



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

JOANA D'ARC DOS SANTOS BARBOSA

**REDUÇÃO E EXFOLIAÇÃO DE ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO ASSISTIDO POR
MICRO-ONDAS EM MEIO AQUOSO CONTENDO ÁCIDOS ORGÂNICOS**

Recife
2023

JOANA D'ARC DOS SANTOS BARBOSA

**REDUÇÃO E EXFOLIAÇÃO DE ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO ASSISTIDO POR
MICRO-ONDAS EM MEIO AQUOSO CONTENDO ÁCIDOS ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Walter Mendes de Azevedo

Recife

2023

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

- B238r Barbosa, Joana D'arc dos Santos
 Redução e exfoliação de óxido de molibdênio assistido por micro-ondas em meio aquoso contendo ácidos orgânicos / Joana D'arc dos Santos Barbosa. – 2023.
 96 f.: il., fig., tab.
- Orientador: Walter Mendes de Azevedo.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2023.
 Inclui referências e apêndices.
1. Química inorgânica. 2. MoO_3 . 3. MoO_{3-x} . 4. Exfoliação em meio líquido. 5. Reação ativada por microondas. 6. Oxidação de ácidos orgânicos. I. Azevedo, Walter Mendes de (orientador). II. Título.

546

CDD (23. ed.)

UFPE-CCEN 2023 – 132

JOANA D'ARC DOS SANTOS BARBOSA

**“REDUÇÃO E EXFOLIAÇÃO DE ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO
ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS EM MEIO AQUOSO CONTENDO
ÁCIDOS ORGÂNICOS”.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 31/03/2023

BANCA EXAMINADORA

Prof. Walter Mendes de Azevedo (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Sergio de Lemos Campello
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Ana Claudia Vaz de Araújo
Universidade Federal Rural de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pela força de ter chegado até aqui e colocado pessoas maravilhosas no meu caminho, que foram fundamentais para esse trabalho.

Aos membros da banca pelas importantes contribuições para a versão final desse trabalho.

A meu pai Lima, minha mãe Ângela e a minha irmã Camila pelo suporte em todos os níveis. Meu companheiro Alyson e aos meus amigos e colegas durante todo esse longo processo. Em especial, aos colegas Stterferson e Jeisyanne que me acolheram desde o primeiro momento no mestrado, me ajudando na adaptação dessa etapa acadêmica.

A CNPq pela bolsa concedida.

Ao meu orientador Walter Mendes pelo apoio, suporte e paciência.

A Aldebarã pelo conhecimento ensinados durante a pesquisa, bem como suporte para a finalização desse material, paciência em tirar todas as minhas dúvidas.

Aos laboratórios BSTR e LQS pelo suporte com alguns insumos e disponibilização de equipamentos para preparação e caracterização das minhas amostras.

Ao laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes no DEN, pelas irradiações Gamma realizadas, na supervisão do técnico André.

E, por fim, a mim mesma por ter persistido, mesmo nos momentos mais difíceis, noites e madrugadas para a finalização dessa importante etapa. E novamente empolgada para as próximas que virão em minha vida.

RESUMO

O óxido de molibdênio não-estequiométrico (MoO_{3-x}) é uma importante fase reduzida do MoO_3 que manifesta o fotocromismo como propriedade optoeletrônica, tornando-se um promissor candidato na área de sensoriamento e nanomedicina. Porém, considerando que a síntese desse sistema envolve processos complexos, como várias etapas para o tratamento de reagentes e longos períodos de reação, esse trabalho teve como objetivo a preparação do óxido de molibdênio não-estequiométrico (MoO_{3-x}), a partir do aquecimento do trióxido de molibdênio (MoO_3) em meio aquoso, por exfoliação líquida assistido em micro-ondas. Todos os experimentos foram conduzidos sob temperatura de 120°C , num reator micro-ondas na potência de 150 W /200 W. Com essa metodologia foi possível obter dispersões de MoO_3 em água, na forma de uma fase hidratada, na concentração de 1 mg/mL. Nas mesmas condições constatou-se também que através da ação da radiação em micro-ondas, alguns ácidos orgânicos são capazes de reduzir o óxido de molibdênio. Ao adicionar os ácidos: acético (AA), cítrico (AC), málico (AM), tartárico (AT), láctico (AL) ou succínico (AS); nas concentrações de 1:1 ($\text{MoO}_3/\text{ácido orgânico}$) constatou-se que a redução do óxido de molibdênio ocorreu naqueles sistemas cuja estrutura dos ácidos orgânicos continham uma hidroxila ligada ao carbono adjacente ao carbono do grupo carboxila ($-\text{COHCOOH}$), o láctico, málico e tartárico. Todas as amostras foram devidamente caracterizadas através da técnica de espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), obtendo sinais de absorção centrados em 690, 800 e 1000 nm, para o AL, AM e AT, o que foram consistentes com a literatura, atribuídos a redução do Mo^{6+} para Mo^{5+} . Além disso, para sistema com concentração de MoO_3/AT (1:2) a absorção obteve sinal em apenas 800 nm, possivelmente atribuídos ao Mo^{4+} . Foram também realizadas análises por espectroscopia Raman e difração de raios-X (DRX), que mostraram como o MoO_3 foi exfoliado sob a ação da radiação micro-ondas, e como os ácidos orgânicos destacados conseguiram reduzir o óxido. Essa redução foi visível pelo deslocamento dos picos de difração para menores ângulos. Assim, propondo um método de síntese rápido, prático, de fácil reprodução, para obtenção de nanofolhas de MoO_{3-x} .

x•

Palavras-chave: MoO_3 ; MoO_{3-x} ; exfoliação em meio líquido; reação ativada por micro-ondas; oxidação de ácidos orgânicos.

ABSTRACT

Non-stoichiometric molybdenum oxide (MoO_{3-x}) is an important reduced phase of MoO_3 that manifests photochromism as an optoelectronic property, making it a promising candidate in the field of sensing and nanomedicine. However, considering that the synthesis of this system involves complex processes, such as several stages for the treatment of reagents and long reaction times, this work aimed at the preparation of non-stoichiometric molybdenum oxide (MoO_{3-x}), from of heating molybdenum trioxide (MoO_3) in aqueous medium, by microwave-assisted liquid exfoliation. All experiments were carried out at a temperature of 120°C , in a microwave reactor at a power of 150 W / 200 W. With this methodology it was possible to obtain dispersions of MoO_3 in water, in the form of a hydrated phase, at a concentration of 1 mg/mL. Under the same conditions, it was also found that through the action of microwave radiation, some organic acids are capable of reducing molybdenum oxide. By adding the acids: acetic (AA), citric (AC), malic (AM), tartaric (AT), lactic (AL) or succinic (AS); at concentrations of 1:1 (MoO_3 /organic acid) it was found that the reduction of molybdenum oxide occurred in those systems whose structure of organic acids contained a hydroxyl linked to the carbon adjacent to the carbon of the carboxyl group ($-\text{COHCOOH}$), the lactic, malic and tartaric. All samples were properly characterized through spectroscopy techniques in the ultraviolet and visible region (UV-Vis), obtaining absorption signals centered at 690, 800 and 1000 nm, for AL, AM and AT, which were consistent with the literature, attributed to the reduction of Mo^{6+} to Mo^{5+} . Furthermore, for a system with MoO_3 /AT concentration (1:2) the absorption obtained a signal at only 800 nm, possibly assigned to Mo^{4+} . They were also analyzed by Raman spectroscopy and X-Ray Diffraction (XRD), which showed how MoO_3 was exfoliated under the action of microwave radiation, and how the highlighted organic acids were able to reduce the oxide. This reduction was visible by shifting the diffraction peaks to smaller angles. Thus, proposing a quick, practical, and easy-to-reproduce synthesis method for obtaining MoO_{3-x} nanosheets.

Keywords: MoO_3 ; MoO_{3-x} ; exfoliation in liquid médium; microwave activated reaction; oxidation of organic acids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Número de publicações do MoO ₃ e derivados dos últimos 12 anos.	18
Figura 2 - Representação estrutural do ânion molibdato (MoO ₄ ²⁻).	24
Figura 3 - Representação estrutural da unidade octaédrica MoO ₆	26
Figura 4 - Estrutura cristalina da fase ortorrômbica do MoO ₃	26
Figura 5 - Estrutura cristalina da fase monoclinica do MoO ₃	28
Figura 6 - Estrutura cristalina da fase h-MoO ₃	28
Figura 7 - Esquema ilustrativo de uma vacância de oxigênio.	30
Figura 8 - Ilustração de polioxometalatos.	32
Figura 9 - Ilustração da estrutura de bandas para o MoO ₃ , MoO _{3-x} e MoO ₂	34
Figura 10 - Síntese de MoO _{3-x} com (AA) em função do pH.	38
Figura 11 - Esquema ilustrativo da exfoliação líquida do MoO ₃	42
Figura 12 - Representação do espectro eletromagnético.	44
Figura 13 - Modelo de aquecimento convencional e por micro-ondas.	45
Figura 14 - Representação dos mecanismos por dipolo e iônico.	46
Figura 15 - Reator micro-ondas ajustado para a síntese.	49
Figura 16 - Esquema ilustrativo da exfoliação do MoO ₃ , síntese 1.	50
Figura 17 - Esquema ilustrativo da exfoliação do MoO ₃ , síntese 2.	53
Figura 18 - Amostras exfoliadas crescidas de AO após 5h.	56
Figura 19 - Espectros de absorção UV-Vis do MoO ₃ exfoliado e <i>band gap</i>	57
Figura 20 - Espectros de absorção UV-Vis do material disperso e <i>band gap</i>	57
Figura 21 - Amostras submetidas a radiação micro-ondas junto com AO.	59
Figura 22 - Espectro de absorção UV-Vis do MoO ₃ exfoliado junto com AO e <i>band gap</i>	60
Figura 23 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR do MoO ₃ exfoliado.	62
Figura 24 - UV-Vis do MoO ₃ exfoliado com AO.	63
Figura 25 - MoO ₃ com AO exfoliado em micro-ondas, síntese 2.	64
Figura 26 - Síntese do MoO ₃ /AT (1:1) e (1:2).	64
Figura 27 - MoO ₃ /AT (1:2) após a síntese e semanas depois com corpo de fundo.	65
Figura 28 - Espectro UV-Vis-NIR do MoO ₃ + AC.	66
Figura 29 - MoO ₃ com AO exfoliado em micro-ondas após 1 mês.	66
Figura 30 - UV-vis do sistema α-MoO _{3-x} do trabalho de Sharma <i>et al.</i> , (2018).	67

Figura 31 - <i>Band gap</i> dos sistemas da síntese 2.....	68
Figura 32 - Difratoograma do MoO ₃ puro, MoO ₃ em micro-ondas e com Aas.	70
Figura 33 - Espectros Raman do MoO ₃ e MoO ₃ exfoliado com ácido orgânico.....	72
Figura 34 - Relação das estruturas dos ácidos orgânicos com a síntese.....	74
Figura 35 - Efeito induzido por micro-ondas na estrutura do AO.....	75
Figura 36 - Mecanismo de Redução proposto do MoO _{3-x} por exfoliação.	76
Figura 37 - Modelo de ressonância do ácido ascórbico.	76
Figura 38 - Mecanismo de Redução proposto para a redução do MoO ₃ por Aas.	77
Figura 39 - Comparação com o pó de óxido com Aas não exfoliado e exfoliado.....	78
Figura 40 - Diferentes sistemas sintetizados em micro-ondas 70 mg e 20 mg.	91
Figura 41 - Diferentes sistemas sintetizados e irradiados por radiação gama.....	91
Figura 42 - UV-Vis- NIR dos sistemas sintetizados e irradiados por radiação gama.	91
Figura 43 - UV-Vis- NIR dos sistemas sintetizados e irradiados por radiação gama.	92
Figura 44 - Certificado de apresentação em congresso em 2021.	94
Figura 45 - Abstract submetido para congresso em 2021.	95
Figura 46 - Poster apresentado para congresso em 2021.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação de diferentes técnicas de exfoliação.	42
Tabela 2 - Especificação dos reagentes/solventes usados e grau de pureza.	48
Tabela 3 - Organização do sistema da síntese 1.	51
Tabela 4 - Organização do sistema da síntese 1.	52
Tabela 5 - Ácidos orgânicos, estruturas e razão molar.	54
Tabela 6 - Comparação das condições de sínteses 1 e 2.	79
Tabela 7 - Comparação dos espectros UV-Vis-NIR das sínteses 1 e 2.	80
Tabela 8 - Comparação dos valores de <i>band gap</i> das sínteses 1 e 2.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2-D	Bidimensional
3-D	Tridimensional
α -MoO ₃	Trióxido de molibdênio ortorrômbico
β -MoO ₃	Trióxido de molibdênio monoclinico
AA	Ácido acético
Aas	Ácido ascórbico
AC	Ácido cítrico
AL	Ácido lático
ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i>
AM	Ácido málico
AO	Ácidos orgânicos
AR	Agentes redutores
AT	Ácido tartárico
AS	Ácido succínico
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DRX	Difração de Raios X
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
GO	Óxido de grafeno
h-MoO ₃	Trióxido de molibdênio hexagonal
LPE	<i>Liquid-phase exfoliation</i>
LSPR	<i>Localized Surface Plasmonic Resonance</i>
MPECVD	<i>Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
NIR	<i>Near-infrared spectroscopy</i>
pH	Potencial hidrogeniônico
POM	Polioxometalatos
POMos	Polimolibdatos
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
rGO	Óxido de grafeno reduzido
THF	Tetraidrofurano
TMDs	<i>Transition-metal dichalcogenide</i>

TMOs *Transition Metal Oxides*

UV-Vis Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

LISTA DE SÍMBOLOS

ε	Constante dielétrica
λ	Comprimento de onda
μw	Micro-ondas
ν	Frequências
e^-	Elétron
E	Energia
E_g	<i>Band-gap</i>
h^+	Buracos
AgNP	Nanopartículas de prata
AuNP	Nanopartículas de ouro
$A_x\text{MoO}_3$	Bronze de molibdênio
$H_x\text{MoO}_3$	Bronze de molibdênio e hidrogênio
Mo	Molibdênio
MoO_2	Dióxido de molibdênio
MoO_x	Óxidos de molibdênio
MoO_3	Tróxido de molibdênio
MoO_{3-x}	Óxido de molibdênio não-estequiométrico ou subestequiométrico
MoO_4^{2-}	Molibdato
MoS_2	Dissulfeto de molibdênio
V_o	Vacância de oxigênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	22
2.1	OBJETIVO GERAL	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
3.1	O MOLIBDÊNIO (Mo)	23
3.2	O TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO (MoO ₃)	24
3.2.1	Estrutura cristalina do MoO₃	25
3.2.1.1	As estruturas cristalinas do MoO ₃ : α -MoO ₃	25
3.2.1.2	As estruturas cristalinas do MoO ₃ : β -MoO ₃	27
3.2.1.3	As estruturas cristalinas do MoO ₃ : h -MoO ₃	28
3.2.2	Defeitos e falhas estruturais no MoO₃	29
3.3	OS ÓXIDOS DE MOLIBDÊNIO (MoO _x)	31
3.3.1	Mo⁵⁺: O MoO_{3-x}	31
3.3.2	Mo⁵⁺: Azul de molibdênio	31
3.4	PROPRIEDADES DOS ÓXIDOS DE MOLIBDÊNIO (MoO _x)	34
3.4.1	Propriedades eletrônicas do MoO_x	34
3.4.2	Propriedades ópticas do MoO_x	35
3.4.2.1	Mecanismo de Redução do MoO ₃	36
3.4.2.2	Redução do MoO ₃ por ácidos orgânicos (AO)	38
3.5	EXFOLIAÇÃO DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS (2-D)	40
3.6	A RADIAÇÃO MICRO-ONDAS (μ w)	44
4	METODOLOGIA	48
4.1	REAGENTES E EQUIPAMENTOS	48
4.2	SÍNTESE 1: exfoliação do MoO ₃ em reator micro-ondas	50
4.2.1	Síntese do MoO₃ exfoliado em micro-ondas	50
4.2.2	Ação de ácidos orgânicos sobre o MoO₃ exfoliado	50
4.2.3	Ação da radiação micro-ondas sobre a redução do MoO₃ exf por ácidos orgânicos	51
4.3	SÍNTESE 2: formação de MoO _{3-x} diretamente no reator micro-ondas	53
4.3.1	Síntese do MoO₃ exfoliado em micro-ondas	53
4.3.2	Redução do MoO₃ por exfoliação em micro-ondas com ácidos orgânicos	53
4.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	55

4.4.1	Espectroscopia de absorção do ultravioleta e visível (UV-Vis)	55
4.4.2	Difração de Raios X (DRX)	55
4.4.3	Espectroscopia Raman	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	SÍNTESE 1	56
5.1.1	Exfoliação do MoO₃ em micro-ondas e ação de AO sobre o MoO₃ exfoliado...	56
5.1.2	Ação da radiação micro-ondas sobre a redução do MoO₃_{exf} por AO	59
5.2	SÍNTESE 2	62
5.2.1	Formação de MoO_{3-x} diretamente no reator micro-ondas	62
5.3	ANÁLISE ESTRUTURAL DA SÍNTESE	70
5.4	PROPOSIÇÃO DE UM MECANISMO	74
5.5	COMPARAÇÃO DOS SISTEMAS SINTETIZADOS	79
6	CONCLUSÃO	83
	REFERÊNCIAS	84
	APÊNDICE A	90
	APÊNDICE B	94

1 INTRODUÇÃO

A modificação de propriedades físicas, químicas, ópticas, magnéticas e estruturais de materiais é uma das áreas mais estudadas nos âmbitos científico e tecnológico. O motivo para essa procura é a necessidade de desenvolvimento de materiais de alto desempenho para aplicações em novas tecnologias. Dentre esses materiais podemos citar os bidimensionais (2-D), obtidos a partir da exfoliação do *bulk* do mesmo composto (ou seja, do seu componente 3-D), onde novas propriedades emergem devido a mudanças em seu regime de confinamento quântico e da razão superfície/volume (KUMAR *et al.*, 2021). O grafeno é um exemplo clássico de sistema 2-D, que diferentemente do grafite (*bulk*), apresenta propriedades semicondutoras que prometem revolucionar a tecnologia nos próximos anos, podendo ser obtidos na forma de filmes finos, nanopartículas, ou nanocompósitos em geral (CHANDOUL *et al.*, 2018; CHEN, Ye *et al.*, 2018; ETMAN *et al.*, 2018, 2019; FJELLVÅG, Ø. S. *et al.*, 2020; GUO, Cang *et al.*, 2019; HU, S. *et al.*, 2010; KUMAR *et al.*, 2021; MÜLLER *et al.*, 1996; SMITH *et al.*, 2011; WU, F. *et al.*, 2021; ZHAO, Ye *et al.*, 2003).

Desse modo, para obtenção de materiais 2-D, os métodos comumente usados podem ser de dois tipos: *bottom up* ou *top down*. A abordagem *bottom up*, tem como objetivo o crescimento de nanoestruturas átomo por átomo (ou, molécula por molécula) com um alto controle estrutural. Alguns exemplos de métodos que fazem parte dessa categoria incluem: (i) a deposição química a vapor (do inglês “CVD”), (ii) deposição física a vapor (do inglês “PVD”), como a pulverização catódica, (iii) métodos hidrotermal e solvotermal, (iv) crescimento estabilizado por ligante orgânico, (v) síntese fotoquímica, (vi) sol-gel, dentre outros (CHANG; CHEN, U. S.; SHIH, 2007; CHEN, Ye *et al.*, 2018; CHEN, Yu'an; WANG, B., 2019; ETMAN *et al.*, 2019; GUO, Cang *et al.*, 2019; KUMAR *et al.*, 2021; LEE, Y. J. *et al.*, 2012; PHURUANGRAT *et al.*, 2009; WANG, Y. Y. *et al.*, 2018; ZHAO, Ye *et al.*, 2003).

Assim, espera-se que o sistema coloidal formado, em solução, inicialmente gere sementes/núcleos que através do controle dos parâmetros de síntese, desenvolva nanoestruturas com morfologias distintas (esferas, fios, bastões, cascas, tubos), ou até mesmo estruturas lamelares (BALENDHRAN *et al.*, 2013; CHANG; CHEN, U. S.; SHIH, 2007; CHEN, Ye *et al.*, 2018; CHEN, Yu'an; WANG, B., 2019; GUO, Cang *et al.*, 2019; PHURUANGRAT *et al.*, 2009; ZHAO, Ye *et al.*, 2003).

A abordagem *top-down*, por sua vez, gera nanoestruturas partindo do material na sua forma *bulk*, ou seja, processos que visam reduzir sistemas macroscópicos ou microscópicos a

escala nanométrica (ETMAN *et al.*, 2019; KUMAR *et al.*, 2021). Os métodos que fazem parte dessa categoria incluem: a (i) exfoliação (mecânica, líquida, química, eletroquímica) de precursores lamelares, (ii) nanolitografia, (iii) intercalação de espécies iônicas (CHEN, Ye *et al.*, 2018; ETMAN *et al.*, 2018, 2019; KUMAR *et al.*, 2021; LI, R. *et al.*, 2018; SMITH *et al.*, 2011); e (iv) ablação a laser (CAMPOS-GONZALEZ *et al.*, 2020; KHAN, A. Q. *et al.*, 2017).

Dessa maneira, a exfoliação, tanto em fase sólida quanto em fase líquida, ocorre quando um material lamelar (*bulk*), por exemplo, é submetido a um processo que recebe energia suficiente para separar as lamelas, que interagem entre si através de forças intermoleculares do tipo *Van der Waals*. Ou ainda, por meio de reações de oxidação-redução do *bulk*, que ampliam as distâncias entre as camadas para depois as exfoliar. Consequentemente, o material exfoliado (em camadas) pode ser usado para diversas aplicações, tais como formação de *templates* para síntese de nanoestruturas em catálise, em sensores ópticos, dentre outras (CHEN, Ye *et al.*, 2018; ETMAN *et al.*, 2018, 2019; KUMAR *et al.*, 2021; LI, R. *et al.*, 2018; SMITH *et al.*, 2011).

Por isso que além do grafeno, outros materiais também são usados com esta finalidade, tais como os óxidos de metais de transição (sigla em inglês “TMOs”), devido as suas propriedades elétricas, ópticas, físicas e químicas (KIM, D. L.; KIM, H. J., 2010; KUNG, 1989). Dentre elas, as propriedades relacionadas à química de superfícies são: (i) a presença de cátions (a espécie metálica) e de ânions (o oxigênio) em proporções estequiométricas bem definidas. (ii) possibilidade de ligação covalente ou iônica entre seus cátions e ânions. (iii) alto campo elétrico normal na superfície, devido a força coulombica exercida pela rede iônica da estrutura. Presença de (iv) vacâncias catiônicas ou aniônicas. (v) a interação de fótons com a superfície desses materiais pode acarretar em processos reacionais assistidos por luz. E, da (vi) possibilidade de espécies carregadas serem adsorvidas na superfície (KUNG, 1989).

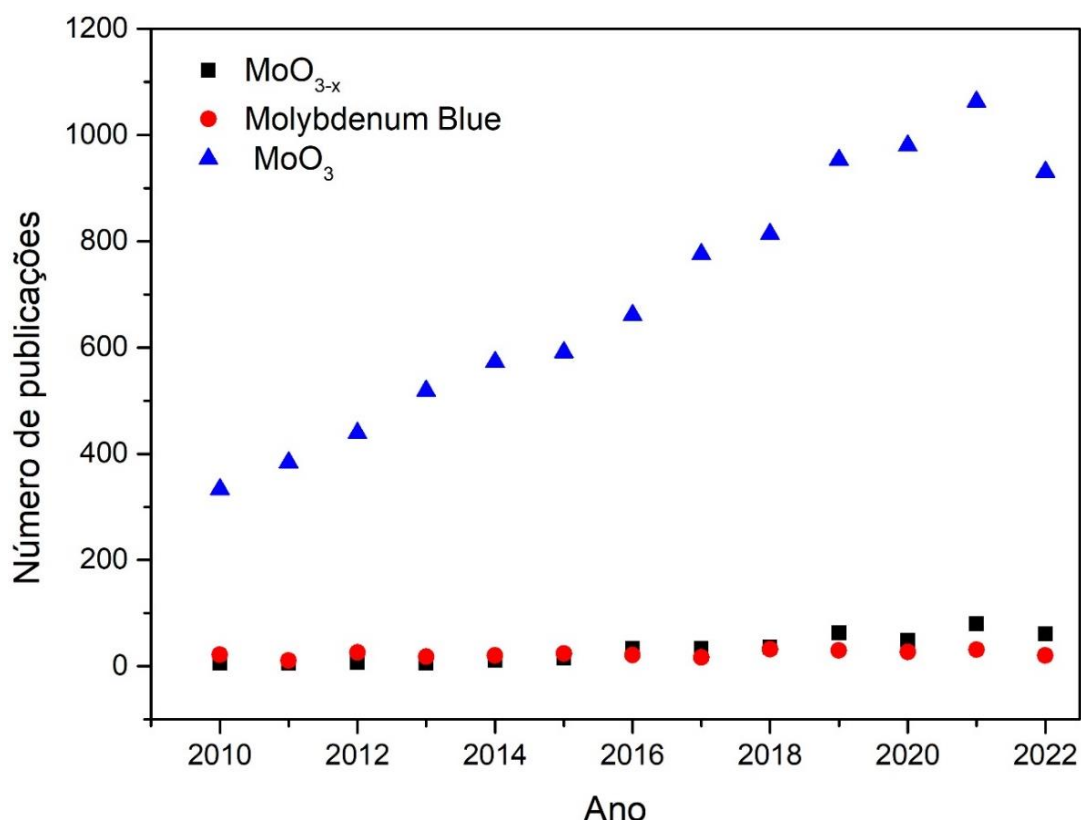
Além disso, os cátions podem ser facilmente reduzidos ou oxidados, graças à presença dos orbitais “ d “ nos metais de transição, assim ampliando a faixa de estados de oxidação nesses materiais (KUNG, 1989). A inserção de impurezas (dopagem), no material de partida, também é um processo bastante útil para melhorar propriedades físicas e eletrônicas das TMOs, seja inserindo ou retirando espécies carregadas (CHANDOUL *et al.*, 2018; ETMAN *et al.*, 2019; GUO, Cang *et al.*, 2019; LOUNIS *et al.*, 2014).

Nessa perspectiva, o trióxido de molibdênio (MoO_3) é um TMO de grande interesse, visto que se trata de um semicondutor estável utilizado com grande êxito na área de sensores (CHANDOUL *et al.*, 2018; SIVAKUMAR *et al.*, 2007), em catálise e revestimento

(RESSLER *et al.*, 2002); com importantes propriedades ópticas, eletrônicas e superficiais (HE, T.; YAO, 2003; ZAKHAROVA *et al.*, 2018). Com destaque para os óxidos de molibdênio reduzidos, denominados na literatura de óxido de molibdênio não-estequiométrico (MoO_{3-x}), incluindo também as chamadas bronzes de molibdênio (A_xMoO_3) e azul de molibdênio (*molybdenum blue*). Assim, o MoO_3 é reduzido a MoO_{3-x} devido a uma série de mudanças estruturais, como a geração de defeitos na forma de vacâncias de oxigênio (V_o), que contribui para a redução do estado de oxidação do cátion Mo^{6+} para Mo^{5+} , com alteração da cor do sistema para um azul (CHANDOUL *et al.*, 2018; DING *et al.*, 2017; ETMAN *et al.*, 2018; GUO, Cang *et al.*, 2019; INPAN *et al.*, 2018; LEE, Y. J. *et al.*, 2012; MICHAILOVSKI; PATZKE, 2006; MÜLLER *et al.*, 1996; PHURUANGRAT *et al.*, 2009; SIVAKUMAR *et al.*, 2007; WANG, Y. Y. *et al.*, 2018; WU, Wenzhuo *et al.*, 2020; ZAKHAROVA *et al.*, 2018).

Como consequência dessa redução, uma importante propriedade fotocromica do MoO_3 é manifestada, a chamada ressonância plasmônica de superfície localizada (do inglês “LSPR”), (DING *et al.*, 2017; ETMAN *et al.*, 2019; GAVRILOVA *et al.*, 2020; GUO, Cang *et al.*, 2019; HE, T.; YAO, 2003; LI, R. *et al.*, 2018; LOUNIS *et al.*, 2014). Resumidamente, a LSPR é um fenômeno observado em nanopartículas metálicas, como o ouro (AuNP) e a prata (AgNP), ao interagir com a luz, diante da oscilação coletiva de espécies carregadas “livres” na estrutura, acarretando em modificações de campo eletromagnético local e nas propriedades ópticas (ETMAN *et al.*, 2018, 2019; GUO, Cang *et al.*, 2019; HE, T.; YAO, 2003; LI, R. *et al.*, 2018; LOUNIS *et al.*, 2014). Como resultado, quando manifestado no MoO_{3-x} (um óxido binário), confere ao mesmo potenciais aplicações, como na nanomedicina exibindo a fototermia, por exemplo (DING *et al.*, 2017; WU, F. *et al.*, 2021).

Dessa forma, considerando todos esses fatores apresentados até então, e da multifuncionalidade do MoO_3 , que uma investigação parcial da literatura foi realizada; de modo a observar e comparar a quantidade de material científico atrelado a produção de óxido de molibdênio (MoO_3), como também do MoO_3 reduzido (MoO_{3-x}) e seus derivados (o azul de molibdênio). A Figura 1, resume essas informações num gráfico, contendo o número de publicações do MoO_3 , MoO_{3-x} e azul de molibdênio (aqui englobando os óxidos de molibdênio MoO_x) nos últimos 12 anos (2010 a 2022), coletado na base de dados “Web of Science”, com tópicos de pesquisa: “*MoO3*”, “*MoO3-x*” e “*molybdenum blue*”, separadamente.

Figura 1 - Número de publicações do MoO_3 e derivados dos últimos 12 anos.

Fonte: Web of Science (2023).

Em primeiro lugar, é possível observar no gráfico que o número de publicações sobre o MoO_3 é superior em comparação com seus derivados reduzidos. E isso é uma tendência esperada devido ao filtro usado para pesquisa, gerando uma grande quantidade de estudos envolvendo direta ou indiretamente o MoO_3 , totalizando 9.017 publicações entre 2010 a 2022 (dados coletados em fevereiro de 2023). Enquanto que, as formas reduzidas, MoO_{3-x} e azul de molibdênio, são sistemas mais específicos (baseados numa reação de redução do MoO_3), e por isso a quantidade de trabalhos não é superior ao *bulk*, chegando a um total de 407 e 299 publicações, respectivamente.

Em segundo lugar, esse aumento de publicações para o MoO_3 atingiu o número máximo de 1.063 publicações em 2021, enquanto que, para o MoO_{3-x} e o azul de molibdênio atingiu 80 e 31 publicações em 2021, respectivamente. Portanto, essas observações indicam a necessidade de mais estudos acerca das fases reduzidas do MoO_3 , principalmente considerando dois fatores, além da baixa quantidade de publicações: (i) a versatilidade do sistema 2-D MoO_{3-x} , e da relevância das potenciais aplicações optoeletrônicas para esse óxido quando reduzido (como em sensores, em fotocatalise e na nanomedicina), podendo

substituir sistemas menos versáteis com aplicações similares; e, em (ii) melhor compreender e controlar o sistema sintetizado. Esse último ponto sinaliza que, pelo fato do MoO_{3-x} ser um sistema reversível (decorrente de uma reação de redução) pode ser facilmente oxidado, por isso, é importante buscar formas de retardar esse processo de oxidação, principalmente quando se pensa na aplicabilidade do mesmo.

Então, com o propósito de estudar esses fatores que uma investigação mais detalhada da literatura foi realizada, envolvendo alguns trabalhos sobre o MoO_{3-x} , de modo a compreender aspectos relacionados a síntese do referido óxido, como a morfologia das nanoestruturas obtidas e das técnicas/métodos aplicados. Assim, nas sínteses do MoO_{3-x} , as metodologias reportadas consistem em obter estruturas com morfologias do tipo lamelas (BALENDHRAN *et al.*, 2013; ETMAN *et al.*, 2018, 2019; GUO, Cang *et al.*, 2019; LI, R. *et al.*, 2018), nanofios (DOMENICI *et al.*, 2011; MEDURI *et al.*, 2012), nonocascas (WANG, Y. Y. *et al.*, 2018), *quantum dots* (DING *et al.*, 2017), nanohastes (HUANG, Z. *et al.*, 2022), nanocompósitos (WU, S.; HOU; XUE, 2023), nanoflocos (SHARMA, A. K. *et al.*, 2018), nanopartículas (LEE, Y. J. *et al.*, 2012) e heteroestruturas (WU, Wenzhuo *et al.*, 2020). Além de sistemas complexos (gaiolas de Mo) agregados do óxidos em forma de *clusters* (azul de molibdênio), (GAVRILOVA *et al.*, 2020; GUMEROVA; ROMPEL, 2018; HUTIN *et al.*, 2013).

Dentre os métodos usados para a síntese do MoO_{3-x} , há os que requerem: (i) o uso de reagentes como, sais de molibdênio (molibdato de amônio), (GAVRILOVA *et al.*, 2020; WU, S.; HUANG, Z. *et al.*, 2022; HOU; XUE, 2023); com adição de ácido molibdico (HU, S. *et al.*, 2010), oxigênio (O_2), (MEDURI *et al.*, 2012), nitrogênio (N_2), (CHEN, Yu'an; WANG, B., 2019), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), (DING *et al.*, 2017; GUMEROVA; ROMPEL, 2018; LEE, Y. J. *et al.*, 2012), gás hidrogênio (H_2), (BALENDHRAN *et al.*, 2013). (ii) composição de reagentes, do tipo $\text{MoO}_3/\text{MoS}_2$ (WU, Wenzhuo *et al.*, 2020), $\text{MoO}_3/\text{MoO}_2$ (ETMAN *et al.*, 2019), MoO_3 /Matriz polimérica (DOMENICI *et al.*, 2011). (iii) mistura de solventes, do tipo água/etanol (ETMAN *et al.*, 2019; LI, R. *et al.*, 2018; SHARMA, A. K. *et al.*, 2018; WU, S.; HOU; XUE, 2023), acréscimo de ácidos inorgânicos (HU, S. *et al.*, 2010).

Dependendo da técnica utilizada, as temperaturas de síntese variam de 200 °C (LEE, Y. J. *et al.*, 2012), 400 a 1000 °C (DOMENICI *et al.*, 2011; MEDURI *et al.*, 2012). Embora, observam-se trabalhos com temperaturas mais baixas, de 80 a 150 °C, por exemplo (DING *et al.*, 2017; ETMAN *et al.*, 2018, 2019; HU, S. *et al.*, 2010; MICHAILOVSKI; PATZKE, 2006; WANG, Y. Y. *et al.*, 2018), ou mesmo sínteses próxima à temperatura ambiente (LI, R.

et al., 2018). Sobre o tempo de duração das sínteses, estas tem duração de minutos/horas (DOMENICI *et al.*, 2011; HU, S. *et al.*, 2010; LEE, Y. J. *et al.*, 2012; MEDURI *et al.*, 2012), de dias/semanas (DING *et al.*, 2017; ETMAN *et al.*, 2018, 2019; HU, S. *et al.*, 2010; MICHAILOVSKI; PATZKE, 2006; WANG, Y. Y. *et al.*, 2018). Desse modo, as sínteses nos trabalhos citados exibem, em maior ou menor grau, certa complexidade experimental, como o tratamento prévio dos reagentes, múltiplas etapas durante a síntese e modificação de parâmetros (duração, pressão, composição, temperatura e pH), (HU *et al.*, 2010; LEE, Y. J. *et al.*, 2012; MICHAILOVSKI; PATZKE, 2006; ZHAO, Ye *et al.*, 2003), seja para controle de tamanho e morfologia das nanopartículas, ou para melhorar rendimentos.

Como estratégia para minimizar longas rotas sintéticas envolvendo óxidos de molibdênio, o método hidrotermal pode ser aplicado, para gerar nanoestruturas usando água como solvente, em temperaturas próximas a ambiente ou moderadas (DING *et al.*, 2017; GUMEROVA; ROMPEL, 2018; GUO, Cang *et al.*, 2019; HUANG, Z. *et al.*, 2022; HU, S. *et al.*, 2010; MICHAILOVSKI; PATZKE, 2006; PHURUANGRAT *et al.*, 2009; WANG, Y. Y. *et al.*, 2018). São observados trabalhos que promovem a exfoliação de nanocamadas de óxidos por via hidrotermal, com técnicas como sonicação (ou ultra-sonicação), (GUO, Cang *et al.*, 2019; LI, R. *et al.*, 2018; SHARMA, A. K. *et al.*, 2018); exfoliação líquida via refluxo (ETMAN *et al.*, 2018, 2019); autoclave (INPAN *et al.*, 2018; WU, Wenzhuo *et al.*, 2020); até por radiação não-ionizante (UV, micro-ondas), (ETMAN *et al.*, 2019; LEE, Y. J. *et al.*, 2012).

A radiação micro-ondas é baseada nas propriedades dielétricas do meio (ou solvente), se tornando uma fonte de calor para o sistema alvo e contribuindo para sínteses em menor escala de tempo (LEE, Y. J. *et al.*, 2012; WEI, Z. *et al.*, 2023; WU, Wei *et al.*, 2018). Como exemplo, o trabalho recente de Wei, Z *et al.*, (2023) realizou uma síntese para a obtenção de nanofolhas de MoO_{3-x} , por exfoliação líquida assistida em reator micro-ondas, partindo do pó comercial do MoO_3 moído com acetonitrila e misturado em água/etanol, na proporção de 1:1 dos solventes. Logo em seguida, o sistema foi posto no reator micro-ondas à 150 W de potência, 125 °C de temperatura, durante 30 min. Desenvolvendo um sistema com boa resposta à absorção de moléculas orgânicas e gasosas (incluindo o oxigênio), (WEI, Z. *et al.*, 2023).

Sobre o processo de redução do MoO_3 nanoestruturado, vale destacar que a presença de sistemas que agem como agentes redutores é fundamental, indo desde metais (Mo, Al, Pb, Cu, Zn), hidretos (B_2H_6 , N_2H_4), sais (MoCl_5 , SnCl_2), peróxidos (SHARMA, A. K. *et al.*, 2018), compostos orgânicos (DING *et al.*, 2017; GREINER *et al.*, 2013; GUMEROVA;

ROMPEL, 2018; GUO, Cang *et al.*, 2019; SERAIN, 2000) etc. Dos compostos orgânicos, destaca-se o: ácido ascórbico (AA), (GAVRILOVA *et al.*, 2020; LI, R. *et al.*, 2018), ácido fórmico (ZAKHAROVA *et al.*, 2018), etanol (na presença de radiação UV), (LI, R. *et al.*, 2018), quitosana (DING *et al.*, 2017), oleilamina (HUANG, Z. *et al.*, 2022) e glicose (WANG, Y. Y. *et al.*, 2018). Porém, não se observa trabalhos na literatura que abordem a redução do referido composto na presença de outros ácidos orgânicos (AO). Apenas em alguns trabalhos mostram, de forma indireta, que na presença de ácido cítrico e ácido aspártico, por exemplo, em condições normais, o trióxido de molibdênio não se reduz (ESCOBAR, J. *et al.*, 2022).

Com isso, compreendendo a necessidade de mais investigação sobre a síntese do MoO_{3-x} , assim como de estudos dessa síntese aliando ácidos orgânicos (AO) para a redução do óxido. E, sendo de conhecimento prévio que a radiação eletromagnética na faixa do micro-ondas é capaz de induzir certas reações químicas, em menor escala de tempo, neste trabalho propomos investigar, pela primeira vez, a capacidade de redução do MoO_3 a MoO_{3-x} por diferentes ácidos orgânicos (AO) aplicando o método hidrotermal assistido por radiação micro-ondas (μw). Desse modo, o trabalho consiste na exfoliação do MoO_3 *bulk* em meio aquoso num reator micro-ondas, com adição de pequenas concentrações de ácidos orgânicos (AO) de baixo peso molecular (málico, cítrico, tartárico, acético e succínico) para verificar a eficácia desses ácidos como possíveis agentes redutores (AR) na geração de nanofolhas de MoO_{3-x} . Assim, propondo um método de síntese rápido, prático e de fácil reprodução.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Síntese do óxido de molibdênio não-estequiométrico (MoO_{3-x}) através do método hidrotermal assistido por micro-ondas mediado por agentes redutores.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o processo da exfoliação líquida do trióxido de molibdênio em reator micro-ondas ($\text{MoO}_{3(\text{exf})}$), partindo do óxido na fase *bulk* com e sem a adição de ácidos orgânicos.
- Analisar a rota de formação do MoO_{3-x} em função dos ácidos orgânicos (AO) - Málico, Cítrico, Tartárico, Acético e Succínico - como agentes redutores durante a exfoliação do MoO_3 .
- Caracterizar os materiais obtidos por espectroscopia de absorção no UV-vis, DRX e Raman a fim de entender os efeitos da radiação de micro-ondas sobre o MoO_3 com ácidos orgânicos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esta seção aborda aspectos teóricos e experimentais relacionados à formação de materiais bidimensionais (2-D). Em especial, aprofunda-se nos estudos relativos ao trióxido de molibdênio (α -MoO₃), na geração de defeitos e falhas estruturais no MoO₃, sua forma reduzida (MoO_{3-x}), nas propriedades eletrônicas e ópticas, até nos mecanismos de redução assistido por radiação. Para em seguida, focar no método da exfoliação líquida e da radiação micro-ondas.

3.1 O MOLIBDÊNIO (Mo)

O molibdênio (Mo) é um elemento metálico de número atômico, $Z = 42$, localizado no grupo 6-B na tabela periódica, no bloco dos chamados metais de transição externa (3-B ao 12-B). Sua configuração eletrônica é [Kr] 5s¹4d⁵, e, por apresentar o orbital “d” semipreenchido no estado fundamental, forma compostos com diversos estados de oxidação (-2, -1, 0, +1 +2, +3, +4, +5, +6). Sendo, os de menor estado, óxidos básicos, enquanto os de maior estado de oxidação, óxidos ácidos. Dentre essa vasta gama de estados de oxidação, os mais estáveis são o Mo⁴⁺ e o Mo⁶⁺ (IMOA, 2021; GAVRILOVA et al., 2020; LEE, 1999).

A forma elementar do metal, apresenta ponto de ebulição em 4.639 °C, um dos maiores dentre os elementos da tabela periódica (LEE, 1999). Sua estrutura cristalina é classificada como cúbica de corpo centrada (CCC); com número de coordenação variando entre 4 (tetraédrica) e 8 (octaédrica). Além disso, tem tendência em formar compostos com baixa solubilidade em meio aquoso, como óxidos, sais de halogênio (do tipo fluoreto, brometo e iodeto), compostos orgânicos e inorgânicos (de preferência quando estes são doadores de elétrons, como oxigênio, flúor, cloro e enxofre), e compostos polinucleares (IMOA, 2021, ZOLLFRANK et al., 2012 LEE, 1999).

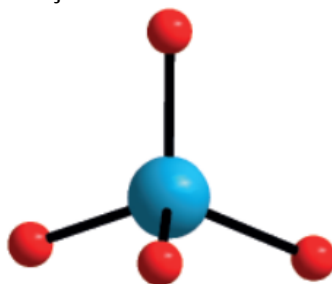
Portanto, o molibdênio apresenta uma grande variação de formas estequiométricas, similar ao Vanádio (V), Titânio (Ti) e Tungstênio (W), (KUNG, 1989), consequentemente a aplicação desse elemento metálico varia bastante, sendo comumente encontrado em ligas metálicas (em aço, ferro, níquel), em materiais para revestimento, sensores, formulações em lubrificantes (MoS₂), catalisadores, e em diversos nanomateriais (IMOA, 2021; LEE, 1999; LIPPERT, 1970). Além disso, suas propriedades elétricas e ópticas, tais como excelente difusividade térmica, baixa expansão térmica, limite de dano (*damage thresholds*)

razoavelmente alto possibilitam a sua aplicação em filmes e em *laser mirrors* (LIPPERT, 1970).

3.2 O TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO (MoO_3)

O óxido de Molibdênio (VI), ou trióxido de molibdênio (MoO_3), é uma das formas mais abundantes de compostos estequiométricos com Molibdênio (CHANG; CHEN, U. S.; SHIH, 2007). Este óxido é um sólido branco praticamente insolúvel em água, possuindo propriedade ácida e pontos de fusão e ebulição de respectivamente P.F.= 795°C e P.E.= 1155°C (LEE, 1999). Ao dissolver em meio fortemente alcalino, o MoO_3 forma o ânion tetraédrico molibdato (MoO_4^{2-}), que é apresentado na Figura 2, com a esfera azul representando o molibdênio, enquanto as esferas vermelhas o oxigênio (GUMEROVA; ROMPEL, 2018; SONG *et al.*, 2017; ZOLLFRANK *et al.*, 2012).

Figura 2 - Representação estrutural do ânion molibdato (MoO_4^{2-}).



Fonte: Gumerova e Rompel (2018, p. 5).

Percebe-se, nesse caso, que o pH é fundamental para a geração de fases hidratadas do MoO_3 , bem como para outras variações do óxido (ZOLLFRANK *et al.*, 2012). Isso significa dizer que, devido ao grande número de estados de oxidação que o molibdênio pode assumir, além do MoO_3 estequiométrico (Mo^{6+}), o molibdênio pode constituir uma classe de compostos óxidos subestequiométricos (mistos) na forma MoO_{3-x} (Mo^{5+}), antes de alcançar a sua forma mais reduzida (Mo^{4+}), o dióxido de molibdênio (MoO_2), (GREINER *et al.*, 2013; RESSLER *et al.*, 2002; SCANLON *et al.*, 2010). Para compreender esse processo, primeiramente é necessário conhecer as diferentes estruturas cristalinas do MoO_3 .

3.2.1 Estrutura cristalina do MoO₃

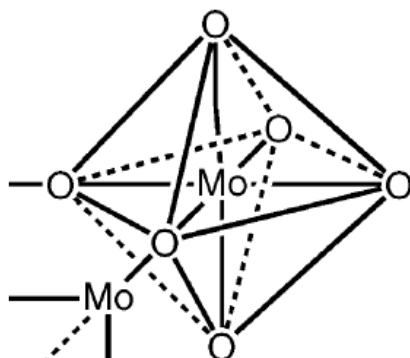
O MoO₃ é um óxido binário que apresenta três fases polimórficas: (i) a fase ortorrômbica (α -MoO₃); (ii) a fase monoclinica (β -MoO₃); e, (iii) a fase hexagonal (h-MoO₃). A fase ortorrômbica é termodinamicamente estável, enquanto a fase hexagonal e a monoclinica são fases metaestáveis. Por sua vez, a fase hexagonal mesmo não sendo estável (do ponto de vista termodinâmico), exibe propriedades interessantes, diante da sua estrutura unidimensional em forma de túnel (HE, T.; YAO, 2003; HU, S. *et al.*, 2010; SCANLON *et al.*, 2010; SONG *et al.*, 2017). O polimorfismo, de forma geral, não é uma exclusividade do MoO₃, e sim uma característica comum aos TMOs (KUNG, 1989), assim os detalhes sobre cada estrutura do MoO₃ são apresentados a seguir.

3.2.1.1 As estruturas cristalinas do MoO₃: α -MoO₃

Primeiramente, devido ao raio iônico dos cátions de molibdênio ser menor que o raio iônico do ânion O²⁻, há o favorecimento da formação de estruturas tetraédricas e octaédricas, mediante a razão raio do cátion/raio do ânion ser menor. No caso do MoO₃ forma-se unidades do tipo MoO₆, o que significa dizer que a espécie metálica está rodeada pelos oxigênios ocupando os vértices do poliedro regular com número de coordenação 6 (um octaedro), (BALENDHRAN *et al.*, 2013; KUNG, 1989; YUN *et al.*, 2017).

Mais especificamente, a estrutura ortorrômbica do trióxido de molibdênio (α -MoO₃) é composto por uma camada dupla (bicamada) de octaedros, com empacotamento do tipo ABAB. Cada octaedro, por sua vez, pode ser apresentado com o íon metálico de molibdênio com grau de oxidação 6 (Mo⁶⁺) disposto no centro do octaedro onde os ânions oxigênios (O²⁻) ocupam os vértices da estrutura, compondo uma unidade distorcida de MoO₆ (BALENDHRAN *et al.*, 2013; CHANG; CHEN, U. S.; SHIH, 2007; FJELLVÅG, Ø. S. *et al.*, 2020; HE, T.; YAO, 2003; HU, S. *et al.*, 2010; HUANG, P. R. *et al.*, 2014; INZANI *et al.*, 2017; KUNG, 1989; SCANLON *et al.*, 2010; YUN *et al.*, 2017). Dos seis átomos de oxigênio, dois fazem dupla ligação (Mo=O), chamados de oxigênio terminal; dois átomos de oxigênio fazem uma ligação simples (Mo-O-Mo) compartilhado nos cantos; e os outros dois restantes são ligados ao Mo de forma mais fraca (O--Mo--O) compartilhando as arestas do poliedro, Figura 3 (CHANG; CHEN, U. S.; SHIH, 2007; HUANG, P. R. *et al.*, 2014; K *et al.*, 2010).

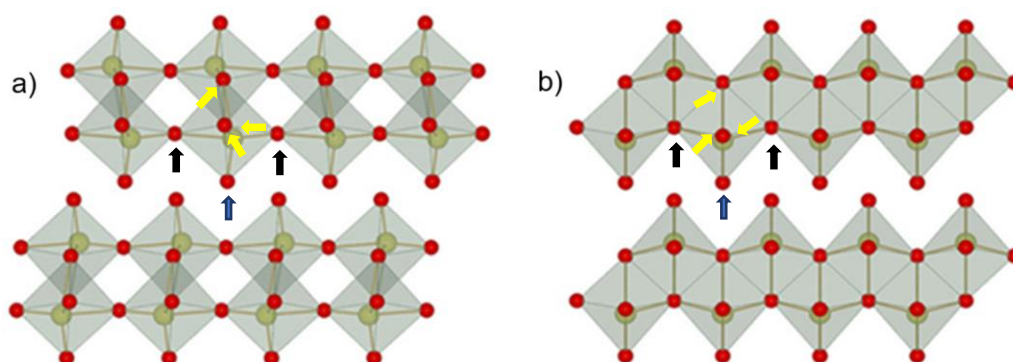
Figura 3 - Representação estrutural da unidade octaédrica MoO_6 .



Fonte: HE e YAO (2003, p. 126).

Sendo assim, as interações covalentes entre octaedros formam uma camada bidimensional e a interação entre tais camadas, escalonada uma sobre a outra, através de forças de *Van der Waals*, compõe a estrutura 3-D (HE, T.; YAO, 2003; HU, S. *et al.*, 2010; INZANI *et al.*, 2017; KUNG, 1989). Distorções nessa estrutura podem ser induzidas com a inserção de elétrons (como dopantes tipo-n) e hidrogênio, visando aplicações que exijam uma menor energia de *band gap* (BALENDHRAN *et al.*, 2013; GREINER *et al.*, 2013; HUANG, P. R. *et al.*, 2014). Na Figura 4 são apresentados dois ângulos de observação da estrutura de dupla camada da fase ortorrômbica do MoO_3 , observando o compartilhamento dos cantos (Figura 4-a), e das bordas/arestas (Figura 4-b).

Figura 4 - Estrutura cristalina da fase ortorrômbica do MoO_3 .



Fonte: Huang, P. R. *et al.*, (2014, p.2).

Pela Figura 4, é possível observar que três oxigênios de cada estrutura octaédrica (esferas vermelhas) estão sendo compartilhados por três outros octaedros da bicamada (setas amarelas), enquanto dois oxigênios são compartilhados por outra dupla cadeia adjacente

(setas pretas), e o oxigênio restante, associado a ligação Mo=O, está isolado (seta azul). Formando, no geral, folhas que são sobrepostas entre si (KUNG, 1989; SCANLON *et al.*, 2010; YUN *et al.*, 2017).

A célula unitária da fase ortorrômbica (α -MoO₃) apresenta uma direção de alongamento preferencial, fenômeno esse chamado de anisotropia (FJELLVÅG, Ø. S. *et al.*, 2020). Tido como um semicondutor lamelar (em camadas), seu padrão de difração de raios X (DRX) evidencia a direção de alongamento preferencial para os picos referentes aos planos (0k0), (CHANDOUL *et al.*, 2018; GHASEMI, B. *et al.*, 2020; WOOSTER, 1931). Por conseguinte, a intercalação de espécies entre as lamelas, tanto neutras quanto aniônicas, confere diferentes propriedades ao sistema, alterando sua estrutura de bandas (ETMAN *et al.*, 2019; HUANG, P. R. *et al.*, 2014; PHURUANGRAT *et al.*, 2009; SIVAKUMAR *et al.*, 2007; SONG *et al.*, 2017).

Em termos de orbitais, Huang, P. R. *et al.* (2014) explica que para óxidos de metais de transição com coordenação octaédrica, os átomos metálicos centrais (Mⁿ⁺) se ligam aos átomos de oxigênio (pelo orbital π), levando a uma divisão do orbital do metal em t_{2g} e e_g. Na qual, por constituir as camadas mais externas da estrutura de bandas, o t_{2g} é quem mais contribui para a modificação do valor do *band gap* quando interações com outras substâncias ocorrem (HE, T.; YAO, 2003; HUANG, P. R. *et al.*, 2014).

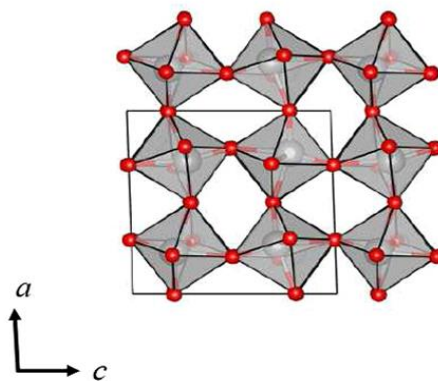
Mediante as suas características estruturais e físico-químicas, incluindo a elevada função trabalho e a baixa energia de banda, que facilita na promoção de elétrons termicamente estimulados a banda de condução, a fase α -MoO₃ é uma das mais estudadas em diversos contextos de síntese, com aplicações reportadas na literatura (BALENDHRAN *et al.*, 2013; ETMAN *et al.*, 2018; INZANI *et al.*, 2017; YUN *et al.*, 2017). Por fim, em condições de elevada pressão, uma fase similar a α -MoO₃, com estrutura monoclinica (β -MoO₃), pode surgir. Apresentando essa um *band gap* indireto de 2,98 eV, enquanto a fase α -MoO₃ tem *band gap* de 2,94 eV (SONG *et al.*, 2017; HE, T.; YAO, 2003; YUN *et al.*, 2017).

3.2.1.2 As estruturas cristalinas do MoO₃: β -MoO₃

A fase monoclinica, β -MoO₃, apresenta uma estrutura do tipo perovskita (ReO₃), similar ao WO₃, porém com compartilhamento de octaedros distorcidos de MoO₆. Diferente da fase α -MoO₃ que compartilha suas bordas e cantos, para a β -MoO₃ à medida que as unidades octaédricas se conectam nos cantos (por átomos de oxigênio), há a formação de

espaços/sítios vazios (A), ou melhor túneis estendidos entre os octaedros, de modo a permitir a intercalação e/ou condução de íons livres, Figura 5 (FJELLVÅG, Ø. S. *et al.*, 2020; HE, T.; YAO, 2003; YUN *et al.*, 2017).

Figura 5 - Estrutura cristalina da fase monoclínica do MoO_3 .



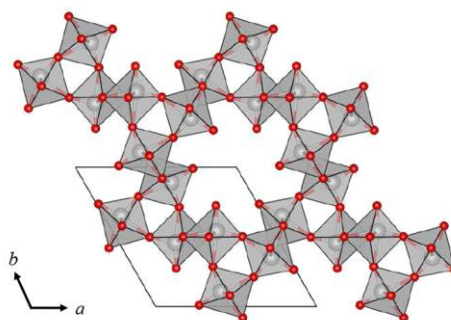
Fonte: Yun *et. al* (2017, p.3).

Desse modo, mesmo de difícil obtenção com certo grau de pureza, devido as dificuldades de cristalização, ela apresenta promissoras aplicações em eletroquímica, por exemplo, com *band gap* direto, de 2,8 eV (HE, T.; YAO, 2003; YUN *et al.*, 2017).

3.2.1.3 As estruturas cristalinas do MoO_3 : *h-MoO₃*

A fase metaestável hexagonal, *h-MoO₃* é a fase menos densa e apresenta uma estrutura com cadeias de MoO_6 ligadas em zigue-zague e conectadas na posição *cis*, formando túneis, Figura 6. Ou seja, a estrutura dessa fase é mais volumosa, quando comparada com a $\alpha\text{-MoO}_3$ e $\beta\text{-MoO}_3$ que apresentam um certo nível de compactação (SONG *et al.*, 2017).

Figura 6 - Estrutura cristalina da fase *h-MoO₃*.



Fonte: Yun *et. al* (2017, p.3).

Desse modo, o h-MoO₃ apresenta um *band gap* indireto que pode variar entre 2,6 e 3 eV. Do ponto de vista dos tuneis, esses são rodeados por átomos de O do bloco de construção octaédrico (SONG *et al.*, 2017; YUN *et al.*, 2017). Os valores de *band gap* da fase h-MoO₃ podem ser alterados à depender da presença de defeitos na estrutura. Yun *et al.* (2017) obtiveram o valor de 4,12 eV modelando apenas defeitos na estrutura do óxido.

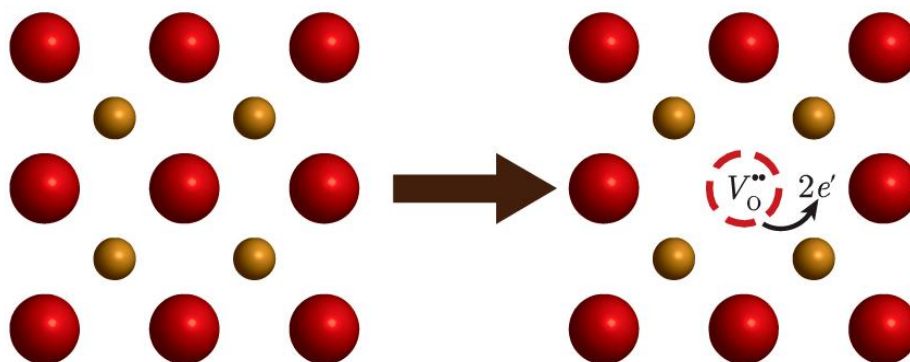
3.2.2 Defeitos e falhas estruturais no MoO₃

A modificação de propriedades eletrônicas, superficiais e ópticas em materiais também tem uma grande relação com a formação de defeitos e falhas em sua estrutura. Os defeitos são de suma importância em sistemas como semicondutores, filmes finos, dispersões, nanocompósitos por exemplo (KIM, D. L.; KIM, H. J., 2010). Pois, estão associados a uma melhor condução de cargas, do tipo elétrons (e⁻), buracos (h⁺) ou espécies iônicas, que quando devidamente geradas no sistema acarretam em propriedades como a chamada ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR), supercondutividade (BALENDHRAN *et al.*, 2013; ETMAN *et al.*, 2019; GREINER *et al.*, 2013; LOUNIS *et al.*, 2014), diminuição de *band gap* em semicondutores a base de óxidos metálicos (KIM, D. L.; KIM, H. J., 2010), melhoria da atividade catalítica (ETMAN *et al.*, 2018).

Primeiramente, um defeito consiste na presença de irregularidades na rede cristalina, ou seja, na estrutura periódica de um cristal ou sólido no geral, e assim afetando na distribuição dos níveis de energia do sistema. Esses defeitos podem estar associados a pontos (unidimensionais), planos ou contornos (bidimensionais) na rede do sólido. Assim, eles são categorizados na forma de: (i) defeitos pontuais (intersticiais e vacâncias) e (ii) deslocamentos. Ou seja, os defeitos pontuais são na forma de vacância ou associado com impurezas, enquanto os deslocamentos envolvem a movimentação de um grupo de átomos criando “rachaduras” na estrutura (CALLISTER, 2012; HE; YAO, 2003).

Desse modo, a presença de vacâncias (ou lacunas) em sólidos cristalinos é um tipo de defeito intrínseco. Eles ocorrem quando espécies são removidas da rede, deixando espaços, os chamados buracos (*holes*), entidades convencionadas com uma carga positiva (h⁺ ou v⁺). Uma notação usada para identificar esse tipo de defeito são o de Kröger-Vink, na qual a vacância de oxigênio é representada por (V_O^{••}), indicando o tipo de defeito (vacância) no sítio de oxigênio com perda de 2 elétrons na rede (O²⁻), Figura 7 (GREINER *et al.*, 2013; LOUNIS *et al.*, 2014).

Figura 7 - Esquema ilustrativo de uma vacância de oxigênio.



Fonte: Lounis *et al.*, (2014, p. 1565).

Os óxidos metálicos não-estequiométricos exibem melhor condução de cargas quando defeitos na forma de vacâncias de oxigênio são geradas (KIM, D. L.; KIM, H. J., 2010; LEE, 1999). No caso do MoO_3 , a redução do óxido para MoO_{3-x} , acontece com um mecanismo que gera vacâncias de oxigênio (V_o) que indiretamente contribui para que o Mo^{6+} receba elétrons, e indo para a forma Mo^{5+} , (BALENDHRAN *et al.*, 2013; GREINER *et al.*, 2013; HE, T.; YAO, 2003). A explicação sugerida para essa característica é que as unidades octaédricas (MoO_6) que constitui a rede do óxido, apresentam diferentes ligações entre o Mo-O (como destacado na seção das estruturas do MoO_3). E, que ao longo da estrutura, vão se criando sítios distintos para o O, o que também afeta nas diferenças energéticas para a formação de vacâncias. Isso significa dizer que, a formação de vacâncias não é a mesma ao longo da estrutura do MoO_3 e nem estáticas (BALENDHRAN *et al.*, 2013; GREINER *et al.*, 2013; INZANI *et al.*, 2017; RESSLER *et al.*, 2002).

Portanto, defeitos e falhas em materiais contribuem para uma série de aplicações, derivadas do aperfeiçoamento de propriedades eletrônicas e ópticas. Assim, vacâncias no MoO_3 assumem um papel fundamental durante o processo de redução, sendo inclusive uma das formas de gerar defeitos (por processos de oxidação-redução). Na próxima seção é abordado com mais detalhes sobre o MoO_{3-x} .

3.3 OS ÓXIDOS DE MOLIBDÊNIO (MoO_x)

Compreendendo as diferentes estruturas do MoO_3 , observa-se que é possível compor óxidos de molibdênio, que podem se apresentar tanto na forma de estruturas estequiométricas quanto não-estequiométricas. Essas formas variam no estado de oxidação do molibdênio e na quantidade de átomos de oxigênio na estrutura expressos na forma MoO_x ($2 < x < 3$), (SERAIN, 2000; ZOLLFRANK *et al.*, 2012). A seguir será apresentado as fases não-estequiométricas.

3.3.1 Mo^{5+} : O MoO_{3-x}

O trióxido de molibdênio não-estequiométrico ou sub-estequiométrico (MoO_{3-x}) deriva da fase ortorrômbica do MoO_3 ($\alpha\text{-MoO}_3$), com o subscrito “x” indicando a presença de vacâncias de oxigênio na estrutura, (ETMAN *et al.*, 2018, 2019; SERAIN, 2000). Suas propriedades ópticas, eletrônicas, catalíticas/fotocatalíticas e eletroquímicas promissoras tornam este material interessante para aplicações em supercapacitores (ETMAN *et al.*, 2019), em eletrodos (ETMAN *et al.*, 2019), em sensores (DOMENICI *et al.*, 2011; GUO, Cang *et al.*, 2019; SIVAKUMAR *et al.*, 2007), nas fototerápias médicas (DING *et al.*, 2017; WANG, Y. Y. *et al.*, 2018), por exemplo.

Por meios químicos ou fotoquímicos são retirados oxigênios da estrutura do MoO_3 , gerando vacâncias aniônicas, denominadas de buracos (h^+). Além disso, elétrons (e^-) são levados a banda de condução que juntamente com os buracos contribuem para o efeito plasmônico observado para nanoestruturas desse material (ETMAN *et al.*, 2018, 2019; GAVRILOVA *et al.*, 2020; GUO, Cang *et al.*, 2019; HE, T.; YAO, 2003; LEE, Y. J. *et al.*, 2012; LI, R. *et al.*, 2018; SONG *et al.*, 2017), cujo processo será discutido com mais detalhes na seção 3.4.

3.3.2 Mo^{5+} : Azul de molibdênio

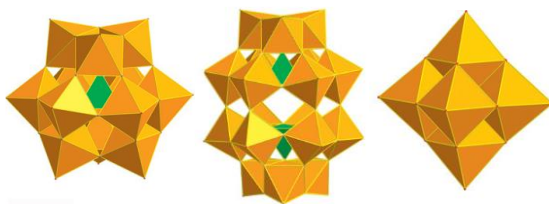
Antes de compreender as propriedades advindas dessa redução, é importante diferenciar o MoO_{3-x} de uma ampla classe de estruturas reportadas há anos na literatura, a base de agregados de óxidos de molibdênio hidratado, as denominadas bronzes de molibdênio, óxido misto do tipo $A_x\text{MoO}_3$, onde em A pode corresponder aos íons hidrogênio, metal alcalino ou titânio (LI *et al.*, 2017; GAVRILOVA *et al.*, 2020), como também agregados do óxido, os polioxometalatos (do inglês “POM”), que ao serem reduzidos

manifestam a coloração de um azul intenso (GOUZERH; CHE, 2006; GUMEROVA; ROMPEL, 2018; HUTIN *et al.*, 2013; MICHAILOVSKI; PATZKE, 2006; MÜLLER *et al.*, 1996; SERAIN, 2000).

Primeiramente, bronzes de molibdênio ($A_x\text{MoO}_3$), antigamente tidas como hidróxidos de óxidos, são sistemas derivados do MoO_3 com inserção de espécies metálicas na estrutura (do tipo metal alcalino ou titânio), como também com a adição de hidrogênio, compondo a chamada bronze de molibdênio e hidrogênio (H_xMoO_3). Em particular, o H_xMoO_3 é gerado em etapas intermediárias de sínteses envolvendo o MoO_3 com materiais contendo hidrogênio, seja em forma molecular ou iônica, em meio ácido, que interagem na rede do MoO_3 e nessa intercalação forma a bronze, com a presença de íons de Mo^{5+} e Mo^{6+} , ou seja, reduzindo o óxido (HUANG, P. R. *et al.*, 2014; JUSTIN; RANGA RAO, 2011; SIVAKUMAR *et al.*, 2007). Por apresentar essa mistura de valências, possibilita também na mobilidade de cargas, tanto de elétrons como de prótons (H^+). Portanto, a inserção de hidrogênio na estrutura do óxido promove não apenas modificações na estrutura, como também a diminuição da deformação da rede e diminuição de *band gap* energético, por haver interferência nas transições interbandas (HUANG, P. R. *et al.*, 2014).

Com relação a formação do azul de molibdênio, estão os polimolibdatos (do inglês “POMos”), que derivam da classe de materiais conhecidos como polioxometalatos (POM). De modo geral, os POM são espécies de agregados (*clusters*) de óxidos, ou seja, oxiânions de metais de transição, que interagem entre si e se organizam em estruturas tridimensionais fechadas, Figura 8 (GOUZERH; CHE, 2006; GUMEROVA; ROMPEL, 2018; HUTIN *et al.*, 2013; LEFEBVRE, 2013). O “azul de molibdênio” surge da cor azul manifestada por certos tipos de polimolibdatos ao absorver radiação eletromagnética na faixa do visível e infravermelho próximo (similar aos MoO_{3-x}), em função da redução reversível do sistema ao receber elétrons e das transições eletrônicas d-d, levando a estados de oxidação mistos Mo^{6+} e Mo^{5+} , por transferência de carga interbandas (GUMEROVA; ROMPEL, 2018; HUTIN *et al.*, 2013; LEFEBVRE, 2013).

Figura 8 - Ilustração de polioxometalatos.



Fonte: Hutin *et al.*, (2013, p. 244).

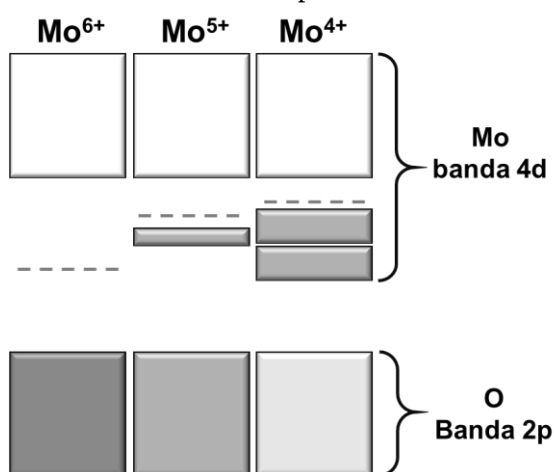
Portanto, de modo geral, o MoO_{3-x} e azul de molibdênio são formados através da redução química, fotoquímica ou por irradiação, com uma série de agentes redutores auxiliando no processo. Diante dessas diferenças que as propriedades do MoO_x (principalmente do MoO_{3-x}) serão discutidas a seguir.

3.4 PROPRIEDADES DOS ÓXIDOS DE MOLIBDÊNIO (MoO_x)

3.4.1 Propriedades eletrônicas do MoO_x

Como destacado na seção 3.2.1 (estruturas cristalinas do MoO_3), o trióxido de molibdênio (MoO_3) pode variar o seu *band gap* entre 2,6 eV e 4,12 eV a depender dos parâmetros de síntese (temperatura, concentração, pressão, reagentes específicos) e da fase polimórfica (BALENDHRAN *et al.*, 2013; DE MELO, O *et al.*, 2019; HU, S. *et al.*, 2010; HUANG, P. R. *et al.*, 2014; YUN *et al.*, 2017; ZHAO, Ye *et al.*, 2003). A Figura 9, mostra um esquema da estrutura de bandas de energia para o $\alpha\text{-MoO}_3$ (Mo^{6+} puro), de modo que a banda de valência é constituída pelos orbitais p do oxigênio e a banda de condução pelos orbitais d do cátion, e compara a estrutura de bandas desse mesmo óxido quando defeitos são introduzidos em decorrência da presença de íons de molibdênio de menor grau de oxidação (Mo^{5+}) em sua estrutura. Quando se criam defeitos na forma de vacância de oxigênio (V_O), níveis de energia são criados próximos a banda de condução, elevando o nível de Fermi (linhas tracejadas), (GREINER *et al.*, 2013; KIM, D. L.; KIM, H. J., 2010; ZHOU, E. *et al.*, 2016).

Figura 9 - Ilustração da estrutura de bandas para o MoO_3 , MoO_{3-x} e MoO_2 .



Fonte: Adaptado de Greiner (2013).

Esses níveis contêm elétrons que mais facilmente podem ser elevados à banda de condução e, conseqüentemente, conferir maior condutividade ao material. Extrapolando essa condição, quando todos os íons Mo^{6+} são reduzidos ao estado Mo^{4+} , levando a estrutura do MoO_2 , o nível de elétrons na banda de condução aumenta a ponto de conferir a essa estrutura

características semimetálicas ou seja, tornando o MoO_2 similar a um metal, com valor de *band gap* de aproximadamente 0,48 eV, mas que também pode variar dependendo das suas diferentes fases polimórficas, como de 3,58 eV (DE MELO, O *et al.*, 2019; GREINER *et al.*, 2013; KIM, D. L.; KIM, H. J., 2010; ZHOU, E. *et al.*, 2016). Em outras palavras, essa observação de sobreposição de orbitais consegue explicar, em parte, a natureza dos semicondutores, e também como as impurezas e defeitos conseguem influenciar na variabilidade da energia das bandas (KIM, D. L.; KIM, H. J., 2010).

3.4.2 Propriedades ópticas do MoO_x

Ao investigar as propriedades ópticas do MoO_{3-x} é observado uma absorção de energia, na faixa do visível (690-700 nm) e infravermelho próximo (900-1000 nm), além de picos de absorção ao redor de 800 nm, tais valores não são precisos pois varia de acordo com o método de síntese empregado (ETMAN *et al.*, 2018, 2019; GAVRILOVA *et al.*, 2020; GUO, Cang *et al.*, 2019; HE, T.; YAO, 2003; LI, R. *et al.*, 2018). E isso pode explicar a coloração dos sistemas a base de Mo, pois absorve-se energia no comprimento de onda na região do vermelho (~690 nm) do espectro visível, com transições de elétrons entre as bandas de valência e condução, que se estende para a região do infravermelho próximo (GAVRILOVA *et al.*, 2020; LI, R. *et al.*, 2018).

O fenômeno que explica essa característica óptica é a Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada (sigla em inglês “LSPR”), ou simplesmente efeito plasmônico, que são apresentados por certos tipos de TMOs, bem como em sistemas coloidais como nanopartículas metálicas de diferentes morfologias (ETMAN *et al.*, 2018, 2019; GUO, Cang *et al.*, 2019; HE, T.; YAO, 2003; LI, R. *et al.*, 2018; LOUNIS *et al.*, 2014; WANG, Y. Y. *et al.*, 2018). Além de dicalcogenetos de metais de transição (do inglês “TMDs”), filmes finos do MoO_3 ao ser tratado com radiação eletromagnética, até o MoO_2 também podem manifestar efeito colorimétrico induzido pela LSPR, (HE, T.; YAO, 2003; JUSTIN; RANGA RAO, 2011; SIVAKUMAR *et al.*, 2007; SUN, Z. *et al.*, 2021).

De forma geral, a LSPR é um efeito de vibração coletiva de elétrons livres ou buracos numa nanopartícula, quando luz atinge sua estrutura. Esse fenômeno depende de uma série de características como o tipo de nanopartícula, do ligante, do solvente usados na síntese, entre outros (ETMAN *et al.*, 2019; LI, R. *et al.*, 2018; LOUNIS *et al.*, 2014). Quando o MoO_3 é reduzido a forma subestequiométrica exibe LSPR por ter espécies carregadas se

movimentando pela estrutura. A dopagem com íons metálicos e íons hidrogênio também são estratégia para obtenção de efeito plasmônico (GUO, Cang *et al.*, 2019; SIVAKUMAR *et al.*, 2007).

Esse efeito acarreta em certas modificações nas propriedades eletrônicas do MoO_{3-x} quando comparado com o seu *bulk*, como por exemplo, o *band gap* (E_g) do MoO_3 diminui ao ser reduzido (BALENDHRAN *et al.*, 2013; GUO, Cang *et al.*, 2019). Isso acontece porque à medida que oxigênio sai da estrutura, o par buraco/elétron formado se movimenta mais facilmente pela rede. Assim, ocorrendo uma melhoria nas propriedades elétricas e condutoras do MoO_{3-x} , podendo exibir propriedades tais como supercapacitância, por exemplo (ETMAN *et al.*, 2019; GUO, Cang *et al.*, 2019). Ou seja, a presença de vacâncias no MoO_3 gera um efeito similar ao processo de dopagem de um semiconductor, quando neste é adicionado espécies que doam elétrons (dopante tipo-n) na rede do sistema, por exemplo (GUO, Cang *et al.*, 2019; KIM, D. L.; KIM, H. J., 2010).

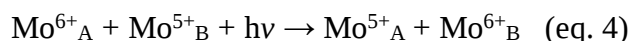
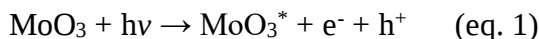
Além as propriedades ópticas e elétricas citadas, o MoO_{3-x} amorfo apresenta potencias propriedades fototérmicas, mediante a presença de bandas próximas ao nível de Fermi, que facilita transições do tipo não-radioativas (GUO, Cang *et al.*, 2019). Sendo a fototermia uma propriedade que lida com a mudança de temperatura de um sistema quando fornece-se energia luminosa (DING *et al.*, 2017; WANG, Y. Y. *et al.*, 2018). Portanto, o MoO_{3-x} é promissor para técnicas fototerápicas, por exemplo, pois consegue aumentar a temperatura ao redor de uma região cancerígena (hipetérmi localizada) e responder ao pH dessa região, quando aplicado um *laser* de energia na faixa do infravermelho (NIR), (DING *et al.*, 2017; WANG, Y. Y. *et al.*, 2018).

3.4.2.1 Mecanismo de Redução do MoO_3

Na literatura são reportados dois mecanismos que explicam as propriedades ópticas, eletrônicas e a atividade fotocromica do MoO_{3-x} : o mecanismo de transferência de carga entre valências (intervalência) e o mecanismo de absorção de pequenos polarons (HE, T.; YAO, 2003; SONG *et al.*, 2017). A transferência de cargas/íons intervalência mostra a movimentação de elétrons na estrutura do MoO_3 , particularmente no Mo, permitindo a presença dos estados de oxidação Mo^{6+} e Mo^{5+} . Esse processo é mediado por átomos de oxigênio da estrutura, que estão ligados em ponte ao molibdênio (Mo-O-Mo). Pois, é nos átomos de oxigênio, que geralmente se encontra o orbital molecular HOMO e no molibdênio

o LUMO (HE, T.; YAO, 2003; WANG, Y. Y. *et al.*, 2018). Por sua vez, o mecanismo de absorção de pequenos polarons, é similar ao de transferência de carga, porém os elétrons excitados ficam presos (capturados) em sítios de Mo, formando um par elétron-buraco (o polaron) de menor energia, que polariza átomos ao seu redor (HE, T.; YAO, 2003).

Assim, para o mecanismo de transferência de cargas/íons as etapas incluem: (i) a geração do par elétron-vacância, quando a energia do fóton incidente é maior ou igual ao valor do *band gap* do óxido ($h\nu \geq E_g$), equação 1. (ii) esses buracos (h^+) podem interagir com moléculas de água, seja na superfície pensando em filmes, ou numa dispersão em meio aquoso, e gerar prótons (H^+) e radicais de oxigênio, na equação 2. (iii) com a difusão dos prótons dentro da rede do MoO_3 , os radicais podem ser inseridos nos sítios de vacância ou serem liberados na forma de O_2 . (iv) Os elétrons gerados pela fotoexcitação ao interagir com a banda de condução do MoO_3 e os prótons, formam bronze de molibdênio e hidrogênio (H_xMoO_3). Nesse ponto, a condução de elétrons, gera o estado de oxidação Mo^{5+} , equação 3. (v) Por fim, a mobilidade dos elétrons da banda de valência (Mo^{5+}) para a de condução (Mo^{6+}), o sistema manifesta uma forte cor azul, equação 4 (ETMAN *et al.*, 2018, 2019; HE, T.; YAO, 2003).



Outras reações também podem ocorrer, como a recombinação de buracos e elétrons, com liberação de energia (HE, T.; YAO, 2003). Ou mesmo, reações que tendem a formar espécies como ânions molibdatos, por exemplo. Neste caso, a influência do pH do sistema é um importante fator a ser considerado. Além disso, a resposta fotocromica do MoO_{3-x} tende a diminuir com a presença de gás hidrogênio ou oxigênio, deslocando o equilíbrio do sistema e limitando sua estabilidade a longo prazo (HE, T.; YAO, 2003). Ou seja, o MoO_{3-x} não é um sistema estável, e tende a diminuir sua atividade catalítica e fotocromica com o tempo, pois tanto vacâncias de oxigênio, como o estado de oxidação Mo^{5+} tem afinidade com moléculas de O_2 , este sendo um oxidante desloca o equilíbrio do sistema reduzido (HE, T.; YAO, 2003;

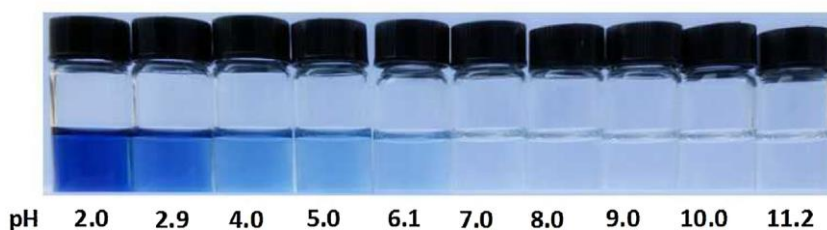
LI, R. *et al.*, 2018; WANG, Y. Y. *et al.*, 2018). Isso mostra que existe uma competição entre o fotocromismo e o processo de fotocorrosão, que reduz a resposta fotocromica do MoO_3 .

3.4.2.2 Redução do MoO_3 por ácidos orgânicos (AO)

Sendo o MoO_{3-x} um sistema reversível, o controle da estabilidade desse sistema coloidal é de grande relevância, quando se pensa nas aplicações. Alguns trabalhos reportados na literatura voltaram-se para tal problemática, observando que certos fatores, como concentração dos reagentes usados, tempo de exposição a irradiação UV, ou mesmo o uso de agentes redutores e a concentração destes no sistema, podem tanto modular as propriedades ópticas do MoO_{3-x} , como também, exercer importante influência na sua estabilização (ETMAN *et al.*, 2018, 2019; GAVRILOVA *et al.*, 2020; HE, T.; YAO, 2003; LI, R. *et al.*, 2018).

Os métodos hidrotermais utilizados para a síntese de MoO_{3-x} que utilizam ácidos orgânicos tem-se mostrado promissores nesse sentido, tais como o uso de ácido ascórbico (AA), (GAVRILOVA *et al.*, 2020; LI, R. *et al.*, 2018), do ácido hialurônico (AH), (WANG, Y. Y. *et al.*, 2018), ácido oxálico (ETMAN *et al.*, 2019). Na qual é possível promover a ampliação da diferença energética dos orbitais HOMO-LUMO quando o oxigênio é protonado, e assim podendo deslocar os sinais de absorção (*blue shift*), ou mesmo aumentar a intensidade do sinal plasmônico, logo a análise do pH do sistema investigado permite a modulação do efeito LSPR, Figura 10 (LI, R. *et al.*, 2018; WANG, Y. Y. *et al.*, 2018).

Figura 10 - Síntese de MoO_{3-x} com (AA) em função do pH.



Fonte: Li, R. *et al.*, (2018, p.61).

A Figura 10 mostra um conjunto de sistemas de MoO_3 exfoliado com acréscimo de AA em diferentes valores de pH, mostrando a mudança gradual de cor, indo de um amarelo, quase incolor, em pH elevado (meio básico), até um azul intenso em valores baixos de pH

(meio ácido), indicando a formação do MoO_{3-x} . Essa alteração de sinal plasmônico em meio ácido é um indicio de que a presença de H^+ , em conjunto com elétrons foto injetados, exerce um papel fundamental na redução do óxido de molibdênio (VI) ao formar a bronze de molibdênio e hidrogênio ($\text{H}_x\text{Mo}^{5+}_x\text{Mo}^{6+}_{1-x}\text{O}_3$), como apresentado pela equação 3. O meio ser ácido não é o fator predominante para tal processo, mais sim a doação de prótons; por isso o hidrogênio molecular (H_2), água (H_2O), etanol e metanol, também podem reduzir o MoO_3 , ao difundir o H^+ pela rede do óxido (HE, T.; YAO, 2003; HUANG, P. R. *et al.*, 2014; LEE, Y. J. *et al.*, 2012).

Portanto, de modo resumido, os diferentes processos de redução publicados na literatura para reduzir o MoO_3 , estão divididas na categoria dos processos de redução química ou fotoquímica. A redução química, apresenta como agentes redutores metais, compostos que geram prótons/hidrogênio na rede do óxido (água, etanol, gás hidrogênio, ácidos inorgânicos e os ácidos orgânicos). Enquanto, a redução fotoquímica há a incidência de energia na forma de radiação (UV, micro-ondas e aquecimento). As próximas seções se dedicam a compreender as técnicas que podem contribuir para a redução do MoO_3 (objetivo desse trabalho). Assim, é abordado sobre a exfoliação de materiais bidimensionais até a exfoliação líquida.

3.5 EXFOLIAÇÃO DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS (2-D)

A exfoliação é um método *Top-down* (de “cima-para-baixo”) para a formação de materiais 2-D. Esse método engloba um conjunto de técnicas para sintetizar sistemas em escala nanométrica (nanomateriais), como filmes, compósitos e sistemas híbridos, partindo de componentes macroscópicos 3-D, chamados de *bulk*. Essa transformação ocorre por métodos que “quebram” as interações macroscópicas dos átomos na estrutura e na deposição deles em superfícies como ocorre na formação de filmes, por exemplo. Assim, na exfoliação os sistemas que em fase *bulk* são constituídos de camadas/bicamadas (lamelas) são separadas por processos que promovem sua descamação (BALENDHRAN *et al.*, 2013; CHEN, Ye *et al.*, 2018; HANLON *et al.*, 2014; HE, T.; YAO, 2003; KUMAR *et al.*, 2021; SMITH *et al.*, 2011; WU, Wei *et al.*, 2018; YUN *et al.*, 2017).

Um exemplo de sistema lamelar conhecido e bastante estudado é o grafite, um conjunto de folhas, com unidades hexagonais de átomos de carbono com configuração sp^2 , cujas folhas que interagem entre si por interações de *Van der Waals*. Do grafite obtêm-se o grafeno (folhas de carbono), óxido de grafeno, nanotubos de carbono e fulereno (*clusters*), que podem ser obtidas por métodos *Top-down*, como por oxidação-redução química, por descarga em arco, e por exfoliação (química, eletroquímica, fase sólida, fase líquida). Outros exemplos ainda incluem fósforo preto, o trióxido de molibdênio (MoO_3), dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), como o dissulfeto de molibdênio (MoS_2), dentre outros (BALENDHRAN *et al.*, 2013; CHEN, Ye *et al.*, 2018; HANLON *et al.*, 2014; HE, T.; YAO, 2003; KUMAR *et al.*, 2021; SMITH *et al.*, 2011; WU, Wei *et al.*, 2018; YUN *et al.*, 2017).

Assim, é possível exfoliar o grafite para gerar o grafeno, ou mesmo o óxido de grafeno, desenvolvendo sistemas que exploram as propriedades advindas do confinamento quântico de elétrons e na mobilidade de cargas. Desse modo, dependendo do propósito da síntese a exfoliação pode ser classificada como: (i) líquida (por intercalação), (ii) química (induzida por ataque químico), (iii) eletroquímica e a (iv) sólida (mecânica), (CHEN, Ye *et al.*, 2018; ETMAN *et al.*, 2019; HANLON *et al.*, 2014; KUMAR *et al.*, 2021; SMITH *et al.*, 2011).

Na exfoliação em fase líquida (do inglês “LPE”) ocorre a intercalação de espécies metálicas, iônicas ou mesmo derivadas do solvente (moléculas) entre as camadas da estrutura alvo promovendo um aumento do espaçamento das nanofolhas, que interagem entre si por interações de *Van der Waals* ou ligações covalentes (ETMAN *et al.*, 2018; GUO, Cang *et al.*, 2019). Ou seja, essas interações são enfraquecidas por processos de redução, seguidas de

aquecimento, como por exemplo, misturador de alto cisalhamento (*High shear mixing*), (KUMAR *et al.*, 2021), sonicação (HANLON *et al.*, 2014; SMITH *et al.*, 2011), ultrassom (GUO, Cang *et al.*, 2019; LI, R. *et al.*, 2018), refluxo (ETMAN *et al.*, 2018, 2019), e mais recentemente por micro-ondas (WEI, Z. *et al.*, 2023; WU, Wei *et al.*, 2018).

Na exfoliação química, ela pode ocorrer por via da oxidação-redução, onde há a adição de ácidos ou agentes fortemente oxidantes no sistema para a oxidação seguido de posterior redução, seja via termal, micro-ondas, *lasers*. A transformação de grafite para óxido de grafeno (GO) pela adição de espécies de oxigênio na estrutura, que sob redução se torna óxido de grafeno reduzido (rGO) é um exemplo clássico dessas transformações (KUMAR *et al.*, 2021). Enquanto na exfoliação eletroquímica, aplica-se uma voltagem elétrica que movimenta as espécies carregadas pelas lamelas, e onde o produto gasoso formado pela reação eletroquímica, expande e consequentemente consegue exfoliar pela ampliação das distâncias das camadas (KUMAR *et al.*, 2021).

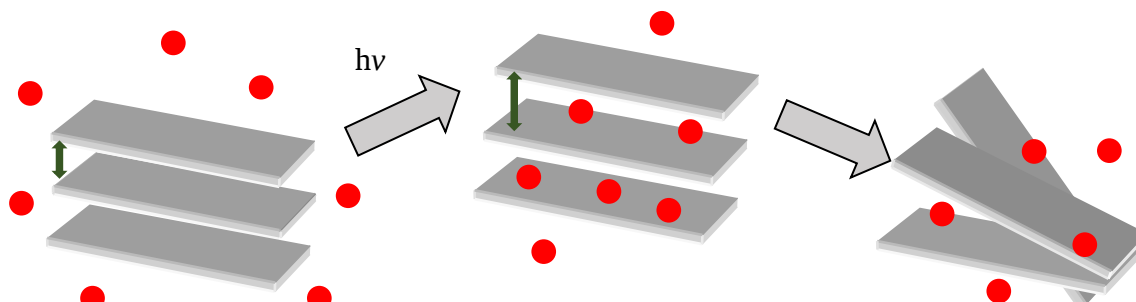
Por fim, na exfoliação mecânica (em fase sólida) ocorre pela exploração das interações superficiais do sistema, como por exemplo, a aplicação de fitas adesivas que agem como um separador mecânico das folhas (nanofolhas), ou seja, descascam manualmente as folhas que se aderem à superfície da fita adesiva. Ou pelo método de Langmuir-Blodgett para formação de filmes de monocamadas de óxido de grafeno em substratos, por exemplo (BALENDHRAN *et al.*, 2013; KUMAR *et al.*, 2021).

A Figura 11 mostra um esquema ilustrativo do processo de exfoliação líquida de sistemas lamelares no geral, como é o caso do MoO_3 , quando submetido a um tratamento hidrotermal mediado por radiação eletromagnética ($h\nu$). Por isso, as esferas vermelhas representam moléculas de água (solvente) que são inseridos entre as lamelas, à medida que vibram e rotacionam, ou seja, se movimentando pela estrutura. Assim, as interações de *Van der Waals* são enfraquecidas, aumentando o distanciamento entre as nanocamadas (como sinalizado pela intensidade da seta verde), e na separação destas (ETMAN *et al.*, 2018, 2019; HANLON *et al.*, 2014; SMITH *et al.*, 2011).

A possibilidade de exfoliar sistemas em água é uma importante vantagem, por se tratar de um método que utiliza um solvente simples, aplicado em ampla escala, porém não se limita apenas a esse solvente (HANLON *et al.*, 2014). Ademais, em termos de aplicações, tanto solventes moleculares como iônicos podem atuar na exfoliação, dependendo das propriedades estruturais e superficiais do sistema em estudo e da técnica acoplada ao método. Isso é notado por exemplo, em compostos de TMDs, como o MoS_2 , que manifestam uma elevada energia

superficial e por isso a intercalação iônica se torna a rota mais vantajosa de exfoliação, aliando agentes estabilizadores, como por exemplo, surfactantes iônicos (SMITH *et al.*, 2011).

Figura 11 - Esquema ilustrativo da exfoliação líquida do MoO_3 .



Fonte: Própria.

Além disso, a exfoliação mediante a intercalação de íons se mostra um método com potenciais aplicações no desenvolvimento de sistemas; contudo, por outro lado apresenta como limitações ser um método sensível as condições de síntese, demandar considerável tempo de síntese e uma fonte de geração de defeitos (SMITH *et al.*, 2011). Porém, dependendo da aplicação tais defeitos podem levar a importantes propriedades dos materiais, como por exemplo, para o MoO_{3-x} e molibdênios azuis (POMs), onde a formação de defeitos se mostra oportuna e necessária (GOUZERH; CHE, 2006).

Em se tratando de sistemas a base de MoO_3 , é importante destacar como são aplicados tais métodos e respectivas técnicas. Para isso, a Tabela 1, esquematiza alguns trabalhos da literatura que sintetizaram diferentes nanoestruturas de MoO_3 e outros sistemas lamelares, por exfoliação, acoplando diferentes técnicas; destacando certas condições de síntese, como temperatura e duração do processo.

Tabela 1 - Comparação de diferentes técnicas de exfoliação.

SISTEMA	MÉTODO DE SÍNTESE	T (°C)	DURAÇÃO	REF.
Nanofolhas de MoO_{3-x}	Exfoliação líquida via refluxo de $\alpha\text{-MoO}_3$	80	5-7 dias	ETMAN <i>et al.</i> , 2018
Nanofolhas de MoO_{3-x}	Exfoliação líquida via refluxo de $\text{MoO}_3/\text{MoO}_2$ (4:1 e 1:4)	80	5-7 dias	ETMAN <i>et al.</i> , 2019

Nanofolhas de MoO_{3-x}	Exfoliação líquida via ultrassom	25	2 h	LI <i>et al.</i> , 2018
Flocos de MoS_2	Exfoliação líquida por sonicação de MoS_2 /água/surfactantes	25	30 min	SMITH <i>et al.</i> , 2011
Nanofolhas de nitreto de boro (BN)/ TMDs (MoS_2) e outros.	Exfoliação líquida em micro-ondas em solventes orgânicos e líquidos iônicos	95-165	30 - 60 min	WU, Wei <i>et al.</i> , 2018

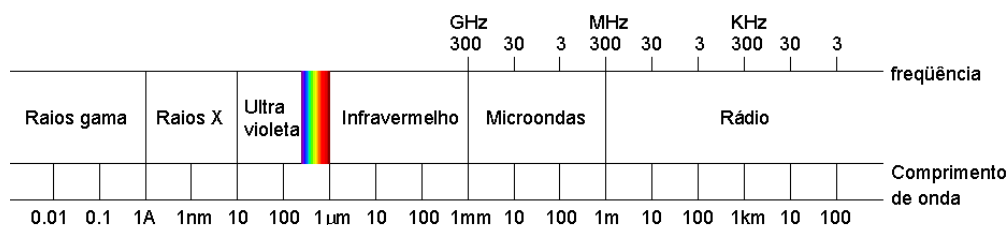
Fonte: Própria.

Como é possível observar, a exfoliação líquida foi a rota mais explorada dentre os trabalhos selecionados envolvendo o MoO_3 . Além disso, é aplicável para desenvolver nanoestruturas em camadas ou com um crescimento preferencial em uma direção (anisotropia), por isso percebe-se que a exfoliação, seja em autoclave, ultrassom, refluxo geralmente são rotas que levam a um curto tempo de reação e em temperaturas pouco elevadas, o que pode ser vantajoso, pensando-se em sínteses práticas e escaláveis (larga escala). Destas, a rota via reator micro-ondas configura reações no intervalo de minutos, e onde os detalhes da mesma serão vistos a seguir.

3.6 A RADIAÇÃO MICRO-ONDAS (μw)

A radiação eletromagnética é o fluxo de energia na forma de ondas elétricas e magnéticas que se propagam perpendiculares, entre si, no vácuo ou em um meio material. Também, podem ser manifestadas por partículas atômicas/subatômicas carregadas ou não-carregadas, também propagadas no vácuo, configurando uma ampla variedade de formas de radiação com diferentes energias (E), comprimento de onda (λ) e frequências (ν), conforme resumido na Figura 12, o espectro eletromagnético (ATIKINS; JONES, 2012; SANSEVERINO, 2002; TAPAS *et al.*, 2009).

Figura 12 - Representação do espectro eletromagnético.



Fonte: Dornelles (2008, p. 27).

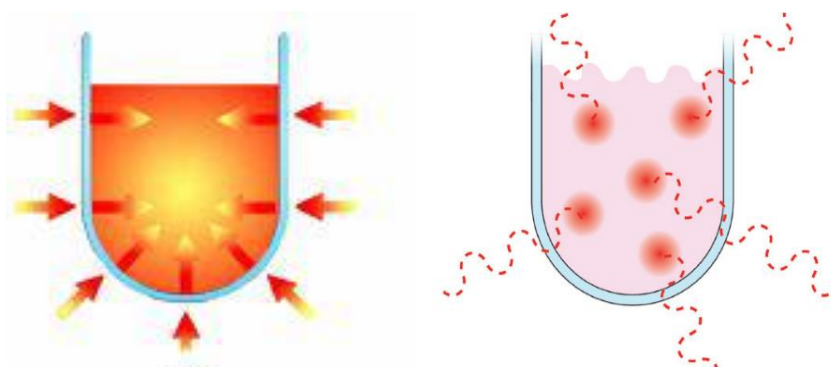
Dependendo da energia da radiação, ela pode ser capaz de ionizar a matéria, ou seja, pode ser capaz de retirar elétrons da estrutura de um dado material ou pode não-ionizar, promovendo vibrações/rotações das espécies com liberação de energia na forma de calor. Então, as radiações ionizantes (raios X e gama) são de elevada energia e frequência, enquanto as radiações do tipo não-ionizante (UV, visível, infravermelho, micro-ondas) são de baixa energia e frequência, cujos fenômenos atrelados a mesma envolvem a geração de luz e calor, as micro-ondas se encontram nessa categoria de radiação. Por sua vez, a radiação ultravioleta (UV) mesmo sendo uma radiação do tipo não-ionizante, tem energia elevada o suficiente para promover certas características a diferentes sistemas (ATIKINS; JONES, 2012).

As micro-ondas estão na região do espectro eletromagnético com comprimento de onda (λ) entre 1 mm a 1 m, frequência entre 300 MHz a 30 GHz (FORTUNY *et al.*, 2008; JACOB; CHIA; BOEY, 1995; SANSEVERINO, 2002; YAKUNOV; BILYI; NAUMENKO, 2017). Essa forma de radiação gera um campo elétrico que oscila constantemente, fazendo vibrar moléculas do solvente com propriedades dielétricas, levando a transições de estados rotacionais, que como consequência elevam a temperatura do meio, denominado de aquecimento dielétrico (HAYES, B.; HAYES, B. L., 2015; PHURUANGRAT *et al.*, 2009;

SANSEVERINO, 2002; TAPAS *et al.*, 2009). Isso acontece porque, a energia fornecida pelos fótons das micro-ondas é inferior a energia de ligação da molécula, logo ela não é suficiente para alterar a estrutura da molécula, mas sim interfere na sua cinética (FORTUNY *et al.*, 2008; TAPAS *et al.*, 2009).

Desse modo, diferente do aquecimento convencional que ocorre pelo aquecimento gradual do solvente (indo das extremidades ao centro), ao receber energia de uma fonte externa, as micro-ondas atingem diretamente o sistema, aquecendo de forma rápida e homogênea, elevando a temperatura do meio, Figura 13 (HAYES, B.; HAYES, B. L., 2015; SANSEVERINO, 2002; TAPAS *et al.*, 2009; YAKUNOV; BILYI; NAUMENKO, 2017).

Figura 13 - Modelo de aquecimento convencional e por micro-ondas.



Fonte: Adaptado de Tapas *et al.*, (2009, p. 1041).

Os fornos e reatores micro-ondas são os principais instrumentos que operam nessa faixa de radiação, comumente a 2.45 GHz, para evitar interferências com ondas de rádio (DUDLEY; RICHERT; STIEGMAN, 2015; TAPAS *et al.*, 2009; YAKUNOV; BILYI; NAUMENKO, 2017); e funcionam por dois mecanismos para converter a radiação eletromagnética em calor: (i) a rotação por dipolo e (ii) a condução iônica. A primeira, refere-se ao alinhamento das moléculas diante da aplicação de um campo elétrico; e onde a energia absorvida durante a mudança de campo elétrico tende a ser dissipada quando cessa a radiação (ou seja, perde energia durante a re-orientação das moléculas). A segunda, ocorre por migração de íons ou espécies carregadas, e o calor é formado por fricção, Figura 14 (LEE, Y. J. *et al.*, 2012; SANSEVERINO, 2002; TAPAS *et al.*, 2009). Essas formas de aquecimento podem ocorrer de forma simultânea dependendo da composição do sistema irradiado, se contém dipolo (permanente ou induzido), e íons (DUDLEY; RICHERT; STIEGMAN, 2015; FORTUNY *et al.*, 2008; SANSEVERINO, 2002; TAPAS *et al.*, 2009).

Figura 14 - Representação dos mecanismos por dipolo e iônico.



Fonte: Adaptado de Tapas *et al.*, (2009, p. 1041).

Essa interação da radiação micro-ondas com o solvente ocorre de forma complexa, pois depende da frequência incidida, da propriedade dielétrica do solvente e da capacidade de conversão da energia em calor (TAPAS *et al.*, 2009). Um parâmetro importante nesse ponto é a constante dielétrica (ϵ), que avalia a habilidade do solvente em absorver energia das micro-ondas, ou seja, a sua polaridade. Nesse ponto, a água tem constante dielétrica de aproximadamente 80,4, o etanol de 24,3, sendo bons absorvedores de radiação micro-ondas, diferente de outros solventes como tolueno, tetraidrofurano (THF) que possuem baixa constante dielétrica e são baixos absorvedores de micro-ondas (SANSEVERINO, 2002; TAPAS *et al.*, 2009). Por isso que, a água sofre o mecanismo de aquecimento por dipolo, enquanto que em um sistema com água e eletrólito, ocorre os dois (dipolo e iônico), e assim absorvem mais energia que a água pura. Além da ϵ , a capacidade calorífica do material é outro importante parâmetro que explica a absorção de energia (SANSEVERINO, 2002; YAKUNOV; BILYI; NAUMENKO, 2017).

As aplicações das radiações assistidas por micro-ondas vão desde síntese orgânica (HAYES, B.; HAYES, B. L., 2015; JACOB; CHIA; BOEY, 1995; OBERMAYER *et al.*, 2016; SANSEVERINO, 2002; TAPAS *et al.*, 2009), desenvolvimento de fármacos, reações *in situ*, reações a seco (FORTUNY *et al.*, 2008; LEE, Y. J. *et al.*, 2012), digestão (ZEHR; VANKUREN; MCMAHON, 1994), esterilização (GEZAHEGN *et al.*, 2021). Portanto, pode-se concluir que, os métodos do tipo hidrotermal e solvotermal podem ser aplicados por meio de reatores micro-ondas para a realização de sínteses. Pois, promove o que se chama de reação química via etapa única (*one-step*), aliando rapidez, praticidade, controle estrutural do sistema, baixa concentração de reagentes, aumento da cinética reacional mediante a elevação de temperatura e pressão no meio (JUSTIN; RANGA RAO, 2011; LEE, Y. J. *et al.*, 2012; WANG, Lina *et al.*, 2016; WEI, Z. *et al.*, 2023). Ou seja, a irradiação por micro-ondas ocorre de forma homogênea por toda a região do sistema de síntese, evitando perdas de energia na forma de calor, comum nos métodos hidrotermais convencionais que podem apresentar

maiores períodos de reação (JUSTIN; RANGA RAO, 2011; LEE, Y. J. *et al.*, 2012; WANG, Lina *et al.*, 2016; ZAKHAROVA *et al.*, 2018).

4 METODOLOGIA

Para a síntese de nanofolhas de MoO_{3-x} por exfoliação líquida em micro-ondas, o trabalho foi dividido em duas etapas: (i) no estudo da exfoliação líquida do MoO_3 em reator micro-ondas, avaliando parâmetros como concentração do pó de MoO_3 comercial, temperatura, tempo de síntese e potência da radiação. (ii) na análise da rota de síntese do MoO_{3-x} com adição dos ácidos orgânicos selecionados. Assim, as seções seguintes, mostram os reagentes e equipamentos usados, os procedimentos de cada uma das etapas, e por fim das técnicas de caracterização para analisar tais sistemas.

4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Os principais reagentes e solventes utilizados estão organizados na Tabela 2, obtidos em suas respectivas formas comerciais sem a necessidade de prévia purificação. Assim, o trióxido de molibdênio (MoO_3) e os ácidos orgânicos (cítrico, succínico, L-tartárico e o DL-málico e ascórbico) são sólidos, enquanto, o ácido acético glacial, o ácido láctico, álcool isopropílico são reagentes líquidos.

Tabela 2 - Especificação dos reagentes/solventes usados e grau de pureza.

REAGENTE/SOLVENTE	FONTE	GRAU DE PUREZA
MoO_3	Aldrich	99,5%
Água deionizada	Direct – Q® 30UV	----
Ácido Ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)	Synth	----
Álcool Isopropílico	Dinâmica	99,5%
Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	Aldrich	99,5%
Ácido acético glacial (CH_3OOH)	MERCK	100%
Ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)	Sigma-Aldrich	$\geq 85\%$
Ácido DL-Málico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$)	Dinâmica Química Contemporânea Ltda	99%
Ácido Succínico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$)	MERCK	99,5 %

Ácido L-Tartárico ($C_4H_6O_6$)	Aldrich	99,5%
-----------------------------------	---------	-------

Fonte: Própria.

O equipamento utilizado foi o reator micro-ondas da marca CEM Discover® Proteomics, mostrado na Figura 15, nele contém uma cavidade por onde é acoplado um vaso de reação de fundo redondo (transparente à radiação micro-ondas), com volume máximo de 80 mL.

Figura 15 - Reator micro-ondas ajustado para a síntese



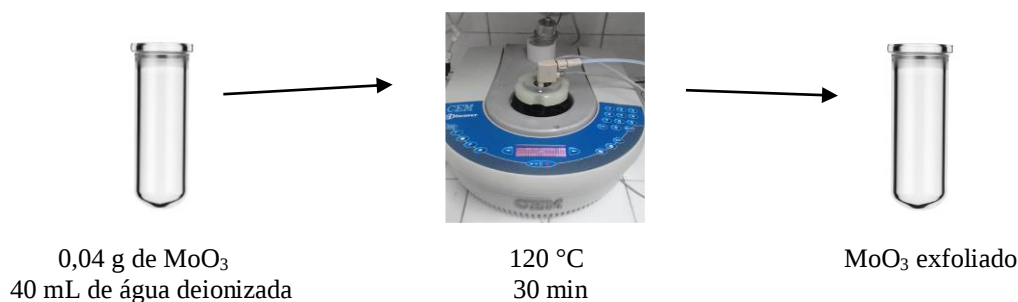
Fonte: Própria.

4.2 SÍNTESE 1: exfoliação do MoO_3 em reator micro-ondas

4.2.1 Síntese do MoO_3 exfoliado em micro-ondas

Para a exfoliação, 0,04 g (0,28 mmol) de MoO_3 comercial foi adicionado a 40 mL de água deionizada em um vaso de reação com capacidade de 80 mL com adição de uma barra de agitação magnética, no reator micro-ondas. Em seguida, o reator foi fechado e posto em aquecimento sob ação de radiação em micro-ondas, na potência de 150 W, e temperatura máxima de 120 °C, durante 30 min, como representado na Figura 16.

Figura 16 - Esquema ilustrativo da exfoliação do MoO_3 , síntese 1.



Fonte: Própria.

Ao final do processo, o material disperso (por exfoliação) foi submetido a análise por espectroscopia UV-Vis, espectroscopia por espalhamento Raman e difração de raios-X (DRX).

4.2.2 Ação de ácidos orgânicos sobre o MoO_3 exfoliado

Após exfoliação sob micro-ondas, a dispersão obtida foi posta em frascos (de 10 mL cada) com a adição de ácido ascórbico (Aas), ácido acético (AA), ácido cítrico (AC), ácido succínico (AS), ácido málico (AM), ácido lático (AL), o ácido tartárico (AT) e álcool isopropílico. Para isso, a cada frasco foram adicionados 5 mL da dispersão exfoliada de MoO_3 e uma quantidade de ácido orgânico ou do álcool isopropílico na proporção equivalente a 4:1, de ácido e óxido, separadamente. A Tabela 3 apresenta os sistemas rotulados e a massa dos reagentes orgânicos adicionadas em cada frasco.

Tabela 3 - Organização do sistema da síntese 1.

RÓTULO DO FRASCO	TIPO DE SISTEMA	ACRESCIMO DO SISTEMA ORGÂNICO
P	MoO ₃ exfoliado	---
1	MoO ₃ exf + Álcool Isopropílico	8,35 mg
2	MoO ₃ exf + Ácido Cítrico	26,70 mg
3	MoO ₃ exf + Ácido Lático	12,52 mg
4	MoO ₃ exf + Ácido Succínico	16,45 mg
5	MoO ₃ exf + Ácido Málico	18,63 mg
6	MoO ₃ exf + Ácido Tartárico	20,85 mg
7	MoO ₃ exf + Ácido Ácido Acético	8,34 mg
9	MoO ₃ exf + Ácido Ascórbico	24,5 mg

Fonte: Própria.

As soluções foram monitoradas durante 5 h a fim de verificar se a sua coloração passaria para azul (partindo do MoO₃ exfoliado em micro-ondas, com posterior acréscimo desses ácidos orgânicos). No fim, todos os sistemas foram analisados por UV-Vis, enquanto o sistema MoO₃exf + ácido ascórbico (Aas) foi submetido a análise por DRX.

4.2.3 Ação da radiação micro-ondas sobre a redução do MoO₃ exf por ácidos orgânicos

Após exfoliação sob micro-ondas, foram adicionadas quantidades de ácido orgânico (AO) e álcool isopropílico na proporção equivalente em 1:1 em relação a quantidade de MoO₃, Tabela 4. Em seguida, o reator foi fechado e foi posto novamente para aquecimento sob ação de radiação em micro-ondas, na potência de 150 W, e temperatura máxima de 120 °C, durante 30 min. Ao final do processo, o material disperso foi submetido a análise por espectroscopia UV-Vis. Enquanto o sistema MoO₃exf + Ácido Málico (frasco 5) foi submetido a análise por espalhamento Raman.

Tabela 4 - Organização do sistema da síntese 1.

RÓTULO DO FRASCO	TIPO DE SISTEMA	ACRESCIMO DO SISTEMA ORGÂNICO
P	MoO ₃ exfoliado	---
1	MoO ₃ exf + Álcool Isopropílico	16,7 mg
2	MoO ₃ exf + Ácido Cítrico	53,4 mg
3	MoO ₃ exf + Ácido Lático	25,0 mg
4	MoO ₃ exf + Ácido Succínico	32,9 mg
5	MoO ₃ exf + Ácido Málico	37,3 mg
6	MoO ₃ exf + Ácido Tartárico	41,7 mg
7	MoO ₃ exf + Ácido Ácido Acético	16,7 mg

Fonte: Própria.

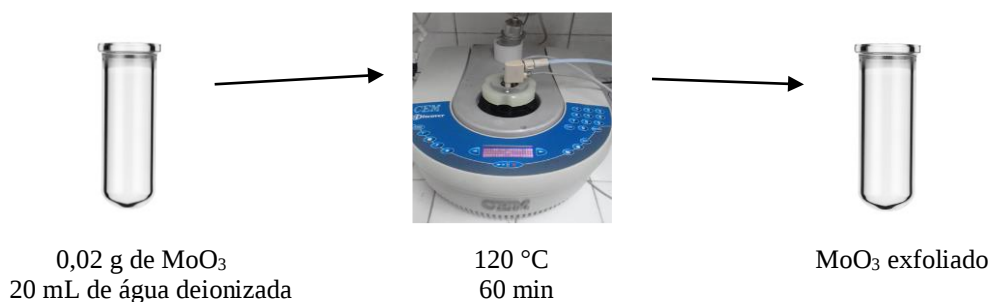
Desse modo, as etapas propostas para a síntese 1, teve o intuito de investigar o processo da exfoliação líquida do MoO₃ comercial em micro-ondas. Para em seguida compreender qual/quais dos ácidos orgânicos selecionados contribuiu para a redução do MoO₃, na condição de síntese estabelecida, e o porquê. Portanto, dois testes foram realizados, o primeiro em condições normais (de temperatura e pressão), e o segundo retornando o sistema já exfoliado ao micro-ondas com a adição de tais ácidos e do álcool isopropílico (num procedimento de 30 minutos no micro-ondas + adição dos ácidos + 30 min no micro-ondas).

4.3 SÍNTESE 2: formação de MoO_{3-x} diretamente no reator micro-ondas

4.3.1 Síntese do MoO_3 exfoliado em micro-ondas

Um segundo sistema de reação foi sintetizado, com 0,02 g de MoO_3 (0,14 mmol) em 20 mL de água deionizada no vaso de reação e posto no reator por 60 min a 120° C, com potência máxima de 200 W, Figura 17. A modulação do equipamento, envolveu um tempo inicial de aquecimento do reator em torno de 15 min, seguidos de 60 min de reação continua em agitação magnética, e por fim, com 20 minutos de resfriamento.

Figura 17 - Esquema ilustrativo da exfoliação do MoO_3 , síntese 2.



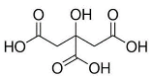
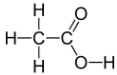
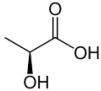
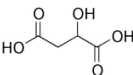
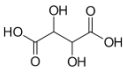
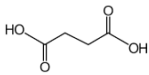
Fonte: Própria.

4.3.2 Redução do MoO_3 por exfoliação em micro-ondas com ácidos orgânicos

Aos 20 mg de MoO_3 em 20 mL de água deionizada, foram adicionados os ácidos orgânicos e levados ao micro-ondas a 120 °C, por 60 min. A Tabela 5 apresenta os ácidos e suas respectivas estruturas moleculares, onde a razão molar entre a quantidade de MoO_3 e do grupo ácido ($-\text{COOH}$) é 1:1, considerando que há ácidos mono, di e tricarboxílicos, as devidas proporções estequiométricas foram obtidas respeitando a equivalência (1 mol de óxido: 1 mol de grupo carboxílico). Para o ácido cítrico (AC) e tartárico (AT), foi aumentado a concentração para a proporção 1:2 de óxido e ácido.

Como a estrutura desses ácidos variam na quantidade de grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$), e de grupos hidroxila ($-\text{OH}$) adjacente a carbonila, a quantidade acrescentada foi de aproximadamente: AS (8,1 mg), AM (9,16 mg), AC (8,8 mg) e o dobro (17,7 mg), AT (10,30 mg) e dobro (20,6 mg), AL (12,2 μL) e AA (8,02 μL). A análise óptica desses sistemas foram obtidas por UV-Vis.

Tabela 5 - Ácidos orgânicos, estruturas e razão molar.

TIPOS DE ÁCIDOS	ESTRUTURA MOLECULAR	PROPORÇÃO	
		MoO ₃	-COOH
Ácido cítrico (AC)		1 mol	3 mol
Ácido acético (AA)		1 mol	1 mol
Ácido láctico (AL)		1 mol	1 mol
Ácido málico (AM)		1 mol	2 mol
Ácido tartárico (AT)		1 mol	2 mol
Ácido succínico (AS)		1 mol	2 mol

Fonte: Própria.

Nessa seção, diferente da proposta na síntese 1, buscou-se investigar o processo de formação do MoO_{3-x}, levando os reagentes (MoO₃ comercial, água e ácidos orgânicos) diretamente no reator micro-ondas durante 60 minutos contínuos (e não em intervalos de 30 min como na síntese 1). Além disso, aplicando uma menor quantidade de reagentes (em termos de massa e volume).

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Espectroscopia de absorção do ultravioleta e visível (UV-Vis)

As amostras foram caracterizadas através da Espectroscopia de absorção do ultravioleta e visível (UV-Vis). As análises do UV-Vis, foram feitas no espectrofotômetro modelo *CHEM2000-UV-Vis* da *Ocean Optics Inc.* Durante o procedimento as amostras foram colocadas numa cubeta de quartzo, com caminho óptico de 1 cm, e varredura da região do espectro de aproximadamente 180 até 1100 nm (ou seja, também analisa absorções na região do infravermelho próximo (do inglês “NIR”). A solução padrão ou branco usada foi a água deionizada.

4.4.2 Difração de Raios X (DRX)

A análise estrutural, para alguns dos sistemas sintetizados, foi realizada por um difratômetro da marca *Siemens D500 diffractometer*, com varredura angular 2θ de 5° - 70° , e passo angular de 0.02° .

4.4.3 Espectroscopia Raman

A caracterização das amostras por espalhamento Raman foi realizada no espectrômetro da marca *Ocean Optics QE Pro-Raman*, com comprimento de onda ($\lambda = 785$ nm).

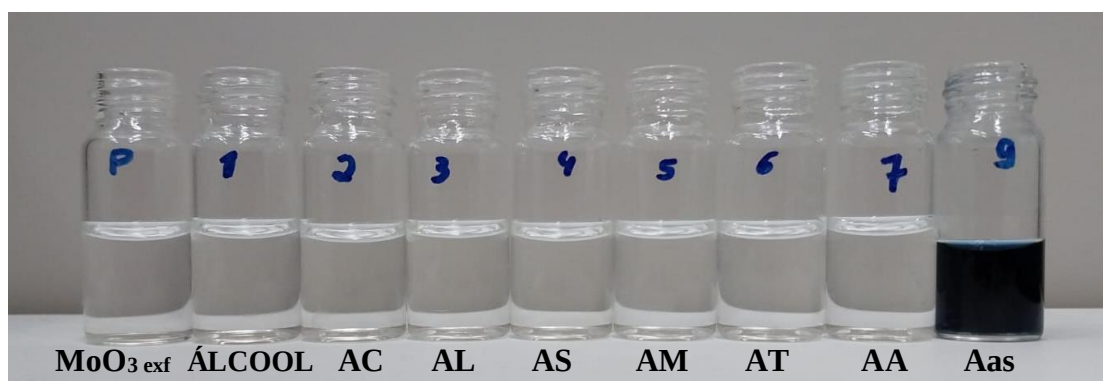
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE 1

5.1.1 Exfoliação do MoO_3 em micro-ondas e ação de AO sobre o MoO_3 exfoliado

Transcorrido o tempo de aquecimento sob ação da radiação em micro-ondas, uma dispersão muito fina de MoO_3 foi obtida. Na Figura 18, observa-se o frasco indicado pela letra P contendo a dispersão do óxido em água. O espectro de absorção UV-Vis-NIR do material disperso não apresenta absorção ao longo da faixa de comprimento de onda visível nem no infravermelho, Figura 19. Os demais frascos na Figura 18, continham a dispersão de MoO_3 acrescida de ácidos orgânicos (AO) e álcool isopropílico após transcorrido o tempo de 5 horas da adição do material orgânico às respectivas soluções, na Figura 20 estão os espectros UV-Vis-NIR desses sistemas.

Figura 18 - Amostras exfoliadas acrescidas de AO após 5h.

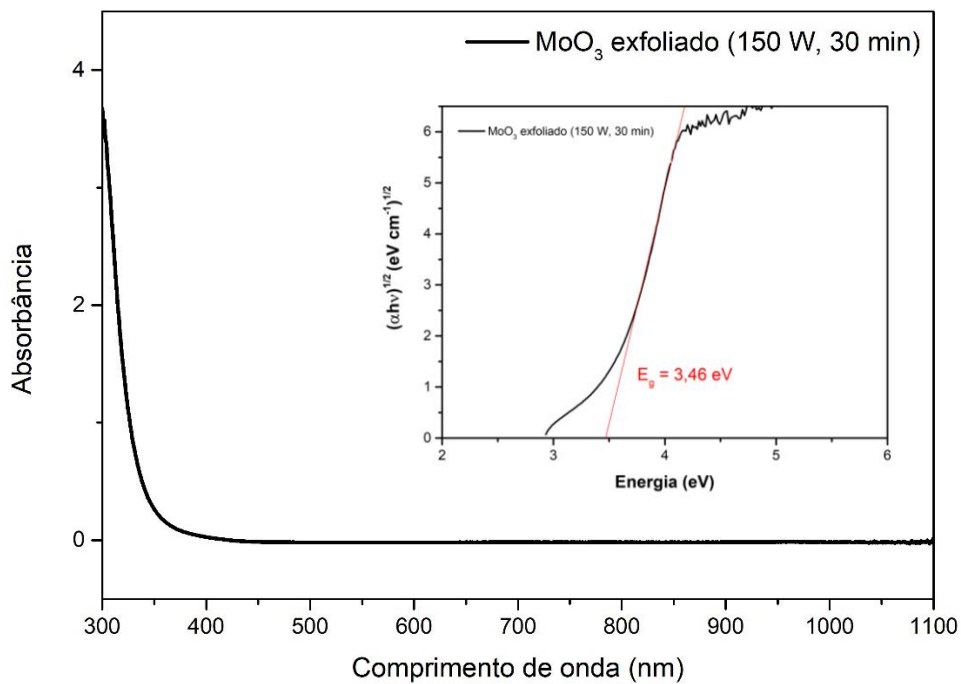


Fonte: Própria.

Observa-se, que o sistema de número nove (9) foi o que manifestou uma forte cor azul. Este sistema representa o MoO_3 exfoliado ($\text{MoO}_3_{\text{exf}}$) com acréscimo de ácido ascórbico (Aas), um sistema teste baseado no trabalho de LI, R *et al.*, (2018). Assim, como já evidenciado por LI, R. *et al.* (2018), o ácido ascórbico foi o único capaz de reduzir o MoO_3 disperso, em condições normais de reação, por ser um poderoso agente antioxidante. Contudo, nenhuma proposição de mecanismo descrevendo a oxidação da molécula de ácido ascórbico pelo óxido de molibdênio foi relatada na literatura até o momento. Os trabalhos que se propõem a síntese desse sistema e que aplicam agentes redutores em geral, usam como mecanismo

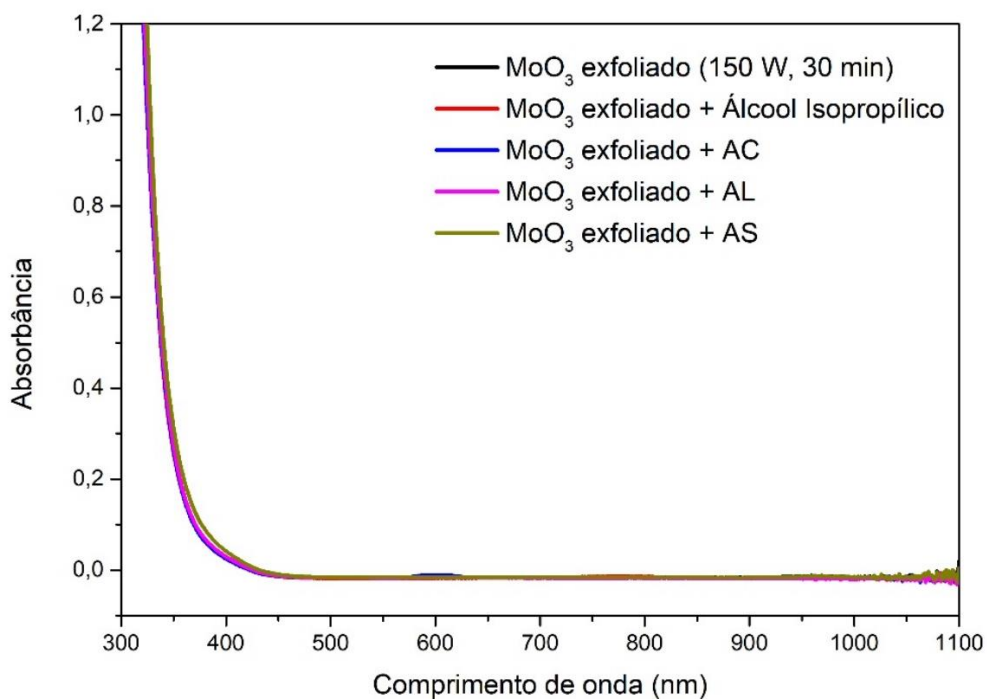
fotocrômico o da transferência de carga do MoO_3 , como citado na seção 3.4.2.1. (HE, T.; YAO, 2003).

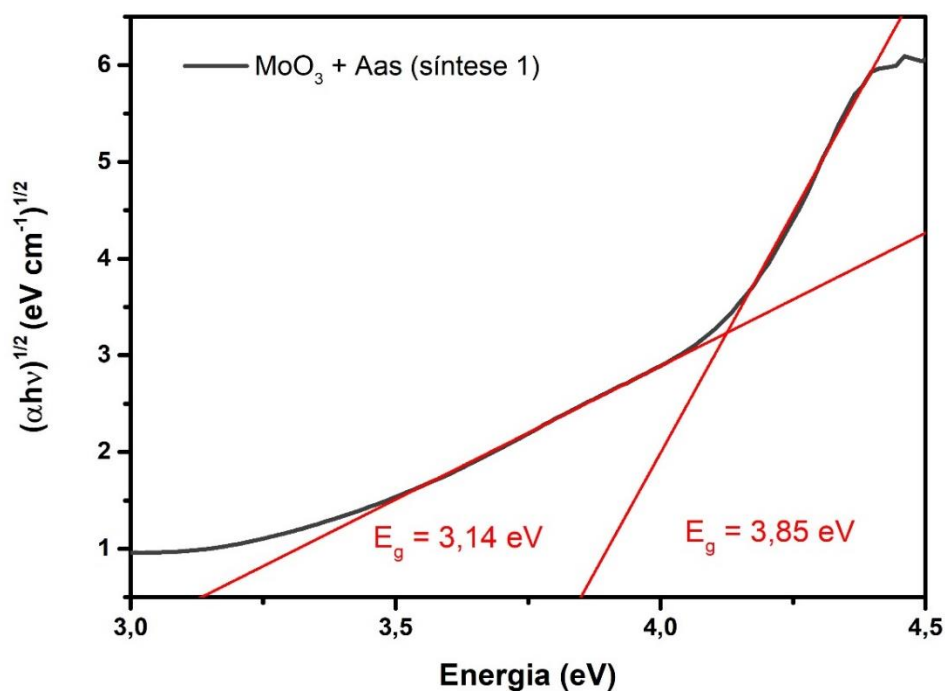
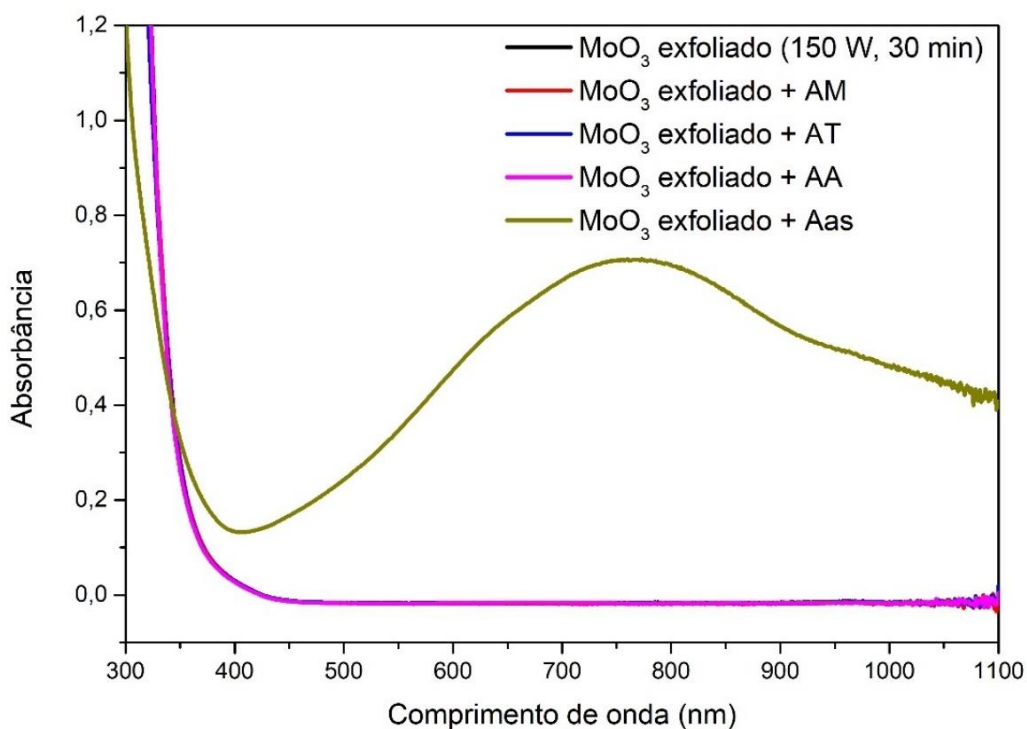
Figura 19 - Espectros de absorção UV-Vis do MoO_3 exfoliado e *band gap*.



Fonte: Própria.

Figura 20 - Espectros de absorção UV-Vis do material disperso e *band gap*.





Fonte: Própria.

O espectro de absorção do UV-vis-NIR do sistema (9) contendo o ácido ascórbico, mostrado na Figura 20, apresenta um sinal de absorção entre 750 a 800 nm, o que está de acordo com os valores da literatura disponibilizados para esse sistema (ETMAN *et al.*, 2019; LI, R *et al.*, 2018). Assim, pode-se concluir que em condições normais, de temperatura e pressão, o MoO_{3exf} em reator micro-ondas forma uma dispersão fina e estável, porém os

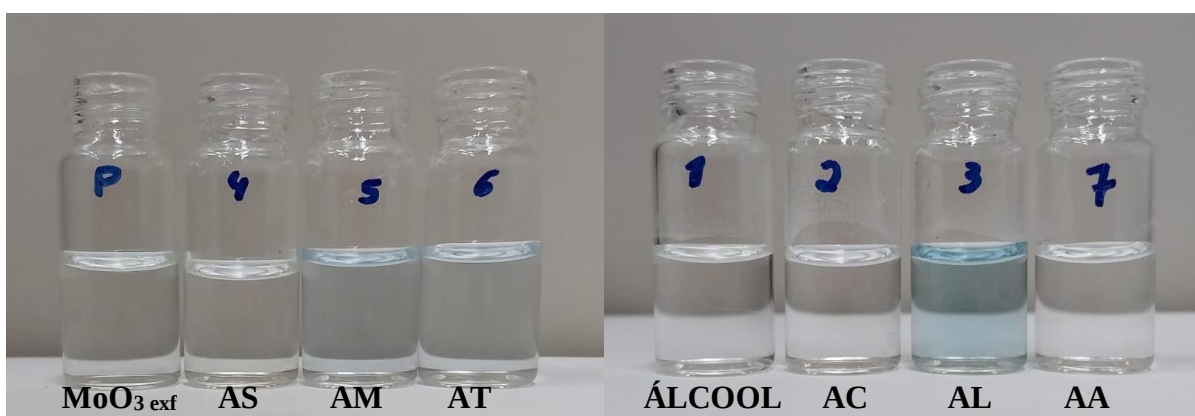
ácidos orgânicos, incluindo o álcool isopropílico, não foram suficientes para a redução do óxido.

Ainda na Figura 19, há um gráfico em destaque, com o valor de *band gap* para o MoO₃ exfoliado em micro-ondas, no valor de 3,46 eV, em contraste com valores reportados de *band gap* para a fase α -MoO₃ de 2,95 eV (YUN *et al.*, 2017) e 3,26 eV (SONG *et al.*, 2017). Para a Figura 20, o *band gap* do sistema (9) obtido, MoO₃ + Aas, foi de 3,14 eV e um segundo em torno de 3,85 eV. Essas duas regiões de banda para o óxido com ácido ascórbico, podem indicar a presença de níveis de energia intermediários, como transição de polarons, abordado no trabalho de He e Yao (2003), diminuindo a energia de excitação de redução do sistema. Para a determinação dos valores de *band gap* foi aplicado a equação de Tauc, com índice $n = \frac{1}{2}$ (correspondendo a um semiconductor com *band gap* indireto).

5.1.2 Ação da radiação micro-ondas sobre a redução do MoO_{3exf} por AO

Diferentemente do que é observado em condições normais, sob ação do micro-ondas, na proporção de 1:1 de molécula orgânica para óxido de molibdênio, alguns ácidos orgânicos são capazes de reduzir o óxido, deixando a solução levemente azulada. É o caso do ácido láctico (frasco 3), ácido málico (frasco 5) e ácido tartárico (frasco 6), como pode ser observado na Figura 21 abaixo.

Figura 21 - Amostras submetidas a radiação micro-ondas junto com AO.

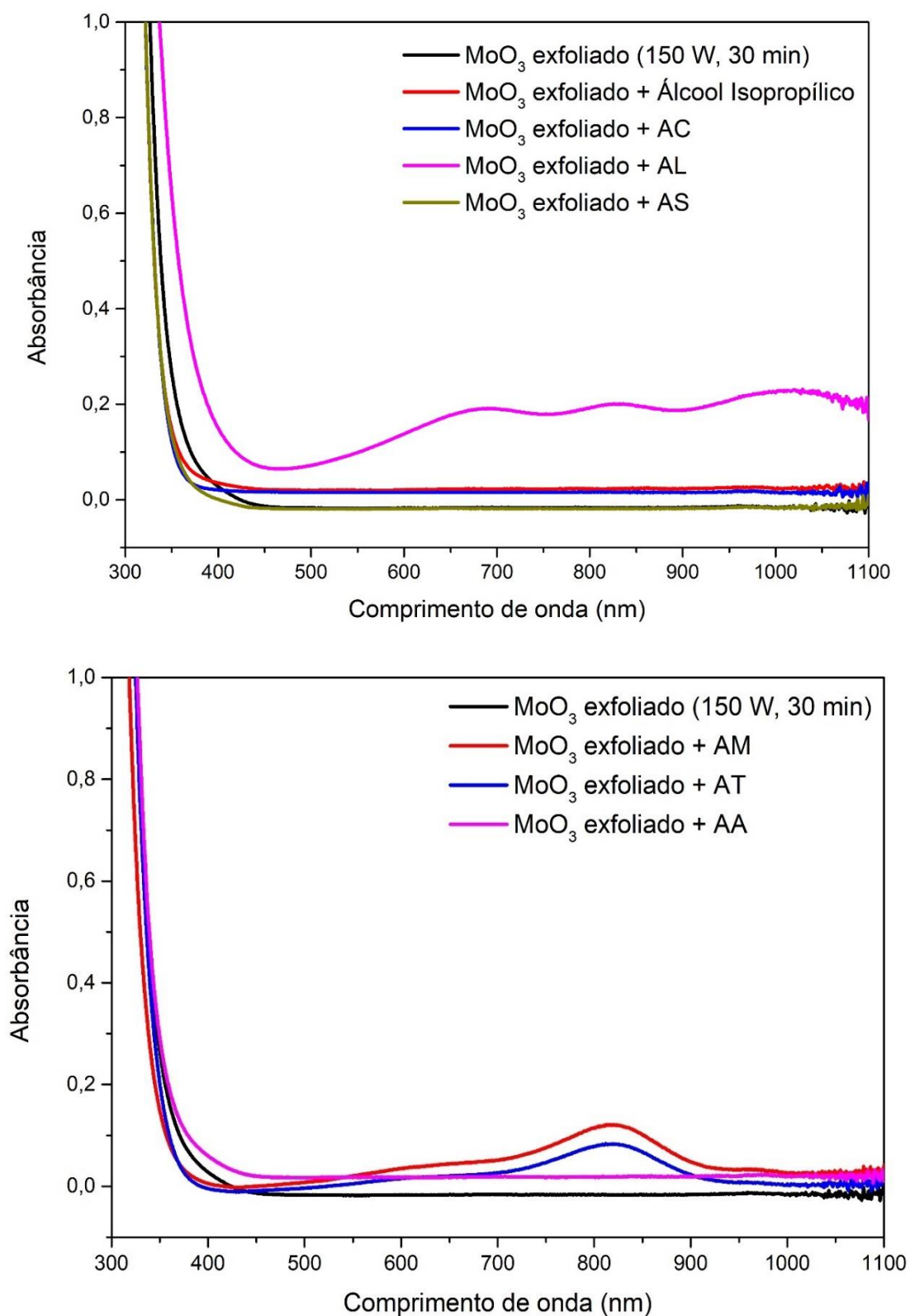


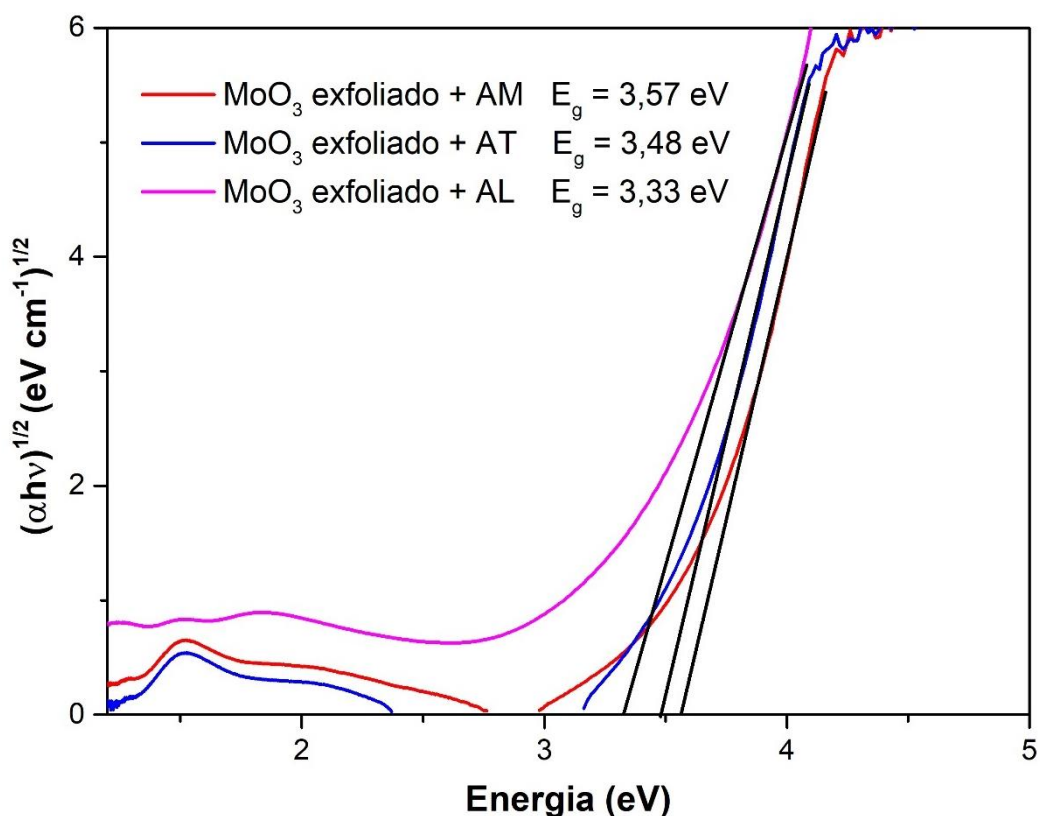
Fonte: Própria.

Os espectros de absorção no UV-Vis-NIR, na Figura 22, comprovam que a redução do óxido de molibdênio só ocorreu para o ácido málico (AM), ácido láctico (AL) e ácido tartárico

(AT). É possível verificar o aumento da absorbância na região do visível e do infravermelho, devido a presença de estados Mo^{5+} e Mo^{4+} na estrutura do óxido, característica do MoO_{3-x} .

Figura 22 - Espectro de absorção UV-Vis do MoO_3 exfoliado junto com AO e *band gap*.





Fonte: Própria.

Os espectros mostram que a absorção está centrada entre aproximadamente: AL (690, 820 e 1000 nm), AM (600, 800 e 990 nm), e para o AT (600, 800 e 980 nm), sendo os picos ao redor de 800 nm (do AM e AT) muito mais intensos. Além disso, o sistema com AL, mostrou a maior intensidade de absorção, e por isso, uma coloração mais azulada. Os valores de absorção são confirmados pelo trabalho de Li, R *et al.*, (2018), que mostrou a formação de nanofolhas de MoO_{3-x} com absorção no UV-vis-NIR centrado em 820 nm, enquanto o trabalho de Etman, *et al.*, (2019), nos valores entre 690, 800 e 1000 nm.

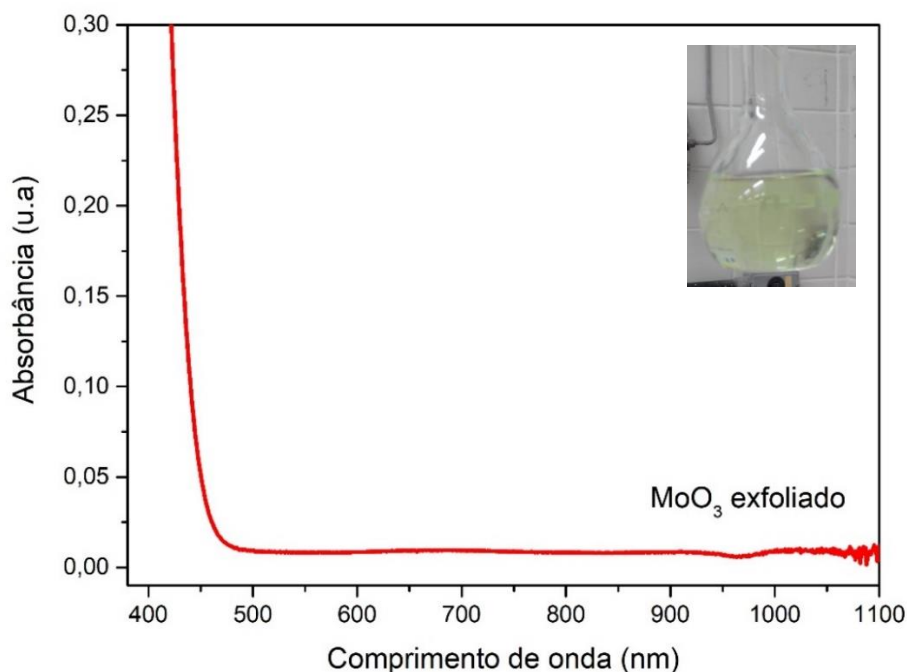
Os valores de *band gap* dos sistemas com ácidos orgânicos mostraram um deslocamento de 3,57 eV (AM), 3,48 eV (AT) e 3,33 eV (AL). Essa diminuição de *band gap* pode indicar uma facilitação cinética para o processo fotocromico envolvendo o MoO_3 com o AL, o que mostra a intensa coloração do sistema.

5.2 SÍNTESE 2

5.2.1 Formação de MoO_{3-x} diretamente no reator micro-ondas

A análise de absorção óptica da síntese, 0,02 g de MoO_3 em 20 mL de água deionizada, exfoliado em micro-ondas a 120 °C por 60 min, não apresenta sinal de absorção na região visível e no infravermelho próximo, Figura 23, similar ao indicado na síntese 1 (Figura 19), porém a tonalidade da dispersão é de um leve tom de amarelo (na imagem destacada).

Figura 23 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR do MoO_3 exfoliado.



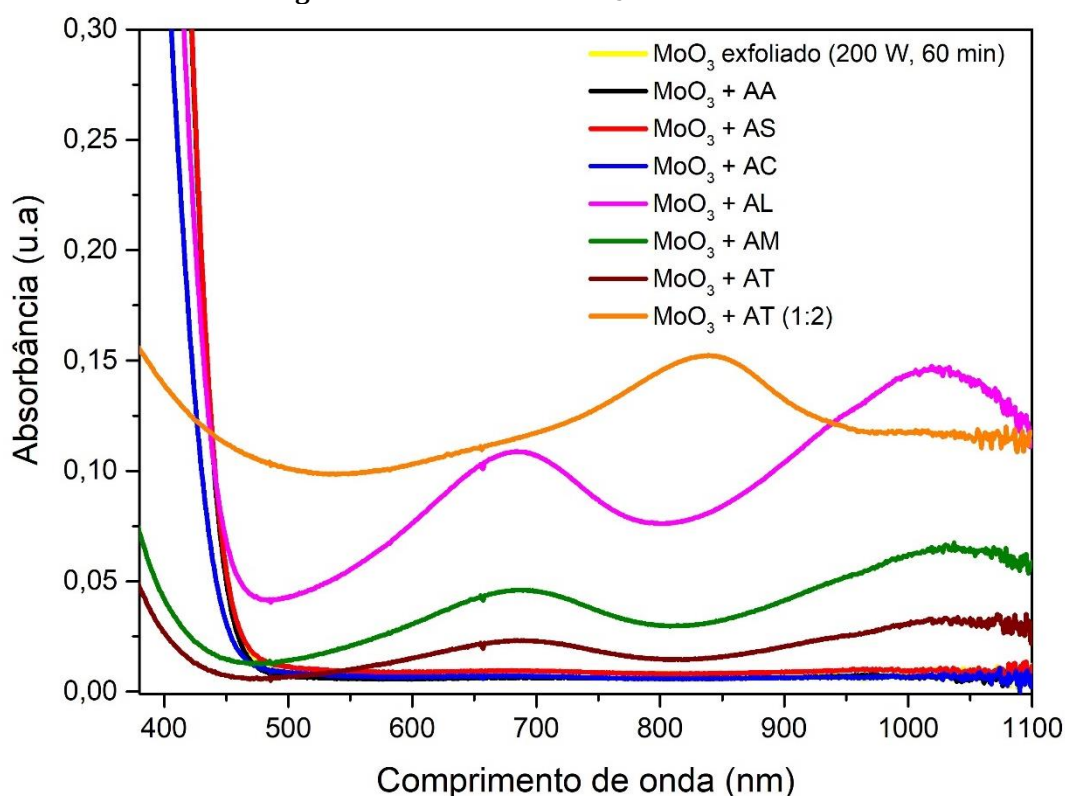
Fonte: Própria.

As sínteses com acréscimo direto de ácidos orgânicos e exfoliado no micro-ondas, mostraram picos de absorção característicos em aproximadamente 690 nm e 1000 nm, atribuídos ao sistema exfoliado com os ácidos AL, AM e AT, Figura 24. As sínteses com AS, AA, AC em micro-ondas não formaram o MoO_{3-x} , pois não apresenta picos de absorção no visível e infravermelho próximo, mas sim similar ao da Figura 23.

Esses sinais de absorção, indicado nos espectros, estão atribuídos a redução do cátion Mo^{6+} a Mo^{5+} , diante da interação da estrutura orgânica dos ácidos com as nanofolhas do óxido, bem como a formação de vacâncias de oxigênio. Assim, há a presença de um forte tom

de azul-esverdeado nos sistemas com AL, AM e AT, que vai gradualmente aumentando a intensidade da cor azul, como indicado na Figura 25. Um detalhe importante que precisa ser mencionado, é que no momento de obter os espectros UV-Vis-NIR, os sistemas AL, AM, AT passaram por uma diluição ao serem colocados na cubeta (por serem sistemas muito concentrados), por isso observa-se que a ordem de graduação da cor, não é linear nos espectros.

Figura 24 - UV-Vis do MoO₃ exfoliado com AO.



Fonte: Própria.

Além disso, é observado no espectro da Figura 24, que ao dobrar a quantidade de AT no sistema, gera-se uma região de absorção em 800 nm, com coloração mais escura (Figura 26). Esse aumento de intensidade do sinal de absorção, assim como na coloração do sistema (comparado com o sistema MoO₃ + AT), mostra que há uma maior quantidade de cátions de Mo⁶⁺ reduzidos. Essa premissa é baseada no trabalho de Li, R *et al.*, (2018), que relacionou o aumento da concentração de H⁺ no meio à formação de mais cátions de Mo⁵⁺ e consequentemente do sinal de absorção plasmônico mais intenso. Pois, mais cargas livres, do tipo elétrons e buracos, estariam “livres” na rede do óxido e, portanto, mais elétrons estariam disponíveis para serem recebidos nos sítios de Mo⁶⁺.

Figura 25 - MoO_3 com AO exfoliado em micro-ondas, síntese 2.



Fonte: Própria.

Figura 26 - Síntese do MoO_3 /AT (1:1) e (1:2).



Fonte: Própria.

Contudo, há indícios de que essa redução do sistema MoO_3 + AT (1:2) possivelmente está relacionada ao Mo^{4+} , ou seja, ao MoO_2 , pois notou-se a formação de um corpo de fundo de coloração escura, Figura 27. Ou seja, foi percebido que após a síntese no micro-ondas, o sistema com AT tende a manifestar um tom escuro (preto) e com o decorrer de semanas depositou-se um sólido escuro, deixando o sobrenadante com a cor azul mais intensa. A presença desse material depositado permitiu que o sistema mantivesse sua cor por mais tempo, quando comparada com os demais sistemas (pois levaria mais tempo para o Mo^{4+} oxidar a Mo^{5+} e o Mo^{5+} oxidar a Mo^{6+}). Sendo então, um indicativo de que uma maior concentração de material orgânico em um tempo maior de reação no micro-ondas (60 min), possibilite numa redução máxima do sistema ao estado Mo^{4+} , como indicado no trabalho de Huang, Z. *et al.*, (2022), que observou que o aumento na quantidade de agente redutor

(oleiamina) acarretou na formação de MoO_2 , em nanohastes de MoO_{3-x} . Outro ponto que reforça isso é o fato desse pico intenso de absorção centrado unicamente na região de 800 nm (no UV-Vis da Figura 24) vai de acordo com o trabalho de Sun *et al.*, (2021), que sintetizou nanofolhas de MoO_2 (2D- MoO_2) disperso em meio aquoso.

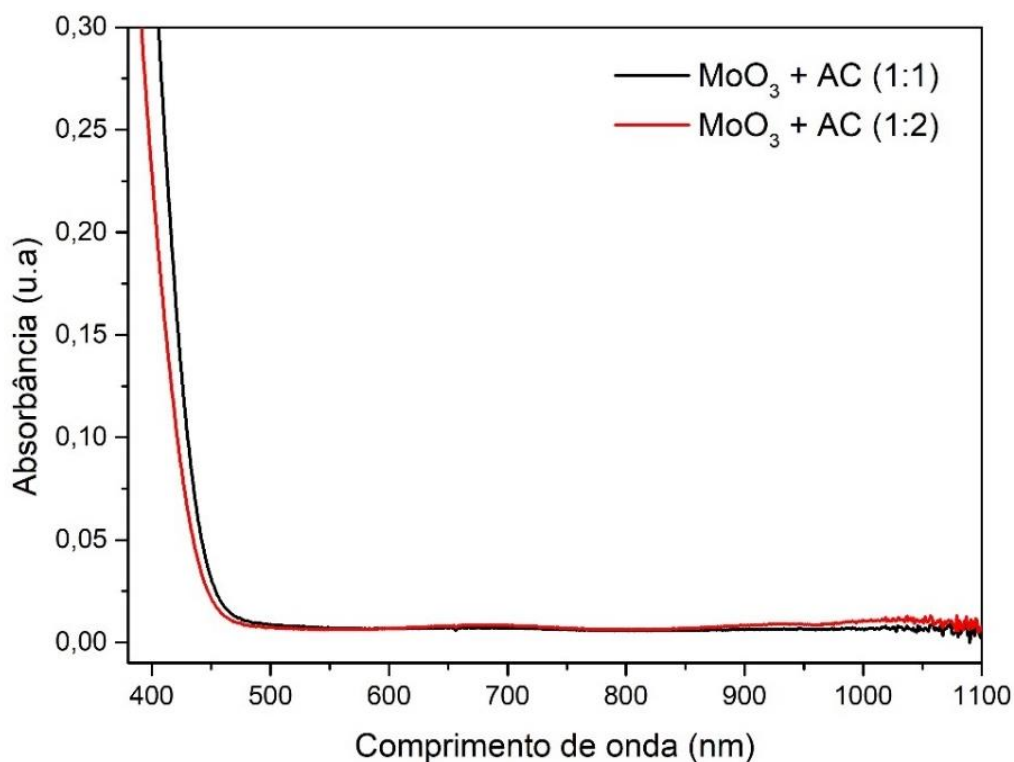
Figura 27 - MoO_3 /AT (1:2) após a síntese e semanas depois com corpo de fundo.



Fonte: Própria.

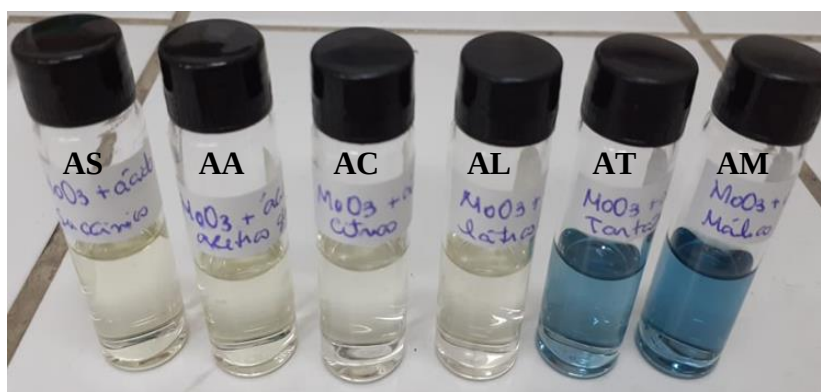
É importante salientar que o aumento da concentração de ácidos orgânicos foi feito para os sistemas: MoO_3 + AT (ácido tartárico) e MoO_3 + AC (ácido cítrico). Tal escolha se deve a necessidade de entender como a estrutura desses ácidos poderiam interferir no processo de redução do MoO_3 , considerando que o AC não conseguiu reduzir o MoO_3 (na proporção 1:1) em micro-ondas e o AT conseguiu reduzir o MoO_3 na mesma proporção (Figura 25). Então, ao dobrar a quantidade de ácido, apenas o AT reduziu mais intensamente, enquanto o AC continuou não reduzindo o MoO_3 , como observado no seu espectro da Figura 28 (atribuído ao MoO_3 exfoliado em micro-ondas). Isso pode estar relacionado ao AC ser uma estrutura mais volumosa, com três grupos carboxílicos, dificultando em algum grau a doação de elétrons à rede.

Foi realizado também um teste para observar se o MoO_3 exfoliado em micro-ondas com posterior aplicação de AS, AM e AT conseguia reduzir em condições normais, teste esse similar ao realizado na síntese 1 (esquematizado na seção 4.2.2). A diferença nesse foi que, em vez de monitorar o sistema por 5h em condições normais, eles foram monitorados durante alguns minutos em aquecimento. E, o resultado mostrou que nenhuma redução foi observada a “olho nu”, ou seja, não foi observado os sistemas ficarem azuis com o material orgânico adicionado na dispersão exfoliada do MoO_3 . Portanto, a redução do MoO_3 só ocorreu quando acoplado ao micro-ondas.

Figura 28 - Espectro UV-Vis-NIR do MoO_3 + AC.

Fonte: Própria.

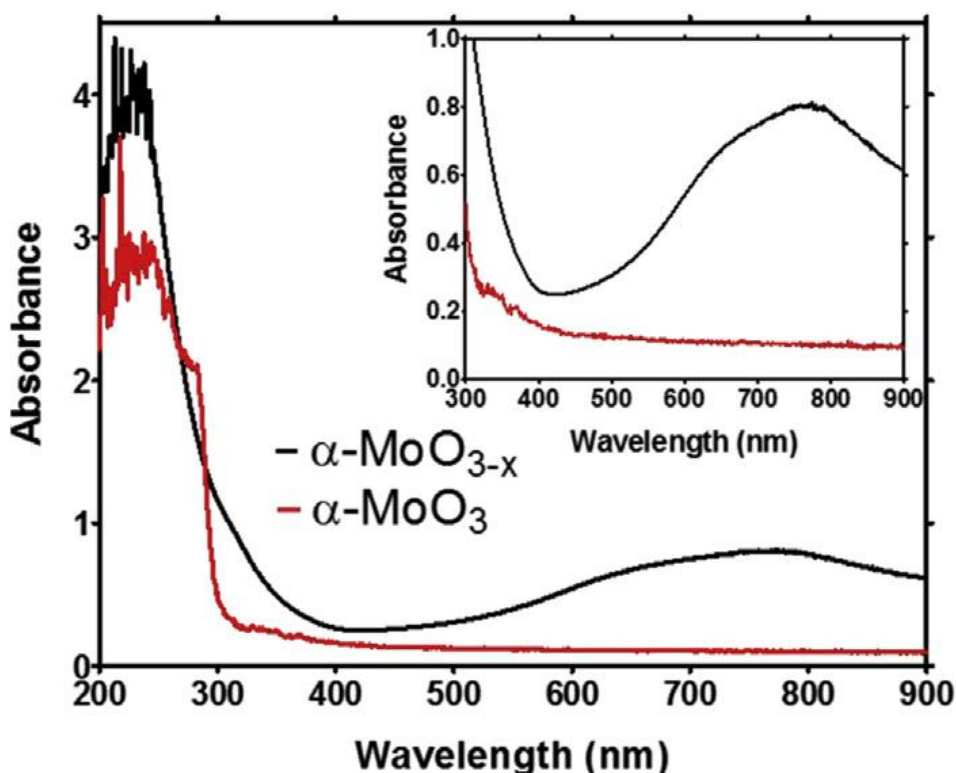
No que tange a estabilidade, na Figura 29 é mostrado os sistemas exfoliados em micro-ondas com os ácidos orgânicos (da Figura 25), um mês após a síntese. Destas o AT e AM continuaram azuis (porém, com menos intensidade), enquanto o AL foi um dos primeiros a ser rapidamente oxidado. Esse dado pode ser útil para entender quais grupos de ácidos são mais adequados para certas aplicações, do ponto de vista temporal e nas condições de síntese aqui especificadas.

Figura 29 - MoO_3 com AO exfoliado em micro-ondas após 1 mês.

Fonte: Própria.

Por fim, sobre os sistemas exfoliados na síntese 1 (Figura 19) e síntese 2 (Figura 23), cujo espectro de absorção no UV-Vis é nulo para comprimentos de onda acima de 400 nm, é importante destacar que de acordo com a literatura sobre o MoO_3 exfoliado, há um amplo pico de absorção em torno de 320 nm (> 400 nm), na faixa do ultravioleta, que ultrapassa a escala (no eixo da ordenada), (ETMAN et al., 2018, 2019). Segundo He e Yao (2003) isso corresponde a regiões de transição interbandas, ou seja, entre a banda de valência e banda de condução, além de transições de éxcitons. Em outras palavras, transições intrínsecas do sistema (do tipo não-plasmônica). Por outro lado, as amostras de MoO_3 que foram reduzidas à MoO_{3-x} , síntese 1 (Figura 22), e na síntese 2 (Figura 24), são transições plasmônicas. Esses valores vão de encontro com o trabalho de Sharma, *et al.*, (2018), que mostrou picos plasmônicos do sistema $\alpha\text{-MoO}_{3-x}$, ao redor de 700-800 nm, Figura 30.

Figura 30 - UV-vis do sistema $\alpha\text{-MoO}_{3-x}$ do trabalho de Sharma *et al.*, (2018).

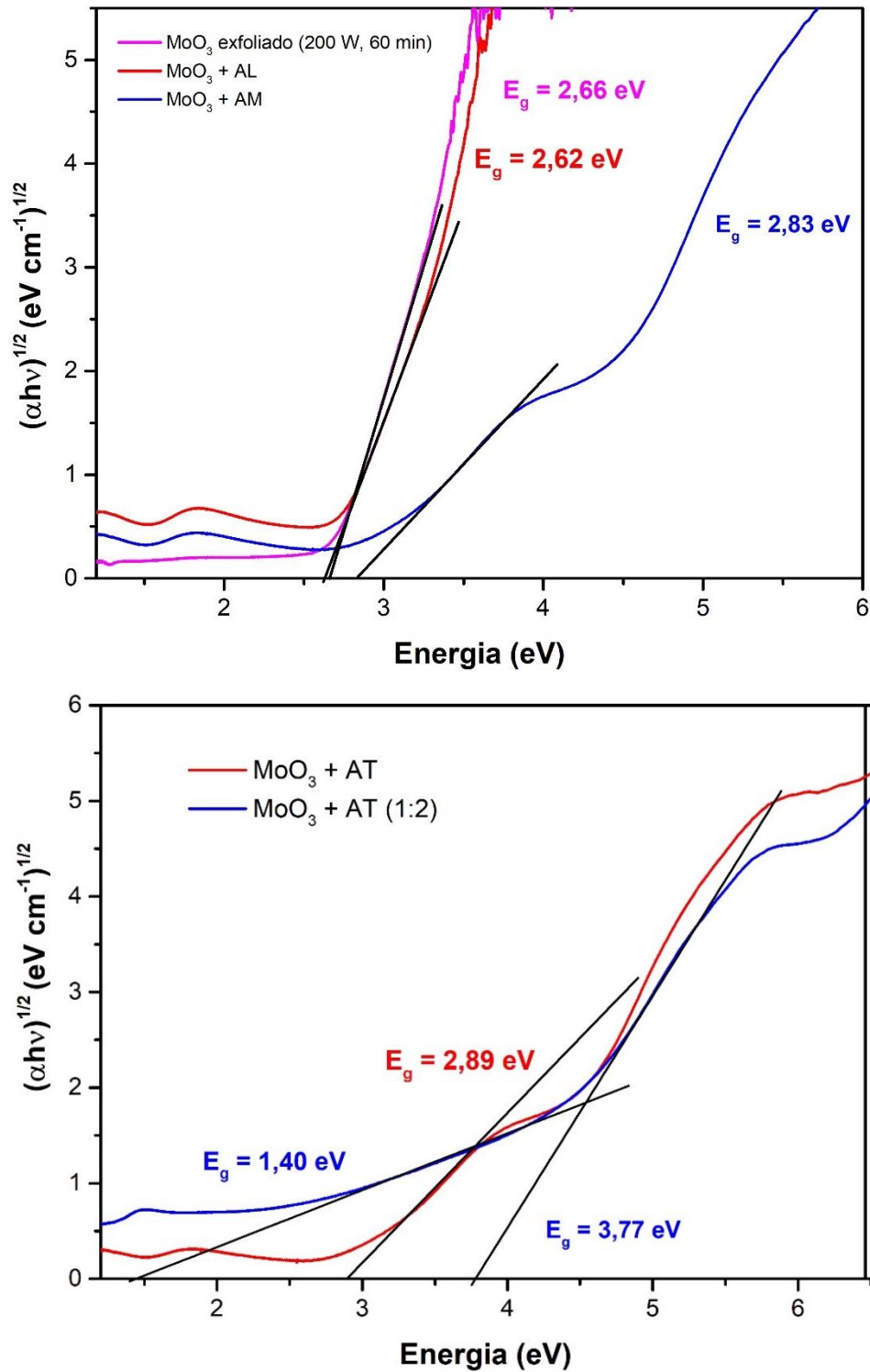


Fonte: Sharma *et al.*, (2018, p. 62).

Por fim, a Figura 31 apresenta o *band gap* relativos à síntese dos sistemas com MoO_3 exfoliado em micro-ondas ($\text{MoO}_{3\text{ exf}}$), $\text{MoO}_3 + \text{AL}$ (ácido láctico), $\text{MoO}_3 + \text{AM}$ (ácido málico), $\text{MoO}_3 + \text{AT}$ (1:1), (ácido tartárico) e $\text{MoO}_3 + \text{AT}$ (1:2), (ácido tartárico dobro). Observa-se

que nas condições de síntese especificadas, 120 °C por 60 min, o valor do *band gap* do MoO₃ exfoliado se desloca para um valor de 2,66 eV (comparado com a síntese 1 da Figura 19).

Figura 31 - *Band gap* dos sistemas da síntese 2.



Fonte: Própria.

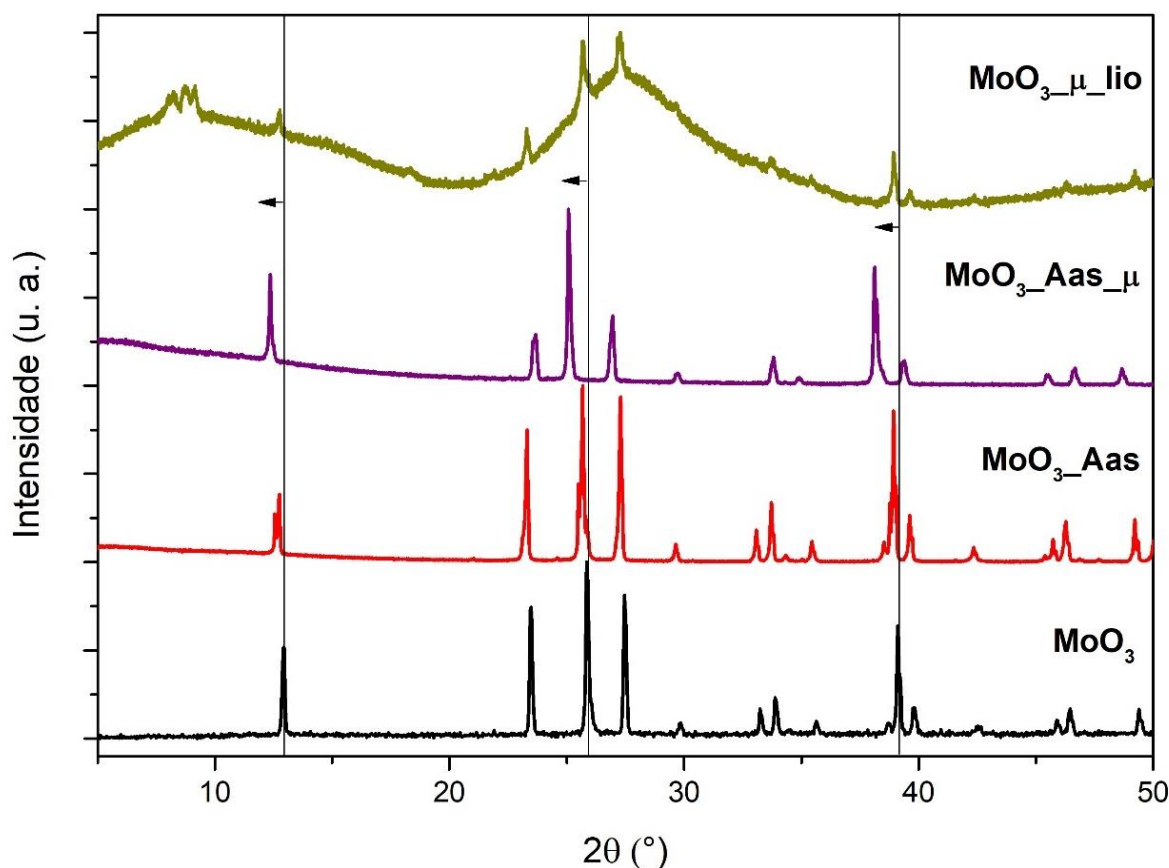
Quando relacionado com os ácidos orgânicos o valor do *band gap* do sistema cresce de 2,62 eV ($\text{MoO}_3 + \text{AL}$), 2,83 eV ($\text{MoO}_3 + \text{AM}$) e 2,89 eV ($\text{MoO}_3 + \text{AT}$). Percebe-se que há um ligeiro aumento dos valores de energia atrelada ao processo, ou seja, a partir do aumento da estrutura orgânica, em termos da quantidade de grupos carboxílicos e hidroxila, o seu volume também é aumentado. Para os sistemas de óxido e ácido tartárico (AT), as curvas mostram regiões com mais de um valor de *band gap*, um valor menor e outro maior. E, ao dobrar a concentração de ácido tartárico, $\text{MoO}_3 + \text{AT}$ (1:2), o *band gap* diminuiu para um valor de 1,40 eV, o menor dentre os sistemas apresentados, valor esse similar ao De Melo *et al.*, (2019) para o MoO_2 .

5.3 ANÁLISE ESTRUTURAL DA SÍNTESE

A análise óptica por UV-Vis dos sistemas descritos nas sínteses 1 e 2, mostraram alterações eletrônicas relativos à redução do cátion de Mo^{6+} a Mo^{5+} (ou até para estados de oxidação menores, Mo^{4+} , dependendo da concentração adicionada de agente redutor). Além disso, é perceptível a mudança visual desses sistemas com a adição de ácidos orgânicos (AL, AM e AT) e do ácido ascórbico (Aas), indo de azul claro a um azul escuro (característico do $\text{MoO}_3\text{-x}$).

Porém, para compreender a influência do micro-ondas no processo de exfoliação do MoO_3 , uma análise estrutural é necessária, por isso que a difração de raios-X (DRX) e a espectroscopia Raman foram obtidas para alguns desses sistemas. O difratograma, apresentado na Figura 32, compara os sistemas: MoO_3 (puro), MoO_3 com ácido ascórbico ($\text{MoO}_3\text{-Aas}$), MoO_3 com ácido ascórbico em micro-ondas ($\text{MoO}_3\text{-Aas-}\mu$) e o MoO_3 exfoliado no micro-ondas e liofilizado ($\text{MoO}_3\text{-}\mu\text{-lio}$). Sistemas esses relativos à síntese 1, envolvendo o sistema teste com ácido ascórbico.

Figura 32 - Difratograma do MoO_3 puro, MoO_3 em micro-ondas e com Aas.



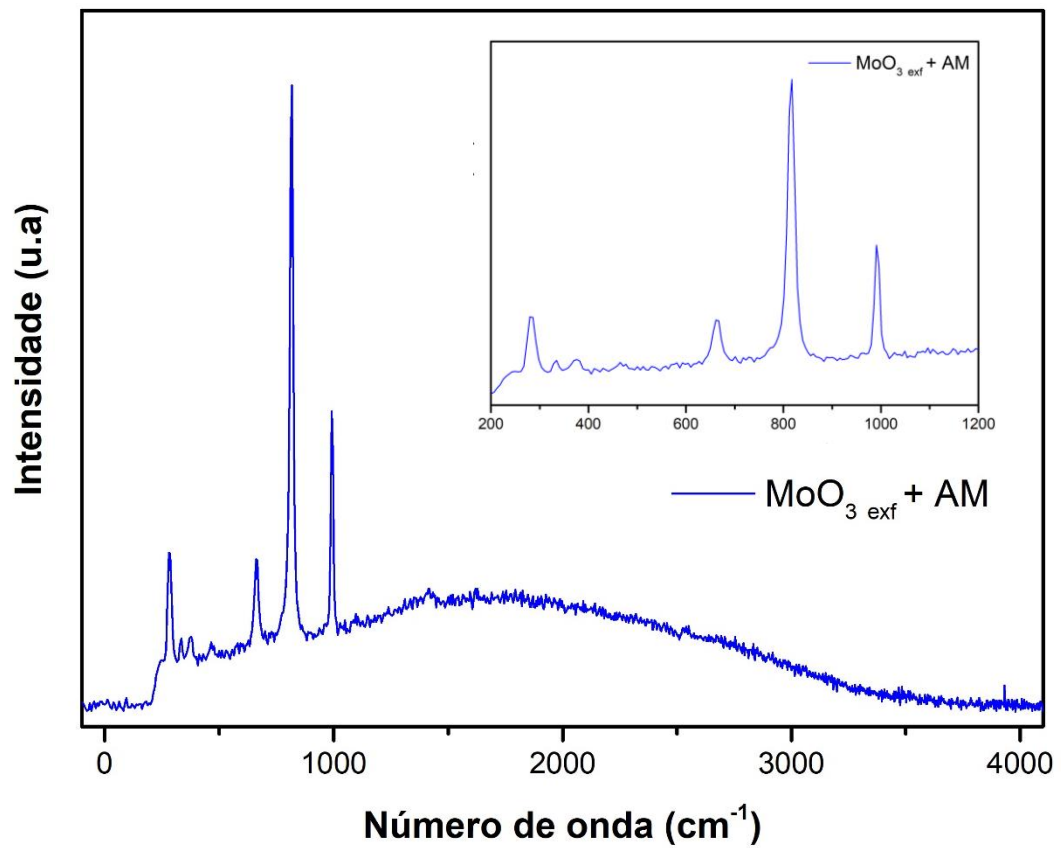
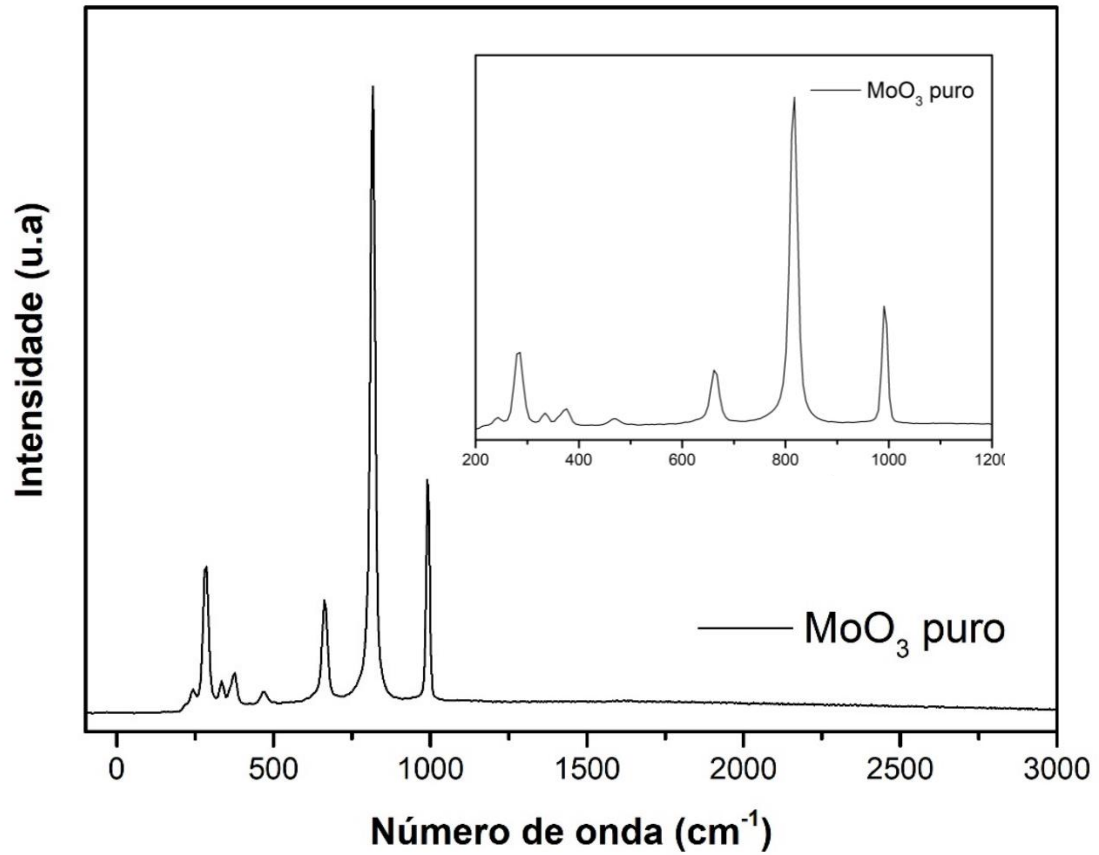
Fonte: Própria.

Observa-se no difratograma de raios X que os picos de difração em torno de $12,8^\circ$, $25,8^\circ$ e $39,1^\circ$ (indicados nas linhas verticais) estão atribuídos aos planos de reflexão (020), (040) e (060) da fase ortorrômbica do MoO_3 ($\alpha\text{-MoO}_3$), (CHANDOUL *et al.*, 2018; GHASEMI, B. *et al.*, 2020). Assim como, à presença de picos adicionais em $23,4^\circ$ e $27,4^\circ$, que de acordo com Ghasemi *et al.*, (2020), corresponde aos planos (110) e (021) atribuídos às orientações cristalográficas também da fase ortorrômbica do MoO_3 . Porém, quando este é exfoliado ($\text{MoO}_3\text{-}\mu\text{-lio}$) os picos diminuem de intensidade e há um ligeiro deslocamento para menores ângulos. Isso mostra um caráter mais amorfo do sistema (a longo alcance), o que é equivalente ao da separação das camadas (e também de um material nanoestruturado), pois, como reportado por He e Yao (2003), picos estreitos e nítidos correspondem a uma estrutura altamente ordenada (cristalina). Portanto a diminuição das intensidades desses picos reflete na mudança de cristalinidade desses sistemas.

Em contraste ao observado, quando é adicionado ácido ascórbico no MoO_3 ($\text{MoO}_3\text{-Aas}$) e agitado, o sinal continua intenso, atribuído ao MoO_3 puro, com pouca ou nula interferência do ácido, apenas com um ligeiro deslocamento. Contudo, quando o MoO_3 e o ácido ascórbico (Aas) foram exfoliados no micro-ondas ($\text{MoO}_3\text{-Aas-}\mu$), os ângulos de incidência se deslocam consideravelmente (como indicado nas setas pretas na Figura 32), com sinais mais estreitos e menores que o correspondente *bulk*. Conforme apontado por Wei *et al.*, (2023), esse deslocamento do ângulo de incidência indicam a presença de vacâncias de oxigênio. Assim, pelos dados de DRX foi possível observar como o material conseguiu exfoliar as camadas do MoO_3 , enquanto com a adição do ácido ascórbico (Aas) no micro-ondas, permitiu um maior deslocamento dos ângulos de incidência e na redução dessas folhas.

Os espectros Raman mostrados na Figura 33, relacionam o MoO_3 (*bulk*) e o sistema $\text{MoO}_{3\text{exf}} + \text{Ácido Málico}$ (relativo a amostra 5, da síntese 1). O espectro Raman do MoO_3 puro (comercial) vai de acordo com os picos estreitos e intensos em 243, 283, 290, 336, 376, 469, 666, 817 e 994 cm^{-1} indicado nos trabalhos de Etman *et al.*, (2018), De Melo *et al.*, (2019) e Wei *et al.*, (2023). Sendo os picos ao redor de 817 e 994 cm^{-1} correspondendo aos modos de estiramento da ligação simples e dupla Mo-O (DE MELO, O *et al.*, 2019). Porém, quando o sistema é exfoliado com ácido málico, os sinais de espalhamento aparecem em 238, 280, 285, 334, 375, 465, 662, 816 e 992 cm^{-1} , porém com a banda mais ampla, continua e ruidosa do espectro do óxido exfoliado.

Figura 33 - Espectros Raman do MoO_3 e MoO_3 exfoliado com ácido orgânico.



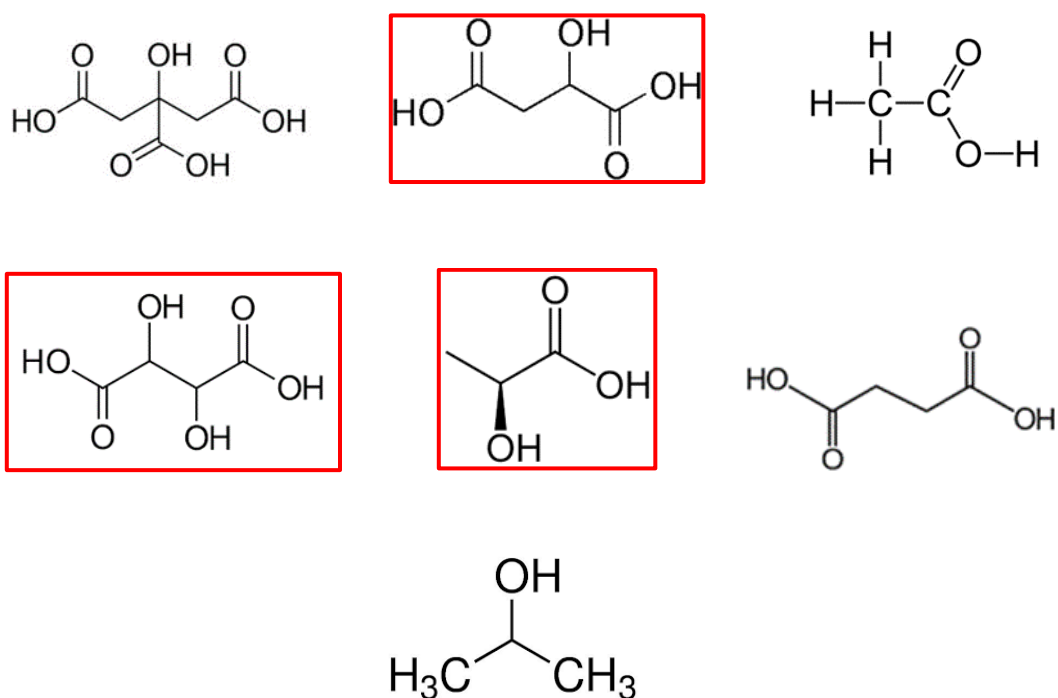
Fonte: Própria.

Os valores de número de onda para o $\text{MoO}_{3\text{exf}}$ + AM são ligeiramente menores que o do correspondente *bulk*, para Wei *et al.*, (2023), isso é indicativo de uma sub-estequiometria, o que consequentemente está atrelado a presença de vacâncias. Contudo, não houve supressão de picos e a presença de novos, que de acordo com Balendhran, S. *et al.*, (2013) reforçaria a sub-estequiometria. Nesse ponto, pode-se inferir que a baixa concentração de reagentes sob o tempo de exfoliação de 30 minutos no micro-ondas (síntese 1), acarretou numa baixa quantidade de defeitos. Portanto, os dados apresentados por DRX e Raman mostraram como o MoO_3 foi exfoliado sob a ação da radiação micro-ondas, e como a presença de ácidos orgânicos (málico e o ascórbico), conseguiram reduzir o óxido. Essa redução foi visível pelo deslocamento dos picos de difração para menores ângulos.

5.4 PROPOSIÇÃO DE UM MECANISMO

Observando a estrutura dos ácidos orgânicos (málico, láctico e tartárico), que foram capazes de reduzir o óxido de molibdênio exfoliado, Figura 34, percebe-se que todas apresentam grupos hidroxila e carboxílico ligados a carbonos adjacentes. Como a redução também não funcionou na presença de álcool isopropílico, sob efeito da radiação micro-ondas. Isso nos leva a afirmar que o grupo -CHOHCOOH tem participação fundamental na redução do óxido.

Figura 34 - Relação das estruturas dos ácidos orgânicos com a síntese.

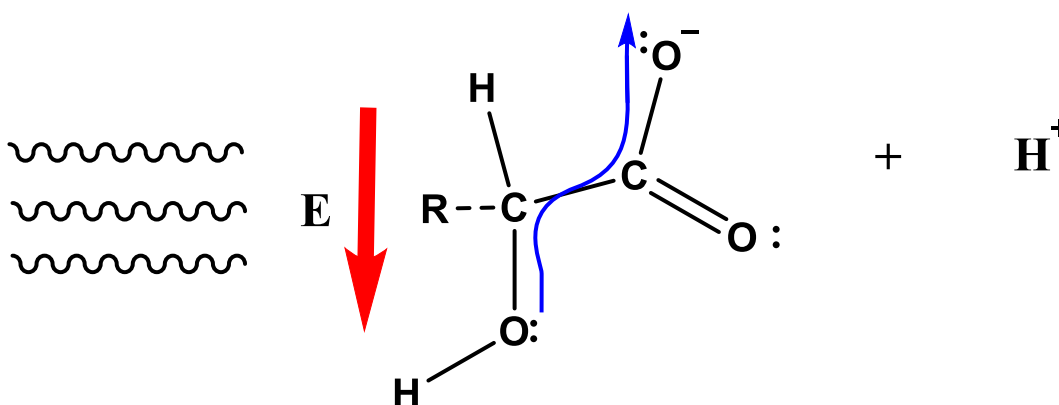


Fonte: Própria.

Portanto, julgando os efeitos da radiação eletromagnética na escala das micro-ondas sobre a polarização de moléculas (com dipolo e/ou iônicas), e os resultados apresentados anteriormente, sugere que, a componente elétrica da radiação pode elevar a densidade de elétrons na direção da carbonila, como esquematizado na Figura 35. Isso porque, é de conhecimento que reações orgânicas podem ser realizadas em micro-ondas, e nelas estão atrelados efeitos do tipo térmicos e não-térmicos (DUDLEY; RICHERT; STIEGMAN, 2015; JACOB; CHIA; BOEY, 1995). Nas quais, em fase condensada os efeitos rotacionais de

moléculas dipolares são mais restritos (quando comparado com a mesma molécula na fase gasosa), e regidos por processos de relaxamento, ou seja, por processos indiretos no aumento térmico. As hipóteses para efeitos não-térmicos derivam da radiação que induz reações químicas (antes do aumento da temperatura), seja em termos de ativação rotacional (como pela reorientação de grupos funcionais) ou ativação vibracional de grupos funcionais polares (como hidroxila e carbonila), (DUDLEY; RICHERT; STIEGMAN, 2015). Portanto, de acordo com Yakunov *et al.*, (2017), a oscilação do campo elétrico pode promover um redirecionamento de moléculas polares e assim na alteração da energia de ativação da reação.

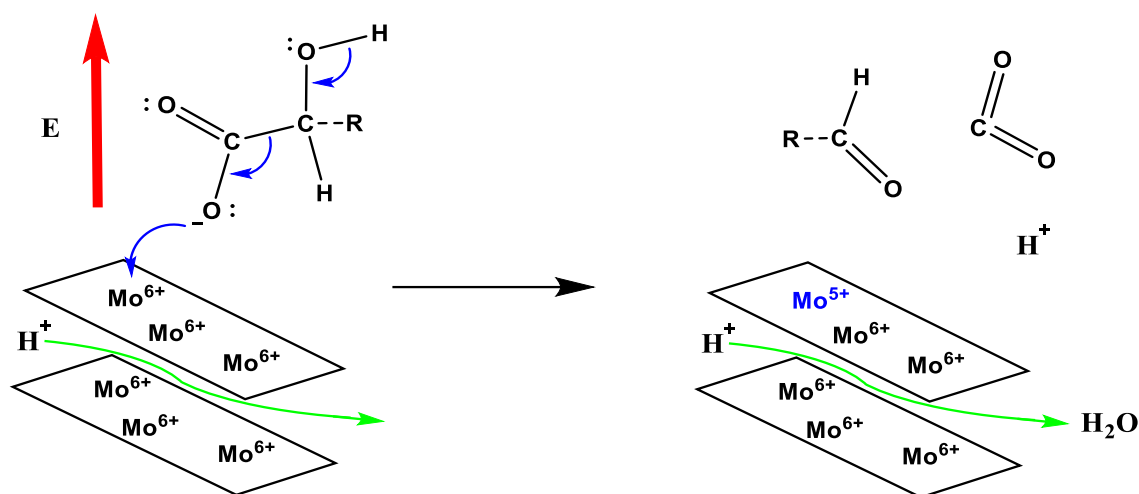
Figura 35 - Efeito induzido por micro-ondas na estrutura do AO.



Fonte: Própria.

Os efeitos da polarização apresentados anteriormente e os resultados obtidos na presença do MoO₃ exfoliado, sugerem que a reação de redução do óxido pode ocorrer da seguinte forma, Figura 36: (i) o ácido é desprotonado em meio aquoso liberando íons H⁺, enquanto o grupo orgânico com o elétron da ligação (O-H) faz ressonância com a carbonila (-CO), porém a radiação micro-ondas influencia no aumento da densidade de carga na região, e assim a estrutura fornece elétrons à folha do óxido, enquanto sua estrutura se divide entre grupo aldeído e CO₂; (ii) como o processo da exfoliação promove o aumento das distâncias entre as lamelas até a separação das mesmas, a presença dos íons H⁺ entre as folhas, também interage na rede (mais especificamente, nos oxigênios do óxido), sendo liberado na forma de água, ou seja, gerando vacâncias de oxigênio; (iii) essas movimentações de carga favorecem a diminuição de níveis de energia do MoO₃ e assim na redução do Mo⁶⁺. Desse modo, o mecanismo proposto vai de acordo com o mecanismo fotocrômico para o MoO₃ apresentado por He e Yao (2003).

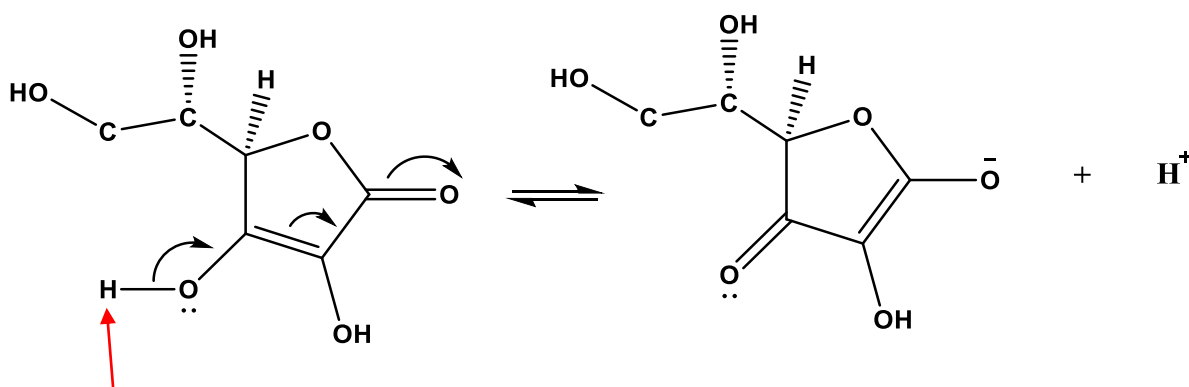
Figura 36 - Mecanismo de Redução proposto do MoO_{3-x} por exfoliação.



Fonte: Própria.

Essa proposta de mecanismo também ajuda a pensar melhor o problema do ácido ascórbico (ácido L-ascórbico, ou vitamina C) e o mecanismo para que ocorra a redução do MoO_3 na presença dessa molécula. Como apresentado no mecanismo abaixo, Figura 37, a possibilidade de ressonância na estrutura do ácido ascórbico faz com que essa molécula apresente característica ácida, apesar de não apresentar grupo carboxílico, típico dos ácidos orgânicos.

Figura 37 - Modelo de ressonância do ácido ascórbico.

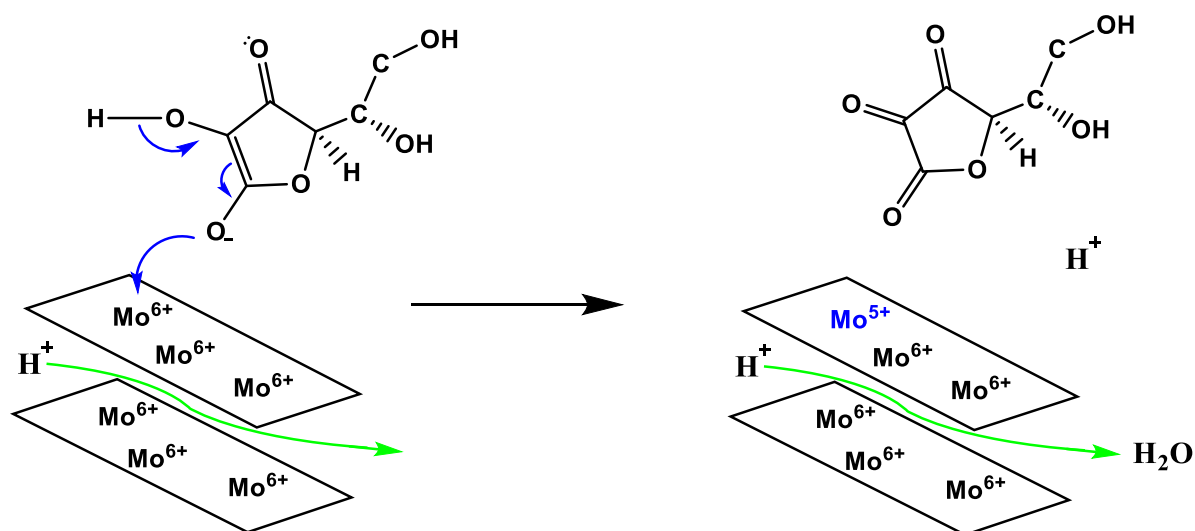


Fonte: Própria.

É justamente a molécula de ácido ascórbico desprotonada que pode ser a responsável pela redução do óxido de molibdênio, de acordo com o mecanismo proposto abaixo, Figura 38. Ou seja, segundo Fornaro e Coichev (1998) na estrutura do ácido ascórbico contém um diol, cujo hidrogênio da hidroxila (indicado na seta vermelha da Figura 37) é mais ácido,

portanto, podem ser facilmente removidos, mediante à estabilização de carga no anel (lactona). Quando este próton é perdido forma-se uma espécie radicalar intermediária, o ácido monodeidroascórbico, e quando ocorre a perda do segundo próton leva a formação do ácido deidroascórbico (mostrado na Figura 38), com a perda de 2 elétrons e 2 H^+ .

Figura 38 - Mecanismo de Redução proposto para a redução do MoO_3 por Aas.



Fonte: Própria.

Uma evidência que corrobora essa proposta é que a reação do ácido ascórbico (Aas) com o óxido de molibdênio funciona bem quando o óxido encontra-se exfoliado. Para isso, foi realizado um sistema teste com o propósito de observar se o ácido ascórbico (Aas) reagiria com o MoO_3 não exfoliado, ou seja, se o ácido reagiria com o *bulk*, Figura 39. Observa-se a diferença de coloração do sistema, não exfoliado e exfoliado no micro-ondas. Ou seja, quando o pó do óxido é adicionado diretamente à uma solução contendo o ácido ascórbico, a reação não ocorre com a mesma eficiência (em termos de intensidade da coloração). Contudo, ao inserir essa mesma solução no micro-ondas, a reação ocorre rapidamente. Assim, conclui-se que a reação do ácido ascórbico (Aas) com o óxido de molibdênio funciona, tanto em forma pó, mas principalmente quando o óxido encontra-se exfoliado.

Figura 39 - Comparação com o pó de óxido com Aas não exfoliado e exfoliado.



Fonte: Própria.

Por outro lado, a reação na presença de ácido cítrico (AC) não ocorreu, nas mesmas condições de síntese, pois, se considerarmos a estrutura desse ácido, parece haver uma dificuldade para que a reação ocorra, devido ao impedimento estérico. Ou seja, por apresentar três grupos carboxílicos, estes criariam um certo impedimento, dificultando a plena rotação dos grupos ácidos, na doação de elétrons, e consequentemente no efeito da polarização.

5.5 COMPARAÇÃO DOS SISTEMAS SINTETIZADOS

Os diferentes sistemas sintetizados estão organizados na Tabela 6 para fins de comparação. Estes apresentam composições distintas, uma menos concentrada e outra mais concentrada, porém a estequiometria 1:1 foi mantida, ou seja, a proporção de reagente e solvente foram as mesmas (concentração de 1 mg/mL). Essa mudança de composição foi necessária para se obter uma completa dispersão da quantidade de MoO_3 adicionado, sem a necessidade de quantificação do corpo de fundo.

Outro aspecto foi a diferença no tempo de síntese no micro-ondas, na síntese (1) foi em 60 min, divididos em dois intervalos de 30 min; e na síntese (2) em 60 min contínuos, sob a mesma temperatura. E isso pode ter refletido num sistema incolor (para a síntese 1) e de um amarelo claro (para a síntese 2). Indicando uma possível relação entre o tempo de aquecimento com a quantidade de material exfoliado.

Tabela 6 - Comparação das condições de sínteses 1 e 2.

SISTEMA	COMPOSIÇÃO DE MoO_3	VOLUME DE SOLVENTE	TEMPO DE SÍNTESE	T (°C)	POTÊNCIA
SÍNTESE 1	40 mg	40 mL	30 min + 30 min	120	150 W
SÍNTESE 2	20 mg	20 mL	60 min	120	200 W

Fonte: Própria.

Os dados relativos ao espectro UV-Vis-NIR do $\text{MoO}_{3\text{exf}}$, resumidos na Tabela 7, para as sínteses (1) e (2) são equivalentes, o que indica que mesmo com as diferenças de composição, ou tempo de síntese o sistema é similar. O trabalho de He e Yao (2003), explica que para esse óxido há um amplo pico de absorção na região do ultravioleta ($> 400 \text{ nm}$), atrelado a transições intrínsecas do sistema, do tipo não-plasmônica. E, por isso, não manifestou efeitos plasmônicos na região do visível e infravermelho próximo. Porém, para os sistemas com acréscimo de ácidos orgânicos, estes mostraram ligeiras diferenças em seus espectros.

Na síntese 1, quando foram adicionados os ácidos orgânicos no sistema exfoliado ($\text{MoO}_{3\text{exf}}$) e monitoramento por 5 h, apenas o ácido ascórbico (Aas) manifestou efeito plasmônico. Quando foi realizado outro teste, aplicando o $\text{MoO}_{3\text{exf}}$ + AO no micro-ondas, o sistema manifestou sinais plasmônicos para o AL, AM e AT. Tais sinais de absorção são próximos entre si, porém o do ácido láctico (AL) foi o que manifestou uma cor mais intensa.

O mesmo foi observado na síntese 2, porém quando estes foram adicionados o MoO_3 + água + AO diretamente no micro-ondas, apenas o AL, AM e AT mostraram os sinais de absorção de aproximadamente entre 690 e 1000 nm, enquanto para o dobro de AT, o pico foi centrado em 800 nm, com uma cor muito mais intensa. Tais valores de absorção são similares aos reportados nas referências da Tabela 7, para o MoO_{3-x} .

Essas ligeiras diferenças de absorção, podem estar relacionadas a diferenças estequiométricas, a síntese 1, mostra um sistema mais diluído com uma maior proporção de ácidos orgânicos, quando comparado com a síntese 2 (um sistema mais concentrado). A hipótese sugerida advém no tempo diferente de síntese (e na potência utilizada no equipamento), o que a repetição posterior dessas sínteses com outras análises pode ajudar nesse quesito.

Tabela 7 - Comparação dos espectros UV-Vis-NIR das sínteses 1 e 2.

SISTEMA	UV-Vis-NIR $\text{MoO}_{3\text{exf}}$	UV-Vis-NIR MoO_{3-x}	REFERÊNCIAS
SÍNTESE 1	Não apresenta absorção	$\text{MoO}_3\text{ exf/Aas}$ (750-800 nm)	ETMAN <i>et al.</i> , 2019 LI, R <i>et al.</i> , 2018
		$\text{MoO}_3\text{ exf/AL}$ (690, 820 e 1000 nm)	
		$\text{MoO}_3\text{ exf/AM}$ (600, 800, 990 nm)	
		$\text{MoO}_3\text{ exf/AT}$ (600, 800, 980 nm)	
SÍNTESE 2	Não apresenta absorção	MoO_3/AL (690, 1000 nm)	SHARMA, <i>et al.</i> , 2018 SUN <i>et al.</i> , 2021
		MoO_3/AM (690, 1000 nm)	
		MoO_3/AT (690, 1000 nm)	
		$\text{MoO}_3/\text{AT (1:2)}$ (800 nm)	

Fonte: Própria.

Então, em condições normais, o ácido ascórbico foi o único composto capaz de reduzir o MoO_3 (quando exfoliado). Este é um composto solúvel em meio aquoso, um forte agente redutor (antioxidante). Os AL, AM e AT, propiciaram a redução do MoO_3 , obtendo mudanças de coloração apenas na síntese em micro-ondas, relativos à redução do cátion de Mo^{6+} a Mo^{5+} . Os dados desses espectros convergem com os da literatura, mostrado na seção teórica sobre as propriedades ópticas do MoO_3 (e na Tabela 7).

Segundo o trabalho de Sun *et al.*, (2021), que sintetizou 2-D MoO_2 , com sinal de absorção no UV-Vis em torno de 808 nm, foi equivalente ao sistema $\text{MoO}_3/\text{AT (1:2)}$ da síntese 2, podendo ser um indicativo de que houve uma redução completa do sistema (a Mo^{4+}). Pois, foi o único sinal de absorção apresentado por esse sistema, e que também teve a

cor mais intensa e formação de corpo de fundo. Além disso, Li, R *et al.*, (2018) expõe que o aumento da quantidade de H^+ no meio, acarreta numa maior redução de cátions do óxido. Portanto, isso pode explicar porque na síntese 2, uma maior quantidade de agente redutor em um tempo de reação maior no micro-ondas, possa ter levado a uma redução máxima do sistema $MoO_3 + AT$ (1:2).

Assim, do ponto de vista óptico, os valores de *band gap* obtidos das sínteses e organizados na Tabela 8, ajudam a entender a dinâmica de redução. Como apontado na literatura, a diminuição dos valores de *band gap* do óxido acarreta numa redução do MoO_3 a MoO_{3-x} (BALENDHRAN *et al.*, 2013; GUO, Cang *et al.*, 2019). Desse modo, na síntese 1, o sistema com AL foi o que apresentou o menor valor de *band gap*, e o que apresentou a maior intensidade na cor azul. Enquanto na síntese 2, o sistema com o dobro de AT apresentou o menor valor, além de uma cor tendendo para um preto.

Tabela 8 - Comparação dos valores de *band gap* das sínteses 1 e 2.

SISTEMA		Band gap (eV)	REFERÊNCIAS
SÍNTESE 1	MoO_3 exf	3,46	YUN et al., 2017 SONG et al., 2017
	MoO_3 exf /Aas	3,14	
	MoO_3 exf /AL	3,33	
	MoO_3 exf /AM	3,57	
	MoO_3 exf /AT	3,48	
SÍNTESE 2	MoO_3 exf	2,66	HE E YAO, 2003 De MELO <i>et al.</i> , 2019
	MoO_3 /AL	2,62	
	MoO_3 /AM	2,83	
	MoO_3 /AT	2,89	
	MoO_3 /AT (1:2)	1,40	

Fonte: Própria.

Por fim, as análises por DRX e Raman, obtidos da síntese 1, mostraram como as nanofolhas da fase α - MoO_3 foram exfoliadas em reator micro-ondas. E como a participação do ácido ascórbico alterou a estrutura das nanofolhas, contribuindo para a formação de vacâncias de oxigênio, que segundo o trabalho de Wei *et al.*, (2023) leva ao deslocamento dos picos de DRX para menores ângulos.

A partir dessas informações, e do fato de que para a redução do MoO_3 em micro-ondas apenas o ácido láctico (AL), ácido málico (AM) e o ácido tartárico (AT), conseguiram reduzir o óxido. Estes apresentam em sua estrutura grupos hidroxilas adjacentes ao carbono do grupo carboxílico. O mecanismo proposto na seção 5.4, mostrou como estrategicamente a radiação

micro-ondas não apenas atua em moléculas como água (com dipolo), mas também na densidade de carga da estrutura dos ácidos (que em meio aquoso estão ionizadas), e, indiretamente, na possibilidade da quebra e ordenamento das ligações. E, desse modo, liberando componente gasoso (CO_2 da descarboxilação) e reduzindo o óxido, convergindo com o mecanismo fotocrômico do MoO_3 apresentado no trabalho de He e Yao (2003).

6 CONCLUSÃO

O seguinte trabalho propôs a síntese do óxido de molibdênio não-estequiométrico (MoO_{3-x}) por exfoliação líquida do MoO_3 em reator micro-ondas mediado por ácidos orgânicos (acético, cítrico, málico, láctico, tartárico e succínico), investigando tais sistemas como possíveis agentes redutores. Destes, foi possível obter o MoO_{3-x} com a adição do ácido málico, láctico e tartárico, apenas quando o sistema foi exfoliado em micro-ondas.

Percebe-se que a priori, os objetivos propostos para a execução desse trabalho foram alcançados. Pois foi realizado um estudo do processo da síntese por exfoliação líquida do MoO_3 em reator micro-ondas, com e sem a adição de ácidos orgânicos, avaliando alguns parâmetros de síntese, com testes preliminares e tempo de estabilização do sistema. Foi analisado também o processo da redução, com a proposição de um mecanismo para explicar o fenômeno. E caracterizados por análise óptica no UV-Vis-NIR, e análise estrutural com DRX e Raman. Portanto, por meio de um processo de síntese simples, versátil e com uso de reagentes comerciais, foi possível obter nanofolhas de MoO_{3-x} em meio aquoso, com a aplicação de ácidos orgânicos em baixas quantidades, em sínteses indo de 30 a 60 minutos.

Como propostas futuras, para o aprimoramento desse trabalho, está a realização de análises que confirmem e/ou complementem as hipóteses aqui sugeridas, como a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês “FTIR”), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises de XPS, que são fundamentais para se entender os estados de oxidação apresentados. E por fim, estudos de análise de Absorção de gás para compreender área superficial das nanofolhas exfoliadas do MoO_3 .

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W.; JONES, Loretta. **Princípios de química - questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- BALENDHRAN, S. *et al.* Enhanced charge carrier mobility in two-dimensional high dielectric molybdenum oxide. **Advanced Materials**, 2013. v. 25, n. 1, p. 109–114.
- CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. ed. John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- CAMPOS-GONZALEZ, E. *et al.* Characterization of MoO₃ thin films deposited by laser ablation. **Materials Letters**, 2020. v. 277, p. 128-355.
- CHANDOUL, F. *et al.* Change of the properties of nanostructured MoO₃ thin films using gamma-ray irradiation. **Ceramics International**, 2018. v. 44, n. 11, p. 12483–12490.
- CHANG, K. P.; CHEN, U. S.; SHIH, H. C. Size-controlled MoO₃ nanoslabs synthesized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Electrochemical and Solid-State Letters**, 2007. v. 10, n. 3, p. 111–113.
- CHEN, Ye *et al.* Two-Dimensional Metal Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. **Chemical Reviews**, 2018. v. 118, n. 13, p. 6409–6455.
- CHEN, Yu'an; WANG, B. Effects of deposition parameters on structures and photoluminescence of MoO_{3-x} nanomaterials grown by CVD. **Optical Materials**, 2019. v. 92, n. April, p. 150–155.
- DING, D. *et al.* MoO_{3-x} quantum dots for photoacoustic imaging guided photothermal/photodynamic cancer treatment. **Nanoscale**, 2017. v. 9, n. 5, p. 2020–2029.
- DOMENICI, V. *et al.* New composite films based on MoO_{3-x} nanowires aligned in a liquid single crystal elastomer matrix. **Journal of Materials Science**, 2011. v. 46, n. 10, p. 3639–3645.
- DORNELLES, K. A. Absortância solar de superfícies opacas: Métodos de determinação e base de dados para tintas látex acrílica e PVA. **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas. Tese de Doutorado. Campinas**, 2008. n. April 2008.
- DUDLEY, G. B.; RICHERT, R.; STIEGMAN, A. E. On the existence of and mechanism for microwave-specific reaction rate enhancement. **Chemical Science**, 2015. v. 6, n. 4, p. 2144–2152.
- ESCOBAR, J., *et al.* Synthesis and characterization of Mo-blue-based sulfided CoMo catalysts for guaiacol HDO. **Journal of Applied Research and Technology**. 2022. 20(3), p. 331-346.
- ETMAN, A. S. *et al.* Facile Water-Based Strategy for Synthesizing MoO_{3-x} Nanosheets:

Efficient Visible Light Photocatalysts for Dye Degradation. **ACS Omega**, 2018. v. 3, n. 2, p. 2201–2209.

ETMAN, A.S. *et al.* Molybdenum Oxide Nanosheets with Tunable Plasmonic Resonance: Aqueous Exfoliation Synthesis and Charge Storage Applications. **Advanced Functional Materials**, 2019. v. 29, n. 4, p. 1–13.

FJELLVÅG, Ø. S. *et al.* Crystallization, Phase Stability, and Electrochemical Performance of β -MoO₃ Thin Films. **Crystal Growth and Design**, 2020. v. 20, n. 6, p. 3861–3866.

FORNARO, A.; COICHEV, N. Ácido L-ascórbico: reações de complexação e de óxido-redução com alguns íons metálicos de transição. **Química Nova**. 1998. v. 21, n. 5, p. 642-650.

FORTUNY, M. *et al.* Principal applications of microwaves in production and refining of petroleum. **Química Nova**, 2008. v. 31, n. 6, p. 1553–1561.

GAVRILOVA, N. *et al.* Synthesis of molybdenum blue dispersions using ascorbic acid as reducing agent. **Colloids and Interfaces**, 2020. v. 4, n. 2, p. 15–17.

GEZAHEGN, Y. A. *et al.* Dielectric properties of water relevant to microwave assisted thermal pasteurization and sterilization of packaged foods. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 2021. v. 74, n. April, p. 102837.

GHASEMI, B. *et al.* Structural and optical properties of nanocrystalline MoO₃ thin films grown by thermal oxidation of sputtered molybdenum films. **Inorganic and nano-metal chemistry**. 2020. p 1-9.

GOUZERH, P.; CHE, M. From Scheele and Berzelius to Müller: Polyoxometalates (POMs) revisited and the “missing link” between the bottom up and top down approaches. **Actualité Chimique**, 2006. n. 298, p. 9–22.

GREINER, M. T. *et al.* Metal/metal-oxide interfaces: How metal contacts affect the work function and band structure of MoO₃. **Advanced Functional Materials**, 2013. v. 23, n. 2, p. 215–226.

GUMEROVA, N. I.; ROMPEL, A. Synthesis, structures and applications of electron-rich polyoxometalates. **Nature Reviews Chemistry**, 2018. v. 2, n. 2.

GUO, Cang *et al.* Amorphous MoO_{3-x} nanosheets prepared by the reduction of crystalline MoO₃ by Mo metal for LSPR and photothermal conversion. **Chemical Communications**, 2019. v. 55, n. 83, p. 12527–12530.

HANLON, D. *et al.* Production of molybdenum trioxide nanosheets by liquid exfoliation and their application in high-performance supercapacitors. **Chemistry of Materials**, 2014. v. 26, n. 4, p. 1751–1763.

HAYES, B.; HAYES, B. L. Recent Advances in Microwave- Assisted Synthesis. **Aldrichimica acta**, 2015. v. 37 (2), n. January 2004, p. 66–76.

HE, T.; YAO, J. Photochromism of molybdenum oxide. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. 2003. v. 4. p. 125–143.

HU, S. *et al.* Cluster-based self-assembly route toward MoO₃ single-walled nanotubes. **Chemistry - A European Journal**, 2010. v. 16, n. 6, p. 1889–1896.

HUANG, P. R. *et al.* Impact of lattice distortion and electron doping on α -MoO₃ electronic structure. **Scientific Reports**, 2014. v. 4, n. November.

HUANG, Z. *et al.* Fabrication of graphitic carbon Nitride/Nonstoichiometric molybdenum oxide nanorod composite with the nonmetal plasma enhanced photocatalytic hydrogen evolution activity. **Journal of Colloid and Interface Science**. 2022. v. 606, p. 848–859.

HUTIN, M. *et al.* **Polyoxometalates: Synthesis and Structure - From Building Blocks to Emergent Materials**. [S.l.]: Elsevier Ltd., 2013. V. 2.

IMOA. **The International Molybdenum Association**. 2021. Disponível em: <<https://www.imoa.info/molybdenum-uses/molybdenum-chemistry-uses/molybdenum-compounds.php>> Acesso: 10 de janeiro de 2021.

INPAN, U. *et al.* Synthesis of Molybdenum Trioxide: Structure Properties and Sensing Film Preparation. **Applied Mechanics and Materials**, 2018. v. 879, p. 62–67.

INZANI, K. *et al.* Electronic properties of reduced molybdenum oxides. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2017. v. 19, n. 13, p. 9232–9245.

JACOB, J.; CHIA, L.; BOEY, F. Thermal and nonthermal interaction of microwave radiation with materials. **Journal of Materials Science**. 1995. vol. 30, no. 21, p. 5321–5327.

JUSTIN, P.; RANGA RAO, G. Methanol oxidation on MoO₃ promoted Pt/C electrocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2011. v. 36, n. 10, p. 5875–5884.

KHAN, A. Q. *et al.* Synthesis of molybdenum oxide-titanium dioxide nanocomposites with ultrashort laser ablation in water. **Optics Express**, 2017. v. 25, n. 12, p. A539.

KIM, D. L.; KIM, H. J. Review on optical and electrical properties of oxide semiconductors. **Oxide-based Materials and Devices**, 2010. v. 7603, p. 760313.

KUMAR, N. *et al.* Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. **FlatChem**, 2021. v. 27, n. January, p. 100224.

KUNG, H. H. **TRANSITION METAL OXIDES : Surface Chemistry and Catalysis**. [S.l.]: [s.n.], 1989. v. 45.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5 ed. inglesa. Editora Edgard Blücher Ltda. pp. 24, 217, 360-370. 1999.

LEE, Y. J. *et al.* In situ chemical oxidation of ultrasmall MoO_x nanoparticles in suspensions. **Journal of Nanotechnology**, 2012. v. 2012, p. 3–8.

LEFEBVRE, F. **Polyoxometalates Encapsulated in Inorganic Materials: Applications in Catalysis**. [S.l.]: Elsevier B.V., 2013.

LI, R. *et al.* Molybdenum oxide nanosheets meet ascorbic acid: Tunable surface plasmon resonance and visual colorimetric detection at room temperature. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, 2018. v. 259, p. 59–63.

LIPPERT, W. Gmelin's Handbook of Inorganic Chemistry. **Journal of Chemical Documentation**, 1970. v. 10, n. 3, p. 174–180.

LIU, T. *et al.* Self-assembly in aqueous solution of wheel-shaped Mo₁₅₄ oxide clusters into vesicles. **Nature**, 2003. v. 426, n. 6962, p. 59–62.

LOUNIS, S. D. *et al.* Defect chemistry and Plasmon physics of colloidal metal oxide Nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry Letters**, 2014. v. 5, n. 9, p. 1564–1574.

MEDURI, P. *et al.* MoO_{3-x} Nanowire Arrays As Stable and High-Capacity Anodes for Lithium Ion Batteries. 2012. p. 1784–1788.

MICHAILOVSKI, A.; PATZKE, G. R. Hydrothermal synthesis of molybdenum oxide based materials: Strategy and structural chemistry. **Chemistry - A European Journal**, 2006. v. 12, n. 36, p. 9122–9134.

MÜLLER, A. *et al.* Molybdenum Blue: A 200 Year Old Mystery Unveiled. **Angewandte Chemie (International Edition in English)**, 1996. v. 35, n. 11, p. 1206–1208.

OBERMAYER, D. *et al.* Design and Performance Validation of a Conductively Heated Sealed-Vessel Reactor for Organic Synthesis. **Journal of Organic Chemistry**, 2016. v. 81, n. 23, p. 11788–11801.

O DE MELO *et al.* Optical and electrical properties of MoO₂ and MoO₃ thin films prepared from the chemically driven isothermal close space vapor transport technique. **Journal of Physics: Condensed Matter**. 2019. v. 31. n. 29, p. 295703–.

PHURUANGRAT, A. *et al.* Electrochemical hydrogen evolution over MoO₃ nanowires produced by microwave-assisted hydrothermal reaction. **Electrochemistry Communications**, 2009. v. 11, n. 9, p. 1740–1743.

RESSLER, T. *et al.* Bulk structural investigation of the reduction of MoO₃ with propene and the oxidation of MoO₂ with oxygen. **Journal of Catalysis**, 2002. v. 210, n. 1, p. 67–83.

SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, 2002. v. 25, n. 4, p. 660–667.

SCANLON, D. O. *et al.* Theoretical and experimental study of the electronic structures of MoO₃ and MoO₂. **Journal of Physical Chemistry C**, 2010. v. 114, n. 10, p. 4636–4645.
SERAIN, C. Soluble Molybdenum. **Society**, 2000. v. 33, n. 1, p. 2–10.

SHARMA, A. K. *et al.* Two dimensional α -MoO_{3-x} nanoflakes as bare eye probe for hydrogen peroxide in biological fluids. **Analytica Chimica Acta**, 2018. v. 1015, p. 58–65.

- SIVAKUMAR, R. *et al.* An electrochromic device (ECD) cell characterization on electron beam evaporated MoO₃ films by intercalating/deintercalating the H⁺ ions. **Current Applied Physics**, 2007. v. 7, n. 1, p. 76–86.
- SMITH, R. J. *et al.* Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions. **Advanced Materials**, 2011. v. 23, n. 34, p. 3944–3948.
- SONG, Y. *et al.* Aqueous synthesis of molybdenum trioxide (h-MoO₃, α-MoO₃·H₂O and h-/α-MoO₃ composites) and their photochromic properties study. **Journal of Alloys and Compounds**, 2017. v. 693, p. 1290–1296.
- SUN, Z. *et al.* Two-Dimensional MoO₂ Nanosheet Composite Hydrogels with High Transmittance and Excellent Photothermal Property for Near-Infrared Responsive Actuators and Microvalves. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2021. v. 13, n. 28, p. 33404–33416.
- TAPAS, A. R. *et al.* Microwaves in drug discovery and development: A review. **International Journal of PharmTech Research**, 2009. v. 1, n. 4, p. 1039–1050.
- WANG, Lina *et al.* Rapid microwave-assisted hydrothermal synthesis of one-dimensional MoO₃ nanobelts. **Materials Letters**, 2016. v. 164, p. 623–626.
- WANG, Y. Y. *et al.* Combination-Responsive MoO_{3-x}-Hybridized Hyaluronic Acid Hollow Nanospheres for Cancer Phototheranostics. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2018. v. 10, n. 49, p. 42088–42101.
- WEI, Z. *et al.* Microwave-exfoliated 2D oligo-layer MoO_{3-x} nanosheets with outstanding molecular adsorptivity and room-temperature gas sensitivity on ppb level. **Chemical Engineering Journal**, 2023. v. 454, n. P3, p. 140076.
- WOOSTER, N. The crystal structure of Molybdenum Trioxide, MoO₃.1931. **Journal Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**. 2015. 504-512.
- WU, F. *et al.* MoO_{3-x} nanosheets-based platform for single NIR laser induced efficient PDT/PTT of cancer. **Journal of Controlled Release**, 2021. v. 338, n. July, p. 46–55.
- WU, S.; HOU, H.; XUE, X. Quad-band microwave absorbers based on MoO_{3-x}@MWCNT with tunable morphologies for multifunctional multiband absorption. **Carbon**, 2023. v. 201, n. September 2022, p. 1160–1173.
- WU, Wei *et al.* Two-Dimensional Nanosheets by Rapid and Efficient Microwave Exfoliation of Layered Materials. **Chemistry of Materials**, 2018. v. 30, n. 17, p. 5932–5940.
- WU, Wenzhuo *et al.* Amorphous-MoO_{3-x}/MoS₂ heterostructure: In situ oxidizing amorphization of S-vacancy MoS₂ for enhanced alkaline hydrogen evolution. **Chemical Communications**, 2020. v. 56, n. 93, p. 14701–14704.
- YAKUNOV, A. V.; BILYIY, M. M.; NAUMENKO, A. P. Long-Term Structural Modification of Water under Microwave Irradiation: Low-Frequency Raman Spectroscopic Measurements. **Advances in Optical Technologies**, 2017. v. 2017.

YUN, J. *et al.* Aligning the Band Structures of Polymorphic Molybdenum Oxides and Organic Emitters in Light-Emitting Diodes. **Physical Review Applied**, 2017. v. 7, n. 2, p. 1–8.

ZAKHAROVA, G. S. *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis and electrochemical studies of α - and h-MoO₃. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 2018. v. 22, n. 12, p. 3651–3661.

ZEHR, B. D.; VANKUREN, J. P.; MCMAHON, H. M. Inorganic Microwave Digestions Incorporating Bases. **Analytical Chemistry**, 1994. v. 66, n. 13, p. 2194–2196.

ZHAO, Ye *et al.* Preparation of MoO₃ nanostructures and their optical properties. **Journal of Physics Condensed Matter**, 2003. v. 15, n. 35.

ZHOU, E. *et al.* Facile synthesis of MoO₂ nanoparticles as high performance supercapacitor electrodes and photocatalysts. **Ceramics International**, 2016. v. 42, n. 2, p. 2198–2203.

ZOLLFRANK, C. *et al.* Antimicrobial activity of transition metal acid MoO₃ prevents microbial growth on material surfaces. **Materials Science and Engineering C**, 2012. v. 32, n. 1, p. 47–54.

APÊNDICE A

1 ESTUDO DA EXFOLIAÇÃO DO MoO_3 EM MICRO-ONDAS SOB IRRADIAÇÃO GAMA.

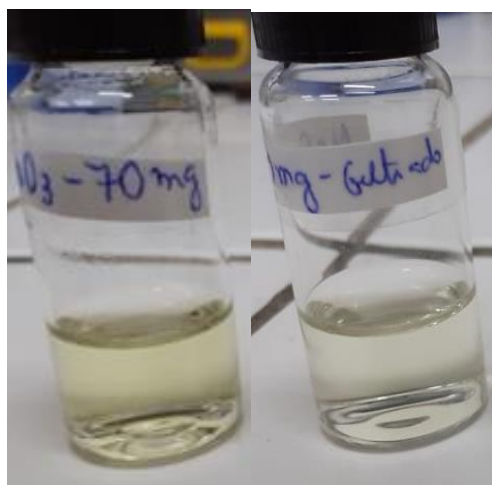
As atividades de pesquisa durante o período do mestrado, também buscou investigar a exfoliação e redução do MoO_3 comercial submetido a irradiação gama, uma forma de radiação de elevada energia, e consequentemente ionizante. Para a irradiação dos sistemas, foi usado o irradiador Gammacell 220 excell, com fonte de cobalto-60 (Co^{60}), com taxa de dose para o irradiador antigo C-60 varia de 5 mGy a 1 Gy, enquanto o Irradiador Gammacell 220 Excel aplicado para sistemas acima de 10 Gy.

1.1 Síntese do MoO_3 _{exf} em micro-ondas e submetidos a irradiação gama

Além do uso da técnica de micro-ondas, baixa energia, verificamos também a possibilidade de redução do MoO_3 através da radiação gama. Desse modo, para a síntese da dispersão do MoO_3 exfoliado, foi preparado dois sistemas com diferentes composições: 20 mg e 70 mg do óxido comercial (MoO_3), misturados em 20 mL e 15 mL de água deionizada, respectivamente, colocados em um vaso de reação de vidro (de 80 mL). Posteriormente, os dois sistemas foram transferidos para um reator micro-ondas (CEM Discovery), a 120°C de temperatura, 200 psi de pressão, por 60 min de reação continua em agitação magnética, com potência variando de 0 a 200 W. A modulação do equipamento, envolveu um tempo inicial de aquecimento do reator em volta de 15 min, seguidos de 60 min de reação continua em agitação magnética, e por fim, com 20 minutos de resfriamento do equipamento.

Foram transferidas 3 mL do MoO_3 amarelo exfoliado, das sínteses de 20 mg e 70 mg de MoO_3 em meio aquoso no reator micro-ondas (Figura 40), para recipientes de vidro borato, devidamente rotulados e fechados com tampa e septo. Em seguida, submetidas a diferentes doses de radiação gama (γ). O sistema a 20 mg de MoO_3 foi irradiado, no departamento de energia nuclear da UFPE, na faixa de 5 mGy a 2 kGy, com taxa de dose para o irradiador antigo C-60 de 1,078 Gy/h, enquanto o Irradiador Gammacell 220 Excel de 1,422 kGy/h, Figura 41, e obtido seu espectro de absorção UV-Vis-NIR, Figura 42.

Figura 40 - Diferentes sistemas sintetizados em micro-ondas 70 mg e 20 mg.



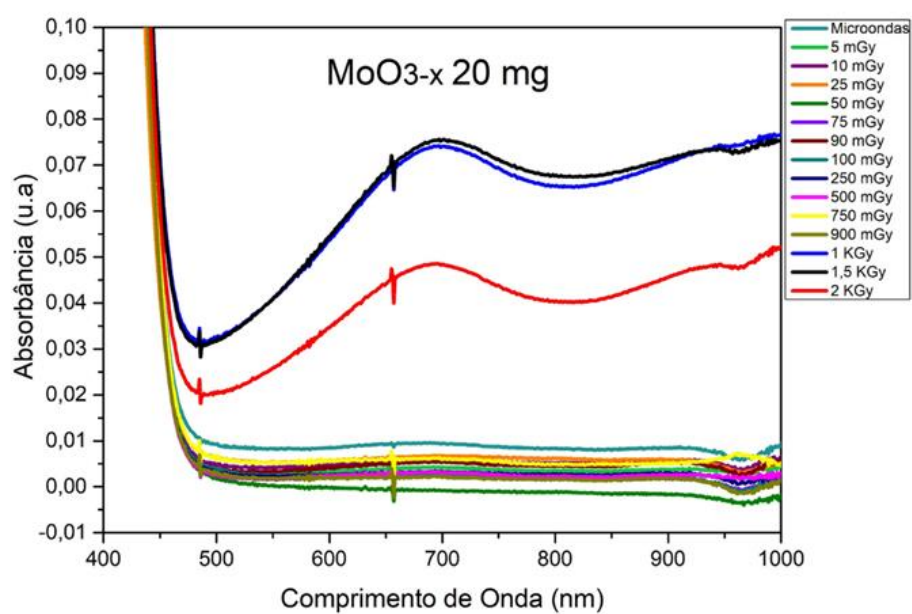
Fonte: Própria.

Figura 41 - Diferentes sistemas sintetizados e irradiados por radiação gama.



Fonte: Própria.

Figura 42 - UV-Vis- NIR dos sistemas sintetizados e irradiados por radiação gama.

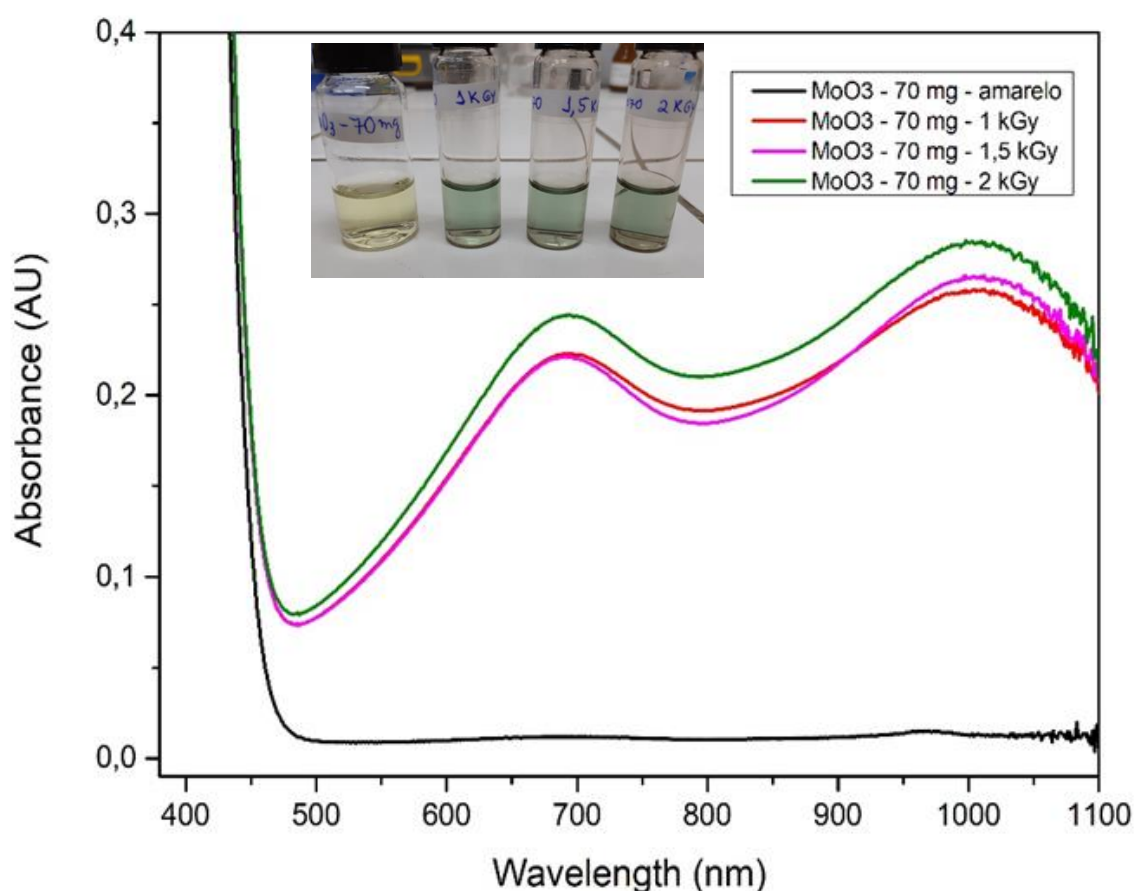


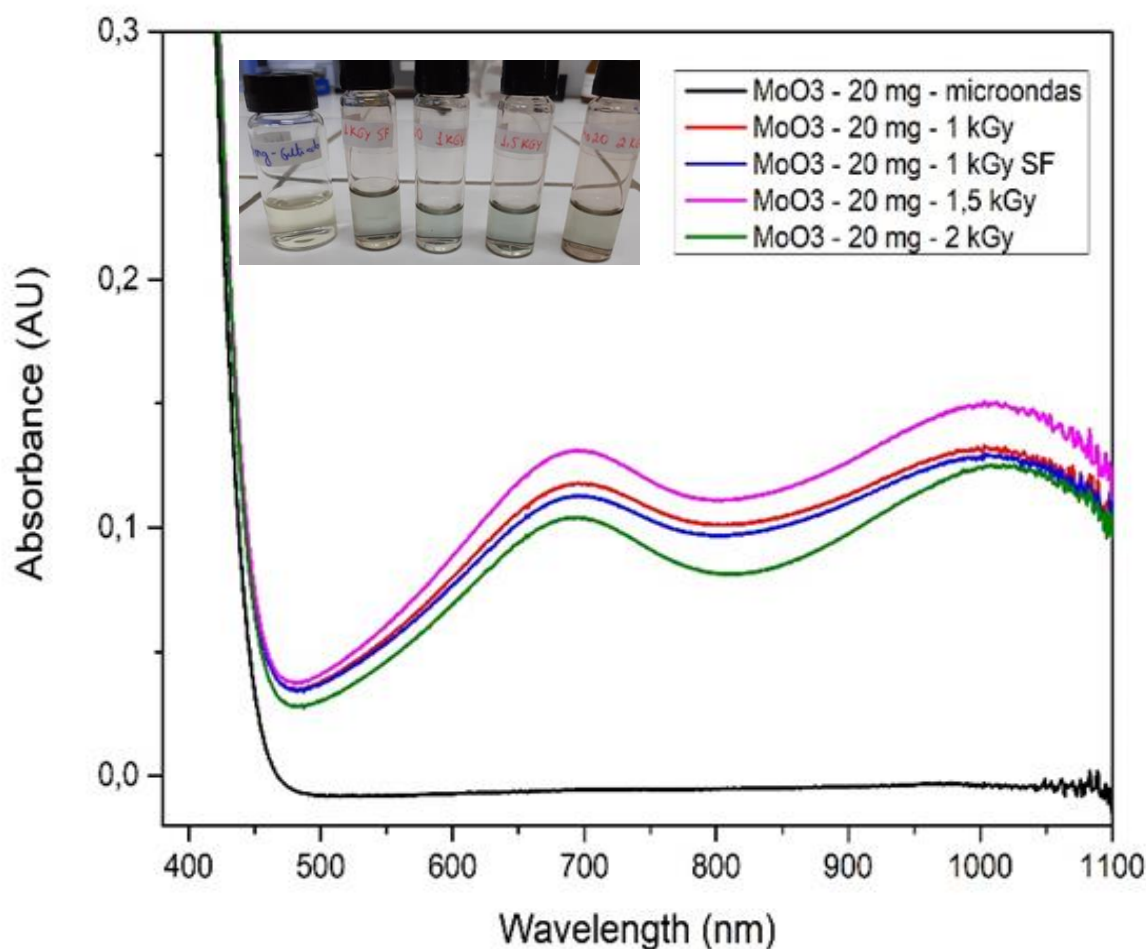
Fonte: Própria.

Sendo assim, é importante observar que a suspensão estável e homogênea formada por irradiação não-ionizante (micro-ondas), apresenta picos de absorção, como resposta a irradiação gama (γ) na mesma região, sem a necessidade de agentes redutores, nas faixas de 1 kGy, 1,5 kGy e 2 kGy. Atribuindo a influência da radiação micro-ondas, tanto na separação das nanofolhas como na orientação do óxido lamelar; somado a interação da radiação ionizante no MoO_3 e solvente. Sendo então, um indicio do processo ter contribuído para facilitar a formação de vacâncias de oxigênio, por geração de defeitos estruturais.

Ou seja, a radiação micro-ondas, em conjunto com a elevada temperatura e pressão pelo reator, permitiu a exfoliação (a separação das nanofolhas), por intercalação de água entre as camadas. Enquanto que, por irradiação gama na produção de radicais livres, como picos de absorção centrados em 690 nm e ao redor de 1000 nm, Figura 43, cujos sistemas foram irradiados na taxa de 1.406 kGy/h.

Figura 43 - UV-Vis- NIR dos sistemas sintetizados e irradiados por radiação gama.





Fonte: Própria.

O estudo mostrou também que o MoO_{3exf} é um sistema estável, pois sínteses realizadas há quase 2 anos continuaram exfoliadas. E quando novamente submetidas à irradiação respondiam a mudança de cor (com a mesma região de absorção ao obter o UV-Vis-NIR). Ou seja, são reduzidos, posteriormente oxidadas e, se submetido ao mesmo processo de irradiação são reduzidos novamente. Portanto, isso mostra a estabilidade do MoO₃ exfoliado no micro-ondas, e como ele pode se tornar um ponto de partida, seja para micro-ondas, ou mesmo para a irradiação gama.

APÊNDICE B

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTO ENVOLVENDO O TEMA.

Figura 44 - Certificado de apresentação em congresso em 2021.



Fonte: Própria

Figura 45 - Abstract submetido para congresso em 2021.

Synthesis of MoO_{3-x} by aqueous exfoliation in microwave reactor mediated by organic acids.

Joana D'arc dos Santos Barbosa¹, Aldebarã Fausto Ferreira¹, Walter Mendes de Azevedo¹

¹Universidade Federal de Pernambuco (*Departamento de Química Fundamental*)

e-mail: dark.barbosa120@gmail.com

Reduced molybdenum oxide (MoO_{3-x}) is an important material with a wide range of applications (eg., catalysis, analytical chemistry and sensors). Its obtention have been made by solvothermal, hydrothermal, Pd-catalyzed hydrogenation methods and more [1,2]. Recently, was demonstrate the obtention of MoO_{3-x} by ascorbic acid reduction [1]. Thus, the aim of this work was investigating the possibility of exfoliated molybdenum trioxide to be reduced by organic acids under microwave radiation. For this purpose, an aqueous dispersion of 20 mg of MoO_3 in 20 mL deionized water was exfoliated with the addition of organic acid (acetic, succinic, citric, lactic, malic or tartaric acid) in 1:1 molar ratio of carboxylic group to molybdenum, in the microwave reactor to 60 min under 120 °C. UV-Vis measurements doesn't shows absorption peaks between 400 to 1000 nm to water exfoliated MoO_3 , presenting an yellow color. The MoO_3 exfoliated and reacted with organic acids presents absorption peaks in 685 nm and 1000 nm to lactic, malic and tartaric acids, presenting a blue color. The 2:1 ratio reaction with tartaric acid shows a 840 nm centered plasmonic absorption, related to the intervalence-charge transfer of Mo^{VI} to Mo^{V} [3]. The colloidal solutions were lyophilized and the powder were analyzed by SEM, FTIR, Raman and XRD. Those results demonstrate that was possible reduce the exfoliated MoO_3 by organic acids with microwave assistance which is related to molecules with carboxyl and side hydroxyl groups.

Acknowledgments:

This work was supported by CNPq.

References:

- [1] Li, R., An, H., Huang, W., & He, Y. *Sensors and Actuators B* 259,59-63 (2018).
- [2] Etman, A. S. *Stockholm University*, Sweden (2019).
- [3] He, T., Yao, J. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4,125-14 (2003).

Figura 46 - Poster apresentado para congresso em 2021.

