



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO – UFPE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA – CCEN  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS – PGMTR

VALÉRIA REJANE SILVA BRITO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , ZIF-8,  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  E  
 $\text{MoO}_3@ZIF-8$  APLICADOS EM ATIVIDADES BACTERICIDA E CATALÍTICA

Recife

2019

VALÉRIA REJANE SILVA BRITO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , ZIF-8,  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  E  
 $\text{MoO}_3@ZIF-8$  APLICADOS EM ATIVIDADES BACTERICIDA E CATALÍTICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de doutora em Ciência de Materiais.

**Área de concentração:** Materiais não metálicos

**Orientador:** Prof. Dr. Severino Alves Junior

**Co-orientadora Externa:** Dra. Cristiane Kelly de Oliveira

**Co-orientador Externo:** Prof. Dr. Paulo Neilson Marques dos Anjos

Recife

2019

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

B862s Brito, Valéria Rejane Silva  
Síntese e caracterização de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , @ZIF-8,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ @ZIF-8 E  $\text{MoO}_3$ @ZIF-8 aplicados em atividades bactericida e catalítica / Valéria Rejane Silva Brito. – 2018.  
121 f.: il., fig., tab.

Orientador: Severino Alves Junior  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.  
CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2019.  
Inclui referências e apêndices.

1. Trióxido de molibdênio. 2. Híbridos. 3. MOF. 4. Concentração mínima inibitória. I. Alves Junior, Severino (orientador). II. Título.

620.11                      CDD (22. ed.)                      UFPE-FQ 2019-54

VALÉRIA REJANE SILVA BRITO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , ZIF-8,  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  E  
 $\text{MoO}_3@ZIF-8$  APLICADOS EM ATIVIDADES BACTERICIDA E CATALÍTICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de doutora em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 31/07/2019

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Severino Alves Junior (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Dr. Rogério Tavares Ribeiro (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Dra. Silvany de Souza Araújo (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelas oportunidades que tem me proporcionado.

A minha mãe Damiana e ao meu companheiro Aluiz, pela força, paciência, apoio e incentivo. Sem vocês minha caminhada ao longo desses anos de universidade teria sido muito mais difícil e árdua.

A FACEPE pela bolsa concedida.

Ao meu orientador professor Dr. Severino Alves Júnior pela orientação, ideias, confiança depositada em mim e paciência, principalmente nesses últimos meses.

Ao meu co-orientador professor Dr. Paulo Neilson Marques dos Anjos (UESC) pelas análises termogravimétricas e pela orientação.

A professora Dra Gláucia Manuella de Souza Lima (Departamento de Antibióticos – UFPE) e Amanda Maria da Silva pela realização dos testes antimicrobianos.

A professora Dra. Ivani Malvestiti (Departamento de Química Fundamental – UFPE) e a Dra. Cristiane Oliveira pela realização dos ensaios catalíticos e pelas orientações nesses últimos meses de trabalho.

Ao Gian Carlos Silva Duarte (Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE), a Tércila e Otavio (Departamento de Física – UFPE) pelas análises de difração de raios X.

Ao professor Dr. Walter Mendes de Azevedo (UFPE) por liberar o uso do laboratório para usar o equipamento electrospinning. E aos amigos Gricirene e Aluiz pela ajuda na produção dos filmes finos.

Ao professor Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão, Dr. Leonis Lourenço da Luz, Msc. Roberta Cláudia Santos Neves e Dra. Cecília pelas dúvidas sanadas que foram surgindo ao longo desta pesquisa e ajuda na interpretação de alguns resultados.

Ao Dr. Marcos Vínicius da Silva Paula pela ajuda na publicação da patente gerada deste trabalho.

Ao professor Dr. Bráulio Silva Barros (UFPE) pela ajuda na interpretação dos resultados de difração de raios X.

Aos técnicos Elaine e Elias (Central Analítica do Departamento de Química – UFPE), Sérgio (Departamento de Física – UFPE) e José Yago pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A Diego Maradona e ao Laboratório de Combustíveis (LAC) pelas análises de infravermelho.

Ao Aldebarã Fausto pelas análises de espectroscopia Raman.

Ao Leandro Araújo de Azevedo, Edson e ao Laboratório PNC pelas análises de UV-Vis.

Aos amigos e colegas do BSTR e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o andamento desta pesquisa.

Pela aerodinâmica a abelha não deveria conseguir voar.  
Mas como ela não sabe disso, voa do mesmo jeito (ASH;  
MARY KAY, 1994, p. 9).

## RESUMO

O trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) e a bronze de molibdênio de hidrogênio ( $\text{H}_x\text{MoO}_3$ ) são óxidos baseados em Mo, sendo que o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  é caracterizado pela coloração azul no material. A ZIF-8 é uma subclasse das MOFs, formadas pela com íons  $\text{Zn}^{2+}$  e o ligante 2-metilimidazol. A junção da ZIF-8 com óxidos de molibdênio trazem perspectivas interessantes para as aplicações. Tais materiais possuem uma ampla gama de aplicações que vão desde sensores químicos e biológicos, células fotovoltaicas, eletrodos de bateria, revestimentos fotossensíveis, entre outros. Neste trabalho foram realizados obtidos o  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , ZIF-8 e os híbridos  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  a serem utilizados em revestimentos de superfícies e em atividade catalítica na reação de alilação. O  $\text{MoO}_3$  e o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  foram sintetizados por dois métodos diferentes, sendo o método I obtido por reação hidrotermal, contendo os ligantes ácido melítico para a síntese do  $\text{MoO}_3$  e ácido cítrico para o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ . Neste método, o  $\text{MoO}_3$  foi sintetizado em seis (6) dias e o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  entre dois (2) a seis (6) dias. O método II sintetizou o  $\text{MoO}_3$  e o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  com peróxido de hidrogênio e hidrazina, respectivamente. A ZIF-8 foi sintetizada pelo método solvotermal utilizando o metanol como solvente, sendo adotada metodologia já estabelecida na literatura. Os híbridos de  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  foram sintetizadas com metodologias semelhantes ao adotado para a ZIF-8.  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  foi sintetizado com proporção Mo:Zn de 1:2 e 14,7:1 e o  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  com proporção de 1:2. As caracterizações mostraram que foi possível sintetizar o  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  pelos dois métodos utilizados. Sendo que o método de síntese II obteve materiais com morfologias mais uniformes e com tamanho menor. E os resultados das caracterizações realizadas para os híbridos mostraram que a ZIF-8 foi depositada com sucesso na superfície dos óxidos. Os materiais sintetizados foram usados para o estudo das atividades bactericida e catalítica. Para as atividades bactericidas foram realizadas testes de concentração mínima inibitória (CMI) e concentração mínima bactericida (CMB) e posteriormente foram eletrofiadas por *electrospinning*. De todas as amostras analisadas, a CMI do  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  e o híbrido  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  mostrou-se mais satisfatória. Com isso, foi proposto que os materiais podem ser utilizados para o revestimento de superfícies, uma vez que eles podem ser facilmente transformados em filmes finos. Com relação ao testes catalíticos, as amostras testadas como catalisadores foram os  $\text{MoO}_3$ , ZIF-8 e  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2 e 14,7:1) via mecanoquímica e solução em reação de alilação da acetofenona com aliltrifluoroborato de potássio. Os rendimentos foram considerados de moderados a bons para as reações via mecanoquímica. Diante dos resultados obtidos, concluímos que os materiais sintetizados

apresentam uma atividade bactericida satisfatória, além de catalisar as reações e alilação da acetofenona com aliltrifluoroborato de potássio.

**Palavras-Chave:** Trióxido de molibdênio. Híbridos. MOF. Concentração mínima inibitória. Reação de alilação.

## ABSTRACT

The molybdenum trioxide ( $\text{MoO}_3$ ) and hydrogen molybdenum bronze ( $\text{H}_x\text{MoO}_3$ ) are Mo-based oxides, and  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  is characterized by the blue color in the material. ZIF-8 is a subclass of MOFs formed by  $\text{Zn}^{2+}$  ions and the 2-methylimidazole linker. The combination of ZIF-8 with molybdenum oxides brings interesting perspectives to applications. Such materials have a wide range of applications ranging from chemical and biological sensors, photovoltaic cells, battery electrodes, photosensitive coatings, among others. In this work were obtained  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , ZIF-8 and hybrids  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  and  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  to be used in surface coatings and catalytic activity. In the allylation reaction.  $\text{MoO}_3$  and  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  were synthesized by two different methods, being method I obtained by hydrothermal reaction, containing melitic acid ligands for  $\text{MoO}_3$  synthesis and citric acid for  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ . In this method,  $\text{MoO}_3$  was synthesized in six (6) days and  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  between two (2) to six (6) days. Method II synthesized  $\text{MoO}_3$  and  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  with hydrogen peroxide and hydrazine, respectively. ZIF-8 was synthesized by the solvothermal method using methanol as a solvent, adopting a methodology already established in the literature. The  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  and  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  hybrids were synthesized with similar methodologies to that adopted for ZIF-8.  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  was synthesized with Mo: Zn ratio of 1:2 and 14.7:1 and  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  with 1:2 ratio. The characterizations showed that it was possible to synthesize  $\text{MoO}_3$  and  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  by the two methods used. The synthesis method II obtained materials with more uniform morphologies and smaller size. And the results of the characterizations performed for the hybrids showed that ZIF-8 was successfully deposited on the oxide surface. The synthesized materials were used for the study of bactericidal and catalytic activities. For bactericidal activities, minimum inhibitory concentration (MIC) and minimum bactericidal concentration (MBC) tests were performed and then electrophilized by electrospinning. Of all the samples analyzed, the  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  MIC and  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  were more satisfactory. Thus, it has been proposed that materials can be used for surface coating as they can easily be made into thin films. Regarding the catalytic tests, the samples tested as catalysts were the  $\text{MoO}_3$ , ZIF-8 and  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2 and 14.7:1) via mechanochemical and solution with potassium allyltrifluoroborate reaction. Yields were considered moderate to good for mechanochemical reactions. Given the results obtained, we conclude that the synthesized materials have a satisfactory bactericidal activity, besides catalyzing the reactions and allylation of acetophenone with potassium allyltrifluoroborate.

**Keywords:** Molybdenum trioxide. Hybrids. MOF. Minimum inhibitory concentration. Allylation reaction.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação das estruturas do MoO <sub>3</sub> . (a) 1D, (b) 2D e (c) 3D.....	30
Figura 2 –	Estrutura da célula unitária para a rede de MoO <sub>3</sub> . A simetria octaédrica está em destaque.....	30
Figura 3 –	Estrutura do $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> .....	31
Figura 4 –	Octaedro distorcido mostrando a distância das ligações Mo – O (Å) na estrutura $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> . ....	31
Figura 5 –	Estrutura do $\beta$ -MoO <sub>3</sub> .....	32
Figura 6 –	Estrutura do h-MoO <sub>3</sub> .....	33
Figura 7 –	Desidratação de trióxido de molibdênio, MoO <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O. Os círculos cheios representam as moléculas de água. ....	34
Figura 8 –	Diagrama de níveis de energia do MoO <sub>3</sub> e MoO <sub>3-x</sub> . ....	36
Figura 9 –	Reações de oxidação seletiva nas faces do catalisador MoO <sub>3</sub> . ....	41
Figura 10 –	Estrutura do azul de molibdênio. (a) menor fragmento com um átomo metálico e sua esfera de coordenação, isto é, com um dos 70 ligantes H <sub>2</sub> O; (b) representação space-filling (as cores azul e azul claro representam os átomos de Mo e as cores vermelhas, os átomos de oxigênio; (c) esquema da estrutura de vesícula de uma nanoroda em solução aquosa. As nanorodas estão destacadas na inserção. ....	42
Figura 11 –	Representação esquemática das camadas duplas octaédricas de Mo-O das fases de H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . Círculos preenchidos e vazios referem-se aos átomos Mo e O, respectivamente.....	43
Figura 12 –	Representação esquemática das estruturas: (a) Fase I; (b) Fase II; (c) Fase III; (d) Fase IV. Círculos preenchidos, vazios e pontilhados referem-se aos átomos Mo, O e H, respectivamente. ....	44
Figura 13 –	Alguns recipientes selados utilizados no método hidrotermal. (a) tubos de parede com vidro espesso com tampas de Teflon; (b) autoclaves de aço inox com recipiente interno de Teflon; (c) tubos de Teflon jaquetados revestido com cerâmica. ....	46
Figura 14 –	Representação das estruturas das MOFs. ....	47
Figura 15 –	Estrutura cristalina de ZIF-8: Zn (poliédrica), N (esfera) e C (linha).....	48
Figura 16 –	Instrumentos utilizados para síntese hidrotermal. (a) Reator de Teflon com a capa metálica; (b) Forno programável. ....	59

Figura 17 –	Ilustração do procedimento para realização da Concentração Mínima Inibitória (CMI).....	64
Figura 18 –	Modelo de electrospinning usado. ....	65
Figura 19 –	Fotografia das amostras de MoO <sub>3</sub> e H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> pela síntese I. (a) H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> sintetizado em 2 dias; (b) H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> sintetizado em 3 dias; (c) H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> sintetizado em 4 dias; (d) H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> sintetizado em 5 dias; (e) H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> sintetizado em 6 dias; (f) MoO <sub>3</sub> sintetizado em 6 dias. ....	69
Figura 20 –	Fotografia das amostras de MoO <sub>3</sub> e H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> pela síntese II. (a) MoO <sub>3</sub> ; (b) H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> .....	70
Figura 21 –	Fotografia das amostras de ZIF-8. ....	70
Figura 22 –	Fotografia das amostras de MoO <sub>3</sub> @ZIF-8 e H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> @ZIF-8. (a) MoO <sub>3</sub> @ZIF-8; (b) H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> @ZIF-8. ....	71
Figura 23 –	Difratograma de DRX das amostras de MoO <sub>3</sub> e H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . (∇) Fase MoO <sub>3</sub> ; (◆) Fase H <sub>0,5</sub> MoO <sub>3</sub> . ....	72
Figura 24 –	Difratograma de DRX ampliado das amostras de MoO <sub>3</sub> e H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . ....	73
Figura 25 –	Curvas de TG das amostras de MoO <sub>3</sub> e H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . ....	75
Figura 26 –	Imagens de MEV do MoO <sub>3</sub> e H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> da Síntese I. (a) H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> sintetizado em 2 dias; (b) H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> sintetizado em 3 dias; (c) H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> sintetizado em 4 dias; (d) H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> sintetizado em 5 dias; (e) H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> sintetizado em 6 dias; (f) MoO <sub>3</sub> sintetizado em 6 dias. ....	76
Figura 27 –	Imagens de MEV do H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> sintetizado em 2 dias da Síntese I. (a) magnitude x2000 (ao lado destaque para a área circulada em vermelho); (b) magnitude x6000.....	77
Figura 28 –	Imagens de MEV do H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> sintetizado em 3 dias da Síntese I. ....	78
Figura 29 –	Imagens de MEV do H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> sintetizado em 4 dias da Síntese I. (a) magnitude 10 kx; (b) magnitude 10,7 kx. ....	78
Figura 30 –	Imagens de MEV do H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> da Síntese I. (a) sintetizado em 5 dias; (b) sintetizado em 6 dias. ....	79
Figura 31 –	Imagens de MEV do MoO <sub>3</sub> e H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> da Síntese II. (a) MoO <sub>3</sub> ; (b) H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . ....	79
Figura 32 –	Espectros FTIR das amostras de MoO <sub>3</sub> e H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> .....	80
Figura 33 –	Espectros de absorção do MoO <sub>3</sub> e H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> .....	82
Figura 34 –	Espectro de absorção do H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> (6 dias) da síntese I após 37 dias. Ao lado recorte do espectro a partir de 457 nm.....	83

Figura 35 –	Espectro Raman do $\text{MoO}_3$ e $\text{H}_x\text{MoO}_3$ .....	84
Figura 36 –	Difratograma de DRX da amostra de ZIF-8. ....	86
Figura 37 –	Curva de TG da amostra de ZIF-8. ....	86
Figura 38 –	Imagens de MEV da ZIF-8. ....	87
Figura 39 –	Espectro FTIR da ZIF-8. ....	88
Figura 40 –	Espectro de absorção da ZIF-8.....	88
Figura 41 –	Difratograma de DRX dos híbridos de $\text{MoO}_3@ZIF-8$ com proporção Mo:Zn de 1:2 e 14,7:1 e $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ com proporção Mo:Zn de 1:2. ....	89
Figura 42 –	Curva de TG dos híbridos de $\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2 e 14,7:1) e $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2). ....	91
Figura 43 –	Imagens de MEV de (a) $\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2), (c) $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2) e (e) $\text{MoO}_3@ZIF-8$ (14,7:1), com adição de PVP. Espectro de EDX de (b) $\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2), (d) $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2) e (f) $\text{MoO}_3@ZIF-8$ (14,7:1), com adição de PVP. ....	92
Figura 44 –	Imagens de MEV dos híbridos de (a) $\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2) e (b) $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2), sem adição de PVP.....	93
Figura 45 –	Ilustração do mecanismo de reação sobre o crescimento homogêneo de ZIF-8 nas superfícies de $\text{MoO}_3$ e $\text{H}_x\text{MoO}_3$ .....	94
Figura 46 –	Espectro FTIR dos híbridos $\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2) e $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2). ...	95
Figura 47 –	Espectros de absorção dos híbridos $\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2 e 14,7:1) e $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2). (a) região entre 160 a 1100 nm e (b) região entre 180 a 480 nm.....	95
Figura 48 –	Imagens de MEV de nanofibras produzidas por electrospinning de (a) $\text{H}_x\text{MoO}_3$ (1:2) e (c) $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2). Espectro de EDX de (b) $\text{H}_x\text{MoO}_3$ (1:2) e (d) $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2).....	99
Figura 49 –	Reação de alilação de acetofenona por alitrifluoroborato de potássio.....	100
Figura 50 –	(a) $^1\text{H}$ RMN e (b) $^{13}\text{C}$ RMN do 2-fenilpent-4-en-ol.....	101
Figura 51 –	(a) Mudança de coloração do $\text{MoO}_3$ em função do tempo durante a reação de alilação em solução; (b) Espectro de Uv-Vis do $\text{MoO}_3$ antes e após a catálise e $\text{H}_x\text{MoO}_3$ antes da catálise.....	102
Figura 52 –	Fotografia dos catalisadores após o término de cada reação. Sc: sem catalisador; M: $\text{MoO}_3$ ; Z: ZIF-8; MZ: $\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2). ....	104
Figura 53 –	(b) Difratograma de DRX do $\text{MoO}_3$ ; (c) Imagens de MEV do $\text{MoO}_3$ após a reação mecanoquímica. ....	105

Figura 54 – Espectro de absorção por reflectância difusa do  $\text{MoO}_3$  antes e após a catálise mecanoquímica. .... 105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Estados de oxidação e estereoquímica do molibdênio. ....	28
Tabela 2 –	Reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais. ....	58
Tabela 3 –	Parâmetros do electrospinning utilizados para os filmes de $H_xMoO_3$ e $H_xMoO_3@ZIF-8$ dispersos cada um em 10% de PVA. ....	65
Tabela 4 –	Distâncias interplanares do $MoO_3$ e $H_xMoO_3$ calculadas a partir de $d_{(0\ 2\ 0)}$ , $d_{(0\ 4\ 0)}$ e $d_{(0\ 6\ 0)}$ .....	74
Tabela 5 –	Distâncias interplanares dos híbridos $MoO_3@ZIF-8$ e $H_xMoO_3@ZIF-8$ calculadas a partir de $d_{(1\ 1\ 1)}$ , $d_{(0\ 2\ 0)}$ e $d_{(0\ 4\ 0)}$ .....	90
Tabela 6 –	CMI e CMB do $MoO_3$ , $H_xMoO_3$ , ZIF-8, $MoO_3@ZIF-8$ e $H_xMoO_3@ZIF-8$ . .	96
Tabela 7 –	Conversões das reações de alilação de acetofona por aliltrifluoroborato de potássio.....	103
Tabela 8 –	Conversões das reações de alilação de acetofenona com aliltrifluoroborato de potássio catalisadas pelo híbrido $MoO_3@ZIF-8$ (14,7:1). ....	106

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

0D	Zero dimensão
$^{13}\text{C}$ RMN	Ressonância Magnética Nuclear de carbono
1D	Unidimensional
$^1\text{H}$ RMN	Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio
2D	Bidimensional
$2\theta$	Ângulo de Bragg
3D	Tridimensional
Å	Angström
ABTS	2,2'-azino-bis (3-etilbenzoatiazolin)-6-ácido sulfônico
$\text{A}_x\text{MoO}_3$ ou $\text{H}_x\text{MoO}_3$	Bronze de molibdênio ou óxido misto de molibdênio
BET	Brunauer, Emmett, Teller
$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$	Ácido melítico
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Ácido cítrico
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Diclorometano
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CFU	Unidade Formadora de Colônia
CG	Cromatografia Gasosa
CIP	Ciprofloxicina
CLSI	<i>Clinical and Laboratory Standards Institute</i>
CMB	Concentração mínima bactericida
CMI	Concentração Mínima Inibitória
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Óxido de cromo (III)
CS	Quitosana
DRX	Difração de Raios X
DMF	Dimetilformamida
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimétrica Derivada
$e^-$	elétron
EDX	Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
EPR	Ressonância de Spin Eletrônico
eV	elétron-volt
Exc	excitação

FACEPE	Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
$h$	constante de Planck
h	hora
$H^+$ ou $H_3O^+$	íon hidrônio
$h^+$	buraco
$H_2MoO_4$ ou $MoO_3 \cdot H_2O$	Ácido molibdico
$H_2O$	Água
HCl	Ácido clorídrico
HEP G2	Célula neoplásica do fígado
$HNO_3$	Ácido nítrico
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
K	Kelvin
KBr	Brometo de potássio
kg	Quilograma
K	Átomo de potássio
kV	Quilovolt
M	Molar
MBC	<i>Minimum Bactericidal Concentration</i>
MCF-7	Células de câncer de mama
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	Miligrama
min	minutos
MIC	<i>Minimum Inhibitory Concentration</i>
mL	Mililitro
mM	Milimolar
mmol	Milimol
$MnO_2$	Dióxido de manganês
Mo	Átomo de molibdênio
$MoCl_5$	Cloreto de molibdênio (V)
MOFs	<i>Metal-organic frameworks</i>
$MoO_3$	Trióxido de molibdênio

MoO <sub>3-x</sub>	Óxido de molibdênio deficiente de oxigênio
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ou MoO <sub>6</sub>	Ânion de molibdato
MoS <sub>2</sub>	Dissulfeto de molibdênio
MTT	3-(4,5-dimetilazol-2-il)-2,5-difenil brometo de tetrazólico
NaOH	Hidróxido de sódio
NiO	Óxido de níquel (II)
nm	Nanomêtro
O <sup>2-</sup>	Ânion oxigênio
°C	Graus Celsius
OH <sup>-</sup>	Hidróxido
PbMoO <sub>4</sub>	Molibdato de chumbo
PEDOTs	Poli (3,4-etilenodioxítiofeno)
PEO	Óxido de polietileno
pH	Potencial hidrogeniônico
PM	Peso Molecular
PVA	Poli(vinil álcool)
PVP	Polivinilpirrolidona
ReO <sub>3</sub>	Trióxido de rênio
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ródio (III)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
rpm	Rotações por minuto
SrTiO <sub>3</sub>	Titanato de estrôncio
TG ou TGA	Análise termogravimétrica
Ti <sup>+</sup>	Íon titânio
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
UESC	Universidade Estadual de Santa Cruz
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível
V	Volt
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de Vanádio
W	Watt
WO <sub>3</sub>	Trióxido de tungstênio
XPS	espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (do inglês,

ZIFs	<i>X-ray photoelectron spectroscopy)</i>
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	<i>Zeolitic imidazolate frameworks</i>
$\lambda$	Nitrato de zinco hexa hidratado
$\mu\text{g}$	Comprimento de onda
$\mu\text{L}$	Micrograma
$\nu$	Microlitro
	Frequência de radiação

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	23
1.1	OBJETIVOS .....	26
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	27
2.1	NANOMATERIAIS .....	27
2.2	TRÍOXIDO DE MOLIBDÊNIO .....	27
2.3	ESTRUTURA CRISTALINA DO MoO <sub>3</sub> .....	29
<b>2.3.1</b>	<b>Estrutura ortorrômbica (<math>\alpha</math>-MoO<sub>3</sub>)</b> .....	30
<b>2.3.2</b>	<b>Estrutura monoclínica (<math>\beta</math>-MoO<sub>3</sub>)</b> .....	32
<b>2.3.3</b>	<b>Estrutura hexagonal (<math>h</math>-MoO<sub>3</sub>)</b> .....	33
2.4	PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓTICAS DO MoO <sub>3</sub> .....	35
<b>2.4.1</b>	<b>Propriedades ópticas</b> .....	35
<b>2.4.2</b>	<b>Fenômenos Fotocrômico e electrocrômico</b> .....	36
<b>2.4.3</b>	<b>Propriedades catalíticas</b> .....	40
2.5	ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO AZUL .....	41
2.6	SÍNTESE DE MoO <sub>3</sub> .....	45
<b>2.6.1</b>	<b>Método hidrotermal</b> .....	45
2.7	MOFs - <i>ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS</i> .....	47
2.8	APLICAÇÕES .....	49
<b>2.8.1</b>	<b>Atividade Catalítica</b> .....	50
2.8.1.1	MoO <sub>3</sub> e H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> .....	50
2.8.1.2	ZIF-8 .....	52
<b>2.8.2</b>	<b>Atividade Biológica</b> .....	53
2.8.2.1	MoO <sub>3</sub> .....	53
2.8.2.2	ZIF-8 .....	56
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	58
3.1	REAGENTES .....	58
3.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	59
<b>3.2.1</b>	<b>Síntese do trióxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>)</b> .....	59
3.2.1.1	Síntese I .....	59
3.2.1.2	Síntese II .....	60
<b>3.2.2</b>	<b>Síntese do H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub></b> .....	60
3.2.2.1	Síntese I .....	60

3.2.2.2	Síntese II .....	61
<b>3.2.3</b>	<b>Síntese da ZIF-8 .....</b>	<b>61</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Síntese dos híbridos MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 e H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>@ZIF-8.....</b>	<b>61</b>
3.2.4.1	MoO <sub>3</sub> @ZIF-8 e H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> @ZIF-8 com proporção Mo:Zn de 1:2 .....	62
3.2.4.1	MoO <sub>3</sub> @ZIF-8 com proporção Mo:Zn de 14,7:1 .....	62
3.3	ATIVIDADE BACTERICIDA .....	62
<b>3.3.1</b>	<b>Preparação do inóculo.....</b>	<b>63</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Protocolo para a Concentração Mínima Inibitória (CMI).....</b>	<b>63</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Protocolo para a Concentração Mínima Bactericida (CMB).....</b>	<b>64</b>
3.4	NANOFIBRAS POR <i>ELECTROSPINNING</i> .....	65
3.5	TESTES CATALÍTICOS DE REAÇÃO DE ALILAÇÃO .....	66
3.6	CARACTERIZAÇÃO DAS MATERIAIS SINTETIZADOS.....	66
<b>3.6.1</b>	<b>Difração de Raios-X de pó.....</b>	<b>66</b>
<b>3.6.2</b>	<b>Análise termogravimétrica.....</b>	<b>67</b>
<b>3.6.3</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>67</b>
<b>3.6.4</b>	<b>Espectroscopia de absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>68</b>
<b>3.6.5</b>	<b>Espectroscopia ultravioleta/visível (UV-Vis).....</b>	<b>68</b>
<b>3.6.6</b>	<b>Espectroscopia Raman .....</b>	<b>68</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>69</b>
4.1	SOBRE A SÍNTESE DOS MATERIAIS.....	69
<b>4.1.1</b>	<b>Síntese I para obtenção do MoO<sub>3</sub> e H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>.....</b>	<b>69</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Síntese II para obtenção do MoO<sub>3</sub> e H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> .....</b>	<b>69</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Síntese da ZIF-8 .....</b>	<b>70</b>
<b>4.1.4</b>	<b>Síntese dos híbridos MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 e H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>@ZIF-8.....</b>	<b>71</b>
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO MoO <sub>3</sub> E H <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> .....	71
<b>4.2.1</b>	<b>Difração de Raios-X.....</b>	<b>71</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Análise termogravimétrica.....</b>	<b>75</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>76</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Espectroscopia de absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>79</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Espectroscopia ultravioleta/visível (UV-Vis).....</b>	<b>81</b>
<b>4.2.6</b>	<b>Espectroscopia Raman .....</b>	<b>83</b>
4.3	CARACTERIZAÇÃO DA ZIF-8.....	85

4.3.1	<b>Difração de Raios X</b> .....	85
4.3.2	<b>Análise termogravimétrica</b> .....	86
4.3.3	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	87
4.3.4	<b>Espectroscopia de absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	87
	<b>4.3.5 Espectroscopia ultravioleta/visível (UV-Vis)</b> .....	88
4.4	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS HÍBRIDOS MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 E H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>@ZIF-8</b> ..	89
4.4.1	<b>Difração de Raios X</b> .....	89
4.4.2	<b>Análise termogravimétrica</b> .....	90
4.4.3	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	91
4.4.4	<b>Espectroscopia de absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	94
4.4.5	<b>Espectroscopia ultravioleta/visível (UV-Vis)</b> .....	95
4.5	<b>ATIVIDADE BACTERICIDA</b> .....	96
4.6	<b>NANOFIBRAS POR <i>ELECTROSPINNING</i></b> .....	99
4.7	<b>ATIVIDADE CATALÍTICA</b> .....	100
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	107
5.1	<b>PERSPECTIVAS</b> .....	109
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	110
	<b>APÊNDICE A – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES DO CAPÍTULO 4</b> .....	120
	<b>APÊNDICE B – PATENTE DEPOSITADA</b> .....	121

## 1 INTRODUÇÃO

O trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) é um semicondutor tipo n estável com *band gap* de aproximadamente 2,39 – 2,9 eV (SONG, P. et al., 2013; ALSAIF et al., 2014; FAKHRI; NEJAD, 2016; YAN et al., 2016). As fases cristalinas que o  $\text{MoO}_3$  pode apresentar são: ortorrômbica ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ), monoclinica ( $\beta\text{-MoO}_3$ ) e hexagonal ( $h\text{-MoO}_3$ ), sendo a fase  $\alpha\text{-MoO}_3$  considerada termodinamicamente estável e as fases  $\beta\text{-MoO}_3$  e  $h\text{-MoO}_3$  metaestável (ALSAIF et al., 2014; NAGABHUSHANA; SAMRAT; CHANDRAPP, 2014). Dependendo das condições de síntese, o cristal de  $\text{MoO}_3$  pode possuir morfologias do tipo placas hexagonais ou retangulares, fio, tubos, bastões, cinto, folhas finas, flores, esferas ocas, entre outras (SONG, L. et al., 2012; SONG, P., 2013; CHIANG; YEH, 2014; MA et al., 2015; FAKHRI; NEJAD, 2016).

O  $\text{MoO}_3$  tem amplas aplicações, algumas delas podem ser como catalisadores, sensores de gás, eletrodos de bateria e atividade biológica (FANG et al. 2008; FAKHRI; NEJAD, 2016). O desempenho das aplicações depende do tipo de morfologia que o óxido apresenta, dessa forma, é necessário haver um controle de síntese, verificando principalmente a temperatura da reação, tempo de síntese e presença ou não de *templates* orgânicos (FANG et al. 2008).

Com isso, o  $\text{MoO}_3$  pode ser sintetizado por métodos físicos e químicos, os quais incluem as rotas hidrotermais, solvotermais, sol gel, ablação a laser, combustão, entre outras (FANG et al., 2008; DEKI et al., 2009; CHIANG; YEH, 2014; NAGABHUSHANA; SAMRAT; CHANDRAPP, 2014). Escolher um método de síntese adequado torna-se necessário para que a fase responsável pela formação de compostos com estados de oxidação inferior ao *bulk* (+6) seja sintetizado. Além disso, haja controle de morfologias específicas, tamanhos, estruturas de cristal e dopantes (NAGABHUSHANA; SAMRAT; CHANDRAPP, 2014).

Os óxidos de molibdênio podem formar compostos não-estequiométrico, também chamados de óxidos mistos ou óxidos azuis, através da redução de soluções acidificadas de molibdatos ou pela suspensão aquosa de  $\text{MoO}_3$  (COTTON et al., 1999; LEE, 1999). O óxido de molibdênio azul possui esse nome devido a coloração azul do pó e é caracterizado pela redução parcial de Mo para um estado de oxidação inferior (LEE, 1999; HU et al., 2008; ALSAIF et al.; 2014). Na literatura, o óxido de molibdênio azul costuma ser designado pelas fórmulas  $\text{A}_x\text{MoO}_3$  (A = íons hidrogênio, metal alcalino ou  $\text{Ti}^+$ ) ou  $\text{MoO}_{3-x}$ , onde  $0 < x \leq 2$  (HU et al., 2008; SHA et al., 2009; DOMENICI et al., 2011).

Dependo do teor de hidrogênio no  $H_xMoO_3$ , o material terá colorações e propriedades diferentes, porém, as estruturas cristalinas serão semelhantes ao  $MoO_3$  *bulk* (CHEN et al., 2008; HU et al., 2008; SHA et al., 2009). Existem quatro fases diferentes de  $H_xMoO_3$ , sendo a fase I o teor de hidrogênio varia de 0,23 a 0,40, a fase II de 0,85 a 1,04, a fase III de 1,55 a 1,72 e a fase IV de 2,0 (EDA; SUKEJIMA; SOTANI, 2001; BRAÏDA; ADAMS; CANADELL, 2005; HU et al., 2008).

A *Zeolitic Imidazole Framework* (ZIF) é uma subclasse do *Metal Organic Framework* (MOF) e consistem de materiais pororos semelhantes as zeólitas. As ZIFs são constituídas por íons de zinco ou cobalto ligados de forma tetraédrica através do ligante 2-metilimidazol (CRAVILLON et al., 2011; VASCONCELOS et al., 2012). A ZIF-8 pode ser aplicada no armazenamento de gás, adsorção de  $CO_2$ , separação de alcano/alceno e catálise heterogênea, entre outros. A combinação de  $MoO_3$  com ZIF-8 pode gerar um material com propriedades melhores que os materiais individuais (CRAVILLON et al., 2011; LU et al., 2012; LEE et al., 2015). Pensando nisso e sabendo o  $MoO_3$  pode ser aplicado nas áreas biológica e catalítica que foi desenvolvido dois híbridos, um baseado no  $MoO_3$  e ZIF-8 e o outro no  $H_xMoO_3$  e ZIF-8, que podem ser utilizados em ambas as áreas (FAKHRI; NEJAD, 2016; SHAF AEI et al., 2013).

Na área biológica, estudos mostraram que o molibdênio e seus compostos possuem baixa citotoxicidade e elevada biocompatibilidade para os organismos humanos, animais e plantas. Além disso, o  $MoO_3$  exibe excelentes atividades antimicrobiana e antioxidante (FAKHRI; NEJAD, 2016; SHAF AEI et al., 2013; 2016). Com relação a atividade biológica dos compostos de  $H_xMoO_3$ ,  $MoO_3@ZIF-8$  e  $H_xMoO_3@ZIF-8$  até o presente momento não foram encontrados pesquisas relacionadas com estes compostos.

Com isso, o óxido de molibdênio pode ser um material viável para ser usado como agente antimicrobiano para a modificação de superfícies de materiais inanimados (ZOLLFRANK et al., 2012; SHAF AEI et al., 2013; 2016). Os materiais com as superfícies modificadas podem ser utilizadas em indústria, unidades de saúde, tratamento de água, saneamento, embalagens de alimentos, transportes públicos ou outros locais com frequência grande de pessoas (ZOLLFRANK et al., 2012; SHAF AEI et al., 2013).

Uma superfície modificada com uma substância que possui propriedades antimicrobianas é usada em ambientes com frequência alta de pessoas evitar ou diminuir as infecções relacionadas a serviços de saúde (IRAS). As IRAS são uma das principais causas de doenças que afetam pacientes hospitalizados, as quais podem levar a morte (EMORI; GAYNES, 1993; HERWALDT et al., 2006).

Outra aplicação bastante comum para os  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  e a ZIF-8 é na catálise. O  $\text{MoO}_3$  tem sido bastante utilizado como catalisador em reações de oxidação parcial de alcenos, oxidação seletiva de hidrocarbonetos, conversão do  $\text{NO}_x$  a nitrogênio, conversão de metanol a formaldeído, processos de hidrogenação, entre outras reações comumente usadas na indústria ou em pesquisas acadêmicas (RESSLER et al., 2002; MIZUSHIMA et al., 2007; DISKUS et al., 2012). Durante os processos de hidrogenação ocorre o fenômeno de derramamento de hidrogênio. Ao se utilizar o  $\text{MoO}_3$  como catalisador nesse tipo de processo há a formação do  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ . Quando isso ocorre pode haver um aumento da atividade catalítica (FEI et al., 2016).

A ZIF-8 é comumente empregada na catálise heterogênea, na reação de redução de oxigênios durante o processo eletroquímico e reação de condensação de Knoevenagel (LEE et al., 2015; XUE et al., 2019). Com relação ao híbrido  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  existem publicações utilizando o híbrido como catalisador na degradação fotocatalítica do azul de metileno e em reações fotocatalíticas para redução de Cr (VI) (CIPRIAN et al., 2018; Zhang; Park, 2019). Enquanto que para o híbrido  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ , até o presente momento não foram encontrados pesquisas relacionadas a atividade catalítica com este composto.

Neste sentido, este trabalho apresenta métodos para sintetizar o  $\text{MoO}_3$ , a bronze de molibdênio de hidrogênio ( $\text{H}_x\text{MoO}_3$ ), a ZIF-8 e os híbridos  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ , buscando, ao final, comparar as atividades biológicas destes compostos a serem utilizados em revestimentos de superfícies. Além disso, buscou-se estudar a atividade catalítica do  $\text{MoO}_3$ , ZIF-8 e  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  através de reações de alilação da acetofenona com aliltrifluoroborato de potássio via mecanoquímica e solução. A escolha por esses materiais se deve ao fato de que esses compostos possuem uma ampla gama de aplicações e pelas suas propriedades.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Obtenção dos híbridos  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  e seus respectivos materiais isolados a serem utilizados em revestimentos de superfícies de materiais inanimados e atividade catalítica na reação de alilação.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Desenvolver rotas de síntese para os  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  de modo que os materiais adquiram tamanhos diferentes;
- Sintetizar a ZIF-8;
- Sintetizar os híbridos  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  com proporções Mo:Zn de 1:2 e 14,7:1 e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  com proporção Mo:Zn de 1:2;
- Analisar a atividade antimicrobiana dos  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , ZIF-8,  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  por meio das concentrações mínima inibitória (CMI) e concentrações mínima bactericida (CMB);
- Verificar o comportamento dos materiais quando são eletrofiados;
- Analisar a atividade catalítica do  $\text{MoO}_3$ , ZIF-8 e  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  por meio de reações de alilação da acetofenona com alitrifluoroborato de potássio via mecanoquímica e solução.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 NANOMATERIAIS

Os nanomateriais têm características estruturais na ordem de 1 nanômetro ( $10^{-9}$  m), com dimensão inferior a 100 nm. Podem ser metais, óxidos metálicos, cerâmicos, polímeros, compósitos, entre outros (KLAINE et al., 2008; CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2013; WANG et al., 2015). E podem possuir propriedades físicas e químicas novas ou melhoradas quando comparados aos seus respectivos materiais convencionais (*bulk*). Isso é conseguido através da mistura de vários componentes ou investigando o efeito sinérgico, como por exemplo, as propriedades ópticas, mecânicas, magnéticas, catalíticas, condutividade elétrica ou a bioatividade, permeação seletiva, adsorção, entre outras. Ao contrário dos materiais *bulk*, os fenômenos que podem ser encontrados nos materiais nanométricos envolvem os átomos interfaciais, devido a elevada razão superfície/volume característico desse tipo de sistema (BROWN; LEMAY JUNIOR; BURSTEN, 2005; KLAINE et al., 2008; LIN; HUANG; DUFRESNE, 2012; CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2013; SOUZA FILHO; SERRA, 2015).

Devido a estas propriedades especiais e ao seu alto valor, os nanomateriais têm ganhado cada vez mais espaço no mundo, com isso, tem se buscado projetar e construí-los com objetivos específicos para que tenham amplas aplicações (LIN; HUANG; DUFRESNE, 2012; ANDERSEN et al., 2016). Um exemplo disso é na nanomedicina, na qual tem se sintetizado novos materiais para uso em *drug delivery*, sistemas terapêuticos e diagnósticos de precisão. Com relação ao uso em *drug delivery* para o tratamento de câncer, as drogas antitumorais são carregadas nos nanomateriais para atingir o tecido doente, causando a morte do câncer. Antes de ser produzido em escala industrial, os nanomateriais são sintetizados em laboratórios de pesquisas em quantidades relativamente pequenas, em seguida são realizados vários ajustes nos materiais (WANG et al., 2015; ANDERSEN et al., 2016).

Outra aplicação de materiais nanométricos é em células fotovoltaicas, usadas para melhorar o desempenho e a eficiência dos mesmos. Os painéis solares fotovoltaicos são uma fonte de energia renovável, porém é necessário utilizar materiais não renováveis, como água, metais, energia, entre outros. Dessa forma, o uso de nanomateriais pode facilitar que a célula fotovoltaica supere a barreira de eficiência de materiais *bulk* (KIM et al., 2016).

### 2.2 TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO

O molibdênio apresenta configuração eletrônica no estado fundamental de  $[\text{Kr}]4d^55s^1$  (LEE, 1999; ATKINS; JONES, 2006). Possuindo uma variedade de estados de oxidação, sendo o +6 mais estável, e conseqüentemente uma variedade de compostos estequiométricos (COTTON et al., 1999; LEE, 1999). Com isso, o molibdênio é um dos elementos de transição com uma química bastante complexa. A Tabela 1 mostra os estados de oxidação, o número de coordenação e a geometria de alguns compostos de molibdênio (COTTON et al., 1999).

Tabela 1 – Estados de oxidação e estereoquímica do molibdênio.

<b>Estados de Oxidação</b>	<b>Número de coordenação</b>	<b>Geometria</b>	<b>Exemplos</b>
$\text{Mo}^{-\text{II}}$	5	?	$[\text{Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$
$\text{Mo}^0, d^6$	6	Octaédrico	$[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{I}]^-$ , $[\text{Mo}(\text{CN})_5\text{NO}]^{4-}$
$\text{Mo}^{\text{I}}, d^5$	6 <sup>a</sup>	Complexo $\pi$	$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Mo}^+$
$\text{Mo}^{\text{II}}, d^4$	7	Bipirâmide pentagonal	$[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{5-}$
	9	Cluster	$\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$
$\text{Mo}^{\text{III}}, d^3$	6	Octaédrico	$[\text{MoCl}_6]^{3-}$
	8	Dodecaédrico	$[\text{Mo}(\text{CN})_7(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$
$\text{Mo}^{\text{IV}}, d^2$	6	Octaédrico	$[\text{Mo}(\text{NCS})_6]^{2-}$
	6	Prisma Trigonal	$\text{MoS}_2$
	8	Dodecaédrico	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$
$\text{Mo}^{\text{V}}, d^1$	5	Bipirâmide Trigonal	$\text{MoCl}_5$ (g)
	6	Octaédrico	$\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ (s), $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$
	8	Dodecaédrico	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$
$\text{Mo}^{\text{VI}}, d^0$	4	Tetraédrico	$\text{MoO}_2\text{Cl}_2$
	5	?	$\text{MoOF}_4$
	6	Octaédrico	$\text{MoO}_6$ , $\text{MoF}_6$ , $\text{MoO}_3$ (distorcido)

Fonte: Adaptado de Cotton et al. (1999).

O molibdênio tem uma abundância na crosta terrestre de cerca de 10%. Enquanto que nos oceanos ele é muito abundante sob a forma do ânion  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Sob condições anaeróbicas e altas concentrações de enxofre, normalmente encontradas em fontes hidrotermais profundas, ele ocorre na forma de  $\text{MoS}_2$  (molibdenita). Além deste mineral, ocorre também como  $\text{PbMoO}_4$  (wulfenita) entre outros (COTTON et al., 1999; LEE, 1999; MENDEL, 2005).

Dentre os compostos estequiométricos de molibdênio que são conhecidos encontra-se o trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ). O  $\text{MoO}_3$  é um óxido de metal de transição, insolúvel em água e a temperatura ambiente é um sólido branco, característico de íon com configuração  $d^0$ , porém ao ser aquecido pode se tornar em um sólido amarelo ou verde, causado pelo surgimento de defeitos no retículo do sólido (COTTON et al., 1999; LEE, 1999; HE; YAO, 2003; MSDS; DEKI et al., 2009). Sua temperatura de fusão é de  $795\text{ }^\circ\text{C}$  e sua temperatura de ebulição é de  $1155\text{ }^\circ\text{C}$  (COTTON et al., 1999; LEE, 1999; MSDS). O  $\text{MoO}_3$  pode ser facilmente sublimado em temperaturas acima de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (BRAITHWAITE; HABER, 1994).

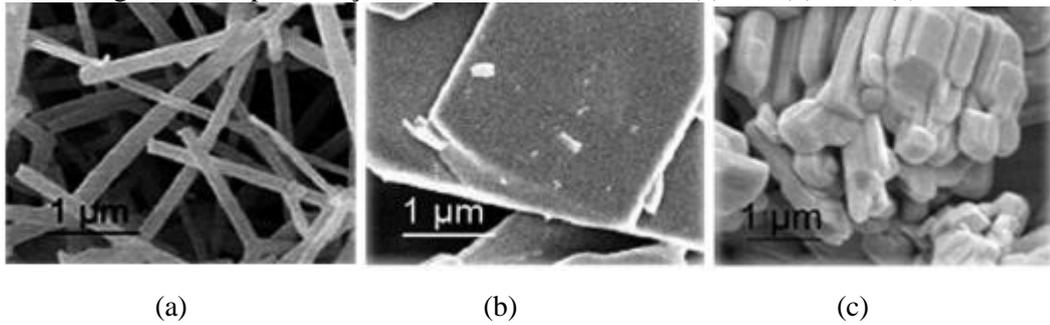
Os óxidos de molibdênio podem formar óxidos mistos, os quais são chamados de óxido azul. Os óxidos mistos ou óxidos de molibdênio azuis são obtidos reduzindo soluções acidificadas de molibdatos ou suspensões aquosas de  $\text{MoO}_3$  (COTTON et al., 1999; LEE, 1999). Na seção 2.5 deste capítulo, os óxidos de molibdênio azul serão melhor explicados.

### 2.3 ESTRUTURA CRISTALINA DO $\text{MoO}_3$

Os óxidos de molibdênio possuem estruturas 1D, 2D e 3D, mostrados na Figura 1 (SONG, L. et al. 2012). Nanomateriais unidimensionais (1D) de  $\text{MoO}_3$  geralmente possuem uma morfologia de nanofio, nanotubo, nanobastão, nanofibra e nanofita (SONG, L. et al. 2012; CHIANG; YEH, 2014; MA et al., 2015). Um material bidimensional (2D) normalmente tem a forma de camadas. Ao serem comparados com materiais 1D, os materiais 2D são mais flexíveis e têm mobilidade de carga (SONG, L. et al. 2012; CHIANG; YEH, 2014; ZHENG et al., 2015). Um exemplo de materiais 2D é o  $\alpha\text{-MoO}_3$ . Enquanto que um material tridimensional (3D) são normalmente chamados de nanopartículas (SONG, L. et al. 2012; CHIANG; YEH, 2014).

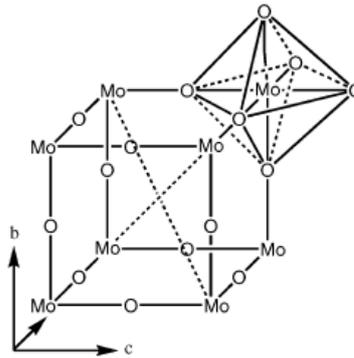
O cristal de  $\text{MoO}_3$  *bulk* possui três tipos de estruturas cristalinas: ortorrômbica ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ), monoclínica ( $\beta\text{-MoO}_3$ ) e hexagonal ( $h\text{-MoO}_3$ ) (HUSSAIN, 2001; DEKI et al., 2009; CHEN et al., 2010). A unidade base para todas estas estruturas é o octaedro  $\text{MoO}_6$ . Esse octaedro de  $\text{MoO}_6$  possui o Mo como átomo central cercado por seis átomos de oxigênio quase equidistantes, unidos por meio do compartilhamento de arestas (Figura 2). Entre esses octaedros existem canais que servem como sítios de ligação e intercalação para os íons móveis (DEKI et al., 2009; ANDERSSON; MAGNÉLI, 1950; HE; YAO, 2003).

Figura 1 – Representação das estruturas do MoO<sub>3</sub>. (a) 1D, (b) 2D e (c) 3D.



Fonte: Song et al. (2012).

Figura 2 – Estrutura da célula unitária para a rede de MoO<sub>3</sub>. A simetria octaédrica está em destaque.



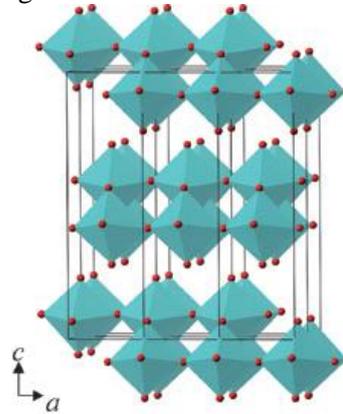
Fonte: He; Yao (2003).

### 2.3.1 Estrutura ortorrômbica ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>)

A fase cristalina ortorrômbica também é conhecida como fase  $\alpha$  ou  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>. É estável termodinamicamente, insolúvel em água e possui “estrutura em camadas, na qual cada átomo de Mo é cercado por um átomo de oxigênio octaédrico” (HUSSAIN, 2001 página 2700; CHEN et al., 2010; KALANTAR-ZADEH et al., 2010). Nessa estrutura há o compartilhamento de vértices de octaedros de MoO<sub>6</sub>, que também compartilham as arestas. Esse compartilhamento de arestas ocorre com pelo menos duas cadeias similares para formar camadas estequiométricas de MoO<sub>3</sub> no plano-*ab*, as quais são mantidas juntas por forças fracas de Van der Waals (Figura 3). As camadas formadas possuem uma espessura de aproximadamente 1,386 nm, incluindo as forças de Van der waals, também são ligadas de maneira que cresçam ao longo do eixo *c* e não possuam átomos em comum (GRANQVIST, 1994; HUSSAIN, 2001; HE; YAO, 2003; CHERNOVA et al., 2009; KALANTAR-ZADEH et al., 2010; ZHENG et al, 2015). Enquanto que os átomos internos da camada estão ligados por meio de ligações covalentes e iônicas. A natureza da ligação Mo–O vai depender da

distância de ligação de equilíbrio, que varia de fortemente covalente para iônica, e ligações mais curtas para ligações mais longas (KALANTAR-ZADEH et al., 2010).

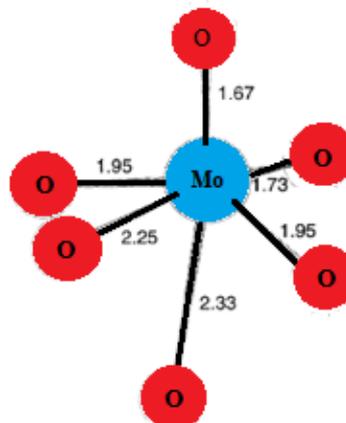
Figura 3 – Estrutura do  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>.



Fonte: Chernova et al. (2009).

Na estrutura  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, o grupo espacial é o *Pcmn* e os parâmetros de rede da célula unitária são  $a = 3,963 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,696 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,855 \text{ \AA}$  (CHERNOVA et al., 2009). O octaedro de MoO<sub>6</sub> é distorcido, na qual o comprimento de ligação Mo – O varia entre 1,67 a 2,33  $\text{\AA}$ . Essa distorção produz ligações Mo – O alternadas longas e curtas. Com isso, ao longo de cada camada dupla os octaedros com vértices compartilhados possuem ligação com comprimento Mo – O de 1,95  $\text{\AA}$ , na direção *c* a ligação é mais curta (1,67  $\text{\AA}$ ), na direção oposta à *c*, o comprimento de ligação é maior, sendo igual a 2,33  $\text{\AA}$  e na direção *a* há uma alternância entre ligações curtas (1,73  $\text{\AA}$ ) e longas (2,25  $\text{\AA}$ ). Essas distâncias entre as ligações Mo – O estão mostradas na Figura 4 (BRAITHWAITE; HABER, 1999; JULIEN et al., 1995; HUSSAIN, 2001; CHERNOVA et al., 2009).

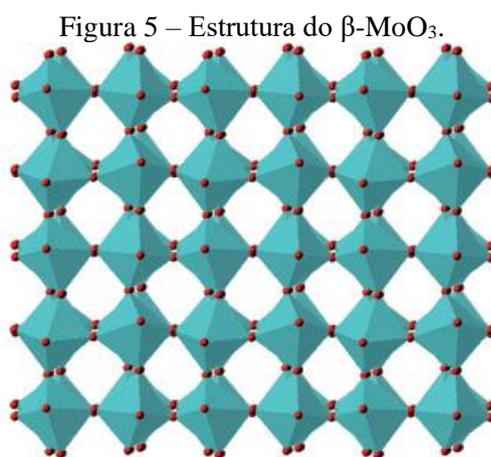
Figura 4 – Octaedro distorcido mostrando a distância das ligações Mo – O ( $\text{\AA}$ ) na estrutura  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>.



Fonte: Adaptado de Corà et al. (1997).

### 2.3.2 Estrutura monoclínica ( $\beta$ -MoO<sub>3</sub>)

A estrutura monoclínica do MoO<sub>3</sub> também é conhecida como fase  $\beta$  ou  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>. Esta é uma fase metaestável do tipo perovskita (GRANQVIST, 1994; HUSSAIN, 2001; HE; YAO, 2003; CHERNOVA et al., 2009; CHEN et al., 2010). Neste caso, a estrutura possui um compartilhamento infinito de vértices de octaedros de MoO<sub>6</sub> para formar um cubo distorcido (Figura 5) (HE; YAO, 2003; DEKI et al., 2009). Os parâmetros de rede da célula unitária são  $a = 7,122 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,374 \text{ \AA}$  e  $c = 5,565 \text{ \AA}$  e o grupo espacial é o P2<sub>1</sub>/c (MCCARRON III, 1986; SAYEDE et al., 2005; RAMANA et al. 2009).



Fonte: Chernova et al. (2009).

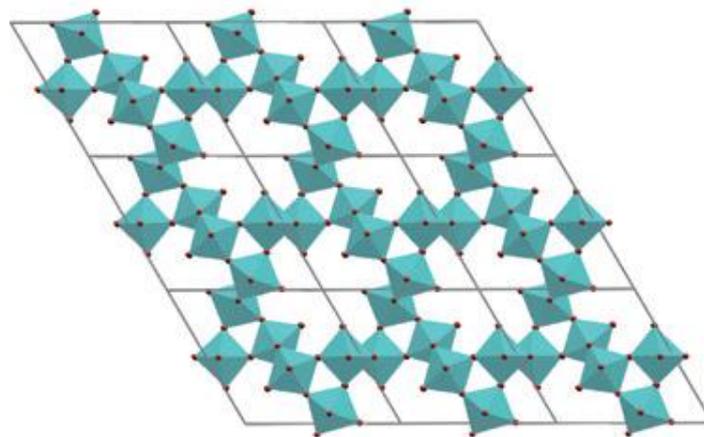
Essa fase  $\beta$  metaestável possui alta atividade catalítica na oxidação seletiva de metanol a formaldeído quando comparado com a fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (MCCARRON III, 1986; MIZUSHIMA et al., 2007; DISKUS et al., 2012). Isso pode ser devido ao fato de que a fase  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> possui mais sítios de adsorção de superfície para grupos metoxi no metanol que o  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>. Esses sítios são oxidados a formaldeído (MIZUSHIMA et al., 2007).

A transformação da fase  $\beta$  para  $\alpha$  e vice-versa é exotérmica e fotocrômica, na qual há conversão na fase  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> (amarelo) para  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (branco). Essa conversão ocorre espontaneamente na temperatura entre 370 – 450 °C. A temperatura relativamente elevada sugere que o  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> seja estável cineticamente à temperatura ambiente. Ao realizar medidas de difração de Raios X e espectroscopia Raman no material à base de MoO<sub>3</sub> com fase  $\beta$  pode-se concluir que a estrutura  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> é do tipo ReO<sub>3</sub> (MCCARRON III, 1986; SAYEDE et al., 2005; KALANTAR-ZADEH et al., 2010).

### 2.3.3 Estrutura hexagonal (*h*-MoO<sub>3</sub>)

A estrutura cristalográfica hexagonal do MoO<sub>3</sub> também é chamada de fase *h* ou *h*-MoO<sub>3</sub> (Figura 6) (CHERNOVA et al., 2009). É uma fase metaestável na qual os octaedros de MoO<sub>6</sub> agrupam-se formando cadeias em zig zag sendo ligados em posição *cis* (CHERNOVA et al., 2009; DEKI et al., 2009; JITTIARPORN et al., 2014). Os parâmetros de rede da célula unitária são  $a = 10,651 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,725 \text{ \AA}$  e  $V = 365,997 \text{ \AA}^3$  com grupo espacial P6<sub>3</sub>/m ou P6<sub>3</sub> (DEKI et al., 2009; LUNK et al., 2010).

Figura 6 – Estrutura do *h*-MoO<sub>3</sub>.



Fonte: Chernova et al. (2009).

A síntese do *h*-MoO<sub>3</sub> é limitada devido à estabilidade desta fase metaestável quando comparado com a fase estável  $\alpha$ . Desta forma, as propriedades físico-químicas do *h*-MoO<sub>3</sub> são quase desconhecidas. Com isso, há poucos relatos na literatura sobre a síntese desta fase metaestável. Os poucos relatos existentes necessitam em sua maioria altas temperaturas (aproximadamente 300 a 350 °C) ou tempo prolongado de síntese (SONG, J. et al. 2006; SONG, J. et al., 2007; RAMANA et al., 2009). Entre 400 – 450 °C ocorre a conversão irreversível da fase *h*-MoO<sub>3</sub> em  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (SONG, J. et al., 2007; RAMANA et al. 2009; SEM; MITRA, 2012; JITTIARPORN et al., 2014).

O *h*-MoO<sub>3</sub> pode ser sintetizado por meio dos métodos de precipitação química, hidrotérmica, evaporação, troca iônica, ultrassom, microondas de plasma, entre outros (SONG, J. et al. 2007; IRMAWATI; SHAFIZAH, 2009; LUNK et al., 2010; WONGKRUA; THONGTEM, T.; THONGTEM, S., 2013). Independentemente do método utilizado para a síntese do *h*-MoO<sub>3</sub> é necessário um tratamento térmico para ajudar no crescimento dos nanobastões. Dentre os métodos de síntese disponíveis para o *h*-MoO<sub>3</sub> o mais utilizado é o

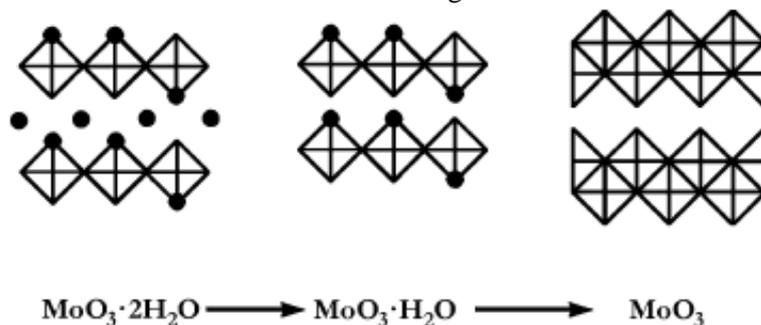
método de precipitação química. Neste método é adicionado HCl ou HNO<sub>3</sub> concentrado para acidificar a solução de molibdato de amônio. Se for utilizado HCl concentrado na síntese, o precipitado é submetido a um tratamento solvotermal. Enquanto que se a adição for de HNO<sub>3</sub> concentrado, o sólido formado na síntese deverá ser sonicado para precipitar MoO<sub>3</sub> hexagonal (IRMAWATI; SHAFIZAH, 2009). A desvantagem desse método é que o produto final contém uma pequena quantidade de íons amônio (SONG, J. et al., 2007).

No método de precipitação química, o crescimento dos cristais de *h*-MoO<sub>3</sub> dependerá da concentração de íons H<sup>+</sup>, originados dos HCl e HNO<sub>3</sub>. O crescimento dos cristais inicia com a formação de MoO<sup>+</sup>, originado na dissolução do sal de molibdênio. A adição do HCl ou HNO<sub>3</sub> fornece os íons H<sup>+</sup>, no qual o MoO<sup>+</sup> é reduzido para formar o Mo (Equação 01). O Mo serve como ponto de concentração de elétrons com alta reatividade, reagindo com a água para formar o óxido de molibdênio hexagonal (SONG, J. et al., 2007; IRMAWATI; SHAFIZAH, 2009).



O MoO<sub>3</sub> anidro possui camadas duplas de octaedros de MoO<sub>6</sub>, enquanto que o MoO<sub>3</sub> hidratado as camadas serão simples (Figura 7). As moléculas de água localizam-se entre as camadas dos octaedros de MoO<sub>6</sub> ou coordenam-se aos átomos de Mo. As intercamadas se ligam através de ligações de hidrogênio. Como indicado na Figura 7, quando os óxidos são submetidos a desidratação, as moléculas de água são perdidas, em seguida ocorre a condensação das camadas vizinhas formando as camadas duplas (BRAITHWAITE; HABER, 1999; HUSSAIN, 2001; CHERNOVA et al., 2009).

Figura 7 – Desidratação de trióxido de molibdênio, MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. Os círculos cheios representam as moléculas de água.



Fonte: Chernova et al. (2009).

## 2.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓTICAS DO MoO<sub>3</sub>

### 2.4.1 Propriedades ópticas

O MoO<sub>3</sub> possui um *band gap* em aproximadamente 2,39 – 2,9 eV (SONG, P. et al., 2013; YAN et al., 2016). Porém alguns artigos mencionam que o *band gap* pode ser de aproximadamente 3,2 eV, que corresponde a um comprimento de onda de 388 nm, localizado na distância espectral do UV (YAO, YANG, LOO, 1998; LI et al., 2006; ZHENG et al., 2015; INZANI et al., 2016).

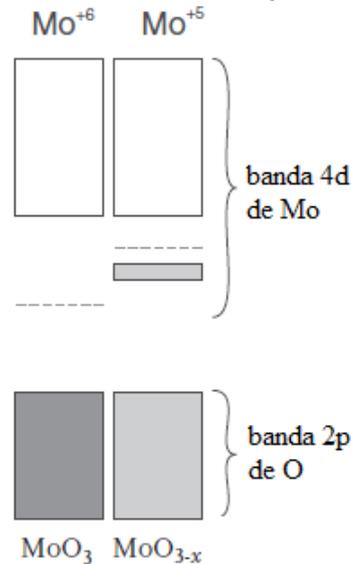
Com relação a coloração do MoO<sub>3</sub>, o *band gap* do óxido é grande a ponto de torná-lo transparente. Porém, ao adicionar elétrons e íons no óxido, o nível de Fermi é deslocado para cima na estrutura de bandas, assim os elétrons farão parte da banda t<sub>2g</sub> preenchida (HE; YAO, 2003). Em seguida, os elétrons em excesso e a polarização de rede saltam de um sítio para outro absorvendo um fóton. Essa absorção do fóton ocorre na região do infravermelho próximo, causando a coloração azul do MoO<sub>3</sub>. Os elétrons e os íons ao serem retirados retornam para a coloração transparente original (HE; YAO, 2003).

Para um material semiconductor conduzir eletricidade pode-se adicionar elétrons à banda de condução ou removê-los da banda de valência. Isso pode ser feito através da dopagem do material. Dessa forma, pode-se ter um semiconductor do tipo n ou do tipo p. No primeiro caso os elétrons extras ocupam a banda de condução, que normalmente é vazia, permitindo a condução da corrente elétrica. Nos semicondutores tipo n o nível de Fermi é deslocado para cima entre as bandas de condução e valência até próximo ao nível do estado doador. Para o segundo caso (semiconductor do tipo p), a banda de valência possui lacunas (devido à falta de elétrons) que contribuem para a condução de corrente elétrica. O nível de Fermi está localizado entre as bandas de condução e valência, sendo próximo ao nível do receptor (ATKINS; JONES, 2006; CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2013). Nesse sentido, o MoO<sub>3</sub> é um semiconductor do tipo n (YAO, YANG, LOO, 1998; COMINI et al., 2005; LI et al., 2006; CHEN et al., 2010; SONG, P. et al., 2013; YAN et al. 2016). A Figura 2.9 mostra o digrama de nível de energia do MoO<sub>3</sub>.

A estrutura de bandas eletrônicas para o MoO<sub>3</sub> depende do estado de oxidação do cátion molibdênio, que neste caso é +6. Porém, ao remover oxigênio do MoO<sub>3</sub> são criados defeitos em sua estrutura, chamado de vacâncias de oxigênio. Esse defeito formará o composto “estequiométrico” MoO<sub>3-x</sub>, também chamado de MoO<sub>3</sub> deficiente de oxigênio. Essas vacâncias de oxigênio provocam a formação de íons molibdênio com estado de

oxidação +5, que possuem uma banda 4d de Mo parcialmente preenchida dentro do *band gap* de  $\text{MoO}_3$  (Figura 9). Tanto o  $\text{MoO}_3$  quanto o  $\text{MoO}_{3-x}$  são semicondutores tipo n, pois o nível de Fermi se aproxima da banda de condução (GREINER et al., 2012).

Figura 8 – Diagrama de níveis de energia do  $\text{MoO}_3$  e  $\text{MoO}_{3-x}$ .



Fonte: Adaptado de Greiner et al. (2012).

#### 2.4.2 Fenômenos Fotocrômico e eletrocromico

Os fenômenos fotocrômico e eletrocromico consistem na capacidade que alguns materiais possuem em alterar suas propriedades de absorção de luz quando submetidos a uma irradiação óptica com energia apropriada (fotocromismo) ou um campo elétrico ou corrente (eletrocromismo). A alteração nas propriedades de absorção de luz é percebida através da mudança de coloração no material, essa mudança na coloração é reversível (FAUGHNAN, 1971; COLTON; GUZMAN; ABALAIS, 1978; LAMPERT, 1984; DONNADIEU, 1989; YAO et al., 1990; GUERFI; PAYNTER; DAO, 1995; YAO; YANG; LOO, 1998; OLIVEIRA; TORRESI, R.; TORRESI, S., 2000; JORAID, 2009).

O eletrocromismo e o fotocromismo ocorrem em materiais sólidos e líquidos inorgânicos e orgânicos, podendo ser divididos em três classes: óxidos de metais de transição, materiais orgânicos e intercalados (FAUGHNAN, 1971; LAMPERT, 1984; SVENSSON; GRANQVIST, 1984; DONNADIEU, 1989; GUERFI; PAYNTER; DAO, 1995; OLIVEIRA; TORRESI, R.; TORRESI, S., 2000). Em cada uma destas classes os materiais podem ter

diferentes morfologias, estrutura cristalina e estequiometria (LAMPERT, 1984; OLIVEIRA; TORRESI, R.; TORRESI, S., 2000).

Os óxidos de metais de transição podem ser  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , óxidos do grupo VIII, além de óxidos de ferro, cobalto e níquel e óxidos de metais polivalentes de elementos na qual a cor depende do estado de oxidação dos cátions. Além disso, os materiais inorgânicos também podem ser encontrados em vidros dopados com cádmio ou prata (LAMPERT, 1984; YAO et al., 1990; YAO; YANG; LOO, 1998; OLIVEIRA; TORRESI, R.; TORRESI, S., 2000; HUSSAIN, 2001; WANG, SUN, JIAO, 2010). Enquanto que os materiais orgânicos podem incluir os grupos de ftalocianina de lantanídeos, viologenos, pirazolina, polímeros orgânicos condutores, polímeros dopados com corantes orgânicos, polianilina, poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOTs), fulerenos, polipirrol, politiofeno. Os materiais intercalados englobam o grafite intercalado (LAMPERT, 1984; WANG, SUN, JIAO, 2010; SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2002).

Os materiais que possuem propriedades de fotocromismo e eletrocromismo possuem diversas aplicações, que vão desde lentes de contato, espelhos, espelhos retrovisores, *displays*, janelas inteligentes, entre outras (OLIVEIRA; TORRESI, R.; TORRESI, S., 2000; JORAID, 2009). Existem várias técnicas de caracterização que podem ser usadas para medir as respostas fotocromicas e eletrocromicas dos materiais, que podem ser espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV-Vis), espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS), ressonância de spin eletrônico (EPR), espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), voltametria cíclica, coulometria e cronoamperometria (HE; YAO, 2003; SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2002).

De modo geral, o mecanismo da coloração do material para o fotocromismo e o eletrocromismo são semelhantes e envolvem a captura de elétrons em sítios de rede apropriados, os quais promovem a absorção de luz visível (COLTON; GUZMAN; RABALAIS, 1978). No eletrocromismo, os elétrons capturados e os íons metálicos monovalentes são injetados simultaneamente nas estruturas através do campo elétrico ou corrente aplicada. Além disso, a mudança na coloração do material é reversível por estar associado a uma reação de oxidação-redução induzida eletroquimicamente (COLTON; GUZMAN; ABALAIS, 1978; GUERFI; PAYNTER; DAO, 1995; SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2002; WANG, SUN, JIAO, 2010). As vantagens deste fenômeno são “alto contraste óptico com contínua variação de transmitância e independência em relação ao ângulo de visão, memória óptica, estabilidade aos raios ultravioleta, além de ampla operação

nas mais variadas faixas de temperatura” (OLIVEIRA; TORRESI, R.; TORRESI, S., 2000, página 79).

Enquanto que o fotocromismo acontece quando a energia da luz de excitação é maior que o band gap do material, isso faz com que ocorra separação de carga, ou seja, serão produzidos pares de elétron-buraco em sua estrutura (HE; YAO, 2003). A cor no material é desenvolvida gradualmente e a intensidade da mesma dependerá do tempo de exposição da luz (COLTON, GUZMAN, ABALAI, 1978). O mecanismo da coloração do material é devido aos elétrons serem fornecidos aos sítios através de uma excitação óptica de elétrons (COLTON; GUZMAN; ABALAI, 1978). Além destes meios de produção de coloração para um material, Arnoldussen (1976) diz que a cor de um material também poderá ser produzida em ar ou em vácuo, sendo que o vapor de vácuo facilitará a coloração elétrica e os filmes de materiais deficientes de oxigênio tenderão a ser coloridos mais facilmente.

Os mecanismos do fotocromismo e eletrocromismo para o MoO<sub>3</sub> são semelhantes e será dada ênfase ao fotocromismo. No MoO<sub>3</sub>, o fenômeno é percebido quando o óxido passa de incolor ou branco no estado de oxidação mais alto para azul no estado de oxidação mais baixo, como mostra a Equação 02 (HE; YAO, 2003; BAUCKE, 1991).



Em Equação 02, Mo<sup>VI</sup>O<sub>3</sub> representa o óxido incolor e H<sub>x</sub>Mo<sub>x</sub><sup>V</sup>Mo<sub>1-x</sub><sup>VI</sup>O<sub>3</sub> representa o óxido sub-estequiométrico colorido e x geralmente é 0 ≤ x ≤ 1 (BAUCKE, 1991).

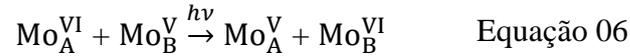
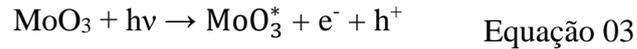
Quando o MoO<sub>3</sub> apresenta esta propriedade acentuada torna-o excelente para atuar como um material fotônico, podendo ser utilizado em aplicações tecnológicas, como por exemplos, *display* de grande área, sensor químico, controle da intensidade de radiação, entre outras (HE; YAO, 2003).

Uma das técnicas de caracterização usada para medir as respostas fotocromáticas dos materiais é a espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível. No caso do MoO<sub>3</sub> pode-se fazer filmes e soluções para fazer tais medidas. Para os filmes de MoO<sub>3</sub>, os filmes amorfs mostram uma melhor resposta fotocromática do que filmes cristalinos ou monocristais. Porém tanto para as soluções quanto para os filmes, o espectro de absorção mostrará que o MoO<sub>3</sub> puro (incolor/branco) é quase transparente na região visível, exceto pelo aparecimento de uma pequena banda de absorção a partir de 700 nm. Enquanto que o MoO<sub>3</sub> colorido haverá uma banda forte entre 780 – 900 nm, com um ombro no intervalo do visível (HE; YAO, 2003).

A causa das absorções ópticas e, conseqüentemente, da cor azul do  $\text{MoO}_3$  podem ser devidas aos (COLTON, GUZMAN, ABALAI, 1978; LAMPERT, 1984; HE; YAO, 2003):

1) centros F e  $\text{F}^+$  em vacâncias de oxigênio. O  $\text{MoO}_3$  pode ter defeitos relacionados a vacância de oxigênio e impurezas. Este último está associado com estados de valência inferior a  $\text{Mo}^{6+}$ . Enquanto que as vacâncias de oxigênio estão relacionados aos defeitos estruturais carregados positivamente (HE; YAO, 2003; FAUGHNAN, 1971). Centros de cor é quando a cor do sólido origina-se a partir de um determinado ponto da amostra (OLIVEIRA; TORRESI, R.; TORRESI, S., 2000). Os centros tipo F são formados pela retenção de um ou mais elétrons excitados fotogerados da banda de valência para estes níveis. Estes elétrons são liberados através da irradiação UV e das vacâncias presentes no cristal. O centro F consiste na vacância de oxigênio com dois elétrons e o centro  $\text{F}^+$  é a vacância de oxigênio com um elétron. O espectro de absorção do  $\text{MoO}_3$  pode indicar a existência de elétrons presos em defeitos estruturais, os quais estão localizados em sítios de molibdênio. A cor azul no óxido surge devido à absorção na região do vermelho ocorrida quando os elétrons presos são excitados na banda de condução vazia, conduzindo a transições na regiões do infravermelho próximo ao visível. Porém quando aparecem no espectro de absorção mais de uma banda nas regiões do infravermelho próximo ao visível indica que existe mais de um tipo de defeitos responsáveis pela formação dos centros de cor (HE; YAO, 2003; FAUGHNAN, 1971).

2) absorção de transferências de cargas de intervalência entre os íons  $\text{Mo}^{6+}$  e  $\text{Mo}^{5+}$ . Neste caso para que o  $\text{MoO}_3$  adquira a coloração azul é necessário que haja formação de par elétron ( $e^-$ ) / buraco ( $h^+$ ) quando o material é exposto a radiação de luz UV (Equação 03). Esses elétrons fotogerados são inseridos na banda de condução do  $\text{MoO}_3$ , enquanto que os buracos fotogerados irão enfraquecer as ligações O–H das moléculas de água presente na superfície ou no interior do óxido, causando a decomposição da água em prótons ( $\text{H}^+$ ) e oxigênio altamente reativo (Equação 04). Estes prótons ( $\text{H}^+$ ) são os responsáveis pela coloração do material. Por sua vez, estes prótons produzidos podem entrar na rede do  $\text{MoO}_3$  sob o campo elétrico feito pelos elétrons remanescentes da amostra. Enquanto que os radicais de oxigênio irão ocupar os sítios de vacância dentro da amostra ou evolui como oxigênio molecular na atmosfera, formando o bronze de molibdênio ( $\text{H}_x\text{MoO}_3$ ), que possui cor azul escuro (Equação 05). Dessa forma, o  $\text{MoO}_3$  torna-se azul em decorrência da transferência de cargas entre os íons  $\text{Mo}^{5+}$  (banda de valência) para o  $\text{Mo}^{6+}$  adjacentes (banda de condução) (Equação 06) (HE; YAO, 2003; ZHANG et al., 1996; YAO, YANG, LOO, 1998).



onde, A e B representam os átomos de molibdênio vizinhos e o  $h\nu$  é o fóton ( $h\nu > 3,4$  eV) (SEKUSHIN, 2009; COLTON, GUZMAN, ABALAIS, 1978).

3) absorção de pequenos *polaron* entre sítios não-equivalentes de molibdênio ( $\text{Mo}^{6+}$  e  $\text{Mo}^{5+}$ ). Essa absorção é representada pela equação 06. Os *polarons* podem ocorrer em materiais cristalinos sub-estequiométricos ou em camadas microcristalinas. No caso do  $\text{MoO}_3$ , os pequenos *polaron* são formados quando alguns dos sítios de molibdênio são transformados em pentavalentes após o aprisionamento de elétrons, ocorrendo a polarização da rede vizinha. Com isso, estes pequenos *polarons* formados absorvem os fótons incidentes, que saltam de um sítio de Mo para outro,  $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$ . Os pequenos *polarons* podem ser gerados abaixo da banda de condução gerando a cor azul no material (HE; YAO, 2003; ZHANG et al., 1996; HUSSAIN, 2001).

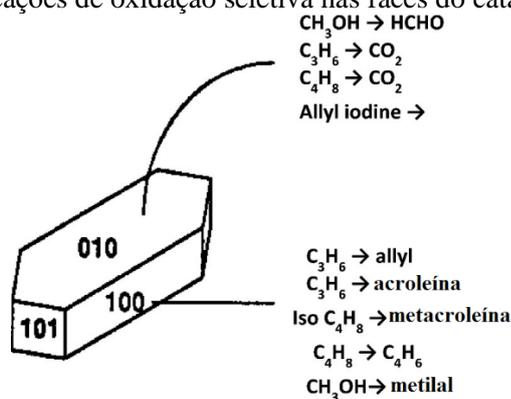
### 2.4.3 Propriedades catalíticas

As propriedades catalíticas do  $\text{MoO}_3$  dependem do tipo de estrutura cristalina da espécie de molibdênio presente no catalisador e da morfologia e cristalinidade do óxido. Outro fator que pode influenciar nas propriedades catalíticas é a possibilidade de liberação e absorção do oxigênio pela rede cristalina do  $\text{MoO}_3$ . Isso é devido ao fato dos octaedros de  $\text{MoO}_6$  poderem formar estruturas de cisalhamento. Assim, para determinar a atividade catalítica é necessário analisar a capacidade que os íons de molibdênio possuem para existir em diferentes estados de oxidação e coordenações (JEEVANANDAM et al., 2001).

O  $\text{MoO}_3$  possui uma alta atividade e seletividade catalítica. Esta atividade e seletividade dependerá dos planos cristalográficos encontrados na superfície do material. (JEEVANANDAM et al., 2001; VÉDRINE, HUTCHINGS, KIELY, 2013; FEI et al., 2016). Exemplos da dependência dos planos cristalográficos na catálise, é que o plano (010) do  $\text{MoO}_3$  tem centros ativos nos processos de oxidação-redução isso faz com que seja favorecido a reação de desidrogenação do metanol para formar o formaldeído. Enquanto que os planos

(100) e (101) do  $\text{MoO}_3$  são caracterizados por propriedades ácido-base, dessa forma, o metanol sofre reação de desidratação formando o dimetil éter (BRÜCKMAN et al., 1987). A preferência dos planos nas reações catalíticas pode variar dependendo dos reagentes envolvidos na reação (ONO; NUMATA; OGATA, 1996; VÉDRINE, HUTCHINGS, KIELY, 2013). A Figura 8 mostra algumas reações de oxidação seletiva que ocorrem nas faces do cristal do catalisador  $\text{MoO}_3$ .

Figura 9 – Reações de oxidação seletiva nas faces do catalisador  $\text{MoO}_3$ .



Fonte: Védrine; Hutchings; Kiely (2013).

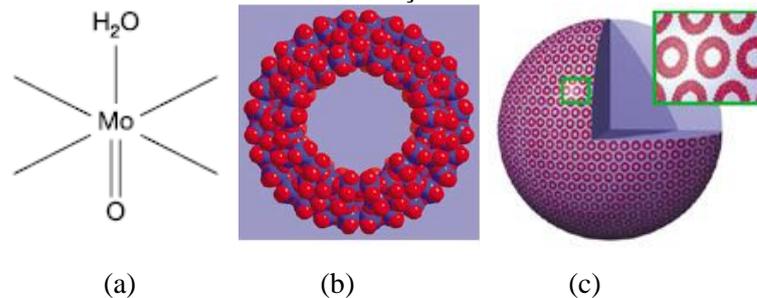
## 2.5 ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO AZUL

Solução de azul de molibdênio foi descoberto a mais de 200 anos através do mineral *ilsmanitte*. Os materiais baseados em azul de molibdênio foram mencionados pela primeira vez por C. W. Scheele em 1778 e a primeira informação sobre a composição dos mesmos foi relatada por J. J. Berzelius em 1826 (MÜLLER et al., 1996; MÜLLER; ROY, 2003; VISIC et al., 2013). Essas soluções ficaram conhecidas com a fórmula  $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . A unidade principal destas soluções de azul de molibdênio é  $\{\text{Mo}_{154}\}$ . A cor azul das soluções é causado pelo fato de que os  $\{\text{Mo}_{154}\}$  hidrata a sua superfície completamente com as moléculas de água vizinha, por conta dos 70 ligantes  $\text{H}_2\text{O}$  da superfície e dos átomos de oxigênio localizados na superfície com alta densidade eletrônica (Figura 10-a). No entanto, a estrutura do azul de molibdênio demorou para ser conhecida devido à difícil obtenção de cristais puros (LIU et al., 2003; VISIC et al., 2013).

O avanço nesta área surgiu nos últimos 10 anos quando foram precipitadas moléculas gigantes de polioximolibdato a partir de soluções de azul de molibdênio. Nesta síntese foram usados eletrólitos com alta concentração para destruir as camadas de hidratação presentes no

composto. A estrutura das moléculas de polioximolibdato, e também dos derivados de azul de molibdênio, encontradas foram no formato de roda com uma superfície altamente hidrofílica, tornando-os muito solúveis (Figura 10-b e c) (LIU et al., 2003; MÜLLER; ROY, 2003; VISIC et al., 2013).

Figura 10 – Estrutura do azul de molibdênio. (a) menor fragmento com um átomo metálico e sua esfera de coordenação, isto é, com um dos 70 ligantes  $H_2O$ ; (b) representação *space-filling* (as cores azul e azul claro representam os átomos de Mo e as cores vermelhas, os átomos de oxigênio); (c) esquema da estrutura de vesícula de uma nanoroda em solução aquosa. As nanorodas estão destacadas na inserção.



Fonte: Adaptado de Liu et al. (2003).

As moléculas de polioximolibdato são formadas devido a uma interação entre a atração de Van der Waals de curto alcance e a repulsão eletrostática de longo alcance, os quais são estabilizadas através de ligações de hidrogênio que ocorrem nas moléculas de água encapsuladas entre os clusters em formato de roda e o interior das vesículas (LIU et al., 2003).

Com o avanço das pesquisas, descobriu-se também que os ânions das espécies de azul de molibdênio com formato de roda agrupam-se formando esferas ocas, do tipo vesícula. Esses agregados possuem tamanho nanométrico bem definido, além de parecerem ficar nos mesmos planos e possuírem uma distribuição homogênea na superfície da vesícula. Os agregados esféricos ao serem aquecidas ou depositadas em alto vácuo podem explodir e colapsar. Atualmente existem diferentes tipos de espécies de azul de molibdênio. Exemplo disso são os óxidos mistos ou azuis, bem como o óxido de molibdênio azul (LIU et al., 2003; VISIC et al., 2013).

O óxido de molibdênio azul também é conhecido como óxido misto ou bronze de molibdênio, e tem esse nome por formar um material com coloração azul. A cor azul deste óxido pode ser devido à presença de estados de oxidação +6 e +5 além da substituição de grupos  $O^{2-}$  por  $OH^-$  para equilibrar a carga (LEE, 1999; HUANG et al., 2012). A possível explicação para o surgimento de Mo com estados de oxidação +5 pode ser a transferência de elétrons do oxigênio para o molibdênio (DEKI et al., 2009). As propriedades destes materiais

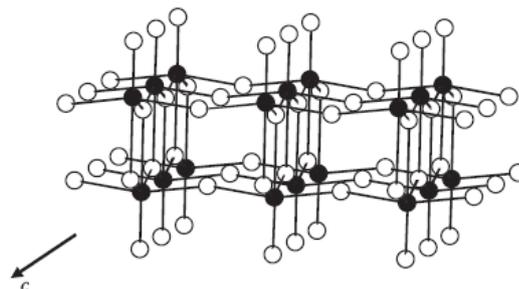
são diversas, dentre elas reagir com o meio ambiente e com si próprio formando vesículas únicas. As aplicações abrangem a produção de filmes, cristais líquidos, materiais magnéticos com propriedades de condutividade e catálise (ZHONG et al., 2011). Atualmente os óxidos de molibdênio sintetizados possuem uma estrutura em forma de cinto, bastão, esférica dependendo dos métodos de síntese (HU et al., 2008; DEKI et al., 2009).

Um tipo de bronze de molibdênio é o que possui fórmulas  $A_x\text{MoO}_3$ , onde A = íons hidrogênio, metal alcalino ou  $\text{Ti}^+$  e  $0 < x \leq 2$  (HU et al., 2008; SHA et al., 2009). No  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  dependendo do teor de hidrogênio existirão quatro fases do composto. Cada fase possuirá uma coloração e propriedades diferentes, no entanto as estruturas serão semelhantes ao  $\text{MoO}_3$  *bulk* (CHEN et al., 2008; HU et al., 2008; SHA et al., 2009).

As fases do  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  poderão ser: Fase I não estequiométrica, onde  $\text{H}_{0,23-0,40}\text{MoO}_3$  com coloração azul e estrutura cristalina ortorrômbica; Fase II também não estequiométrica com  $\text{H}_{0,85-1,04}\text{MoO}_3$ , material com coloração azul e estrutura monoclinica; Fase III, não estequiométrica,  $\text{H}_{1,55-1,72}\text{MoO}_3$ , material com coloração vermelha e estrutura monoclinica e a Fase IV estequiométrica com  $\text{H}_2\text{MoO}_3$  e coloração verde (EDA; SUKEJIMA; SOTANI, 2001; BRAÏDA; ADAMS; CANADELL, 2005; HU et al., 2008; SHA et al., 2009). Além destas fases, também já foi caracterizada uma fase intermediária metaestável denominada Fase IIa, na qual o teor de hidrogênio é  $0,6 < x < 0,8$  (BRAÏDA; ADAMS; CANADELL, 2005).

Cada fase de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  possui camadas duplas octaédricas de Mo–O, como representado na Figura 11. Essas camadas duplas possibilitam a formação de ligações Mo–Mo através das arestas compartilhadas com dois octaedros diferentes.  $\text{H}^+$  pode ser encontrado nos canais da intra-camada ao longo do eixo c ou nos *gaps* de van der Walls entre as camadas (SCHERLIS et al., 2004).

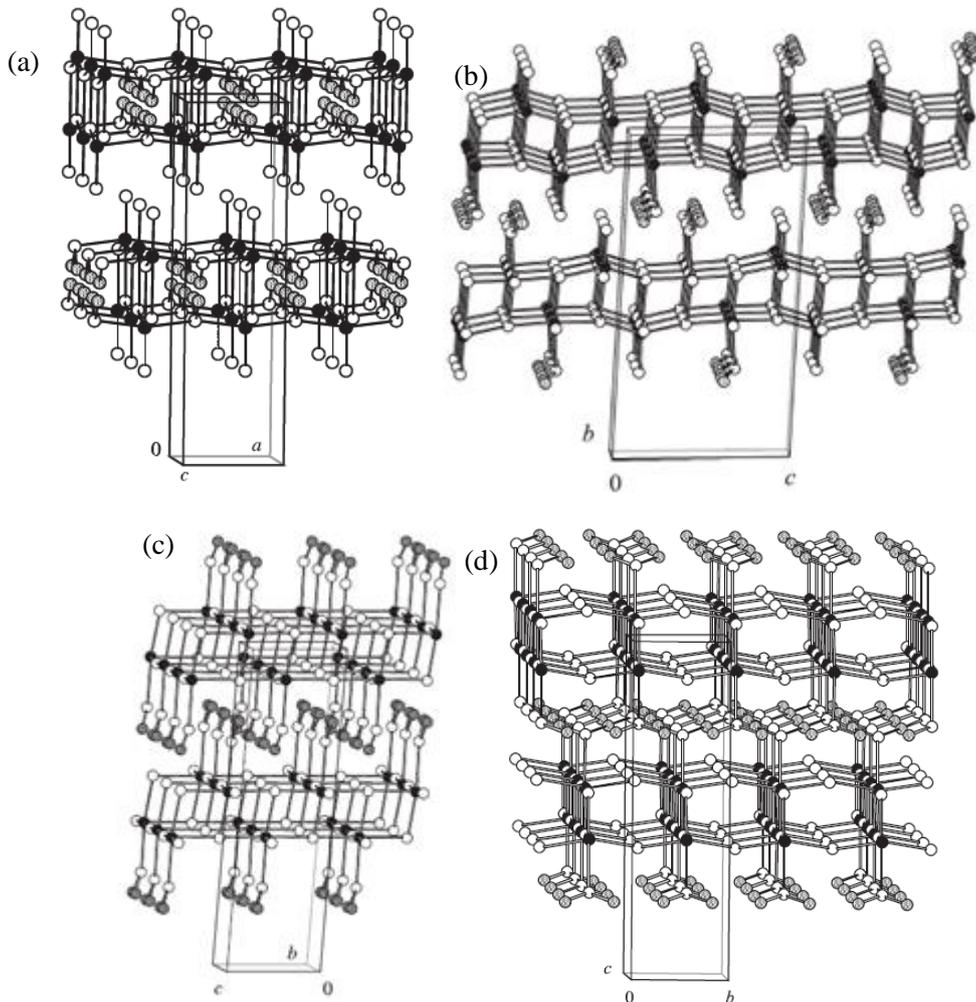
Figura 11 – Representação esquemática das camadas duplas octaédricas de Mo-O das fases de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ . Círculos preenchidos e vazios referem-se aos átomos Mo e O, respectivamente.



Fonte: Scherlis et al. (2004).

Na fase I do  $H_xMoO_3$ , os H são encontrados nos canais da intra-camada (Figura 12-a). Na fase II há a duplicação da camada ao longo da direção  $c$ , na qual metade dos oxigênios estão envolvidos em duas ligações O–H (Figura 12-b). Na fase III, os átomos de H encontram-se na região inter-camada, de forma que os átomos de O axiais externos estão envolvidos em duas ligações O–H (Figura 12-c). A estrutura das camadas duplas são planas e possibilita a formação de ligações Mo–Mo, com distâncias de 2,55 e 3,11 Å. Assim como a fase III, os átomos de O externos da fase IV estão envolvidos em duas ligações O–H. No entanto, as cadeias das camadas são em *zigzag*, com distâncias nas interações Mo–Mo de 2,43 e 3,15 Å (Figura 12-d) (SCHERLIS et al., 2004).

Figura 12 – Representação esquemática das estruturas: (a) Fase I; (b) Fase II; (c) Fase III; (d) Fase IV. Círculos preenchidos, vazios e pontilhados referem-se aos átomos Mo, O e H, respectivamente.



Fonte: Scherlis et al. (2004).

## 2.6 SÍNTESE DE MoO<sub>3</sub>

Os nanomateriais são comumente sintetizados em diversas formas baseadas em abordagens *top-down* e *bottom-up*. As técnicas *top-down* utilizam ferramentas com alto controle para produzir materiais *bulk* com morfologias e tamanhos desejados. Exemplo de ferramenta usadas nessa técnica são o corte e a moagem (SHI; SONG; ZHANG, 2013).

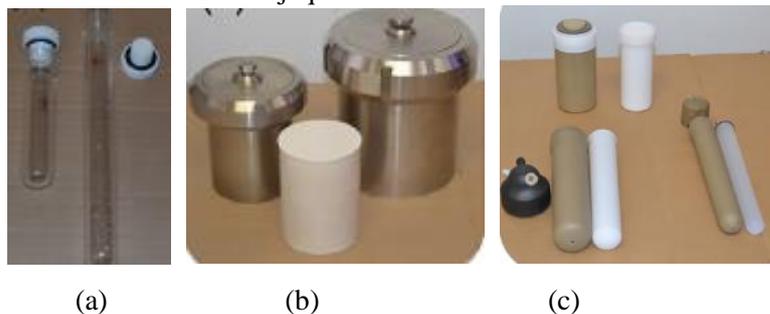
Por sua vez, as técnicas *bottom-up* usam as propriedades químicas das moléculas simples para gerar os componentes de moléculas simples automontadas ou auto-organizadas nas estruturas. Além disso, tende a produzir nanopartículas não aglomeradas para facilitar o contato com a superfície, permitindo processos de passivação (SHI; SONG; ZHANG, 2013; SOUZA FILHO; SERRA, 2015). As vantagens da técnica *bottom-up* são economia de energia, excelente controle sobre a morfologia e o tamanho, entre outras (SHI; SONG; ZHANG, 2013). Devido a isso que a técnica tem sido utilizada para a fabricação e montagens de dispositivos semicondutores (MAI et al., 2011; SHI; SONG; ZHANG, 2013).

O objetivo da técnica *bottom-up* é desenvolver métodos de síntese versáteis para sintetizar nanoestruturas (SHI; SONG; ZHANG, 2013). Um exemplo de nanoestruturas sintetizado pelo método *bottom-up* é o MoO<sub>3</sub>. O MoO<sub>3</sub> ou H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> podem ser fabricados por diferentes métodos de síntese, os quais incluem oxidação do metal molibdênio em uma atmosfera ambiente, método hidrotermal, métodos físicos e químicos de *hard template*/hospedeiro, método de anodização, ablação a laser, esfoliação líquida, sol-gel, deposição de vapor químico (ABDELLAOUI et al., 1997; FANG, et al., 2008; DEKI et al., 2009; CHIANG; YEH, 2014; DELALAT; RANJBAR; SALAMATI, 2016). Dentre estes métodos destaca-se o hidrotermal, que será explicado com mais detalhe na subseção 2.6.1.

### 2.6.1 Método hidrotermal

O método hidrotermal envolve reações químicas em solução aquosa para formar e crescer os cristais, utilizando temperatura acima da ambiente e pressões superiores a 1 atm em sistema fechado (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007; SHI; SONG; ZHANG, 2013; MAYRINCK et al., 2014; LOPES, 2015). Na síntese hidrotermal é necessário o uso de recipientes selados, chamados de autoclaves, tubos de pressão, entre outros (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007; CHIANG; YEH, 2014; MA et al., 2015; SOUZA FILHO; SERRA, 2015). A Figura 13 mostra as autoclaves normalmente utilizadas no método hidrotermal.

Figura 13 – Alguns recipientes selados utilizados no método hidrotermal. (a) tubos de parede com vidro espesso com tampas de Teflon; (b) autoclaves de aço inox com recipiente interno de Teflon; (c) tubos de Teflon jaquetados revestido com cerâmica.



Fonte: Souza Filho; Serra (2015).

Para a síntese de  $\text{MoO}_3$ , o método hidrotermal utiliza temperatura acima de  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Ao utilizar *templates* orgânicos durante a síntese, o  $\text{MoO}_3$  formado pode adquirir diferentes morfologias, como por exemplo, filamentos, fibras multilamelares, entre outros (FANG, et al., 2008).

Como o método hidrotermal ocorre em meio aquoso, a água utilizada para a síntese dos cristais serve como solvente e transmissão da pressão média. Os reagentes devem ser solúveis ou parcialmente solúveis na água a fim de que as reações ocorram em líquido e/ou vapor. Neste tipo de método podem ser ajustados a temperatura, pressão, concentração dos reagentes, pH do meio reacional, acréscimos de agentes complexantes e/ou estabilizantes ou *templates* e o volume da reação com a finalidade de alcançar uma melhor taxa de nucleação e tamanho de partículas (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007; RAO et al., 2012; SHI; SONG; ZHANG, 2013; MAYRINCK et al., 2014; SOUZA FILHO; SERRA, 2015).

Ao ajustar os controles acima mencionados pode-se desenvolver várias estratégias de síntese hidrotermal, uma delas é quando se adiciona aditivos orgânicos à síntese. Dependendo dos aditivos orgânicos adicionados poderá haver um controle na morfologia e na uniformidade das nanoestruturas dos produtos formados. Os aditivos orgânicos normalmente utilizados são os ácidos orgânicos, os quais podem ser o ácido cítrico, ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), ácido oleico, ácido salicílico, ácido tartárico, ácido oxálico e ácido málico. Estes ácidos orgânicos contribuem para o crescimento das nanoestruturas, atuando como agente direcionar de estrutura, agente de montagem, agente de redutor e agente direcionador de bolhas de gás (SHI; SONG; ZHANG, 2013).

Os agentes direcionadores de estrutura contribuem para o crescimento anisotrópico dos cristais, formando estruturas 1D ou 2D definidas. Os agentes de montagem auxilia no crescimento e montagem de cristais para formar nanoestruturas 3D. O agente redutor ajuda na redução de íons, exemplo desse tipo de agente é o ácido cítrico. No agente direcionador de

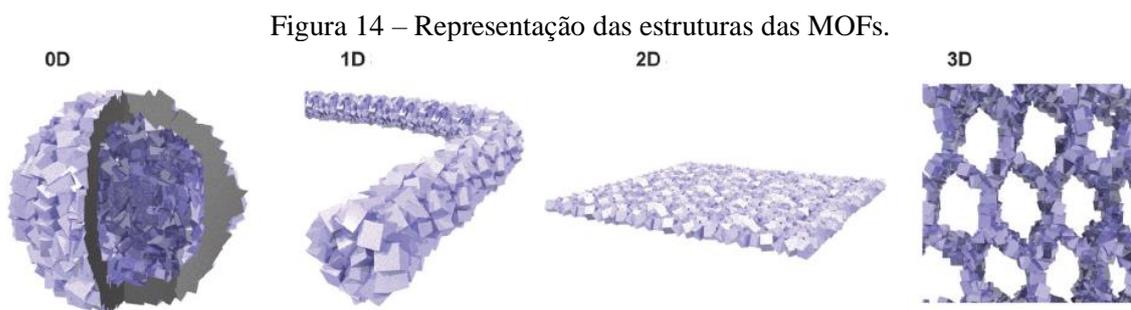
bolhas de gás, o ácido orgânico é decomposto liberando gases como CO ou CO<sub>2</sub> em altas temperaturas (SHI; SONG; ZHANG, 2013).

As vantagens do método hidrotermal são o uso de equipamentos simples, crescimento dos cristais sem a presença de catalisador, dependendo dos reagentes envolvidos a síntese é de baixo custo, produção de materiais com grande área uniforme, produtos sintetizados com pureza e homogeneidade alta, simetria do cristal, temperatura de síntese relativamente baixa, processo realizado em uma única etapa, tempos de reação rápido, entre outras vantagens (JING; WU, 2004; HOU et al., 2006; BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007; MAYRINCK et al., 2014).

As principais desvantagens do método hidrotermal são a dificuldade em controlar e prever as formas, o tamanho e o tipo de estrutura cristalina, principalmente em sistemas complexos, além de dificultar o conhecimento dos processos reais envolvidos durante as reações de síntese (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007; SHI; SONG; ZHANG, 2013).

## 2.7 MOFs - ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS

Os *metal-organic frameworks* (MOFs) são híbridos porosos constituídos de íons metálicos inorgânicos e ligantes orgânicos unidos por ligações metal-ligante fortes (SALUNKHE; KANETI; YAMAUCHI, 2017; KUMAR et al., 2018). As MOFs podem ter estruturas 0D, 1D, 2D e 3D, mostrados na Figura 14. Estruturas zero dimensão (0D) inclui cápsulas ocas ou microesferas; as estruturas unidimensionais (1D) podem ser os nanobastões ou nanofibras; as estruturas bidimensionais (2D) são caracterizadas como filmes finos ou membranas; e as estruturas tridimensionais (3D) consistem em sistemas contínuos e estendidos (FURUKAWA et al., 2014; SALUNKHE; KANETI; YAMAUCHI, 2017).



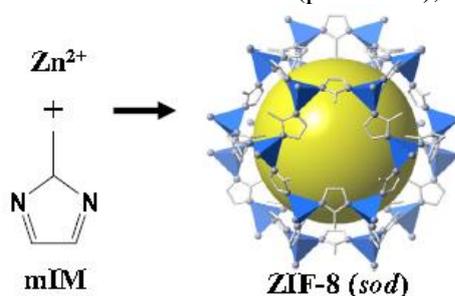
Fonte: Furukawa et al. (2014).

As MOFs apresentam poros, área de superfície alta, grande volume de poros (CRAVILLON et al., 2011; SALUNKHE; KANETI; YAMAUCHI, 2017; ZHANG; PARK, 2019). Devido as suas propriedades, as MOFs podem ser usadas na adsorção e dessorção de gás, *drug delivery*, catálise, sensores, captura e armazenamento de gás, entre outras (SALUNKHE; KANETI; YAMAUCHI, 2017; KUMAR et al., 2018; ZHANG; PARK, 2019).

As *zeolitic imidazolate frameworks* (ZIFs) são uma subclasse das MOFs e consistem de materiais híbridos porosos com estruturas semelhantes as zeólitas (CRAVILLON et al., 2011; LEE et al., 2015; TIAN et al., 2018). As ZIFs são estruturas cristalinas 3D estendidas construídas por íons metálicos (por exemplo,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ) ligados de forma tetraédrica através do ligante imidazolato (CRAVILLON et al., 2011; VASCONCELOS et al., 2012; LEE et al., 2015; CIPRIAN et al., 2018). As características das ZIFs são alta estabilidade térmica e química, além daquelas encontradas para as MOFs (CRAVILLON et al., 2011; VASCONCELOS et al., 2012; LEE et al., 2015).

Entre as ZIFs conhecidas está a ZIF-8. A ZIF-8 ( $Zn(mIM)_2$ , mIM = 2-metilimidazol) é formada com íons  $Zn^{2+}$  e o ligante 2-metilimidazol (Figura 15) e tem recebido bastante atenção devido a sua alta estabilidade térmica em soluções aquosas e básicas e tamanho de poros. Elas podem ser utilizadas no armazenamento de gás, adsorção de  $CO_2$ , separação de alcano/alceno e catálise heterogênea (CRAVILLON et al., 2011; LEE et al., 2015; HOOP et al., 2018).

Figura 15 – Estrutura cristalina de ZIF-8: Zn (poliédrica), N (esfera) e C (linha).



Fonte: Lee et al. (2015).

A ZIF-8 pode ser sintetizada através de várias rotas de síntese, tais como solvoltermal, utilizando solventes orgânicos como metanol ou dimetilformamida, micro-ondas, sonoquímica, entre outras. Dependendo do método de síntese empregado, a estrutura flexível da ZIF-8 pode ser influenciada, de modo que suas propriedades podem ser alteradas (LEE et al., 2015).

A combinação de MOFs, como a ZIF-8, com nanopartículas trazem perspectivas interessantes para as aplicações. Além disso, os híbridos de nanopartículas/MOFs podem ser preparados usando as MOFs como *templates* para gerar nanopartículas dentro de suas cavidades ou através da encapsulação de nanopartículas pré-sintetizadas em MOFs. No primeiro método, as nanopartículas pequenas ou clusters são incorporados nas cavidades das MOFs. E no último método, as nanopartículas pré-sintetizadas são estabilizadas com agentes surfactantes, *capping agents* ou íons e posteriormente são cercadas pelas MOFs crescidas. Esses agentes contribuem para melhorar a afinidade entre as nanopartículas e as MOFs, promovendo um crescimento controlado do cristal e facilitando o crescimento da MOF em torno das nanopartículas (LU et al., 2012; ZHU; XU, 2014).

## 2.8 APLICAÇÕES

As nanoestruturas de  $\text{MoO}_3$  têm atraído muita atenção nos últimos anos devido ao seu uso multifuncional como componentes ativos em catalisadores, displays, dispositivos de sensores de gás e imagem, sensores químicos e biológicos, armazenamento e conversão de energia em nanoeletrônicos e fotônica, campos emissores, células fotovoltaicas, supercapacitores, eletrodos de bateria, lubrificantes, materiais eletrocromático e fotocromático, revestimentos fotossensíveis, aditivos em tintas, entre outras aplicações (FANG et al., 2008; BAI; LIU; ZHANG, 2009; DEKI et al., 2009; DISKUS et al., 2012; KRISHNAMOORTHY et al., 2013; CHIANG; YEH, 2014; MA et al., 2015; DELALAT; RANJBAR; SALAMATI, 2016). Destas possíveis aplicações as mais estudadas pelos pesquisadores são na área da catálise. Para que essas aplicações sejam mais eficientes é necessário controlar as estruturas hierárquicas do material (FANG et al., 2008). As estruturas hierárquicas para o  $\text{MoO}_3$  foram explicadas na seção 2.3.

Com relação à aplicação em eletrodos de baterias, o  $\text{MoO}_3$  que possuem uma morfologia de bastão ou cinto também podem ser usados como cátodo e anodo, pois neste formato o  $\text{MoO}_3$  tem tensão de aproximadamente 2,5 V e ótima estabilidade cíclica (CHIANG; YEH, 2014).

Devido ao grande número de aplicações que o  $\text{MoO}_3$  apresenta, neste trabalho serão feitos uma abordagem maior para as aplicações em catálise e em atividade biológica.

O  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  tem sido bastante investigado na condutividade mista de elétrons /prótons, catalisadores de transferência de hidrogênio, displays eletrocromáticos, células de combustível,

armazenamento de hidrogênio e sensores de gás (BRAÏDA; ADAMS; CANADELL, 2005; HU et al., 2008).

Com relação a ZIF-8, ela pode ser aplicada para o armazenamento de gás, adsorção de CO<sub>2</sub>, separação de alcano/alceno e catálise heterogênea (CRAVILLON et al., 2011; LEE et al., 2015; HOOP et al., 2018).

## 2.8.1 Atividade Catalítica

### 2.8.1.1 MoO<sub>3</sub> e H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>

Óxidos de molibdênio de um modo geral são bastante utilizados como catalisadores na indústria e em pesquisas acadêmicas para a oxidação parcial de alquenos, na qual o mecanismo catalítico é realizado através do mecanismo redox do referido óxido. Dessa forma, normalmente ocorre a redução do MoO<sub>3</sub> e a oxidação do MoO<sub>2</sub> (RESSLER et al., 2002; DISKUS et al., 2012).

O MoO<sub>3</sub> é um catalisador utilizado na oxidação seletiva de hidrocarbonetos e conversão do NoO<sub>x</sub>, que é perigoso, a nitrogênio, e também conversão de metanol a formaldeído (GESARI; IRIGOYEN; JUAN, 1997; RESSLER et al., 2000; SUNU et al., 2003; MIZUSHIMA et al., 2007).

No passado, muitos pesquisadores usaram óxido de molibdênio puro como sistema modelo. Um dos sistemas modelos foi a oxidação parcial de propeno a acroleína em MoO<sub>3</sub>. Esse mecanismo catalítico consiste na adsorção do propeno na superfície do catalisador, sublimação do hidrogênio e formação de espécies alílicas. Em seguida, o oxigênio do catalisador MoO<sub>3</sub> pode ser incorporado nas espécies alílicas causando a oxidação parcial da acroleína. Esse mecanismo é chamado de mecanismo redox ou mecanismo Mars-Van-Krevelen, o qual consiste em alternar a oxidação e redução da superfície do catalisador (RESSLER et al., 2002).

Como o MoO<sub>3</sub> é um catalisador na oxidação do metanol e considerando o fato de que as estruturas cristalinas influenciam na propriedade catalítica que Mizushima e colaboradores (2007) compararam os catalisadores  $\alpha$ - e  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> na oxidação parcial do metanol. A temperatura de reação para os testes da atividade catalítica foi entre 473 – 723 K. Como forma de comparação os autores também realizaram os testes para o MoO<sub>3</sub> comercial. Os resultados para os testes da atividade catalítica em todas as temperaturas de reação para o  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> foram relativamente baixo, sendo igual a atividade do MoO<sub>3</sub> comercial. Porém, os resultados para as

amostras de  $\beta$ -  $\text{MoO}_3$  foram elevadas até cerca de 523 K. Essa diferença na atividade catalítica pode ser devida a diferença entre as propriedades químicas de superfície do material, uma vez que os resultados de BET (analisador de porosidade e área superficial) foram maiores para o tipo  $\beta$ . Acima da temperatura de reação 573 K, foi observado uma diminuição na atividade catalítica do  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  que pode ser explicada pelo fato de que nessa temperatura ocorre a transformação da fase  $\beta$  para a  $\alpha$ . Com relação a conversão de metanol a formaldeído, os autores observaram que a produção de formaldeído foi baixa (MIZUSHIMA et al., 2007).

Outro uso de  $\text{MoO}_3$  ou outros óxidos de metal de transição em uma reação catalítica são em processos de hidrogenação. Durante o processo de hidrogenação ocorre o fenômeno de derramamento de hidrogênio. Quando acontece este fenômeno há a formação de bronzes de hidrogênio, no caso do óxido de molibdênio é formado a bronze de molibdênio de hidrogênio ( $\text{H}_x\text{MoO}_3$ ) (FEI et al., 2016).

Fei e colaboradores (2016) sintetizaram  $\text{MoO}_3$  mesoporosos bem ordenados para posteriormente serem usados em testes de hidrogenação de ciclohexano. Os  $\text{MoO}_3$  mesoporosos foram sintetizados pelo método hidrotermal em temperaturas de 80, 100 e 120 °C durante 24 h. Os materiais sintetizados foram chamados de Mo-*m*, onde Mo representa o  $\text{MoO}_3$  mesoporoso e *m* significa a temperatura de síntese. A estrutura cristalina dos materiais sintetizados foram ortorrômbica, com uma distribuição de tamanhos de poros uniforme e ajustáveis entre 6,0 – 12,7 nm, sendo que o Mo-100 obteve um tamanho de partícula de 35 nm. Os autores observaram também que dentre todos os  $\text{MoO}_3$  mesoporoso sintetizados, o Mo-100 apresentou uma área de superfície mais alta de 142 m<sup>2</sup>/g, enquanto que o Mo-80 possuiu uma menor área de superfície (72 m<sup>2</sup>/g). Para os testes catalíticos, foram realizadas hidrogenação de ciclohexano em uma temperatura de reação de 150 °C. O desempenho catalítico dos  $\text{MoO}_3$  mesoporosos foram comparados com o  $\text{MoO}_3$  *bulk* e  $\text{MoO}_3$  mesoporoso misturado com 0,1 % em massa de paládio (Pd). Os autores observaram que todas as amostras de  $\text{MoO}_3$  mesoporosos apresentaram atividade catalítica, sendo essas atividades superiores ao  $\text{MoO}_3$  *bulk*. De todos os catalisadores de  $\text{MoO}_3$  mesoporosos testados, o Mo-100 foi o mais ativo, isso é devido a diferença na área de superfície e o volume de poros dos materiais (FEI et al., 2016).

Como nas reações catalíticas de hidrogenação podem ocorrer o fenômeno de derramamento de hidrogênio e, nesse caso, há formação de bronzes de hidrogênio, na hidrogenação de ciclohexano para o  $\text{MoO}_3$  mesoporoso forma-se a bronze  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  durante a

reação. Fei e colaboradores (2016) perceberam que quando a concentração de  $H_xMoO_3$  aumentou a atividade catalítica também é aumentou (FEI et al., 2016).

De modo a aumentar a concentração do  $H_xMoO_3$  durante a reação de hidrogenação, os autores acrescentaram ao Mo-100 uma pequena quantidade de Pd, ocasionando um aumento na atividade catalítica inicial e tornando a conversão do ciclohexano ligeiramente mais rápida. Esse desempenho catalítico aumenta porque as moléculas de hidrogênio presentes na superfície das partículas de Pd formam hidretos metálicos, em seguida, os átomos de hidrogênio desses hidretos migram para as superfícies do  $MoO_3$  através do derramamento formando hidrogênio protônico, fazendo com que a concentração do  $H_xMoO_3$  aumente. Com o aumento da concentração de  $H_xMoO_3$ , há o surgimento de mais sítios ativos para a hidrogenação do ciclohexano (FEI et al., 2016).

O  $H_xMoO_3$  pode possuir atividade catalítica porque os átomos de hidrogênio localizados em sua superfície tornam-se protônicos, favorecendo a química redox seletiva. Com isso, as bronzes de molibdênio podem ser ativas para a hidrogenação de moléculas orgânicas insaturadas e oxi-funcionalização de alcanos para produtos de oxidação seletiva, como por exemplo álcoois, cetona e ácidos (LIU et al., 2015; FEI et al., 2016). Com relação a hidrogenação de moléculas orgânicas insaturadas, o  $H_xMoO_3$  pode ser formado durante a reação catalítica do  $MoO_3$ . Neste caso, o  $H_xMoO_3$  formado atua como sítios ativos, favorecendo a reação catalítica (FEI et al., 2016).

#### 2.8.1.2 ZIF-8

A ZIF-8 é comumente empregada nas catálises de reação de condensação de Knoevenagel, reação de redução de oxigênio, fotocatalise (ZHU; XU, 2014; LEE et al., 2015; XUE et al. 2019; ZHANG; PARK, 2019).

Xue e colaboradores (2019) utilizaram a ZIF-8 como catalisador catódico para células de combustível microbiana, resultando em uma excelente atividade da reação de redução de oxigênio durante o processo eletroquímico. Para que um catalisador seja efetivo e eficiente nas reações de redução de oxigênio é necessário que ele tenha nitrogênio piridínico abundante, com isso, os átomos de carbono adjacentes ao nitrogênio piridínico são considerados como sítios ativos com basicidade de Lewis. Através da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, os autores mostraram que a ZIF-8 cumpre esses pré-requisitos, tornando a ZIF-8 um excelente catalisador em reações de redução de oxigênio. A grafitação de carbono na ZIF-8 contribuiu para o aumento da condutividade eletrônica e a

resistência à corrosão durante a eletrocatalise. Com isso, as células de combustível microbiana que utilizaram a ZIF-8 como catalisador atingiu uma densidade de potência máxima de 2103,4 mW/m<sup>2</sup>, podendo funcionar regularmente por mais de 110 h (XUE et al., 2019).

O artigo de Lee e colaboradores (2015) sintetizaram a ZIF-8 pelos métodos solvotermiais (DMF e metanol), micro-ondas, sonoquímica, mecanoquímica, gel seco e micro-fluidos. As amostras de ZIF-8 tiveram uma área superficial de BET entre 1250 a 1600 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e os tamanhos de partículas das ZIF-8 sintetizadas pelos métodos gel e sonoquímicos foram menores que as demais. Todas as amostras de ZIF-8 sintetizadas foram utilizadas como catalisadores na reação de condensação de Knoevenagel de benzaldeído com malononitrila. Dessa forma, as sínteses que resultaram em tamanhos menores de partículas contribuíram para uma maior conversão nas reações de condensação de Knoevenagel. Assim, as ZIF-8 sintetizadas pelos métodos gel seco, sonoquímica, solvotermal com metanol, mecanoquímica, micro-ondas e micro-fluidos tiveram uma conversão de 98%, 96%, 91%, 89%, 87%, 84%, respectivamente, após 4 h. Enquanto que a ZIF-8 sintetizada pelo método solvotermal com DMF e a ZIF-8 comercial tiveram uma conversão de 57% e 67%, respectivamente, após 4 h (LEE et al., 2015).

## 2.8.2 Atividade Biológica

### 2.8.2.1 MoO<sub>3</sub>

Alguns materiais inorgânicos possuem uma eficiência antimicrobiana alta, os quais ajudam a prevenir o crescimento, aumento e a transferência de microrganismos prejudiciais e nocivos. Isso contribui para que as infecções em ambientes públicos e de saúde diminuam. No entanto, alguns microrganismos são resistentes a antibióticos, como por exemplo, *Staphylococcus aureus* é resistente a meticilina e as espécies de *Enterococcus* são resistentes a vancomicina. Pensando nesses microrganismos resistentes é que tem-se buscado novos materiais que tenham tamanho nanométrico com atividade antimicrobiana que não estimulem a resistência do microrganismo. Exemplos desses novos materiais são nanopartículas de óxidos metálicos e metais altamente ativos (KRISHNAMOORTHY et al., 2013; SHAF AEI et al., 2013).

A atividade antimicrobiana dos materiais a base de óxidos metálicos podem ser melhoradas controlando a morfologia, tamanho, superfície e as propriedades físicas e químicas (KRISHNAMOORTHY et al., 2013; SHAF AEI et al., 2013). Além do uso na

medicina, os nanomateriais que possuem propriedades biológicas podem ser aplicados em dispositivos de cateter, inibição de biofilme, aditivos em tintas para superfícies antimicrobianas, entre outras. As desvantagens dos óxidos metálicos e dos metais para uso antimicrobiano são a síntese com custo alto, área de superfície ativa baixa, alta citotoxicidade e durabilidade baixa (KRISHNAMOORTHY et al., 2013; SHAFAEI et al., 2013; 2016). Com isso, há a necessidade de buscar outros materiais, como por exemplo, óxidos de molibdênio, que são excelentes agentes antimicrobianos para a modificação de superfícies de diversos materiais, os quais podem ser usados em ambientes com alta frequência de pessoas (SHAFAEI et al., 2013).

O molibdênio e os seus compostos possuem baixa citotoxicidade e elevada biocompatibilidade para os organismos humanos, animais e plantas. A citotoxicidade normalmente são influenciadas pela temperatura e o tempo (MENDEL, 2005; SHAFAEI et al., 2013; 2016).

Um dos compostos de molibdênio, o  $\text{MoO}_3$ , também é conhecido por ser um agente antimicrobiano eficaz contra os patógenos nosocomiais com soluções de até  $10^9$  unidade formadora de colônia (CFU)/mL (ZOLLFRANK et al., 2012; SHAFAEI et al., 2016). Esses patógenos causam as infecções hospitalares, que são infecções que ocorrem em ambientes hospitalares quando o paciente passa por uma internação, recebimento de alta ou após procedimento médico. Nesse caso, são desconsideradas as infecções incubadas antes da internação do paciente (MEDINA, 2001). Os patógenos incluem bactérias, fungos e vírus. Exemplos desses patógenos são os *Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Escherichia coli*. O tratamento das infecções hospitalares são muito difíceis, pois os organismos são resistentes aos antibióticos com penetração no tecido cerebral e a presença de corpos estranhos (MEDINA, 2001; SANTOS, 2004; LISBOA; NAGEL, 2011; ZOLLFRANK et al., 2012; SHAFAEI et al., 2016).

Como a infecção hospitalar atinge hospitais do mundo todo e tem sido uma das causadoras de complicações no tratamento das doenças, levando em alguns casos a morte de pacientes é que tem se buscado meios de diminuir os patógenos causadores dessa infecção (SANTOS, 2004; ZOLLFRANK et al., 2012). Pensando nisso que Zollfrank e colaboradores (2012) estudaram as propriedades antimicrobianas do ácido molibídico ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ), o qual é baseado no  $\text{MoO}_3$ . Os autores modificaram a superfície de vários materiais, como polímeros e metais, com partículas de  $\text{MoO}_3$  que liberam íons hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) em presença de água. Após 6 horas de contaminação com agentes infecciosos (*S. aureus* e *P. aeruginosa*) foi constatado que a superfície modificada não possuía os referidos agentes. Com isso foi confirmado que o

MoO<sub>3</sub> possui atividade antimicrobiana eficaz na presença de agentes infecciosos, isto é devido a acidez da superfície do material causada pela formação intermediária do ácido molibdico (H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ou MoO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O). A confirmação destes resultados para materiais revestidos com MoO<sub>3</sub> é importante para diminuir a transferência e o crescimento de agentes causadores de infecções em locais que tenham fluxo grande de pessoas, como hospitais e transportes públicos. Além do MoO<sub>3</sub> também é possível revestir a superfície dos materiais com outros agentes ativos antimicrobianos (ZOLLFRANK et al., 2012).

Outra pesquisa que mostra a atividade biológica do MoO<sub>3</sub> é o de Shafaei e colaboradores (2016). Nesta pesquisa os autores realizaram testes microbiológicos com bactérias *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa* para amostras de MoO<sub>3</sub> dihidratada, monohidratada e anidra. As amostras foram incubadas em um inóculo com bactéria de referência de 10<sup>7</sup> – 10<sup>9</sup> CFU/mL por 12 h. Os resultados dos testes microbiológicos mostraram que todas as amostras de MoO<sub>3</sub> (dihidratada, monohidratada e anidra) possuem excelentes atividades antimicrobianas para as bactérias analisadas, sendo que o MoO<sub>3</sub> anidro possui uma maior atividade quando comparadas com as outras amostras. Isto pode ser devido ao fato de que o MoO<sub>3</sub> anidro possui uma área de superfície elevada e taxa de liberação de próton controlado. A área de superfície elevada é observada pelo fato que as amostras anidras apresentam fissuras paralelas em sua superfície (vista pelo MEV). E a liberação de próton ocorre por causa da formação de um meio ácido. Assim o pH da superfície do material diminui para valores abaixo de 5,5 (SHAFAEI et al. 2016).

Fakhri e Nejad (2016) analisaram as atividades antibacterianas, antifúngica e antioxidante e a citotoxicidade de nanopartículas de MoO<sub>3</sub>. Para a atividade antibacteriana foram utilizadas culturas bacterianas puras de *Escherichia coli* e *Bacillus subtilis*. A incubação foi realizada a 37 °C por 24 h. Os testes da atividade antifúngica foram feitas com *Candida albicans* e *Aspergillus niger* e foram usadas o método de difusão em disco, cuja concentração do MoO<sub>3</sub> foi de 10 mg/mL. A incubação com os fungos foi realizada em uma câmara termostática a 28 °C por 72 h. A atividade antioxidante foi realizada pelo método ABTS [2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin) 6-ácido sulfônico], com incubação dos materiais em lugar escuro a 25 °C por 16 h. O ensaio de citotoxicidade foi realizada usando as células de linha MCF-7 (células de câncer de mama) e HEP G2 (célula neoplásica do fígado) através do método MTT [3-(4,5-dimetilazol-2-il)-2,5-difenil brometo de tetrazólio]. As concentrações de MoO<sub>3</sub> analisadas foi de 25 – 0,625 µg/mL com incubação das células em 200 µL de MTT por 6 – 7 h em incubadora 5%CO<sub>2</sub>. Os resultados que os autores encontraram para as nanopartículas de MoO<sub>3</sub> foi alta atividade antibacteriana quando comparada com os grupos de

controle. A atividade antifúngica também foi alta para os fungos analisados. Na atividade antioxidante, a maior concentração de  $\text{MoO}_3$  (1 mM) mostrou inibição máxima (82,54 %) enquanto que a menor concentração (0,125 mM) mostrou inibição mínima (55,20 %). E por fim, o ensaio de citotoxicidade mostrou que a maior concentração (25  $\mu\text{L}$ ) de  $\text{MoO}_3$  foi aquela que teve uma redução na viabilidade celular, isto indica que o  $\text{MoO}_3$  pode ser aplicado em quimioterapia e quimioprevenção do câncer (FAKHRI; NEJAD, 2016).

Além do uso como agente antimicrobiano, o  $\text{MoO}_3$  também é usado como cofator para enzimas, como por exemplo xantina oxidase, sulfito oxidase, entre outras. As enzimas contendo molibdênio podem sofrer reações de transferência de átomos de oxigênio para os pares de elétrons de um substrato ou até mesmo hidroxilação oxidativa de aldeído e compostos aromáticos. Na primeira reação a enzima presente pode ser a sulfito oxidase, e na segunda reação, a xantina oxidase (BARCELOUX, 1999; HEIJERICK; REGOLI; STUBBLEFIELD, 2012; KRISHNAMOORTHY et al., 2013; SHAFAEI et al., 2013; 2016).

#### 2.8.2.2 ZIF-8

Redfern e colaboradores (2018), estudaram o potencial antimicrobiano do  $\text{ZnO@ZIF-8}$  contra os patógenos *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus mirabilis* e *Staphylococcus aureus*, além do *Galleria mellonella*, espécie de inseto. Os testes de concentração mínima bactericida (CMB) foram realizados em caldo Müeller Hinton. Os autores observaram que o  $\text{ZnO}$  apresentou uma concentração de 0,8  $\text{mg/mL}^{-1}$  no teste de CMB, concentração mínima capaz de matar os microorganismos testados. Enquanto que a  $\text{ZIF-8}$  não possuiu atividade antimicrobiana. No entanto, a combinação de  $\text{ZnO@ZIF-8}$  obteve um CMB de 0,25  $\text{mg/mL}^{-1}$  para os microorganismos testados. Os autores compararam a toxicidade do  $\text{ZnO@ZIF-8}$  com a água destilada para a *Galleria mellonella* e observaram que o  $\text{ZnO@ZIF-8}$  não é mais tóxico que a água destilada em concentrações de até 2  $\text{mg.mL}^{-1}$  (REDFERN et al., 2018).

Quando trata-se da atividade antimicrobiana da  $\text{ZIF-8}$ , os artigos já publicados costumam associá-lo com outros materiais, como foi o caso do artigo publicado por Kohsari, Shariatnia e Pourmortazavi (2016). Neste artigo, os autores fizeram um filme de nanocompósito de óxido de polietileno (PEO) e quitosana (CS), contendo nanopartículas de  $\text{ZIF-8}$ , chamado pelos autores de CS-PEO-3%  $\text{ZIF-8}$ . Foram investigadas as atividades antimicrobianas dos filmes de CS-PEO e CS-PEO-3%  $\text{ZIF-8}$ , sendo usadas o método de contagem de células viáveis para determinar a eficácia na redução ou interrupção do

crescimento de bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Os resultados mostraram que o filme que continha a ZIF-8 revelou 100% de atividade bactericida contra as bactérias testadas. A contribuição da ZIF-8 na atividade antimicrobiana dos filmes de CS-PEO pode ter sido devido a interação eletrostática entre as células bacterianas carregadas negativamente e as nanopartículas carregadas positivamente. Dessa forma, os filmes de CS-PEO-3% ZIF-8 foram considerados, pelos autores, a amostra ideal para serem utilizadas como revestimento de alimentos e embalagens, devido as propriedades de hidrofobicidade, térmicas e de tração (KOHARI; SHARIATINIA; POURMORTAZAVI, 2016).

Nabipour, Sadr e Bardajee (2017) investigaram o carregamento de fármacos em ZIFs. Para isso, eles carregaram a ZIF-8 em ciprofloxicina (CIP) (CIP-ZIF-8). Testes mostraram que a ZIF-8 tem uma capacidade de carga alta para o antibiótico CIP com liberação sensível ao pH. E o CIP-ZIF-8 apresentou uma eficiência de carga de fármaco alta, com cerca de 21%. Com relação as atividades antimicrobianas, a ZIF-8 e o CIP-ZIF-8 foram avaliadas pelo método de difusão em disco utilizando o meio de cultura Müller Hinton. Os materiais foram testados contra as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Os resultados da atividade antimicrobiana mostraram que o CIP-ZIF-8 teve uma zona de inibição melhor que os materiais individuais, sendo que a ZIF-8 foi o material que obteve uma menor ação bacteriana. De acordo com os autores, a ação bacteriana do CIP-ZIF-8 é devido a degradação gradual da estrutura da ZIF-8, liberando, em seguida, íons  $Zn^{2+}$  e CIP. Isso ocasiona a destruição da parede celular bacteriana (NABIPOUR; SADR; BARDAJEE, 2017).

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 REAGENTES

Todos os reagentes adquiridos comercialmente foram utilizados sem purificação prévia e estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais.

Reagentes	Composição	Procedência	Pureza
<b>Inorgânico</b>			
Trióxido de molibdênio comercial	MoO <sub>3</sub>	Aldrich	99,5%
Cloreto de molibdênio (V)	MoCl <sub>5</sub>	Aldrich	95%
Peróxido de hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Barker Analyzed	30%
Nitrato de zinco hexa hidratado	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Aldrich	99%
<b>Orgânicos</b>			
Ácido cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Vetec	99,5%
Ácido melítico	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	Aldrich	99%
Hidrazina hidratada	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	Aldrich	50-60%
2-metilimidazol	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Aldrich	99%
Polivinilpirrolidona	(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub>	Aldrich	---
Poli(vinil álcool)	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub>	Aldrich	---
Aliltrifluoroborato de potássio	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> K	Aldrich	95%
Acetofenona	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	Aldrich	99%
<b>Solvente</b>			
Água MilliQ	H <sub>2</sub> O	---	---
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	Neon	P.A.
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		
<b>Ácidos e Bases</b>			
Ácido clorídrico	HCl	Dinâmica	37%
Hidróxido de sódio	NaOH	Aldrich	97%

Fonte: O autor.

### 3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para a síntese dos híbridos de  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  primeiramente foram sintetizados os materiais isolados de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  e ZIF-8, descritos abaixo.

#### 3.2.1 Síntese do trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ )

Foram realizadas dois tipos de sínteses para o  $\text{MoO}_3$ , com tempos de sínteses distintos, que foram chamadas de Sínteses I e II, mostradas abaixo.

##### 3.2.1.1 Síntese I

Em um reator de Teflon de 16 mL (Figura 16-a) foi dissolvido 1,0 mmol de ácido melítico em 5 mL de água MilliQ. Em seguida, foi adicionado 0,5 mmol de cloreto de molibdênio (V) ao recipiente de Teflon e colocado duas gotas de NaOH 1M. O sistema foi selado e submetido à temperatura de 170 °C durante 6 dias, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e taxa de resfriamento de 5 °C/min em um forno programável (Figura 16-b). O tempo usado foi de 6 dias porque não há formação de material em um tempo inferior.

Após o fim da reação, a solução resultante e o sólido formado foram transferidos para um béquer. O produto final foi filtrado, lavado com água destilada e etanol, posteriormente foi seco à vácuo em temperatura ambiente.

Figura 16 – Instrumentos utilizados para síntese hidrotermal. (a) Reator de Teflon com a capa metálica; (b) Forno programável.



Fonte: O autor.

### 3.2.1.2 Síntese II

A segunda síntese do  $\text{MoO}_3$  foi baseada no artigo de Hu et al. (2008). A síntese consistiu em dissolver em reator de Teflon de 16 mL (Figura 16-a), sob agitação e aquecimento à 70 °C, 136,60 mg (500  $\mu\text{mol}$ ) de cloreto de molibdênio (V) ( $\text{MoCl}_5$ ) em 10 mL de água Milliq e então adicionou-se 1 mL de peróxido de hidrogênio 30%. Após a dissolução do  $\text{MoCl}_5$ , o reator foi selado e submetido à temperatura de 140 °C durante 12 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e taxa de resfriamento de 5 °C/min em um forno programável (Figura 16-b).

Esta síntese foi realizada em duplicata, sendo que na primeira síntese, a suspensão aquosa branca de  $\text{MoO}_3$  foi reservada para a realização da síntese do  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , mostrada na seção 3.2.2.2. E a segunda síntese, a suspensão aquosa branca de  $\text{MoO}_3$  foi centrifugada em uma centrífuga 12000 rpm por 20 min. E o produto final foi lavado e seco à vácuo em temperatura ambiente.

### 3.2.2 Síntese do $\text{H}_x\text{MoO}_3$

Assim como o  $\text{MoO}_3$ , o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  também foi sintetizado de duas formas distintas, mostradas abaixo.

#### 3.2.2.1 Síntese I

Em um reator de Teflon de 16 mL (Figura 16-a) foi dissolvido 0,5 mmol de ácido cítrico em 5 mL de água Milliq. Em seguida, foi adicionado 0,5 mmol de trióxido de molibdênio comercial ao reator de Teflon. Os sistemas foram selados e submetidos à temperatura de 170 °C durante 2, 3, 4, 5 e 6 dias, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e taxa de resfriamento de 5 °C/min para cada reação em um forno programável (Figura 16-b). Em 24 horas não há formação de material.

Após o fim de cada reação, a solução resultante e o sólido formado foram transferidos para um béquer. Os produtos finais foram filtrados, lavados com água Milliq e etanol, posteriormente foram secos à vácuo em temperatura ambiente.

### 3.2.2.2 Síntese II

Esta síntese foi baseada no artigo de Hu et al. (2008). E consistiu em adicionar aproximadamente 1 mL de HCl 2,3 M à suspensão aquosa de MoO<sub>3</sub> (aproximadamente 10 mL) reservada na seção 3.2.1.2, a fim de garantir um ambiente ácido para o sistema. Sob agitação vigorosa e temperatura ambiente, foi gotejada na suspensão hidrazina hidratada 50-60%, até que a mesma atinja uma coloração azul escuro.

O material, com coloração azul escuro foi centrifugada em uma centrífuga 12000 rpm por 20 min. O produto final foi lavado e seco à vácuo em temperatura ambiente.

### 3.2.3 Síntese da ZIF-8

A síntese da ZIF-8 seguiu a metodologia descrita por Cravillon et al. (2011). A síntese consistiu em fazer duas soluções, sendo uma dissolvendo 740 mg (2,49 mmol) de nitrato de zinco hexa hidratado (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) em 50 mL de metanol, e a outra solução dissolvendo 810 mg (9,87 mmol) de 2-metilimidazol em 50 mL de metanol. A solução do 2-metilimidazol foi colocada sob agitação e temperatura ambiente e, então, foi adicionado à solução de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. A agitação permaneceu por 15 minutos, quando a solução resultante tornou-se límpida.

Após esse tempo, a agitação foi interrompida e a solução resultante foi deixada em repouso por 5 h. Em seguida, o material foi centrifugado, lavado por 3 vezes e seco à vácuo em temperatura ambiente.

### 3.2.4 Síntese dos híbridos MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 e H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>@ZIF-8

Foram sintetizados três híbridos, dois híbridos de MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 e H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 com proporção Mo:Zn de 1:2 e um híbrido de MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 com proporção de 14,7:1. A síntese dos híbridos com proporções 1:2 foi baseada na metodologia descrita por Cravillon et al. (2011). Enquanto que o híbrido com proporção 14,7: 1 seguiu a metodologia de síntese de Zhang e Park (2019).

Para a síntese dos híbridos de MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 e H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>@ZIF-8, para ambas as proporções, foram escolhidas as amostras de MoO<sub>3</sub> e H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> sintetizados pela Síntese II, descritos nas seções 3.2.1.2 e 3.2.2.2, respectivamente.

#### 3.2.4.1 MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 e H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 com proporção Mo:Zn de 1:2

A síntese do híbrido de MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 foi baseada na metodologia descrita por Cravillon et al. (2011) e ocorreu em três etapas: primeiramente, 180 mg (1,25 mmol) de MoO<sub>3</sub> foi sonicado em 20 mL de metanol contendo 72 mg de polivinilpirrolidona (PVP) e deixados em agitação vigorosa por 30 min. A segunda etapa consistiu em dissolver 740 mg (2,49 mmol) de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O na solução anterior, sonicado por 5 minutos e, em seguida, deixou em agitação por mais 5 minutos.

Na terceira etapa, 810 mg (9,87 mmol) de 2-metilimidazol dissolvidos em 50 mL de metanol foram adicionados lentamente à solução anterior sob agitação à temperatura ambiente por 15 minutos. Após esse tempo, a agitação foi interrompida e a solução resultante foi deixada em repouso por 5 h. Em seguida, o material foi centrifugado, lavado por 3 vezes e seco à vácuo em temperatura ambiente.

A síntese do híbrido H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 seguiu os mesmos passos do MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 anteriormente descritos.

#### 3.2.4.1 MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 com proporção Mo:Zn de 14,7:1

A síntese do MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 com proporção de 14,7:1 seguiu a metodologia de síntese de Zhang e Park (2019). Primeiramente, 0,5 g (3,47 mmol) de MoO<sub>3</sub> e 200 mg de PVP foram dissolvidos em 50 mL de metanol sob sonicação (solução A). Em seguida, 0,07 g (235 μmol) de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O foi dissolvido em 20 mL de metanol (solução B) e 0,077 g (938 μmol) de 2-metilimidazol foi dissolvido em 20 mL de metanol (solução C).

As soluções B e C foram adicionadas simultaneamente à solução A. A solução resultante foi agitada à 40 °C por 24 h. Após esse tempo, o material foi lavado várias vezes e deixado secar.

### 3.3 ATIVIDADE BACTERICIDA

A atividade antimicrobiana foi determinada pela técnica de microdiluição, de acordo com a metodologia descrita pelo *Clinical and Laboratory Standards Institute* (CLSI, 2017). Os experimentos para avaliar a atividade bactericida foram realizados no Laboratório Coleção de Microrganismos (UPEDA) da Universidade Federal de Pernambuco. Foram utilizadas duas

bactérias Gram positivas (*Staphylococcus aureus* – UFPEDA 02 e *Enterococcus faecalis* – UFPEDA 138) e duas bactérias Gram negativas (*Escherichia coli* – UFPEDA 224 e *Klebsiella pneumoniae* – UFPEDA 396).

### 3.3.1 Preparação do inóculo

O inóculo foi preparado fazendo-se uma suspensão direta, em solução salina, de colônias isoladas em uma placa de Ágar Nutriente com 24h de cultivo. A superfície de cada colônia foi tocada com uma alça, e os micro-organismos foram transferidos para um tubo contendo 9 mL de solução salina 0,9%. A suspensão foi ajustada para que sua turbidez coincidissem com a da solução padrão de 0,5 McFarland, resultando numa suspensão contendo aproximadamente de  $1,5 \times 10^6$  UFC/mL. Para realizar esta etapa corretamente, usou-se um espectrofotômetro onde a absorbância variou de 0,08 a 0,10 utilizando um comprimento de onda de 625 nm para suspensões bacterianas.

Em seguida, 10  $\mu$ L da suspensão anterior foi diluída em 990  $\mu$ L de solução salina. Esta solução foi adicionada em cada poço da placa de 96 poços.

### 3.3.2 Protocolo para a Concentração Mínima Inibitória (CMI)

Inicialmente, foram preparadas suspensões mãe das amostras de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , ZIF-8,  $\text{MoO}_3@$ ZIF-8 e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@$ ZIF-8. Cada material foi disperso em água MilliQ e sonificado em banho ultrasson por 30 min. Com relação as amostras de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  foram testadas aquelas sintetizadas pela síntese II. As suspensões preparadas tiveram uma concentração de 10000  $\mu\text{g/mL}$  cada uma.

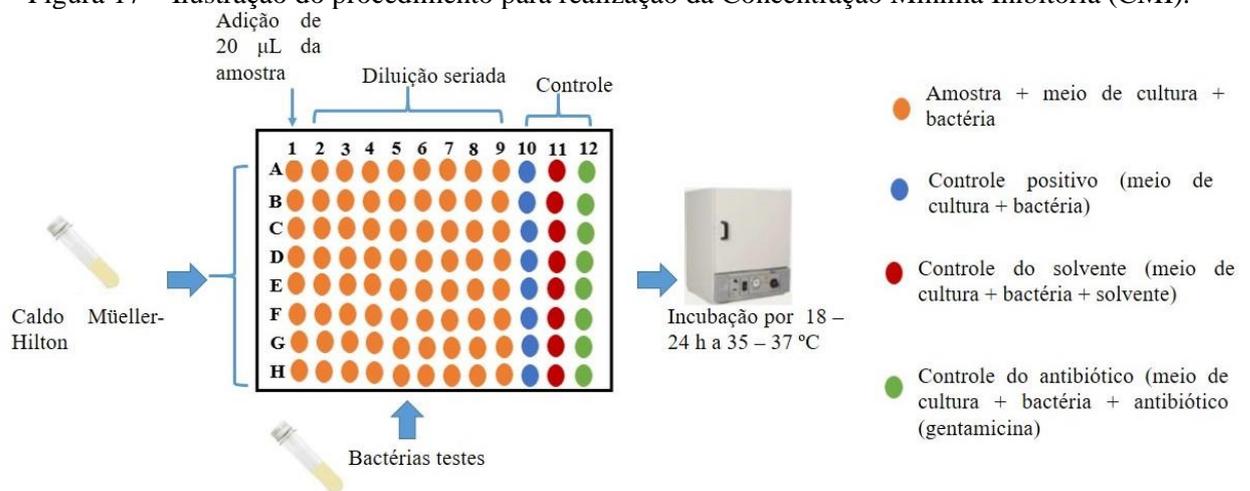
Em seguida, adicionou-se 180  $\mu$ L de caldo Müeller Hinton na primeira coluna do poço da placa de microdiluição e 100  $\mu$ L nas demais, onde foram realizadas as microdiluições. As três últimas colunas dos poços da placa de microdiluição foram reservadas para os controles. Posteriormente, adicionou-se 20  $\mu$ L da suspensão mãe na primeira coluna do poço e homogeneizou. Realizou-se a diluição seriada transferindo 100  $\mu$ L da solução homogeneizada da primeira coluna de poços na placa de 96 poços e descartando os últimos 100  $\mu$ L restantes para padronização dos volumes.

A seguir, os controles positivo, do solvente e do antibiótico foram preparados. O controle positivo foi preparado adicionando 100  $\mu$ L de meio de cultura Müeller Hinton e 10  $\mu$ L da bactéria teste (*Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli* ou

*Klebsiella pneumoniae*). O controle do solvente foi preparado misturando 100  $\mu\text{L}$  de meio de cultura Müller Hinton, 90  $\mu\text{L}$  do solvente e 10  $\mu\text{L}$  da bactéria teste. E o controle do antibiótico foi preparado com 93,4  $\mu\text{L}$  do meio de cultura com 6,6  $\mu\text{L}$  do antibiótico (gentamicina partindo de uma solução mãe de 60  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) mais 10  $\mu\text{L}$  da bactéria teste, dessa forma o poço ficou com uma concentração de 4  $\mu\text{g}/\text{mL}$  do antibiótico.

Na sequência, todos os poços foram inoculados com 10  $\mu\text{L}$  da solução de bactérias preparada previamente, como descrito na seção 3.3.1. Após esses procedimentos, a placa foi fechada e incubada em estufa a 37 °C por 24 h. A concentração mínima inibitória (CMI) foi considerada como sendo a menor concentração das amostras capaz de inibir o crescimento bacteriano quando comparados aos poços controle, onde não foi adicionado a amostra. Todos estes testes foram realizados em triplicata. Esses procedimentos estão ilustrados na Figura 17.

Figura 17 – Ilustração do procedimento para realização da Concentração Mínima Inibitória (CMI).



Fonte: O autor.

### 3.3.3 Protocolo para a Concentração Mínima Bactericida (CMB)

A CMB foi determinada retirando-se uma alíquota dos poços que aparentemente não cresceram e semeia em placa de Petri com Ágar Müller Hinton. Em seguida, as placas foram incubadas em estufa a 37 °C por 24 h. A CMB foi considerada como sendo a última diluição que não apresentou crescimento microbiano em placa.

### 3.4 NANOFIBRAS POR *ELECTROSPINNING*

As nanofibras foram obtidas por *electrospinning* e foram feitas utilizando os pós de  $H_xMoO_3$  e  $H_xMoO_3@ZIF-8$ . Cada amostra foi previamente dissolvida em 20 mL de uma solução 10% de poli(vinil álcool) (PVA) (PM: 89000 – 980000) de forma que a concentração final tivesse a concentração mínima inibitória (CMI) referente a cada material. As dispersões resultantes foram agitadas por 24 h a temperatura ambiente. Foram testadas outras concentrações para a solução de PVA, porém não houve formação de nanofibras com qualidade suficiente para caracterizar.

Em seguida, as amostras foram submetidas a eletrofiação a uma taxa de fluxo constante da bomba de infusão de 0,6 mL/h e com uma tensão específica como demonstrado na Tabela 3 fornecido por uma taxa de fluxo de alta tensão. As nanofibras foram recolhidas em folhas de papel alumínio envolvidas em torno de um coletor rotativo ligado ao terra a 10-12 cm da ponta da agulha. As nanofibras foram fiadas até o término da solução e seringas de 60 mL foram usadas. Para retirar qualquer resíduo volátil proveniente do processo, as amostras foram secas por 12 h em estufa a vácuo à 60 °C. A Figura 18 mostra uma fotografia do equipamento de *electrospinning* usado.

Tabela 3 – Parâmetros do *electrospinning* utilizados para os filmes de  $H_xMoO_3$  e  $H_xMoO_3@ZIF-8$  dispersos cada um em 10% de PVA.

Amostra	R (mL/h)	VC (rpm)	V (kV)	D (cm)
$H_xMoO_3$	0,6	300	27,7	10 a 12
$H_xMoO_3@ZIF-8$	0,6	300	28,2	10

R: taxa de fluxo; VC: velocidade do coletor; V: Tensão aplicada; D: Distância entre a agulha e coletor.  
Fonte: O autor.

Figura 18 – Modelo de *electrospinning* usado.



Fonte: O autor.

### 3.5 TESTES CATALÍTICOS DE REAÇÃO DE ALILAÇÃO

Os ensaios de catálise foram realizados em solução e via mecanoquímica. Para o método de solução, em um tubo de ensaio equipado com agitação, foi adicionada a acetofenona (0,2 mmol) e o catalisador de  $\text{MoO}_3$  (10 mol%, quando presente), alitrifluoroborato de potássio (0,24 mmol) e por fim, a mistura de solvente, 1,1 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1:0,1). A mistura reacional foi agitada a temperatura ambiente por 3h e acompanhada por cromatografia em camada fina. Em seguida, a fase orgânica foi separada, lavada com água e seca sob sulfato de sódio. A conversão ao produto foi determinada por cromatografia gasosa.

Os ensaios mecanoquímicos foram realizados no moinho Retsch MM200 com frequência de 25 Hz, com um procedimento de um passo em um frasco de *Eppendorf* de 2,0 mL, usando esferas de aço e água MilliQ (síntese assistida por líquido). O tempo de reação foi de 1,5 h ou 3 h e a quantidade de água de 10 ou 20  $\mu\text{L}$ . Em todos os ensaios mecanoquímicos foram utilizados 0,2 mmol de acetofenona, 10 mol% de catalisador ( $\text{MoO}_3$ , ZIF-8 e  $\text{MoO}_3@\text{ZIF-8}$ ) e 0,24 mmol de alitrifluoroborato de potássio. Ao término da reação foi adicionado ao eppendorf 1 mL de acetato de etila. A fase orgânica foi separada, lavada com água e seca sob sulfato de sódio. A conversão foi determinada por cromatografia gasosa.

O produto final, o 2-fenilpent-4-en-ol, foi caracterizado por RMN de hidrogênio ( $^1\text{H}$  RMN) e carbono ( $^{13}\text{C}$  RMN), cujos dados estão apresentados a seguir.

Caracterização do 2-fenilpent-4-en-ol:

$^1\text{H}$ RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{(\text{ppm})}$  7,48–7,21 (m, 5H), 5,68–5,62 (m, 1H), 5,19–5,12 (m, 2H), 2,74–2,62 (dd,  $J = 12,0; 6,0$  Hz, 1H), 2,54–2,46 (m, 1,0 Hz, 1H), 1,89 (br. s, 1H), 1,55 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{(\text{ppm})}$  147,6; 133,6; 128,1; 126,6; 124,7; 119,45; 73,6; 48,4; 29,9.

### 3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS MATERIAIS SINTETIZADOS

#### 3.6.1 Difração de Raios-X de pó

Os padrões de difração de Raios-X para as amostras das sínteses I de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  foram realizados no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). As análises foram medidas em um difratômetro de Raios-X da Shimadzu, modelo XRD – 6000 com alvo

de cobre ( $K_{\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ ), intervalo de  $2\theta$  de  $5 - 50^{\circ}$ , incremento de  $0,01^{\circ}$  e tempo de aquisição de 1 segundo, de acordo com Hu et al. (2008).

As amostras de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  das sínteses II e os híbridos  $\text{MoO}_3@\text{ZIF-8}$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@\text{ZIF-8}$  foram realizadas no Departamento de Física (DF-UFPE). As análises foram medidas em um difratômetro de raios X da Rigaku, modelo SmartLab com alvo de cobre, intervalo de  $5-50^{\circ}$ , incremento de  $0,01^{\circ}$  e tempo de aquisição de 1 segundo, de acordo com Hu et al. (2008).

### 3.6.2 Análise termogravimétrica

As avaliações da estabilidade térmica para as amostras das sínteses I de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  e  $\text{MoO}_3$ , com tempos de reação de 6 dias, foram feitas via termogravimetria no Laboratório de Pesquisa e Inovação em Materiais Avançados da Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC). O equipamento foi o DTG-60 da marca Shimadzu, utilizando porta amostra de alumina, fluxo de 20 mL/min de ar com taxa de  $15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

As amostras da síntese II de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  e os híbridos  $\text{MoO}_3@\text{ZIF-8}$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@\text{ZIF-8}$  foram realizadas no Laboratório de Terras Raras da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). O equipamento foi o DTG-60H da marca Shimadzu, utilizando porta amostra de alumina, fluxo de 20 mL/min de ar com taxa de  $15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das amostras de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , ZIF-8,  $\text{MoO}_3@\text{ZIF-8}$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@\text{ZIF-8}$  foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras dispersas em água MilliQ utilizando um banho ultrassônico, foram gotejadas em um pedaço de fita adesiva dupla face de carbono apoiada sobre um suporte metálico e, em seguida, foram metalizadas com uma película de ouro de 10 nm.

As imagens de MEV para as amostras da síntese I de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , com tempo de reação de 4 e 5 dias, síntese II de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  e os híbridos  $\text{MoO}_3@\text{ZIF-8}$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@\text{ZIF-8}$  foram obtidas no departamento de Física e no Departamento de Química Fundamental da UFPE usando um microscópio da Tescan, modelo Mira3.

Paras as amostras da síntese I de  $\text{MoO}_3$  (tempo de reação de 6 dias) e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  (sintetizados em 2 a 6 dias), as imagens foram obtidas no MEV da Central Analítica da UFPE. O equipamento utilizado foi da Shimada, modelo SS-550.

### **3.6.4 Espectroscopia de absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Todas as amostras de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  e os híbridos  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  foram realizadas no equipamento localizado no Laboratório de Combustíveis da UFPE. Os espectros de FTIR foram obtidos por Reflexão Total Atenuada (ATR) utilizando um espectrômetro da marca PerkinElmer, modelo Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR Spectrometer, entre 2020 e 488  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.6.5 Espectroscopia ultravioleta/visível (UV-Vis)**

Para as análises de UV-Vis de líquidos, as amostras da síntese I foram suspensas em água MilliQ, adquirindo uma concentração de 0,7 mg/mL para as amostras de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da síntese I e 0,05 mg/mL para as demais amostras. Os espectros de UV-Vis das amostras da síntese I foram realizados no equipamento da Agilent, modelo UV-8453, com faixa de varredura de 190 – 1100 nm.

Enquanto que das amostras da síntese II e os híbridos  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  foram realizadas no Laboratório de Polímeros Não Convencionais da UFPE, utilizando o equipamento da Shimadzu, modelo UV-2600, com faixa de varredura de 190 – 1100 nm.

### **3.6.6 Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman de todas as amostras de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  foram realizadas no Laboratório de Química do Estado Sólidos da UFPE, utilizando um espectrômetro Raman de laser, modelo QE65000, com diodo de 785 nm, potência 0,465 W e região de frequência de 100 – 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

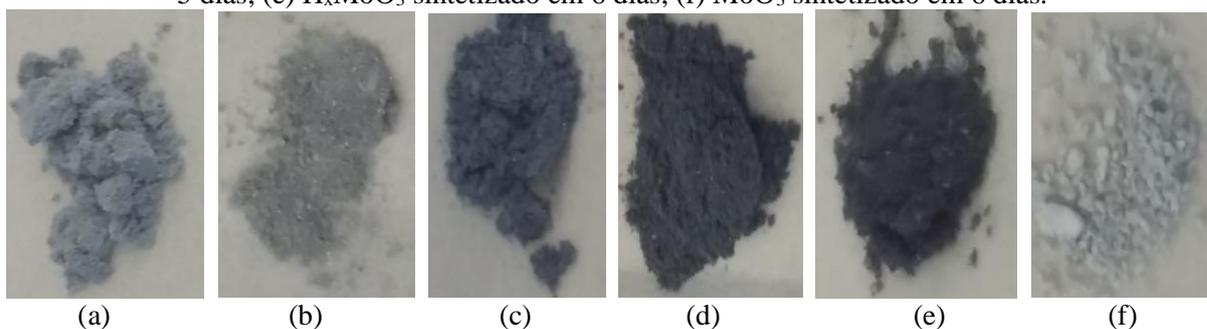
### 4.1 SOBRE A SÍNTESE DOS MATERIAIS

#### 4.1.1 Síntese I para obtenção do $\text{MoO}_3$ e $\text{H}_x\text{MoO}_3$

Os pós das amostras de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da síntese I adquiriram colorações diferentes, sendo que a coloração das amostras de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  variaram dependendo do tempo de reação. Quando o tempo de reação foi de 2 e 3 dias a coloração adquirida para os  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  foram cinza claro (Figura 19-a-b). Para o tempo de reação em 4 e 5 dias, as colorações do  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  foram cinza escuro e azul, respectivamente (Figura 19-c-d). E quando o tempo de reação foi de 6 dias a coloração do  $\text{MoO}_3$  adquirida foi azul escuro, quase preto (Figura 19-e). A coloração obtida para estes materiais estão de acordo com o encontrado por Hu et al. (2008).

Para os materiais sintetizados em ácido melítico, a coloração obtida para o  $\text{MoO}_3$  foi verde claro, como mostrado na Figura 19-f.

Figura 19 – Fotografia das amostras de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  pela síntese I. (a)  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sintetizado em 2 dias; (b)  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sintetizado em 3 dias; (c)  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sintetizado em 4 dias; (d)  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sintetizado em 5 dias; (e)  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sintetizado em 6 dias; (f)  $\text{MoO}_3$  sintetizado em 6 dias.

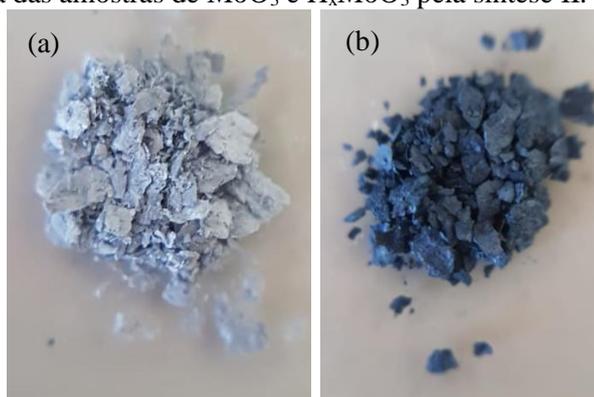


Fonte: O autor.

#### 4.1.2 Síntese II para obtenção do $\text{MoO}_3$ e $\text{H}_x\text{MoO}_3$

Os pós de  $\text{MoO}_3$  obtiveram uma coloração cinza e os pós de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  obteve uma coloração azul, como mostrado na Figura 20. Cores semelhantes para essas amostras foram encontradas por Hu et al. (2008).

Figura 20 – Fotografia das amostras de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  pela síntese II. (a)  $\text{MoO}_3$ ; (b)  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ .



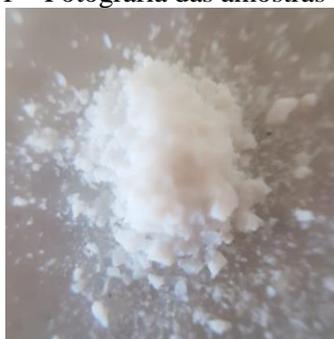
Fonte: O autor.

A síntese I, método utilizado para a síntese do  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , forma os respectivos materiais em um tempo longo (6 dias para o  $\text{MoO}_3$  e 5 e 6 dias para o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ ), enquanto que a síntese II forma os mesmos materiais em um tempo mais curto (12 h para o  $\text{MoO}_3$  e poucos minutos para o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ ). Além disso, o template utilizado para a síntese do  $\text{MoO}_3$  na síntese I é um reagente que possui um custo elevado. Porém, para realizar a síntese do  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  na síntese II utiliza-se um reagente controlado.

#### 4.1.3 Síntese da ZIF-8

A ZIF-8 foi sintetizada pelo método solvotermal, utilizando como solvente o metanol. O material sintetizado obteve uma coloração branca, como mostrado na Figura 21, coloração típica da ZIF-8 descrita na literatura.

Figura 21 – Fotografia das amostras de ZIF-8.

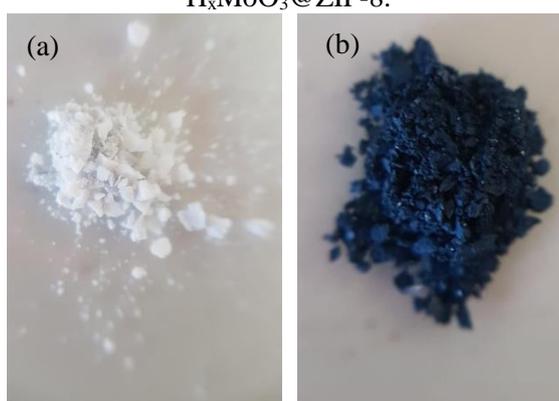


Fonte: O autor.

#### 4.1.4 Síntese dos híbridos $\text{MoO}_3@ZIF-8$ e $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$

Os híbridos de  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  foram sintetizados utilizando o método de síntese semelhante ao da ZIF-8, através do método solvotermal. Os materiais sintetizados tiveram uma coloração semelhante aos materiais inorgânicos precursores. Ou seja, o pó de  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  obteve uma coloração branca (Figura 22-a) e o  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  obteve uma coloração azul (Figura 22-b).

Figura 22 – Fotografia das amostras de  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ . (a)  $\text{MoO}_3@ZIF-8$ ; (b)  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ .



Fonte: O autor.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO $\text{MoO}_3$ E $\text{H}_x\text{MoO}_3$

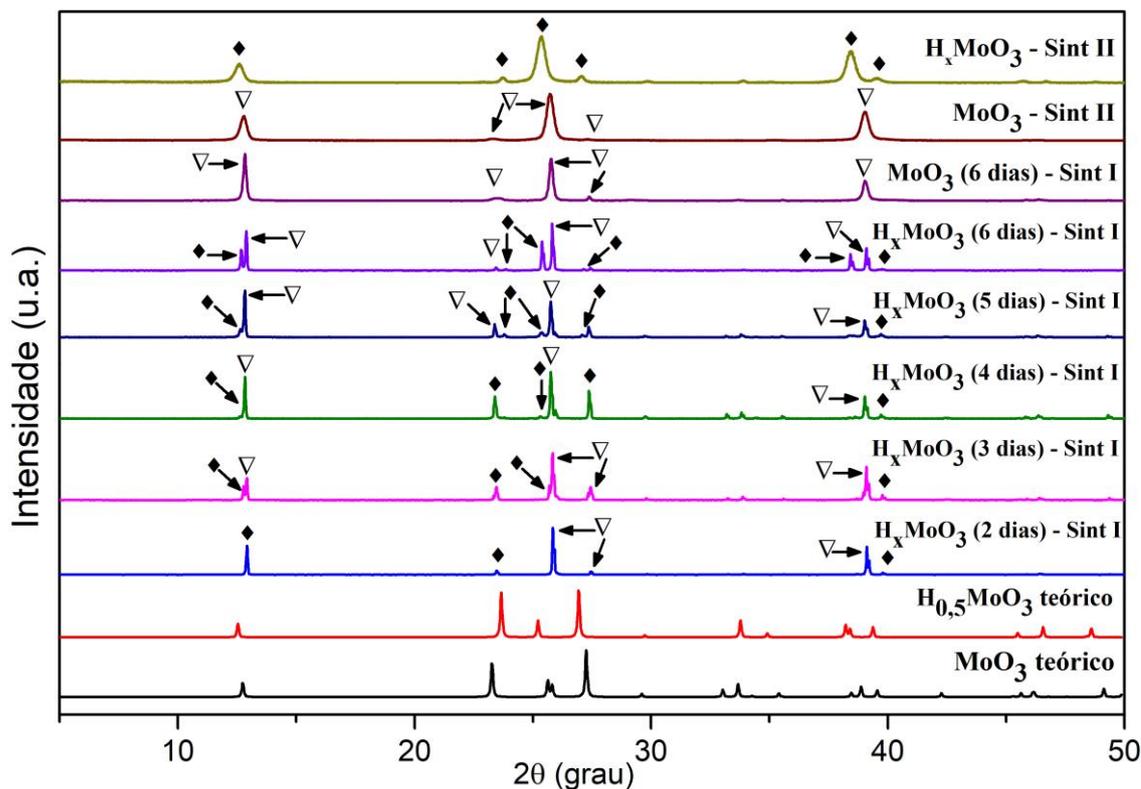
### 4.2.1 Difração de Raios-X

A difração de Raios-X (DRX) foi realizada para obtenção do perfil de difração do  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sintetizadas pelas sínteses I ou II. Como descrito no procedimento experimental (seções 3.2.1 e 3.2.2), os materiais de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  foram sintetizados de duas formas diferentes. A primeira delas foi chamada de Síntese I e consistiu na utilização dos *templates* orgânicos ácido melítico para sintetizar o  $\text{MoO}_3$  e ácido cítrico para sintetizar o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ . Os tempos de reação nesse tipo de síntese foi de 6 dias para o  $\text{MoO}_3$  e 2 a 6 dias para o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ . O segundo tipo de síntese foi chamado de Síntese II e foi realizado sintetizando primeiramente o  $\text{MoO}_3$  a partir de solução de peróxido de hidrogênio e, em seguida, transformando-o em  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , usando hidrazina.

A base de dados utilizada para a análise dos difratogramas de raios X das amostras em ambas as sínteses foi a *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Os difratogramas das amostras das sínteses I e II de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  estão dispostos na Figura 23. Neste

difratograma, a síntese I foi abreviada para “Sint I” e a síntese II para “Sint II”, a fim de melhor visualização dos nomes.

Figura 23 – Difratoograma de DRX das amostras de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ . ( $\nabla$ ) Fase  $\text{MoO}_3$ ; ( $\blacklozenge$ ) Fase  $\text{H}_{0,5}\text{MoO}_3$ .

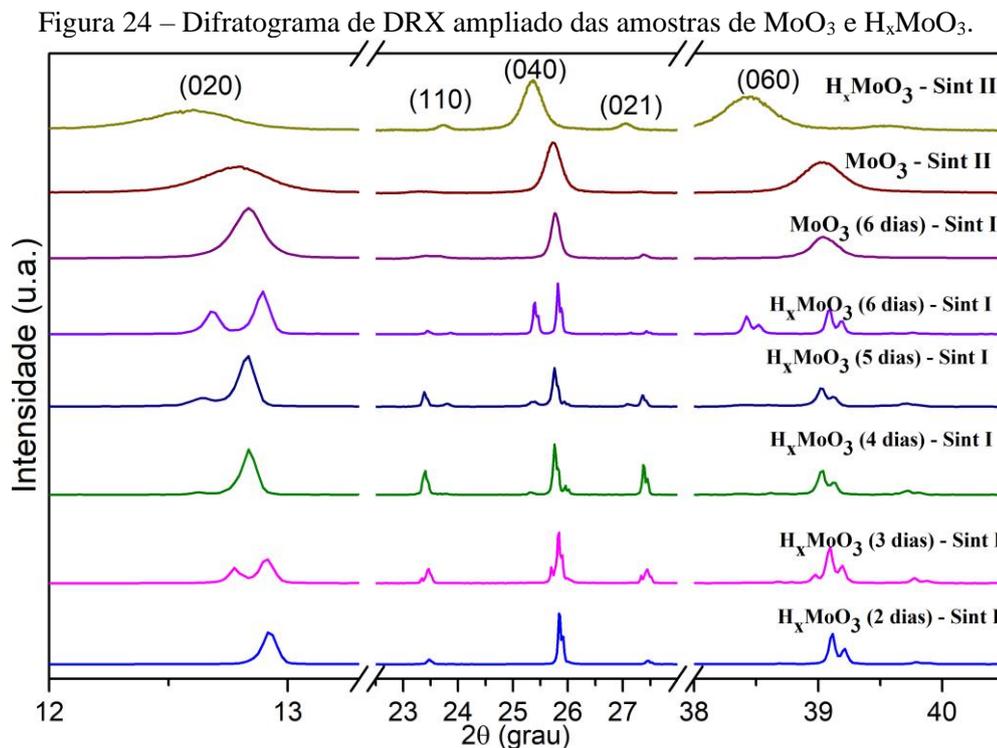


Os difratogramas das amostras de  $\text{MoO}_3$  mostrados na Figura 23 correspondem ao difratograma teórico do  $\text{MoO}_3$  encontrado na base de dados ICSD 27489 e os DRX das amostras de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  correspondem ao ICSD 90934. Pode-se observar na Figura 22 que alguns picos das amostras de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sintetizadas pela Síntese I sofrem desdobramentos, isso indica a presença de uma segunda fase de  $\text{MoO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$ , também conhecida por  $\text{H}_{0,5}\text{MoO}_3$  (ICSD 90934). Além disso, há o surgimento de um pico em aproximadamente  $40^\circ$  para as amostras de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  feitas pelas Sínteses I e II, o qual não aparece nas amostras de  $\text{MoO}_3$ , confirmando, assim, a presença da fase  $\text{MoO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$ .

Com relação a amostra de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da Síntese II observa-se, também, que não há desdobramentos de picos, indicando que a amostra há uma predominância da fase de  $\text{H}_{0,5}\text{MoO}_3$ . Ao longo deste trabalho, como forma de simplificação a fase  $\text{H}_{0,5}\text{MoO}_3$  será chamada de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , tendo em vista que o teor de hidrogênio não foi estabelecido.

A estrutura cristalográfica das amostras de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  de ambas as sínteses possuem a fase ortorrômbica, cujos planos cristalinos principais são (020), (110), (040), (021)

e (060) encontrados em aproximadamente 12,8, 23,4, 25,7, 27,4 e 39°, respectivamente (HU et al, 2008). Como os principais picos das amostras de  $H_xMoO_3$  da síntese I apresentam desdobramentos devido à presença da fase  $H_xMoO_3$ , foram realizadas duas quebras no eixo de  $2\theta$  para melhor visualização desses desdobramentos dos planos principais, assim o intervalo do referido eixo foi reduzido para 12 – 40,5°. Os difratogramas das amostras com estas alterações estão mostradas na Figura 24.



Como observado nas Figuras 19-a-e e 20-b, as amostras de  $H_xMoO_3$  possuem coloração azul. Essa coloração é característica da fase  $H_xMoO_3$  no material. Essa fase pode ser a substância que apresenta os íons  $Mo^{5+}$  ou  $Mo^{4+}$  e  $Mo^{6+}$ . Dessa forma, as amostras de  $H_xMoO_3$  sintetizadas pela Síntese I apresentam duas fases, sendo uma o  $MoO_3$  e a outra o  $H_xMoO_3$ . Com relação ao tempo de reação dessas amostras, pode-se sugerir que a medida que o tempo de síntese aumenta a quantidade de hidrogênio aumenta. Enquanto que a amostra de  $H_xMoO_3$  sintetizada pela Síntese II possuem a fase de  $H_xMoO_3$  predominante.

Como é possível observar nos difratogramas do  $MoO_3$  das Sínteses I e II (Figuras 23 e 24), não há desdobramento de picos e nem surgimento de pico em aproximadamente 40°. Isso indica que neste material há apenas uma fase, correspondendo a fase  $MoO_3$  (ICSD 27489). Nesta fase o íon metálico possui apenas o estado de oxidação +6, considerado o mais estável.

Assim, a coloração verde claro do material pode ser devido a presença de uma fase única de  $\text{MoO}_3$ .

A Figura 23 mostra que os principais picos do  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , em ambas as sínteses, sofrem deslocamento para ângulos menores, isso pode ser devido a ampliação do espaçamento intercamadas. Para confirmar, calculou-se a distância interplanar ( $d$ ) a partir da equação de Bragg, equação 07.

$$2d\sin\theta = \lambda \quad \text{Equação 07}$$

onde,  $d$  é a distância interplanar;  $\theta$  é o ângulo; e  $\lambda$  é o comprimento de onda, cujo valor é 1,54 Å.

No cálculo do valor de  $d$  para as amostras de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da síntese I considerou apenas os ângulos dos picos referentes à respectiva fase. Os resultados encontrados do valor de  $d$  estão mostrados na Tabela 4. Como pode ser observado, os valores de  $d$  aumentam para o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  (5 e 6 dias na Síntese I e Síntese II) em relação ao  $\text{MoO}_3$ . Com relação ao  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da Síntese I, com tempo de síntese entre 2 a 5 dias, observa-se que o valor de  $d$  aumenta à medida que o tempo de reação aumenta. Essas observações significam que a inserção de hidrogênio no  $\text{MoO}_3$  expande a rede.

Tabela 4 – Distâncias interplanares do  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  calculadas a partir de  $d_{(020)}$ ,  $d_{(040)}$  e  $d_{(060)}$ .

Amostra	Distância Interplanar (Å)		
	$d(020)$	$d(040)$	$d(060)$
$\text{MoO}_3$ – Sint II	3,4782	1,7730	1,2222
$\text{MoO}_3$ – Sint I	3,4729	1,7724	1,2224
$\text{H}_x\text{MoO}_3$ - Sint II	3,5270	1,7978	1,2385
$\text{H}_x\text{MoO}_3$ (6 dias) - Sint I	3,5079	1,7958	1,2364
$\text{H}_x\text{MoO}_3$ (5 dias) - Sint I	3,5188	1,7958	1,2369
$\text{H}_x\text{MoO}_3$ (4 dias) - Sint I	3,4889	1,7958	1,2056
$\text{H}_x\text{MoO}_3$ (3 dias) – Sint I	3,4862	1,7762	1,2024
$\text{H}_x\text{MoO}_3$ (2 dias) - Sint I	3,4386	-*	1,2024

\*: pico ausente

Fonte: O autor.

Como os difratogramas do  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da síntese II mostrados nas Figuras 23 são análogas e possuem a mesma estrutura cristalina, pode-se concluir que a estrutura

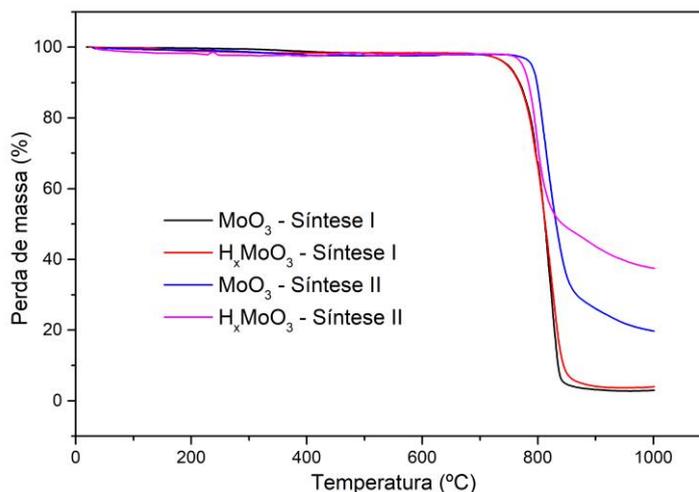
tridimensional do  $\text{MoO}_3$  é mantida no  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  e a dopagem de hidrogênio não destrói a estrutura cristalina pura do  $\text{MoO}_3$ , sugerindo que as morfologias dos  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  são semelhantes. Com relação aos difratogramas da síntese I, como o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  possui duas fases, isso pode interferir na morfologia do material. Os resultados encontrados são corroborados por Hu e colaboradores (2008).

#### 4.2.2 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas da síntese I foram realizadas para o  $\text{MoO}_3$  e para o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sintetizados em 6 dias. Esses resultados, acrescidos aos da Síntese II, encontram-se na Figura 25. As amostras possuem perdas de massa características do material, que de acordo com Eda (1992) e Braithwaite e Haber (1994) se referem a sublimação do material. Tais perdas de massa ocorrem em torno de  $724^\circ\text{C}$  para as amostras da Síntese I,  $782^\circ\text{C}$  para o  $\text{MoO}_3$  da Síntese I e  $762^\circ\text{C}$  para o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da síntese II.

Observa-se na Figura 25 que a perda total de massa do  $\text{MoO}_3$  da Síntese I é de 94,17%, 93,18% para o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da Síntese I, 76,58% para o  $\text{MoO}_3$  da Síntese II e 59,03% para o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da Síntese II. Como as amostras da síntese II tiveram uma menor perda de massa, isso indica que tais amostras são mais estáveis que as da Síntese I. De todas as amostras analisadas, o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da Síntese II teve uma menor perda de massa, indicando que essa amostra é a mais estável.

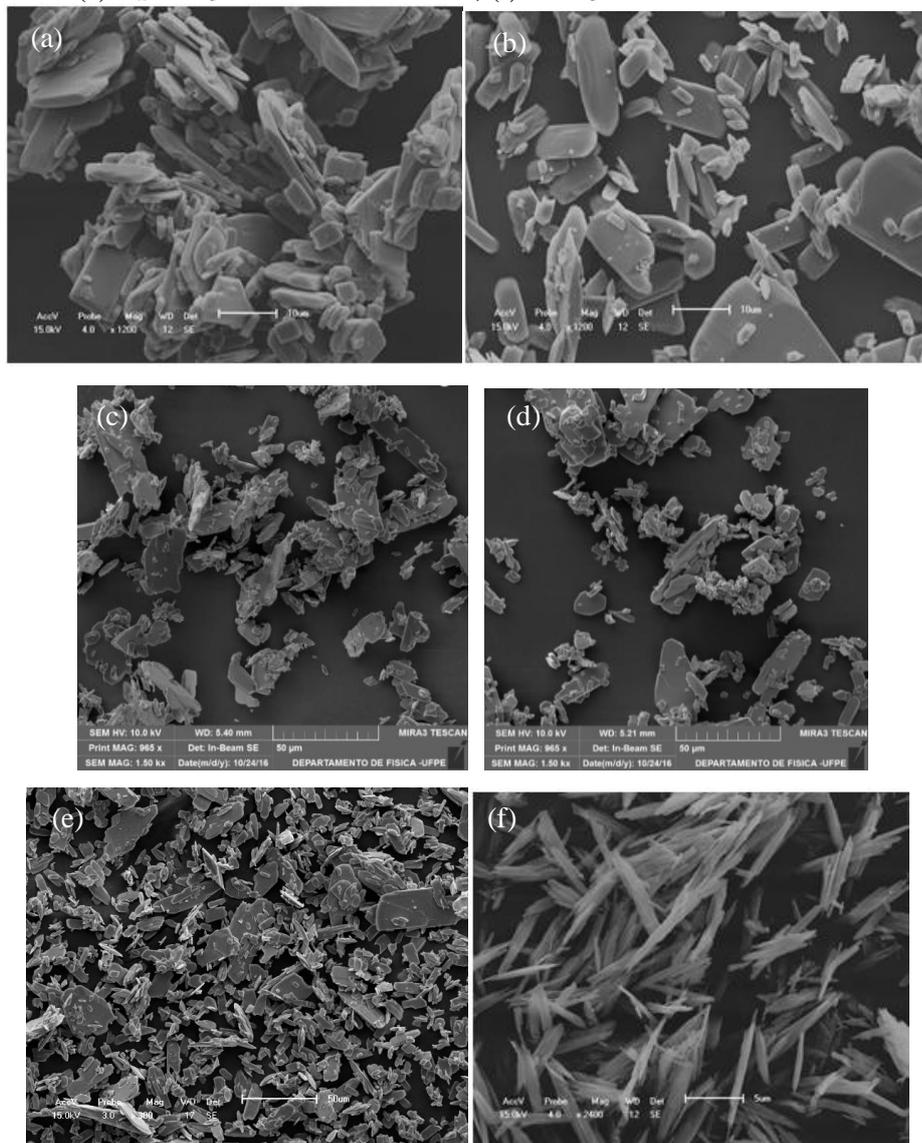
Figura 25 – Curvas de TG das amostras de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ .



### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos cristais de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  foram analisadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As morfologias dos cristais de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  e  $\text{MoO}_3$  da Síntese I estão mostrados na Figura 26. Foram feitas também imagens de MEV do  $\text{MoO}_3$  comercial, os quais estão mostradas no Apêndice 1. O MEV do  $\text{MoO}_3$  comercial (mostrado no Apêndice A) mostrou uma morfologia ligeiramente semelhante ao  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  mas bastante diferente ao  $\text{MoO}_3$ , ambos da Síntese I.

Figura 26 – Imagens de MEV do  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da Síntese I. (a)  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sintetizado em 2 dias; (b)  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sintetizado em 3 dias; (c)  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sintetizado em 4 dias; (d)  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sintetizado em 5 dias; (e)  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sintetizado em 6 dias; (f)  $\text{MoO}_3$  sintetizado em 6 dias.

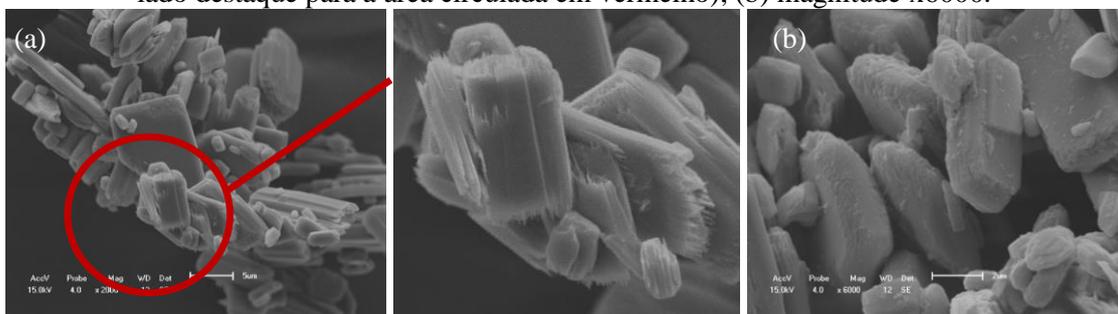


Pode-se observar na Figura 26-a-e que o  $H_xMoO_3$  da Síntese I possui uma morfologia do tipo placas. E a Figura 26-f mostra que o  $MoO_3$  da Síntese I possui uma morfologia semelhante a agulhas. De um modo geral, a morfologia do  $H_xMoO_3$  tornou-se mais uniforme com o aumento do tempo de reação.

Essa diferença na morfologia do  $MoO_3$  e  $H_xMoO_3$  (da Síntese I) pode ser explicada pela diferença de ligantes para a síntese do material, uma vez que o ácido cítrico, responsável pela síntese do  $H_xMoO_3$ , poderia atuar como um agente redutor, pois este é capaz de reduzir íons. Enquanto que o ácido melítico, usado para a síntese do  $MoO_3$ , atuaria como agente direcionador de estrutura, ou seja, os cristais formados teriam um crescimento mais direcionado (SHI; SONG; ZHANG, 2013).

As amostras de  $H_xMoO_3$  sintetizadas entre 2 a 4 dias na Síntese I apresentaram uma superfície morfológica não uniforme, podendo ser vista aumentando a magnitude da imagem mostrada nas Figuras 26-a-c. Para o  $H_xMoO_3$  sintetizado em 2 dias, ampliando a magnitude da imagem mostrada na Figura 26-a é possível observar que os cristais menores são formados pela junção de agulhas obtendo as placas. Isso é mostrado na Figura 27-a, sendo destacadas com um círculo vermelho e enfatizado ao lado. Aumentando mais ainda a magnitude pode-se observar que a superfície dos cristais maiores apresentam escamas (Figura 27-b). Isso pode ser devido algum reagente que porventura não reagiu por completo ou resultado da segunda fase  $H_{0,5}MoO_3$  apresentada pelo DRX.

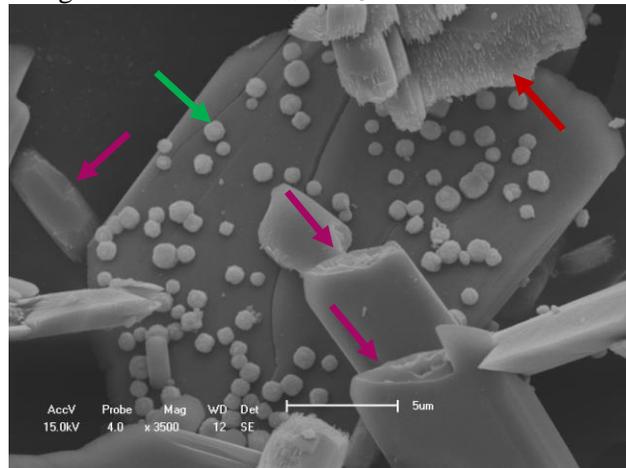
Figura 27 – Imagens de MEV do  $H_xMoO_3$  sintetizado em 2 dias da Síntese I. (a) magnitude x2000 (ao lado destaque para a área circulado em vermelho); (b) magnitude x6000.



Ao aumentar a magnitude do MEV do  $H_xMoO_3$  sintetizado em 3 dias da Síntese I (Figura 26-b) é possível fazer pelo menos três observações, todas mostradas na Figura 28. A primeira são as extremidades de alguns cristais que apresentaram pequenas agulhas, como se estes cristais fossem formados pela junção destas agulhas (indicado pela seta vermelha). Um segundo fato é que observando as extremidades de outros cristais, os mesmos parecem ser

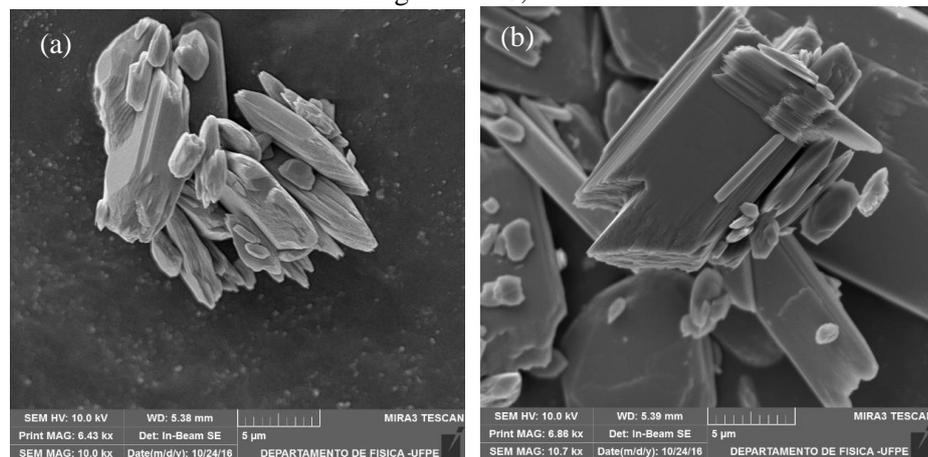
formados por camadas (indicado pelas setas rosa). E por fim, nesta amostra foi observado morfologias circulares em torno dos cristais (indicado pela seta verde).

Figura 28 – Imagens de MEV do  $H_xMoO_3$  sintetizado em 3 dias da Síntese I.



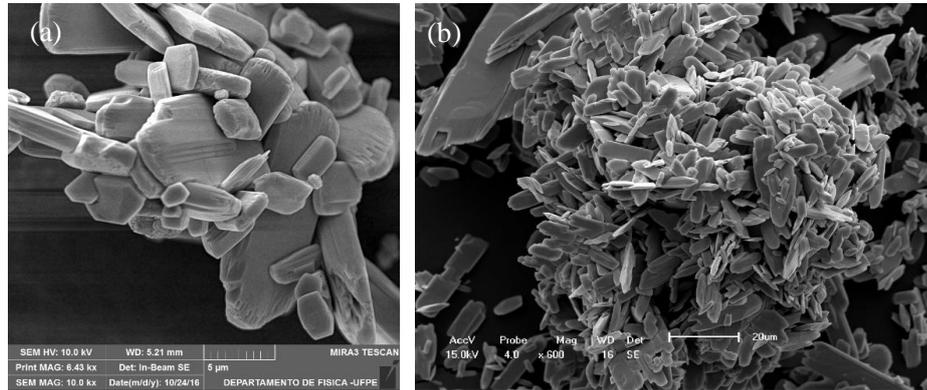
Para o  $H_xMoO_3$  sintetizado em 4 dias da Síntese I, ao ampliar a imagem mostrada na Figura 26-c é possível observar a junção de várias camadas formando um único cristal, como mostrado na Figura 29-a-b.

Figura 29 – Imagens de MEV do  $H_xMoO_3$  sintetizado em 4 dias da Síntese I. (a) magnitude 10 kx; (b) magnitude 10,7 kx.



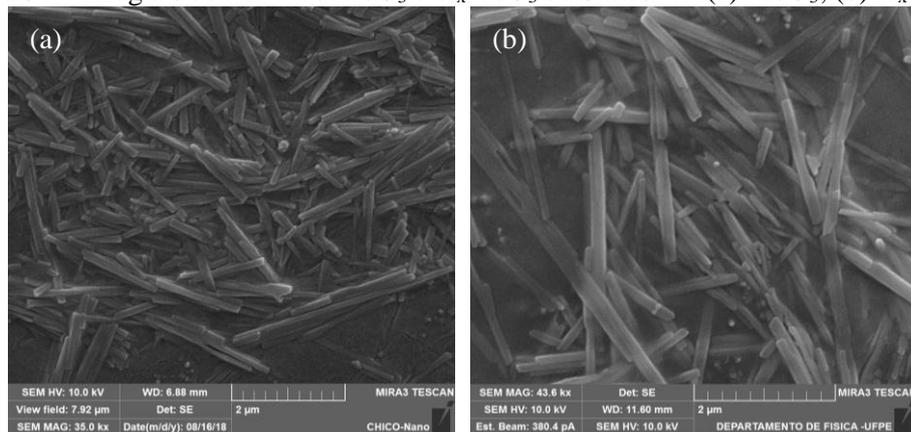
As morfologias dos  $H_xMoO_3$  sintetizados entre 5 e 6 dias da Síntese I mostraram-se ser mais uniforme que o  $H_xMoO_3$  sintetizado entre os dias 2 a 4, como pode ser visto na Figura 30. Essa uniformidade nos cristais pode ser devido aos reagentes terem reagido por completo ou devido à quantidade de fase secundária ( $H_xMoO_3$ ) presente na amostra.

Figura 30 – Imagens de MEV do  $H_xMoO_3$  da Síntese I. (a) sintetizado em 5 dias; (b) sintetizado em 6 dias.



Com relação as morfologias do  $MoO_3$  e  $H_xMoO_3$  da Síntese II observaram-se que apresentam uma morfologia semelhante do tipo cinto, como sugerido pelo DRX, os quais estão mostradas na Figura 31. Morfologias semelhantes foram obtidas por Hu e colaboradores (2008).

Figura 31 – Imagens de MEV do  $MoO_3$  e  $H_xMoO_3$  da Síntese II. (a)  $MoO_3$ ; (b)  $H_xMoO_3$ .

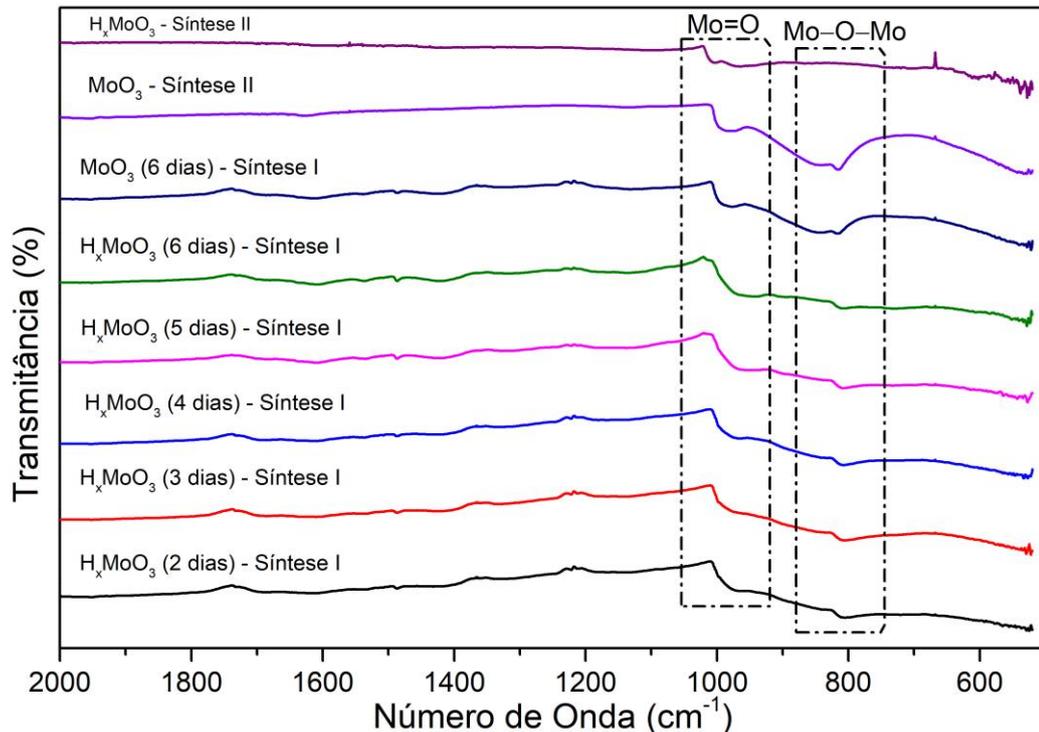


#### 4.2.4 Espectroscopia de absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram realizados para todas as amostras da Sínteses I e II e estão mostrados na Figura 32. Nas amostras da Síntese I é possível observar nos espectros FTIR que as amostras de  $H_xMoO_3$  são semelhantes, enquanto que na amostra de  $MoO_3$  há modificação na forma como a banda em torno de  $800 - 865\text{ cm}^{-1}$  aparece no espectro. Nas

amostras da Síntese II observa-se que apenas o  $\text{MoO}_3$  possui as bandas em torno de  $800 - 865 \text{ cm}^{-1}$ .

Figura 32 – Espectros FTIR das amostras de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ .



De acordo com a literatura (XIA et al., 2006; STOYANOVA et al., 2009; CHEN, Y. et al., 2010; CHEN, J. et al., 2015), a banda em torno de  $984 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{MoO}_3$  – Sínteses I e II),  $955 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , 5 e 6 dias, Sínteses I) e  $974 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , 2 a 4 dias, Sínteses I) podem ser devido às ligações  $\text{Mo}=\text{O}$  terminal, indicando a fase  $\text{MoO}_3$  ortorrômbica em camadas, e as absorções entre  $800 - 865 \text{ cm}^{-1}$  para todas as amostras da Síntese I e para o  $\text{MoO}_3$  da Síntese II podem ser atribuídas as vibrações  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$  dos íons molibdênio. Na região  $800 - 865 \text{ cm}^{-1}$ , o  $\text{MoO}_3$ , de ambas as sínteses, apresentou dois picos em aproximadamente  $845$  e  $815 \text{ cm}^{-1}$  que podem estar relacionados as vibrações  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$  dos íons  $\text{Mo}^{6+}$ . Enquanto que nas amostras de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da Síntese I há a presença de apenas um pico em torno de  $810 \text{ cm}^{-1}$ , que pode ser devido as vibrações  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$  dos íons  $\text{Mo}^{5+}$ . Essa diferença pode ser devido a alguma distorção estrutural presente na rede do  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , causado pela presença da fase  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ .

Na Figura 32 observa-se também que o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da Síntese II não possui bandas em torno de  $800 - 865 \text{ cm}^{-1}$ , como observado para as demais amostras. Isso pode ser devido ao fato dessa amostra possuir apenas uma fase, ao contrário do observado para o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sintetizado em 5 e 6 dias da Síntese I.

#### 4.2.5 Espectroscopia ultravioleta/visível (UV-Vis)

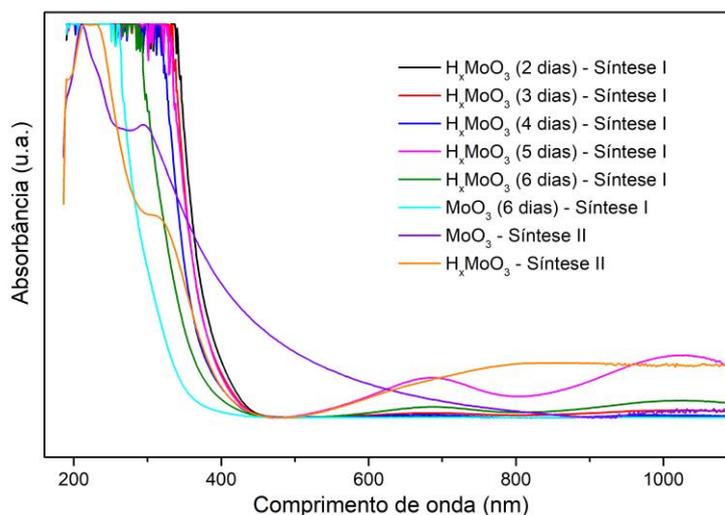
Os espectros UV-Vis dos  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  (em ambas as sínteses) foram realizados dispersando cada material em água MilliQ. A concentração das soluções da síntese I foi de 0,7 mg/mL cada e da síntese II foi de 0,05 mg/mL. A Figura 33 mostra os espectros de absorção para os  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ .

Como é possível observar na Figura 33, as soluções aquosas dos  $\text{MoO}_3$  das sínteses I e II são transparentes nas regiões visível (400 – 750 nm) e infravermelho próximo (750 – 1100 nm), isso pode ser devido à ausência do  $\text{Mo}^{5+}$  a rede, existindo apenas um estado de oxidação ( $\text{Mo}^{6+}$ ).

Observa-se na Figura 33 que as amostras de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  das sínteses I e II possuem bandas de absorção na região entre 500 – 1100 nm. Enquanto que as amostras de  $\text{MoO}_3$  das sínteses I e II não possuem absorção na referida região. A presença da absorção nas amostras de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  pode ser referente a existência dos íons de Mo com estado de oxidação +5, indicando, portanto, a transição de transferência de carga da intervalência entre os íons  $\text{Mo}^{5+}$  e  $\text{Mo}^{6+}$  que coexistem entre si na estrutura do material (HE; YAO, 2003; HUANG et al., 2012). Resultados semelhantes ao  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  foram observados no trabalho de Huang e colaboradores (2012), porém este trabalho não fez estudo com o tempo de síntese.

Pode-se notar também na Figura 33 há uma diferença na intensidade das bandas na região entre 500 – 1100 nm nas amostras de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da síntese I. As amostras com tempo de reação entre 2 a 4 dias são menos intensas que as amostras de 5 e 6 dias. Essa variação na intensidade dos picos pode ser devido à quantidade de íons  $\text{Mo}^{5+}$  na rede. Como as curvas entre 2 a 4 dias são menores supõe-se que estas amostras tenham uma menor quantidade desses íons, enquanto que para o 5º dia pode-se sugerir que tenha uma maior quantidade de íons  $\text{Mo}^{5+}$ , propondo que um maior tempo de síntese contribui para uma maior formação de espécies 5+ na rede. No entanto, observa-se que a curva do  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  no 5º dia é maior que o do 6º dia, isso pode indicar que parte das espécies  $\text{Mo}^{5+}$  oxidaram para  $\text{Mo}^{6+}$ .

As fortes bandas de absorções abaixo de 400 nm no  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da síntese II são intrínsecas e surgem das transições interbandas e éxciton (HE; YAO, 2003).

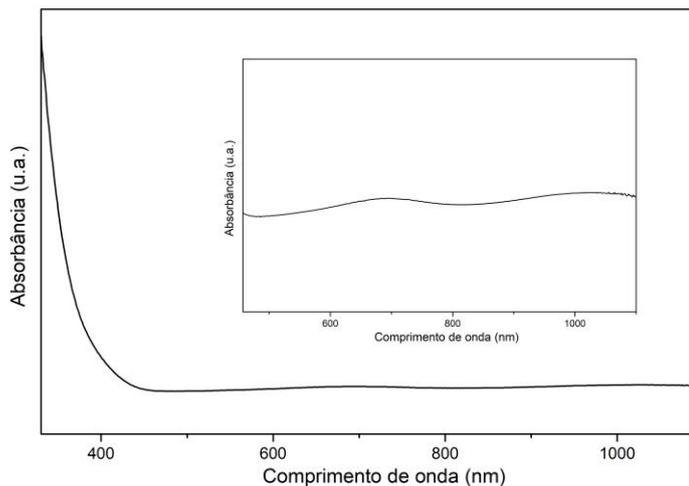
Figura 33 – Espectros de absorção do  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ .

Após 30 dias foi observado que na presença de luz e temperatura ambiente, a solução aquosa de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da síntese I com tempo de reação de 6 dias ficou mais clara, tornando-se incolor após 37 dias. Devido a isso foi realizado um nova medida de absorção de UV-Vis da solução incolor, o qual está mostrado na Figura 34. O espectro UV-Vis da Figura 34 mostra que o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da síntese I (6 dias) descolorido ainda absorve nas regiões visível e infravermelho próximo, com máximos em aproximadamente 690 e 1030 nm, respectivamente como o  $\text{MoO}_3$  (6 dias) colorido (Figura 33). Essas absorções também podem ser atribuídas à presença de íons  $\text{Mo}^{5+}$  e  $\text{Mo}^{6+}$  que coexistem na rede (HE; YAO, 2003; HUANG et al., 2012).

Como ambas as soluções de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  (6 dias) colorido e descolorido absorvem nas regiões visível e infravermelho próximo, mudando apenas a coloração da solução supõe-se que apenas parte dos íons  $\text{Mo}^{5+}$  tenha oxidado para  $\text{Mo}^{6+}$  na solução descolorida. De acordo com He e Yao (2003) e Baucke (1991), filmes ou soluções podem ser branqueados por irradiação UV na presença de oxigênio, no qual o material passa de azul para incolor ou branco, ou seja, o material é transformado no estado de oxidação mais baixo para o de mais alto estado de oxidação. Isso pode explicar o motivo da descoloração da solução de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da síntese I com tempo de reação de 6 dias.

Com relação ao  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da síntese II observou-se que a amostra não descolore na presença de luz e temperatura ambiente durante e após 30 dias. Isso pode ser devido a estabilidade da amostra ser maior em relação ao  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sintetizado na síntese I, sugerido pelas análises de TG mostrados na Figura 25.

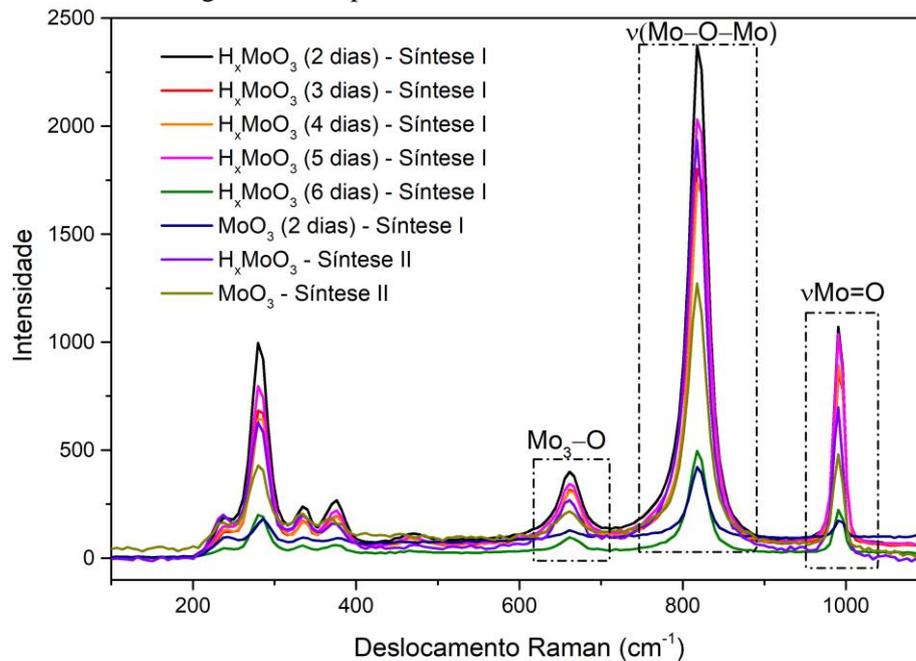
Figura 34 – Espectro de absorção do  $H_xMoO_3$  (6 dias) da síntese I após 37 dias. Ao lado recorte do espectro a partir de 457 nm.



#### 4.2.6 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras de  $MoO_3$  e  $H_xMoO_3$  das Sínteses I e II estão mostradas na Figura 35 e foram feitas nas mesmas condições instrumentais. Observa-se na Figura 35 que os espectros Raman de todas as amostras analisadas foram semelhantes e estão de acordo com os pós de  $MoO_3$  policristalinos relatados nas literaturas (HIRATA; ISHIOKA; KITAJIMA, 1996; HE, YAO, 2003; HU et al., 2008; CHEN, J. et al., 2015; ETTE; GURUNATHAN; RAMESHA, 2015). Dessa forma, os picos em aproximadamente  $990\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao estiramento do oxigênio terminal ( $\nu Mo=O$ ), os picos em torno de  $817\text{ cm}^{-1}$  relaciona-se ao estiramento do oxigênio coordenado [ $\nu(Mo-O-Mo)$ ] e os picos em aproximadamente  $661\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao modo de estiramento de oxigênio triplamente coordenado ( $Mo_3-O$ ). Os picos com números de onda na região entre  $200 - 400\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos modos de deformação de vibrações, sendo o pico em torno de  $280\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao modo *wagging* (gangorra) do  $O-Mo-O$ .

Como pode ser observado na Figura 35, os picos de todas as amostras são nítidos, indicando que as amostras são altamente cristalinas e possuem uma ordem estrutural excelente (HE; YAO, 2003; HU et al., 2008).

Figura 35 – Espectro Raman do  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ .

Nos espectros Raman do  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da Síntese I, com tempos de reação entre 2 a 6 dias, nota-se que a intensidade dos picos diminui de acordo com o aumento do tempo de síntese, ou seja, a síntese de 6 dias possui picos de menor intensidade, enquanto que a síntese de 2 dias a intensidade dos picos é maior. A exceção disso é para o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sintetizado em 5 dias, na qual a intensidade do pico é menor que a amostra de 2 dias e maior que a de 3 dias. Além da intensidade dos picos, pode-se observar que as amostras de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sofrem um pequeno alargamento em relação a largura à meia altura do pico quando comparados com o espectro Raman do  $\text{MoO}_3$  da Síntese I. Com relação ao espectro de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da Síntese II observa-se o pico é mais intenso e mais largo que o espectro do  $\text{MoO}_3$  da referida síntese.

De acordo com HU e colaboradores (2008), a intensidade vibracional Raman e o alargamento dos picos são influenciadas pela ordem estrutural do material, ou seja, as amostras que possuem um abaixamento da intensidade e alargamento de picos tendem a ter a sua ordem estrutural reduzida. Dessa forma, a amostra de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  (6 dias) possui uma menor ordem estrutural em relação ao  $\text{MoO}_3$ . Além disso, na amostra de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  (6 dias) a rede cristalina expande-se, podendo ocorrer pequenas distorções estruturais devido à intercalação de hidrogênio presente na fase  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ . Com relação às amostras de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sintetizadas entre 2 a 6 dias, a intensidade dos picos Raman do  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  (6 dias) diminuem bastante devido à grande expansão da rede cristalina e a possível presença de distorções estruturais. Isso acontece com o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  (6 dias) devido ao alto teor de hidrogênio da fase  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ .

Outro motivo que pode justificar a diminuição na intensidade de alguns picos Raman na amostra de  $H_xMoO_3$  (6 dias) é a provável existência de elétrons deslocalizados, resultando em um efeito de blindagem eletrônica nos fônons, nos quais há transferência de elétrons do hidrogênio para o molibdênio (HIRATA; ISHIOKA; KITAJIMA, 1996; HU et al., 2008). Essa transferência de elétrons deve ocorrer na fase  $H_xMoO_3$ .

Como pode ser observado pelas caracterizações mostradas anteriormente, as sínteses I e II são úteis para sintetizar o  $MoO_3$  e o  $H_xMoO_3$ . Porém, formam materiais com tamanhos, morfologias e estabilidades diferentes. Para o  $MoO_3$ , a síntese I formou um material com morfologia de agulha e menos estável (uma vez que a perda de massa do TG foi de 94,17%). Além disso, a síntese dura 6 dias. Enquanto que o  $MoO_3$  formado pela síntese II, a morfologia foi do tipo cinto e foi mais estável que o  $MoO_3$  da síntese I (perda de massa do TG de 76,58%). Na síntese II, o  $MoO_3$  foi sintetizado em 12 h.

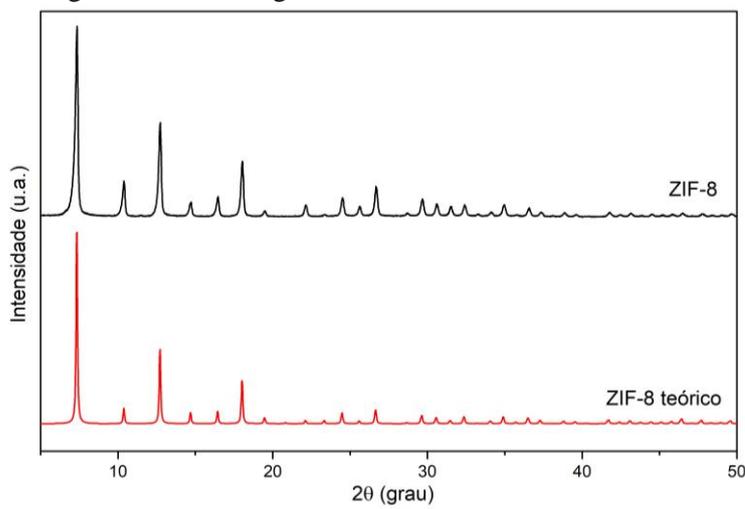
Com relação ao  $H_xMoO_3$ , houve formação do material na síntese I em 5 ou 6 dias, porém o material adquiriu um tamanho grande, com morfologia do tipo placas e estabilidade no TG semelhante ao  $MoO_3$  da síntese I. Enquanto que o  $H_xMoO_3$  da síntese II adquiriu um tamanho semelhante ao  $MoO_3$  da síntese II e uma estabilidade no TG de 59,03%, sendo uma síntese relativamente rápida. Essa estabilidade do  $H_xMoO_3$  pode ser percebida ao fazer soluções dos respectivos materiais, o qual percebeu-se que a solução do síntese II não clareou com o decorrer do tempo. Devido a isso, a síntese II mostrou ser um método mais adequado para sintetizar tanto o  $MoO_3$  quanto o  $H_xMoO_3$ .

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DA ZIF-8

#### 4.3.1 Difração de Raios X

O padrão de difração de Raios-X (DRX) da *Zeolitic imidazolate framework* (ZIF-8) está mostrado na Figura 36 e está de acordo com o padrão simulado da estrutura da ZIF-8, disponível na base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). A estrutura cristalográfica da ZIF-8 sintetizada possui uma fase triclínica, cujos planos cristalinos principais são  $(1\ 0\ \bar{1})$ ,  $(1\ \bar{1}\ 1)$ ,  $(0\ 1\ 1)$ ,  $(2\ 0\ 0)$ ,  $(1\ \bar{2}\ 2)$  e  $(1\ 1\ 1)$ , encontrados em aproximadamente  $7,3^\circ$ ,  $10,3^\circ$ ,  $12,7^\circ$ ,  $14,7^\circ$ ,  $16,4^\circ$  e  $18^\circ$ .

Figura 36 – Difratoograma de DRX da amostra de ZIF-8.

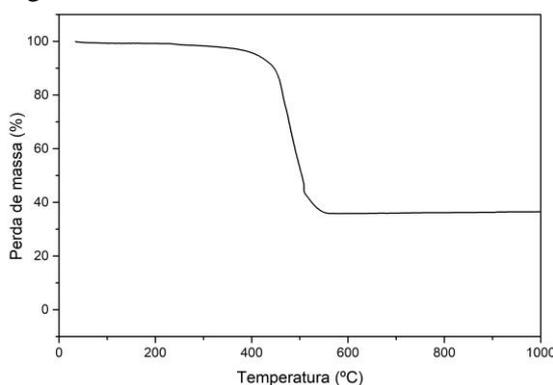


Assim como para as amostras de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , foi calculada a distância interplanar ( $d$ ), equação 07, para a ZIF-8. Os planos cristalinos escolhidos foram os  $(1\ 0\ \bar{1})$  e  $(1\ \bar{1}\ 1)$ , pois a localização desses planos no DRX difere dos picos do  $\text{MoO}_3$ , facilitando a comparação da distância interplanar a ser calculada nos híbridos. Os valores encontrados foram de  $6,0352\ \text{Å}$  para o plano  $(1\ 0\ \bar{1})$  e  $4,2695\ \text{Å}$  para o plano  $(1\ \bar{1}\ 1)$ .

#### 4.3.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica da ZIF-8 está mostrada na Figura 37. São observadas na respectiva figura uma perda de massa entre  $400 - 525\ ^\circ\text{C}$  decomposição estrutural da ZIF-8. A ZIF-8 possui uma perda total de massa de 66% que pode ser referente a perda de material orgânico. Esses resultados são coerentes com os encontrados por Huang e colaboradores (2006).

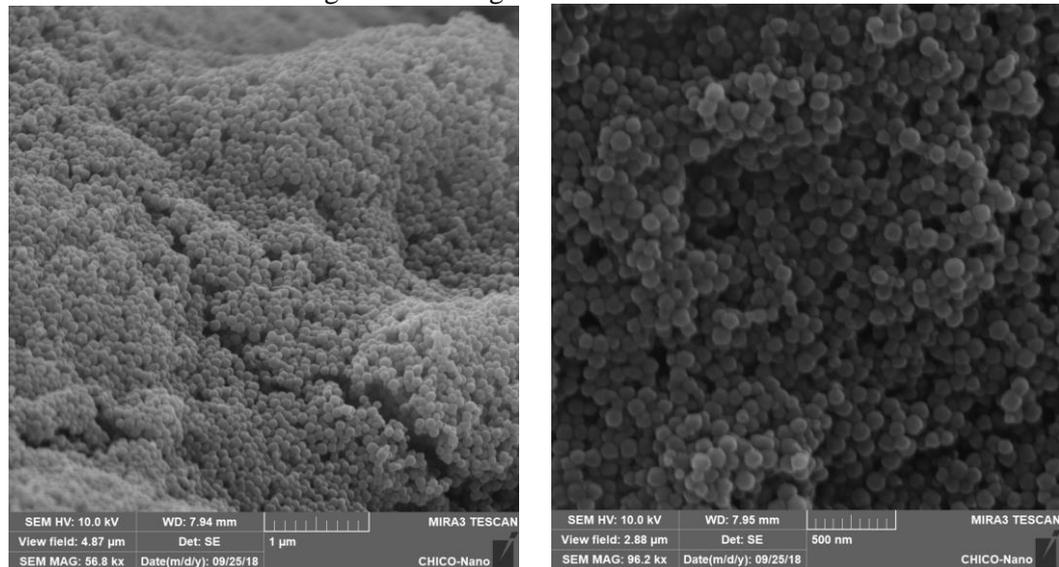
Figura 37 – Curva de TG da amostra de ZIF-8.



### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV para a ZIF-8 estão mostradas na Figura 38 e pode-se observar que os cristais de ZIF-8 sintetizado são bem definidos e possuem uma morfologia semelhante a hexágonos, como mostrado por Nune et al. (2010) e Lu et al. (2012).

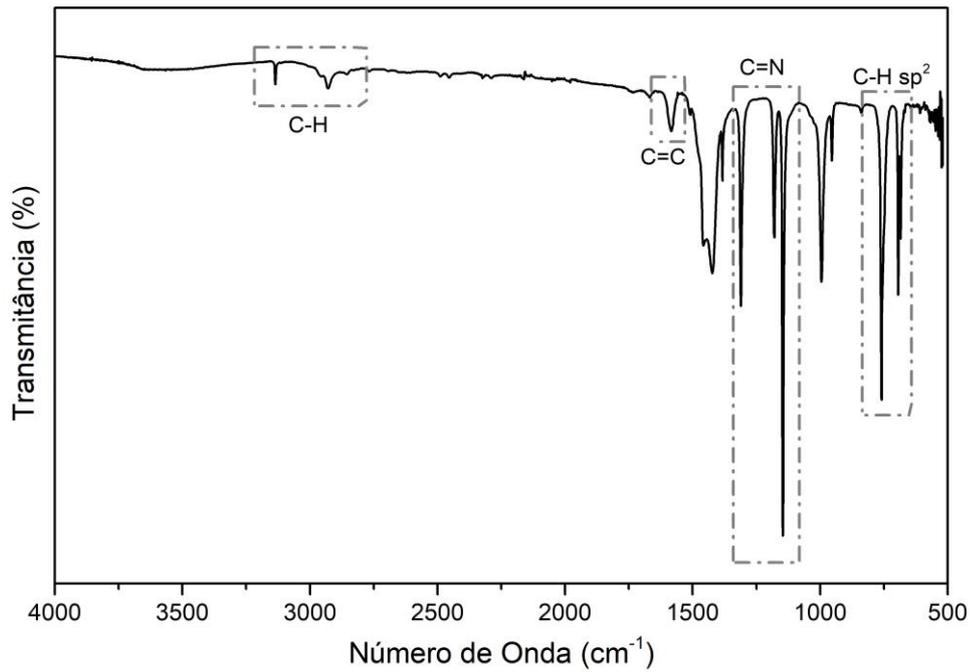
Figura 38 – Imagens de MEV da ZIF-8.



### 4.3.4 Espectroscopia de absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR para a ZIF-8 está mostrado na Figura 39 e pode-se observar bandas características do material. As bandas em  $3136\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento C-H aromático,  $2928\text{ cm}^{-1}$  refere-se as ligações C-H alifáticos, o pico em  $1584\text{ cm}^{-1}$  ao alongamento C=C, as bandas entre  $1128$  a  $1501\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas as bandas de adsorção C=N e os picos entre  $676$  a  $772\text{ cm}^{-1}$  atribui-se as ligações C-H  $sp^2$ , todas essas vibrações são devidas a presença do imidazol na ZIF-8. Esse resultado corrobora com os encontrados por Zhang e Park (2019) e Amarante e colaboradores (2016). O trabalho de Amarante e colaboradores (2016) encontrou uma banda de estiramento Zn-N em torno de  $421\text{ cm}^{-1}$ , que não pode ser observado neste trabalho pelo fato de que esta região encontra-se no limite de detecção do equipamento.

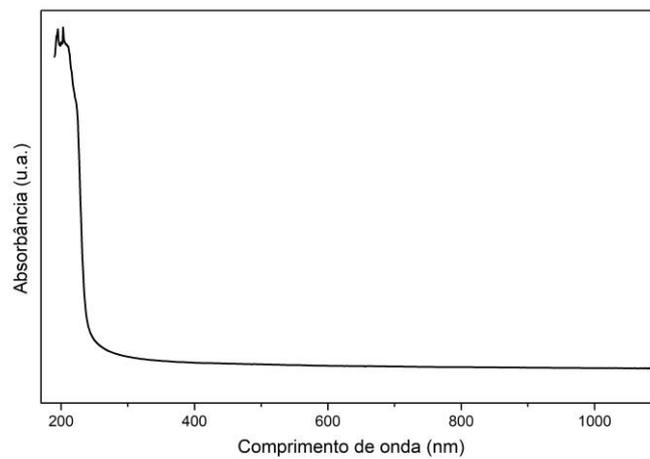
Figura 39 – Espectro FTIR da ZIF-8.



#### 4.3.5 Espectroscopia ultravioleta/visível (UV-Vis)

O espectro UV-Vis da ZIF-8 foi realizado dispersando o material em água MilliQ. A concentração da solução foi de 0,05 mg/mL. O espectro UV-Vis da ZIF-8 está mostrado na Figura 40. Observa-se que há uma absorção em aproximadamente 200 nm que pode ser devido a parte orgânica do ligante 2-metilimidazol.

Figura 40 – Espectro de absorção da ZIF-8.



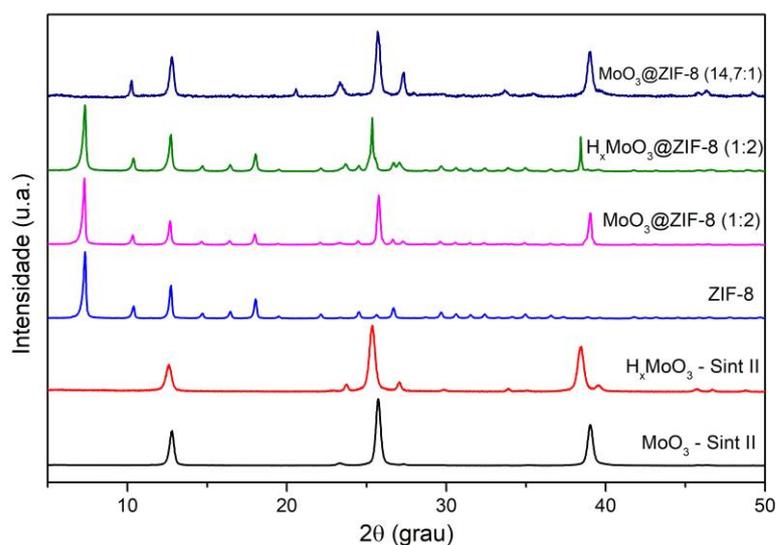
#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS HÍBRIDOS $\text{MoO}_3@ZIF-8$ E $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$

Devido aos resultados encontrados para o  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da síntese II terem sido melhores, como por exemplo, maior estabilidade, partículas mais uniformes, entre outros, essas amostras foram utilizadas para a síntese dos híbridos de  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ .

##### 4.4.1 Difração de Raios X

Os resultados da difração de Raios X dos híbridos de  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  estão mostrados na Figura 41. Ao comparar os difratogramas de DRX dos híbridos com os puros observa-se que os principais picos das amostras puras coincidem, indicando que as nanopartículas de ZIF-8 foram depositadas com sucesso nos nanobastões  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ .

Figura 41 – Difratograma de DRX dos híbridos de  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  com proporção Mo:Zn de 1:2 e 14,7:1 e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  com proporção Mo:Zn de 1:2.



Como pode ser observado na Figura 41, os padrões de difrações dos  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ , ambos com proporções Mo:Zn de 1:2, são análogos, com isso pode-se concluir que a estrutura tridimensional do  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  é mantida no  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  e a dopagem de hidrogênio não destrói a estrutura cristalina pura do  $\text{MoO}_3@ZIF-8$ .

Com relação ao  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  14,7:1 observa-se que o perfil de difratograma é mais semelhante ao  $\text{MoO}_3$  do que a ZIF-8 e o pico referente a ZIF-8 em aproximadamente  $7,3^\circ$  não aparece, isso pode ser devido ao fato dessa amostra possuir maior quantidade de  $\text{MoO}_3$  do que

de ZIF-8. O difratograma dessa amostra está de acordo ao encontrado por Zhang e Park (2019).

Enquanto que os híbridos  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ , ambos com proporções 1:2, a fase da ZIF-8 é mais visível nos perfis de difratograma, isso ocorre pelo fato de nessas amostras a quantidade de ZIF-8 ser maior que a de  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ . Isso sugere que as nanopartículas de ZIF-8 foram depositadas com sucesso nos cintos de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ .

Para os híbridos com proporções 1:2 observam-se também que os principais picos referentes a fase de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  sofrem deslocamento para ângulos menores em relação aos picos da fase do  $\text{MoO}_3$  nos híbridos de  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ . Para confirmar foi calculado a distância interplanar ( $d$ ) dos  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  a partir da equação de Bragg (equação 07), os quais estão mostrados na Tabela 5. Observa-se que os valores de  $d$  aumentam para o  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ , isso significa que a inserção de hidrogênio no  $\text{MoO}_3$  expande a rede.

Tabela 5 – Distâncias interplanares dos híbridos  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  calculadas a partir de  $d_{(1\bar{1}1)}$ ,  $d_{(020)}$  e  $d_{(040)}$ .

Amostra	Distância Interplanar (Å)		
	$d(1\bar{1}1)$	$d(020)$	$d(040)$
$\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2)	4,2940	3,5078	1,7755
$\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2)	4,3064	3,5106	1,7984
$\text{MoO}_3@ZIF-8$ (14,7:1)	4,3272	3,5024	1,7762

Fonte: O autor.

Ao comparar os valores da distância interplanar dos híbridos na Tabela 5 com os valores encontrados para o  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da síntese II mostrados na Tabela 4 e da ZIF-8 pode-se observar que a distância atômica dos híbridos foi maior que os materiais puros. O valor de  $d$  para o plano (0 2 0) encontrado na Tabela 5 coincidiu com o encontrado pelo artigo de Zhang e Park (2019), porém, este artigo calculou o valor de  $d$  apenas para o plano (0 2 0).

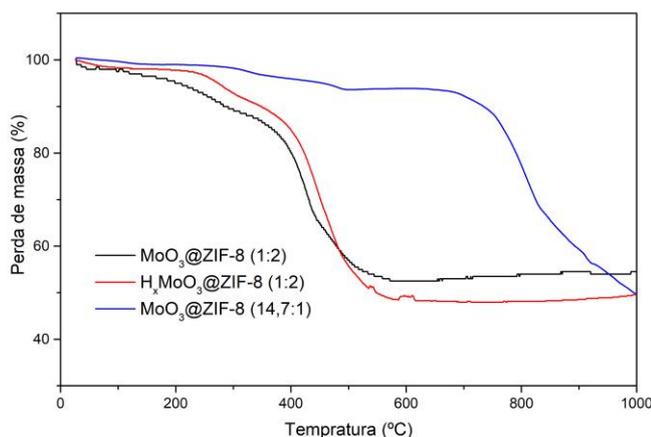
#### 4.4.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica das amostras de  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2 e 147:1) e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) são encontrados na Figura 42. Observa-se que as curvas de TG dos híbridos de  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2),  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) e  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (14,7:1) apresentam uma perda de massa total de 45,47%, 50,48% e 50,30%, respectivamente.

Ao comparar as curvas de TG da Figura 42 com os TG dos materiais puros mostrados nas Figuras 25 e 37 observa-se que os híbridos  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) se assemelham ao perfil da ZIF-8, com uma perda de massa entre 364 – 572 °C, correspondendo a decomposição da ZIF-8. Essa semelhança das curvas de TG desses híbridos (Figura 42) com a ZIF-8 pura (Figura 37) pode ser devido a quantidade de óxidos ser menor que a de ZIF-8.

Enquanto que o  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (14,7:1) se assemelha ao perfil do  $\text{MoO}_3$  puro. A curva de TG deste híbrido (Figura 42) apresenta duas perdas de massa, a primeira em aproximadamente 300 – 492 °C referente a decomposição orgânica da ZIF-8. E a segunda perda de massa em 670 – 900 °C correspondendo a sublimação do  $\text{MoO}_3$ . A semelhança da curva de TG do  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (14,7:1) (Figura 42) com o  $\text{MoO}_3$  puro (Figura 25) pode ser devido a quantidade de  $\text{MoO}_3$  ser maior que a ZIF-8. Resultados semelhantes para essa amostra foram encontrados por Zhang e Park (2019), no entanto este trabalho levou em consideração uma curva de TG até 800 °C, ou seja, os autores não mostraram a perda de massa do  $\text{MoO}_3$  e  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  que ocorre a partir desta temperatura.

Figura 42 – Curva de TG dos híbridos de  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2 e 14,7:1) e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2).

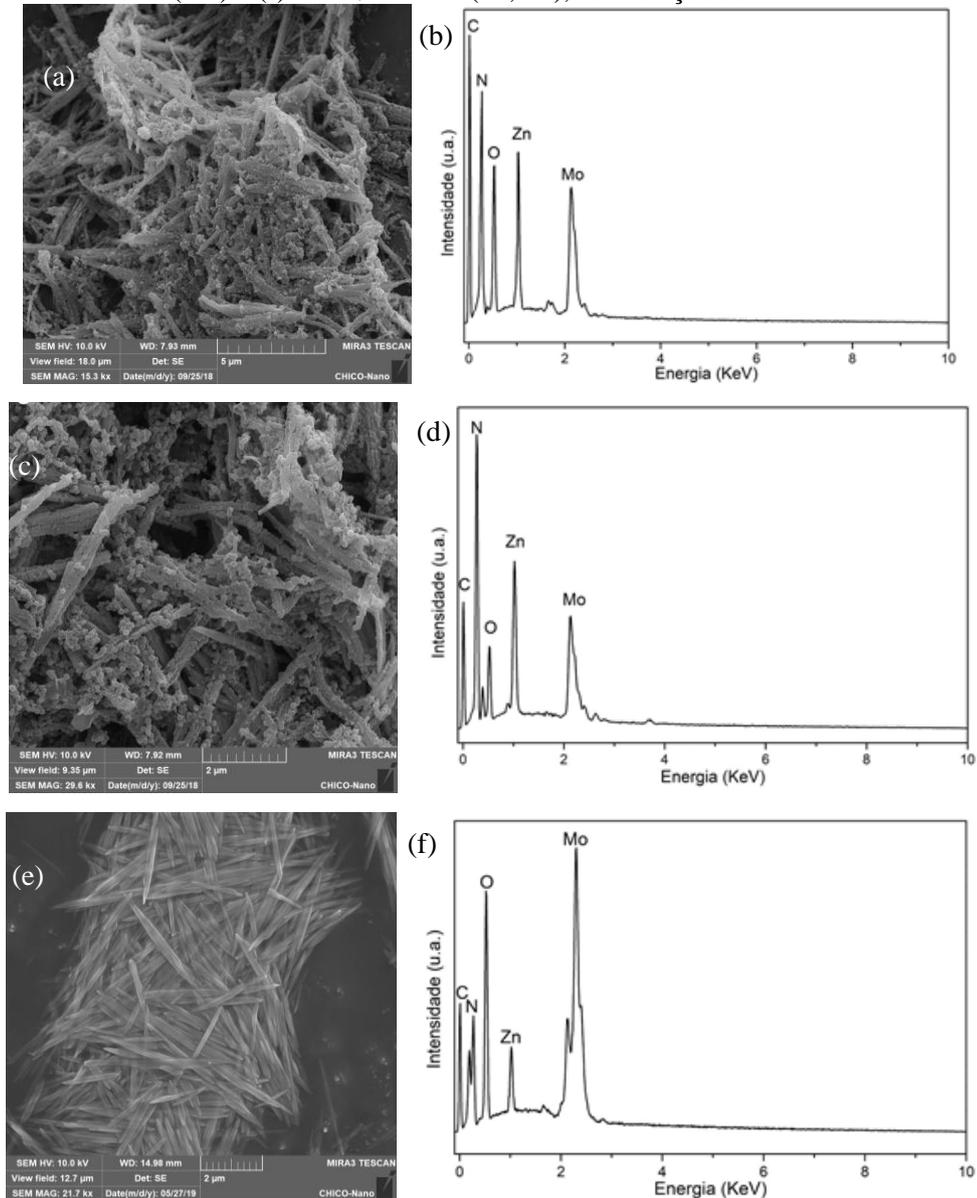


#### 4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das amostras de  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2 e 14,7:1) e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) foram analisadas por MEV, os quais estão mostradas na Figura 43-a,b,c. Ao lado de cada imagem de MEV encontram-se os espectros de EDX de cada amostra (Figura 43-b,d,f). As imagens de MEV do  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) mostram que as partículas de ZIF-8 ligam-se a superfície dos cintos do  $\text{MoO}_3$  e do  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ . Para garantir que a ZIF-8

crecesse de forma homogênea na superfície do  $\text{MoO}_3$  e do  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  foi necessário modificar as superfícies dos óxidos com polivinilpirrolidona (PVP).

Figura 43 – Imagens de MEV de (a)  $\text{MoO}_3$ @ZIF-8 (1:2), (c)  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ @ZIF-8 (1:2) e (e)  $\text{MoO}_3$ @ZIF-8 (14,7:1), com adição de PVP. Espectro de EDX de (b)  $\text{MoO}_3$ @ZIF-8 (1:2), (d)  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ @ZIF-8 (1:2) e (f)  $\text{MoO}_3$ @ZIF-8 (14,7:1), com adição de PVP.

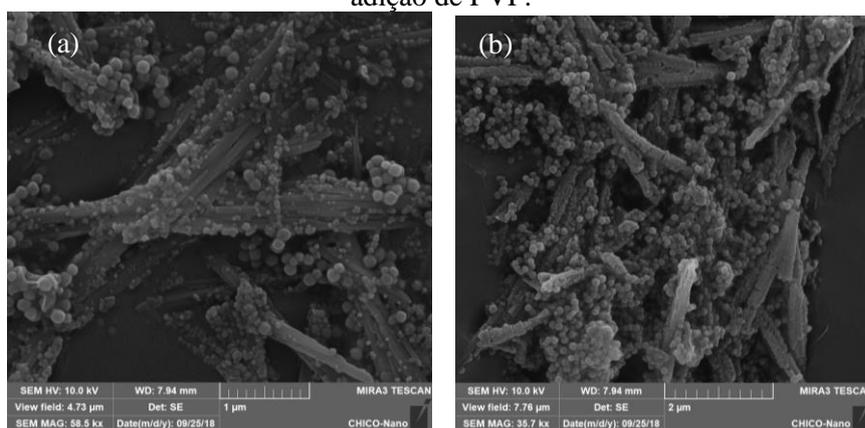


Os espectros de EDX das Figuras 43-b,d mostram a presença de C, N, O, Mo e Zn indicando que os híbridos  $\text{MoO}_3$ @ZIF-8 (1:2) e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ @ZIF-8 (1:2) foram sintetizados. Observa-se também que o tamanho do pico de Zn é maior que o de Mo nas amostras de  $\text{MoO}_3$ @ZIF-8 (1:2) e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ @ZIF-8 (1:2), Figuras 43-b,d, respectivamente. Isso reforça a ideia sugerida no DRX e TG de que nesses híbridos a quantidade de ZIF-8 é superior ao de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ .

Enquanto que no híbrido de  $\text{MoO}_3@\text{ZIF-8}$  (14,7:1) verifica-se uma morfologia semelhante ao  $\text{MoO}_3$  (Figura 31-a), por conta disso foi feito o espectro de EDX, mostrado na Figura 43-f. No espectro de EDX observa-se a presença de C, N, O, Mo e Zn, indicando que o híbrido foi sintetizado. Além disso, observa-se também que a intensidade do pico de Mo é maior que o de Zn, sugerindo que nessa amostra a proporção de  $\text{MoO}_3$  é superior que o de ZIF-8. Esses resultados do  $\text{MoO}_3@\text{ZIF-8}$  (14,7:1) corroboram com os encontrados por Zhang e Park (2019).

Para uma melhor compressão da função do PVP na morfologia do  $\text{MoO}_3@\text{ZIF-8}$  (1:2) e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@\text{ZIF-8}$  (1:2), os referidos híbridos foram sintetizados sem uma modificação prévia na superfície do  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  com o PVP. O híbrido  $\text{MoO}_3@\text{ZIF-8}$  (14,7:1) não foi sintetizado sem PVP, uma vez que essa amostra seguiu o protocolo de síntese do artigo de Zhang e Park (2019). As imagens de MEV desses híbridos estão mostrados na Figura 44. Pode-se observar que as nanopartículas de ZIF-8 não cresceram completamente na superfície dos óxidos de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ .

Figura 44 – Imagens de MEV dos híbridos de (a)  $\text{MoO}_3@\text{ZIF-8}$  (1:2) e (b)  $\text{H}_x\text{MoO}_3@\text{ZIF-8}$  (1:2), sem adição de PVP.



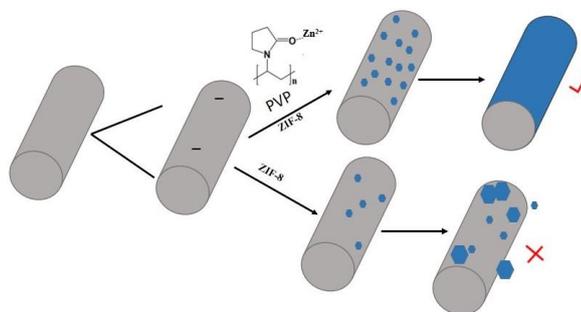
Tiam e colaboradores sintetizaram o  $\text{MoO}_3@\text{BMZIFs}$  como intermediário na preparação de compósitos core-shell baseados em Mo/carbono. BMZIFs é uma *metal organic framework* (MOF) de ZIF bimetálica de Co e Zn. Os autores propõem que BMZIFs crescem na superfície do  $\text{MoO}_3$ . De acordo com os autores, mesmo que a superfície de  $\text{MoO}_3$  seja carregada negativamente, esses óxidos não fornecem sítios de coordenação suficientes para adsorver íons metálicos uniformemente utilizando-se apenas de forças eletrostáticas. Isso resulta em um crescimento incompleto e não uniforme das ZIFs. Porém, ao modificar a superfície do  $\text{MoO}_3$  com PVP, os grupos carbonil amida do PVP podem-se coordenar

completamente com os íons metálicos através de ligações químicas, possibilitando o recobrimento de ZIFs na superfície do óxido (TIAM et al., 2018).

Com relação ao uso do PVP no revestimento da superfície do  $\text{MoO}_3$ , ele pode atuar como *capping agent*, auxiliando no controle e na forma das nanopartículas durante a síntese. Além disso, o PVP adsorvido na superfície do  $\text{MoO}_3$  aumenta a afinidade à ZIF-8, facilitando o crescimento da ZIF em torno do óxido (LU et al., 2012; ZHU; XU, 2014; LEE et al., 2015).

As imagens de MEV (Figuras 43 e 44) das amostras de  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  sugerem que o mesmo comportamento observado por Tiam e colaboradores. O mecanismo de crescimento de ZIF-8 nas superfícies de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  é ilustrado na Figura 45. Diante do exposto acima, optou-se por fazer as sínteses dos híbridos de  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2 e 14,7:1) e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) com PVP.

Figura 45 – Ilustração do mecanismo de reação sobre o crescimento homogêneo de ZIF-8 nas superfícies de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ .

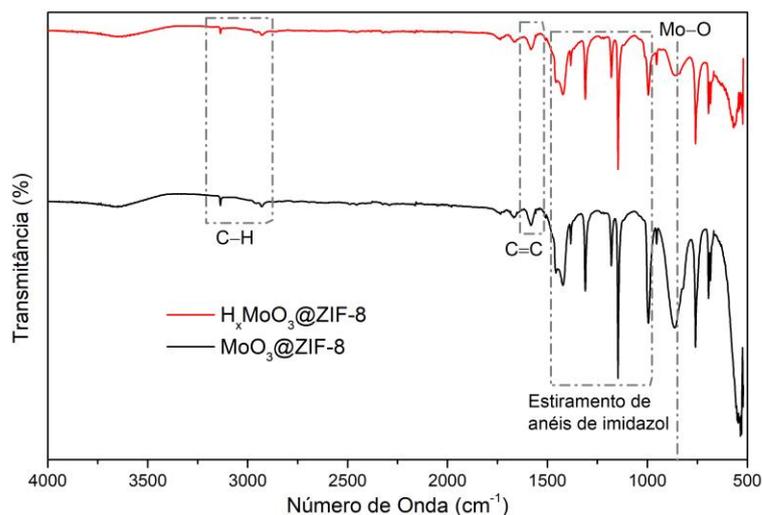


Fonte: O autor, baseado na referência de Tiam e colaboradores (2018).

#### 4.4.4 Espectroscopia de absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos híbridos  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) estão mostrados na Figura 46. Comparando os espectros de FTIR dos híbridos de  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  da Figura 46 com os materiais puros das Figuras 32 e 39 observa-se que o  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  possui bandas de vibração referentes a ZIF-8 e ao  $\text{MoO}_3$  e o  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  possui bandas da ZIF-8 e do  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ . Confirmando que as nanopartículas de ZIF-8 foram depositadas com sucesso na superfície do  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  e  $\text{MoO}_3$ .

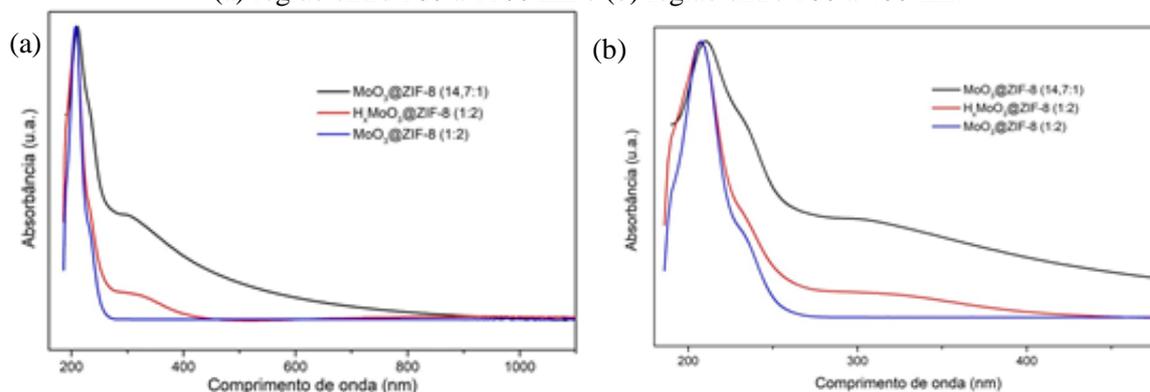
Figura 46 – Espectro FTIR dos híbridos  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2).



#### 4.4.5 Espectroscopia ultravioleta/visível (UV-Vis)

Os espectros UV-Vis dos híbridos  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2 e 14,7:1) e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) foram realizados dispersando cada material em água MilliQ. A concentração das soluções foi de 0,05 mg/mL. Os resultados dos espectros estão mostrados na Figura 47. Ao comparar com os espectros de absorção dos materiais puros (Figuras 33 e 40) observa-se o  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) se assemelham ao espectro da ZIF-8, enquanto que o  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (14,7:1) se assemelha ao  $\text{MoO}_3$ , isso é coerente com os resultados já encontrados para os híbridos no DRX, TG e EDX.

Figura 47 – Espectros de absorção dos híbridos  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2 e 14,7:1) e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2). (a) região entre 160 a 1100 nm e (b) região entre 180 a 480 nm.



## 4.5 ATIVIDADE BACTERICIDA

Para os testes bactericidas foram analisadas as amostras de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , ZIF-8,  $\text{MoO}_3$ @ZIF-8 (1:2) e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ @ZIF-8. Com relação as amostras de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  foram testadas aquelas sintetizadas pela síntese II, pois estes materiais tiveram um tamanho menor, maior estabilidade e uma morfologia mais definida que os demais. E para os híbridos foram testadas as amostras com proporção Mo:Zn de 1:2, afim de que a atividade bactericida de ambos pudessem ser mais facilmente comparados, uma vez que no híbrido  $\text{MoO}_3$ @ZIF-8 com proporção 14,7:1 o molibdênio está em uma concentração muito maior que no  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ @ZIF-8.

Para as atividades bactericidas foram determinadas a concentração mínima inibitória (CMI) e a concentração mínima bactericida (CMB) dos materiais analisados. Os materiais  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , ZIF-8,  $\text{MoO}_3$ @ZIF-8 e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ @ZIF-8 foram testados contra duas bactérias Gram positivas (*Staphylococcus aureus* e *Enterococcus faecalis*) e duas bactérias Gram negativas (*Escherichia coli* e *Klebsiella pneumoniae*). Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 6.

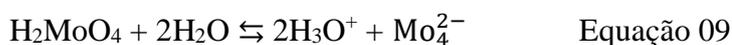
Tabela 6 – CMI e CMB do  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , ZIF-8,  $\text{MoO}_3$ @ZIF-8 e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ @ZIF-8.

Microrganismos		<i>Staphylococcus</i>	<i>Enterococcus</i>	<i>Escherichia</i>	<i>Klebsiella</i>
		<i>aureus</i>	<i>faecalis</i>	<i>coli</i>	<i>pneumoniae</i>
		UFPEDA 02	UFPEDA 138	UFPEDA 224	UFPEDA 396
<b>MoO<sub>3</sub></b>	<b>CMI</b>	500 µg/mL	500 µg/mL	1000 µg/mL	500 µg/mL
	<b>CMB</b>	500 µg/mL	1000 µg/mL	1000 µg/mL	500 µg/mL
<b>H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub></b>	<b>CMI</b>	500 µg/mL	500 µg/mL	1000 µg/mL	500 µg/mL
	<b>CMB</b>	500 µg/mL	500 µg/mL	1000 µg/mL	1000 µg/mL
<b>ZIF-8</b>	<b>CMI</b>	500 µg/mL	>1000 µg/mL	1000 µg/mL	>1000 µg/mL
	<b>CMB</b>	>1000 µg/mL	>1000 µg/mL	>1000 µg/mL	>1000 µg/mL
<b>MoO<sub>3</sub>@ZIF-8</b>	<b>CMI</b>	500 µg/mL	>1000 µg/mL	>1000 µg/mL	1000 µg/mL
	<b>CMB</b>	>1000 µg/mL	>1000 µg/mL	>1000 µg/mL	1000 µg/mL
<b>H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>@ZIF-8</b>	<b>CMI</b>	500 µg/mL	1000 µg/mL	1000 µg/mL	1000 µg/mL
	<b>CMB</b>	1000 µg/mL	>1000 µg/mL	1000 µg/mL	1000 µg/mL

CMI: concentração mínima inibitória; CMB: concentração mínima bactericida.

Fonte: O autor.

Observa-se na Tabela 6 que os óxidos  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  possuíram CMI semelhantes frente aos microrganismos testados, sendo que apresentaram menores valores de CMI contra as bactérias *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis* e *Klebsiella pneumoniae*. A atividade bactericida do  $\text{MoO}_3$  pode estar relacionada as seguintes reações superficiais ácidas:



Na presença de água forma-se o ácido molibdico ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ), forma hidratada do  $\text{MoO}_3$  (equação 08). Em seguida, ainda na presença de água, há a liberação de íons hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) do  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  e formação de íons molibdatos ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) correspondentes (equação 09). Como as reações 08 e 09 ocorrem em equilíbrio, os  $\text{MoO}_4^{2-}$  serão re-transformados em  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  novamente (XU et al., 2018; ZOLLFRANK et al., 2012).

Os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  liberados reduzem o pH do meio. Assim, o meio ácido acaba por inibir a proliferação das células. Bactérias Gram positivas, como as do gênero *estafilococos*, podem morrer em pH de 3,5 a 4,0. E as bactérias Gram negativas, como a *Escherichia coli*, são mortas em pH até 5,5 (XU et al., 2018; ZOLLFRANK et al., 2012).

Krishnamoorthy e colaboradores (2013) estudaram a atividade antimicrobiana do  $\text{MoO}_3$  frente as bactérias *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium*, *Bacillus subtilis* e *Enterococcus faecalis*. Os resultados do CMI para as bactérias *Escherichia coli* e *Enterococcus faecalis* encontrados por estes autores foram 8  $\mu\text{g/mL}$  e 16  $\mu\text{g/mL}$ , respectivamente. Isso pode ser devido a diversos fatores, como por exemplo, a síntese do  $\text{MoO}_3$  de Krishnamoorthy e colaboradores (2013) é diferente do método adotado neste trabalho, consequentemente as morfologias e tamanhos do  $\text{MoO}_3$  de ambos os trabalhos são distintos. Além disso, no artigo de Krishnamoorthy e colaboradores (2013) foi usado o meio de cultura Luria Bertani, enquanto que neste trabalho foi usado o meio Müeller Hinton. O meio de cultura Müeller Hinton é o meio mais indicado para testes de susceptibilidade antimicrobiana para bactérias comuns com crescimento rápido, além de ser o meio padronizado pela CLSI. Enquanto que o meio Luria Bertani é um meio usado para manutenção e cultivo de cepas recombinantes de *Escherichia coli*, não sendo, portanto, um meio recomendado pela CLSI (LEVY et al., 2004; ZIMBRO et al., 2009; CLSI, 2017; KASVI, 2015).

Até o presente momento não há estudos de atividade antimicrobiana para o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , no entanto, como este material é um óxido baseado em molibdênio e como ele possui valores

de CMI semelhantes ao  $\text{MoO}_3$ , sua atividade pode ser explicada pelo mesmo motivo que o  $\text{MoO}_3$ .

Com relação as atividades biológicas da ZIF-8, percebe-se na Tabela 6 que o material possui resultados satisfatórios de CMI contra uma bactéria Gram positiva (*Staphylococcus aureus*) e uma Gram negativa (*Escherichia coli*). Nas demais bactérias testadas a ZIF-8 obteve uma CMI maior a 1000  $\mu\text{g/mL}$ , não sendo, portanto, um resultado satisfatório (CLSI, 2017). Esses resultados se assemelham ao encontrado encontrados por Redfern e colaboradores (2018), o qual concluiu a partir dos testes realizados que a ZIF-8 não possui atividade antimicrobiana.

O híbrido  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  apresentou inibição frente as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Klebsiella pneumoniae*. O híbrido  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  apresentou inibição para todos os microrganismos testados, sendo que o  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  obteve um resultado mais satisfatório que o  $\text{MoO}_3@ZIF-8$ .

Os materiais testados, em especial os  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  e o  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ , podem ser utilizados como agente antimicrobiano para a modificação de superfícies de materiais inanimados, como por exemplo, instrumentos, cabos, interruptores, maçanetas, mesas, cadeiras, entre outros, os quais podem funcionar como depósito de patógenos resistentes (ZOLLFRANK et al., 2012; SHAFAEI et al., 2013; 2016).

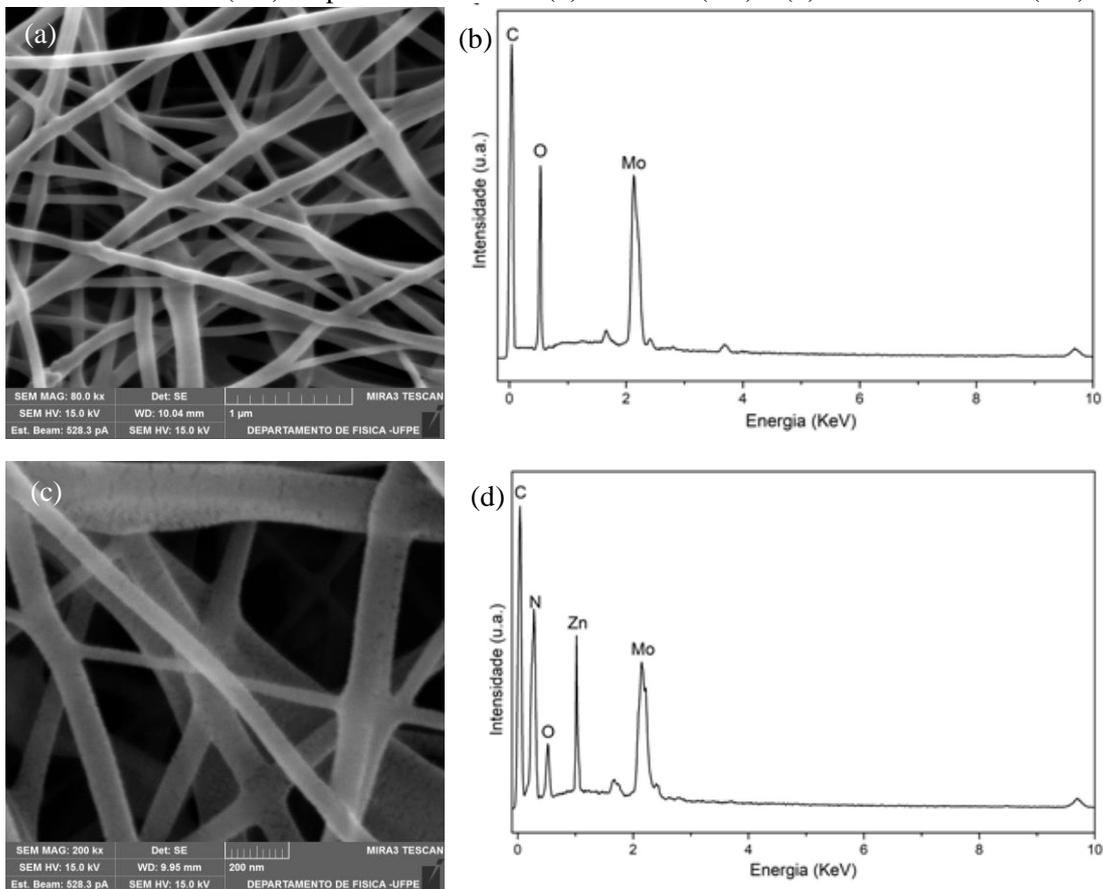
A modificação de superfícies pode ser feita através do revestimento e como aditivos em tintas, fazendo com que estas superfícies apresentem atividade antimicrobiana permanente para que não haja criação de microrganismos resistentes. Isso tem-se mostrado útil para evitar ou diminuir as infecções relacionadas aos cuidados da saúde (ZOLLFRANK et al., 2012; KRISHNAMOORTHY et al., 2013; SHAFAEI et al., 2016).

A partir dos resultados encontrados na Tabela 6, o  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  podem ser utilizados na modificação de superfícies, seja como revestimento ou como aditivos em tintas. Porém, dentre os materiais testados observa-se que os híbridos  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  e  $\text{MoO}_3@ZIF-8$ , em especial o  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ , pode ser o material mais adequado para ser utilizado como agente antimicrobiano, pois os híbridos possuem uma menor concentração de íons Mo, como previsto pelas técnicas de DRX e EDX apresentadas anteriormente. Dessa forma, não há risco de excesso de metal no uso dos híbridos.

#### 4.6 NANOFIBRAS POR *ELECTROSPINNING*

Como mencionado na seção 4.5 deste capítulo, o  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) podem ser utilizados para o revestimento de superfícies, seja na forma de adesivos ou como aditivos em tintas. Dentre destes, em especial o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$ . Dessa forma, a fim de verificar se tais materiais alteram sua estrutura quando formam fibras, foram produzidos filmes dos  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  por *electrospinning*. Esses materiais foram escolhidos devido ao fato de terem obtido os melhores resultados na atividade antimicrobiana. As nanofibras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), os quais estão mostrados na Figura 48-a,c.

Figura 48 – Imagens de MEV de nanofibras produzidas por *electrospinning* de (a)  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  (1:2) e (c)  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2). Espectro de EDX de (b)  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  (1:2) e (d)  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2).



Observa-se que as fibras para ambos as amostras são uniformes e o espectro de EDX para o filme de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  (Figura 48-b) confirmou a presença de C, O e Mo, enquanto que o espectro de EDX para o filme de  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) confirmou a presença de C, N, O, Zn e Mo. Portanto, é possível a formação de filmes dos materiais sem que os mesmos percam sua

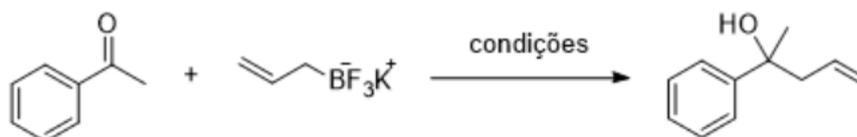
estrutura. Com isso, o uso dos materiais na forma de filmes, por exemplo, sendo empregado como adesivos, e feitos nas concentrações de CMI encontradas na Tabela 6, podem ser utilizadas como revestimentos de superfícies.

#### 4.7 ATIVIDADE CATALÍTICA

Além da aplicação na atividade antimicrobiana, foi realizado testes de atividade catalítica nas amostras de  $\text{MoO}_3$ , ZIF-8 e  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2).

Considerando que  $\text{MoO}_3$  e ZIF-8 apresentam atividade catalítica e que, há poucos estudos envolvendo o trióxido de molibdênio em reações de adição à carbonila, optamos por avaliar inicialmente reações de alilação utilizando aliltrifluoroborato de potássio. Essa reação de alilação está descrita na literatura utilizando diferentes catalisadores, tais como: metais, por exemplo, o índio (NOWROUZI; JANETZKO; BATEY, 2010) e MOFs (FREITAS et al., 2013; Souza et al., 2016). Em geral essa reação apresenta ótimos resultados com aldeídos, no entanto, com cetonas a reação não ocorre (WALTZ; GAVENONIS; WALSH, 2002; SOUZA et al., 2016) ou apresenta rendimentos moderados (USUI; SCHMIDT; BREIT, 2009). As dificuldades de realizar a alilação de cetonas nos levaram a avaliar a atividade catalítica dos materiais sintetizados nessa reação. Dessa forma, para o teste catalítico foi escolhida a reação de alilação de cetonas com aliltrifluoroborato de potássio, Figura 49.

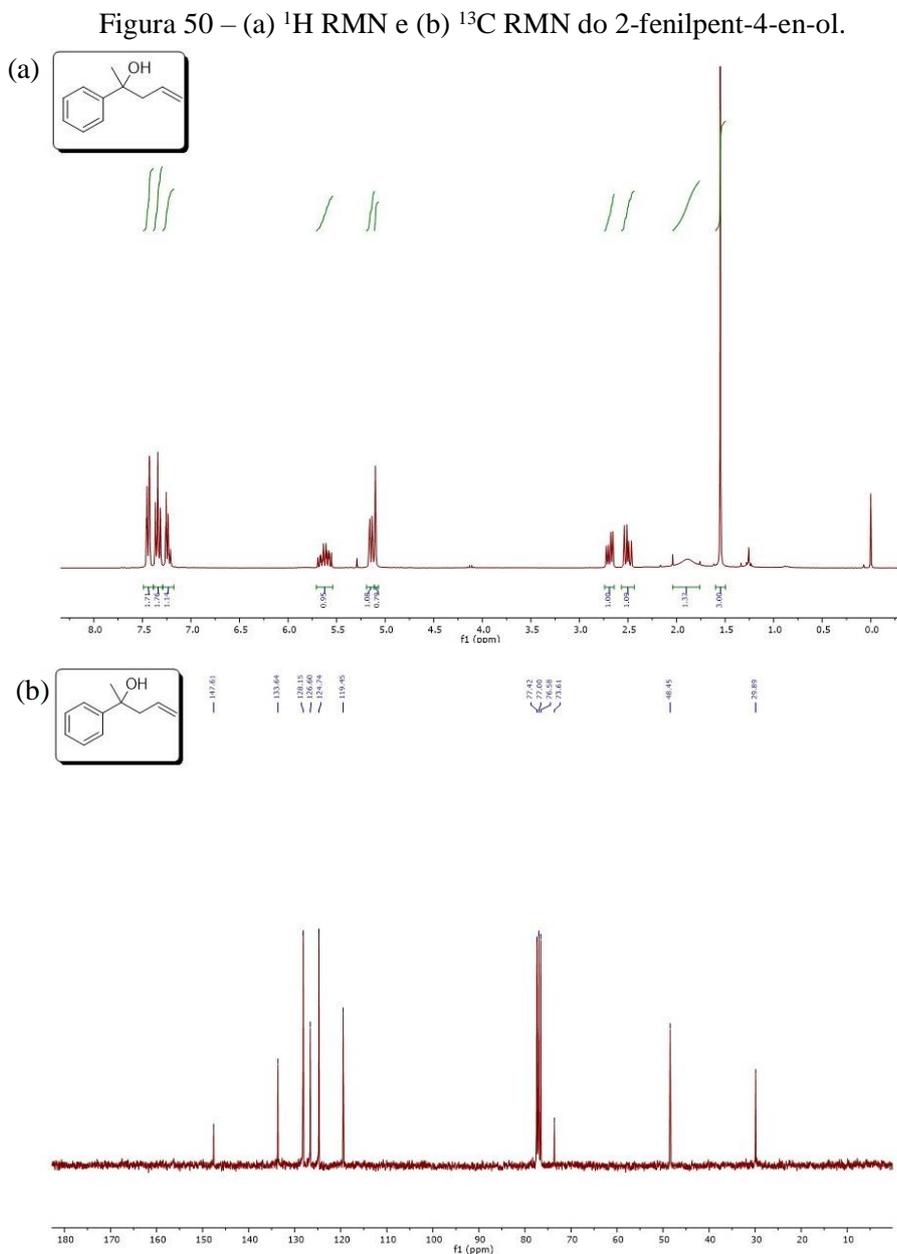
Figura 49 – Reação de alilação de acetofenona por aliltrifluoroborato de potássio.



Fonte: O autor.

Assim como para a atividade antimicrobiana, a amostra de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  utilizadas foram obtidas pelo método de síntese II. A reação de alilação da acetofenona com aliltrifluoroborato de potássio foi realizada pelos métodos de solução e mecanoquímica. As reações de ambos os métodos foram acompanhadas por cromatografia gasosa (CG) e os rendimentos foram encontrados através da conversão por CG. O produto, o 2-fenilpent-4-enol, foi isolado e caracterizado por RMN de hidrogênio e carbono, mostrados na Figura 50, e

apresentaram picos característicos do material, já descritos na literatura (KALITA; PHUKAN, 2013).

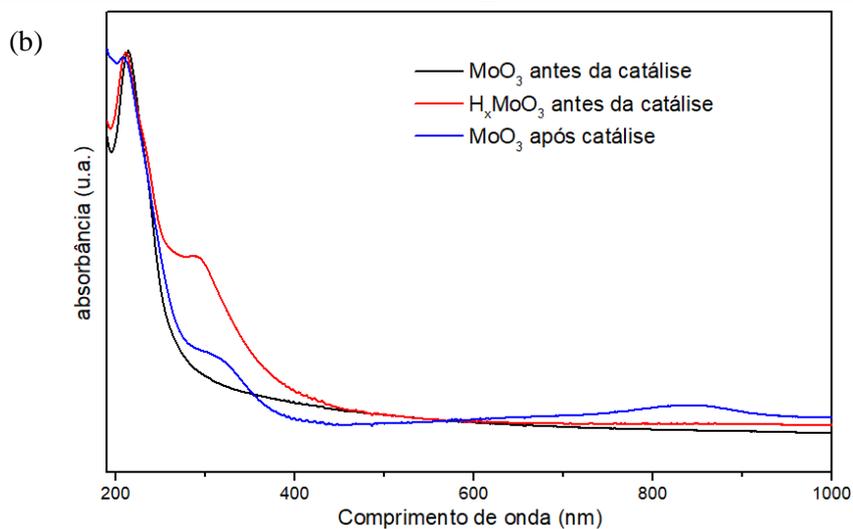
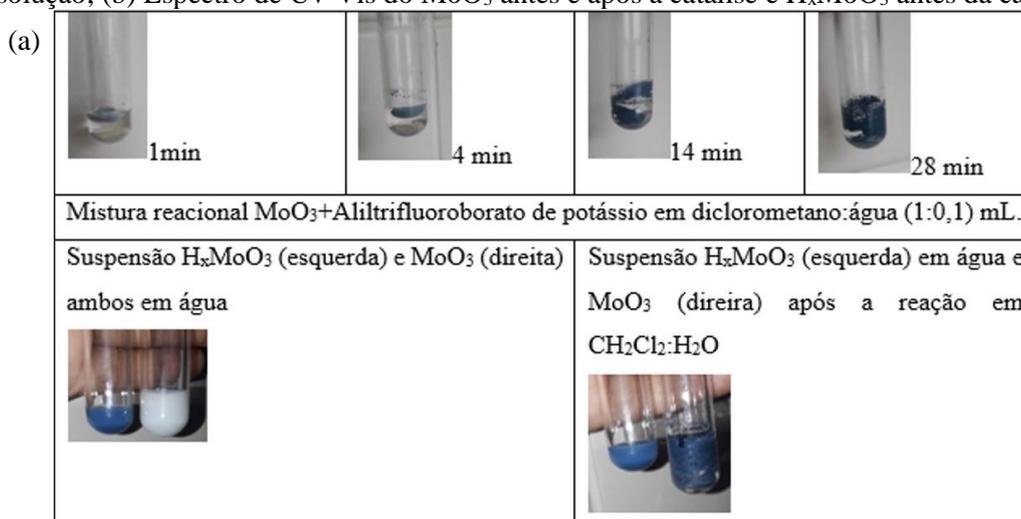


Para os testes preliminares em solução, foram realizados quatro experimentos: 1-sem catalisador; 2- com  $\text{MoO}_3$ ; 3- com  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  e 4- com  $\text{MoO}_3@ZIF-8$ . Em todos os casos a conversão foi determinada por cromatografia gasosa, onde foram obtidos rendimentos de 23%, 42%, 3% e 35%, respectivamente. Apesar das baixas conversões dos catalisadores de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{MoO}_3@ZIF-8$ , esses resultados são interessantes, pois indicam que o óxido e o híbrido catalisam a reação de alilação. Uma possibilidade para a reação ocorrer na presença

desses catalisadores é a formação de  $H_3O^+$  na presença de água. Espécies  $H_3O^+$  também podem catalisar as reações de adição a carbonila, além de poder contribuir para a hidrólise do aliltrifluoroborato de potássio gerando o ácido borônico que é bastante reativo (WALTZ; GAVENONIS; WALSH, 2002). A hidrólise do aliltrifluoroborato é necessária para a ativação do aliltrifluoroborato, uma vez que eles são inertes a compostos carbonila (WALTZ; GAVENONIS; WALSH, 2002; SOUZA et al., 2016).

Com o decorrer das reações de alilação em solução foi observado que, na reação com o catalisador  $MoO_3$ , houve mudança de coloração na solução, de cinza para azul, como visto na Figura 51-a. Devido a isso, foi realizada análise de UV-Vis da amostra do catalisador de  $H_xMoO_3$  antes da catálise e  $MoO_3$  antes e após a catálise (no  $MoO_3$  após a catálise, o catalisador foi tratado com aliltrifluoroborato de potássio), encontrados na Figura 51-b.

Figura 51 – (a) Mudança de coloração do  $MoO_3$  em função do tempo durante a reação de alilação em solução; (b) Espectro de UV-Vis do  $MoO_3$  antes e após a catálise e  $H_xMoO_3$  antes da catálise.



Fonte: (a) O autor.

É possível observar na Figura 51-b a presença de duas bandas antes de 400 nm, sendo que há um alargamento na segunda banda do  $\text{MoO}_3$  após a catálise. Esse alargamento na banda pode ser devido a algum tipo de influência do aliltrifluoroborato de potássio ou de provável mudança na estrutura do catalisador. Essas bandas abaixo de 400 nm são intrínsecas e surgem devido as transições interbandas e éxciton (HE; YAO, 2003). Na amostra de  $\text{MoO}_3$  após a catálise é possível observar uma banda de absorção a partir de aproximadamente 600 nm. Essa banda de absorção é um indicativo da formação da fase de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , no entanto, ainda não é possível afirmar, até o momento, se há formação do  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  durante a reação de catálise, assim, é necessário que sejam realizados experimentos mais detalhados para se chegar a uma conclusão.

Tendo em vista a baixa conversão do  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , o composto foi eliminado dos demais testes. Diante da conversão moderada em solução, foi iniciado o teste mecanoquímico assistido por água, conforme Tabela 7. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. A água foi escolhida para ativar o aliltrifluoroborato de potássio, uma vez que a água pode levar a hidrólise do aliltrifluoroborato. A hidrólise do aliltrifluoroborato gera intermediários mais reativos, tais como os ácidos alil(fluoro)borônicos. A ativação do aliltrifluoroborato de potássio é necessária porque eles são inertes a compostos carbonila (WALTZ; GAVENONIS; WALSH, 2002; SOUZA et al., 2016).

Tabela 7 – Conversões das reações de alilação de acetofona por aliltrifluoroborato de potássio.

<b>Entrada</b>	<b>Catalisador</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>Tempo</b>	<b>Conversão por CG</b>
1	-			5%
2	$\text{MoO}_3$			33%
3	$\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2)	10 $\mu\text{L}$	1,5h	51%
4	ZIF-8			52%
5	-			13%
6	$\text{MoO}_3$			47%
7	$\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2)	20 $\mu\text{L}$	1,5h	60%
8	ZIF-8			62%
9	-			33%
10	$\text{MoO}_3$			56%
11	$\text{MoO}_3@ZIF-8$ (1:2)	20 $\mu\text{L}$	3h	71%
12	ZIF-8			71%

Fonte: O autor.

Os experimentos mecanoquímicos mostram, de modo geral, a necessidade da utilização de catalisador para esta reação, cujos rendimentos foram de moderados a bons na presença dos catalisadores.

Para as reações assistidas por 10 $\mu$ L de água e tempo reacional de 1,5h, entradas 1-4, as melhores conversões foram para MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 e a ZIF-8, comportamento que se repete nos demais experimentos (entradas 7 e 8; 11 e 12). Este comportamento deve estar associado ao fato de o híbrido apresentar um elevado teor de ZIF-8. Também é possível observar, nos experimentos realizados até o momento, que o aumento no teor de água de 10 $\mu$ L para 20 $\mu$ L, no tempo reacional de 1,5h (entradas 2, 3, 4 e 6, 7, 8), como também o aumento do tempo de 1,5h para 3h, para uma mesma quantidade de água, 20 $\mu$ L (entradas 6, 7, 8 e 10, 11, 12), favorecem o aumento da conversão. Entretanto, ainda são necessários experimentos, para melhor entendimento de como esses fatores afetam a reação.

Vale ressaltar, que dentre os experimentos mecanoquímicos, apenas nos realizados com MoO<sub>3</sub> foi observada mudança de coloração, como ocorrido na reação em solução, e a mudança ocorre independente do teor de água e tempo de reação, conforme observado na Figura 52. Contudo, após a extração do produto, o sólido perde a coloração, diferentemente do que foi observado em solução.

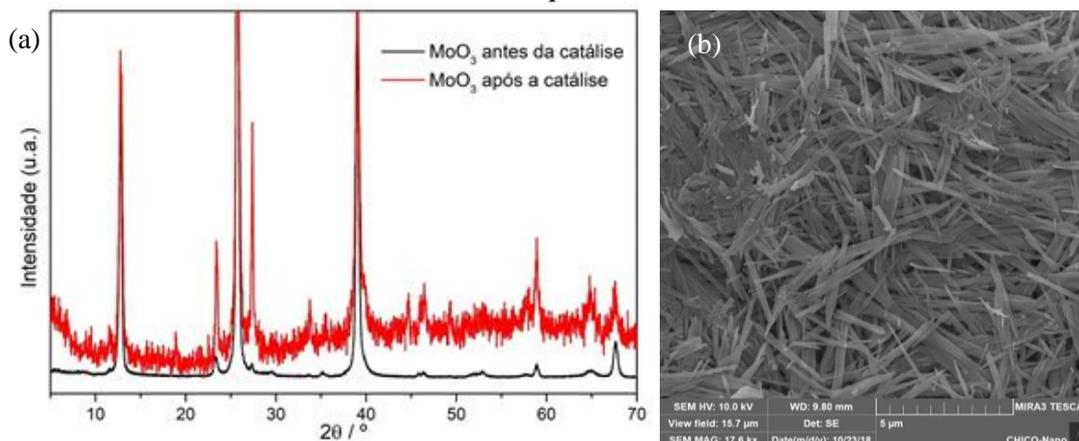
Figura 52 – Fotografia dos catalisadores após o término de cada reação. Sc: sem catalisador; M: MoO<sub>3</sub>; Z: ZIF-8; MZ: MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 (1:2).



Fonte: O autor.

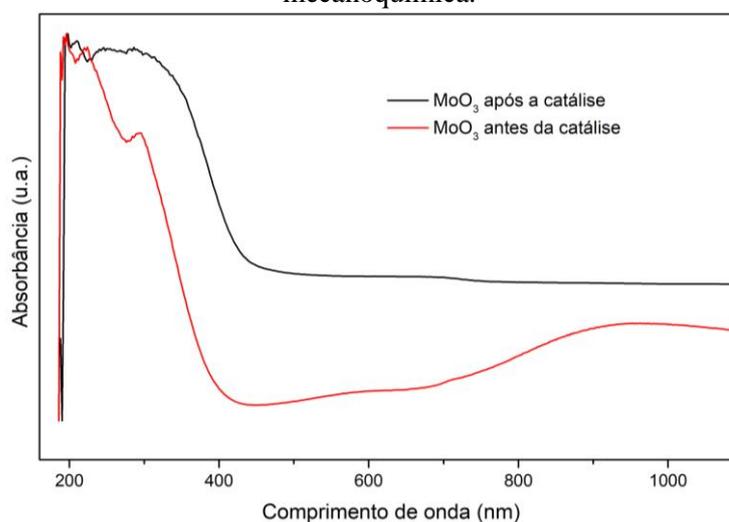
A fim de verificar se houve algum tipo de alteração na estrutura do catalisador de MoO<sub>3</sub>, a amostra da entrada 2 foi submetida a análise de DRX e MEV, mostradas na Figura 53-a,b. Os ruídos do DRX do MoO<sub>3</sub> após a catálise, quando comparado com o MoO<sub>3</sub> antes da catálise, pode ser devido a quantidade de amostra que foi realizada a análise ser inferior. Observa-se que o DRX de ambas as amostras são semelhantes, enquanto que na imagem de MEV, ao comparar com o MEV da Figura 30-a, nota-se que uma pequena diminuição na largura dos cintos.

Figura 53 – (b) Difratoograma de DRX do  $\text{MoO}_3$ ; (c) Imagens de MEV do  $\text{MoO}_3$  após a reação mecanoquímica.



Além do DRX e MEV, a solução amostra do catalisador de  $\text{MoO}_3$  da entrada 2 após a catálise foi submetida também a espectroscopia de UV-Vis por reflectância difusa, Figura 54. Observa-se que há uma mudança no espectro de  $\text{MoO}_3$  após a catálise mecanoquímica. Os resultados indicam que há possibilidade de mudança na estrutura do  $\text{MoO}_3$  durante as reações de catálise. No entanto, com os experimentos realizados, até o momento, não é possível dizer de fato o que ocorre com o  $\text{MoO}_3$  durante a catálise, necessitando, portanto, de experimentos mais detalhados para chegar a essa conclusão.

Figura 54 – Espectro de absorção por reflectância difusa do  $\text{MoO}_3$  antes e após a catálise mecanoquímica.



O híbrido MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 (14,7:1), obtido pelo método descrito por Zhang e Park (2019), também foi avaliado como catalisador na reação mecanoquímica. Os resultados estão na Tabela 8.

Tabela 8 – Conversões das reações de alilação de acetofenona com alitrifluoroborato de potássio catalisadas pelo híbrido MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 (14,7:1).

<b>Entrada</b>	<b>Catalisador</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>Tempo</b>	<b>Conversão por CG</b>
1			1,5h	53%
2	MoO <sub>3</sub> @ZIF-8	10μL	3h	77%
3	(14,7:1)		1,5h	50%
4		20μL	3h	60%

Fonte: O autor.

Os dados da Tabela 8 mostram que foram obtidos resultados de moderados a bons, onde a melhor conversão foi para reação com 10μL com tempo reacional de 3h. Para este híbrido, diferentemente do ocorrido com o híbrido MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 (1:2), houve mudança na coloração da mistura reacional. Essa mudança deve estar associada ao teor mais elevado de MoO<sub>3</sub> no catalisador. Foi observado, que após a extração do produto, o sólido perde a coloração azulada. Entretanto, até o momento, não foi possível determinar a causa dessas mudanças, com isso, há a necessidade de estudo detalhado do material.

Os resultados obtidos até o momento sugerem que tanto o MoO<sub>3</sub> quanto a ZIF-8 e os híbridos MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 (1:2 e 14,7:1) catalisam as reações de alilação de acetofona por alitrifluoroborato de potássio. A utilização de um catalisador (MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 e ZIF-8) e de condições mecanoquímica se mostrou uma alternativa interessante para a reação de alilação da acetofenona. Porém, outras cetonas aromáticas e alifáticas precisam ser testadas para avaliar o escopo do método. É necessário também testar o reuso dos catalisadores, um ponto importante em catálises heterogêneas. E nesse caso em particular, uma vez que a mudança de cor dos catalisadores MoO<sub>3</sub> e MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 (14,7:1) durante as reações indicam uma mudança na estrutura desses materiais, o que poderá alterar a atividade catalítica do material.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta pesquisa foram sintetizados seis amostras, sendo dois óxidos ( $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ ), uma *zeolitic imidazolate frameworks* (ZIF-8) e três híbridos de  $\text{MoO}_3@$ ZIF-8 e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@$ ZIF-8, com proporções Mo:Zn de 1:2 e 14,7:1. Os  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  foram sintetizados de duas formas diferentes. A síntese I do  $\text{MoO}_3$  foi usado o ácido melítico como ligante e a síntese II do  $\text{MoO}_3$  usou água e peróxido de hidrogênio. Para o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , as sínteses I e II usaram como agente redutor, respectivamente, o ácido cítrico e a hidrazina. A ZIF-8 e os híbridos foram sintetizados pelo método solvotermal, utilizando metanol como solvente orgânico. O  $\text{MoO}_3@$ ZIF-8 foi sintetizado proporções Mo:Zn de 1:2 e 14,7:1 e o  $\text{H}_x\text{MoO}_3@$ ZIF-8 com proporção 1:2.

Os difratogramas de raios X das amostras de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  confirmam a síntese dos respectivos materiais. No entanto, foi observado que o  $\text{MoO}_3$  de ambas as sínteses possui uma única fase de  $\text{MoO}_3$ . Nesta fase, o molibdênio (Mo) possui um estado de oxidação +6. Para as amostras de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da síntese I sintetizados entre 2 a 6 dias, os difratogramas mostraram a presença de duas fases ( $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_{0,5}\text{MoO}_3$ ). Enquanto que o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da síntese II, o DRX mostrou apenas uma fase referente ao  $\text{H}_{0,5}\text{MoO}_3$ . Esta fase de  $\text{H}_{0,5}\text{MoO}_3$  pode justificar a coloração azulada dos pós.

As análises de TG mostraram que os materiais sintetizados pela síntese II são mais estáveis que as da síntese I. Com relação a morfologia dos materiais, as amostras da síntese II mostraram-se mais uniformes que a da síntese I. E os espectros de absorção do UV-Vis dos  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  (sínteses I e II) mostraram bandas na região 400 – 1200 nm, que podem ser devido a presença de espécies +6 e +5 (+4) na estrutura do material. Enquanto que o  $\text{MoO}_3$  (sínteses I e II) são transparentes nesta região.

Os resultados de DRX da ZIF-8 mostraram os picos característicos do material com fase triclínica. O MEV indicou que a ZIF-8 possui uma forma dodecaédrica rômbrica.

Para a síntese dos híbridos, foram utilizados os  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  da síntese II, devido aos resultados encontrados term sido melhores que as da síntese I. Os resultados mostraram que a ZIF-8 foram depositadas com sucesso nas superfícies dos  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ . E que os  $\text{MoO}_3@$ ZIF-8 e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@$ ZIF-8 que possuem proporção Mo:Zn de 1:2 se assemelham à ZIF-8 devido a quantidade de Zn ser maior que a de Mo. Enquanto que o  $\text{MoO}_3@$ ZIF-8 com proporção de 14,7:1 assemelha-se ao  $\text{MoO}_3$ , devido a quantidade de Mo ser maior que a de Zn. Estas observações foram sugeridas pelas técnicas de DRX, TG e EDX.

Com relação a aplicação dos materiais, foram realizadas dois tipos de aplicações, uma na investigação da atividade antimicrobiana do  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , ZIF-8,  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) e outra aplicação foi na reação de alilação usando o  $\text{MoO}_3$ , ZIF-8 e  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) como catalisadores.

Com relação a atividade antimicrobiana, as amostras foram testadas contra as bactérias *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli* e *Klebsiella pneumoniae*. Constatou que a concentração mínima inibitória (CMI) dos  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  foram melhores que as demais. Porém, o  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  se destaca frente ao  $\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  devido ao fato de apresentar menor quantidade de íons Mo em uma mesma CMI. Tais materiais podem ser utilizados na modificação de superfícies, seja como revestimento ou como aditivos em tintas. Essas superfícies podem ser, por exemplo, interruptores, maçanetas, mesas, cadeiras, entre outros, que podem funcionar como depósito de patógenos resistentes.

A partir dos resultados de CMI encontrados foram fabricados filmes finos de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  a fim de verificar se tais materiais alteram sua estrutura quando formam filmes finos. Os filmes foram fabricados por *electrospinning* e observou-se que não há alteração da sua estrutura. Dessa forma, os filmes finos de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  ao serem fabricados nas concentrações de CMI encontradas na Tabela 6, podem ser utilizadas como revestimentos de superfícies.

Outra aplicação realizada foi na catálise em reação de alilação da acetofenona com aliltrifluoroborato de potássio via mecanoquímica e solução. Nesses testes verificou-se que o  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2) apresentou resultados satisfatórios, uma vez que esta amostra possui uma menor quantidade de Mo e que a ZIF-8 recobre a superfície dos cintos de  $\text{MoO}_3$  pode-se supor que a ZIF-8 seja a responsável pelo início da catalisação.

## 5.1 PERSPECTIVAS

- Analisar as amostras sólidas por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS);
- Realizar os testes catalíticos mais detalhados para os catalisadores de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  com proporções Mo:Zn de 1:2 e 14,7:1;
- Testar o  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  e  $\text{H}_x\text{MoO}_3@ZIF-8$  em outras condições catalíticas;
- Testar os catalisadores  $\text{MoO}_3$ , ZIF-8 e  $\text{MoO}_3@ZIF-8$  (1:2 e 14,7:1) com outras cetonas aromáticas e alifáticas;
- Testar o reuso dos catalisadores;

## REFERÊNCIAS

- ABDELLAOUI, A. et al. Iteratively derived optical constants of MoO<sub>3</sub> polycrystalline thin films prepared by CVD. *Thin Solid Films*, v. 304, n. 1-2, p. 39-44, 1997.
- ALSAIF, M. M. Y. A. et al. Tunable plasmon resonances in two-dimensional molybdenum oxide nanoflakes. *Advanced Materials*, v. 26, n. 23, p. 3931–3937, 2014.
- AMARANTE, S. F. et al. Síntese e caracterização de redes metalorgânicas, ZIF-8 e ZIF-67. *Scientia Plena*, v. 12, n. 05, p. 1–6, 2016.
- ANDERSEN, A. J. et al. Nanomechanical IR spectroscopy for fast analysis of liquid-dispersed engineered nanomaterials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 233, p. 667–673, 2016.
- ANDERSSON, G.; MAGNÉLI, A. On the Crystal structure of molybdenum trioxide. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 4, p. 793 – 797, 1950.
- ARNOLDUSSEN, T. C. Electrochromism and Photochromism in MoO<sub>3</sub> Films. *Journal of The Electrochemical Society: Solid-State Science And Technology*, v. 123, n. 4, p. 527 – 531, 1976.
- ASH, M. K. *Milagres que acontecem*. 3 ed. São Paulo: Mary Kay do Brasil, 1994, 194 p.
- ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 968 p.
- BAI, H. X.; LIU, X. H.; ZHANG, Y. C. Synthesis of MoO<sub>3</sub> nanoplates from a metallorganic molecular precursor. *Materials Letters*, v. 63, n. 1, p. 100–102, 2009.
- BARCELOUX, D. G. Molybdenum. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, v. 37, n. 2, p. 231–237, 1999.
- BAUCKE, F. G. K. Electrochromic applications. *Materials Science and Engineering: B*, v. 10, 4, p. 285-292, 1991.
- BRAÏDA, B.; ADAMS, S.; CANADELL, E. Concerning the structure of hydrogen molybdenum bronze phase III. A combined theoretical-experimental study. *Chemistry of Materials*, v. 17, n. 24, p. 5957–5969, 2005.
- BRAITHWAITE, E. R.; HABER, J. *Molybdenum: an outline of its chemistry and uses*. Tóquio: Elsevier Science. v. 19, 1 ed. 1994. 662 p.
- BROWN, T. L.; LEMAY JUNIOR, H. E.; BURSTEN, B. E. *Química, a ciência central*. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 972 p.
- BRÜCKMAN, K. et al. The role of different MoO<sub>3</sub> crystal faces in elementary steps of propene oxidation. *Journal of Catalysis*, v. 104, n. 1, p. 71–79, 1987.

- BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v. 53, n. 2, p. 117–166, 2007.
- CALLISTER JUNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 817 p.
- CHEN, J. et al. Large-scale synthesis of single-crystal molybdenum trioxide nanobelts by hot-wire chemical vapour deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 619, p. 406–410, 2015.
- CHEN, L. et al. On the mechanisms of hydrogen spillover in MoO<sub>3</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 6, p. 1755–1758, 2008.
- CHEN, Y. et al. Single-crystalline orthorhombic molybdenum oxide nanobelts: synthesis and photocatalytic properties. *CrystEngComm*, v. 12, n.11, p. 3740–3747, 2010.
- CHERNOVA, N. A. et al. Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, n. 17, p. 2526–2552, 2009.
- CHIANG, T. H.; YEH, H. C. A novel synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelts and the characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 585, p. 535–541, 2014.
- CIPRIAN, M. et al. MoO<sub>3</sub> nanoparticle formation on zeolitic imidazolate framework-8 by rotary chemical vapor deposition. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 267, p. 185–191, 2018.
- CLSI. *Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing*. 27th ed. CLSI supplement M100. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute; 2017.
- COLTON, R. J.; GUZMAN, A. M.; RABALAIS, J. W. Photochromism and electrochromism in amorphous transition metal oxide films. *Accounts of Chemical Research*, v. 11, n. 4, p. 170–176, 1978.
- COMINI, E. et al. Gas sensing properties of MoO<sub>3</sub> nanorods to CO and CH<sub>3</sub>OH. *Chemical Physics Letters*, v. 407, n.4–6, p. 368–371, 2005.
- CORÀ, F. et al. An *ab initio* Hartree–Fock study of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>. *Journal of Materials Chemistry*, v. 7, n. 6, p. 959–967, 1997.
- COTTON, F. A. et al. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6th edition. Canadá: Wiley-Interscience Publication, 1999. 1355 p.
- CRAVILLON, J. et al. Controlling Zeolitic Imidazolate Framework Nano- and Microcrystal Formation: Insight into Crystal Growth by Time-Resolved In Situ Static Light Scattering. *Chem. Mater.*, v. 23, 2130–2141, 2011.
- DEKI, S. et al. Liquid phase deposition synthesis of hexagonal molybdenum trioxide thin films. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 182, n. 9, p. 2362 – 2367, 2009.

- DELALAT, F.; RANJBAR, M.; SALAMATI, H. Blue colloidal nanoparticles of molybdenum oxide by simple anodizing method: decolorization by PdCl<sub>2</sub> and observation of in-liquid gasochromic coloration. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 144, p. 165–172, 2016.
- DISKUS, M. et al. Combination of characterization techniques for atomic layer deposition MoO<sub>3</sub> coatings: From the amorphous to the orthorhombic  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> crystalline phase. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, v. 30, n. 1, p. 107-1 – 107-6, 2012.
- DOMENICI, V. et al. New composite films based on MoO<sub>3-x</sub> nanowires aligned in a liquid single crystal elastomer matrix. *Journal of Materials Science*, v. 46, n. 10, p. 3639–3645, 2011.
- DONNADIEU, A. Electrochromic materials. *Materials Science and Engineering: B*, v. 3, n. 1-2, p. 185-195, 1989.
- EDA, K. Thermal decomposition of hydrogen molybdenum bronze, H<sub>0,25</sub>MoO<sub>3</sub>, in a nitrogen atmosphere: defects and phase transformations. *Journal of Materials Chemistry*, v. 5, n. 5, p. 533–538, 1992.
- EDA, K.; SUKEJIMA, A.; SOTANI, N. A new synthetic route for mixed-valence compounds: leaching treatments of hydrogen molybdenum bronze. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 159, n. 1, p. 51–58, 2001.
- ETTE, P. M.; GURUNATHAN, P.; RAMESHA, K. Self-assembled lamellar alpha molybdenum trioxide as high performing anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 278, p. 630–638, 2015.
- FAKHRI, A.; NEJAD, P. A. Antimicrobial, antioxidant and cytotoxic effect of molybdenum trioxide nanoparticles and application of this for degradation of ketamine under different light illumination. *Journal of Photochemistry & Photobiology B: Biology*, v. 159, p. 211–217, 2016.
- FANG, L. et al. Template-free synthesis of molybdenum oxide-based hierarchical microstructures at low temperatures. *Journal of Crystal Growth*, v. 310, n. 21, p. 4593–4600, 2008.
- FAUGHNAN, B. W., Photochromism in transition-metal-doped SrTiO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, v. 4, n. 10, p 3623 – 3636, 1971.
- FEI, S. et al. Fabrication of ordered mesoporous MoO<sub>3</sub> for olefin catalytic hydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n.13, p. 5652–5660, 2016.
- FREITAS, J. C. R. et al., Allylation of aldehydes with potassium allyltrifluoroborate catalyzed by lanthanide-based metal-organic framework. *Tetrahedron Letters*, v. 54, 1558–1561, 2013.
- GESARI, S.; IRIGOYEN, B.; JUAN, A. Estudio estructural del MoO<sub>3</sub> y sus planos cristalinos. *Química Nova*, v. 20, n. 1, p. 99–102, 1997.

GRANQVIST, C. G., Electrochromic oxides: a bandstructure approach. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 32, n. 4, p. 369-382, 1994.

GREINER, M. T. et al. Metal/metal-oxide interfaces: how metal contacts affect the work function and band structure of MoO<sub>3</sub>. *Advanced Functional Materials*, v. 23, n. 2, p. 215–226, 2012.

GUERFI, A.; PAYNTER, R. W.; DAO, L. H. Characterization and Stability of Electrochromic MoO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 142, n. 10, p. 3457 – 3464, 1995.

HE, T.; YAO, J. Photochromism of molybdenum oxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 4, n. 2, p. 125–143, 2003.

HEIJERICK, D. G.; REGOLI, L.; STUBBLEFIELD, W. The chronic toxicity of molybdate to marine organisms. I. Generating reliable effects data. *Science of the Total Environment*, v. 430, p. 260–269, 2012.

HIRATA, T.; ISHIOKA, K.; KITAJIMA, M. Raman spectra of MoO<sub>3</sub> implanted with prótons. *Applied Physics Letters*, v. 68, n. 4, p. 458 – 460, 1996.

HOOP, M. et al. Biocompatibility characteristics of the metal organic framework ZIF-8 for therapeutical applications. *Applied Materials Today*, v. 11, p. 13–21, 2018.

HOU, B. et al. Hydrothermal synthesis of cubic ferric oxide particles. *Materials Letters*, v. 60, n. 25-26, p. 3188–3191, 2006.

HU, X. K. et al. Comparative study on MoO<sub>3</sub> and H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> nanobelts: structure and electric transport. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 4, p. 1527–1533, 2008.

HUANG, Q. et al. MoO<sub>3-x</sub>-Based Hybrids with Tunable Localized Surface Plasmon Resonances: Chemical Oxidation Driving Transformation from Ultrathin Nanosheets to Nanotubes. *Chemistry - A European Journal*, v. 18, n. 48, p. 15283 – 15287, 2012.

HUANG, X. C. et al. Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal–Organic Frameworks: Zinc(ii) Imidazolates with Unusual Zeolitic Topologies. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 45, p. 1557 –1559, 2006.

HUSSAIN, Z. Optical and electrochromic properties of heated and annealed MoO<sub>3</sub> thin films. *Journal of Materials Research*, v. 16, n. 9, p. 2695 – 2708, 2001.

INZANI, K. et al. A van der Waals density functional study of MoO<sub>3</sub> and its oxygen vacancies. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 16, p. 8959–8968, 2016.

IRMAWATI, R.; SHAFIZAH, M. The production of high purity hexagonal MoO<sub>3</sub> through the acid washing of as-prepared solids. *International Journal of Basic & Applied Sciences*, v. 09, n. 09, p. 34 – 36, 2009.

JEEVANANDAM, P. et al. The effect of ultrasound irradiation on polycrystalline MoO<sub>3</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 3, n. 18, p. 4107–4112, 2001.

JING, Z.; WU, S. Synthesis and characterization of monodisperse hematite nanoparticles modified by surfactants via hydrothermal approach. *Materials Letters*, v. 58, n. 27-28, p. 3637–3640, 2004.

JITTIARPORN, P. et al. Effects of precipitation temperature on the photochromic properties of h-MoO<sub>3</sub>. *Ceramics International B*, v. 40, n. 8, p. 13487–13495, 2014.

JORAID, A. A. Comparison of electrochromic amorphous and crystalline electron beam deposited WO<sub>3</sub> thin films. *Current Applied Physics*, v. 9, n. 1, p. 73–79, 2009.

JULIEN, C. et al. Synthesis and characterization of flash-evaporated MoO<sub>3</sub> thin films. *Journal of Crystal Growth*, v. 156, n. 3, p. 235–244, 1995.

KALANTAR-ZADEH, K. et al. Synthesis of nanometre-thick MoO<sub>3</sub> sheets. *Nanoscale*, v. 2, n. 3, p. 429–433, 2010.

KALITA, P. K. PHUKAN, P. SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O-mediated Barbier-type allylation: A comparative evaluation of the catalytic performance of CuI and Pd(OAc)<sub>2</sub>. *Comptes Rendus Chimie*, v. 16, p. 1055–1062, 2013.

KASVI. Meios de Cultura, 2015. Disponível em: <<https://kasvi.com.br/wp-content/uploads/2015/05/Meios-de-Cultura.pdf>>. Acesso: 17 de maio de 2019 às 16:51 h.

KIM, J. et al. Review of life cycle assessment of nanomaterials in photovoltaics. *Solar Energy*, v. 133, p. 249–258, 2016.

KLAINÉ, S. J. et al. Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 27, n. 9, p. 1825–1851, 2008.

KOHSARI, I.; SHARIATINIA, Z.; POURMORTAZAVI, S. M. Antibacterial electrospun chitosan-polyethylene oxidenanocomposite mats containing ZIF-8 nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 91, 778–788, 2016.

KRISHNAMOORTHY, K. et al. New function of molybdenum trioxide nanoplates: Toxicity towards pathogenic bacteria through membrane stress. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 112, p. 521–524, 2013.

KUMAR, P. et al. Hybrid porous thin films: Opportunities and challenges for sensing applications. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 104, p. 120–137, 2018.

LAMPERT, C. M. Electrochromic materials and devices for energy efficient windows. *Solar Energy Materials*, v. 11, n. 1-2, p. 1-27, 1984.

LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 527 p.

- LEE, Y. R. et al. ZIF-8: A comparison of synthesis methods. *Chemical Engineering Journal*, v. 271, p. 276–280, 2015.
- LEVY, C. E. et al. *Manual de microbiologia clínica para o controle de infecção em serviços de saúde*. 1 ed. Brasília: Editora Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2004, 381 p.
- LI, Y. X. et al. Nanostructured molybdenum oxide gas sensors. In: IEEE SENSORS, 5, 2006, Coréia. *Artigo...* Coréia: IEEE Conference, 2006. p. 232–234.
- LIN, N.; HUANG, J.; DUFRESNE, A. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review. *Nanoscale*, v. 4, n. 11, p. 3274–3294, 2012.
- LISBOA, T.; NAGEL, F. Infecção por patógenos multi-resistentes na UTI: como escapar? *Revista Brasileira de Terapia Intensiva*, v. 23, n. 2, p. 120–124, 2011.
- LIU, T. et al. Self-assembly in aqueous solution of wheel-shaped Mo<sub>154</sub> oxide clusters into vesicles. *Nature*, v. 426, p. 59–62, 2003.
- LIU, X. et al. Molybdenum blue nano-rings: an effective catalyst for the partial oxidation of cyclohexane. *Catalysis Science & Technology*, v. 5, n. 1, p. 217–227, 2015.
- LOPES, O. F. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.
- LU, G. et al. Imparting functionality to a metal–organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation. *Nature Chemistry*, v. 4, p. 310–316, 2012.
- LUNK, H. J. et al. “Hexagonal molybdenum trioxide” – known for 100 years and still a fount of new discoveries. *Inorganic Chemistry*, v. 49, n. 20, p. 9400–9408, 2010.
- MA, Y. et al. Facile synthesize  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelts with high adsorption property. *Materials Letters*, v. 157, p. 53–56, 2015.
- MAI, L. et al. Molybdenum oxide nanowires: synthesis & properties. *Materials Today*, v. 14, n. 7–8, p. 346–353, 2011.
- MAYRINCK, C. et al. Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 5, p. 1185–1204, 2014.
- MCCARRON III, E. M.  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>: a metastable analogue of WO<sub>3</sub>. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n. 4, p. 336–338, 1986.
- MEDINA, H. U. Infecção nosocomial. *Archivos venezolanos de puericultura y pediatría*, v. 64, n. 3, p. 114–120, 2001.
- MENDEL, R. R. Molybdenum: biological activity and metabolism. *Dalton Transactions*, n. 21, p. 3404–3409, 2005.

MIZUSHIMA, T. et al. Synthesis of  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  through evaporation of  $\text{HNO}_3$ -added molybdic acid solution and its catalytic performance in partial oxidation of metanol. *Applied Catalysis A: General*, v. 326, n. 1, p. 106–112, 2007.

Material Safety Data Sheet. Disponível em: <http://www.dogee.org/lab/chemicals/686.pdf>  
acesso em: 23/04/2016 as 15:38

MÜLLER, A. et al. Molybdenum Blue: A 200 year old mystery unveiled. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 35, n. 11, p. 1206–1208, 1996.

MÜLLER, A.; ROY, S. En route from the mystery of molybdenum blue via related manipulatable building blocks to aspects of materials Science. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 245, n.1-2, p. 153–166, 2003.

NABIPOUR, H.; SADR, M. H.; BARDAJEE, G. R. Synthesis and characterization of nanoscale zeolitic imidazolate frameworks with ciprofloxacin and their applications as antimicrobial agentes. *New Journal of Chemistry*, v. 41, 7364–7370, 2017.

NAGABHUSHANA, G. P.; SAMRAT, D.; CHANDRAPPA, G. T.  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  nanoparticles: solution combustion synthesis, photocatalytic and electrochemical properties. *RSC Advances*, n. 4, p. 56784–56790, 2014.

NOWROUZI, F.; JANETZKO, J.; BATEY, T. A. Indium-promoted chemo- and diastereoselective allylation of  $\alpha,\beta$ -epoxy ketones with potassium allyltrifluoroborate. *Organic Letters*, v. 12, n. 23, 5490-5493, 2010.

NUNE, S. K. et al. Synthesis and properties of nano zeolitic imidazolate frameworks. *Chemical Communications*, v. 46, 4878–4880, 2010.

OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M.; TORRESI, S. I. C. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 79 – 87, 2000.

ONO, T.; NUMATA, H.; OGATA, N. Features of Raman band shifts of  $\text{MoO}_3$ , catalyst exchanged with  $^{18}\text{O}$  tracer and active sites for reoxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 105, n. 1-2, p. 31–37, 1996.

RAMANA, C. V. et al. Low-temperature synthesis of morphology controlled metastable hexagonal molybdenum trioxide ( $\text{MoO}_3$ ). *Solid State Communications*, v. 149, n. 1-2, p. 6–9, 2009.

RAO, C. N. R. et al., Recent progress in the synthesis of inorganic nanoparticles. *Dalton Transactions*, v. 41, n. 17, p. 5089–5120, 2012.

REDFERN, J. et al. Toxicity and Antimicrobial Properties of  $\text{ZnO}@$ ZIF-8 Embedded Silicone against Planktonic and Biofilm Catheter-Associated Pathogens. *ACS Applied Nano Materials*, v. 1, n. 4, 1657–1665, 2018.

RESSLER, T. et al. Bulk structural investigation of the reduction of  $\text{MoO}_3$  with propene and the oxidation of  $\text{MoO}_2$  with oxygen. *Journal of Catalysis*, v. 210, n. 1, p. 67–83, 2002.

- RESSLER, T. et al. In situ XAS and XRD studies on the formation of Mo suboxides during reduction of MoO<sub>3</sub>. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 27, p. 6360–6370, 2000.
- SALUNKHE, R. R.; KANETI, Y. V.; YAMAUCHI, Y. Metal–Organic Framework-Derived Nanoporous Metal Oxides toward Supercapacitor Applications: Progress and Prospects. *ACS Nano*, v. 11, 5293–5308, 2017.
- SANTOS, A. A. M. (coordenadora). Manual de Microbiologia Clínica para o Controle de Infecção em Serviços de Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2004. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/servicosade/manuais/microbiologia.asp>>. Acesso em: 30 jun. 2016.
- SAYEDE, A. D. et al. An ab initio LAPW study of the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of bulk molybdenum trioxide, MoO<sub>3</sub>. *Chemical Physics*, v. 316, n. 1-3, p. 72–82, 2005.
- SCHERLIS, D. A. et al. Concerning the origin of superstructures in hydrogen molybdenum bronzes H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>. *Solid State Ionics*, v. 168, p. 291–298, 2004.
- SEKUSHIN, N. A. Electrochromism of amorphous WO<sub>3</sub> films under the conditions of proton deficiency. *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 45, n. 12, 1340 – 1345, 2009.
- SEN, U. K.; MITRA, S. Electrochemical activity of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nano-belts as lithium-ion battery cathode. *RSC Advances*, v. 2, n. 29, p. 11123–11131, 2012.
- SHA, X. et al. Hydrogen absorption and diffusion in bulk  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 26, p. 11399–11407, 2009.
- SHAF AEI, S. et al. Enhancement of the antimicrobial properties of orthorhombic molybdenum trioxide by thermal induced fracturing of the hydrates. *Materials Science and Engineering C*, v. 58, p. 1064–1070, 2016.
- SHAF AEI, S. et al. Polymorphs of molybdenum trioxide as innovative antimicrobial materials. *Surface Innovations*, v. 1, n. 4, p. 202–208, 2013.
- SHI, W.; SONG, S.; ZHANG, H. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 13, p. 5714–5743, 2013.
- SOMANI, P. R.; RADHAKRISHNAN, S. Electrochromic materials and devices: present and future. *Materials Chemistry and Physics*, v. 77, n. 1, p. 117–133, 2002.
- SONG, J. et al. Fabrication and photoluminescence properties of hexagonal MoO<sub>3</sub> rods. *Solid State Sciences*, v. 8, n. 10, p. 1164–1167, 2006.
- SONG, J. et al. Synthesis of metastable *h*-MoO<sub>3</sub> by simple chemical precipitation. *Materials Chemistry and Physics*, v. 102, n. 2-3, p. 245–248, 2007.
- SONG, L. X. et al. Formation, structure and physical properties of a series of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanocrystals: from 3D to 1D and 2D. *CrystEngComm*, v. 14, n. 8, p. 2675–2682, 2012.

SONG, P. et al. Morphology-controllable synthesis, characterization and sensing properties of single-crystal molybdenum trioxide. *Sensors and Actuators B*, v. 181, p. 620–628, 2013.

SOUZA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. *Química Nova*, v. 38, n. 5, p. 679–696, 2015.

SOUZA, V. P. et al. A Green Approach for Allylations of Aldehydes and Ketones: Combining Allylborate, Mechanochemistry and Lanthanide Catalyst. *Molecules*, 21, 1539 – 1555, 2016.

STOYANOVA, A. et al. Synthesis and structural characterization of MoO<sub>3</sub> phases obtained from molybdic acid by addition of HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, v. 11, n. 8, 2009, 1127–1131.

SUNU, S. S. et al. Gas sensing properties of PLD made MoO<sub>3</sub> films. *Sensors and Actuators B* v. 94, n. 2, p. 189–196, 2003.

SVENSSON, J. S. E. M.; GRANQVIST, C. G. Electrochromic tungsten oxide films for energy efficient windows. *Solar Energy Materials*, v. 11, n. 1-2, p. 29-34, 1984.

TIAN, W. et al. Metal–Organic Frameworks Mediated Synthesis of One-Dimensional Molybdenum-Based/Carbon Composites for Enhanced Lithium Storage. *ACS Nano*, v. 12, 1990–2000, 2018.

VASCONCELOS, I. B. et al. Cytotoxicity and slow release of the anti-cancer drug doxorubicin from ZIF-8. *RSC Advances*, v. 2, 9437–9442, 2012.

VÉDRINE, J. C.; HUTCHINGS, G. J.; KIELY, C. J. Molybdenum oxide model catalysts and vanadium phosphates as actual catalysts for understanding heterogeneous catalytic partial oxidation reactions: A contribution by Jean-Claude Volta. *Catalysis Today*, v. 217, p. 57– 64, 2013.

VISIC, B. et al. MoS<sub>2</sub> nanotube exfoliation as new synthesis pathway to molybdenum blue. *Materials Research Bulletin*, v. 48, n. 2, p. 802–806, 2013.

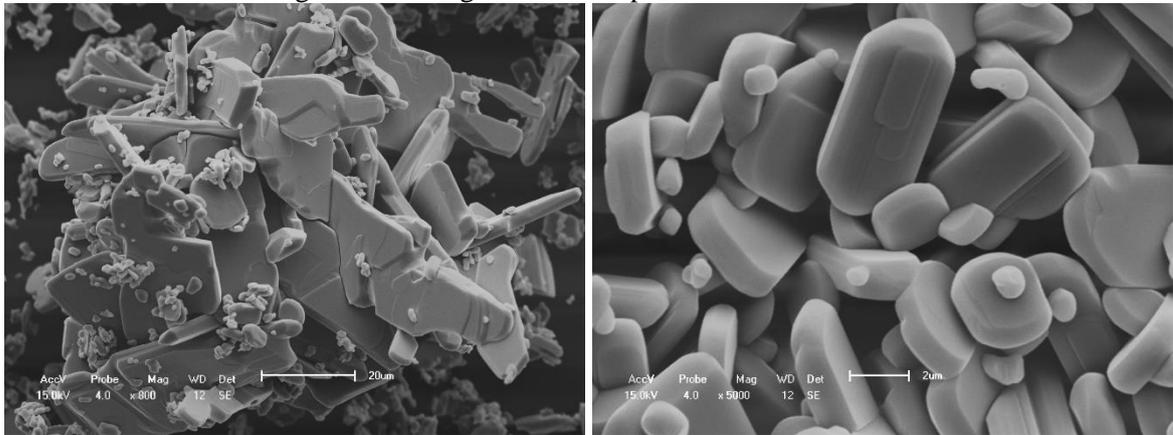
WALTZ, I.; GAVENONIS, S.; WALSH, B. Dual Palladium- and Proline-catalyzed allylic alkylation of enolizable ketones and aldehydes with allylic alcohols. *Organic Letters*, v. 11, n. 6, 1453-1456, 2009.

WALTZ, K. M.; GAVENONIS, J.; WALSH, P. J. A simple, reliable, catalytic asymmetric allylation of ketones. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 41, n. 19, 3697-3699, 2002.

WANG, J.; SUN, X. W.; JIAO, Z. Application of Nanostructures in Electrochromic Materials and Devices: Recent Progress. *Materials*, v. 3, n. 12, p. 5029-5053, 2010.

WANG, Y. et al. An overview of nanotoxicity and nanomedicine research: principles, progress and implications for cancer therapy. *Journal of Materials Chemistry B*, v. 3, n. 36, p. 7153-7172, 2015.

- WONGKRUA, P.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. Synthesis of h- and  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> by refluxing and calcination combination: phase and morphology transformation, photocatalysis, and photosensitization. *Journal of Nanomaterials*, v. 2013, p. 1–8, 2013.
- XIA, T. et al. Morphology-controllable synthesis and characterization of single-crystal molybdenum trioxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 5, p. 2006–2012, 2006.
- XU, J. et al. Antimicrobial and biocorrosion-resistant MoO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposite coating prepared by double cathode glow discharge technique. *Applied Surface Science*, v. 447, p. 500–511, 2018.
- XUE, W. et al. Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) as robust catalyst for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 423, 9–17, 2019.
- YAN, H. et al. Au nanoparticles modified MoO<sub>3</sub> nanosheets with their enhanced properties for gas sensing. *Sensors and Actuators B*, v. 236, p. 201–207, 2016.
- YAO, J. N. et al. Photochromic and electrochromic behavior of electrodeposited MoO<sub>3</sub> thin films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 290, n. 1-2, p. 263-267, 1990.
- YAO, J. N.; YANG, Y. A.; LOO, B. H. Enhancement of photochromism and electrochromism in MoO<sub>3</sub>/Au and MoO<sub>3</sub>/Pt thin films. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 11, p. 1856-1860, 1998.
- ZHANG, J. G. et al., *Chromic mechanism in amorphous WO<sub>3</sub> films*. Texas: National Renewable Energy Laboratory, 1996. 19 p.
- ZHANG, Y.; PARK, S. J. Facile construction of MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 core-shell nanorods for efficient photoreduction of aqueous Cr (VI). *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 240, 92–101, 2019.
- ZHENG, Q. et al., A flexible ultraviolet photodetector based on single crystalline MoO<sub>3</sub> nanosheets. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 3, n. 28, p. 7469-7475, 2015.
- ZHONG, D. et al. A nanosized molybdenum oxide wheel with a unique electronic-necklace structure: STM study with submolecular resolution. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, n. 31, p. 7018–7021, 2011.
- ZHU, Q. L.; XU, Q. Metal–organic framework composites. *Chemical Society Reviews*, v. 43, 5468–5512, 2014.
- ZIMBRO, M. J. et al. Difco™ & BBL™ Manual: Manual of Microbiological Culture Media. 2. ed. Nevada: editora BD, 2009, 700 p.
- ZOLLFRANK, C. et al. Antimicrobial activity of transition metal acid MoO<sub>3</sub> prevents microbial growth on material surfaces. *Materials Science and Engineering C*, v. 32, n. 1, p. 47–54, 2012.

**APÊNDICE A – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES DO CAPÍTULO 4**Figura 55 – Imagens de MEV para o MoO<sub>3</sub> comercial

**APÊNDICE B – PATENTE DEPOSITADA**

17/05/2019

870190046349

12:52



29409161811244873

**Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de  
Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT**

**Número do Processo: BR 10 2019 010105 9**