

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Influência do método de síntese nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e atividade fotocatalítica de Ag_3PO_4 na degradação do corante RB e AM sob irradiação de WLEDs

JOÃO FERREIRA DA CRUZ FILHO

ORIENTADOR: PROF. DR. GERALDO EDUARDO DA LUZ JÚNIOR

Teresina – PI
2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Influência do método de síntese nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e atividade fotocatalítica de Ag_3PO_4 na degradação do corante RB e AM sob irradiação de WLEDs

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior

Teresina – PI

2018

Influência do método de síntese nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e atividade fotocatalítica de Ag_3PO_4 na degradação do corante RB e AM sob irradiação de WLEDs

JOÃO FERREIRA DA CRUZ FILHO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovado em 15 de junho de 2018.

Membros da Banca:

Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior
(Presidente da Banca – UESPI)

Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos
(Membro Titular – UESPI)

Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho
(Membro Titular – UFPI)

Prof. Dr. Laércio Santos Cavalcante
(Membro Suplente – UESPI)

Teresina – PI

2018

Dedicatória

Dedico esse trabalho a meus genitores e primeiros mestres: Maria da Cruz Moura e João Ferreira da Cruz, a Prof.^a Msc. Maria das Graças Ciríaco (*in memoriam*) e Prof. Dr. José Roberto de Oliveira Torres (*in memoriam*) pelas contribuições na minha formação e motivação. Dedico ainda a todos aqueles que assim como eu, mesmo com todas as adversidades e dupla rotina, ficam maravilhados com o que se pode ver através das lentes da natureza.

AGRADECIMENTOS

- ❖ De maneira inicial agradeço a Deus por ter me dado a força e o entusiasmo para vencer as adversidades e seguir adiante;
- ❖ Ao meu orientador Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior, pelos valiosos ensinamentos; cumplicidade no desenvolvimento dos projetos “não menos importantes que este” e, acima de tudo, por ter depositado crédito a minha pessoa;
- ❖ A todos os componentes do grupo de Catálise da UESPI, em especial ao quarteto de amigos: Tadeu Mendes, Maciel Lima, Luiz Jefferson e Fernando Guimarães pela amizade e colaboração;
- ❖ Aos alunos e professores do PPGQ-UESPI, pelos momentos de convivência, colaboração e amizade;
- ❖ Ao laboratório GERATEC/UESPI e aos laboratórios parceiros LIMAV/UPFI pelas belíssimas micrografias e ao MICROLAB em especial, a Prof.^a Dr.^a Francisca Lúcia e equipe que apoiaram na ideia de extensão do projeto;
- ❖ Aos meus pais, meus irmãos, e minha família por terem me ensinado os princípios da vida e apoio em todos os momentos;
- ❖ A equipe de plantonistas do Hospital da Primavera pela convivência, ensinamentos valiosos sobre amizade, simplicidade e ética na arte de cuidar;
- ❖ Em especial, a minha companheira, amiga e esposa Fernanda Ferreira pelo apoio, carinho e serenidade;
- ❖ A todos aqueles cujos nomes não foram citados, mas que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho fosse desenvolvido.

“O cientista criativo tem muito em comum com o artista e o poeta. O pensamento lógico e a capacidade analítica são atributos necessários de um cientista, mas estão longe de ser suficientes para o trabalho criativo. Na ciência, as percepções que levam aos grandes avanços operam no nível do subconsciente. A ciência morreria se todos os cientistas fossem simples operadores de instrumentos e se não houvesse entre eles os sonhadores. ”

(Leo Szilard)

RESUMO

O ortofosfato de prata (Ag_3PO_4) sub-microcristais (PM) foi sintetizado pelo método de precipitação. Logo após, foram extraídas alíquotas da amostra PM e submetidas ao tratamento térmico sem fluxo de ar a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. A amostra foi nomeada como (PM-C). Também alíquotas da amostra PM foi submetida ao tratamento hidrotermal a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h. A amostra foi nomeada como (PM-H). Este trabalho apresenta a análise microestrutural, morfológica, propriedades ópticas, eficiência quântica aparente e atividade fotocatalítica das amostras PM, PM-C e PM-H na degradação da corante Rodamina B (RB) e alaranjado de metila (AM) sob *WLEDs*. Na caracterização dos sólidos catalíticos, os padrões de difração de raios X (DRX) demonstraram que as amostras sintetizadas apresentaram boa cristalinidade e foram usados no refinamento Rietveld aplicando o programa Fullprof na indexação das fases e análise microestrutural. Os resultados apontaram que o grau de microdeformação, tamanho anisotrópico de cristalito e a preferência de orientação parcial, variaram entre os métodos de tratamento das amostras PM, PM-C e PM-H. Os resultados obtidos pelo método de Williamson-Hall bem como a visualização da distribuição média do tamanho aparente de cristalito obtido a partir do refinamento dos coeficientes de harmônicas esféricas, apresentaram ligeira similaridade com as morfologias das partículas visualizadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC). A análise quantitativa das fases presentes nas amostras PM-C e PM-H foi implementada na rotina de refinamento e evidenciaram a presença de Ag-NPs nas amostras tratadas por via térmica e hidrotermal. Os resultados de espectros Raman e FTIR apresentaram os grupos simétricos e assimétricos característicos do Ag_3PO_4 . A Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis (DRS) revelou que as amostras PM, PM-C e PM-H possuem energia de banda proibida (E_{BG}) de 2,23, 2,15 e 2,16 eV, respectivamente. A melhor resposta fotocatalítica foi obtida com PM-C (> 95%) na degradação dos corantes RB e AM. O Ag_3PO_4 sub-microcristais demonstrou boa atividade catalítica durante o reuso, principalmente para amostra PM-C sob radiação *WLEDs*. Foi possível avaliar durante os três ciclos catalíticos a influência da fonte de luz (*WLEDs*), o efeito plasmônico das Ag-NPs sobre a superfície das amostras PM-C e PM-H, além do efeito dos grupos cromóforos do corante sobre o desempenho fotocatalítico das amostras sintetizadas.

Palavras chaves: Análise microestruturais, Fotocatálise, *WLEDs*, microdeformações, Ag_3PO_4 , Tamanho aparente de cristalito, eficiência quântica aparente.

ABSTRACT

The silver orthophosphate (Ag_3PO_4) sub-microcrystals (PM) was synthesized by the precipitation method. After that, aliquots of the PM sample were extracted and subjected to the heat treatment without air flow at $150\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 h to samples was named (PM-C). In addition, aliquots of the PM sample were submitted to hydrothermal treatment at $150\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 h. The samples named as (PM-H). This work presents the microstructural analysis, morphology, optical properties, quantum apparent efficiency and photocatalytic activity of PM, PM-C and PM-H samples in degradation of the dye Rhodamine B (RhB) and methyl orange (MO) under WLEDs. In the characterization of the catalytic solids, the X-ray diffraction patterns (XRD), demonstrated that the synthesized samples presented good crystallinity and were used in the Rietveld refinement applying the program Fullprof in the indexing of phases and microstructural analysis. Results indicated that the degree of microstrain, crystallite anisotropic size and partial orientation preference varied between PM, PM-C and PM-H treatment methods. The results obtained by the Williamson-Hall method as well as the visualization of the mean apparent crystallite size distribution obtained from the refinement of the spherical harmonic coefficients showed a slight similarity to the particle morphologies visualized by field emission scanning electron microscopy (SEM-FE). Quantitative analysis of the phases present in the PM-C and PM-H samples was implemented in the refinement routine and evidenced the presence of Ag-NPs in the samples treated by thermal and hydrothermal routes. Results of Raman and FTIR spectra showed the symmetric and asymmetric groups characteristic of Ag_3PO_4 . UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) revealed PM, PM-C and PM-H samples to have E_{bg} with 2.23, 2.15 and 2.16 eV respectively. The best photocatalytic binder was obtained with PM-C (> 95 percent) in the degradation of RhB and MO dyes. Sub-microcrystalline Ag_3PO_4 demonstrated good catalytic activity during reuse, especially for PM-C sample under WLEDs radiation. It was possible to evaluate during the three catalytic cycles the influence of the light source (WLEDs), the plasmatic effect of the Ag-NPs on the surface of PM-C and PM-H samples, as well as the effect of the chromophores groups on the photocatalytic performance of the synthesized samples.

Keywords: Microstructural analysis, Photocatalysis, WLEDs, Microstrain, Ag_3PO_4 , Apparent crystallite size, apparent quantum efficiency

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura química dos corantes reativos: (a) Reativo Preto 5 e (b) Azul 19.....	17
Figura 2.2. Exemplo de corante direto (I - corante Vermelho Congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforos.....	18
Figura 2.3. Exemplo de corante ácido: (a) Vermelho GRLX-220 e (b) corante índigo carmim.....	18
Figura 2.4. Estrutura molecular dos corantes: (a) alaranjado de metila (b) Rodamina B.....	19
Figura 2.5. Esquema representativo da ação do semicondutor TiO_2 durante a fotoativação na formação de espécies oxidativas.....	22
Figura 2.6. Representação esquemática da célula unitária do cristal de Ag_3PO_4 em conjunto com a representação dos <i>clusters</i> de $[\text{AgO}_4]$ e $[\text{PO}_4]$	23
Figura 2.7. Micrografias de cristais de Ag_3PO_4 ; (a) tetraedros, (b) cúbico, (c) dodecaedro rômbo e (d) representação gráfica da estrutura tetraédrica.....	24
Figura 2.8. Influência da morfologia do Ag_3PO_4 na liberação de O_2 a partir da fotodecomposição da água.....	25
Figura 2.9. Esquemas demonstrando diferentes respostas fotocatalíticas em relação a face (a) $\{111\}$, (b) $\{110\}$ e (c) $\{100\}$	25
Figura 3.1. Fluxograma geral da síntese do Ag_3PO_4 (PM)	31
Figura 3.2. Fluxograma geral da síntese das amostras via tratamento térmico PM-C e hidrotermal PM-H.....	32
Figura 3.3. Sistema fotocatalítico construído para o desenvolvimento do ensaio fotocatalítico.....	35
Figura 3.4. Diagrama de densidade de radiação incidente sobre uma superfície catalítica localizada a 6 cm do arranjo de <i>WLEDs</i> (a) e área de maior incidência luminosa (b) e espectro de emissão (c).....	35
Figura 3.5. Fluxograma do ensaio fotocatalítico.....	37
Figura 3.6. Fluxograma da síntese do sal actinômetro de Hatchard-Parker- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	38
Figura 3.7. Fluxograma metodológico do ensaio actinométrico.....	39
Figura 3.8. Espectros UV-Vis do complexo Fe^{2+} / Fenantrolina.....	40
Figura 3.9. Esquema de construção e diagramação eletrônica do dispositivo.....	42
Figura 3.10. Espectro obtido através do dispositivo desenvolvido (a) e comparado com dados da literatura (b).....	42

Figura 4.1 Padrões de difração de raios X das amostras: (a) PM, (b) PM-C e (c) PM-H. (d) ICSD n.º 200972 e 64706. <i>Insert</i> : deslocamento e alargamento do pico de difração para valores maiores de 2θ tendo como referência o pico de difração referente ao plano (210)	45
Figura 4.2. Refinamento Rietveld das amostras PM, PM-C e PM-H.....	46
Figura 4.3. Célula unitária dos cristais de Ag_3PO_4	48
Figura 4.4. <i>Clusters</i> de $[\text{AgO}_4]$ e $[\text{PO}_4]$ e seus respectivos ângulos de ligação.....	48
Figura 4.5. Refinamento Rietveld do padrão de difração CeO_2	51
Figura 4.6. Representação gráfica do método de W-H referente as amostras analisadas: (a) PM, (b)PM-C e (c)PM-H.....	53
Figura 4.7. Esquema para interpretação do tamanho aparente de cristalito.....	54
Figura. 4.8. Diagrama e contorno 3D da forma aparente dos cristalitos obtidos a partir do refinamento dos coeficientes harmônicos esféricos dos padrões de DRX das amostras (a) PM, (b) PM-C e (c) PM-H	57
Figura 4.9. Mecanismo de difusão de matéria e vacâncias através do <i>bulk</i>	58
Figura 4.10. Análise quantitativa via Refinamento Rietveld das amostras (a)PM-C e (b) PM-H.....	60
Figura 4.11. Espectros Raman das amostras (a)PM, (b) PM-C e (c) PM-H.....	61
Figura 4.12. Espectros de FTIR das amostras (a)PM, (b)PM-C e (c)PM-H	62
Figura 4.13. Micrografias obtidas por MEV-EC das amostras: (a) PM, (b)PM-C e (c) PM-H.....	64
Figura 4.14. Espectros UV-Vis (a) e E_{BG} indireto obtido usando o método de K-M das amostras (b) PM (c) PM-C e (d) PM-H.....	66
Figura 4.15. Curvas de degradação fotocatalítica das soluções dos corantes: (a) RB (10 mg L^{-1}) e (b) corante AM (10 mg L^{-1}) utilizando as amostras PM, PM-C e PM-H. Variações no espectro de absorção dos corantes sintéticos (c) AM e (d) RB utilizando a amostra PM-C irradiada sob luz <i>WLEDs</i> durante o processo de degradação catalítica.....	67
Figura 4.16. Influência dos espectros de absorção dos corantes AM e RB sob os espectros de emissão dos <i>LEDs</i>	68
Figura 4.17. Ciclos de desempenho fotocatalítico das amostras PM,PM-C e PM-H na fotocatalise dos corantes RB (a) e do AM (b) sob irradiação <i>WLEDs</i> e respectivos percentuais de degradação.....	70
Figura 4.18. Eficiência quântica aparente (ϕ_x) durante os ciclos catalíticos para as amostras PM, PM-C PM-H: (a) AM e (b) RB.....	72
Figura 4.19. Possível mecanismo da geração das espécies oxidantes e efeito dos defeitos de superfície e de massa na atividade fotocatalítica.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Potenciais padrão em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH)	2
	0
Tabela 2.2. Sistemas típicos de POAs (processos oxidativo avançado)	2
	1
Tabela 2.3. Linha do tempo do desenvolvimento de <i>LEDs</i> com diferentes emissões de luz.....	2
	7
Tabela 2.4. Informações que podem ser extraídas da difração de pó após refinamento Rietveld.....	2
	8
Tabela 4.1. Parâmetros de rede, célula e índices de qualidade obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras: PM, PM-C e PM-H em comparação ao padrão cristalográfico ICSD: 200972	4
	7
Tabela 4.2. Tamanho aparente do cristalito em angström e posição planar (<i>hkl</i>) extraída do arquivo microestrutural (extensão .mic) correspondente ao ajuste dos padrões de difração de raios X das amostras: PM, PM-C e PM-H.....	5
	5
Tabela 4.3. Grau de orientação preferencial parcial das amostras PM, PM-C e PM-H.....	6
	0

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag₃PO₄ – Fosfato de prata;

A_(m) – Absorbância média;

AM – Alaranjado de Metila;

BV – Banda de valência;

BC – Banda de condução;

CAS – *Chemical Abstracts Service* (Serviço de Resumo Químicos)

D-M – Método de March - Dollase;

D-W_(estatístico) – Parâmetro de Durbin- Watson;

DFT – *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional da Densidade);

DRX – Difração de raios X;

DRS – *Diffuse reflectance spectroscopy* (Espectroscopia de reflectância difusa);

DQO – Demanda Química de oxigênio;

E_{BG} – *Energy Band Gap* (energia de banda proibida);

ENH – Eletrodo normal de hidrogênio;

EQ – Eficiência Quântica;

E_{v(lux)} – Quantidade de *lux*;

e⁻ – Elétron;

eV – Elétron-volt;

FWHM ou 2Wh – *Full Width at Half Maximum* (Largura a meia altura);

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier);

F_{0(total)} – Fluxo luminoso total;

F_{0(específico)} – Fluxo luminoso específico;

h⁺ – Lacuna ou buraco;

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database* (Banco de Dados de Estruturas de Cristais Inorgânicos);

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada);

K-M – Método de Kubelka-Munk;

LSPR – *Localization Surface Plasmon Resonance* (Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada);

LED – *Lighting Emission Diode* (Diodo Emissor de Luz);

LDR-CdS–*Light Dependent Resistor-Cadmium Selenide* (Resistor Dependente de Luz ou Fotoresistor de Seleneto de Cádmiio);

MEV-EC–Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo;

N_p –Fluxo de fótons;

POAs– Processos oxidativos avançados;

RR – Refinamento Rietveld;

R_p – Fator de perfil;

R_{wp} – Fator de perfil ponderado;

R_{exp} – Fator de perfil ponderado esperado;

R_{Bragg} – Fator de Bragg;

RB – Rodamina B;

TCHZ-pv– Thompson-Cox -Hastings – Pseudo Voight (modificada);

UV-vis – Ultravioleta visível;

VD – *Voltage Divider* (Divisor de Tensão)

W-H– Método de Williamson Hall;

WLED – *White Lighting Emission Diode* (Diodo Emissor de Luz Branca);

Φ_v – Fluxo luminoso ou quantidade de Lumens;

ϕ_x – Eficiência quântica aparente;

$P_{(inst.)}$ – Potência instalada;

δ – Eficácia Luminosa;

η^o – Fração Lorentziana;

η^* – Grau de preferência de orientação parcial;

η^{}** – Microdeformação aparente de Stokes;

$\langle \epsilon \rangle$ – Microdefomação aparente

χ^2 – Fator de ajuste;

Ω^{-1} – Condutância elétrica;

$2W_{(intrínseco)}$ – Alargamento do pico de difração (contribuição da amostra);

$2W_{(instrumental)}$ – Alargamento do pico de difração (contribuição das aberrações instrumentais);

$2W_{(tamanho)}$ ou **βs** – Alargamento do pico de difração (contribuição do tamanho de cristalito);

$2W_{(defeitos)}$ – Alargamento do pico de difração (contribuição dos microdefeitos).

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	13
1.1 Introdução	13
CAPÍTULO 2 -REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 Poluição dos recursos hídricos.....	15
2.2 Contaminação dos efluentes por corantes sintéticos	16
2.3 Classificação dos corantes sintéticos.....	16
2.4 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	19
2.5 Fotocatálise heterogênea.....	21
2.6 Fosfato de prata (Ag_3PO_4).....	22
2.7 Sistema fotocatalítico a base de <i>LEDs</i>	26
2.8 Refinamento Rietveld.....	28
2.9 Objetivos.....	29
2.9.1 <i>Gerais</i>	29
2.9.2 <i>Específicos</i>	29
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL	30
3.1 Materiais e Reagentes	30
3.1.1 Sínteses das sub-micropartículas de fosfato de prata (Ag_3PO_4).....	30
3.2 Caracterização dos sólidos catalíticos	32
3.2.1 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	32
3.2.2 <i>Espectroscopia Raman</i>	33
3.2.3 <i>Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	33
3.2.4 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC)</i>	33
3.2.5 <i>Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-vis (DRS)</i>	34
3.3 Ensaio fotocatalítico	34
3.4 Estudo actinométrico usando o sal actinômetro de Hatchard-Parker $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	38
3.4.1 <i>Obtenção do sal actinômetro de Hatchard- Parker</i>	38
3.4.2 <i>Determinação o fluxo de fótons e eficiência quântica aparente</i>	39
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1 Caracterização estrutural e microestrutural	44

4.1.1 Difração de raios X (DRX)	44
4.1.2 Refinamento Rietveld	45
4.1.3 Análise microestrutural das amostras de Ag_3PO_4 sintetizadas	49
4.1.4 Método de Williamson-Hall (W-H)	51
4.1.5 Refinamento Rietveld (Refinamento dos coeficientes harmônicos esféricos).....	53
4.1.6 Determinação do grau de preferência de orientação parcial utilizando o método March-Dollase (M-D) e refinamento quantitativo de fases.....	59
4.2 Espectroscopia Raman	61
4.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	62
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC).....	63
4.5 Espectroscopia na região do UV-vis e Espectroscopia Difusa de Reflectância Difusa (DRS).....	65
4.6 Análise da atividade fotocatalítica e eficiência quântica aparente	67
4.6.1 Eficiência quântica aparente	71
4.7 Possível mecanismo de fotodegradação	73
CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
ANEXO	90
<i>ANEXO -A O método de Rietveld e fatores-R</i>	<i>90</i>
<i>ANEXO -B Mecanismo de síntese, fotorredução do sal de Hatchard-Parker e formação do complexo $[Fe(phen)_3]^{2+}$</i>	<i>92</i>
<i>ANEXO -C Configuração e programação do sensor LDR.....</i>	<i>93</i>
<i>ANEXO -D Análise textural (preferência de orientação) e análise quantitativa de fases</i>	<i>95</i>

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

A crescente degradação dos recursos naturais decorrentes da ação antrópica tem atingido dimensões catastróficas, podendo ser observada através da alteração no meio ambiente. Em função disso, o monitoramento e mitigação das emissões de resíduos industriais poluentes tem-se tornado urgente [1–3].

Neste contexto o tratamento de efluentes por métodos adsorptivos [4; 5] e catalíticos [6; 7] vem a ser estudados e empregados. Dentre os processos desenvolvidos, salientam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's), que tem como vantagem a degradação de vários compostos orgânicos tóxicos persistentes, sem a necessidade de recorrer a outros oxidantes potencialmente contaminantes [8–12].

Dentre os POA's, a fotocatalise heterogênea vem a ganhar destaque e, desde 1972, tornando-se uma alternativa para a resolução de problemas relacionados à energia e meio ambiente [13]. Devido aos trabalhos pioneiros desenvolvidos por Asahi *et al.* [14] e Zou *et al.* [15], novos projetos de pesquisa vêm a avançar não só na melhoria da eficiência quântica dos fotocatalisadores sob luz visível, mas também na seleção de materiais semicondutores com uma banda de energia desejada para conversão de fótons em elétrons de forma eficiente [16–19].

Os semicondutores se apresentam como uma boa alternativa tanto por seu uso como fotocatalisadores na área de engenharia ambiental, quanto na produção e armazenamento de energia [19–22]. No entanto, existem três princípios básicos no desenvolvimento de novos fotocatalisadores que devem ser consideradas em relação à evolução fotocatalítica na produção de combustível bem como na degradação de poluentes orgânicos: a alta eficiência na formação e separação dos pares e^-/h^+ sob radiação leve, a baixa proporção de recombinação e boa absorção luz na região do espectro visível [22–25].

Em 2010, estudos com o Ag_3PO_4 , demonstram um bom desempenho fotocatalítico, além de uma eficiência quântica superior a 90% em comprimento de onda ≥ 420 nm [26; 27] bem como, uma banda de gap indireta $\cong 2,36$ eV, ideal para absorção de luz visível com um

comprimento de onda ≤ 530 nm. Ainda que o Ag_3PO_4 apresente excelente desempenho fotocatalítico, o principal obstáculo na aplicação prática desse semicondutor é a sua elevada fotocorrosão e decomposição durante o processo fotocatalítico [28].

Recentemente, alguns trabalhos demonstraram que a morfologia e tamanho do cristal [29-31], presença de determinadas faces cristalinas [26; 32-34], efeito da Ressonância Plasmonica de Superfície Localizado (*LSPR*) induzida por nanopartículas de prata metálica [35; 36], métodos de síntese [37-39] e uso de *LED* (*Light Emission Diode*) como fonte de radiação [40] influenciam diretamente no desempenho fotocatalítico do Ag_3PO_4 .

Dentre as fontes de radiação, os *LEDs* vêm atraindo o interesse de muitos grupos de pesquisa devido à possibilidade de desenvolver reatores fotocatalíticos compactos com dispositivos luminosos com as seguintes características: eficiência energética, expectativa de vida relativamente longa, flexibilidade, intensidade luminosa e comprimento de onda de emissão facilmente ajustável [41; 42].

Portanto, com base nas propriedades fotocatalíticas do Ag_3PO_4 este trabalho buscou investigar a influência do método de síntese sobre as propriedades estruturais, microestruturais, ópticas na atividade fotocatalítica do Ag_3PO_4 na degradação do corante catiônico Rodamina B (RB) e aniônico alaranjado de metila (AM). Também é objeto de pesquisa a influência da fonte irradiação *WLEDs* a base de InGaN (nitreto de Gálio-Índio) com fósforo incorporado (White Light Emission Diodes λ 645- 430 nm) [43] sob o desempenho fotocatalítico das amostras de Ag_3PO_4 .

Capítulo 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Poluição dos recursos hídricos

Nas últimas décadas, tornou-se evidente a necessidade de se tomarem providências para o controle da emissão de resíduos contaminantes. Sendo assim, a preocupação em desenvolver políticas de conservação do meio ambiente vem ganhando destaque principalmente por conta da vulnerabilidade dos ecossistemas, porém, as questões envolvendo o meio ambiente não são objeto de preocupação e nem são levados com a mesma seriedade em sua totalidade nos demais países em desenvolvimento [2; 3; 44].

A degradação dos recursos hídricos está correlacionada com a intensa urbanização e tem como consequência a descarga de efluentes contaminados nos corpos aquosos. Além disso, infraestrutura deficiente e em estado crítico presente em muitas áreas urbanas, concomitantemente, associada a falta de articulação, incentivos e ações consistentes na governabilidade de recursos hídricos e sustentabilidade ambiental, dificultam uma abordagem sistêmica, integrada e preditiva no gerenciamento dos recursos hídricos comprometendo uma resposta rápida em relação à solução do problema [44–46].

Dentre os principais contribuintes para a degradação dos corpos aquosos, está o setor têxtil, pois, traz como destaque o grande volume de efluentes gerados, a coloração intensa e o elevado teor de sais dissolvidos, os quais, quando não previamente tratados exercem um impacto significativo sobre os recursos hídricos. [2; 3]

2.2 Contaminação dos efluentes por corantes sintéticos

Vários corantes sintéticos são empregados nas indústrias têxteis, alimentícia, fabricação de papel e na manufatura de cosméticos. Estes corantes, em especial os têxteis, são considerados extremamente perigosos devido sua toxicidade e baixa taxa de degradabilidade [47].

A indústria têxtil é atualmente responsável por boa parcela da economia dos países desenvolvidos e principal atividade econômica em alguns países emergentes. De modo geral, o método de tingimento empregado é dividido em três etapas importantes que são: a montagem, a fixação e o tratamento final [48; 49].

Ressalta-se que, durante o tratamento final são realizadas sucessivas lavagens do tecido em banhos correntes para retirada de excesso de corante não fixado a fibra e, esta atividade acaba por utilizar de 25 a 250 m³ de água por tonelada de fibra processada, ocasionando ao fim do processo de tintura um grande volume de efluentes contendo o corante na forma original ou hidrolisado, proveniente da não fixação durante o processo de manufatura têxtil [50–52].

Devido a essa problemática, os efluentes têxteis são considerados importante agente contaminante dos corpos aquosos, isso considerando o volume produzido, a composição, efeito visual e adverso que os corantes têm sobre a DQO (Demanda Química de Oxigênio) [53; 54]. Também vale ressaltar que devido à crescente demanda por corantes sintéticos resistentes a degradação, em especial sob luz ultravioleta (UV), associado ao potencial toxicológico, mutagênicos e carcinogênicos estas classes de compostos acabam por representar um grupo importante de estudo quando se trata de eficiência dos processos degradativos [55–58].

2.3 Classificação dos corantes sintéticos

A produção total de corantes no mundo é estimada em cerca de 800 000 ton./Ano, como reflexo dessa demanda, vários milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados nos últimos 100 anos, dos quais cerca de 10 000 compostos coloridos são produzidos em escala industrial [59]. Estima-se que atualmente 2 000 categorias de corantes sintéticos estão

disponíveis para a indústria têxtil, e que, pelo menos 10 a 15% destes corantes entram no meio ambiente através dos efluentes [59; 60].

Os corantes sintéticos podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o processo de fixação a qual é submetido. Os principais grupos de corantes classificados pela estrutura química e modo de fixação são:

Corantes reativos- São corantes sintéticos contendo grupos eletrofílicos reativos capazes de formar ligações covalentes com grupos hidroxilas das fibras da celulose. Os principais grupos têm a função (azo) e antraquinona como grupos cromóforos e grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupo reativo [49; 61]. Os principais representantes desse grupo são os corantes Reativo Preto 5 e Azul 19 demonstrados na figura 2.1

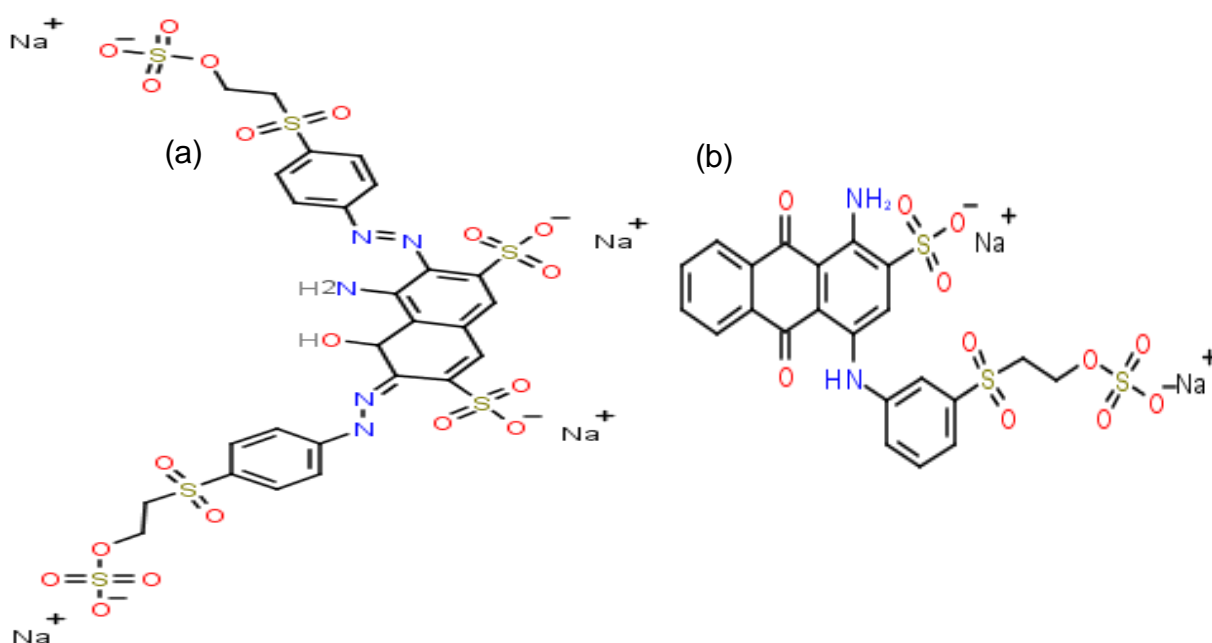


Figura 2.1. Estrutura química dos corantes reativos: (A) Reativo Preto 5 e (B) Azul 19.

Fonte: adaptado da referência [61]

Corantes direto — Grupo de corantes constituído principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (Figura 2.2) ou pré-transformados em complexos metálicos [62]. Devido à semelhança de alguns corantes diretos aos corantes ácidos, eventualmente são utilizados no tingimento de fibras como: lã, seda e poliamida.

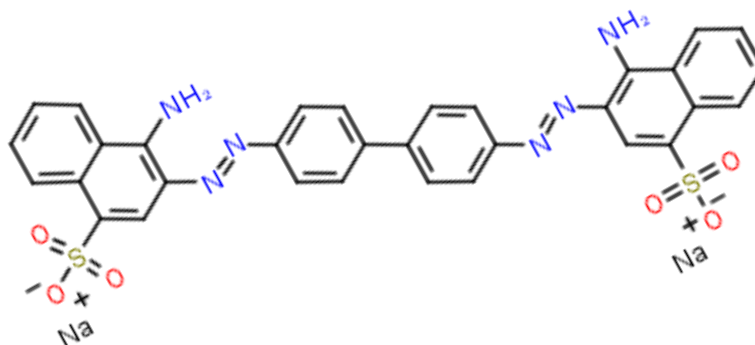


Figura 2.2. Exemplo de corante direto (I - corante Vermelho Congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforos.

Fonte: adaptação da referência [62]

Corantes ácidos — Têm como principais representantes o corante Vermelho GRLX-220 (Figura 2.3) e o corante Índigo carmim (Figura 2.4), correspondem a um extenso grupo de corantes aniônicos portadores de um ou três grupos sulfônicos que dão a esse composto químico, dependendo da localização do grupo, gradientes de solubilidade em soluções aquosas. Possuem uma estrutura química baseada em azo-compostos, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketoniminas, nitro e nitroso [63].

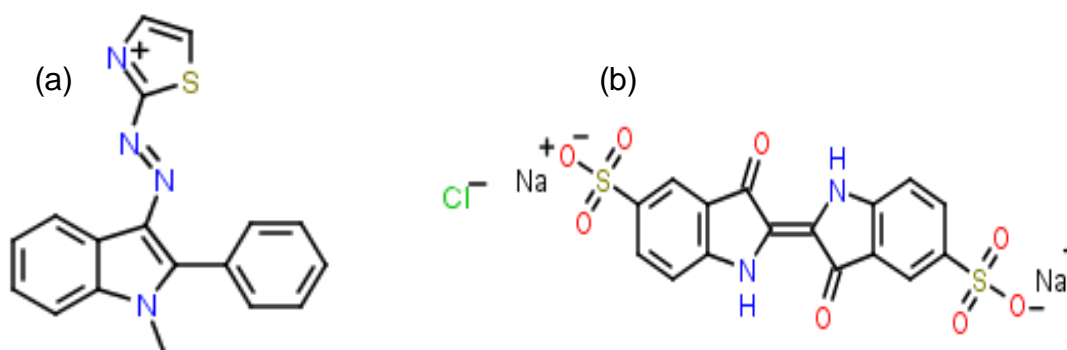


Figura 2.3. Exemplo de corantes ácido:(a) Vermelho GRLX-220 e (b) corante índigo carmim
Fonte: adaptação da referência [63; 49]

Os corantes de interesse utilizados para avaliação da eficiência fotocatalítica dos compostos sintetizados foram o azo-corante aniônico alaranjado de metil ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) CAS: 547-58-0 e o corante catiônico da família das fluoronas Rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) CAS:1-88-9. Representados na Figura 2.5.

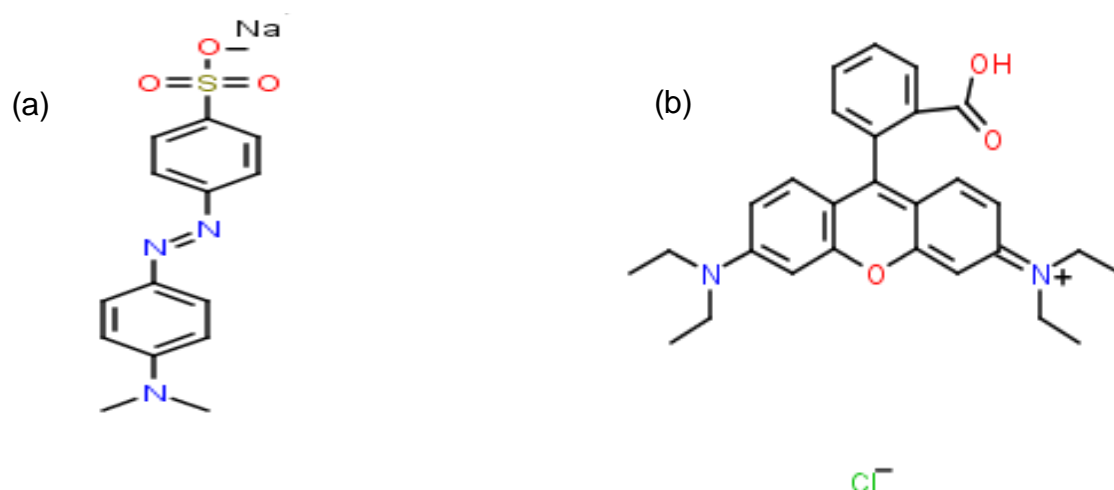


Figura 2.4. Estrutura molecular dos corantes: (a) alaranjado de metila (b) Rodamina B.

Em geral, os processos comumente utilizados no tratamento de efluentes têxteis são os biológicos e físico-químicos, entretanto, pesquisas realizadas sobre a eficácia do processo biológico têm demonstrado que os corantes têxteis, devido à estrutura química complexa, são resistentes à degradação por esse método. Além do mais, existe uma problemática nos processos físico-químicos, como coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado e a utilização de membranas, devido à limitação que esses métodos conferem, pois, apenas transfere o corante de fase, não resolvendo essencialmente o problema [50; 61].

Nesse contexto, os POA's têm se destacado no desenvolvimento de tecnologias na degradação de poluentes persistentes, sobretudo, devido ao aumento da complexidade e dificuldade no tratamento de águas residuais.

2.4 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados se baseiam no mecanismo de formação de espécies com elevado poder oxidativo, dentre eles o radical hidroxila (OH^\bullet) que dependendo da concentração, possui capacidade em degradar de forma parcial ou total compostos orgânicos e inorgânicos potencialmente tóxicos para o meio ambiente [64–66].

O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio disponível em solução, dando início a reações de degradação do poluente e a princípio tendo como (produto) espécies inócuas como, por exemplo o CO_2 e H_2O [67].

Dentre as diversas espécies oxidantes, destaca-se o radical hidroxila (OH^\bullet), a lacuna (h^+) e o ânion-radical ($^*\text{O}_2^-$). O radical hidroxila em meio aquoso reage rapidamente com compostos orgânicos tanto por adição a dupla ligação quanto por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas [68; 69]. Estudos demonstram que o radical hidroxila apresenta elevado potencial padrão de redução em comparação com outras espécies oxidantes, perdendo apenas para a molécula de flúor (Tabela 1.1) [70].

Tabela 2.1. Potenciais padrões em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH).

Espécie Química	Potencial Padrão de Redução (V)
Flúor (F_2)	+ 3,06
Hidroxila (OH^\bullet)	+ 2,80
Oxigênio nascente (O)	+ 2,42
Ozônio (O_3)	+ 2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	+ 1,77
Permanganato (MnO_4^-)	+1,68
Oxigênio (O_2)	+1,23
Hidroperoxila (HO_2^\bullet)	+ 1,42

Fonte: adaptação da referência [70]

Os POAs apresentam como principais características e vantagens:

- Versatilidade na combinação com outros processos para pré ou pós-tratamento dos efluentes;
- Produzir espécies químicas com forte poder oxidante;
- A maioria apresenta boa atividade em condições normais de temperatura e pressão;
- Exibem baixa toxicidade relativa na decomposição dos reagentes utilizados.

Por outro lado, esses processos apresentam como desvantagens a limitação econômica, a aplicação em grande escala; custo de síntese elevada; a baixa seletividade e a possível formação de subprodutos com expressiva toxicidade [71]. Quanto a classificação, os POAs são distribuídos em dois grupos, homogêneos e heterogêneos, conforme na Tabela 1.2 abaixo [70; 72]:

Tabela 2.2 Sistemas típicos de POAs (processos oxidativo avançado)

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O ₃ /UV	Fotocatálise heterogênea (TiO ₂ /O ₂ /UV)
	H ₂ O ₂ /UV	
	Foto-Fenton	
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
Sem irradiação	O ₃ /HO ⁻	O ₃ / catalisador
	O ₃ /H ₂ O ₂	
	Reativo de Fenton	

Fonte: referência [70]

2.5 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea é definida pela União Internacional de Química Pura e aplicada (IUPAC) com sendo uma reação catalítica que envolve a absorção de um (1) *Quantum* de luz por parte do fotocatalisador na transformação química do substrato [73]. O fotocatalisador propriamente dito é um material que apresenta uma descontinuidade de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Essa região de descontinuidade recebe a denominação de banda de energia proibida (E_{BG}) [74].

O processo fotocatalítico, representado pela Figura 2.6, tem início quando o semicondutor absorve energia ($h\nu$) igual ou superior à energia necessária para promoção dos elétrons disponíveis na BV para BC e, desta forma, gerando o par elétron (e^-) / lacuna (h^+) [75].

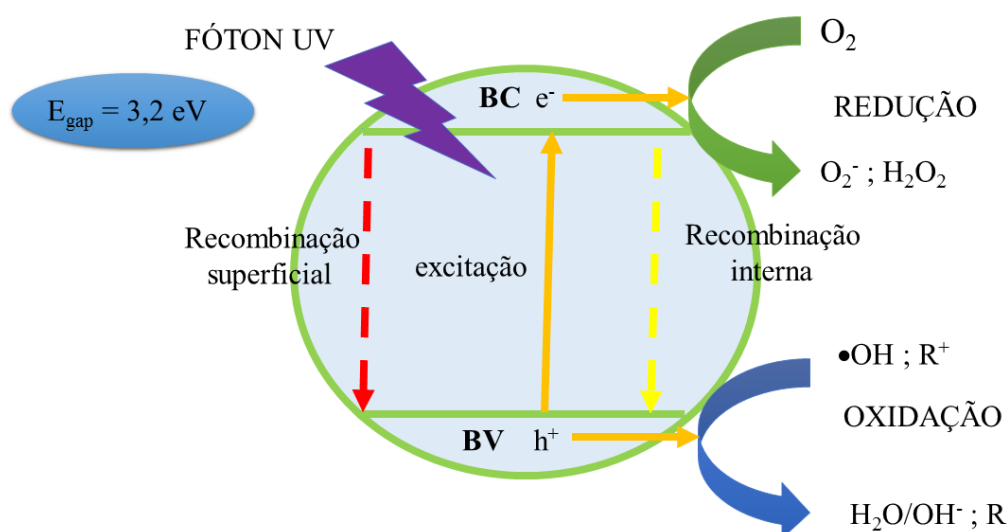


Figura 2.5. Esquema representativo da ação do semicondutor TiO_2 durante a fotoativação na formação de espécies oxidativas.

Fonte: Adaptação da referência [76]

Em seguida, as espécies transportadoras de carga, e^-/h^+ , podem sofrer recombinação interna, ou ainda, promover reações de oxirredução gerando sítios oxidantes e redutores na superfície do fotocatalisador [74; 77–79].

2.6 Fosfato de prata (Ag_3PO_4)

O fosfato de prata é uma substância que por muito tempo foi utilizada como emulsão para filmes fotográficos e, no campo farmacêutico, atua como promissor agente antibacteriano [80]. Este óxido apresenta baixa solubilidade em meio aquoso ($K_{ps} = 1,6 \times 10^{-18}$), o que favorece a rápida nucleação e formação de aglomerados cristalinos relativamente grandes [81]. Diversos métodos, buscam minimizar a rápida nucleação e aglomeração dos cristais de Ag_3PO_4 através do uso de agentes surfactantes, ajuste da concentração e escolha dos precursores [31].

Este semicondutor apresenta estrutura cúbica de corpo centrado, grupo espacial $P\bar{4}3n$ e parâmetros de célula ($a = b = c$) = $6,010 \text{ \AA}$ e ($\alpha = \beta = \gamma$) = 90° [82]. Apresenta valores de E_{BG} que varia de 2,36 eV (indireta) a 2,43 eV (direta), bem como, absorve luz em comprimento

de onda ≤ 530 nm, propriedades importantes que demonstra ser esse semicondutor capaz de aproveitar luz visível [27]. O Ag_3PO_4 apresenta como característica a tendência do aumento do E_{BG} com a redução de tamanho das partículas [83], assim como, a variação da banda de absorvância no comprimento de onda com a mudança de morfologia [37; 84]. Ainda com relação à estrutura, a Figura 2.7 demonstra que a célula unitária do Ag_3PO_4 é formada por *clusters* de $[\text{PO}_4]$ e $[\text{AgO}_4]$, ambos tetragonais.

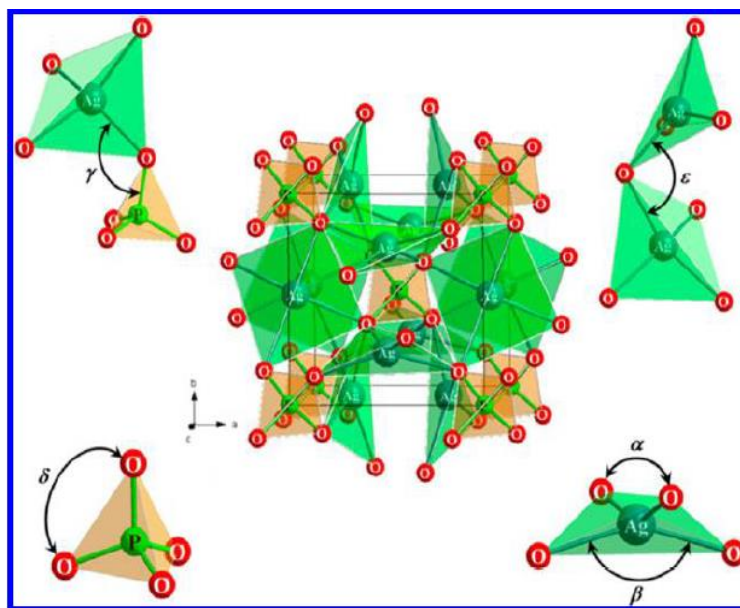


Figura 2.6. Representação esquemática da célula unitária do cristal de Ag_3PO_4 em conjunto com a representação dos *clusters* de $[\text{AgO}_4]$ e $[\text{PO}_4]$.

Fonte: referência [85]

Por ser capaz de absorver luz visível o Ag_3PO_4 aproveita uma grande parte do espectro solar para decompor água liberando gás oxigênio (O_2), bem como, degradar contaminantes orgânicos [27]. Sob irradiação de luz visível, pode chegar a rendimento quântico próximo de 90% na geração de O_2 a partir da decomposição da água em comprimentos de onda acima de 420 nm [34]. Destaca-se que na maioria dos fotocatalisadores, este rendimento fica abaixo de 20% [86].

A variação da morfologia e a presença de determinadas faces cristalinas em conjunto com a área superficial do Ag_3PO_4 apresentado na Figura 2.8, demonstraram ser um importante parâmetro no estudo da atividade fotocatalítica desse semicondutor [87]. Também é reportado na literatura que os métodos síntese empregado contribuem desempenho fotocatalítico do fosfato de prata [31; 38; 39].

Martin *et al.* [34] demonstra, com relação à forma das partículas, que as estruturas com morfologia tetraédrica (Figura 2.9) apresentam maior dinâmica na decomposição da água

quando em comparação às partículas com morfologia cúbica ou rômbrica dodecaédrica, sob irradiação de luz visível.

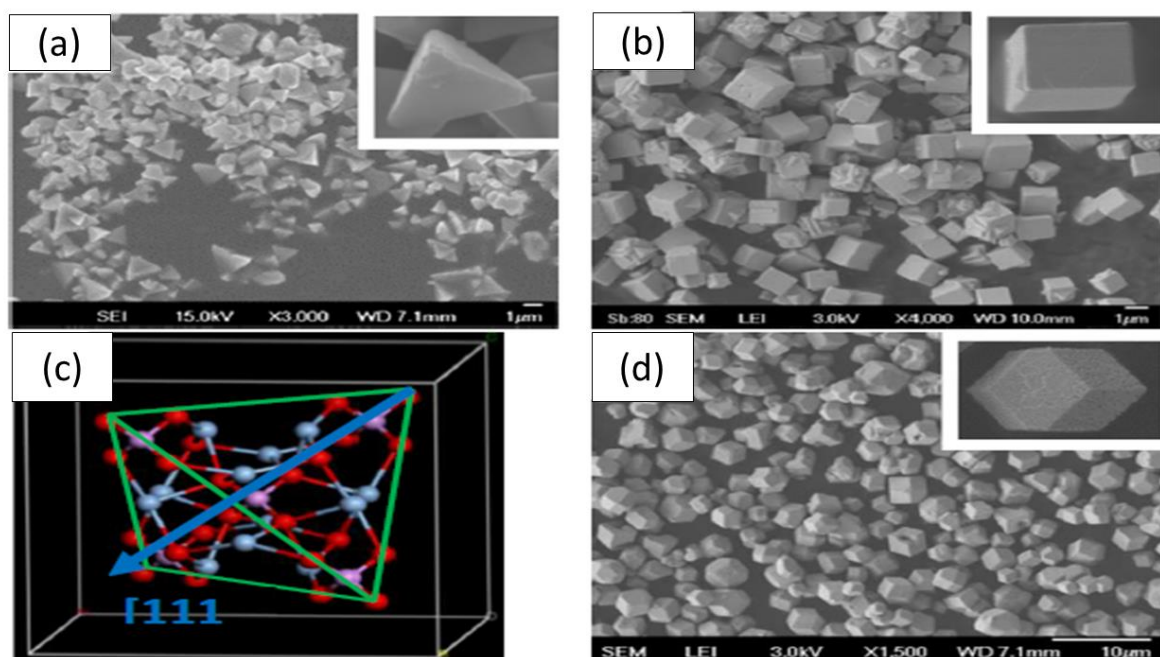


Figura 2.7. Micrografias de cristais de Ag₃PO₄; (a) tetraedros, (b) cúbico, (d) rômbrico dodecaédrico e (c) representação gráfica da estrutura tetraédrica.

Fonte: adaptação da referência [34]

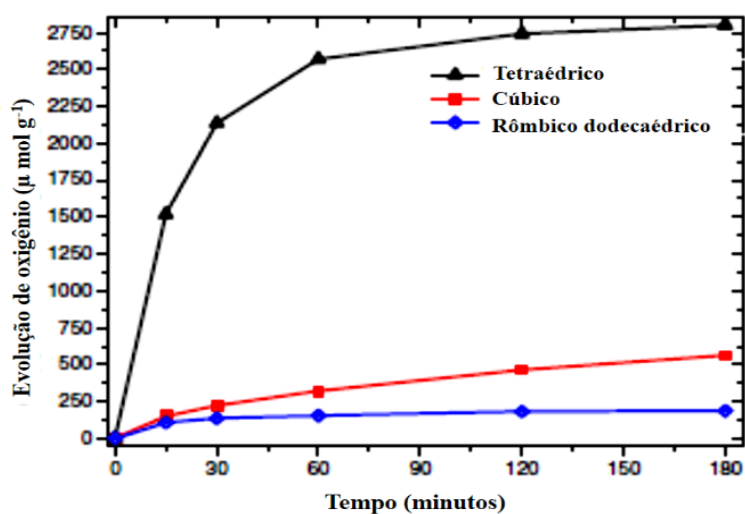


Figura 2.8. Influência da morfologia do Ag₃PO₄ na liberação de O₂ a partir da decomposição da água.

Fonte: referência [88]

Em relação à área superficial, estruturas com morfologia rômbrica dodecaédrico apresentam área superficial em torno de $2,18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ligeiramente menor quando comparada às estruturas com morfologias cúbicas ($2,32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), porém, com base nos trabalhos publicados tal propriedade não implica diretamente numa melhor atividade catalítica, haja vista, que a degradação de poluentes orgânicos demonstrou ser mais acentuada para estruturas rômbricas dodecaédrico sob mesmas condições experimentais [84].

Para melhor compreensão da atividade fotocatalítica do Ag_3PO_4 , foram desenvolvidos cálculos computacionais relacionados à energia de superfície nas faces do cristal por meio da teoria do funcional da densidade (DFT). Estes estudos demonstraram que a energia de superfície do plano (110), igual a $1,31 \text{ J m}^{-2}$, é maior que o valor previsto para o plano (200) que é de $1,12 \text{ J m}^{-2}$, indicando assim, uma maior reatividade da face {110} em relação à face {100} [84].

Por analogia, Hsieh *et al.* [90] sugerem que a presença de determinadas faces cristalinas podem influenciar nas propriedades condutoras, ópticas, e fotocatalíticas sobre a superfície do fotocatalisador. Entretanto, os resultados divergem com os dados teóricos por demonstrar que a estrutura cúbica (Figura 2.10) apresenta-se como melhor morfologia na relação transferência de cargas e baixa recombinação.

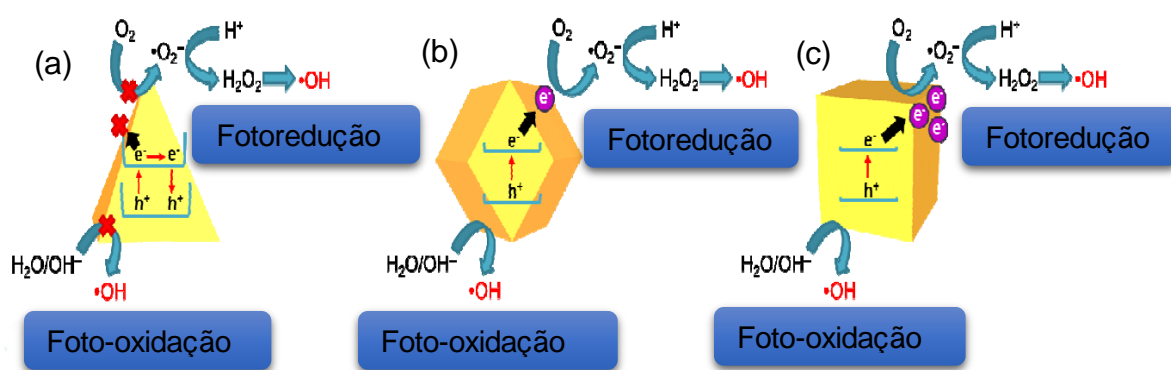


Figura 2.9. Esquemas demonstrando diferentes respostas fotocatalíticas em relação à face (a) {111}, (b) {110} e (c) {100}.

Fonte: referência [89]

Os resultados teóricos também demonstraram que lacunas fotogeradas, por serem relativamente leves, implicam numa maior mobilidade e portanto, maior dinâmica das espécies

para superfície do fotocatalisador, desta forma, a recombinação do par e^-/h^+ fica prejudicada, contribuindo assim para o aumento da estabilidade e a atividade catalítica.

Desta forma, a junção da grande mobilidade das lacunas com a elevada energia de superfície, resulta num efeito sinérgico que contribui para explicação de que atividade fotocatalítica para planos cristalinos do Ag_3PO_4 não são equivalentes [80].

Um parâmetro importante relatado nos trabalhos sobre o fosfato de prata é o aumento da estabilidade e resposta fotocatalítica do fotocatalisador na presença de nanopartículas de prata Ag-NPs dispersa sobre a superfície do fotocatalisador. Estudos relatam que esse aumento da estabilidade está associado ao efeito da Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada (*LSPR*) que dificulta a recombinação do par e^-/h^+ , contribuindo para um melhor desempenho fotocatalítico [90; 91].

No entanto, com relação aos reatores fotocatalíticos convencionais, existe uma limitação relacionada a fonte de luz incidente. Os reatores são geralmente confeccionados com componentes que despendem de grande quantidade de energia, e apresentam como desvantagem a limitação na construção do reator, além da dificuldade no condicionamento da relação entre a intensidade luminosa com a faixa do espectro de luz desejado.

Ademais, esses componentes apresentam baixa conversão de energia elétrica em emissão fotoluminosa, pois, parte considerável da energia disponível é convertida em energia térmica inviabilizando a construção de fotoreatores compactos.

2.7 Sistemas fotocatalíticos a base de *LEDs*

O *LED*, apesar da versatilidade tecnológica, é um dispositivo com mais de um século de existência. Foi descoberto por acaso quando o engenheiro elétrico Captain Henry Joseph Round (1881 – 1966) durante o desenvolvimento de pesquisas referente a sensores sólidos a base de SiC (carbeto de Silício), observou como característica desse semicondutor quando submetido a diferença de potencial acima da 10 V a emissão de luz na região do visível [92; 93]. Porém, somente em 1962, com os trabalhos de Nick Holonyak o primeiro *LEDs* útil a base de GaAsP (Fosforeto de arsenieto de Gálio) foi desenvolvido.

Entretanto, apesar dos esforços no desenvolvimento de novos diodos emissores de luz, a aplicação do *LED* até meados dos anos 90 era bastante limitada a indicadores de *display* em dispositivos eletroeletrônicos [94]. Somente em 1991 os primeiros *LEDs* azul a base de

AlInGaN (nitreto de Gálio-Alumínio-Índio) e posteriormente em 1996 com o surgimento dos *WLEDs* (*White Lighting Emission Diode*) de alto brilho desenvolvido por Shuji Nakamura e Gerhard Fard, os diodos emissores de luz abriram caminho para o uso comercial na iluminação, em geral [95; 96]. A Tabela 2.3 apresenta a cronologia de desenvolvimento dos diodos emissores de luz (Tabela 2.3).

Tabela 2.3. Linha do tempo do desenvolvimento de *LEDs* com diferentes emissões de luz.

Cor da luz	Comprimento de onda (λ)	Material semiconductor	Período de desenvolvimento
Infravermelho (IR)	850 – 940	GaAs	Década de 70
Amarelo	585 – 595	GaP	
Vermelho	630 – 660	GaAsP e AlGaAs	Década de 80
Verde	550 – 570	InGaN	
Azul	430 – 505	InGaN	Década de 90
Branco	450*	InGaN + P	

* *LED* azul usado na confecção do *WLEDs*.

Fonte: adaptação da referência [43]

A eficiência de conversão de energia dos diodos emissores de luz de alcance visível aumentou exponencialmente e agora competem com fontes de luz tradicionais na maioria das aplicações [41; 42].

Dentre os diodos emissores de luz existentes no mercado, os *UV-LEDs* estão a atrair o interesse de pesquisadores que buscam desenvolver fotoreatores compactos com alta eficiência energética e polivalência na flexibilização do projeto com relação à intensidade e comprimento de onda [41].

Um fotoreator eficaz requer uma fonte de luz eficiente e durável. Os recentes avanços na tecnologia de diodos emissores de luz, incluindo dispositivos de alto brilho que emitem luz no comprimento de onda desejável, tornaram possíveis um novo paradigma para uma gama de aplicações na iluminação e fotocatalise [42; 97].

2.8 Refinamento de Rietveld

A essência básica por trás do método de refinamento desenvolvido por Hugo Rietveld é o cálculo do padrão difratométrico de pó utilizando o método de mínimos quadrados associado a uma série de parâmetros refináveis. Assim ao fim da “rotina” se busca resolver os problemas intrínsecos envolvendo a difração de pó [99; 104].

O método foi concebido com o intuito de extrair ao máximo de informações possíveis acerca da difração de pó. Entretanto, o método RR se restringia apenas a difração de nêutrons. Somente com o aprimoramento do método para a difração utilizando eletrodos de (Cu, Mo, Ag) o método ganhou destaque na caracterização de sólidos policristalinos [99; 103; 105]. Sendo assim, conforme demonstrado na Tabela 2.4 há muito mais informações escondidas em um padrão de pó que pode ser submetido ao refinamento Rietveld. Os parâmetros de qualidade utilizados neste trabalho estão discutidos no ANEXO A.

Tabela 2.4. Informações que podem ser extraídas da difração de pó após o refinamento Rietveld.

Difração de pó			
Background “fundo”	Posição	Intensidade	Perfil
✓ Efeito Compton;	✓ Parâmetro de rede;	✓ Estrutura cristalina;	✓ Alargamento instrumental;
✓ Efeito térmico sobre a difusão;	✓ Grupo espacial: Análise qualitativa	✓ Fator de temperatura;	✓ Alargamento intrínseco;
✓ Fração amorfa.	.	✓ Fator de ocupação;	✓ Microdeformações;
		✓ Análise quantitativa de fases.	✓ Tamanho de cristalito.

2.9 Objetivos

2.9.1 Geral

- Investigar a influência do método de síntese nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotocatalítica de Ag_3PO_4 sob irradiação *WLEDs*.

2.9.2 Específicos

- Sintetizar as amostras de Ag_3PO_4 via: temperatura ambiente (PM), tratamento térmico sem fluxo de ar (PM-C) e submetida a processo hidrotermal (PM-H);
- Realizar caracterização estrutural, microestrutural e óptica das amostras sintetizadas;
- Realizar análise qualitativa de fases das amostras PM-C e PM-H;
- Construir e caracterizar sistema fotocatalítico a base de *WLEDs*;
- Investigar a atividade catalítica das amostras PM, PM-C e PM-H na degradação dos corantes Rodamina B (RB) e alaranjado de metila (AM) sob irradiação por *WLEDs*.

Capítulo 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e reagentes

Os precursores nitrato de prata (AgNO_3) a 99% (m/m), hidrogenofosfato de sódio (Na_2HPO_4) a 99% (m/m) e os corantes Rodamina B de pureza 95% e alaranjado de metila 85%, foram adquiridos da Sigma-Aldrich. A água deionizada foi obtida em deionizador Purelab Option-Q Elga modelo DV-25.

Os seguintes reagentes foram utilizados na síntese do sal de Hatchard-Parker e obtenção do fluxo de fótons: oxalato de potássio mono-hidratado P.A da Synth, cloreto de ferro (III) hexahidratado 98% e 1,10-fenantrolina 99% (m/m) ambos da Vertec. Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico.

3.1.1 Síntese das sub-micropartículas de fosfato de prata (Ag_3PO_4)

O fotocatalisador Ag_3PO_4 foi preparado pelo método de precipitação. A princípio, dissolveu-se 76,4 mg de AgNO_3 e 21,3 mg de Na_2HPO_4 em 3 mL e 1 mL de água deionizada, respectivamente. As soluções foram submetidas ao tratamento por ultrassom durante 10 min. Logo após, as soluções foram diluídas em 500 mL de água deionizada. O sistema foi mantido protegido da luz ambiente, destacando-se que a temperatura variou naturalmente de 4 °C a 18 °C e o pH se manteve por volta de 6,5. Após 72 h o precipitado amarelo-esverdeado foi seco em estufa por 60 °C durante 6 h. A amostra assim sintetizada foi denominada de PM. O procedimento geral é descrito conforme Figura 3.1.

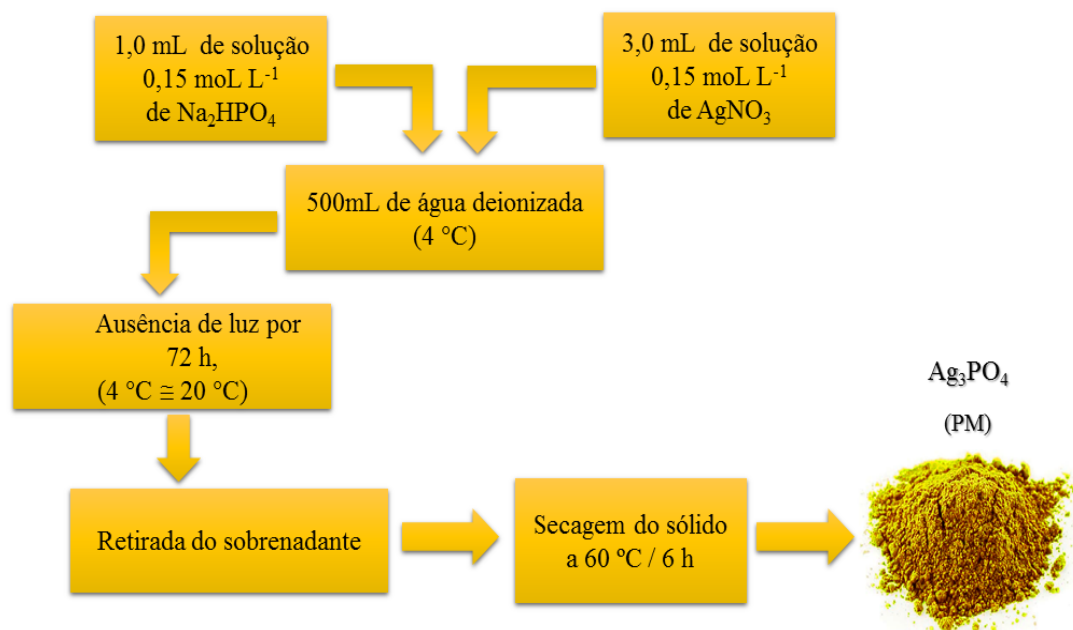


Figura 3.1. Fluxograma geral da síntese do Ag_3PO_4 (PM).

Uma alíquota da amostra PM foi tratada termicamente em forno mufla a 150°C por 6 h, sem fluxo de ar, a amostra foi denominada como PM-C. Outra alíquota foi hidrotermalizada. Para tanto, 0,2 g da amostra PM foi suspensa em 100 mL de água deionizada e transferida para um copo de Teflon e realizado processo de autoclavagem em reator de aço inox a 150°C por 6 h. Em seguida, o pó foi centrifugado, separado e seco a 60°C durante 6 h. Esta amostra foi denominada de PM-H. Os pós sintetizados foram armazenados sob o abrigo da luz em frascos âmbar apropriados. Na Figura 3.2 está descrito de forma reduzida as etapas do processo de síntese das amostras PM-C e PM-H.

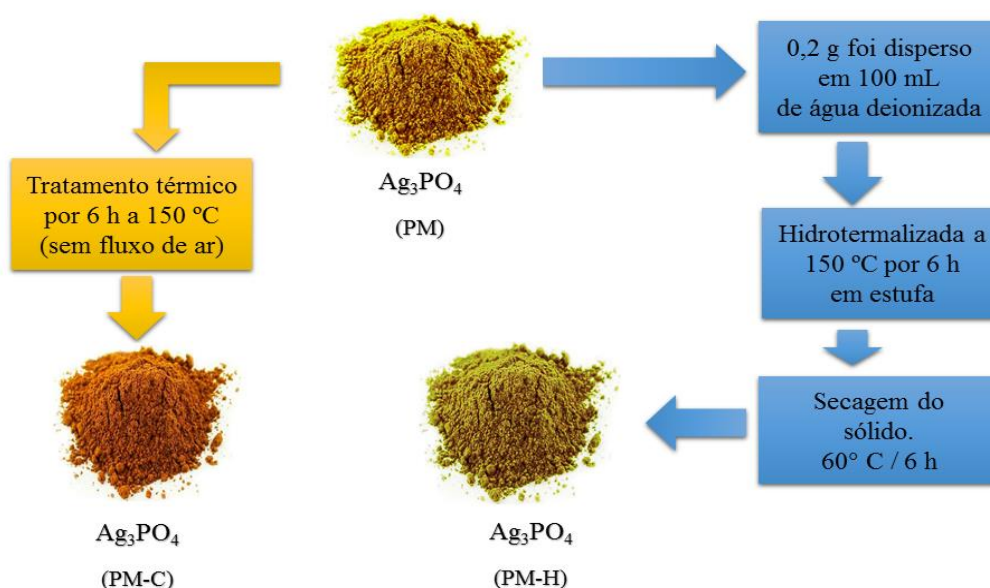


Figura 3.2. Fluxograma geral da síntese das amostras via tratamento térmico (PM-C) e hidrotermal (PM-H).

3.2 Caracterização dos sólidos catalíticos

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Os padrões de difração raios X (DRX) foram obtidos através do equipamento da Shimadzu, modelo (XRD 6000), usando $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154\ 06\ \text{nm}$) como fonte de radiação, filtro de níquel, aplicando tensão de aceleração e corrente iguais a 40 kV e 30 mA, respectivamente. Os dados dos padrões de difração em 2θ foram obtidas no intervalo de $10\text{--}110^\circ$ com passo de $0,02^\circ$, tempo de 1 s e velocidade de varredura $1^\circ\ \text{min}^{-1}$.

A análise estrutural e microestrutural dos dados de difração de raios X foram obtidas usando refinamento Rietveld utilizando o *software* *Toolbar FullProf Suite Program*© versão (3.00) [98; 99]. O perfil do pico de Bragg foi modelada usando a convolução modificada Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt com assimetria de divergência axial (TCHZ-pV) [100]. A dependência angular da forma do pico e do FWHM (Full Width Half Maximum) foram definidas pela função determinada por Caglioti [101]. A contribuição instrumental para a largura de cada pico foi estimada e os parâmetros U , V , W e X e Y foram obtidos através do refinamento Rietveld do difratograma da amostra padrão CeO_2 [102].

O efeito microestrutural anisotrópico foi tratado utilizando a aproximação de Voigt baseada nas contribuições gaussianas e Lorentziana sobre o perfil do pico de difração e a contribuição do alargamento anisotrópico foi descrito como uma combinação linear harmônicos esféricos dos coeficientes refináveis que correspondem a classe de Laue $m\bar{3}m$ [103; 104].

A “forma” aparente do cristalito foi obtida usando Gfourier©, um programa disponibilizado no pacote de *softwares* do Fullprof. O método de Williamson-Hall foi utilizado para explicar o efeito do tamanho e das microdeformações sobre a ampliação do pico de difração e os efeitos da deformação anisotrópica foram considerados usando o formalismo de Stephens [105].

3.2.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um equipamento Bruker modelo Senterra com resolução automática de 3 cm^{-1} , na região espectral de 200 a 1200 cm^{-1} , *laser* de potência de saída de 5 mW e comprimento de onda de 532 nm, munido de microscópio ótico Olympus BX50.

3.2.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos aplicando o método da diluição em pastilhas de KBr, na faixa de $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$, utilizando um espectrômetro Shimadzu IR PRESTIGE-21 com resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC)

A microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC) foi realizada em um microscópio eletrônico da marca FEI, modelo Quanta FEG 250. Com a obtenção das micrografias foi possível determinar a morfologia e distribuição do tamanho médio de partícula com o auxílio do editor gráfico Gimp© versão 2.8.16, proveniente aferição do diâmetro médio de partículas de Ag_3PO_4 .

3.2.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS)

A espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) foi realizada com espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-2600 na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, para obtenção de espectros de reflectância difusa. Os valores de energia de banda proibida das amostras de Ag_3PO_4 sintetizadas, foram estimadas aplicando as funções de Kubelka-Munk [106; 107].

3.3 Ensaio fotocatalítico

O desempenho fotocatalítico das amostras PM, PM-C e PM-H foram avaliados individualmente na fotodegradação dos corantes Rodamina B (RB) e alaranjado de metila (AM) em solução aquosa 10 mg L^{-1} . Em cada ensaio catalítico 25 mg do fotocatalisador foram dispersos por ultrassom em 25 mL de solução do corante RB e em seguida, mantida sob agitação magnética a $32,5 \text{ }^\circ\text{C}$ em célula de vidro, a uma distância de 6 cm da fonte de irradiação.

O sistema fotocatalítico, representado na Figura 3.3, é constituído arranjos paralelos de diodos emissores de luz visível *WLEDs* com fluxo luminoso (Φ_v) de $1,3 \times 10^3$ lúmens e fluxo luminoso total de 15 mW m^{-2} e específico 10 mW m^{-2} . O espectro de emissão do *WLEDs* foi obtido através da comparação entre os espectros disponíveis na literatura e o obtido por transdutor fotovoltaico construído para tal finalidade.

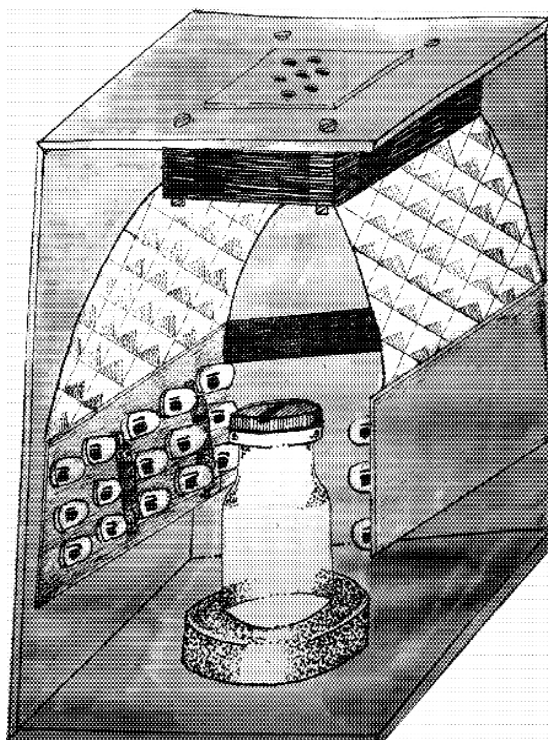


Figura 3.3. Sistema fotocatalítico construído para o desenvolvimento do ensaio fotocatalítico.

O gráfico de densidade de radiação incidente obtida utilizando o transdutor fotovoltaico e representado na Figura 3.4 (a), demonstra a melhor conformação do arranjo de *WLEDs* para esse sistema, em relação superfície catalítica irradiada. Na conformação em que os diodos emissores de luz estão a 6 cm de distância do reator. O gráfico da densidade de radiação incidente representado na Figura 3.4 (b), revela uma área ($152,8 \text{ cm}^2$) superior a área do reator catalítico (12 cm^2) o que sugere, que essa seja a melhor configuração com relação a localização da fonte luminosa dentro do sistema para o desenvolvimento do ensaio fotocatalítico[41]. Também foi obtido o gráfico do espectro de emissão do arranjo através do espectrofotômetro THEREMINO (*The Real Modular In-Out*) (c).

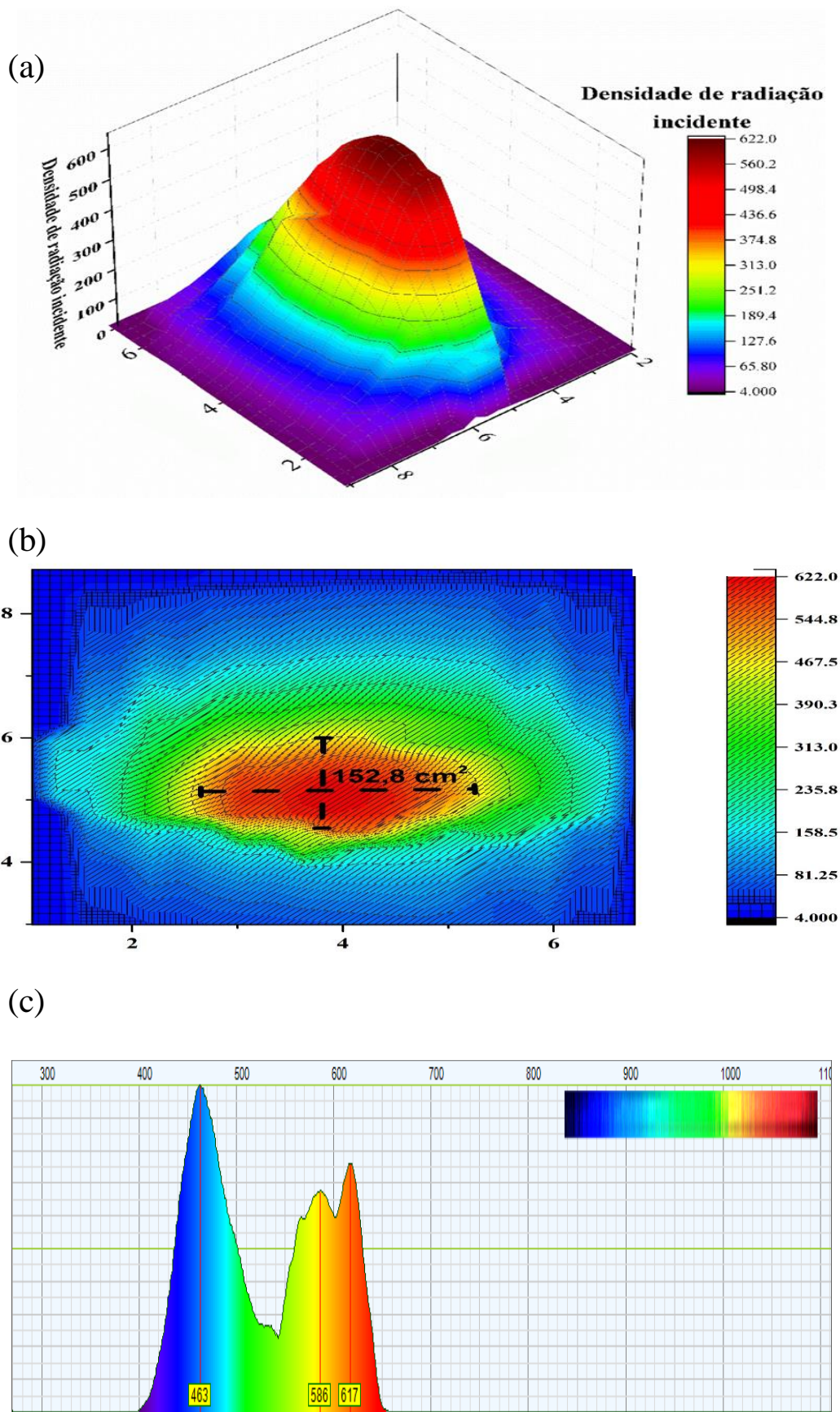


Figura 3.4. Diagrama de densidade de radiação incidente sobre uma superfície catalítica localizada a 6 cm do arranjo de WLEDs (a) e área de maior incidência luminosa (b) e espectro de emissão (c).

A suspensão antes de ser irradiada foi deixada por 30 min no escuro sob agitação magnética para o estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção do corante sobre a superfície do catalisador. Para acompanhar a degradação da corante AM, alíquotas de 2 mL foram coletadas ao longo do processo e centrifugadas a 6000 rpm por 10 min, sendo o sobrenadante analisado por espectroscopia UV-vis (Shimadzu, modelo UV-2600 de feixe duplo). O mesmo procedimento foi empregado no ensaio fotocatalítico utilizando o RB. A taxa percentual de fotodegradação dos corantes RB e AM foi calculada usando a Equação (1).

$$\text{Taxa de degradação (\%)} = \frac{ABS_0 - ABS}{ABS_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Onde ABS_0 corresponde a absorvância inicial da banda referente aos grupos cromóforos dos corantes AM (λ_{\max} : 460 nm) e RB (λ_{\max} : 554 nm), ABS corresponde a absorvância medida no intervalo de tempo durante a irradiação que pode ser representado pela Figura 3.5.

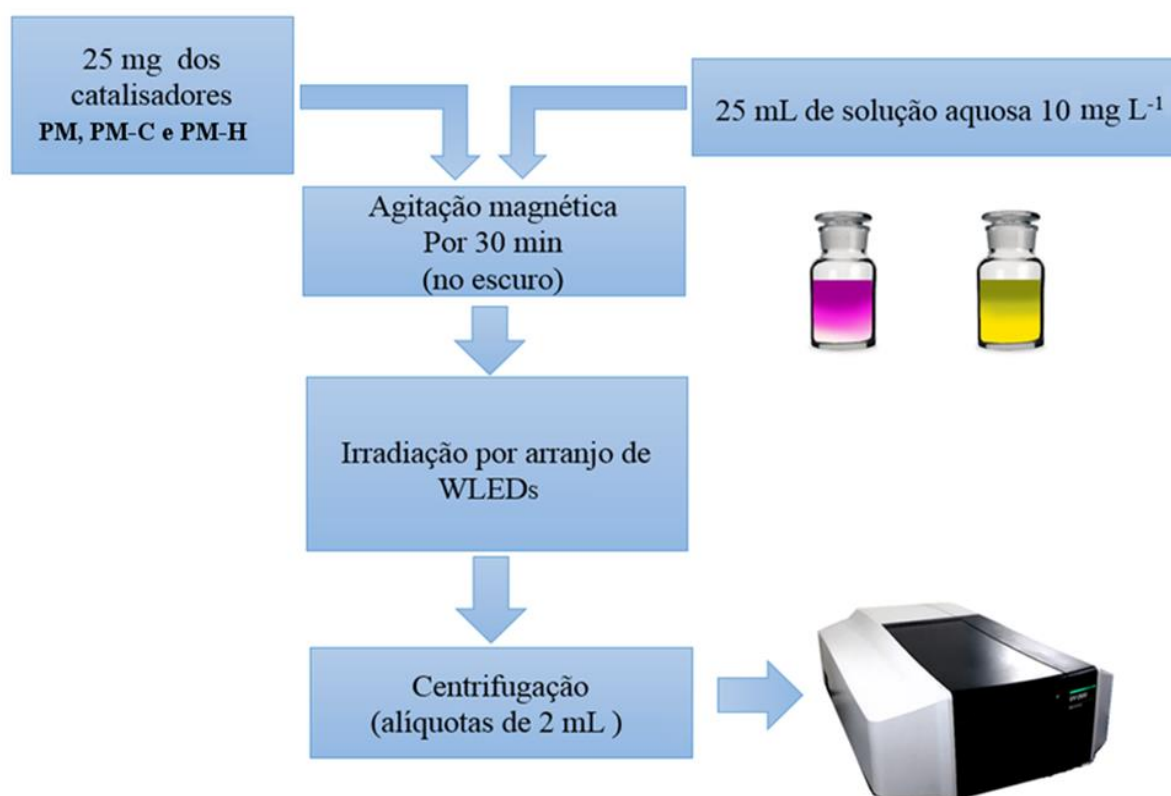


Figura 3.5. Fluxograma do ensaio fotocatalítico.

3.4 Estudo actinométrico usando o sal actinômetro de Hatchard-Parker $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$

3.4.1 Obtenção do sal actinômetro de Hatchard - Parker

Para obtenção do sal actinômetro foi adicionado em um béquer 20 mL de uma solução aquosa de $0,6 \text{ g mL}^{-1}$ de oxalato de potássio mono-hidratado mantida a $\pm 60 \text{ }^\circ\text{C}$ em banho-maria, em seguida foi administrado na solução 8,0 mL de solução $0,4 \text{ g mL}^{-1}$ de cloreto de ferro (III) hexahidratado. Em seguida, a solução foi resfriada em banho de gelo até atingir $5 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h sob abrigo da luz para a completa precipitação do sal. Logo após, o sobrenadante foi filtrado e o precipitado foi redissolvido em 20 mL de água a ($\pm 60 \text{ }^\circ\text{C}$), e resfriado seguindo o procedimento descrito acima. O precipitado verde-esmeralda foi filtrado em funil de Büchner e lavado com 50 mL de metanol a $5 \text{ }^\circ\text{C}$, e seco em capela, sob ventilação, por cerca de 10 min, ao abrigo da luz. O sólido granulado foi condicionado em frasco apropriado. A Figura 3.6 demonstra o esquema de síntese do sal de Hatchard-Parker. O processo de síntese do sal actinométrico $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$ está descrito no ANEXO B.

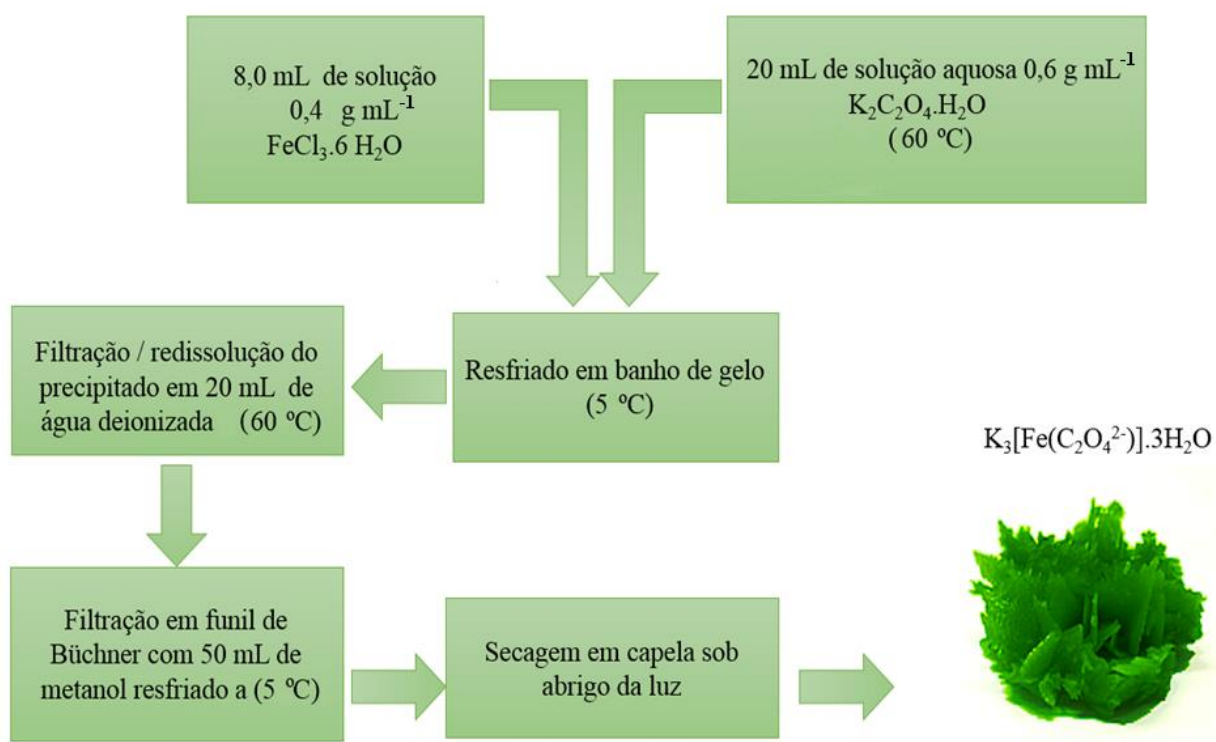


Figura 3.6. Fluxograma da síntese do sal actinômetro de Hatchard-Parker $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$

3.4.2 Determinação do fluxo de fótons e eficiência quântica aparente

Para o desenvolvimento do ensaio actinométrico representado pela Figura 3.7, foi adicionado em um reator de 10 mL uma alíquota de 5 mL da solução aquosa $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de ferrioxalato de potássio e irradiado sob o arranjo de *WLEDs* ($0,063 \text{ W}$, $645 - 430 \text{ nm}$) por 120 s. Após esse período 1 mL da solução foi administrada em 4 mL de uma solução aquosa $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de 1,10- fenantrolina e diluída em 20 mL de água deionizada. O procedimento foi executado em triplicata e a absorbância média ($ABS_{(m)}$) do complexo $\text{Fe}^{2+}/\text{Fenantrolina}$ foi obtida em λ_{max} : 510 nm (Figura 3.8). O processo de fotorredução do $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e formação do complexo tris- (1,10-fenantrolina) Ferro (II) estão descritas no APÊNDICE B.

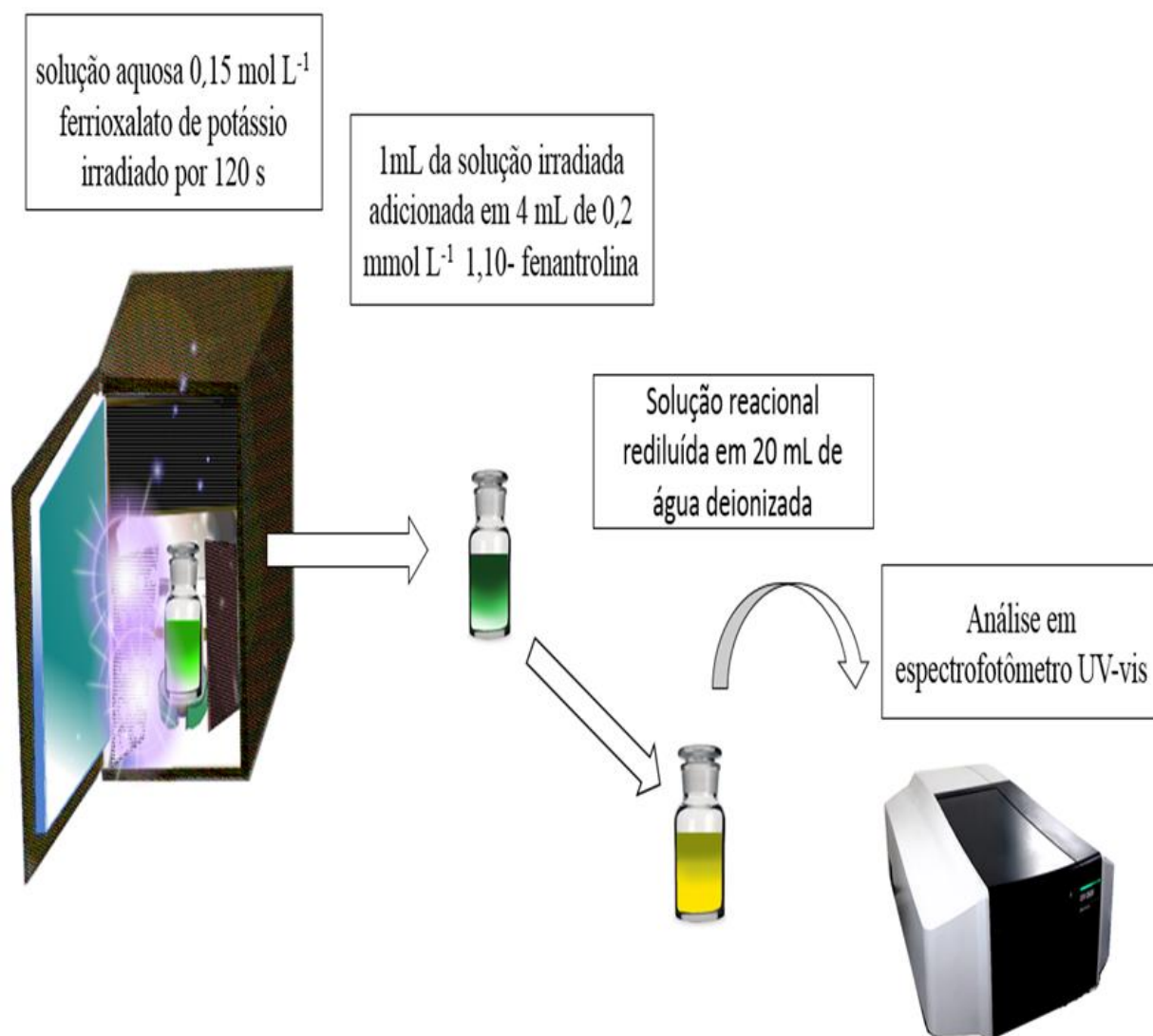


Figura 3.7. Fluxograma metodológico do ensaio actinométrico.

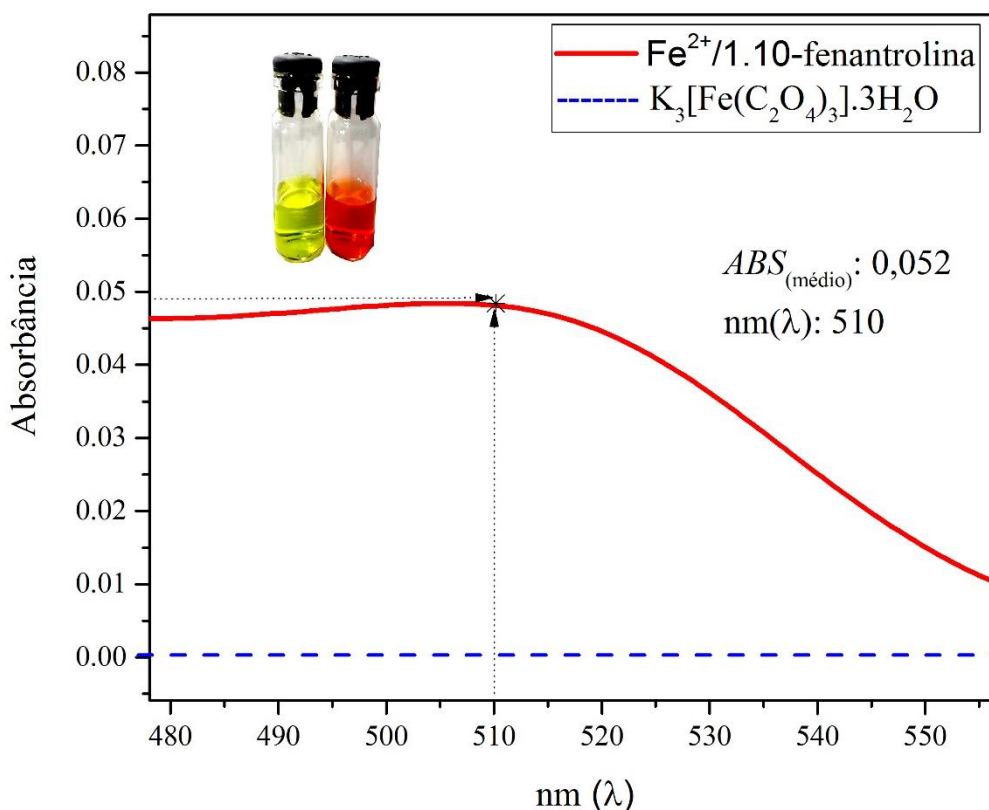


Figura 3.8. Espectros UV-Vis do complexo Fe^{2+} / Fenantrolina

O fluxo de fótons N_p produzida pelo arranjo de *WLEDs* foi calculada usando a seguinte equação (2).

$$N_{p=} \frac{ABS_{(m)} \cdot V_{(t)} \cdot V_{(r)} \cdot 120s \cdot 10^3}{\epsilon \cdot l \cdot V_{(a)} \cdot 10^3 \cdot EQ \cdot t} \tag{2}$$

Onde $ABS_{(m)}$ é a absorvância média do complexo; $V_{(t)}$ é o volume total em mL; $V_{(r)}$ o volume reacional em mL; ϵ o coeficiente de absorção molar ($11\ 103\ mol^{-1}\ cm^{-1}$); l o comprimento em cm do caminho óptico da cubeta, $V_{(a)}$ volume da alíquota; t o tempo de irradiação em segundos e EQ a eficiência quântica do ferrioxalato de potássio obtida durante sua fotorredução ($\Phi = 0,94$) [108].

Na determinação da potência do fluxo luminoso total $F_{0(total)}$ (Equação.6), determinou-se a quantidade de lux ($E_{V(lux)}$) utilizando um luxímetro da marca Arkon modelo KR812, após obtenção dos dados referente a potência instalada do sistema ($P_{(inst.)}$) (Equação.3), utilizaram-se as seguintes expressões para obtenção do fluxo luminoso total:

$$P_{(inst.)} = I \cdot A \quad (3)$$

$$\Phi_{V(lm)} = E_{V(lux)} \cdot A_{(m^2)} \quad (4)$$

$$\delta = \frac{\Phi_{V(lm)}}{P_{(inst.)}} \quad (5)$$

$$F_{0(total)} = \frac{E_{V(lux)} \cdot A_{(m^2)}}{\delta} \quad (6)$$

Onde $\Phi_{V(lm)}$ (Equação.4) é a quantidade de lúmens e (Equação.5) δ é a eficácia luminosa do arranjo de *WLEDs* [109; 110].

Na determinação do fluxo luminoso específico, foi necessário obter a energia do fóton $E\lambda$ na faixa entre 650 – 430 nm. Para simplificar o cálculo é necessário conhecer a contribuição do espectro eletromagnético específico para o *WLEDs* e compara-lo com a literatura. Sendo assim houve a necessidade em desenvolver um mecanismo que proporcione a caracterização do espectro de emissão do arranjo de *WLEDs*, e assim prosseguir com o cálculo.

O dispositivo foi montado em placa de fenolite e tem como detector de fótons um fotoresistor do tipo *LDR-CdS* (*Light Dependent Resistor- Cadmium Selenide*) com espectro de detecção de 710- 380 nm. A configuração VD (voltage divider) foi utilizada para a construção do transdutor e foi baseado no teorema do divisor de tensão [111; 112].

O transdutor foi adaptado a um espectrofotômetro analógico e programado para enviar sinal através dos domínios elétricos e analógico para o microprocessador Arduino Uno modelo R3 e este por fim enviar os dados através do domínio digital para processamento da informação. O esquema de construção do circuito está representado na (Figura 3.9). Para melhor compreensão do funcionamento do dispositivo veja o ANEXO C.

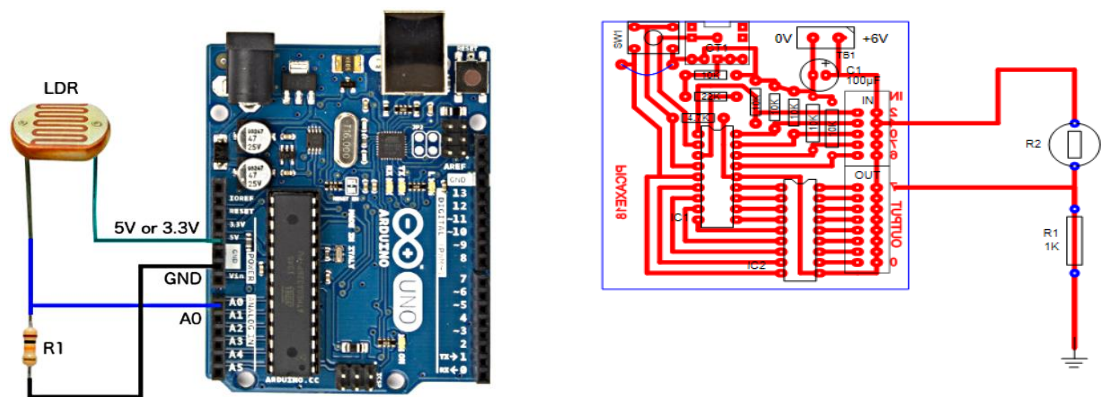


Figura 3.9. Esquema de construção e diagramação eletrônica do dispositivo.

O espectro da Figura 3.10(a) abaixo foi obtido em condutância elétrica (Ω^{-1}) em relação ao passo $0,5 \text{ nm s}^{-1}$. O resultado foi comparado com a literatura específica Figura 3.10(b) [43].

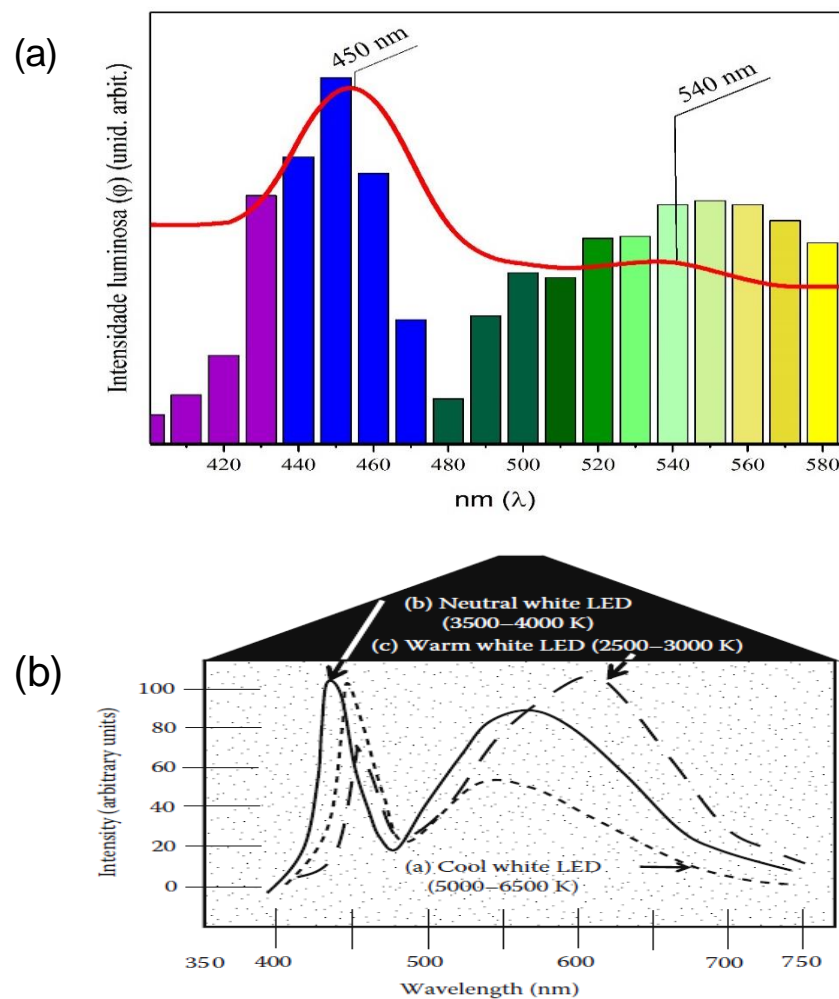


Figura 3.10. Espectro obtido através do dispositivo desenvolvido (a) e comparado com dados da literatura (b).

O espectro obtido pelo dispositivo é compatível com o espectro relativo ao WLEDs frio (5000 – 6500 K) sendo assim o comprimento de onda de maior intensidade representada no gráfico (450 nm) foi utilizado na Equação (7) por representar a região de maior incidência de energia, e pelo fato de que o material é fotoativado a comprimento de onda ≤ 530 nm).

$$E_{\lambda} = \left(\frac{h}{\nu} \right) \cdot c \cdot \left(\frac{1}{\lambda} \right) \quad (7)$$

Onde h e c são as constantes de Planck $6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$ e da luz $2,9 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ respectivamente e λ o comprimento de ondas em metros. Sendo assim, para a determinação do fluxo luminoso específico $F_{O(\text{específico})}$, utilizou-se a Equação (8) [113; 114].

$$F_{O(\text{específico})} = Np \cdot \left(\frac{V_{(B)}}{A} \right) \cdot Na \cdot \left(\frac{1 \text{ mol}}{\text{einstein}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ W} \cdot \text{s}}{j} \right) \quad (8)$$

Onde Np é o fluxo de fótons obtido através do método actinométrico, Na o número de Avogadro, $V_{(B)}$ o volume da solução actinométrica e A à área de exposição da solução actinométrica.

A eficiência quântica aparente foi determinada considerando que tanto o mecanismo de degradação do grupo cromóforo corante RB quanto do corante AM são favorecidas pela formação do par e^-/h^+ [115]. A eficiência quântica aparente do material (φ_x) durante um determinado processo pode ser expressa com base na Equação (9) [115; 116].

$$\varphi_x = \frac{\pm(d[x] \cdot dt)}{\left(\frac{d[h\nu]_{inc.}}{dt} \right)} \quad (9)$$

Onde $d[x]/dt$ é a taxa de degradação do corante e $d[h\nu]_{inc}/dt$ é a potência óptica que atravessa o reator.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização estrutural e microestrutural

4.1.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) foi empregada na indexação da fase, organização estrutural, grau de cristalinidade além da estimativa do tamanho aparente do cristalito e presença de microdeformações. Os difratogramas das amostras (a) PM, (b) PM-C e (c) PM-H, apresentados nas Figura 4.1, demonstram a presença de picos característicos para a fase cristalina cúbica do Ag_3PO_4 indexadas no padrão cristalográfico ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) n.º 200972 [117], bem como, pico discreto em 38° (*) observado nos difratogramas das amostras PM-C e PM-H referente ao plano (111) da prata metálica (Ag^0) indexadas no padrão cristalográfico n.º 64706, dispersa sobre a superfície dos materiais, provavelmente, gerada durante o tratamento térmico e hidrotermal [39; 118].

Além disso, é possível observar com referência ao plano de difração (210) no *insert* da Figura 4.1 que o difratograma referente a amostra PM-C sofre deslocamento e alargamento de todos os picos de difração para maiores valores 2θ . Tal fenômeno pode ser atribuído a redução da distância interplanar provocada, a princípio, pela deformação de natureza plástica (deformação por moldagem) e não uniforme em que a amostra PM-C sofreu durante o processo de calcinação [119; 120].

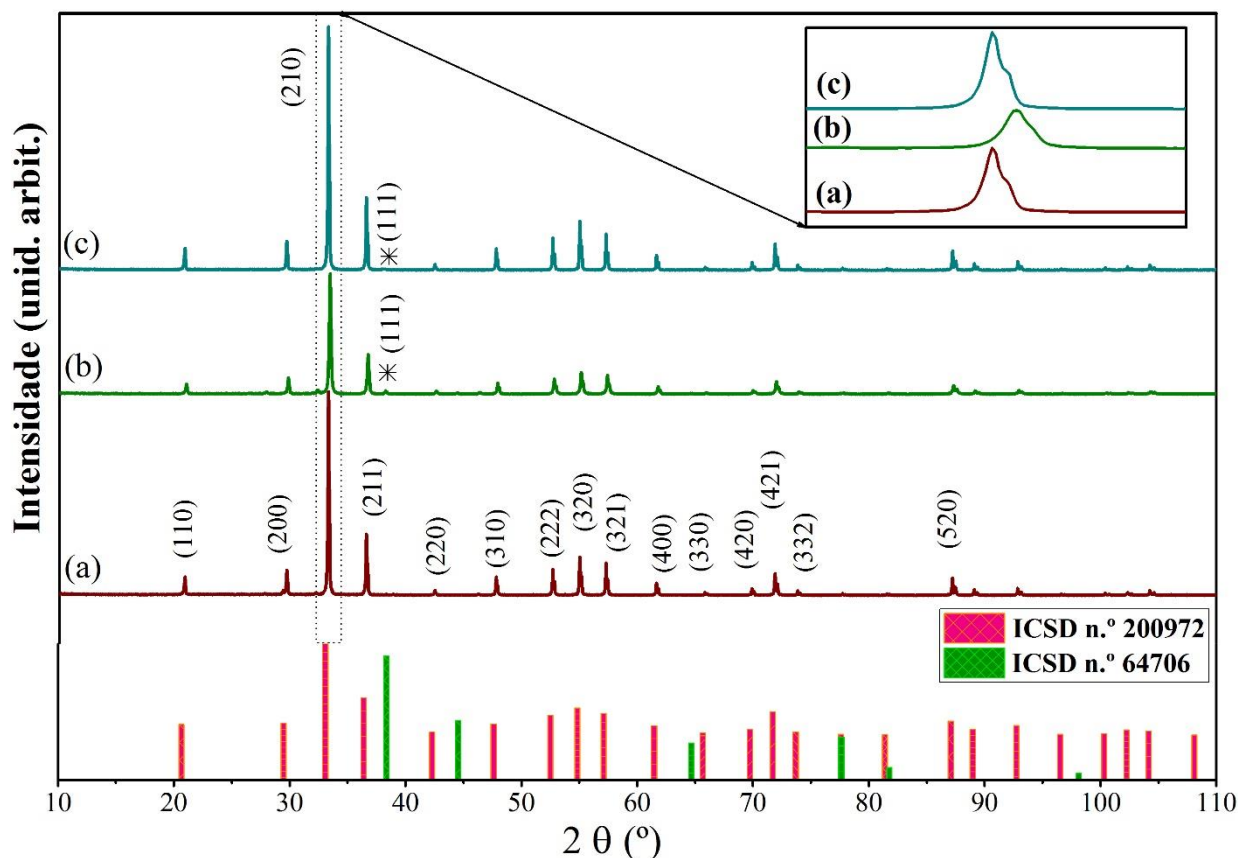


Figura 4.1. Padrões de difração de raios X das amostras: (a) PM, (b) PM-C e (c) PM-H. (d) ICSD n.º 200972 e 64706. *Insert:* deslocamento e alargamento dos picos de difração para maiores valores 2θ , tendo como referência o pico de difração referente ao plano (210).

4.1.2 Refinamento Rietveld

A conformidade do refinamento Rietveld dos padrões de difração das amostras PM, PM-C e PM-H representada nos gráficos da Figura 4.7 e associada aos índices de confiabilidade: R_p ; R_{wp} ; R_{exp} ; R_{Bragg} ; $D-W$ (estat.) e χ^2 (Tabela 4.1), propõem que as amostras refinadas apresentam estrutura cúbica de corpo centrado, grupo espacial $P\bar{4}3n$ (218), indexadas com conformidade na base de dados ICSD (n.º 200972) [118].

Ressalta-se ainda que, quando se obtém a convergência na rotina de Rietveld, os valores considerados aceitáveis dos parâmetros R_{wp} e R_{exp} devem por dedução ser inferiores a 30% e o valor de χ^2 deve ser menor que 1,7 [121]. Entretanto, três critérios complementares que podem ser utilizados para justificar um bom refinamento: (i) o ajuste linear do gráfico obtido pela convergência do perfil $y_{(observado)}$ com o perfil $y_{(calculado)}$, (ii) o parâmetro de Durdin-Watson (D-W) que indica a existência de correlação serial entre resíduos adjacentes obtidos pelo método de

Rietveld e devem ser próximo do valor 2 para correlações estatisticamente não significativas [122]

(iii) o parâmetro estrutural R_{Bragg} que, para ser confiável, deve ser $\leq 5\%$ [121].

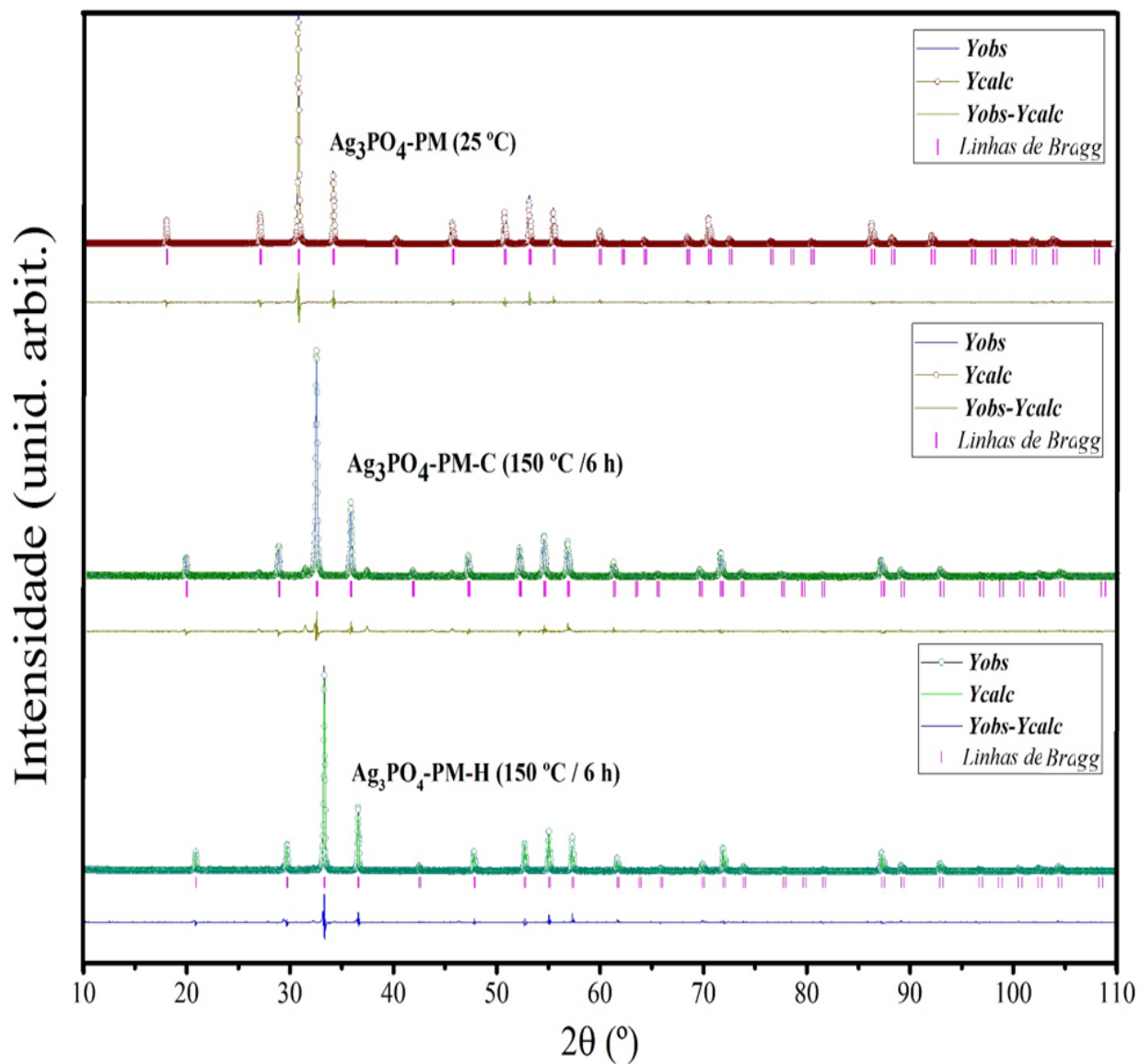


Figura 4.2. Refinamento Rietveld das amostras: PM, PM-C e PM-H

Tabela 4.1. Parâmetros de rede, célula e índices de qualidade obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras: PM, PM-C e PM-H em comparação ao padrão cristalográfico ICSD: 200972

Átomos	Wyckoff	Sítios	X	Y	Z
Amostra (PM)					
Ag	6d	-4..	0,250 00	0,000 00	0,500 00
P	2a	23.	0,000 00	0,000 00	0,000 00
O	8e	.3.	0,357 95	0,357 95	0,357 95
<i>Densidade = 6,467 g cm⁻³; *R_p: 10,5%; *R_{wp}: 10,4%; *R_{exp}: 10,41%; *R_{Bragg}: 4,87%; *χ²: 1,66; *D-W_(estat.): 1,9399; volume (Å)³: 217,24; parâmetros de célula a=b=c : 6,011(5) Å e α=β=γ: 90 °</i>					
Amostra (PM-C)					
Ag	6d	-4..	0,250 00	0,000 00	0,500 00
P	2a	23.	0,000 00	0,000 00	0,000 00
O	8e	.3.	0,359 70	0,359 70	0,359 70
<i>Densidade = 6,477 g cm⁻³; R_p: 9,75% R_{wp}: 12,5% R_{exp}: 12,5 R_{Bragg}: 3,90%; χ²: 1,00; *D-W_(estat.): 1,9404; volume (Å)³: 217,45; parâmetros de célula a=b=c : 6,013(5) Å e α=β=γ: 90 °</i>					
Amostra (PM-H)					
Ag	6d	-4..	0,250 00	0,000 00	0,500 00
P	2a	23.	0,000 00	0,000 00	0,000 00
O	8e	.3.	0,356 17	0,356 17	0,356 17
<i>Densidade = 6,451 g cm⁻³; R_p: 10,7% R_{wp}: 13,2% R_{exp}: 9,92% R_{Bragg}: 4,24%; χ²: 1,77; *D-W_(estat.): 1,9427; volume (Å)³: 217,20; parâmetros de célula a=b=c : 6,011(2) Å e α=β=γ: 90 °</i>					
ICSD: 200972					
Ag	6d	-4..	0,250 00	0,000 00	0,500 00
P	2a	23.	0,000 00	0,000 00	0,000 00
O	8e	.3.	0,351 23	0,351 23	0,351 23
<i>Densidade = 6,405 g cm⁻³; volume (Å)³: 217,03; parâmetros de célula a=b=c: 6,009(6) Å e α=β=γ: 90 °</i>					

* R_p= fator de perfil; *R_{wp}= fator de perfil ponderado; *R_{exp}= fator de perfil ponderado esperado;

*R_{bragg}= fator de Bragg; χ²= (fator de ajuste) e ; *D-W_(estat.)= parâmetro de Durbin-Watson.

Usando os parâmetros de célula e de rede derivados do Refinamento Rietveld, a célula unitária apresentada na Figura 4.3 pôde ser modelada usando o *software* VESTA© versão (3.3.2) [123]. Nesta estrutura modelada, os átomos Ag e P estão coordenados com quatro átomos de oxigênio, resultando em *clusters* tetraédricos de $[AgO_4]$ e $[PO_4]$.

Na Figura 4.4 cada *cluster* de $[PO_4]$ com ângulos de ligação (δ) ($O-P-O$) $\cong 109,5^\circ$ tem em sua vizinhança três aglomerados de $[AgO_4]$ com dois ângulos de ligação (γ) ($P-O-Ag$) $\cong 106,4^\circ$ e (ε) ($Ag-O-Ag$) $\cong 101,8^\circ$ ligados por átomos de oxigênio. A existência de dois ângulos de ligação: (α) e (β) ambos ($O-Ag-O$) $\cong 150,3^\circ$, indicam que os aglomerados $[AgO_4]$ são altamente distorcidos na rede, como consequência do efeito indutivo causado pela alta eletronegatividade dos *clusters*, $[PO_4]$ [85; 124]. Não ocorreram variações consideráveis nos ângulos e comprimento de ligação das amostras analisadas.

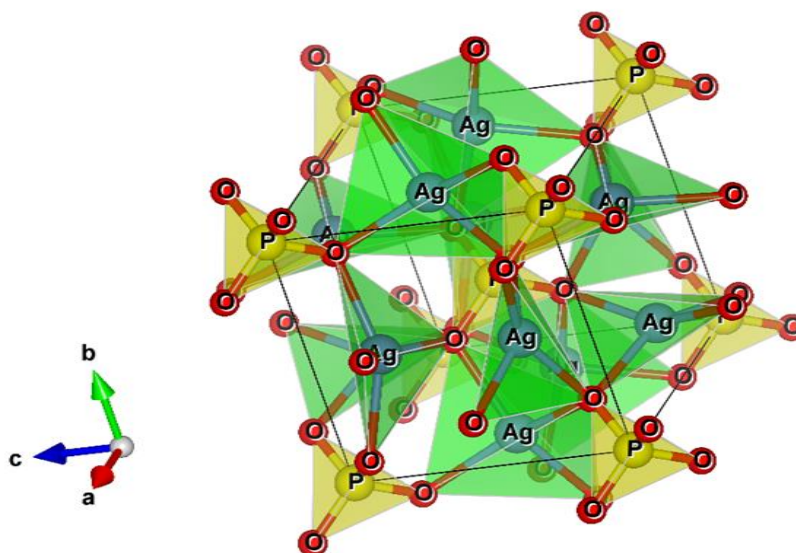


Figura 4.3. Célula unitária dos cristais de Ag_3PO_4 .

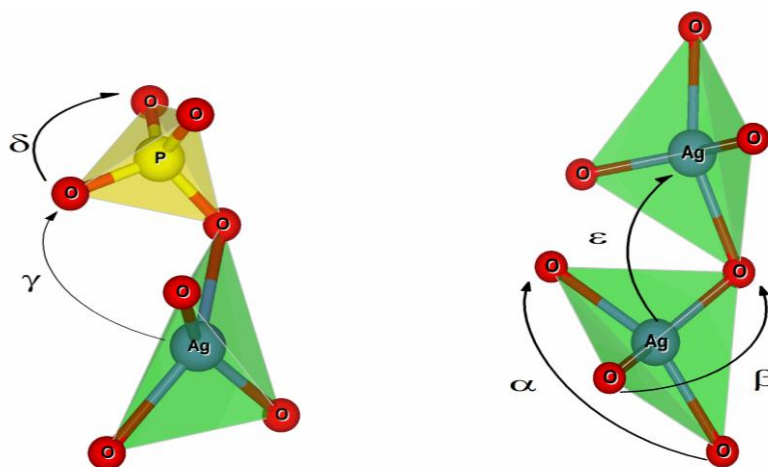


Figura 4.4. *Clusters* de $[AgO_4]$ e $[PO_4]$ e seus respectivos ângulos de ligação.

Quando os materiais sintetizados são propensos a cristalização imperfeita, a combinação do método de Rietveld, associado com modelo de forma de perfil do pico de difração é extremamente útil. O estudo das imperfeições estruturais por difração de raios X de pó é conhecido como análise de perfil de linha ou análise microestrutural [125]. Essa técnica baseia-se na análise do desvio da cristalinidade dos materiais policristalinos, gerada pela influência do tamanho de cristalito, tensões (*stress*) da rede cristalina sobre o perfil do difratograma [126–128].

4.1.3 Análise microestrutural das amostras Ag_3PO_4 sintetizadas

Os parâmetros microestruturais afetam diretamente a forma e a largura do perfil de difração, podendo ser atribuída a duas causas principais: o tamanho do cristalito e as microdeformações do retículo cristalino [129]. Nesse sentido, os alargamentos das linhas de difrações podem ser utilizados como um indicador da cristalinidade da amostra do material [130].

A largura a meia altura (FWHM ou $2W_h$) pode ser atribuída à somatória das larguras provenientes dos efeitos intrínsecos da amostra e das aberrações instrumentais, isto é:

$$2W_h = 2W_{(\text{intrínseco})} + 2W_{(\text{instrumental})} \quad (10)$$

O alargamento intrínseco é considerado como a soma dos alargamentos derivado das contribuições tanto dos tamanhos dos cristalitos quanto das microdeformações do retículo:

$$2W_{(\text{intrínseco})} = 2W_{(\text{tamanho})} + 2W_{(\text{defeitos})} \quad (11)$$

Para obtenção do tamanho aparente de cristalito e estimativa das microdeformações aparentes, utilizou-se a função matemática pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting modificada (TCHZ-pv) descrita na Equação (12). A função (TCHZ-pv) é uma extensão da pseudo-Voigt, contudo, a gaussiana adquire uma função H_G diferenciada Lorentziana H_L e a fração Lorentziana η é descrita em função de H_G e H_L permitido assim correlacionar os alargamentos físicos de cada fase refinada [131].

$$TCHZ-pv = \eta^o L + (1-\eta^o)G \quad (12)$$

)

Onde

$$\eta^o = 1,366\ 03q - 0,477\ 19q^2 + 0,111\ 6q^3 \quad (13)$$

)

E

$$q = HL/H \quad (14)$$

)

Sendo que

$$H = (H_G^5 + AH_G^4H_L + BH_G^3H_L^2 + CH_G^2H_L^3 + DH_G + H_L^4H_L^5)^{1/5} \quad (15)$$

)

Os valores de $A = 2,692\ 69$, $B = 2,428\ 43$, $C = 4,471\ 63$ e $D = 0,078\ 42$ são conhecidas como constantes de normalização, e as componentes de Gauss (H_G) e de Lorentz (H_L) da largura total à meia altura são então definidas pelas equações (16) e (17) [132].

$$\Gamma_G = (U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W + Z/\cos^2 \theta)^{1/2} \quad (16)$$

)

$$\Gamma_L = X \operatorname{tg} \theta + Y/\cos \theta \quad (17)$$

)

Os parâmetros Z e Y das equações (16) e (17) variam com $(1/\cos\theta)$ e estão correlacionados com o tamanho de cristalito por meio da equação de Scherrer, e os parâmetros U e X , que variam com $\operatorname{tg}\theta$ e estão correlacionados com as microdeformações da rede.

A função TCHZ-pv pode apresentar algumas complicações. Isso devido à grande quantidade de parâmetros altamente correlacionados (U, V, W, Z, X, Y) que de fato tornam trabalhosa a convergência durante a rotina de Rietveld. Entretanto, a sua aplicação pode ser significativamente simplificada, se um refinamento prévio de um padrão for realizado.

Nesse sentido, o padrão de difração utilizado para obtenção das contribuições instrumental $2W$ (instrumental) foi o CeO_2 , que foi submetido ao refinamento Rietveld, demonstrado na Figura 4.5

e ao término da convergência se pôde extrair os parâmetros: $U = 0,003\ 35$, $V = -0,000\ 38$, $W = 0,009\ 66$, $X = 0,007\ 91$ e $Y = 0,093\ 98$.

Os parâmetros de qualidade do refinamento o padrão de óxido de Cério foram: $R_p = 12,7$; $R_{wp} = 15,9$; $R_{exp} = 9,35$; $*R_{Bragg} = 4,40$ $\chi^2 = 1,35$ e $*D-W_{(estat.)} = 1,9334$

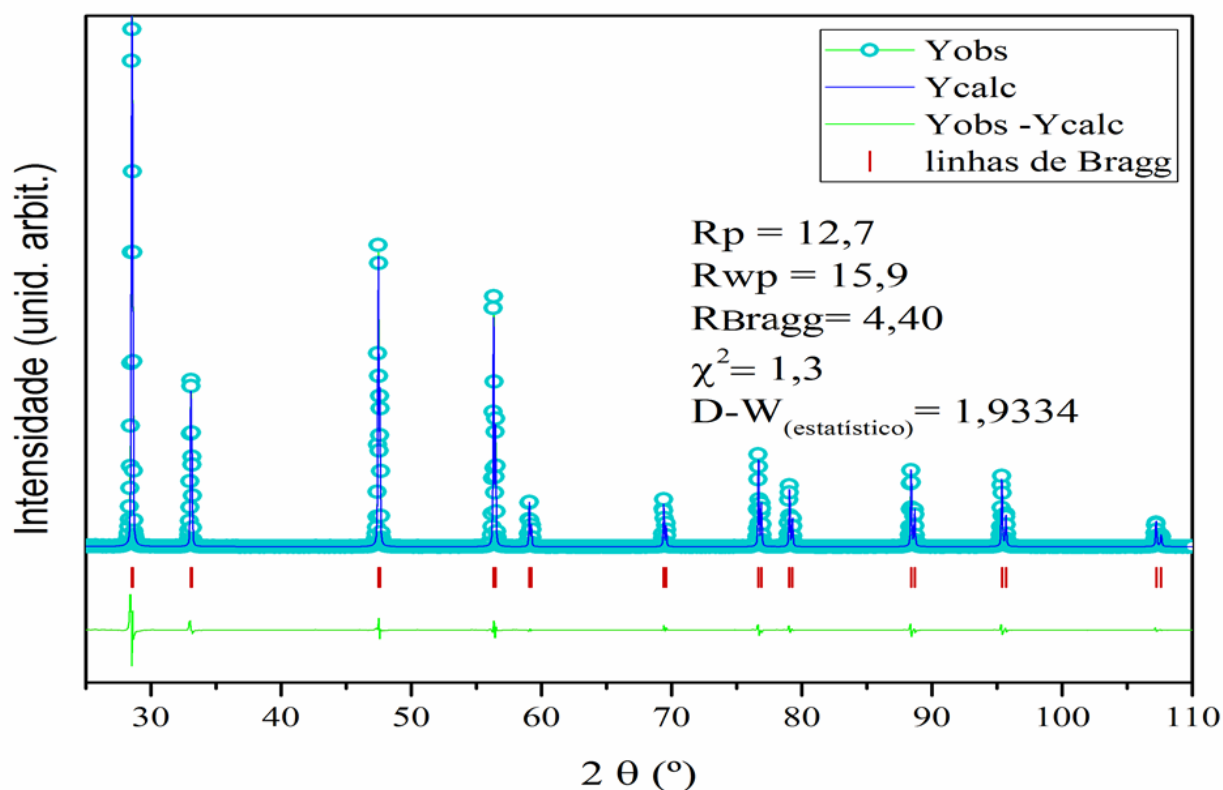


Figura. 4.5. Refinamento Rietveld do padrão de difração CeO_2 .

4.1.4 Método de Williamson- Hall (W-H)

Em 1953, Williamson e Hall propuseram um método baseado na construção de um gráfico a partir da equação (18), que permite a separação das contribuições relacionadas ao tamanho médio de cristalitos e microdeformação, extraídas da análise do perfil de difração, considerando as ordens de reflexão [126].

$$\beta \frac{\cos(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{D} + 4\langle\epsilon\rangle \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \quad (18)$$

Sendo D a estimativa do tamanho aparente do cristalito e $\langle \varepsilon \rangle$ a deformação da rede. O método de Williamson-Hall (W-H) é uma representação gráfica em que $\beta \cos(\theta) / \lambda$ está em função de $\sin(\theta) / \lambda$. Após a coleta dos pontos, se emprega a regressão linear para a obtenção do tamanho aparente do cristalito que é extraído da interceptação em y e os valores referente as microdeformações aparente da rede (η^{**}) é extraído da inclinação da reta. $\eta^{**} = 4\langle \varepsilon \rangle$ é denominado de microdeformações aparente de Stokes [133].

Os gráficos representados na Figura 4.6 e obtidos pelo método de W-H demonstra que a amostra PM e PM-C (Figura 4.6 a-b) apresentam significativo grau de dispersão dos pontos em torno do ajuste linear em relação às amostras PM-H (Figura 4.6 (c)) sugerindo qualitativamente a presença de um alto grau de anisotropia de tensão [134]. Esse efeito está relacionado ao alargamento do pico de difração ocasionado pelas microdeformações, corroborando com a teoria da dispersão fundamental já que é de se esperar que a contribuição do tamanho sobre o alargamento do pico seja de natureza uniforme, enquanto, a contribuição do aumento das microdeformações é diretamente proporcional no espaço recíproco (Tabela 4.2) [135].

A inclinação positiva do ajuste linear sugere que o alargamento do pico de difração está relacionado a prevalência do efeito das microdeformação sobre o efeito do tamanho de cristalito [136].

Com relação ao perfil da amostra PM-H a Figura 4.6 (c) exibe uma menor dispersão dos pontos em torno do ajuste linear, demonstrando que os efeitos hkl -anisotrópicos são ligeiramente discretos em comparação as amostras PM e PM-C, sendo assim se espera que o diâmetro dos cristalitos seja o mesmo em todas as direções hkl -anisotrópico, esse efeito de ajuste tem consequência direta na morfologia das partículas, pois sugere que a estrutura apresente um perfil morfológico ligeiramente esférico [137].

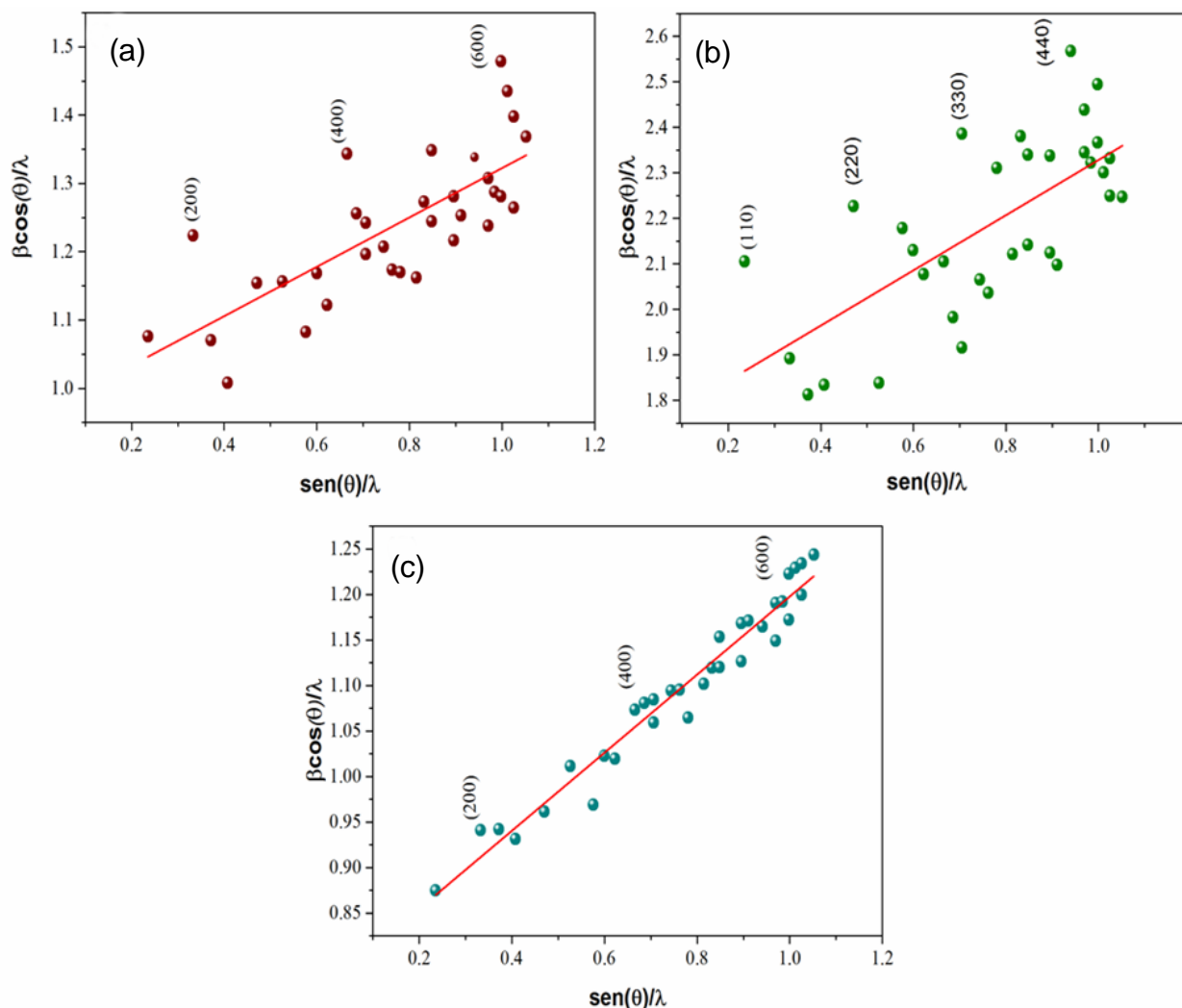


Figura 4.6. Representação gráfica do método de W-H referente as amostras analisadas: (a) PM, (b) PM-C e (c) PM-H.

4.1.5 Refinamento Rietveld (refinamento dos coeficientes harmônicos esféricos)

A distribuição do tamanho aparente de cristalito das amostras PM, PM-C e PM-H foram obtidos através do refinamento Rietveld (Figura 4.7) associado ao uso de combinações lineares de harmônico esférico para análise do alargamento do perfil do pico de difração, haja vista que o fenômeno de expansão do tamanho anisotrópico Lorentziana, está relacionada com a distribuição do tamanho aparente do cristalito em relação a cada vetor da rede recíproca (Tabela 4.2) [138; 139].

De fato, a contribuição do tamanho de cristalito sobre o perfil de difração pode se extraída do alargamento $2W_{(intrínseco)}$, uma vez que o efeito do tamanho sobre o perfil se apresenta como uma amplitude integral β_S conforme apresentado no esquema da Figura 4.7, desse modo, podendo ser deduzida em termos de distribuição normalizada do comprimento da coluna $(pv)L$ (Equação 19) que o tamanho aparente médio de cristalito é perpendicular ao plano de espalhamento e tem uma interpretação física bem definida [104].

$$\langle D \rangle_V = \int_0^\infty L \cdot (pv)L \cdot dL \quad (19)$$

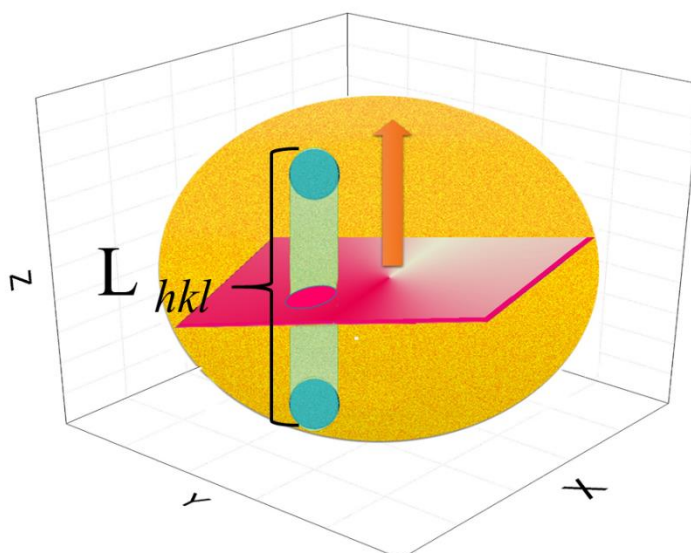


Figura 4.7. Esquema para interpretação do tamanho aparente de cristalito.

A relação entre o tamanho aparente de cristalito e as dimensões físicas dos domínios coerente não são diretamente proporcionais; com isso, deve-se interpretar uma “forma média do cristalito” como esférica para eventualmente poder relacionar o diâmetro do tamanho aparente de cristalito em razão das diferentes difrações de Bragg.

A partir do refinamento dos coeficientes harmônicos esféricos: K00, K41, K61, K62 e K81 de ordem 8 e classe de Laue $m\bar{3}m$, foi possível obter o gráfico da distribuição do tamanho aparente de cristalito e o contorno em 3D da forma aparente do cristalito utilizando o programa Gfourier© versão (04.06) (Figura 4.8).

A média global do tamanho aparente das amostras foram: PM 103,4 nm ($\pm 9,5$), PM-C 56,7 nm ($\pm 4,6$) e PM-H 123,8 nm ($\pm 3,0$). Vale ressaltar que os desvios-padrão que aparecem no

tamanho aparente do cristalito e as microdeformações aparente (discutida na página n.º 57), são calculados usando as diferentes direções da rede recíproca, logo, é uma medida do grau de anisotropia, não do erro estimado.

É importante enfatizar, que há uma correlação entre o tamanho aparente de cristalito, obtidos através do refinamento dos coeficientes harmônicos esféricos com a distribuição dos pontos em torno do ajuste linear da Figura 4.5, obtidos pelo método de W-H. Em suma, os pontos acima do ajuste linear no gráfico de W-H sugere o estreitamento do cristalito na localização dos planos mais ascendentes ao ajuste linear [140], tal qual, o mesmo efeito de estreitamento do cristalito em determinados planos (\clubsuit) é observado no tamanho aparente do cristalitos das amostras PM, PM-C e PM-H, em relação a cada plano cristalográfico representado na tabela 4.2.

Tabela.4.2. Tamanho aparente do cristalito em angström e posição planar (hkl) extraída do arquivo microestrutural (extensão .mic) correspondente ao ajuste dos padrões de difração de raios X das amostras: PM, PM-C e PM-H.

Tamanho aparente do cristalito (\AA)			Posição Planar
PM	PM-C	PM-H	(hkl)
925,8	\clubsuit 578,2	1248,7	(110)
\clubsuit 793,4	603,3	\clubsuit 1204,3	(200)
957,2	639,7	1221,3	(210)
937,2	598,1	1260,2	(211)
925,8	\clubsuit 578,2	1248,7	(220)
913,6	647,9	1209,1	(310)
842,1	522,8	1311,6	(222)
950,6	609,1	1235,8	(320)
933,9	592,2	1256,8	(321)
\clubsuit 793,4	603,3	\clubsuit 1204,3	(400)
873,7	637,5	1205,8	(410)
925,8	\clubsuit 578,2	1248,7	(330)
926,5	652,9	1212,2	(411)
957,2	639,7	1221,3	(420)

962,2	632,8	1233,2	(421)
864,6	537,6	1297,9	(332)
937,2	598,1	1260,2	(422)
940,9	595,4	1241,6	(430)
930,8	586,8	1253,8	(431)
848,8	628,4	1204,8	(510)
896,5	561,1	1280,6	(432)
938,4	649,4	1213,2	(520)
954,5	650,0	1219,9	(520)
925,8	536,3	1248,7	(521)
861,5	♣578,2	1301,2	(440)
956,9	621,8	1230,3	(433)
954,7	616,4	1238,5	(530)
887,5	552,6	1282,4	(531)
833,5	603,3	1204,3	(442)
♣793,4	621,9	♣1204,3	(600)
935,9	595,3	1258,9	(610)
867,8	636,2	1205,9	(532)
913,7	647,9	1209,1	(611)

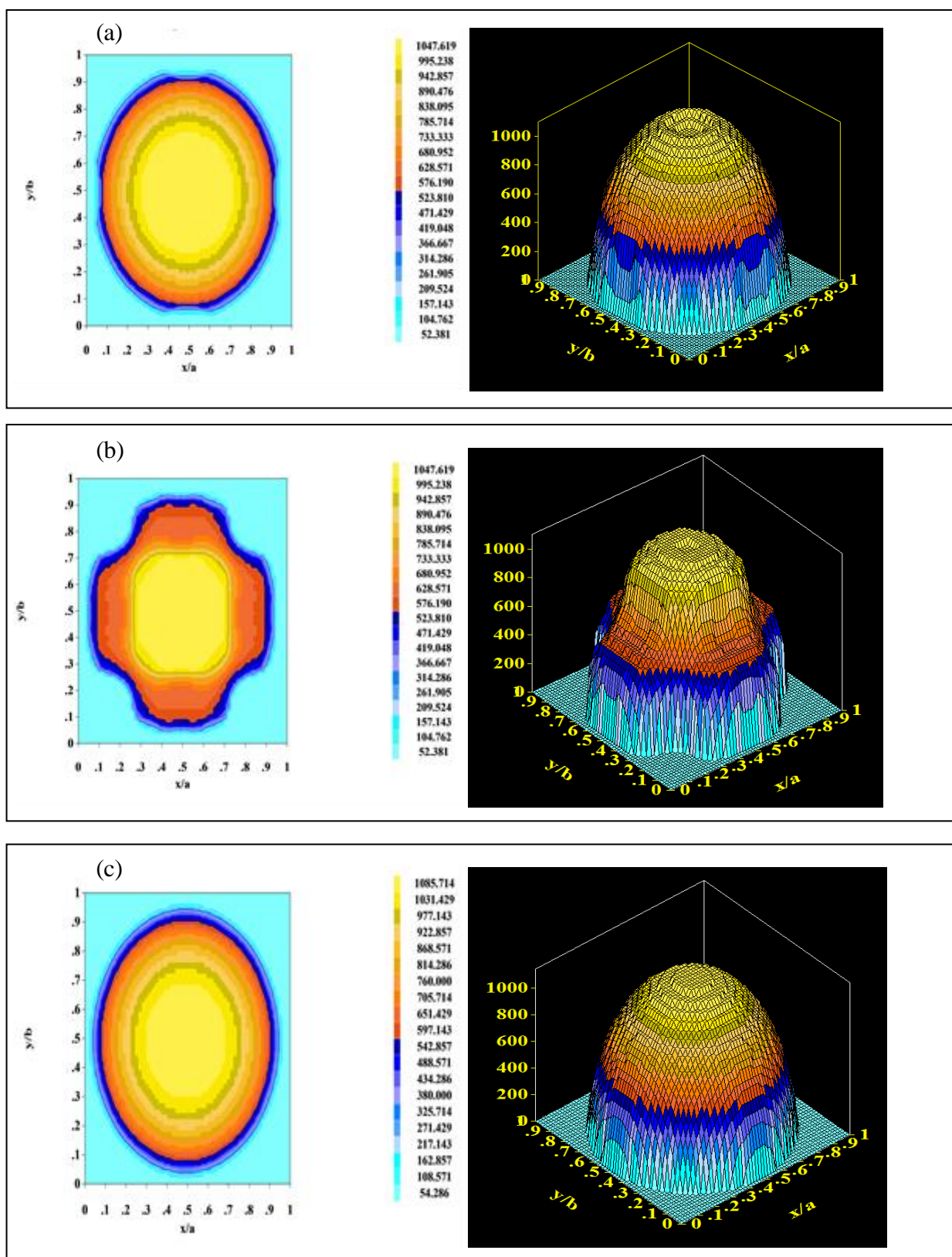


Figura. 4.8. Diagrama e contorno 3D da forma aparente dos cristalitos obtidos a partir do refinamento dos coeficientes harmônicos esféricos dos padrões de DRX das amostras (a) PM, (b) PM-C e (c) PM-H.

O perfil intrínseco de uma reflexão particular devido a um efeito de tensão tem uma amplitude integral, sendo assim as microdeformações aparente definida no método RR corresponde a 1/4 da microdeformação aparente definida por Stokes e Wilson [104].

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\eta}{4} \quad (20)$$

A amostra PM-C apresentou um aumento significativo nas microdeformações de rede $\langle \varepsilon \rangle = 5,03 (\pm 0,0034)$ em relação às amostras PM $\langle \varepsilon \rangle = 2,07 (\pm 0,0012)$ e PM-H $\langle \varepsilon \rangle = 1,4 (\pm 0,0015)$, isso se deve ao transporte de massa que expande a tensão capilar na região de contato entre as partículas no decorrer da sinterização do material é facilitado pelos defeitos de linha (discordâncias) [141; 142].

Durante o tempo de calcinação ocorreu a diminuição do tamanho de cristalito induzida pela difusão de matéria e vacâncias através do *bulk* e dos contornos para a zona de contato das partículas, decerto, justificando a contração da estrutural a dada temperatura (Figura 4.9) [142–145].

Para a amostra PM-H ocorreu um aumento no tamanho do cristalito e redução no parâmetro η influenciada pela dissolução e recristalização sofrida pela amostra durante o processo hidrotermal, como resultado, a amostra apresentou alta cristalinidade (organização estrutural) em virtude das condições mais energéticas que o método proporciona durante o processo de síntese [146].

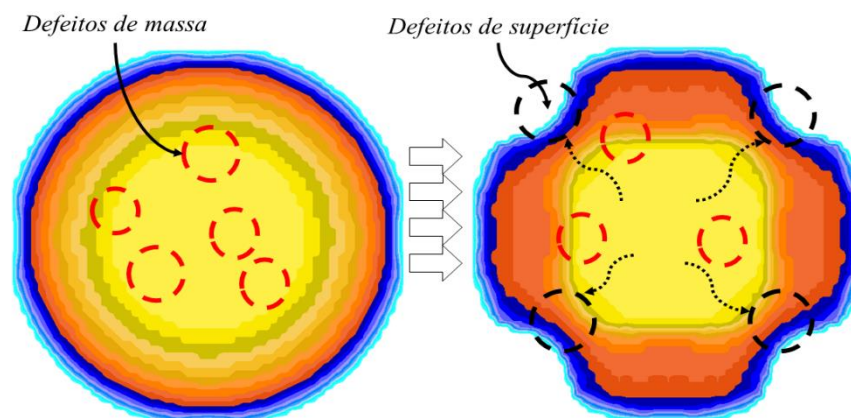


Figura 4.9. Mecanismo de difusão de matéria e vacâncias através do *bulk*.

4.1.6 Determinação do grau de preferência de orientação parcial utilizando o método March-Dollase (M-D) e refinamento quantitativo e refinamento quantitativo de fases

Praticamente todos os materiais policristalinos demonstram algum grau de orientação preferencial de seus cristalitos, esse efeito se deve às forças envolvidas no processo de crescimento do material cristalino. Assim, a análise da preferência de orientação (propriedade textural) é de grande importância, por apresentar informações essenciais sobre características do material [147–149].

Na abordagem do método de March-Dollase a função é voltada para descrever a fração de cristalitos em que os vetores da rede recíproca hkl estão paralelos a superfície da amostra n , A equação (20) pode ser introduzida em programas de computador utilizando o refinamento do parâmetro r dentro da rotina de Rietveld para obtenção do grau de orientação preferencial [147].

Em termos práticos, o grau de orientação preferida ($0 \leq \eta^* < 100\%$) utilizando no método M-D pode ser empregada de duas formas diferentes: (i) se o efeito da orientação preferencial for parcial, a melhor solução é dada pela aplicação do método de Rietveld para todo o padrão de difração, (ii) No caso de uma forte orientação preferencial (caracterizada quando as linhas de difração são drasticamente suprimidas) a aplicação do refinamento Rietveld torna-se complicada e inviável.

Sendo assim, o padrão de difração obtido das amostras PM, PM-C e PM-H se enquadram na proposta de que a orientação preferencial é de natureza parcial e pode ser obtida por refinamento Rietveld [147]. As funções modificadas do método e implementadas no programa Fullprof está descrito no ANEXO D

$$\eta^* = \left[\frac{(1-r)^3}{1-r^3} \right]^{1/2} \quad (21)$$

Como demonstrado na Tabela 4.3 a amostra PM com relação ao plano (100) apresentou grau de orientação preferencial parcial maior em relação ao plano (110), resultado esse sugere que grandes parcelas das partículas apresentem em sua morfologia a predominância da face {100}, após a amostra PM ser submetida a calcinação, ocorreu redução no parâmetro η^* para o plano (100) em relação ao plano (110). Tal evento pode estar relacionado a mudança na morfologia das partículas e favorecimento da formação da face {110} em detrimento as demais faces.

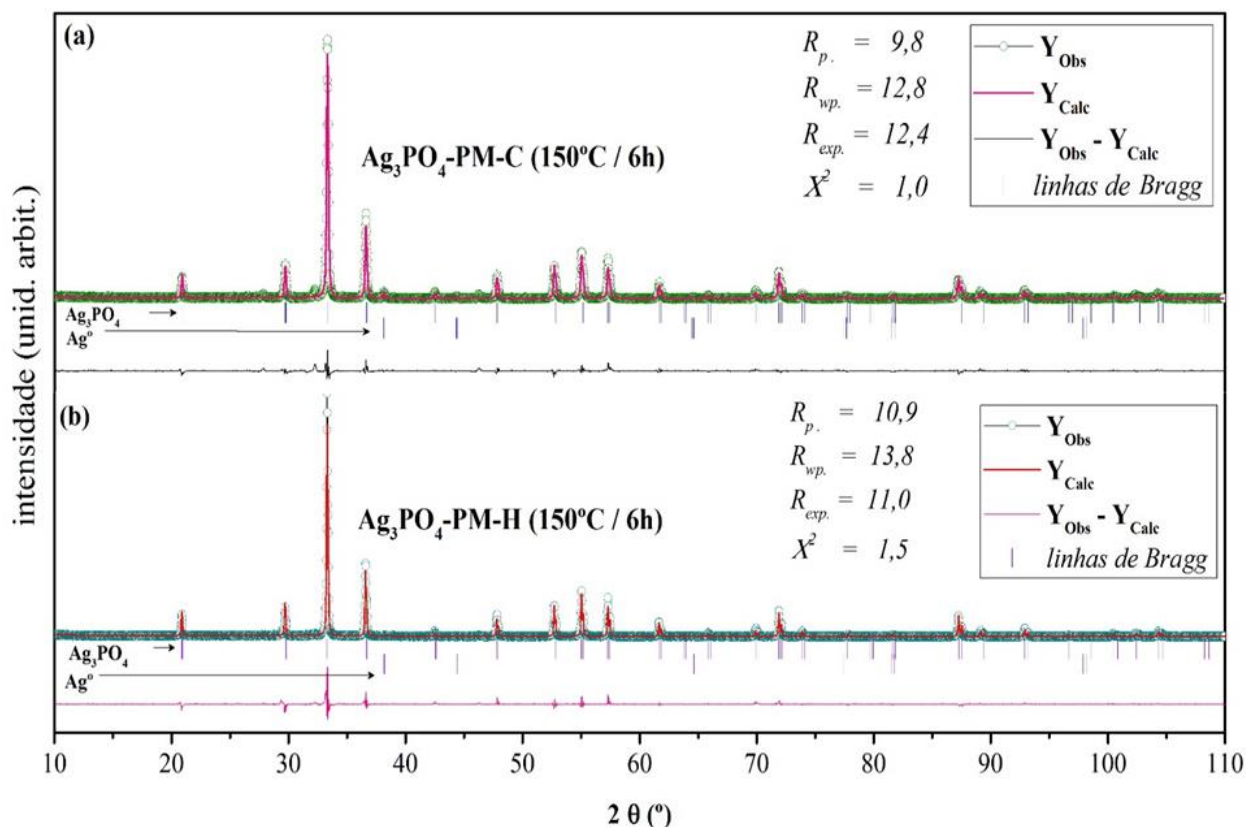
Quando a amostra PM é submetida a tratamento hidrotermal a 150 °C por 6 h os parâmetros η^* para os planos (100) e (110) preservaram a mesma tendência observada para a amostra PM.

Tabela 4.3. Grau de orientação preferencial parcial das amostras: PM, PM-C e PM-H.

Amostra	η^* % (110)	η^* %(100)
PM	59	65
PM-C	76	72
PM-H	51	56

A análise quantitativa, através do método de Rietveld, é um aparato ideal para a caracterização das fases existentes em uma amostra, A rotina é baseada na comparação do padrão de difração de raios X observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas das fases presentes. Após a preparação das amostras, todas as medidas e todos os cálculos podem ser feitos automaticamente ou de forma sequenciada.

A Figura 4.10 foi obtida através de refinamento quantitativo e demonstraram que as amostras apresentaram proporções massivas de 98,0% (Ag_3PO_4) / 2,0 % (Ag^0) para a amostra PM-C e 99,5% (Ag_3PO_4) / 0,5 % de (Ag^0) para a amostra PM-H. Haja vista, que para a amostra PM não foi possível estimar a presença de prata metálica em quantidade significativa. A função do método e implementado no programa Fullprof está descrito no ANEXO D.



4.10. Análise quantitativa via Refinamento Rietveld das amostras: (a)PM-C e (b) PM-H.

4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica para estimativa da ordem estrutural local ou a ordem estrutural a curto alcance de sólidos [150; 151]. Na Figura 4.11 é possível verificar que há a presença de 8 modos vibracionais ativos no espectro Raman, característicos do grupo fosfato $[\text{PO}_4]$. Vale ressaltar que o Ag_3PO_4 possui 18 modos vibracionais Raman ativos, conforme equação $\Gamma = 2A_1 + 4E + 12T_2$ [85]. Entretanto, alguns apresentam dificuldades de identificação em decorrência da sobreposição de bandas ou ainda por apresentar baixa intensidade [85; 152].

A banda intensa e estreita localizada em 906 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico do oxigênio terminal dos *clusters* de $[\text{PO}_4]$, as bandas de baixa intensidade exibidas em 956 e 1000 cm^{-1} estão relacionados aos estiramentos assimétricos do *cluster* $[\text{PO}_4]$, também foram encontradas bandas alargadas em 406 e 552 cm^{-1} referente a flexão do *cluster* de $[\text{PO}_4]$. A banda localizada em 717 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico das ligações P-O-P [153]. Por fim, bandas bem definidas em 86 e 239 cm^{-1} relacionados à rotação ou translação dos modos externos do grupo $[\text{PO}_4]$ [85; 154].

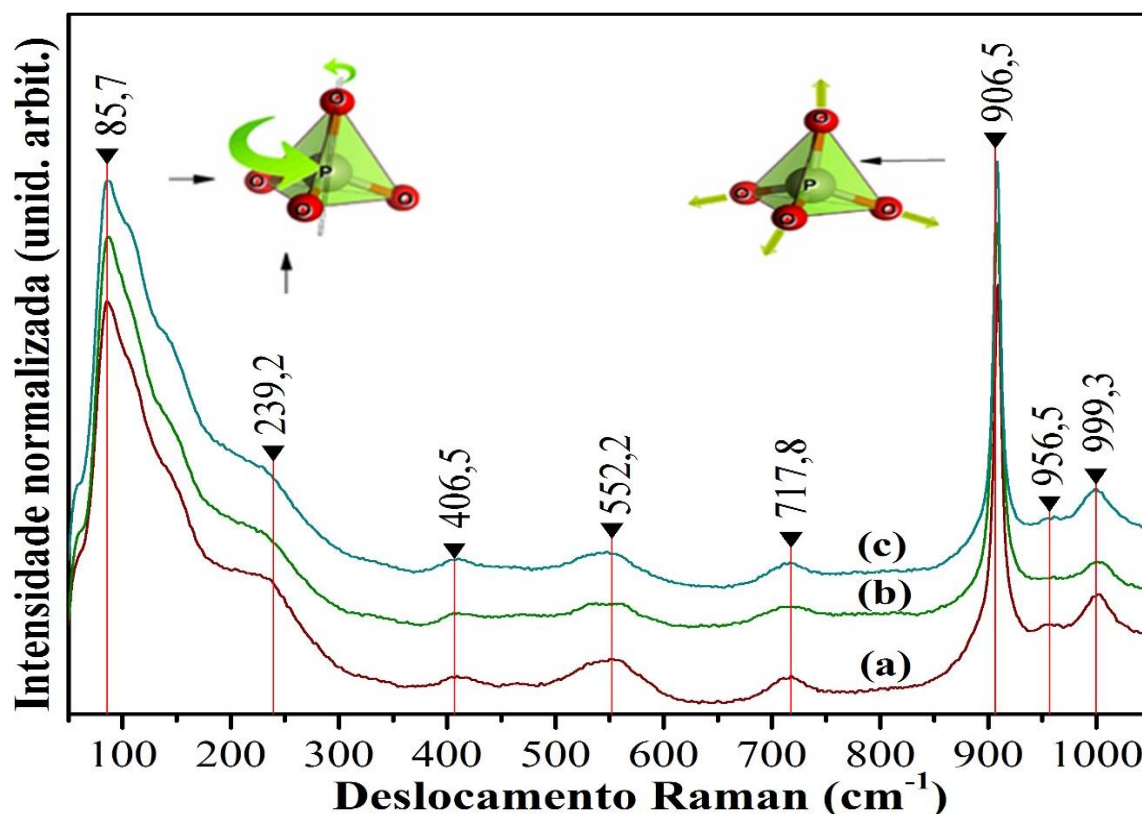


Figura 4.11. Espectros Raman das amostras PM (A), PM-C (B) e PM-H (C).

4.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada na identificação dos grupos característicos das amostras de Ag_3PO_4 . A Figura 4.12 ilustra que as amostras sintetizadas nesse trabalho apresentam bandas características em 1620 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento assimétrico da ligação O—H das moléculas de água, assim como, a banda exibida em 551 cm^{-1} que representam o estiramento assimétrico das ligações O=P—O e simétrico [28]. Também no mesmo espectro, observa-se a presença de três bandas curta por volta de 870 , 1015 e 1400 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo O—P—O e estiramento vibracional da dupla ligação do grupo P=O respectivamente [155; 156].

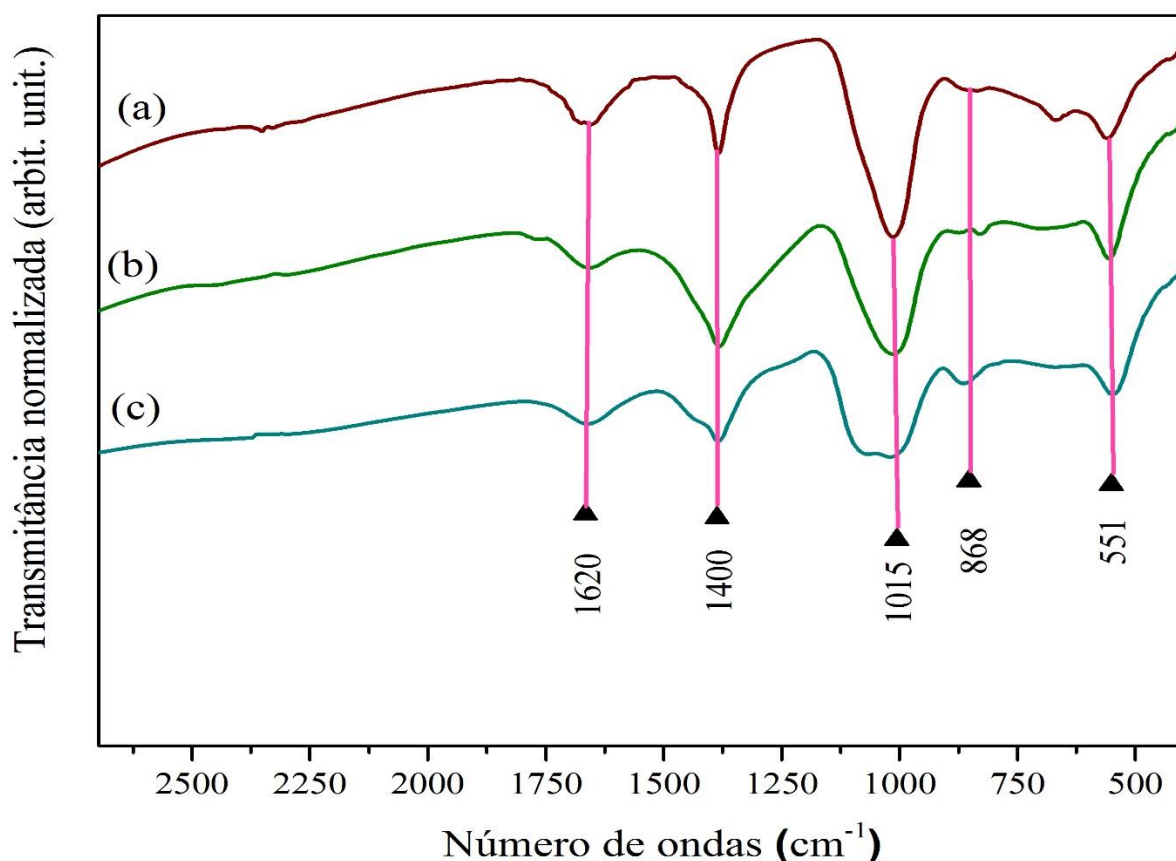


Figura 4.12. Espectros de FTIR das amostras PM (a), PM-C (b) e PM-H (c).

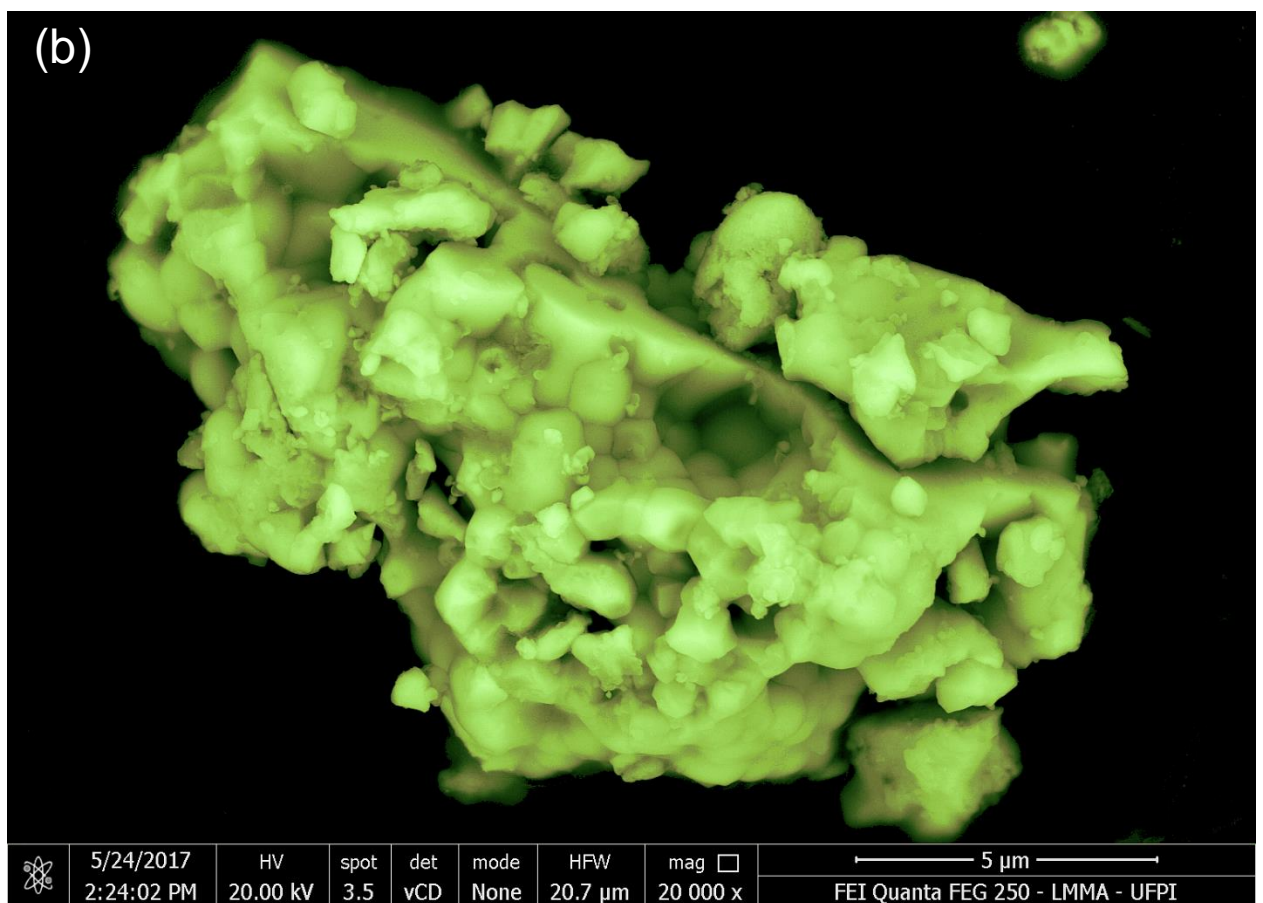
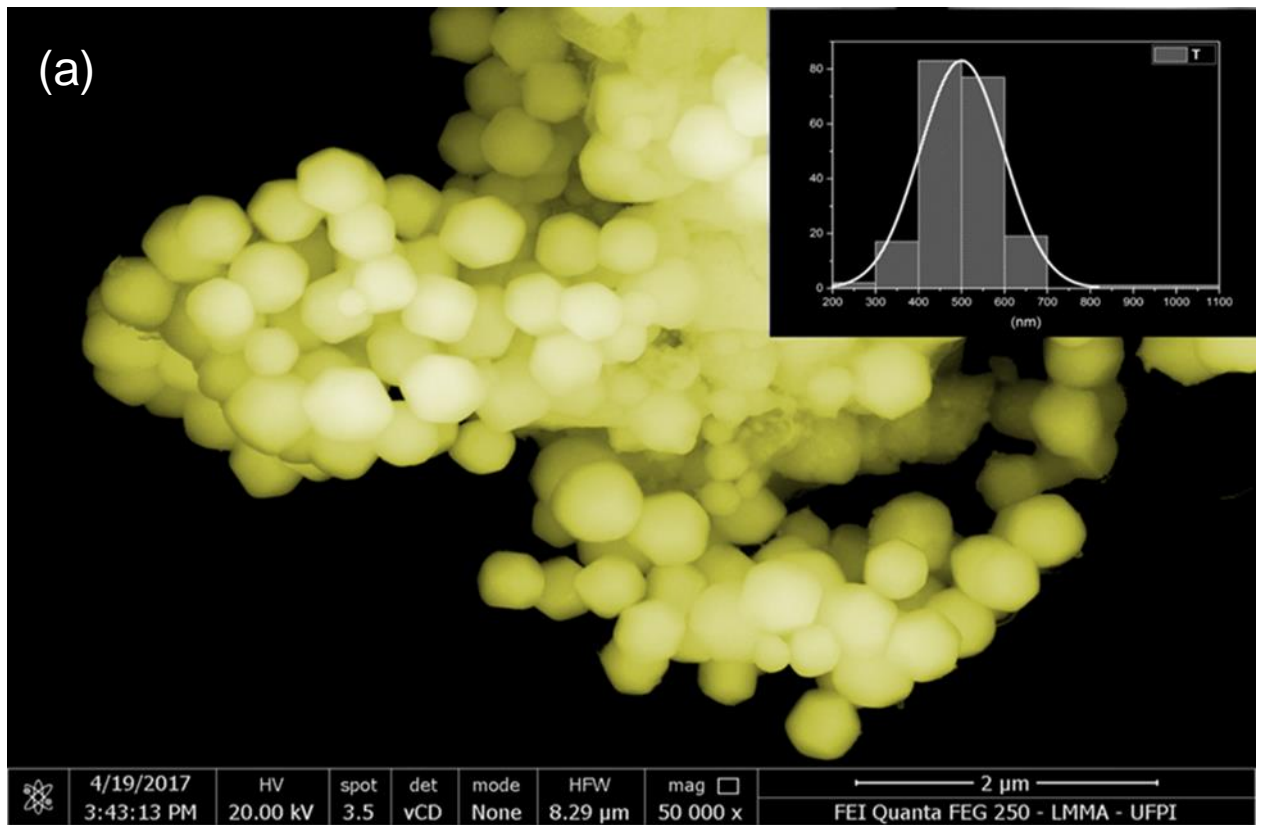
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC)

O tamanho e a morfologia das amostras de Ag_3PO_4 foram investigados usando microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC). Na micrografia representada na Figura 4.13(a) as partículas apresentam-se de forma aglomerada com presença de faces com domínios bem definidos. A distribuição média do tamanho de partícula foi estimada em torno de 500 ± 97 nm (observado no *insert* da Figura 4.13 (a)). Na Figura 4.13 (b), a micrografia corrobora com os resultados obtidos na análise microestrutural e demonstra que o efeito do tratamento térmico a 150°C por 6 h sobre a amostra PM-C pode ter induzido o mecanismo de difusão entre as partículas provocando a sinterização do material [142].

Na Figura 4.12 (c) após o tratamento hidrotérmico, a amostra PM-H apresentou, como produtos de síntese, estruturas aglomeradas similares a forma presente na micrografia da amostra PM, porém, com morfologia esférica truncada com distribuição média do tamanho de partícula em

torno de 526 ± 110 nm (apontado no *insert* da Figura 4.12(c)). Esta característica pode estar relacionada ao fenômeno físico conhecido como crescimento de Ostwald, onde o crescimento das partículas é favorecido pela dissolução e recristalização do material em detrimento das partículas menores a dada temperatura [157; 158].

As micrografias corroboram com os resultados obtidos através da análise microestrutural, em destaque, a amostra PM-H que conforme abordado nos resultados a estrutura prevista se assemelhava a morfologia mais próxima da esférica, bem como para a amostra PM que apresentou a forma aparente do cristalito com presença de faces bem definidas. Entretanto, para a amostra PM-C não foi possível prever a morfologia através da forma aparente do cristalito, porém, a distribuição do tamanho de partícula, a método de W-H associado com método de M-D, propõe que a morfologia foi alterada em virtude do efeito da sinterização.



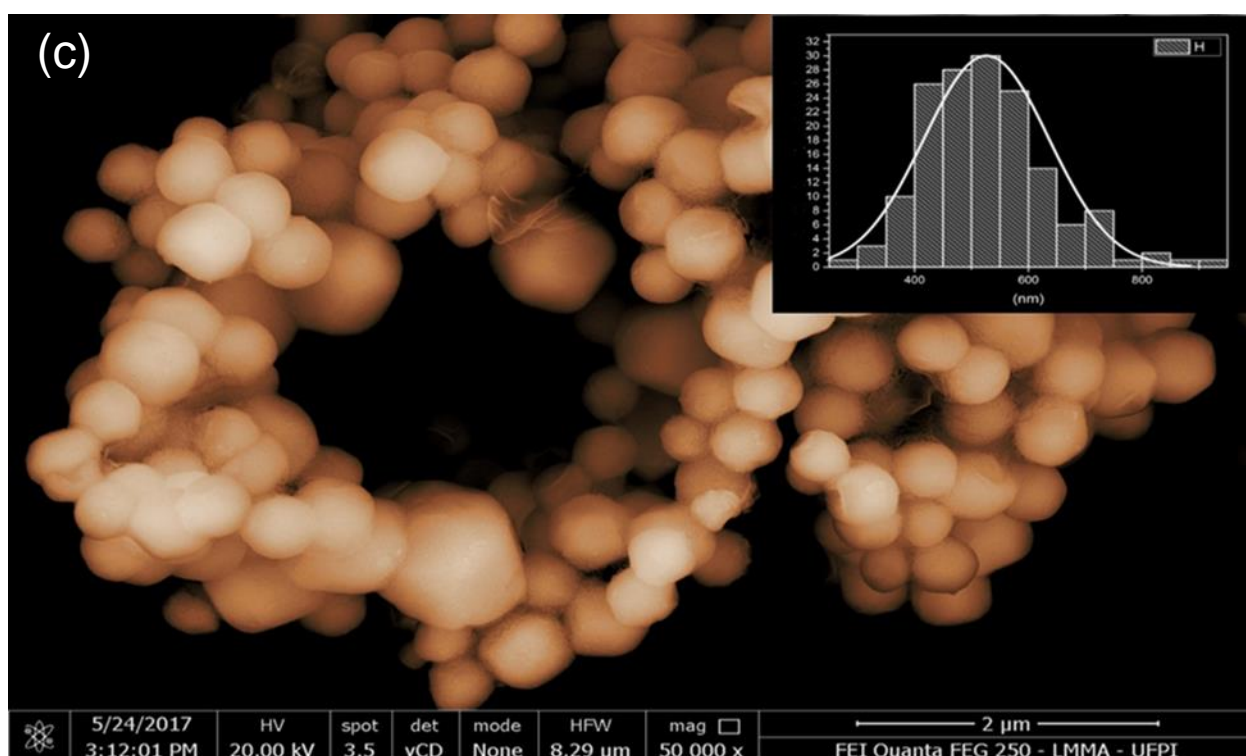


Figura 4.13. Micrografias obtidas por MEV-EC das amostras (a) PM, (b) PM-C e (c) PM-H.

4.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS)

Para compreensão da origem da propriedade fotocatalítica do Ag_3PO_4 , é necessário o estudo das propriedades eletrônicas do material. A Figura 4.14a demonstra similaridade entre os espectros de reflectância difusa UV-vis dos fotocatalisadores: PM, PM-C e PM-H que apresentam absorção na região do visível.

Na Figura 4.14 (b – d) são mostrados os E_{BG} indiretos para as amostras: PM, PM-C e PM-H. Pode-se observar que a amostra PM (2,23 eV) apresenta um E_{BG} ligeiramente superior ao obtido para as amostras PM-C (2,15 eV) e PM-H (2,16 eV). A diminuição na energia de E_{BG} observada nas amostras de PM-C em relação às amostras de PM pode estar relacionada a deformações estruturais na rede cristalina, além da presença de vacâncias de oxigênio [24, 52, 108]. Em relação à amostra PM-H, sugere-se que a diminuição na energia de E_{BG} pode estar correlacionada, sobretudo, ao aumento do tamanho das partículas observadas após o tratamento hidrotérmico [8].

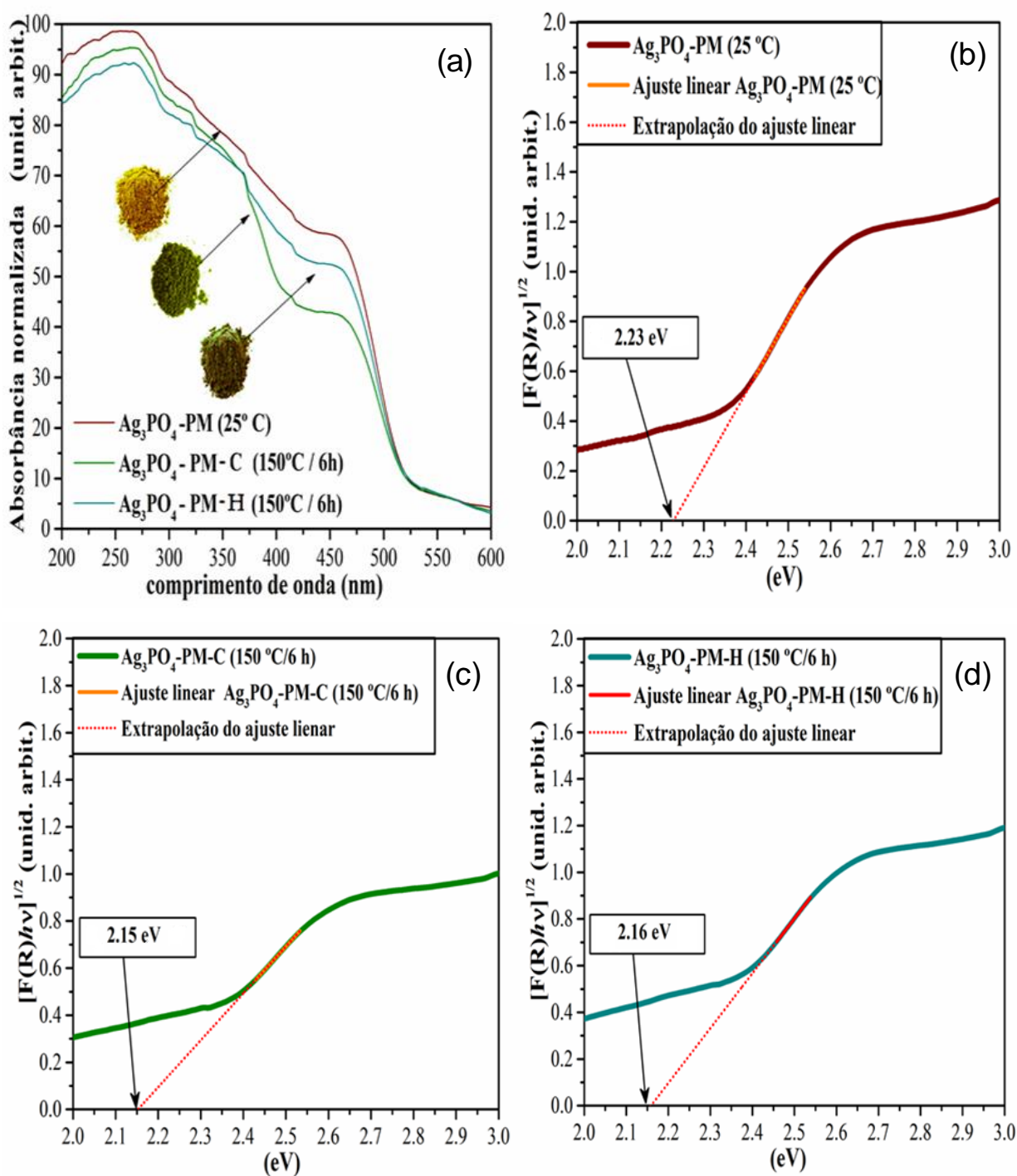


Figura 4.14. Espectros UV-Vis (a) e E_{BG} indireto obtido usando o método de K-M das amostras: (b) PM, (c) PM-C e (d) PM-H.

4.6 Análise da atividade fotocatalítica e eficiência quântica aparente

Os resultados da fotólise apresentada na Figura 4.15 (a – b) revelam que os corantes RB e AM não sofreram degradação sob irradiação *WLEDs*, sugerindo que estes compostos apresentam alta estabilidade estrutural [159; 160]. Os testes fotocatalíticos realizados na presença dos fotocatalisadores e irradiados por *WLEDs* demonstram a alta eficiência do Ag_3PO_4 na degradação dos corantes (Figura 4.15 (c – d)).

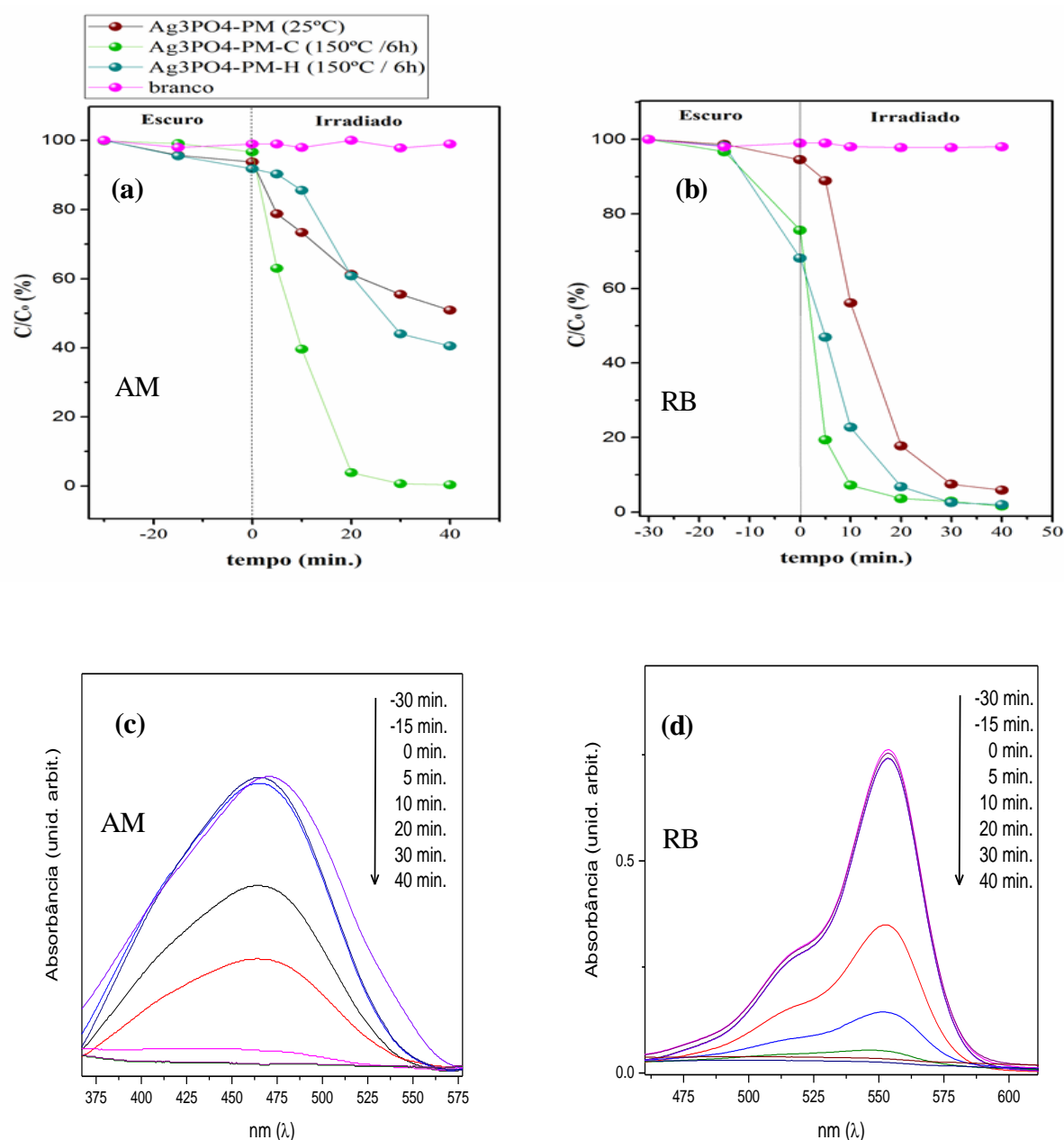


Figura 4.15. Curvas de degradação fotocatalítica da solução do corante RB (10 mg L^{-1}) (a) e AM (10 mg L^{-1}) (b) das amostras PM, PM-C e PM-H. variações no espectro de absorção da solução

dos corantes orgânicos (c) AM e (d) RB na presença da amostra PM-C irradiado sob luz *WLEDs* por diferentes tempos.

A Figura 4.16 (a) ilustra as taxas de degradação para o corante AM durante os três ciclos catalíticos que foram respectivamente: (49,1, 67,8 e 55,8%) para a amostra PM, (99,6, 75,2 e 56,0%) para a amostra PM-C e (68, 50, 47%) para a amostra PM-H, após 40 min. sob irradiação. Sendo que o acréscimo na eficiência catalítica no segundo ciclo pode estar relacionada ao efeito plasmônico da prata metálica dispersa sobre a superfície do catalisador [154] que pode ter sido formada durante o primeiro ciclo catalítico.

A Figura 4.16 (b) demonstra as taxas de degradações do corante RB, bem como, os resultados obtidos para os três ciclos catalíticos foram respectivamente: (94,1, 97 e 95,0%) para a amostra PM, (98,4, 98 e 98%) para a amostra PM-C e (98,0, 97, 89%) para a amostra PM-H.

A diferença entre as taxas de degradação observadas na Figura 4.16 (a-b) com relação ao equilíbrio de adsorção/dessorção e porcentagem de degradação dos corantes, podem justificar a alta atividade fotocatalítica na degradação do corante RB em relação ao AM. Tal fato pode estar relacionado a natureza catiônica do corante RB que preferencialmente é adsorvido sobre a superfície de carga negativa dos fotocatalisadores sintetizados [161].

Além disso, conforme apresentado na Figura 4.17, a faixa do comprimento de onda presente no espectro de emissão do *WLEDs* capaz de fotoativa o Ag_3PO_4 ($\lambda_{\text{máximo}} = 455 \text{ nm}$) [96–97] coincide com a faixa de absorção dos grupos cromóforos presente no corante MO ($\lambda_{\text{máximo}} = 460 \text{ nm}$). Esse parâmetro tem contribuição significativa no baixo desempenho das amostras durante os ensaios fotocatalíticos em relação ao corante RB ($\lambda_{\text{máximo}} = 554 \text{ nm}$).

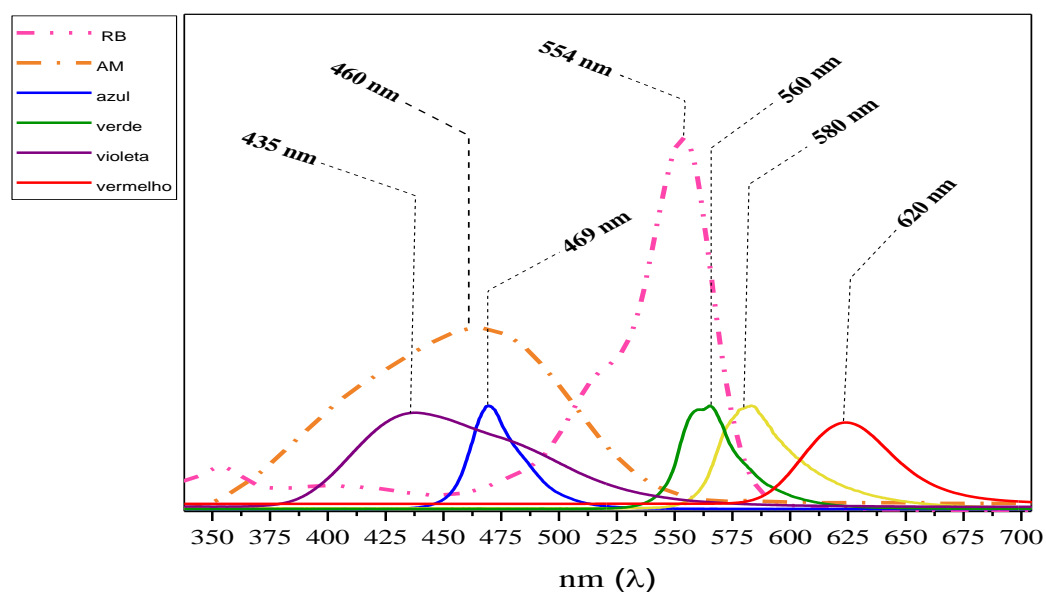


Figura 4.16. Influência dos espectros de absorção dos corantes AM e RB sob os espectros de emissão dos LEDs.

Denota-se também na Figura 4.16 (a) que a eficiência catalítica no primeiro ciclo para a amostra PM-C na degradação do corante AM seja devido principalmente a diminuição do tamanho de cristalito, presença de microdefeitos principalmente por densidade de vacâncias de oxigênio (V_{os}) sobre a superfície do material gerada pela sinterização, conforme apresentado na análise microestrutural [162–164].

Entretanto, o mesmo efeito não foi observado para os três ciclos catalíticos referente a amostra PM-H haja vista, que o método de síntese hidrotérmal aumenta o tamanho de cristalito e promove a diminuição de microdefeitos em relação às amostras PM e PM-C possivelmente influenciaram negativamente na eficiência catalítica.

Conforme observado durante a atividade fotocatalítica dos corantes, sugere-se que na presença do WLED ($\lambda \geq 420$ nm) ocorre a formação do par elétron/buraco, que colabora para formação de espécies oxidantes importantes, como ânions superóxidos, peróxidos, radicais hidroxilas e a própria lacuna (h^+) [36; 90; 165].

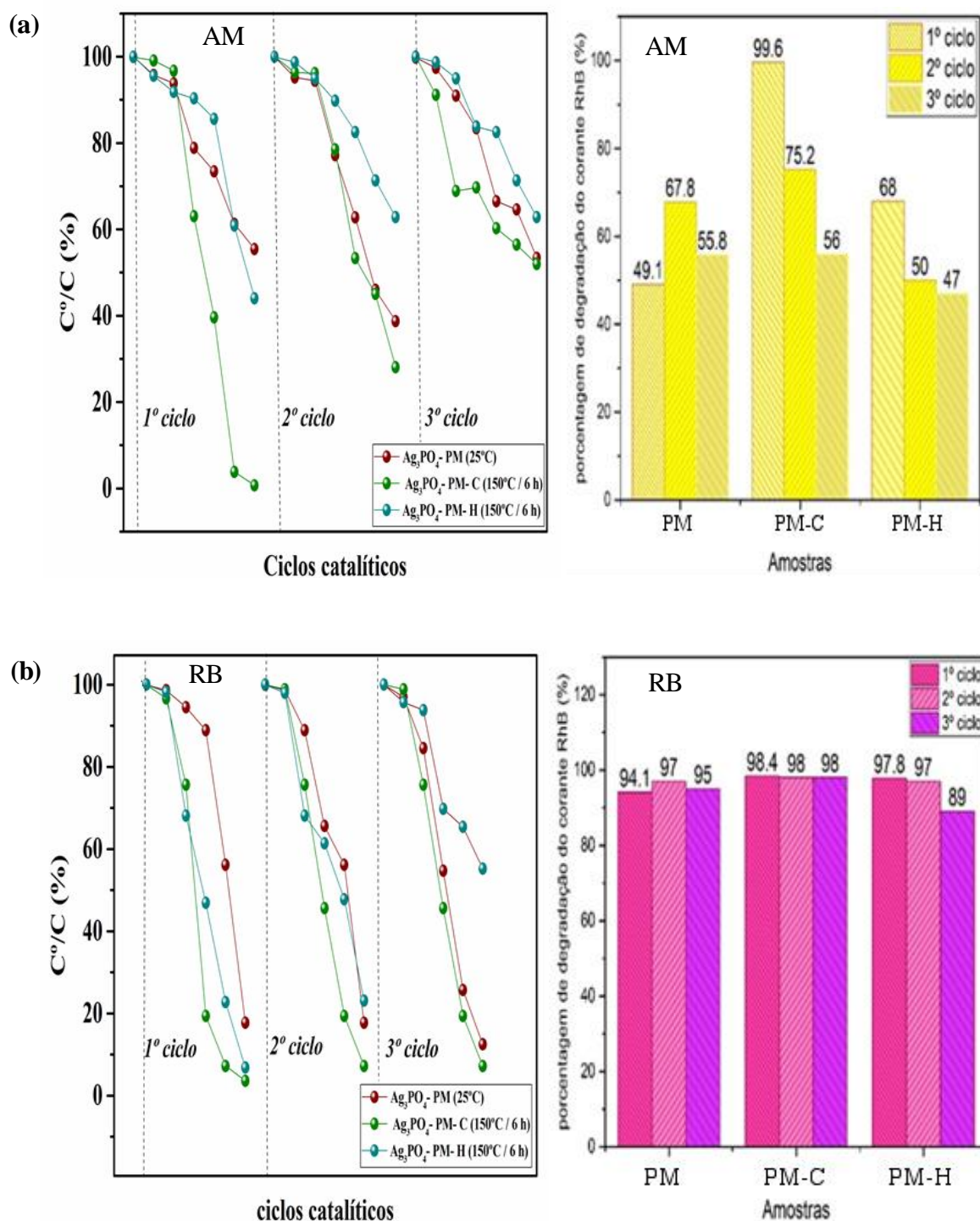


Figura 4.17. Ciclos de desempenho fotocatalítico das amostras PM, PM-C e PM-H na fotocatalise do corante AM (a) e RB (b) sob irradiação WLEDs e respectivos percentuais de degradação.

4.6.1 Eficiência quântica aparente

A eficiência quântica aparente dos fotocatalisadores pode ser determinada conhecendo o valor do fluxo de fótons que atravessa o reator. O padrão actinômetro químico utilizado para o ensaio actinométrico foi ferrioxalato de potássio [166].

Considerando que a fonte de luz é constituída por arranjo de *WLEDs* [43] e que de sua intensidade luminosa na região $\lambda = 450$ nm constitui 66% da emissão de radiação eletromagnética na região do visível em relação aos resultados obtidos através do luxímetro, se pode prever a eficiência quântica aparente do fotocatalisador na degradação dos corantes RB e AM.

Os resultados obtidos nos dados de eficiência quântica aparente (Figura 4.18) justificam a tendência observada nos ciclos fotocatalíticos demonstrados na Figura 4.16 (a, b). Entretanto, é importante enfatizar que os valores relativamente baixos de (φ_X) são causados por três fatores: (i) os cálculos foram feitos assumindo que a degradação do corante é um processo no qual apenas um par de elétrons-furos efetivamente degrada, embora, durante o processo, um grande número de entidades portadoras participe do mecanismo complexo de degradação dos corantes. (ii) o método não considera a fração de luz absorvida pelo catalisador na presença do corante na solução, portanto, é de fato um limite inferior do rendimento quântico real [116] e por fim, (iii) a adsorção do corante sobre a superfície do fotocatalisador demonstra ser um importante pré-requisito para a eficiência fotocatalítica durante este processo [43]. Vale ressaltar o efeito de dispersão luminosa na interface ar/vidro e vidro/solução aquosa, também desenvolvem importante influência sobre a eficiência quântica aparente.

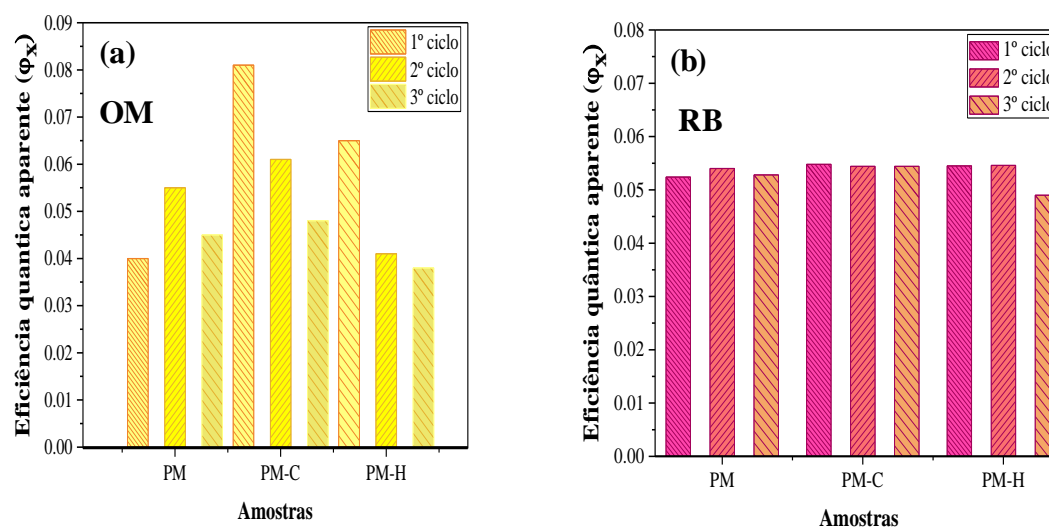


Figura 4.18. Eficiência quântica aparente (ϕ_x) durante os ciclos catalíticos para as amostras: PM, PM-C e PM-H: (a) AM e (b) RB.

Sendo assim, a possível explicação para o aumento do desempenho fotocatalítico da amostra PM-C em relação às amostras PM e PM-H reside no grau de defeitos produzidos durante o tratamento térmico, podendo estar relacionada a difusão de vacâncias que aumenta a densidade de (V_{ös}) sobre a superfície do catalisador [167; 168]. Assim a existência de defeitos superficiais podem influenciar a eficiência da separação e^-/h^+ e a baixa recombinação e a correspondente atividade fotocatalítica.

Vale ressaltar que os defeitos de massa também podem ser gerados durante o tratamento térmico e irão introduzir locais de captura e recombinação e^-/h^+ , promovendo efeitos negativos na atividade fotocatalítica. Em contraste, os defeitos de superfície e sub-superfície quando sobrepõem o efeito dos defeitos de massa, podem contribuir para: a separação e^-/h^+ , formação de armadilhas superficiais e dificultando a recombinação do par e^-/h^+ . Assim, facilitando a adsorção do poluente e promovendo um melhor desempenho na reação fotocatalítica [169–171].

O efeito plasmônico da prata nanoparticulada sobre a superfície do fotocatalisador provou ser um importante parâmetro no desempenho fotocatalítico. Este efeito foi evidenciado tanto para o primeiro ciclo para uma amostra PM-C quanto para o segundo ciclo catalítico para uma amostra PM [35; 154]. Cabe ressaltar que os resultados obtidos com relação a orientação preferencial justifica em parte a eficiência fotocatalítica isso devido à face {110} apresentar energia de superfície superior ($1,31 \text{ J m}^{-2}$) em relação à face {100} ($1,12 \text{ J m}^{-2}$) [34].

4.7 Possível Mecanismo da Fotodegradação

De maneira inicial, ocorreu no período escuro o processo de equilíbrio de adsorção e dessorção. Em seguida, após o início da irradiação os fótons com energia igual ou superior ao valor de E_{BG} são incididos sobre os sítios ativos do fotocatalisador provocando a promoção dos elétrons da banda de valência (BV) para banda de condução (BC).

Com o processo de promoção do elétron há de imediato a formação da lacuna (h^+) na banda de valência [13]. No que lhe concerne uma parcela dos elétrons e da lacuna são transportados para superfície do *bulk* e tem participação direta e indireta no processo de degradação do poluente [37; 171, 172].

O mecanismo proposto na Figura 4.17 para a eficiência fotocatalítica da amostra PM-C sugere que durante a fotoindução pode ocorrer a presença dos seguintes fenômenos: (i) a recombinação do par e^-/h^+ no interior e na superfície do *bulk*, (ii) a captura da lacuna pelos defeitos de massa presente no interior do *bulk*, (iii) a recombinação do par e^-/h^+ na superfície, (iv) e a captura das espécies transportadora de carga pelos defeitos de superfície e sub-superfície (Vôs) do catalisador.

A presença de vacâncias de oxigênio sobre a superfície do fotocatalisador podem promover uma melhor separação do par e^-/h^+ , e assim proporcionar uma melhora no desempenho fotocatalítico. No entanto, a literatura reporta que quantidades excessivas de vacâncias de oxigênio podem resultar em um decréscimo no desempenho fotocatalítico [172].

Na fotocatalise heterogênea, ocorre sobre a superfície do fotocatalisador a formação de espécies oxidantes, tais como: as radicais hidroxilas ($\cdot OH$) e o íon radical superóxido ($\cdot O_2^-$) que atuam na degradação do substrato [173]. Além disso, a Ag-NPs sobre a superfície favorece captura e transferência dos elétrons fotogerados para as moléculas de O_2 dissolvido na solução promovendo a formação de espécies ativas ($\cdot O_2^-$) [174].

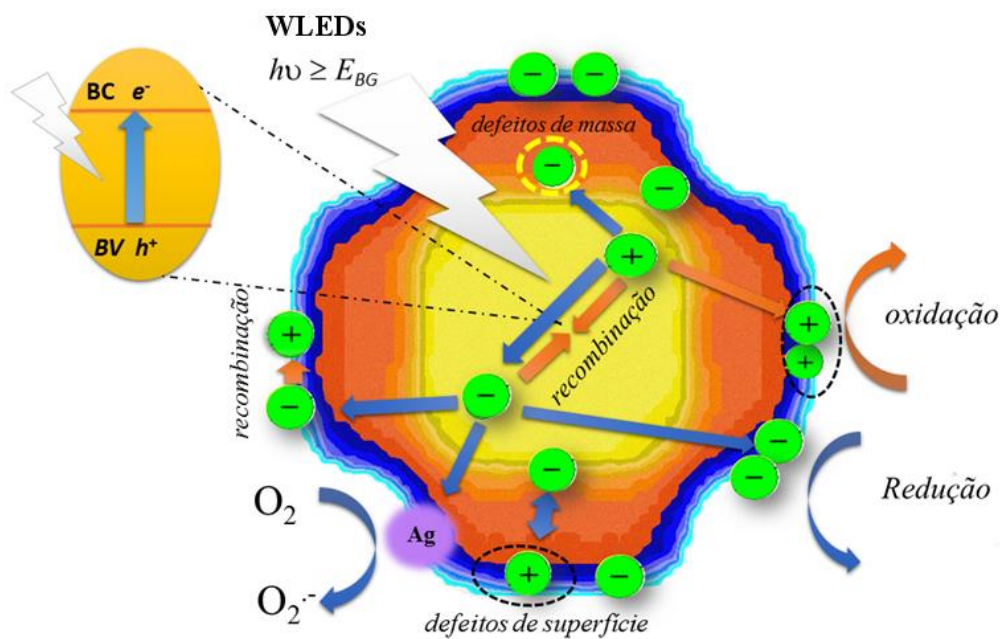


Figura 4.19. Possível mecanismo da geração das espécies oxidantes e efeito dos defeitos de superfície e de massa na atividade fotocatalítica.

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados apresentados, conclui-se que:

- ✓ As sínteses das amostras PM, PM-C e PM-H, bem como a síntese do sal de Hatchard- Parker para ensaio actinômetro, foram bem-sucedidas;
- ✓ A caracterização do diodo emissor de luz utilizado, bem como os métodos alternativos e geometria do reator fotocatalítico foi bem-sucedido quando comparado com a literatura específica;
- ✓ A amostra PM apresentou uma significativa predominância da morfologia cúbica em relação as demais morfologias;
- ✓ As análises microestruturais das amostras, demonstraram que os métodos de síntese empregado, influenciam diretamente nas propriedades texturais e morfológicas das amostras sintetizadas;
- ✓ Os testes catalíticos demonstraram que a amostra PM-C apresentou melhor desempenho fotocatalítico na degradação do corante aniônico AM quando comparada às amostras empregadas no ensaio fotocatalítico. O que sugere o que o método de calcinação favorece a formação de vacâncias de oxigênio por difusão para a superfície do *bulk* além da formação de prata metálica sobre a superfície do catalisador que contribuem diretamente no desempenho fotocatalítico do semicondutor;
- ✓ A fonte de luz a base de *WLEDs* demonstrou excelência tanto a ativação do semicondutor quanto no decréscimo da fotorredução e estabilidade do fotocatalisador durante os ciclos catalíticos, além do baixo consumo de energia quando em operação;
- ✓ Vale ressaltar que a faixa do comprimento de onda presente no espectro de emissão do *WLEDs* capaz de fotoativa o Ag_3PO_4 ($\lambda_{\text{máximo}} = 455 \text{ nm}$) coincidiu com a faixa de absorção dos grupos cromóforos presente no corante MO ($\lambda_{\text{máximo}} = 460 \text{ nm}$). Contribuindo assim para um baixo desempenho na atividade fotocatalítica;

✓ Diante dos resultados práticos obtidos durante o desenvolvimento do projeto de pesquisa. Novos paradigmas com relação a trabalhos futuros poderão dá seguimento a essa linha de pesquisa como, por exemplo: atividade inibitória, bactericida e fungicida do fosfato de prata em condições *in Vitro* e *in Vivo* sobre fonte de luz *WLEDs*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 FREIRE, R. S. *et al.* Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, p. 504-511, 2000.
- 2 KUNZ, A. *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.
- 3 BRIGHT, D. A. *et al.* Evidence for short-range transport of polychlorinated biphenyls in the Canadian Arctic using congener signatures of PCBs in soils. **Science of The Total Environment**, v. 160-161, p. 251-263, 1995.
- 4 AL-GHOUTI, M. A. *et al.* The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal of Environmental Management**, v. 69, n. 3, p. 229-238, 2003.
- 5 DOULATI ARDEJANI, F. *et al.* Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent. **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 2, p. 178-185, 2007.
- 6 ARAÚJO, M. M. *et al.* Anatase TiO₂ nanocrystals anchored at inside of SBA-15 mesopores and their optical behavior. **Applied Surface Science**, v. 389, p. 1137-1147, 2016.
- 7 SOUZA, E. L. S. *et al.* Structural refinement and photocatalytic properties of CuWO₄ crystals, **Microscopy: advances in scientific research and education**, p. 894-902, 2014.
- 8 NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1, p. 33-50, 2003.
- 9 MARTÍNEZ, F. *et al.* Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 60, n. 3-4, p. 181-190, 2005.
- 10 KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, n. 9, p. 1235-43, 2004.
- 11 ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Water Research**, v. 36, n. 5, p. 1143-1154, 2002.
- 12 LAINE, D. F.; CHENG, I. F. The destruction of organic pollutants under mild reaction conditions: A review. **Microchemical Journal**, v. 85, n. 2, p. 183-193, 2007.
- 13 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p. 37, 1972.

- 14 T. ASAHI, R. *et al.* Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. **Science**, vol. 293, p. 269-71 2001.
- 15 ZOU, Z. *et al.* Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. **Nature**, v. 414, p. 625, 2001.
- 16 QU, Y. *et al.* Electrically Conductive and Optically Active Porous Silicon Nanowires. **Nano Letters**, v. 9, n. 12, p. 4539-4543, 2009.
- 17 TONG, H. *et al.* Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. **Advanced Materials**, v. 24, n. 2, p. 229-251, 2012.
- 18 CHEN, C.; MA, W.; ZHAO, J. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 11, p. 4206-4219, 2010.
- 19 KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 1, p. 253-278, 2009.
- 20 SHANNON, M. A. *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature**, v. 452, p. 301, 2008.
- 21 KOU, J. *et al.* Selectivity Enhancement in Heterogeneous Photocatalytic Transformations. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 3, p. 1445-1514, 2017.
- 22 CHEN, X. *et al.* Nanomaterials for renewable energy production and storage. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 23, p. 7909-7937, 2012.
- 23 XIE, Y. P.; WANG, G. S. Visible light responsive porous Lanthanum-doped Ag_3PO_4 photocatalyst with high photocatalytic water oxidation activity. **Journal of colloid and interface science**, v. 430, p. 1-5, 2014.
- 24 COLMENARES, J. C.; LUQUE, R. Heterogeneous Photocatalytic Nanomaterials: Prospects and Challenges in Selective Transformations of Biomass-Derived Compounds. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 765-778, 2013.
- 25 DAI, K. *et al.* Advance ternary surface-fluorinated TiO_2 nanosheet/ Ag_3PO_4 / Ag composite photocatalyst with planar heterojunction and island Ag electron capture center. **RSC Advances**, v. 4, n. 107, p. 62751-62758, 2014.
- 26 BI, Y. *et al.* Facet Effect of Single-Crystalline Ag_3PO_4 Sub-microcrystals on Photocatalytic Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 17, p. 6490-6492, 2011.
- 27 YI, Z. *et al.* An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. **Nature Materials**, v. 9, p. 559, 2010.
- 28 WANG, H. *et al.* A Facile Way to Rejuvenate Ag_3PO_4 as a Recyclable Highly Efficient Photocatalyst. **Chemistry – A European Journal**, v. 18, n. 18, p. 5524-5529, 2012.
- 29 VU, T. A. *et al.* Highly photocatalytic activity of novel nano-sized Ag_3PO_4 for Rhodamine B degradation under visible light irradiation. **Materials Letters**, v. 92, p. 57-60, 2013.

- 30 LIANG, Q. *et al.* Enhanced photocatalytic activity and structural stability by hybridizing Ag₃PO₄ nanospheres with graphene oxide sheets. **Physical chemistry chemical physics**, v. 14, p 15657-15665 2012.
- 31 DINH, C.-T. *et al.* Large-scale synthesis of uniform silver orthophosphate colloidal nanocrystals exhibiting high visible light photocatalytic activity. **Chemical Communications**, v. 47, n. 27, p. 7797-7799, 2011.
- 32 HUANG, K. *et al.* One-step Synthesis of Ag₃PO₄/Ag Photocatalyst with Visible-light Photocatalytic Activity. **Materials Research**, v. 18, p. 939-945, 2015.
- 33 WANG, J. *et al.* Facile synthesis of novel Ag₃PO₄ tetrapods and the {110} facets-dominated photocatalytic activity. **CrystEngComm**, v. 15, n. 1, p. 39-42, 2013.
- 34 MARTIN, D. J. *et al.* Facet engineered Ag₃PO₄ for efficient water photooxidation. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 11, p. 3380-3386, 2013.
- 35 WANG, P. *et al.* Ag@AgCl: A Highly Efficient and Stable Photocatalyst Active under Visible Light. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 41, p. 7931-7933, 2008.
- 36 YU, X. *et al.* One-Pot Template-Free Synthesis of Monodisperse Zinc Sulfide Hollow Spheres and Their Photocatalytic Properties. **Chemistry – A European Journal**, v. 15, n. 27, p. 6731-6739, 2009.
- 37 AMORNPITOKSUK, P. *et al.* Effect of Phosphate Salts (Na₃PO₄, Na₂HPO₄, and NaH₂PO₄) on Ag₃PO₄ Morphology for Photocatalytic Dye Degradation under Visible Light and Toxicity of the Degraded Dye Products. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 49, p. 17369-17375, 2013.
- 38 CHONG, R. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of Ag₃PO₄ for oxygen evolution and Methylene blue degeneration: Effect of calcination temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 4, p. 2575-2582, 2016.
- 39 GUAN, X.; SHI, J.; GUO, L. Ag₃PO₄ photocatalyst: Hydrothermal preparation and enhanced O₂ evolution under visible-light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 27, p. 11870-11877, 2013.
- 40 XU, J.-W. *et al.* Synthesis of Magnetically Separable Ag₃PO₄/TiO₂/Fe₃O₄ Heterostructure with Enhanced Photocatalytic Performance under Visible Light for Photoinactivation of Bacteria. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 17, p. 15122-15131, 2014.
- 41 CASADO, C. *et al.* Design and validation of a LED-based high intensity photocatalytic reactor for quantifying activity measurements. **Chemical Engineering Journal**, v. 327, p. 1043-1055, 2017.

- 42 JO, W.-K.; TAYADE, R. J. New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 6, p. 2073-2084, 2014.
- 43 KHANNA, V. K. Fundamentals of solid-state lighting: LEDs, OLEDs, and their applications in illumination and displays. **CRC Press**, p. 604 2014.
- 44 BAKKER, K.; MORINVILLE, C. The governance dimensions of water security: a review. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 371, n. 2002, 2013.
- 45 TUNDISI, J. G. Recursos hídricos no futuro: problemas e soluções. **Estudos Avançados**, v. 22, p. 7-16, 2008.
- 46 SOMLYÓDY, L.; VARIS, O. Freshwater under Pressure. **International Review for Environmental Strategies**, v. 6, n. 2, p. 181-204, 2006.
- 47 KHELIFI, E. *et al.* Effect of nitrogen and carbon sources on Indigo and Congo red decolourization by *Aspergillus alliaceus* strain 121C. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2, p. 1056-1062, 2009.
- 48 GREYER, W. Textile chemistry vol. III – The physical chemistry of dyeing, R. H. Peters, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1975, 889 pp. \$112.50. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, v. 14, n. 4, p. 244-244, 1976.
- 49 GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.
- 50 IGNACHEWSKI, F. *et al.* Degradação de corantes reativos por processo foto-fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4A modificada com Fe^{3+} . **Química Nova**, v. 33, p. 1640-1645, 2010.
- 51 PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, v. 5, p. 9, 2013.
- 52 SOUZA, K. V. D.; PERALTA-ZAMORA, P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. **Química Nova**, v. 31, p. 1145-1149, 2008.
- 53 BANAT, I. M. *et al.* Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review. **Bioresource Technology**, v. 58, n. 3, p. 217-227, 1996.
- 54 MEEHAN, C. *et al.* Decolorization of Remazol Black-B using a thermotolerant yeast, *Kluyveromyces marxianus* IMB3. **Environment International**, v. 26, n. 1, p. 75-79, 2000.
- 55 NILSSON, I. *et al.* Decolorization of synthetic and real textile wastewater by the use of white-rot fungi. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 38, n. 1, p. 94-100, 2006.

- 56 BALAN, D. S. L.; MONTEIRO, R. T. R. Decolorization of textile indigo dye by ligninolytic fungi. **Journal of Biotechnology**, v. 89, n. 2, p. 141-145, 2001.
- 57 ACEMIOĞLU, B. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, n. 2, p. 371-379, 2004.
- 58 PODGORNIK, H.; POLJANŠEK, I.; PERDIH, A. Transformation of Indigo carmine by *Phanerochaete chrysosporium* ligninolytic enzymes. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 29, n. 2, p. 166-172, 2001.
- 59 LAZAR, T. Color Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments, 3rd revised edition. **Color Research & Application**, v. 30, n. 4, p. 313-314, 2005.
- 60 REVANKAR, M. S.; LELE, S. S. Synthetic dye decolorization by white rot fungus, *Ganoderma* sp. WR-1. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 4, p. 775-780, 2007.
- 61 VASCONCELOS, V. M. *et al.* Oxidação eletroquímica dos corantes reativos preto 5 e azul 19 utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro não comercial. **Química Nova**, v. 39, p. 1051-1058, 2016.
- 62 BHATTACHARYA, S. *et al.* Mycoremediation of Congo red dye by filamentous fungi. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 42, p. 1526-1536, 2011.
- 63 SANTOS, P. K. D. *et al.* Descoloração e degradação do azo corante Vermelho GRLX-220 por ozonização. **Química Nova**, v. 34, p. 1315-1322, 2011.
- 64 BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **REEC**, v. 3, n. 1, 2012.
- 65 VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? — An overview and a discussion on perspectives. **Science of The Total Environment**, v. 514, p. 467-491, 2015.
- 66 DURÁN, A. *et al.* Decontamination of industrial cyanide-containing water in a solar CPC pilot plant. **Solar Energy**, v. 84, n. 7, p. 1193-1200, 2010.
- 67 SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 787-798, 1997.
- 68 TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, p. 441-446, 2004.
- 69 PERALTA-ZAMORA, P. *et al.* Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose: tratamento biológico e fotocatalítico. **Química Nova**, v. 20, p. 186-190, 1997.

- 70 FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. D.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, p. 79-91, 2014.
- 71 BABIĆ, S.; PERIŠA, M.; ŠKORIĆ, I. Photolytic degradation of norfloxacin, enrofloxacin and ciprofloxacin in various aqueous media. **Chemosphere**, v. 91, n. 11, p. 1635-1642, 2013.
- 72 MORAIS, J. L. D. Estudos da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, Isolados e Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, Para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário. **Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química**, 2005.
- 73 SILVA, W. L. D. Resíduos Industriais e Agroindustriais: Uma abordagem Ecotecnológica na Produção de Fotocatalisadores Suportados Resíduos Industriais e Agro-industriais. **Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2006.
- 74 SILVA, L. P. Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea. **(Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo**, 2007.
- 75 CHAI, Y. *et al.* A novel visible light-driven Ag₃PO₄/SBA-15 nanocomposite: Preparation and application in the photo-degradation of pollutants. **Applied Surface Science**, v. 324, p. 212-220, 2015.
- 76 FERREIRA, I. V. L. TiO₂ heterogeneous photocatalysis in secondary wastewater treatment. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.9, p.335-342, 2005.
- 77 MENDONÇA, V. R. D. TiO₂ nanocrystals: relationship between morphological, structural parameters and photocatalysis. **Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) Universidade Federal de São Carlos**, 2010.
- 78 LI, K.; PENG, B.; PENG, T. Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic CO₂ Conversion to Solar Fuels. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 11, p. 7485-7527, 2016.
- 79 HANDOKO, A.; LI, K.; TANG, J. Recent progress in artificial photosynthesis: CO₂ photoreduction to valuable chemicals in a heterogeneous system. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v.2, n.6,p. 200–206, 2013.
- 80 A. VU, T. *et al.* Study on synthesis and photocatalytic activity of novel visible light sensitive photocatalyst Ag₃PO₄. **International Journal of Nanotechnology**, v. 10, p 187-190, 2013
- 81 REN, J. *et al.* Intercorrelated Ag₃PO₄ nanoparticles decorated with graphic carbon nitride: Enhanced stability and photocatalytic activities for water treatment. **Applied Surface Science**, v. 403, p. 177-186, 2017.
- 82 HUANG, G. *et al.* Ag₃PO₄ Semiconductor Photocatalyst: Possibilities and Challenges. **Journal of Nanomaterials**, vol. 2013, 8 pages, 2013.

- 83 YAN, X. *et al.* Morphology-controlled synthesis of Ag_3PO_4 microcubes with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p. 9715-9720, 2013.
- 84 UMEZAWA, N.; SHUXIN, O.; YE, J. Theoretical study of high photocatalytic performance of Ag_3PO_4 . **Physical Review B**, v.83, 2011.
- 85 BOTELHO, G. *et al.* Experimental and Theoretical Study on the Structure, Optical Properties, and Growth of Metallic Silver Nanostructures in Ag_3PO_4 . **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 11, p. 6293-6306, 2015.
- 86 SONG, L.; YANG, J.; ZHANG, S. Enhanced photocatalytic activity of Ag_3PO_4 photocatalyst via glucose-based carbonsphere modification. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 222-229, 2017.
- 87 DONG, P. *et al.* Shape-controllable synthesis and morphology-dependent photocatalytic properties of Ag_3PO_4 crystals. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 15, p. 4651-4656, 2013.
- 88 J. RODRÍGUEZ CARVAJAL, Comission on Powder Diffraction. IUCR. **Newsletter** v.26, p 12-19, 2001.
- 89 HSIEH, M.-S. *et al.* Synthesis of Ag_3PO_4 Crystals with Tunable Shapes for Facet-Dependent Optical Property, Photocatalytic Activity, and Electrical Conductivity Examinations. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 44, p. 39086-39093, 2017.
- 90 WANG, W. *et al.* Visible-Light Photocatalytic Activity and Deactivation Mechanism of Ag_3PO_4 Spherical Particles. **Chemistry – An Asian Journal**, v. 7, n. 8, p. 1902-1908, 2012.
- 91 LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.
- 92 SINGH, S. Handbook of Light Emitting and Schottky Diode Researchs. **Nova Scientific Publisher**. 2009.
- 93 ROUND, H. J. Note on carborandum. **Electrical World, The New York Times**, v. 309, 1907. Disponível em:
<<http://query.nytimes.com/mem/archivefee/pdf?res=F30816F73E5B1B7A93C2A8178AD95F448884>>.
- 94 HAITZ, R. Another Semiconductor Revolution: This Time It's Lighting! In: KRAMER, B. (Ed.). **Advances in Solid State Physics**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg,. p.35-50. 2003. ISBN 978-3-540-44838-9.
- 95 NAKAMURA, S.; PEARTON, S.; FASOL, G. The Blue Laser Diode: The complete Story. **Springer - Verlag**, p. 368, 2000.
- 96 SHUJI, N. GaN Growth Using GaN Buffer Layer. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 10A, p. 1705, 1991.

- 97 GAN, W. Y. *et al.* A comparative study between photocatalytic and photoelectrocatalytic properties of Pt deposited TiO₂ thin films for glucose degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 3, p. 482-488, 2010.
- 98 RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- 99 RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. **Introduction to the Program FULLPROF: Refinement of Crystal and Magnetic Structures from Powder and Single Crystal Data**. 2018.
- 100 THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 2, p. 79-83, 1987.
- 101 CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instruments**, v. 3, n. 4, p. 223-228, 1958.
- 102 MÁRCIO DE LIMA BATISTA, A. *et al.* Synthesis of cerium oxide (CeO₂) by co-precipitation for application as a reference material for X-ray powder diffraction peak widths Powder Diffraction. v. 33, p. 21-25. 2018.
- 103 RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Recent developments of the program FULLPROF. **Newsletter**, v. 26, 2001.
- 104 RODRIGUEZ-CARVAJAL. Study of Micro-Structural Effects by Powder Diffraction Using the Program FULLPROF. **IV Congreso de la Sociedad Mexicana de Cristalografía**, Morelia, Michoacan, México, Libro de Resúmenes, 2003, p 66-75.
- 105 STEPHENS, P. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 2, p. 281-289, 1999.
- 106 YANG, L.; KRUSE, B. Revised Kubelka–Munk theory. I. Theory and application. **Journal of the Optical Society of America A**, v. 21, n. 10, p. 1933-1941, 2004.
- 107 KUBELKA, P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I. **Journal of the Optical Society of America**, v. 38, n. 5, p. 448-457, 1948.
- 108 RODRÍGUEZ, N. A. *et al.* Facile Synthesis of Potassium Poly(heptazine imide) (PHIK)/Ti-Based Metal–Organic Framework (MIL-125-NH₂) Composites for Photocatalytic Applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 27, p. 22941-22949, 2017.
- 109 RAPIDTABLES. Lux to lumens calculator. 2018. Disponível em: <<https://www.rapidtables.com/calc/light/lux-to-lumen-calculator.html>>. Acesso em: 14/03/2017.
- 110 RAPIDTABLES. Lux to watts calculator. 2018. Disponível em: <<https://www.rapidtables.com/calc/light/lux-to-watt-calculator.html>>. Acesso em: 14/05/2017.

- 111 HOLLER, F. J.; A.SKOOG, D.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. Bookman, 2009. 1056
- 112 FERREIRA, A. P. Curso Básico de Eletrônica. In: BASTOS, B. T. F. (Ed.). Rio de Janeiro, v.4, 1987. p.198.
- 113 WILLETT, K. L.; HITES, R. A. Chemical Actinometry: Using o-Nitrobenzaldehyde to Measure Lamp Intensity in Photochemical Experiments. **Journal of Chemical Education**, v. 77, n. 7, p. 900, 2000.
- 114 DAISEY, J. M.; LEWANDOWSKI, C. G.; ZORZ, M. A photoreactor for investigations of the degradation of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons under simulated atmospheric conditions. **Environ Sci Technol**, v. 16, n. 12, p. 857-61, 1982.
- 115 HOFFMANN, M. R. *et al.* Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
- 116 BURIAK, J. M.; KAMAT, P. V.; SCHANZE, K. S. Best Practices for Reporting on Heterogeneous Photocatalysis. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 15, p. 11815-2014.
- 117 NEWSAM, J. M.; CHEETHAM, A. K.; TOFIELD, B. C. Structural studies of the high-temperature modifications of sodium and silver orthophosphates, II- Na_3PO_4 and II- Ag_3PO_4 , and of the low-temperature form I- Ag_3PO_4 . **Solid State Ionics**, v. 1, n. 5, p. 377-393, 1980.
- 118 PICCIRILLO, C. *et al.* Light induced antibacterial activity and photocatalytic properties of Ag/ Ag_3PO_4 -based material of marine origin. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 296, p. 40-47, 2015.
- 119 CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction** 2. Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- 120 CASANOVA, C. A. M. *et al.* Experimental study of plastic deformation during sintering of cubic boron nitride compacts. **Diamond and Related Materials**, v. 8, n. 8, p. 1451-1454, 1999.
- 121 PASCOAL, C.; MACHADO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias. **Cerâmica**, v. 48, p. 61-69, 2002.
- 122 HILL, R.; FLACK, H. **The Use of the Durbin-Watson d Statistic in Rietveld Analysis**. p. 356-361, 1987.
- 123 MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 3, p. 653-658, 2008.
- 124 MA, X. *et al.* Origin of Photocatalytic Activation of Silver Orthophosphate from First-Principles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 11, p. 4680-4687, 2011.
- 125 WILL, G. Powder diffraction The Rietveld method and the two-stage method to determine and refine crystal structures for powder diffraction data. **Germany: Springer**, 2006.

- 126 BALZAR, D. *et al.* Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample. **Journal of Applied Crystallography**, v. 37, n. 6, p. 911-924, 2004.
- 127 SMITH, D. K.; FIALA, J.; RYBA, E. Book Reviews - The Rietveld Method, Young R. A., Editor, Oxford University Press, Oxford, England, v. 8, n. 4, p. 252-254, 2013.
- 128 KHORSAND ZAK, A. *et al.* X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 1, p. 251-256, 2011.
- 129 ARAÚJO, J. C. D. *et al.* Determinação dos parâmetros microestruturais de amostras de caulinitas usando o método de refinamento do perfil de difração de raios X. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 58, p. 299-307, 2005.
- 130 BAIG, A. A. *et al.* Relationships Among Carbonated Apatite Solubility, Crystallite Size, and Microstrain Parameters. **Calcified Tissue International**, v. 64, n. 5, p. 437-449, 1999.
- 131 SANTOS, C. O. P. Aplicações do método de Rietveld e Potencialidades do método de Scarlett-Madsen. 2009.
- 132 YOUNG, R. A.; WILES, D. B. Profile shape functions in Rietveld refinements. **Journal of Applied Crystallography**, v. 15, n. 4, p. 430-438, 1982.
- 133 STOKES, A. R.; WILSON, A. J. C. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I. **Proceedings of the Physical Society**, v. 56, n. 3, p. 174, 1944.
- 134 UNGÁR, T. Dislocation model of strain anisotropy. **Powder Diffraction**, v. 23, n. 2, p. 125-132, 2012.
- 135 WARREN, B. E. X-ray studies of deformed metals. **Progress in Metal Physics**, v. 8, p. 147-202, 1959.
- 136 VELEA, A. *et al.* In-situ crystallization of GeTe/GaSb phase change memory stacked films. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 23, p. 234306, 2014.
- 137 ZAZA, F. *et al.* Low-temperature capacitive sensor based on perovskite oxides. **AIP Conference Proceedings**, v. 1667, n. 1, p. 20004, 2015.
- 138 VALIDŽIĆ, I. *et al.* Microstructural Analysis and the Multicolor UV/Violet/Blue/Green/Yellow PL Observed from the Synthesized ZnO Nano-leaves and Nano-rods. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 46, n. 8, p. 3679-3686, August 01 2015.
- 139 CASAS-CABANAS, M.; PALACÍN, M. R.; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Microstructural analysis of nickel hydroxide: Anisotropic size versus stacking faults. **Powder Diffraction**, v. 20, n. 4, p. 334-344, 2012.

- 140 BARNES, P.; JACQUES, S.; VICKERS, M. Determination of Size and Strain. 2006. Disponível em: < <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/peaks/sizedet.htm> >. Acesso em: 14/03/2017.
- 141 SCHATT, W.; HINZ, M. **On the generalizability of defect-activated sintering.** 1988. 17-20
- 142 BURKE, J. E. Role of Grain Boundaries in Sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 40, n. 3, p. 80-85, 1957.
- 143 KRAUSE, R. *et al.* Study of sintering processes in copper and nickel by positron annihilation. **Crystal Research and Technology**, v. 25, n. 7, p. 819-825, 1990.
- 144 KUCZYNSKI, G. C. Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles. In: SŌMIYA, S. e MORIYOSHI, Y. (Ed.). **Sintering Key Papers.** Dordrecht: Springer Netherlands, 1990. p.509-527. ISBN 978-94-009-0741-6.
- 145 MATĚJ, Z.; MATĚJOVÁ, L.; KUŽEL, R. XRD analysis of nanocrystalline anatase powders prepared by various chemical routes: correlations between micro-structure and crystal structure parameters. **Powder Diffraction**, v. 28, n. S2, p. 161-183, 2013.
- 146 SOUSA FILHO, P. C. D.; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. **Química Nova**, v. 38, p. 679-696, 2015.
- 147 ZOLOTAYABKO, E. Determination of the degree of preferred orientation within the March-Dollase approach. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, n. 3, p. 513-518, 2009.
- 148 HOU, W. T.; FENG, Q. L. Crystal orientation preference and formation mechanism of nacreous layer in mussel. **Journal of Crystal Growth**, v. 258, n. 3, p. 402-408, 2003.
- 149 CHO, N. *et al.* Pure crystal orientation and anisotropic charge transport in large-area hybrid perovskite films. **Nature Communications**, v. 7, p. 13407, 2016.
- 150 RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, p. 1-9, 2012.
- 151 KRAUSE, H. B.; COWLEY, J. M.; WHEATLEY, J. Short-range ordering in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. **Acta Crystallographica Section A**, v. 35, n. 6, p. 1015-1017, 1979.
- 152 LANG-WEI, C. *et al.* Controlled synthesis, characterization and photocatalytic activity of BiPO₄ nanostructures with different morphologies. **Materials Research Express**, v. 1, n. 2, p. 025023, 2014.
- 153 PRESTON, C. M.; ADAMS, W. A. A laser Raman spectroscopic study of aqueous orthophosphate salts. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 83, n. 7, p. 814-821, 1979.

- 154 XU, H. *et al.* One-Pot Synthesis of Visible-Light-Driven Plasmonic Photocatalyst Ag/AgCl in Ionic Liquid. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, n. 1, p. 22-29, 2011.
- 155 MOUSTAFA, Y. M.; EL-EGILI, K. Infrared spectra of sodium phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 240, n. 1-3, p. 144-153, 1998.
- 156 LIANG, Q. *et al.* Enhanced photocatalytic activity and structural stability by hybridizing Ag₃PO₄ nanospheres with graphene oxide sheets. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 45, p. 15657-15665, 2012.
- 157 HUA CHUN, Z. Ostwald Ripening: A Synthetic Approach for Hollow Nanomaterials. **Current Nanoscience**, v. 3, n. 2, p. 177-181, 2007.
- 158 GENTRY, S. T.; KENDRA, S. F.; BEZPALKO, M. W. Ostwald Ripening in Metallic Nanoparticles: Stochastic Kinetics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 26, p. 12736-12741, 2011.
- 159 FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953-971, 2004.
- 160 GOUZIE, D.; DODD, R. P.; WHITE, D. M. Dye-tracing studies in southwestern Missouri, USA: indication of stratigraphic flow control in the Burlington Limestone. **Hydrogeology Journal**, v. 18, n. 4, p. 1043-1052, 2010.
- 161 DONG, P. *et al.* Origin of Activity and Stability Enhancement for Ag₃PO₄ Photocatalyst after Calcination. **Materials**, v. 9, n. 12, p. 968, 2016.
- 162 PARDESHI, S. K.; PATIL, A. B. Effect of morphology and crystallite size on solar photocatalytic activity of zinc oxide synthesized by solution free mechanochemical method. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 308, n. 1, p. 32-40, 2009.
- 163 VASILE, O. *et al.* Grain size effect on photocatalytic properties of nanocrystalline ZnO. **U.P.B. Sci. Bull.**, v. 76, p. 3-12, 2014.
- 164 CHIN, H.-S.; CHAO, L.-S. The Effect of Thermal Annealing Processes on Structural and Photoluminescence of Zinc Oxide Thin Film. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 8, 2013.
- 165 CAO, J. *et al.* Visible light photocatalytic activity enhancement and mechanism of AgBr/Ag₃PO₄ hybrids for degradation of methyl orange. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217-218, p. 107-115, 2012.
- 166 H. J. KUHN; S. E. BRASLAVSKY ; R.SCHMIDT. Chemical actinometry. **IUPAC Technical Report**, v. 76, n. 12, p. 2105-2146, 2004.
- 167 PARIONA, M. M.; PIANARO, S. A. Simulação da difusão do zinco e do oxigênio, e análise da durabilidade de varistor de ZnO utilizando o planejamento fatorial. **Cerâmica**, v. 46, p. 145-151, 2000.

- 168 MARCOS, P. J. B.; GOUVÊA, D. Efeito da segregação e solubilização do MgO na morfologia de pós de ZrO_2 durante a síntese pelo método Pechini. **Cerâmica**, v. 50, p. 38-42, 2004.
- 169 LI, L. *et al.* Sub-10 nm rutile titanium dioxide nanoparticles for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. **Nature Communications**, v. 6, p. 2015.
- 170 KONG, M. *et al.* Tuning the Relative Concentration Ratio of Bulk Defects to Surface Defects in TiO_2 Nanocrystals Leads to High Photocatalytic Efficiency. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 41, p. 16414-16417, 2011.
- 171 ZHUANG, J. *et al.* Photocatalytic Degradation of RhB over TiO_2 Bilayer Films: Effect of Defects and Their Location. **Langmuir**, v. 26, n. 12, p. 9686-9694, 2010.
- 172 TAN, H. *et al.* Oxygen Vacancy Enhanced Photocatalytic Activity of Perovskite $SrTiO_3$. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 21, p. 19184-19190, 2014.
- 173 FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 9, p. 335-342, 2004.
- 174 LIU, Y. *et al.* Highly efficient and stable Ag/Ag_3PO_4 plasmonic photocatalyst in visible light. **Catalysis Communications**, v. 17, p. 200-204, 2012.

ANEXO

ANEXO A – O Método Rietveld e Fatores-R

O modelo matemático utilizado pelo programa Fullprof para a descrição do perfil do padrão de difração de pó é baseado na seguinte expressão:

$$y_{i(\text{calculado})} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_h I_{\phi h} [\beta_I] \Omega(T_i - T_{\phi h}) [\beta_P] + B_i [\beta_B] \quad (1)$$

Onde h está relacionado as reflexões de Bragg, Φ ao número de fases presente no modelo. $\Omega(T_i - T_{\phi h})$ a diferença normalizada entre a posição do pico (T_i) e o centro ($T_{\phi h}$) utilizada para descrever a área e a forma do pico de difração. S_{ϕ} o fator escalar e B_i a forma da base “background” na posição do pico (T_i).

As funções $[\beta_I]$, $\Omega[\beta_P]$, $[\beta_B]$ e $I_{\phi h}$, descrevem: os parâmetros estruturais, os parâmetros de perfil, os parâmetros de fundo e as intensidades integradas respectivamente.

Devido a forte correlação entre esses parâmetros. As informações estruturais contidas nas intensidades integradas $I_{\phi h}$, podem ser extraídas através dos parâmetros estruturais $[\beta_I]$. Assim como, os efeitos instrumentais e microestruturais que estão correlacionados com a função de forma de pico “parâmetros de perfil” $[\beta_P]$.

Através dos parâmetros de fundo $[\beta_B]$ se pode extrair informações sobre desordem, ordem de curto alcance, fases amorfas, etc.

Os fatores de qualidade utilizado para avaliar a qualidade do refinamento utilizado neste trabalho, são representados nas seguintes fórmulas:

- **Fator de perfil - R_p :**

$$R_p = 100 \sum_i |y_{i(\text{observado})} - y_{i(\text{calculado})}| / \sum_i |y_{i(\text{observado})}|$$

- **Fator de perfil ponderado- R_{wp}**

$$R_{wp} = 100 \left[\sum_i |y_{i(\text{observado})} - y_{i(\text{calculado})}|^2 / \sum_i |y_{i(\text{observado})}|^2 \right]^{1/2}$$

- **Fator de perfil ponderado esperado - R_{exp}**

$$R_{exp} = 100 \left[(N - P + C) \sum_i W_i y_{i(\text{observado})}^2 \right]^{1/2}$$

- **Fator de ajuste- χ^2**

$$\chi^2 = [R_{wp}/R_{exp}]^2$$

- **Fator de Bragg**

$$R_{Bragg} = 100 \sum_k |Ik_{(\text{observado})} - Ik_{(\text{calculado})}| / \sum_k |Ik_{(\text{observado})}|$$

- **Fator estatístico de Durbin- Watson**

$$DW_{(\text{estat.})} = \frac{\sum_{i=2}^n \{ [W_i (y_{i(\text{observado})} - y_{i(\text{calculado})}) - W_{i-1} (y_{i(\text{observado})} - y_{i(\text{calculado})})]^2 \}}{\sum_i \{ [W_i (y_{i(\text{observado})} - y_{i(\text{calculado})})]^2 \}}$$

$$Q_D = \left[\frac{N-1}{N-P} - \frac{3.0901}{\sqrt{N+2}} \right]$$

Onde:

$DW_{(\text{estat.})} < Q_D$: correlação serial positiva;

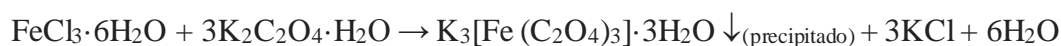
$Q_D < DW_{(\text{estat.})} < 4 - Q_D$: sem correlação serial;

$DW_{(\text{estat.})} > 4 - Q_D$: correlação serial negativa.

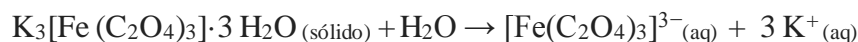
ANEXO B – Mecanismo de síntese, fotorredução do sal de Hatchard- Parker e formação do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$.

A actinometria química é utilizada na determinação do fluxo radiante ou fluxo luminoso através de uma reação química. O experimento requer uma substância cujo o rendimento quântico seja conhecido e os produtos da reação sejam facilmente analisados. Neste trabalho, utilizou-se o ferrioxalato de potássio ou sal actinométrico de Hatchard- Parker com rendimento quântico de $\Phi = 0,94$. Este composto é de síntese relativamente fácil e apresenta sensibilidade em uma ampla gama de comprimentos de onda relevantes (250 a 500 nm). As etapas de síntese, fotorredução e formação do complexo tris-[(1,10 fenantrolina) Fe (II)], seguem abaixo:

(1) Etapa de síntese do sal actinométrico:



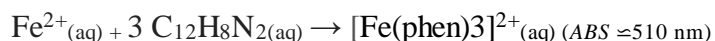
(2) Etapa de dissolução do sal em água



(3) Etapa de fotorredução do complexo

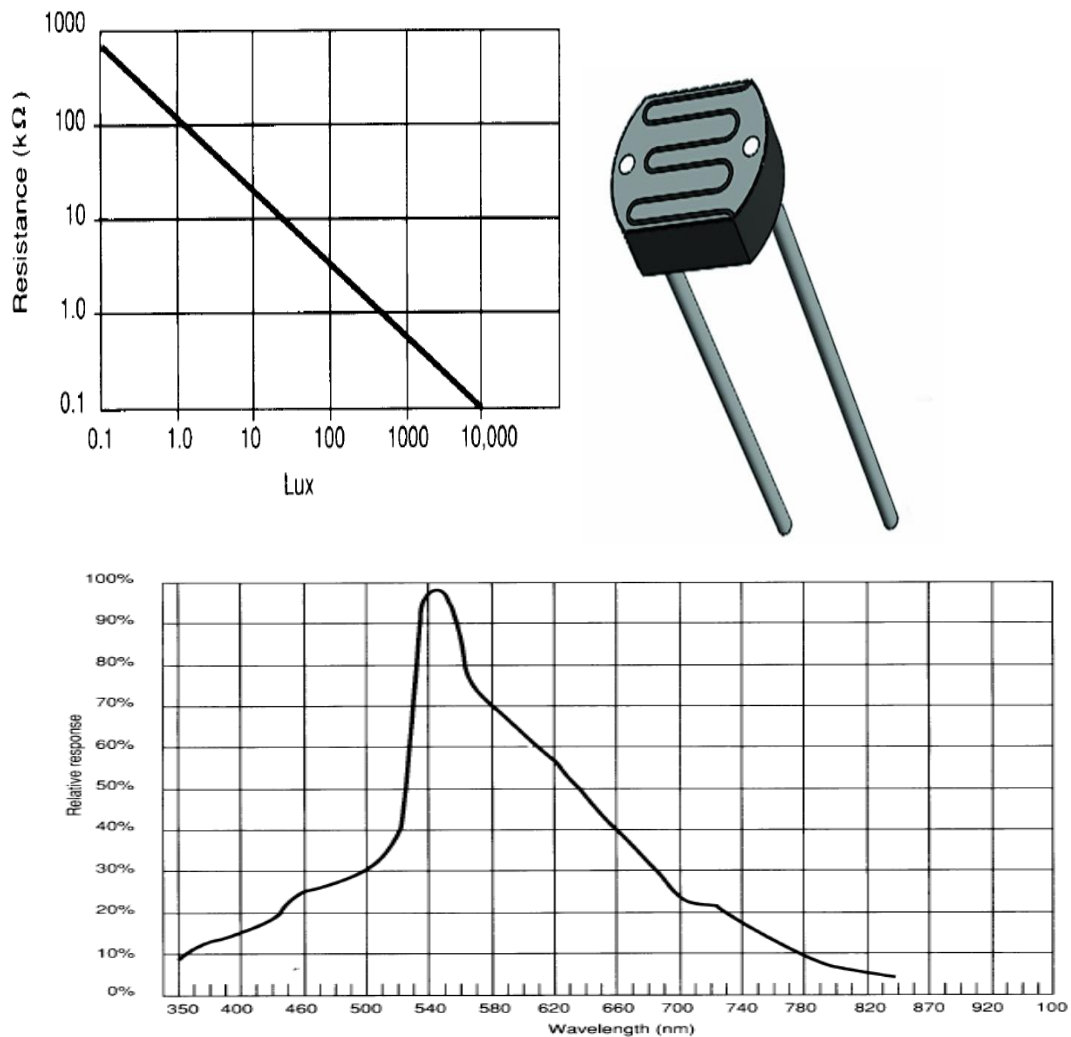


(4) Etapa de formação do complexo [Tris- (1,10- fenantrolina) Fe (II)]



ANEXO C – Configuração e programação do sensor LDR.

A sensibilidade e resposta do transdutor fotovoltaico abrange boa parte do espectro visível, sendo que a resistência é inversamente proporcional a quantidade de luz incidente sobre o dispositivo, portanto, quanto maior a luz incidente, menor será a resistência e maior a tensão sobre o pino analógico do microprocessador.



Como o conversor analógico-digital do microprocessador possui uma resolução limitada em 10 bits. Então, o intervalo de tensão de referência 5 V será dividido em 1 024 unidades e o valor retornado pela função será o valor discreto mais próximo da tensão no pino variante. O pino variante possui uma tensão máxima de 3,3 V então o valor obtido no domínio será descrito pela equação abaixo:

$$A = \frac{3,3v \cdot 1024}{5v}$$

Sendo assim, o valor máximo que o dispositivo representará no domínio digital será 675,84 que corresponde a uma tensão de 3,301 931($\pm 0,0019$) V, logo, o valor lido será 676, devido à resolução do microprocessador que escolhe o valor mais próximo para representa-lo.

Sckech (executável) disponibilizado em: <http://cactus.io/hooks/sensors/light/ldr/hookup-arduino-to-ldr-sensor>:

```
// (Light Dependent PhotoResistor).  
// voltage at the LDR_Pin and displays it on the console. The value should  
// range from 0 to 1024. The lower the value the lower the light. The higher  
// the value means more light being received by the LDR.  
// Written by cactus.io. For more details and how to hookup the LDR to the Arduino  
// http://cactus.io/hooks/sensors/Light/Ldr/hookup-arduino-to-ldr-sensor  
  
int LDR_Pin = A0;  
void setup() {  
    Serial.begin(9600);  
    Serial.println  
("fotoresistor | LDR CdS");  
}  
  
void loop() {  
    Serial.println(analogRead(LDR_Pin));  
  
    delay(1000)
```

ANEXO D – Análise textural (Preferência de orientação) e análise quantitativa de fases

O programa Fullprof utiliza duas funções de orientação preferencial dentro da rotina de Rietveld. O modelo de Toraya-Rietveld (Função exponencial) adaptada para materiais com hábito cristalino simples e a função modificada de March que é adaptada tanto para materiais fibrosos, quanto para cristalitos de hábito cristalino simples.

Modelo de Toraya-Rietveld (Função exponencial)

$$P_H = G_2 + (1 - G_2) (G_1 \alpha_H^2)$$

Função modificada de March

$$P_H = G_2 + (1 - G_2) \left((G_1 \cos \alpha_H)^2 + \frac{\sin^2 \alpha_H}{G_1} \right)^{-3/2}$$

Onde G_1 correspondem à geometria de Bragg-Brentano dos difratômetros de raios X habituais, G_2 representa a fração da amostra que não é texturizada e α_h é o ângulo agudo entre o vetor de espalhamento normal para os cristalitos com “hábito” simples ou o ângulo agudo entre o vetor de dispersão e a fibra.

Uma análise prévia dos parâmetros pode apresentar ao fim do refinamento três possibilidades:

$G_1 < 1$: Os cristalitos apresentam hábito cristalino simples;

$G_1 = 1$: Ausência de preferência de orientação;

$G_1 > 1$: Os cristalitos apresentam hábito cristalino similar a “agulhas”

Para o desenvolvimento da análise quantitativa utilizando Refinamento Rietveld, deve-se considerar que a correção da absorção deve ser aplicada sempre quando as fases diferem muito em seus coeficientes de absorção linear (coeficientes de Brindley). A amostra deve ser cuidadosamente preparadas, homogenizadas e que em sua composição possua um número

suficiente de grãos com orientações aleatórias e por fim, a estruturas de fases analisada deve ser bem conhecidas;

O programa Fullprof segue uma rotina baseada na seguinte proposição:

$$W_j = \frac{(S_j Z_j M_j V_j) / t_j}{(\sum_i^n S_i Z_i M_i V_i) / t_i}$$

Onde W_j é a fração de peso para a fase j , S_j é fator de escala para a fase j , Z_j é o número de unidades de fórmula por célula para a fase j , M_j é a massa da unidade de fórmula, V_j é o volume da célula unitária e t_j coeficiente de Brindley que entra em vigor quando os coeficientes de absorção linear das fases presente no pó diferem muito um para o outro.