



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



**SÍNTESE DO VANADATO DE MANGANÊS PELO MÉTODO
DE PRECIPITAÇÃO E ESTUDO DA SUA ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA**

Nulliany Cristina Silva da Silva

MANAUS-AM
2023

Nulliany Cristina Silva da Silva

**SÍNTESE DO VANADATO DE MANGANÊS PELO MÉTODO DE
PRECIPITAÇÃO E ESTUDO DA SUA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

Dissertação de Mestrado submetida ao
Programa de Pós-Graduação em Física
da Universidade Federal do Amazonas
como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Física

Orientadora: Prof. ^a Dr. ^a Içamira Costa Nogueira

MANAUS-AM
2023

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S586s Silva, Nulliany Cristina Silva da
Síntese do vanadato de manganês pelo método de precipitação e estudo da sua atividade fotocatalítica / Nulliany Cristina Silva da Silva . 2023
74 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Içamira Costa Nogueira
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Pirovanadato de manganês. 2. Método de precipitação. 3. Atividade fotocatalítica. 4. Nanocristais $Mn_2V_2O_7$. I. Nogueira, Içamira Costa. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e a Nossa Senhora Aparecida por sua interseção e por guiar meus passos.

A minha tia Joana e a minha avó Raimunda (*in memoriam*) pelos ensinamentos aos quais lhes serei eternamente grata.

Agradeço aos meus pais, Maria Shirley e Carlos Freitas, por seu apoio e amor incondicional.

Agradeço ao meu noivo Felipe Ribeiro, grande amor da minha vida, por seu apoio, compreensão e carinho.

A minha família, Jean Alesi, Maria Auxiliadora, Maria Antonieta, Edvaldo Viana, Eules Santos e Luiz Carlos Santos pelo amor, confiança e motivação depositados em mim.

A minha Orientadora, Professora Içamira Nogueira, pelo seu conhecimento transmitido a mim, por sua competência e dedicação no ato de ensinar e por ter me acolhido com carinho.

Ao professor Fidel Zayas pelo incentivo e por sua incansável disposição em ensinar e ajudar.

Aos amigos que esta instituição de ensino me presenteou: Igor Chicolet, Clilton Assis, Antônio Lopes, Cássio Maciel e Vinícius de Paula pela atenção, ensinamentos e convivência enriquecedora durante esta jornada.

Aos professores da banca pelas futuras contribuições a esse trabalho.

À Professora Jaqueline de Araújo pelo apoio nas medidas de DRX.

A todos do LIEC e LNNano pelas medidas realizadas que foram indispensáveis na realização deste trabalho.

Aos meus filhos pets, Cb Ribeiro, D.Laika pela companhia e momentos de distrações.

À CAPES pelo suporte técnico e financeiro.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplo de minerais cuja composição contem vanádio.	8
Figura 2 - Diferentes cores do vanádio com base nos seus diferentes estados de oxidação.	9
Figura 3 - Diagrama da especiação de vanádio: logaritmo da concentração de vanádio em função do pH da solução.	9
Figura 4 - Representação esquemática da estrutura do vanadato.....	10
Figura 5 - Difrátogramas das fases α e β do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ a 150 K (-123 °C) e 403 K (130 °C), respectivamente.	11
Figura 6 - Estrutura da célula unitária da β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ e α - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	12
Figura 7 - Fórmula estrutural RhB.....	19
Figura 8 - Fórmula estrutural do azul de metileno.	20
Figura 9 - Esquema Representativo da produção do par e^-/h^+ e dos radicais oxidativos.	22
Figura 10 - Síntese do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ pelo Método 1.....	24
Figura 11 - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ obtido pelo Método 6.	25
Figura 12 - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ obtido pelo Método 7.	26
Figura 13 - Câmara fotocatalítica.	29
Figura 14 – Difrátograma da amostra obtida pelo Método 1.....	31
Figura 15 - Difrátograma da amostra sintetizada pelo Método 2.....	32
Figura 16 - Difrátograma da amostra sintetizada pelo Método 3.....	33
Figura 17 - Difrátograma da amostra sintetizada pelo Método 4.....	34
Figura 18 - Difrátograma da amostra sintetizada pelo Método 5.....	35
Figura 19 - Difrátograma da amostra sintetizada pelo Método 6.....	36
Figura 20 - Difrátograma da amostra sintetizada pelo Método 7.....	37
Figura 25 - Evolução estrutural das amostras sintetizadas pelos Métodos 6 e 7.....	42

Figura 26 - Gráfico obtido a partir do Refinamento de Rietveld – $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ - 410 °C/1h.	43
Figura 27 - Gráfico obtido a partir do Refinamento de Rietveld – $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ - 430 °C/1h.	43
Figura 28 - Gráfico obtido a partir do Refinamento de Rietveld – $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ - 560 °C/1h.	44
Figura 29 - a) Célula unitária da fase β -$\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$; b) Poliedros de manganês e vanádio.	46
Figura 30 - Tamanho médio do cristalito calculado pelo método de Williamson-Hall....	47
Figura 31 - Imagens de MET de campo claro. Amostras obtidas pelo método 6 calcinadas a 410 °C/1h (Figura 31a-b), 430 °C/1h (Figuras 31 c-d) e 560 °C/1h (Figuras 31 e-f).....	49
Figura 32 - Imagens de MET de campo claro. Amostras obtidas pelo método 7 calcinadas a 410 °C/1h (Figura 32 a-b), 430 °C/1h (Figuras 32c-d) e 560 °C/1h (Figuras 32 e-f).....	50
Figura 33 - Espectros de absorbância UV-Vis dos cristais de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ tratados termicamente a 410°C/1h.....	52
Figura 34 - Espectros de absorbância UV-Vis dos cristais de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ tratados termicamente a 430 °C/1h.....	52
Figura 35 - Comparação dos padrões difratométricos.....	53
Figura 36 - Equilíbrio adsorção-dessorção da RhB e do MB na superfície dos fotocatalisadores.	54
Figura 37 - Fotólise e ensaios fotocatalíticos dos corantes RhB e MB frente aos fotocatalisadores.	55
Figura 38 – Avaliação fotocatalítica dos corantes RhB e MB.	56
Figura 39 - Gráfico da reação cinética de pseudo- primeira ordem da degradação dos corantes RhB e MB em função do tempo de exposição. Métodos 6 e 7.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Transição estrutural do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ registrada in situ.	11
Tabela 2 - Reagentes, fórmula molecular e pureza dos reagentes	23
Tabela 3 - Equipamentos, marca e modelo.	23
Tabela 4 - Parâmetros experimentais alterados.	26
Tabela 5 - Valores dos intervalos de temperatura e referentes aos eventos térmicos - Método 6.	41
Tabela 6 - Valores dos intervalos de temperatura e referentes aos eventos térmicos - Método 7	41
Tabela 7 - Valores dos parâmetros de rede obtidos a partir do refinamento e comparação dos valores com as fichas cristalográficas ICSD No.81994 e ICSD No. 81993.....	45
Tabela 8 – Valores da porcentagem das fases e volume da célula unitária presentes em cada amostra.	45
Tabela 9 - Valores dos índices de confiabilidade dos refinamentos.	46
Tabela 10 - Tamanho dos cristalitos e microdeformação das amostras calculado pelo método de Williamson-Hall.	48
Tabela 11 - Máximos de adsorção RhB e MB.	54
Tabela 12 - Valores da constante k, R^2 e taxa de degradação dos corantes.	57

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

R_{∞}	Absorção infinitesimal da radiação por uma amostra em função do padrão
TGA	Análise Termogravimétrica
θ	Ângulo de difração
Å	Angstrom
α, β e γ	Ângulos internos da célula unitária
MB	Azul de Metileno
BC	Banda de Condução
BV	Banda de valência
$h +$	Buracos
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
R^2	Coefficiente de Determinação Linear
λ	Comprimento de onda
C	Concentração
C_0	Concentração inicial
dt	Derivada do tempo
DRX	Difração de Raios X
e^-	Elétron
E_{gap}	Energia do “band gap”
UV – Vis	Ultravioleta- Visível
R_p	Factor R de perfil
$\alpha - \text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	Alfa vanadato de manganês
$\beta - \text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	Beta vanadato de manganês
Re	Fator R esperado
R_{wp}	Fator R peso esperado
$h\nu$	Fóton de energia
χ^2	Goodness of fit
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database

Y_{obs}	Intensidade observada
Y_{calc}	Intensidade calculada
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
β	Largura à meia altura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
Mn	Manganês
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
pH	Potencial de Hidrogênio
POA's	Processos Oxidativos Avançados
HO•	Radicais hidroxilas
O₂^{•-}	Radicais Superóxidos
HO₂^{•-}	Radicais hidroperoxilas
RhB	Rodamina B
T	Temperatura
t	Tempo
dTG	Termogravimetria derivada
v	Velocidade de reação
MVO	Vanadatos a base de manganês
V	Vanádio

RESUMO

A fotocatalise heterogênea faz parte dos Processos Oxidativos Avançados no qual é possível utilizar semicondutores que podem ser excitados por radiação visível ou ultravioleta, gerando radicais que atuam na degradação de poluentes orgânicos. A fim de avaliar o potencial fotocatalítico da fase β do pirovanadato de manganês ($\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$), no presente trabalho, cristais $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ foram sintetizados com sucesso pelo método de precipitação em solução homogênea, tendo como agente precipitante, a ureia. Os precipitados obtidos foram submetidos à análise térmica para a determinação das temperaturas de tratamento. Posteriormente, as amostras foram caracterizadas estruturalmente por Difração de Raios-X (DRX) acompanhado de refinamento pelo método de Rietveld. As morfologias das partículas foram observadas por meio da Microscopia Eletrônica de Transmissão e as propriedades ópticas foram investigadas por Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível. A partir das análises estruturais foi possível determinar que a partir de 410 °C/1h houve a formação dos cristais de $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ monofásicos. Em 560 °C/1h foi observado um início de transição de fase, sendo referente a fase $\alpha\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Pela análise morfológica é possível visualizar que as partículas monofásicas têm formato de placas e estas são formados por cristalitos menores, sugerindo um mecanismo de crescimento por “oriented attachment”. A partir da caracterização por espectroscopia no UV-vis, foi possível calcular a energia de *band gap* das amostras, apresentando valores entre 4,04 e 4,11 eV. A eficiência fotocatalítica foi avaliada por meio da taxa de degradação dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno em solução aquosa na presença de radiação UVc. Os cristais de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ apresentaram baixa atividade fotocatalítica, no qual não foi constatado degradação para o corante rodamina B. O corante azul de metileno apresentou um percentual de 47% de degradação na presença do catalisador obtido pelo Método 6.

Palavras-chaves: Pirovanadato de manganês, método de precipitação, atividade fotocatalítica.

ABSTRACT

Photocatalysis is part of the Advanced Oxidative Processes. It is possible to use semiconductors that can be excited by visible or ultraviolet radiation, generating radicals that act to degrade organic pollutants. In the present work, manganese vanadate ($\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$) crystals were synthesized by the homogeneous solution precipitation method with urea as the precipitating agent. The precipitates obtained were submitted to thermal analysis to determine the heat treatment. Subsequently, the samples were structurally characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and refinement by the Rietveld method. Transmission Electron Microscopy observed the particle morphologies and investigated the optical properties by Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy. From the structural analysis, it was possible to determine that from 410 °C/1h, there was the formation of monophasic β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ crystals. At 560 °C/1h, a phase transition was observed, referring to the α - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ phase. From the morphological analysis, it was possible to visualize that the single-phase particles have the shape of plates. These are formed by smaller crystallites, suggesting a growth mechanism by “oriented attachment.” From the characterization by UV-vis spectroscopy, it was possible to calculate the band gap energy of the samples, presenting values between 4.04 and 4.11 eV. The photocatalytic potential of these crystals was investigated. The photocatalytic efficiency was evaluated through the degradation rate of Rhodamine B and Methylene Blue dyes in an aqueous solution in the presence of UVc radiation. The $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ crystals showed low photocatalytic activity, in which degradation was not observed for the rhodamine B dye. The methylene blue dye showed a percentage of 47% degradation in the presence of the catalyst obtained by Method 6.

Keywords: Manganese pyrovanadate; method of precipitation; photocatalytic activity.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	5
2 OBJETIVOS	7
2.1 Geral	7
2.2 Específicos	7
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3.1 Vanádio.....	8
3.2 Estrutura Cristalina do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	10
3.3 Métodos de Síntese	12
3.3.1 Métodos Físicos.....	12
3.3.2 Métodos Químicos.....	13
3.5 Corantes Têxteis	18
3.5.1 Rodamina B	19
3.5.2 Azul de Metileno	19
3.6 Fotocatálise.....	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 Síntese do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	23
4.2 Técnicas de Caracterizações	26
4.2.1. Análise Térmica.....	26
4.2.2 Difração de Raios X	27
4.2.3. Refinamento pelo Método de Rietveld.....	27
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	28
4.2.5 Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)	28
4.2.6 Avaliação Fotocatalítica	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1 Obtenção dos Nanocristais de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	30
5.2 Estudo das Transformações Térmicas dos Precipitados Obtidos pelos Métodos 6 e 7	38

5.3 Evolução Estrutural e Morfológica dos Precipitados obtidos pelos Métodos 6 e 7	41
5.4 Cálculo do “ <i>Band Gap</i> ” Óptico dos Nanocristais de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	50
5.5 Avaliação do Potencial Fotocatalítico dos Cristais de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ Frente a Corantes Têxteis	53
6 CONCLUSÃO.....	58
7 REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico e científico é impulsionado pela pesquisa e obtenção de novos materiais que apresentam propriedades intrínsecas e de elevado valor tecnológico. Dentro desse contexto, pode-se destacar o uso da nanotecnologia que consiste na manipulação da matéria para obter materiais mais eficientes quando estes se encontram na escala nanométrica, na caracterização e na aplicação desses produtos.

Dentre os produtos gerados, a partir da nanotecnologia, os óxidos semicondutores apresentam propriedades cujas aplicações podem gerar impactos na economia, sociedade e no meio ambiente. Diante dessa perspectiva, o composto multifuncional pirovanadato de manganês, $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, é objeto de estudo e interesse dos cientistas por ser um polimorfo bem conhecido que possui duas fases: triclinica (α) em baixa temperatura e a monoclinica (β) em alta temperatura, além de apresentar transição da fase α para a fase β à temperatura ambiente [1].

Com o intuito de avaliar e aperfeiçoar as propriedades exibidas pelo $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ o desenvolvimento de diferentes métodos de sínteses permite a obtenção controlada do composto no que se refere a sua composição, pureza, tamanho e morfologia, assim, é possível adquirir nanoestruturas por diferentes métodos de sínteses sejam eles físicos, tais como, reações de estado sólido [2,3,4], ou químicos, como por exemplo, Pechini [5], hidrotérmico [6,7] e precipitação [8,9]. Dentre os métodos de sínteses químicas citados, o método de precipitação se destaca por ser um processo de baixo custo e eficaz na obtenção de pós inorgânicos e nanocristais uniformes [10].

O $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ é um composto barato e ambientalmente amigável, se apresenta como um semicondutor com propriedades ópticas, magnéticas e estabilidade eletroquímica, além de apresentar o *band gap* entre 1,7 eV a 3,0 eV podendo absorver comprimentos de ondas até 700 nm [3,11]. Dentre os óxidos semicondutores, apresenta elevada atividade fotocatalítica, pois não necessita de luz de alta intensidade, criando espécies reativas capazes de degradar moléculas orgânicas. Assim, pesquisas apontam outras aplicações promissoras, tais como, anodos em baterias de íons lítio [9], termorreguladores para equipamentos ópticos e eletrônicos sensíveis à temperatura [2,5,12], *water splitting* [1,9,13] e filmes fotocatalítico antibacteriano [3]. O processo de fotocatalise faz parte dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) e pode ser considerado uma tecnologia de ponta uma vez que se utiliza da nanotecnologia para a produção dos seus semicondutores, esses por sua vez, são empregados como fotocatalisadores

e tem demonstrado eficiência na degradação de compostos orgânicos, portanto, faz-se necessária uma breve revisão sobre POAs para uma melhor compreensão da atividade fotocatalítica e desenvolvimento de materiais que sejam eficientes no processo de fotocatalise. Assim, o presente projeto tem como finalidade sintetizar nanopartículas de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ por meio do método de precipitação, além de analisar estruturalmente o composto utilizando técnicas de Difração de Raios-X e refinamento pelo método de Rietveld, posteriormente, analisar tamanho e forma dos cristais, por intermédio da Microscopia Eletrônica de Transmissão, determinar seu “*band gap*” e estudar a atividade fotocatalítica.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Sintetizar pirovanadato de manganês, $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, pelo método de precipitação e estudar sua atividade fotocatalítica para degradação de moléculas orgânicas presentes em corantes têxteis.

2.2 Específicos

- Obter nanopartículas monofásicas de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ pelo método de síntese de precipitação;
- Avaliar o comportamento térmico dos precipitados obtidos na síntese de precipitação por meio da Análise Termogravimétrica (TGA) e da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Estudar a evolução estrutural para obtenção dos cristais de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ por meio de tratamentos térmicos acompanhados de Difração de Raios-X (DRX) refinamento pelo Método de Rietveld e Espectroscopia Raman;
- Determinar o *band gap* óptico das amostras de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ utilizando Espectroscopia Óptica nas Regiões do Ultravioleta-Visível (UV-Vis);
- Avaliar a forma e tamanho das partículas do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ por meio da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- Investigar o potencial fotocatalítico do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ mediante o Processo Oxidativo Avançado para degradação do corante Rodamina B (RhB) e Azul de Metileno (MB).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Vanádio

O vanádio se encontra entre os elementos que ocorrem com mais frequência na crosta terrestre, sendo o vigésimo segundo elemento com mais ocorrência, podendo ser obtido a partir de pelo menos sessenta e cinco minerais, dentre os quais podemos citar a vanadinita, a carnotita, a roscoelita e patronita (Figura 1). Apesar de ser abundante na crosta terrestre, sua forma elementar foi obtida em 1867, pelo químico inglês, Henry Enfield Roscoe, reduzindo VCl_2 com hidrogênio [14].

Figura 1 - Exemplo de minerais cuja composição contém vanádio.

Vanadinita	Carnotita	Roscoelita	Patronita
			
$PbCl_2 \cdot 3Pb_3(VO_4)_2$	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$	$K(V_3AlMg)_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_2$	V_2S_3

Fonte: Elidia Maria Guerra [14].

O vanádio é um metal de transição pertencente ao grupo 5 da tabela periódica, apresenta o orbital d parcialmente preenchido o que lhe confere diferentes estados de oxidação variando de +2 a +5 [15]. Esse elemento pode formar complexos coloridos com base nos seus diferentes estados de oxidação o que facilita a conversão para óxidos de diferentes estequiometrias, além das cores diferentes, na Figura 2, o estado de oxidação varia de +2 a +5 da esquerda para a direita [15].

O metavanadato de amônia, NH_4VO_3 , é a fonte usual para a obtenção de vanádio no estado de oxidação +5. Por apresentar baixa solubilidade em água, geralmente, utiliza-se hidróxido de sódio para sua dissolução o que resulta em uma solução amarela [16].

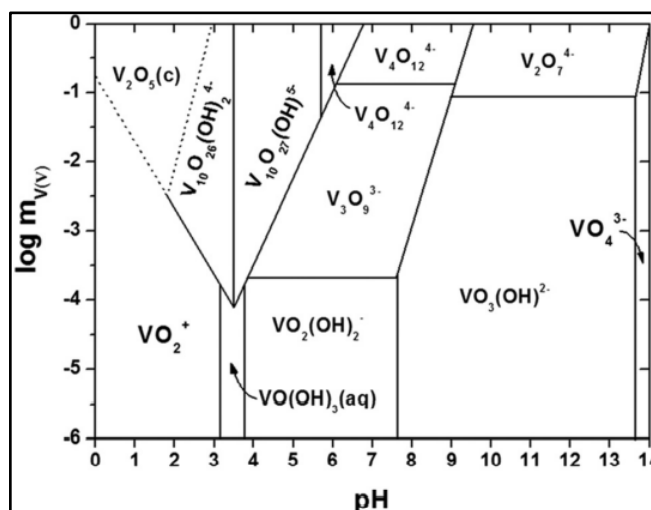
Figura 2 - Diferentes cores do vanádio com base nos seus diferentes estados de oxidação.



Fonte: Chemistry of Vanadium. Truro School in Cornwall [16].

O vanádio é aplicado de forma considerável em processos redox e quando se encontra em ambientes aquosos, suas espécies podem variar de acordo com o pH e a concentração do metal. Sendo assim, para altas concentrações de vanádio em solução aquosa, a espécie se polimeriza em complexos como, por exemplo, pirovanadatos, ortovanadatos, decavanadatos. Quando o pH da solução se encontra na faixa de 9 a 13, tem-se a formação dos pirovanadatos $[(V_2O_7)^{4-}, (HV_2O_7)^{3-}, (H_2V_2O_7)^{2-}]$, os metavanadatos $[(V_3O_9)^{3-}, (V_4O_{12})^{4-}, (H_2V_3O_{10})^{3-}, (HV_3O_{10})^{4-}, (V_5O_{16})^{5-}]$ quando o pH varia entre 5 e 9 e, por fim, os decavanadatos $(V_{10}O_{28})^{6-}$ quando a solução se encontra com pH menor que 5, de modo que para altas concentrações se o pH da solução diminuir tais espécies se polimerizam até se precipitarem em forma de V_2O_5 . Assim, a concentração do metal e o controle do pH é de suma importância nas sínteses de materiais contendo vanádio, conforme mostra o diagrama da Figura 3 [17,18].

Figura 3 - Diagrama da especiação de vanádio: logaritmo da concentração de vanádio em função do pH da solução.



Fonte: Israel E. Waches [18].

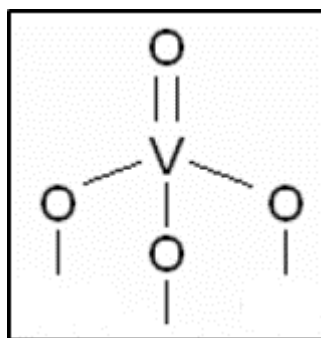
Compostos que contém vanádio em sua composição apresentam estrutura porosa que se adapta a ambientes de coordenação tetraédrica, octaédrica e quadrática piramidal em vários estados de oxidação. A versatilidade do vanádio se deve a essa variedade estrutural e com isso,

tem despertado bastante interesse em diversas aplicações como, por exemplo, as propriedades catalíticas que esses compostos apresentam. Dentre os compostos que apresentam vanádio, podemos citar os vanadatos metálicos, tais como: vanadato de prata, de cobre, de zinco, de ferro e de manganês [17,19].

3.2 Estrutura Cristalina do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Estudos sobre sínteses de vanadatos são relativamente novos quando comparados a outras classes como, por exemplo, fosfatos, silicatos ou sulfatos. Os vanadatos são materiais inorgânicos, sendo mais comum encontrá-los em uma coordenação tetraédrica, de tal modo que quatro íons de oxigênio coordenam um átomo central de vanádio muito similar a estrutura dos fosfatos – Figura 4 [20,21].

Figura 4 - Representação esquemática da estrutura do vanadato.



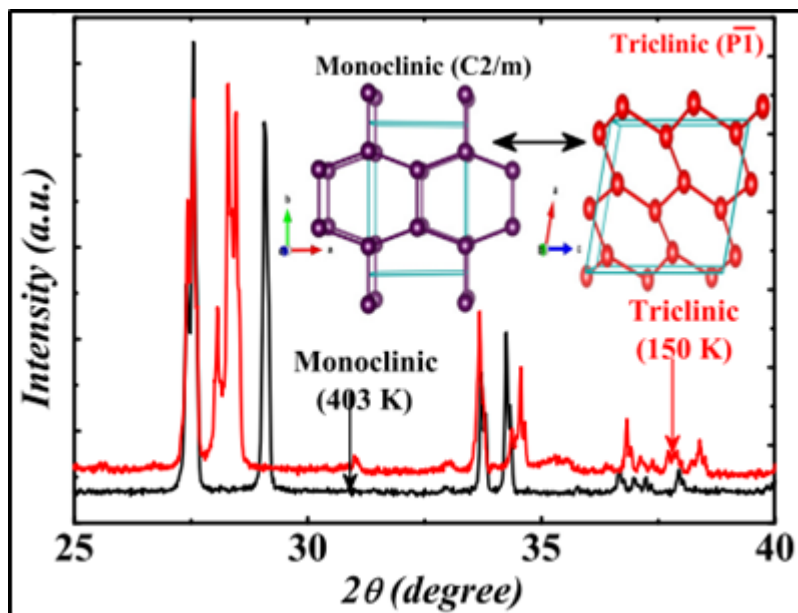
Fonte: Bruno Santos Ballerini [21]

Vanadatos a base de manganês (MVO), dentre eles, pode-se destacar o pirovanadato de manganês, $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, apresenta ponto de fusão à temperatura de 1080°C e possui dois polimorfos, a fase α de baixa temperatura e a fase β que se produz acima da temperatura ambiente. A fase α - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ apresenta estrutura triclínica e grupo espacial $\overline{P}1$, enquanto a fase β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ cristaliza em uma estrutura do tipo thortiveitite cujo sistema cristalino é monoclinico e grupo espacial $\text{C}2/\text{m}$. Em ambas as fases o estado de oxidação do manganês é +2 e do vanádio é +5 de modo que essas fases reversivelmente se interconvertem ($\alpha \leftrightarrow \beta$) através de uma transição de fase de primeira ordem na faixa de temperatura de 12°C a 37°C [1,6]. Pesquisas mostraram que a estabilização da fase α pode ser realizada por meio de dopagens, substituindo os íons de manganês por íons de níquel, cobre ou cobalto [2,3,4].

Sannigrahi e colaboradores [4], sintetizaram cristais de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ via reação de estado sólido cujo padrões de DRX foram registrados *in situ*. A Figura 5 evidencia a diferença dos padrões de difração nas temperaturas de 130°C (acima da temperatura de transição) e a -123°C

°C (abaixo da temperatura de transição). A Tabela 1 mostra a transição estrutural a 27 °C obtida a partir das pesquisas de Sanmighrahi e colaboradores [4].

Figura 5 - Difratogramas das fases α e β do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ a 150 K (-123 °C) e 403 K (130 °C), respectivamente.



Fonte: Sanmighrahi e colaboradores [4].

Tabela 1 - Transição estrutural do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ registrada *in situ*.

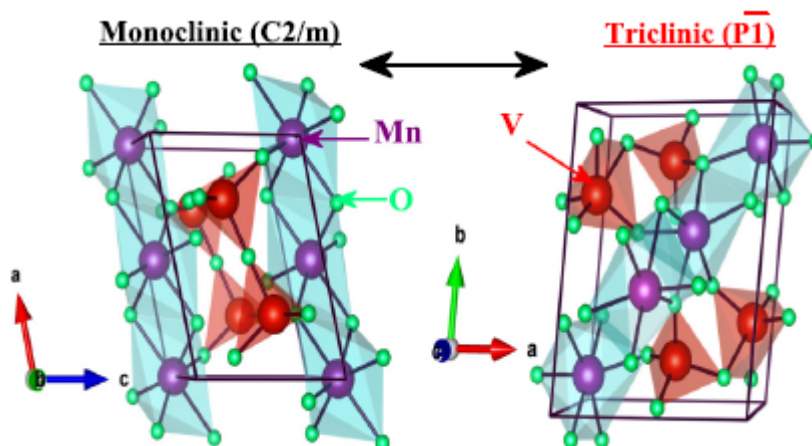
Parâmetros	-123 °C	-73 °C	27 °C	50 °C	79 °C	130 °C
$\alpha\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	100%	100%	64%	-	-	-
$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	-	-	36%	100%	100%	100%
a (Å)	6,871	6,869	6,876($\overline{P1}$); 6,709($C2/m$)	6,716	6,723	6,736
b (Å)	7,951	7,954	7,976($P1$); 8,72($C2/m$)	8,722	8,721	8,721
c (Å)	10,897	10,903	10,934($P1$); 4,966($C2/m$)	4,966	4,967	4,969
α (°)	87,576	87,632	87,785($P1$); 90($C2/m$)	90	90	90
β (°)	72,043	72,05	72,087($P1$); 103,57($C2/m$)	103,626	103,686	103,805
γ (°)	83,156	83,143	83,121($P1$); 90($C2/m$)	90	90	90
V (Å) ³	529,34	529,75	533,44($P1$); 282,43($C2/m$)	282,78	282,94	283,48

Fonte: Sanmighrahi e colaboradores [4].

Nas estruturas cristalinas das células unitárias das fases monoclinica ($\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$) triclinica ($\alpha\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$), os íons de Mn estão coordenados a 6 átomos de oxigênio, formando poliedros do tipo octaedros (MnO_6) compartilhando suas arestas, e poliedros bi-tetraédricos de vanádio, V_2O_7 , compartilhados pelos vértices conforme mostra a Figura 6. Na fase $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ os poliedros de vanádio é tetraedros coordenados a 4 átomos de oxigênio, enquanto, na fase $\alpha\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ tem-se dois tipos de poliedros de vanádio, no qual um tipo de

poliedro é coordenado a 5 átomos de oxigênio e o outro forma poliedro tetraédrico. Ainda, é possível observar que a fase β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ apresenta uma configuração linear do grupo V-O-V, enquanto na fase α - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, a ligação V-O-V torna-se menor que 180° resultando em uma célula unitária com menor simetria e maior volume e os seus octaedros de Mn apresentam-se distorcidos [4].

Figura 6 - Estrutura da célula unitária das fases monoclinica (β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$) e triclinica (α - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$).



Fonte: Sannigrahi e colaboradores [4].

Além das transições de fases, também, podem ocorrer, distorções na estrutura cristalina sem que ocorra tais transições, provocando desordem estrutural que pode conferir novas propriedades aos materiais. Estas desordens podem ser advindas de dopagens ou métodos de síntese e suas variáveis experimentais (pH, tempo, temperatura, meio reacional etc).

3.3 Métodos de Síntese

A utilização de diferentes rotas de síntese permite a obtenção de nanomateriais de forma controlada em relação a sua composição química, pureza, cristalinidade, forma de crescimento, tamanho e morfologia o que resulta em novas propriedades e aplicações desses materiais. Vanadatos metálicos tem sido sintetizado por diferentes métodos físicos e químicos conforme mostraram as literaturas.

3.3.1 Métodos Físicos

Dentre os métodos físicos encontrados na literatura para obtenção de vanadato de manganês, pode-se citar as reações de estado sólido, que ocorre sem a presença de solvente com aplicação de altas temperaturas para que ocorra a interdifusão de átomos formando uma solução sólida. Uma das vantagens desse método é a obtenção de uma grande quantidade de produto final, pois como não há utilização de solventes, logo não haverá a eliminação de resíduos

líquidos ao final da reação. Em contrapartida, a amostra resultante desse método pode ser não homogênea e uniforme. Krasneko e colaboradores [2] sintetizaram amostras de α - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ via reação de estado sólido e estabilizaram a fase triclinica substituindo íons de manganês por íons de níquel. Os pesquisadores Singh e colaboradores [3] empregaram a reação de estado sólido e obtiveram filmes finos e pós de β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Sanmigrāhi e colaboradores [4] sintetizaram por uma reação de estado sólido amostras policristalinas de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ para investigar as propriedades dielétricas e magnéticas do material.

3.3.2 Métodos Químicos

A partir das pesquisas nas literaturas, verificou-se que os métodos químicos mais utilizados na obtenção de vanadatos metálicos são: Pechinni, síntese hidrotérmica e precipitação.

O método de Pechini também conhecido como método dos precursores poliméricos, consiste na formação de complexos entre sais dissolvidos e ácidos orgânicos, tais como, ácido láctico, cítrico ou glicólico. Esse complexo se esterifica quando aquecido com um poliálcool, polimerizando-se em temperaturas elevadas. A principal desvantagem deste método é que o aquecimento necessário para liberação de toda matéria orgânica pode ocasionar o crescimento das partículas [23,24]. Rotermel e colaboradores [5], produziram pós de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ utilizando o método Pechini e reação de estado sólido. Por meio do método de Pechini foram obtidos pós em forma de esferas irregulares de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ com tamanho de partículas de 50-100 nm e pela reação de estado sólido foram obtidos pós com formato de bastões com tamanho de partículas de 10-15 μm . Esse resultado mostra que diferentes métodos de síntese permite a obtenção de compostos com diferentes tamanhos e morfologia.

A síntese hidrotérmica consiste em uma técnica simples, com custos relativamente baixos, baixo risco de contaminação, além de ser uma alternativa eficiente para cristalização do material devido a elevada pressão. Esse método permite que o solvente permaneça em estado líquido mesmo em temperaturas maiores que seu ponto de ebulição, essa condição hidrotermal aumenta consideravelmente a solubilidade do precursor [25,26]. Dentre alguns trabalhos reportados na literatura que utilizaram a rota hidrotérmica para a obtenção do vanadato de manganês, é possível citar o trabalho apresentado por Liao e colaboradores [6], onde foi sintetizado o pirovanadato de manganês e, posteriormente, foram analisadas as estruturas e a transição das fases α e β do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Liu e colaboradores [7], utilizaram o método hidrotérmico para sintetizar β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ a 90 °C por 8 horas e 180 °C por 16 horas e obtiveram

microesferas ocas com diâmetros de 2,0 μm . Já quando sintetizaram apenas a 180 °C por 16 horas obtiveram microcubos com diâmetros de 2,5 – 3,5 μm , espessura de aproximadamente 0,4 μm e comprimento de 15 – 25 mm.

Precipitação

Dentre os métodos de síntese química, o método de precipitação tem se destacado como um processo barato uma vez que há a possibilidade de utilização de reagentes de baixo custo e é eficaz na obtenção de pós com boa homogeneidade química. No método de precipitação, há a possibilidade da solução resultante ser lavada para a retirada das impurezas antes do processo de calcinação. A composição, o tamanho e a morfologia dos precipitados são dependentes de um elevado número de parâmetros experimentais, tais como: concentração dos reagentes, temperatura, pH, natureza dos íons presentes no sistema reacional e lavagem.

A reação consiste na preparação de uma solução aquosa utilizando reagentes com proporções estequiométricas. Para que a precipitação ocorra, é necessário que a concentração dos cátions e ânions presentes na solução exceda o produto de solubilidade (K_{ps}). Quando o ânion responsável pela formação do sal insolúvel é adicionado, ocorre uma mudança de pH da solução. Por exemplo, quando a concentração de íons OH^- aumenta, consequentemente o pH da solução aumenta, deslocando o equilíbrio na formação do sólido, ocasionando em uma supersaturação da solução que acaba proporcionando uma nucleação homogênea de insolúveis precipitados amorfos, chamados de precursores [27,28].

Davis [29] constatou em sua pesquisa que o pH determinou a fase cristalina dos precipitados de ZrO_2 obtidos a partir da calcinação do hidróxido, obtendo zircônia monoclinica quando a precipitação ocorria com pH no intervalo de 6,5 – 10,4 e zircônia tetragonal quando a precipitação ocorria em pH entre 3,0 e 4,0.

O hidróxido de amônio é o agente precipitante mais utilizado em rotas de precipitação pois é facilmente removido durante o processo de calcinação caso fique adsorvido no precipitado e por apresentar baixo custo. Uma desvantagem do hidróxido de amônio é o baixo rendimento da precipitação devido a formação de complexos solúveis que interagem com o íon a ser precipitado bem como a presença de sais de amônio na solução o que dificulta atingir pH superior a 9, solução tampão [30].

Qian e colaboradores [31] por meio da rota de precipitação utilizando $\text{H}_4\text{NO}_3\text{V}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ e NaOH como agente precipitante obtiveram microestruturas de MnV_2O_6 com formato de hastes curtas com tamanho médio de 50 μm .

Nasiri e colaboradores [8], sintetizaram nanoestruturas de β - MnV_2O_6 utilizando método de precipitação. A nanoestrutura foi obtida por meio da reação entre $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e NH_4VO_3 com proporção molar de 1:2 e utilizando diferentes agentes surfactantes, sendo eles: polietilenoglicol (PEG), dodecil sulfato de sódio (SDS) e brometo de cetrimônio (CTAB). O produto final foi calcinado a 500°C por 90 minutos. Como resultado, as nanopartículas na presença de SDS e CTAB exibiram um formato esférico com tamanho médio de 60-80 nm. Na presença de PEG as nanopartículas apresentaram formatos de nanohastes com diâmetro médio de 60-70 nm e comprimento de 1-2 μm . Sambandam e colaboradores [9], utilizaram a síntese de precipitação para obter a fase pura de β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. O precipitado foi obtido por meio da reação de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{H}_4\text{NO}_3\text{V}$ com relação molar de 1:1. O precipitado obtido foi lavado e seco a 70°C por 3 horas. Subsequentemente, a amostra foi submetida a calcinação a uma temperatura de 450°C por 3 horas para obtenção da fase.

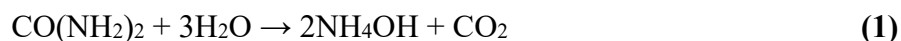
Outro parâmetro que influencia na obtenção das estruturas sintetizadas pelo método de precipitação é a lavagem, Readey e colaboradores [32] sintetizaram pós ultrafino de MgO-ZrO_2 e $(\text{MgO}, \text{Y}_2\text{O}_3)\text{-ZrO}_2$ utilizando hidróxido de amônio durante o processo de precipitação e ressaltaram a importância da lavagem do precipitado quando lavado com água ou álcool etílico. O precipitado lavado com álcool etílico apresentou na superfície grupos etóxi que, por sua vez, inibe a formação de aglomerado de interpartículas o que resulta na obtenção de um material não aglomerado após a calcinação. Porém, após a calcinação, o material obtido a partir do precipitado lavado com água apresentou fortes aglomerados, apresentando-se heterogêneo e poroso.

Precipitação em Solução Homogênea ou Método da Ureia

A técnica de precipitação em solução homogênea possibilita o controle do tamanho e da área superficial durante a síntese de materiais inorgânicos tais como os óxidos. Ao contrário da precipitação convencional cujo agente precipitante é materialmente adicionado, nesta técnica, o precipitado é lentamente gerado pela decomposição térmica do agente precipitante na solução, além disso, a variação da velocidade da reação química produzida pelo agente precipitante pode alterar a morfologia do precipitado [33].

Matsushita e colaboradores [34] empregaram o método da ureia para sintetizar cerâmicas transparentes, aluminato de ítrio ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), utilizando como precursores o cloreto de ítrio (YCl_3), óxido de ítrio (Y_2O_3), cloreto alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e Ureia. As espécies químicas do composto precipitado de uma solução aquosa de ureia, bem como sua

morfologia e tamanho são dependentes da razão da concentração entre [ureia]/ [íons metálicos], observando-se que o diâmetro das partículas diminui quando a concentração de ureia aumenta [34]. A reação de hidrólise da ureia pode ser descrita pela seguinte equação:



Assim, a reação de hidrólise pode ser usada para formação de carbonato e compostos de amônia além de estabilizar o pH da solução em um valor constante e igual a 7,0.

3.4 Aplicações

As pesquisas no desenvolvimento de nanomateriais obtidos a partir de vanadatos metálicos como, por exemplo, os de cobre, prata, ferro, níquel, bismuto e manganês mostraram que eles apresentam estabilidade eletroquímica, propriedades magnéticas, fotocatalíticas e propriedades ópticas, tais como: fotoluminescência e eletroluminescência, o que permite que esses óxidos possuam as mais diversas aplicações tecnológicas, além de serem baratos e ambientalmente amigáveis [35].

Sambandam e colaboradores [9], com intuito de desenvolver anodos para baterias de íons lítio utilizaram uma estratégia ecológica para a obtenção da fase pura de $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, empregando imadazolato zeolítico (ZIF), um ligante estrutural orgânico, durante a síntese de precipitação para produzir um resíduo de descarte biodegradável. Como resultado da utilização do ZIF, essas nanopartículas apresentaram uma morfologia de esponja, mais precisamente, consistiram em nanopartículas intimamente ligadas formando espaços vazios em nanoescala. O anodo de $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ demonstrou ser um material promissor a ser utilizado em baterias de íons-lítio, com boa capacidade específica de descarga de 865 e 751 mAhg^{-1} a taxas de 500 e 2000 mA g^{-1} após 180 e 400 ciclos, respectivamente. No entanto, a aplicação do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ainda possui pouca viabilidade devido à dificuldade de se obter fase pura utilizando rotas convencionais, além de se tornar amorfo no decorrer dos ciclos.

Rotermel e colaboradores [5], mostraram em suas pesquisas que pigmentos de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ podem ser utilizados como revestimento termorreguladores em equipamentos ópticos e eletrônicos de alta sensibilidade. Um termorregulador ideal é baseado em um refletor não metálico que possua boa refletância na região próxima ao infravermelho, capaz de reduzir o acúmulo de calor, deve apresentar propriedades antiestática, alta expansão e condutividade

térmica que coincida com o material a ser revestido. Essas propriedades físicas são exibidas por compostos de óxidos inorgânicos com cátions de valência variável. Assim, o pirovanadato de manganês apresenta refletância na faixa de 80 a 90% na região próxima ao infravermelho. O pigmento do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ também pode ser aplicado no desenvolvimento de tintas e revestimentos automotivos [2,12].

A busca por fontes limpas e renováveis que forneçam o suprimento da crescente demanda de energia, diminuam os preços do petróleo e as emissões de gases, são desafios mundiais ainda não resolvidos. Dentre as diversas tecnologias, pode-se destacar a produção de hidrogênio por meio da quebra fotoeletroquímica da molécula de água, “*water splitting*”, sendo uma forma eficiente, econômica e ambientalmente correta. Assim, Yan e colaboradores [36], geraram grande interesse na comunidade científica quando publicaram suas pesquisas apresentando filmes finos nanoestruturados de $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ como um semiconductor promissor para a quebra da molécula da água assistida por radiação solar. As nanoestruturas de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ apresentaram energia de “*band gap*” ($1,75 \text{ eV} \pm 0,1$), abrangendo potenciais de oxidação e redução da água, além de apresentar estabilidade eletroquímica.

A partir das pesquisas do potencial oxidativo do vanadato de manganês apresentadas à comunidade científica, Singh e colaboradores [3] realizaram pesquisas utilizando vanadato de manganês para avaliar o potencial antimicrobiano, no qual sintetizaram micropastilhas de $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ com tamanhos de $50 \mu\text{m}$ e “*band gap*” direto de $1,7 \text{ eV}$. A avaliação consistiu em verificar o potencial fotocatalítico e, posteriormente, o potencial antimicrobiano. O corante MB apresentou 90% degradação sob luz ambiente durante quatro horas. Com isso, verificou-se a resposta antibacteriana empregando luz ambiente para ativação do fotocatalisador. A bactéria utilizada nas pesquisas para avaliação do potencial antibacteriano foi *Escherichia coli* ATCC 25922. Para comprovar que o $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ não é tóxico para as bactérias, o estudo foi conduzido na presença e na ausência do vanadato de manganês, com e sem luz para garantir que elas não estavam morrendo devido a intensidade da exposição luminosa. Como resultado, a contagem bacteriana foi reduzida por 76% em um período de 8 horas de exposição sob luz ambiente.

A decomposição fotocatalítica utilizando vanadatos de manganês pode ser uma boa alternativa para a degradação de corantes descartados pelas indústrias têxteis no meio ambiente. Nasiri e colaboradores [8], investigaram a degradação fotocatalítica do alaranjado de metila a 50 ppm utilizando $0,1 \text{ g}$ de nanoesferas de MnV_2O_6 com tamanho médio de $60\text{-}80 \text{ nm}$ sob radiação Ultravioleta (UV). Essas nanoestruturas apresentaram “*band gap*” de $3,05 \text{ eV}$, proporcionando 84 % da fotodegradação do alaranjado de metila em um intervalo de tempo de

80 minutos. Os resultados mostraram que nanoestruturas de MnV_2O_6 possuem alta aplicabilidade em fotocatalise sob iluminação UV.

Pei e colaboradores [37], sintetizaram nanofolhas de MnV_2O_6 com tamanho médio de 50 nm cuja atividade fotocatalítica foi avaliada pela fotodegradação de 72,96% do corante azul de metileno em um intervalo de 4 horas sob radiação na faixa do visível. A reação fotocatalítica foi realizada utilizando 10 mg do catalisador em 10 ml de solução de azul de metileno cuja concentração foi de 10 mgL^{-1} . Em outra pesquisa feita por Pei e colaboradores [38], a atividade fotocatalítica do vanadato de manganês foi avaliada por meio da degradação fotocatalítica do azul de metileno sob radiação solar. Para essa pesquisa, utilizou-se nanocristais de $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ com tamanho médio de partículas entre 20-30 nm e valor do “*band gap*” de 2,79 eV. A concentração de azul de metileno utilizada foi de 10 mgL^{-1} em 10 ml de solução e 20 mg de vanadato de manganês. A degradação do MB foi avaliada utilizando radiação solar em um intervalo de tempo de 4 horas no qual houve 27,36 % de degradação do corante, enquanto, na presença do catalisador, houve fotodegradação de 90,59 % no intervalo de tempo de 4 horas.

O crescimento populacional e o aumento da atividade industrial fizeram com que o uso de corantes tenha sido utilizado extensivamente em diversos setores industriais gerando descarte inadequado de resíduos tóxicos, os quais não são tratados adequadamente nas estações de tratamento convencionais.

3.5 Corantes Têxteis

Os corantes são compostos orgânicos utilizados nas mais diversas áreas como, por exemplo, nas indústrias têxteis, alimentícias, na produção de tintas plásticas, na citologia para revelação de biomoléculas de células e entre outras aplicações. São produtos de difícil degradação na natureza e geram problemas como alterações em ciclos biológicos pois quando lançados no ecossistema afetam, sobretudo, o processo de fotossíntese das plantas, quando despejados em corpos aquáticos geram o processo de eutrofização e com isso a redução de oxigênio disponível para a vida aquática. Além disso, algumas classes de corantes podem gerar subprodutos carcinogênicos e/ou mutagênicos por meio da hidrólise, oxidação e outras reações químicas que ocorrem nas águas residuais. [39]

Os corantes podem ser do tipo:

- (i) Naturais ou artificiais;
- (ii) Aniônicos, catiônicos ou neutros, mas geralmente possuem carga positiva;

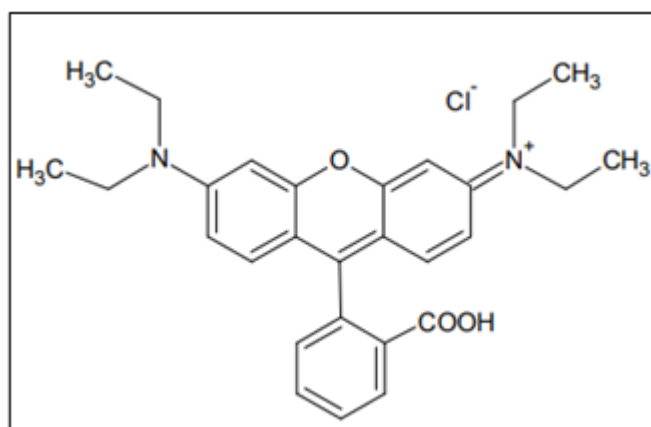
A estrutura dessas moléculas orgânicas pode ser dividida em dois grupos: o cromóforo e o funcional. O grupo cromóforo é o conjunto de átomos presentes na molécula responsável por sua cor, enquanto o grupo funcional permite a fixação nas fibras do tecido. Quanto a fixação dos corantes às fibras, grupo funcional, os corantes podem ser classificados como [40,41]:

- (i) Corantes ácidos (aniônicos): Contém grupos sulfônicos que se ligam à fibra através de troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carbóxilo;
- (ii) Corantes básicos (catiônicos): A ligação iônica é formada entre os cátions das moléculas do corante e os sítios aniônicos das fibras;

3.5.1 Rodamina B

A Rodamina B (RhB), tetraetil-rodamina, apresenta fórmula molecular $[C_{28}H_{31}N_2O_3Cl]$ cuja massa molar corresponde a 479,02 g/mol, é classificado como um corante catiônico e fluorescente cuja absorção máxima se encontra nos comprimentos de onda entre 543 e 557 nm (Figura 7). É solúvel em água e álcoois (etanol e metanol), apresenta-se em cristais verdes e quando em solução aquosa apresenta coloração rosa intenso. É comumente utilizada nas indústrias têxteis, plásticos e cosméticos, além disso, é classificada como tóxica por apresentar neurotoxicidade e carcinogenicidade tanto para humanos quanto para animais [42].

Figura 7 - Fórmula estrutural RhB.



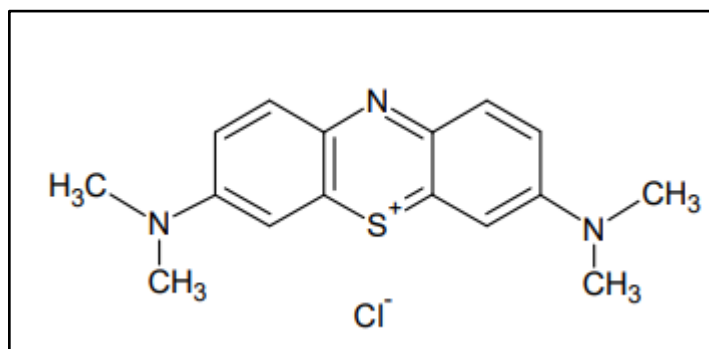
Fonte: Keyte Nascimento [42].

3.5.2 Azul de Metileno

Azul de metileno ou *methylene blue* (MB) (Figura 8), apresenta fórmula molecular $[C_{16}H_{18}N_3SCl]$ e massa molar 319,85 g/mol, com absorção máxima no comprimento de onda de 664 nm, classificado como corante catiônico, na forma sólida sua coloração é verde escura e quando solubilizado em água apresenta coloração azul. Comumente utilizado na coloração de

papeis, tintura temporária de cabelo e tingimento de lã e algodão, além disso, é aplicado na medicina pois possui eficiência fotodinâmica na morte de células cancerígenas quando excitado por luz mono e policromática, porém, a exposição prolongada pode causar efeitos à saúde tais como c [42, 43, 44].

Figura 8 - Fórmula estrutural do azul de metileno.



Fonte: Keyte Nascimento [43].

Atualmente, existe a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam baixo o nível de contaminantes em corpos aquáticos. Diante dessa problemática, diversas pesquisas apresentam abordagens inovadoras em técnicas de oxidação que permitem a fotodegradação de poluentes orgânicos em meios aquosos ou gasosos.

3.6 Fotocatálise

As reações fotocatalíticas consistem na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico, que é ativado pela radiação ultravioleta-UV, infravermelho ou luz visível. O processo de fotocatalise pode ser considerado uma tecnologia de ponta uma vez que se utiliza da nanotecnologia para a produção dos seus semicondutores - fotocatalisadores. Segundo Lacey e Schirmer [45], o princípio básico da fotocatalise está intimamente ligado às características do catalisador e à estrutura cristalina do mesmo. A sua nanoestrutura cristalina tem influência direta na eficiência do contato entre este e as moléculas a serem degradadas, tendo assim uma forte dependência do conhecimento da nanotecnologia.

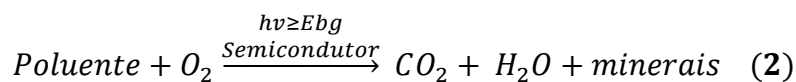
A fotocatalise faz parte dos Processos Oxidativos Avançados (POA's), sendo esses processos químicos que tem como princípio a geração de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), por serem altamente oxidantes, reagem com a maioria dos compostos orgânicos. Nessa reação, os radicais hidroperoxila e superóxido, ($\text{HO}_2\cdot$) e ($\text{O}_2^{\cdot-}$), também podem estar envolvidos no processo, porém esses radicais são menos reativos do que os radicais hidroxilas.

Os POA's podem ser divididos em dois sistemas, homogêneos e heterogêneos, sendo que os radicais podem ser gerados com ou sem a presença de radiação. No sistema homogêneo,

o catalisador se encontra dissolvido na solução a ser degradada formando uma única fase, dessa forma, faz-se necessário o processo de separação, fazendo com que alguns catalisadores que são solúveis na solução se tornem um potencial problema ambiental. Nos sistemas homogêneos, pode-se citar a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio e de fenton ou foto-fenton como catalisadores [46].

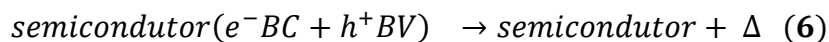
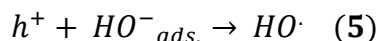
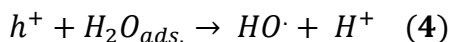
No sistema heterogêneo, o catalisador se apresenta em uma fase diferente da solução a ser fotodegradada. Nesse tipo de sistema, pode-se utilizar semicondutores inorgânicos para a obtenção de radicais que são responsáveis pela fotodegradação de compostos orgânicos. A fotocatalise heterogênea pode ocorrer em fase gasosa ou líquida. De forma geral, na fotocatalise heterogênea, o semiconductor é irradiado por luz solar ou artificial, essa energia deve ser igual ou superior a energia de “*band gap*” do semiconductor. A energia absorvida pelo semiconductor promove a excitação dos elétrons ocasionando a transição eletrônica da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). O processo de transição eletrônica gera o par elétron (e^-) / buraco (h^+), ou seja, para cada e^- promovido da BV para a BC há a formação de um h^+ na BV. Os h^+ mostram altos potenciais positivos na faixa de 2,0 a 3,5 eV, esse potencial dependerá do semiconductor e do pH do meio, pois potenciais positivos são capazes de gerar radicais hidroxilas. Esse processo forma o que são chamados de zonas oxidantes e redutoras na superfície do material [47,48,49].

A equação 2 mostra de forma geral, a fotodegradação quando ocorre a oxidação completa de compostos orgânicos com o uso de semicondutores. Mas há processos de fotodegradação em que se utiliza semicondutores ou outros fotocatalisadores, e estes não conseguem alcançar à oxidação completa do composto, observando-se apenas a formação de subprodutos.



Onde E_{bg} é a energia de “*band gap*”. Os poluentes orgânicos são decompostos em CO_2 , H_2O e minerais [15]. A eficácia da fotocatalise depende da competição entre os processos de formação do par e^-/h^+ , equação 3, e do processo de recombinação e^-/h^+ no qual resulta na liberação de calor, equação 6, ou na reação de aceptores e doadores de elétrons que estejam adsorvidos na superfície do semiconductor, equação 4 e 5.





Pesquisas recentes reportaram que os mecanismos de decomposição não acontecem exclusivamente por meio de radicais hidroxilas, mas também por meio de outras espécies de radicais derivadas do oxigênio, formadas pela captura de elétrons foto gerados, como mostrado nas equações 7 e 8 [22, 26,39]. Na Figura 9, têm-se o esquema da produção do par e^-/h^+ no semicondutor e formação dos radicais oxidativos responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos.

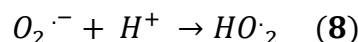
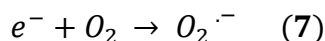
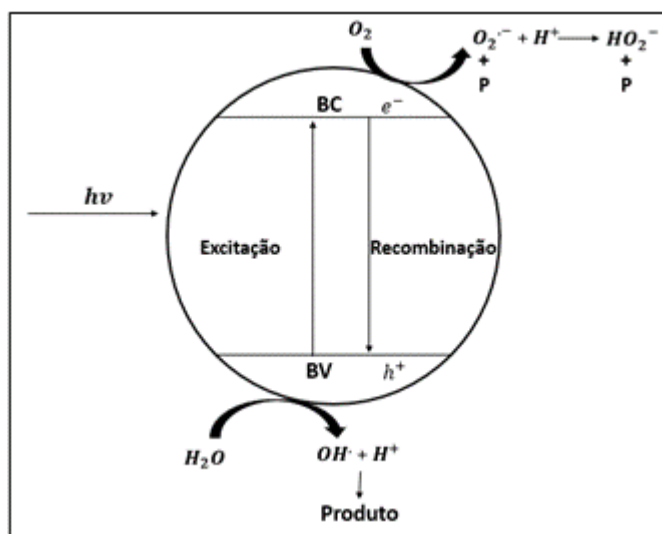


Figura 9 - Esquema Representativo da produção do par e^-/h^+ e dos radicais oxidativos.



Fonte: Adaptado Marcia Cardoso Manique [25].

Os POA's têm se mostrado promissores na decomposição de compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos em água, sendo aplicados na degradação de corantes e pesticidas, na quebra da molécula de água para produção de H_2 , revestimentos para degradação de bactérias e entre outras aplicações [50,51].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

No estudo do presente trabalho, pós de vanadato de manganês foram sintetizados pelo método químico precipitação seguido por tratamentos térmicos. Todos os reagentes e equipamentos utilizados nas sínteses estão descritos na Tabela 2 e 3.

Tabela 2 - Reagentes, fórmula molecular e pureza dos reagentes

Reagentes	Fórmula molecular	Fabricante	Pureza (%)
Acetato de Manganês Tetrahidratado	$C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$	Sigma-Aldrich	≥ 99
Metavanadato de Amônio	H_4NO_3V	Sigma-Aldrich	> 99
Ureia	CH_4N_2O	Sigma-Aldrich	100
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Synth	28

Tabela 3 - Equipamentos, marca e modelo.

Equipamento	Marca	Modelo
Balança de Precisão	SHIMADZU	ATX224
Agitador Magnético com Aquecimento	IKA	C-MAG HS 7
Estufa	SP LABOR	SP – 100/64
Centrífuga	CENTRILAB	TG16MW
Forno Mufla	EDG EQUIPAMENTOS	3000 CPU 10 P

4.1 Síntese do $Mn_2V_2O_7$

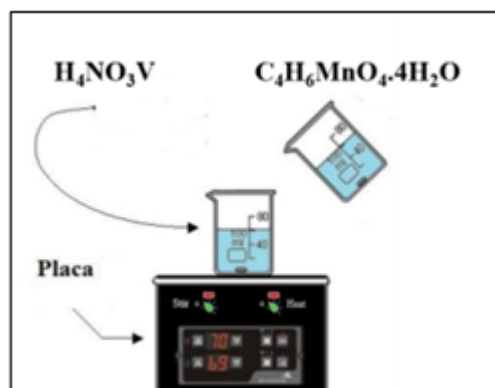
Os cristais de $Mn_2V_2O_7$ foram obtidos a partir da síntese de precipitação no qual foram variados os seguintes parâmetros experimentais: tempo de reação, temperatura de reação e pH. O procedimento experimental de cada método está descrito a seguir:

Método 1

- (i) 2×10^{-3} mols de $C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$ foram solubilizados em 30 ml de água Milli-Q sob agitação magnética em temperatura ambiente;
- (ii) 2×10^{-3} mols H_4NO_3V foram solubilizados em 40 ml de água Milli-Q sob agitação magnética e taxa de aquecimento de $65^\circ C$;
- (iii) Após a solubilização H_4NO_3V , esperou-se a solução atingir a temperatura ambiente;
- (iv) As soluções foram misturadas de modo que a solução de acetato de manganês foi adicionada à solução de metavanadato de amônio (Figura 10) sob agitação magnética constante durante 15 minutos, a solução reacional apresentou pH 6;
- (v) Com o auxílio de uma centrífuga, a suspensão resultante foi lavada 6 vezes com água destilada e álcool isopropílico na última lavagem;

(vi) O precipitado coletado foi submetido à secagem em uma estufa a 70°C por 24 horas. Após a obtenção dos precipitados, esses foram tratados termicamente à 410 °C/1h para obtenção dos cristais de vanadato de manganês.

Figura 10 - Síntese do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ pelo Método 1.



Fonte: Adaptado Içamira Costa Nogueira [52].

Método 2

No Método 2 apenas a temperatura reacional foi alterada de forma que os demais procedimentos realizados no método 1 foram mantidos. A reação ocorreu à temperatura de 65 °C.

Método 3

No Método 3, a variável experimental alterada foi tempo de reação que foi de 180 minutos e os demais procedimentos foram iguais ao procedimento realizado no método anterior.

Método 4

Nesse Método, variou-se o pH para 7 e manteve-se os demais parâmetros do método 2. O procedimento experimental que foi alterado segue descrito abaixo.

- (i) Após a solubilização das soluções, ajustou-se o pH da solução de $\text{H}_4\text{NO}_3\text{V}$ adicionando NH_4OH gota a gota;
- (ii) Após o ajuste do pH, adicionou-se a solução de $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à solução de $\text{H}_4\text{NO}_3\text{V}$.

Método 5

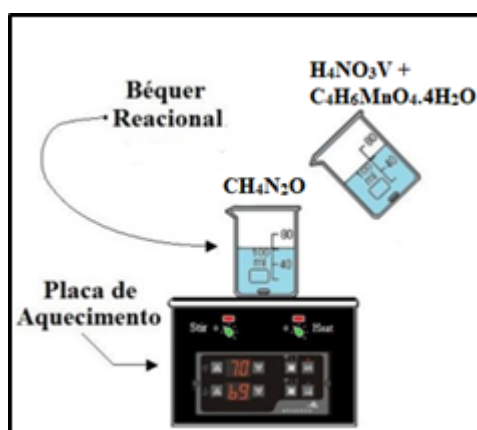
No Método 5 o pH da solução foi ajustado para 8 de forma que foram realizados os mesmos procedimentos do método anterior.

Método 6

No presente método, foi utilizado as mesmas condições do método 4, no entanto, foi utilizado $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ como agente precipitante para estabilizar o pH em 7 (Figura 11). A razão molar utilizada foi de 20 mols de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ para cada mol de metal presente na reação;

- (i) Solubilizou-se a ureia em água Milli-Q à temperatura ambiente;
- (ii) Adicionou-se à solução de ureia a mistura dos precursores solubilizados à temperatura ambiente;
- (iii) A solução acima foi elevada a 90 °C sob agitação constante até ocorrer a hidrólise da ureia. A solução reacional foi envelhecida por 120 minutos nas mesmas condições de temperatura e agitação.
- (iv) A lavagem e a secagem dos precipitados ocorreram nas mesmas condições que os métodos anteriores.

Figura 11 - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ obtido pelo Método 6.



Fonte: Adaptado Içamira Costa Nogueira [52].

Método 7

O Método 7 seguiu o procedimento acima, porém, pelo fato dos precipitados terem sido obtidos a partir de uma solução aquosa de ureia a uma temperatura relativamente alta, sintetizou-se a amostra em um balão de fundo redondo de três bocas, esse por sua vez imerso em banho maria de óleo conectado a um sistema de refluxo com auxílio de uma condensadora a fim de evitar a evaporação da água (Figura 12). Utilizou-se dois termopares a fim de controlar a temperatura do óleo contido no banho maria e da solução contida no balão.

Figura 12 - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ obtido pelo Método 7.



Fonte: A própria autora.

Para uma melhor visualização, a Tabela 4 apresenta os diferentes parâmetros alterados em cada método de síntese utilizado no presente trabalho para a obtenção dos pós de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Tabela 4 - Parâmetros experimentais alterados.

Método	Tempo reacional (minutos)	Temperatura reacional (°C)	pH	Agente precipitante
1	15	25	6	-
2	15	65	6	-
3	180	65	6	-
4	15	65	$\cong 7$	NH_4OH
5	15	65	$\cong 8$	NH_4OH
6	120	90	7	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$
7	120	90	7	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$

4.2 Técnicas de Caracterizações

4.2.1. Análise Térmica

As análises Termogravimétrica (TG) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), foram utilizadas para avaliar o comportamento térmico dos precipitados obtidos, acompanhando as perdas de massa e identificando as transições endotérmica e exotérmica que ocorrem na amostra.

As curvas de TG/DSC foram obtidas em um equipamento Netzsch STA 449F3, utilizando-se atmosfera nitrogênio/oxigênio. As análises das amostras foram realizadas no intervalo de 25 °C a 800 °C com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e fluxo de 50 mL.min⁻¹. A quantidade de massa utilizada foi de 5,5 mg para o precipitado obtido pelo Método 6 e 5,9 mg para o precipitado obtido pelo Método 7. As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano – CNPEM).

4.2.2 Difração de Raios X

A técnica de DRX foi utilizada para a caracterização estrutural do Mn₂V₂O₇. As medidas foram realizadas em dois difratômetros: Difratômetro de Raios-X modelo D8 ADVANCE, operado a 40 kV e 25 mA, utilizando-se radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com taxa de varredura de 0,02 °/s em um intervalo de 2 θ entre 10° e 90° localizado no LNNano – Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano - CNPEM) e Difratômetro de Raios-X da Shimadzu Maxima XRD 7000, operado com fonte de radiação CuK α e intervalo de varredura de 2 θ de 10° a 70° localizado na Central Analítica do IFAM-CMC. Os difratogramas obtidos foram comparados com perfis dos padrões de difrações das fichas cristalográficas ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

4.2.3. Refinamento pelo Método de Rietveld

A análise do refinamento de Rietveld é uma ferramenta voltada para a interpretação dos padrões de Difração de Raios-X ou de Nêutrons. O Método de Rietveld é baseado na construção de padrões de difração calculados de acordo com o modelo estrutural [53]. No presente trabalho, o método de Rietveld foi aplicado para determinação de fases cristalográficas, parâmetros de rede e volume da célula unitária.

O ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado é baseado na aplicação de um método estatístico que minimize os erros durante os ciclos do refinamento. O método aplicado é o método dos mínimos quadrado, equação 9. A quantidade minimizada é o resíduo R:

$$R = \sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (9)$$

Onde $w_i = 1/y_{io}$ é o peso atribuído a cada intensidade, y_{io} e y_{ic} são, respectivamente, as intensidades observadas (experimentalmente) e calculadas no i-ésimo passo do difratograma.

O modelo estrutural de partida deve estar suficientemente próximo do real para que a intensidade calculada seja suficientemente próxima da observada a fim de que o procedimento de mínimos quadrados possa convergir.

O programa utilizado para aplicação do Método Rietveld foi desenvolvido por Juan Rodríguez-Carvajal [54] e denomina-se *FULLPROF*, versão novembro de 2022, sistema operacional *Windows 11* com interface gráfica *FullProf Suit ToolBar*. Os parâmetros refinados foram: os parâmetros de perfil (largura à meia altura, parâmetro de assimetria, parâmetro de orientação preferencial) e os parâmetros estruturais (fator de escala, parâmetros de rede, posições atômicas e fatores de temperatura). O background foi corrigido utilizando a interpolação linear, o perfil do pico modelado através da função *Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt * Axial divergence asymmetry* e os padrões difratométricos utilizados nos refinamentos foram retirados do banco de dados ICSD.

O preparo das amostras iniciou com a dissolução de aproximadamente 0,1 mg de cada pó em 2 ml de álcool isopropílico. Em seguida, cada solução foi submetida a 10 min de ultrassom para dispersar as partículas. Na sequência, uma alíquota das suspensões foi depositada sobre grades de carbono ultrafino e o solvente evaporado.

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Técnica indispensável na caracterização de nanoestruturas é a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Esta técnica foi utilizada para a visualização da forma e tamanho das partículas. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 2100F com fonte de elétrons LaB6, com resolução de ponto de 0,25 nm. As medidas foram realizadas com o apoio do LNNano – Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano - CNPEM) no uso da instalação aberta Microscopia Eletrônica.

4.2.5 Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)

A determinação da energia do “*band gap*” dos cristais de $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ foi determinado através de espectros de UV-Vis. A energia do “*gap*” óptico está relacionada com a absorbância e com a energia do fóton [55]. A análise por espectroscopia no UV-Vis foi realizada a temperatura ambiente em um espectrômetro modelo Cary 5G (Varian, Estados Unidos), programado em modo de reflectância difusa. Os espectros foram obtidos na faixa de 200 a 800 nm. O equipamento foi ajustado com o uso das esferas integradoras, no qual o padrão branco (SRS-99-010) tem aproximadamente 99% de refletância, e o padrão preto (SRS-02-010)

apresenta apenas 0,2%. As análises foram realizadas no Laboratório de eletroquímica e cerâmica da Universidade Federal de São Carlos – LIEC.

4.2.6 Avaliação Fotocatalítica

A análise da eficiência fotocatalítica dos cristais de $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ foram estudadas mediante ensaios de fotodegradação em solução aquosa no qual foi utilizado $1 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ dos corantes RhB e MB na presença de 10 mg de fotocatalisador.

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em uma câmara fotocatalítica equipada com lâmpadas UVc com comprimento de onda de 254 nm (Figura 13). Os testes fotocatalíticos foram realizados em três etapas:

- (i) Fotólise;
- (ii) Adsorção e dessorção;
- (iii) Fotocatálise.

Figura 13 - Câmara fotocatalítica.



Fonte: A própria autora.

A fotólise consiste na irradiação ultravioleta nas soluções de corantes com o intuito de verificar se apenas a incidência de irradiação é capaz de degradá-los. O tempo de exposição deles à radiação UVc foi de 240 minutos ($t = 0, 10, 30, 50, 70, 100, 160, 240$ minutos).

Com o intuito de investigar o equilíbrio de adsorção/dessorção das soluções na superfície do catalisador, analisou-se a concentração relativa (C/C_0) na ausência radiação UV, de modo que C é a concentração da solução do corante em função do tempo ($t = 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50$ e 60 minutos) e C_0 é a concentração inicial da solução.

Em seguida, a eficiência da atividade fotocatalítica na degradação dos corantes foi avaliada através da fotocatalise no qual a solução do corante na presença de $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ permaneceram 60 minutos no escuro para garantir o equilíbrio de adsorção/dessorção na superfície do fotocatalisador. Após esse tempo, as lâmpadas UV foram ligadas de modo que a etapa de degradação sob radiação foi realizada em um tempo total de 240 minutos e a atividade fotocatalítica do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ foi avaliada por meio da concentração relativa (C/C_0) em função do tempo ($t = 0, 10, 30, 50, 70, 100, 160, 240$ minutos).

O volume das alíquotas coletadas continha 3mL. Posteriormente, as mesmas foram centrifugadas por 5 minutos a 10500 rpm. Em seguida, os máximos da banda de absorção das alíquotas foram analisados em um espectrofotômetro UV-Vis da marca Global Analyzer modelo GTA – 9S, utilizando cubetas de quartzo no intervalo espectral de 200 a 800 nm, avaliando o valor máximo de absorção dos corantes RhB e MB, nos comprimentos de onda 554 e 664 nm, respectivamente.

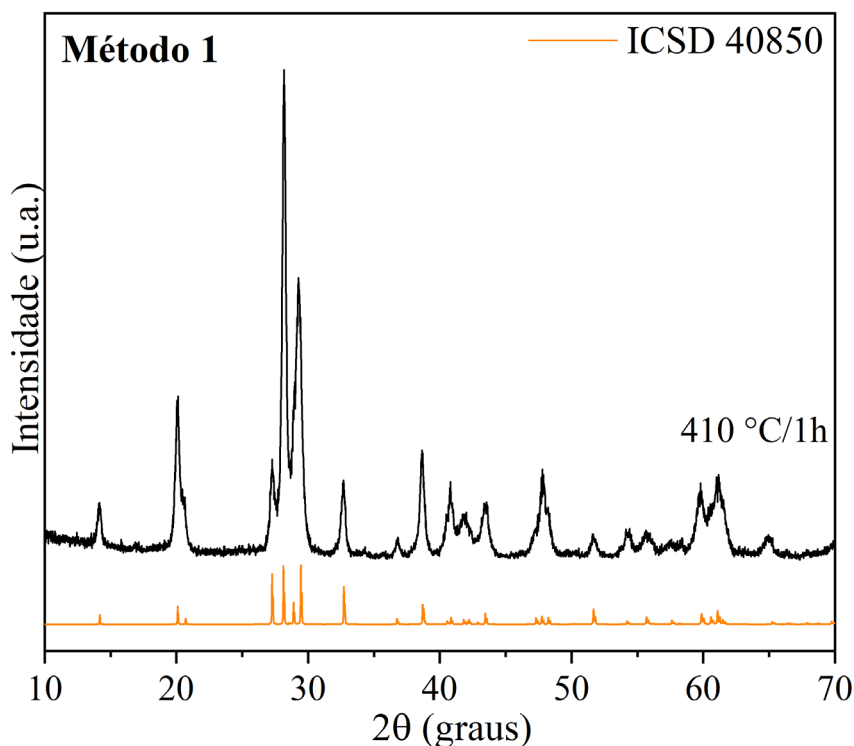
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Obtenção dos Nanocristais de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Análise pelo Método 1

O precipitado obtido pelo Método 1 foi calcinado a 410 °C/1h cujo padrão de difração (Figura 14) revelou picos intensos e bem definidos esses foram indexados à ficha ICSD No. 40850 [56] referente ao composto MnV_2O_6 pertencente ao sistema monoclinico e grupo espacial $C2/m$. A formação do MnV_2O_6 indicou a formação de um composto cuja proporção molar é 1:2, é possível que os íons de vanádio tenham precipitados primeiro que os íons de manganês, ou seja, é provável que essa condição esteja associada a solubilidade dos íons de manganês e vanádio.

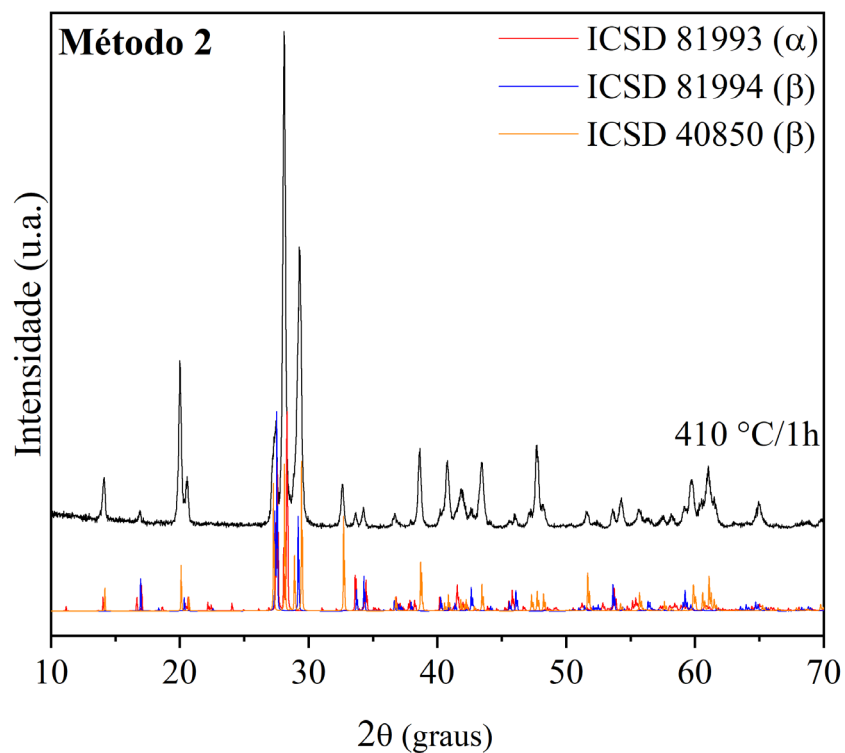
Figura 14 – Difratoograma da amostra obtida pelo Método 1.



Análise pelo Método 2

Sabe-se que o aumento da temperatura favorece o deslocamento do equilíbrio químico pois a constante de equilíbrio depende da temperatura, no caso endotérmico, ocasiona o aumento da solubilidade na solução [57]. Assim, no Método 2, elevou-se a temperatura da reação para 65 °C. Após tratamento térmico a 410 °C/1h foi realizado uma análise por DRX. O padrão obtido foi indexado às fichas ICSD No. 81993 referente ao α - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ sistema triclinico e grupo espacial $P -1$ [6], ICSD No.81994 referente ao β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ sistema monoclinico e grupo espacial $C2/m$ [6] e ICSD No. 40850 [56] referente à fase MnV_2O_6 sistema monoclinico e grupo espacial $C2/m$ (Figura 15). Por este método a fase do composto MnV_2O_6 ainda está presente, no entanto, houve a formação das fases α e β do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

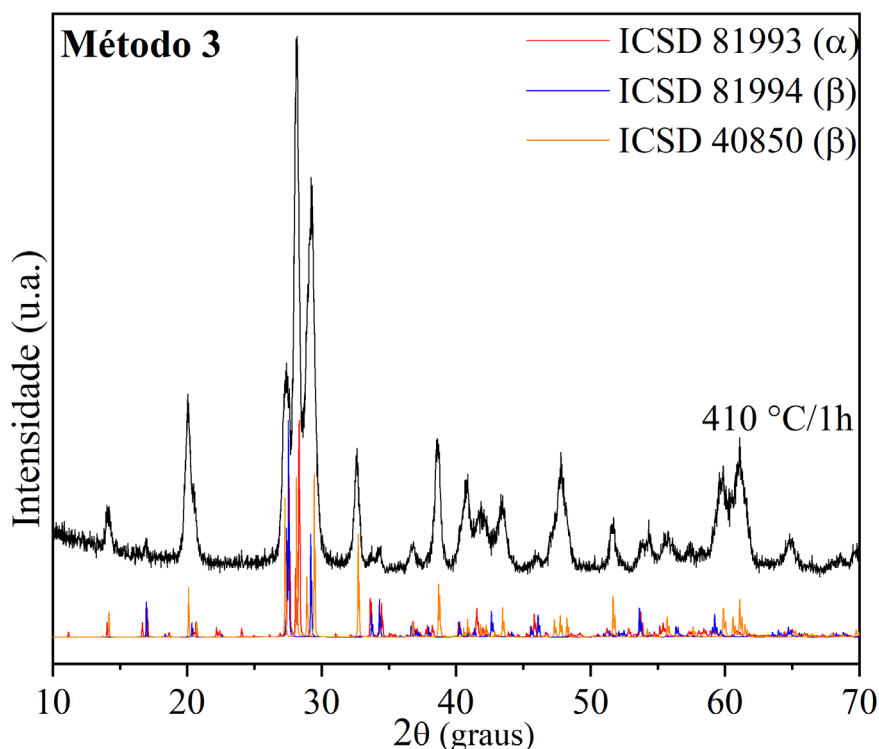
Figura 15 - Difratoograma da amostra sintetizada pelo Método 2.



Análise pelo Método 3

A fim de aumentar a solubilidade dos precursores e obter apenas $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, o tempo reacional foi elevado para 180 minutos. A amostra obtida por este método foi calcinada a 410 °C/1h e foi submetida à DRX e pode ser visualizado na Figura 16. O difratograma mostrou que apesar do aumento do tempo reacional, a amostra apresentou picos das fases α - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ e MnV_2O_6 , nesse caso, a variação do tempo de reação não apresentou alteração em relação ao Método 2.

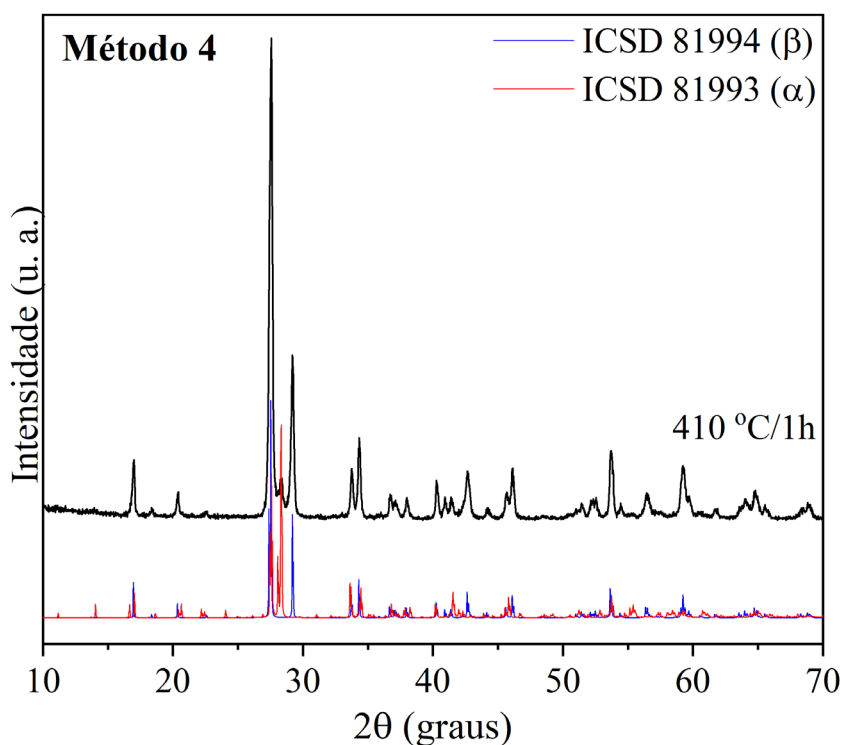
Figura 16 - Difratoograma da amostra sintetizada pelo Método 3.



Análise pelo Método 4

No presente Método, manteve-se o tempo 15 minutos e a temperatura de reação a 65 °C o pH da reação foi elevado em, aproximadamente 7, com auxílio de hidróxido de amônio pois, assim como a temperatura, o pH também é capaz de deslocar o equilíbrio químico da reação. A partir do difratograma da amostra tratada termicamente a 410 °C por 1h (Figura 17) foi possível verificar que a alteração do pH auxiliou na precipitação dos íons de manganês, de modo que em pH 7 os padrões foram indexados às fases α e β do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ e nenhum pico indexado ao MnV_2O_6 de modo que a fase β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ foi a fase majoritária.

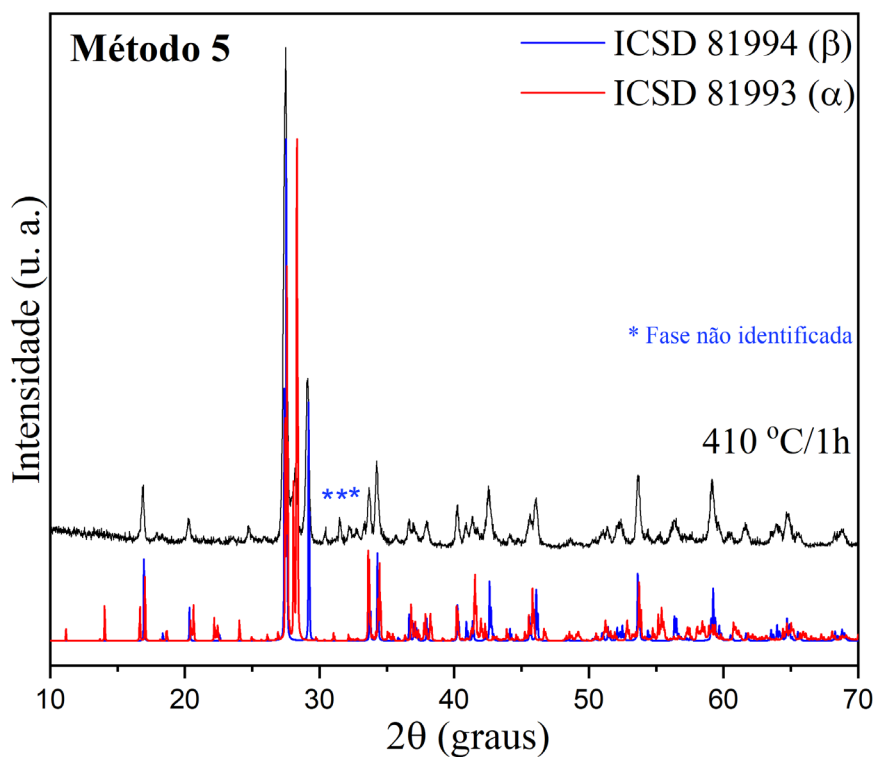
Figura 17 - Difratoograma da amostra sintetizada pelo Método 4.



Análise pelo Método 5

Os pós sintetizados a partir do Método 5 e tratados termicamente a 410 °C/1h, foram obtidos com o intuito de verificar se o aumento do pH de 7 para 8 auxiliaria a obtenção da fase pura do β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ uma vez que somente a fase α - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ foi indexada como fase secundária no método anterior. O padrão de DRX desta amostra, observada na Figura 18 apresentou a fase β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ como fase principal e a fase α - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ como fase secundária. No entanto, houve a formação de uma terceira fase observada nos picos compreendidos entre $2\theta = 30^\circ$ e $2\theta = 35^\circ$ os quais não foi possível indexar sua ficha. É provável que essa fase não identificada seja composta de vanádio com uma estequiometria diferente da que se busca no presente trabalho. Sabe-se da literatura que os diferentes estados de oxidação do vanádio promovem a conversão para óxidos de vanádio em diferentes estequiometrias, sabe-se também que em ambientes aquosos, suas espécies podem variar de acordo com o pH e a concentração do metal [2,3,4].

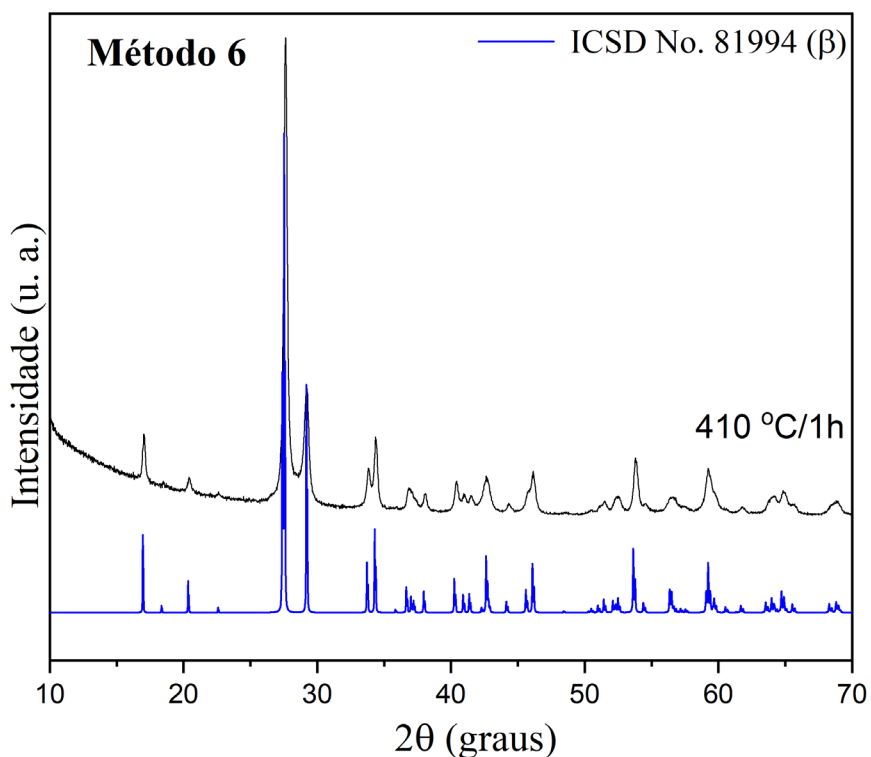
Figura 18 - Difratoograma da amostra sintetizada pelo Método 5.



Análise pelo Método 6

O precipitado sintetizado pelo Método 6 foi obtido a partir da decomposição térmica da ureia, em um sistema aberto, com variação de volume, estabilizando o pH em 7. O padrão de difração da amostra calcinada a 410 °C/1h apresentou somente a fase β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Figura 19) sendo indexada à ficha ICSD No.81994, sistema monoclinico e grupo espacial $C2/m$ [6].

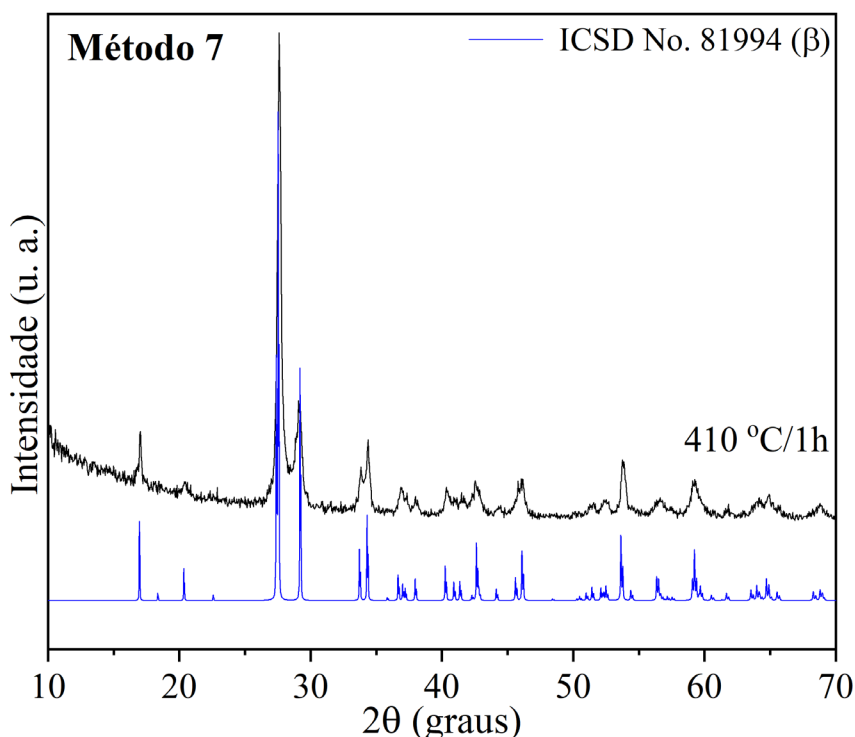
Figura 19 - Difratoograma da amostra sintetizada pelo Método 6.



Análise pelo Método 7

A amostra sintetizada pelo método 7, também foi obtida com auxílio da decomposição térmica da ureia, no entanto, em um sistema fechado, com volume constante. O padrão de DRX desta amostra tratada a 410 °C/1h (Figura 20), também apresentou fase única de β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ indexada à ficha ICSD No. 81994 [6], assim como o método anterior.

Figura 20 - Difratoograma da amostra sintetizada pelo Método 7.



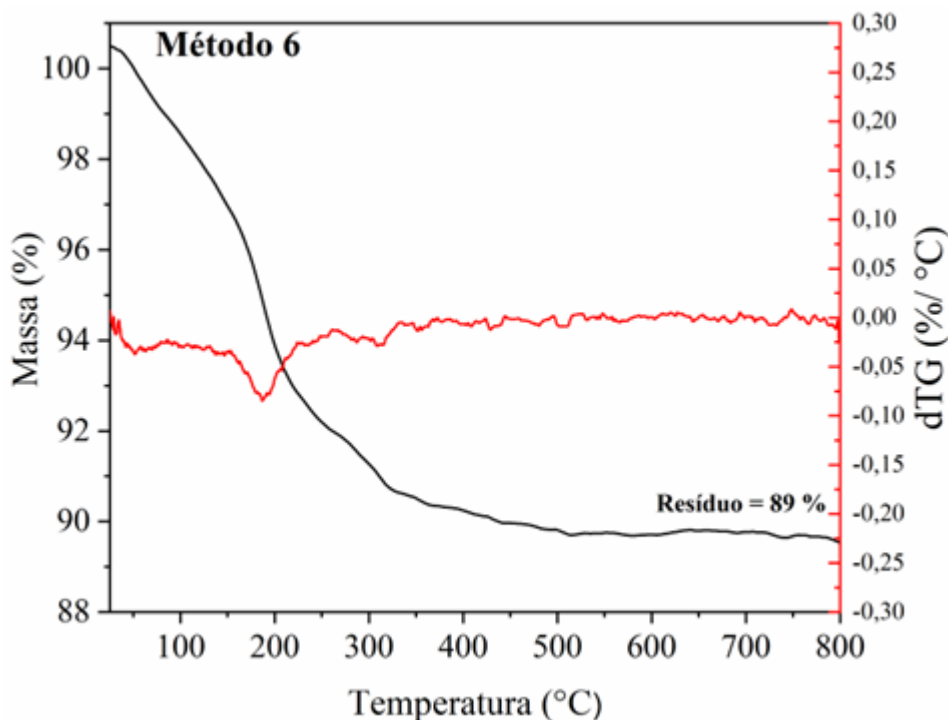
Após as análises dos difratogramas e dos seus respectivos métodos ficou evidente que o tempo reacional não influenciou na formação da fase desejada e que a temperatura no meio reacional auxiliou na formação do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, porém somente esse parâmetro experimental não foi o suficiente, pois a fase $\beta\text{-MnV}_2\text{O}_6$ ainda estava presente, ou seja, a proporção molar de Mn:V de 1:1 não estava sendo obedecida, sendo associada à solubilidade dos íons. Assim, ajustou-se o pH da reação com hidróxido de amônio, de modo que a formação da fase $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ foi mais propícia em pH 7. A ureia foi utilizada como agente precipitante a fim de se obter uma precipitação homogênea e com estabilização do pH em 7 uma vez que houve a dificuldade de fixar o pH quando empregado hidróxido de amônio como agente precipitante. Assim, foi possível obter um sistema monofásico de $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ a partir dos Métodos 6 e 7, denominados de precipitação homogênea por decomposição da ureia. A síntese via Método 6 ocorre com a variação de volume e aumento da concentração de sólidos durante o processo reacional, já a síntese via Método 7, a concentração de volume é constante durante todo o processo reacional. Os cristais de $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ obtidos por estes dois métodos da decomposição da ureia, foram investigados quanto às possíveis transformações térmicas envolvidas para sua obtenção, a evolução estrutural e morfológica e a atividade fotocatalítica.

5.2 Estudo das Transformações Térmicas dos Precipitados Obtidos pelos Métodos 6 e 7

Para o estudo das transformações térmicas dos precipitados sintetizados pelos métodos 6 e 7, estes foram submetidos à Análise Termogravimétrica e a Calorimetria Diferencial Exploratória com variação de temperatura controlada [58].

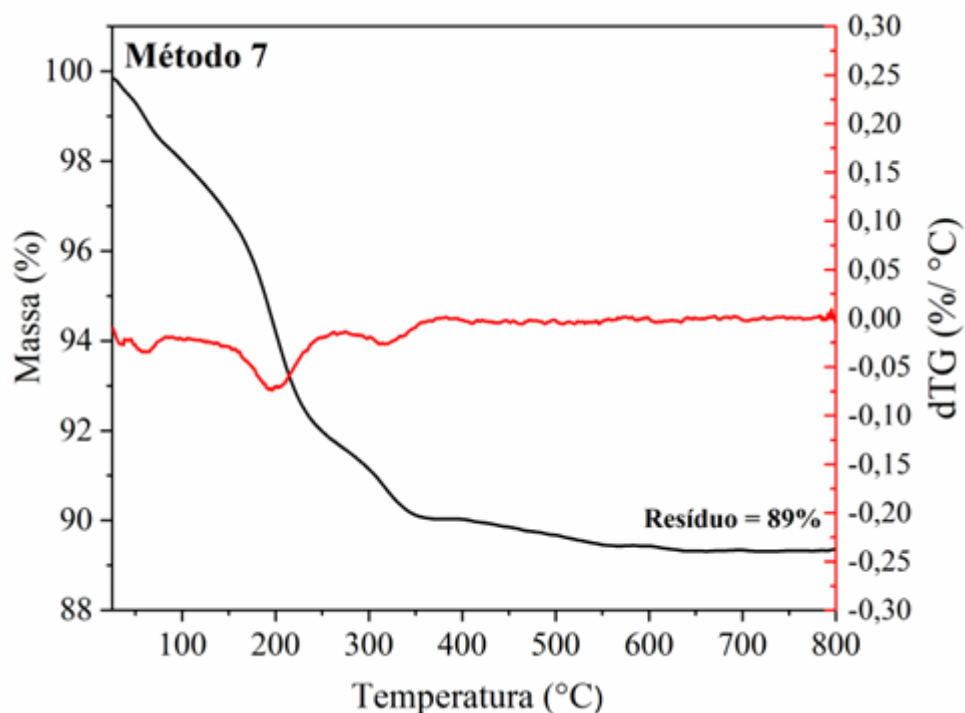
A Figura 21 apresenta as curvas TG/DTG da amostra sintetizada pelo método 6. A DTG foi obtida através do arranjo matemático da derivada da variação da massa em relação a temperatura (dm/dT). As curvas de TG/DTG evidenciaram três perdas, a primeira perda ocorre até aproximadamente 97 °C e é relativa a desidratação do material, a segunda e a terceira perda ocorre em 229 °C e 368 °C é possível que essas perdas estejam relacionadas a decomposição do material, totalizando uma perda de 11 % da amostra. Assim, a partir da análise dos termogramas de ambas amostras, os precipitados quando aquecido até 800 °C sofre uma perda de 11% de massa, restando 89 % de resíduo.

Figura 21 - Curvas TG e DTG em atmosfera de N₂/O₂ em razão de 10 °C.min⁻¹ – Método 6.



A Figura 22 apresenta as curvas de TG e DTG das amostras sintetizadas pelo método 7. Por meio da curva de TG, observa-se que o vanadato de manganês apresenta três perdas de massa, o que se confirma com os picos observados na curva de DTG, assim como a amostra sintetizada pelo método 6. Na Figura 24, a primeira perda é correspondente à desidratação do material, como é possível verificar pela DTG. A segunda e a terceira perda ocorrem em 244 °C e 371 °C correspondente a decomposição do material totalizando 11% de perda de massa.

Figura 22 - Curvas TG e DTG em atmosfera de N₂/O₂ em razão de 10 °C.min⁻¹ - Método 7.



As curvas de DSC foram obtidas com o intuito de compreender os eventos térmicos que ocorrem nas amostras no intervalo de 25 °C a 800 °C. As Figuras 23 e 24 ilustram os resultados das análises térmicas simultâneas do TG/DSC para os precipitados obtidos pelos métodos 6 e 7, respectivamente. A partir da interpretação das curvas de DSC, observam-se quatro eventos térmicos em ambas amostras, sendo três eventos endotérmicos e um exotérmico. Na amostra oriunda do método 6 o primeiro evento endotérmico apresenta o máximo em 45 °C, enquanto na amostra do método 7, o primeiro evento endotérmico apresenta o máximo em 40 °C. Esses eventos endotérmicos são acompanhados de perda de massa (observado pela curva TG) e são correspondentes a desidratação do material. O segundo e terceiro evento endotérmico (188 °C e 312 °C para o método 6 e 198 °C e 323 °C para o método 7) também são acompanhados de perda de massa (observado pela curva TG), possivelmente estão associados a decomposição de grupos de oxigênio de superfície como os grupos carboxilatos presentes na amostra [59]. O quarto evento é exotérmico e não é acompanhado de perda de massa, correspondendo possivelmente à transformação para a fase β -Mn₂V₂O₇.

Figura 23 - Curvas de TG e DSC e seus respectivos eventos térmicos – Método 6.

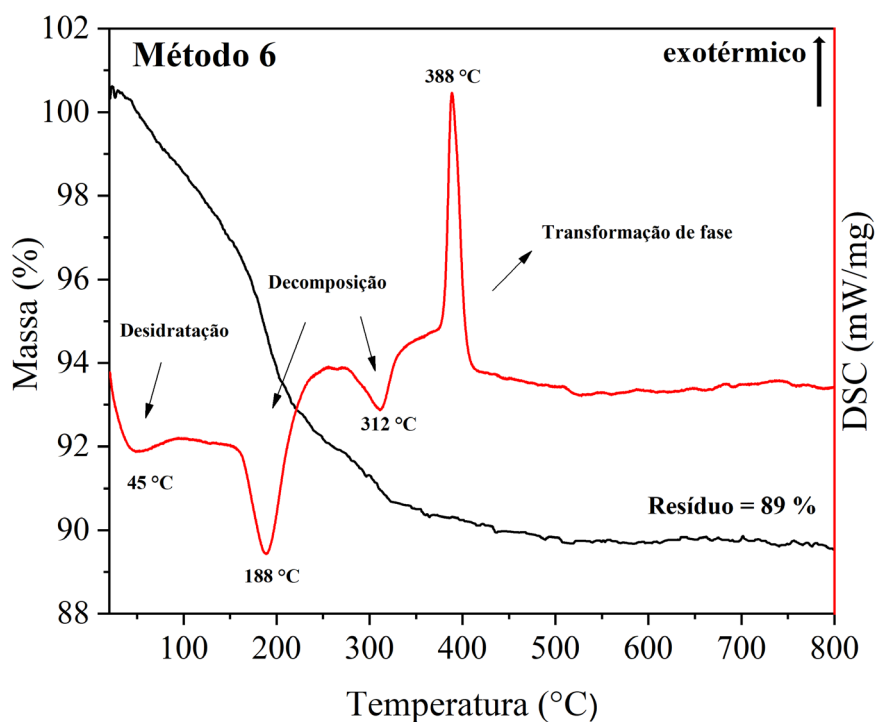
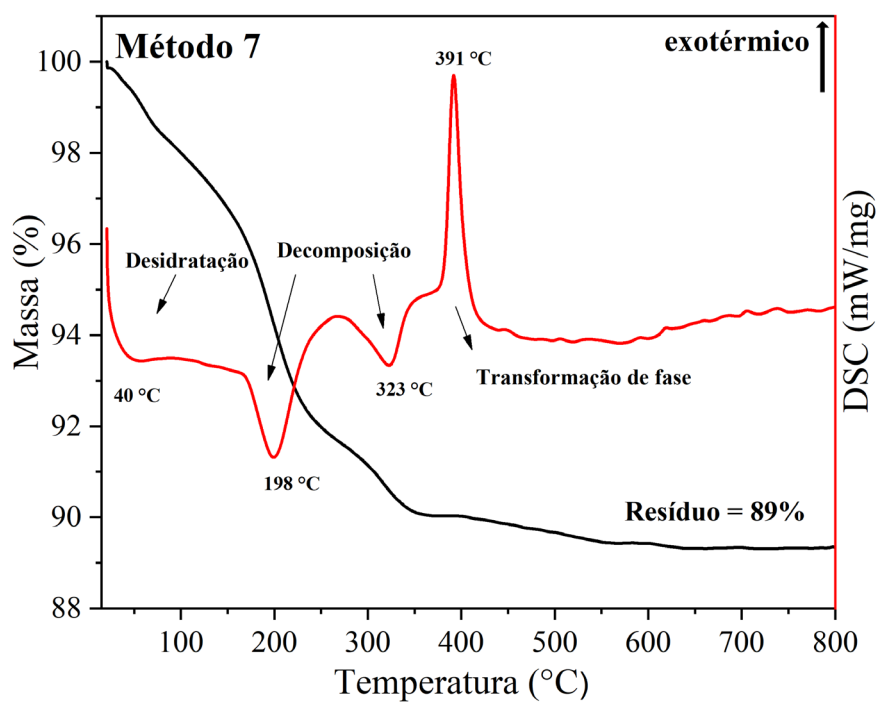


Figura 24 - Curvas de TG e DSC e seus respectivos eventos térmicos – Método 7



Nas Tabelas 5 e 6 encontram-se os intervalos de temperatura no qual ocorrem os eventos térmicos nos precipitados dos métodos 6 e 7 no intervalo de temperatura de 25 °C a 800 °C.

Tabela 5 - Valores dos intervalos de temperatura referentes aos eventos térmicos - Método 6.

Método 6	Evento 1	Evento 2	Evento 3	Evento 4
T _i	-	160 °C	281 °C	377 °C
T _f	83 °C	230 °C	329 °C	408 °C

Tabela 6 - Valores dos intervalos de temperatura referentes aos eventos térmicos - Método 7

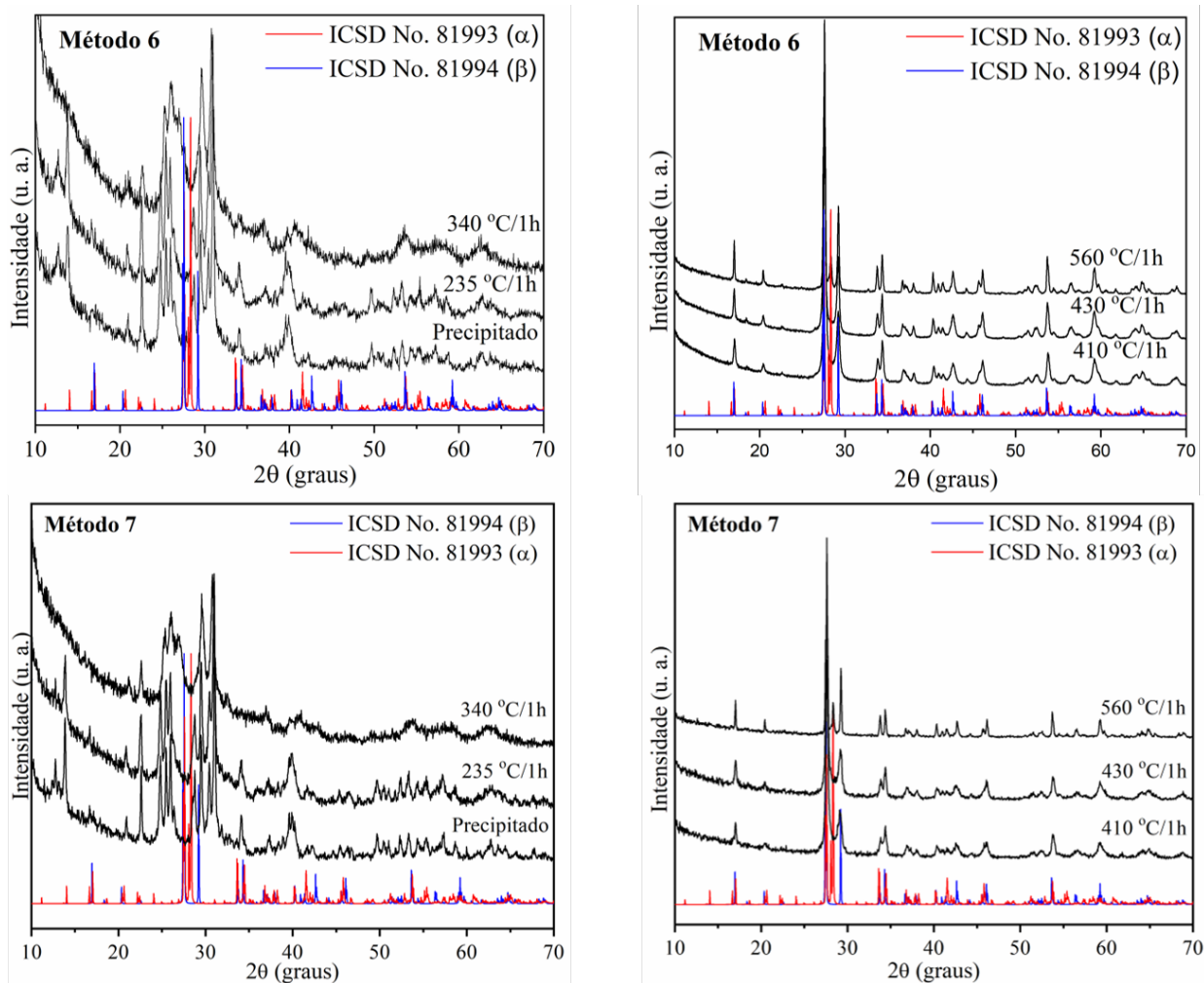
Método 7	Evento 1	Evento 2	Evento 3	Evento 4
T _i	-	170 °C	277 °C	370 °C
T _f	83 °C	235 °C	335 °C	410 °C

A partir das análises térmicas realizadas, definiu-se as temperaturas de tratamento térmico dos precipitados sintetizados pelos Métodos 6 e 7, para o estudo da evolução estrutural. Assim, as temperaturas foram: 235 °C, 340 °C, 410 °C, 430 °C, 560 °C com tempo de tratamento de 1 hora.

5.3 Evolução Estrutural e Morfológica dos Precipitados obtidos pelos Métodos 6 e 7

Os precipitados tratados termicamente foram submetidos à DRX para estudo da sua evolução estrutural. A Figura 25 apresenta os difratogramas das amostras sintetizadas pelos Métodos 6 e 7 e após tratamentos térmicos. Observa-se que as amostras tratadas abaixo de 410 °C não houve a formação da fase desejada, no entanto não foi possível a indexação a partir das fichas cristalográficas disponíveis, sugere-se que as fases presentes sejam complexos orgânicos oriundos dos reagentes durante a formação dos precipitados. Nas amostras tratadas nas temperaturas de 410 °C/1h e 430 °C/1h é possível observar a formação de picos bem definidos pertencentes à fase β -Mn₂V₂O₇ e indexados ao sistema cristalino monoclinico, grupo espacial *C2/m* conforme a ficha ICSD No. 81994 [6]. Este resultado corrobora com os dados das análises térmicas, em que a transformação de fase para formação do Mn₂V₂O₇ é atribuída ao pico exotérmico (evento 4). Os padrões de DRX das amostras tratadas termicamente a 560 °C/1h também foram indexados ao ICSD No. 81994 [6], sistema cristalino monoclinico, correspondendo à fase β -Mn₂V₂O₇. No entanto, uma segunda fase foi indexada como α -Mn₂V₂O₇, pertencente ao sistema cristalino triclinico, grupo espacial *P-1* de acordo com a ficha ICSD No. 81993 [6]. Nesta temperatura é possível que esteja ocorrendo uma transformação de fase de β -Mn₂V₂O₇ para fase α -Mn₂V₂O₇.

Figura 25 - Evolução estrutural das amostras sintetizadas pelos Métodos 6 e 7.



Para uma melhor identificação e quantificação de fases, tamanho médio de cristalitos, parâmetros de rede e volume das células unitárias foi realizado cálculo por Refinamento de Rietveld das amostras monofásicas (410 e 430 °C/1h) e da amostra em que inicia a transformação de fase β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ para fase α - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (560 °C/1h) sintetizadas pelos Métodos 6 e 7. Os resultados gráficos obtidos a partir do refinamento estão representados nas Figuras de 26 a 28. Os gráficos apresentam concordância entre os valores observados (Y_{obs}) e os valores calculados (Y_{cal}), a diferença entre o perfil de pico teórico e experimental pode ser observada a partir da linha residual ($Y_{\text{obs}} - Y_{\text{cal}}$). O refinamento confirmou somente a presença da fase β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ nas amostras tratadas termicamente nas temperaturas de 410 °C e 430 °C indexada à ficha ICSD No. 81994 [6] pertencente ao sistema monoclinico e grupo espacial $C2/m$. Nas amostras tratadas termicamente a 560 °C (Figura 28), além da fase β , foi constatada a presença da fase α indexada à ficha ICSD No. 81993 [6] pertencente ao sistema triclinico e

grupo espacial *P-1* cujo pico mais evidente associado a fase secundária do $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ está situado em $2\theta = 28^\circ$.

Figura 26 - Gráfico obtido a partir do Refinamento de Rietveld – $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ - 410 °C/1h.

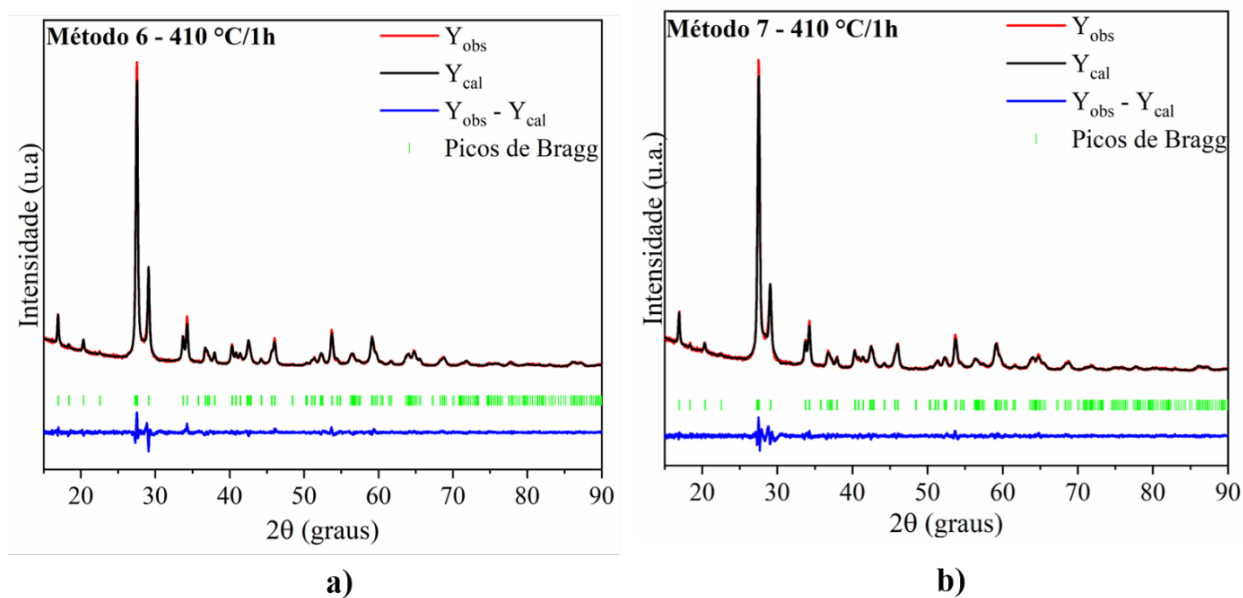


Figura 27 - Gráfico obtido a partir do Refinamento de Rietveld – $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ - 430 °C/1h.

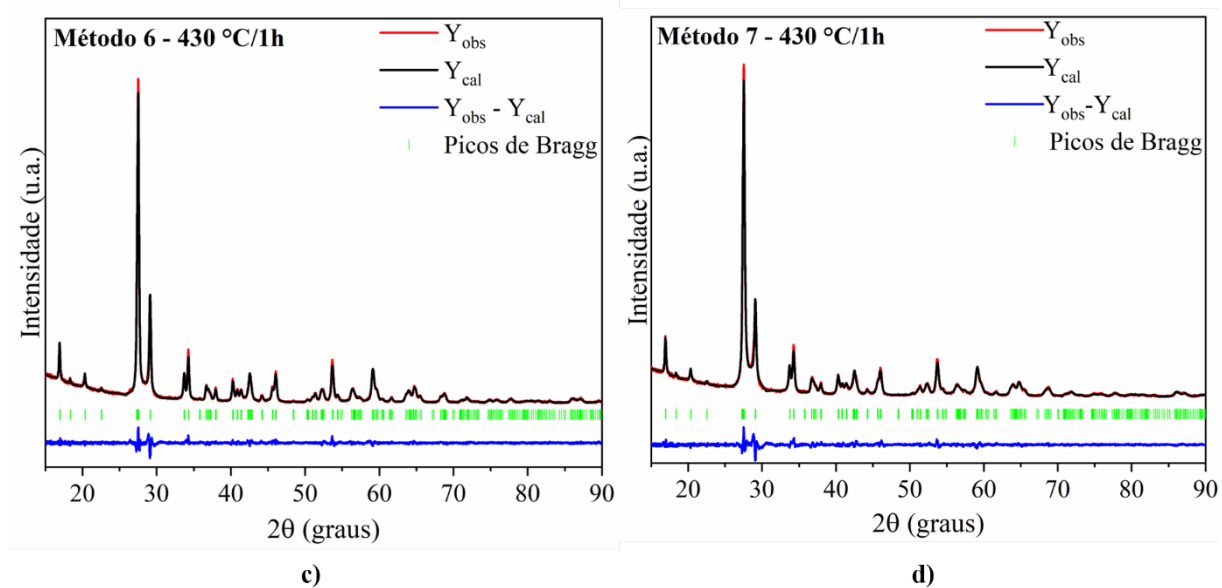
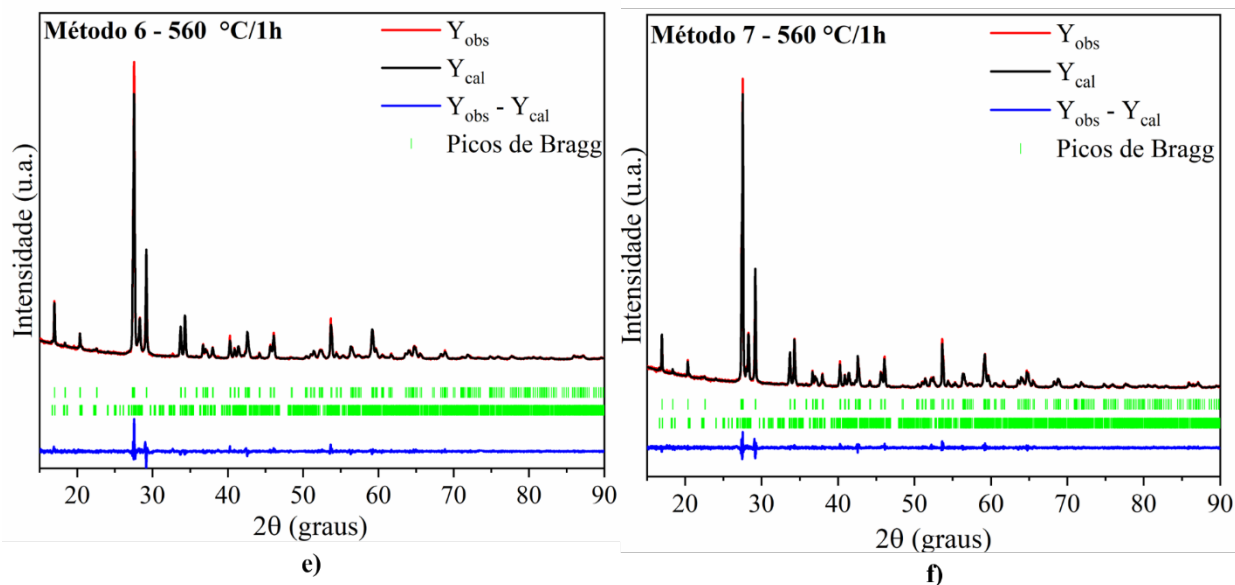


Figura 28 - Gráfico obtido a partir do Refinamento de Rietveld – $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ - 560 °C/1h.



A Tabela 7 apresenta os parâmetros de rede obtidos a partir do refinamento e sua comparação com as fichas cristalográficas. Observa-se pouca variação desses parâmetros quando comparados entre si, apresentando boa concordância com os valores obtidos das respectivas fichas cristalográficas. Os valores do volume das células unitárias e a porcentagem de fase presente em cada amostra estão dispostos na Tabela 8. Constata-se a partir das informações expostas na tabela, que as amostras tratadas termicamente a 410 °C e 430 °C apresentam 100% da fase $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ corroborando com a análise qualitativa dos difratogramas da Figura 25. Em relação ao volume das células unitárias, houve pequenas variações dos valores entre si, assim, é possível verificar dependência dos parâmetros de rede e do volume com a temperatura.

Tabela 7 - Valores dos parâmetros de rede obtidos a partir do refinamento e comparação dos valores com as fichas cristalográficas ICSD No.81994 e ICSD No. 81993.

Amostra	Parâmetros da rede (Å)					
	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha (^{\circ})$	$\beta (^{\circ})$	$\gamma (^{\circ})$
ICSD 81994	6,7129(6)	8,7245(5)	4,9693 (4)	90	103,591(8)	90
ICSD 81993	6,868 (2)	7,976(2)	10,927 (2)	87,81(1)	72,14(1)	83,08(1)
Método 6 - 410 °C	6,7310 (3)	8,7267 (4)	4,9713 (3)	90	103,8123 (17)	90
Método 7 - 410 °C	6,73688(18)	8,72220(20)	4,97263 (15)	90	103,881 (2)	90
Método 6 - 430 °C	6,72743(12)	8,72935(15)	4,97187 (9)	90	103,7517 (13)	90
Método 7 - 430 °C	6,7334(3)	8,7245(4)	4,9715(3)	90	103,8551 (19)	90
Método 6 - 560 °C						
Fase β	6,71955(12)	8,72140(16)	4,96702(10)	90	103,6876(11)	90
Fase α	6,8705	7,9777	10,9486	87,7384	72,0836	83,1856
Método 7 - 560 °C						
Fase β	6,71850(7)	8,72603(9)	4,97016 (5)	90	103,6404 (8)	90,0000
Fase α	6,877(3)	7,9839(35)	10,946 (54)	87,80(4)	72,10 (38)	83,11(43)

Tabela 8 – Valores da porcentagem das fases e volume da célula unitária presentes em cada amostra.

Amostra	Fase α (%)	Fase β (%)	Volume (Å) ³
ICSD No. 81994			282,89
ICSD No.81993			565,58
Método 6 -410 °C	-	100,00 (0,78)	283,569 (0,024)
Método 7 - 410 °C	-	100,000 (0,85)	283,675 (0,034)
Método 6 - 430 °C	-	100,00 (0,72)	283,609 (0,009)
Método 7 - 430 °C	-	100,00 (0,70)	283,556 (0,025)
Método 6 - 560 °C	14,97 (0,55)	85,03 (1,03)	Fase α : 566,964 (0,090)
			Fase β : 282,820 (0,009)
Método 7 - 560 °C	18,10 (0,42)	81,90 (0,79)	Fase α : 587,845 (0,045)
			Fase β : 283,161(0,005)

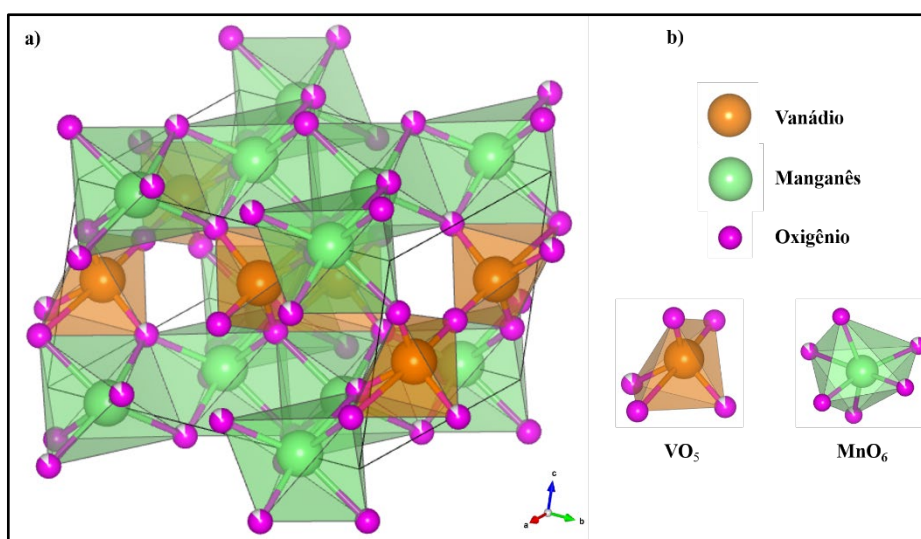
Os resíduos obtidos entre o perfil observado e o calculado são utilizados para avaliar o progresso do refinamento e a concordância da diferença da intensidade observada e a calculada. A Tabela 9 apresenta os valores estatísticos dos índices de confiabilidade R_p , R_{wp} , χ^2 , e R_{Bragg} de modo que os valores obtidos do Refinamento de Rietveld são considerados aceitáveis.

Tabela 9 - Valores dos índices de confiabilidade dos refinamentos.

Amostra	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2 (%)	R_{Bragg} (%)
Método 6 - 410 °C	12,1	12,4	2,07	6,18
Método 7 - 410 °C	5,0	14,7	2,05	1,92
Método 6 - 430 °C	11,6	12,0	2,07	3,60
Método 7 - 430 °C	11,6	12,4	2,48	6,12
Método 6 - 560 °C	5,94	7,84	2,21	Fase α : 6,09 Fase β : 4,41
Método 7 - 566 °C	5,24	6,86	1,61	Fase α : 7,40 Fase β : 3,23

A fim de visualizar a estrutura cristalina do material, modelou-se a célula unitária do β - $Mn_2V_2O_7$ da amostra 410 °C/1h, método 6, através do software VESTA, versão 3-2022, operado no Windows 11 [60]. Como verificado na literatura, de fato, a fase apresenta íons de manganês coordenados a 6 átomos de oxigênio formando poliedros do tipo octaedro distorcidos (MnO_6) compartilhando suas arestas. Em relação aos poliedros de vanádio, esses estão coordenados a 5 átomos de oxigênio compartilhados por seus vértices, além disso, pode-se observar que a ligação V-O-V é linear (Figura 29 a-b).

Figura 29 - a) Célula unitária da fase β – $Mn_2V_2O_7$; b) Poliedros de manganês e vanádio.



Fonte: A própria autora.

Outra informação oriunda do Refinamento de Rietveld é o tamanho médio do cristalito, este fora obtido utilizando o método de Williamson-Hall [61] o qual se utiliza das larguras a meia altura das reflexões dos picos e dos respectivos ângulos 2θ obtidos do refinamento. O método de Williamson-Hall, representado pela equação 12.

$$\beta \cdot \cos\theta = k \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (12)$$

Onde β é a largura a meia altura do pico de difração, λ é o comprimento de onda dos Raios-X; k é uma constante cujo valor depende da geometria da partícula, geralmente esférica, adota-se valor 0,9; ε é a microdeformação, D é o tamanho médio do cristalito e θ é o ângulo de Bragg. A partir da análise gráfica, obteve-se o valor da microdeformação extraído a partir da inclinação da curva e o valor do tamanho médio do cristalito a partir do intercepto no eixo vertical. A partir da Figura 30 é possível observar um comportamento linear o que indica uma distribuição de tamanhos homogêneos da microdeformação, além disso, os gráficos apresentaram inclinação positiva indicando que houve uma tensão de expansão na rede [62]. A Tabela 10 apresenta os valores do tamanho médio dos cristalitos e das microdeformações. Assim, com o aumento da temperatura é possível verificar o aumento do tamanho médio dos cristalitos e consequentemente o aumento da microdeformação o que confirma aumento na tensão de expansão na rede cristalina.

Figura 30 - Tamanho médio do cristalito calculado pelo método de Williamson-Hall.

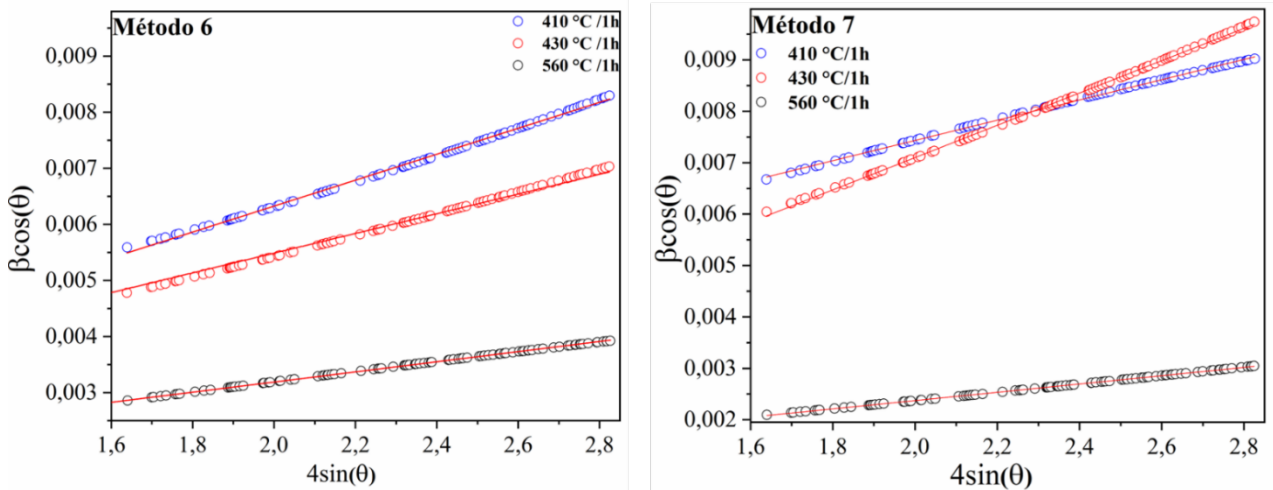


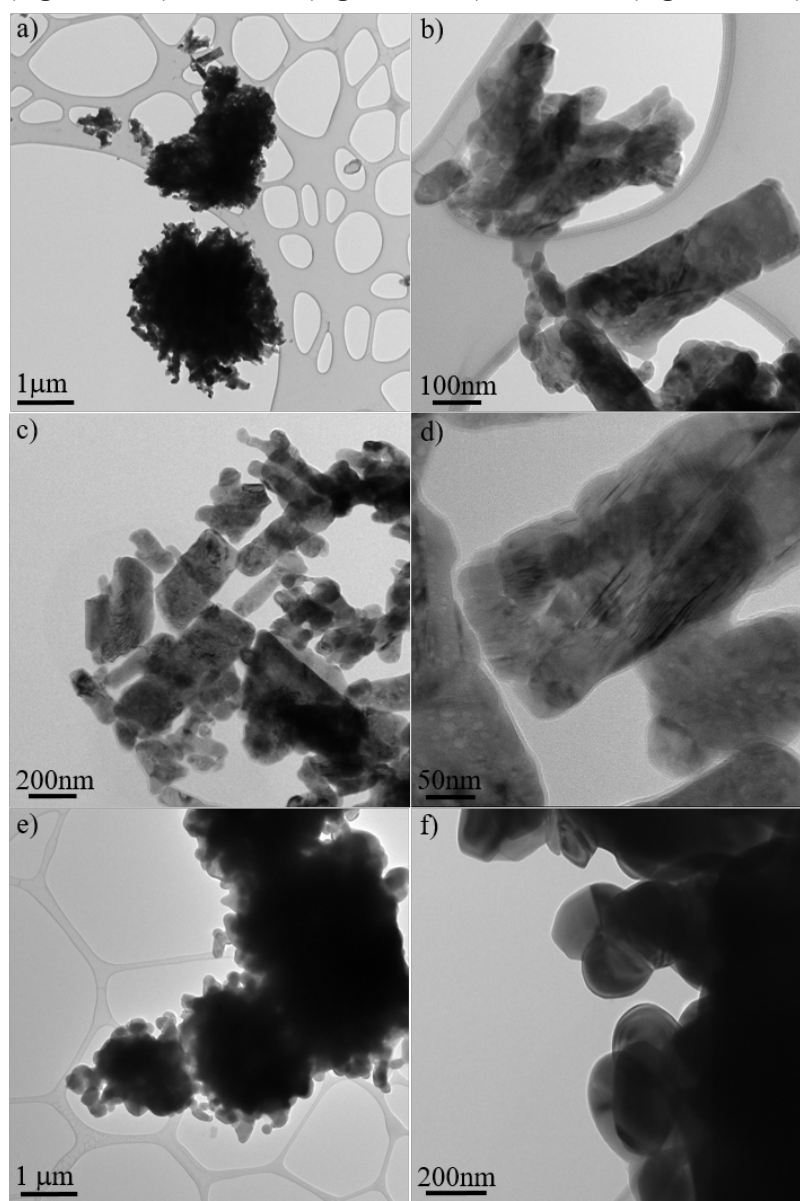
Tabela 10 - Tamanho dos cristalitos e microdeformação das amostras calculado pelo método de Williamson-Hall.

Amostra	D (nm)	ϵ (%)
410 °C - Método 6	90,62	0,231
410 °C - Método 7	44,14	0,197
430 °C - Método 6	102,02	0,151
430 °C - Método 7	189,29	0,314
560 °C - Método 6	110,99	0,904
560 °C - Método 7	196,09	0,806

Para avaliar a morfologia das amostras de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, processadas pelos Métodos 6 e 7, foram realizadas medidas de MET das amostras tratadas em diferentes temperaturas e os resultados estão ilustrados nas Figuras 31 e 32.

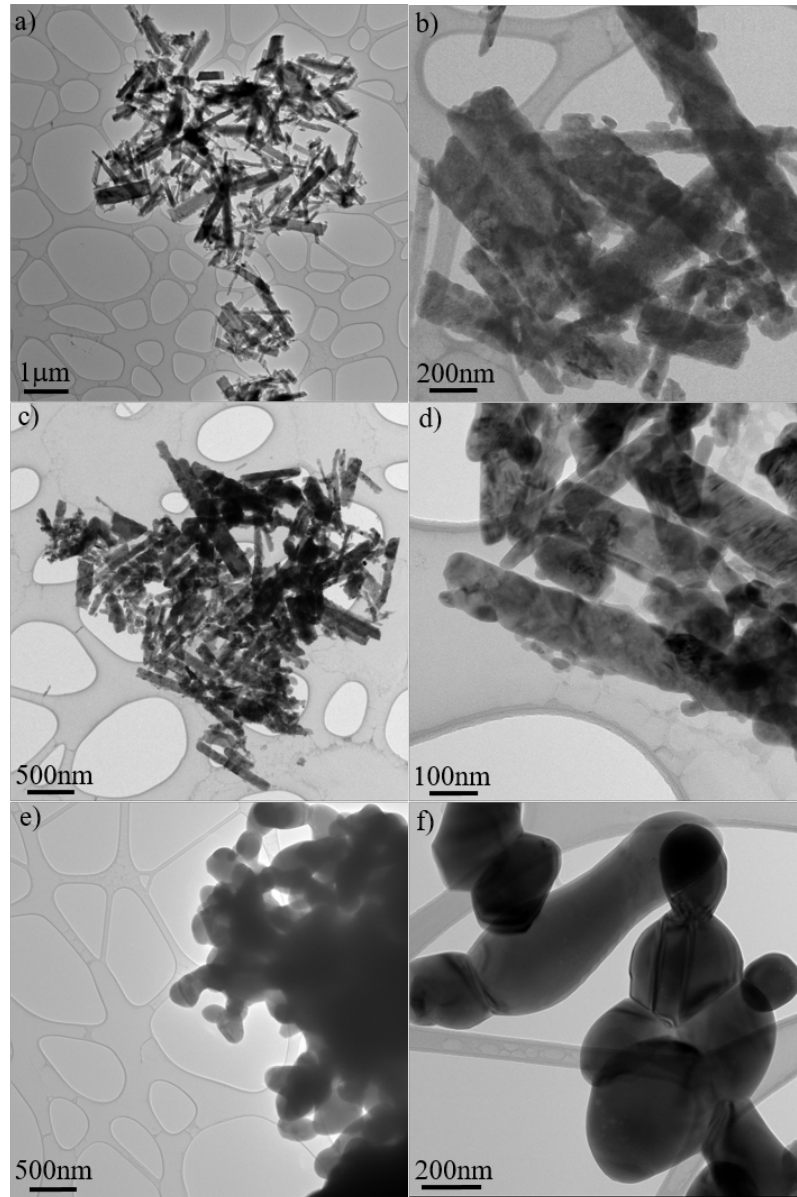
A Figura 31 mostra imagens MET de campo claro das amostras do Método 6 calcinadas a 410 °C/1h (Figuras 31a-b), 430 °C (Figuras 31c-d) e 560 °C (Figuras 31 e-f). Como podemos observar, as amostras calcinadas a 410 e 430 °C/1h (Figuras 31a-d) são formadas por aglomerados porosos. A formação de aglomerados é esperada, pois a síntese via método 6 ocorre com a variação de volume e aumento da concentração de sólidos durante o processo reacional. Ou seja, a síntese foi realizada em um sistema aberto. Estes aglomerados são formados por partículas primárias com formato de placas alongadas. Em maior magnificação (Figuras 31b e 31c), pode-se observar que estas placas são formadas por cristalitos menores, sugerindo um mecanismo de crescimento por “*oriented attachment*” [63]. Com o aumento da temperatura de calcinação para 560 °C/1h (Figuras 31 e-f), existe um crescimento das partículas primárias, acompanhado por uma grande mudança do formato das partículas primárias. É clara a variação da morfologia de placas para partículas com formato equiaxial.

Figura 31 - Imagens de MET de campo claro. Amostras obtidas pelo Método 6 calcinadas a 410 °C/1h (Figura 31a-b), 430 °C/1h (Figuras 31 c-d) e 560 °C/1h (Figuras 31 e-f)



A Figura 32 mostra imagens MET de campo claro das amostras do Método 7 calcinadas a 410 °C/1h (Figura 32 a-b), 430 °C/1h (Figuras 32c-d) e 560 °C/1h (Figuras 32 e-f). Como podemos observar, o Método 7 levou a formação de partículas com morfologias similares à reportada no Método 6, porém com um grau de aglomeração muito menor. As partículas são mais dispersas e apresentam o mesmo formato de placas alongadas, quando calcinadas a 410 e 430 °C/1h (Figuras 32a-d). A calcinação a 560 °C/1h também levou à formação de partículas equiaxiais, como podemos observar nas Figuras 32e-f. As imagens de elevada magnificação das partículas anisotrópicas (Figura 32b e 32d) também sugere o crescimento de cristais por “*oriented attachment*” [63].

Figura 32 - Imagens de MET de campo claro. Amostras obtidas pelo Método 7 calcinadas a 410 °C/1h (Figura 32 a-b), 430 °C/1h (Figuras 32c-d) e 560 °C/1h (Figuras 32 e-f).



5.4 Cálculo do “*Band Gap*” Óptico dos Nanocristais de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

A determinação da energia do “*band gap*” óptico dos cristais de $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ foi obtida a partir da transformação do espectro de refletância difusa em absorbância por meio da equação (13) de Kubelka-Munk [55]:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{(2R_\infty)} \frac{k}{s} \quad (13)$$

Onde $F(R_\infty)$ é a função de Kubelka – Munk, $R_\infty = \frac{R_{amostra}}{R_{MgO}}$ corresponde absorção infinitesimal da radiação pela amostra, k representa a constante de proporcionalidade e S é a constante de espalhamento do material analisado. No presente experimento, utilizou-se óxido

de magnésio (MgO). Pode-se obter o coeficiente de absorção linear e o *gap* óptico dos óxidos semicondutores a partir da equação de Tauc e Wood [65] descrita a seguir:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_{gap})^n \quad (14)$$

em que α é o coeficiente de absorção linear do material, $h\nu$ é a energia do fóton, C_1 é a constante de proporcionalidade, E_{gap} é o intervalo óptico e n é a variável que depende do tipo de transição eletrônica que pode ser do tipo permitida direta ($n = 0,5$), permitida indireta ($n = 2$), proibida direta ($n = 1,5$) e proibida indireta ($n = 3$).

De acordo com Yan e colaboradores [36], a transição eletrônica do $Mn_2V_2O_7$ é permitida direta, de maneira que $\alpha h\nu$ é linear e o valor da energia do “*band gap*” é fornecida através da extrapolação do ajuste linear no eixo das abscissas. Dentre as literaturas revisadas, Gargasya e colaboradores [1] reportaram filmes finos de β - $Mn_2V_2O_7$ cuja análise dos espectros de refletância difusa apresentaram valores 1,75 eV, enquanto Mallikarjunaswam [11] obtiveram nanocristais de $Mn_2V_2O_7$ cujo valor de “*band gap*” foi igual a 3,00 eV. As Figuras 33 e 34 fornecem os espectros de UV-Vis dos cristais $Mn_2V_2O_7$ obtidos pelo método de precipitação em solução homogênea. Os valores obtidos através dos espectros encontram-se entre 4,04 e 4,11 eV. Essa pequena variação pode ser atribuída a níveis intermediários de energia na região proibida do material, associada à desordens provocadas por tensões e deformações nas ligações entre os átomos de vanádio e oxigênio e manganês e oxigênio.

As energias apresentadas pelo perfil do espectro UV-Vis das amostras sintetizadas pelos Métodos 6 e 7 estão acima dos valores de energias reportadas na literatura. Podem ocorrer variações nos valores da energia de “*band gap*” dependendo do método de síntese, materiais precursores, meio reacional, induzindo diferentes tipos de defeitos na estrutura do material o que leva a diferentes distribuições de níveis energéticos na região proibida.

Figura 33 - Espectros de absorvância UV-Vis dos cristais de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ tratados termicamente a $410^\circ\text{C}/1\text{h}$.

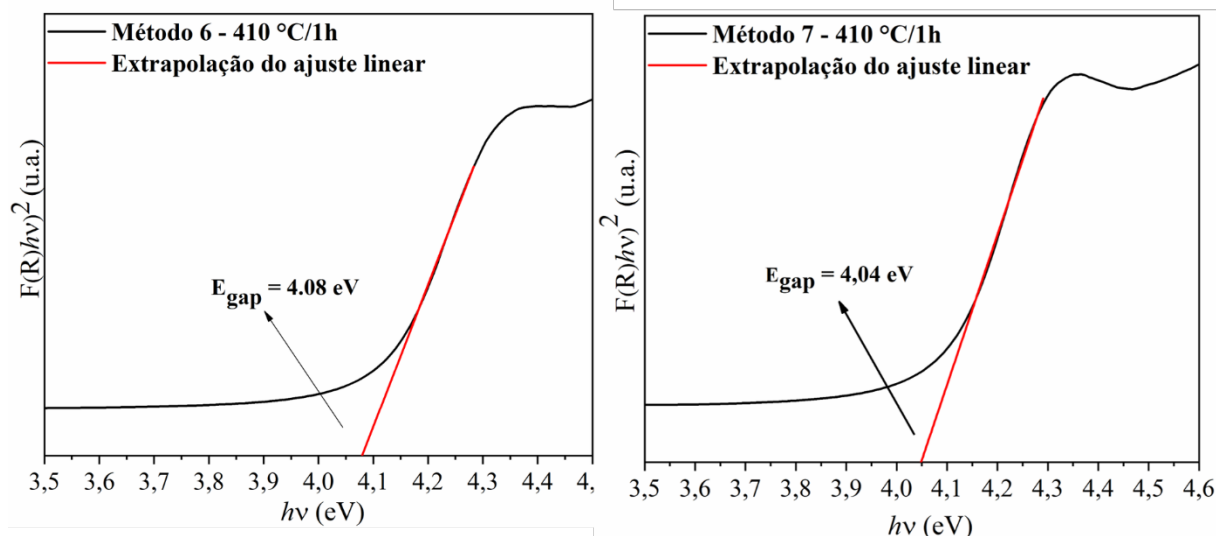
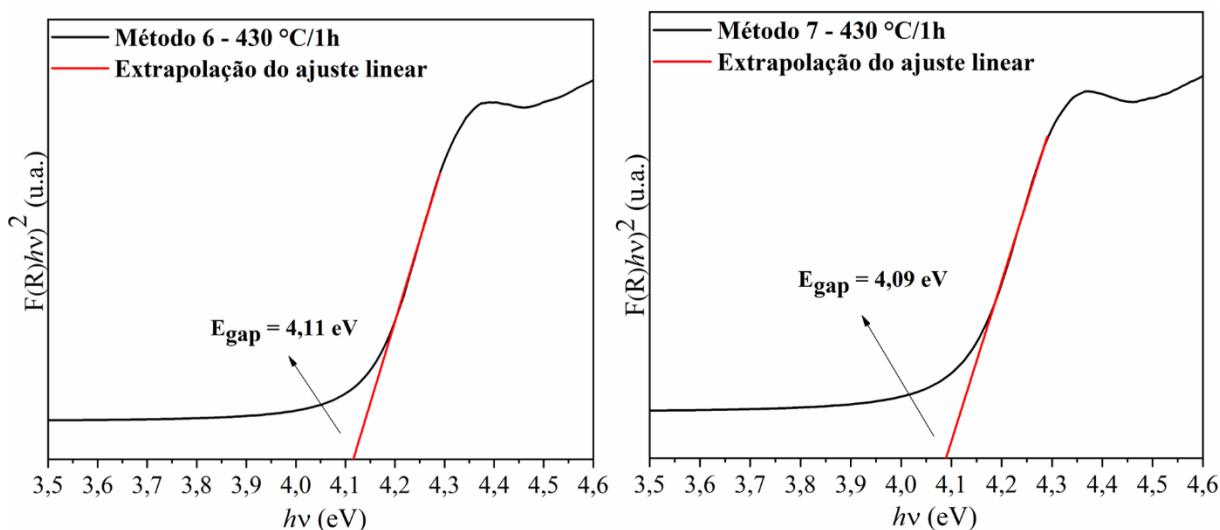
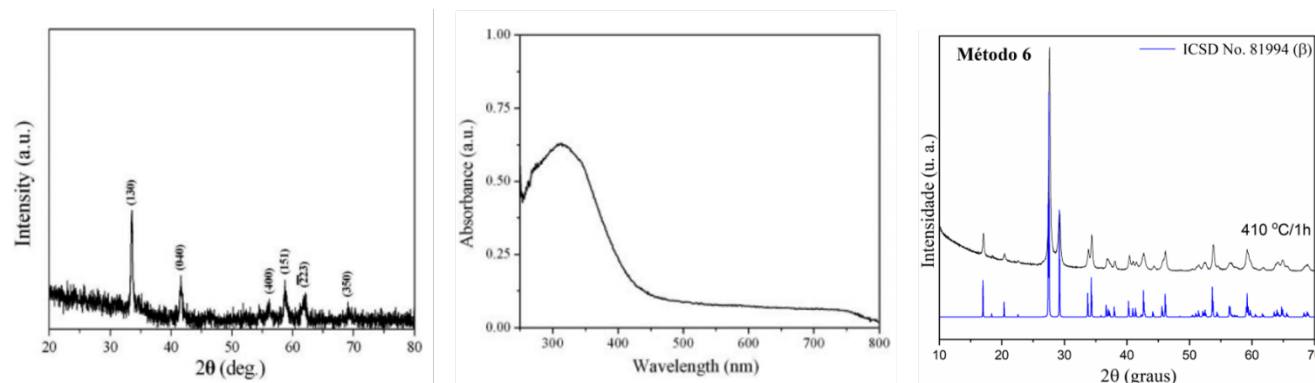


Figura 34 - Espectros de absorvância UV-Vis dos cristais de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ tratados termicamente a $430^\circ\text{C}/1\text{h}$.



É importante ressaltar que em algumas literaturas referentes aos valores dos “*band gap*” do $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, os valores reportados são menores do que o obtido no presente trabalho, no entanto, pode-se observar que nessas literaturas os difratogramas não condizem com o padrão da base de dados como é caso de Pei e colaboradores [38], cujo valor do “*band gap*” obtido foi 2.79 eV . A Figura 35 mostra os padrões difratométricos e o espectro de refletância difusa obtida do trabalho de Pei colaboradores e os padrões difratométricos da amostra obtida pelo método 6 no presente trabalho.

Figura 35 - Comparação dos padrões difratométricos.



5.5 Avaliação do Potencial Fotocatalítico dos Cristais de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ Frente a Corantes Têxteis

Para que haja eficiência na reação fotocatalítica é necessário que o semicondutor seja irradiado por uma radiação igual ou superior à energia de “*band gap*”. Para os testes fotocatalíticos adotou-se os semicondutores sintetizados pelos Métodos 6 e 7 tratados a 410 °C/1h. Estes apresentaram energia de “*band gap*” igual a 4,08 eV e 4,04 eV, respectivamente. Desse modo, faz-se necessário comprimentos de ondas na faixa de 300 nm para ativação do semicondutor, assim o $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ foi excitado com radiação do tipo UVc (254 nm). Primeiramente, foi realizado os testes de adsorções no escuro em diferentes intervalos de tempo ($t = 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60$ minutos). Esse teste foi realizado a fim de investigar o equilíbrio de adsorção / dessorção dos corantes na superfície do catalisador, de modo que a concentração relativa foi monitorada utilizando a relação (C/C_0) , onde C_0 é a concentração inicial da solução e C é a concentração da solução do corante em função do tempo.

O máximo de adsorção para a RhB foi de 3% frente ao catalisador obtido pelo Método 6 e 6% para o catalisador obtido via método 7. Para o corante MB o máximo de adsorção foi de 1% na presença do catalisador obtido pelo método 6 e 4% para o catalisador obtido pelo Método 7 (Figura 36). Para uma melhor visualização, a Tabela 11 apresenta os máximos de adsorção para cada corante com os respectivos catalisadores. Devido ao resultado apresentado foi possível observar que as amostras apresentaram baixa capacidade de adsorção de forma que o tempo adotado foi de 60 minutos para a etapa de adsorção/dessorção dos testes fotocatalíticos.

Figura 36 - Equilíbrio adsorção-dessorção da RhB e do MB na superfície dos fotocatalisadores.

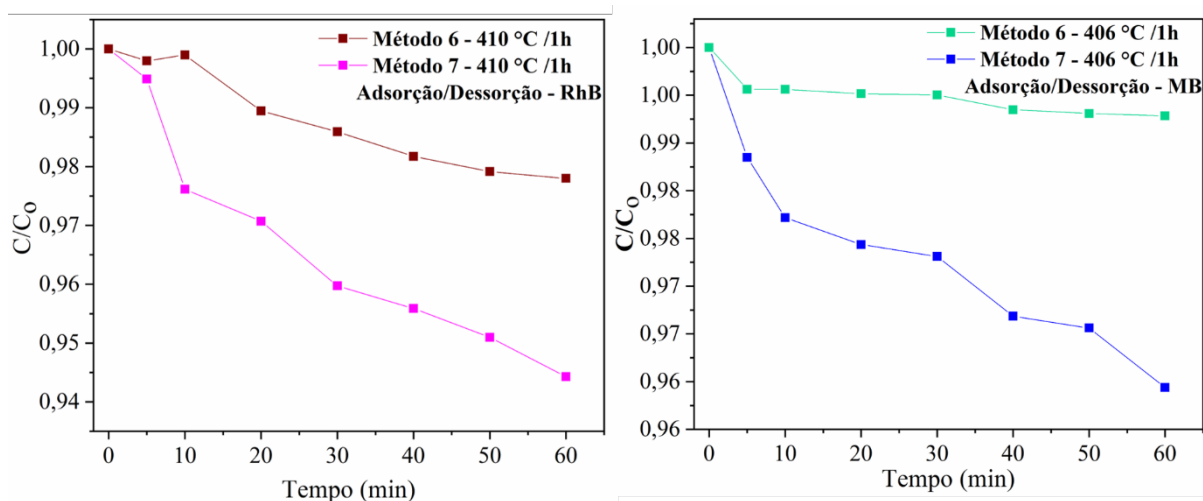


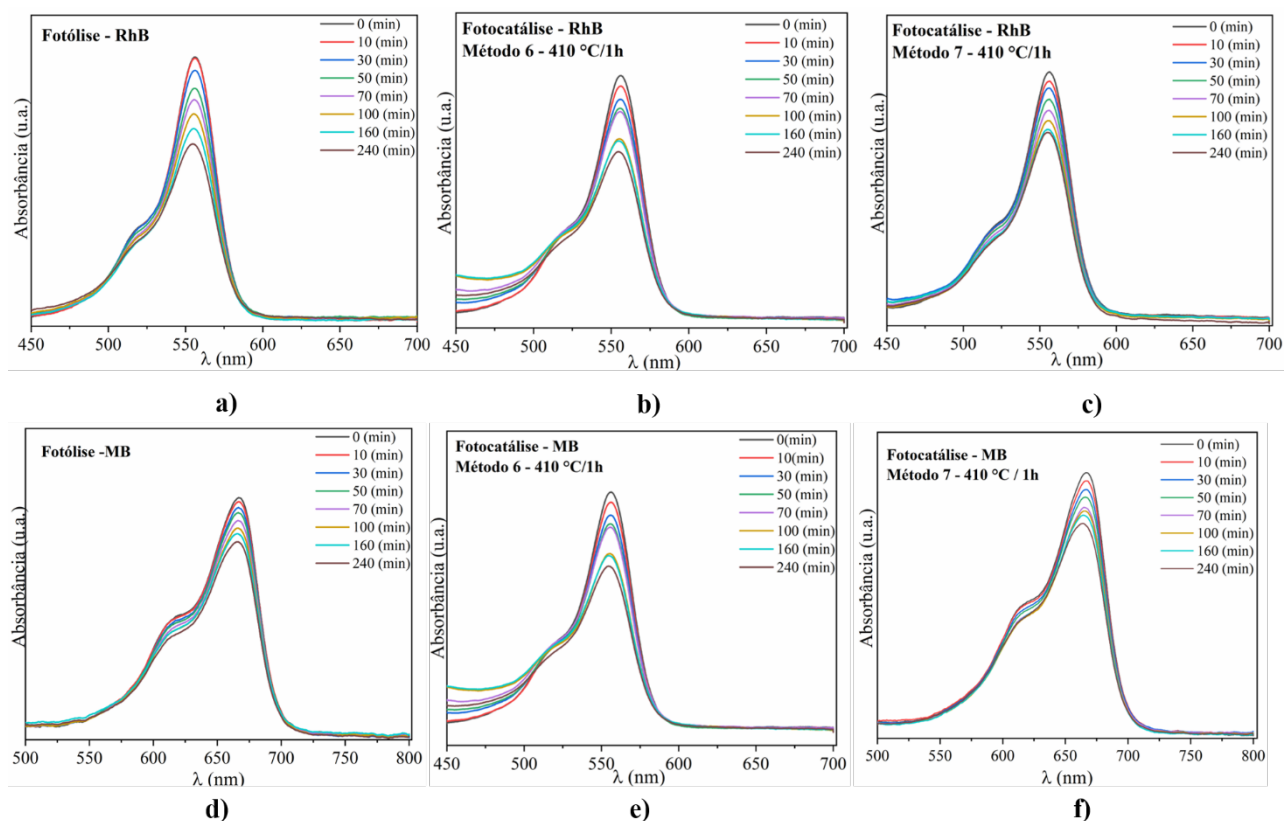
Tabela 11 - Máximos de adsorção RhB e MB.

Amostra	RhB	MB
Método 6	2%	1%
Método 7	6%	4%

Realizou-se o teste de fotólise no qual os corantes foram expostos à luz ultravioleta a fim de avaliar se somente a radiação UVc é capaz de degradá-los. As Figuras 37 (a-f) apresentam os espectros de absorbância para as soluções de RhB e MB.

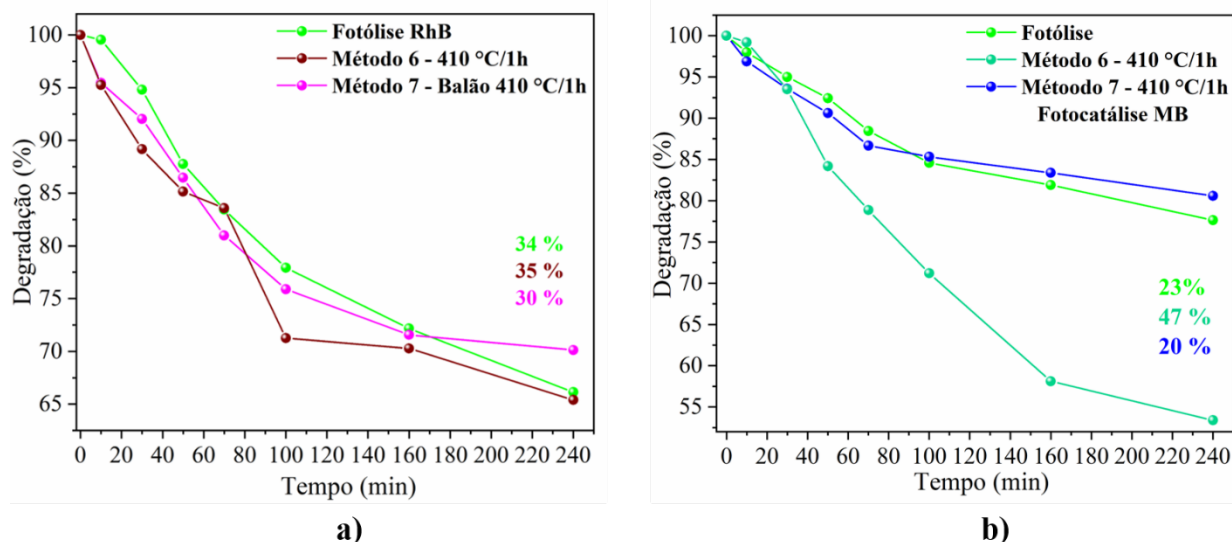
Os ensaios fotocatalíticos foram realizados de modo que as soluções contendo os catalisadores ficaram sob agitação magnética durante 60 minutos no escuro, tempo necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção /dessorção, após esse período, as luzes foram ligadas e a etapa de fotodegração foi realizada durante 240 minutos ($t = 0, 10, 30, 50, 70, 100, 160, 240$ minutos). As alíquotas coletadas foram monitoradas a partir do espectro de absorbância (Figura 37) cujo comprimento de onda para RhB é de 554 nm e, 664 nm para o MB.

Figura 37 - Fotólise e ensaios fotocatalíticos dos corantes RhB e MB frente aos fotocatalisadores.



Para um estudo mais detalhado da eficiência fotocatalítica dos cristais de $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, avaliou-se a fotólise e a fotodegradação dos corantes em função do tempo de exposição à radiação UVc que consiste na concentração relativa $(C/C_0) \cdot 100$. Conforme observado na Figura 38, não houve atividade fotocatalítica na degradação do corante RhB na presença de ambos os catalisadores, os 30% de degradação é em função da fotólise. No entanto, para o corante MB é possível observar 47 % de degradação do corante MB na presença do catalisador sintetizado via Método 7, sendo 23% de degradação em função da fotólise.

Figura 38 – Avaliação fotocatalítica dos corantes RhB e MB.



Com o objetivo de melhor avaliar os resultados obtidos, foi realizado o estudo cinético no qual consiste em linearizar os dados da concentração relativa em função do tempo que fornece a constante de velocidade aparente k obtida a partir do coeficiente linear, diante disso, espera-se que a reação apresente cinética de pseudo primeira-ordem de acordo com a equação 15 [66].

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (15)$$

A Figura 39 apresenta os gráficos da cinética de pseudo-primeira ordem, cujo ajuste linear e coeficiente angular k estão dispostos na Tabela 12.

Figura 39 - Gráfico da reação cinética de pseudo- primeira ordem da degradação dos corantes RhB e MB em função do tempo de exposição. Métodos 6 e 7.

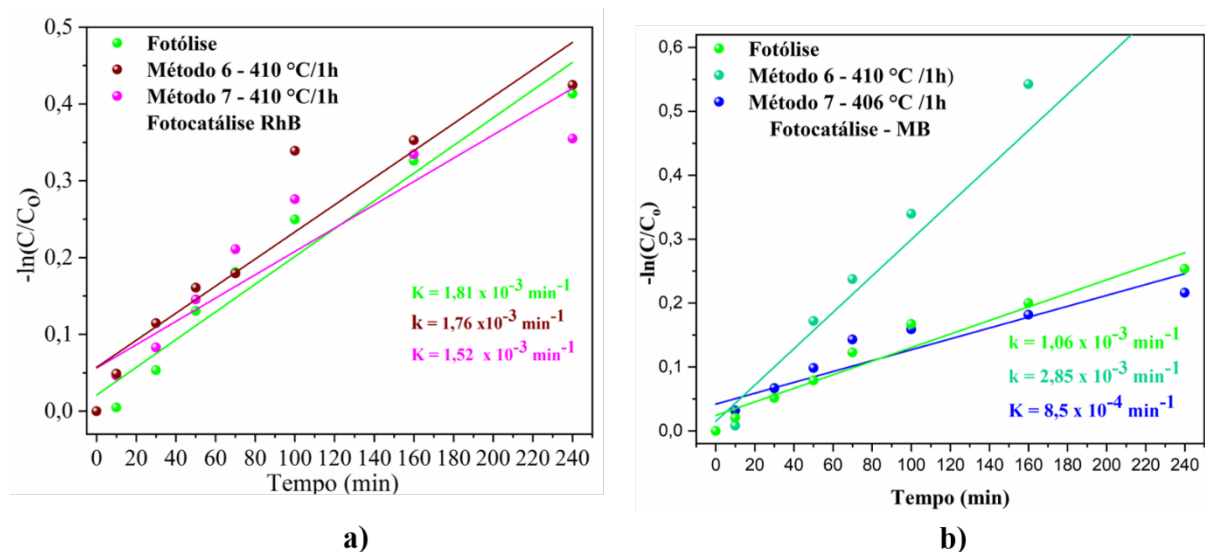


Tabela 12 - Valores da constante k , R^2 e taxa de degradação dos corantes.

Amostra	corante	k (min^{-1})	R^2	Degradação (%)
Fotólise	RhB	$1,81 \times 10^{-3}$	0,9551	34
Método 6	RhB	$1,76 \times 10^{-3}$	0,88744	35
Método 7	RhB	$1,52 \times 10^{-3}$	0,866	30
Fotólise	MB	$1,06 \times 10^{-3}$	0,93872	23
Método 6	MB	$2,85 \times 10^{-3}$	0,96194	47
Método 7	MB	$8,5 \times 10^{-4}$	0,85138	20

A partir dos valores apresentados, pode-se verificar que os dados linearizados não apresentaram boa concordância visto que os coeficientes de correlações lineares (R^2) apresentar valores distantes de 1 que indica que não houve bom ajuste linear, além disso, não houve atividade fotocatalítica para o catalisador sintetizado pelo Método 7. No entanto, a solução contendo o catalisador sintetizado pelo Método 6, houve um aumento 47% na degradação das moléculas do corante MB porém esse percentual é inferior aos relatados na literatura cujos valores de degradação foram em média de 90% .

É possível que a baixa eficiência fotocatalítica seja devido a rápida recombinação do par e^-/h^+ no semicondutor o que impede a formação dos radicais oxidativos na sua superfície. Sabe-se também que o valor da energia do “*band gap*” exerce papel importante na atividade fotocatalítica. Nasiri e colaboradores [8] degradaram alaranjado de metila sob radiação ultravioleta utilizando como semicondutor, nanocristais de MnV_2O_6 . Esses nanocristais apresentaram “*band gap*” de 3,05 eV, proporcionando 84 % da fotodegradação do alaranjado de metila em um intervalo de tempo de 80 minutos. No entanto, no presente trabalho os semicondutores utilizados para fotodegradação dos corantes apresentaram “*band gap*” em torno de 4,04 - 4,08 eV. Apesar da energia utilizada (UVC) para excitação no processo fotocatalítico ser suficiente para ativação do par e^-/h^+ no semicondutor, tem-se uma energia de “*band gap*” muito próximo da energia utilizada na ativação, isto pode dificultar a geração do par elétron/buraco. Este pode ser mais um motivo da baixa degradação dos cristais sintetizados nesta pesquisa.

6 CONCLUSÃO

O método de precipitação no qual foi utilizado ureia como agente precipitante se mostrou eficiente na obtenção dos cristais de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ uma vez que a hidrólise da ureia promove a estabilização do pH em 7. Em contrapartida, quando em pH 6 ou quando utilizado agentes precipitantes no qual se encontra dificuldade em fixar o pH reacional ideal como, por exemplo, hidróxido de amônio as amostras podem apresentar mais de uma fase cuja composição são óxidos de vanádio com diferentes estequiometrias.

A caracterização por DRX e refinamento pelo Método de Rietveld confirmaram as fases puras de $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ para as amostras sintetizadas pelos Métodos 6 e 7 tratadas termicamente à 410 e 430 °C/1h. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para 560 °C /1h foi possível observar o início da transição da fase $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ para a fase $\alpha\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. O aumento da temperatura de calcinação também provocou uma tensão de deformação na rede cristalina, ocasionando aumento na microdeformação e no tamanho médio dos cristalitos.

A microscopia eletrônica de transmissão ajudou a entender os dois métodos utilizados para sintetizar as partículas de $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. As amostras sintetizadas em um sistema aberto (via Método 6) apresentou alto nível de aglomeração entre as partículas, enquanto as partículas sintetizadas em sistema fechado (via Método 7) teve menor nível de aglomeração, ou seja, o volume e a concentração dos sólidos durante o processo reacional são constantes.

As análises de espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram utilizadas para calcular o “*band gap*” óptico no qual apresentou valores entre 4,04 e 4,11 eV. Essa pequena variação pode ser atribuída a níveis intermediários de energia na região proibida do material, associada às desordens provocadas por tensões e deformações nas ligações entre os átomos de vanádio e oxigênio, e manganês e oxigênio.

O potencial fotocatalítico revelou que não houve eficiência fotocatalítica na degradação do corante RhB na presença de ambos catalisadores. Para o corante MB, a amostra obtida pelo Método 6 resultou em um percentual de 47% de degradação. A baixa atividade fotocatalítica pode ser explicada pelos altos valores de energia de “*band gap*” e possíveis recombinações do par e^-/h^+ no semicondutor o que impede a formação dos radicais oxidativos responsáveis pela fotodegradação.

7 REFERÊNCIAS

1. Y. GARGASYA, M. K. GISH, V. V. NAIR, J. C. JOHNSON, M. Law, **Evaluation of Nanostructured β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ Thin Films as Photoanodes for Photoelectrochemical Water Oxidation**. Chemistry of Materials Vol. 33, p. 7743-7754, 2021.
2. T. I. KRASNENKO, N. A. ZHURAVLEV, M. V. ROTERMEL, **Stabilizing the Triclinic Structure of $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ via Isovalent Cationic Substitution**. Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, vol. 77, p. 246-248, 2013.
3. J. SINGH, P. B. HEGDE, P. RAVINDRA, P. SEN, S. AVASTHI, **Ambient Light-Activated Antibacterial Material: Manganese Vanadium Oxide ($\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$)**. ACS Applied Bio Materials Vol. 4, p. 6903-6911, 2021.
4. J. SANMIGRAHI, S. GIRI, S. MAJUMDAR, **Magnetic and Dielectric Properties of $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$** . Solid State Communications Vol. 228, p. 10–15, 2016.
5. M. V. ROTERMEL, A. Yu. SUNTSOVA, T. I. KRASNENKO, R. F. SAMIGULLINAA, E. D. PLETNEVAB, **Synthesis, Sintering, and Conductivity of $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$** . Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, Vol. 80, No. 6, pp. 668–671, 2016.
6. J.-H. LIAO, F. LEROUX, C. PAVEN, D. GUYOMARD, Y. PIFFARD, **Synthesis, Structures, Magnetic Properties, and Phase Transition of Manganese (II) Divanadate: $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$** Journal of solid-state chemistry Vol. 121, p. 214–224, 1996.
7. Y. LIU, Y.-P. ZENG, **Controllable Synthesis of β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ microtubes and hollow microspheres**. Materials Letters Vol. 63 p. 28–30, 2009.
8. A. NASIRI, M. NASIRI, **Manganese Vanadate Nanostructure: Facile Precipitation Preparation, Characterization, and Investigation of their Photocatalyst Activity**. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 28, p. 9096–910, 2017.
9. B. SAMBANDAM, V. SOUNDHARRAJAN, J. SONG, S. KIM, J. JO, P. T. DUONG, SEOKHUN KIM, V. MATHEW, J. KIM, **Investigation of Li-ion Storage Properties of Earth Abundant β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ Prepared Using Facile Green Strategy**. Journal of Power Sources, Vol. 350, p. 80-86, 2017.
10. L. C. M. SCAPIM, S.B. BORGES, J. N de PAULA, L. P. FERREIRA, P.R de ALMEIDA, **Síntese e Caracterização de Nanomagnetita pelo Processo de Coprecipitação**. Journal of Engineering and Exact Science, Vol. 03, p. 1182-1191, 2017.

11. C. MALLIKARJUNASWAMY, S. PRAMILA, G. NAGARAJU, V. LAKSHMI RANGANATHA, **Enhanced Photocatalytic, Electrochemical and Antimicrobial Activities of a-Mn₂V₂O₇ Nanopebbles**. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. Vol 3, p. 616 – 634, 2022.
12. T. I. KRASNENKO, M. V. ROTERMEL, **Structural Modification of Mn₂V₂O₇: Thermal Expansion and Solid Solutions**. Russian Journal of General Chemistry, Vol. 83, p. 1640–1644, 2013.
13. S. NINOVA, M. STRACH, R. BUONSANTI, U. ASCHAUER, **Suitability of Cu-substituted -Mn₂V₂O₇ and Mn-substituted -Cu₂V₂O₇ for Photocatalytic Water Splitting**. The Journal of Chemical Physics, Vol. 153, p. 84704, 2020.
14. GUERRA, Elidia Maria. **Preparação e caracterização de pentóxido de vanádio mesoporoso e reações de intercalação**. 2007. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.
15. RODELLA, Cristiane Barberi. **Preparação e Caracterização de Catalizadores de V₂O₅ Suportados em TiO₂**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, Campinas, 2001
16. **“Chemistry of Vanadium.”** 2021. Truro School in Cornwall. July 10, 2021. <https://chem.libretexts.org/@go/page/3717>.
17. MANHÃES, Leonardo do Nascimento. **Síntese e caracterização do Vanadato de Zinco**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial) – Universidade Federal de Fluminense, Niterói, 2018.
18. I.E. WACHES, **Catalysis Science of supported vanadium oxide catalysts**. Dalton Transition, Vol.42, p.11762-11769, 2013.
19. F. MAZLOOM, M. GHIYASIYAN-ARANI, R. MONSEF et al, **Photocatalytic Degradation of Diverse Organic Dyes by Sol–Gel Synthesized Cd₂V₂O₇ Nanostructures**. Journal of Materials Science: Materials in Electronics Vol.29, 18120–18127, 2018.
20. ABREU, Thiago Holanda de. **Reações de Valorização do Glicerol Utilizando Sílica Mesoporosa Modificada com Vanádio**. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araquara, 2019.

21. BALLERINI, Bruno Santos. **Síntese e caracterização de catalisadores $\text{Vox/Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ para reação de desidrogenação oxidativa de parafinas lineares.** Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.
22. A.L.B. BACCARO; I.G.R. GUTZ. **Fotoeletrocatalise em semicondutores: Dos Princípios Básicos até sua conformação à nanoescala.** Química Nova, Vol.41, p. 326 2018.
23. CESÁRIO, Moises Rômolo. **Desenvolvimento de componentes nanométricos para aplicação em células a combustível à base de sólidos estruturados e filmes finos.** Dissertação (Mestrado em Físico-Química; Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
24. M. C. SILVA, H. L. LIRA, P. C. RIBEIRO, N. L. FREITAS, **Síntese do Óxido de Alumínio pelo Método dos Precursores Poliméricos (Pechini) na relação 4:1 de Ácido Cítrico: Cátion Metálico: Efeito da Temperatura de Calcinação.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Vol. 9, p. 130-136, 2014.
25. MANIQUE, Marcia Cardoso. **Síntese pelo Método Hidrotérmico de Nanotubos de TiO_2 e Sua Caracterização Microestrutural como Fotocatalisador na Etapa de Esterificação de Ácidos Graxos para Produção de Biodiesel.** Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
26. H. A. J. L. MOURÃO, V. R. MENDONÇA, **Nanoestruturas em Fotocatálise: Uma Revisão Sobre Estratégias de Síntese de Fotocatalisadores em Escala Nanométrica.** Química Nova, Vol. 32, p. 2181-2190, 2009.
27. MARZANO, Mayara Guilherme. **Um método para co-precipitação de $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ e propriedades físicas do $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ consolidado por "spark plasma sintering** Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.
28. L. C. M SCAPIM, S. B BORGES, J. N de PAULA, L. P FERREIRA, P. R de ALMEIDA, **Síntese e Caracterização de Nanomagnetita pelo Processo de Coprecipitação.** Journal of Engineering and Exact Science, Vol. 03, p. 1182-1191, 2017.
29. B. H. DAVIS, **Effect of pH on Crystal Phase of ZrO_2 Precipitated from Solution and Calcined at 600°C .** Communications of the American Ceramic Society, Vol 67, p. 168, 1984.

30. YAMAGATA, Chieko. **Influência das condições de síntese por precipitação nas características da zircônia estabilizada com MgO e aplicação no sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$.** Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
31. F. QIAN; B. ZHANG; X. YIN; X. XU; W. LI; S. CHEN; C. WANG, **Ammonia Sensing Performance of Manganese Vanadate at High Temperature.** Iee Sensors Journal, Vol. 22, p.8, 2022.
32. M. J. READEY; R.R. LEE; J. W. HALLORAN; A. H. HEUE, **Processing and Sintering of Ultrafine MgO-ZrO_2 and $(\text{MgO}, \text{Y}_2\text{O}_3) - \text{ZrO}_2$ Powders.** Journal of the American Ceramic Society, Vol. 73, p. 1499-1503, 1990.
- 33.G. V. TAGLIAFERRO; M.L.C.P. DA SILVA; G.L.P. DA SILVA, **Influência do Agente Precipitante na Preparação do Óxido de Níobio (V) Hidratado Pelo Método da Precipitação em Solução Homogênea.** Química Nova, Vol. 28, No. 2, p. 250-254, 2005.
34. N. MATSUSHITA; N. TSUCHIYA; K. NAKATSUKA, **Precipitation and Calcination Processes for Yttrium Aluminum Garnet Precursors Synthesized by the Urea Method.** Journal of the American Ceramic Society, Vol. 82, No. 8, p. 1977 -1984, 1999.
35. F. CHENG, JU CHEN, **Transition Metal Vanadium Oxides and Vanadate Materials for Lithium Batteries.** Journal of Materials Chemical, Vol.21, p. 9841, 2011.
- 36.Q. YAN; G. LI, P. F NEWHOUSE, J. YU, K. A. PERSSON, J.M. GREGOIRE, J.B. NEATON, **$\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$: An Earth Abundant Light Absorber for Solar Water Splitting.** Advanced Energy Materials, Vol.5, p. 1401840–1401846, 2015.
37. L. Z. PEI, Y. K. XIE, Y. Q. PEI, Y. X. JIANG, H. Y. YU, Z. Y. CAI, **Hydrothermal Synthesis of Mn Vanadate Nanosheets and Visible-Light Photocatalytic Performance for the degradation of Methyl Blue.** Materials Research Bulletin, Vol. 48, p. 2557-2565, 2013.
38. L.Z.PEI; N.LIN; T.WEI; H.Y.YU, **Synthesis of Manganese Vanadate Nanobelts and Their Visible Light Photocatalytic Activity for Methylene Blue.** Journal of Experimental Nanoscience, Vol. 1, p.197-214, 20015.
39. ABREU, Cátia Rubina Freitas. **Estudo das Possibilidades da Aplicação de Fotocatálise em Processos de Produção Têxtil Aplicação de TiO_2 Nanoestruturado Dopado com Metais de Transição.** Dissertação (Mestrado em Química Industrial) – Departamento de Química, Universidade da Beira do Interior, 2008.

40. GUARANTINI, C. C. I. & ZANONI, M. V. B. **Corantes Têxteis**. Revista Química Nova, v. 25, p. 71-78, 2000.
41. VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de adsorvente para Remoção de Corantes de efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. Dissertação. PPGEQ/UFSC, Florianópolis – SC, 2008.
42. NASCIMENTO, Keyte N. da S. **Processos Fotocatalíticos em Corantes Orgânicos**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2015.
43. STOCCHÉ, R. M. **Uso do Azul de Metileno no Tratamento de Choque Anafilático Durante Anestesia** - Relato de caso. Revista Brasil Anestesiologia, v. 54, p. 809-814, 2004.
44. LIU, T. **Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Graphene**. Colloids and surfaces B: Biointerfaces, v. 90, p. 197-203, 2012.
45. M. E. Q LACEY, W. N SCHIRMER, **Photocatalysis and its uses for Indoor Deodorization and Disinfection**, Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais Vol. 4, p. 309-325, 2008.
46. ROMEIRO, Andreia Isabel da costa. **Fotocatálise com Óxidos Metálicos Semicondutores na Degradação de Fármacos e Pesticidas em Água**. 2018. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 2018.
47. ABREU, Cátia Rubino Freitas. **Estudo das Possibilidades de Aplicações de Fotocatálise em Processos de Produção Têxtil**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química Industrial) - Departamento de Química, Universidade da Beira do Interior, Covilhã, 2008.
48. KATAOKA, Francini Pizzinato. **Estudo da Eficiência Fotocatalítica em Função da Morfologia de Nanoestruturas de TiO₂ Sintetizadas pelo Método Hidrotérmico**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) -Universidade Estadual, Bauru, 2011.
49. R. F. P. NOGUEIRA, W. F. JARDIM, **A Fotocatálise Heterogênea e Sua Aplicação Ambiental**. Química Nova, Vol. 21, p. 69-72, 1998.
50. A. L. N. MOTA, L. F. AILBURQUEQUE, L. T. C. BELTRAME, O. CHIAVONE-FILHO, A. MACHULECK J., C. A. O. NASCIMENTO, **Advanced Oxidation Processes and their Application in the Petroleum Industry: A review**. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, vol. 2, p. 122-142, 2008.

51. F. C. MARQUESA, A. M. STUMBOB, M. C. CANELA, **Estratégias e Materiais Utilizados em Fotocatálise Heterogênea para Geração de Hidrogênio Através da Fotólise da Água**. Química Nova, Vol. 40, p. 561-571, 2017.
52. NOGUEIRA, Içamira Costa. Fotoluminescência dos compostos $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ Sintetizados com diferentes solventes. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2013.
53. H. M. RIETVELD, **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures**. Journal Applied Crystallography, v. 2, p. 65–71, 1969.
54. J.R. CARVAJAL. **An introduction to the program Fullprof**. Laboratoire Léon Brillouin, France, 2000.
55. P. KUBELKA, F. MUNK, **An article on optics of paint layers**. Applied Physics Letters, v. 12, n. 593-601, p. 259-274, 1931.
56. M. BUSCHBAUM, H., KOBEL, M. ZUR KRISTALLCHEMIE, **Von Oxovanadaten: $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ Und $\text{Mn V}_2\text{O}_6$** Journal of Alloys and Compounds Vol.176, p. 39-46, 1991.
57. VOGEL, A. Química Analítica Quantitativa, LTC, 2002.
58. DENARI, Gabriela Bueno. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. Material de Apoio.
59. W. ZHANG, L. SHI, K. TANG, ZHONGPING, **Synthesis, Surface Group Modification of 3D MnV_2O_6 Nanostructures and Adsorption Effect on Rhodamine B**. Materials Research Bulletin Vol. 47, p. 1725-1733, 2012.
60. K MOMMA, F. IZUMI. **Visualization for Electronic and Structural Analysis**. Version 46 Commission on Crystallographic Computing IUCr. Newsletter, n. 7, 2006.
61. G.K. WILLIAMSON, W.H. Hall, Acta Metall. 1, 1953, 22.
62. SILVA, Walsdson Marcelo dos Santos. **Hexaferrita de Sr do tipo M dopada com Mn produzida via sol-gel proteico**. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 2015.
63. E. R. LEITE; C. RIBEIRO. **Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals**. 1 ed. Springer Briefs in materials, 2012.

64. A. M. L. MEDEIROS, **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Cr_2O_3 Através do Método Sol-gel Proteico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais-Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal do Ceará, UFC/CE, Fortaleza, 2007.
65. D.L. WOOD, J. TAUC, Weak **absorption tails in amorphous semiconductors**. Physical Review B, Vol. 5, p. 3144 - 3151, 1972.
66. J.I. VIEGAS, R.L. MOREIRA, A. DIAS, **Polymorphism and Optical–Vibration Properties of $\text{MnV}_2\text{O}_{6.n}\text{H}_2\text{O}$ (n= 0, 2, 4) Prepared by Microwave Irradiation**. Crystal Growth Des. Vol. 19, p. 3233–3243, 2019.