

TÍTULO DO PROJETO:
Propriedades Físicas de Micro/Nanoestruturas Inorgânicas e Aplicações.

Coordenador: Dr. João Victor Barbosa Moura (CPF: 029.137.033-05)

Titulação: Doutorado em Física / Subárea: Física da Matéria Condensada

Instituição: Universidade Federal do Cariri – Centro de Ciência e Tecnologia – Laboratório de Caracterização de Materiais

Vínculo: Técnico de Laboratório / Área

Dados do Projeto de Pesquisa	
Título do Projeto de Pesquisa:	Propriedades Físicas de Micro/nanoestruturas Inorgânicas e Aplicações
Grande área/área segundo o CNPq:	Ciências Exatas e da Terra / Astronomia-Física
Grupo de Pesquisa Vinculado ao Projeto:	Estudo das Características de Matérias Primas Cerâmicas e Rochas Sedimentares do Estado do Ceará e suas Possíveis Aplicações Industriais
Linha de Pesquisa do Grupo de Pesquisa Vinculado ao Projeto:	Síntese de Materiais Cerâmicos Avançados por Meio de Métodos Químicos
Categoria do Projeto:	<input type="checkbox"/> projeto em andamento já cadastrado na PRPI <input type="checkbox"/> projeto não iniciado, mas aprovado previamente <input checked="" type="checkbox"/> projeto novo, ainda não avaliado
Palavras-chave:	Nanoestruturas; Síntese Hidrotérmica; Técnicas de Caracterização; Fotocatálise.

1. Resumo do projeto

Devido ao crescente interesse pelas questões ambientais, pelo desenvolvimento tecnológico e o entendimento da estabilidade de estruturas de materiais inorgânicos, o presente projeto visa sintetizar materiais nanoestruturados (ou microestruturados) de compostos inorgânicos puros e dopados baseados em Tungstênio, Molibdênio, Titânio, Zircônio, com o objetivo de estudar e caracterizar a composição, a estrutura, a morfologia e as suas propriedades eletrônicas, ópticas, espectroscópicas, processos físicos induzidos por variações de temperatura ou pressão hidrostática, e aplicabilidade dos mesmos.

Apesar das propriedades dos materiais nanoestruturados nas mais variadas morfologias, Tridimensional (3D - nenhuma restrição no crescimento ou confinamento “bulk”), bidimensional (2D - restrição ou confinamento em uma única direção), unidimensional (1D - restrição ou confinamento em duas direções, crescimento preferencial em uma única direção) e zero dimensional (0D - restrição ou confinamento nas três direções, não há crescimento preferencial), estarem sendo amplamente estudadas com uso de ferramentas experimentais e teóricas, ainda existem vários aspectos das propriedades destes sistemas que necessitam de estudos mais aprofundados.

Dentre estes aspectos, destacam-se as propriedades eletrônicas, fotocatalíticas, morfológicas, estruturais e vibracionais. Portanto, investigações experimentais e teóricas são necessárias para explorar as diferentes morfologias e estruturas desses nanomateriais e de como essas poderão ser utilizados em dispositivos eletrônicos, sensores, como remediadores ambientais etc.

O projeto representa um esforço para sedimentar o conhecimento gerado acerca desse tema e, também, formar recursos humanos com visão interdisciplinar nesta área de fronteira da ciência atual, através de intercâmbio com centros de excelência do país, promovendo a inclusão da Universidade Federal do Cariri no cenário do desenvolvimento da micro/nanotecnologia, com ênfase no processo de síntese, funcionalização e caracterização de nanoestruturas que poderão exibir novos fenômenos físicos ainda não relatados na literatura até o presente momento.

Os métodos de preparação empregados serão os processos de coprecipitação, método hidrotérmico e reação de estado sólido. Os materiais produzidos serão caracterizados utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e transmissão (MET), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopias no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Raman etc. Além disso os materiais serão avaliados a evolução da estrutura

cristalina em condições extremas de temperatura e pressão hidrostática, além do desempenho fotocatalítico das nanoestruturas sob irradiação de luz visível na remoção de corantes.

2. Introdução

Estudar as propriedades estruturais, vibracionais e morfológicas de óxidos de metais de transição tem sido um dos objetivos da comunidade científica ao longo dos anos. Isso se deve ao fato de que as propriedades físicas e químicas dessa classe de materiais possibilita o uso dos mesmos nas mais variadas aplicações tecnológicas. A síntese de novos materiais com diversas morfologias, tamanhos e estruturas cristalinas fazem parte do cotidiano da indústria e de grandes centros de pesquisa. Diariamente a comunidade científica vem buscando diferentes rotas de síntese para obtenção de materiais de baixo custo, alta eficiência e sustentáveis. Além das rotas de síntese convencionais, o estudo de materiais em condições extremas de pressão e/ou temperatura é uma ferramenta importante para induzir transições de fases e com isso obter novas estruturas de materiais. Dessa maneira podem ser sintetizados novos materiais com diferentes propriedades com potenciais tecnológicos.

Os óxidos a base de molibdênio e tungstênio têm se destacado por se constituírem modelos interessantes para explorar e obter propriedades novas ou adaptadas, associadas a novos arranjos estruturais quando suas condições termodinâmicas são alteradas. Em particular, condições de altas pressões é uma ferramenta poderosa para sintetizar novas formas desses óxidos estruturalmente diferentes de suas contrapartes sintetizadas em condições ambientes, ou por rotas convencionais. Além disso, vários óxidos com estruturas cristalinas semelhantes aos óxidos de molibdênio e tungstênio são encontrados na crosta terrestre. Portanto, o estudo de seus comportamentos em condições extremas tem importantes implicações geofísicas, uma vez que esses materiais são considerados materiais modelos para melhorar a compreensão das propriedades dos óxidos sob compressão e/ou aquecimento, condições semelhantes às encontradas em camadas interiores da Terra [1].

Estudar as transformações cristalográficas induzidas por pressão e temperatura entre os polimorfos de estruturas inorgânicas é de extrema importância, a fim de estabelecer relações entre fases estáveis e metaestáveis durante diferentes modificações cristalinas, entender o empacotamento desses cristais e a origem das instabilidades de rede, além de explorar novas fases de materiais [2]. Em condições de altas pressões aplicadas sobre um material, devido à redução das distâncias entre os átomos, bem como à redução do volume da célula unitária, é possível sondar o

delicado equilíbrio entre as interações de curto e longo alcance, que é fundamental para compreender o surgimento de muitas propriedades que levam a aplicações [3].

Além das propriedades estruturais, as nanoestruturas vêm sendo envolvidas nas questões ambientais. A pesquisa científica tem buscado desenvolver materiais direcionados ao desenvolvimento sustentável, que estão relacionadas ao consumo de energia e matéria-prima. Cientificamente, esse conceito está ligado a implementação de processos catalíticos, ou seja, no desenvolvimento de processos químicos que atuam em condições de temperatura e pressão atmosférica aproveitando toda matéria-prima fazendo com que a geração de resíduos seja minimizada.

A utilização de estruturas inorgânicas deu uma grande contribuição para a área de fotocatalise, devido à possibilidade de serem produzidos com diferentes morfologias, alta área superficial e tamanho reduzido [4–7]. A fotocatalise é um processo com múltiplas aplicações, principalmente nos campos de remoção de poluição. O processo fotocatalítico trata-se de um procedimento do qual um material (fotocatalizador) é utilizado para acelerar a degradação de poluentes contidos em um meio aquoso por meio da luz [8]. Muitos trabalhos relataram várias rotas de síntese de micro/nanomateriais sem envolver quaisquer aditivos orgânicos ou surfactantes e, recentemente, o interesse aumentou para controlar a forma dos materiais bem como para entender as correlações entre a forma do cristal e suas propriedades [9–15].

As questões ambientais que cercam a presença de efluentes contaminados com corantes é um problema contínuo para a indústria têxtil e as companhias de água e esgoto [16]. A liberação dessas águas residuais coloridas no ecossistema é uma fonte dramática de poluição não estética e tóxica que provoca grandes perturbações na vida aquática [17]. A literatura menciona uma variedade de catalisadores que podem ser usados em processos fotocatalíticos, tais como: CeO_2 , TiO_2 , ZnO , WO_3 , ZnS , CuO , entre outros [18–21]. Entre estes, o TiO_2 é o mais utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes têxteis, por ser barato, não-tóxico, estável em ampla faixa de pH e ser ativado por meio da luz solar [19,22–28]. Contudo, seu *band gap* é relativamente largo, o que limita as aplicações fotocatalíticas sob irradiação de luz visível. Portanto, mesmo sabendo que o óxido de titânio é o fotocatalizador mais utilizado em estudos acadêmicos e até mesmo na indústria, vemos que não é o mais eficiente. Assim é desejável explorar novos e mais eficientes fotocatalisadores movidos a luz visível.

Neste contexto, fica claro que os impactos da produção e estudo de nanomateriais inorgânicos, podem contribuir tanto para a área de aplicação tecnológica bem como em fotocatalise, além de auxiliar no entendimento da formação e do comportamento das propriedades físicas a nível atômico.

Logo, é evidente que as nanoestruturas inorgânicas são ricas em características e que podem, ser estudadas extensamente. Assim, a realização deste projeto torna-se relevante, além de também ser uma forma de continuar a colaboração estabelecida com o grupo da Universidade Federal do Ceará, liderado pelo professor Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire e o grupo da Universidade Federal do Piauí liderado pelo professor Dr. Cleânio da Luz Lima. Grupos que trabalham com medidas de altas pressões e temperaturas em materiais orgânicos e inorgânicos, e disponibiliza os laboratórios para a realização de experimentos de espectroscopia Raman a altas pressões e altas temperaturas.

Dessa forma, este trabalho se justifica principalmente por se tratar de aplicações de grande interesse estratégico tanto do ponto de vista do domínio científico quanto do tecnológico. Do ponto de vista científico, a correta compreensão das propriedades destes materiais sob um contexto mais amplo e geral, permitirá o delineamento correto do papel destes materiais e permitirá avançar na sua compreensão e aplicabilidade. Já, do ponto de vista tecnológico, permitirá o desenvolvimento de aplicações catalíticas desses sólidos.

3. Objetivos

Objetivos Gerais:

- Desenvolver rotas de síntese para produção de nanoestruturas de compostos inorgânicos puros e dopados a base de Tungstênio, Molibdênio, Titânio, Zircônio etc, com diferentes estruturas e morfologias, e avaliar possíveis aplicações acadêmicas e tecnológicas;

Objetivos Específicos:

- Sintetizar nanoestruturas com estruturas e morfologias variadas (nanopartículas, nanotubos, nanofios, etc);
- Investigar as propriedades eletrônicas, vibracionais, morfológicas e estruturais das nanoestruturas sintetizadas;
- Obter um melhor entendimento da morfologia e estrutura atômica das nanoestruturas a partir da combinação de diferentes técnicas experimentais de caracterização;
- Caracterizar as micro/nanoestruturas quanto às suas estabilidades quando submetidas a variação de temperatura e a alta pressão hidrostática;
- Analisar os dados experimentais visando compreender o mecanismo de síntese dos sistemas formados e como as propriedades eletrônicas, morfológicas, vibracionais e estruturais são afetadas pela aplicação da temperatura ou pressão hidrostática;
- Realizar testes fotocatalíticos afim de avaliar o desempenho dos materiais sintetizados na degradação de corantes em meio aquoso.

4. Metodologia

A área principal do esforço desse projeto de pesquisa é a síntese e caracterização das micro/nanoestruturas. Espera-se sintetizar estas estruturas com diferentes morfologias, camadas e tamanhos, dependendo do material e das condições de síntese.

4.1. Processamento hidrotérmico

Entre os vários métodos de síntese de micro/nanoestruturas, os métodos hidrotérmico tem vantagens quando comparado a métodos síntese química convencionais. Em autoclaves (reatores), os solventes podem ser levados à temperaturas muito acima de seus pontos de ebulição, pelo aumento de pressão resultante do aquecimento. A realização de uma reação química em tais condições e utilizando água como solvente é conhecida como processo hidrotérmico.

Na síntese hidrotérmica, o aquecimento da solução aquosa em pressão elevada no interior da autoclave acelera as partículas a altas velocidades fornecendo energia para finalizar a precipitação e induzindo uma agregação aleatória das partículas sólidas, moldando os grãos. O método hidrotérmico prepara nanomateriais com qualidade e cristalização elevada. Este método apresenta baixo custo, é ambientalmente não prejudicial e possibilita o controle de tamanho, morfologia e distribuição de tamanho das partículas e não requerem tratamentos térmicos posteriores.

A síntese hidrotérmica, apresenta algumas vantagens que podem ser pontuadas:

- A reação é efetuada sob condições moderadas, menor ou igual a 200°C;
- Pós com tamanhos nanométricos ou micrométricos podem ser obtidos;
- As formas das partículas podem ser alteradas através dos ajustes das condições da reação, como o tempo e temperatura;
- Os materiais podem apresentar propriedades diferentes daqueles obtidos em altas temperaturas.

Condições de síntese hidrotermal, muitas vezes, resultam em estruturas químicas com defeitos singulares, que não podem ser alcançados a temperaturas muito altas, como nos métodos clássicos, o que pode resultar em materiais com propriedades únicas.

É importante evidenciar que coordenador do projeto possui experiência com o método hidrotérmico para a produção de micro/nanomateriais, com artigos publicados em periódicos internacionais sobre o tema [29–32].

4.2. Caracterização experimental

Os materiais obtidos via síntese hidrotérmica serão previamente caracterizados antes do estudo em condições extremas de pressão e temperatura pelas técnicas descritas abaixo, com intuito de avaliar suas propriedades vibracionais, estruturais, morfológicas e elementares:

- Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM – Scanning Electron Microscopy);
- Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – Transmission Electron Microscopy);
- Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS – Energy Dispersive Spectroscopy)
- Difração de Raios-X (XRD – X-ray Diffraction);
- Espectroscopia Raman;
- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR – Fourier Transform Infrared);
- Espectroscopia de Absorção Ótica no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)
- Análise termogravimétrica (TGA – Thermogravimetric Analysis);
- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – Differential Scanning Calorimeter).

Vale ressaltar que o laboratório de caracterização de materiais da Universidade Federal do Cariri (UFCA) possui a grande maioria dessas técnicas de caracterização com fácil acesso para realização do projeto, e as técnicas que não possui os experimentos serão realizados em laboratórios multiusuários em outros centros de pesquisa.

Com intuito de realizar o estudo das propriedades estruturais e vibracionais das micro/nanoestruturas inorgânicas sob altas pressões, utilizando a técnica de difração de raios-X, serão enviadas propostas de uso da linha de luz de estudo em altas pressões do Sincrotron SIRIUS (EMA beamline). O laboratório conta com estações de trabalho para medidas de difração de raios-X (XRD – X-Ray Diffraction), absorção de raios-X (XAS – do inglês X-Ray absorption), juntamente com espectroscopia Raman, além de células de diamante de altas pressões e sistema de carregamento de gases (He, N, Ar, et) como fluido transmissor de pressão. Os experimentos de Espectroscopia

Raman em condições extremas de temperatura ou pressão hidrostáticas também poderão ser realizados nas dependências dos departamentos de física da Universidade Federal do Ceará (UFC) e/ou da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

Os pesquisadores envolvidos neste projeto (coordenador do projeto e colaboradores externos) possuem vasta experiência com estudo de transições de fase induzidas por condições extremas de pressão e temperatura, com inúmeros artigos científicos publicados em periódicos internacionais qualificados, o que mostra a viabilidade de realização deste projeto de pesquisa [32–36].

4.3. Performance fotocatalítica

A avaliação das propriedades fotocatalíticas serão realizadas utilizando um fotoreator *homemade* e avaliadas com um espectrômetro de absorção no UV-Vis. Neste projeto serão realizados testes fotocatalíticos dos materiais obtidos em corantes catiônicos e aniônicos de corantes têxteis e alimentícios. As análises das performances fotocatalíticas das nanoestruturas obtidas via síntese hidrotérmica serão realizadas nas dependências da Universidade Federal do Cariri (UFCA) nos laboratórios de Caracterização de Materiais e Central Analítica, o que mostra o fácil acesso para realização destes experimentos. O grupo já possui artigos publicados em periódicos internacionais sobre o estudo de nanoestruturas inorgânicas aplicadas em fotocatálise [31].

5. Principais contribuições científicas e tecnológicas do projeto

Este projeto terá impacto direto em diversas áreas, dentre estas pode-se citar:

1. Obtenção de diferentes tipos de nanoestruturas;
2. Avaliação das propriedades vibracionais, ópticas e eletrônicas dos sistemas;
3. Caracterização da estrutura e ajustes dos parâmetros para melhor eficiência;
4. Desenvolvimento de materiais com possíveis aplicação em remediação ambiental;
5. Consolidação da interação entre pesquisadores da UFCA com a UFC e UFPI, bem como intensificar a produção científica experimental da UFCA e do interior do do estado do Ceará;
6. Aumento da presença científica na área de novos materiais e nanociência;
7. Formação de recursos humanos para a área de novos materiais e nanociência em graduação, sobretudo com formação interdisciplinar e com capacidade de resolver problemas concretos através do trabalho experimental;
8. Fortalecimento da pesquisa experimental como forma de alcançar aplicabilidade para os novos materiais, gerando inovação tecnológica e intelectual para o interior do estado do Ceará;
9. Orientação de alunos de graduação (através de trabalho de conclusão de curso e iniciação científica, com a publicação e divulgação dos resultados obtidos em revistas científicas de alto impacto.
10. Possibilidade de produção de patentes intelectuais dos processos utilizados e produtos desenvolvidos.

6. Plano de Atividades

Neste projeto a estratégia de ação a seguir será dividida em várias etapas:

- 1ª - Síntese das amostras;
- 2ª - Montagem experimental do reator fotocatalítico;
- 3ª - Caracterização das amostras obtidas;
- 4ª - Estudo das mostras em condições extremas de pressão e temperatura;
- 5ª - Aplicação das amostras em fotocatalise;
- 6ª - Análise dos resultados, escrita de artigos científicos e patentes de processos e/ou produtos;
- 7ª - Relatórios;
- 8ª - Formação de recursos humanos.

A tabela abaixo mostra esquematicamente o cronograma de execução científica e a ênfase a ser dada a cada etapa:

Etapas	1º semestre	2º semestre	3º semestre	4º semestre	5º semestre	6º semestre
1ª						
2ª						
3ª						
4ª						
5ª						
6ª						
7ª						
8ª						

7. Referências

- [1] P. Botella, R. Lacomba-Perales, D. Errandonea, A. Polian, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, *High-Pressure Raman Scattering of CaWO_4 Up to 46.3 GPa: Evidence of a New High-Pressure Phase*, Inorg. Chem. 53 (2014) 9729–9738. doi:10.1021/ic5012555.
- [2] M. Maczka, W. Paraguassu, P.T.C. Freire, A. Majchrowski, P.S. Pizani, *Lattice dynamics and pressure-induced phase transitions in $\alpha\text{-BaTeMo}_2\text{O}_9$* , J. Phys. Condens. Matter. 25 (2013) 125404. doi:10.1088/0953-8984/25/12/125404.
- [3] M. Maczka, A.G. Souza Filho, W. Paraguassu, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, J. Hanuza, *Pressure-induced structural phase transitions and amorphization in selected molybdates and tungstates*, Prog. Mater. Sci. 57 (2012) 1335–1381. doi:10.1016/j.pmatsci.2012.01.001.
- [4] L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, N.C. Batista, E. Longo, J.A. Varela, M.O. Orlandi, *Growth mechanism and photocatalytic properties of SrWO_4 microcrystals synthesized by injection of ions into a hot aqueous solution*, Adv. Powder Technol. 24 (2013) 344–353. doi:10.1016/j.appt.2012.08.007.
- [5] X.C. Song, Y.F. Zheng, E. Yang, G. Liu, Y. Zhang, H.F. Chen, et al., *Photocatalytic activities of Cd-doped ZnWO_4 nanorods prepared by a hydrothermal process*, J. Hazard. Mater. 179 (2010) 1122–1127. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.03.123.
- [6] D. Li, J. Xue, M. Liu, *Synthesis of $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ microspheres by self-assembly and photocatalytic performances*, New J. Chem. 39 (2015) 1910–1915. doi:10.1039/C4NJ01731E.
- [7] H. Fu, C. Pan, L. Zhang, Y. Zhu, *Synthesis, characterization and photocatalytic properties of nanosized Bi_2WO_6 , PbWO_4 and ZnWO_4 catalysts*, Mater. Res. Bull. 42 (2007) 696–706. doi:10.1016/j.materresbull.2006.07.017.
- [8] F. Fresno, R. Portela, S. Suárez, J.M. Coronado, *Photocatalytic materials: recent achievements and near future trends*, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 2863. doi:10.1039/c3ta13793g.
- [9] Y. Li, G. Wang, K. Pan, W. Zhou, C. Wang, N. Fan, et al., *Controlled synthesis and luminescence properties of rhombic $\text{NaLn}(\text{MoO}_4)_2$ submicrocrystals*, CrystEngComm. 14 (2012) 5015. doi:10.1039/c2ce25414j.
- [10] R. Krishnan, J. Thirumalai, *Up/down conversion luminescence properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})\text{MoO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb/Er}, \text{Yb/Tm}, \text{and Yb/Ho}$) microstructures: synthesis, morphology, structural and magnetic investigation*, New J. Chem. 38 (2014) 3480. doi:10.1039/C4NJ00165F.
- [11] H. Wu, H. Chen, Y. Liu, Y. Lu, D. Zhang, *Highly uniform $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ microspheres: microwave-assisted hydrothermal synthesis, growth mechanism and enhanced luminescent properties*, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 25 (2014) 3109–3115. doi:10.1007/s10854-014-1991-2.

- [12] R. Krishnan, J. Thirumalai, S. Thomas, M. Gowri, *Luminescence and magnetic behaviour of almond like (Na_{0.5}La_{0.5})MoO₄:RE³⁺ (RE=Eu, Tb, Dy) nanostructures*, J. Alloys Compd. 604 (2014) 20–30. doi:10.1016/j.jallcom.2014.03.065.
- [13] R. Krishnan, J. Thirumalai, I.B.S. Banu, A.J. Peter, *Rugby-ball-shaped Na_{0.5}La_{0.5}MoO₄:Eu³⁺ 3D architectures: synthesis, characterization, and their luminescence behavior*, J. Nanostructure Chem. 3 (2013) 14. doi:10.1186/2193-8865-3-14.
- [14] A.M. Kaczmarek, R. Van Deun, *Rare earth tungstate and molybdate compounds - from 0D to 3D architectures.*, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 8835–48. doi:10.1039/c3cs60166h.
- [15] J. Liu, B. Xu, C. Song, H. Luo, X. Zou, L. Han, et al., *Shape-controlled synthesis of monodispersed nano-/micro- NaY(MoO₄)₂ (doped with Eu₃₊) without capping agents via a hydrothermal process*, CrystEngComm. 14 (2012) 2936. doi:10.1039/c2ce06447b.
- [16] N. Kannan, M.M. Sundaram, *Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study*, Dye. Pigment. 51 (2001) 25–40. doi:10.1016/S0143-7208(01)00056-0.
- [17] a Houas, *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water*, Appl. Catal. B Environ. 31 (2001) 145–157. doi:10.1016/S0926-3373(00)00276-9.
- [18] A. Chithambararaj, N.S. Sanjini, A.C. Bose, S. Velmathi, *Flower-like hierarchical h-MoO₃: new findings of efficient visible light driven nano photocatalyst for methylene blue degradation*, Catal. Sci. Technol. 3 (2013) 1405–1414. doi:10.1039/C3CY20764A.
- [19] C.P.A.B. Teixeira, W.F. Jardim, *Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos*, Cad. Temático. 03 (2004) 1–83.
- [20] M. Saquib, M. Muneer, *Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source*, Dye. Pigment. 53 (2002) 237–249. doi:10.1016/S0143-7208(02)00024-4.
- [21] A.M. Algubili, E.M. Alrobayi, A.F. Alkaim, *Photocatalytic degradation of remazol brilliant blue dye by ZnO / UV process*, Int. J. Chem. Sci. 13 (2015) 911–921.
- [22] H.A.J.L. Mourão, V.R. de Mendonça, A.R. Malagutti, C. Ribeiro, *Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica*, Quim. Nova. 32 (2009) 2181–2190. doi:10.1590/S0100-40422009000800032.
- [23] D. Marković, B. Jokić, Z. Šaponjić, B. Potkonjak, P. Jovančić, M. Radetić, *Photocatalytic Degradation of Dye C.I. Direct Blue 78 Using TiO₂ Nanoparticles Immobilized on Recycled Wool-Based Nonwoven Material*, CLEAN - Soil, Air, Water. 41 (2013) n/a–n/a. doi:10.1002/clen.201200413.
- [24] C. Hu, J.C. Yu, Z. Hao, P.K. Wong, *Photocatalytic degradation of triazine-containing azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions*, Appl. Catal. B Environ. 42

(2003) 47–55. doi:10.1016/S0926-3373(02)00214-X.

- [25] C. Guo, J. Xu, Y. He, Y. Zhang, Y. Wang, *Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over one-dimensional TiO₂ catalysts under simulated solar irradiation*, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 3798–3803. doi:10.1016/j.apsusc.2010.11.152.
- [26] S.B. Bukallah, M.A. Rauf, S.S. Ashraf, *Photocatalytic decoloration of Coomassie Brilliant Blue with titanium oxide*, Dye. Pigment. 72 (2007) 353–356. doi:10.1016/j.dyepig.2005.09.016.
- [27] R.S. Dariani, A. Esmaeili, A. Mortezaali, S. Dehghanpour, *Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles*, Opt. - Int. J. Light Electron Opt. 127 (2016) 7143–7154. doi:10.1016/j.ijleo.2016.04.026.
- [28] A. Chithambararaj, N.S. Sanjini, A.C. Bose, S. Velmathi, *Flower-like hierarchical h-MoO₃: new findings of efficient visible light driven nano photocatalyst for methylene blue degradation*, Catal. Sci. Technol. 3 (2013) 1405–1414. doi:10.1039/C3CY20764A.
- [29] J.V.B. Moura, T.S. Freitas, R.P. Cruz, R.L.S. Pereira, A.R.P. Silva, A.T.L. Santos, et al., *β -Ag₂MoO₄ microcrystals: Characterization, antibacterial properties and modulation analysis of antibiotic activity*, Biomed. Pharmacother. 86 (2017) 242–247. doi:10.1016/j.biopha.2016.12.016.
- [30] J.V.B. Moura, T.S. Freitas, A.R.P. Silva, A.T.L. Santos, J.H. da Silva, R.P. Cruz, et al., *Synthesis, characterizations, and antibacterial properties of PbMoO₄ nanocrystals*, Arab. J. Chem. 11 (2018) 739–746. doi:10.1016/j.arabjc.2017.12.014.
- [31] J.V.B. Moura, G.S. Pinheiro, J.V. Silveira, P.T.C. Freire, B.C. Viana, C. Luz-Lima, *NaCe(MoO₄)₂ microcrystals: Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic performance*, J. Phys. Chem. Solids. 111 (2017) 258–265. doi:10.1016/j.jpcs.2017.08.011.
- [32] J.V.B. Moura, G.S. Pinheiro, P.T.C. Freire, J.M. Filho, G.D. Saraiva, B.C. Viana, et al., *High-pressure Raman scattering on Fe₂(MoO₄)₃ microcrystals obtained by a hydrothermal method*, Vib. Spectrosc. 87 (2016) 88–93. doi:10.1016/j.vibspec.2016.09.011.
- [33] J.V.B. Moura, J.G. da Silva Filho, P.T.C. Freire, C. Luz-Lima, G.S. Pinheiro, B.C. Viana, et al., *Phonon properties of β -Ag₂MoO₄: Raman spectroscopy and ab initio calculations*, Vib. Spectrosc. 86 (2016) 97–102. doi:10.1016/j.vibspec.2016.06.009.
- [34] J.V.B. Moura, C. Luz-lima, G.S. Pinheiro, P.T.C. Freire, *Temperature-induced isostructural phase transition on NaCe(MoO₄)₂ system: A Raman scattering study*, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 208 (2019) 229–235. doi:10.1016/j.saa.2018.10.017.
- [35] J.V.B. Moura, J.V. Silveira, J.G. da Silva Filho, A.G. Souza Filho, C. Luz-Lima, P.T.C. Freire, *Temperature-induced phase transition in h-MoO₃: Stability loss*

mechanism uncovered by Raman spectroscopy and DFT calculations, Vib. Spectrosc. 98 (2018) 98–104. doi:10.1016/j.vibspec.2018.07.008.

- [36] J.V. Silveira, J.V.B. Moura, C. Luz-Lima, P.T.C. Freire, A.G. Souza Filho, *Laser-induced thermal effects in hexagonal MoO₃ nanorods*, Vib. Spectrosc. 98 (2018) 145–151. doi:10.1016/j.vibspec.2018.08.005.