratamento de fenol em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (rahlf) sob condições mesófilas, Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - **Universidade de São Paulo**, São Carlos, 2001.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Evaluation of the crystalline phases of supported titanium dioxide in red ceramic. **Cerâmica**, v. 56, p. 162-167, 2010.

SANTANA, Y. V. B.; GOMES, J. E. C.; MATOS, L.; CRUVINEL, G. H.; PERRIN, A.; PERRIN, C.; ANDRÈS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Silver molybdate and silver tungstate nanocomposites with enhanced photoluminescence. **Nanomaterials and Nanotechnology**, v. 4, p. 22, 2014.

SAUER, T. P.; NETO, G. C.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 149, p. 147-154, 2002.

SAUER, T. P.; CASARIL, L.; OBERZINER, A. L. B.; SOARES, J. L.; MOREIRA, R. F. P. M. Modeling of adsorptive filtration of a leather dye in a fixed bed column. **Separation Science and Technology**, v. 41, p. 501-513, 2006.

SCHRANK, S. G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRÖDER, H.F. Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 56, p. 411-423, 2004.

SCHRANK, S. G.; GEBHARDT, W.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRÖDER, H. F. Ozone Treatment of Tannery Wastewater Monitored by Conventional and Substance Specific Wastewater Analyses. **Ozone: Science & Engineering**, v. 39, p. 159-187, 2017.

SENA, R. F.; TAMBOSI, J. L.; GENENA, A. K.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRÖDER, H. FR.; JOSÉ, H. J. Treatment of meat industry wastewater using dissolved air flotation and advanced oxidation processes monitored by GC-MS and LC-MS. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, p. 151-157, 2009.

SHAO, N.; HOU, Z.; ZHU, H.; WANG, J.; FRANÇOIS-XAVIER, C. P. Novel 3D core-shell structured CQDs/Ag₃PO₄@Benzoxazine tetrapods for enhancement of visible-light photocatalytic activity and-photocorrosion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 232, p. 574-586, 2018.

SINGH, D. P.; SIROTA, B.; TALPATRA, S.; KOHLI, P.; REBHOLZ, C.; AOUDI, S. M. Broom-like and flower-like heterostructures of silver molybdate through pH controlled self assembly. **Journal of Nanoparticle Research**, v.14, n. 781, p1-11, 2012.

SMEATON, W. A. Carl Wilhelm Scheele. **Endeavour**, v. 10, n. 1, p. 1742-1786, 1986.

SOUZA, G. D. S. Síntese, caracterização e estudo da estabilidade do molibdato de prata (Ag₂MoO₄) e do tungstato de prata (Ag₂WO₄), Dissertação (Mestrado em Física) - **Universidade Federal do Piauí, Teresina**, 2017.

SOUSA G. S.; NOBRE, F. X.; ARAÚJO, E. A. J.; SAMBRANO, J. R.; ALBUQUERQUE, A. R.; BINDÁ, R. S.; COUCEIRO, P. R. C.; BRITO, W. R.; CAVALCANTE, L. S.; SANTOS, M. R. M. C.; MATOS, J. M. E. Hydrothermal synthesis, structural characterization and photocatalytic properties of β-Ag₂MoO₄ microcrystals: Correlation between experimental and theoretical data. **Arabian Journal of Chemistry**, v. xxx, p. xxx-xxx, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.07.011>

SOUSA, G. S.; NOBRE, F. X.; EDGAR ALVES ARAÚJO JÚNIOR, E. A. A.; SAMBRANO, J. R.; ALBUQUERQUE, A. R.; BINDÁ, R. S.; TANG, H.; FU, Y.; CHANG, S.; XIE, S.; TANG, G. Construction of Ag₃PO₄/Ag₂MoO₄ Z-scheme heterogeneous photocatalyst for the remediation of organic pollutants. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 38, p. 337-347, 2017.

SUAVE, J.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Degradation of polyvinylpyrrolidone by photocatalytic ozonation and evaluation of the influence of some operational parameters. **Ozone Science and Engineering**, v. 36, p. 560-569, 2014.

SZCZEPANIK, B. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review. **Applied Clay Science**, v. 141, p. 227-239, 2017.

TAMBANI, P. M. Estudo da degradação de fenol e seus intermediários pelo processo UV/H₂O₂, 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – **Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2011.
TAMBOSI, J. L.; DOMENICO, M. Di; SCHIRMER, W. N.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 81, p. 1426-1432, 2006.

TAMBOSI, J. L.; DE SENA, R. F.; GEBHARDT, W.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.; SCHRÖDER, H. F. Physicochemical and Advanced Oxidation Processes - A Comparison of Elimination Results of Antibiotic Compounds Following an MBR Treatment. **Ozone: Science & Engineering**, v. 31, p. 428-435, 2009.

TANG, H.; FU, Y.; CHANG, S.; XIE, S.; TANG, G. Construction of Ag₃PO₄/Ag₂MoO₄ Z-scheme heterogeneous photocatalyst for the remediation of organic pollutants. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 38, p. 337–347, 2017.

UMPLEBY, R. J.; BAXTER, S. C.; CHEN, Y.; SHAH, R. N.; SHIMIZU, K. D. Characterization of molecularly imprinted polymers with the Langmuir-Freundlich isotherm. **Analytical Chemistry**, v. 73, 4585-4591, 2001.

VALLE, A. C. M. Influência da adição de dióxido de titânio (TiO₂) nas propriedades físico-mecânicas de painéis MDP, 52 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - **Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**, Piracicaba, 2018.

VIEIRA, G. B. Obtenção, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica do TiO₂ dopado com cério e neodímio no tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos, Tese (Doutorado em Engenharia Química) - **Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis**, 2018.

VIEIRA, G. B.; JOSÉ, H. J.; PETERSON, M.; BALDISSARELLI, V. Z.; ALVAREZ, P.; MOREIRA, R. F. P. M. CeO₂ /TiO₂ nanostructures enhanced adsorption and photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous suspension. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, p. 325-336, 2018.

WANG, B.; GUO, L.; HE, M.; HE, T. Green synthesis of TiO₂ nanocrystals with improved photocatalytic activity by ionic-liquid assisted hydrothermal method. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.15, p9891-9898, 2013.

WANG, Z.; DAI, K.; LIANG, C.; ZHANG, J.; ZHU, G. Facile synthesis of novel butterfly-like Ag₂MoO₄ nanosheets for visible-light driven photocatalysis. **Materials Letters**, v.196, p. 373-376. 2017a.

WANG, Z.; ZHANG, J.; LV, J.; LIANG, C. Plasmonic Ag₂MoO₄/AgBr/Ag composite: Excellent photocatalytic performance and possible photocatalytic mechanism. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 791-798, 2017b.

WANG, Z.; HUO, Y.; ZHANG, J.; LU, C.; DAI, K.; LIANG, C. Facile preparation of two-dimensional Bi₂MoO₆@Ag₂MoO₄ core-shell composite with enhanced visible light photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 729, p. 100-108, 2017c

WANG, Y.; FUGETSU, B.; SAKATA, I.; MAO, W.; ENDO, M.; TERRONES, M.; DRESSSELHAUS, M. Preparation of novel tetrahedral Ag₃PO₄ crystals and the sunlight-responsive photocatalytic properties using graphene oxide as the template. **Carbon**, v. 119, p. 522-526, 2017d.

WANG, T.; XU, Z.; WU, L.; LI, B.; CHEN, M.; XUE, S.; ZHU, Y.; CAI, J. Enhanced photocatalytic activity for degrading phenol in seawater by TiO₂-based catalysts under weak light irradiation. **RSC Advances**, v. 7, p. 31921-31929, 2017e.

WETCHAKUN, K.; WETCHAKUN, N.; SAKULSERMSUK, S. An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 19-49, 2019.

WU, M.; LV, H.; WANG, T.; AO, Z.; SUN, H.; WANG, C.; AN, T.; WANG, S. Ag₂MoO₄ nanoparticles encapsulated in g-C₃N₄ for sunlight photodegradation of pollutants. **Catalysis Today**, v. 315, p. 205–212, 2018.

WYCKOFF, R. W. G. The crystal structure of silver molybdate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 44, n. 9, p. 1994-1998, 1922.

XIE, Y.; DAI, Y.; YUAN, X.; JIANG, L.; ZHOU, L.; WU, Z.; ZHANG, J.; WANG, H.; XIONG, T. Insight on the plasmonic Z-scheme mechanism underlying the highly efficient photocatalytic activity of silver molybdate/silver vanadate composite in rhodamine B degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 530, p. 493-504, 2018.

XING, Z.; ZHANG, J.; CUI, J.; YIN, J.; ZHAO, T.; KUANG, J.; XIU, Z.; WAN, N.; ZHOU, W. Recent advances in floating TiO₂-based photocatalysts for environmental application. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 225, p. 452-467, 2018.

XU, D.; CHENG, B.; ZHANG, J.; WANG, W.; YU, J.; HO, W. Photocatalytic activity of Ag₂MO₄ (M = Cr, Mo, W) photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 20153-20166, 2015.

YAN, X. GAO, Q.; QIN, J.; YANG, X.; LI, Y.; TANG, H. Morphology-controlled synthesis of Ag₃PO₄ microcubes with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 39, p. 9715-9720, 2013.

YANG, X.; WANG, Y.; XU, X.; QU, Y.; DING, X.; CHEN, H. Surface plasmon resonance-induced visible-light photocatalytic performance of silver/silver molybdate composites. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 38, p. 260–269, 2017.

ZHANG, J.; MA, Z. Novel β-Ag₂MoO₄ /g-C₃N₄ heterojunction catalysts with highly enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 7, p. 2163-2171, 2017a.

ZHANG, J.; MA, Z. AgI/β-Ag₂MoO₄ heterojunctions with enhanced visible-light-driven catalytic activity. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 81, p. 225-231, 2017b.

ZHANG, J.; MA, Z. Flower-like $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation.

Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 71, p. 156-164, 2017c.