

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**Instituto de Ciências Exatas**

**Departamento de Química**

Samuel Moura Breder

**Degradação de corantes e poluentes emergentes utilizando fotocatalisadores  
homogêneos e heterogêneos a base de molibdênio**

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICEx/DQ. 1560<sup>a</sup>

D. 851<sup>a</sup>

Samuel Moura Breder

**Degradação de corantes e poluentes emergentes utilizando fotocatalisadores  
homogêneos e heterogêneos a base de molibdênio**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química - Inorgânica.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Luiz Carlos Alves de Oliveira

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

B831d Breder, Samuel Moura.  
2023 D Degradação de corantes e poluentes emergentes utilizando fotocatalisadores homogêneos e heterogêneos a base de molibdênio [manuscrito] / Samuel Moura Breder. 2023.

77 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 71-73.

Apêndice: f. 74-77.

1. Química inorgânica – Teses. 2. Fotocatálise – Teses. 3. Molibdênio – Análise – Teses. 4. Corantes – Teses. 5. Poluentes – Teses. 6. Resíduos agrícolas – Teses. 7. Água – Reutilização – Teses. 8. Potencial zeta – Teses. 9. Determinação de tamanho de partícula – Teses. 10. Microscopia eletrônica de varredura – Teses. 11. Raios X – Difração – Teses. 12. Fluorescência de raio X – Teses. 13. Análise espectral – Teses. I. Oliveira, Luiz Carlos Alves de, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química  
Departamento de Química - ICEX

**"Degradação de Corantes e Poluentes Emergentes Utilizando Fotocatalisadores Homogêneos e Heterogêneos a Base de Molibdênio"**

**Samuel Moura Breder**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira -  
Orientador UFMG

Profa. Renata Costa Silva  
Araújo UFMG

Prof. Luciano Andrey  
Montoro UFMG

Belo Horizonte, 17 de julho de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Carlos Alves de Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 17/07/2023, às 17:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Costa Silva Araujo, Professora do Magistério Superior**, em 17/07/2023, às 18:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luciano Andrey Montoro, Professor do Magistério Superior**, em 17/07/2023, às 21:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2471415** e o código CRC **DB5A4E0C**.

---

Referência: Processo nº 23072.243605/2023-40 SEI nº 2471415

## AGRADECIMENTOS

Nem sei como agradecer a todos que me ajudaram a chegar a esse momento da minha vida, onde posso sentir que mais uma fase da mesma está chegando ao fim e uma nova está começando.

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus que sempre esteve ao lado em todos os momentos da minha vida, pois sem ele nada do que conquistei hoje seria possível.

Aos meus pais, Rozimar e Arlindo, por me ampararem nessa caminhada me inspirando e incentivando com seus exemplos de vida, que foram pilares para a construção de sonho. À minha avó Alzenir pelos conselhos, à minha irmã Alice que pelo apoio e carinho do seu modo especial.

E aos meus amigos que fazem parte da Trupe Caos, Luísa (Legolas/Gaspar), Rodrigo (Rodrigo), Marden (Raney), Victor (O Censurado), e o restante dos membros da trupe. E também aos novos companheiros que fiz nesses dois últimos anos, como o espaço é curto sinto que não poderei contar às histórias que vivemos, mas gostaria de ressaltar Leandro e Richard (Será que esse é seu nome mesmo) que sempre me ajudaram nos momentos difíceis, me dando conselhos e rindo nas horas de alegria e tristeza. Espero que Deus continue abençoando nossa amizade.

E ao Laboratório de Materiais Avançados (LMA) e ao meu orientador Luiz Carlos por ter aberto essa porta e por toda ajuda durante o Mestrado.

“Ao Senhor (YHWH) pertence a terra e  
tudo o que nela se contém, o mudo e os  
que nele habitam...”  
Sl. 24.1

## RESUMO

A água é um recurso natural fundamental à vida, desenvolvimento econômico e ao bem estar social, possuindo uma infinidade de usos, dos mais simples aos mais complexos. Apesar de ser um bem público, vem se tornando pouco a pouco um recurso escasso que precisa ser cuidado com muito discernimento. No último ano, a população mundial teve uma taxa de crescimento de 0,9%, indicando um aumento de 67 milhões de pessoas (o Brasil teve uma taxa de crescimento de 0,5%, indicando um aumento de 1,1 milhão pessoas), o que proporciona também um aumento no consumo de água. E, por consequência, haverá um aumento na demanda por alimentos e uso de recursos hídricos para sua produção, bem como nas atividades industriais diversas. Nesse sentido, torna-se cada vez mais importante se encontrarem novas formas de tratar os efluentes, principalmente os agrícolas, cuja atividade é responsável pelo maior percentual de consumo de água. Dessa forma, a degradação fotocatalítica se apresenta como muito promissora, já que dependendo do percentual de remoção de agentes nocivos seria possível a reutilização do efluente em algumas atividades no meio agrícola, diminuindo assim o consumo de água. Nesse trabalho foi possível sintetizar e caracterizar compostos à base de molibdênio modificado para fotodegradação da molécula de Rodamina B (Molécula modelo) e de um efluente agrícola real. Dentre os três compostos para reações homogêneas, o MoPH foi o que apresentou os resultados mais promissores para a remoção do corante (acima de 90 % da Rodamina B em 5 horas de reação). Sendo assim, esse material foi utilizado para as reações de fotodegradação do efluente agrícola, sendo obtida uma redução de aproximadamente de 75% de percentual de carbono.

**Palavras-chaves:** fotocatalise homogênea; poluentes Emergentes; reciclagem de água; efluente agrário.



## ABSTRACT

Water is a fundamental natural resource for life, economic development and social well-being, having an infinity of uses, from the simplest to the most complex. Despite being a public good, it has gradually become a scarce resource that needs to be handled with great discernment. In the last year the world population had a growth rate of 0.9%, indicating an increase of 67 million people (Brazil had a growth rate of 0.5%, indicating an increase of 1.1 million people), which also provides an increase in water consumption. And consequently there will be an increase in demand for food and use of water resources for its production, as well as in various industrial activities. In this sense, it becomes increasingly important to find new ways to treat effluents, especially agricultural ones, whose activity is responsible for the highest percentage of water consumption. In this way, photocatalytic degradation appears to be very promising, since depending on the percentage of removal of harmful agents, it would be possible to reuse the effluent in some activities in the agricultural environment, thus reducing water consumption. In this work it was possible to synthesize and characterize molybdenum-based compounds modified for photodegradation of the Rhodamine B molecule and a real agricultural effluent. Among the three compounds for homogeneous reactions, MoPH was the one that presented the most promising results for dye removal (above 90% of Rhodamine B in 5 hours of reaction). Therefore, this material was used for the photodegradation reactions of the agricultural effluent, obtaining a reduction of approximately 75% of carbon percentage.

**Keywords:** homogeneous photocatalysis; emerging pollutants; water recycling; agricultural effluent.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ocorrência da água no planeta Terra e no Brasil.

Figura 2a: Consumo de água no Brasil no ano de 2021.

Figura 2b: Projeção para o consumo de água no Brasil no ano de 2030.

Figura 3: Esquema reacional da obtenção do azul de molibdênio.

Figura 4: Representação dos clusters possíveis de molibdênio.

Figura 5: Mecanismo de fotoativação de um semicondutor.

Figura 6: Estrutura química da Rodamina B.

Figura 7: Estruturas químicas de poluentes emergentes.

Figura 8: Esquema de mecanismo de oxidação do PhSMe através do peroxomolibdato.

Figura 9: Esquema de mecanismo de desintoxicação do gás mostrada através do peroxomolibdato.

Figura 10: Espectrômetro de UV-Vis Shimadzu UV-2600.

Figura 11: Diagrama de band-gap para materiais condutores, semicondutores e isolantes.

Figura 12: Concentração iônica e a diferença de potencial em função da distância da superfície carregada de uma partícula suspensa em um meio de dispersão.

Figura 13: Espalhamento da luz.

Figura 14: ZetaSiser PRO.

Figura 15: Volume interação entre o feixe de elétrons e a amostra.

Figura 16: Caixa de Fotocatálise.

Figura 17: Fluxograma das reações.

Figura 18: Compostos a base de molibdênio.

Figura 19: Espectro de absorção na região do UV-Vis-Infravermelho próximo.

Figura 20: Gráfico Tauc-Plot.

Figura 21a: Distribuição de Tamanho de Partícula.

Figura 21b: Distribuição de Potencial Zeta.

Figura 22: (a) Espectro de absorção na região do UV-Vis-Infravermelho próximo do MoPH90K, (b) Gráfico Tauc-Plot

Figura 23: Difratoograma de Raios-X do compostos MoPH90K.

Figura 24: Estrutura químicas das fases presentes no composto MoPH90K.

Figura 25: Estrutura química do íon metálico  $[Mo_7O_{22}(O_2)_2]^{6-}$ .

Figura 26: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do composto MoPH90K.

Figura 27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura acoplada a sistema de dispersão de energia para o mapeamento químico do composto MoPH90K.

Figura 28: Análise de composição do composto MoPH90K obtido do mapeamento químico.

Figura 29: Espectro na região visível-ultravioleta da reação de fotólise.

Figura 30: Cinética da reação de degradação da Rodamina B com o MoPMH em luz ambiente na região entre 450 nm a 650 nm.

Figura 31: Cinética da reação de degradação da Rodamina B com o MoPMH em luz ambiente na região infravermelho proximo e ultravioleta.

Figura 32: Espectro da reação de degradação da Rodamina B com o MoPMH com luz UV-C.

Figura 33: Gráfico comparativo entre as reação de degradação Rodamina B com MoPMH.

Figura 34a: Cinética da reação de degradação da Rodamina B com o MoPM em luz ambiente na região visível.

Figura 34b: Cinética da reação de degradação da Rodamina B com o MoPM em luz ambiente na região de ultravioleta.

Figura 35a: Espectro da reação de degradação da Rodamina B com o MoPM com luz UV-C.

Figura 35b: Gráfico comparativo entre as reação de degradação Rodamina B com MoPM.

Figura 36: Cinética da reação de degradação da Rodamina B com o MoPH em luz ambiente.

Figura 37: Cinética da reação de degradação da Rodamina B com o MoPH em luz ambiente na região do ultravioleta

Figura 38: Espectro da reação de degradação da Rodamina B com o MoPH em luz UV-C.

Figura 39: Espectro da reação de degradação da Rodamina B com o MoPH em luz UV-C na região do ultravioleta.

Figura 40: Gráfico comparativo entre as reação de degradação Rodamina B com MoPH.

Figura 41: Cinética da reação de degradação da Rodamina B com o MoPH em luz UV-C.

Figura 42: Cinética da reação de degradação da Rodamina B com o MoPH em luz UV-C (a). Linearização da cinética da reação de degradação da Rodamina B com o MoPH em luz UV-C (b).

Figura 43: Espectro da reação de degradação da Rodamina B com o MoPH90K em luz visível.

Figura 44: Espectro da reação de degradação da Rodamina B com o MoPH90K em luz UV-C

Figura 45: Cinética da degradação do efluente agrícola com o composto MoPH em luz ambiente.

Figura 46: Tratamento Estatístico da Análise Elementar da reação entre Efluente Agrícola e o MoPH em luz ambiente.

Figura Suplementar 1:Imagens de microscopia eletrônica de varredura do composto MoPH90K.

Figura Suplementar 2: Reações de degradação da Rodamina B após 7 dias.

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Quantificação de Elementos do composto MoPH90K através de Fluorescência de raios-x.

Tabela 2: Análise de composição do composto MoPH90K obtido do mapeamento químico.

Tabela 3: Tratamento Estatístico da Análise Elementar do Efluente Agrícola.

Tabela 4: Tratamento Estatístico da Análise Elementar da reação Fotólise do Efluente Agrícola.

Tabela 5: Tratamento Estatístico da Análise Elementar da reação entre Efluente Agrícola e o MoPH em luz ambiente.

Tabela 6: Tratamento Estatístico da Análise Elementar da reação entre Efluente Agrícola e o MoPH em luz UV-C.

Tabela Suplementar 1: Análise Elementar do Efluente Agrícola.

Tabela Suplementar 2: Análise Elementar da reação de fotólise do Efluente Agrícola.

Tabela Suplementar 3: Análise Elementar da reação entre Efluente Agrícola e o MoPH em luz ambiente.

Tabela Suplementar 4: Análise Elementar da reação entre Efluente Agrícola e o MoPH em luz UV-C.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1.	Molibdênio	20
2.2.	Fotocatálise	22
2.3.	Rodamina B	24
2.4.	Efluentes Agrícolas e Poluentes Emergentes	25
3.	OBJETIVOS	29
3.1.	Objetivos Gerais	29
3.2.	Objetivos Específicos	29
4.	METODOLOGIA	30
4.1.	Síntese dos compostos de molibdênio	30
4.1.1.	Reação do Composto 1 – MoPMH	30
4.1.2.	Reação do Composto 2 – MoPM	30
4.1.3.	Reação do Composto 3 – MoPH	30
4.1.4.	Reação do Composto 4 – MoPH90K	31
4.2.	Caraterizações dos compostos de molibdênio	31
4.2.1.	Espectroscopia de UV-vis	31
4.2.2.	Potencial Zeta e Tamanho de Partícula	34
4.2.3.	Difração de Raios-X	36
4.2.4.	Fluorescência de Raios-X	37
4.2.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura e Mapeamento Químico	39
4.3.	Reações de degradação da Rodamina B	39
4.3.1.	Preparo da Solução de Rodamina B 25ppm	39
4.3.2.	Reação do Composto 1 – MoPMH	39
4.3.3.	Reação do Composto 2 – MoPM	39
4.3.4.	Reação do Composto 3 – MoPH	39
4.3.5.	Reação do Composto 4 – MoPH90K	40
4.3.6.	Caixa de Fotocatálise	40
4.4.	Reações de degradação do efluente agrícola	41
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1.	Compostos de molibdênio	42
5.2.	Caraterizações dos compostos de molibdênio homogêneos	42

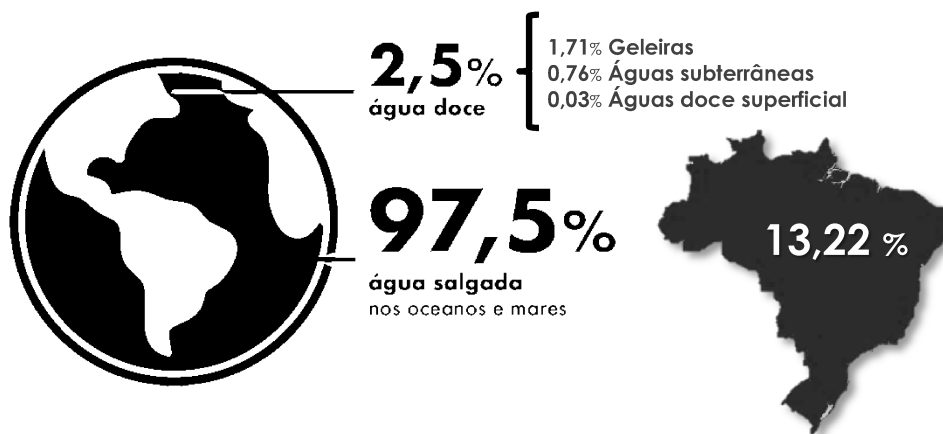
5.2.1. Espectroscopia de UV-Vis-Infra Vermelho Próximo	42
5.2.2. Potencial Zeta e Tamanho de Partícula	45
5.3. Caracterizações dos compostos de molibdênio heterogêneos	46
5.3.1. Espectroscopia de UV-Vis-Infra Vermelho Próximo	46
5.3.2. Difração de Raios-X	47
5.3.3. Fluorescência de Raios-X	49
5.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Mapeamento químico	50
5.4. Reações de degradação da Rodamina B	53
5.4.1. Reação de Fotólise	53
5.4.2. Materiais homogêneos	54
5.4.2.1. Reação do Composto 1 – MoPMH	54
5.4.2.2. Reação do Composto 2 – MoPM	57
5.4.2.3. Reação do Composto 3 – MoPH	58
5.4.3. Materiais heterogêneos	66
5.4.3.1. Reação do Composto 4 – MoPH90K	66
5.5. Reações de degradação do efluente agrícola	66
6. CONCLUSÃO	70
REFERÊNCIAS	71
APÊNDICE	74



## 1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural fundamental à vida, ao desenvolvimento econômico e ao bem estar social, possuindo uma infinidade de usos, dos mais simples aos mais complexos. Apesar de ser um bem público, vem se tornando pouco a pouco um recurso escasso que precisa ser cuidado com muito discernimento. A quantidade das águas doces no planeta sempre foram essenciais para manter os ciclos de vida, a biodiversidade dos organismos e a sobrevivência da espécie humana, como demonstrado na Figura 1. Pode-se notar que o Brasil possui uma quantidade acima de 10% da água doce mundial própria para o consumo humano, indicando que é necessário que haja uma preservação de esse recurso tão importante para a manutenção da vida em uma escala global.

**Figura 1:** Ocorrência da água no planeta Terra e no Brasil.

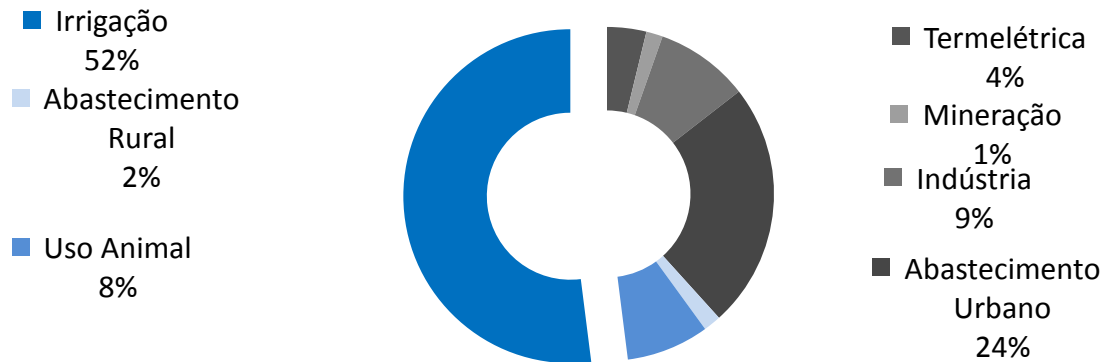


**Fonte:** Adaptado Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA)

Devido ao crescimento da população, no último ano, a população mundial teve uma taxa de crescimento de 0,9%, indicando um aumento de 67 milhões de pessoas. Enquanto o Brasil teve uma taxa de crescimento de 0,5%, indicando um aumento de 1,1 milhões pessoas. Por consequência, haverá um aumento na demanda por alimentos, e uso de recursos hídricos para a produção destes alimentos, seja de origem vegetal ou animal, bem como nas indústrias e no próprio consumo humano.

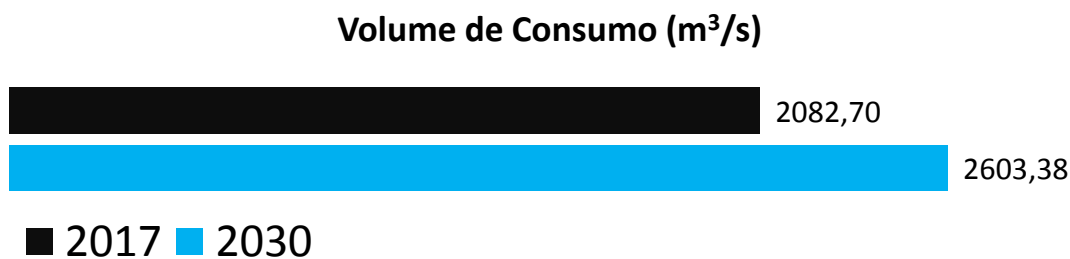
De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) e Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA), o Brasil teve crescimento da agricultura entre os anos de 2021 e 2022 de 12,5%, acarretando em um aumento de consumo de água, como está descrito nas Figuras 2a e 2b.

**Figura 2a:** Consumo de água no Brasil no ano de 2021.



**Fonte:** Adaptado Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA).

**Figura 2b:** Projeção para o consumo de água no Brasil no ano de 2030.



**Fonte:** Adaptado Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA).

Os efluentes domésticos são provenientes de 24% do consumo de água no ano 2021, e são compostos em grande parte de água e junto a ela misturam-se materiais sólidos suspensos ou dissolvidos, como matéria orgânica, gordura e também organismos patogênicos como bactérias, vírus, parasitas e protozoários.

Já os efluentes agrícolas são provenientes da irrigação, uso animal e abastecimento; que somados de 62% consomem de água no Brasil. De acordo com o Serviço Nacional de Aprendizagem Rural (SENAR), os efluentes agrícolas possuem elevadas concentrações de sólidos totais, óleos, graxas, sódio, diversos sais, fungicidas e resíduos de fertilizantes. Sendo que esses compostos podem possuir características nocivas aos seres humano de varias formas, como por exemplo, há diversos tipos de compostos que são utilizados em plantas para

o controle de pragas que possuem a capacidade de até certo nível induzirem câncer em pessoas.

Como há um aumento no consumo de água de Brasil previsto de 23,49% até 2030, isso indica que também a geração de efluente aumentará. Torna-se assim, cada vez mais importante se encontrarem novas formas de tratar os efluentes, principalmente os agrícolas já que são provenientes do maior percentual de consumo de água.

A área irrigada no Brasil está em torno de três milhões de hectares, que representa apenas 1,9% dos 155,0 milhões de hectares cultivados. A região Sul apresenta 35% da área irrigada, seguida da região Sudeste com 30%, Nordeste com 24% e as regiões Centro-Oeste e Norte, juntas, com 11% do total. Porém os desperdícios de água na irrigação agrícola ocorrem devido ao uso de métodos de irrigação que favorecem perdas de até 60% da água por evaporação, como a inundação, os sulcos rasos, o pivô central e a aspersão. Contudo, deve-se considerar que a produtividade é aumentada com a irrigação, reduzindo a necessidade de expansão da fronteira agrícola.

No Brasil, a prática do reuso na irrigação agrícola é ainda nova, restringindo-se praticamente às imensas áreas de cana-de-açúcar irrigadas com vinhaça. Alguns entraves legislativos e técnicos têm limitado sua expansão não apenas no Brasil, mas também em outros países. Entre os entraves políticos podem-se citar: (i) Falta de tratamento de esgoto e dejetos e risco de uso de produtos não tratados para o ambiente e saúde pública; (ii) falta de estudos que subsidiem a construção de legislação que regulamente o reuso; (iii) falta de legislação apropriada para cada tipo de efluente; (iv) elevado custo de investimento inicial em sistemas de tratamento e distribuição; (v) baixa competitividade de custo de água de reuso, quando comparada à água tratada.

Ensaio de irrigação e plantação com milho foi conduzido pela equipe do Prof. Bruno Coraucci Filho, da Unicamp, durante quatro anos, usando efluente sanitário tratado em lagoa anaeróbia e em reator anaeróbio de bambu (BERTONCINI, 2008). Foram utilizadas diversas taxas de irrigação, que foi efetuada pelo método de sulcos rasos. Avaliou-se a presença de nitrogênio, patógenos e metais pesados no solo, na água coletada no perfil do solo e na água subterrânea coletada de poços de monitoramento. A irrigação com efluente não alterou a fertilidade do solo, havendo necessidade de adubação completa de fósforo e potássio. Houve pequeno incremento de P, Ca, S, Cu e Zn com a aplicação de efluentes. O teor de matéria orgânica permaneceu constante, pois sua natureza proporciona rápida degradação em solos sob condições tropicais. Houve redução de 99% nos valores de carbono orgânico total e de DQO e DBO na água coletada no solo, indicando que solos são bons depuradores da carga

orgânica. Foram verificados teores de nitrato acima do valor permitido em 60% dos líquidos coletados no perfil do solo, indicando riscos de contaminação da água subterrânea. Indícios da lixiviação de vírus nos poços de monitoramento da água subterrânea foram observados. A produtividade da safra de inverno foi maior que a das safras de verão, indicando que o fornecimento de água via efluente pode ser benéfico à cultura em épocas secas. A absorção de metais pesados pelas plantas não foi significativo

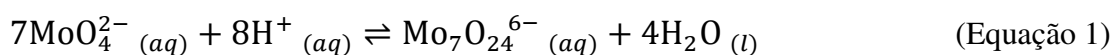
Na literatura há diversos estudos que visam à remoção ou degradação desses compostos. Um exemplo que é bastante estudado é a fotodegradação, sendo assim esse tipo de reação poderia ser uma rota para se tratar esse tipo efluente, já que dependendo do percentual de remoção/degradação desses agentes nocivos seria possível a reutilização de efluente em algumas atividades no meio agrícola diminuindo assim o consumo de água.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Molibdênio

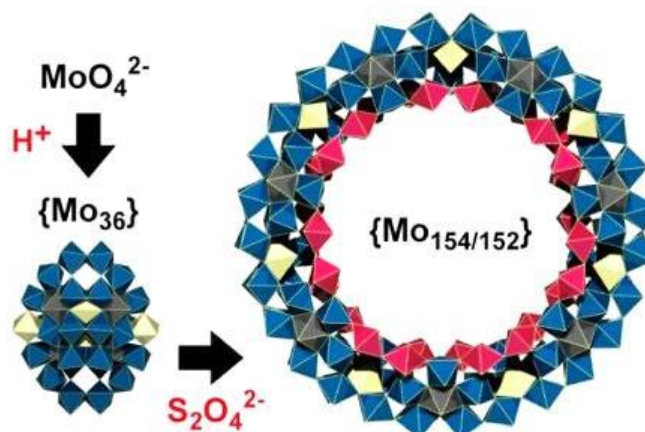
O molibdênio é um metal de transição que em condições ambientes se encontra no estado sólido, com característica de ser um metal com alto ponto de fusão. O molibdênio não é encontrado naturalmente como um metal livre ( $\text{Mo}^0$ ), mas sim em diversos estados de oxidação em vários minerais.

As maiorias dos compostos de molibdênio possuem baixa solubilidade em água, porém o íon de molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) possui uma certa solubilidade no meio aquoso. E essa solubilidade pode ser aumentada pela diminuição do pH do meio transformando os íons molibdato em um polioxometalado, como descrito na equação química 1. (NAKAMURA et al., 2015)



Há estudos na literatura que mostram que esse polioxometalado de molibdênio pode ter a estrutura modificada através de um tratamento por meio do uso de um redutor como o íon de ditionito ( $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ) ou o ácido ascórbico, podendo assim gerar uma estrutura com o formato de um círculo, um cluster chamado Azul de Molibdênio ou roda de molibdênio, como é demonstrando na Figura 3. Contudo essa estrutura pode variar de acordo com os tipos de redutores, o pH do meio reacional, a concentração do sal de molibdênio e a temperatura.

**Figura 3:** Esquema reacional da obtenção do azul de molibdênio.

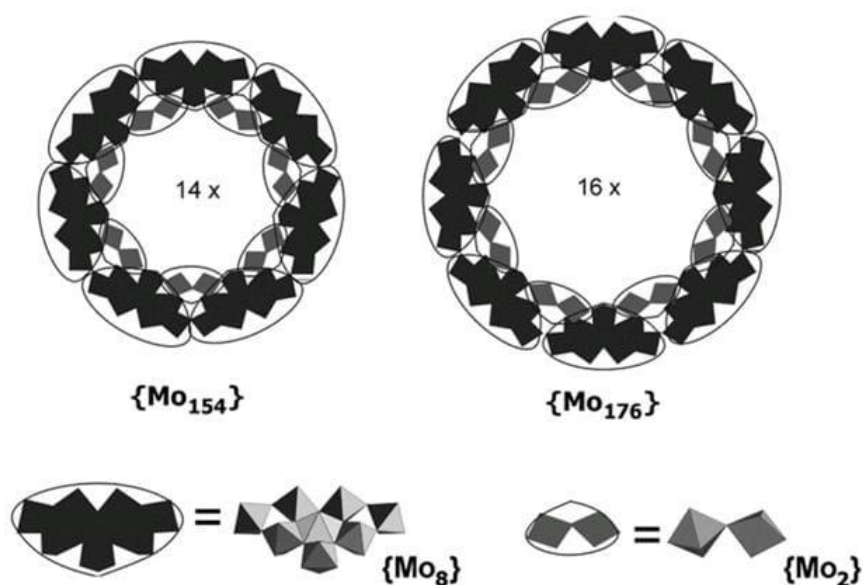


Fonte: NAKAMURA et al., 2015.

A família de aglomerados polioxometalato (POM) que serão estudados nesse trabalho é denominada Azul de Molibdênio. Sua cor característica como fica evidenciada pelo nome da família é o azul que advém da redução do  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  para  $\text{Mo}^{\text{V}}$  e sua estrutura é um cluster com dois estados de oxidação possíveis para o molibdênio. Uma das possíveis fórmulas estrutural para esse composto é  $[\text{Mo}_{176}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{16-}$  e sua estrutura chama a atenção para a quantidade de oxigênios presentes que podem oxidar a matéria orgânica (CRONIN; BEUGHOLT; MÜLLER, 2000). A absorvância do azul de molibdênio, segundo a literatura, foi observada no intervalo de 700-800 nm. (AKIMOV et al., 2018).

A síntese desse composto polioxometalato é relativamente simples e consiste em acidificar uma solução aquosa contendo íons molibdato para, posteriormente, realizar sua redução. É importante destacar que as condições reacionais são determinantes na obtenção do composto, visto que é possível sintetizar o cluster com  $\text{Mo}_{154}$  ou  $\text{Mo}_{176}$ , a Figura 4 ilustra os dois tipos de cluster possíveis. Nessa situação, as condições a serem observadas são: a concentração do íon molibdato, a natureza do redutor, o tipo de eletrólito, a concentração do eletrólito, o valor de pH e a temperatura. Para sintetiza o  $\text{Mo}_{154}$  é necessário que o pH esteja abaixo de 2 e que o teor de íons molibdato seja expressivo. (CRONIN; BEUGHOLT; MÜLLER, 2000)

**Figura 4:** Representação dos clusters possíveis de molibdênio.



Fonte: L. Cronin 2000

De acordo com MAKSIMOVSKAYA (2013) a redução do heteropoliácido  $H_3[PMo_{12}O_{40}]_{(aq)}$  foi acompanhada quantitativamente por  $^{31}P$  RMN em suas soluções aquosas diluídas. Os ânions HPA ("blues") reduzidos em um, dois e quatro elétrons foram detectados, e suas concentrações relativas foram avaliadas em diferentes graus totais de redução.

## 2.2 Fotocatálise

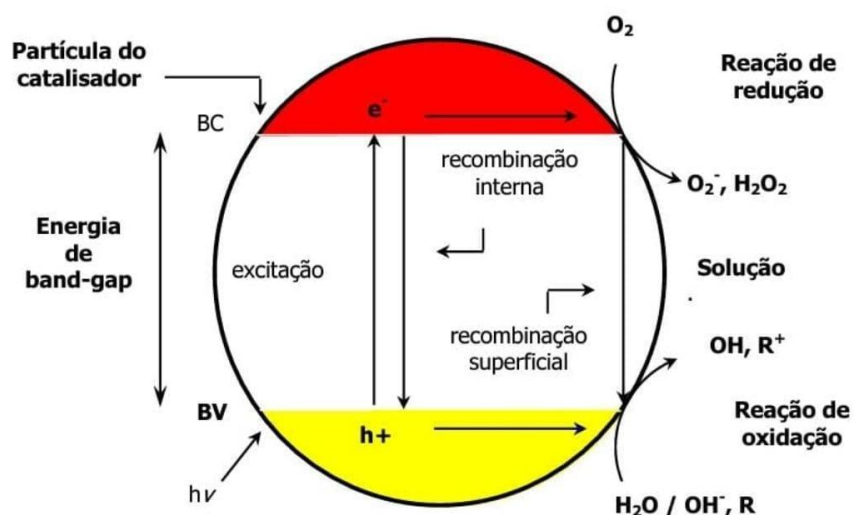
A fotocatálise é um processo oxidativo avançado bastante estudado e utilizado. O seu uso foi documentado pela primeira vez em 1983 e, até os dias atuais, repercute de maneira positiva no tratamento de poluentes (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). O princípio básico da fotocatálise está fundamentado no uso de catalisadores aliado à incidência de luz em busca da mineralização de poluentes obtendo produtos menos nocivos (LACEY; SCHIRMER, 2008). A fotocatálise é dita como heterogênea quando o catalisador não se encontra na mesma fase do meio reacional. No caso da fotocatálise homogênea, ocorre o contrário, ambos estão na mesma fase e esse será o processo utilizado neste trabalho.

De acordo com KARIM (2022) e colaboradores mostram que fotocatalisadores possuem a capacidade de degradar compostos orgânicos presente em águas residuais. Sendo que foi estudado por esses pesquisadores que o uso de um fotocatalisador nesses processos de remoção de compostos orgânicos fazem com que o custo e o impacto ambiental, devido ao fato que fotocatalisadores possuem a capacidade de serem reutilizados. Essa aplicação se dá mais com o uso de fotocatalisadores heterogêneos, contudo há também processos que aplicam a fotocatálise homogênea na degradação de compostos orgânicos em meio aquoso.

A fotocatálise se inicia com a incidência da radiação eletromagnética sob o meio reacional de maneira a ocasionar a excitação do fotocatalisador. Essa energia fornecida deve obrigatoriamente suprir a energia do band-gap, isto é, a energia necessária para que os elétrons presentes na banda de valência do semicondutor sejam promovidos para a banda de condução. Nesse momento é formado um par elétron/buraco que pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do fotocatalisador gerando os radicais (LACEY; SCHIRMER, 2008), esse processo está descrito na Figura 5.

Os potenciais gerados são suficientes para a formação de radicais a partir de moléculas de água que são absorvidas. Outras espécies como o oxigênio também podem se tornar radicalares ao entrar em contato com a superfície do fotocatalisador em uma reação de redução. A eficiência do processo de fotocatálise está diretamente relacionada à captura do elétron pelo oxigênio de forma a evitar a recombinação do par elétron/buraco.

**Figura 5:** Mecanismo de fotoativação de um semicondutor.



Fonte: Jardim, 2004

Esses polioxometalatos são especificamente relevantes por apresentarem algumas propriedades interessantes e, conseqüentemente, grande potencial de aplicação em algumas áreas. Cita-se, propriamente, a probabilidade de sua aplicação em reações catalíticas de maneira a atuar como fotocatalisador em reações de degradação de poluentes. (CRONIN; BEUGHOLT; MÜLLER, 2000). Tal possibilidade pode ser confirmada, investigando algumas propriedades como a faixa de absorção e valor de band-gap concluindo sobre sua sensibilidade a luz e sua capacidade como semicondutor.

De acordo com TIAN, 2023 e colaboradores foi demonstrado que o compósito entre uma matriz de lignina e  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  possui a capacidade de fotodegradar a matéria orgânica com a presença de luz visível, nesse estudo a molécula alvo foi o Azul de Metileno. Sob condições ótimas, a eficiência de degradação do Azul de Metileno (MB) sobre  $\text{LC}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  foi de 95,34% em 1 hora sob irradiação de luz visível, e a constante de taxa de reação (k) foi 18,96 vezes maior que a do  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  puro. O desempenho fotocatalítico aprimorado de  $\text{LC}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  foi devido ao efeito sinérgico entre adsorção-fotocatálise e vacâncias de oxigênio de superfície enriquecidas, o que promove muito a separação de portadores de carga fotogerados. Além disso, a remoção da degradação MB com  $\text{LC}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  diminuiu 3,84% em 1 h sob irradiação de luz visível após quatro ciclos, ilustrando excelente estabilidade e reutilização no processo de reciclagem fotocatalítica. Notavelmente, o bandgap de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  diminuiu de

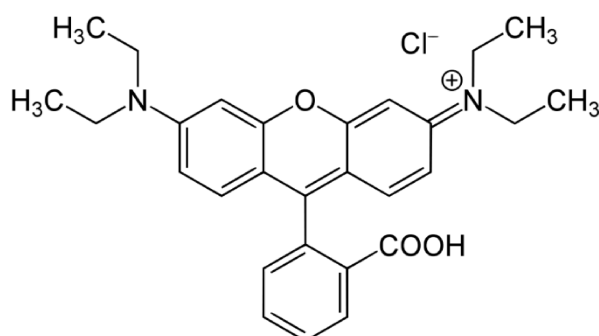


2,66 eV para 2,26 eV com a adição de lignina-biocarvão e também foi demonstrado que os radicais  $\bullet\text{OH}$  foram os principais radicais ativos no processo fotocatalítico.

### 2.3 Rodamina B

Uns dos objetos de estudo deste trabalho, a Rodamina B é um corante tradicionalmente conhecido devido à sua característica tóxica. Possui ampla utilização no mercado têxtil devido às suas propriedades de alta solubilidade e boa fixação que despertam o interesse das indústrias. Apresenta coloração rosa com tom avermelhado e faz parte da classe dos xantenos exibindo expressiva estabilidade em uma grande faixa de pH. Rodamina B, cujo nome segundo a IUPAC é 9-(2- carboxifenil – 6 – dietilamino – 3 – xantenilideno – dietilamônio), tem massa molecular correspondente à 479,02 g/mol e fórmula química  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$  e sua estrutura química está descrita pela Figura 6 (MATOS, 2018).

**Figura 6:** Estrutura química da Rodamina B.



**Fonte:** (DE SOUZA et al., 2018)

Diante das múltiplas aplicações existentes para a Rodamina B, a mais usual diz respeito ao seu uso como traçador fluorescente para determinação de vazão de fluxos d'água. É usada, ainda, como laser e como manufatura de cartuchos para impressora jato de tinta. Possui um mercado expressivo na microscopia de fluorescência, citometria de fluxo e em testes do tipo ELISA (ALMEIDA, 2011). No que tange à sua utilização no setor têxtil, sua finalidade está voltada para o processo de tingimento de produtos como a seda, algodão e couro. É amplamente empregada também como corante biológico (SHAKIR et al., 2010).

Em virtude de sua extensa presença em diversos setores são necessários meios de remediação do poluente de forma a garantir a segurança frente aos seus efeitos tóxicos e

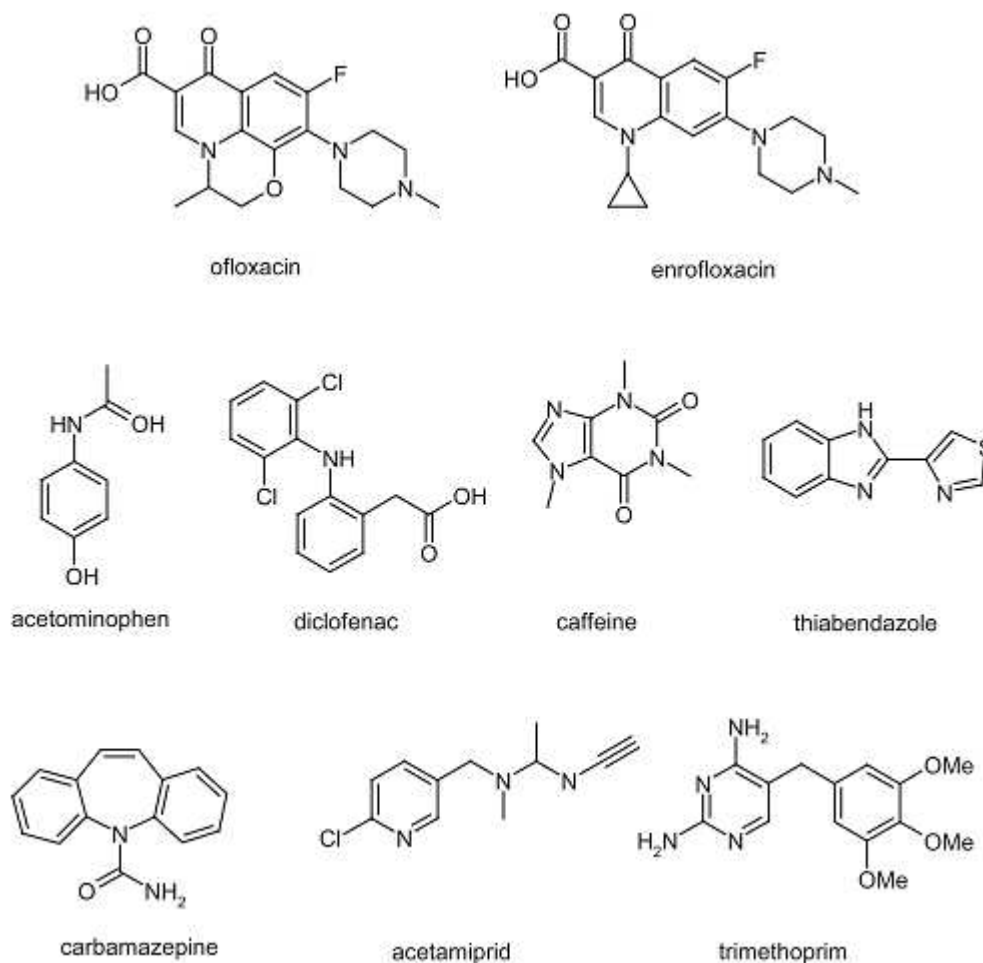
promover a diminuição dos impactos ambientais. Para isso CHEN (2015) e colaboradores mostraram que nanoplacas de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  hibridizadas com nanofolhas  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  podem ser usadas como fotocalisadores de heterojunção responsivos à luz visível para degradar a Rodamina B de forma eficiente. Os resultados obtidos no trabalho mostram que o compósito com 20% das nanoplacas de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  e 80% das nanofolhas  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  apresentou 100% de remoção da molécula de estudo em 40 minutos, já o material puramente composto de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  apresentou também bons resultados com 40 minutos de reação foi possível remover cerca de 70% da Rodamina B (BORA; MEWADA, 2017; CHEN et al., 2015).

#### 2.4. Efluentes Agrícolas e Poluentes Emergentes

A preocupação emergente em relação à remediação da poluição ambiental tem se expandido tremendamente nos últimos anos. As indústrias farmacêuticas e os setores agrícolas liberam uma enorme quantidade de resíduos contendo poluentes tóxicos em níveis residuais, o que representa um sério impacto no meio ambiente e na saúde humana. Para lidar com o efeito de contaminantes perigosos e tóxicos, inúmeras metodologias foram desenvolvidas para o tratamento de efluentes lançados pelas indústrias agroquímica e farmacêutica. Entre eles, a fotocatalise ganhou muito mais atenção para a degradação de poluentes devido ao seu baixo custo, maior capacidade, abordagens ecológicas e ecológicas. Os fotocatalisadores são o substrato que desempenha um papel fundamental na remoção de poluentes através da fotocatalise, acelerando as reações químicas necessárias usando uma fonte de luz. (SARAVANAN et al., 2022).

Um estudo conduzido no Sudeste da Espanha feito por BERNABEU (2011) e colaboradores analisaram a água residual da região e em uma análise preliminar foi mostrada a presença de quantidades significativas de nove poluentes emergentes (ordem de grandeza de ng/l): trimetoprima, ofloxacina, enrofloxacin, claritromicina, paracetamol, diclofenaco, cafeína, tiabendazol e carbamazepina; e vestígios de outros dois foram detectados, acetamipride e eritromicina, como está descrito na Figura 7. E para a remoção desses compostos o autor do trabalho utilizou um fotocalisador de  $\text{TiO}_2$  com radiação ultravioleta como luz ativador do processo, o que resultou em uma remoção significativa de todos os poluentes emergentes, pois a maioria deles foi detectada apenas em quantidades vestigiais após o tratamento.

**Figura 7:** Estruturas químicas de poluentes emergentes.



**Fonte:** (BERNABEU et al., 2011)

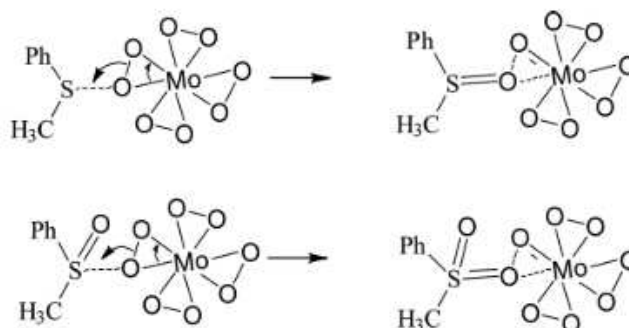
O uso de armas químicas, incluindo o gás mostarda e agentes nervosos, é uma grande preocupação internacional devido ao seu potencial devastador em conflitos armados. Como resultado, ZHAO (2020) e colaboradores realizaram uma pesquisa sobre agentes de desintoxicação eficazes que são de grande importância. Neste estudo, os autores investigaram a capacidade do (POMo) de desintoxicar gases mostarda, agentes nervosos e estruturas com grupos funcionais análogas em solução aquosa de  $H_2O_2$ . Os resultados mostraram que o POMo são altamente eficazes na desintoxicação desses agentes químicos, com taxas de degradação de até 99,8%. Além disso, o POMo apresentou uma capacidade de desintoxicação comparável à de outros agentes de desintoxicação comumente usados, como os tióis.

Os autores também investigaram os mecanismos subjacentes à capacidade do POMo de desintoxicar esses agentes químicos. Eles descobriram que o POMo produz espécies reativas de oxigênio (ROS) durante a reação de desintoxicação. Essas espécies incluem íons

superóxido, peróxido de hidrogênio e radicais hidroxilas. Além disso, os autores examinaram a cinética da reação de desintoxicação e descobriram que ela é altamente dependente da concentração de POMo e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Eles observaram que a adição de POMo aumentou significativamente a taxa de desintoxicação e que a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  também teve um efeito positivo, mas em menor grau.

De forma geral, os resultados deste estudo indicam que o POMo pode ser um agente de desintoxicação eficaz para gases mostarda, agentes nervosos e simulantes em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A produção de ROS durante a reação de desintoxicação pode ter implicações para a toxicidade do POMo em si, mas isso pode ser gerenciado por meio da escolha cuidadosa das concentrações usadas. Além disso, a capacidade do POMo de desintoxicar esses agentes químicos pode ter aplicações potenciais no tratamento de vítimas de exposição a armas químicas, bem como na descontaminação de áreas contaminadas. No entanto, mais estudos são necessários para avaliar a eficácia do POMo em condições de campo e para avaliar possíveis efeitos colaterais. (ZHAO et al., 2020)

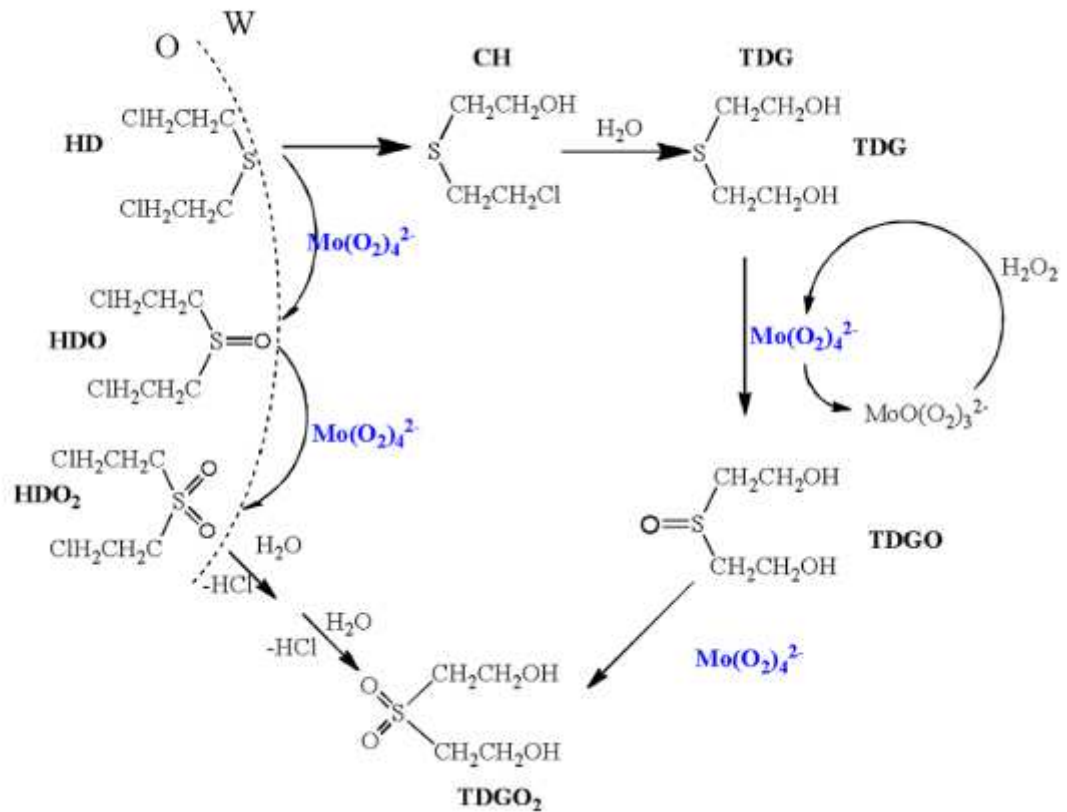
**Figura 8:** Esquema de mecanismo de oxidação do PhSMe através do peroxomolibdato.



**Fonte:** (ZHAO et al., 2020)

De acordo com as Figuras 8 e 9, pode-se observar que os autores propuseram um mecanismo de desintoxicação através da oxidação das moléculas de PhSMe e gás mostrada por meio do uso do composto  $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ . Vê-se que a interação inicial se dá entre o átomo de oxigênio do material a base molibdênio e o átomo de enxofre presentes nas moléculas orgânicas que possuem dois pares de elétrons, então ocorrem sucessivas oxidações na molécula e, em seguida, duas saídas de HCl pelo processo de hidratação. Dessa forma, pode-se supor que os materiais à base de molibdênio terão um comportamento semelhante ao reagir com a molécula de Rodamina B através da interação dos grupos peróxidos e o átomo de nitrogênio presente na molécula do corante, possibilitando a quebra da molécula.

**Figura 9:** Esquema de mecanismo de desintoxicação do gás mostrada através do peroxomolibdato.



Fonte: (ZHAO et al., 2020)

Tendo em vista que é necessário que haja um tratamento de efluentes e poluentes emergentes, os materiais base de molibdênio podem atuar como fotocatalisadores da remoção/degradação desses compostos orgânicos.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivos Gerais**

Preparar e caracterizar compostos à base de complexos de molibdênio modificados e realizar a fotodegradação de moléculas modelo e efluentes agrícolas empregando os complexos como fotocatalisadores homogêneos.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

(i) Sintetizar e caracterizar os compostos de molibdênio. (ii) Estudar a reação da fotocátalise de uma molécula modelo (corante rodamina B) usando os compostos de molibdênio. (iii) Estudar a reação da fotocátalise de um efluente agrícola usando o melhor composto de molibdênio. (iv) Caracterizar o efluente real antes e após o processo de oxidação visando sua reutilização no ambiente agrário.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Síntese dos compostos de molibdênio

Serão sintetizados inicialmente três compostos de molibdênio, e para isso serão preparadas quatro soluções de reagentes. Sendo elas uma solução de 15%v/v de ácido sulfúrico, uma solução de fosfato dipotássio  $1,62 \times 10^{-6}$  mol/L, uma solução de molibdato de amônio tetrahidratado  $9,71 \times 10^{-6}$  mol/L e uma solução de ácido ascórbico  $9,99 \times 10^{-5}$  mol/L. (COLZANI et al., 2017)

#### 4.1.1. Composto 1- MoPMH

Em um recipiente de 50,00 mL com agitação magnética constante, com o auxílio de uma proveta foram adicionados 5 mL da solução de ácido sulfúrico, em seguida 5 mL da solução de molibdato de amônio tetrahidratado, depois 5 mL da solução de fosfato dipotássio e por fim 5 mL da solução de ácido ascórbico e esperou-se 30 min até que a solução mudasse cor de incolor para azul escuro.

#### 4.1.2. Composto 2 - MoPM

Em um recipiente de 50,00 mL com agitação magnética constante, com o auxílio de uma proveta foram adicionados 5 mL da solução de ácido sulfúrico, em seguida 5 mL da solução de molibdato de amônio tetrahidratado, depois a 5 mL da solução de fosfato dipotássio e, por fim 5 mL da solução de ácido ascórbico e . Esperou-se 30 min até que a solução mudasse cor de incolor para azul escuro. Logo em seguida foram adicionados 130  $\mu$ L de  $H_2O_2$  35% e esperou-se até que a solução passasse de azul escuro para amarelo.

#### 4.1.3. Composto 3 - MoPH

Em um recipiente de 50,00 mL com agitação magnética constante, com o auxílio de uma proveta foram adicionados 5 mL da solução de ácido sulfúrico, em seguida 5 mL da solução de molibdato de amônio tetrahidratado, depois a 5 mL da solução de fosfato dipotássio e esperou-se 30 min. Logo em seguida foram adicionados 130 $\mu$ L de  $H_2O_2$  35% e esperou-se até que solução passasse de incolor para amarelo.

#### 4.1.4. Composto 4- MoPH90K

Em um recipiente de 250,00 mL com agitação magnética constante, com o auxílio de uma proveta foram adicionados 15 mL de ácido sulfúrico concentrado em seguida 10 mL de água deionizada. Em seguida, com o auxílio de uma balança analítica foram adicionados 27,00g de molibdato de amônio tetra hidratado e, logo após, mais 25 mL de água deionizada. Foram adicionados depois, com o auxílio de uma balança analítica 0,635g de fosfato dipotássio e esperou-se 30 min. Logo em seguida foram adicionados 50,00 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% e esperou-se até que solução passasse de incolor para amarelo. Após 12 horas sob agitação magnética, o líquido amarelo foi transferido para uma autoclave e ficou sob aquecimento de 100°C por 24 horas com pressão autógena. Em seguida foi feita uma filtração a vácuo para recuperação de um sólido amarelo, e logo após a filtragem, o sólido foi levado para estufa e ficou sob aquecimento de 80°C por 24 horas.

#### 4.2. Caraterizações dos compostos de molibdênio.

Os compostos foram caracterizados com as seguintes técnicas Espectroscopia de UV-vis, Raman e Infravermelho, Potencial Zeta, Tamanho de Partícula, Microscopia de Varredura (MEV) e Mapeamento Químico (EDS), Difratometria de Raios-X, Fluorescência de Raios-X.

##### 4.2.1. Espectroscopia de UV-vis

A técnica de espectroscopia na região do ultravioleta-Visível, também conhecida por UV-VIS, permite a identificação de compostos de interesse através da interação da radiação com o material. A luz é uma forma de energia radiante que possui características de onda e partícula (fótons), a depender do tipo de fenômeno ocorrido, e ao incidir sobre os compostos ocorre uma absorção de parte dessa energia. O fóton possui uma quantidade fixa de energia, descrita pela equação 2:

$$E = h \cdot \nu \text{ ou } E = hc / \lambda \quad (\text{Equação 2})$$

A intensidade da luz absorvida pela solução é diretamente proporcional ao caminho óptico percorrido e, a concentração do analito. A absorvidade molar expressa a intensidade de absorção por mol da amostra em 1 cm de caminho óptico. Todos esses parâmetros estão relacionados pela lei de Beer conforme equação 3.



$$A=ebc$$

(Equação 3)

Em que A= absorvância

e = absortividade molar em unidades de  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 

b= comprimento do caminho óptico

c= concentração do analito absorvente

O funcionamento dessa técnica se baseia na medida de absorção de radiação da região do ultravioleta e visível absorvido pela amostra. Quando um feixe incide sobre um determinado composto sendo ele, sólido, líquido ou gasoso, a energia é transferida para os átomos ou moléculas presentes de forma a possibilitar a transferência de elétrons de um estado de baixa energia para outro mais energético. As radiações com os menores comprimentos de onda são as mais energéticas e capazes de provocar alterações significativas nas espécies (FILHO, et al., 2010).

As amostras foram analisadas em espectrômetro de UV-Vis da marca Shimadzu e modelo UV-2600, como mostrado na Figura 10.

**Figura 10:** Espectrômetro de UV-Vis Shimadzu UV-2600.



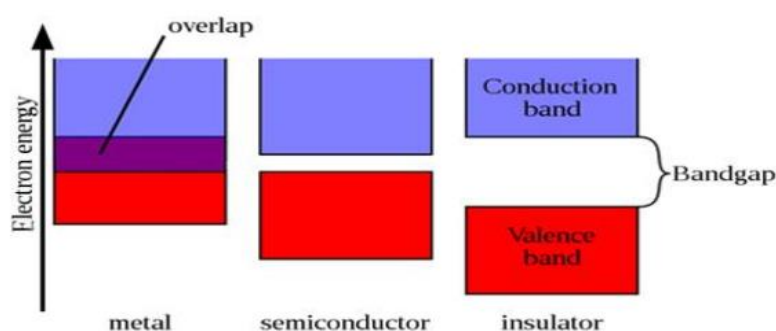
**Fonte:** Shimadzu Brasil

#### 4.2.2. Determinação do Band-Gap

A fotocatalise, como se sabe, pode recorrer ao uso de semicondutores que atuem como fotocatalisadores aumentando a velocidade de reação. Um determinado material semiconductor é identificado por exibir uma banda de condução vazia no zero absoluto e uma banda de valência de menor energia preenchida por elétrons que podem sofrer a transição (EM et al., [s.d.] )

O band-gap é justamente a distância entre essas duas bandas mencionadas, ou seja, representa a energia mínima para que o elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução. A distância entre as bandas é o que diferencia os materiais como condutor, semicondutor e isolante como ilustra a Figura 11. Ao promover o elétron para a banda de condução é deixada uma lacuna na banda de valência e, tal lacuna, participa processo atuando como uma carga positiva oposta ao elétron (EM et al., [s.d.]

**Figura 11:** Diagrama de band-gap para materiais condutores, semicondutores e isolantes.



Fonte: (BILYA; SANI, 2016)

Interpretando a Figura 11 é possível inferir que existe uma proporcionalidade entre a energia de gap e a eficiência do processo. Quanto menor for a energia de gap, mais fácil será para o elétron ser promovido para a banda de condução o que implica que menor será a energia necessária para que esse processo aconteça.

Na literatura foram encontrados valores de gap estimados no intervalo de 3,45 a 3,67 eV para o trióxido de molibdênio sob diferentes condições de temperatura (KUMAR; PANDEY, 2017). Este composto de molibdênio serve também como parâmetro para o valor esperado do azul de molibdênio.

O método utilizado na obtenção do band-gap foi o Tauc Plot. Resumidamente, ele funciona por meio do tratamento de dados do gráfico de absorção do catalisador assumindo que o coeficiente de absorção depende da energia conforme ilustra a equação 4. É plotado um gráfico de energia versus o termo  $(\alpha h\nu)^{1/y}$  e a partir da curva de absorção do fotocatalisador é traçado uma linha reta em sua inclinação de forma a se visualizar a interseção no eixo x fornecendo o valor esperado (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018). O valor da constante  $y$  depende se a transição do elétron é direta ou indireta correspondendo a  $\frac{1}{2}$  em caso da direta e 2 para a indireta (ZANATTA, 2019).

$$(\alpha h\nu)^{1/y} = B(h\nu - E_g) \quad (\text{Equação 4})$$

Em que  $\alpha$  = coeficiente de absorção

$h\nu$  = energia do fóton

$B$  = constante

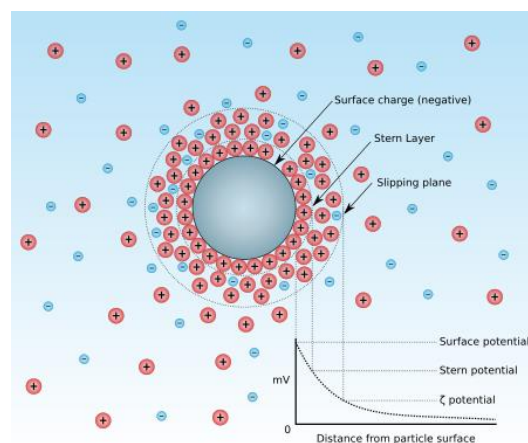
$E_g$  = energia de gap

$y$  = constante que depende da natureza da transição

#### 4.2.3. Potencial Zeta e Tamanho de Partícula

Potencial Zeta é um termo científico para potencial eletrocinético em dispersões coloidais. O funcionamento firma-se na determinação da velocidade que uma partícula se move em um determinado líquido sob ação de um campo elétrico. Essa velocidade, ou seja, a taxa de migração é proporcional ao potencial zeta que é um bom parâmetro para avaliar a magnitude de interação entre as partículas que estão dispersas no meio líquido. As unidades usuais são volts (V) ou, mais comumente, milivolts (mV). Do ponto de vista teórico, o potencial zeta é o potencial elétrico na dupla camada interfacial (DL) no local do plano de deslizamento em relação a um ponto no fluido a granel longe da interface. Em outras palavras, o potencial zeta é a diferença de potencial entre o meio de dispersão e a camada estacionária de fluido ligada à partícula dispersa, como ilustrado na Figura 12.

**Figura 12:** Concentração iônica e a diferença de potencial em função da distância da superfície carregada de uma partícula suspensa em um meio de dispersão.



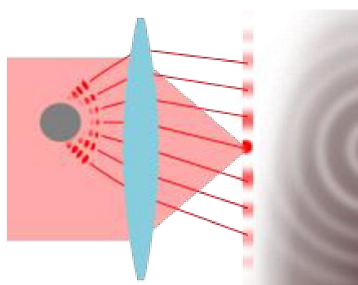
Fonte: (PANNON, 2010)

Sabe-se que quanto mais elevado o potencial maior será a carga de superfície e consequentemente, maior será a sua estabilidade. No caso da fotocátalise, a Rodamina B é um corante de natureza catiônica que tende a adsorver sobre a superfície do catalisador, caso exista compatibilidade de cargas em um determinado pH, permitindo sua degradação. A investigação do potencial do fotocatalisador de molibdênio, que será estudado neste trabalho, permitirá a conclusão a respeito de sua estabilidade e de sua capacidade de degradação.

Já a distribuição de tamanho de partículas nesse trabalho foi feito através do método de difração a laser. Este método depende da análise do halo da luz difratada produzida quando um feixe de laser passa por uma dispersão de partículas em um líquido. O ângulo de difração aumenta à medida que o tamanho da partícula diminui, de modo que este método é particularmente bom para medir tamanhos entre 0,1 e 3.000  $\mu\text{m}$ . A difração a laser mede as distribuições de tamanho de partícula medindo a variação angular na intensidade da luz espalhada quando um feixe de laser passa por uma amostra de partículas dispersas. As partículas grandes espalham a luz em pequenos ângulos em relação ao feixe de laser e as partículas pequenas espalham a luz em grandes ângulos, como descrito na Figura 13.

Os dados de intensidade de espalhamento angular são então analisados para calcular o tamanho das partículas responsáveis pela criação do padrão de espalhamento, usando a teoria de Mie ou Aproximação de Fraunhofer da dispersão da luz. O tamanho da partícula é relatado como um diâmetro de esfera equivalente em volume.

**Figura 13:** Espalhamento da luz.



**Fonte:** (PETER WILLIAM ATKINS, 2018)

As amostras foram analisadas em ZetaSizer da marca Malvern e modelo ZetaSizer PRO, como está mostrado na Figura 14.

**Figura 14:** ZetaSiser PRO.



**Fonte:** Malvern Panalatics

#### 4.2.5. Difração de Raios-X

A cristalografia de raios X é uma técnica que consiste em fazer passar um feixe de raios X, uma forma de radiação eletromagnética, através de um cristal da substância sujeita ao estudo. O feixe se espalha em várias direções e, por difração, dá origem a um padrão de intensidades que pode-se interpretar segundo a distribuição dos átomos no cristal, aplicando a lei de Bragg, extraindo assim numerosas informações sobre a estrutura atômica e molecular. Os raios X são usados para tal fim porque têm comprimento de onda de 1 a 100 angstroms, ou seja, da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas, gerando, portanto, difrações significantes. A difração acontecerá caso seja incidido um feixe de raios X sobre um material policristalino, ou seja, que apresenta uma distribuição ordenada, periódica de seus átomos no espaço, e que tenha uma distância interatômica da ordem do comprimento de onda desses raios-X. Vamos agora estudar a difração de modo mais geométrico. Considerando um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda  $\lambda$ , incidindo com um ângulo  $\theta$  em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento  $d$ . Somente ocorrerá reflexão, isto é, interferência construtiva, se a distância percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de  $\lambda$ .

As amostras foram analisadas em difratômetro de raios-X Rigaku Geigerflex equipado com tubo de cobre. As análises foram realizadas em modo varredura contínua com uma velocidade de  $1^\circ\text{min}^{-1}$  na faixa de  $3,03$  a  $90^\circ$  em intervalos de  $0,06^\circ$ . A indexação das amostras foram feitas utilizando o bando de dados Mincrust disponível em: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php> (acessado 10/02/2023) e o Search Match.

#### 4.2.6. Fluorescência de Raios-X

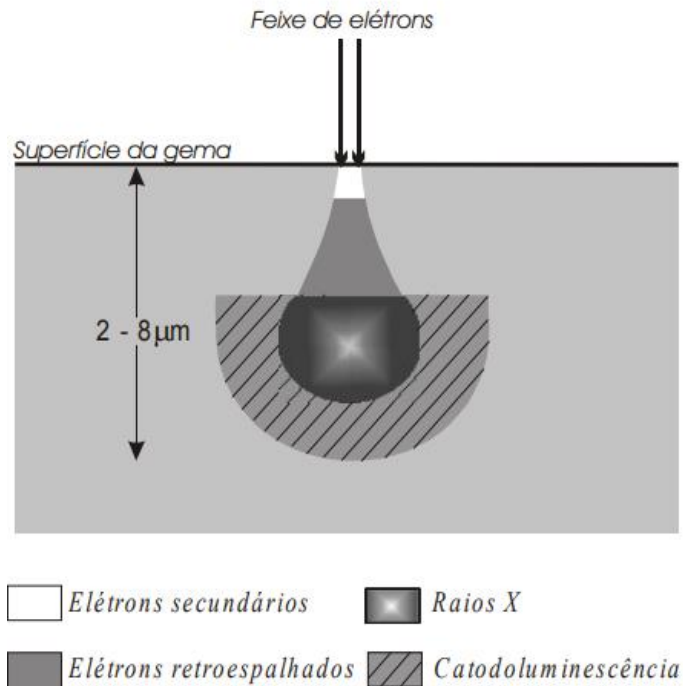
A fluorescência de raios-X é a emissão de raios-X "secundários" característicos de um material que foi excitado por ser bombardeado com raios-X de alta energia. Cada elemento possui orbitais eletrônicos de energia característica. Após a remoção de um elétron interno por um fóton energético fornecido por uma fonte de radiação primária, um elétron de uma camada externa cai em seu lugar. Há um número limitado de maneiras pelas quais isso pode acontecer, conforme mostrado na Figura 1. As transições principais recebem nomes: uma transição  $L \rightarrow K$  é tradicionalmente chamada de  $K\alpha$ , uma transição  $M \rightarrow K$  é chamada de  $K\beta$ , uma transição  $M \rightarrow L$  é chamada de  $L\alpha$ , e assim por diante. Cada uma dessas transições produz um fóton com uma energia característica igual à diferença de energia do orbital inicial e final.

#### 4.2.7. Microscopia eletrônica de varredura e Mapeamento químico

O microscópio eletrônico de varredura é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura consiste na utilização de um feixe de elétrons, guiado por um sistema de bobinas de deflexão, que "varre" a superfície da amostra ponto a ponto e transmite o sinal do detector a uma tela catódica. A varredura é sincronizada com aquela do feixe incidente. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Em seguida, é focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas. O feixe, ao interagir com a amostra, produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação, no qual os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidas são utilizados para formar as imagens. As partículas e/ou as ondas eletromagnéticas resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra retornam à superfície da amostra e atingem o detector, sendo assim detectados. A resolução espacial depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são por ele capturadas. A imagem resulta da amplificação de um sinal obtido a partir da interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Entre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção

de imagens são aqueles originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados, sendo que os elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários, como estão descrito na Figura 15.

**Figura 15:** Volume interação entre o feixe de elétrons e a amostra.



Fonte: (DUARTE et al., 2003)

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (Energy Dispersive System), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo. O perfil químico determina a variação da composição da gema ao longo de uma linha preestabelecida, como por exemplo, borda-núcleo borda. O mapa químico quantifica a composição de uma área do mineral exposta ao feixe de elétrons. Desta forma, este mapa pode representar a distribuição dos elementos cromóforos em determinadas gemas. Uma das desvantagens do sistema EDS é a limitação da análise pelo Z médio da região ionizada, pois apenas os elementos com Z superior a 4 são detectados e quantificados por esta técnica.

#### 4.3. Reações de degradação da Rodamina B

##### 4.3.1. Preparo da Solução de Rodamina B 25ppm

Com o auxílio de uma balança analítica foram transferido 25,00mg de Rodamina B de forma quantitativa para um balão volumétrico de 1,00 L e balão foi avolumado com água deionizada. Por fim, a solução foi homogeneizada através de uma breve agitação.

##### 4.3.2. Reação com Composto 1- MoPMH

Em um béquer de 200 mL foram adicionados 49,00 mL da solução de Rodamina B 25 ppm com o auxílio de uma bureta 50,00 mL e com uma pipeta automática foram adicionados 1,00 mL do composto MoPMH com agitação magnética constante por 2 horas (COLZANI et al., 2017). Foram realizadas 2 reações, sendo a primeira sob luz ambiente e MoPMH, a segunda sob luz UV-C e MoPMH. Por fim, os resultados de remoção da Rodamina B serão obtidos através da leitura do espectro na região do UV-Vis.

##### 4.3.3. Reação com Composto 2- MoPM

Em um béquer de 200 mL foram adicionados 49,00 mL da solução de Rodamina B 25 ppm com o auxílio de uma bureta 50,00 mL e com uma pipeta automática foram adicionados 1,00 mL do composto MoPM com agitação magnética constante por 2 horas. Foram realizadas 2 reações sendo a primeira sob luz ambiente e MoPM, a segunda sob luz UV-C e MoPM e a terceira somente sob luz UV-C sem um catalisador. Por fim, os resultados de remoção da Rodamina B serão obtidos através da leitura do espectro na região do UV-Vis.

##### 4.3.4. Reação com Composto 3- MoPH

Em um béquer de 200 mL foram adicionados 49,00 mL da solução de Rodamina B 25ppm com o auxílio de uma bureta 50,00 mL e com uma pipeta automática foram adicionados 1,00 mL do composto MoPH com agitação magnética constante por 2 horas. Foram realizadas 2 reações, sendo a primeira sob luz ambiente e MoPH, a segunda sob luz UV-C e MoPH e a terceira somente sob luz UV-C sem um catalisador. Por fim, os resultados de remoção da Rodamina B foram obtidos através da leitura do espectro na região do UV-Vis.



#### 4.3.5. Reação com o Composto 4 – MoPH90K

Em um béquer de 200 mL foram adicionados 49,00 mL da solução de Rodamina B 25ppm com o auxílio de uma bureta 50,00 mL e com uma balança analítica foram pesados 100,00 mg do composto MoPH90K ao sistema com agitação magnética constante por 2 horas. Foram realizadas 2 reações, sendo a primeira sob luz ambiente e MoPH, a segunda sob luz UV-C e MoPH e a terceira somente sob luz UV-C sem um catalisador. Por fim, os resultados de remoção da Rodamina B foram obtidos através da leitura do espectro na região do UV-Vis.

#### 4.3.6. Caixa de fotocatalise

As reações foram realizadas em uma caixa de madeira de 50x50x70 cm, coberta internamente por folhas de papel alumínio, como descrito na Figura 16, tendo dois sistemas de iluminação sendo eles uma lâmpada UV-C e uma lâmpada de luz visível. E para evitar aquecimento interno da caixa foi acoplado um sistema de ventilação, e para a agitação magnética foi utilizada uma chapa de aquecimento com agitação magnética.

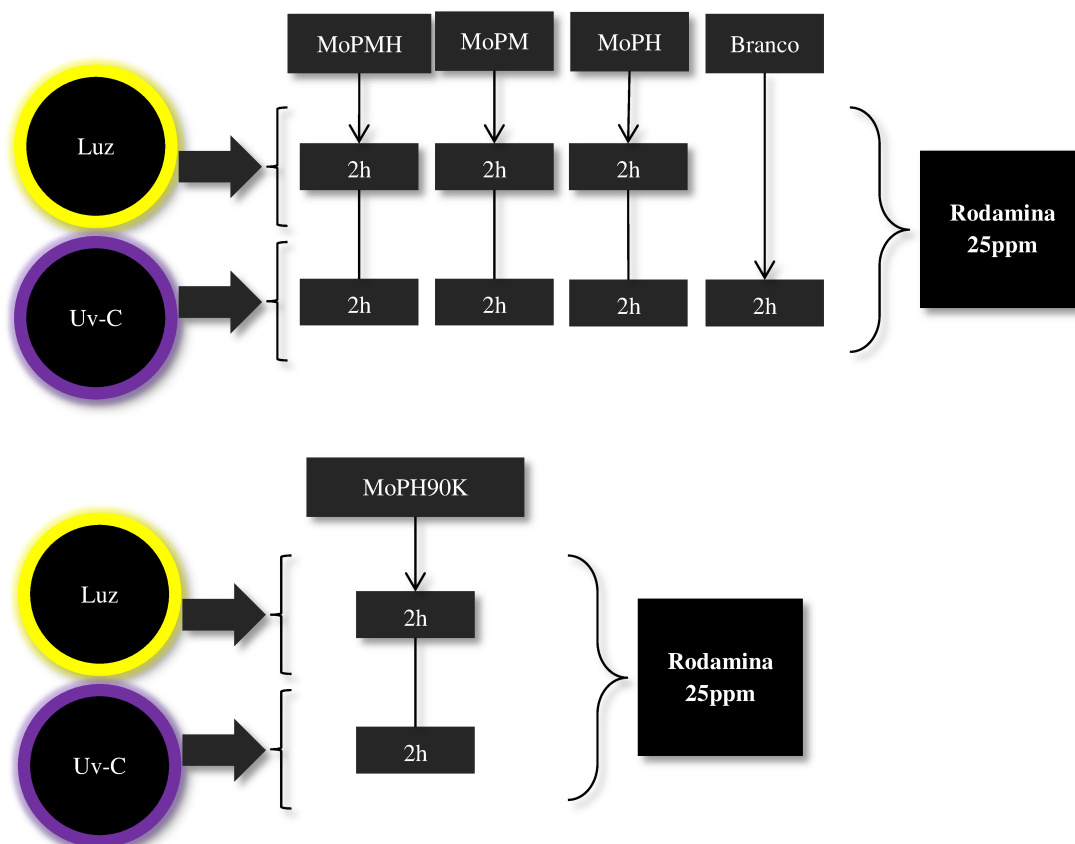
Figura 16: Caixa de Fotocatalise.



Fonte: Próprio Autor.

Como descrito na Figura 17, pode-se observar as reações dispostas em um fluxograma para a melhor visualização e entendimento dos condições experimentais.

**Figura 17:** Fluxograma das reações.



Fonte: Próprio Autor

#### 4.4. Reações de fotodegradação do efluente agrícola.

As amostras de efluente agrícola foram centrifugadas como pré-tratamento para as reações posteriores, a fim de retirar o sobrenadante que existia na dispersão. Em seguida, em um béquer de 200 mL foram adicionados 49,00 mL do efluente agrícola centrifugado com o auxílio de uma bureta 50,00 mL e com uma pipeta automática foram adicionados 1,00 mL do composto MoPH com agitação magnética constante por 2 horas. Foram realizadas 2 reações sendo a primeira sob luz ambiente e MoPH, a segunda sob luz UV-C e MoPH e a terceira somente sob luz UV-C sem um catalisador. Para acompanhar o nível de remoção do efluente será utilizada a análise elementar para medir o teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio;

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Compostos de molibdênio

Os compostos de molibdênio (Figura 18) foram sintetizados de acordo com a metodologia descrito nas seções anteriores. A coloração amarelada do MoPH é devido à geração de grupos peroxos ligados ao molibdênio. Durante a síntese do composto MoPMH ocorreu uma mudança de coloração para azul escuro devido à formação de  $\text{Mo}^{5+}$  pela reação com o agente redutor. O composto MoPM é obtido da reação de MoPMH com peróxido de hidrogênio, formando uma solução de coloração acastanhada devido oxidação de parte das espécies  $\text{Mo}^{5+}$  para  $\text{Mo}^{6+}$ . (NAKAMURA et al., 2015).

Figura 18: Compostos a base de molibdênio



Fonte: Próprio autor.

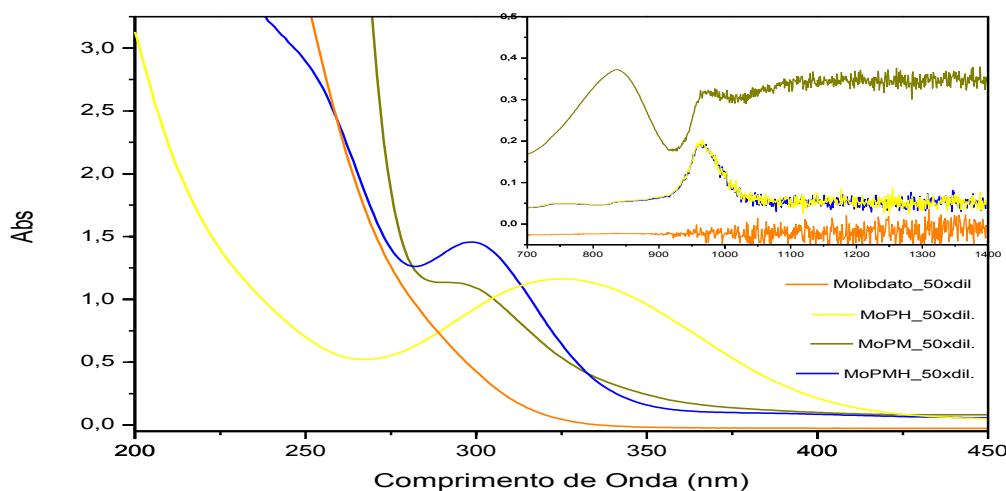
### 5.2. Caraterizações dos compostos de molibdênio homogêneos

#### 5.2.1 Espectroscopia de UV-Vis-Infravermelho Próximo

Os resultados obtidos da espectroscopia na região do UV-Vis-Infravermelho próximo mostraram que todos os três compostos sintetizados e do Molibdato de Amônio Tetrahidratado (reagente de partida) possuem absorção de energia nas três regiões de análise. Ao analisar inicialmente o final da região do visível próximo a 420 nm pode-se notar o composto MoPH começa a apresentar um perfil de absorção de energia, esse perfil continua

para a região do ultravioleta com um pico máximo característico em 325 nm, referente à espécie peroxomolibdato (ZHAO et al., 2020). Já os outros dois compostos sintetizados (MoPM e MoPMH) possuem uma similaridade entre si, o que era esperado já que na síntese dos materiais, a única diferença de reagentes é o agente oxidante adicionado na última etapa. Pode-se notar que ambos os materiais possuem um pico de máximo em 300 nm, indicando similaridade na estrutura uma vez que a posição dos picos é a mesma. Contudo, a intensidade do sinal é menor após a adição do agente oxidante indicando que por mais que os compostos possuam parte das estruturas semelhantes, a quantidade de espécies são diferentes devido à oxidação parcial da estrutura, como está descrito na Figura 19. Vê-se que após 300 nm, os compostos apresentam absorção de energia na região do ultravioleta, mas devido à diluição não é possível inferir picos de máximo, pois o equipamento utilizado não possui confiabilidade após 3,0 de absorbância. E, por fim, o espectro do molibdato não apresentou absorção de energia na região do infravermelho próximo, diferente dos três compostos e também apresentou uma absorção na região do ultravioleta. (NAKAMURA et al., 2015).

Figura 19: Espectro de absorção na região do UV-Vis-Infravermelho próximo.

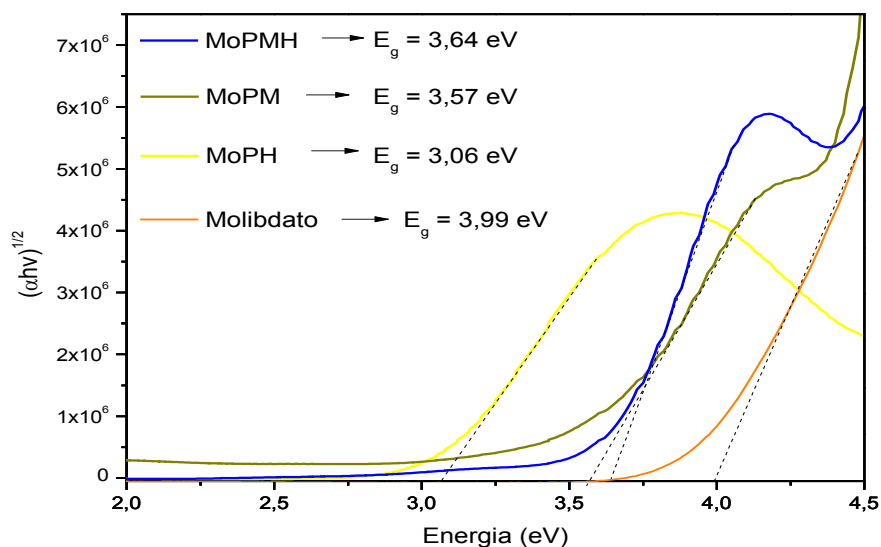


Fonte: Próprio autor.

Como uma das aplicações pleiteadas é a aplicação como fotocatalisadores, uma caracterização importante é a determinação do valor do Band-Gap dos compostos visando entender as energias de transição e indicativos da geração das espécies reativas de oxigênio. Ao realizar o tratamento de dados Tauc-Plot (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018), como está descrito na Figura 20, pode-se calcular qual seria o band-gap dos compostos sintetizados. Observa-se que, ao adicionar peróxido de hidrogênio, ocorre uma diminuição do valor de

Band-Gap dos compostos MoPM e MoPH em comparação com o MoPMH. Essa diminuição ocorre-se devido à formação de grupo peroxos ligado ao molibdênio (Mo-O-O-H) que apresenta uma transição ligante-metal em energias menores, inclusive tendendo à região do visível. Esse efeito deve diminuir a energia necessária para a transição eletrônica facilitando a geração de radicais hidroxila e, como consequência, uma maior atividade na degradação de moléculas poluentes. De fato, com o cálculo dos valores dos band-gap observa-se que os materiais MoPMH (340,66 nm) e MoPM (347,34 nm) possuem um band-gap na faixa de absorção do ultravioleta, contudo o material MoPH (405,23 nm) apresentou um valor de band-gap na região visível. Dessa forma, como relatado acima, esse material seria um candidato a ser um bom fotocatalisador. Em contrapartida, o molibdato de amônio apresentou o maior band-gap, mostrando que é necessário um tratamento no para a diminuição do gap para a utilização em fotocatalise.

Figura 20: Gráfico Tauc-Plot

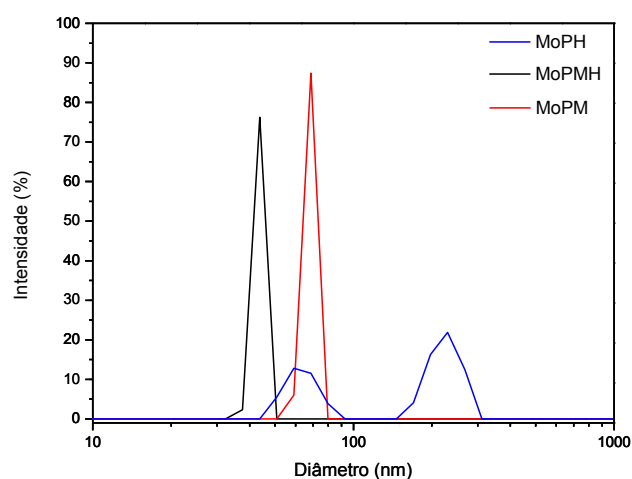


Fonte: Próprio autor.

### 5.2.2 Potencial Zeta e Tamanho de Partícula

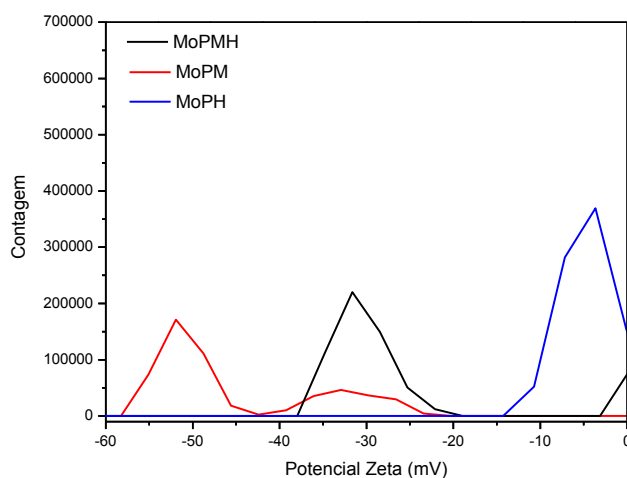
Os materiais foram caracterizados quanto aos seus diâmetros e potencial Zeta. A Figura 21a mostra que os materiais MoPM e MoPMH são nanoestruturados em solução aquosa e com tamanhos bem definidos de 68 e 43 nm, respectivamente. Por outro lado, o composto MoPH apresentou dois grupos de tamanhos centrados em 64 e 232 nm. O potencial zeta dos materiais mostrou aumento do potencial negativo na seguinte ordem crescente MoPH – MoPM – MoPMH com valores máximos centrados em -1,011, -2,986 e -4,591, respectivamente. Esses resultados indicam que os materiais possuem elevado potencial para uso como catalisadores devido ao pequeno tamanho cinético das moléculas. Além disso, o potencial negativo pode promover maior ou menor afinidade por espécies poluentes carregadas e influenciar no processo catalítico.

Figura 21a: Distribuição de Tamanho de Partícula.



Fonte: Próprio autor.

Figura 21b: Distribuição de Potencial Zeta.



Fonte: Próprio autor.

### 5.3. Caraterizações dos compostos de molibdênio heterogêneos

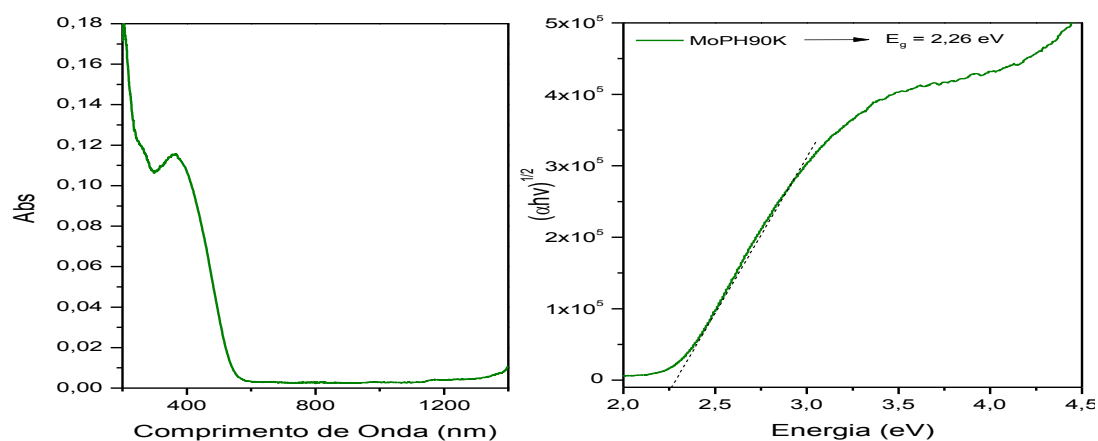
Ao aumentar a concentração de molibdênio na síntese foi possível ver que houve formação de precipitado nas rotas de produção dos materiais a base de molibdênio. Dessa forma, além do aumento da concentração dos reagentes para direcionar a estrutura, os materiais foram levados para um processo que utilizou uma autoclave com pressão autógena e em seguida foram filtrados e secos. Contudo, somente o composto MoPH90K se mostrou apto para a realização das análises. Isso deve-se ao fato de que os compostos MoPMH90K e MoPM90K eram muito higroscópicos, tanto que a água presente na atmosfera era o suficiente para impossibilitar a manipulação dos compostos. Sendo assim, as caracterizações com amostras sólidas foram feitas somente usando o MoPH90K.

#### 5.3.1. Espectroscopia de UV-Vis-Infravermelho Próximo

Para o composto MoPH90K foi utilizado o módulo para análise de sólido do equipamento, como descrito na Figura 22a que mostra o espectro na região do UV-Vis-Infravermelho próximo. Pode-se observar que o composto, diferentemente do MoPH, não possui absorção na região do infravermelho próximo, contudo possui um pico de máximo na região do UV com o valor de 362 nm. Ao realizarmos o tratamento de dados Tauc-Plot, como está descrito na Figura 22b, pode-se calcular o valor do band-gap do composto MoPH90K é de 2,26 eV (548,67 nm), a faixa de absorção de energia do band-gap do composto é na luz

visível. Indicando que o material pode ser um ótimo candidato a ser um fotocatalisador na luz visível.

Figura 22: (a) Espectro de absorção na região do UV-Vis-Infravermelho próximo do MoPH90K, (b) Gráfico Tauc-Plot



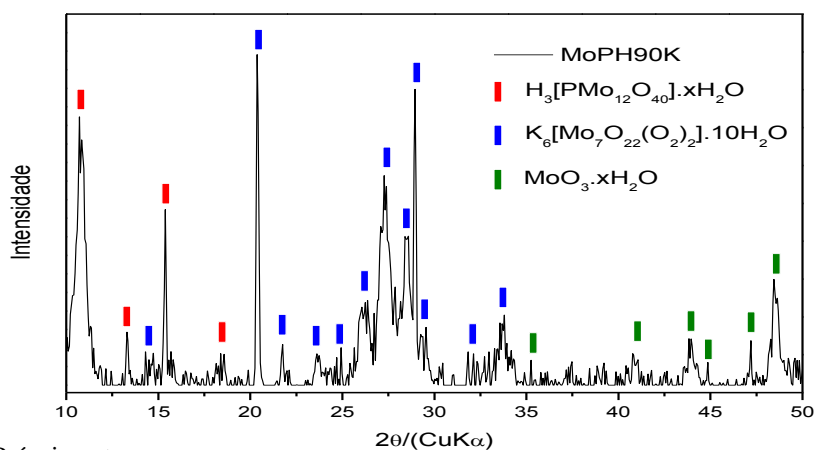
Fonte:

Próprio autor.

### 5.3.2. DRX

Com o uso do software Search-Math com o banco de dados PDF2.IDX para indexar as fases, o parâmetro de confiabilidade da estrutura utilizado foi acima de 90% foi possível indexar os picos e encontrar 3 fases no material com as seguintes formulas químicas: 1)  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; 2)  $\text{K}_6[\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; 3)  $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , como estão descrito na Figura 23 e 24.

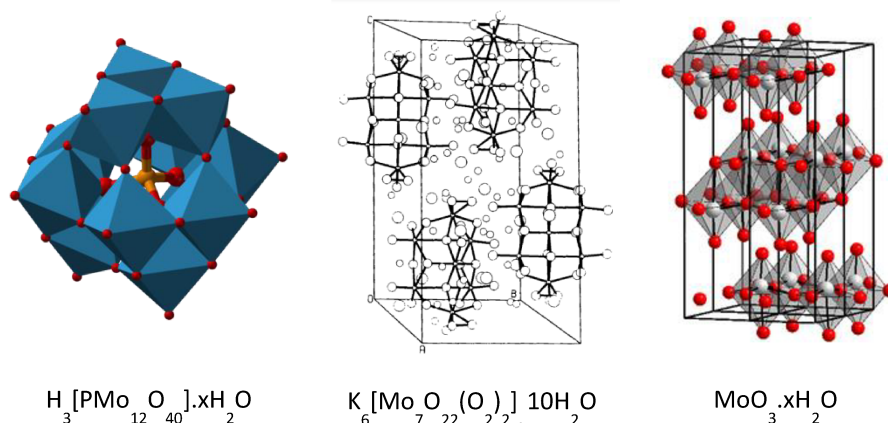
Figura 23: Difratoograma de Raios-X do composto MoPH90K.



Fonte: Próprio autor.



Figura 24: Estrutura químicas das fases presentes no composto MoPH90K.



Fonte: (INGEBORG PERSDOTTER, 1986)

Como descrito na Figura 23, com o difratograma de raios X do composto MoPH90K foi possível atribuir, ainda que preliminarmente, as estruturas químicas mostradas acima. Sendo a primeira estrutura um polioxometalato de molibdênio, a segunda e terceira estruturas óxidos de molibdênio. Contudo, pode-se notar que a segunda estrutura possui em sua composição grupo peróxidos, sendo esses grupos peróxidos geradores de radicais ( $\text{OH}\cdot$  e  $\text{OOH}\cdot$ ) que podem reagir com matérias orgânicas a fim de degradá-las.

De acordo com um dos estudos feitos por PERSDOTTER (1986) e colaboradores utilizando uma outra metodologia de síntese, foram sintetizados compostos com somente uma fase, sendo essa fase a mesma presente no MoPH90K, como mostrado na Figura 24 e 25. Contudo pesquisadores não apresentaram aplicações para os materiais já que os trabalhos focavam somente na síntese e caracterização dos compostos e não na aplicação. Porém, sabe-se que moléculas com grupos peróxido tem alto poder oxidativo em relação a moléculas orgânicas.

Figura 25: Estrutura química do íon metálico  $[\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2]^{6-}$ .

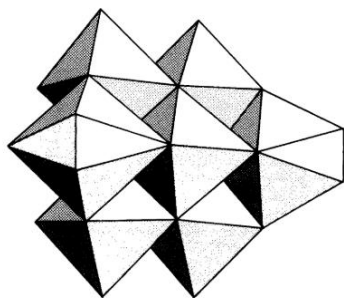


Fig. 2a. The complex ion  $[\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2]^{6-}$ .

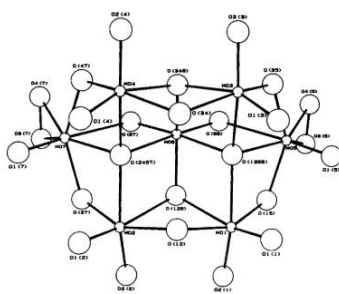


Fig. 2b. Alternative representation of the complex ion.

Fonte: (INGEBORG PERSDOTTER, 1986)

### 5.3.3. Fluorescência de raios X

Após a identificação das estruturas presentes no material, a amostra foi levada para o equipamento de Fluorescência de raios X, a fim de quantificar os elementos químicos presente no composto, como está descrito na Tabela 1. Contudo a análise não levou em conta a presença do oxigênio, e como viu-se nos resultados obtidos na indexação dos picos no difratograma de raios X da amostra as fases presentes possuem alto teor de oxigênio nas estruturas químicas. Isso indica que o valor m/m de 89,26% de molibdênio não está levando em conta a presença de oxigênio nas estruturas para quantificar, devido ao fato que essa técnica não coleta o sinal desse elemento.

Tabela 1: Quantificação de Elementos do composto MoPH90K através de Fluorescência de raios-x.

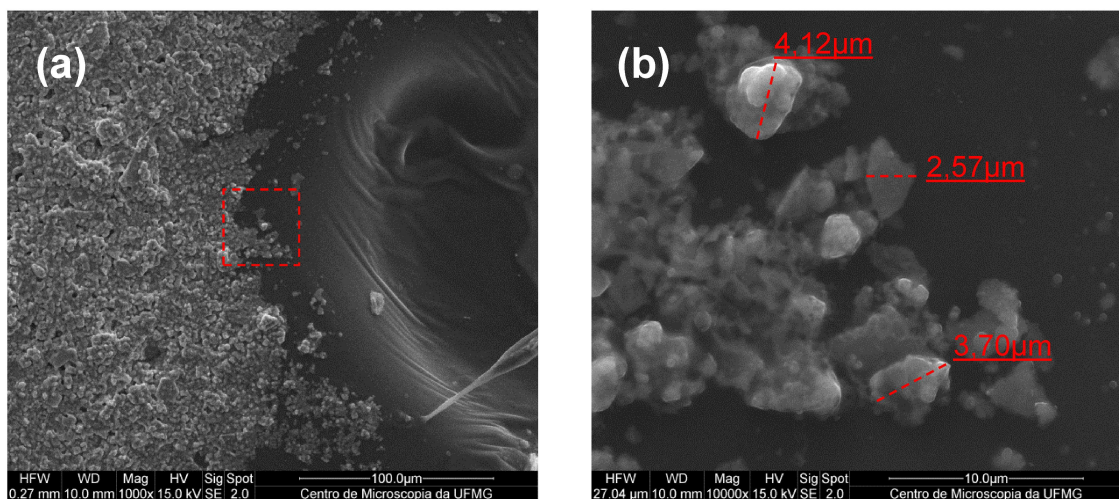
Elementos	% (m/m)
Mo	89,260
S	9,120
P	0,598
Ca	0,593
K	0,429

Fonte: Próprio Autor

#### 5.3.4. Microscopia eletrônica de varredura e Mapeamento químico

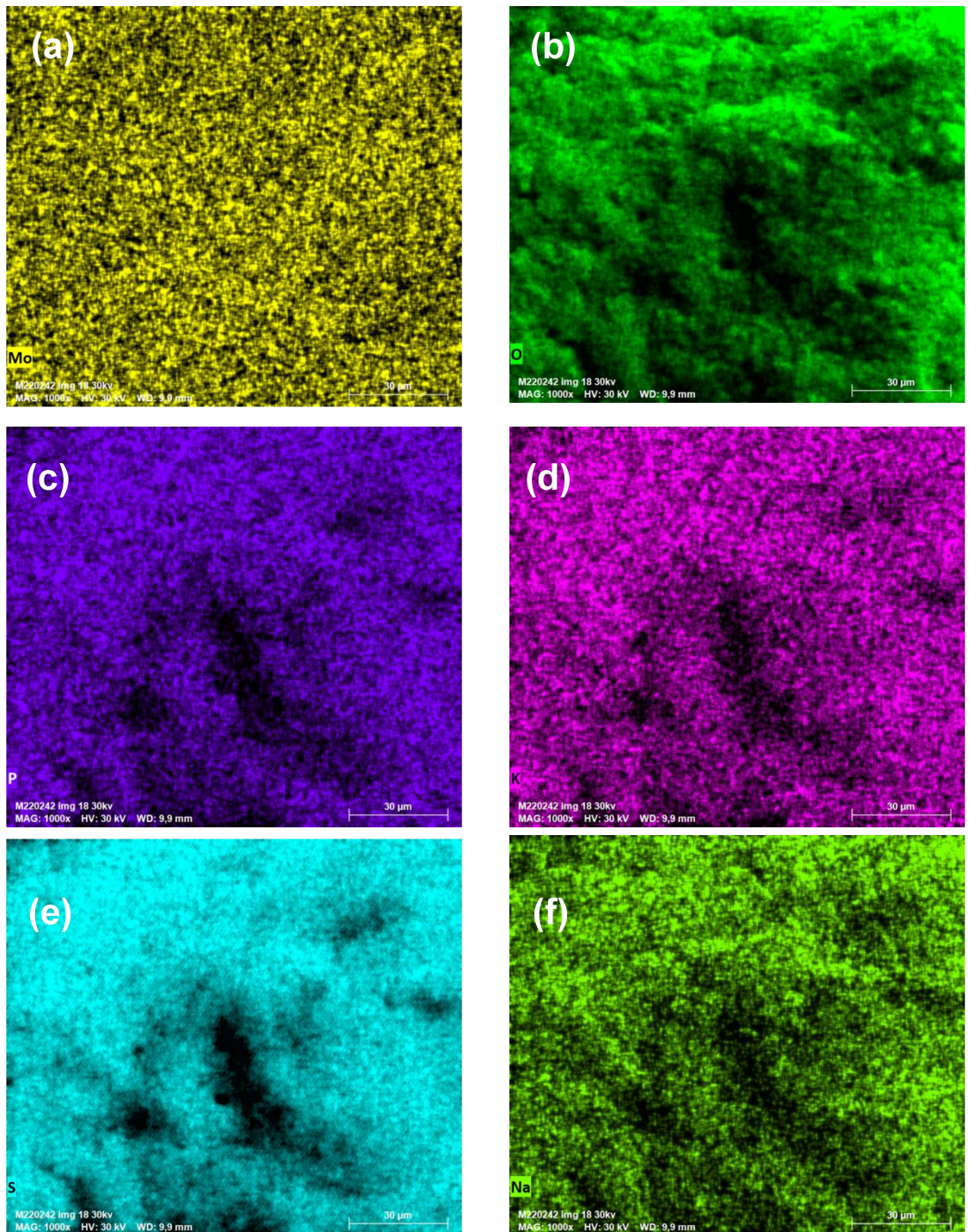
Pode-se ver na Figura 26 as imagens obtidas através do uso de um microscópio de varredura eletrônica o composto MoPH90K, onde se observar que o material possui partículas bem definidas com tamanhos e formas distintas uma das outras, como descrito na Figura 26b. Na região demarcada foi feita uma magnificação de 10 vezes, o que nos permite observar que as partículas possuem uma morfologia granulada, rugosa e irregular, e também que existem partículas de 4,12, 2,57 e 3,70  $\mu\text{m}$ . Contudo, devido à falta de imagens, não foi possível montar, um histograma para determinar o tamanho médio das partículas, uma vez que são necessários cerca 300 partículas para que o resultado obtido tenha uma representatividade para os valores médios. As demais imagens de varredura de eletrônica estão no Apêndice.

Figura 26: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do composto MoPH90K.



Fonte: Centro de Microscopia UFMG

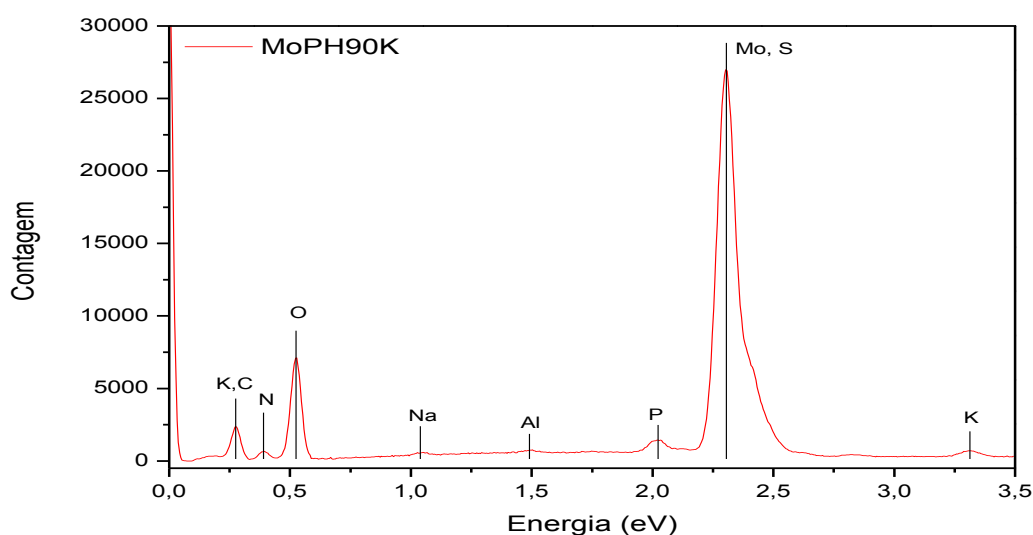
Figura 27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura acoplada a sistema de dispersão de energia para o mapeamento químico do composto MoPH90K.



Fonte: Centro de Microscopia UFMG

As imagens do mapeamento químico mostram que os elementos selecionados para análise de composição da amostra estão dispostos de forma diferente. O molibdênio está disperso de forma homogênea no material e os elementos de oxigênio, enxofre, fósforo e potássio estão na mesma região do material, como descrito na Figura 27, indicando que não haverá um local preferencial de atuação catalítica em uma possível reação. Com os sinais obtidos do mapeamento químico foi possível construir um gráfico e indexar os picos, e também uma tabela dos elementos presentes na composição do material, como descrito na Figura 28 e Tabela 3.

Figura 28: Análise de composição do composto MoPH90K obtido do mapeamento químico.



Fonte: Próprio Autor

Realizando uma comparação entre as análises composicionais obtidas através da fluorescência de raios X e o mapeamento químico, pode-se ver que análise obtida nessa seção levou em conta outros elementos que não foram identificados na fluorescência de raios X, sendo o principal deles o oxigênio. Além disso, os elementos identificados corroboram os encontrados na técnica de difração de raios X.

Tabela 3: Análise de composição do composto MoPH90K obtido do mapeamento químico.

<b>Elementos</b>	<b>% (m/m)</b>	<b>Erro Absoluto</b>
Mo	32,47	1,16
O	31,59	3,16
S	15,00	0,55
C	13,95	1,81
N	5,23	0,81
K	0,70	0,05
P	0,44	0,04
Al	0,16	0,03
Na	0,11	0,03

Fonte: Próprio Autor

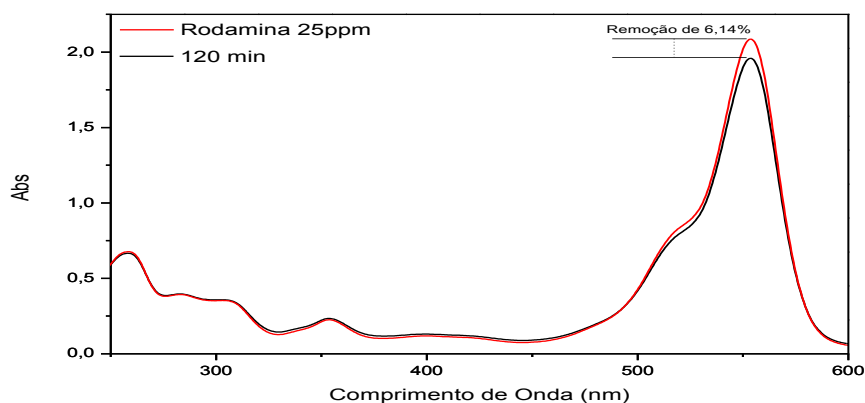
#### 5.4. Reações de degradação da Rodamina B

Como descrito na seção de metodologia, inicialmente foi feito, a reação de fotólise com a lâmpada de radiação de UV-C, para observa-se a distância da fonte de luz está fornecendo energia para o meio reacional somente pela emissão de luz e não por condução térmica. Em seguida foram feitas as reações utilizando os materiais homogêneos e heterogêneos sintetizados com as duas fontes de luz.

##### 5.4.1. Reação de Fotólise

Na Figura 29 é mostrado que a reação de fotólise teve somente uma remoção de 6,14% da Rodamina B, indicando posicionamento, ou seja, a altura em que a lâmpada de UV-C foi colocada, fez com a que a fotólise tivesse um baixo rendimento. E isso é algo positivo, uma vez que a energia fornecida pela lâmpada ao sistema poderá ser absorvida pelos materiais fotocatalíticos provendo um efeito catalítico e não apenas pela ação da luz empregada.

Figura 29: Espectro na região visível-ultravioleta da reação de fotólise.



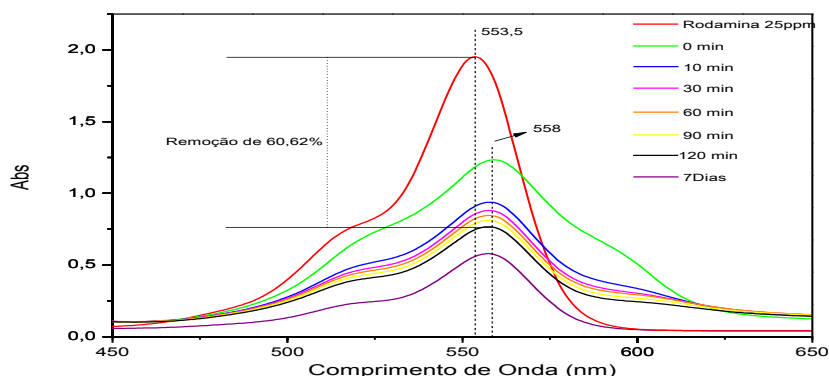
Fonte: Próprio autor.

#### 5.4.2. Materiais homogêneos

##### 5.4.2.1. Reação com Composto 1- MoPMH

Inicialmente, ao adicionar o material a base de molibdênio na solução de Rodamina B, imediatamente houve uma mudança de cor na solução de rosa para um violeta. Isso pode ser notado na Figura 30, onde que no tempo de 0 minuto da cinética, logo após mistura dos compostos, o pico referente à Rodamina B em 553,5 nm foi deslocado para a direita. Também houve um grande diminuição do pico principal, devido a um alargamento do pico para a direita, evidenciando que há a formação de um intermediário gerado pela a interação entre o MoPMH e a Rodamina B durante a reação. Também observa-se que à medida que o tempo passa, o pico a direita do principal vai ficando menos intenso, até o ponto que o sinal desaparece, indicando que a espécie que gera esse sinal com 120 minutos de reação é totalmente consumida.

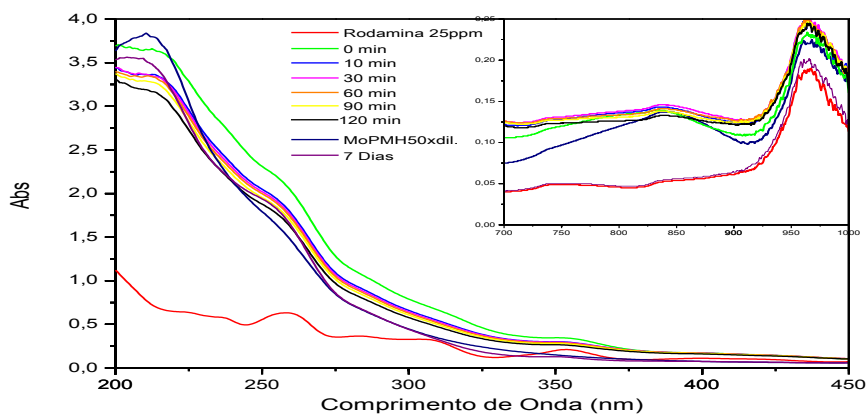
Figura 30: Cinética da reação de degradação da Rodamina B com o MoPMH em luz ambiente na região entre 450 nm a 650 nm.



Fonte: Próprio autor.

Já na Figura 31, vê-se que na região entre 700 e 1000 nm o sinal referente ao cluster de molibdênio se encontra próximo a 840 nm, assim como é mostrado por NAKAMURA (2015) e colaboradores. E também nota-se que ao adicionar o composto MoPMH na solução de Rodamina B, o perfil do espectro muda nas duas regiões apresentadas na imagem. Contudo, após sete dias de reação foi possível perceber que por mais que o espectro próximo ao infravermelho indicasse uma similaridade entre a Rodamina B sem o composto, ao analisar o espectro na região ultravioleta vê-se que essa similaridade não ocorre. Isso mostra que a espécie do cluster de molibdênio foi totalmente consumida durante esses sete dias de reação. Esse efeito se dá pelos grupos (Mo-O-O-H) presentes no composto que tem um sinal de próximo a 840 nm, e com o findar da reação entre o material e o corante o sinal referente a esses grupos não aparece mais, devido a oxidação da molécula modelo.

Figura 31: Cinética da reação de degradação da Rodamina B com o MoPMH em luz ambiente na região infravermelho próximo e ultravioleta.

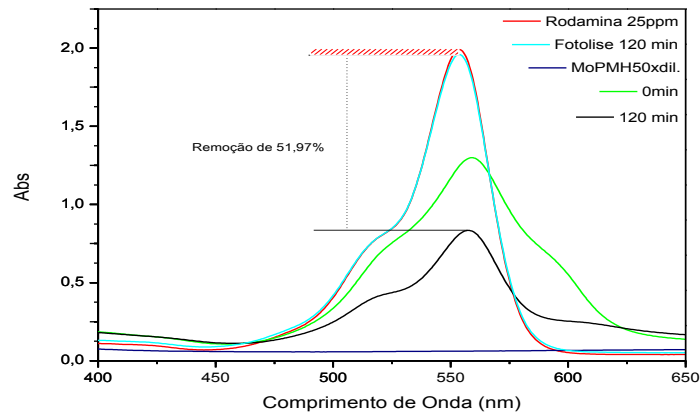


Fonte: Próprio autor.



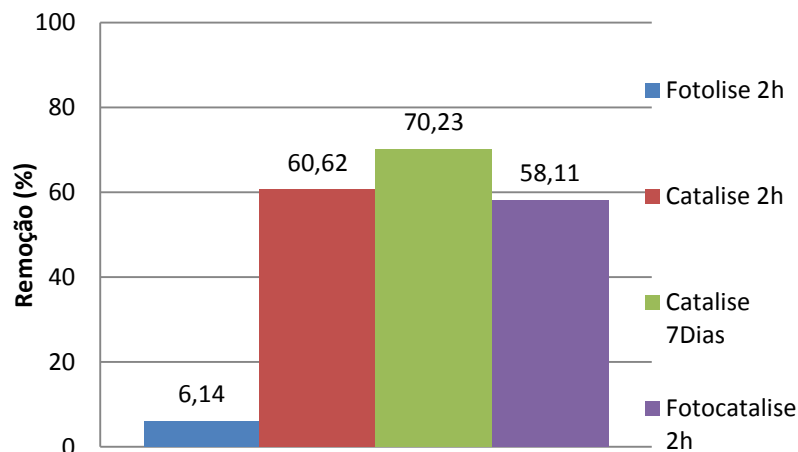
E quando se utilizar radiação ultravioleta para promover a fotodegradação da molécula de Rodamina B, como mostrado na Figura 32. Vê-se que por mais que ocorram 51,97 % de remoção da molécula em estudo, houve uma diminuição no potencial de remoção do MoPMH. Fazendo um comparativo entre as reações utilizando o MoPMH, como mostrado na Figura 33, pode-se observar que houve uma diminuição de 2% em relação entre a catálise e a fotocatalise após 2 horas de reação, indicando que não houvesse uma diminuição tão significativa. E também houve um aumento de 10% da catálise de 2 horas de duração em relação a sete dias de reação. Sendo assim, por mais que houve uma melhora na eficiência de remoção, o tempo gasto durante essa reação não justifica o uso dessa rota de degradação da Rodamina B.

Figura 32: Espectro da reação de degradação da Rodamina B com o MoPMH com luz UV-C.



Fonte: Próprio autor.

Figura 33: Gráfico comparativo entre as reação de degradação Rodamina B com MoPMH.

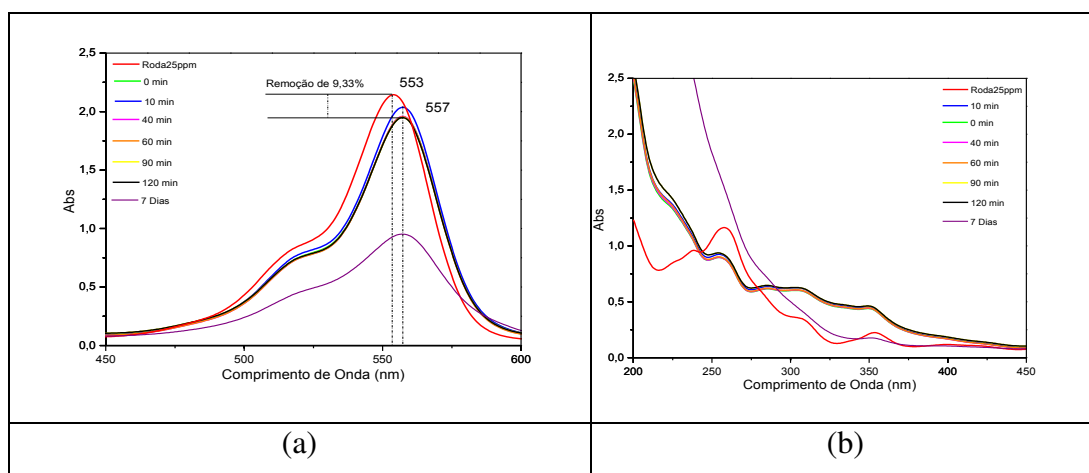


Fonte: Próprio autor.

#### 5.4.2.2. Reação com Composto 2- MoPM

Após mistura entre o composto MoPM e o corante, o pico referente à Rodamina B em 553,5 nm foi deslocado para a direita assim como na reação utilizando o composto anterior (Figura 34a-b).. Contudo, a adição do agente oxidante na estrutura fez com que o composto MoPM apresentasse baixa eficiência de degradação da Rodamina B (9,33%), valor significativamente inferior ao observado com o composto MoPMH (60,62%) após 2 horas de reação. E como no caso anterior, após 7 dias também houve um aumento significativo da remoção. Esses resultados indicam que ao adicionar peróxido de hidrogênio na síntese do composto, com a finalidade de gerar grupos peróxidos na estrutura do cluster de molibdênio, a estrutura do composto pode ter sido colapsada, diminuindo a interação entre o MoPM e a Rodamina B em um curto período de tempo. Esse resultado fez com que a remoção da reação após sete dias tivesse uma redução de eficiência em relação ao MoPMH.

Figura 34: Cinética da reação de degradação da Rodamina B com o MoPM em luz ambiente na região visível.

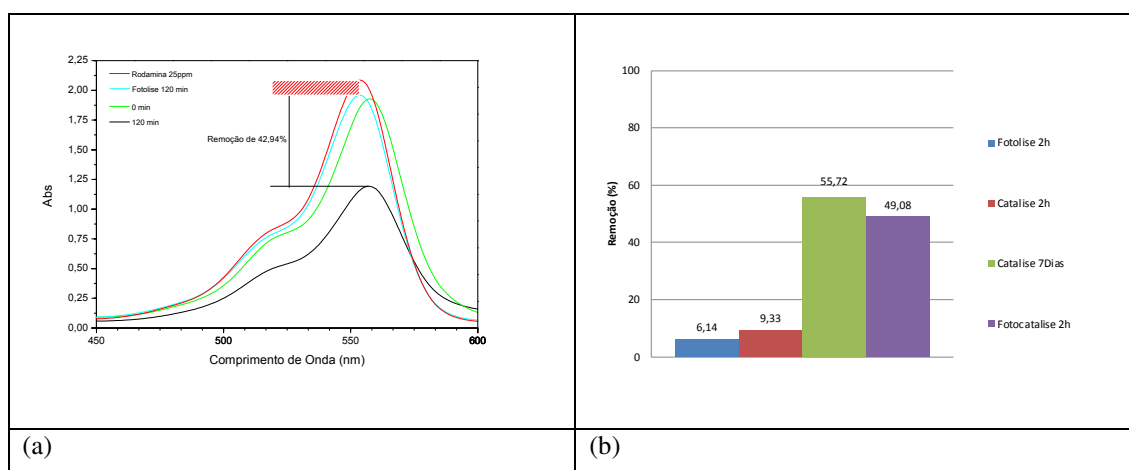


Fonte: Próprio autor.

Ao introduzir a radiação UV-C no sistema reacional descrito, pode-se observar que houve um significativo aumento na remoção da molécula de Rodamina B (49,08 %), ou seja, um aumento de 39,75% de remoção se comparamos as reações de catálise e fotocátalise com a duração de 2h, como está descrito na Figura 35a. Esse resultado deve ter relação com o valor do band-gap diminuído ao se incorporar os grupos peróxidos na estrutura do catalisador. Esse efeito pode fazer com que a rota da fotocátalise se tornasse melhor do que a rota da catálise sem luz. Contudo, ao fazer um comparativo entre as três reações que utilizaram o

MoPM e a fotólise (Figura 35b), pode-se ver que assim como o composto anterior a reação que teve sete dias de duração foi a que apresentou melhor resultado de remoção. Porém, o tempo gasto para ter um aumento de 6,64% também não justifica o uso dessa rota de degradação.

Figura 35: Espectro da reação de degradação da Rodamina B com o MoPM com luz UV-C (a). Gráfico comparativo entre as reação de degradação Rodamina B com MoPM (b).

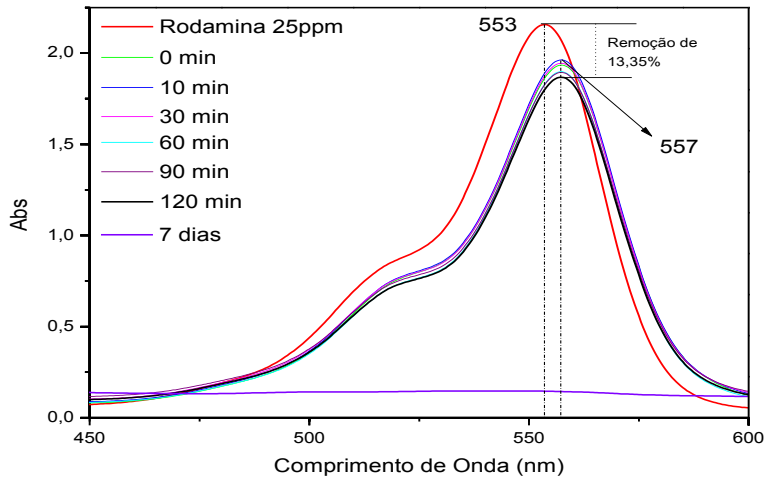


Fonte: Próprio autor.

#### 5.4.2.3. Reação com Composto 3- MoPH

Assim como na reação anterior, em que o uso de um agente oxidante durante a síntese dos materiais fez com que a interação entre o catalisador e a molécula de Rodamina B diminuísse, e com o consequência a capacidade de remoção do corante da solução, como demonstrando na Figura 36. Sendo assim, a remoção de Rodamina B quando utilizado o composto MoPH como catalisador foi de 13,35%. Diferentemente dos outros dois compostos apresentados anteriormente, a remoção após 7 dias de reação foi de 93,06%. Além do mais se observar a Figura 37, após os sete dias de reação pode-se notar que o espectro é completamente diferente do padrão de 25 ppm da solução de Rodamina B. Sendo assim, tem-se duas possibilidades, a primeira é de que o pico que aparece em 325 nm é referente a uma espécie de um composto orgânico proveniente da quebra da Rodamina B, já a segunda é de que o pico é referente ao composto MoPH.

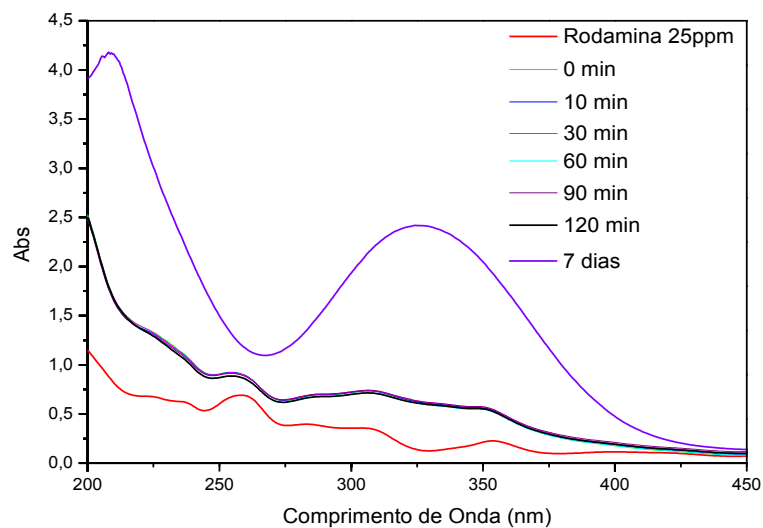
Figura 36: Cinética da reação de degradação da Rodamina B com o MoPH em luz ambiente.



Fonte: Próprio autor.

Porém, são conhecidos na literatura (SECCO, 2015) quais são rotas de quebra da molécula da Rodamina B e, dessa forma, é pouco provável que o sinal referente ao pico em 325 nm seja de um composto orgânico formado pela degradação da molécula. Isso indica que possivelmente o sinal seja referente ao próprio composto MoPH, como está descrito na Figura 40, quando se comparam os espectros da reação após sete dias de reação com um espectro com do composto puro diluído, vê-se que os picos são coincidentes (HE; YAO, 2006).

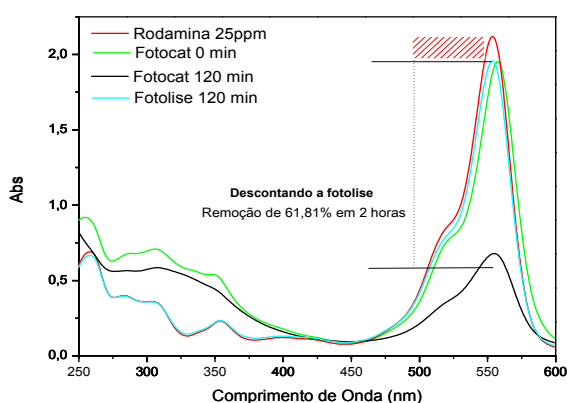
Figura 37: Cinética da reação de degradação da Rodamina B com o MoPH em luz ambiente na região do ultravioleta.



Fonte: Próprio autor.

Ao compararmos os resultados das reações de remoção da Rodamina B em luz ambiente por 2h com os três compostos a base de molibdênio, vê-se que o composto que não utilizou um agente oxidante durante a síntese foi aquele que apresentou o melhor resultado de remoção do corante. Esses dados indicam que a presença de grupos peróxidos na estrutura do material induz uma redução da rota de degradação em luz ambiente. Contudo, a presença do grupo peróxidos nas estruturas do material fez com o band-gap sofresse uma diminuição induzindo a uma maior remoção do corante (Figura 38).

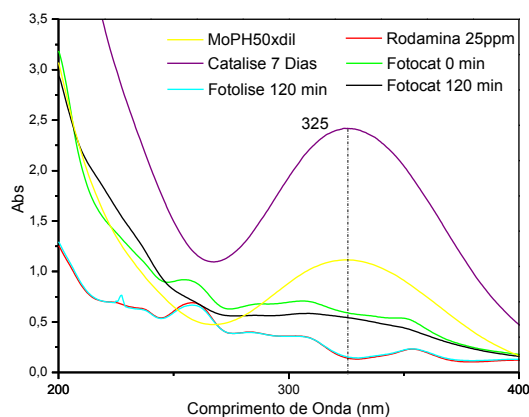
Figura 38: Espectro da reação de degradação da Rodamina B com o MoPH em luz UV-C.



Fonte: Próprio autor.

Assim como no caso do composto MoPM, o material MoPH por ter em sua estrutura grupos peróxidos fez com que o band-gap diminuísse em relação ao MoPMH, ou seja, o composto se tornou mais fotossensível permitindo que a remoção da Rodamina B em um ambiente com luz UV-C fosse mais eficiente do que um ambiente com luz visível. Dessa forma, a reação de fotocatalise teve uma remoção de corante de 67,95% em 2h. Comparando a reação de catálise com 2h de duração com a reação de fotocatalise com mesmo período de duração, vê-se que a reação com incidência de luz UV-C teve um aumento 54,6% de remoção da molécula de Rodamina B. Sendo assim, o composto MoPH proporcionou o aumento de remoção da Rodamina B comparando os três compostos sintetizados quando expostos à radiação ultravioleta.

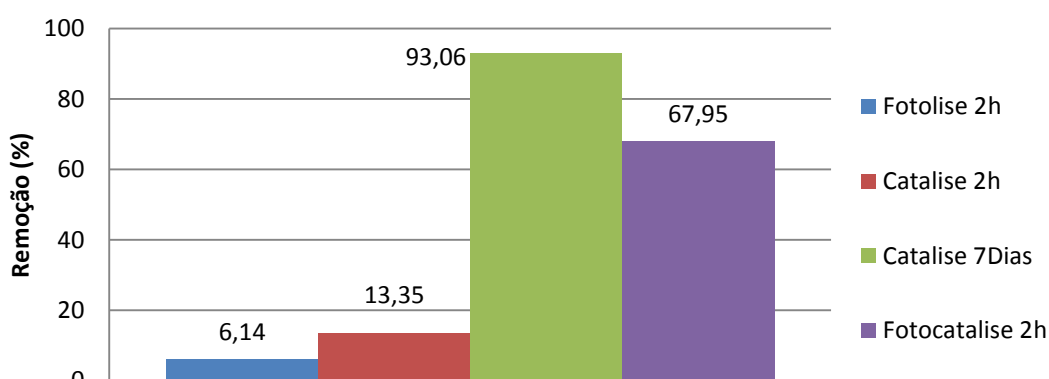
Figura 39: Espectro da reação de degradação da Rodamina B com o MoPH em luz UV-C na região do ultravioleta.



Fonte: Próprio autor.

Ao adicionar o composto MoPH à solução do corante vê-se que o perfil do espectro da solução se modifica significativamente com a adição do composto, e com o passar do tempo vê-se que a intensidade de sinal diminui na reação de fotocatalise. Isso indica que o composto é consumido durante a fotocatalise, contudo isso não ocorre na reação que utiliza a luz visível. Pode-se ver que mesmo após 7 dias de reação, o espectro mostra um pico em 325 nm referente ao composto MoPH. Dessa forma, o material pode ser utilizado novamente na reação adicionando mais Rodamina B à solução a fim de voltar a 25 ppm.

Figura 40: Gráfico comparativo entre as reação de degradação Rodamina B com MoPH.

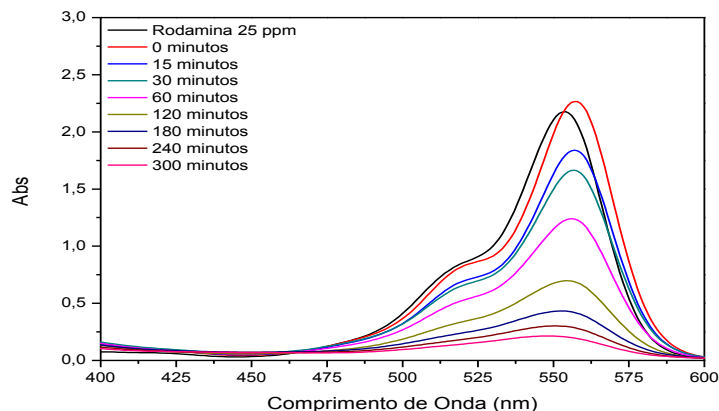


Fonte: Próprio autor.

Com base nos resultados de remoção, o material MoPH foi selecionado para a realização da cinética de degradação da Rodamina. Como mostrado nas seções anteriores,

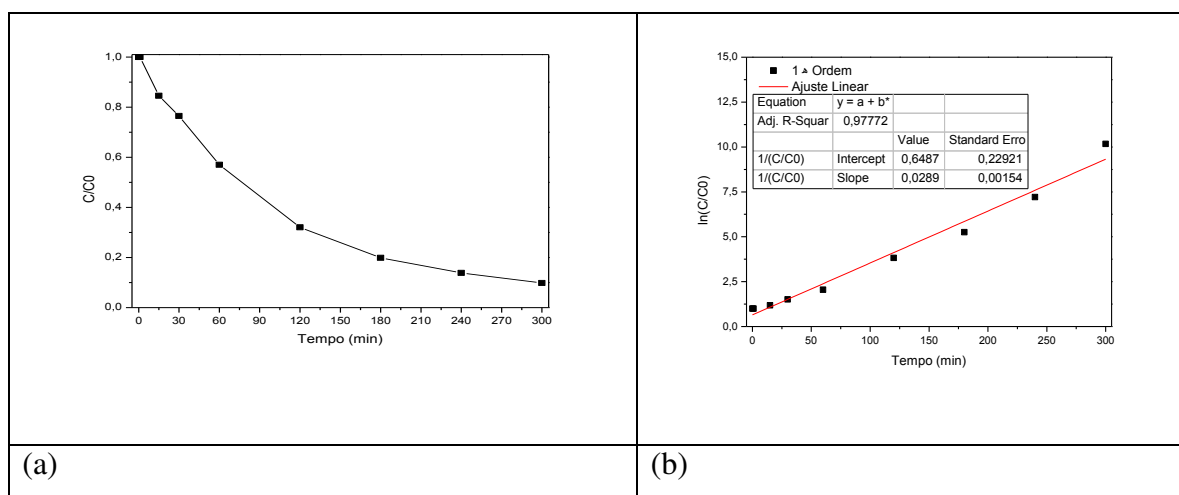
pode-se que perceber o comportamento do espectro do Uv-Vis da reação entre o corante e o composto a base de molibdênio (Figura 41) segue o perfil esperado.

Figura 41: Cinética da reação de degradação da Rodamina B com o MoPH em luz UV-C.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 42: Cinética da reação de degradação da Rodamina B com o MoPH em luz UV-C (a): Linearização da cinética da reação de degradação da Rodamina B com o MoPH em luz UV-C (b).



Fonte: Próprio Autor.

Ao analisar a Figura 42a e 42b pode-se constatar que com 5h de reação de degradação foi possível remover 90,17% de Rodamina B da solução. Com os dados obtidos da Figura 42a foi possível realizar um ajuste linear para obter a velocidade da reação, na linearização utilizada foi levado em conta que a reação obedece a cinética de primeira ordem. A partir dessa linearização vê-se que a equação é  $y = 0,0289x + 0,6487$ ;  $R^2 = 0,97772$ . Ao

comparar os resultados obtidos da remoção do corante e a velocidade da reação com os obtidos na literatura, pode-se verificar que o material sintetizado possui similaridades em desempenho com o material a base de molibdênio descrito no trabalho feito por CHEN (2015) e colaboradores. O estudo de degradação de matéria orgânica também utilizou como molécula modelo a Rodamina B e como fotocatalisadores utilizou variações de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  que possui um band-gap de 2,66 eV. Contudo, se analisar a constante de velocidade de ambas as reações observa-se que possuem valores muito próximos, uma vez que ambas as reações são de primeira ordem. Enquanto a reação de degradação que utilizou o material da literatura possui um  $k = 0,0200 \text{ min}^{-1}$ , já a reação feita nesse trabalho possui um  $k = 0,0289 \text{ min}^{-1}$  que foi obtido pela linearização, como descrito na Figura 50.

Porém, existem fatores que diferem as duas reações, sendo o primeiro deles o fato de que a reação de que está sendo estudada nesse trabalho é homogênea, enquanto a descrita na literatura é heterogênea fazendo que seja necessário um tempo de adsorção na superfície do fotocatalisador. Vê-se que o composto  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  adsorve aproximadamente 50% e somente quando a radiação é acionada vê-se uma remoção próxima a 80%, ou seja, que reação de fotodegradação é responsável por remover somente 30% do corante da solução. E o composto MoPH apresentou um comportamento semelhante, pois removeu cerca de 70 % do corante da solução com a mesma quantidade de tempo fazendo que reação de fotodegradação seja responsável por toda a remoção da Rodamina B da solução.

No entanto, o segundo fator em que diferem as reações são as concentrações molares dos fotocatalisadores no meio reacional. O material MoPH no meio reacional possui  $[Mo] = 4,52 \cdot 10^{-7} \text{ mol/mL}$  e o material  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  no meio reacional possui  $[Mo] = 1,34 \cdot 10^{-6} \text{ mol/mL}$ . Sendo assim, o composto utilizado na literatura possui 3 vezes mais molibdênio do que o sintetizado no presente trabalho. E o terceiro fator seria a concentração do corante na solução, enquanto no presente trabalho foi utilizado uma solução de Rodamina B de 25 ppm ( $5,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) no trabalho realizado por CHEN (2015) e colaboradores foi utilizada uma solução de Rodamina B de  $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .

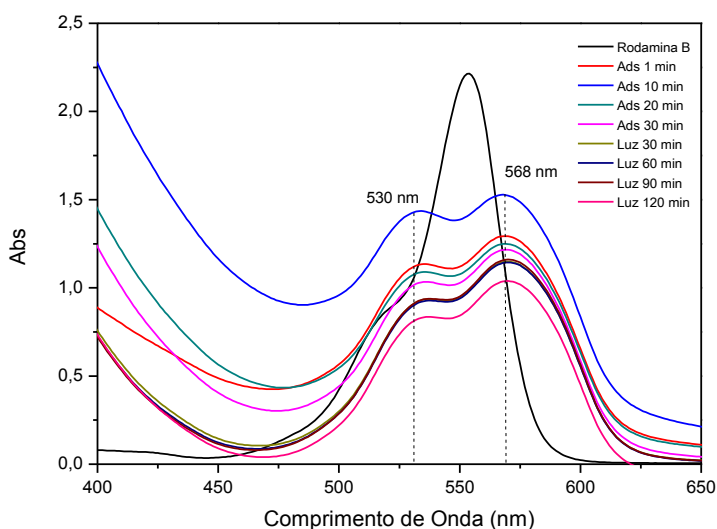


### 5.4.3. Materiais heterogêneos

#### 5.4.3.1. Reação com Composto 4- MoPH90K

O composto heterogêneo, MoPH90K, apresentou (Figura 43) a formação de um novo composto com um perfil de absorção diferente da molécula alvo de estudo, onde vemos que ocorreu um deslocamento batocrômico e um hipsocrômico com a formação de dois picos nos valores de 568 e 530 nm, respectivamente. Após a estabilização do processo de adsorção que durou 30 minutos, a reação teve início e é possível notar que a luz visível utilizada fez com que a remoção do novo composto ocorresse de forma eficiente, mostrando que por mais que a superfície do material esteve saturada a energia fornecida para o sistema através da luz iniciou um novo processo de remoção.

Figura 43: Espectro da reação de degradação da Rodamina B com o MoPH90K em luz visível.

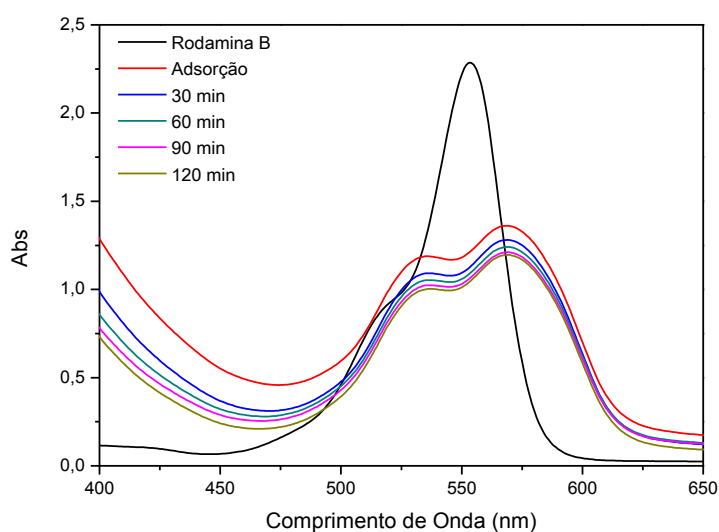


Fonte: Próprio autor.

Porém, ao realizar a mesma reação com a alteração da luz visível para luz UV-C, vê-se que o uso de radiação como fonte energética não potencializou a remoção como ocorreu no caso do uso do material homogêneo (MoPH, como descrito na Figura 44). Isso indica que por mais que o band-gap do material sólido MoPH90K seja menor do que o MoPH, o que deveria fazer com que a remoção do corante fosse maior, mas por causa da disponibilidade de sítios ativos ser diferente nos dois composto esse resultado é observado. Por mais que a quantidade de molibdênio seja maior, e por consequência a quantidade de grupos peróxidos no composto

heterogêneo, porém boa parte desses grupos estão no bulk do material. Esses resultados indicam que a superfície do material heterogêneo expõem menos sítios ativos do que o material homogêneo, já a que a remoção de corante é mais eficiente no caso do uso do composto MoPH. Embora esse resultado seja esperado já que os materiais homogêneos são mais reativos, estudos de materiais heterogêneos são importantes porque é possível recuperar e reutilizar o material sólido.

Figura 44: Espectro da reação de degradação da Rodamina B com o MoPH90K em luz UV-C



Fonte: Próprio autor.

Sendo assim, foi possível ver que dentre os quatro compostos sintetizados o que mostrou os melhores resultados em reações fotocatalíticas de duração de 2h e nas reações sob luz ambiente durante 7 dias, foi o composto MoPH como descrito nos espectros e na Figura 43. Fazendo que esse material fosse selecionado para a próxima etapa do trabalho onde a solução de estudo será um efluente agrícola.

### 5.5. Reações de degradação do efluente agrícola.

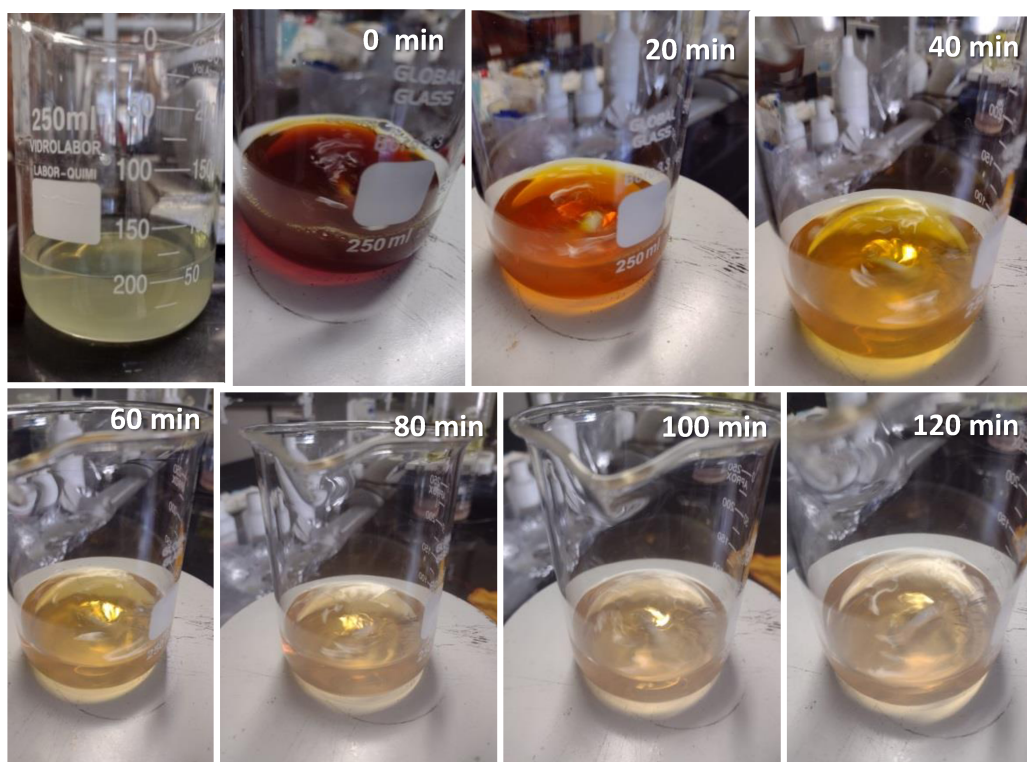
Como o composto MoPH foi o que apresentou os melhores resultados de degradação utilizando a molécula Rodamina B como molécula modelo de estudo, o material foi utilizado na degradação de um efluente agrícola real. Para analisar se houve ou não a degradação dos compostos orgânicos presentes no efluente foi utilizada a técnica de Análise Elementar para medir o teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio da amostra. Após a centrifugação do efluente o sobrenadante foi levado para a Análise Elementar e os resultados obtidos das cinco alíquotas do material, os dados obtidos foram tratados de forma estatística a fim de obter os valores de média, desvio padrão e intervalo com 95% de confiabilidade, como está descrito na Tabela 3.

Tabela 3: Tratamento Estatístico da Análise Elementar do Efluente Agrícola.

	<b>Massa</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
Média	2,418	1,068	11,971	0,970
Desvio Padrão	0,193	0,202	0,103	0,422
IC 95%	0,148	0,155	0,079	0,324

As reações foram feitas com o efluente de estudo utilizando a mesma proporção das reação com os compostos sintetizados e a Rodamina B, sendo 1,00 mL de MoPH e 49,00 mL de Efluente Agrícola. Pode-se notar que assim que é adicionado o composto na solução, a coloração muda de um verde musgo fraco para um vermelho ambar forte e que com o decorrer da reação vai se modificando para um alaranjado, depois amarelo e por fim um rosa fraco (Figura 45). Essa mudança de coloração também aconteceu no caso da reação com o uso da luz UV-C.

Figura 45: Cinética da degradação do efluente agrícola com o composto MoPH em luz ambiente.



Fonte: Próprio Autor

Os dados obtidos foram tratados de forma estatística a fim de obter os valores de média, desvio padrão e intervalo com 95% de confiabilidade, como está descrito nas Tabelas 4, 5 e 6 e Figura 46. As tabelas com os dados brutos estão no Apêndice.

Tabela 4: Tratamento Estatístico da Análise Elementar da reação Fotólise do Efluente Agrícola.

	<b>Massa</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
Média	2,274	1,005	11,382	0,000
Desvio Padrão	0,224	0,060	0,227	0,000
IC 95%	0,160	0,043	0,175	0,000

Fonte: Próprio Autor

Tabela 5: Tratamento Estatístico da Análise Elementar da reação entre Efluente Agrícola e o MoPH em luz ambiente.

	<b>Massa</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
Média	2,302	0,787	12,526	0,000
Desvio Padrão	0,212	0,090	0,323	0,000
IC 95%	0,151	0,069	0,249	0,000

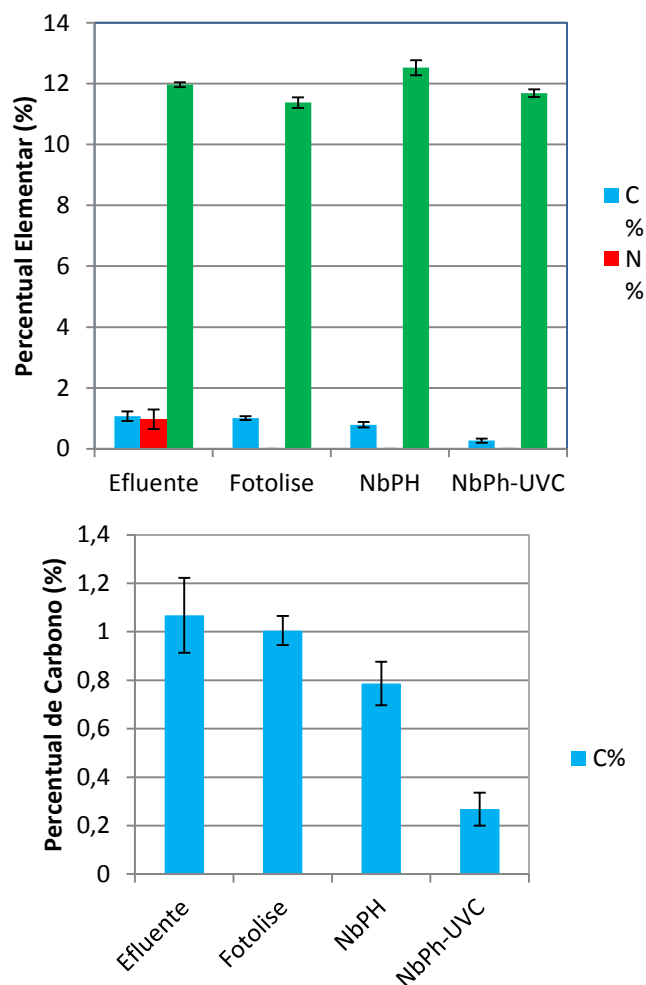
Fonte: Próprio Autor

Tabela 6: Tratamento Estatístico da Análise Elementar da reação entre Efluente Agrícola e o MoPH em luz UV-C.

	<b>Massa</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
Média	2,213	0,268	11,689	0,000
Desvio Padrão	0,120	0,068	0,162	0,000
IC 95%	0,086	0,049	0,125	0,000

Fonte: Próprio Autor

Figura 46: Tratamento Estatístico da Análise Elementar da reação entre Efluente Agrícola e o MoPH em luz ambiente.



Ao analisar os resultados obtidos nas três reações inicialmente pode-se ver que em todas as reações ocorreram a remoção completa de nitrogênio, indicado que as moléculas sofreram oxidação ou quebra e liberaram de forma gasosa o gás nitrogênio ( $N_2$ ) ou a alguma espécie da família dos óxidos de nitrogênios ( $NO_x$ ). Também podemos ver que o percentual de carbono quando foi feita a fotólise não é possível inferir se houve ou não a remoção de espécie gasosa de carbono, no caso o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) através da quebra da molécula, já que o percentual de carbono da reação de fotólise está dentro do erro do percentual do efluente. Contudo, as reações que utilizaram o fotocatalisador MoPH, tanto na luz visível quando na luz ultravioleta apresentaram uma diminuição no percentual de carbono, com uma remoção foi de aproximadamente de 75% de teor de carbono, sendo a reação que utilizou a radiação UV-C a mais eficiente.

## 6. CONCLUSÃO

O estudo da degradação do corante Rodamina B foi feito com base em três tipos de reação fotólise, catálise e fotocatálise com os três materiais sintetizados. A reação de fotólise com o corante não apresentou uma remoção significativa, com valores de próximos a 6%. O uso de um agente oxidante na síntese dos compostos MoPM e MoPH fez com a eficiência de remoção da Rodamina B nas 2 horas de reação de catálise caísse em comparação com a remoção apresentada pelo composto MoPMH. Sendo assim, o material que não utilizou o peróxido de hidrogênio com reagente base demonstrou o melhor resultado na reação de remoção do corante em luz visível. O composto MoPH apresentou um aumento significativo na remoção da molécula de estudo, sendo o que mais removeu entre os três materiais dentro do tempo de 7 dias, indicando que esse composto possui um maior tempo de atividade catalítica para remoção do corante.

Os valores de band-gap calculados pelos pelo método Tauc-Plot corroboram os resultados obtidos via reações de fotocatálise, onde o composto de menor valor de band-gap foi o que a apresentou a melhor remoção do corante, sendo o composto MoPH com uma remoção de 67,95% em duas horas de reação.

Ao aplicar a condição ótima obtida com o estudo da molécula de Rodamina B, foi possível realizar uma redução de teor de carbono no efluente agrícola durante através da reação de fotodegradação homogênea com o uso do composto MoPH por 2 horas de duração. A reação teve uma remoção do total de espécies nitrogenadas e uma remoção de aproximadamente 75 % de teor de carbono. Sendo assim, pode-se concluir que os objetivos propostos de sintetizar e caracterizar os compostos a base de molibdênio para serem usados como fotocatalisadores na degradação tanto do corante Rodamina B e quanto do efluente agrícola foram alcançados.

Como perspectivas futuras, ao analisar o produto final da reação de degradação do corante Rodamina B com o composto MoPH por uma cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa, poderá-se identificar e quantificar os produtos de oxidação obtidos e também elaborar um esquema de mecanismo de quebra da molécula. Além disso, pode-se realizar um escalonamento da reação para volumes acima de 5 litros. Também serão realizados estudos de toxicidade para da reutilização efluente agrícola como água de irrigação.

## REFERÊNCIAS

- AKIMOV, A. S. et al. Thermocatalytic transformation of heavy residual feedstock in the presence of polyoxomolybdate compounds. **AIP Conference Proceedings**, v. 2051, n. December, 2018.
- ALMEIDA, M. (UNISC). Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante rodamina b utilizando nanopartículas de dióxido de titânio. n. July, p. 37, 2011.
- BERNABEU, A. et al. Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. **Catalysis Today**, v. 161, n. 1, p. 235–240, 2011.
- BERTONCINI, E. I. Tratamento De Efluentes E Reúso Da Água No Meio Agrícola. **Revista Tecnologia e Inovação Agropecuária**, v. 1, p. 152–169, 2008.
- BILYA, M. A.; SANI, M. H. Determination of the Band-Gap of a Semiconductor: Germanium Chip Using Four Probe Set-Up. **International Journal of Science and Research (IJSR)**, v. 5, n. 2, p. 1137–1140, 2016.
- 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, n. April, p. 1393–1421, 2017.
- CHEN, W. et al. Fabrication of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanoplates hybridized with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets as highly efficient visible light responsive heterojunction photocatalysts for Rhodamine B degradation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 35, p. 45–54, 2015.
- COLZANI, H. et al. Determinação de fosfato em refrigerantes utilizando um scanner de mesa e análise automatizada de dados: um exemplo didático para ensino de química. **Química Nova**, v. 40, n. 7, p. 833–839, 2017.
- CRONIN, L.; BEUGHOLT, C.; MÜLLER, A. Towards the construction of mesoscopic species with emergent and functional properties via the derivatisation of molybdenum-oxide “Giant- Wheel” clusters. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 500, n. 1–3, p. 181–193, 2000.
- DE SOUZA, E. F. et al. A comparison of synthesis processes and the performance of photocatalysts for the degradation of rhodamine b dye. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 4, p. 791–799, 2018.
- DUARTE, L. D. C. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3, 2003.
- EM, P. D. E. P. et al. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOHETEROESTRUTURAS HIERÁRQUICAS : APLICAÇÕES EM FOTOCATÁLISE. [s.d.].



HE, T.; YAO, J. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. **Progress in Materials Science**, v. 51, n. 6, p. 810–879, 2006.

INGEBORG PERSDOTTER, L. T. AND R. S. **Studies on Peroxomolybdates XIII. The Crystal Structure of Potassium Diperoxoheptamolybdate(VI)-Water(1/10),  $K_6[Mo_7O_{22}(O_2)_2] \cdot 10H_2O$** , [s.d.].

KARIM, A. V.; KRISHNAN, S.; SHRIWASTAV, A. An overview of heterogeneous photocatalysis for the degradation of organic compounds: A special emphasis on photocorrosion and reusability. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 99, n. 6, p. 100480, 2022.

KUMAR, A.; PANDEY, G. Synthesis, Characterization, Effect of Temperature on Band Gap Energy of Molybdenum Oxide Nano Rods and Their Antibacterial Activity. **American Journal of Applied and Industrial Chemistry**, v. 3, n. 3, p. 38–42, 2017.

LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. **Ambiência**, v. 4, n. 2, p. 309–325, 2008.

MAKSIMOVSKAYA, R. I. Molybdophosphate heteropoly blues: Electron-transfer reactions in aqueous solutions as studied by NMR. **Polyhedron**, v. 65, p. 54–59, 2013.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 2018.

NAKAMURA, I. et al. Investigating the Formation of “Molybdenum Blues” with Gel Electrophoresis and Mass Spectrometry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 20, p. 6524–6530, 2015.

PANNO, N. F. ELETRÓLITOS À BASE DE LÍQUIDO IÔNICO BMLBF<sub>4</sub> PARA APLICAÇÃO EM CAPACITORES ELETROQUÍMICOS DE NÍQUEL. **titutional environment and entrepreneurial cognitions: A comparative business systems perspective. Entrepreneurship theory and Practice.**, n. 564, p. 1–73, 2010.

PETER WILLIAM ATKINS. **No Title**. 10. ed. [s.l: s.n.].

SARAVANAN, A. et al. Degradation of toxic agrochemicals and pharmaceutical pollutants: Effective and alternative approaches toward photocatalysis. **Environmental Pollution**, v. 298, n. October 2021, p. 118844, 2022.

SECCO, M. R. Descoloração de solução aquosa contendo Rodamina B via processos oxidativos (UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton e Foto-Fenton). **Escola de Engenharia**, v. Master, p. 70, 2015.

SHAKIR, K. et al. Removal of rhodamine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation. **Water Research**, v. 44, n. 5, p. 1449–1461, 2010.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos

teóricos. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2004, v. 3, 83 p.  
**Caderno Temático**, v. 03, p. 83, 2004.

TIAN, Q. et al. Synergy of adsorption-photocatalysis and enriched surface oxygen vacancies over lignin-biochar/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanocomposites for organic pollutant removal and bamboo ECF bleaching effluent treatment. **Industrial Crops and Products**, v. 191, n. PA, p. 115966, 2023.

ZANATTA, A. R. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 11225, 2019.

ZHAO, S. et al. Detoxification of mustard gas, nerve agents and simulants by peroxomolybdate in aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution: Reactive oxygen species and mechanisms. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104221, 2020.

## APÊNDICE – Imagens e Tabelas Complementares

Figura Suplementar 1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do composto MoPH90K

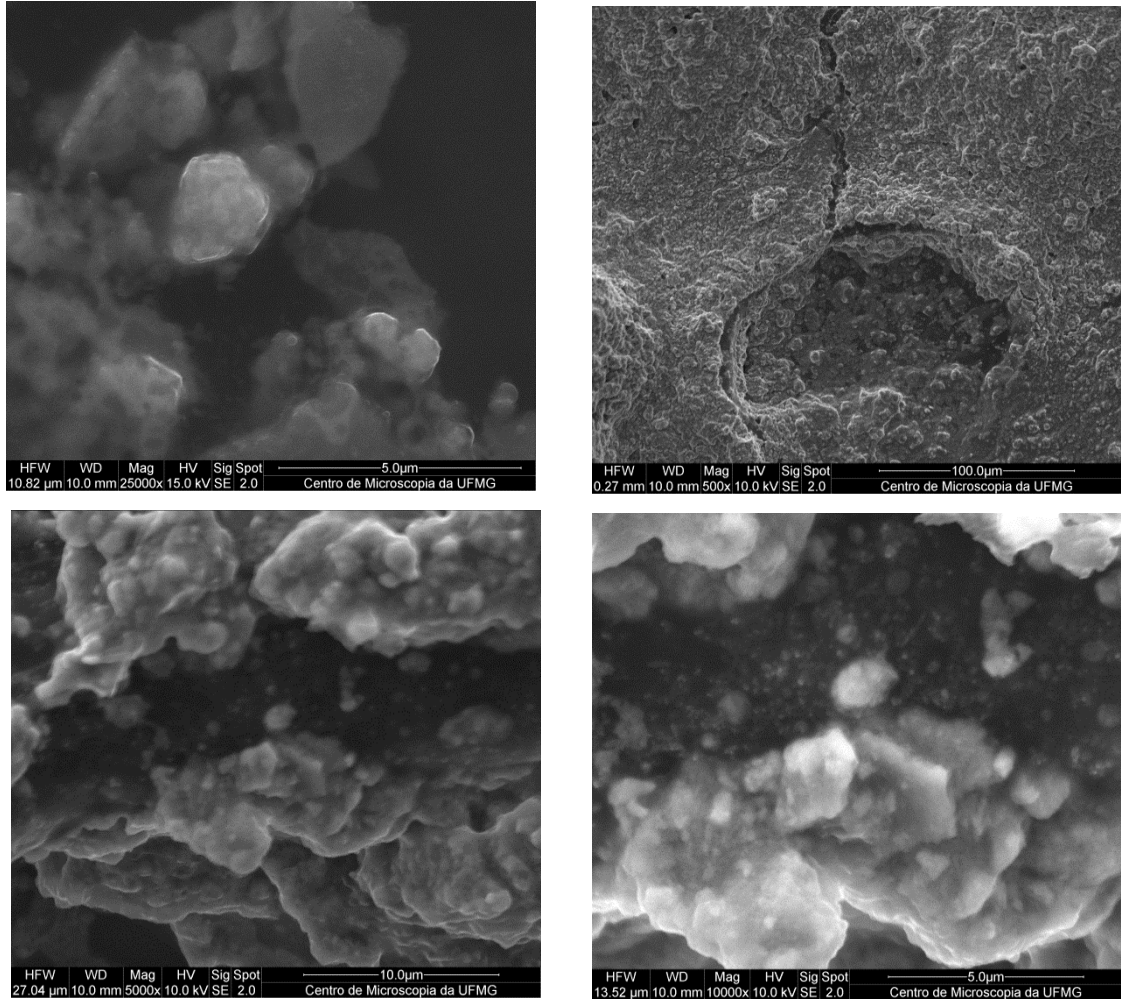


Tabela Suplementar 1: Análise Elementar do Efluente Agrícola.

	<b>1ª Corrida</b>				<b>2ª Corrida</b>			
	<b>Massa</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>Massa</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
EFL1	2,377	1,29	11,98	0,38	2,541	0,97	12,09	0,53
EFL2	2,503	0,93	12,07	0,74	2,493	0,95	12,01	1,01
EFL3	1,953	1,31	11,75	1,66	2,443	1,3	11,95	1,4
EFL4	2,325	1,17	11,89	1,32	2,541	0,92	11,97	0,93
EFL5	2,583	0,77	12,03	0,76				

Tabela Suplementar 2: Análise Elementar da reação de fotólise do Efluente Agrícola.

	<b>1ª Corrida</b>				<b>2ª Corrida</b>			
	<b>Massa</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>Massa</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
EFT1	2,223	0,909	11,310	0,000	2,369	0,948	11,700	0,000
EFT2	1,974	0,983	11,110	0,000	2,384	1,056	11,530	0,000
EFT3	1,811	0,934	10,940	0,000	2,472	0,992	11,490	0,000
EFT4	2,209	1,029	11,260	0,000	2,481	1,063	11,520	0,000
EFT5	2,430	1,071	11,510	0,000	2,387	1,064	11,450	0,000

Tabela Suplementar 3: Análise Elementar da reação entre Efluente Agrícola e o MoPH em luz ambiente.

	<b>1ª Corrida</b>				<b>2ª Corrida</b>			
	<b>Massa</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>Massa</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
EFT6	2,164	0,730	12,110	0,000	2,494	0,870	12,760	0,000
EFT7	2,457	0,880	12,310	0,000	2,516	0,950	12,640	0,000
EFT8	2,033	0,690	12,770	0,000	2,280	0,720	12,760	0,000
EFT9	1,940	0,760	11,940	0,000				
EFT10	2,447	0,740	12,810	0,000	2,390	0,740	12,630	0,000

Tabela Suplementar 4: Análise Elementar da reação entre Efluente Agrícola e o MoPH em luz UV-C.

	<b>1ª Corrida</b>				<b>2ª Corrida</b>			
	<b>Massa</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>Massa</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
EFT11	2,397	0,304	11,670	0,000	2,354	0,270	11,920	0,000
EFT12	2,263	0,140	11,410	0,000	2,103	0,203	11,700	0,000
EFT13	2,192	0,225	11,550	0,000	2,234	0,249	11,790	0,000
EFT14	2,261	0,273	11,540	0,000	2,198	0,295	11,650	0,000
EFT15	2,136	0,360	11,750	0,000	1,987	0,362	11,910	0,000

Figura Suplementar 2: Reações após 7 dias.

