



International Conference for
Academia and Industry Co-operation

20/11/2023 – 24/11/2023

São Luis - Maranhão - Brasil



International Meeting in Materials
Science and Engineering of Maranhão

ESTUDO DA INFLUENCIA DO TEMPO DE AGITAÇÃO DURANTE A SÍNTESE DO FOTOCATALISADOR MOLIBDATO DE PRATA

STUDY OF THE INFLUENCE OF AGITATION TIME DURING THE SYNTHESIS OF THE SILVER MOLYBDATE PHOTOCATALYST

Ricardo H. N. Frazão^{1*}, Fabiana. F. Frazão²

1 - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, (UFMA), São
Luís, MA, Brasil.

2 – Licenciatura em Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão
(IFMA) São Luís – MA, Brasil.

ricardo.frazão@ufma.br

RESUMO

Neste trabalho foi sintetizado o fotocatalisador molibdato de prata (Ag_2MoO_4) que tem atraído grande interesse devido às suas propriedades fotocatalíticas que se destacam pela possibilidade de ação no campo do visível, quando se verifica o bandgap compatível com o mesmo. Após a síntese do material, foi realizada a técnica de caracterização de espectroscopia de refletância difusa que com os dados obtidos foi possível calcular o valor exato do bandgap do molibdato de prata. Esse valor mostra em que direção do espectro o material terá ação fotocatalítica de modo mais efetivo, no campo do visível ou do ultravioleta, como é mais recorrente observar. Desta forma, o material sintetizado neste trabalho buscou verificar como a agitação, durante a síntese, influencia o bandgap do semicondutor. Com os plotes de Tauc, observou-se que para um maior tempo de agitação se verifica um bandgap em torno de 2,80 eV, que aponta diretamente para o campo de atuação do visível na fotocatalise, quanto ao material sintetizado. A redução do bandgap mostra a importância do parâmetro agitação na formação do semicondutor e por conseguinte na atividade fotocatalítica do mesmo para atuação de materiais no visível ao invés do ultravioleta como se observou no padrão de dióxido de titânio.

Palavras-chave: Molibdato de prata; Fotocatálise; Bandgap.

ABSTRACT

In this work, the silver molybdate (Ag_2MoO_4) photocatalyst was synthesized, which has attracted great interest due to its photocatalytic properties that stand out for the possibility of action in the visible field, when the bandgap compatible with it is verified. After the synthesis of the material, the diffuse reflectance spectroscopy characterization technique was carried out and, with the data obtained, it was possible to calculate the exact value of the silver molybdate bandgap. This value shows in which direction of the spectrum the material will have photocatalytic action most effectively, in the visible or ultraviolet field, as is most frequently observed. In this way, the material synthesized in this work sought to verify how agitation,

during synthesis, influences the semiconductor bandgap. With the Tauc plots, it was observed that for a longer stirring time, a bandgap of around 2.80 eV is observed, which points directly to the visible field of action in photocatalysis, regarding the synthesized material. The reduction in the bandgap shows the importance of the agitation parameter in the formation of the semiconductor and therefore in its photocatalytic activity for the action of materials in the visible rather than the ultraviolet as observed in the titanium dioxide standard.

Keywords: Silver molybdate; Photocatalysis; Bandgap.

INTRODUÇÃO

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado (POA) que se baseia na ativação de um semicondutor pela ação da luz, produzindo a separação de cargas (elétrons/lacunas) capaz de oxidar água e produzir radicais oxidantes, principalmente o radical OH. Vários semicondutores inorgânicos podem ser destacados, dentre eles: TiO_2 , ZnO e WO_3 . O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado devido ao baixo custo, não toxicidade, estabilidade química entre outras características que podem ser destacadas. Entretanto, possui limitações para aplicação em larga escala, como a baixa atividade sob luz visível, que abre portas para o estudo de materiais que possam suprir essa necessidade [1- 4].

Desta forma, novos materiais têm sido desenvolvidos com o objetivo de preencher os gargalos tecnológicos e científicos para síntese e obtenção de fotocatalisadores mais ativos, sensíveis à luz solar, mais fáceis de serem recuperados e com custo competitivo ao que já existe no mercado. Dos materiais estudados, aqueles a base de prata (Ag) têm ganhado destaque devido aos resultados promissores que possibilitam, dentre eles se pode destacar o molibdato de prata, que nos últimos anos, têm atraído interesse de cientistas, devido às suas diversas propriedades que propiciam e uma ampla gama de aplicações. Os molibdatos em particular têm se destacado devido a sua fotoluminescência e as propriedades fotocatalíticas que podem desempenhar. Dentre os grupo, tem-se o molibdato de prata (Ag_2MoO_4) que aparece como uma alternativa na procura por materiais que sejam ativos a luz visível. Portanto, neste trabalho é apresentado o fotocatalisador molibdato de prata sintetizado por uma rota que permite alcançar bangap inferior ao do dióxido de titânio (TiO_2), possibilitando o uso sob luz visível [4- 9].

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais utilizados

Para a síntese do fotocatalisador foi utilizado um conjunto de béquer, agitador magnético, sistema de filtração a vácuo e estufa.

Síntese do fotocatalisador

Foram realizados um total de dois testes para verificar a formação do molibdato de prata, em que foi estudado o tempo de agitação durante a síntese, a fim de verificar a sua respectiva influência no bandgap do material. A síntese do fotocatalisador foi realizada pelo método de precipitação simples. Onde inicialmente, foram pesados 1,756 g de acetato de prata (CH_3COOAg) e 30,2 g de PVP que foram dissolvidos em 500 mL de água deionizada. Na

sequência foram adicionados 25 mL, gota a gota, da solução de molibdato de amônio tetrahidratado $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 0,0285 molar formando uma suspensão branca que foi deixada em agitação por 3 h para a síntese 1 e por 5h para a síntese 2. Finalmente, após o tempo de agitação, o material foi filtrado a vácuo e seco em estufa a 60 °C por 12 h.

Caracterização do fotocatalisador

Para avaliar o sucesso da formação e verificação do bandgap do material foi realizada a caracterização por espectroscopia de refletância difusa (ERD) onde as análises foram realizadas no espectrofotômetro Perkin-Elmer UV/Vis/NIR Lambda 750 na faixa de 300 a 800 nm. Inicialmente, uma pastilha de KBr puro foi preparada e utilizada como branco, referência. Na sequência, foram feitas pastilhas diferentes, cada uma contendo uma pequena quantidade da amostra de material a ser analisado acrescido de certa quantidade de KBr.

A partir dos resultados de refletância difusa em função do comprimento de onda característico e utilizando o método de Kubelka-Munk, Equação 1, foram estimadas as energias de bandgap dos fotocatalisadores.

$$F_{KM}(RD) = \frac{(1 - RD)^2}{2RD} = \frac{\alpha}{s} \quad (1)$$

Onde,

α = coeficiente de extinção molar.

S = fator de espalhamento.

RD = refletância difusa.

O coeficiente de extinção molar pode ser definido segundo a Equação 2.

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

A = constante de absorção.

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

E_{BG} = energia de bandgap.

Sendo a energia de bandgap dos fotocatalisadores a base de molibdato de prata do tipo direta permitida e, portanto, $n = 1$. Assim, plotando-se um gráfico $(\alpha h\nu)^2$ por $h\nu$ [10-14], o valor aproximado da energia de bandgap pode ser obtido pela extrapolação da região linear da curva até $(\alpha h\nu)^2 = 0$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de refletância difusa dos fotocatalisadores foram utilizados para a determinação da energia de bandgap, de acordo com a Equação 3. Onde foram determinadas as energias para cada material sintetizado e para o padrão de dióxido de titânio, Figura 1.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{n}{2}} \quad (3)$$

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

Para Ag_2MoO_4 , o valor de n é igual a 1. Portanto, E_g do Ag_2MoO_4 pode ser estimado a partir do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus a energia do fóton ($h\nu$), como mostrado na Figura 1. Assim, os valores encontrados da energia do bandgap para Ag_2MoO_4 são 2,98 e 2,80 eV, para a síntese 1 e para a síntese 2, respectivamente.

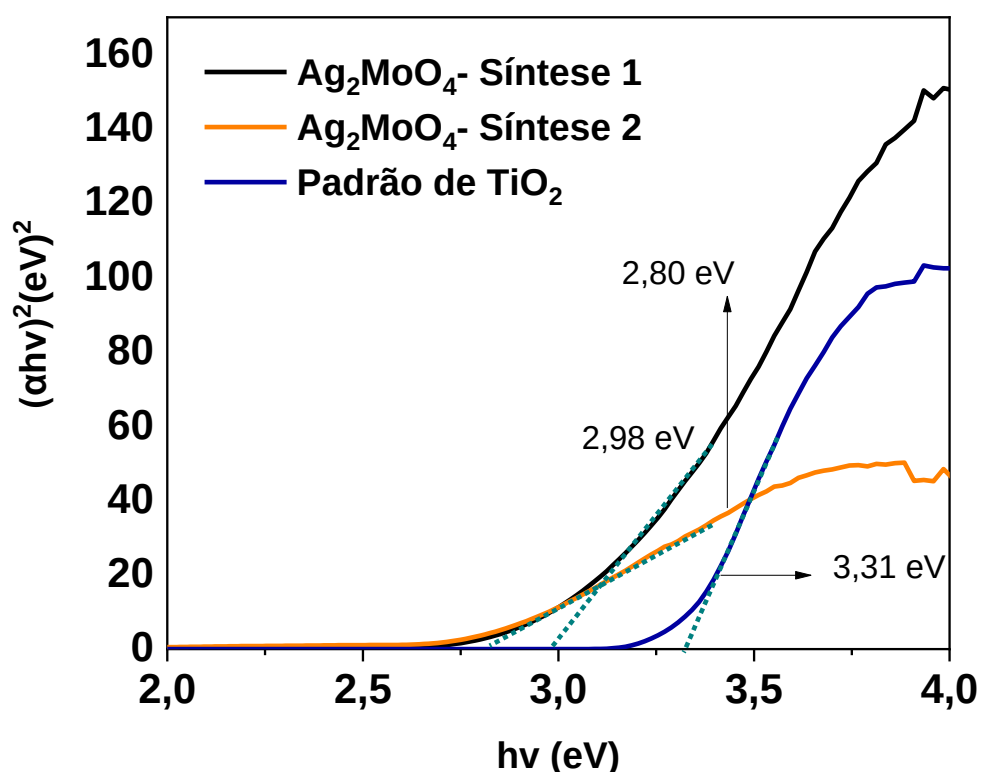


Fig. 1 - Plotes de Tauc para: molibdato de prata (Ag_2MoO_4) e dióxido de titânio (TiO_2 P25).

Dessa forma com a representação dos plotes de Tauc, é importante destacar que existe uma relação para a redução do bandgap, para a atuação na região do visível, com o aumento da agitação durante a síntese do material, já que com a síntese 2 realizada numa agitação por 5h resultou num bandgap de menor valor, 2,80 eV. Tal fato é importante pois se abre um caminho para novos materiais com ativação fotocatalítica na região do visível já que o padrão de dióxido de titânio apresentou um bandgap no valor de 3,31 eV, mais ativo para a região ultravioleta.

CONCLUSÕES

Portanto a obtenção e verificação do molibdato de prata foi realizada com sucesso, tendo em vista a constatação de que a síntese deste material sofre influência direta da agitação, o que proporciona a modificação do bandgap, mostrado pelo plote de Tauc, alcançado por espectroscopia de refletância difusa, em que para um maior tempo de agitação se tem a

tendência de deslocamento para o campo do visível quanto a fotoatividade deste material. Assim este estudo contribui diretamente para a compreensão quanto as possibilidades de melhora deste fotocatalisador, no que diz respeito ao seu bandgap, que impacta no uso da faixa de comprimento de onda correto, no caso com a possibilidade de ter um material ativo sob luz visível.

REFERÊNCIAS

- [1] ABDUL-WAHID, I. K. et al. Enhanced synergistic photocatalytic degradation of oxytetracycline antibiotic using novel $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Co-zeolitic imidazolate framework (ZIF-67)}$ Z-type heterojunction. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 156, p. 111277–111277, 1 out. 2023.
- [2] AFSHA ANJUM MOINUDDIN et al. Morphologically and hierarchically controlled $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ microspheres for photocatalytic hydrogen generation. **Applied Surface Science**, v. 597, p. 153554–153554, 1 set. 2022.
- [3] AMMAR, S. H. et al. Facile assembly of $\text{CoS}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ nanohybrids for visible light-promoted Z-type-induced synergistically improved photocatalytic degradation of antibiotics. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 444, p. 115000–115000, 1 out. 2023.
- [4] AMIRREZA SAFARTOOBI; MAZLOOM, J.; GHODSI, F. E. Silver/molybdenum metal-organic framework derived Ag_2MoO_4 nanoparticles as novel electrode for high-performance supercapacitor. **Journal of Energy Storage**, v. 68, p. 107818–107818, 1 set. 2023.
- [5] CHANG, F. et al. Jointly augmented photocatalytic NO removal by S-scheme $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ heterojunctions with surface oxygen vacancies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 649, p. 713–723, 1 nov. 2023.
- [6] CRISTINA, C. et al. Unvealing the role of β - Ag_2MoO_4 microcrystals to the improvement of antibacterial activity. **Materials Science and Engineering: C**, v. 111, p. 110765–110765, 1 jun. 2020.
- [7] CUNHA, F. Síntese, caracterização e investigação da atividade sonocatalítica, fotocatalítica e sonofotocatalítica de micro- e nanocristais de β - Ag_2MoO_4 . 2019, 61p Dissertação de mestrado—Universidade Estadual do Piauí, Teresina.
- [8] FAN, G. et al. Enhanced inactivation of *Microcystis aeruginosa* by heterogeneous interfacial $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{TACN}$ under visible light. **Journal of Water Process Engineering**, v. 56, p. 104333–104333, 1 dez. 2023.
- [9] NG, B.; WAI YIP FAN. Uncovering Metastable α - Ag_2MoO_4 Phase Under Ambient Conditions. Overcoming High Pressures by 2,3-Bis(2-pyridyl)pyrazine Doping. **Crystal Growth & Design**, v. 15, n. 6, p. 3032–3037, 7 maio 2015.
- [10] LIAN, Y. et al. Visible light-driven photocatalytic and enzyme-like properties of novel $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ for degradation of pollutants and improved antibacterial application. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 639, p. 128348–128348, 1 abr. 2022.
- [11] RUDRA PRATAP SINGH et al. Zero-valent silver decorated Ag_2MoO_4 nanorods: An excellent visible light active photocatalyst for persulfate ion activation with intrinsic bactericidal activity. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 157, p. 111375–111375, 1 nov. 2023.
- [12] S. BALASURYA et al. CaMoO_4 modified nanorods-branched Ag_2MoO_4 a nano-diatomic heterojunction as efficient visible-light-driven photocatalysts for water remediation processes and antimicrobial applications. **Materials Today Communications**, v. 34, p. 104945–104945, 1 mar. 2023.

- [13] SYED, A.; ELGORBAN, A. M.; BAHKALI, A. H. Improved visible-light driven photocatalysis of a novel heterostructure by the decoration of CuS on Ag₂MoO₄ nanorod: Synthesis, characterization, elucidation of photocatalytic mechanism and anti-microbial application. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 629, p. 127371–127371, 1 nov. 2021.
- [14] S. KOKILAVANI et al. Facile synthesis of MgS/Ag₂MoO₄ nanohybrid heterojunction: Outstanding visible light harvesting for boosted photocatalytic degradation of MB and its anti-microbial applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 627, p. 127097–127097, 1 out. 2021.