



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo das Propriedades Fotocatalíticas e Ópticas da
heterojunção $\text{SrMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ via síntese sonoquímica com
controle de temperatura**

Débora Ferreira dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Roberto Bomio Delmonte
Co-Orientador: Prof. Dra. Fabiana Villela da Motta

Natal – RN
Fevereiro de 2022

DÉBORA FERREIRA DOS SANTOS

**Estudo das propriedades fotocatalíticas e ópticas da heterojunção
SrMoO₄/g-C₃N₄ via síntese sonoquímica com controle de
temperatura**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Orientador: Prof. Dr. Mauricio Roberto Bomio Delmonte. Co-orientador: Prof^ª. Dr^ª. Fabiana Villela da Motta.

Natal/RN
Fevereiro de 2022

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Santos, Débora Ferreira Dos.

Estudo das propriedades fotocatalíticas e ópticas da heterojunção SrMoO₄/g-C₃N₄ via síntese sonoquímica com controle de temperatura / Débora Ferreira Dos Santos. - 2022.
122 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, natal, RN, 2022.
Orientador: Mauricio Roberto Bomio Delmonte.
Coorientador: Fabiana Villela da Motta.

1. Engenharia de materiais - Dissertação. 2. Sonoquímica - Dissertação. 3. Heteroestrutura - Dissertação. 4. SrMoO₄ - Dissertação. 5. g-C₃N₄ - Dissertação. 6. Fotocatálise - Dissertação. I. Delmonte, Mauricio Roberto Bomio. II. Motta, Fabiana Villela da. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.1(043.3)

DÉBORA FERREIRA DOS SANTOS

Estudo das Propriedades Fotocatalíticas e Ópticas da heterojunção SrMoO₄/g-C₃N₄ via síntese
sonoquímica com controle de temperatura

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a
Dissertação do (a) discente _____, realizada
em ____ . ____ . _____.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Maurício Roberto Bomio Delmonte - Orientador

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)

Prof^a. Dr^a. Fabiana Villela da Motta – Co-Orientadora

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)

Prof. Dr^o Marcio Daldin Teodoro – Externo à Instituição

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCar)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Israel e Adriana, por tudo que foi feito à mim, por todo incentivo emocional e financeiro: suas renúncias, feitas com amor, me fizeram chegar aqui. Meu muito obrigada, paiinho e mainha.

Dedico este trabalho aos meus irmãos, Israel Júnior e Anna Rebeca, por todo apoio, incentivo e compreensão nos muitos momentos que fui ausente.

Dedico este trabalho ao meu noivo, Tiago Narciso, por todo incentivo e suporte, cuidado e compreensão nos momentos em que não pude estar.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por todas as coisas que tem feito na minha vida: iluminando meu caminho, me guiando e dando forças para prosseguir.

À minha família, por todo apoio, amor e compreensão nos momentos em que me ausentei.

Ao Prof. Dr.º Maurício Roberto Bomio Delmonte, por toda orientação, disponibilidade, conselhos e sugestões.

À Profª. Drª Fabiana Villela da Motta, por toda disponibilidade, sugestões, incentivo e auxílio.

Ao Laboratório de Síntese Química de Materiais da UFRN (LSQM - UFRN), pela infraestrutura concedida e pelo material para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural dos Materiais (LCEM - UFRN), pelas análises de caracterização realizadas.

Ao técnico Maxwell Silva e ao Laboratório de Espectroscopia Raman e Infravermelho, pelas análises de FTIR.

Ao professor Marcio Daldin e ao Grupo de Nanoestruturas de Semicondutores (GNS), pelas análises de fotoluminescência.

Aos colegas do grupo de pesquisa de Síntese Química de Materiais Cerâmicos (GSQMac) pelo auxílio, em especial Anderson, Mário e Nivaldo, pelas discussões construtivas.

Ao PPGCEM (Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) pela assessoria oferecida durante o curso.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos 130872/2020-2.

“Concentre todos seus pensamentos na tarefa que está realizando. Os raios de sol não queimam até que sejam colocados em foco.”

Alexander Graham Bell

RESUMO

Os Processos Oxidativos Avançados (POA'S) baseados na fotocatalise heterogênea tem sido extensivamente utilizados como alternativa eficaz para o tratamento de efluentes. Esses processos utilizam o semicondutor como catalisador devido sua estrutura eletrônica de bandas. Contudo, muitos semicondutores possuem um processo de recombinação muito rápida dos portadores de carga, limitando sua eficiência na degradação do contaminante orgânico. Uma das estratégias para contornar esta problemática é a síntese de heterojunção, que consiste em unir materiais que compartilham entre si a mesma interface, propiciando a separação espacial de portadores de carga, aumentando o tempo de recombinação, e, conseqüentemente, a eficiência fotocatalítica.

Neste trabalho, partículas da heteroestrutura $\text{SrMoO}_4/x \text{ g-C}_3\text{N}_4$, em que $x = 0; 0,1; 0,3; \text{ e } 0,5$ gramas, foram sintetizadas em etapa única por método sonoquímico, durante 30 minutos em temperaturas controladas de 15, 30 e 45°C. As partículas obtidas foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios X (DRX), morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), propriedades ópticas foram investigadas pelas técnicas de espectroscopia UV-Vis e técnica de fotoluminescência (FL), e propriedades fotocatalíticas foram avaliadas utilizando radiação UV na degradação dos contaminantes orgânicos Azul de Metileno (AM), Rodamina B (RhB) e Violeta Cristal (VC). Os padrões de DRX para molibdato de estrôncio (SrMoO_4) puro não apresentaram presença de fases secundárias, enquanto que os difratogramas para as heteroestruturas exibiram um deslocamento do pico principal. A análise de MEV mostrou que partículas de SrMoO_4 puro possuem morfologia aglomerada tipo bastonetes, e que nas heterojunções esses bastonetes são envoltos em nanofolhas de nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). A análise de UV-Vis comprovou o alto *bandgap* do SrMoO_4 puro (4,4eV) com absorção para comprimento de ondas menores (270nm), enquanto que as heteroestruturas tiveram diminuição do *bandgap* (~4,2eV) e ampliação da faixa de absorção (~436nm) com o aumento da presença do $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Os espectros FL das amostras SrMoO_4 puro apresentaram banda larga com emissão predominante na região azul-verde, enquanto as heterojunções apresentaram uma banda mais estreita com intensidade muito maior que as amostras puras, com emissão predominante na cor azul. Os resultados dos testes fotocatalíticos indicaram que o aumento de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ aumentou a eficiência fotocatalítica na degradação dos contaminantes, sendo a amostra com 0,5g de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sintetizada na temperatura de 30°C (S5CN30) com maior eficiência na degradação dos corantes: 99,58%, 100% e 98,65% para os corantes AM, RhB e VC,

respectivamente. Para analisar a aplicabilidade, a mistura dos corantes utilizados foi realizada, onde a amostra S5CN30 degradou os componentes AM, RhB e VC em 96,5%, 64% e 76,3%, respectivamente. Três ciclos de reuso foram realizados, com eficiência fotocatalítica final de 96,4%, 76,3% e 87,4% para os corantes AM, RhB e VC, respectivamente.

Palavras-Chave: sonoquímica; heteroestrutura; SrMoO_4 ; g- C_3N_4 ; fotocatalise; fotoluminescência; temperatura

ABSTRACT

Advanced Oxidative Processes (AOP's) based on heterogeneous photocatalysis have been extensively used as an effective alternative for the treatment of effluents. These processes use the semiconductor as a catalyst due to its electronic band structure. However, many semiconductors undergo a very fast charge carrier recombination, limiting their efficiency in degrading the organic contaminant. One of the strategies to overcome this problem is the heterojunction synthesis, which consists of joining materials that share the same interface, providing the spatial separation of charge carriers, consequently increasing the photocatalytic efficiency.

In this work, particles of the $\text{SrMoO}_4/x \text{ g-C}_3\text{N}_4$ heterostructure, where $x = 0; 0.1; 0.3; \text{ and } 0.5$ grams, were synthesized in a single step by sonochemical method, during 30 minutes at controlled temperatures of 15, 30 and 45°C. The obtained particles were structurally characterized by X-ray diffraction (XRD), morphologically by field emission scanning electron microscopy (SEM-FEG), optical properties were investigated by UV-Vis spectroscopy and photoluminescence (PL) techniques. and photocatalytic properties were evaluated using UV radiation in the degradation of organic contaminants Methylene Blue (MB), Rhodamine B (RhB) and Crystal Violet (CV). The XRD patterns for pure strontium molybdate (SrMoO_4) did not show the presence of secondary phases, while the diffractograms for the heterostructures showed a shift from the main peak. SEM analysis showed that pure SrMoO_4 particles have agglomerated rod-like morphology, and that in heterojunctions these rods are encased in graphitic carbon nitride nanosheets ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). The UV-Vis analysis confirmed the high bandgap of pure SrMoO_4 (4.4eV) with absorption for shorter wavelengths (270nm), while the heterostructures had a decrease in the bandgap (~4.2eV) and an increase in the absorption range (~436nm) with increasing presence of $\text{g-C}_3\text{N}_4$. The PL spectra of the pure SrMoO_4 samples showed a broad band with predominant emission in the blue-green region, while the heterojunctions showed a narrower band with much higher intensity than the pure samples, with predominant emission in the blue color. The results of the photocatalytic tests indicated that the increase of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ increased the photocatalytic efficiency in the degradation of the contaminants, being the sample with 0.5g of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ synthesized at a temperature of 30°C (S5CN30) with greater efficiency in the degradation of the dyes: 99.58% , 100% and 98.65% for MB, RhB and VC dyes, respectively. To analyze the applicability, the dyes used were mixed, where the sample S5CN30 degraded the MB, RhB and CV components by 96.5%, 64% and 76.3%, respectively. Three reuse cycles were performed,

with final photocatalytic efficiency of 96.4%, 76.3% and 87.4% for MB, RhB and VC dyes, respectively.

Key words: sonochemistry; heterostructure; SrMoO_4 ; $\text{g-C}_3\text{N}_4$; photocatalysis; photoluminescence; temperature

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Processo de excitação e emissão para um material luminescente hipotético.....	23
Figura 2: Estados singlete e tripleto.....	24
Figura 3: Modelo band-gap: a) estado fundamental; b) geração do par elétron-buraco; c) após excitação, recombinação do par elétron-buraco.....	25
Figura 4: Diagrama de Cromaticidade.....	26
Figura 5: Fórmulas Químicas dos corantes orgânicos: a) AM, b) RhB, c) VC.....	27
Figura 6: Esquema de geração do radical hidroxil.....	30
Figura 7: Representação da célula unitária da estrutura tetragonal de SrMoO_4	33
Figura 8: Estrutura e sub-unidades de g- C_3N_4 : a) estrutura 2D empilhada em camadas, b) unidades tri-s-triazina, e c) unidades heptazina.....	34
Figura 9: Heterojunções Tradicionais: a) tipo-I, b) tipo-II, e c) tipo-III.....	36
Figura 10: Heteroestrutura p-n.....	38
Figura 11: Heterojunção de Superfície.....	39
Figura 12: Esquema Z convencional.....	39
Figura 13: Esquema Z no estado sólido.....	40
Figura 14: Esquema Z Direto.....	41
Figura 15: Heterojunção Schottky.....	42
Figura 16: Rota de Síntese das Heteroestruturas, a) crescimento simultâneo, b) 2 fases pré-formadas, c) fase pré- formada+ fase não formada.....	43
Figura 17: Processo de Cavitação Acústica.....	44
Figura 18: Equipamento de síntese Sonoquímica acoplado à banheira Ultratermostática.....	48
Figura 19: Fluxograma do procedimento experimental adotado no trabalho.....	49
Figura 20: Câmara de Degradação.....	53
Figura 21: Padrões de DRX para as amostras puras e heteroestruturas, nas temperaturas: a) 15°C, b) 30°C e c) 45°C.....	56
Figura 22: Refinamento Rietveld: a) SMO15, b) SMO30, c) SMO45.....	59
Figura 23: Estrutura Cristalina do SMO30.....	60
Figura 24: Refinamento Rietveld das amostras: a) S1CN15, b) S1CN30, c) S1CN45, d) S3CN15, e) S3CN30, f) S3CN45, g) S5CN15, h) S5CN30 e i) S5CN45.....	61
Figura 25: Volume x Parâmetro de Rede (a=b): a) 15°C; b) 30°C e c) 45°C.....	64
Figura 26: Volume x Parâmetro de Rede (a=b): a) 0,1g; b) 0,3g e c) 0,5g.....	65

Figura 27: Espectros FTIR: a) Puros, b) SxCN15°C, c) SxCN30°C e d) SxCN45°C, com x variando entre =1, 3 ou 5.....	67
Figura 28: Micrografia das partículas SMO15.....	69
Figura 29: Micrografia das partículas SMO30.....	69
Figura 30: Micrografia das partículas SMO45.....	69
Figura 31: Micrografia das nanofolhas g-C ₃ N ₄	70
Figura 32: Micrografia das heteroestruturas: a) S1CN15, b) S3CN15 e c) S5CN15.....	70
Figura 33: Micrografia das heteroestruturas: a) S1CN30, b) S3CN30 e c) S5CN30.....	71
Figura 34: Micrografia das heteroestruturas: a) S1CN45, b) S3CN45 e c) S5CN45.....	72
Figura 35: Micrografia das partículas SMO por precipitação.....	74
Figura 36: EDS para as amostras: a)SMO15 e b) S5CN15.....	75
Figura 37: Absorbancia das amostras: a) SMO15, SMO30 e SMO45; b) heterojunções.....	77
Figura 38: Gap's estimados para: a) SMO15, b) SMO30, c) SMO45 e d) g-C ₃ N ₄	78
Figura 39: Gap's estimados para: : a) S1CN15, b) S1CN30, c) S1CN45, d) S3CN15, e) S3CN30, f) S3CN45, g) S5CN15, h) S5CN30 e i) S5CN45.....	79
Figura 40: Heterojunção SrMoO ₄ /g-C ₃ N ₄	81
Figura 41: Mecanismo de Catálise: a) SMO30 e b)S5CN30.....	82
Figura 42: Emissões FL das amostras SMO.....	84
Figura 43: Deconvolução dos espectros FL das amostras: a) SMO15; b) SMO30 e c) SMO45	87
Figura 44: Espectros FL das heterojunções nas temperaturas: a) 15°C, b) 30°C e c) 45°C.....	88
Figura 45: Espectros FL nas quantidades: a) 0,1g g-C ₃ N ₄ , b) 0,3g g-C ₃ N ₄ e c) 0,5g g-C ₃ N ₄ ..	89
Figura 46: Deconvoluções dos Espectros FL para: a) S1CN15, b) S1CN30, c) S1CN45, d) S3CN15, e) S3CN30, f) S3CN45, g) S5CN15, h) S5CN30 e i) S5CN45.....	90
Figura 47: Diagrama CIE para todas as amostras.....	92
Figura 48: Cor do espectro emitido por S5CN30.....	93
Figura 49: Atividade fotocatalítica dos pós na degradação do corante AM: a) amostras puras, b) SxCN15, c)SxCN30 e d)SxCN45, com x variando entre = 1,3 e 5.....	94
Figura 50: Atividade fotocatalítica dos pós na degradação do corante RhB: a) amostras puras, b) SxCN15, c)SxCN30 e d)SxCN45, com x variando entre = 1,3 e 5.....	96
Figura 51: Atividade fotocatalítica dos pós na degradação do corante CV: a) amostras puras, b) SxCN15, c)SxCN30 e d)SxCN45, com x variando entre = 1,3 e 5.....	98
Figura 52: Absorbância do corante Mix.....	100
Figura 53: Absorbância e C/C0 para: a) corante Mix e b) S5CN30.....	100

Figura 54: Reuso do S5CN30.....	102
Figura 55: Teste de Adsorção: a) corante AM e b) corante RhB.....	103
Figura 56: Padrão de DRX para S5CN30 antes e depois do reuso.....	104
Figura 57: Absorbância do Corante Duomix (AM+VC).....	105
Figura 58: Absorbância e C/C0 para: a) corante DuoMix e b) S5CN30.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: POA's: sistemas homogêneos e heterogêneos.....	29
Tabela 2: Especificações dos reagentes utilizados na preparação das partículas de SrMoO ₄ /xg-C ₃ N ₄	47
Tabela 3: Amostras sintetizadas e seus respectivos códigos.....	47
Tabela 4: Parâmetros Estruturais obtidos no Refinamento Rietveld para SMO15, SMO 30 e SMO45.....	59
Tabela 5: Parâmetros Estruturais obtidos no Refinamento Rietveld para as heterojunções.....	62
Tabela 6: Ângulos δ (O-Mo-O), β (Mo-O) e comprimento da ligação Mo-O (L).....	65
Tabela 7: Largura à meia altura (FWHM).....	66
Tabela 8: Coordenadas x e y, CCT, CRI e cor das emissões de todas as amostras.....	93
Tabela 9: Eficiência da fotocatalise na degradação do corante AM.....	95
Tabela 10: Eficiência da fotocatalise na degradação do corante RhB.....	97
Tabela 11: Eficiência da fotocatalise na degradação do corante VC.....	98
Tabela 12: Eficiência da fotocatalise na degradação do corante MIX.....	101
Tabela 13: Eficiência dos ciclos de reuso.....	102
Tabela 14: Eficiência da fotocatalise na degradação do corante Duomix.....	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de Metileno
AO	Alaranjado de Metila
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CDB	Ligações oscilantes carregadas
DRX	Difração de raios-X
e^-	elétron livre
FL	Fotoluminescência
Gap	Banda de energia
h^+	buraco
IR	Infravermelho
K	Kelvin
LED's	Diodos Emissores de Luz
POAs	Processos Oxidativos Avançados
RhB	Rodamina B
UV	Ultravioleta
VC	Violeta Cristal

LISTA DE SÍMBOLOS

δ	delta
β	beta
λ	tamanho de cristalito
E	microdeformação
E_{gap}	energia de band-gap
eV	elétron-Volt
kHz	quilohertz
min	minutos
MHz	megahertz
nm	nanômetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVOS	20
2	REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1	LUMINESCÊNCIA	22
2.1.1	Fotoluminescência (FL)	23
2.1.2	Cromaticidade	26
2.2	FOTOCATÁLISE	27
2.3	MOLIBDATO DE ESTRÔNCIO (SrMoO ₄)	32
2.4	NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-C ₃ N ₄)	34
2.5	HETEROJUNÇÃO	35
2.6	SÍNTESE SONOQUÍMICA	43
3	METODOLOGIA	46
3.1	MATERIAIS	46
3.2	MÉTODOS	47
3.2.1	Síntese de g-C ₃ N ₄	47
3.2.2	Síntese da suspensão SrMoO ₄	47
3.2.3	Síntese da heteroestrutura SrMoO ₄ /xg-C ₃ N ₄	47
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS	49
3.3.1	Difração de Raios X (DRX)	49
3.3.2	Refinamento Rietveld	50
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)	50
3.3.4	Espectroscopia UV-Vis	51
3.3.5	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	51
3.3.6	Fotocatálise	52
3.3.7	Fotoluminescência (FL)	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1	CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIIS	56
4.1.1	Difração de Raios-X (DRX)	56
4.1.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	66
4.2	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	68
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)	68
4.2.2	Absorbância	77
4.3	FOTOLUMINESCÊNCIA (FL)	83
4.3.1	Efeito da adição do g-C ₃ N ₄	88
4.3.2	Efeito da temperatura nas heterojunções:	89

4.4 CROMATICIDADE.....	91
4.5 FOTOCATÁLISE.....	93
CONCLUSÕES.....	108
REFERENCIAS	111

1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A química do molibdênio é muito proeminente tanto para as áreas industriais quanto em sistemas biológicos, em que estudos mostraram que determinados molibdatos apresentam atividades antivirais, incluindo ação contra o vírus da AIDS e antitumoral. Em geral, molibdatos apresentam uma estrutura cristalina do tipo scheelita (TANAKA, 2011). Nos últimos anos, a propriedade fotoluminescente ímpar dos molibdatos vem despertando significativa atenção pela possibilidade das mais variadas aplicações: Os materiais nanoestruturados apresentam propriedades específicas devido as suas dimensões reduzidas (1-100 nm), o que proporciona um aumento da área superficial. Em consequência dessas características, estes materiais apresentam-se como promissores candidatos para aplicações optoeletrônicas, como detectores de cintilação, sensores de umidade, materiais fotoluminescentes e eletrodos de baterias. (LOVISA, 2018).

O SrMoO_4 tem despertado crescente interesse por exibir excelentes propriedades de luminescência nas regiões espectrais azul e verde, para que possa ser usado como um tipo de material luminescente auto-ativado (CHOI, 2006). A cor branca também foi sintonizável para este material, apresentando excelentes resultados de eficiência luminosa, indicando um alto potencial para aplicações como WLEDs (SANTOS, 2020). Entretanto, o SrMoO_4 apresenta desempenho fotocatalítico pobre sob irradiação de luz visível devido a larga energia de gap (E_{gap}) desses materiais, geralmente excedendo 4,0 eV. E esse grande gap é um fator adverso que limita as aplicações na região da luz ultravioleta. Uma maneira de reduzir a energia de gap do óxido semiconductor e deslocar o limiar de absorção para a região do visível, é através da junção com elementos não metálicos sensíveis à luz ultravioleta (WANG, 2019). Um candidato em potencial é o $\text{g-C}_3\text{N}_4$, pois é um fotocatalisador ativo de luz visível (gap = 2,7 eV), com não toxicidade, e excelente estabilidade térmica e química; além de poder ser facilmente sintetizado por meio da polimerização em uma única etapa dos produtos químicos de baixo custo como cianamida, dicianodiamida, melamina, tiourea e ureia. Embora o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ exiba atividade fotocatalítica e antimicrobiana, a alta taxa de recombinação de pares de elétron-buraco fotogerados, baixa condutividade eletrônica e baixa área de superfície, limita seu uso no campo da fotocatalise. Os obstáculos acima podem ser superados construindo a heterojunção $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /semiconductor (RANJITA, 2020).

Heterojunções de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /semiconductor foram sintetizadas por diferentes rotas de síntese: sonoquímica (WANG, 2018), hidrotérmico (SHEKARDASHT, 2020) e método de mistura direta de duas dispersões (YANG, 2020). Contudo, até onde sabemos, nenhuma

síntese da heterojunção $\text{SrMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ sintetizada via síntese sonoquímica foi encontrada na literatura.

O método sonoquímico se destaca dos demais por ter taxas de reação rápida e formação de produto puro através da cavitação com ondas de ultrassom de alta potência, cobrindo a faixa de frequências na faixa de 20 kHz a vários megahertz gerando bolhas finas, originadas dos núcleos das bolhas, aumentando o tamanho da ressonância sob flutuações de pressão acústica e, em seguida, colapsando rapidamente. É durante o colapso da bolha, que a temperatura atinge milhares de Kelvin e a pressão alcança várias centenas de atmosferas. De modo simultâneo, ondas de choque, tensão de cisalhamento e fluxo de jato também são gerados no meio de água ultrassônica. Esses meios de reação sem equilíbrio podem localizar campos de alta temperatura e alta pressão, e se tornar a fonte dos efeitos químicos e físicos. (KEIJI, 2021).

Neste trabalho, a heterojunção $\text{SrMoO}_4/x \text{ g-C}_3\text{N}_4$, sendo $x = 0; 0,1; 0,3; \text{ e } 0,5$ gramas, foi sintetizada em etapa única por método sonoquímico, durante 30 minutos em temperaturas controladas de 15, 30 e 45°C. A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios X (DRX), e morfologia investigada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). As propriedades ópticas foram investigadas pelas técnicas de espectroscopia UV-Vis e técnica de fotoluminescência (FL), e propriedades fotocatalíticas foram avaliadas utilizando radiação UV na degradação dos contaminantes orgânicos Azul de Metileno (AM), Rodamina B (RhB) e Violeta Cristal (VC).

1.1 OBJETIVOS

O presente estudo tem como objetivo estudar as propriedades ópticas e fotocatalíticas da heterojunção $\text{SrMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ sintetizadas pelo método sonoquímico, com controle de temperatura.

Os objetivos específicos estão resumidos nos seguintes pontos:

- Sintetizar em passo único partículas de $\text{SrMoO}_4/x \text{ g-C}_3\text{N}_4$ ($x = 0; 0,1; 0,3; \text{ e } 0,5\text{g}$) no método sonoquímico nas temperaturas de 15, 30 e 45°C;
- Avaliar a influência da temperatura nas propriedades estruturais, fotocatalíticas e ópticas;
- Avaliar a influência da concentração de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nas propriedades fotocatalíticas e ópticas.

2

REVISÃO DE LITERATURA

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 LUMINESCÊNCIA

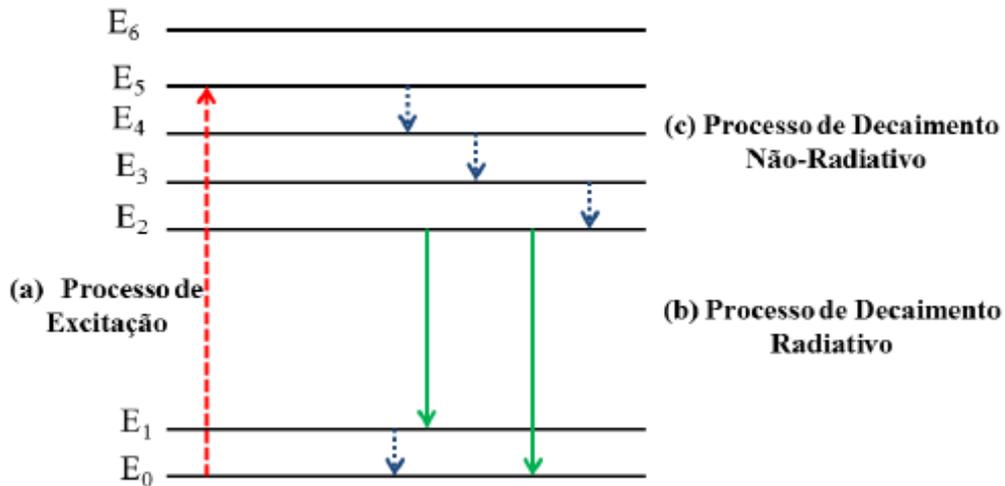
Luminescência é o nome do fenômeno que explica a capacidade que determinados materiais possuem de emitir fótons causados pela excitação de seus átomos, moléculas ou cristais, sendo um processo que pode ser observado nas fases sólidas, líquidas e gasosas. Essa excitação é oriunda da absorção de energia, cuja emissão dos fótons é devido às transições eletrônicas de um estado excitado para um estado de menor energia. (ALMEIDA, 2017; GARCIA, 2016; TRANQUILIN, 2013).

O termo luminescência geralmente vem acompanhado de um prefixo, o qual se refere à fonte de energia que causa a excitação das partículas carregadas. Logo, há uma subdivisão de acordo com a fonte de excitação nas seguintes categorias: (LOVISA, 2018; TRANQUILIN, 2013)

- Termoluminescência: excitação estimulada por aquecimento;
- Catodoluminescência: elétrons de alta energia ou de raios catódicos promovem a excitação;
- Eletroluminescência: o processo de excitação ocorre devido a energia proveniente de campos elétricos;
- Quimioluminescência: a energia proveniente das reações químicas promove a excitação de elétrons;
- Triboluminescência: a energia mecânica realizada sobre um sólido promove o processo de excitação;
- Fotoluminescência: excitação promovida utilizando a energia da radiação eletromagnética.

Os processos de excitação e emissão para moléculas de um material luminescente hipotético estão ilustrados na figura 1: na ausência de uma fonte de energia, os elétrons ocupam o estado fundamental (E_0), mas ao absorverem energia de excitação, os elétrons saem de E_0 e são levados ao estado excitado (E_1 - E_5). Como os elétrons deste material não permanecem muito tempo nestes níveis mais altos de energia, há uma tendência de retornar ao seu estado fundamental. Sendo assim, nesse retorno, os elétrons podem apresentar um decaimento radiativo ou não-radiativo, emitindo energia (DELMONTE, 2011; TRANQUILIN, 2013).

Figura 1: Processo de excitação e emissão para um material luminescente hipotético.



Fonte: LOVISA, 2018.

É possível verificar que os intervalos de energia adjacentes entre E_2 e E_5 são pequenos, enquanto o gap entre E_1 e E_2 é grande. Quando há o decaimento destes elétrons do estado E_5 (mais excitado), para o estado E_4 adjacente mais próximo, em que teremos um intervalo de energia menor, ocorrerá um processo de decaimento não radiativo em que a energia será dissipada pela emissão de fônons. O decaimento não-radiativo é competitivo com o fenômeno luminescente, e sempre estará presente, em menor ou maior grau. Há um decaimento radiativo, quando se tem um grande intervalo de separação entre o estado excitado e o estado de menor energia, ocorrendo, portanto, a emissão de um fóton. Este processo pode ser observado entre os níveis E_2 para E_1 e E_2 para E_0 , havendo o efeito luminescente do material estudado (DELMONTE, 2011; LOVISA, 2018; TRANQUILIN, 2013).

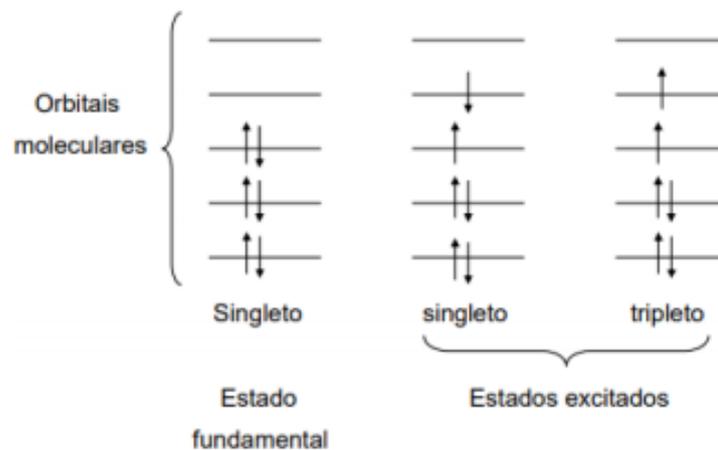
2.1.1 Fotoluminescência (FL)

Como dito anteriormente, a fotoluminescência é um dos tipos da luminescência e constitui em um fenômeno óptico quando um material é excitado por luz, havendo excitação do elétron e geração de um buraco. Quando há a recombinação desses portadores de carga, ocorre emissão na forma de fóton. A emissão luminescente possui como regra geral, ter um comprimento de onda menor do que a onda eletromagnética que causou esta luminescência: No processo de fotoluminescência, a luz incide sobre um meio, onde é absorvida gerando um

excesso de energia no material, em um efeito chamado de foto-excitação. Essa foto-excitação faz com que os elétrons do material sofram transições para estados excitados com energias maiores que as dos estados de equilíbrio. Quando esses elétrons retornam aos seus estados fundamentais, o excesso de energia é liberado do material na forma de emissão de luz (processo radiativo) ou calor (processo não radiativo) (LUCENA, 2004).

A fotoluminescência pode ser do tipo fluorescente ou fosforescente. Esta tipificação está associada aos estados excitados singlete e tripleto que são os responsáveis pela produção desses fenômenos, os quais são classificados de acordo com a orientação do spin do elétron que foi promovido para o estado de maior energia. Se a direção do spin do elétron promovido se mantiver, tem-se o estado excitado singlete, caracterizando o fenômeno fluorescente; mas se essa direção for invertida, tem-se o estado excitado tripleto, sendo observado o fenômeno fosforescente, conforme Figura 2 (LOVISA, 2018; SOUZA, 2008).

Figura 2: Estados singlete e tripleto



Fonte: SOUZA, 2008.

Na emissão fluorescente, a luz é emitida assim que a fonte de excitação (radiação eletromagnética) incide no material; contudo, tal emissão possui um tempo de vida muito curto (10^{-5} a 10^{-12} s) pois, como a orientação do elétron foi mantida, há o rápido retorno ao estado fundamental. Já na fosforescência, a emissão luminescente do material continua por um período de tempo, da ordem de 10^{-4} a 10^1 s, mesmo sem a reincidência da radiação eletromagnética, consequência da inversão do spin. (CAMPOS, 2007)

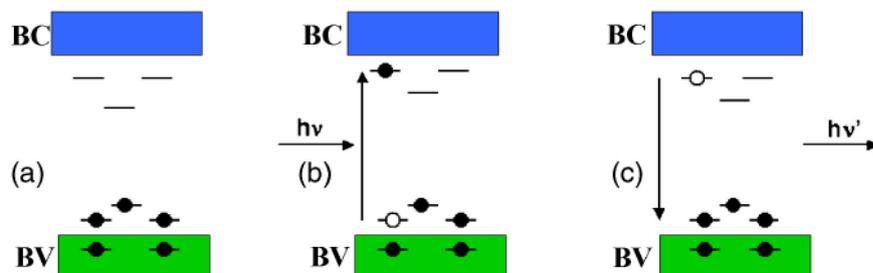
Há alguns modelos que tentam explicar de maneira clara a fotoluminescência em materiais semicondutores. Um deles é o modelo baseado nas ligações oscilantes carregadas (CDB), em que ligações incompletas formam defeitos iônicos criando níveis de energia dentro

do gap (CAMPOS, 2007). Contudo, ultimamente tem sido bastante utilizado o modelo baseado na estrutura eletrônica de materiais semicondutores.

Materiais semicondutores são caracterizados por possuírem uma banda de valência totalmente preenchida (BV) e uma banda de condução vazia (BC), à 0K, separadas por uma energia conhecida como "gap" do material. Baseado nesta estrutura, a luminescência é resultado do processo de excitação em que o elétron da banda de valência (análogo ao estado de equilíbrio), transpõe a banda de energia proibida (*gap*) absorvendo a energia de excitação, alcançando a banda de condução (análogo ao estado excitado), deixando na BV um buraco (h^+). Para que essa excitação promova o elétron da BV para BC, é necessária que a fonte possua energia de excitação igual ou maior que o E_{gap} . Portanto, a emissão luminescente ocorre pela recombinação elétron-buraco, que dissipa na forma de fótons a energia absorvida na excitação, de acordo com este modelo. (DELMONTE, 2011; SANTIAGO, 2017).

Impurezas (como dopantes) e defeitos estruturais (como vacâncias) exercem grande influência neste modelo, exibido na figura 3, pois são diretamente ligados à existência de estados eletrônicos localizados dentro do gap, além de que o grau de desordem estrutural altera tais estados. Com a presença destes estados intermediários, localizados acima da BV e abaixo da BC, o elétron pode decair da BC ou de um estado intermediário que esteja numa posição inferior, para se recombinar com o buraco da BV ou para um estado intermediário localizado logo acima. Conseqüentemente, são gerados estados de defeitos com menor energia, o que pode facilitar as transições eletrônicas, influenciando nas propriedades fotoluminescentes, pois dá origem à espectros FL diferentes, ou em outras propriedades, como as fotocatalíticas. (SANTIAGO, 2017; SANTOS, 2012; LONGO *et. al.*, 2007)

Figura 3: Modelo band-gap: a) estado fundamental; b) geração do par elétron-buraco; c) após excitação, recombinação do par elétron-buraco

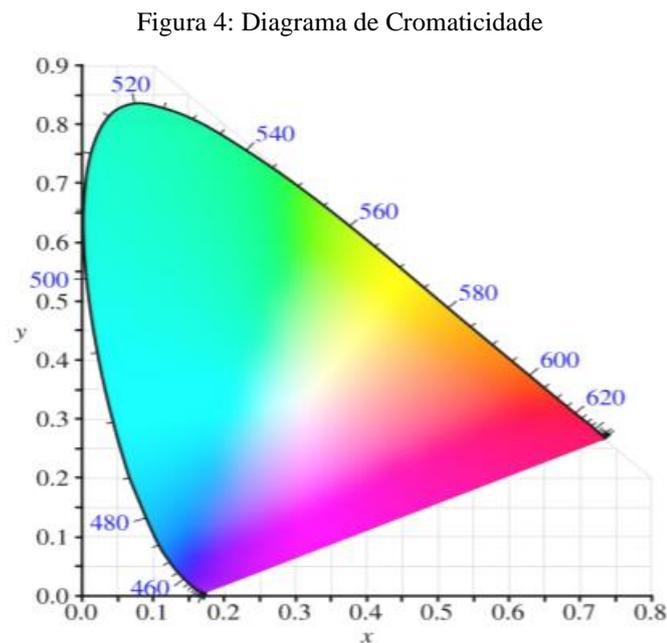


Fonte: LONGO *et. al.*, 2007.

As propriedades ópticas dos materiais fotoluminescentes são dependentes de sua composição e estrutura, porém as características morfológicas são igualmente importantes para aplicações tecnológicas específicas, como: fósforos para lâmpadas, radiologia médica, cintiladores, LED's, tubos para raios catódicos, lasers. (TANAKA, 2011).

2.1.2 Cromaticidade

A utilização do diagrama de cromaticidade (diagrama CIE) é uma maneira de caracterizar a cor do espectro emitido pelo material. O CIE (Comissão Internationale de l'Eclairage) padronizou a medida de cores de acordo com as funções de combinação de cor, consistindo em uma representação gráfica 2D com cores do espectro visível no seu interior, de acordo com a figura 4. Em 1931, este diagrama passou a ser adotado internacionalmente. (LOVISA, 2013)



Fonte: (LOVISA, 2013)

As funções das combinações de cores são representadas por: $x(k)$, $y(k)$ e $z(k)$, com as seguintes proporções relativas às cores primárias P1 (vermelho), P2 (verde) e P3 (azul):

$$\begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{bmatrix} = k \mathbf{M}^{-1} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$

em que X, Y e Z são valores triestímulos. Conhecido esses valores, as coordenadas de cromaticidade x e y (equação 1 e equação 2) podem ser encontradas; e encontrando estas

coordenadas, o valor da triomaticidade em z (equação 3) pode ser obtido. (LOVISA, 2013; SANTIAGO, 2017)

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (\text{equação 1})$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (\text{equação 2})$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (\text{equação 3})$$

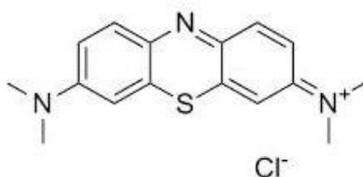
2.2 FOTOCATÁLISE

O exponencial crescimento do setor industrial trouxe importantes e significativos impactos positivos para a economia mundial, mas ao mesmo tempo causa substancial preocupação devido ao elevado impacto ambiental que tem causado: elevada poluição do ar devido a emissão desenfreada de gases poluentes nocivos, como CO, massiva poluição de mares e oceanos com descarte ilegal de lixo e despejo de “restos” industriais, e entre outras práticas. A indústria têxtil, em específico, é um dos setores que mais gera resíduos com descarte irregular, o que impacta o meio ambiente de modo extremamente negativo pois os corantes são contaminantes orgânicos solúveis em água que comprometem diretamente a fauna e flora do meio.

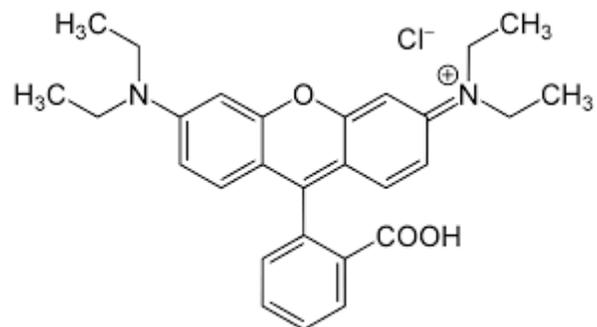
Exemplos de corantes utilizados massivamente na indústria têxtil são os corantes Azul de Metileno (AM), Rhodamina B (RhB) e Violeta Cristal, todos com caráter catiônico. A fórmula química de cada corante é exibida na figura 5:

Figura 5: Fórmulas Químicas dos corantes orgânicos: a) AM, b) RhB, c) VC

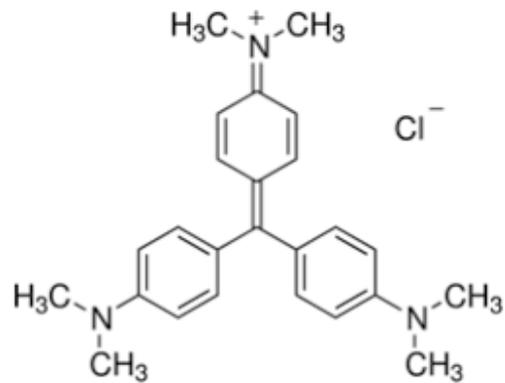
a)



b)



c)



Para tratar os efluentes industriais têxteis, há alguns tratamentos tradicionais, os quais se dividem em:

- a) Processos Físicos: os contaminantes sofrem “transformação de fase”, sendo reduzidos, mas ainda existindo. Os principais processos são sedimentação, destilação, adsorção, filtração, centrifugação, flotação, decantação.
- b) Processos Biológicos: utilizam compostos contendo microrganismos (bactérias e fungos) que formam CO_2 e H_2O . Contudo, é um processo que possui como limitação a alta toxicidade dos contaminantes aos microrganismos.
- c) Processos Químicos: Purificação de ar e de água bem como a desinfecção são eficazes, mas são processos caros e que podem levar à formação de gases tóxicos. (TEIXEIRA, 2002)

Com o objetivo de atingir a degradação do contaminante orgânico, e não apenas sua separação de fase, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vem sendo empregados no tratamento de efluentes contendo elevadas cargas orgânicas, pois se baseiam em processos físico-químicos que promovem a mineralização completa destes poluentes transformando-os em espécies inócuas, como CO_2 e água. O grande diferencial deste processo tecnológico frente aos tratamentos tradicionais está no seu funcionamento: os POAs se baseiam na geração de radicais livres, em especial o poderoso radical hidroxila (OH^\bullet), que possui alto poder oxidante capaz de promover a degradação de vários compostos poluentes orgânicos em poucos minutos (GARCIA, 2016; RAMALHO, 2019; TEIXEIRA, 2002;).

Portanto, POAs se caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em CO_2 , água e sais inorgânicos através de reações de degradação que envolvem espécies oxidantes, principalmente os radicais hidroxila, que possuem potencial de oxidação de 2,8 eV, menor que o do flúor (3,03 eV). São processos limpos e não seletivos, pois

degradam inúmeros compostos independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida (GARCIA, 2016; ANDRADE NETO, 2017)

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO), e irradiação ultravioleta (UV). Devidos às inúmeras maneiras de gerar estes radicais hidroxilas, os POAs são classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, de acordo com a presença ou não de catalisadores na forma sólida (tabela 1). (RAMALHO, 2019)

Tabela 1: POA's: sistemas homogêneos e heterogêneos

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	O_3/UV
	H_2O_2/UV
	FEIXE DE ELÉTRONS
	Ultrassom (US)
	H_2O_2/US
	UV/US
	SEM IRRADIAÇÃO
	O_3/H_2O_2
	O_3/OH^-
H_2O_2/FE^{2+} (FENTON)	
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	$TiO_2/O_2/UV$
	$TiO_2/H_2O_2/UV$
	SEM IRRADIAÇÃO
	ELETRO-FENTON

Fonte: ANDRADE NETO, 2017; GARCIA, 2016.

Um dos POAs heterogêneos com irradiação é a fotocatalise, cujo termo (fotoquímica+catálise) é usualmente definido como a aceleração de uma reação fotoquímica pela presença de um catalisador. (GARCIA, 2016)

A fotocatalise heterogênea, utilizando semicondutores na forma sólida, teve seus primeiros registros reportados nos projetos de Eibner, em 1911, que observaram a descoloração de um pigmento sob irradiação da luz na presença de ZnO (ALMEIDA, 2013). Contudo, essas pesquisas foram impulsionadas devido os trabalhos realizados por Fujishima e Honda, que estudavam o processo de fotólise da água na presença de TiO₂ e irradiação de luz UV (GARCIA, 2016). Desde então, inúmero trabalhos são encontrados na literatura que utilizam os princípios dos projetos citados como bases para o desenvolvimento de diversas aplicações, como tratamentos de efluentes, geração de células a combustível, vidros autolimpantes, tintas fotocatalíticas e entre outros.

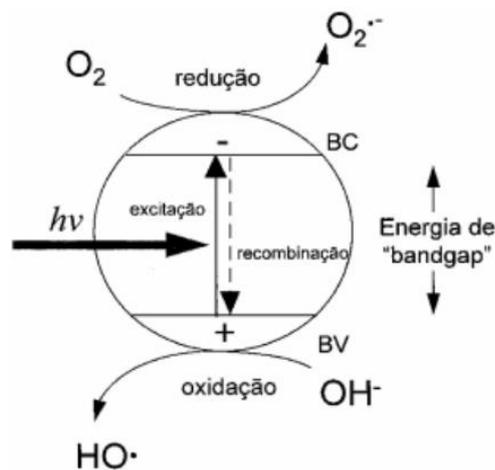
A presença de catalisadores semicondutores na fotocatalise heterogênea tem como principal objetivo o aumento da velocidade da fotoreação, sem que tais fotocatalisadores sofram alterações químicas. Reações feitas na presença de tais substâncias são chamadas, então, de reações catalíticas. (MENDONÇA, 2010)

O processo de fotocatalise é resumida em 4 etapas principais:

1. Transferência da fase fluida para a superfície;
2. Adsorção de pelo menos um reagente;
3. Reação fotocatalítica da fase adsorvida;
4. Dessorção dos produtos.

O mecanismo da fotocatalise heterogênea consiste, portanto, na ativação de um semicondutor (por exemplo, o TiO₂) por luz solar ou artificial. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na figura 6.

Figura 6: Esquema de geração do radical hidroxil



Fonte: ANDRADE NETO, 2017.

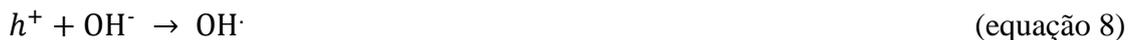
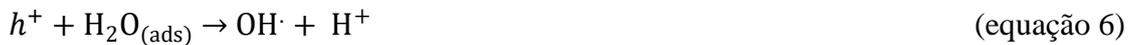
Baseado nisto, a geração do par eletrônico (e^-/h^+) é de fundamental importância pois é ela que inicia as reações redox na superfície do semicondutor: ocorre oxidação na BV provocada pelos buracos; e redução na BC, causado pela presença dos e^- . Estes buracos mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +1,0 a +3,5 (ENH) eV, dependendo do semicondutor e do pH, que são capazes de gerar radicais OH^\bullet a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor. Uma vez gerado os radicais OH^\bullet , as moléculas orgânicas sofrerão oxidação, produzindo CO_2 , água e sais. Já os e^- podem reagir com oxigênio molecular dissolvido ou peróxido, que também formam radicais OH^\bullet (ALMEIDA, 2013; MENDONÇA, 2010)

O mecanismo de fotodegradação é descrito nas equações subseqüentes:

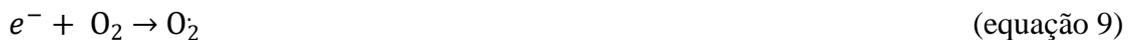
1. Fotoativação do Semicondutor:



2. Reações dos buracos com: semicondutor, água adsorvida, O_2 adsorvido e grupos OH^\bullet , respectivamente:



3. Reações dos e^- com: O_2 molecular, peróxido de H_2 e substrato oxidado, respectivamente:



Portanto, a eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/buraco o qual resulta na liberação de calor (GARCIA, 2016; MENDONÇA, 2010).

Vale salientar que as propriedades dos fotocatalisadores utilizados nas reações fotocatalíticas são fortemente dependentes do método de preparação dos mesmos. Mudanças na atividade, cristalinidade e na seletividade são observadas quando os catalisadores são

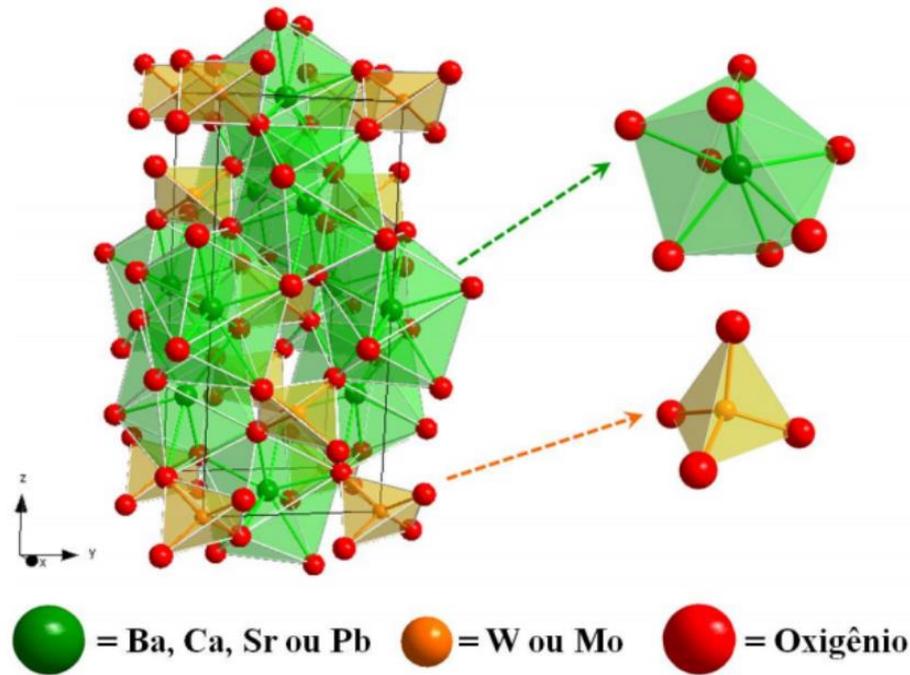
preparados por diferentes métodos. Suas propriedades tornam-se superiores em escala nanométrica, com alta homogeneidade e fase com composição química estável (ANDRADE NETO, 2017).

2.3 MOLIBDATO DE ESTRÔNCIO (SrMoO_4)

Dentre tantos molibdatos, o molibdato de estrôncio (SrMoO_4), apresenta uma estrutura cristalina do tipo scheelita, e tem atraído novas pesquisas devido ser pouco explorado, e possuir propriedades eletrônicas, mecânicas e ópticas únicas. Suas propriedades químicas e físicas fazem deste cristal um candidato potencial a várias aplicações tecnológicas, como dispositivos eletro-ópticos (lasers, led, lâmpadas, filtro óptico-acústico), cintilador, sensor de gás de enxofre (KUNZEL, 2020; SCZANCOSKI, 2011)

O nome scheelita foi dado em homenagem ao químico Carl Wilhelm Scheele pela descoberta dos elementos molibdênio (1778) e tungstênio (1781). De modo geral, pertencem à família das scheelitas os molibdatos e tungstatos com grupos espaciais $I41/a$ ($n^\circ 88$) e pontuais C_{4h6} nas condições de temperatura ambiente. Tais materiais são descritos pela fórmula química geral do tipo ABO_4 (A =bário, cálcio, estrôncio, chumbo; B = molibdênio ou tungstênio). Nesta estrutura, os átomos que ocupam o sítio A (modificadores de rede) estão coordenados a oito oxigênios, resultando em um poliedro; por sua vez, os sítios B (formadores de rede) tendem a formar ligações covalentes com 4 oxigênios, assumindo assim, uma configuração tetraédrica. A figura 7, a seguir, ilustra a célula unitária de uma típica estrutura scheelita (SCZANCOSKI, 2011).

Figura 7: Representação da célula unitária da estrutura tetragonal de SrMoO₄.



Fonte: SCZANCOSKI, 2011.

O SrMoO₄ também é amplamente utilizado em combinação com outros materiais, por meio da dopagem ou co-dopagem afim de otimizar determinadas propriedades do material. Chauhan et. al. sintetizaram pós de SrMoO₄ dopado e co-dopado com Sm⁺³ e Bi⁺³ pelo método de combustão em solução. Com a inserção do Sm⁺³, os pós apresentaram emissão laranja-avermelhada, em que sua intensidade aumentava com o aumento da concentração dos íons Sm⁺³; com a inserção dos íons Bi⁺³, a intensidade aumentou muito mais pois o Bi⁺³ melhorou a cristalinidade do fósforo, devido ao aumento do tamanho das partículas e a redução da micro-distorção, fatores estes que contribuem para o aumento da emissão de FL. (CHAUHAN *et. al.*, 2020).

Adya et. al. sintetizaram SrMoO₄ dopado e co-dopado com Eu e Tb via método de co-precipitação. Os autores observaram emissões laranja-avermelhada para as amostras dopadas com Eu, e espectros de emissão na faixa azul-verde para as amostras dopadas com Tb. A co-dopagem Eu-Tb propiciou a emissão de luz branca diurna fria. (ADYA *et. al.*, 2016)

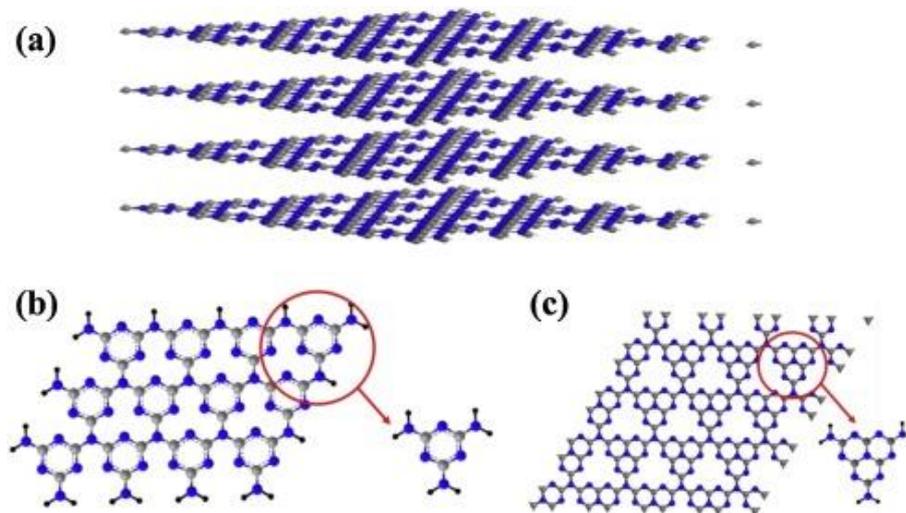
Wang et. al. sintetizaram pós de SrMoO₄ dopados com Bi⁺³ pelo método hidrotérmico convencional. O aumento da concentração de Bi⁺³ provocou a diminuição da energia de bandgap do material e aumento da faixa de absorção. Conseqüentemente, com o aumento do Bi⁺³, a eficiência fotocatalítica na degradação do corante Azul de Metileno também evoluiu, atingindo um valor ótimo na formulação SrMoO₄:7,5% mol Bi⁺³. (WANG *et. al.*, 2017)

Uma outra forma de combinação entre dois materiais é a heterojunção, entretanto não foi encontrada, até o momento, na literatura trabalhos que realizaram heterojunções com o SrMoO_4 .

2.4 NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)

Com uma riqueza de propriedades atraentes, como resistência química e térmica confiável, superdureza, baixa densidade, resistência ao desgaste, resistividade à água e biocompatibilidade, os nitretos de carbono se tornaram um dos materiais mais promissores para modificação de superfície, dispositivo de emissão de luz, fotocatalise, e entre outros. Entre vários análogos, o nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) apresenta como sendo um material 2D (figura 8 a), construído por meio de unidades tri-s-triazina (figura 8 b) e unidades heptazina (figura 8 c), sendo considerado o alótropo mais estável no ambiente (DONG, 2014; WEN *et. al.*, 2017).

Figura 8: Estrutura e sub-unidades de $\text{g-C}_3\text{N}_4$: a) estrutura 2D empilhada em camadas, b) unidades tri-s-triazina, e c) unidades heptazina



Fonte: WEN *et. al.*, 2017

Dentro dos materiais carbonáceos, materiais poliméricos de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, com estrutura semelhante a grafite 2D, tem atraído imensa atenção, devido às suas excelentes propriedades químicas e físicas, elevada área de superfície, separação e transporte de carga interfacial e facilidade de modificação na síntese orgânica como um catalisador heterogêneo verde não metálico e catalisador foto-redox disparado por luz solar em vários campos, por exemplo separação fotocatalítica da água, conversão fotoelétrica, células a combustível e reações

orgânicas livres de metais devido à sua natureza robusta e à presença de abundantes centros ativos em sua estrutura. Também é aplicado como um suporte catalítico para outros materiais e semicondutor conjugado bidimensional sem metal para fotocatalise sustentável. Ele tem propriedades ópticas e eletrocatalíticas incríveis com as recompensas de baixo preço, sem peso e incrível estabilidade térmica e química. (AKHUNDI, 2020; DANDIA, 2020).

Particularmente, o g-C₃N₄ tem uma absorção preferencial de luz visível (< 460 nm) para o intervalo de banda mais estreito (2,7 eV). No entanto, seu desempenho fotocatalítico é restringido pela alta taxa de recombinação de pares de elétron-buraco foto-gerados (ZHANG *et. al.*, 2020). Uma forma de evitar a rápida recombinação do par eletrônico é o desenvolvimento e acoplamento de semicondutores para a produção de heterojunção.

2.5 HETEROJUNÇÃO

Com o objetivo de se alcançar alto desempenho fotocatalítico, redução do valor de *bandgap* e ao mesmo tempo diminuir a taxa de recombinação do par e⁻/h⁺, várias estratégias foram propostas, tais como: dopagem, co-dopagem e/ou heterojunções. Dentre as opções, a formação da heteroestrutura tem sido promissora pois tem se mostrado como um método altamente eficiente para promover a separação espacial do par eletrônico e⁻/h⁺, desde que apresente uma interface apropriada.

Contudo, na literatura são encontrados diversos tipos de heterojunções, sendo classificados em 5: Heterojunção Convencional – que se subdividem em Tipo-I, Tipo-II e Tipo-III – Heterojunção p-n, Heterojunção Esquema Z, Heterojunção Schottky e Heterojunção de Superfície. Essas variadas classificações existem pois cada tipo apresenta uma arquitetura própria com mecanismo de fotocatalise característico. Abaixo, cada uma das heterojunções são explicadas:

a) Heterojunção Tradicional/Convencional

A heterojunção é geralmente definida como a interface entre dois semicondutores diferentes, ou mesmo material mas com fases distintas, que apresentem estrutura de banda desigual, o que pode resultar em alinhamentos de banda. Sendo assim, há três tipos de fotocatalisadores de heterojunção convencionais: aqueles com um gap estendido (tipo-I), gap escalonado (tipo-II), ou com gap quebrado (tipo-III). (LOW *et. al.*, 2017). Na heterojunção do tipo-I (figura 9 a), a BC e a BV do semicondutor B estão localizados dentro do gap do semicondutor A. Com esta arquitetura, o semicondutor A absorverá a luz gerando os pares eletrônicos e⁻/h⁺, enquanto o semicondutor B é o principal responsável por adsorver os contaminantes orgânicos e promover a migração dos pares fotogerados. Contudo, a reação

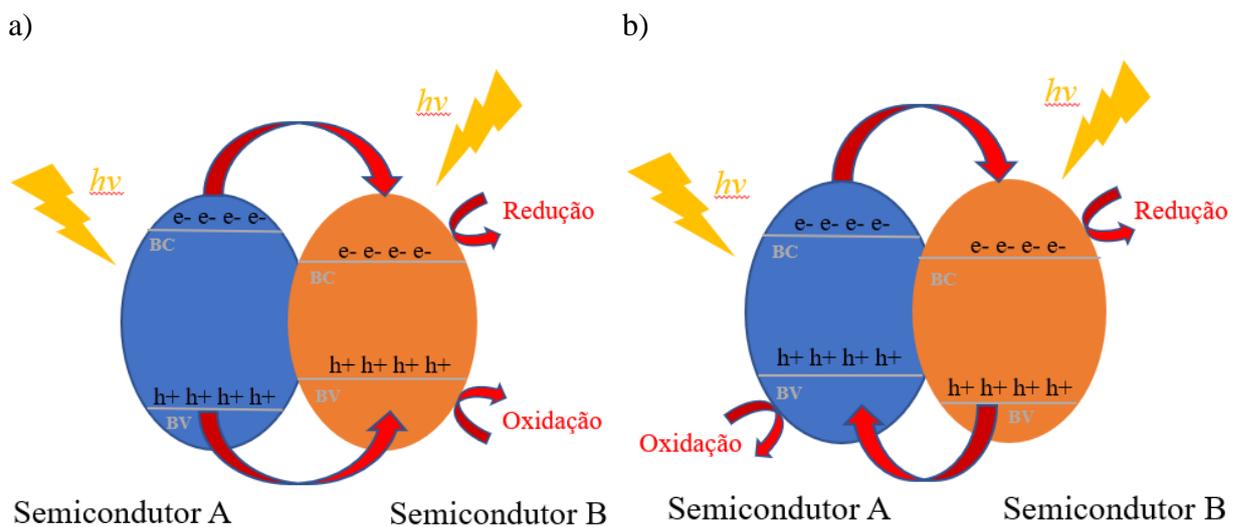
redox ocorrerá no semicondutor B com um potencial mais baixo, enfraquecendo a capacidade redox do fotocatalisador de heterojunção. Além disso, a separação do par e^-/h^+ não é efetiva pois há um acúmulo destas espécies no semicondutor B. (HE *et. al.*, 2021; QIN *et. al.*, 2021)

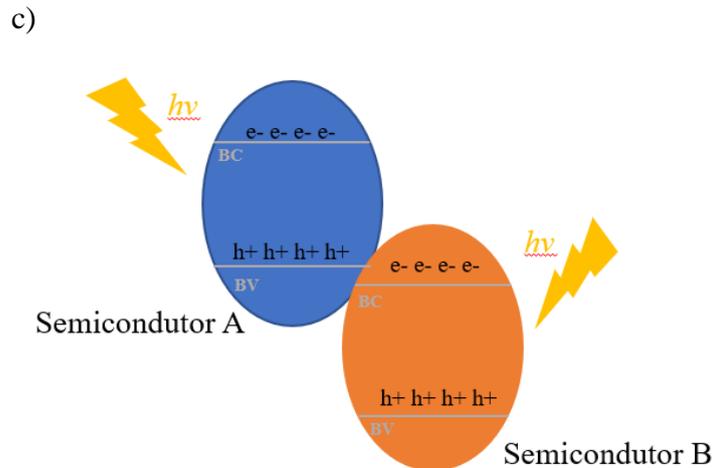
Já para a heterojunção tipo-II (figura 9 b), há o alinhamento das bandas: a BV e a BC do semicondutor B são mais positivas que as do semicondutor A, respectivamente. Desse modo, os elétrons foto gerados irão fluir da BC do semicondutor A para a BC do semicondutor B, enquanto os buracos irão migrar no sentido inverso nos níveis de BV. Conseqüentemente, há a separação espacial de pares eletrônicos e^-/h^+ de modo efetivo. Porém, a capacidade redox do fotocatalisador de heterojunção tipo-II também será atingida negativamente, de maneira similar ao ocorrido na heterojunção com gap estendido, pois o semicondutor B e o semicondutor A participam das reações de oxirredução com menor potencial de redução e com menor potencial de oxidação, respectivamente (SU, *et. al.*, 2018; BAO *et. al.*, 2021; QIN *et. al.*, 2021)

Por fim, a arquitetura da heterojunção tipo-III (figura 9 c) possui um gap escalonado tão extremo que os *band gaps* dos semicondutores não se sobrepõem (gap quebrado), sendo impossível que haja separação e migração de elétrons e buracos foto gerados. (LOW *et. al.*, 2017)

Apesar das reações de oxirredução ocorrerem com menor potencial, a heteroestrutura com gap escalonado é a que se mostra mais eficaz na separação dos pares e^-/h^+ foto gerados.

Figura 9: Heterojunções Tradicionais: a) tipo-I, b) tipo-II, e c) tipo-III



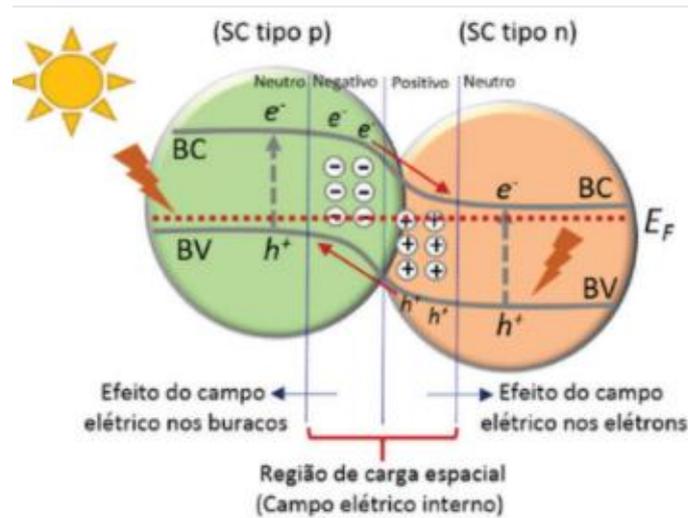


Fonte: Autor

b) Heterojunções p – n

A heterojunção p-n (figura 10) possui uma arquitetura semelhante à heterojunção tipo II e consiste na combinação de semicondutores do tipo-p e semicondutores do tipo-n. Antes da interação entre as interfaces, o nível de Fermi do semicondutor do tipo-n é geralmente maior que o do semicondutor tipo-p. Essa característica promove que, antes da excitação, os elétrons do semicondutor tipo n perto da interface p-n, tendam a se difundir para a interface p-n localizada no semicondutor tipo-p, deixando uma espécie carregada positivamente; enquanto os buracos no semicondutor tipo-p tendem a migrar para o semicondutor tipo n, deixando uma espécie com carga negativa. Consequentemente, um campo elétrico é criado nessa interface. Com a sinergia entre excitação e o campo elétrico interno, os elétrons fotogerados na interface do semicondutor p irão migrar para a BC do semicondutor tipo-n, e os buracos fotogerados na interface do semicondutor tipo-n serão transferidos para a BV do semicondutor tipo-p. Essa transferência de elétrons e buracos não para até que os níveis de Fermi desses dois semicondutores atinjam um novo equilíbrio. Através desse campo elétrico criado, a separação dos pares eletrônicos e^-/h^+ possui maior eficiência em comparação com a heterojunção tipo-II além de aumentar o tempo de decaimento destes pares, levando a um melhor desempenho fotocatalítico. (WANG *et. al.*, 2014; QIN *et. al.*, 2021)

Figura 10: Heteroestrutura p-n



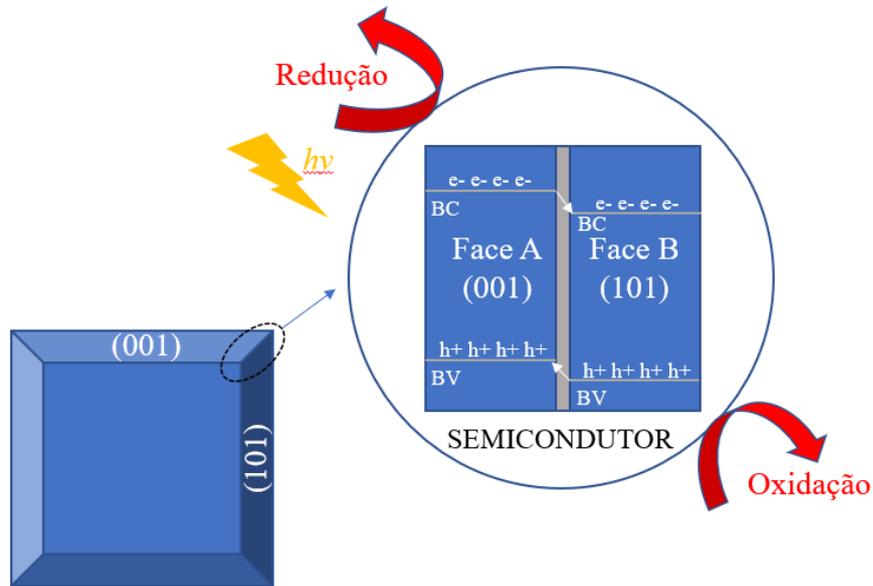
Fonte: BUENO *et. al.*, 2019

c) Heterojunções de superfície:

As distintas facetas do cristal em um único semicondutor podem ter diferentes estruturas de banda. Com isto, é possível criar uma heterojunção entre duas faces do cristal de um único semicondutor, ou seja, uma heterojunção de superfície (figura 11). Este tipo de heterojunção consiste, de modo geral, em duas facetas cristalinas diferentes de um único semicondutor. O mecanismo proposto para a separação de portadores fotossensibilizados na heterojunção de superfície é semelhante ao do tipo II. No entanto, o potencial redox da heterojunção de superfície é inferior ao da heterojunção do tipo II devido às estruturas de banda insignificamente diferentes de duas facetas co-expostas de um único semicondutor (HE *et. al.*, 2021).

Apesar disso, essa descoberta permite o projeto de sistemas de heterojunção na superfície de uma única nanopartícula, propiciando vantagens, como o custo de fabricação dos fotocatalisadores de heterojunção resultantes que pode ser bastante reduzido porque apenas um semicondutor é usado.

Figura 11: Heterojunção de Superfície

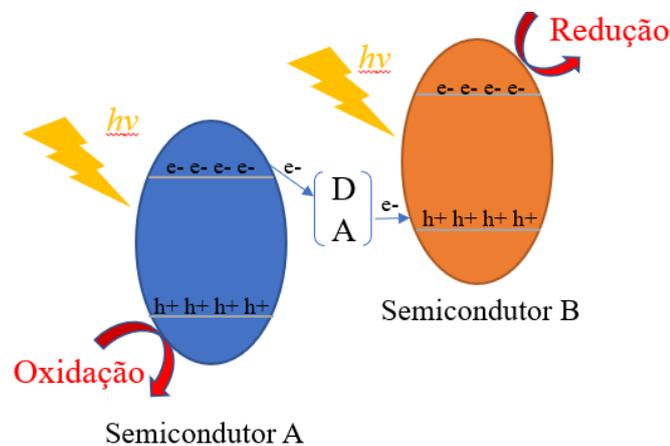


Fonte: Autor

d) Esquema Z direto

As heterojunções de esquema Z podem ser classificadas em três tipos: esquema Z com mediadores redox de transporte, esquema Z totalmente sólido e heterojunções diretas de esquema Z. O modelo Z com mediadores redox de transporte é constituído por dois semicondutores diferentes e um par aceitador/doador (A/D). (QIN, *et. al.*, 2021) Entretanto, tais semicondutores não estão em contato físico, ocorrendo migração dos elétrons foto gerados da BC do semicondutor A para a BV do semicondutor B através do par A/D (figura 12). Esse modelo não é amplamente utilizado visto que só pode ser construído via fase líquida. (LOW *et. al.*, 2017)

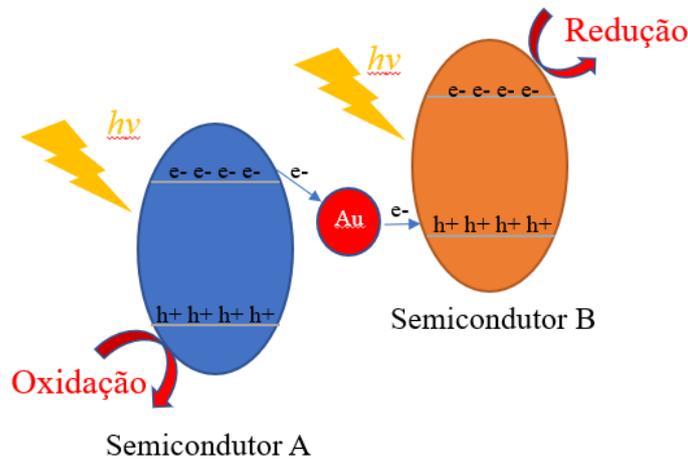
Figura 12: Esquema Z convencional



Fonte: Autor

Para contornar este obstáculo, Tada et al. em 2006 relataram pela primeira vez um modelo de um fotocatalisador de esquema Z totalmente sólido, utilizando dois semicondutores diferentes, mas com um mediador sólido entre eles: neste trabalho, os autores utilizaram o ouro (Au) como mediador, ilustrado na figura 13. A utilização de metais condutores foi o diferencial pois oferta um meio rápido e prático para a recombinação de elétrons fotoexcitados na BC do semicondutor A e buracos na BV do semicondutor B. Dessa forma, os elétrons armazenados na BC do semicondutor B participam da reação de redução com maior potencial, e os buracos que permaneceram no semicondutor A possuem maior potencial de oxidação, resultando numa boa separação espacial entre elétrons e buracos com excelente potencial de oxirredução. Uma vantagem frente ao Z convencional é que fotocatalisadores de esquema Z de estado sólido podem ser usados em solução, gás e meios sólidos, estendendo assim suas aplicações fotocatalíticas. (TADA *et. al.*, 2006) Porém, os mediadores de elétrons desse modelo proposto são caros e raros, o que limita as aplicações em larga escala desses fotocatalisadores. (LOW *et. al.*, 2017; QIN *et. al.*, 2021; YUAN *et. al.*, 2021)

Figura 13: Esquema Z no estado sólido

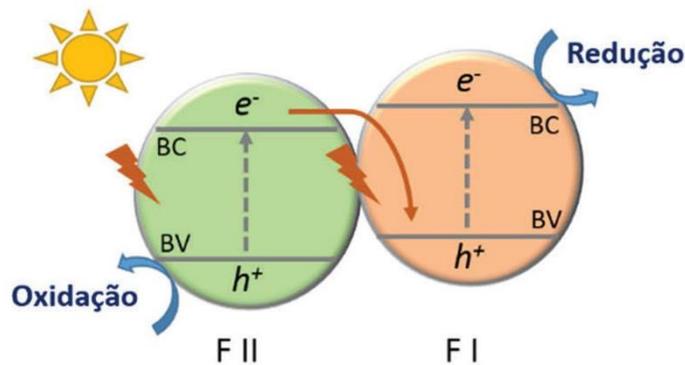


Fonte: Autor

As limitações apresentadas nos modelos anteriores impulsionaram o desenvolvimento de um novo esquema Z que foi relatado pela primeira vez por Yu et. al.: dois semicondutores diferente são usados com contato direto entre si sem a presença de mediadores de elétrons. (YU *et. al.*, 2013) Neste modelo de heterojunção, os elétrons fotoexcitados da BC do semicondutor FII podem se recombinar com os buracos fotoexcitados na BV do semicondutor FI, conforme a imagem 14. A interface de contato entre esses dois

semicondutores atua de modo idêntico aos materiais condutores utilizados como mediadores de elétrons. Assim, um campo elétrico também é construído na interface motivado pela diferença de energia de Fermi entre os semicondutores: FII possui um nível de Fermi inferior, enquanto FI possui um nível superior. Devido isto, há a migração dos elétrons de FI para as bordas de FII, resultando em uma interface carregada positivamente no FI e negativamente no FII. A existência deste campo elétrico beneficia a recombinação do elétron da BC de FII com o buraco na BV do FI, separando elétrons e buracos espacialmente com maiores potenciais de redução e oxidação. (QIN *et. al.*, 2021; YUAN *et. al.*, 2021)

Figura 14: Esquema Z Direto

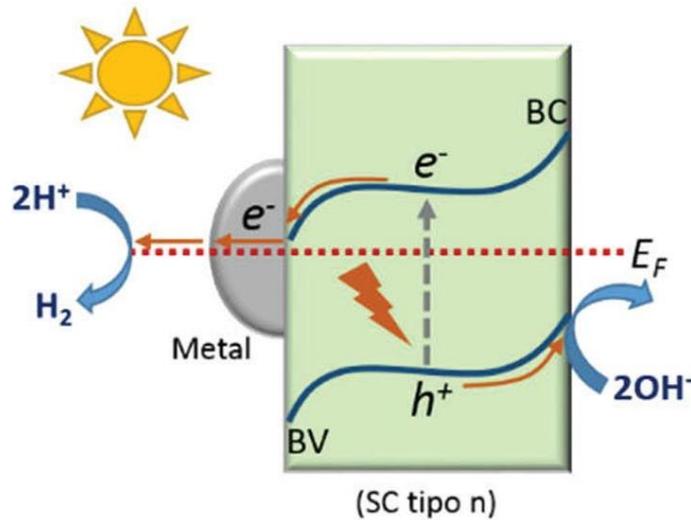


Fonte: BUENO *et. al.*, 2019

e) Heteroestrutura Schottky

As junções Schottky são formadas pelo contato entre um fotocatalisador semiconductor (tipo-p ou tipo-n) e um metal (figura 15). No sistema de junção Schottky, as cargas são transferidas de um semiconductor em direção a um co-catalisador até que os níveis de Fermi dos dois materiais atinjam um novo equilíbrio. Portanto, um campo elétrico interno é construído na interface de contato entre o semiconductor e o material semelhante a metal. Este campo elétrico facilita a migração de elétrons e buracos em diferentes direções. Além disso, a parte metálica oferece um canal rápido para a migração de carga, e sua superfície funciona como um centro de captura de carga, proporcionando assim locais mais ativos para as reações fotocatalíticas. A junção de Schottky e o canal de transferência rápida de elétrons ou buracos suprimem sinergicamente a recombinação dos pares eletrônicos e^-/h^+ (HE *et. al.*, 2021; QIN *et. al.*, 2021)

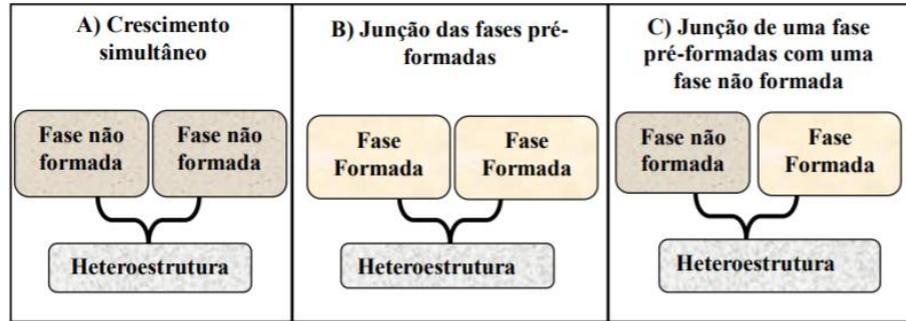
Figura 15: Heterojunção Schottky



Fonte: BUENO *et al.*, 2019

A obtenção destas estruturas dependem do tipo de cada material escolhido, e principalmente, a forma de produção dessa estrutura também é um parâmetro de significância. Diante disto, muitas estratégias de síntese têm sido estudadas: a síntese pode ser obtida através do crescimento simultâneo de duas fases no meio reacional, onde a principal vantagem é necessidade de apenas uma etapa de síntese o que viabiliza uma produção em escala industrial (WANG *et al.*, 2013; MARTINS, 2020). Porém, esse processo possui a desvantagem de requerer que as fases sejam formadas em condições similares, o que pode ocasionar a formação de fases segregadas, dopagem indesejada, além do baixo controle morfológico. Outra forma de síntese é utilizar fases pré-formadas e a principal vantagem desse método é o controle morfológico e estrutural envolvido na síntese de partículas de uma única fase, que podem ser usadas como blocos de construção para formar heteroestruturas. Outra maneira de fabricação é o crescimento de uma fase sobre uma segunda fase pré-formada, proporcionando elevado controle da composição e da morfologia de pelo menos uma das fases constituintes da heteroestrutura mas também minimizando a ocorrência de dopagem (WANG *et al.*, 2013; BUENO *et al.*, 2019; MARTINS, 2020)). As maneiras de síntese são mostradas na figura 16:

Figura 16: Rota de Síntese das Heteroestruturas, a) crescimento simultâneo, b) 2 fases pré-formadas, c) fase pré-formada+ fase não formada



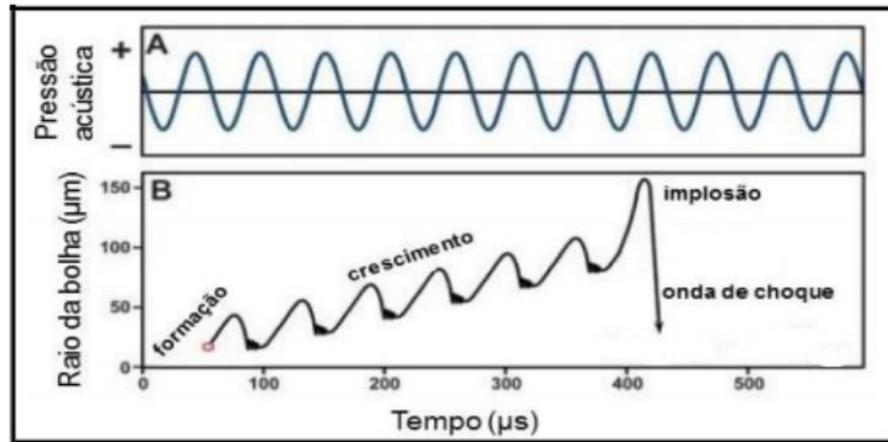
Fonte: MARTINS, 2020

2.6 SÍNTESE SONOQUÍMICA

A sonoquímica é a área da química que estuda o efeito de ondas ultrassônicas sobre sistemas químicos. O ultrassom é uma forma de energia que pode ser transmitida a qualquer tipo de meio físico, gerando condições específicas, grande quantidade de bolhas ou cavitação. Durante o colapso das bolhas, são geradas altas tensões de cisalhamento e forças hidrodinâmicas que têm a capacidade de modificar estruturas químicas. Diferente dos demais métodos, a sonoquímica necessita apenas da presença de um meio líquido para produzir seus efeitos. As partículas são dispersas em um líquido por meio de ondas de ultrassom, na faixa de 20 kHz a 15 MHz de frequência. À medida que as moléculas do líquido se expandem e se comprimem, há a formação de ondas de choque que ao atingirem as partículas do material promovem a redução significativa em sua área superficial (LOVISA, 2018) A irradiação de ultrassom no líquido promove o fenômeno importante conhecido por cavitação que dá condições necessárias para que reação química aconteça. A cavitação consiste na formação, crescimento e implosão de bolhas em um líquido. (ANDRADE NETO, 2017).

O processo de cavitação ocorre quando as ondas de ultrassom são irradiadas em um líquido. O ciclo de expansão destas ondas exerce uma pressão negativa no líquido o que faz com que as moléculas se afastem uma das outras. Se o ultrassom possuir uma alta intensidade, o ciclo de expansão pode criar cavidades no líquido. Uma vez criadas estas cavidades, as pequenas bolhas de gás irradiadas com ultrassom absorvem a energia das ondas sonoras e crescem. Após este processo, a cavidade, tanto a baixas quanto a altas intensidades sônicas, não pode mais absorver energia tão eficientemente. Então o líquido das vizinhanças exerce uma pressão, provocando a implosão da cavidade, que fornece as condições necessárias para que reações químicas ocorram (WU *et al.*, 2013). O diagrama da Figura 17 mostra esse processo de cavitação no decorrer do tempo.

Figura 17: Processo de Cavitação Acústica



Fonte: LOVISA, 2018.

3

METODOLOGIA

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados para as sínteses das partículas $\text{SrMoO}_4/\text{xg-C}_3\text{N}_4$, estão descritas na tabela 2 a seguir:

Tabela 2: Especificações dos reagentes utilizados na preparação das partículas de $\text{SrMoO}_4/\text{xg-C}_3\text{N}_4$

Reagentes	Fórmula Química	Fabricante	Pureza
Molibdato de Sódio	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	98%
Nitrato de Estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Alfa Aesar	99,50%
Ureia	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Synth	99%
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Synth	30%
Água destilada	H_2O	-	-

Fonte: Autor

As partículas de $\text{SrMoO}_4/\text{xg-C}_3\text{N}_4$ ($x = 0; 0,1; 0,3; 0,5$) foram sintetizadas nas temperaturas de 15°C, 30°C e 45°C. A tabela 3 apresenta as amostras com suas respectivas estequiometrias, temperaturas de síntese e códigos.

Tabela 3: Amostras sintetizadas e seus respectivos códigos

$\text{SrMoO}_4/\text{xg-C}_3\text{N}_4$	Temperatura de Síntese (°C)	Código
x=0	15°C	SMO15
x=0	30°C	SMO30
x=0	45°C	SMO45
x=0,1	15°C	S1CN 15
x=0,1	30°C	S1CN 30
x=0,1	45°C	S1CN 45
x=0,3	15°C	S3CN 15
x=0,3	30°C	S3CN 30
x=0,3	45°C	S3CN 45
x=0,5	15°C	S5CN 15
x=0,5	30°C	S5CN 30
x=0,5	45°C	S5CN 45

Fonte: Autor

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Síntese de g-C₃N₄

Pós de g-C₃N₄ foram sintetizados por decomposição térmica da ureia: 10g de ureia foram pesados e colocados em um cadinho, tipo vaso, e tampado. Posteriormente, o cadinho foi colocado no forno tipo mufla e submetido à temperatura de 550°C, por 3 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. 4,9g do pó foi obtido, sendo macerados posteriormente.

3.2.2 Síntese da suspensão SrMoO₄

Duas soluções precursoras foram preparadas para a síntese das partículas SrMoO₄: A solução A corresponde ao molibdato com uma concentração de 0,206 mol / L, e a solução B refere-se ao estrôncio com uma concentração de 0,204 mol / L. Ambas as soluções permaneceram sob agitação constante para a dissolução dos reagentes por 20min, em temperatura ambiente. Com a completa dissolução dos reagentes, a solução B foi adicionada à solução A por gotejamento sob agitação magnética constante, em temperatura ambiente. Para a formação de precipitado, o pH 9 foi ajustado com adição de 1ml de NH₄OH. Essa solução permaneceu sob agitação por 30min, em temperatura ambiente.

3.2.3 Síntese da heteroestrutura SrMoO₄/xg-C₃N₄

Com a solução de SrMoO₄ preparada, as quantidades de xg-C₃N₄ (x = 0; 0,1; 0,3; 0,5) foram pesadas, e então colocadas em 20ml de água destilada sob agitação em temperatura ambiente. Decorridos 10min, tal solução foi colocada na solução de SrMoO₄. O pH da suspensão foi ajustado para pH 9, para todas as soluções. Depois de agitação por 20min, a solução foi então submetida à banho ultrassônico (modelo 1510 Branson 42 kHz) por 10min. Decorrido esse tempo, a solução foi colocada na ponteira ultrassônica Ultronique DESRUPTOR em um béquer conectado ao banho ultratermostático SL 152 SOLAB para controle da temperatura de reação: 15, 30 e 45°C são as temperaturas de síntese (Figura 18). Decorridos 30min de síntese numa amplitude de 65%, os pós obtidos foram lavados, até obter o pH neutro, 3 vezes com água destilada, e 1 vez com etanol, e secos à temperatura ambiente.

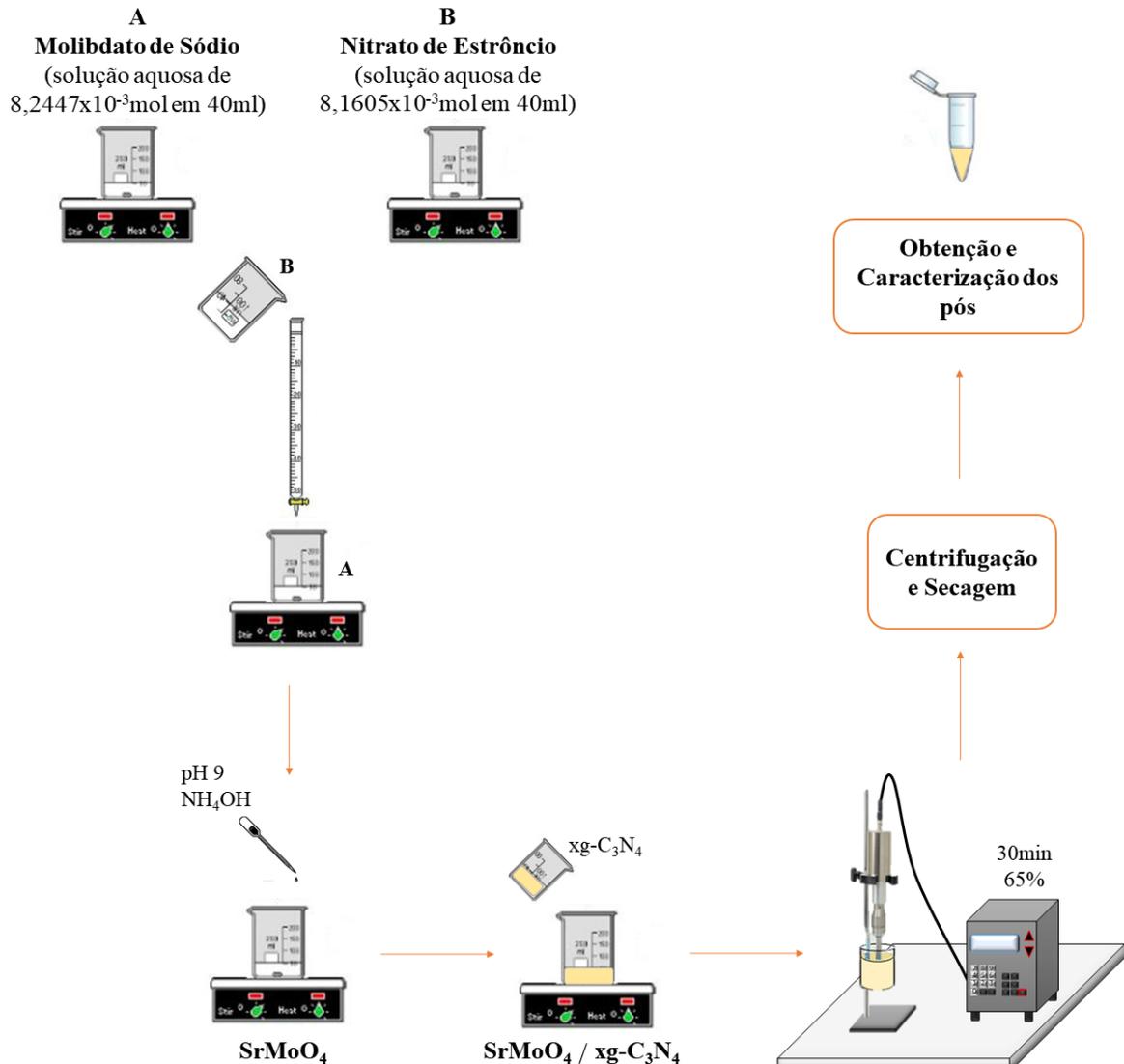
Figura 18: Equipamento de síntese Sonoquímica acoplado ao equipamento de banho Ultratermostático



Fonte: Autor

Na figura 19, um fluxograma foi montado referente ao procedimento experimental adotado neste trabalho:

Figura 19: Fluxograma do procedimento experimental adotado no trabalho.



Fonte: Autor.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios-X é uma técnica de caracterização de elevada importância, visto que devido a utilização desta radiação de ordem nanométrica, há uma interação entre ela e a matéria (amostra), podendo ocorrer alguns fenômenos, dentre eles, a difração, desde que os átomos desta amostra estejam dispostos de forma periódica. A partir deste fenômeno, informações importantes são obtidas: estrutura cristalina, tamanho do cristalito, transição de

fase, identificação e quantificação das fases cristalinas e dentre outras, são reveladas de maneira simples e de forma precisa.

Sendo assim, as partículas de $\text{SrMoO}_4/x\text{g-C}_3\text{N}_4$ foram caracterizadas estruturalmente pela difração de raios X utilizando o equipamento Shimadzu, modelo XRD-7000. Para identificar a fase das partículas de SrMoO_4 e de $\text{SrMoO}_4/x\text{g-C}_3\text{N}_4$, as amostras foram submetidas a técnica de DRX nas seguintes condições de análise: faixa de varredura de 10° a 90° , passo angular de $0,020^\circ$, velocidade de varredura 1° grau por minuto com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), de 40 kV e 30 mA.

3.3.2 Refinamento Rietveld

O refinamento Rietveld é um método de refinamento de estrutura criado por Hugo M. Rietveld, na década de 60, que utiliza o modelo matemático de mínimos quadrados para ajustar/refinar a curva teórica com seus respectivos picos de difração aos picos de difração da curva experimental, minimizando, portanto, a diferença entre a curva experimental e a curva calculada.

É um método intensivamente utilizado, em escala mundial, na caracterização estrutural de materiais cristalinos pois fornece informações estruturais importantes como: análise qualitativa e quantitativa de fases, determinação da orientação preferencial, tamanho de cristalito, determinação e refinamento de estruturas e entre outros parâmetros estruturais.

Neste trabalho, o refinamento foi realizado através do programa General Structure Analysis System (GSAS), que possui uma interface gráfica EXPGUI. Os parâmetros refinados foram: fator de escala, fração de fase, background (utilizando a função polinomial de Chebyshev), forma de pico (utilizando Thomson-Cox-Hasting pseudo Voigt; mudança nas constantes de rede e coordenadas atômicas fracionadas).

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

A Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo é uma técnica poderosa da microscopia pois permite a visualização da morfologia como também do tamanho das partículas e sua homogeneidade, características estas que influenciam significativamente em importantes propriedades, como a fotocatalise.

O MEV-FEG utilizado para caracterizar morfologicamente o material foi o equipamento de modelo Supra 35-VP, da marca Carl Zeiss. Os pós foram dispersos em água deionizada e depositadas em um substrato de Silício, coladas em fita carbono num suporte metálico.

3.3.4 Espectroscopia UV-Vis

A determinação do Band-Gap dos pós obtidos é de suma importância visto que a energia entre as bandas de condução e valência é um parâmetro característico dos materiais semicondutores. Portanto, análises de Espectroscopia UV-Vis foram realizadas em todos os pós, em temperatura ambiente, em um equipamento de modelo UV2600, da marca Shimadzu, no modo reflectância difusa na faixa de comprimento de onda variando de 900 à 200nm.

A partir destas análises, os valores de band-gap dos pós foram estimados.

3.3.4.1 Band-Gap Óptico

Para o cálculo do Band-Gap óptico, é preciso converter os dados de reflectância difusa para absorbância. Tal conversão é realizada utilizando o método de Kubelka-Munk, através da função (equação 12):

$$\alpha = \frac{1-R^2}{R} \quad (\text{equação 12})$$

onde α é o coeficiente de absorção e R é a reflectância medida.

Obtido os valores da absorbância, o valor do Band-Gap (E_{gap}) é estimado utilizando o método de Wood e Tauc, através da equação (equação 13):

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad (\text{equação 13})$$

onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência e n é uma constante que varia de acordo com as diferentes transições: para cada transição, há um n associado. As transições eletrônicas podem ser diretas, com excitação devido apenas à absorção de fótons, e indiretas, quando a fotoexcitação necessita também da energia do fônon. Dessa forma, n irá assumir os valores de 1/2, 2, 3/2 ou 3 para transições diretas permitidas, indiretas permitidas, diretas proibidas e indiretas proibidas, respectivamente.

Com isto, é feita a extrapolação da linha reta da curva, obtida no gráfico α versus energia (eV), para $\alpha h\nu = 0$ afim de encontrar o valor do E_{gap} .

3.3.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier FTIR é um método de análise qualitativo de identificação de elementos através de suas ligações químicas: grupos funcionais com estruturas orgânicas. Neste trabalho, a técnica foi de suma importância

para identificar ligações químicas pertencentes ao $g\text{-C}_3\text{N}_4$, provando a formação da heterojunção.

A análise foi realizada por intermédio do espectrômetro de modelo Frontier, PerkinElmer, na faixa de varredura de 4000 à 390cm^{-1} .

3.3.6 Fotocatálise

As propriedades fotocatalíticas dos pós foram analisadas por intermédio do equipamento UV2600, da marca Shimadzu, no modo absorvância, com comprimento de onda variando de 800nm à 400nm . Para isto, foi avaliada a eficiência catalítica dos pós na degradação dos poluentes orgânicos Azul de Metileno (AM), Rodamina B (RhB) e Violeta Cristal (VC): inicialmente, em um béquer, foram pesados $0,05\text{g}$ dos catalisadores desenvolvidos e dispersos em 50ml de uma solução aquosa dos corante orgânicos, com concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Esse sistema foi colocado no interior de uma câmara de degradação, com dimensões de $h=45 \text{ cm}$, $C=60 \text{ cm}$ e $L=35 \text{ cm}$, que possui uma placa de agitação magnética e 5 lâmpadas UVC (254 nm aprox. $4,9 \text{ eV}$) da marca Philips Ultravioleta, modelo G-15T8, conforme figura 20:

Figura 20: Câmara de Degradação



Fonte: Autor

Neste ensaio, primariamente, as soluções foram submetidas apenas à agitação durante 20 min, sem a incidência da luz UV, com a finalidade de alcançar o equilíbrio adsorção-desorção. Passados 20 min no escuro, foi retirada a alíquota, e então as luzes foram acesas, em que a cada 20 min novas alíquotas eram retiradas. O ensaio teve duração de 160 min, e um total de 9 alíquotas retiradas.

As alíquotas foram submetidas à centrifugação durante 10min numa velocidade de 10000 rpm, afim de remover as partículas em suspensão; e então foram submetidas à análise no espectrofotômetro citado acima para obter as variações da banda de absorção máxima.

3.3.7 Fotoluminescência (FL)

A técnica de fotoluminescência é baseada na excitação do material com incidência de um feixe proveniente de um laser. Informações à nível estrutural, como defeitos, e níveis eletrônicos são obtidos.

Os espectros de FL foram obtidos por análise usando um laser 355 nm (Cobolt/Zouk) focado em um spot de 10 micrometros de diâmetro, com a luminescência dispersada por um espectrômetro Andor Kymera de 19.3 cm de comprimento, com uma grade de difração de 150 l/mm com o sinal detectado por uma CCD de sílicio. A potência utilizada na análise foi de 100 μ W. O equipamento de análise é pertencente ao GNS.

4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

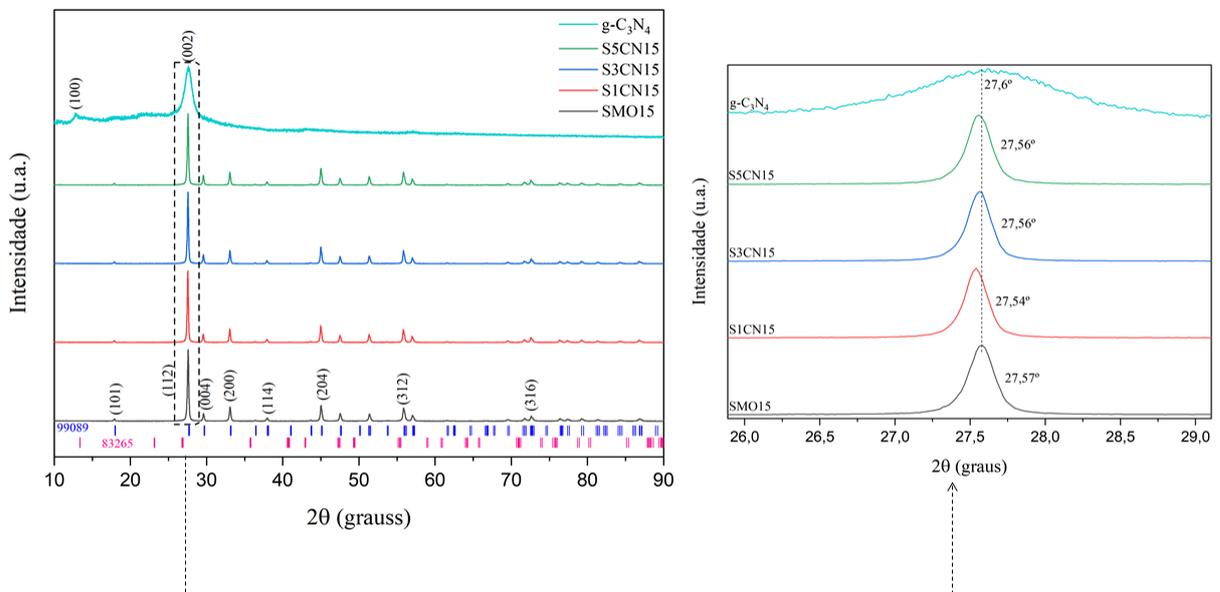
4.1 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

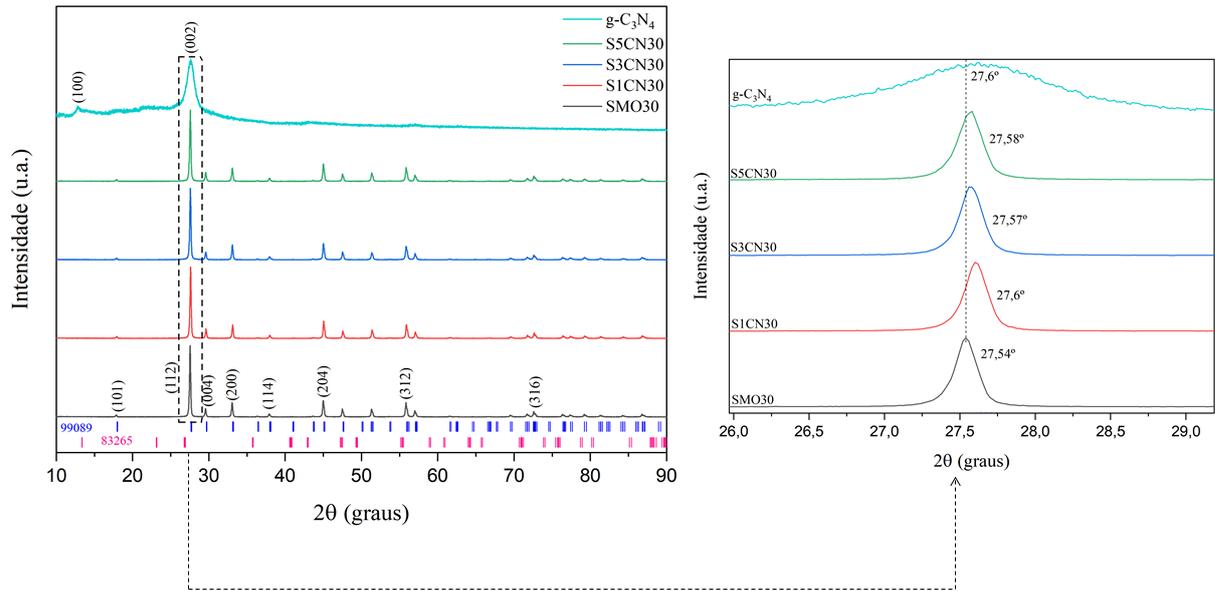
As análises de difração de raios X permitiram identificar a formação da fase cristalina das partículas de SrMoO_4 sintetizadas nas temperaturas de 15, 30 e 45°C obtidas pelo método sonoquímico, como também identificar a influência da heterojunção com $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Os padrões de difração de raios X das amostras sintetizadas são apresentados na Figura 21. Todas as difrações observadas, correspondentes ao SrMoO_4 , as quais foram indexadas como estrutura cristalina tetragonal, com grupo espacial I41/a, nº88, em conformidade com a carta de referência ICSD 99089. Já as difrações referentes ao $\text{g-C}_3\text{N}_4$, foram indexadas com estrutura cristalina hexagonal, de grupo espacial P-6m2, conforme a carta de referência ICSD 83265. Os gráficos foram plotados fixando a temperatura e variando a quantidade de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ adicionada:

Figura 21: Padrões de DRX para as amostras puras e heteroestruturas, nas temperaturas: a) 15°C, b) 30°C e c) 45°C.

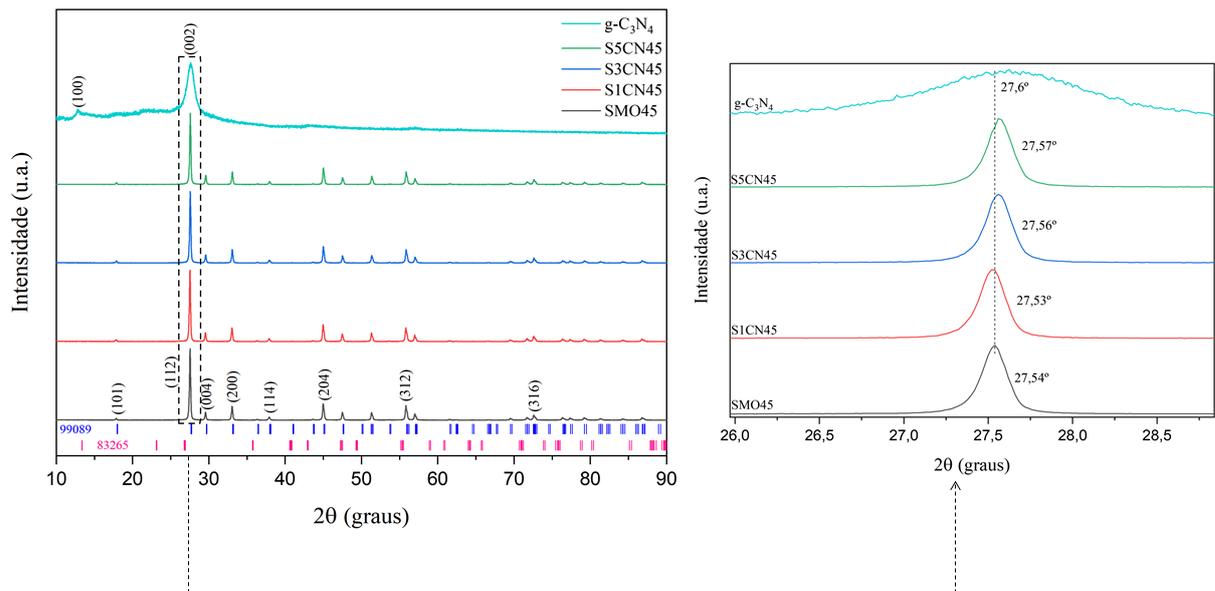
a)



b)



c)



Fonte: Autor

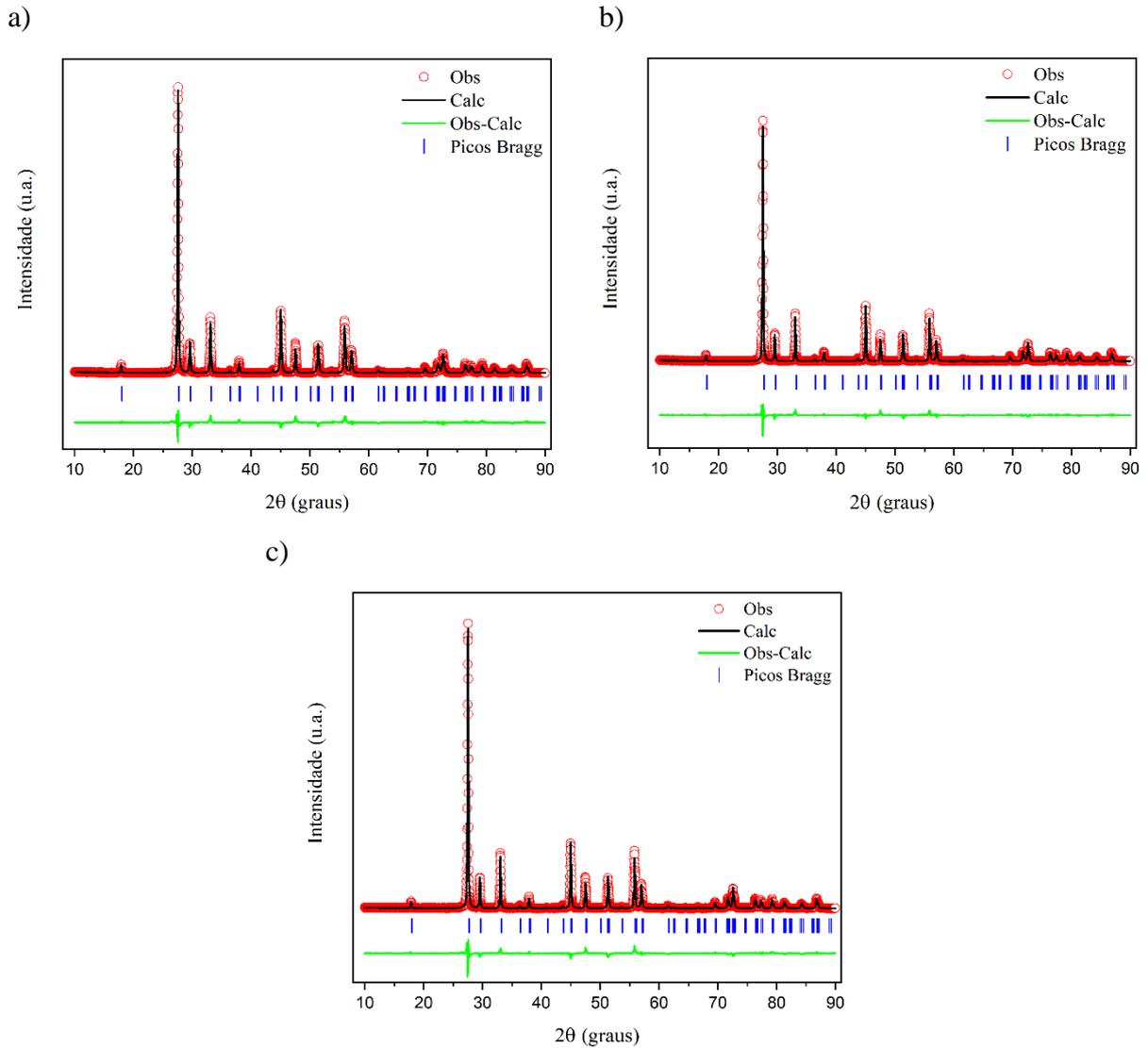
Para o g-C₃N₄ puro, duas difrações foram encontradas: uma difração de baixa intensidade em 12,76° que é referente ao plano (100) atribuído à estrutura no plano da unidades tri-s-triazina; e outra em 27,6° correspondente ao plano (002) que representa o empilhamento intercamada dos grupos aromáticos conjugados (LU, *et. al.*, 2014; ZOU, *et.al.*, 2015). Para SrMoO₄ puro, todas as difrações encontradas coincidiram com a carta ICSD 99089.

Nenhuma fase secundária foi encontrada nas amostras puras SMO, o que reitera a eficiência da síntese sonoquímica em formar o material sem a necessidade de etapas posteriores. Não foi possível observar nenhuma difração do g-C₃N₄ nas heteroestruturas com SMO devido à sua baixa intensidade comparada com o SrMoO₄, o qual possui alta cristalinidade. Além de que a baixa porcentagem de g-C₃N₄ pode ter contribuído para o não surgimento de difrações do g-C₃N₄ pois a razão máxima alcançada entre as fases SMO e g-C₃N₄ foi de 82/18 %. Contudo, foi observado também um deslocamento, majoritariamente para a direita, do pico principal das heterojunções. À medida que se adicionou uma maior quantidade de g-C₃N₄, o deslocamento da difração do pico principal fica mais pronunciado. Esse deslocamento está associado ao espaçamento interplanar: deslocamento para ângulos maiores pode estar relacionado à redução do espaçamento interplanar, enquanto que o deslocamento para ângulos menores pode estar associado com o aumento deste espaçamento (NETO *et. al.*, 2019). Lu *et. al.* observaram que os padrões de DRX dos compósitos UCNNS – CdS não mostraram nenhuma diferença para o CdS puro devido à baixa intensidade de difração de raios-X das nanofolhas g-C₃N₄ e por ter picos característicos sobrepostos ao CdS. No entanto, a presença de nanofolhas de g-C₃N₄ nos compósitos foi confirmada por análises de FTIR e MEV. (LU *et. al.*, 2014)

Tal resultado concorda com Santiago *et. al.* que sintetizaram a heterojunção CaMoO₄/g-C₃N₄ pelo método sonoquímico com proporção máxima de 81/19%, e observaram que as difrações correspondentes à g-C₃N₄ não foram observadas devido à baixa concentração do g-C₃N₄ em relação ao CaMoO₄. (SANTIAGO *et. al.*, 2021)

O método de refinamento Rietveld foi aplicado com o objetivo de visualizar modificações estruturais que ocorreram nas partículas SrMoO₄/x g-C₃N₄. Para isto, foi utilizado o programa General Structure Analysis System (GSAS) com interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001), em que os foram refinados os parâmetros: fator de escala, fração de fase, background (utilizando a função polinomial de Chebyshev), forma de pico (utilizando Thomson-Cox-Hasting pseudo Voigt; mudança nas constantes de rede e coordenadas atômicas fracionadas. A estrutura cristalina gráfica foi obtida a partir dos dados do refinamento (coordenada atômica e parâmetros de rede) através da plataforma gráfica VESTA (MOMMA e IZUMI, 2011). Os resultados obtidos para as amostras puras de SMO são exibidas na figura 22 e tabela 4:

Figura 22: Refinamento Rietveld: a) SMO15, b) SMO30, c) SMO45



Fonte: Autor

Tabela 4: Parâmetros Estruturais obtidos no Refinamento Rietveld para SMO15, SMO 30 e SMO45

AMOSTRA	Carta ICSD 99089	SMO15	SMO30	SMO45
Sistema Cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Grupo Espacial	$I41/a$	$I41/a$	$I41/a$	$I41/a$
$a=b$ (Å)	5,3897(5)	5,4010(11)	5,4008(8)	5,4007(9)
c (Å)	12,0209(8)	12,0344(33)	12,0344(23)	12,0343(25)
$V(\text{Å}^3)$	349,19	351,06(19)	351,03(13)	351,02(14)
Sr(1)		$x = 0$ $y = 0,25$ $z = 0,625$		

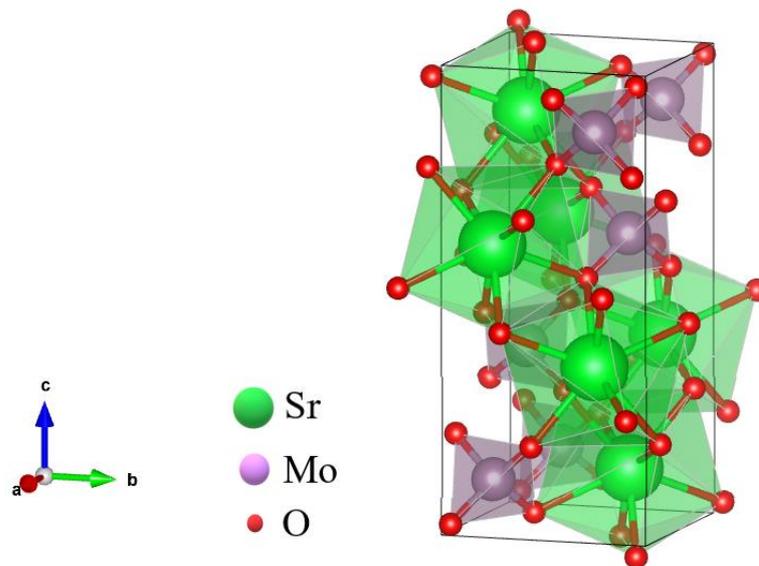
		x = 0		
		y = 0,25		
		z = 0,125		
Mo(1)				
	x = 0,2373(4)	x = 0,2240(9)	x = 0,2268(8)	x = 0,2294(9)
	y = 0,1146(2)	y = 0,1218(9)	y = 0,1210(9)	y = 0,1208(9)
	z = 0,0433(4)	z = 0,0392(4)	z = 0,0422(4)	z = 0,0408(4)
wRp		0,1351	0,1333	0,1362
Rp		0,1045	0,0999	0,1053
χ^2		2,573	2,551	2,672
R(F²)		0,1072	0,1137	0,1427
Z (nm)		46	54	53
ϵ (10⁻⁴)		1,8	1,51	1,55

Fonte: Autor

A variação da temperatura provocou leves variações nos parâmetros de rede das amostras SMO: os parâmetros a e b tiveram uma diminuição, enquanto o parâmetro c teve um leve aumento. Além disso, foi observado uma diminuição do volume da célula com o aumento da temperatura.

Com as informações fornecidas pelo método Rietveld, a estrutura cristalina da amostra SMO30 (figura 23) foi obtida por intermédio da plataforma gráfica VESTA:

Figura 23: Estrutura Cristalina do SMO30



Fonte: Autor

Na imagem obtida pela interface gráfica VESTA, é observado que a estrutura SMO está de acordo com a literatura: o estrôncio (Sr) está coordenado à 8 oxigênios, formando um poliedro; e o molibdênio (Mo) se liga covalentemente à 4 oxigênios, resultando em uma configuração tetraédrica.

O mesmo método de refinamento utilizado nas amostras puras foi aplicado para as heteroestruturas SMO/g-C₃N₄. Os resultados obtidos são exibidos na figura 24 e tabela 5:

Figura 24: Refinamento Rietveld das amostras: a) S1CN15, b) S1CN30, c) S1CN45, d) S3CN15, e) S3CN30, f) S3CN45, g) S5CN15, h) S5CN30 e i) S5CN45

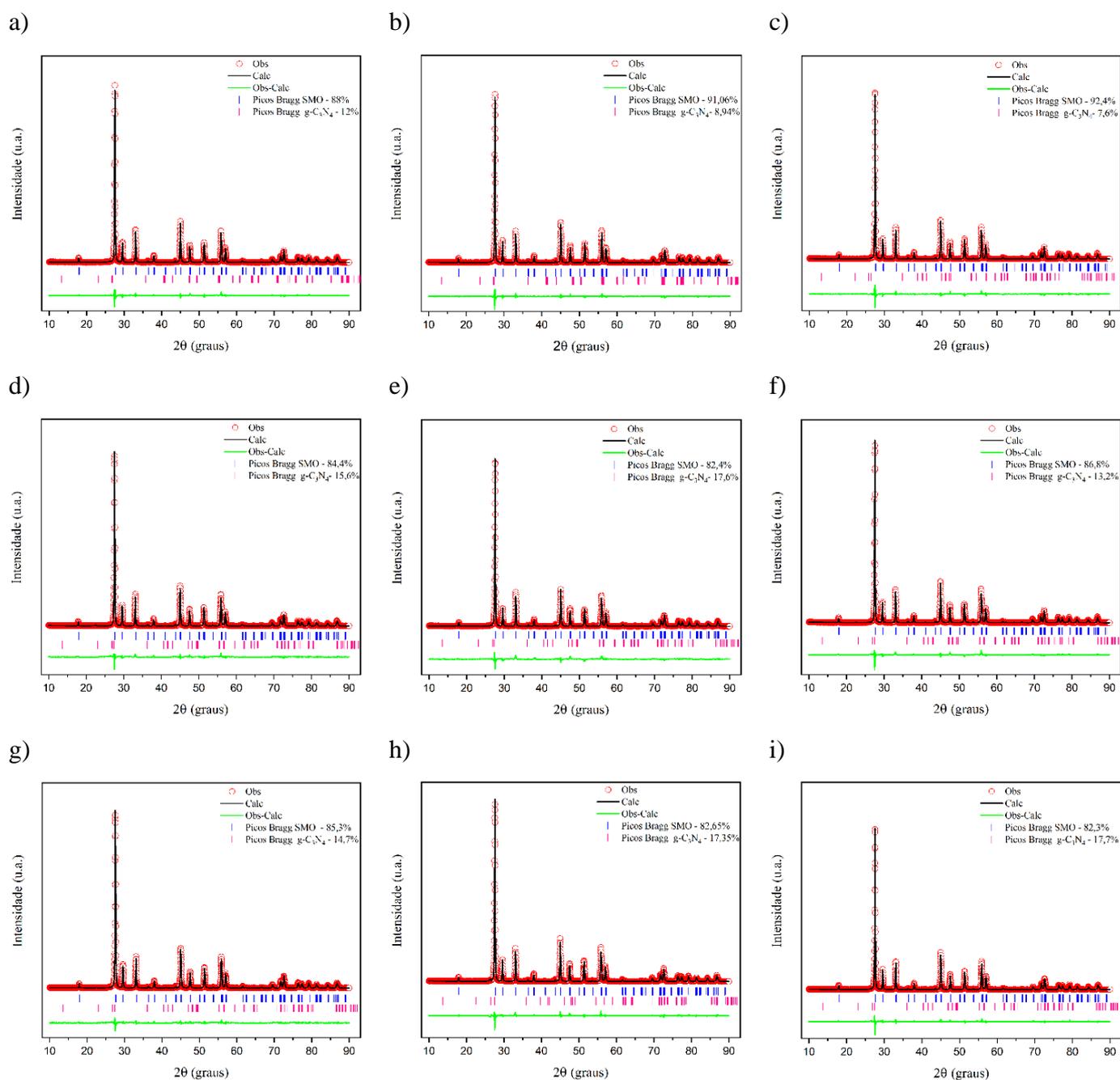


Tabela 5: Parâmetros Estruturais obtidos no Refinamento Rietveld para as heterojunções

AMOSTRA	S1CN 15		S1CN 30		S1CN 45	
	SMO	g-C ₃ N ₄	SMO	g-C ₃ N ₄	SMO	g-C ₃ N ₄
Sistema Cristalino	Tetragonal	Hexagonal	Tetragonal	Hexagonal	Tetragonal	Hexagonal
Grupo Espacial	<i>I 41/a</i>	<i>P -6m2</i>	<i>I 41/a</i>	<i>P -6m2</i>	<i>I 41/a</i>	<i>P -6m2</i>
<i>a=b</i> (Å)	5,4018(6)	4,441(22)	5,4010(6)	4,36(4)	5,4011(10)	4,563(13)
<i>c</i> (Å)	12,0376(22)	6,621(22)	12,0354(21)	6,536(34)	12,0353(31)	6,477(24)
<i>V</i> (Å ³)	351,25(10)	113,1(10)	351,09(10)	107,8(16)	351,09(18)	116,8(6)
<i>wRp</i>	0,1246		0,1249		0,1288	
<i>Rp</i>	0,0877		0,0898		0,0938	
χ^2	2,222		2,073		2,242	
<i>R(F²)</i>	0,0799		0,0778		0,0699	
<i>Z</i> (nm)	52	3	53	3	51	7
ϵ (10 ⁻⁴)	1,59	0,214	1,56	0,205	1,63	9,45

AMOSTRA	S3CN 15		S3CN 30		S3CN 45	
	SMO	g-C ₃ N ₄	SMO	g-C ₃ N ₄	SMO	g-C ₃ N ₄
Sistema Cristalino	Tetragonal	Hexagonal	Tetragonal	Hexagonal	Tetragonal	Hexagonal
Grupo Espacial	<i>I 41/a</i>	<i>P -6m2</i>	<i>I 41/a</i>	<i>P -6m2</i>	<i>I 41/a</i>	<i>P -6m2</i>
<i>a=b</i> (Å)	5,4024(9)	4,476(21)	5,4021(10)	4,426(17)	5,4011(9)	4,425(19)
<i>c</i> (Å)	12,0385(29)	6,516(23)	12,0383(30)	6,5(8)	12,0363(28)	6,529(30)
<i>V</i> (Å ³)	351,35(16)	113,1(9)	351,31(16)	110,3(7)	351,12(16)	110,7(8)
<i>wRp</i>	0,1355		0,1391		0,1311	
<i>Rp</i>	0,0896		0,1016		0,0936	
χ^2	2,612		2,702		2,473	
<i>R(F²)</i>	0,1116		0,1283		0,1236	
<i>Z</i> (nm)	55	6	53	6	55	7
ϵ (10 ⁻⁴)	1,51	0,122	1,55	0,113	1,51	9,83

AMOSTRA	S5CN 15		S5CN 30		S5CN 45	
	SMO	g-C ₃ N ₄	SMO	g-C ₃ N ₄	SMO	g-C ₃ N ₄
Sistema Cristalino	Tetragonal	Hexagonal	Tetragonal	Hexagonal	Tetragonal	Hexagonal
Grupo Espacial	<i>I 41/a</i>	<i>P -6m2</i>	<i>I 41/a</i>	<i>P -6m2</i>	<i>I 41/a</i>	<i>P -6m2</i>

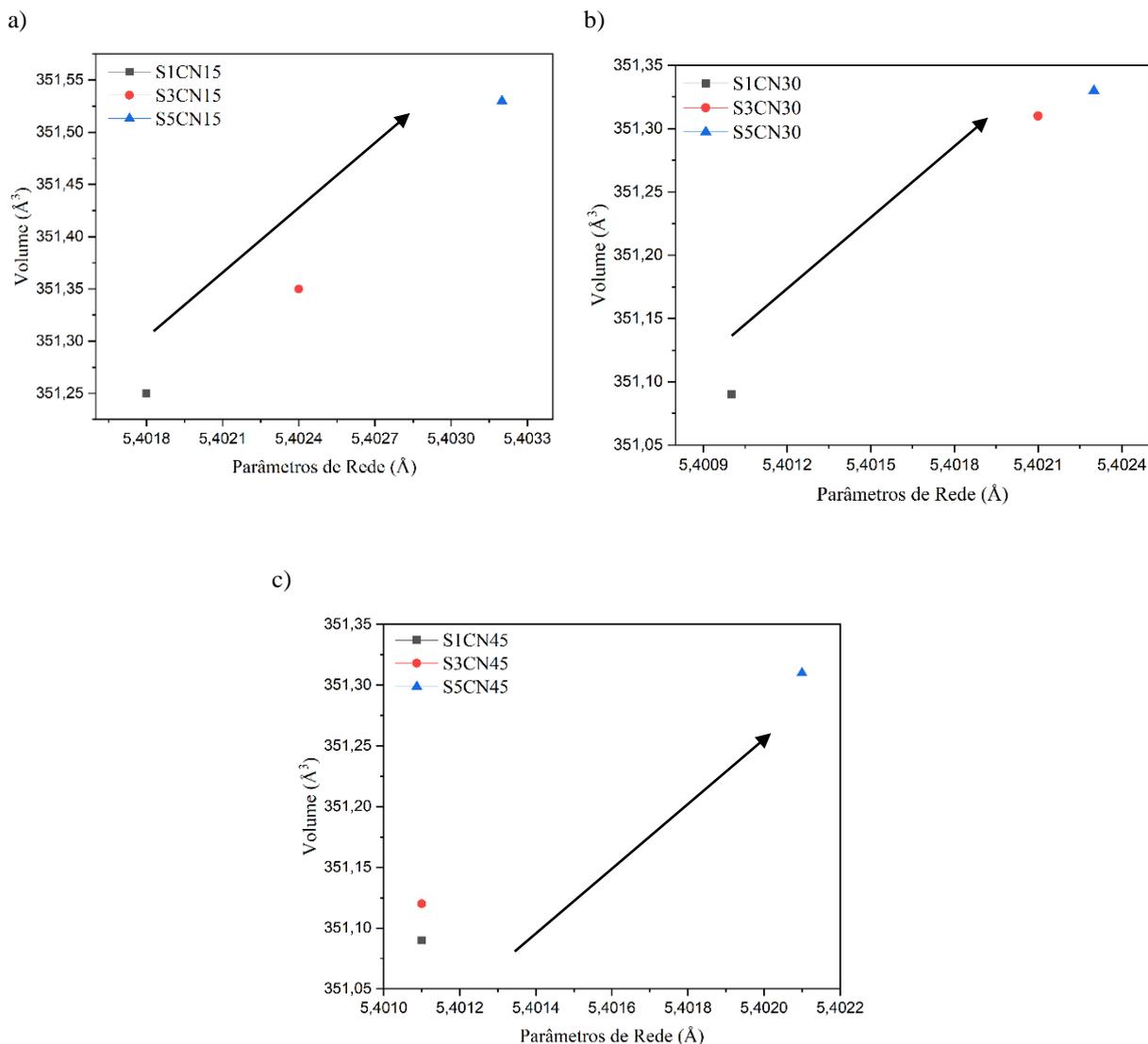
$a=b$ (Å)	5,4032(10)	4,473(27)	5,4023(10)	4,549(9)	5,4021(8)	4,477(29)
c (Å)	12,046(29)	6,53(5)	12,0381(30)	6,511(21)	12,0382(26)	6,526(5)
V (Å ³)	351,53(16)	113,1(11)	351,33(17)	116,7(4)	351,31(14)	113,3(12)
wRp		0,1221		0,1232		0,1209
Rp		0,0815		0,0867		0,081
χ^2		1,981		2,043		1,91
$R(F^2)$		0,0785		0,0615		0,0649
\mathcal{Z} (nm)	51	5	51	4	55	4
ε (10 ⁻⁴)	1,63	0,147	1,63	0,151	1,52	0,172

Fonte: Autor

Os baixos desvios de Rp , wRp e χ^2 revelam que os resultados obtidos com o refinamento possuem boa confiabilidade e qualidade. Estes desvios são comuns às duas fases, contudo, os parâmetros estruturais são calculados para cada fase individualmente.

Fixando a temperatura de síntese, é observado para todas as heteroestruturas que os parâmetros de rede bem como o volume da célula unitária da fase correspondente à SMO tiveram um crescimento com a inserção de g-C₃N₄, enquanto o crescimento do cristalito não ocorreu linearmente (figura 25). Tal fato pode ser explicado por intermédio das modificações, provocadas pela inserção da fase g-C₃N₄, nos ângulos da ligação O-Mo-O do cluster MoO₄²⁻ e nos comprimentos da ligação entre Mo-O e/ou Sr-O. É observado, na tabela 6, que a progressiva inserção de g-C₃N₄, em média, diminui o ângulo δ (O-Mo-O) correspondente à fase SMO das heteroestruturas, enquanto o ângulo β (Mo-O) aumenta. A inserção da fase g-C₃N₄, mostrado na tabela 7, também provocou alterações na largura à meia altura (FWHM) dos difratogramas: majoritariamente, a inserção de g-C₃N₄ provocou um aumento na largura à meia altura, indicando uma diminuição na organização a curto alcance.

Figura 25: Volume x Parâmetro de Rede (a=b): a) 15°C; b) 30°C e c) 45°C

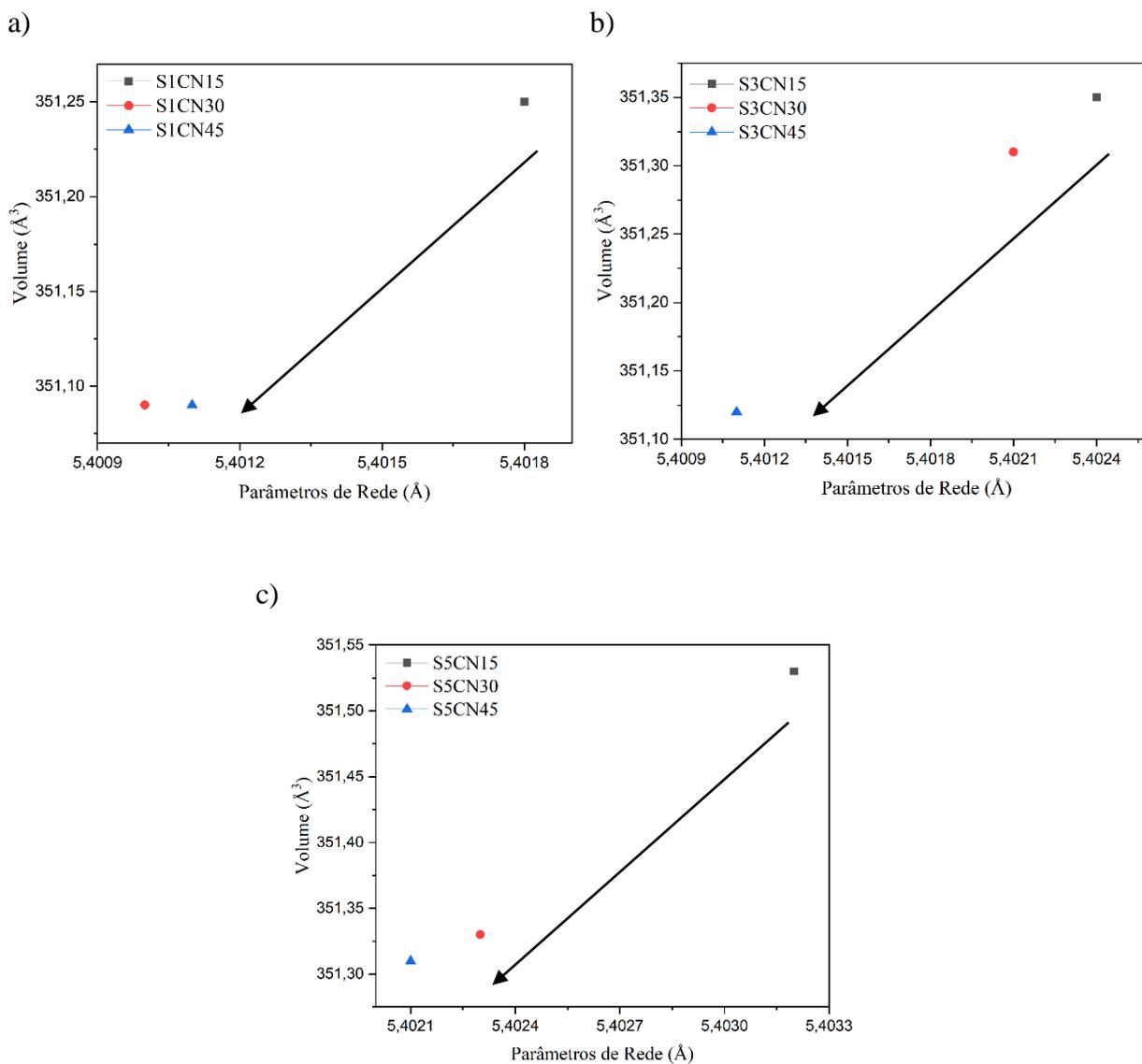


Fonte: Autor

Já fixando a quantidade de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, é observado o mesmo comportamento visto nas amostras SMO: houve a diminuição dos parâmetros de rede e volume com o aumento da temperatura (figura 26). Tal resultado pode ser associado ao fato de que o aumento da temperatura propiciou uma dissolução de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ gerando íons de Sr^{+2} livres para se ligar com o cluster MoO_4^{2-} , havendo reorganização da estrutura. (SCKZANCOSKI, 2011).

Quanto à microdeformação (\mathcal{E}), tanto fixando a temperatura de síntese quanto fixando a quantidade de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, as variações de valores não ocorreram de modo linear.

Figura 26: Volume x Parâmetro de Rede (a=b): a) 0,1g; b) 0,3g e c) 0,5g



Fonte: Autor

Tabela 6: Ângulos δ (O-Mo-O), β (Mo-O) e comprimento da ligação Mo-O (L)

AMOSTRA	SMO15	SMO30	SMO45
δ	110,75°	109,47°	109,68°
β	106,9°	109,5°	109,1°
L (Å)	1,735	1,726	1,746
AMOSTRA	S1CN15	S1CN30	S1CN45
δ	108,65°	108,18°	108,69°
β	111,1°	112,1°	110°
L (Å)	1,729	1,717	1,728
AMOSTRA	S3CN15	S3CN30	S3CN45

δ	108,24°	108,87°	108,81°
β	112°	110,7°	110,8°
L (Å)	1,726	1,748	1,725
AMOSTRA	S5CN15	S5CN30	S5CN45
δ	107,71°	108,02°	107,53°
β	113,1°	112,4°	113,4°
L (Å)	1,723	1,731	1,717

Tabela 7: Largura à meia altura (FWHM)

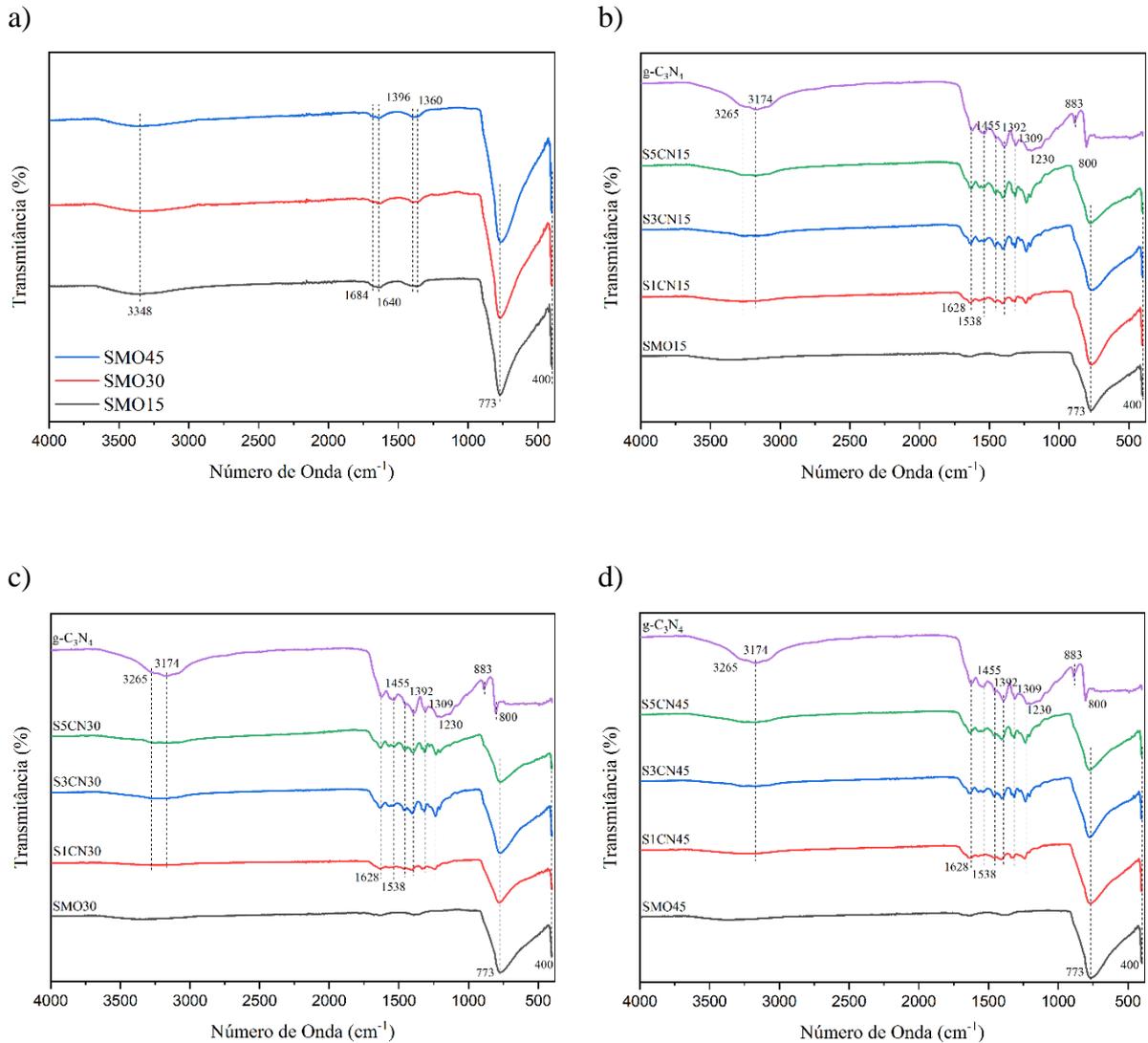
AMOSTRA	FWHM (°)
SMO15	0,1785
SMO30	0,1502
SMO45	0,1541
S1CN15	0,158
S1CN30	0,1541
S1CN45	0,162
S3CN15	0,1502
S3CN30	0,1541
S3CN45	0,1502
S5CN15	0,162
S5CN30	0,1702
S5CN45	0,1502

Fonte: Autor

4.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A análise FT-IR, entre a faixa de 4000 à 390 cm^{-1} , foi realizada com o objetivo de verificar e atestar a formação das heteroestruturas visto que não foi possível obter essa informação por intermédio da técnica de DRX. Os resultados também foram divididos fixando a temperatura, e são exibidos na figura 27:

Figura 27: Espectros FTIR: a) Puros, b) S_xCN15°C, c) S_xCN30°C e d) S_xCN45°C, com x variando entre =1, 3 ou 5



Fonte: Autor

Para as amostras puras de SMO, a banda situada em 773 cm⁻¹ corresponde à uma banda de absorção típica da estrutura scheelita correspondentes à vibração de alongamento assimétrico das ligações O – Mo - O dentro do cluster MoO₄⁻; outra banda que representa a vibração de estiramento anti-simétrica das ligações Mo - O está situada em torno de 400cm⁻¹, contudo devido aos limites do equipamento, não foi possível visualizar melhor esta banda. As bandas entre 1360cm⁻¹ e 1684 cm⁻¹ e uma banda larga em 3348cm⁻¹ são atribuídas à ligações O-H de moléculas da água, referente aos modos de estiramento e flexão. Devido à baixa intensidade, acredita-se que seja água adsorvida do ambiente. (SCZANCOSKI, 2011; MURALIDHARAN *et. al.*, 2015)

Para g-C₃N₄, duas bandas foram localizadas em torno de 800cm⁻¹ e 883 cm⁻¹ que representam o modo característico das unidades de tri-s-triazina, indicando que a estrutura molecular do g-C₃N₄ preparado consiste em unidades de triazina. Também foram encontradas bandas entre 1628cm⁻¹ e 1230cm⁻¹ que são atribuídas aos modos de alongamento típicos de heterociclos C=N e ligações C-N: as bandas em 1230, 1309, 1392 e 1455cm⁻¹ são atribuídas às ligações C-N, enquanto as bandas em 1538 e 1628cm⁻¹ são referentes às ligações C=N. Além disto, as bandas em 1230 e 1309 cm⁻¹ são derivadas das vibrações de flexão fora do plano características dos anéis de heptazina e as bandas em 1392, 1455, 1538 e 1628 são oriundas das vibrações de alongamento das unidades de repetição derivadas da heptazina. Bandas largas por volta de 3174cm⁻¹ e 3265cm⁻¹ foram encontradas e são atribuídas ao alongamento N-H mas também à ligações O-H oriunda de moléculas de água que adsorvem superficialmente. (LI et. al., 2020; MO *et. al.*, 2015; ZHU et. al., 2015)

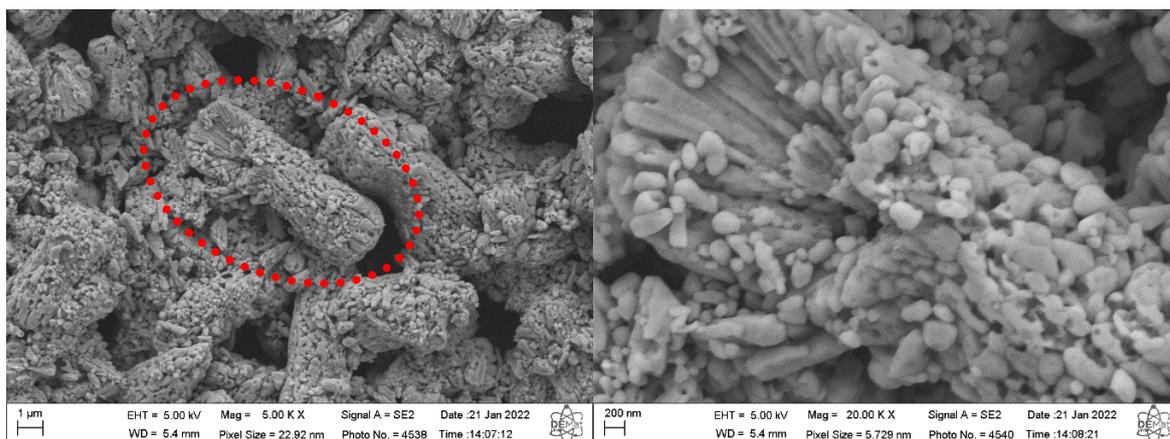
Para as heteroestruturas, os modos de vibração principais do SMO, bandas em 771cm⁻¹ e 400cm⁻¹ são localizadas, como também do g-C₃N₄ estão presentes, bandas situadas entre 1628cm⁻¹ e 1230cm⁻¹. Ademais, as intensidades das bandas correspondentes ao g-C₃N₄ variam com a quantidade adicionada: quanto maior a quantidade de g-C₃N₄, maior a intensidade das vibrações das ligações. Já a temperatura foi um parâmetro que pouco influenciou nos resultados de FTIR. Tais observações atestam, portanto, a formação da heteroestrutura.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

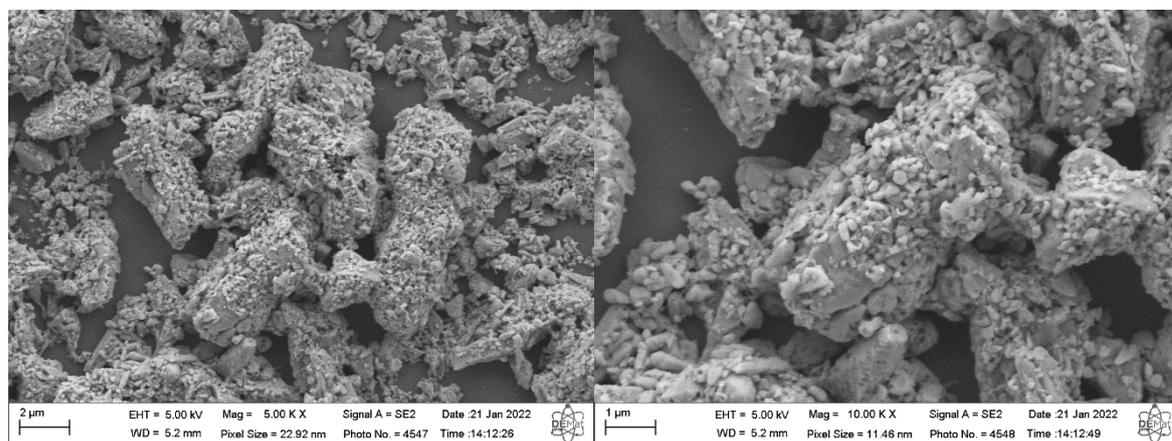
As micrografias foram realizadas para as amostras SMO como também para as heterojunções, afim de verificar a influência da temperatura e adição de g-C₃N₄ na morfologia destes materiais. Os resultados obtidos são exibidos abaixo:

Figura 28: Micrografia das partículas SMO15



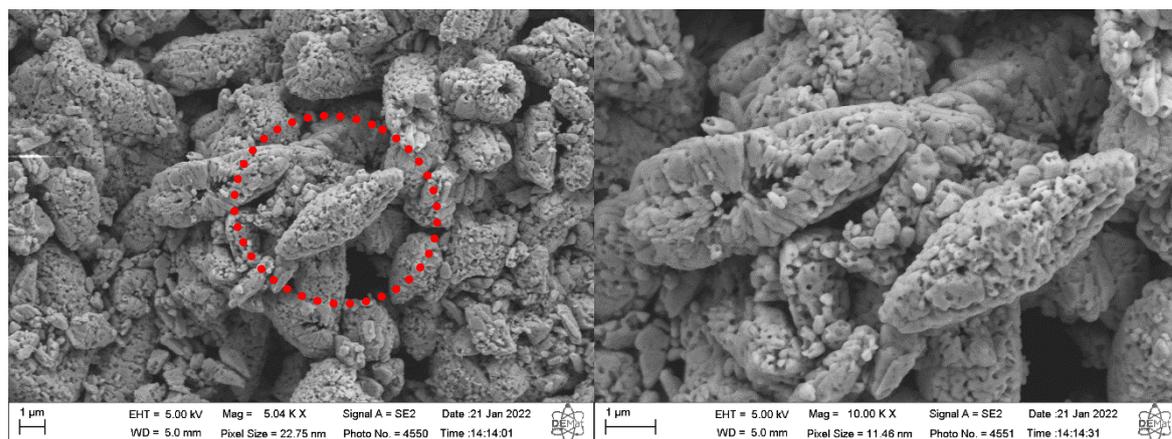
Fonte: Autor

Figura 29: Micrografia das partículas SMO30

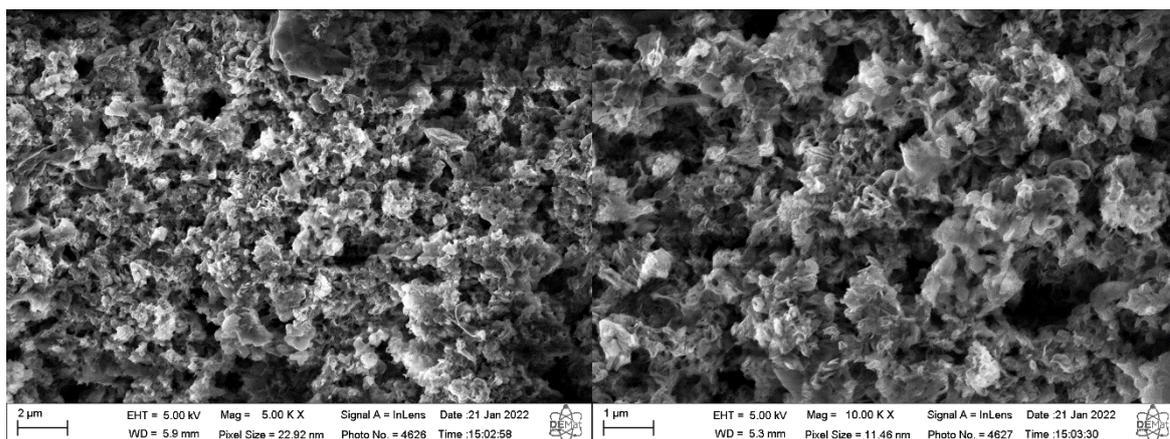


Fonte: Autor

Figura 30: Micrografia das partículas SMO45



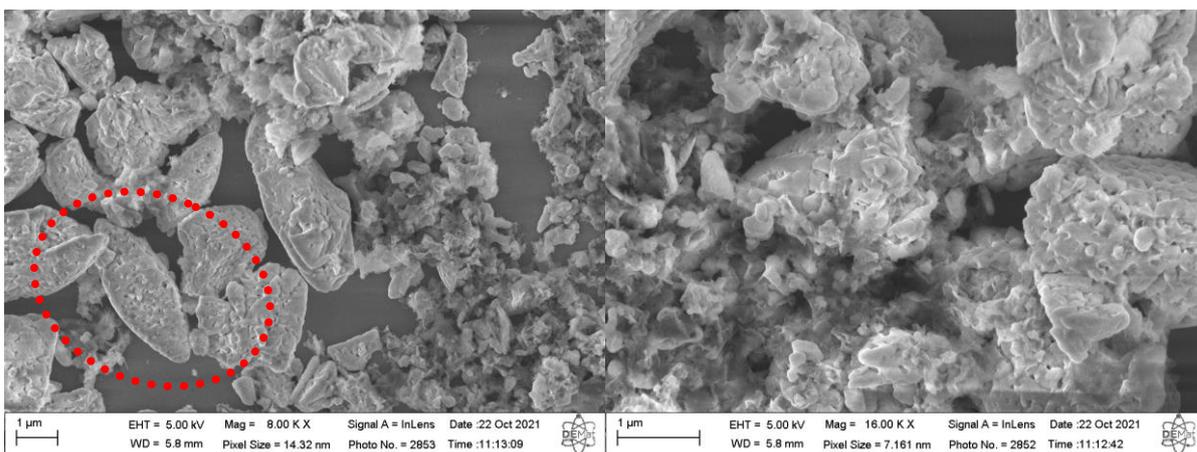
Fonte: Autor

Figura 31: Micrografia das nanofolhas g-C₃N₄

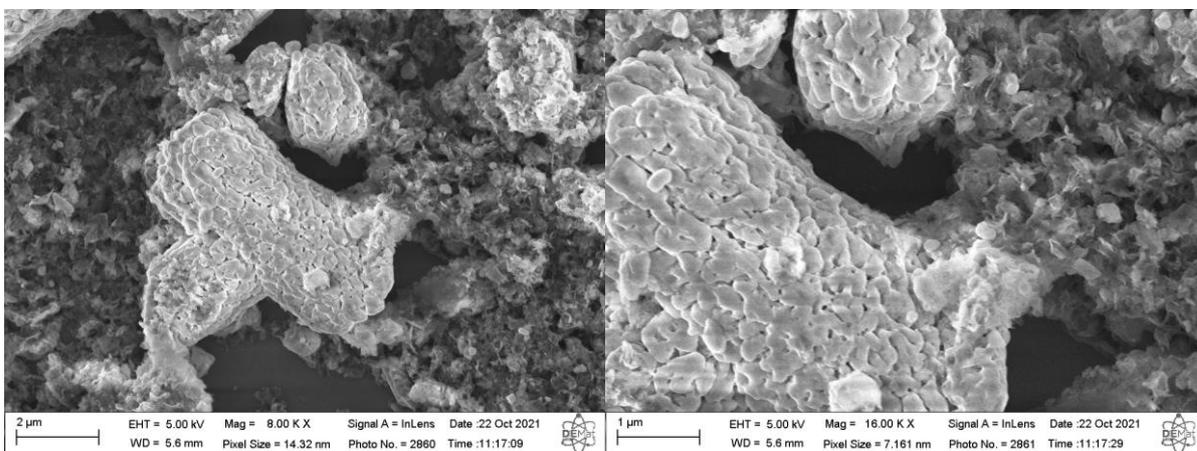
Fonte: Autor

Figura 32: Micrografia das heteroestruturas: a) S1CN15, b) S3CN15 e c) S5CN15

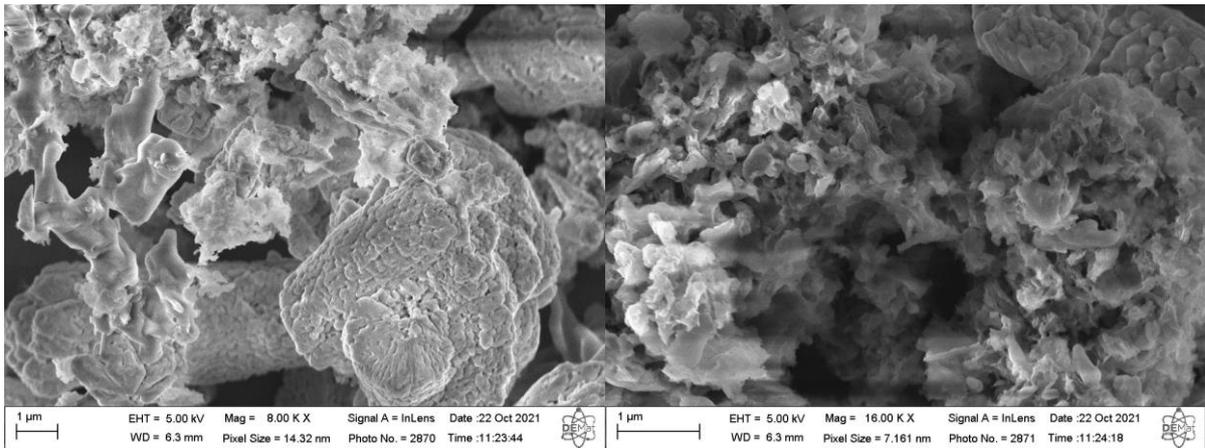
a)



b)



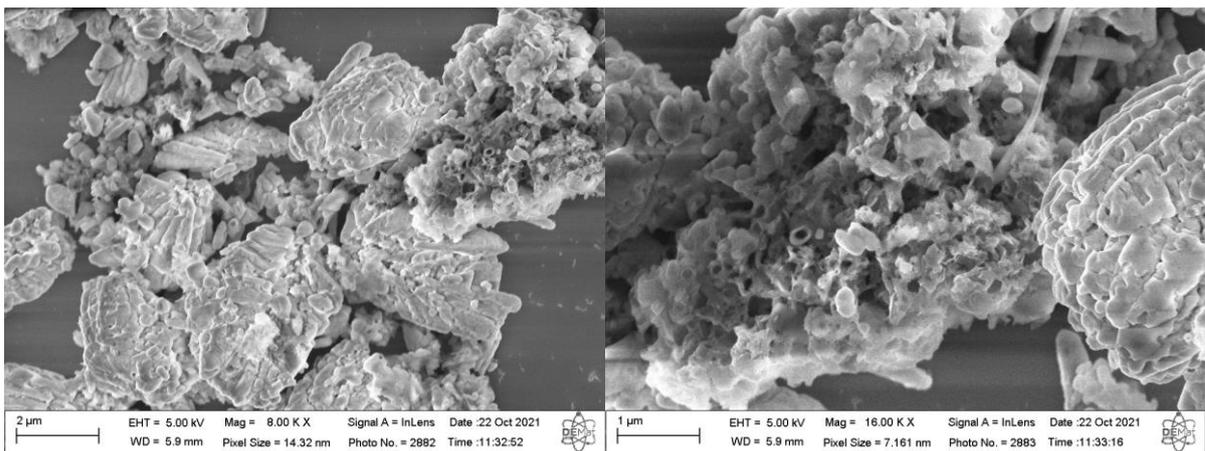
c)



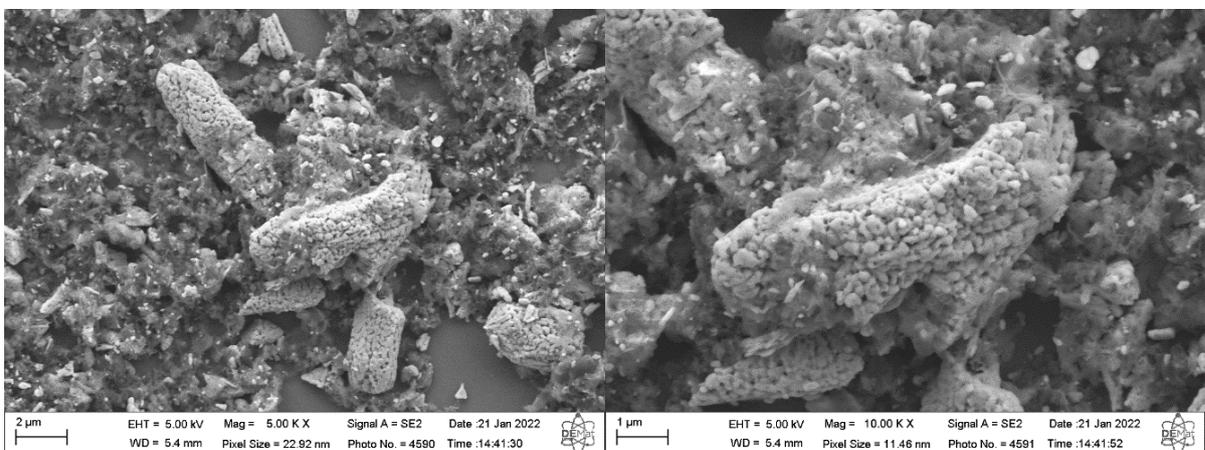
Fonte: Autor

Figura 33: Micrografia das heteroestruturas: a) S1CN30, b) S3CN30 e c) S5CN30

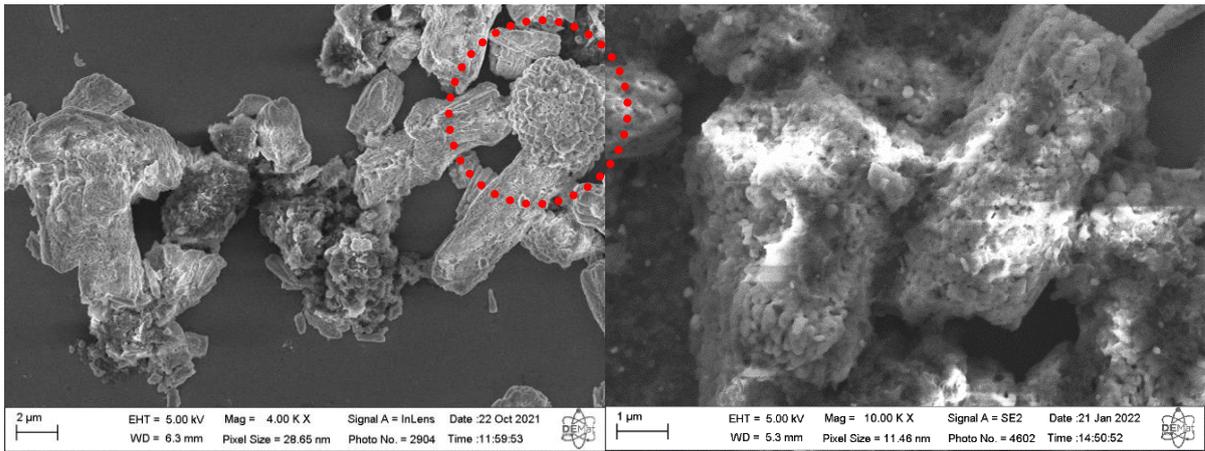
a)



b)



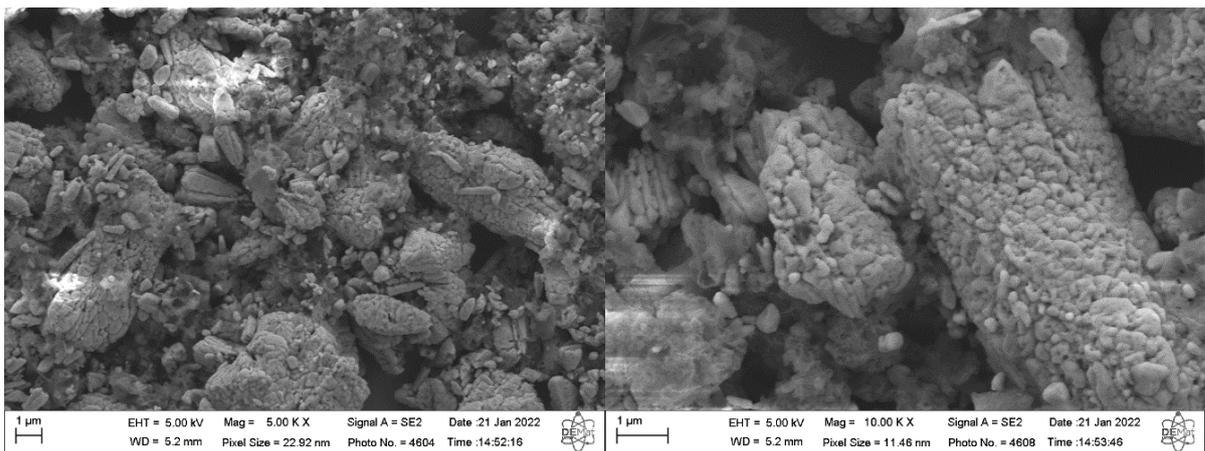
c)



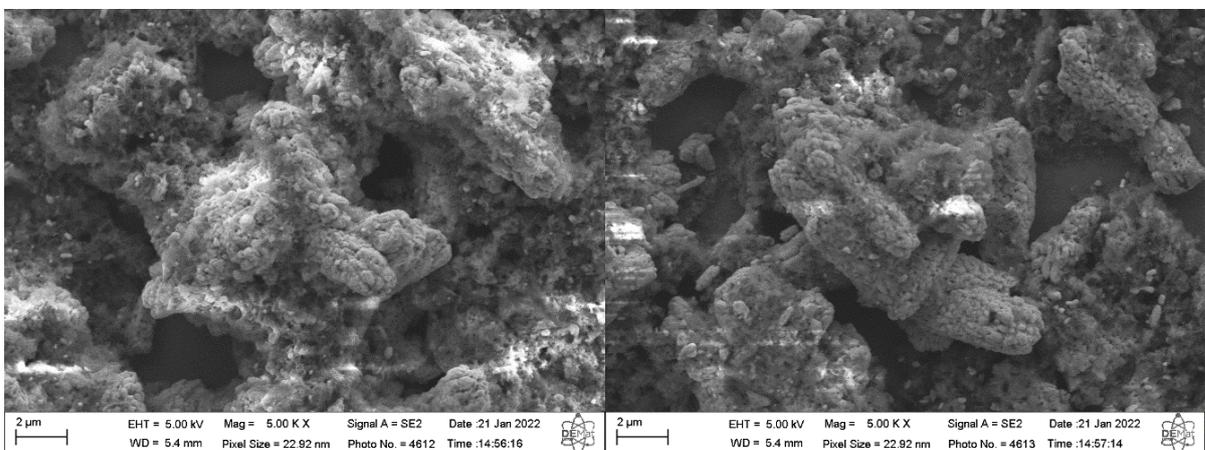
Fonte: Autor

Figura 34: Micrografia das heteroestruturas: a) S1CN45, b) S3CN45 e c) S5CN45

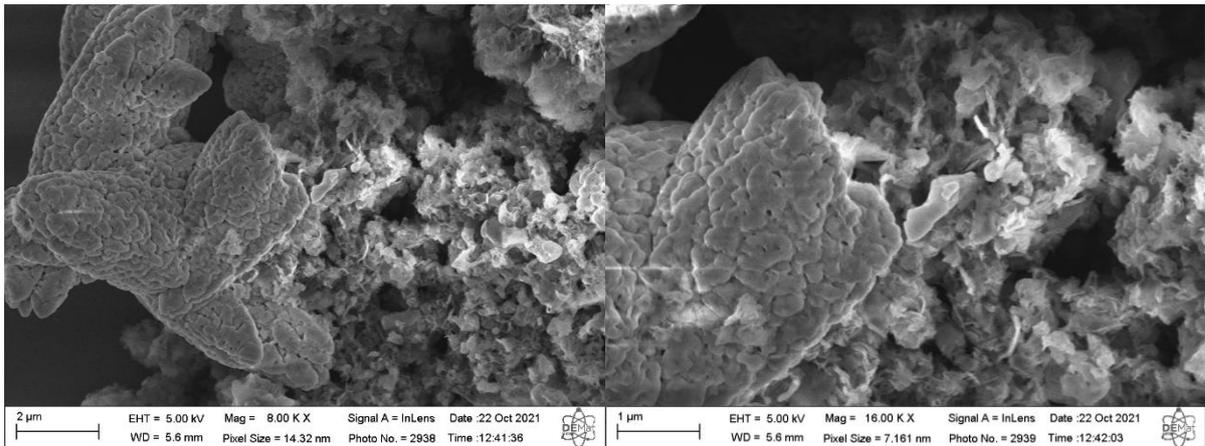
a)



b)



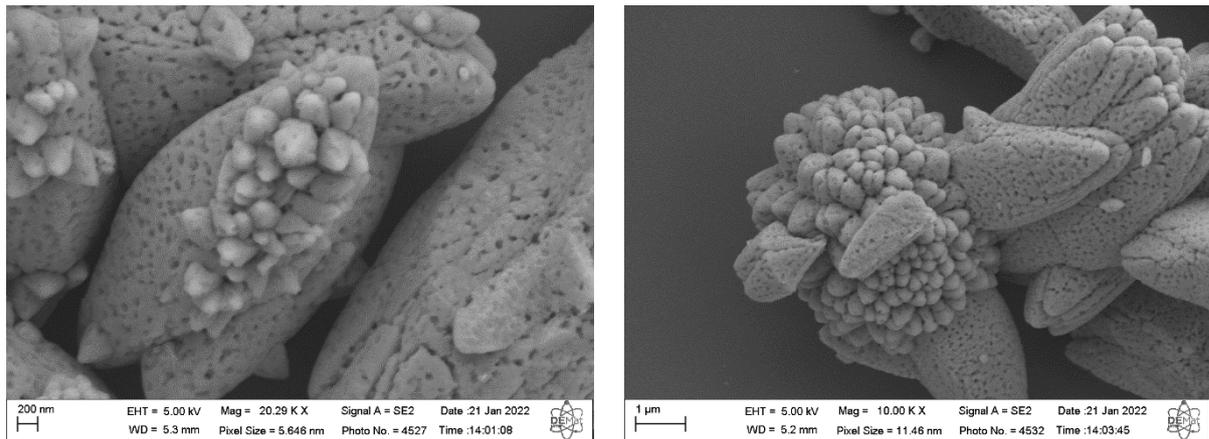
c)



Fonte: Autor

As figuras 28, 29 e 30 acima revelam que as partículas de SMO se aglomeraram formando bastonetes de tamanho micrométrico. O formato majoritário é bastonete, mas foi possível encontrar a morfologia tipo arroz e morfologia tipo flor. Estas diferentes morfologias sugerem o desenvolvimento da nucleação heterogênea, com um processo competitivo ocorrendo entre elas: enquanto umas estão nucleando, outras estão crescendo em um processo de auto-montagem. Esses três tipos de morfologia sugerem, portanto, um possível mecanismo de crescimento: com a adição da solução de Sr^{+2} na solução de MoO_2^- , houve então o início da nucleação, havendo a formação de clusters. Esses clusters foram formando micro arroz, e num processo de auto-montagem, tais partículas foram se aglomerando formando a morfologia tipo flor. Muito provavelmente, tais pétalas se desprenderam com o efeito da sonicação, coalescendo e formando bastonetes, processo regido por *Oriented Attachment* em que as partículas menores (pétalas) se aglomeram em uma mesma orientação cristalográfica. Tal fato pode ser comprovado analisando a morfologia de SrMoO_4 sintetizado apenas por precipitação, exibido na figura 35. Ainda, é evidente que o aumento da temperatura promoveu a aglomeração de bastonetes menores em bastonetes maiores. Tal efeito pode ser atribuído ao fato de que a temperatura é um parâmetro termodinâmico que influencia no crescimento das partículas, fazendo com que partículas menores se unam às partículas maiores, formando grandes aglomerados.

Figura 35: Micrografia das partículas SMO por precipitação



Fonte: Autor

Xing et. al. observaram a evolução hierárquica controlável das morfologias de SrMoO₄ sintetizadas por uma rota simples de precipitação à temperatura ambiente, com variação da razão molar [MoO₄²⁻]/[Sr⁺²] em diferentes concentrações de [Sr⁺²]. O aumento da razão provocou a evolução hierárquica da morfologia semelhante à flor para bastonetes, de bastonetes para o formato amendoim, de amendoim para halteres -com topo tipo couve-flor- e de halteres para esferas entalhadas. (XING *et. al.*, 2011)

Sczancoski sintetizou SrMoO₄ por métodos de co-precipitação, síntese hidrotérmica convencional (HC) e assistido por micro-ondas (MO), utilizando diferentes reagentes. Na síntese utilizando Sr(NO₃)₂, mesmo reagente utilizado neste trabalho, no método de co-precipitação, a morfologia predominante foi do tipo flor constituído por muitas pétalas. Quando essa solução pré-formada foi submetida por HC, houve o desprendimento dessas pétalas promovendo o crescimento de halteres, porém algumas pétalas permaneceram unidas formando flor-halter. Já submetendo à processamento por MO, as pétalas foram totalmente desprendidas devido á influência da radiação, formando morfologias semelhantes a espigas de milho e halter. No MO, a formação dessas morfologias teve influência significativa da radiação visto que aumentou a colisão entre partículas. A morfologia halter descrita pelo autor é muito semelhante à morfologia bastonete descrita no presente trabalho. (SCZANCOSKI, 2011)

Bai et. al. sintetizaram microcristais de SrMoO₄: Eu⁺³ e avaliaram a influência de Bi⁺³ nas morfologias. Os autores não identificaram outro tipo de morfologia sem ser a halter. O mecanismo de crescimento proposto foi que houve a nucleação com a mistura dos reagentes, com as partículas primárias sendo agregadas por meio de um processo conhecido como crescimento orientado. Sob essa condição de crescimento cinético de não-equilíbrio, o apego

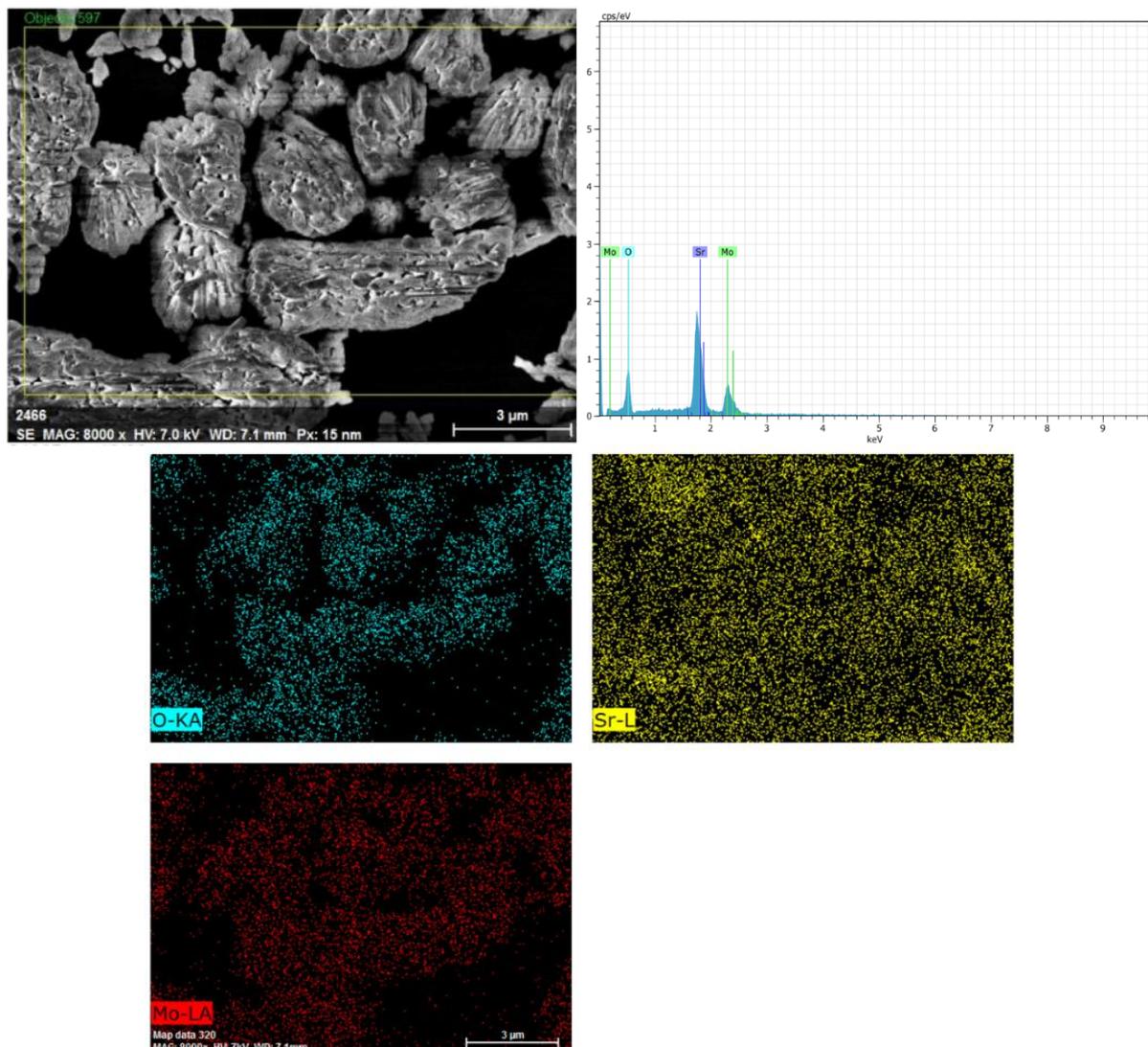
orientado envolve a auto-organização espontânea de partículas adjacentes de modo que compartilhem uma orientação cristalográfica comum, seguida pela união dessas partículas em uma interface plana. (BAI *et. al.*, 2015)

Quanto à inserção do g-C₃N₄ (figuras 32 à 34) mesmo na presença dessa segunda fase, o formato bastonete foi predominante, evidenciando que não houve influência do mesmo na morfologia. Contudo, com a adição progressiva do g-C₃N₄, houve um aumento do número de nanofolhas de g-C₃N₄ envolto em bastonetes de SrMoO₄.

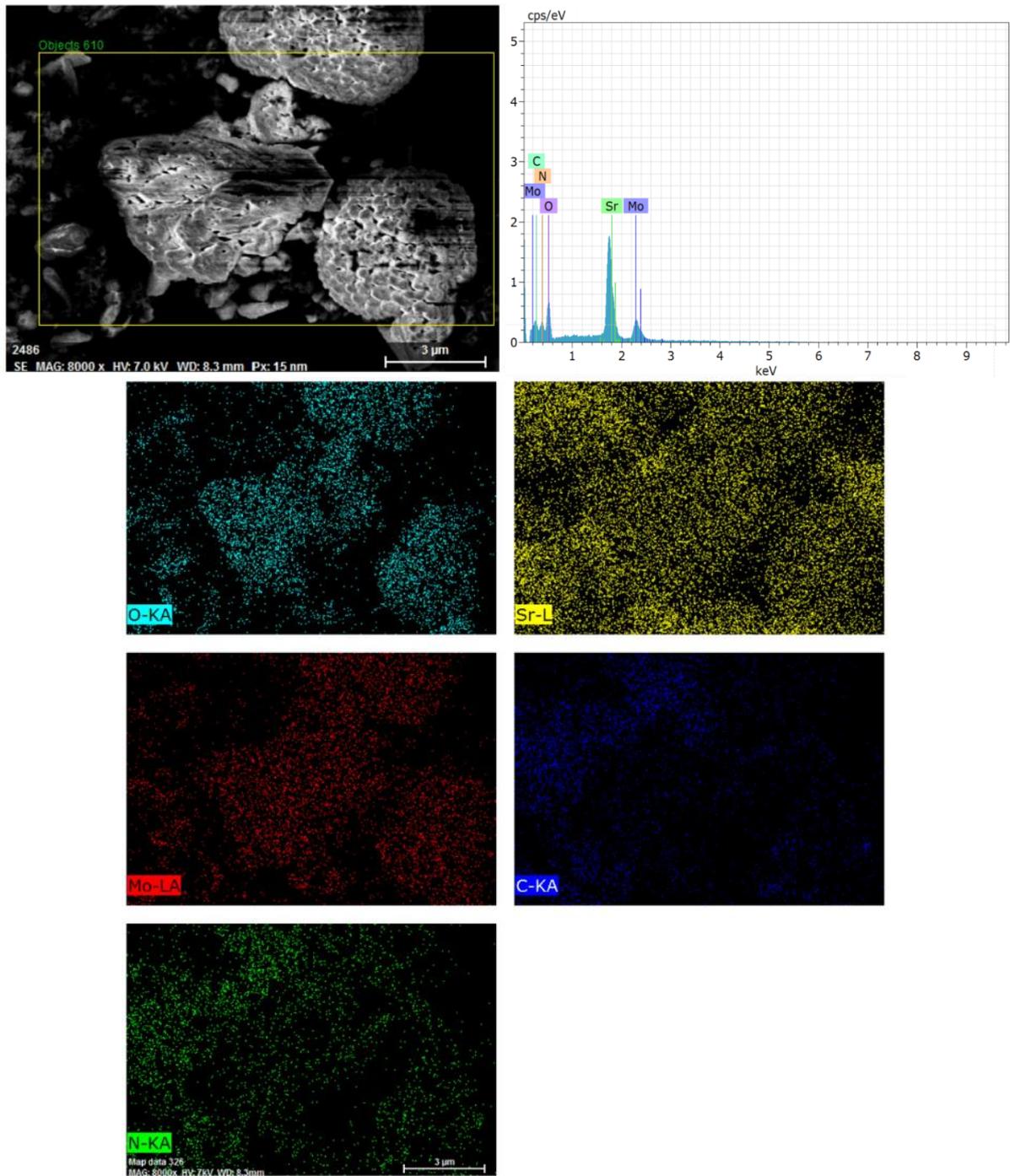
A técnica EDS também foi utilizada com a finalidade de visualizar a homogeneidade dos elementos constituintes. Os resultados (figura 36) são obtidos abaixo para as amostras puras e heteroestruturas sintetizadas à 15°C:

Figura 36: EDS para as amostras: a) SMO15 e b) S5CN15

a)



b)



Fonte: Autor

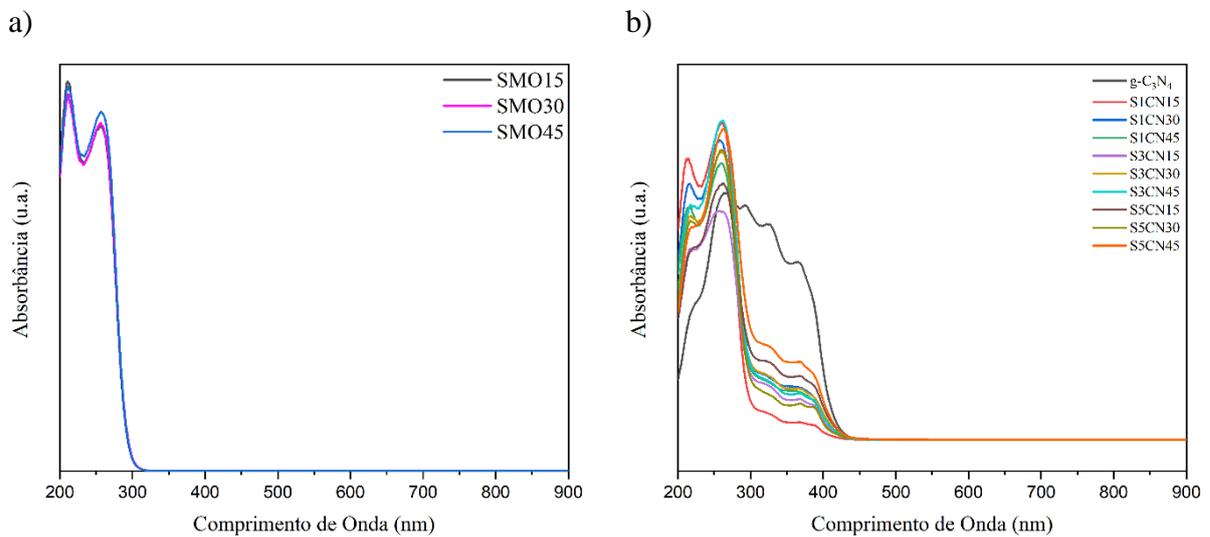
Foi realizado um mapeamento químico das partículas. Tanto SMO15 quanto S5CN15, os constituintes estão bem homogeneizados, indicando que a técnica de síntese empregada promove a formação da heteroestrutura de forma uniforme. No S5CN15 é perceptível visualizar que as nanofolhas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ decoram as partículas de SMO. Isso influencia de

maneira significativa na atividade fotocatalítica das heteroestruturas, pois a superfície das partículas é uma característica que participa de uma das etapas da fotocatalise.

4.2.2 Absorbância

Foram realizadas medidas de reflectância difusa na região do UV-Visível para estimar os valores de gap das heteroestruturas em função da quantidade do g-C₃N₄. Para absorbância, as medidas de reflectância difusa foram convertidas utilizando a função Kubelka-Munk. Os resultados são exibidos na figura 37:

Figura 37: Absorbância das amostras: a) SMO15, SMO30 e SMO45; b) heterojunções



Fonte: Autor

Para as amostras puras (figura 37 a), a temperatura pouco influenciou nos resultados. As amostras apresentaram uma absorbância em torno de 315nm, indicando que SrMoO₄ só pode ser excitado por luz UV. Além disto, duas bandas foram observadas: uma em torno de 216nm, e outra em torno de 270nm. A banda em 270nm é atribuída às transições eletrônicas que ocorrem dentro do cluster MoO₄²⁻. (KUNZEL, *et. al.*, 2020)

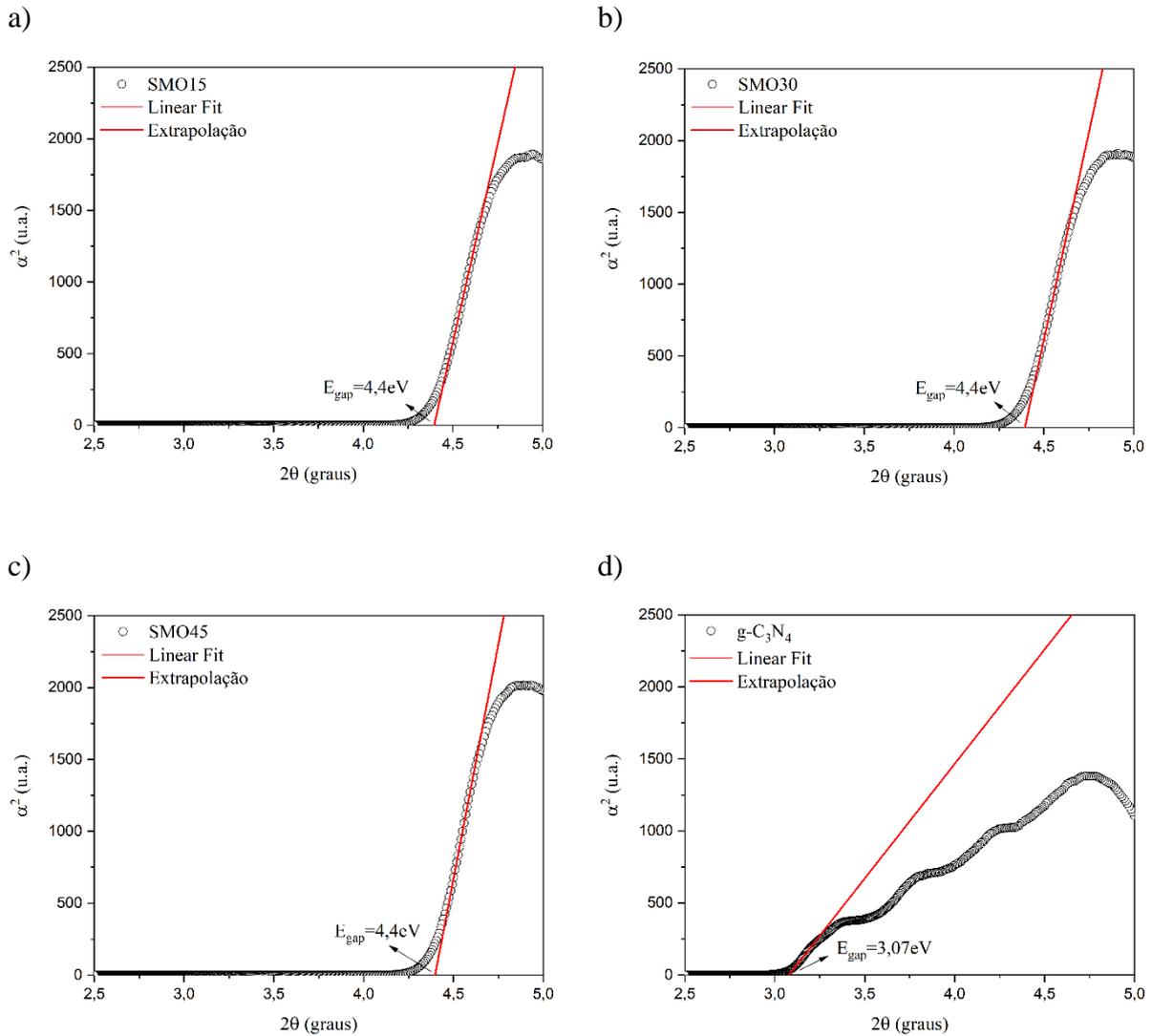
Por outro lado, as heterojunções (figura 37 b), apresentaram uma ampliação da faixa de absorção para em torno de 436nm devido à introdução do g-C₃N₄, efeito coincidente com a literatura (ZHANG e MA, 2017), características estas que são atribuídas às heterojunções tipo II (LUCAS, 2019) mas também às esquemas Z direto. (REN, *et. al.*, 2019)

Yong et.al. também observaram isto acontecer com o aumento progressivo de g-C₃N₄ nos compósitos g-C₃N₄/KaTiO₃: as bordas de absorção correspondentes a KTO e g-C₃N₄

foram observadas nos compósitos com a expansão da absorbância para a região da luz visível. (YONG *et.al.*, 2015)

As medidas de gap foram calculadas, figuras 38 e 39, a partir do método de Wood e Tauc. De acordo com a literatura, é atribuído transição permitida direta tanto para o SrMoO_4 (SANTOS, *et.al.*, 2020; CHAVAN *et. al.*, 2021) como para o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (ZHANG e MA, 2017):

Figura 38: Gap's estimados para: a) SMO15, b) SMO30, c) SMO45 e d) $\text{g-C}_3\text{N}_4$



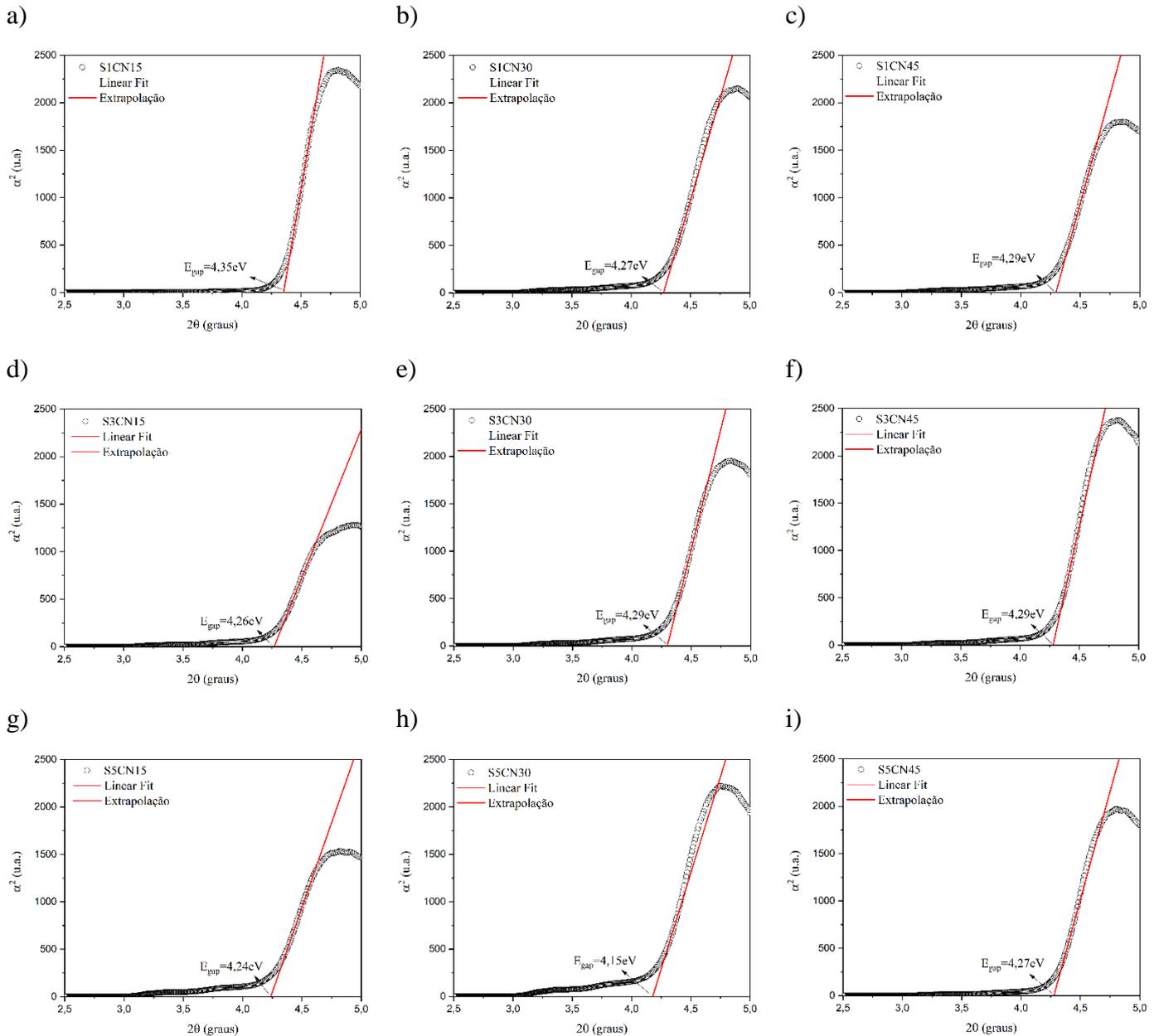
Fonte: Autor

Os valores de gap para as amostras de SMO (figura 38) coincidem com valores encontrados na literatura, em torno de 4eV (SANTOS, *et. al.*, 2019; SCZANCOSKI, 2011). Por outro lado, o gap referente à $\text{g-C}_3\text{N}_4$ foi um valor um pouco acima do comumente descrito na literatura, em torno de 2,7eV (ZHANG J., *et. al.*, 2017; SHER *et. al.*, 2021). Contudo, Toghan *et. al.* e Lu *et.al.* atribuíram este desvio à formação de nanofolhas, as quais

apresentam um gap maior do que o g-C₃N₄ em massa (bulk), mas também ao efeito de confinamento quântico que influencia o deslocamento da condução ou borda da banda de valência de g-C₃N₄. (TOGHAN *et.al.*, 2021; LU *et.al.*, 2016)

As medidas de gap, figura 39, também foram calculadas para as heteroestruturas:

Figura 39: Gap's estimados para : a) S1CN15, b) S1CN30, c) S1CN45, d) S3CN15, e) S3CN30, f) S3CN45, g) S5CN15, h) S5CN30 e i) S5CN45.



Fonte: Autor

É observado que a adição do g-C₃N₄ propiciou uma diminuição do valor do *bandgap* do semiconductor SrMoO₄, o que confirma o efeito sinérgico que houve entre as duas fases,

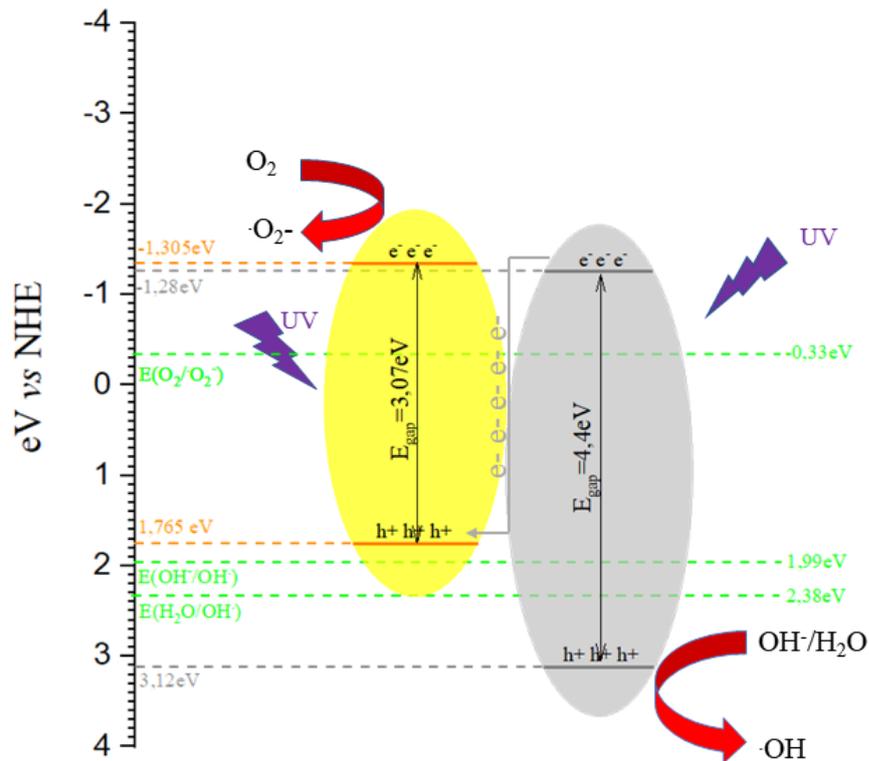
comprovando a incorporação do g-C₃N₄ ao SrMoO₄. Contudo, não foi uma diminuição expressiva devida a baixa porcentagem da fase g-C₃N₄ utilizada. Apesar disto, a inserção da mesma pode ter gerado defeitos suficientes que influenciem nas atividades fotocatalíticas e fotoluminescentes destes materiais, as quais serão discutidas nas próximas caracterizações. (ZHAO *et. al.*, 2015)

A partir da estimativa da energia de gap, foi possível estimar o mecanismo de fotodegradação e obter um modelo de heteroestrutura por intermédio da determinação dos valores das bandas de posição dos semicondutores utilizados. As equações empíricas (equação 14 e equação 15) foram usadas:

$$E_{VB} = X - E_0 + 0,5E_g \quad (\text{equação 14})$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (\text{equação 15})$$

Em que: E_{VB} se refere à banda de valência, E_{CB} é referente à banda de condução, X é a eletronegatividade absoluta do semicondutor, E_0 é a energia dos elétrons livres na escala do hidrogênio, ou seja, 4,5 eV, e E_g é a energia do gap dos materiais semicondutores específicos. Para g-C₃N₄, o valor de X é de 4,73eV, e para SrMoO₄ X equivale à 5,42eV (LIU *et.al.*, 2020). Os valores de gap do SMO30 foram utilizados neste cálculo por se tratar de uma amostra com temperatura mediana dentre as amostras sintetizadas. Sendo assim, o seguinte modelo, figura 40, foi obtido:

Figura 40: Heterojunção SrMoO₄/g-C₃N₄

Fonte: Autor

A Figura 40 ilustra a separação e o transporte de pares eletrônicos e^-/h^+ fotogerados na interface g-C₃N₄-SrMoO₄ sob irradiação de luz UV. A heterojunção tipo II poderia ser considerada, já que o g-C₃N₄, nos fotocatalisadores heteroestruturados, atua como um sensibilizador, absorvendo os fótons quando o sistema é irradiado. Dessa maneira, como o potencial de borda da BC de g-C₃N₄ (-1,305 eV) é mais negativo do que o de SrMoO₄ (-1,265 eV), os elétrons fotoexcitados em g-C₃N₄ seriam facilmente transferidos para a BC do SrMoO₄ através da interface bem desenvolvida, deixando os buracos na banda de valência g-C₃N₄. Esse processo também seria facilitado devido ao elevado gap do SrMoO₄, que impossibilita sua ativação por luz solar; mas como sua BC é menos energética que a BC do g-C₃N₄, ela acabaria por atuar como uma armadilha para elétrons fotogerados, aumentando assim a vida útil dos pares e^-/h^+ (SOUSA FILHO, 2020). Assim, os pares e^-/h^+ fotoexcitados seriam efetivamente separados, e a heterojunção formada impediria, portanto, ainda mais a recombinação de elétrons e buracos no processo de transferência de elétrons, o que promove a alta atividade fotocatalítica de heterojunções g-C₃N₄-SrMoO₄ (SUN *et. al.*, 2012)

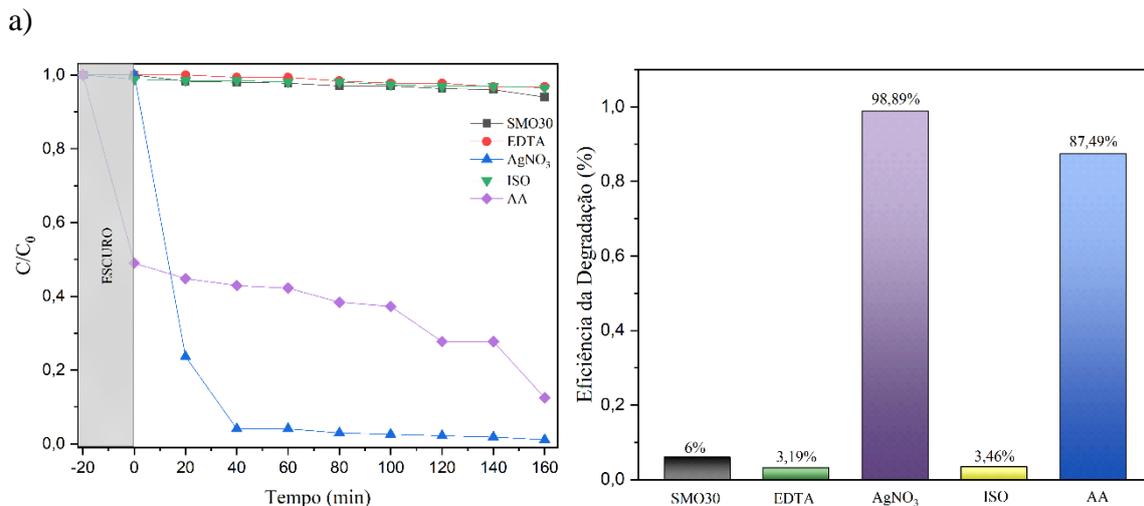
Entretanto, a BC do g-C₃N₄ possui potencial de -1,305eV, sendo maior que o potencial da BC do SrMoO₄ (-1,265eV); isso faz com que a BC do g-C₃N₄ tenha maior potencial

termodinâmico, logo mais “facilidade”, para converter O_2 em $\cdot O_2^-$ (-0,33eV vs NHE). Além disso, a BV do g- C_3N_4 possui um valor de 1,765eV, sendo menor que o potencial termodinâmico de conversão OH^-/OH (1,99 eV vs NHE) e muito menor que o potencial de H_2O/OH (2,38 eV vs NHE), o que o torna incapaz de produzir $\cdot OH$ a partir de H_2O ou OH^- por não possuir energia termodinâmica suficiente para isto. (QI *et. al.*, 2020; YANG *et. al.*, 2021; ZHANG *et. al.*, 2022). Enquanto que a BV do $SrMoO_4$ possui energia (3,12 eV vs NHE) suficiente para que haja a oxidação.

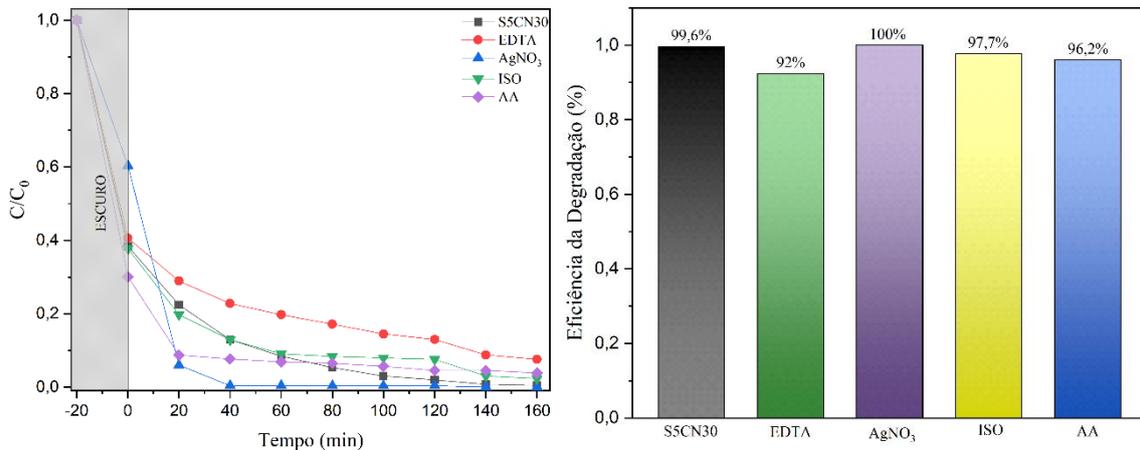
Devido à isto, o esquema que melhor se enquadra nestas características é o esquema Z direto em que os elétrons excitados são transferidos termodinamicamente da BC do $SrMoO_4$ para a BV do g- C_3N_4 . Assim, há a recombinação dos elétrons da BC do $SrMoO_4$ com os buracos da BV do g- C_3N_4 , deixando os elétrons excitados na BC de g- C_3N_4 com energia termodinâmica suficiente para induzir a redução no O_2 adsorvido e formar $\cdot O_2^-$, enquanto os buracos na BV do $SrMoO_4$ realiza a oxidação da água para gerar $\cdot OH$. (ZHAO *et. al.*, 2019; QI *et. al.*, 2020). Uma forma de atestar tal arquitetura é realizando um teste com sequestradores dos radicais que participam do processo de fotocatalise.(SANTIAGO *et. al.*, 2021; RAMALHO, 2019)

Com esta finalidade, foi utilizado 1mmol dos agentes de sacrifício EDTA, $AgNO_3$, álcool isopropílico (ISO) e ácido ascórbico (AA) para captura dos radicais, h^+ , e^- , $OH\cdot$ e $O_2\cdot$, respectivamente, nas amostras SMO30 e S5CN30 na degradação do corante AM (figura 41):

Figura 41: Mecanismo de Catálise: a) SMO30 e b)S5CN30



b)



Na amostra SMO30, a adição de EDTA e isopropanol inibiram a atividade fotocatalítica indicando que os radicais h^+ e OH^\cdot são os mais atuantes na degradação. A atividade fotocatalítica também foi um pouco reduzida na amostra S5CN30 com a adição destes radicais, indicando, portanto, que o principal mecanismo que atua na atividade fotocatalítica são o h^+ e OH^\cdot , sendo responsável tanto por oxidando diretamente as moléculas de corante na superfície dos pós, como além de interagir com o meio ambiente e gerar radicais hidroxila. (NETO N.F. *et. al.*, 2019)

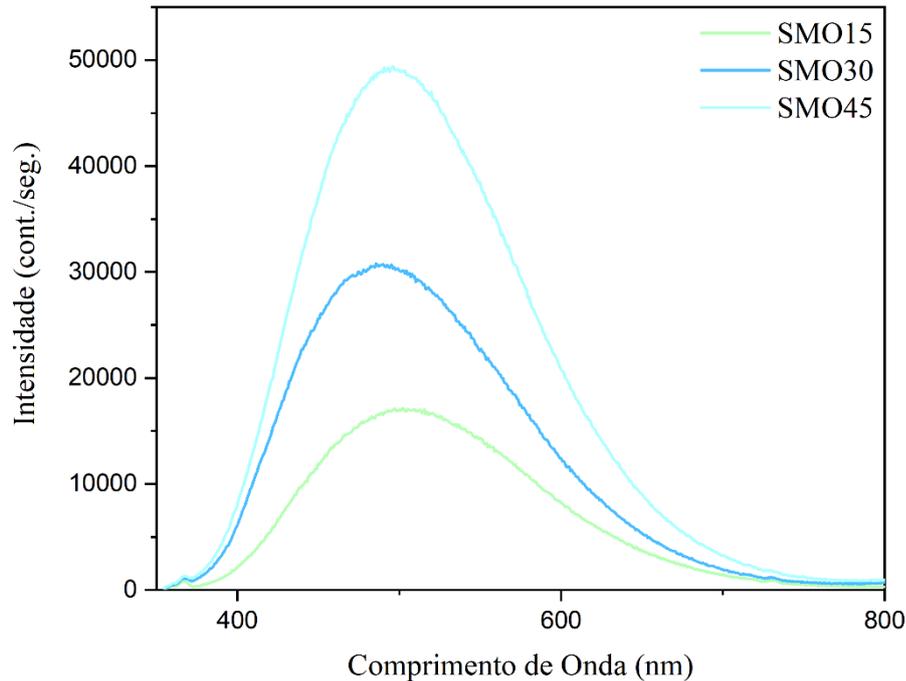
Além disso, o resultado atesta que se trata de uma heterojunção tipo Z direto.

4.3 FOTOLUMINESCÊNCIA (FL)

Foram realizadas as caracterizações das emissões fotoluminescentes para as amostras SMO e heteroestruturas SMO/gC₃N₄, utilizando um laser de excitação com $\lambda=355\text{nm}$ e potência de $100\mu\text{W}$.

As amostras SMO, obtiveram as seguintes emissões observadas na figura 42:

Figura 42: Emissões FL das amostras SMO



Fonte: Autor

Sabe-se que a intensidade da emissão, bem como a própria cor emitida, é um parâmetro que depende diretamente de fatores morfológicos bem como da distribuição destas partículas, do grau de agregação, dos defeitos de superfície e estrutural e dos diferentes comprimentos de onda de excitação (ZHU *et. al.*, 2017; GOMES, 2018). Neste trabalho, o comprimento de onda de excitação foi mantido para todas as amostras. Logo, vários fatores influenciam nos espectros como a morfologia bem como na geração de defeitos superficiais e estruturais, como: método de síntese, tempo, temperatura, dopagem, heterojunções e entre outros.

A fotoluminescência é sensível o suficiente para detectar o grau de ordem-desordem estrutural do material. O grau de desordem pode ser abordado em diferentes aspectos quanto a vibrações e rotações de ligações químicas, rupturas na estrutura cristalina, além da presença de defeitos estruturais e superficiais. (SANTIAGO, *et. al.*, 2018)

Zhu *et. al.* sintetizaram pós de SrMoO_4 por decomposição térmica em diferentes temperaturas (80, 100, 120, 140 e 160°C), em que os picos de espectros de emissão pouco sofreram variações, contudo, a intensidade dessas emissões sofreram alteração com o aumento da temperatura, que influenciaram também na morfologia do material: quanto maior a temperatura utilizada, menor foi a intensidade desta emissão. (ZHU *et. al.*, 2017)).

Contudo, Wang et.al. sintetizaram nanofósforos de CaWO_4 por um novo método úmido químico, em que foi avaliado o efeito da temperatura de calcinação nas propriedades ópticas dos pós: O pó de xerogel obtido foi calcinado à 400, 500, 600, 700, 800 e 900 ° C. Os espectros de excitação dos pós aumentaram com o aumento da temperatura de calcinação, comportamento argumentado devido ao WO_3 e o Ca_3WO_6 que proporcionam um grande número de defeitos de oxigênio. Os espectros de emissão foram semelhantes aos espectros de excitação (WANG, *et.al.*, 2020).

Mamaghani et. al. sintetizaram pós de TiO_2 por método hidrotérmico assistido por micro-ondas afim de investigar, de maneira profunda, o efeito dos parâmetros de preparação nas características do catalisador e no desempenho fotocatalítico. Parâmetros que regem a técnica, como o tempo, temperatura e pressão, foram estudados. Nas propriedades fotoluminescentes destes materiais, o aumento do tempo e temperatura intensificaram as emissões do material, comportamento explicado pelo aumento da cristalinidade propiciados por estes dois fatores. (MAMAGHANI, A. H., *et. al.*, 2019).

Sczancoski sintetizou SrMoO_4 utilizando diferentes precursores de Sr através de diferentes métodos: os materiais foram preparados por co-precipitação e depois foram submetidos ao método hidrotérmico convencional e assistido por micro-ondas. O material submetido ao tratamento hidrotermal convencional apresentou maior emissão fotoluminescente devido ao aquecimento, além de ocorrer a dissolução e recristalização das partículas, o tempo e temperatura reduziram a densidade de defeitos, alterando a conformação das ligações O-Mo-O no interior dos clusters $[\text{MoO}_4]$, modificando a configuração dos estados intermediários no *bandgap*. (SCZANCOSKI, 2011)

Sendo assim, o aumento das intensidades de emissão das amostras SMO podem ser explicadas pelo aumento da cristalinidade que a temperatura de síntese propiciou. Isso é comprovado pelo tamanho de cristalitos, intensidade dos picos dos difratogramas apresentados acima, os quais aumentaram com o aumento da temperatura, além de serem comprovados pela diminuição da FWHM com o aumento da temperatura, mostrado na tabela 6 acima. Além disto, distorções dos grupos de tetraedros $[\text{MoO}_4]^{2-}$ causados pelos diferentes ângulos de O – Mo – O, bem como os tamanhos de partícula influenciam nestas emissões.

Apesar do aumento da intensidade de modo linear com a temperatura, pouco houve diferença nos espectros de emissão: os espectros apresentaram um perfil de banda larga, cobrindo grande parte do espectro visível, com picos em 502, 484 e 496 nm, relativos aos pós de SMO15, SMO30 e SMO45, respectivamente. O deslocamento destes picos foi oriundo das distorções causadas nos grupos tetraédricos $[\text{MoO}_4]^{2-}$. (THONGTEM, 2010) O perfil de

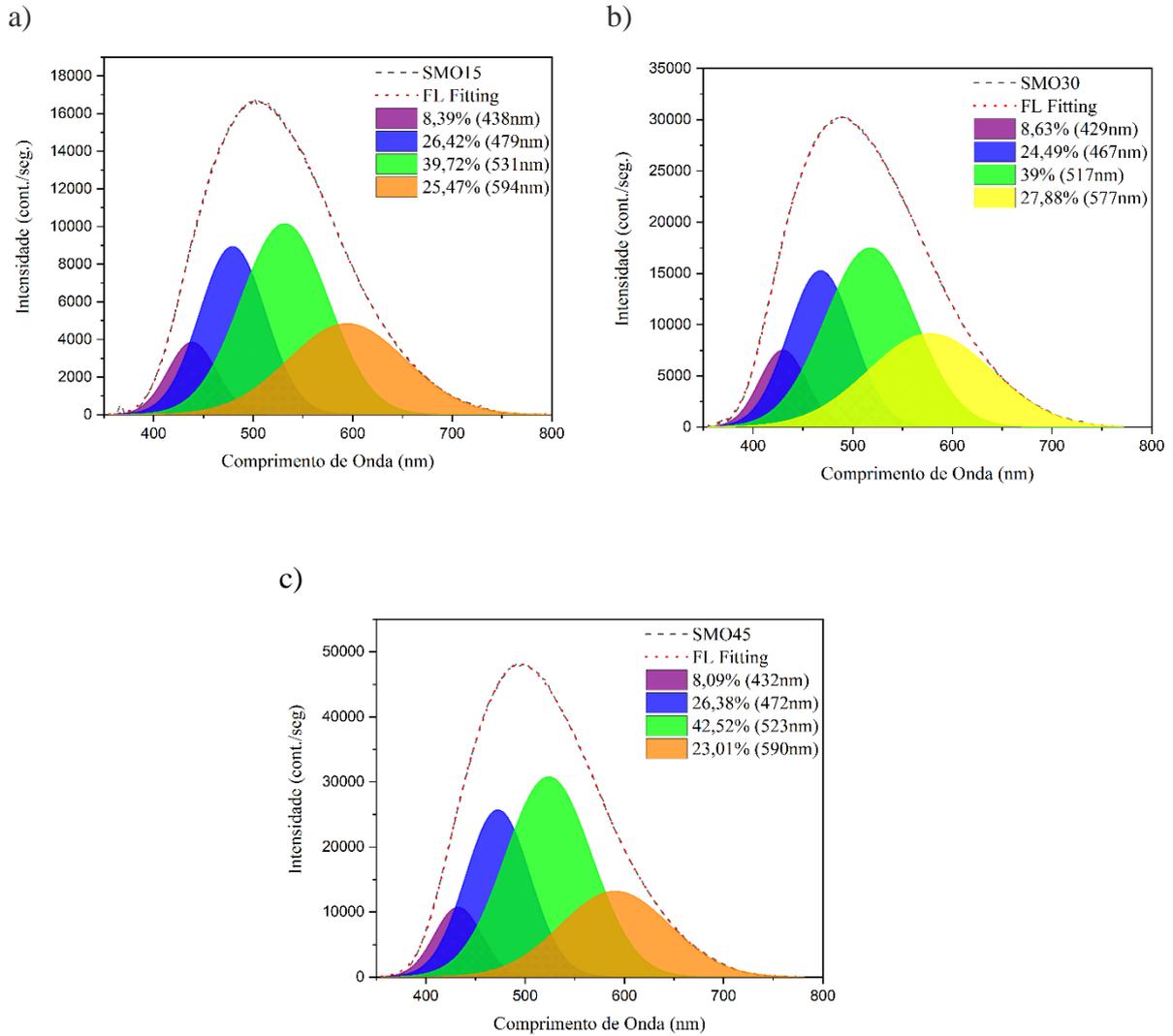
banda larga é oriundo de um mecanismo de emissão multinível, ou seja, é consequência da participação de diversos estados de energia nos processos de transição eletrônica. (SANTOS *et. al.*, 2020; SCZANCOSKI, 2011; SCZANCOSKI *et. al.*, 2008).

As transições eletrônicas resultantes do estado de excitação dos elétrons do *bandgap* são do tipo $O(2p) \rightarrow Mo(4d)$ no interior dos clusters $[MoO_4]^{2-}$. Os elétrons próximos à banda de condução $[Mo(4d)]$ são capturados por armadilhas, que correspondem a sítios específicos localizados no *bandgap*, gerando uma recombinação do par e^-/h^+ nos aglomerados $[MoO_4]^{2-}$ e, posteriormente, emitindo fótons ($h\nu$) ao retornar à banda de valência $[O(2p)]$. (SANTOS *et. al.*, 2020)

Deste modo, o tipo de emissão é associado a posição dos defeitos no interior do *bandgap*. Emissões na região azul-violeta (mais energéticas) são oriundas de defeitos/buracos rasos, que estão próximos à BC, relacionados ao orbital $O-2p\sigma$. Já emissões na região verde-amarelo-vermelho (menos energéticas) são associados à buracos profundos, que se encontram próximo à BV, relacionados ao orbital $O-2p\pi$. A hibridização do orbital molecular destes clusters $[MoO_4]^{2-}$ foi causada pelo acoplamento entre os orbitais $O-2p\sigma$ e $O-2p\pi$ do ligante e os orbitais $Mo-4d(t_2)$ e $Mo-4d(e)$. O estado ocupado no topo tem simetria t_1 formada a partir dos estados $O-2p\pi$. O estado desocupado mais baixo tem simetria formada a partir de uma combinação dos orbitais $Mo-4d(e)$ e $O-2p\pi$. Para o sistema de estado fundamental, todos os estados de um elétron, que estão abaixo do *bandgap* (E_g), são preenchidos para gerar um estado 1A_1 de muitos elétrons. Já no estado excitado mais baixo, há um buraco no estado t_1 (gerado por $O-2p\sigma$) e um elétron no estado e (gerado por $Mo-4d$) que dão origem ao estado de muitos elétrons: 1T_1 , 3T_1 , 1T_2 e 3T_2 . Contudo, apenas $^1T_2 \rightarrow ^1A_1$ é a transição provável ou permitida. (SANTOS, *et. al.*, 2020; THONGTEM, *et.al.*, 2010)

De modo geral, as emissões de SMO se concentraram na faixa azul-esverdeada. Para observar a contribuição de cada componente individualmente, foi realizada a deconvolução do espectro FL de cada amostra utilizando o programa PeakFit, usando a função Gauss área shape. Os resultados foram melhor ajustados utilizando 4 picos (figura 43).

Figura 43: Deconvolução dos espectros FL das amostras: a) SMO15; b) SMO30 e c) SMO45



Fonte: Autor

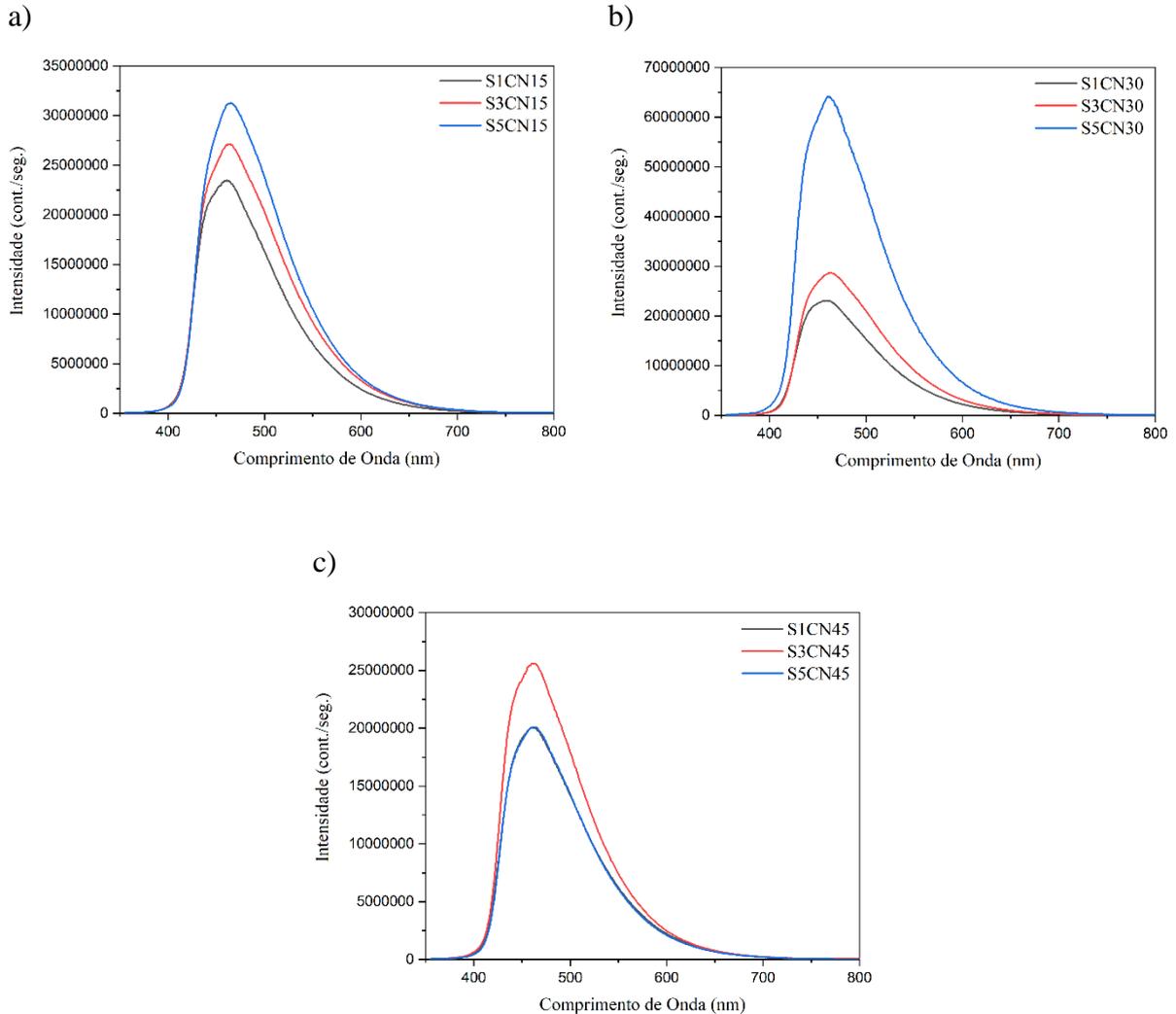
O pico P1 está situado na região violeta; o pico P2 está centrado na região azul; o pico P3 está posicionado na região verde e o pico P4 está situado na região amarelo-alaranjado. Cada componente está associado à um tipo distinto de transição eletrônica, devido modificações no arranjo estrutural ou presença de defeitos. Contudo, o pico que apresentou maior participação na emissão em todas as amostras foi o P3. Chen e Gao atribuíram a emissão verde devido a transição ${}^3T_1, {}^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ do grupo MoO_4^{2-} . (CHEN E GAO, 2007; VIDYA *et.al.*, 2012))

Para as heterojunções, emissões mais intensas que as amostras de SMO foram claramente observadas, apresentando um pico em torno de 480nm, referente à emissão do g-C₃N₄. Para visualizar o efeito da adição de g-C₃N₄ mas também do aumento da temperatura, os resultados foram divididos em duas seções:

4.3.1 Efeito da adição do g-C₃N₄

Fixando a temperatura e apenas alterando a quantidade de g-C₃N₄, os seguintes gráficos (figura 44) foram obtidos:

Figura 44: Espectros FL das heterojunções nas temperaturas: a) 15°C, b) 30°C e c) 45°C



Fonte: Autor

Foi observado a linearidade e proporcionalidade das emissões com o aumento gradual do g-C₃N₄. O aumento da intensidade da emissão com o aumento da quantidade de g-C₃N₄ é esperada visto que o g-C₃N₄ possui alta emissão devido à uma taxa mais alta de recombinação do par eletrônico e⁻/h⁺ fotoexcitado. (KAMPALAPURA SWAMY, C., *et. al.*, 2021).

Ranjita *et. al.* também observaram o aumento da intensidade da emissão com a adição progressiva do g-C₃N₄ no Ag₂ZrO₃. Contudo, foram emissões com intensidade bem abaixo da emissão do g-C₃N₄ puro: redução de quase 6 vezes. A diminuição da intensidade de emissão

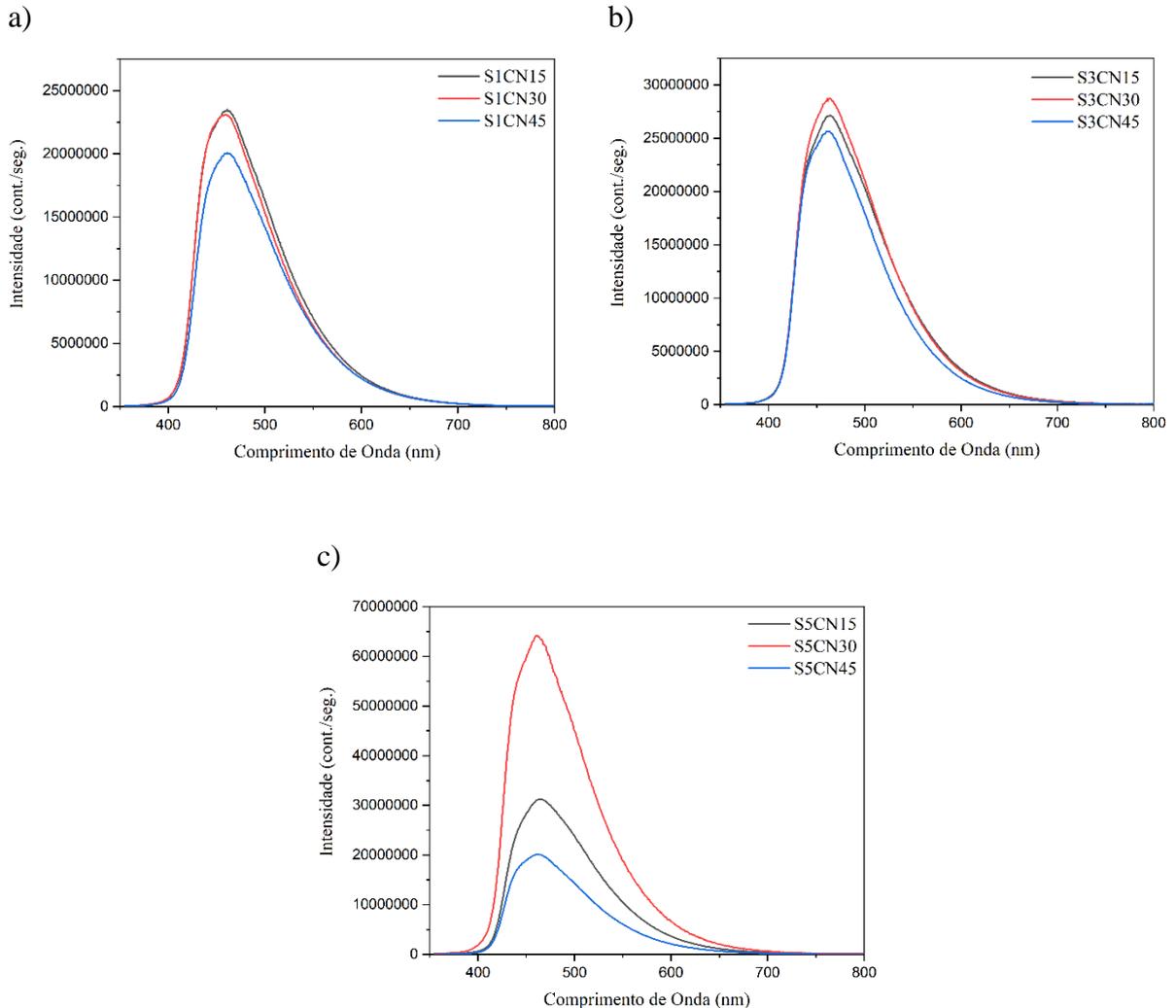
dos compósitos indica uma separação eficiente dos pares elétron-buraco fotogerados, o que suprime a taxa de recombinação do portador de carga e, portanto, aumenta a eficiência fotocatalítica desses materiais compósitos. (RANJITA S. *et. al.*, 2020).

Já zhang *et. al.* sintetizaram o compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, com aumento gradativo do Ag_3PO_4 , e visualizaram uma diminuição significativa da intensidade FL com este aumento, indicando uma inibição eficaz da taxa de recombinação do par e^-/h^+ . (ZHANG. *et.al.*, 2018)

4.3.2 Efeito da temperatura nas heterojunções:

Fixando a quantidade de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e apenas alterando os valores de temperatura, os seguintes gráficos (figura 45) foram obtidos:

Figura 45: Espectros FL nas quantidades: a) 0,1g $\text{g-C}_3\text{N}_4$, b) 0,3g $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e c) 0,5g $\text{g-C}_3\text{N}_4$



Fonte: Autor

Foi observado que o aumento da temperatura com a presença do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ provocou mudanças não lineares na intensidade dos picos. A única linearidade é observada nas heteroestruturas sintetizadas à 30°C : à medida que se aumentou a quantidade de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, as emissões se apresentaram mais intensas em detrimento às outras heteroestruturas.

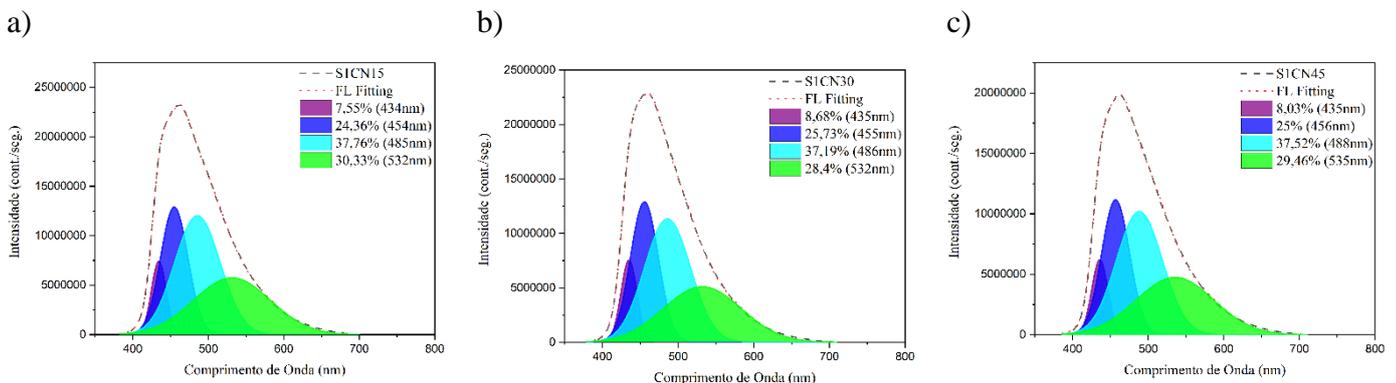
Os resultados não lineares observados podem ser relacionados às angulações δ e β , apresentados no Refinamento Rietveld: quando a quantidade é de 0,1 g de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, S1CN15 exibe intensidade fotoluminescente maior que as outras amostras, apresentando valores de δ e β médios, comparado com outras heteroestruturas S1CN. Para 0,3 g e 0.5 g de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, essa relação é relativamente mantida: S3CN30 e S5CN30 possuem emissões mais intensas, com angulações δ maiores e β menores em comparação com as heteroestruturas contendo a quantidade de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ correspondente.

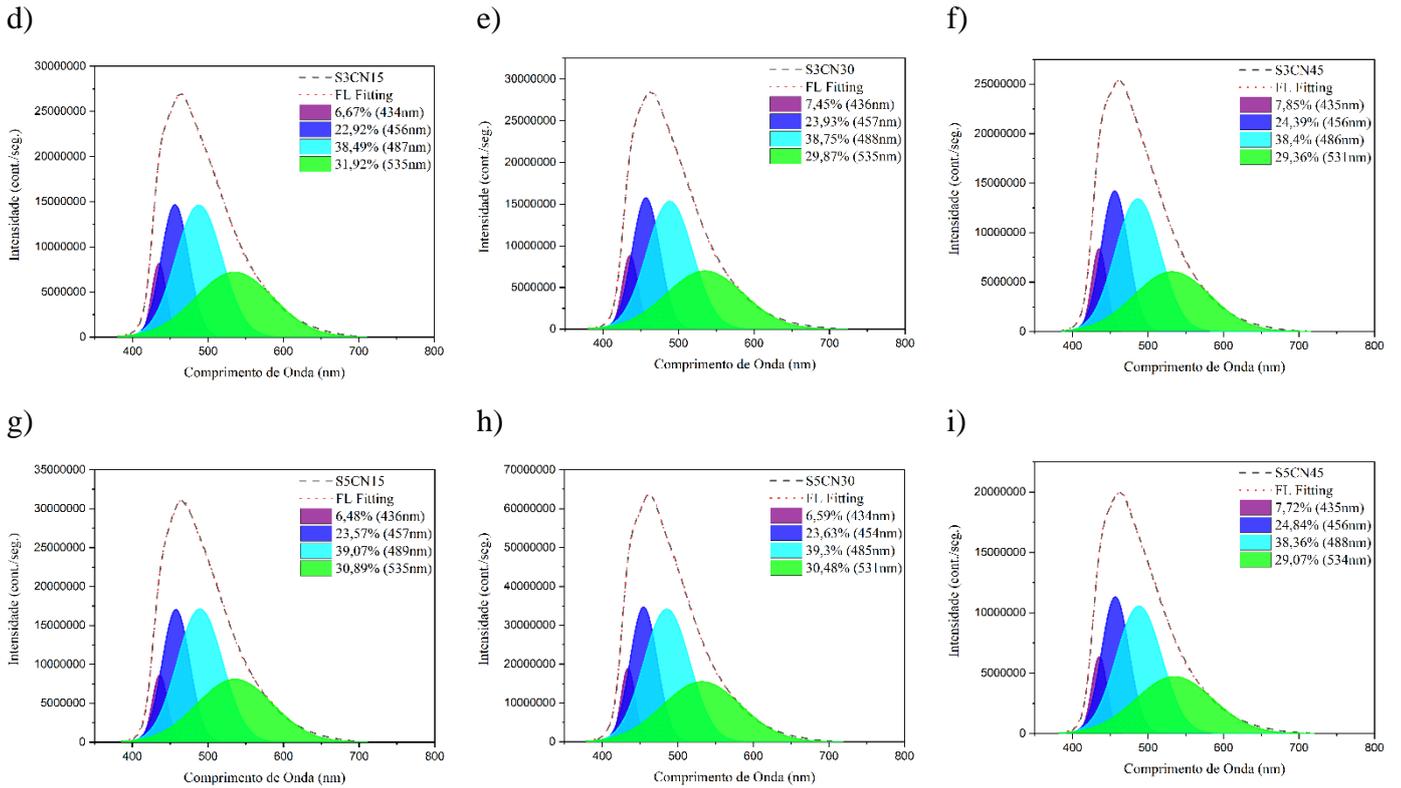
Sczancoski observou que as emissões de SrMoO_4 se tornaram mais intensas à medida δ diminui e β aumenta. (SCZANCOSKI, 2011)

O resultado diferente em detrimento o observado por SCZANCOSKI pode ser relacionado ao fato de que este trabalho consiste em um método diferente, além de se tratar de uma heteroestrutura, o que influencia nos resultados de fotoluminescência.

As deconvoluções também foram feitas para todas as heterojunções, figura 46, utilizando quatro picos (P1: violeta, P2: azul, P3: ciano, e P4: verde), afim de verificar a contribuição de cada cor componente além de observar o tipo de defeitos formados:

Figura 46: Deconvoluções dos Espectros FL para: a) S1CN15, b) S1CN30, c) S1CN45, d) S3CN15, e) S3CN30, f) S3CN45, g) S5CN15, h) S5CN30 e i) S5CN45.





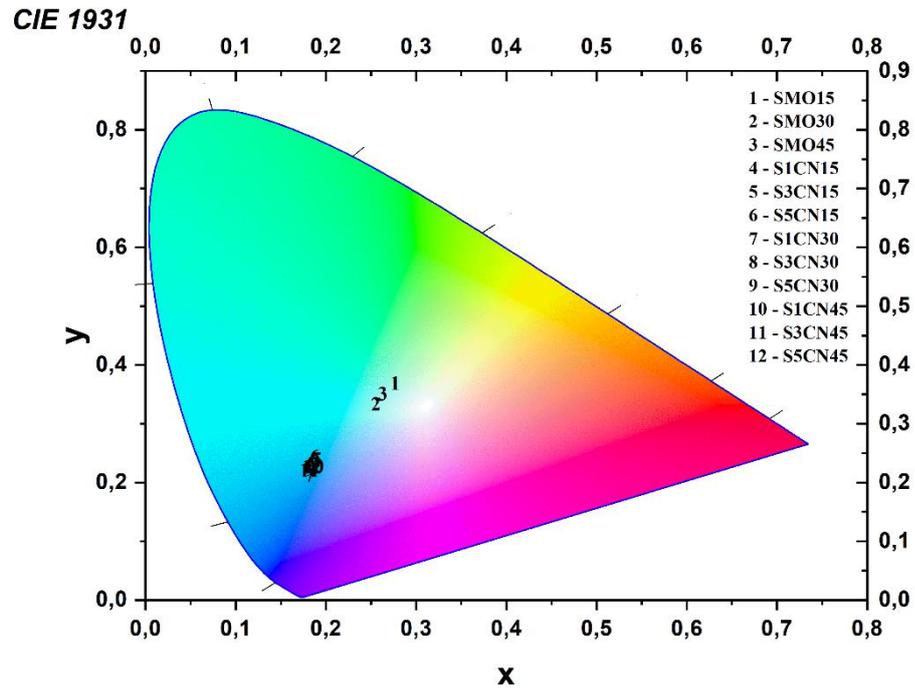
Fonte: Autor

Foi observado que a inserção de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ provocou a formação de defeitos rasos nas heterojunções. O aumento da quantidade do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ aumentou a participação do pico P3 nos espectros devido à contribuição deste pico no espectro do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro. (SOUSA FILHO, 2020)

4.4 CROMATICIDADE

A emissão da luz foi verificada pelo diagrama CIE, figura 47, e suas coordenadas x e y, tabela 8.

Figura 47: Diagrama CIE para todas as amostras



Fonte: Autor

As amostras puras tiveram singelas variações das emissões, o que foi associado à influência da temperatura na FL. Por outro lado, as heterojunções não apresentaram grandes e significativas variações nas emissões de cores entre elas. Deste modo, foi tirada a foto da luz emitida de maior intensidade de uma amostra, figura 48, afim de atestar a cor, em comum, emitida:

Figura 48: Cor do espectro emitido por S5CN30

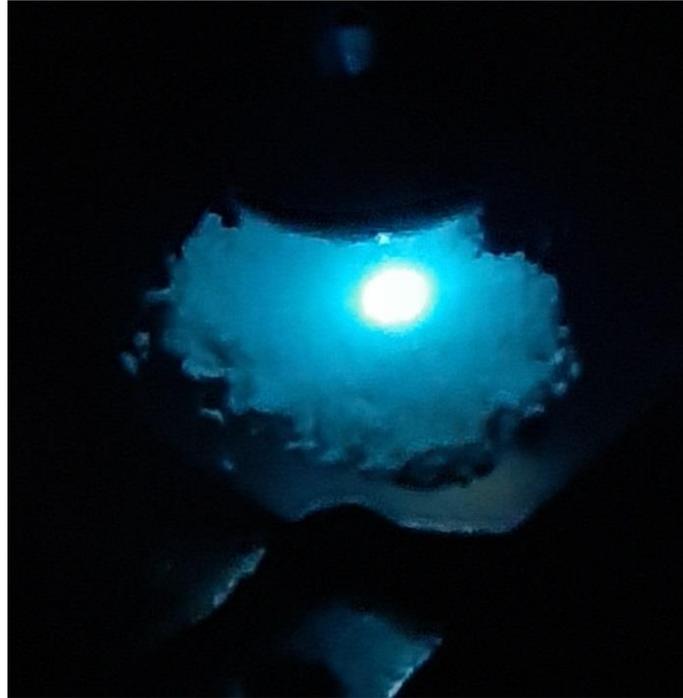


Tabela 8: Coordenadas x e y, CCT, CRI e cor das emissões de todas as amostras

AMOSTRA	x	y	CCT(K)	CRI	Cor
SMO15	0,277	0,369	7860	71	verde claro
SMO30	0,256	0,334	10100	72	azul-esverdeado
SMO45	0,263	0,351	9010	71	azul-esverdeado
S1CN15	0,184	0,222	950000	N/A	azul
S3CN15	0,19	0,24	950000	N/A	azul
S5CN15	0,188	0,245	950000	N/A	azul
S1CN30	0,182	0,213	950000	N/A	azul
S3CN30	0,186	0,233	950000	N/A	azul
S5CN30	0,184	0,224	950000	N/A	azul
S1CN45	0,187	0,223	950000	N/A	azul
S3CN45	0,182	0,223	950000	N/A	azul
S5CN45	0,184	0,227	950000	N/A	azul

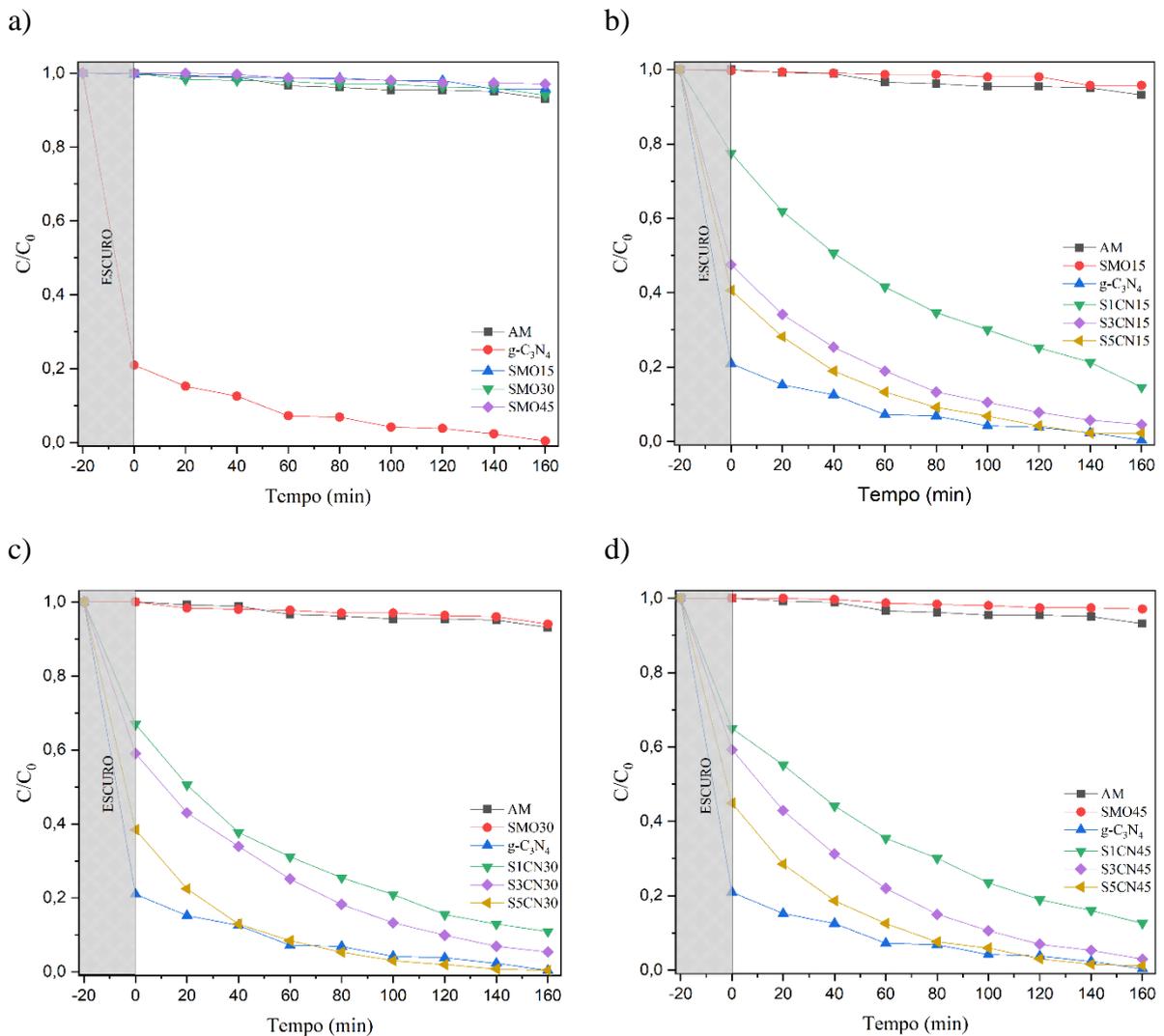
Fonte: Autor

4.5 FOTOCATÁLISE

A atividade fotocatalítica foi investigada avaliando os valores de concentração do corante azul de metileno sob radiação de luz UV. Os resultados da fotodegradação são mostrados na figura 49: a construção da curva C/C_0 foi realizada a partir das curvas de

absorbância variando com o tempo de irradiação. Com o intuito de avaliar o efeito da adição progressiva do $g\text{-C}_3\text{N}_4$, os gráficos foram produzidos com a temperatura de síntese fixa, alterando apenas a quantidade, em gramas, usada de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Para cada temperatura fixa da heterojunção, foi adicionada a amostra pura correspondente à esta temperatura, afim de promover a comparação de maneira equivalente.

Figura 49: Atividade fotocatalítica dos pós na degradação do corante AM: a) amostras puras, b) SxCN15, c) SxCN30 e d) SxCN45, com x variando entre = 1, 3 e 5



Fonte: Autor

As mudanças de temperatura de síntese não influenciaram na atividade fotocatalíticas das amostras SMO. Contudo, é perceptível que a adição de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ aumentou a atividade fotocatalítica do SrMoO_4 . Logo, os resultados positivos da degradação do contaminante orgânico atestam a eficiência da heterojunção. A adição progressiva do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ favoreceu de

modo significativo a fotocatalise, fato atestado pela eficiência catalítica exibida na tabela 8. Além disso, na amostra contendo 0,5g de g-C₃N₄, a fotocatalise teve um desempenho muito semelhante à do g-C₃N₄ puro, o que indica um efeito sinérgico promovido pela heteroestrutura.

A eficiência da atividade fotocatalítica é calculada a partir da equação 16:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (\text{equação 16})$$

Onde η representa a eficiência, C_0 é referente à concentração inicial e C se refere à concentração final.

Tabela 9: Eficiência da fotocatalise na degradação do corante AM

AMOSTRA	EFICIÊNCIA (%)
g-C ₃ N ₄	99,62
SMO15	4,28
SMO30	6
SMO45	2,93
S1CN15	85,44
S3CN15	95,44
S5CN15	97,76
S1CN30	89,13
S3CN30	94,6
S5CN30	99,58
S1CN45	87,34
S3CN45	97
S5CN45	98,82

Fonte: Autor

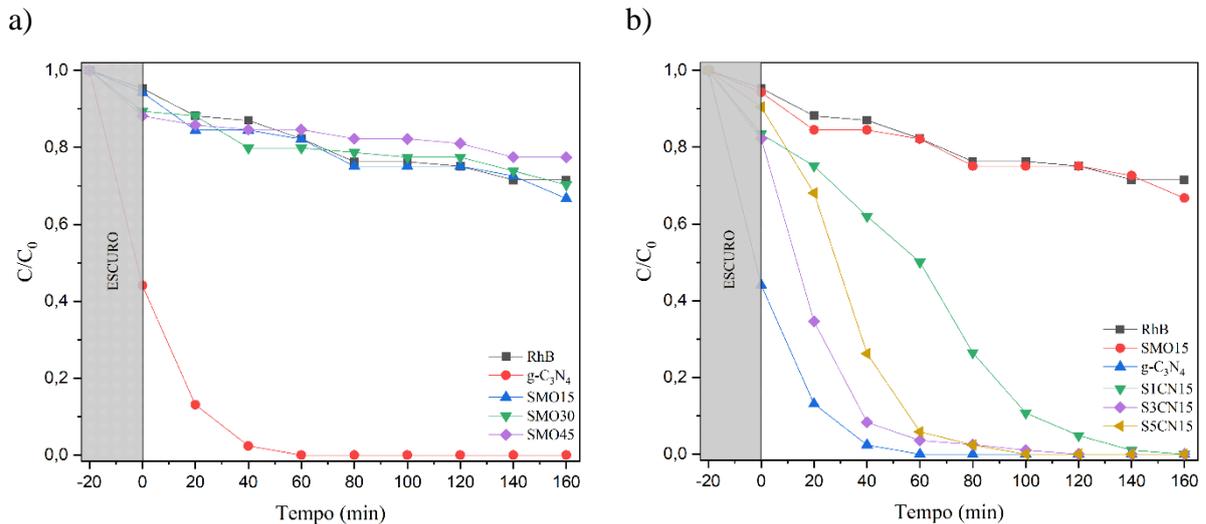
O bom desempenho das heterojunções em alcançar uma eficiência fotocatalítica em mais de 85%, atesta que apesar da leve diminuição do gap, houve a efetiva separação entre os portadores de carga. A amostra S5CN30 foi a que mais degradou por obter o menor gap dentre todas as amostras: 4,15eV.

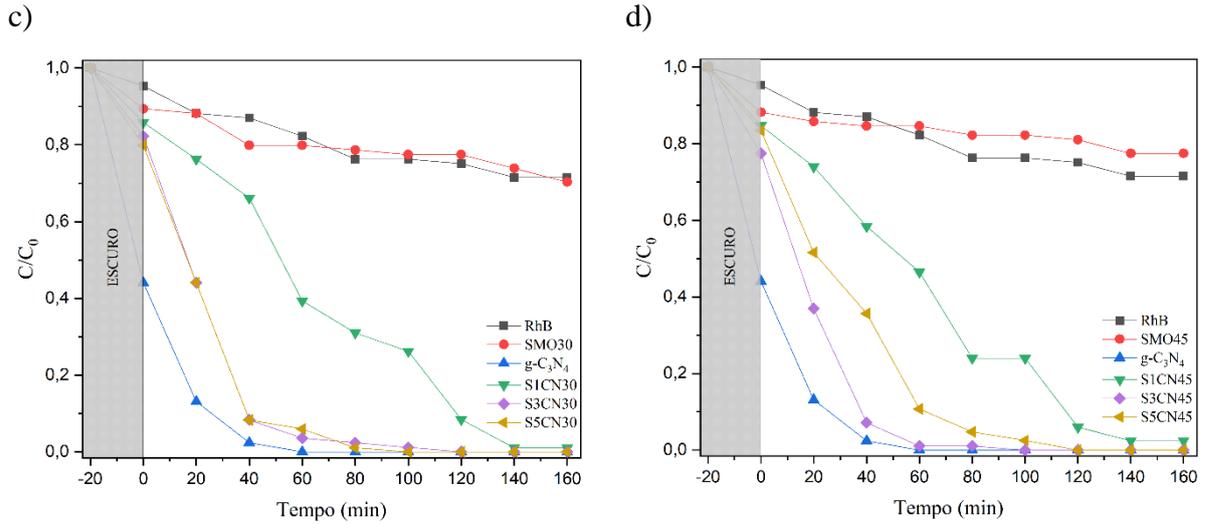
Fu et. al. relataram um efeito contrário ao descrito neste trabalho com a adição progressiva de g-C₃N₄ na degradação do corante AM sob irradiação da luz visível, com duração total em torno de 360min: a atividade fotocatalítica das heterojunções de g-C₃N₄ / TiO₂ primeiro aumenta e depois diminui com o aumento do aditivo de melamina, fato

associado ao excesso de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ que evitou que os poluentes entrassem em contato com o TiO_2 . (FU *et. al.*, 2014)

Devido ao excelente resultado alcançado com a heterojunção na fotodegradação do corante AM, procurou-se investigar também a atividade fotocatalítica destes materiais em outros corantes de mesmo caráter iônico que o AM. Sendo assim, foi avaliada a degradação do corante Rodamina (RhB) e corante Violeta Cristal (VC). Os procedimentos de análise foram os mesmos utilizados para a degradação do corante AM. Os resultados, tanto da atividade fotocatalítica quanto da eficiência, são apresentados nas figuras 50 e 51 e tabelas 10 e 11, respectivamente:

Figura 50: Atividade fotocatalítica dos pós na degradação do corante RhB: a) amostras puras, b) SxCN15 , c) SxCN30 e d) SxCN45 , com x variando entre = 1, 3 e 5





Fonte: Autor

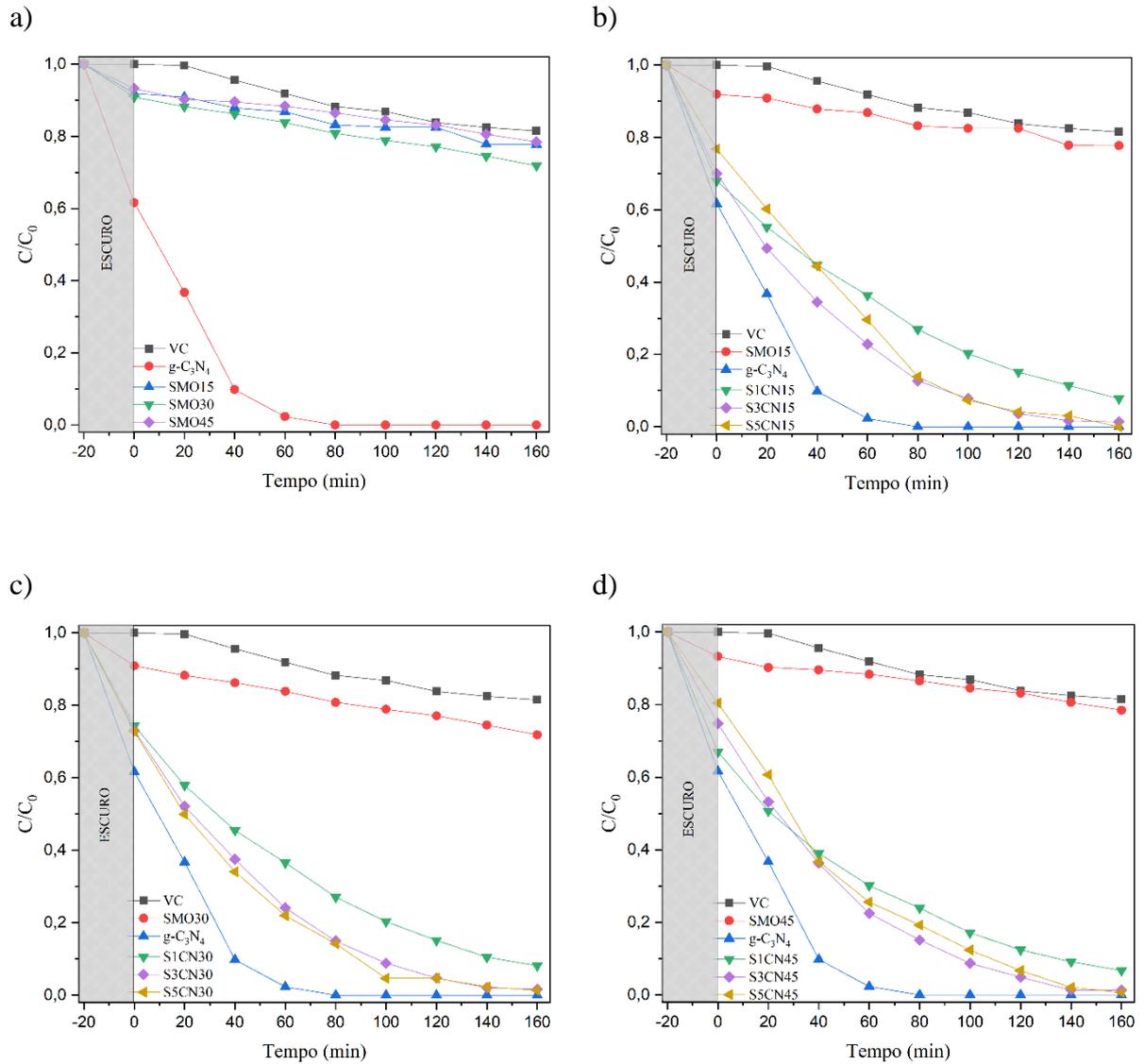
Tabela 10: Eficiência da fotocatalise na degradação do corante RhB

AMOSTRA	EFICIÊNCIA (%)
g-C3N4	100
SMO15	33,25
SMO30	29,68
SMO45	22,53
S1CN15	100
S3CN15	100
S5CN15	100
S1CN30	98,93
S3CN30	100
S5CN30	100
S1CN45	97,62
S3CN45	100
S5CN45	100

Fonte: Autor

Na degradação do corante RhB, a eficiência fotocatalítica foi um pouco acima do que alcançado na degradação do corante AM. Tal resultado pode ser associado ao fato de que o corante RhB possui uma intensidade de absorbância menor do que o AM, influenciando nos resultados. Praticamente todas as heterojunções, excetos S1CN15 e S1CN30, degradaram o corante 100%.

Figura 51: Atividade fotocatalítica dos pós na degradação do corante VC: a) amostras puras, b) SxCN15, c) SxCN30 e d) SxCN45, com x variando entre = 1, 3 e 5



Fonte: Autor

Tabela 11: Eficiência da fotocatalise na degradação do corante VC

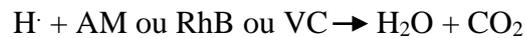
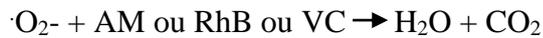
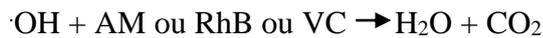
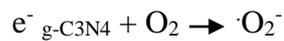
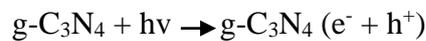
AMOSTRA	EFICIÊNCIA (%)
g-C3N4	100
SMO15	22,26
SMO30	28,15
SMO45	21,55
S1CN15	92,22
S3CN15	98,65
S5CN15	100
S1CN30	91,89
S3CN30	98,32
S5CN30	98,65

S1CN45	93,3
S3CN45	98,69
S5CN45	99,3

Fonte: Autor

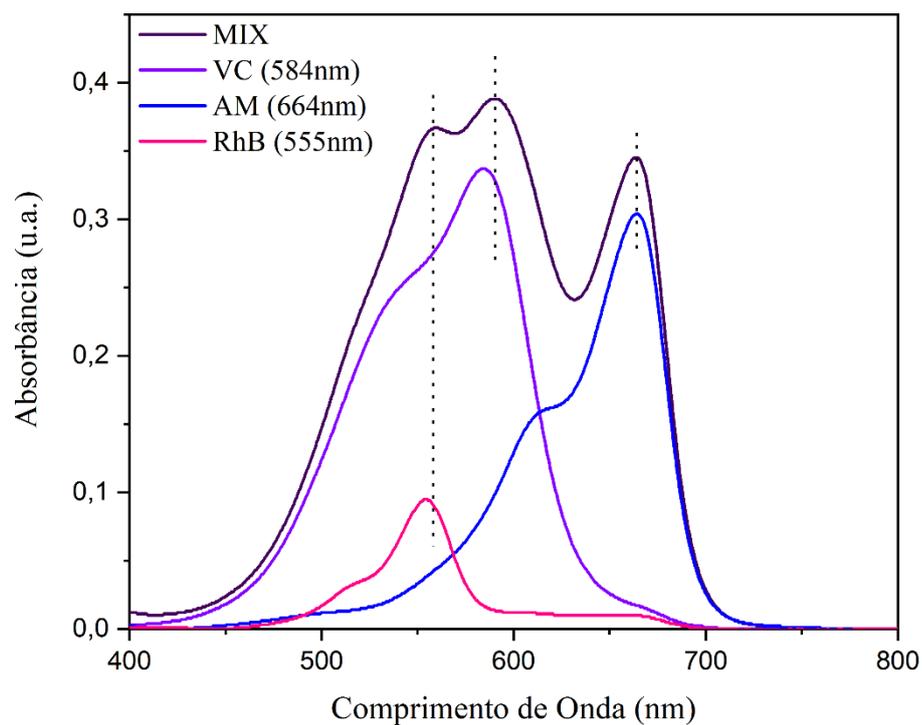
Com o corante VC, a boa eficiência fotocatalítica das heteroestruturas teve um desempenho semelhante à degradação do corante AM, comprovando a alta atividade fotocatalítica promovida pela heterojunção e de que o gap desses materiais influenciam nesta propriedade.

Baseado no esquema Z Direto, o mecanismo das reações fotocatalíticas, pode ser estimado:



Afim de simular uma situação real, um mix dos corantes utilizados acima foi produzido na concentração de 10^{-5} mol/L: foi misturado 1,2ml de cada corante na concentração 10^{-3} mol/L e adicionado 120ml de água destilada para se obter a concentração 10^{-5} mol/L. Para avaliar a degradação desta mistura (AM+RhB+VC), a amostra que teve o melhor desempenho nas degradações de cada corante foi escolhido: S5CN30. Para se obter a curva C/C0 da fotodegradação, inicialmente buscou-se saber a curva de absorvância dessa mistura, figura 49, afim de identificar os picos correspondentes a cada corante:

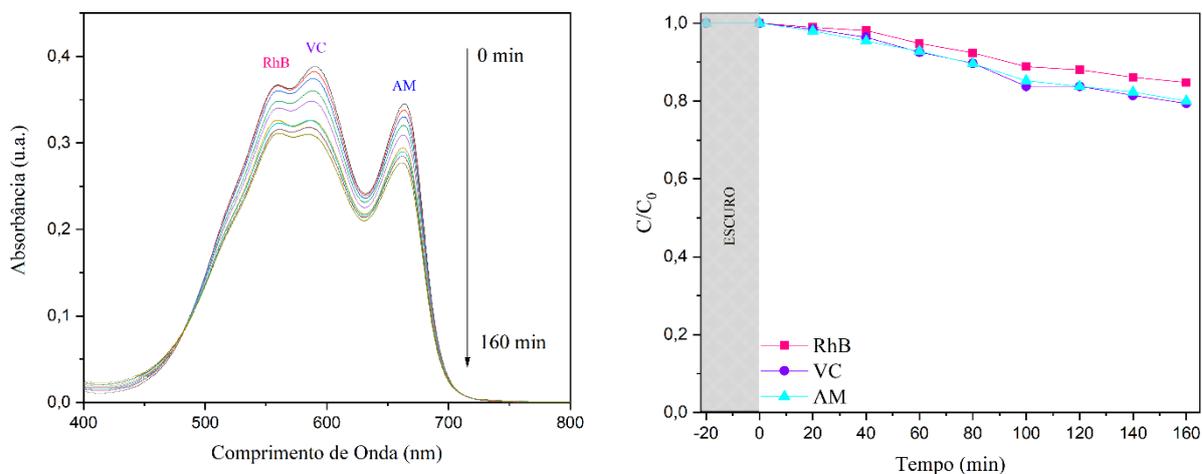
Figura 52: Absorbância do corante Mix



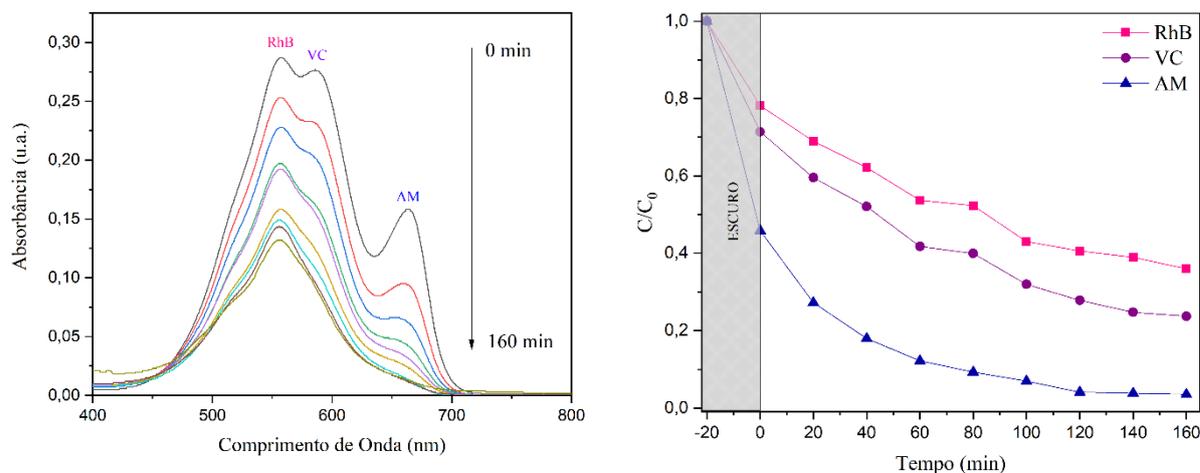
Para um melhor entendimento do comportamento do mix de corantes, foi realizada a medida de absorbância para determinação da absorbância total do mix. Com a caracterização realizada, (figura 49), iniciou-se então o ensaio fotocatalítico de degradação (figura 50):

Figura 53: Absorbância e C/C_0 para: a) corante Mix e b) S5CN30

a)



b)



Fonte: Autor

Tabela 12: Eficiência da fotocatalise na degradação do corante MIX

EFICIÊNCIA		
RhB	VC	AM
64,	76,3	96,5

Fonte: Autor

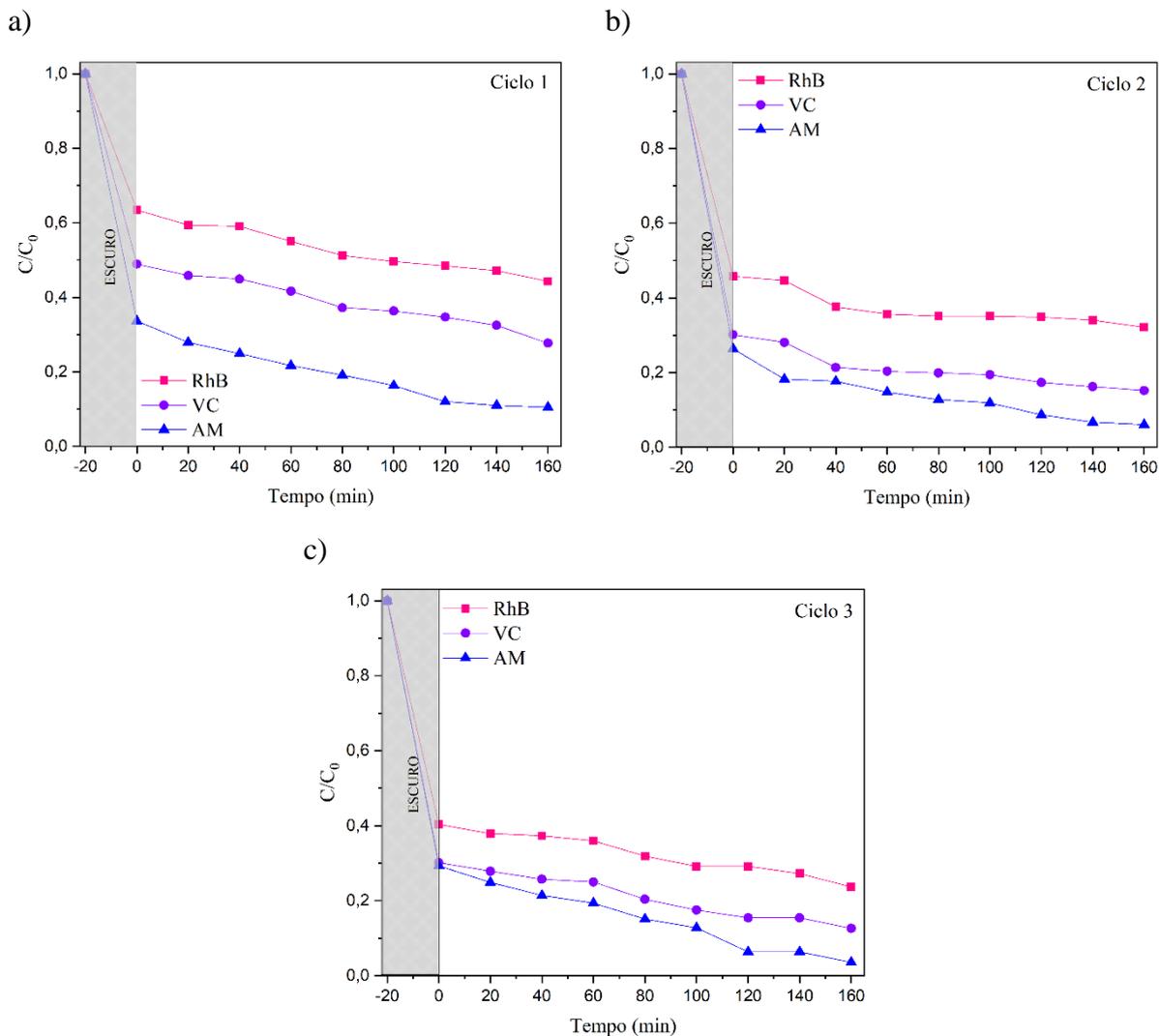
Percebe-se que houve uma alta eficiência na degradação do corante AM (tabela 12), contudo a degradação dos corantes VC e RhB não foram tão satisfatórios. Isto pode ser explicado devido à adsorção dos corantes na superfície do catalisador, já que 3 corantes competem entre si. Além de que, com a produção deste mix, as intensidades de absorbância dos corantes VC e RhB aumentaram, enquanto a intensidade de AM diminuiu. Isto pode ter influenciado, portanto, na eficiência fotocatalítica.

Gunture et. al. realizaram o mix de corantes entre AM, VC e RhB, mantendo a proporção 1:1:1, para avaliar o desempenho fotocatalítico de nanofolhas de grafeno. A degradação teve uma taxa maior para AM, VC e RhB, nesta ordem. Os autores atribuíram essa diferença à complexidade dos corantes e à ocupação competitiva de centros opticamente ativos entre o processo de fotodegradação sobre a superfície das nanofolhas. (GUNTURE *et. al.*, 2019)

Por outro lado, Castro et. al., sintetizaram pós de ZnAlTi na degradação da mistura alaranjado de metila (AO)+ AM. A degradação do AM atingiu altas taxas, apesar de possuir maior absorbância que AO. Contudo, os autores atribuíram este comportamento à baixa concentração de AM comparado com AO. (CASTRO *et. al.*, 2021).

Objetivando avaliar a aplicabilidade desta amostra em situação real, foi realizada três ciclos de reuso com o mix de corantes, adotando os mesmos procedimentos realizados acima (figura 54):

Figura 54: Reuso do S5CN30



Fonte: Autor

A eficiência de cada ciclo é mostrada na tabela 13:

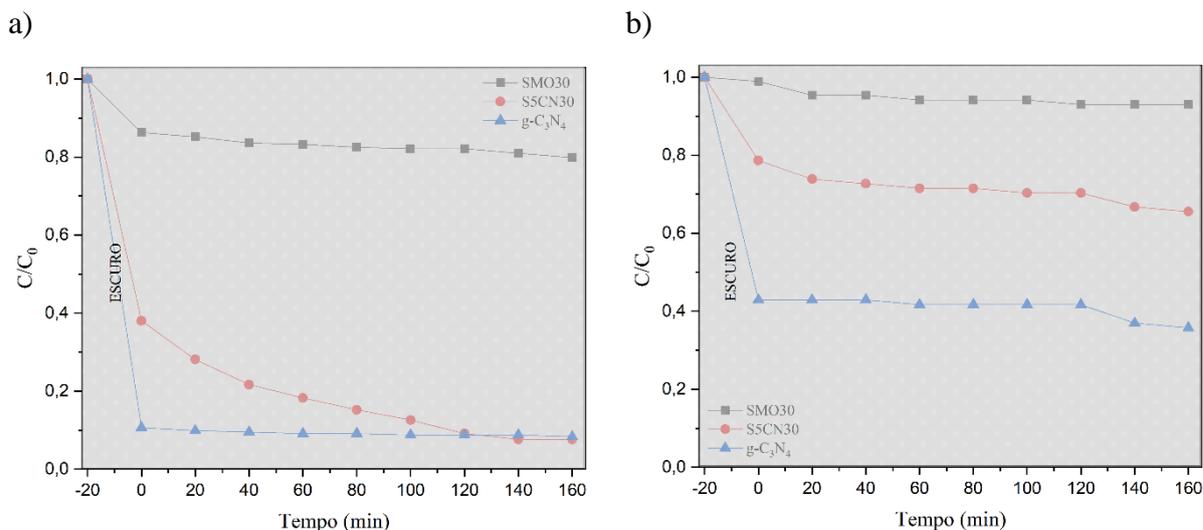
Tabela 13: Eficiência dos ciclos de reuso

EFICIÊNCIA			
	RhB	VC	AM
CICLO 1	55,7	72,3	89,5
CICLO 2	67,8	84,8	93,9
CICLO 3	76,3	87,4	96,4

Fonte: Autor

Foi percebido que a cada ciclo, a degradação dos corantes é melhorada. Isto pode ser causado devido as lavagens realizadas entre um ciclo e outro, o que retira parte do corante que mais adsorve no pó. Para comprovação, o teste de adsorção, feito totalmente sem irradiação da luz UV e adotando os mesmo parâmetros (tempo de retirada da alíquota, tempo total de ensaio) usados nos ensaios fotocatalíticos, foi realizado para os corantes AM e RhB. Os resultados são exibidos na figura 55:

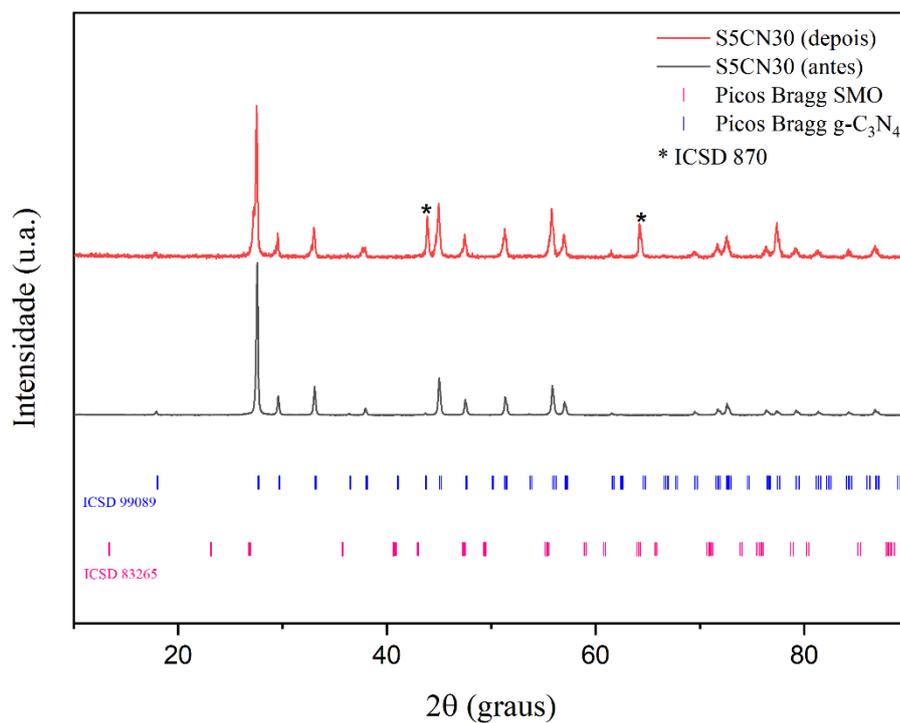
Figura 55: Teste de Adsorção: a) corante AM e b) corante RhB



Fonte: Autor

O resultado mostra que o corante AM possui maior afinidade com o pó, sendo mais facilmente adsorvido do que o outro corante, dificultando, portanto, na degradação dos outros corantes. Essa adesão fica mais atestada no difratograma de Raios-X realizada para verificar a estabilidade do pó (figura 56):

Figura 56: Padrão de DRX para S5CN30 antes e depois do reuso

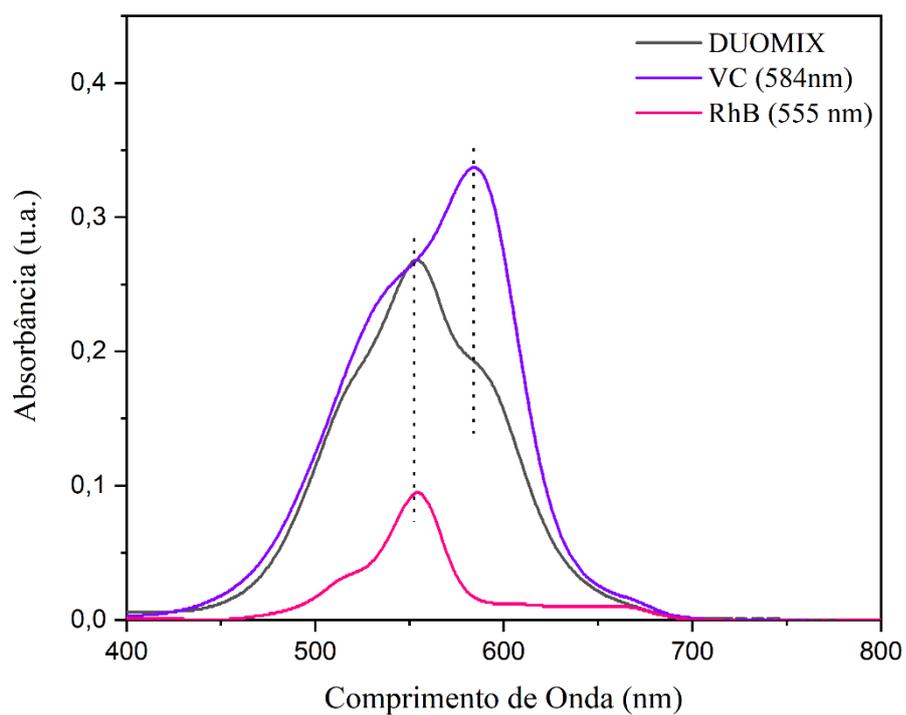


Fonte: Autor

Sendo assim, a análise de DRX permitiu identificar picos referentes ao enxofre, correspondentes à carta ICSD 870, o qual é componente químico do corante AM. Apesar disto, a estrutura do pó S5CN30 foi mantida atestando sua aplicabilidade no tratamento de efluentes.

Para avaliar o efeito do corante AM sob a amostra S5CN30, foi realizada a mistura dos corantes RhB+VC (figura 57) e analisada a sua degradação (figura 58):

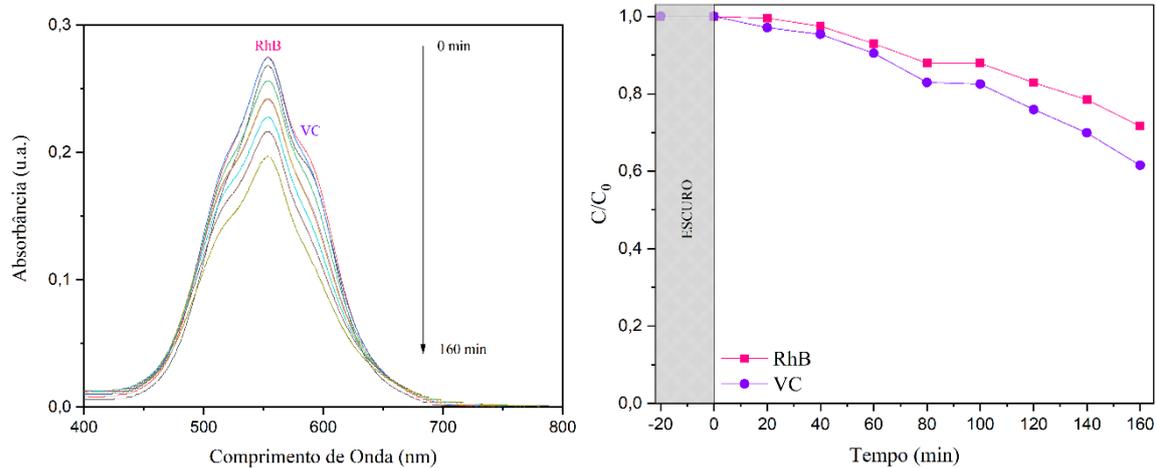
Figura 57: Absorbância do Corante Duomix (AM+VC)



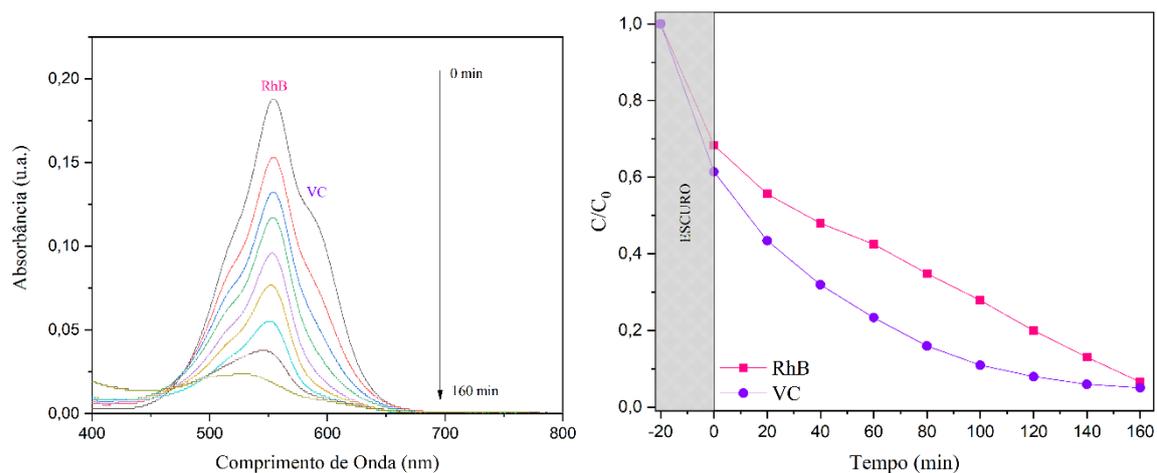
Fonte: Autor

Figura 58: Absorbância e C/C_0 para: a) corante DuoMix e b) S5CN30

a)



b)



A eficiência fotocatalítica (tabela 14) sem a presença do corante AM foi aumentada, o que atesta que o corante AM atrapalha na degradação dos outros corantes catiônicos.

Tabela 14: Eficiência da fotocatalise na degradação do corante Duomix

EFICIÊNCIA	
RhB	VC
93,5	95,9

Fonte: Autor

5

CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

Partículas de SrMoO₄ foram sintetizadas via síntese sonoquímica nas temperaturas de 15, 30 e 45°C. Utilizando este mesmo método, heterojunções de SrMoO₄/x g-C₃N₄, com x = 0,1; 0,3; e 0,5g, foram sintetizados.

Caracterizações estruturais comprovam que a síntese com controle de temperatura é eficaz para a formação de materiais sem presença de fase secundária, com alta cristalinidade e quantidade de fase desejada.

Como consequência, a introdução do g-C₃N₄ reduziu sutilmente o gap do SrMoO₄, contudo, houve a redução da recombinação dos pares e⁻/h⁺ gerados no g-C₃N₄, comprovando, portanto, o efeito sinérgico promovido pela junção. Tais feitos influenciaram significativamente nas propriedades fotocatalíticas e ópticas.

Quanto às propriedades ópticas, a inserção de g-C₃N₄ provocou forte emissão luminescente de cor azul, indicando que defeitos vazios foram gerados. Além disso, a faixa de absorção das heterojunções foram ampliadas para próximo da região visível, quando comparadas com SrMoO₄, o que indica boa interface entre as duas fases. Consequentemente, foi observado que o band-gap destes materiais reduziram consideravelmente, ficando próximo ao valor de *bandgap* do g-C₃N₄ obtido neste trabalho. A partir das avaliações das propriedades ópticas, as heterojunções foram classificadas como sendo do tipo esquema Z direto.

Para avaliar o efeito desta diminuição, as propriedades fotocatalíticas foram avaliadas na degradação de 3 corantes catiônicos: azul de metileno, rodamina B e violeta cristal. Enquanto as amostras puras de SrMoO₄ pouco degradaram os contaminantes, as heterojunções tiveram eficiência catalítica de mais de 85%. A heterojunção de maior eficiência catalítica apresentada foi S5CN30. Diante de tal resultado, a heteroestrutura S5CN30 foi escolhida para avaliar seu desempenho na degradação do mix dos corantes utilizados: o material degrada mais que 60% o mix de corante. Três ciclos de reuso foram realizadas, onde a capacidade fotocatalítica foi mantida sem desestabilizar estruturalmente o material.

Diante destes resultados, a heteroestrutura SrMoO₄/g-C₃N₄ se mostra promissora no tratamento de efluentes, apresentando boa estabilidade e qualidade.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar o teste de adsorção para o corante VC;
- Sintetizar filmes finos da heteroestrutura com finalidade de aplicabilidade em larga escala.

REFERÊNCIAS

REFERENCIAS

ADYA, V. C., *et al.* (2016). Observation of “cool daylight” white light emission from Eu and Tb co-doped SrMoO₄ nano ceramics. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, 203, 35–40.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.10.010>

AKHUNDI, A. *et al.* (2020). Graphitic carbon nitride-based photocatalysts: Toward efficient organic transformation for value-added chemicals production. **Molecular Catalysis**, 488, 110902. doi:10.1016/j.mcat.2020.110902

ALMEIDA, Cláudio Romero Rodrigues de. **Síntese e caracterização das propriedades fotoluminescentes do CaMoO₄ com terras raras obtidos pela técnica de spray pirólise ultrassônico**. 2017. 106f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

ALMEIDA, Marcio Aurélio Pinheiro. **Photoluminescent and photocatalytic properties of iron and manganese tungstates**. 2013. 156f. Tese (Doutorado em Química) – Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

ANDRADE NETO, Nivaldo Freire de. **Estudo das atividades fotocatalítica e antimicrobiana de partículas de AgCl impregnadas com CuO obtidas via síntese sonoquímica**. 2017. 85f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

BAI, Y., *et al.* (2015). Effects of Bi³⁺ ions on luminescence of dumbbell-like SrMoO₄ and SrMoO₄:Eu³⁺ microcrystals. **Chemical Physics Letters**, 637, 127–131. doi:10.1016/j.cplett.2015.08.019

BAO, J. *et al.* (2021) Sc₂CF₂/Janus MoSSe heterostructure: A potential Z-scheme photocatalyst with ultra-high solar-to-hydrogen efficiency, **International Journal of Hydrogen Energy**, 2021, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.220>.

BI, *et al.* (2009). Solvothermal Preparation, Electronic Structure and Photocatalytic Properties of PbMoO₄ and SrMoO₄. **Applied Catalysis B: Environmental**. 91. 135–143. 10.1016/j.apcatb.2009.05.016.

BUENO, R. T. *et al.* (2019) Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Quim. Nova**, v. 42, p. 661-675, 2019.

CAMPOS, A. B. **Preparação e caracterização de pós cerâmicos de Ca (Mo, W) O₄ obtidos pelo método dos precursores poliméricos**. 2007. (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara/SP.

CASTRO, L.V., *et al.* Photocatalytic Degradation of Mixed Dyes in Aqueous Phase by MgAlTi and ZnAlTi Mixed Oxides. **Top Catal** 64, 97–111 (2021).
<https://doi.org/10.1007/s11244-020-01345-5>

- CHAUHAN, V., *et al.* (2020). Bi³⁺ assisted luminescence in SrMoO₄:Sm³⁺ red phosphor. **Journal of Rare Earths**. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.10.014>
- CHAVAN, A. B., *et al.* (2021). Hydrothermal synthesis and luminescence properties of Dy³⁺ doped SrMoO₄ nano-phosphor. **Journal of Luminescence**, 234. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117996>
- CHEN, L., & GAO, Y. (2007). Mechanisms and applications of cell electrochemical technique to prepare luminescent SrMoO₄ thin films. **Chemical Engineering Journal**, 131(1–3), 181–185. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.12.034>
- CHOI G. K. *et al.* (2006) Microwave dielectric properties and sintering behaviors of scheelite compound CaMoO₄. **J Eur Ceram Soc**. 26:2011–2015.
- DANDIA, A. *et al.* Structure cuture and appraisal of catalytic activity of carbon nitride (g-C₃N₄) based materials towards sustainability, **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, Volume 3, 2020, 100039, ISSN 2666-0865, <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100039>.
- DELMONTE, Mauricio Roberto Bomio. Propriedades fotoluminescentes de PbMoO₄ obtidos a partir dos métodos de coprecipitação e processamento hidrotérmico / Mauricio Roberto Bomio Delmonte. – Araraquara : [s.n], 2011 115 f. : il.
- DONG, G. *et al.* (2014). A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 20, 33–50. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2014.04.002
- FU, M., *et al.* (2014). Growth of g-C₃N₄ Layer on Commercial TiO₂ for Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. **Journal of Nanomaterials**, 2014, 1–8. doi:10.1155/2014/869094
- GARCIA, Laurenia Martins Pereira. **Estudo da atividade fotocatalítica dos filmes finos de TiO₂/ In₂O₃ obtidos por spin coating**. 2016. 100f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
- GOMES, Eduardo de Oliveira. **Estudo da influência de surfactantes nas propriedades de BaMoO₄ sintetizados pela técnica hidrotérmica assistida por micro-ondas**. 2018. 81f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.
- GUNTURE, S. A., *et al.* (2019). Soluble Graphene Nanosheets for the Sunlight-Induced Photodegradation of the Mixture of Dyes and its Environmental Assessment. **Scientific Reports**, 9(1). doi:10.1038/s41598-019-38717-1
- HE, X., *et al.* (2021). Heterojunction photocatalysts for degradation of the tetracycline antibiotic: a review. **Environ Chem Lett** 19, 4563–4601 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01295-8>

KAMPALAPURA SWAMY, C., *et al.* (2021). Microwave hydrothermal synthesis of copper induced ZnO/gC₃N₄ heterostructure with efficient photocatalytic degradation through S-scheme mechanism. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 418. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113394>

KEIJI, Y. Sonochemical green technology using active bubbles: Degradation of organic substances in water, **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, Volume 27, 2021, 100411, ISSN 2452-2236, <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100411>. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452223620301085>)

KÜNZEL, R. *et al.* Effects of microwave-assisted hydrothermal treatment and beta particles irradiation on the thermoluminescence and optically stimulated luminescence of SrMoO₄ powders. **Ceramics International**, [s.l.], mar. 2020

LI, W., *et al.* (2020). One-pot fabrication of mesoporous g-C₃N₄/NiS co-catalyst counter electrodes for quantum-dot-sensitized solar cells. **Journal of Materials Science**, 55(24), 10712–10724. doi:10.1007/s10853-020-04672-w

LIU, Y., *et al.* (2020). The photocatalytic performance for Mn-doping SrMoO₄ reduced in H₂/N₂ mixture atmospheres. **Applied Organometallic Chemistry**. doi:10.1002/aoc.5745

LONGO, V. M. *et al.* Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO₃ powders. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 9, p. 097906, 2007. ISSN 1932-7447. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2709992>>

LOVISA, Laura Ximena. **Propriedade fotoluminescente da ZrO₂: Tb⁺³, Eu⁺³, Tm⁺³ obtida pelo método de polimerização de complexos**. 2013. 102 f. Dissertação (Mestrado em Processamento de Materiais a partir do Pó; Polímeros e Compósitos; Processamento de Materiais a part) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

LOVISA, Laura Ximena. **Propriedades Fotoluminescentes do ZnMoO₄ codopado com íons de terras raras obtidos a partir do método sonoquímico**. 2018. 95f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

LOW, J., *et al.* (2017). Heterojunction Photocatalysts. **Advanced Materials**, 29(20), 1601694. doi:10.1002/adma.201601694

LU, M., *et al.* (2014). Constructing atomic layer g-C₃N₄-CdS nanoheterojunctions with efficiently enhanced visible light photocatalytic activity. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 16(39), 21280–21288. doi:10.1039/c4cp02846e

LU, J., *et al.* (2016). One-step synthesis of g-C₃N₄ hierarchical porous structure nanosheets with dramatic ultraviolet light photocatalytic activity. **Materials Science and Engineering: B**, 214, 19–25. doi:10.1016/j.mseb.2016.08.003

LUCAS, Thalles Thadeu Assunção. **Estudo da formação de heterojunção e dopagem em nanotubos de TiO₂: estratégias para melhorar a eficiência na fotossíntese artificial para a geração de hidrogênio**. 2019. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento, Caracterização e

Aplicação de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019. doi:10.11606/D.18.2019.tde-19112019-102838. Acesso em: 2021-10-20.

LUCENA, P. R. *et al.* Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural, **Cerâmica** 50, 138- 144, 2004.

KÜNZEL, R., *et.al.* (2020). Effects of microwave-assisted hydrothermal treatment and beta particles irradiation on the thermoluminescence and optically stimulated luminescence of SrMoO₄ powders. **Ceramics International**, 46(10), 15018–15026. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.032>

MAMAGHANI, A. H., *et. al.* (2019). Systematic variation of preparation time, temperature, and pressure in hydrothermal synthesis of macro-/mesoporous TiO₂ for photocatalytic air treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 378, 156–170. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.04.022>

MARTINS, Nailma de Jesus. **Síntese e caracterização de heteroestruturas de óxido de zinco (ZnO) com nitreto de carbono (C₃N₄) para aplicações fotocatalíticas heterogêneas.** 2020. 117 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2020.

MENDONÇA, Vagner Romito de. **TiO₂ nanocrystals: relationship between morphological, structural parameters and photocatalysis.** 2010. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010

MO, Z., *et. al.* (2015). Synthesis of g-C₃N₄ at different temperatures for superior visible/UV photocatalytic performance and photoelectrochemical sensing of MB solution. **RSC Advances**, 5(123), 101552–101562. doi:10.1039/c5ra19586a

MOMMA, K., & IZUMI, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, 44(6), 1272–1276. doi:10.1107/s0021889811038970

MURALIDHARAN, M., *et. al.* (2015). Enhanced ferromagnetism in Cr doped SrMoO₄ scheelite structured compounds. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 27(3), 2545–2556. doi:10.1007/s10854-015-4057-1

NETO, N. A. *et. al.*(2019) Photocatalytic Properties under Sunlight of Heterostructures AgCl/CuO Obtained by Sonochemical Method. **Plasmonics**, 14, n. 1, p. 79-89, 2019.

NETO, N. F. A *et.al.* (2019). Synthesis and characterization of Ag⁺ and Zn²⁺ co-doped CaWO₄ nanoparticles by a fast and facile sonochemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, 153617. doi:10.1016/j.jallcom.2019.15361

QI, K., *et. al.* (2020). Design of 2D–2D NiO/g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts for degradation of an emerging pollutant. **Research on Chemical Intermediates**, 46(12), 5281–5295. doi:10.1007/s11164-020-04262-0

QIN, Meng-Zhu *et al.* (2021) 2D/2D Heterojunction systems for the removal of organic pollutants: A review, **Advances in Colloid and Interface Science**, Volume 297, 2021, 102540, ISSN 0001-8686, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102540>.

RAMALHO, Onécima Biatriz de Medeiros. **Estudo da atividade fotocatalítica e antimicrobiana de TiO₂ dopada com Fe⁺³ e Pb⁺² obtidas via método sonoquímico**. 2019. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

RANJITA S. *et al.* Graphitic carbon nitride@silver zirconate nanocomposite (gC₃N₄@Ag₂ZrO₃): A Type-II heterojunction for an effective visible light photocatalysis and bacterial photo-inactivation, **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 846, 2020, 155770, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155770>.

REN, X., *et al.* (2021). Hollow mesoporous g-C₃N₄/Ag₂CrO₄ photocatalysis with direct Z-scheme: Excellent degradation performance for antibiotics and dyes. **Separation and Purification Technology**, 270. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118797>

SANTIAGO, Anderson de Azevedo Gomes. **Caracterização das propriedades fotoluminescentes de Ba_{1-x}Zn_xMoO₄ sintetizados pelo método de spray pirólise ultrassônico**. 2017. 93f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

SANTIAGO, A. A. G., *et al.* (2018). Photoluminescent properties of the Ba_{1-x}Zn_xMoO₄ heterostructure obtained by ultrasonic spray pyrolysis. **Ceramics International**, 44(4), 3775–3786. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.161>

SANTOS, D. F.; LOVISA, L. X.; SANTIAGO, A. A. G.; *et al.* Growth mechanism and vibrational and optical properties of SrMoO₄: Tb³⁺, Sm³⁺ particles: green-orange tunable color. **Journal of Materials Science**, New York, Springer, v. 55, n. 20, p. 8610-8629, 2020. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-020-04623-5> > DOI: 10.1007/s10853-020-04623-5.

SANTOS, Valdemir dos. Propriedades Fotoluminescentes do CuMoO₄. 2012. 91f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

SCZANCOSKI, J. C., *et al.* (2008). SrMoO₄ powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties. **Chemical Engineering Journal**, 140(1–3), 632–637. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.01.015>

SCZANCOSKI, Júlio César. **Study on the optical and morphological properties of SrMoO₄ powders processed in hydrothermal systems**. 2011. 213 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

SHEKARDASHT, M. B. *et al.* (2020). Preparation of a novel Z-scheme g-C₃N₄/RGO/Bi₂Fe₄O₉ nanophotocatalyst for degradation of Congo Red dye under visible light. **Diamond and Related Materials**, 108008. doi:10.1016/j.diamond.2020.108008

SHER, M. et. al. (2021). The controlled synthesis of g-C₃N₄/Cd-doped ZnO nanocomposites as potential photocatalysts for the disinfection and degradation of organic pollutants under visible light irradiation. **RSC Advances**, 11(4), 2025–2039. <https://doi.org/10.1039/d0ra08573a>

SOARES, Fernando Camargo. **Síntese de heteroestruturas TiO₂/BiVO₄ via "blocos de construção" para aplicação em fotocatalise heterogênea**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/13187>.

SOUSA FILHO, Idio Alves de. **BUSCA POR FOTOCATALISADORES ATIVOS NO VISÍVEL - ESTUDO DOS SISTEMAS SrSnO₃:N E SrSnO₃/g-C₃N₄**. 2020. 145 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2020.

SOUZA, C. F. d. **Desenvolvimento e aplicação de métodos analíticos para determinação de picoxistrobina e piraclostrobina por cromatografia eletrocinética capilar micelar e de enrofloxacina por fosforimetria em temperatura ambiente**. 2008. (Mestrado em química) - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ.

SU, T., et. al. (2018). Role of Interfaces in Two-Dimensional Photocatalyst for Water Splitting. **ACS Catalysis**, 8(3), 2253–2276. doi:10.1021/acscatal.7b03437

SUN, L., et. al. (2012). Enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C₃N₄-ZnWO₄ by fabricating a heterojunction: investigation based on experimental and theoretical studies. **Journal of Materials Chemistry**, 22(44), 23428. doi:10.1039/c2jm34965e

TADA, H. et. al. (2006) All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO₂ three-component nanojunction system. **Nat Mater**. 2006 Oct;5(10):782-6. doi: 10.1038/nmat1734. Epub 2006 Sep 10. PMID: 16964238.

TANAKA, Marcos Takashi Santos. **Estudo das propriedades fotofísicas de molibdatos de estrôncio dopados com európio (III)**. 2011. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

TEIXEIRA, Claudia Poli de Almeida Barea. **Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados**. Doutorado (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. Campinas, SP: [s.n.], 2002.

THONGTEM, T., et. al. (2010). Luminescence and absorbance of highly crystalline CaMoO₄, SrMoO₄, CaWO₄ and SrWO₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, 506(1), 475–481. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.033>

TOBY, B. H. (2001). EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, 34(2), 210–213. doi:10.1107/s0021889801002242

TOGHAN, A., et.al. (2021). Mesoporous TiO₂@g-C₃N₄ composite: construction, characterization, and boosting indigo carmine dye destruction. *Diamond and Related Materials*, 118. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108491>

TRANQUILIN, R.L. **Estudo das propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas do PbMoO₄ por intermédio do método hidrotermal.** Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Ciência e tecnologia de Materiais, UNESP, Júlio Mesquita Filho, Araraquara-SP, 2013.

VIDYA, S. *et al.* (2012) “Optical and dielectric properties of SrMoO₄ powders prepared by the combustion synthesis method,” **Advances in materials Research**. 1(3), pp. 191–204. doi: 10.12989/AMR.2012.1.3.191.

WANG, H., *et al.* (2014). Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. **Chemical Society Reviews**, 43(15), 5234. doi:10.1039/c4cs00126e

WANG, S., GAO, *et al.* (2020). Structure characterization, optical and photoluminescence properties of scheelite-type CaWO₄ nanophosphors: Effects of calcination temperature and carbon skeleton. **Optical Materials**, 99. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109562>

WANG, S. YAO, *et al.* (2019). Enhanced Photocatalytic Activity of SrMoO₄ via SrMo(O, N)₃ Formation by Annealing in NH₃ Atmosphere. **Journal of Electronic Materials**. 48. 10.1007/s11664-019-07457-3.

WANG, Y. *et al.* (2013) Visible light-driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. **Nanoscale**, v. 5, p. 8326–8339, 2013.

WANG, Y., *et al.* (2017). Doping induced grain size reduction and photocatalytic performance enhancement of SrMoO₄:Bi³⁺. **Applied Surface Science**, 392, 649–657. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.097>

WANG, W., *et al.* (2018). Photocatalytic hydrogen evolution and bacterial inactivation utilizing sonochemical-synthesized g-C₃N₄/red phosphorus hybrid nanosheets as a wide-spectral-responsive photocatalyst: The role of type I band alignment. **Applied Catalysis B: Environmental**, 238, 126–135. doi:10.1016/j.apcatb.2018.07.004

WEN, J., *et al.* (2017). A review on g-C₃N₄ -based photocatalysts. **Applied Surface Science**, 391, 72–123. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>

WU, X.Y., DU, J., LI, H.B., ZHANG, M.F., XI, B.J., FAN, H., ZHU, Y.C., QIAN, Y.T. Aqueous Mineralization Process to Synthesize Uniform ShuttleLike BaMoO₄ Microcrystals at Room Temperature, **Journal Solid State Chem**. v. 180, p.3288–3295, 2007.

YANG, L., *et al.* (2020). Automobile exhaust gas purification material based on physical adsorption of tourmaline powder and visible light catalytic decomposition of g-C₃N₄/BiVO₄. **Ceramics International**. doi:10.1016/j.ceramint.2020.02.029

YANG, Ying, *et al.* (2022) Charge transfer in photocatalysis of direct Z-scheme g-C₃N₄-based ferroelectric heterojunction, **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 893, 2022, 162270, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162270>.

YONG, Z., *et al.* (2015). Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of g-C₃N₄/KTaO₃ Composites under Visible Light Irradiation. **Journal of Nanomaterials**, 2015, 1–7. doi:10.1155/2015/821986

YU, J., *et al.* (2013). Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 15(39), 16883. doi:10.1039/c3cp53131g

YUAN, Y., *et al.* (2021). A review of metal oxide-based Z-scheme heterojunction photocatalysts: actualities and developments. **Materials Today Energy**, 21, 100829. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100829>

XING, G., *et al.* (2011). Morphology-controllable synthesis of SrMoO₄ hierarchical crystallites via a simple precipitation method. **Materials Chemistry and Physics**, 127(3), 465–470. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.02.034>

ZHANG, B. *et al.* In situ synthesis of ultrafine TiO₂ nanoparticles modified g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic activity, **Separation and Purification Technology**, Volume 247, 2020, 116932, ISSN 1383-5866, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116932>.

ZHANG, J. & MA, Z. (2017). Novel β -Ag₂MoO₄ /g-C₃N₄ heterojunction catalysts with highly enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. **RSC Adv.** 7. 2163-2171. 10.1039/C6RA26352F.

ZHANG, W. *et al.* (2018). Synthesis of Ag₃PO₄/G-C₃N₄ Composite with Enhanced Photocatalytic Performance for the Photodegradation of Diclofenac under Visible Light Irradiation. **Catalysts**. 8. 45. 10.3390/catal8020045.

ZHANG, Y., *et al.* (2021). Novel Z-scheme MoS₂/Bi₂WO₆ heterojunction with highly enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, 854. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157224>

ZHAO, L., *et al.* (2015). Fabrication and characterization of hollow CdMoO₄ coupled g-C₃N₄ heterojunction with enhanced photocatalytic activity. **Journal of Hazardous Materials**, 299, 333–342. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.036>

ZHAO, W., *et al.* (2019). A novel Z-scheme Ag₃VO₄/BiVO₄ heterojunction photocatalyst: Study on the excellent photocatalytic performance and photocatalytic mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, 245, 448–458. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.001>

ZHU, B., *et al.* (2015). Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄. **Applied Surface Science**, 344, 188–195. doi:10.1016/j.apsusc.2015.03.086

ZHU, YN, *et al.* (2017). Nanocristais mono-dispersos de SrMoO₄: Síntese, luminescência e fotocatalise. **Journal of Materials Science and Technology** , 33 (8), 834–842. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.03.00>

ZOU, H. *et al.* (2015). Photocatalytic Activity Enhancement of Modified g-C₃N₄ by Ionothermal Copolymerization. **Journal of Materiomics**. 1. 10.1016/j.jmat.2015.10.004

