

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES
ÓPTICAS E FOTOCATALÍTICAS DE MATERIAIS
A BASE DE FOSFATO DE PRATA

*Wyllamanney da Silva Pereira**

Tese apresentada como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de DOUTORA EM QUÍMICA na área de concentração de QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo da Silva

*Bolsista FAPESP Processo 2015/11917-8

(Ex Bolsista CNPq 153299/2015-0)

São Carlos - SP
2019

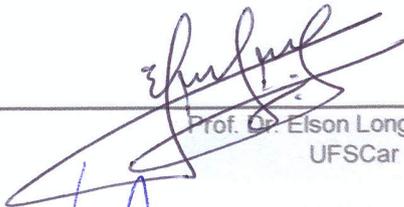


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

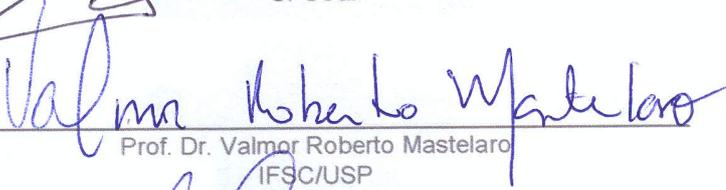
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

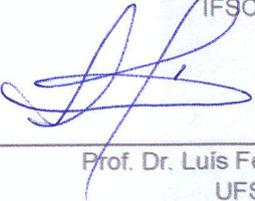
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Wyllamanny da Silva Pereira, realizada em 05/08/2019:



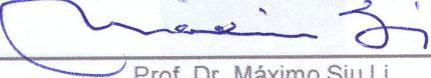
Prof. Dr. Elson Longo da Silva
UFSCar



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
IFSC/USP



Prof. Dr. Luis Fernando da Silva
UFSCar



Prof. Dr. Máximo Siu Li
IFSC/USP



Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta
UFSCar

À minha mãe Jomara.

*"Não é sobre ganhar. É sobre não desistir.
Não é sobre quantas vezes você é rejeitada e cai.
É sobre quantas vezes você se levanta e segue em frente com coragem.
Se você tem um sonho, lute por ele. Existe disciplina na paixão..."*

Lady Gaga

Agradecimentos

A realização e o desenvolvimento desta pesquisa de doutorado só foi possível graças a participação ou contribuição das seguintes pessoas e instituições:

Dr. Júlio César Sczancoski pelas discussões científicas, apoio, confiança, incentivo e, sobretudo, pelo companheirismo;

MSc. Cipriano Gozzo também pelas discussões científicas, auxílios na obtenção dos dados experimentais e, principalmente, pela amizade;

Prof. Dr. Nicholas Kotov pela oportunidade do doutorado sanduíche no The Kotov Lab da University of Michigan que não só agregou conhecimento científico, como também ampliou meu leque cultural;

Prof. Dr. Edson Leite pelas conversas, incentivo e por ter permitido o uso das instalações de seu laboratório;

Prof. Dr. Valmor R. Mastelaro e Prof. Dr. Maximo S. Li pelas suas contribuições científicas e técnicas;

Prof. Dr. Elson Longo por abrir as portas do LIEC para que pudesse desenvolver minha pesquisa de doutorado;

A FAPESP e ao CNPq pelos auxílios financeiros;

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001;

A todos os professores e funcionários do programa de pós-graduação em Química da UFSCar;

Em geral, a todos que de alguma maneira contribuíram para concretização dessa etapa acadêmica.

Lista de Figuras

Figura 0.1 – Visão geral e representativa das diferentes vias de poluição da água.	3
Figura 1.1 – Representação esquemática da partícula de um semicondutor fotocatalítico.	8
Figura 1.2 – Estratégias para reduzir o <i>band gap</i> de semicondutores.	9
Figura 1.3 – <i>Band gap</i> eletrônico e potenciais de bandas de diferentes semicondutores e metais.	10
Figura 1.4 – Diagrama de Jablonski.	12
Figura 1.5 – Estrutura cristalina, diagrama de energia e densidade de estados do Ag_3PO_4	14
Figura 3.1 – Representação esquemática do procedimento experimental adotado para a síntese das soluções sólidas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$. (a-b) Soluções precursoras de íons Ag^+ , Cu^{2+} e PO_4^{3-} , (c) Injeção da solução contendo íons PO_4^{3-} à solução de íons Ag^+ e Cu^{2+} com (d-e) precipitação instantânea do pó de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$	21
Figura 3.2 – Representação esquemática do procedimento de síntese das micropartículas de $Ag_4P_2O_7$. (a-b) Soluções precursoras de íons Ag^+ e $P_2O_7^{4-}$, (c) Injeção da solução contendo íons $P_2O_7^{4-}$ à solução de íons Ag^+ com (d-e) precipitação instantânea e obtenção do pó de $Ag_4P_2O_7$. . .	23
Figura 3.3 – Representação esquemática do procedimento de síntese das micropartículas de $Ag_4P_2O_7$ via complexação dos íons Ag^+ . (A) Aquecimento da solução de $AgNO_3$, (B-C) gotejamento do NH_4OH na solução contendo íons Ag^+ , com formação e dissolução do Ag_2O até o aparecimento dos íons $[Ag(NH_3)_2]^+$, (D) adição da solução de $K_4P_2O_7$ e (F-E) obtenção do pó de $Ag_4P_2O_7$	24

Figura 3.4 – Representação esquemática do procedimento de síntese dos compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$. (a) Adição do KBr a suspensão de $Ag_4P_2O_7$, (b) agitação do sistema a temperatura ambiente por 1 h e (c) obtenção do pó do compósito de $AgBr/Ag_4P_2O_7$	25
Figura 3.5 – Representação esquemática das isotermas de adsorção para sólidos. O ponto B indica a pressão relativa para formação de monocamada.	32
Figura 4.1 – (A) Padrões de DRX dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ ($x = 0,00; 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,08$). (B) Região ampliada do pico de DRX mais intenso.	39
Figura 4.2 – Espectros típicos de XPS dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com (A) $x = 0,00$ e (B) $0,08$	42
Figura 4.3 – Espectros de XPS de alta resolução dos níveis do $Cu2p$ para os pós de (A) $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ ($x = 0,01, 0,02, 0,04$ e $0,08$). Espectros de XPS de alta resolução dos níveis da (B-C) $Ag3d$ e do (D-E) $O1p$ das amostras de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,00$ e $0,08$, respectivamente.	43
Figura 4.4 – Espectros de XPS de alta resolução do nível de $P2p$ dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$	45
Figura 4.5 – Espectros de IV e Raman dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$	47
Figura 4.6 – Imagens de FEG-SEM das partículas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com (a-b) $x = 0,00$, (c-d) $0,01$, (e-f) $0,02$, (g-h) $0,04$ e (i-j) $0,08$	50
Figura 4.7 – $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,08$: (a) imagem de TEM em baixa magnificação, (b) padrão de SAED; imagem de TEM em alta magnificação e análise de HRTEM (<i>inset</i>); (d) Imagens de HAADF-STEM e mapeamento de EDSX da região destacada.	52
Figura 4.8 – Espectros de UV-vis dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com (A) $x = 0,00$, (B) $0,01$, (C) $0,02$, (D) $0,04$ e (E) $0,08$. (F) Espectros de emissão FL dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$	54

Figura 4.9 – (A) Atividade fotocatalítica e (B) cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação das soluções de RhB com e sem os pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$	57
Figura 4.10 – (A-B) Ciclos de atividade fotocatalítica dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,00$ e $x = 0,01$ na degradação de RhB sob irradiação de luz visível. (C-F) Padrões de DRX das amostras de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,00$ e $x = 0,01$ antes e após cada ciclo fotocatalítico.	58
Figura 4.11 – Imagens de FEG-SEM das partículas dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,00$ e $0,01$ (a-b) antes e após o (c-d) 1° ciclo, (e-f) 2° ciclo e (g-h) 3° ciclo de uso no processo fotocatalítico, respectivamente.	60
Figura 4.12 – Efeito de sequestrantes em diferentes concentrações na degradação da solução de RhB com o uso de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com (A) $x = 0,00$ e (B) $0,01$	62
Figura 4.13 – Representação esquemática do mecanismo proposto para a degradação fotocatalítica da solução de RhB empregando $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ sob irradiação visível.	65
Figura 4.14 – Padrão de DRX do pó de $Ag_4P_2O_7$	66
Figura 4.15 – Espectros de XPS (A) geral e de alta resolução dos níveis (B) $Ag3d$, (C) $P2p$ e (D) $O1p$ do $Ag_4P_2O_7$, respectivamente.	68
Figura 4.16 – Espectros (A) Raman e de (B) IV do $Ag_4P_2O_7$	69
Figura 4.17 – (a) Imagem de FEG-SEM e histogramas de distribuição de frequências do (b) tamanho e da (c) espessura das partículas de $Ag_4P_2O_7$	70
Figura 4.18 – Espectros (A) eletrônico e de (B) emissão FL do $Ag_4P_2O_7$	72
Figura 4.19 – Evolução dos espectros de UV-vis ao longo dos testes de fotodegradação das soluções de RhB e Rh6G na (A-B) presença e (C-D) ausência do fotocatalisador de $Ag_4P_2O_7$ irradiado por luz UV, respectivamente.	75

Figura 4.20–Respectivas (A-B) curvas e (C-D) cinética de pseudo-primeira ordem da degradação das soluções de RhB e Rh6G fotocatalisada pelo $Ag_4P_2O_7$ sob irradiação de luz UV.	76
Figura 4.21–(A) Efeito da adição de sequestrantes na degradação da solução de Rh6G fotocatalisada pelo $Ag_4P_2O_7$ sob irradiação de luz UV. (B) Comparação entre as atividades fotocatalíticas do $Ag_4P_2O_7$ e do TiO_2 (Degussa P25) na fotodegradação da Rh6G.	77
Figura 4.22–(A) Reciclos fotocatalíticos do $Ag_4P_2O_7$ na degradação da solução de Rh6G sob irradiação de luz UV. (B) Padrões de DRX antes e após os ciclos de fotocatalise do $Ag_4P_2O_7$. (C) Imagens de FEG-SEM do $Ag_4P_2O_7$ após cada ciclo de fotodegradação.	78
Figura 4.23–Representação esquemática do mecanismo proposto para a degradação da solução de Rh6G pelo $Ag_4P_2O_7$ sob irradiação de luz UV.	79
Figura 4.24–Padrões de DRX dos pós de $Ag_4P_2O_7$ obtidos pelos métodos de coprecipitação (CP) e tratamentos hidrotérmicos (A) convencional e (B) assistido por micro-ondas a diferentes temperaturas.	81
Figura 4.25–Espectros de (A-B) IV e (C-D) Raman dos pós de $Ag_4P_2O_7$ obtidos pelos métodos de coprecipitação e tratamentos hidrotérmicos convencional e assistido por micro-ondas em diferentes temperaturas, respectivamente. Imagens de microscopia óptica confocal com indicação dos respectivos pontos em que os espectros Raman foram registrados.	83
Figura 4.26–Imagens de FEG-SEM das partículas do $Ag_4P_2O_7$ obtidos pelos métodos de (A) coprecipitação e tratamento hidrotérmico convencional a (B) 100, (C) 120 e (D) 140 °C.	85

Figura 4.27–Imagens de FEG-SEM das partículas do $Ag_4P_2O_7$ obtidos pelo método de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas a (A) 100, (B) 120 e (C-D) 140 °C. . .	86
Figura 4.28–Espectros de excitação e emissão dos pós de $Ag_4P_2O_7$ obtidos pelos métodos de (A) precipitação e tratamentos hidrotérmicos (B-D) convencional e (E-F) assistido por micro-ondas a 100, 120 e 140 °C, respectivamente. . . .	88
Figura 4.29–(A) Padrões de DRX e (B) espectros de Raman dos cristais puros de (a) $Ag_4P_2O_7$, (b) $AgBr$ e dos compósitos de (c) 10%, (d) 20%, (e) 40%, (f) 60%, (g) 80% e (h) 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$	89
Figura 4.30–Imagens de FEG-SEM dos cristais puros de (a) $AgBr$, (b) $Ag_4P_2O_7$, e dos compósitos de (c) 10% , (d) 20%, (e) 40%, (f) 60%, (g) 80% e (h) 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$	92
Figura 4.31–Espectros de EDSX dos compósitos de 10% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ e 20% $AgBr/Ag_4P_2O_7$	93
Figura 4.32–Espectros de excitação e emissão das amostras de (A) $AgBr$, (B) $Ag_4P_2O_7$ e dos compósitos de (C) 10%, (D) 20%, (E) 40%, (F) 60%, (G) 80% e (H) 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ obtidos a temperatura ambiente.	97
Figura 4.33–(A) Curvas e (B) cinéticas de pseudo primeira ordem na ausência e sob a ação fotocatalítica dos cristais de $Ag_4P_2O_7$ e $AgBr$ puros e da 10%, 20%, 40%, 60%, 80%, 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ irradiados por luz UV. (C) Constantes cinética de velocidade estimadas.	100

- Figura 4.34–(A) Comparação da atividade fotocatalítica entre 100 mg do compósito de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$, com uma mistura de composta por (48 mg $Ag_4P_2O_7$ + 42 mg $AgBr$), 48 mg $Ag_4P_2O_7$ e 42 mg $AgBr$ na degradação de RhB sob irradiação UV durante 4 min. (B) Variação da quantidade de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$. (C) Desempenho fotocatalítico do compósito de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ na presença de diferentes sequestrantes e (D) reutilização desse fotocatalisador em diferentes ciclos no processo de fotodegradação da RhB. 102
- Figura 4.35–(A) Atividade fotocatalítica do 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ ao longo de diferentes ciclos de reuso na degradação da solução de RhB. (B) Padrões de DRX e (C) espectros Raman do pó de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ após cada ciclo fotocatalítico. 104
- Figura 4.36–Imagens digitais das amostras de $Ag_4P_2O_7$, 10%, 20%, 40%, 60%, 80%, 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ e $AgBr$ (A) antes e (B) após o processo de fotodegradação da RhB sob irradiação de luz UV. (C) Imagens digitais do híbrido 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ após cada ciclo fotocatalítico. . . 105
- Figura 4.37–Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de $Ag_4P_2O_7$ e 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ de acordo com o método de BET. 109
- Figura 4.38–Representação esquemática das estruturas da energia de bandas do (A) $AgBr$ e $Ag_4P_2O_7$ separados e do (B) compósito de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ 110
- Figura A.1–Gráficos de refinamento de Rietveld para os pó de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com (A) $x = 0,00$, (B) 0,01, (C) 0,02, (D) 0,04 e (E) 0,08. *Insets* em (A) e (B) ilustram as representações esquemáticas de estruturas cristalinas dos pó de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,00$ e 0,01, respectivamente. 114
- Figura A.2–Espectro de XPS do pó de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,01$ na região Auger da Ag 115

- Figura A.3 – Espectros de XPS de alta resolução dos respectivos níveis da $Ag3d$ (A-C) e do $O1p$ (D-F) das amostras de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,01$, $0,02$ e $0,04$ 115
- Figura A.4 – Histogramas de distribuição de frequência do diâmetro das partículas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com (A) $x = 0,00$, (B) $0,01$, (C) $0,02$, (D) $0,04$ e (E) $0,08$. A função log-normal foi empregada nos ajustes das distribuições. 116
- Figura A.5 – Evolução dos espectros de UV-vis ao longo do processo de degradação da RhB: (A) ensaio de fotólise e atividades fotocatalíticas dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com (B) $x = 0,00$, (C) $0,01$, (D) $0,02$, (E) $0,04$ e (F) $0,08$ sob irradiação visível. *Insets* nas Figuras (B-F): Imagens digitais das alíquotas durante o decorrer dos testes. 117
- Figura A.6 – Evolução dos espectros de UV-vis ao longo do processo de degradação da RhB sob atividades fotocatalíticas dos pós $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,00$ e $0,01$ sob irradiação visível no (A) 1º ciclo, (B) 2º ciclo e (C) 3º ciclo de uso, respectivamente. 118
- Figura A.7 – Espectros de UV-vis dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com (A) $x = 0,00$, (B) $0,01$, (C) $0,02$, (D) $0,04$ e (E) $0,08$ após o 1º ciclo fotocatalítico. 119
- Figura B.1 – Espectros de UV-vis dos pós de $Ag_4P_2O_7$ obtidos pelos métodos de (A) precipitação e tratamentos hidrotérmicos (B-D) convencional e (E-F) assistido por microondas a 100 , 120 e 140 °C, respectivamente. 120
- Figura C.1 – Espectros de UV-vis do (A) $AgBr$ e (B) $Ag_4P_2O_7$ puros e dos compósitos de (C) 10% $AgBr/Ag_4P_2O_7$, (D) 20%, (E) 40%, (F) 60%, (G) 80% e (H) 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$. 122
- Figura C.2 – Evolução dos espectros de UV-vis ao longo dos testes fotocatalíticos de degradação da solução de RhB usando (A) $AgBr$ e (B) $Ag_4P_2O_7$ puros e dos compósitos de (C) 10% $AgBr/Ag_4P_2O_7$, (D) 20%, (E) 40%, (F) 60%, (G) 80% e (H) 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ sob irradiação de luz UV. 123

- Figura C.3 – Imagens de FEG-SEM das partículas de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ (a) antes e após o (b) 1°, (c) 2°, (d) 3°, (e) 4° e (f) 5° ciclo de uso na fotodegradação da RhB sob irradiação de luz UV. 124
- Figura C.4 – Padrões de DRX dos pós de (A) $Ag_4P_2O_7$ e (B) $AgBr$ puros e dos compósitos de (C) 10%, (D) 20%, (E) 40%, (F) 60%, (G) 80% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ antes e após o processo de fotodegradação da RhB sob irradiação de luz UV. 125
- Figura C.5 – Espectros Raman dos pós de (A) $Ag_4P_2O_7$ e (B) $AgBr$ puros e dos compósitos de (C) 10%, (D) 20%, (E) 40%, (F) 60%, (G) 80% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ antes e após o processo de fotodegradação da RhB sob irradiação de luz UV. 126
- Figura C.6 – Imagens de FEG-SEM das partículas de (a) $AgBr$, (b) $Ag_4P_2O_7$, (c) 10%, (d) 20%, (e) 40%, (f) 60%, (g) 80% e (h) 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ após um ciclo de fotodegradação da RhB sob irradiação de luz UV. 127
- Figura C.7 – Imagens de FEG-SEM das partículas de (a-b) $AgBr$, (c-d) $Ag_4P_2O_7$, e dos compósitos (e-f) 10% $AgBr/Ag_4P_2O_7$, (f-g) 20% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ irradiados pelo feixe de elétrons no tempo 0 min e 5 min, respectivamente. 128
- Figura C.8 – Imagens de FEG-SEM das partículas de (a-b) 40%, (c-d) 60%, (e-f) 80% e (g-h) 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ irradiados pelo feixe de elétrons durante 0 min e 5min, respectivamente. 129
- Figura C.9 – Espectros de UV-vis das soluções sobrenadantes resultantes da irradiação do 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ por luz UV após adição da solução de KI em meio ácido. (A) Alíquotas empregadas no teste de iodo coletadas em função do tempo de exposição a luz UV e (B) depois da adição de KI em meio ácido. 130

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Fórmula química, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados.	19
Tabela 3.2 – Fornecedor e modelo dos equipamentos utilizados.	19
Tabela 4.1 – Parâmetros empregados na Equação de Scherrer para estimar os valores de $D_{(211)}$ dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$	40
Tabela 4.2 – Resultados obtidos do refinamento de Rietveld para os pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$	41
Tabela 4.3 – Resultados de ICP-AES do Cu, em mol%, nos microcristais de Ag_3PO_4 puro e nas soluções sólidas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$	46
Tabela 4.4 – Valores da E_{gap} estimado para o $AgBr$ e $Ag_4P_2O_7$ puros e para os compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$	95
Tabela 4.5 – % Degradação da solução de RhB sob fotocatalise de $AgBr$ e $Ag_4P_2O_7$ puros e para os compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ sob irradiação de luz UV por 4 min.	99

Resumo

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E FOTOCATALÍTICAS DE MATERIAIS À BASE DE FOSFATO DE PRATA. A degradação fotocatalítica baseada no uso de semicondutores para a degradação de corantes sintéticos tem sido considerada uma abordagem promissora no tratamento de águas residuais. Esta tese de doutorado teve como objetivo principal a investigação das propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotocatalíticas de materiais a base de fosfato de prata. Deste modo, o fosfato de prata (Ag_3PO_4), as soluções sólidas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ ($x = 0,00, 0,01, 0,02, 0,04$ e $0,08$), e o pirofosfato de prata ($Ag_4P_2O_7$) foram sintetizados pelo método de coprecipitação química (CP) a temperatura ambiente. O $Ag_4P_2O_7$ foi obtido também por intermédio da decomposição dos íons complexos de diaminaprata(I) tanto pela CP a $90\text{ }^\circ\text{C}$, quanto pelos métodos hidrotérmicos, convencional (CH) e assistido por micro-ondas (MH), a $100, 120$ e $140\text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, compósitos de brometo e pirofosfato de prata ($AgBr/Ag_4P_2O_7$) com diferentes razões molares Br/P foram preparados pelo método de troca iônica *in situ* a temperatura ambiente. Para as soluções sólidas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ ($x = 0,00, 0,01, 0,02, 0,04$ e $0,08$), os resultados mostraram que a fase cúbica de corpo centrado foi obtida com êxito. O aumento da concentração dos íons Cu^{2+} foi capaz de reduzir o tamanho médio das partículas e diminuir a atividade fotocatalítica dos fosfatos na degradação de rodamina B (RhB) sob irradiação de luz visível. O $Ag_4P_2O_7$ de fase hexagonal, obtido por CP, foi ativo na degradação da RhB e da rodamina 6G com constantes de velocidades de $0,057$ e $0,184\text{ min}^{-1}$, respectivamente. Em relação a decomposição de complexos de diaminaprata(I), as condições de síntese nos métodos de CP, CH e MH (de 100 e $120\text{ }^\circ\text{C}$) influenciaram nos aspectos morfológicos das micropartículas de $Ag_4P_2O_7$, no entanto, as emissões fotoluminescentes desses materiais foram similares. Por fim, o aumento da razão Br/P nos compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ afetou a degradação da RhB. Um estudo mais detalhado sobre a estabilidade estrutural, morfológica e fotocatalítica foi realizado para o compósito de maior razão molar Br/P .

Abstract

INVESTIGATION OF OPTICAL AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF SILVER PHOSPHATE-BASED MATERIALS. The semiconductor-based photocatalytic degradation of synthetic dyes has been considered a promising approach in wastewater treatment. The main objective in this doctoral thesis was the investigation on structural, morphological, optical and photocatalytic of silver phosphate-based materials. Thus, silver phosphate (Ag_3PO_4), $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.04$ and 0.08) solid solutions and silver pyrophosphate ($Ag_4P_2O_7$) were synthesized by the chemical coprecipitation method (CP) at room temperature. $Ag_4P_2O_7$ was also prepared by decomposing the silver (I) diamine complex by both CP at $90\text{ }^\circ\text{C}$ and hydrothermal methods, conventional (CH) and microwave (MH), at $100, 120$ e $140\text{ }^\circ\text{C}$. In addition, silver bromide and silver phosphate composites ($AgBr/Ag_4P_2O_7$) with different Br/P molar ratios were prepared by using the *in situ* anion-exchange method at room temperature. For $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.04$ and 0.08) solid solutions, the results showed that the body centered cubic phase was successfully obtained. The increase in the concentration of Cu^{2+} ions was able to reduce the average particle size as well as decrease the photocatalytic activity of the pyrophosphates in the degradation of rhodamine B under visible light irradiation. $Ag_4P_2O_7$ with hexagonal phase, synthesized by the CP, was active in the degradation of RhB and 6G rhodamine by presenting velocity constants of 0.057 and 0.184 min^{-1} , respectively. In relation to the decomposition of silver (I) diamine complex, the synthesis conditions employed in CP, CH and MH methods (from 100 to $120\text{ }^\circ\text{C}$) influenced the morphological aspects of $Ag_4P_2O_7$ microparticles; however, the photoluminescence emissions of these materials were similar. Finally, the increase of Br/P molar ratio in $AgBr/Ag_4P_2O_7$ composites affected in the degradation of RhB. A more detailed study on the structural, morphological and photocatalytic stability was performed for the composite with the highest Br/P molar ratio.

Sumário

INTRODUÇÃO	1
1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
1.1 Fotocatálise Heterogênea e Estratégias Adotadas em Fotocatálise	7
1.2 Fotoluminescência	11
1.3 Fosfato de Prata (Ag_3PO_4)	12
1.4 Pirofosfato de Prata ($Ag_4P_2O_7$)	15
2 OBJETIVOS	16
2.1 Geral	16
2.2 Específicos	16
2.2.1 Influência dos Íons Cu^{2+} na Estrutura, na Atividade Fotocatalítica e nas Emissões Fotoluminescentes do Ag_3PO_4	16
2.2.2 Desempenho Fotocatalítico do $Ag_4P_2O_7$ na Degradação de Poluentes Orgânicos	17
2.2.3 Propriedades Estruturais e Luminescentes do $Ag_4P_2O_7$ Sintetizado por Diferentes Métodos (via complexação dos íons Ag^+)	17
2.2.4 Compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$: Propriedades Luminescentes e Fotocatalíticas	17
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
3.1 Reagentes	19
3.2 Síntese dos Materiais Estudados	20
3.2.1 Preparo dos microcristais de Ag_3PO_4	20
3.2.2 Obtenção das soluções sólidas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$	20
3.2.3 Preparação das micropartículas de $Ag_4P_2O_7$	22
3.2.4 Preparo das micropartículas de $Ag_4P_2O_7$ via complexação dos íons Ag^+	23
3.2.5 Síntese dos compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$	25
3.3 Caracterizações	26
3.3.1 Difração de raios X	26

3.3.1.1	Refinamento de Rietveld	27
3.3.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	28
3.3.3	Espectrometria de emissão atômica por plasma aco- plado indutivamente	29
3.3.4	Espectroscopia de espalhamento Raman	29
3.3.5	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	30
3.3.6	Microscopia eletrônica	31
3.3.7	Método de Brunauer, Emmett e Teller	31
3.3.8	Espectroscopia eletrônica nas regiões do ultravioleta e visível	33
3.3.8.1	Estimativa da energia de band gap	34
3.3.8.2	Estimativa das energias das bordas das ban- das de condução e de valência	35
3.3.9	Testes fotocatalíticos	35
3.3.9.1	Mecanismos e estudo de ciclos fotocatalíticos	36
3.3.9.2	Análise da concentração de carbono orgâ- nico total	37
3.3.10	Espectroscopia fotoluminescente	37
3.3.10.1	Ajuste dos espectros de fotoluminescência	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Influência dos Íons Cu^{2+} na Estrutura, na Atividade Foto- catalítica e nas Emissões Fotoluminescentes do Ag_3PO_4 . .	39
4.1.1	Ordenamento estrutural de longo alcance	39
4.1.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	42
4.1.3	Espectrometria de emissão atômica por plasma aco- plado indutivamente	45
4.1.4	Ordenamento estrutural de curto alcance	46
4.1.5	Aspectos morfológicos	48
4.1.6	Propriedades ópticas dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$. .	52
4.1.7	Atividade fotocatalítica dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$	56
4.2	Desempenho Fotocatalítico do $Ag_4P_2O_7$ na Degradação de Poluentes Orgânicos	66
4.2.1	Análise de DRX	66
4.2.2	Espectros de XPS	67

4.2.3	Espectros vibracionais	68
4.2.4	Aspectos morfológicos	70
4.2.5	Propriedades ópticas do $Ag_4P_2O_7$	71
4.2.6	Propriedade fotocatalítica do $Ag_4P_2O_7$	73
4.3	Propriedades Estruturais e Luminescentes do $Ag_4P_2O_7$ Sintetizado por Diferentes Métodos (via complexação dos íons Ag^+)	81
4.3.1	Padrões de DRX e espectros vibracionais	81
4.3.2	Aspectos morfológicos	84
4.3.3	Propriedades ópticas do $Ag_4P_2O_7$ (via complexação dos íons Ag^+)	86
4.4	Compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$: Propriedades Luminescentes e Fotocatalíticas	89
4.4.1	Análises estruturais e vibracionais	89
4.4.2	Aspectos morfológicos	90
4.4.3	Espectros de emissão e excitação	93
4.5	Ensaio fotocatalítico	98
CONCLUSÃO		111
APÊNDICE A	Resultados Complementares: Caracterização das Amostras de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$	114
APÊNDICE B	Resultados Complementares: Caracterização do $Ag_4P_2O_7$ (via complexação dos íons Ag^+)	120
APÊNDICE C	Resultados Complementares: Caracterização dos Compósitos	122
APÊNDICE D	Publicações Científicas	131
APÊNDICE E	Apresentação de Trabalhos em Eventos Científicos	138
Referências		140

INTRODUÇÃO

A cor é definida como a percepção experimentada pelos olhos humanos quando a luz visível (comprimento de onda do espectro eletromagnético compreendida entre 380 a 770 nm) interage com um objeto [1, 2]. As cores têm uma conexão com várias manifestações culturais e históricas da vida humana, como por exemplo: as pinturas pré-históricas descobertas em cavernas (5.000 - 30.000 anos atrás) [3, 4]; artefatos chineses produzidos na Dinastia Han (206 a.C. - 220 d.C.) [5, 6]; objetos de vidro antigo manufaturados no Egito e na Mesopotâmia (~1500 - 2000 d.C.) [7, 8]; incríveis esculturas e pinturas inspiradas durante o período Renascentista na Europa (séculos XIV e XVII) [9–11] e, assim por diante.

Atualmente, as cores têm impactos significantes em nossas escolhas e decisões diárias. Os alimentos e bebidas são comumente processados para criar um efeito visualmente atraente e induzir uma percepção mais intensa de sabor [12, 13]. As indústrias de roupas e calçados também usam as cores para chamar a atenção dos consumidores, a fim de potencializar as vendas [14–17]. As cores são também adotadas pelo mercado farmacêutico como artifício de comunicação visual a fim de identificar, diferenciar e classificar os medicamentos [18, 19]. As cédulas de dinheiro são tradicionalmente impressas com cores especiais (opticamente ativadas sob luz ultravioleta ou infravermelha próxima) para combater a falsificação [20–23].

Rotineiramente, as cores provenientes da emissão de luz de diferentes fontes luminosas podem ser observadas em lâmpadas, faróis, lasers, diodos emissores de luz, letreiros luminosos, etc. Isso é possível graças ao uso de óxidos semicondutores com propriedades luminescentes [24].

Em química, os corantes são os principais agentes responsáveis por colorir e modificar as cores dos objetos [25, 26]. Esses são classificados em pigmentos e corantes, diferindo apenas pela solubilidade. Enquanto que os corantes são solúveis em água e/ou solventes orgânicos, os pigmentos são insolúveis em ambos os tipos de meios líquidos [27, 28]. A maioria dos corantes naturais é extraída de diversas partes das plantas (flores,

raízes, sementes, frutos, bagas, casca, folhas e madeira) e outras fontes orgânicas (fungos e líquenes) [29–32]. Por outro lado, os corantes sintéticos são substâncias orgânicas obtidos por síntese química, e são classificados de acordo com a química estrutural do cromóforo e aplicação comercial [33–35].

Em 1856, Willian H. Perkin obteve pela primeira vez um corante orgânico sintético chamado *mauve* [36–38]. Desde então, uma grande variedade de corantes e pigmentos com diferentes matizes e intensidades tem sido produzidos em todo o mundo [39]. Não se sabe ao certo a quantidade de corantes sintéticos fabricados no mundo atualmente, mas algumas agências de desenvolvimento econômico estimam uma produção anual superior a 7×10^5 toneladas, bem como, uma projeção financeira de US\$ 42,00 bilhões até 2021 [40]. No Brasil, o setor têxtil tem grande valor sócio-econômico, sendo apontado como o segundo maior empregador da indústria de transformação, com aproximadamente 1,6 milhões de empregados. Além de ser o 5º maior produtor têxtil do mundo [41].

Contudo, os corantes têm como características adversas a alta toxicidade, não biodegradabilidade e os efeitos carcinogênicos e mutagênicos [42]. O problema crucial ocorre quando as águas residuais contendo corantes, produzidas principalmente pelas indústrias têxtil na etapa de tingimento, são despejadas incorretamente ou inadequadamente nos recursos hídricos naturais (mares, lagos, rios, águas subterrâneas). Mesmo em concentrações abaixo de 1 ppm [40], muitos corantes resultam na coloração de ambientes aquáticos. A formação de uma película colorida na superfície aquática tem o potencial de limitar a penetração da luz solar [43]. Isso reduz a atividade fotossintética, devido a redução da concentração de oxigênio dissolvido na água, comprometendo a sobrevivência da flora/fauna aquática [44]. Assim, as águas contaminadas por corantes sintéticos podem levar a um grave declínio na biodiversidade de um ecossistema, bem como, trazer sérios riscos a saúde humana (quando ingeridos ou absorvidos através da pele), como representado pela Figura 0.1.

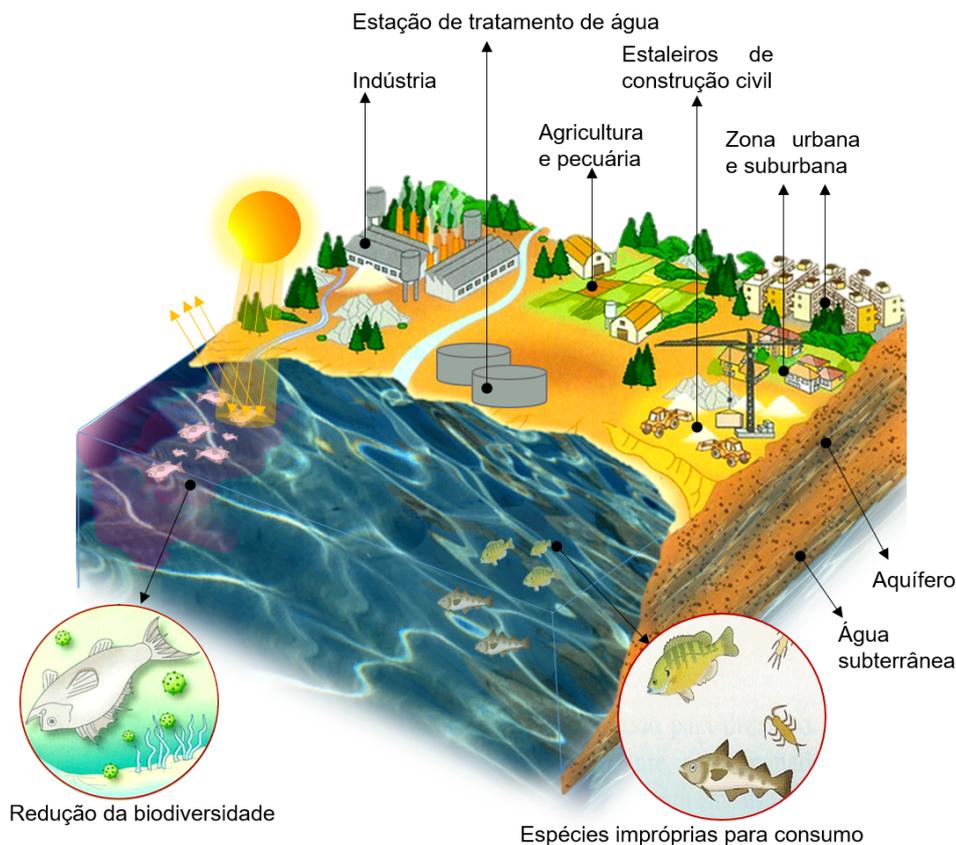


Figura 0.1 – Visão geral e representativa das diferentes vias de poluição da água. Adaptado de [45].

Os corantes possuem estruturas químicas contendo anéis aromáticos, grupos aminas e sulfônicos, que são difíceis de degradar [46]. Essas estruturas também apresentam ação inibidora ao crescimento de microrganismo, prolongando ainda mais seus tempos de vida no meio ambiente [46].

Diante dessa adversidade, biólogos, químicos e cientistas ambientais têm procurado desenvolver novas tecnologias sustentáveis e economicamente viáveis para o tratamento de águas residuais. Tradicionalmente, os principais métodos empregados no combate e na redução da natureza tóxica dos corantes orgânicos em meio aquoso são: ação de microrganismos [47], separação de membranas [48], técnicas eletroquímicas [49], coagulação-floculação [50] e fotocatalise [51]. Para muitos pesquisadores, a degradação fotocatalítica é considerada uma tecnologia promissora para esse propósito, devido às suas vantagens, tais como: baixo custo, segurança no manuseio, condições de reação considerada ambientalmente corretas e ausência de

resíduos [52].

A fotocatalise refere-se à aceleração de uma reação induzida por um material semicondutor (fotocatalisador - FC) ativado pela luz [53]. Quando a superfície de um FC é exposta à luz, com energia igual ou superior a energia de *gap*, os elétrons são promovidos da banda de valência para a de condução, resultando no aparecimento de pares elétron/buraco. Os buracos são capazes de oxidar moléculas doadoras de elétrons e reagir com a água para produzir radicais hidroxilas. Enquanto que os elétrons reagem com espécies oxigenadas produzindo radicais superóxidos. Esses radicais livres desencadeiam uma série de reações químicas que decompõem as macromoléculas do corante em substâncias menores e possivelmente menos nocivas [54]. Em geral, a eficiência fotocatalítica de um semicondutor é dependente da energia de *gap*, separação efetiva dos portadores de carga, da interação de adsorção entre o FC e as moléculas do corante, aspectos morfológicos, porosidade, estabilidade química em meio aquoso e reutilização do FC [55].

Na tentativa de contribuir com o tema, a presente pesquisa de doutorado explorou três principais abordagens: (a) investigação do efeito da substituição parcial dos íons Cu^{2+} no ordenamento estrutural, atividade fotocatalítica e emissão de fotoluminescência do fosfato de prata (Ag_3PO_4); (b) desempenho fotocatalítico de microcristais de pirofosfato de prata ($Ag_4P_2O_7$) para a degradação de soluções de rodamina B (RhB) e rodamina 6G (Rh6G), bem como o estudo de sua propriedade de fotoluminescência em função de parâmetros de sínteses (método e temperatura de preparo); (c) a performance e o mecanismo fotocatalítico de pós de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ na degradação de soluções de RhB sob irradiação de luz UV. Em suma, os materiais acima citados foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopias Raman, infravermelho (IV), ultravioleta-visível (UV-vis), de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), microscopias eletrônicas de varredura (FEG-SEM) e de transmissão (TEM).

Particularmente, o Ag_3PO_4 vem sendo muito estudado devido sua elevada atividade fotocatalítica com aproveitamento da luz visível para a

degradação de compostos orgânicos [56]. Entretanto, este material ainda deixa a desejar em termos de estabilidade estrutural durante tal processo. Devido à forte ligação $P - O$ nos tetraedros $[PO_4]$, a natureza da ligação $Ag - O$ é enfraquecida, o que justifica o carácter ligeiramente solúvel do Ag_3PO_4 , e a fotocorrosão indesejada. Assim, a inserção de átomos substituintes na sua rede cristalina, tal como o átomo de cobre (Cu), é uma abordagem promissora na modificação estrutural e eletrônica do Ag_3PO_4 de modo a melhorar sua estabilidade e/ou atividade fotocatalítica. Por exemplo, Zhang et al [57] sintetizaram Ag_3PO_4 dopados com distintas concentrações de íons Bi^{3+} e relataram a potencialização na fotodegradação do alaranjado de metila decorrente de modificações eletrônicas induzidas pela incorporação do dopante que favoreceu a formação substancial de radicais hidroxilas.

Com relação ao fotocatalisador $Ag_4P_2O_7$, não foram ainda encontrado relatos na literatura acerca de sua aplicação na degradação de soluções das RhB e Rh6G. Portanto, na presente tese de doutorado, a degradação fotocatalítica destes poluentes representativos sob irradiação de luz UV foi testada com $Ag_4P_2O_7$ sintetizado pelo método de precipitação. O potencial fotocatalítico deste material foi investigado por meio da reutilização e estabilidade após ciclos fotocatalíticos. As principais espécies reativas responsáveis pela degradação da Rh6G foram identificadas com a adição de diferentes sequestrantes de espécies ao sistema. Além disso, as emissões de fotoluminescência à temperatura ambiente deste material também foram exploradas. A fim de melhor compreender principalmente os aspectos morfológicos e as propriedades ópticas dos microcristais de $Ag_4P_2O_7$, esses foram também sintetizados por meio dos métodos hidrotérmicos convencional e assistido por micro-ondas em diferentes temperaturas. A decomposição gradual dos íons complexos $[Ag(NH_3)_2]^+$ foi empregada para o controle dos estágios de nucleação e de crescimento dos microcristais de $Ag_4P_2O_7$.

A síntese de compósito tem sido apontado como uma alternativa promissora visando o sinergismo entre seus componentes e favorecendo a separação dos pares elétron/buraco de modo a potencializar o processo

fotocatalítico. De acordo com a literatura [58, 59], o brometo de prata ($AgBr$) é um semicondutor intrínseco do tipo n, fotossensível e muito popular na composição de compósitos e heteroestruturas isso porque absorve fótons na região do visível ($\lambda > 420$ nm) gerando elétrons e buracos visando aplicações fotocatalíticas. Neste contexto, outra abordagem utilizada nesta pesquisa foi o emprego do $Ag_4P_2O_7$ como componente do compósito de $AgBr/Ag_4P_2O_7$, visando a melhoria de sua performance fotocatalítica frente a degradação de soluções de RhB. Para isso, pós de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ com diferentes razões molares de Br/P foram sintetizados via método de troca iônica *in situ* [57], os quais foram caracterizados e testados quanto as suas propriedades fotocatalíticas.

1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Fotocatálise Heterogênea e Estratégias Adotadas em Fotocatálise

Em 1972, Fujihima e Honda [60] desenvolveram o primeiro eletrodo de TiO_2 visando a produção de combustíveis renováveis a partir da água por meio da transformação da energia solar em química. Desde então, materiais semicondutores têm sido utilizados e estudados de forma mais abrangente com o propósito de converter a luz eletromagnética em energia química ou elétrica, como a fotocatálise heterogênea. Apesar dos benefícios do TiO_2 (baixo custo, forte capacidade redox, atividade e estabilidade relativamente altas), este ainda apresenta limitações intrínsecas como o elevado *band gap* de 3 a 3,2 eV, não sendo adequado para a ativação envolvendo a irradiação de luz visível (correspondente a cerca de 43% do espectro solar) [61, 62]. Dessa maneira, o desenvolvimento de novos fotocatalisadores responsivos à luz visível se tornou uma questão imperante.

Quando a superfície de um fotocatalisador é exposta à luz com energia igual e/ou superior a energia do *band gap*, os elétrons são promovidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), resultando na formação de pares de elétron/buraco (e^-/h^+). Estes portadores de carga podem migrar para a superfície do semicondutor e participar de reações de oxidação e redução com espécies adsorvidas, como por exemplo: H_2O , O_2 , OH^- e moléculas orgânicas; ou se recombinar dissipando a energia e não contribuindo para o processo fotocatalítico, como representado na Figura 1.1.

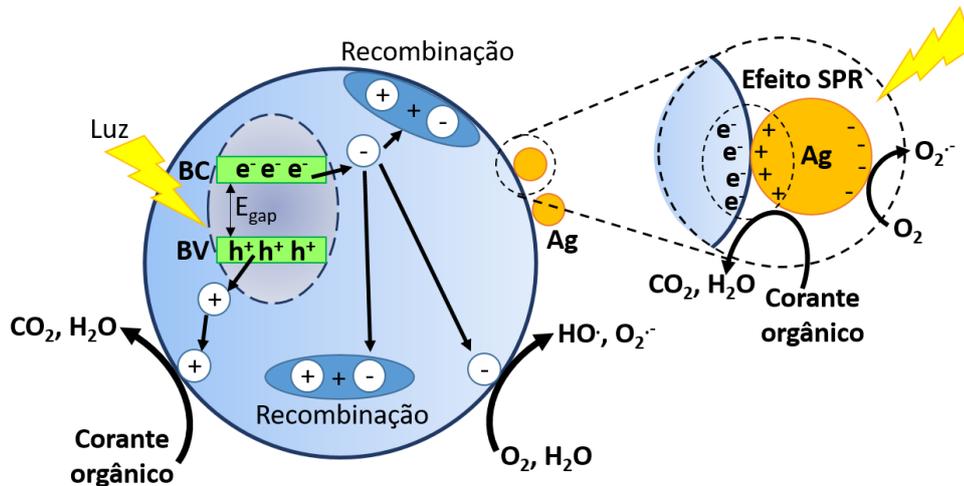


Figura 1.1 – Representação esquemática da partícula de um semicondutor fotocatalítico. Adaptado de [63].

Se por um lado, os h^+ deixados na BV do semicondutor são eficientes agentes oxidantes, com potencial de redução que varia de +1 a +3,5 V *versus* o eletrodo normal de hidrogênio (ENH), os e^- promovidos para a BC atuam como bons agentes redutores com potencial na faixa de +0,5 a -1,5 V *versus* ENH [64]. Tais valores de potencial são dependentes estritamente dos semicondutores em questão. Desta maneira, os buracos são capazes de oxidar a água adsorvida na superfície do semicondutor, gerando radicais hidroxilas que podem desencadear em uma série de reações que decompõem as macromoléculas de compostos orgânicos (como corantes) em substâncias menores e menos nocivas ou, até mesmo, oxidá-las completamente em CO_2 e H_2O num processo denominado de mineralização.

Em geral, a fotocatalise é basicamente composta por três etapas principais: formação de pares e^-/h^+ sob irradiação eletromagnética; a migração dos portadores de carga para a superfície; e as reações de e^-/h^+ com receptores e doadores de elétrons adsorvidos, respectivamente, levando a reações redox na superfície do semicondutor [62]. A recombinação dos pares e^-/h^+ ocorre durante a migração, dissipando energia na forma de energia térmica ou emissão de luz. Sendo assim, a energia do *band gap* e aspectos morfológicos são parâmetros críticos na atividade fotocatalítica de semicondutores.

A engenharia de *band gap* tem sido um dos meios alternativos de ex-

plorar e desenvolver fotocatalisadores sensíveis à luz visível, assim como de aprimorar seu desempenho fotocatalítico sob irradiação de luz UV. Nesse contexto, como ilustrado na Figura 1.2, as principais abordagens empregadas são: (I) alteração do BV, (II) ajuste do BC, e (III) modulação contínua da BC e/ou da BV [65].

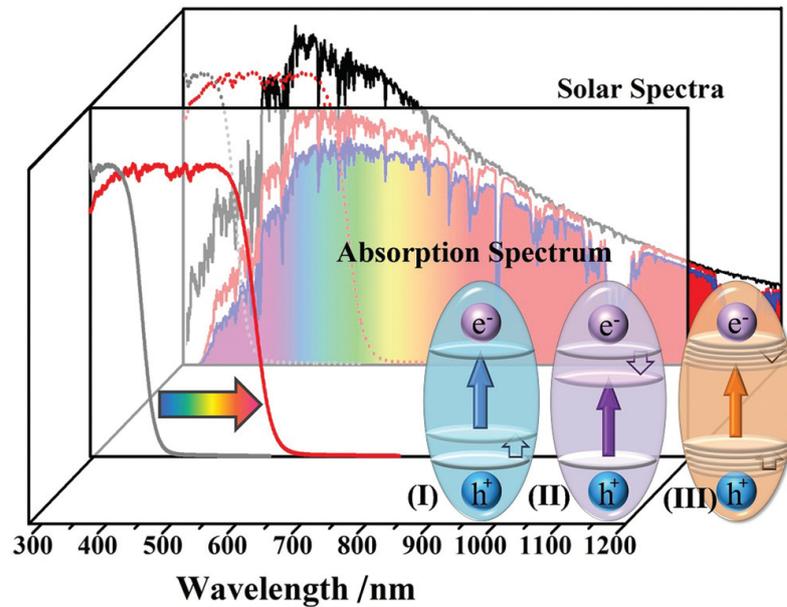


Figura 1.2 – Estratégias para reduzir o *band gap* de semicondutores [66].

Na maioria dos óxidos semicondutores, os mínimos da borda da BC são ligeiramente mais negativos do que o potencial de redução de H_2O (*versus* ENH). Por outro lado, os máximos BV são significativamente positivos quanto à oxidação da H_2O (*versus* ENH) [66], como observado na Figura 1.3. Considerando a estabilidade dos materiais, elevar o topo da BV para estreitar o *band gap* é um importante método para modulação da energia de *band gap*. Para atender ao caso (I) da Figura 1.2, algumas abordagens têm provado ser eficazes, tais como: a dopagem com elementos de transição $3d$, cátions com configurações de d^{10} ou $d^{10}s^2$ e elementos não-metálicos. Por exemplo, a dopagem do TiO_2 com os elementos como N , O e C [67].

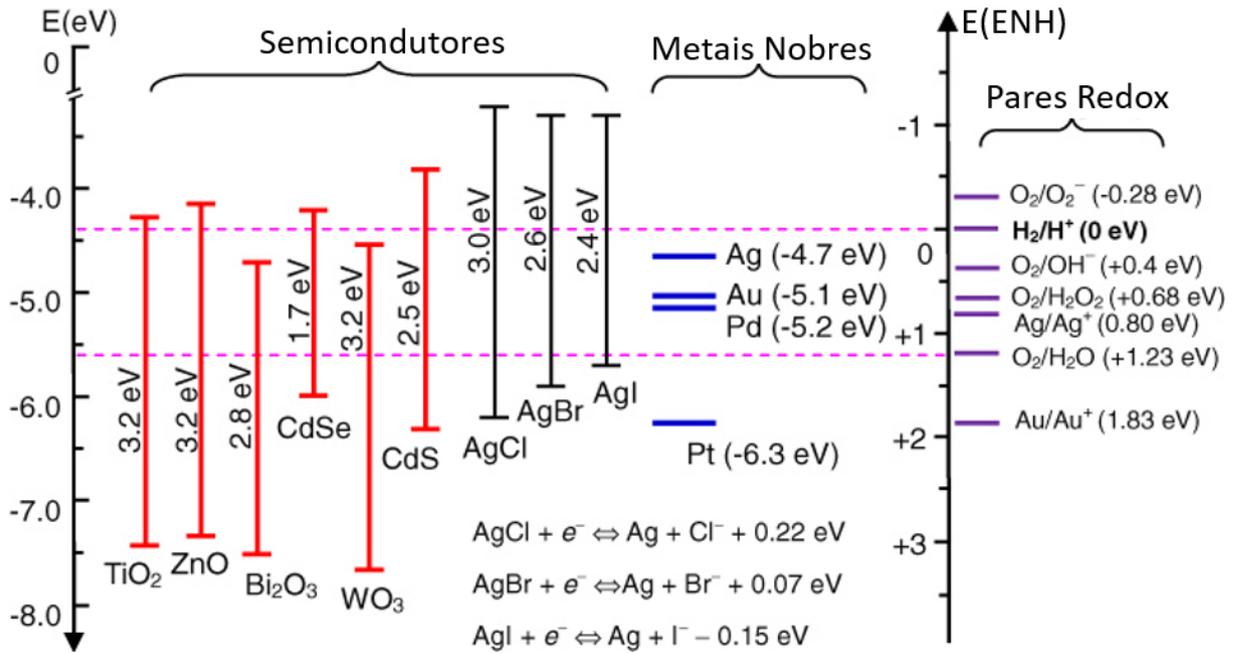


Figura 1.3 – *Band gap* eletrônico e potenciais de bandas de diferentes semicondutores e metais [68].

No caso (II), o nível da BC também está diretamente relacionada com a capacidade de reduzir H_2O e O_2 . Uma das formas de manipular o mínimo da BC é substituir os cátions do bloco d por elementos com configuração d^0 . O último caso (III) leva em consideração processos simultâneos, isto é, a energia do *band gap* pode ser aprimorada por intermédio da manipulação do mínimo da BC e do máximo da BV. Por exemplo: a solução sólida de $AgAl_{1-x}Ga_xO_2$ [65].

Outra estratégia em fotocatalise, é o emprego de nanopartículas nobres (como Ag e Au) sobre a superfície dos fotocatalisadores, de modo a minimizar a recombinação dos pares e^-/h^+ , favorecendo a atividade fotocatalítica pelo efeito de ressonância plasmônico de superfície (RPS ou SPR) [69–71], como representado na Figura 1.1. Esse fenômeno decorre da oscilação coletiva de elétrons da BC do metal sob influência do campo elétrico, levando a separação dipolar de cargas na superfície da partícula. O efeito RPS melhora a eficiência energética de conversão de energia solar pelos seguintes motivos [72–74]:

- Amplia a absorção de luz para comprimentos de onda mais longos, possibilitando um melhor aproveitamento de absorção de luz do es-

pectro solar.

- Aumenta a dispersão de luz. As nanopartículas metálicas, quando presente na superfície ou no interior de um material, dissipam a luz incidente e amplificam localmente o campo eletromagnético, resultando em uma absorção de luz mais eficaz e aumentando o percurso óptico efetivo no interior do semicondutor.
- Favorece a separação de pares e^-/h^+ fotoexcitados no semicondutor, transferindo a energia plasmônica do metal para o semicondutor.

1.2 Fotoluminescência

Quando um material é excitado por ondas eletromagnéticas e emite fótons denomina-se, esse fenômeno de fotoluminescência. Via de regra, a luz emitida possui um comprimento de onda menos do que a onda eletromagnética de excitação [75]. Além da emissão de luz, existem outros processos para dissipação da energia absorvida pelos elétrons. O diagrama de Jablonski, ilustrado na Figura 1.4, auxilia na compreensão dos possíveis processos de transições eletrônicas do material.

À temperatura ambiente, grande parte das moléculas apresentam seus elétrons no nível vibracional de menor energia, o nível fundamental (nível 0 de S_0), a absorção de fótons origina transições eletrônicas para níveis mais energéticos ou estados excitados (S_1, S_2, \dots, S_n), como representado no diagrama da Figura 1.4. Uma vez excitados, os elétrons podem dissipar o excesso de energia por intermédio de processos radiativos ou não-radiativos. Caso o intervalo entre um nível excitado, no qual se encontra os elétrons e o mais próximo adjacente for pequeno, o decaimento não radiativo pela emissão de fônons é apresentado pelo material, liberando energia na forma de energia térmica e ocasionando apenas a vibração de sua rede cristalina. Caso contrário, quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico, o decaimento radiativo de elétrons situados a um nível eletrônico superior para o estado fundamental resultará

na emissão radiativa com liberação de fótons, resultando na propriedade de fotoluminescência.

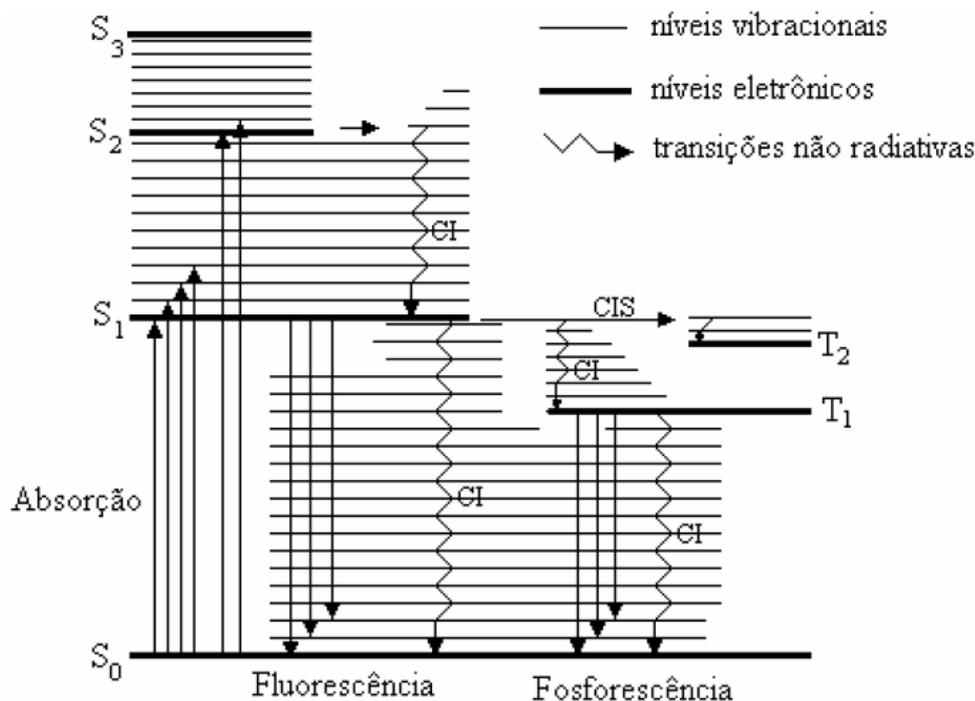


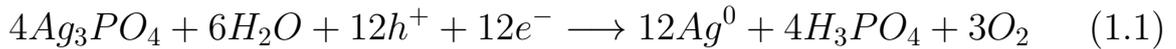
Figura 1.4 – Diagrama de Jablonski [76].

Quando o processo não radiativo envolve estados com a mesma multiplicidade ($S_2 \rightarrow S_1$, singleto-singlete), o processo é dito conversão interna (CI). Outra via de desativação do sistema e, que não resulta num processo emissivo, é o cruzamento inter-sistema (CIS), cujas as transições eletrônicas ocorrem entre estados de diferentes multiplicidades ($S_1 \rightarrow T_2$, singleto-triplete). Ao passo que a fosforescência consiste na emissão de fótons envolvendo estados de distintas multiplicidades, por exemplo, emissão devido ao decaimento de $T_1 \rightarrow S_0$, o fenômeno de fluorescência deriva do decaimento radiativo sendo que os estados envolvidos possuem a mesma multiplicidade ($S_1 \rightarrow S_0$). Os materiais que exibem a fluorescência e/ou fosforescência são denominados luminescentes [76].

1.3 Fosfato de Prata (Ag_3PO_4)

Em particular, o Ag_3PO_4 tem recebido grande atenção da comunidade científica principalmente devido as suas aplicações fotooxidativas

[77,78]. A atividade fotooxidativa do Ag_3PO_4 é extremamente elevada para o desprendimento do O_2 a partir da água, bem como a decomposição do corante orgânico sob irradiação de luz visível. Mais especificamente, pode atingir uma eficiência quântica de aproximadamente 90 % em comprimento de onda em torno de 420 nm na oxidação da água. No entanto, a energia da BC do Ag_3PO_4 é 0,45 eV, maior do que o potencial de redução de H_2O/H_2 , impossibilitando a captura de elétrons fotoinduzidos pela molécula de H_2O , caso não exista algum agente de sacrifício (como o $AgNO_3$) na solução [77]. Dessa forma, os elétrons podem reagir com os íons Ag^+ liberado da rede cristalina do Ag_3PO_4 , levando à deposição de Ag metálica em sua superfície, conforme a Equação 1.1.



A reação acima não só desestabiliza estruturalmente o Ag_3PO_4 , mas diminui sua eficiência quanto a absorção de luz conseqüentemente, isso reduz a sua atividade e estabilidade fotocatalíticas.

A estrutura cristalina desse óxido foi investigada pela primeira vez em 1925, quando Wyckoff estabeleceu sua estrutura como cúbica de corpo centrado com grupo espacial $P43n$ e parâmetros de rede de 6,0110Å [79]. A Figura 1.5 ilustra uma representação esquemática da estrutura cristalina do Ag_3PO_4 , na qual os átomos de P e Ag estão tetracoordenados por átomos de O , formando *clusters* de $[PO_4]$ (distância de ligação $P-O$ de 1,539Å) e $[AgO_4]$, respectivamente. Cada *cluster* isolado de $[PO_4]$ coordena-se a três *clusters* vizinhos de $[AgO_4]$ por intermédio de átomos de O . Os *clusters* de $[AgO_4]$ são altamente distorcidos na rede, como conseqüência do efeito indutivo causado pelo *cluster* altamente eletronegativo de $[PO_4]$ [80]. O Ag_3PO_4 apresenta um *band gap* indireto de 2,36 eV. A parte inferior da BC consiste principalmente de orbitais híbridos de Ag 5s5p e uma pequena quantidade de orbitais P 3s, enquanto que a parte superior da BV é composto por orbitais hibridizados de Ag 4d e O 2p [81], Figura 1.5.

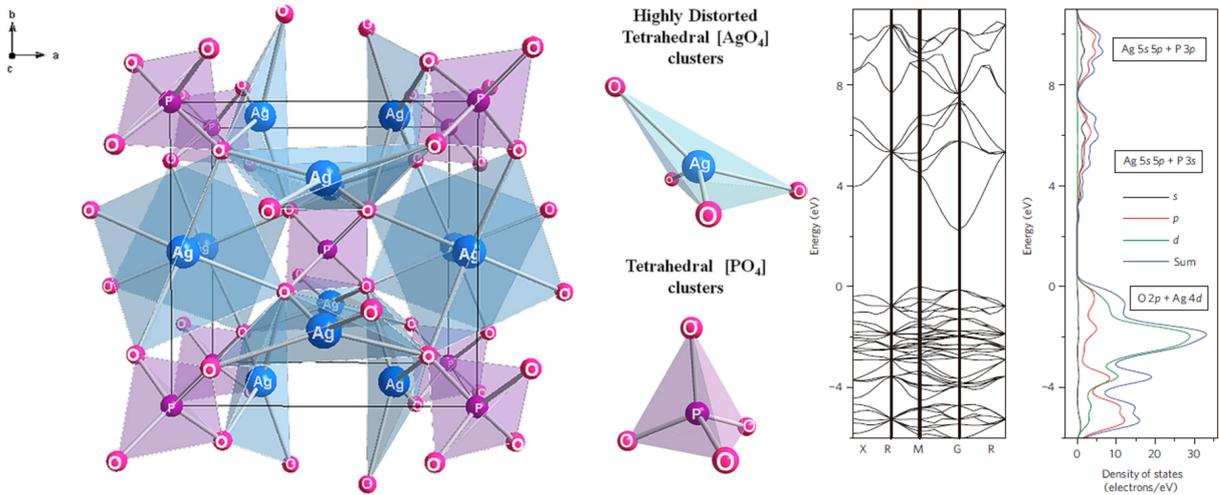


Figura 1.5 – Estrutura cristalina [56], diagrama de energia e densidade de estados do Ag_3PO_4 [81].

Estudos teóricos têm demonstrado [82] que devido a ligação $P - O$ ser mais forte no $[PO_4]$, a natureza da ligação $Ag - O$ fica enfraquecida, o que pode explicar o carácter ligeiramente solúvel do Ag_3PO_4 .

Basicamente, o mecanismo de fotocatalise do Ag_3PO_4 proposto pela literatura [83, 84] tem início quando este é ativado por luz visível produzindo e^- na BC e h^+ na BV. Esses pares de cargas fotoinduzidos migram do interior do semicondutor até a sua superfície. Então, os e^- podem reagir com o oxigênio adsorvido no Ag_3PO_4 e gerar radicais superóxido ($O_2^{\bullet-}$), enquanto que os h^+ interagem com a H_2O para formar (HO^\bullet). Essas espécies ativas podem degradar o corante e formar CO_2 e H_2O [61]. Embora o Ag_3PO_4 possui uma eficiente atividade fotocatalítica, o mesmo ainda deixa a desejar quanto a sua estabilidade durante o processo de fotocatalise, como mencionado anteriormente. Assim, vários sistemas contendo Ag_3PO_4 vem sendo estudados como: heteroestruturas de AgX/Ag_3PO_4 ($X = Cl, Br, I$) [85], compósitos Ag/Ag_3PO_4 [86]; *core-shell*: microesfera de *carbono*@ Ag_3PO_4 [87], $Fe_3O_4@SiO_2@Ag_3PO_4$ [88]; suportado em SBA-15 [62]; heteroestruturas Ag_2O/Ag_3PO_4 [89], $Ag_3PO_4/Ni_3(PO_4)_2$ [90], etc.

De acordo com Liang et al [91], a fotoluminescência do Ag_3PO_4 é decorrente da transição de transferência de carga entre os orbitais $O2p$ e os orbitais vazios $Ag5d$ ou decorrente de *excitons* auto-armadilhados no $[PO_4]$. A emissão fotoluminescente de outros fosfatos (como fosfato de lan-

tânio, cério e bismuto) vem sendo associada, principalmente, aos *clusters* tetraédricos de $[PO_4]$. Devido à elevada eficiência de absorção dos grupos PO_4^{3-} e transições de $2t_2 \rightarrow 2a, 3t_2$ na região de 124 a 177 nm, os fosfatos são considerados boas matrizes hospedeiras de íons [92–94].

1.4 Pirofosfato de Prata ($Ag_4P_2O_7$)

Com relação ao $Ag_4P_2O_7$, a literatura tem poucos relatos sobre as características estruturais e morfológicas desse material, assim como de suas propriedades físico-químicas. No início da década de 70, estudos pioneiros foram realizados por Takahashi et al [95], os quais investigaram pela primeira vez as propriedades de condutividade iônica desse pirofosfato em sua fase pura e misturada com outros compostos a base de prata. Somente em 1983, Yamada e Koizumi [96] publicaram as primeiras informações cristalográficas de cristais de $Ag_4P_2O_7$ crescidos pelo método Czochralski. Três anos mais tarde, Koizumi et al [97] identificaram um polimorfismo nesse material mediante a condições de elevadas cargas de pressão e temperatura.

Em termos de propriedades fotocatalíticas, o $Ag_4P_2O_7$ puro ou como uma estrutura híbrida com outros óxidos a base de prata têm sido testados para a degradação do corante azul de metileno sob irradiação de luz visível. Por exemplo, Song et al [98] verificaram que os fotocatalisadores de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ foram mais efetivos em relação ao $Ag_4P_2O_7$ para a fotodegradação do azul de metileno. Segundo esses autores, a presença do $AgBr$ foi fundamental para aumentar a transferência de carga interfacial e inibir as recombinações dos pares elétron-buraco. Em concordância, Zhao et al [51] também constataram que estruturas híbridas de $Ag_3PO_4/Ag_4P_2O_7$ eram mais ativas no processo de fotodegradação do que o $Ag_4P_2O_7$. Em um estudo complementar, Qiu et al [99] depositaram os fotocatalisadores de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ (nanoesferas) sobre uma superfície constituída por uma malha de nanotubos de TiO_2 . O aumento da atividade fotocatalítica foi atribuído a efetividade na separação dos pares e^-/h^+ , os quais eram as espécies responsáveis pela formação de radicais que participam efetivamente no processo de fotodegradação.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Investigação das propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$, $Ag_4P_2O_7$ e $AgBr/Ag_4P_2O_7$.

2.2 Específicos

2.2.1 Influência dos Íons Cu^{2+} na Estrutura, na Atividade Fotocatalítica e nas Emissões Fotoluminescentes do Ag_3PO_4

- Sintetizar soluções sólidas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ pelo método de precipitação química em meio aquoso;
- Estudar o efeito de diferentes concentrações molares de íons Cu^{2+} quanto ao grau de ordenamento estrutural a curto, médio e longo alcance da matriz Ag_3PO_4 ;
- Avaliar a influência de distintas concentrações dos íons Cu^{2+} nas soluções sólidas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com relação à propriedade fotoluminescente e aos aspectos morfológicos;
- Examinar a atividade fotocatalítica dos cristais de Ag_3PO_4 puro e das soluções sólidas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ na degradação de soluções aquosas de RhB sob irradiação visível;
- Analisar o efeito dos íons Cu^{2+} na estabilidade estrutural, morfológica do Ag_3PO_4 e no mecanismo de fotodegradação do corante orgânico.

2.2.2 Desempenho Fotocatalítico do $Ag_4P_2O_7$ na Degradação de Poluentes Orgânicos

- Sintetizar pós de $Ag_4P_2O_7$ pela precipitação em meio aquoso;
- Examinar as propriedades estruturais e fotoluminescentes do microcristais de $Ag_4P_2O_7$;
- Avaliar o potencial fotocatalítico das micropartículas de $Ag_4P_2O_7$ obtidas por precipitação na degradação de soluções aquosas dos corantes RhB e Rh6G sob irradiação de luz UV.

2.2.3 Propriedades Estruturais e Luminescentes do $Ag_4P_2O_7$ Sintetizado por Diferentes Métodos (via complexação dos íons Ag^+)

- Obter pós de $Ag_4P_2O_7$ via complexação dos íons Ag^+ por distintos métodos de síntese: precipitação química e tratamentos hidrotérmicos convencional e assistido por micro-ondas;
- Estudar a influência nos diferentes métodos de síntese nos aspectos morfológicos dos microcristais de $Ag_4P_2O_7$;
- Examinar as propriedades estruturais e fotoluminescentes do microcristais de $Ag_4P_2O_7$ obtido pelos diferentes métodos de síntese.

2.2.4 Compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$: Propriedades Luminescentes e Fotocatalíticas

- Obter compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ com diferentes razões molares de Br/P pelo método de troca iônica *in situ*;
- Estudar as propriedades estruturais e fotoluminescentes dos compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$;

- Analisar o efeito das distintas razões molares de Br/P na estabilidade estrutural dos compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$, nos aspectos morfológicos e na degradação de soluções aquosas de RhB sob irradiação UV.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo foi dedicado à breve descrição das técnicas empregadas na caracterização das amostras. Sobretudo, na descrição dos procedimentos de síntese para obtenção do Ag_3PO_4 , $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$, $Ag_4P_2O_7$ e $AgBr/Ag_4P_2O_7$, bem como dos reagentes e dos equipamentos utilizados.

3.1 Reagentes

Todos os reagentes usados para obtenção dos materiais foram de grau analítico, sem purificação prévia, os quais estão listados na Tabela 3.1. Os equipamentos empregados para obtenção dos pós estão listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 – Fórmula química, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula química	Fabricante/Pureza
Nitrato de prata	$AgNO_3$	Vetec/99,8%
Hidrogenofosfato de diamônio	$(NH_4)_2HPO_4$	J. T. Baker/98,6%
Nitrato de cobre triidratado	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Synth/98-102%
Pirofosfato de potássio	$K_4P_2O_7$	Aldrich/99%
Acetona	CH_3COCH_3	Synth/100%
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Synth/30%
Brometo de prata	$AgBr$	Sigma-Aldrich/99%

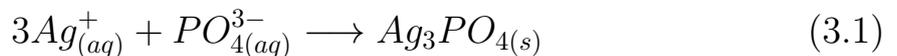
Tabela 3.2 – Fornecedor e modelo dos equipamentos utilizados.

Equipamento	Fornecedor	Modelo
Balança analítica	Sartorius	CPA225D
Placa com controle de aquecimento	IKA	C-MAG HS-7
Centrífuga	Eppendorf	5804
Estufa	Quimis	Q-317 B222

3.2 Síntese dos Materiais Estudados

3.2.1 Preparo dos microcristais de Ag_3PO_4

O Ag_3PO_4 puro foi sintetizado por um procedimento típico de precipitação química a temperatura ambiente. Para isso, $AgNO_3$ e $(NH_4)_2HPO_4$ foram utilizados como precursores de íons Ag^+ e PO_4^{3-} , respectivamente. Inicialmente, 3 mmol de $AgNO_3$ e 1 mmol de $(NH_4)_2HPO_4$ foram solubilizados separadamente em 50 mL de água deionizada para preparo das soluções 1 e 2, respectivamente. Então, a solução 1 foi rapidamente injetada a solução 2, na qual houve a formação instantânea do precipitado amarelo de Ag_3PO_4 , Equação 3.1, $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-18}$ [100]. O sistema permaneceu sob agitação constante por 10 min. O pó resultante foi lavado várias vezes com água e acetona para remover os íons remanescentes de NO_3^- e NH_4^+ . Finalmente, o precipitado foi seco em estufa a 60 °C por 12 h sob ar atmosférico e desaglomerado em um almofariz de ágata.



3.2.2 Obtenção das soluções sólidas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$

As soluções sólidas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ foram obtidas utilizando um procedimento experimental análogo ao descrito para o Ag_3PO_4 puro, Subseção 3.2.1. A Figura 3.1 ilustra as principais etapas da metodologia empregada.

Para as soluções sólidas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ ($x = 0,01, 0,02, 0,04$ e $0,08$), o $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ foi dissolvido juntamente com o $AgNO_3$ em 50 mL de água deionizada. A concentração de íons Ag^+ e Cu^{2+} em solução aquosa foram mantidas de tal maneira que x na estequiometria do $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ fosse igual a 0,01, 0,02, 0,04 e 0,08, conforme representado na Equação 3.2.

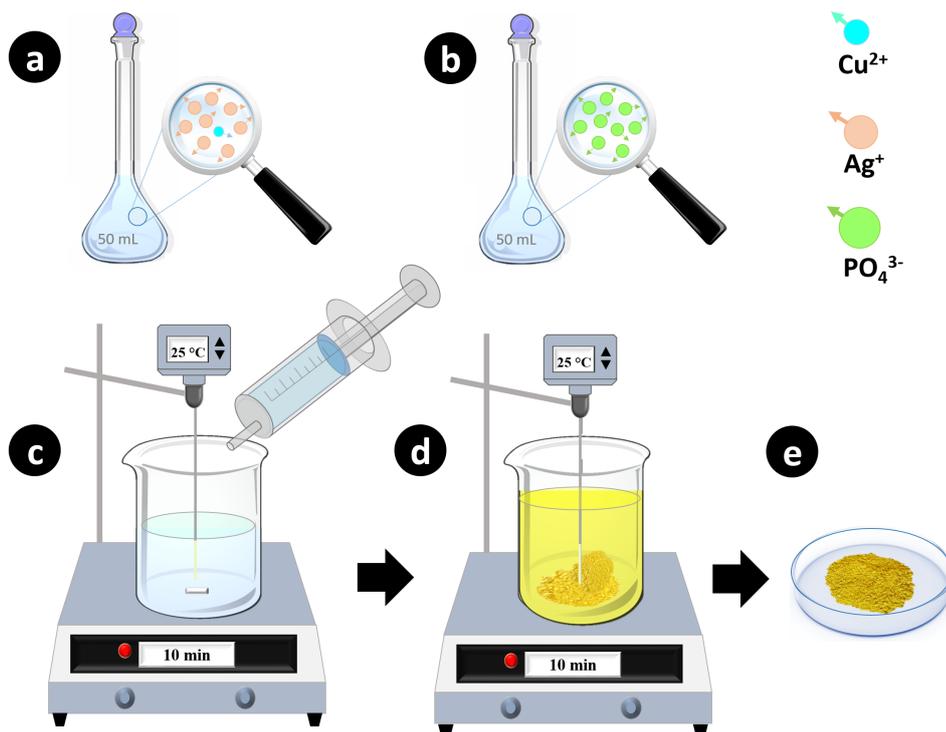
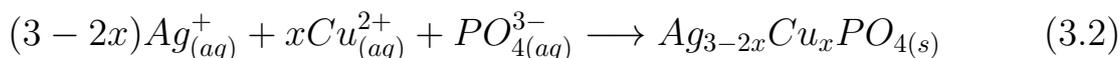


Figura 3.1 – Representação esquemática do procedimento experimental adotado para a síntese das soluções sólidas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$. (a-b) Soluções precursoras de íons Ag^+ , Cu^{2+} e PO_4^{3-} , (c) Injeção da solução contendo íons PO_4^{3-} à solução de íons Ag^+ e Cu^{2+} com (d-e) precipitação instantânea do pó de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$.

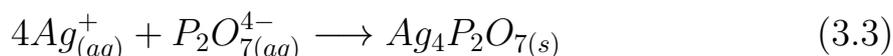


Por exemplo, para a solução sólida de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,01$ utilizou-se 1 mmol de $(NH_4)_2HPO_4$, 2,98 mmol de íons de Ag^+ e 0,02 mmol de íons Cu^{2+} para o preparo de duas soluções, Figuras 3.1(a-b), considerando também o balanço de carga entre as espécies. A solução precursora de íons PO_4^{3-} foi injetada na solução contendo íons Ag^+ e Cu^{2+} , Figura 3.1(c). O sistema permaneceu sob constante agitação magnética à temperatura ambiente por 10 min, Figura 3.1(d). Posteriormente, os pós obtidos foram coletados, lavados várias vezes com água deionizada e acetona e secos em estufa a 60 °C por 12 h sob ar atmosférico, Figura 3.1(e). A mesma metodologia foi usada para obtenção dos pós nas demais

estequiometrias ($0,02 \leq x \leq 0,08$). Por fim, os pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ foram desaglomerados utilizando um almofariz e pistilo de ágata.

3.2.3 Preparação das micropartículas de $Ag_4P_2O_7$

Os microcristais de $Ag_4P_2O_7$ foram sintetizados também pelo método precipitação a temperatura ambiente. Tal síntese consistiu no preparo de duas soluções aquosas, no qual 4 mmol de $AgNO_3$ e 1 mmol de $K_4P_2O_7$ foram dissolvidos separadamente em 50 mL de água deionizada, Figuras 3.2(a-b). A solução contendo os íons precursores de $P_2O_7^{4-}$ foi injetada na solução de $AgNO_3$, com formação imediata do precipitado branco de $Ag_4P_2O_7$, conforme representado pela Equação 3.3 e ilustrado nas Figuras 3.2(c-e).



Após a mistura das soluções, o sistema foi deixado sob agitação magnética por 10 min. O pó de $Ag_4P_2O_7$ obtido foi lavado por várias vezes com água deionizada e acetona e, posteriormente, seco em estufa a 60 °C por 12 h. Finalmente, o pó $Ag_4P_2O_7$ foi desagregado usando almofariz e pistilo de ágata.

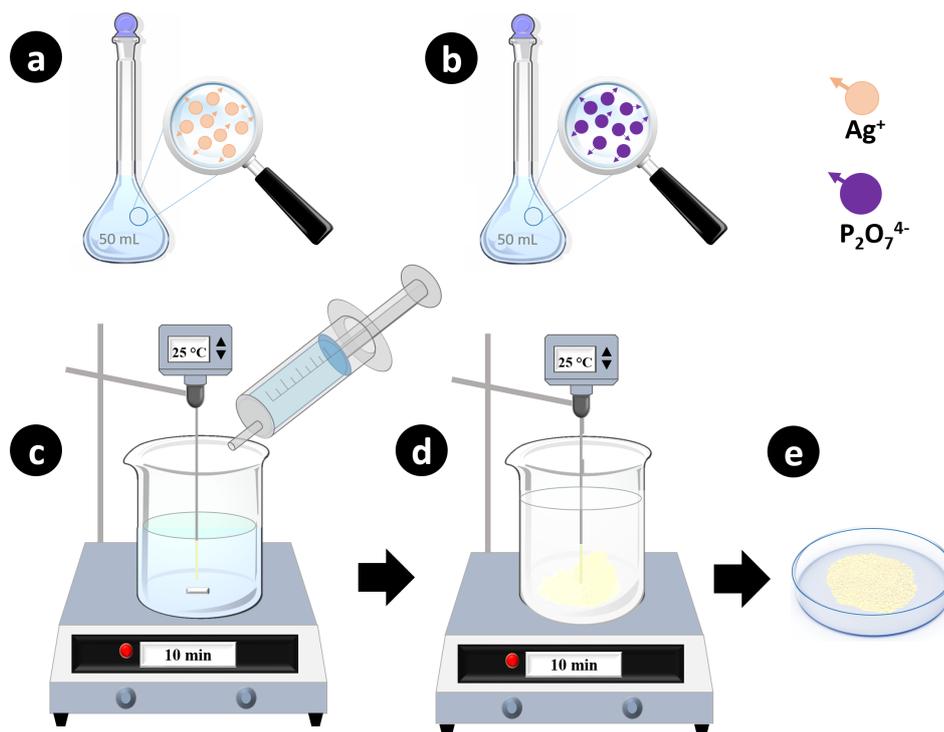


Figura 3.2 – Representação esquemática do procedimento de síntese das micropartículas de $Ag_4P_2O_7$. (a-b) Soluções precursoras de íons Ag^+ e $P_2O_7^{4-}$, (c) Injeção da solução contendo íons $P_2O_7^{4-}$ à solução de íons Ag^+ com (d-e) precipitação instantânea e obtenção do pó de $Ag_4P_2O_7$.

3.2.4 Preparo das micropartículas de $Ag_4P_2O_7$ via complexação dos íons Ag^+

Para complexação dos íons Ag^+ , o NH_4OH concentrado foi gotejado a uma solução de 0,02 M de $AgNO_3$ aquecida a 90 °C até que a mesma se tornasse transparente. Em seguida, uma solução de 0,025 M de $K_4P_2O_7$ foi injetada ao sistema anterior e mantido sob agitação por 30 min. O precipitado de $Ag_4P_2O_7$ obtido foi lavado por várias vezes com água deionizada e acetona e, posteriormente seco em estufa a 60 °C por 2 h. A Figura 3.3(A-F) ilustra fotografias digitais de todas as etapas envolvidas na síntese do $Ag_4P_2O_7$ via complexação dos íons Ag^+ precursores.

Um procedimento similar foi adotado para obtenção dos microcristais de $Ag_4P_2O_7$, entretanto, a solução de $AgNO_3$ não foi aquecida previamente. A quebra dos íons complexos de diaminaprata(I), $[Ag(NH_3)_2]^+$,

e liberação dos íons Ag^+ se deram por intermédio de tratamentos hidrotérmicos a 100, 120 e 140 °C por 1 h. Para isso, a mistura contendo os precursores do $Ag_4P_2O_7$ foi imediatamente transferida ao reator (aço inoxidável do sistema hidrotérmico convencional, HC, e de teflon pertencente ao sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas, HM).

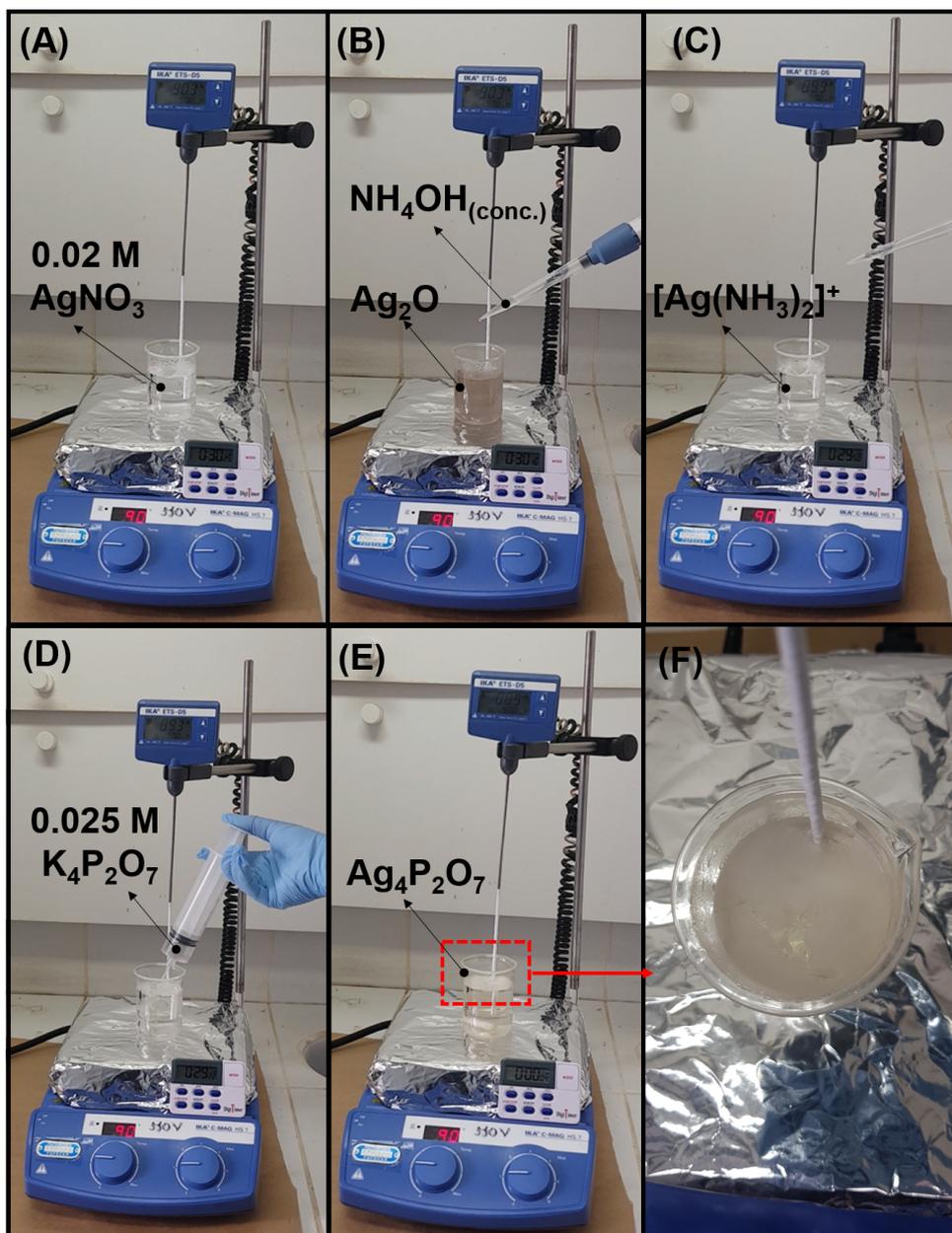
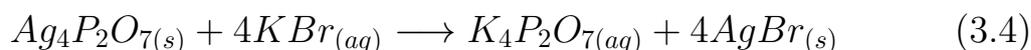


Figura 3.3 – Representação esquemática do procedimento de síntese das micropartículas de $Ag_4P_2O_7$ via complexação dos íons Ag^+ . (A) Aquecimento da solução de $AgNO_3$, (B-C) gotejamento do NH_4OH na solução contendo íons Ag^+ , com formação e dissolução do Ag_2O até o aparecimento dos íons $[Ag(NH_3)_2]^+$, (D) adição da solução de $K_4P_2O_7$ e (F-E) obtenção do pó de $Ag_4P_2O_7$.

3.2.5 Síntese dos compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$

Os microcristais de $Ag_4P_2O_7$ puro foram obtidos por meio da reação de dupla troca entre $K_4P_2O_7$ e $AgNO_3$, como descrito na Subseção 3.2.3. Por outro lado, os compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ foram sintetizadas pelo método *in situ* de troca aniônica [101] a temperatura ambiente, como representado pela Equação 3.4.



Para isso, 1 g de $Ag_4P_2O_7$ foi disperso em 20 mL de água deionizada e, então, diferentes quantidades de KBr foram adicionadas à suspensão mencionada, Figura 3.4(a). As razões molares teóricas de Br/P foram controladas para serem 10, 20, 40, 60, 80 e 100%, respectivamente. Após 1 h de agitação magnética, os pós foram coletados, lavados com água deionizada e secos a 60 °C por 2 h, Figuras 3.4(b-c). Tais amostras foram denominadas como 10% $AgBr/Ag_4P_2O_7$, 20%, 40%, 60%, 80% e 100%, respectivamente. A amostra de $AgBr$ foi adquirida da Sigma-Aldrich e empregada como padrão de comparação neste estudo.

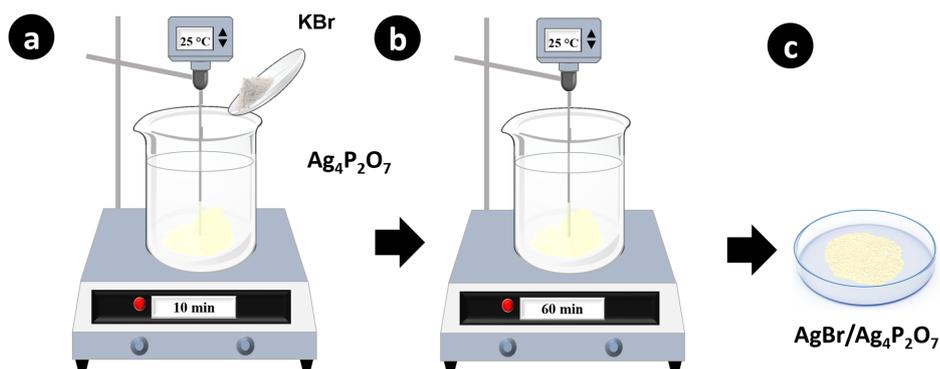


Figura 3.4 – Representação esquemática do procedimento de síntese dos compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$. (a) Adição do KBr a suspensão de $Ag_4P_2O_7$, (b) agitação do sistema a temperatura ambiente por 1 h e (c) obtenção do pó do compósito de $AgBr/Ag_4P_2O_7$.

3.3 Caracterizações

3.3.1 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica não destrutiva baseada na interferência construtiva ou de mesma fase entre os feixes de raios X incidente e os difratados por planos cristalográficos de um cristal com espaçamento periódico [102]. Por intermédio dessa importante ferramenta, é possível a análise de fases e estudo das propriedades estruturais dos materiais a longo alcance.

Neste caso, utilizou-se um difratômetro modelo DMax2500PC, Rigaku, com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Esse equipamento foi operado sob tensão de 40 kV, corrente de filamento de 150 mA, em varredura contínua de $0,02^\circ/\text{s}$ e acumulação de 3 s/ponto para aquisição dos difratogramas da amostra pura e das soluções sólidas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$, os quais foram também empregados para o refinamento de Rietveld, descrito na Secção 3.3.1.1.

As medidas de DRX das demais amostras foram realizadas com auxílio de um difratômetro XRD-6000 Shimadzu, operado a 30 kV e 20 mA, também com radiação $CuK\alpha$. Os dados foram coletados com taxa contínua de varredura e passo de $0,2^\circ/\text{min}$ e $0,02^\circ$, respectivamente.

O domínio de coerência cristalográfica (D_{HKL}) da fase pura e das soluções sólidas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ foram estimados pela função de Scherrer [103], como descrito pela Equação 3.5:

$$D_{HKL} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\alpha} \quad (3.5)$$

sendo que λ equivale ao comprimento de onda da radiação $CuK\alpha$ ($\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$); 0,9 é a constante de proporcionalidade para partículas esféricas; θ é definido como ângulo de difração de Bragg do pico mais intenso e β (em radianos) designa a largura à meia altura do pico de maior intensidade (FWHM).

Utilizou-se a largura à meia altura da reflexão do pico de maior

intensidade, descontando o alargamento instrumental. Para o cálculo de β , considerou-se a largura devido ao efeito instrumental determinado por um padrão externo de quartzo (SiO_2) por meio da Equação 3.6.

$$\beta = \sqrt{\frac{\beta_{observado}^2}{\beta_{instrumental}^2}} \quad (3.6)$$

3.3.1.1 Refinamento de Rietveld

A quantificação de fases presentes nas amostras de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$, os parâmetros de rede e volumes de células unitárias foram calculados pelo método de refinamento de Rietveld. Este método consiste em obter o melhor ajuste entre o difratograma experimental e o padrão calculado. O refinamento dos parâmetros é regido pela função de minimização de resíduo (S) com base no princípio dos mínimos quadrados [104–106], conforme a Equação 3.7:

$$S = \sum_{i=1}^N w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (3.7)$$

Em que N consiste no número de pontos do difratograma; w_i descreve o peso de cada intensidade; y_i e y_{ic} são as intensidades observadas e calculadas do do padrão de difração de raios X.

Os coeficientes de confiabilidade (R_{wp} , R_{exp} e χ^2) são parâmetros que fornecem subsídios para avaliar a qualidade do ajuste em cada ciclo do refinamento. Sendo R_{wp} definido como índice ponderado do refinamento em função dos pontos de perfil. Este parâmetro é expresso pela Equação 3.8 e tem grande importância na monitoria da conversão do ajuste.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum w_i (y_i)^2}} \quad (3.8)$$

O valor estatisticamente desejado para R_{wp} é dependente de R_{exp} ,

obtido pela Equação 3.9:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum w_i (y_i)^2}} \quad (3.9)$$

sendo que P fornece o número de parâmetros refinados. E χ^2 é estimado pela razão entre os índices anteriores calculados pelas Equações 3.8 e 3.9, conforme a Equação 3.10.

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3.10)$$

Enquanto, R_{wp} , R_{exp} e χ^2 são parâmetros estatísticos utilizados para monitorar a qualidade do refinamento com respeito ao perfil do difratograma, R_{Bragg} é dado em função das intensidades integradas observadas e calculadas (I_{ho} e I_{hi}) para as reflexões de Bragg dado pela Equação 3.11 que permite analisar a estrutura cristalina.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum |I_{ho} - I_{hi}|}{\sum |I_{ho}|} \quad (3.11)$$

3.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma técnica de análise superficial empregada para identificar os elementos constituintes de um material, bem como os seus estados de oxidação [107].

Os espectros de XPS foram registrados por um espectrômetro *Scienta Omicron ESCA* equipado com um analisador hemisférico EA 125 e um monocromador Xm 1000 com fonte de raios X de $AlK\alpha$ (1486,7 eV). A fonte de raios-X foi utilizada com potência de 280 W e operada a 50 eV. Para análise das amostras e obtenção dos espectros de XPS, foi necessário a utilização de um neutralizador *Cn 10 Omicron Charge* com energia do feixe em 1,6 eV, a fim de compensar o efeito de carga. Para correções dos deslocamentos dos picos devido a carga residual, as energias de ligação nos

espectros foram corrigidas usando o pico principal do $C1s$ em 284,4 eV como referência.

Os espectros de XPS para identificação de picos foram registrados a passo de 0,5 eV, enquanto que os espectros de alta resolução obtidos para níveis de $Ag3d$, $O1s$, $P2p$ e $Cu2p$ foram registrados com passo de 0,03 eV.

Todos os espectros de XPS foram analisados utilizando o *software CasaXPS*, onde os *backgrounds* nos espectros de alta resolução foram calculados pelo método de *Shirley*. Os ajustes de pico dos níveis $O1s$ e $Ag3d$ foram realizados usando uma função Gaussiana-Lorentziana assimétrica para a forma picos e as relações entre componentes picos $Ag3d_{3/2}$ e $Ag3d_{5/2}$ foram mantidas.

As medidas foram realizadas em parceria com Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, IFSC/USP.

3.3.3 Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

As composições elementares da amostra pura e das soluções sólidas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ foram examinadas por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) utilizando um analisador iCAP 6500 Duo da *Thermo Scientific*. Para isso, cerca de 50 mg de cada amostra foram tratadas com solução de H_2SO_4 e analisadas por ICP-AES.

As análises foram realizadas em parceria com o Grupo de Análise Instrumental Aplicada do Prof. Dr. Joaquim A. Nóbrega do Departamento de Química da UFSCar.

3.3.4 Espectroscopia de espalhamento Raman

Baseado no fenômeno inelástico de dispersão da luz, a espectroscopia de espalhamento Raman permite o estudo de rotações e vibrações

moleculares. Esta técnica possibilita também obter informações estruturais de materiais, bem como sua organização a curto alcance.

Os espectros de Raman das amostras de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ foram registrados utilizando um espectrômetro Horiba Jobin-Yvon, modelo T6400, acoplado a um detector Synapse CCD, usando laser íon-argônio, operando a 514 nm com potência máxima de 7 mW. Esses dados foram obtidos em colaboração com Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani do Departamento de Física da UFSCar.

O espectro de Raman do pó de $Ag_4P_2O_7$ foi coletado usando um espectrômetro LabRAM HR800 (Horiba Jobin Yvon, Japão) equipado com detector CCD (modelo DU420A-OE-325) e laser de hélio-neônio com comprimento de onda de 632,8 nm.

Os demais espectros de Raman dos materiais estudados foram obtidos com o espectrômetro Senterra (Bruker Optik, Alemanha) equipado com um laser de 532 nm, operado a 2 mW com resolução espectral variando entre 3 a 5 cm^{-1} .

3.3.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) foi utilizada para identificar unidades estruturais dos materiais. As medidas dos espectros de IV dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ foram realizadas a temperatura ambiente usando um espectrômetro Bomem-Michelson, modelo MB-102. Os espectros de IV foram registrados com resolução de 4 cm^{-1} e com 32 varreduras. Pastilhas com iodeto de cério (CsI , Aldrich/99,9%) foram utilizadas, no qual foi pesado 1 mg de cada amostra e 100 mg de CsI . Os materiais foram desaglomerados e homogenizados com auxílio de um pistilo e almofariz de ágata. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Estrutura e Reatividade de Compostos Inorgânicos do Prof. Dr. Alzir A. Batista do Departamento de Química da UFSCar.

Os demais espectros de IV foram adquiridos por intermédio de um espectrômetro Equinox 55 com transformada de Fourier da Bruker Optik, empregando condições analíticas similares as descritas acima, no entanto,

por uso de pastilhas com brometo de potássio (*KBr*, Sigma-Aldrich/99%).

3.3.6 Microscopia eletrônica

Além da composição química e estrutura cristalina dos materiais, os aspectos morfológicos (forma, tamanho e sua frequência de distribuição) são bastante relevantes no estudo de suas propriedades físicas e químicas. Dessa maneira, a fim de extrair tais informações dos materiais investigados nesta pesquisa foi empregado um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM) de modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) usando voltagem de aceleração 5 kV.

Para quantificação e análise composicional de algumas amostras, um FEG-SEM de modelo XL-30 (FEI/Philips, Holanda) acoplado a um sistema de microanálise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDSX) de modelo Link ISIS 300 (Oxford Instruments, Inglaterra).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), difração de elétrons de área selecionada (SAED), microscopia eletrônica de transmissão de varredura de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF-STEM) e a EDSX foram obtidas por um microscópio TECNAI F20 (FEI/Philips, Holanda).

As amostras foram preparadas através da dispersão ultrassônica dos pós em água deionizada ou acetona, seguida da deposição destas em substrato de silício e secagem em estufa. Tais substratos contendo as amostras foram aderidos por meio de uma fita de carbono ao porta-amostra de alumínio e contatos elétricos foram realizados entre as placas de silício e os porta-amostras com tinta a base de prata.

3.3.7 Método de Brunauer, Emmett e Teller

As áreas superficiais específicas (S_{BET}) do $Ag_4P_2O_7$ e do compósito de 100%*AgBr/Ag₄P₂O₇* foram analisadas pelo método multiponto de Brunauer, Emmett, Teller (BET) usando isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2) a -196 °C em um Micromeritics ASAP 2420. As amostras

foram pré-tratada a 90 °C por 720 min para remoção de espécies adsorvidas.

Segundo as normas recomendadas pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) para classificação das isotermas e histereses obtidas pelo método de BET, um sólido pode ser classificado com base no valor do diâmetro de seus poros (D) como: microporoso ($D < 20 \text{ \AA}$), mesoporoso ($20 < D < 500 \text{ \AA}$) e macroporoso ($D > 500 \text{ \AA}$).

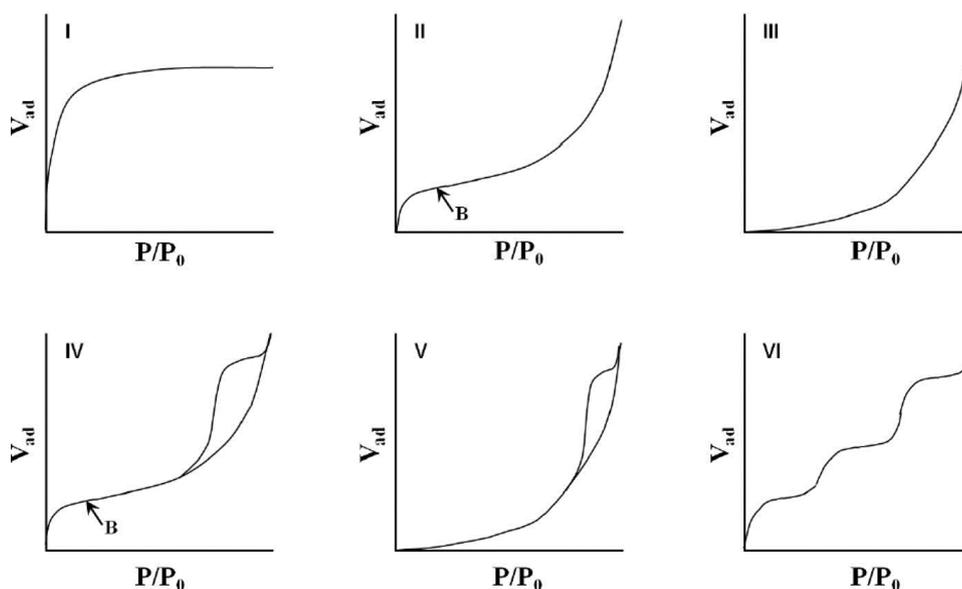


Figura 3.5 – Representação esquemática das isotermas de adsorção para sólidos. O ponto B indica a pressão relativa para formação de monocamada [108].

A Figura 3.5 ilustra as características das isotermas de adsorção de um material. Uma isoterma do tipo I são típicas de materiais microporosos, enquanto que isotermas do tipo II e III são características de materiais não porosos ou macroporosos. Sendo que para sólidos com isotermas do tipo II tem grande capacidade de adsorção, ao contrário do que acontece para os do tipo III. Quando a interação sólido/gás é fraca, a amostra apresentará isotermas do tipo IV e V observadas para materiais meso ou macroporosos, em que a capacidade de adsorção será maior na do tipo IV. No que diz respeito a isoterma do tipo VI, esta é observada para materiais não porosos de superfície quase uniforme [108].

3.3.8 Espectroscopia eletrônica nas regiões do ultravioleta e visível

Um material cristalino é composto por inúmeros átomos muito próximos uns dos outros, organizados espacialmente, e de modo que as funções de onda correspondente a cada átomo sobrepõem-se, quebrando a degenerescência inicial e desdobrando-se em níveis de energia. O efeito de aproximação leva os elétrons das camadas mais externas de um átomo a compartilharem níveis de energia. Para arranjos atômicos de alta densidade, como no caso dos sólidos, os níveis energéticos dos orbitais situam-se tão próximos uns dos outros que quase formam uma banda contínua de energia ou estrutura de bandas [109, 110].

No caso dos semicondutores, seus elétrons se encontram na BV à temperatura de 0 K. Em temperaturas maiores, os elétrons podem absorver energia e serem promovidos para a BC. À quantidade de energia necessária para que ocorra essa transição eletrônica é chamada de *gap* de energia ou banda proibida ou mesmo *band gap* óptico [111].

As transições dos elétrons nos sólidos acontecem pelas bandas de energia, sendo acompanhadas pela emissão ou absorção de fótons no cristal e precisam conservar a energia. Para que isso ocorra, o mínimo da BC e o máximo da BV devem estar necessariamente na mesma região de simetria do sólido, ou seja, na mesma zona de *Brillouin*. Nesta situação, quando o fóton emitido decai entre as bandas de energia dentro na mesma zona de *Brillouin*, diz-se que o sólido apresenta *gap de energia direto*. Em contrapartida, um sólido possui *gap de energia indireto* quando a transição eletrônica ocorre entre duas regiões distintas na zona de *Brillouin*, levando a uma alteração e diferenciação na velocidade do fóton [112].

Os espectros de UV-vis das amostras foram registrados empregando um espectrômetro modelo Cary 5G, Varian dos Estados Unidos, no modo de reflectância difusa (isso porque o caminho óptico na superfície de um pó cerâmico não é bem definido o que inviabiliza a obtenção direta da absorbância pela Lei de Lambert Beer).

A partir dos espectros de UV-vis foram estimadas as energias de *band gap* (E_{gap}) dos materiais. A E_{gap} de um semicondutor é um parâmetro

importante na avaliação da formação de elétrons e buracos fotoinduzidos [113].

3.3.8.1 Estimativa da energia de band gap

Os valores de E_{gap} foram experimentalmente estimados pela transformação de medidas de reflectância difusa por meio Kubelka-Munk [114], Equação 3.12.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (3.12)$$

Com base na equação 3.12, $F(R_\infty)$ é definida como a função de Kubelka-Munk [114]; R_∞ é a reflectância quando a amostra é infinitamente espessa; K descreve o coeficiente de absorção molar; S é a constante de espalhamento, que independe do comprimento de onda devido à espessura da amostra ser muito maior que o tamanho da partícula individual. Neste caso o óxido de magnésio (MgO) foi adotado como padrão nas medidas de reflectância, em que ($R_\infty = R_{amostra}/R_{MgO}$).

A E_{gap} e o coeficiente de absorção (α) de óxidos semicondutores é dado pela Equação 3.13.

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_{gap})^n \quad (3.13)$$

em que: $h\nu$ é a energia do fóton; C_1 é a constante de proporcionalidade; n é a constante associada ao tipo de transição eletrônica existente no material. Para transição direta, n é 0,5 e, para transições indiretas, n é 2.

Uma vez que amostra sólida na forma de pó espalha a luz em todas as direções, ou seja, apresenta uma reflexão difusa, assume-se que o coeficiente de absorção molar K é igual a 2α . Assim, combinando as Equações 3.12 e 3.13, tem-se:

$$(F(R_\infty)h\nu)^n = C_2(h\nu - E_{gap}) \quad (3.14)$$

em que C_2 é a constante de proporcionalidade.

Os valores de E_{gap} foram estimados pela extrapolação linear dos gráficos $(F(R_\infty)hv)^n$ versus hv .

3.3.8.2 Estimativa das energias das bordas das bandas de condução e de valência

As energias das bordas das BV e BC de um semicondutor podem ser estimadas usando as equações empíricas 3.15 e 3.16, respectivamente:

$$E_{BV} = \chi - E_e + 0,5E_{gap} \quad (3.15)$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_{gap} \quad (3.16)$$

Sendo que E_{BV} é a energia da borda da BV; E_{BC} consiste na energia da borda da BC; χ é a eletronegatividade do semicondutor estimada com base na Equação 3.17; E_e é a energia de elétrons livre na escala de hidrogênio ($E_e = 4,5$ eV) e E_{gap} é a energia de *gap* do semicondutor.

$$\chi = \sqrt[N]{(\chi_1^r \chi_2^s \dots \chi_{(n-1)}^p \chi_n^q)} \quad (3.17)$$

em que X_n é a eletronegatividades dos átomos constituintes; n é o número de espécies; N é o número total de átomos no composto; os sobrescritos r, s, p, \dots, q referem-se aos respectivos números de átomos de 1, 2, ..., $n - 1$ e n , na molécula, de modo que $r + s + \dots + p + q = N$.

3.3.9 Testes fotocatalíticos

As amostras foram testados quanto a suas atividades fotocatalíticas na degradação da soluções de RhB e/ou Rh6G ambas com concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ sob irradiação de luz UV ($\lambda_{max} = 254$ nm) ou visível ($\lambda_{max} = 440$ nm). Estes corantes pertencem a família dos xantenos e são explorados em estudos fotocatalíticos como modelos de moléculas poluentes, visto que a eficiência fotocatalítica de novos materiais pode ser

facilmente testada pela análise da remoção da cor das soluções destes compostos orgânicos catiônicos ($\lambda_{RhB} = 554 \text{ nm}$ e $\lambda_{Rh6G} = 526 \text{ nm}$) [115].

Para isso, uma quantidade da amostra foi dispersa em 50 mL de solução do corante por meio de um banho de ultrassom (Branson, modelo 1510), com frequência de 42 kHz durante 15 min. As suspensões fotocatalíticas foram mantidas sob agitação magnética no escuro durante 30 min para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção entre o corante e os fotocatalisadores.

Em seguida, a primeira alíquota de 1 mL foi coletada, denominada de tempo zero. As suspensões foram irradiadas por seis lâmpadas (Philips, 15W, TUV/G15T8). Os experimentos foram realizados a 20 °C sob banho termostático. As demais alíquotas foram coletadas em intervalos de tempo definidos e centrifugadas a 13800 rpm por 5 min para separação da fase líquida. As variações na absorbância máxima de RhB em 554 nm ou da Rh6G em 526 nm foram monitorizadas por um espectrofotômetro de UV-vis JASCO V-660.

3.3.9.1 Mecanismos e estudo de ciclos fotocatalíticos

Com o intuito de propor um mecanismo baseado na formação *in situ* de espécies ativas fotogeradas durante o processo fotocatalítico, os reagentes sequestrantes isopropanol - ISO, p-benzoquinona - BQ, e oxalato de amônio - OxA para captura de radicais OH^\bullet , $O_2^{\bullet-}$ e h^+ , respectivamente, foram adicionados à solução do corante. Em seguida, um procedimento similar ao descrito anteriormente foi adotado, ou seja, uma quantidade da amostra foi dispersa em 50 mL da solução do corante e, então, adicionado o sequestrante. As demais etapas foram iguais as anteriores na Seção 3.3.9.

Ademais, estudos de reciclagem das amostras de maiores atividades fotocatalíticas também foram testados, o qual consistiu no uso e reuso dos fotocatalisadores por alguns ciclos da fotocatalise. Para esse fim, nos intervalos de utilização das amostras, os pós residuais foram lavados várias vezes com água deionizada e acetona, secos em estufa a 60 °C por 2 h e novamente utilizados para a degradação de outros 50 mL da solução do

corante. Vale ressaltar que para cada ciclo de uso, tais fotocatalisadores foram caracterizados por DRX, Ramam e FEG-SEM.

No caso dos compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$, ensaios fotocatalíticos adicionais foram realizados para a composição de melhor desempenho na fotodegradação da solução da RhB. Sendo assim, diferentes quantidades dessa amostra (25 mg, 50 mg, 75 mg e 100 mg) foram testadas para o volume fixo de 50 mL da solução de RhB de $1 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ sob irradiação de luz UV.

3.3.9.2 Análise da concentração de carbono orgânico total

Com o propósito de monitorar a extensão mineralização, isto é, a conversão de dióxido de carbono a partir da fotodegradação da solução de RhB devido a ação fotocatalítica do compósito de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ por meio da medida da concentração de carbono orgânico total [COT], o analisador GE Sievers Innovox foi usado.

Para isso, três alíquotas da solução de RhB foram coletadas após o tempo de adsorção-dessorção do corante e depois de 8 e 60 min de irradiação de luz UV da suspensão fotocatalítica, 100 mL da solução de RhB de $2 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ para 200 mg do fotocatalisador. Tais condições experimentais foram utilizadas para atender ao limite detecção do equipamento.

A determinação da [COT] foi realizada após a mistura de um volume diluído da amostra tratada com H_3PO_4 de 6 molL^{-1} e $Na_2S_2O_8$ 30% *m/V*. A oxidação da amostra foi realizada após atingir a temperatura e pressão correspondentes o ponto supercrítico da água.

3.3.10 Espectroscopia fotoluminescente

Os espectros de excitação e emissão fotoluminescentes (FL) a temperatura ambiente foram registrados por uso do espectrofluorímetro de modelo Fluorolog-3 FL3-122 da Horiba Jobin Yvon.

3.3.10.1 Ajuste dos espectros de fotoluminescência

Para melhor entendimento de fenômenos experimentalmente observados com base nos espectros de emissão FL de materiais cerâmicos, é necessário o uso de métodos numéricos [108].

Sendo assim, o espectro de FL dos microcristais de $Ag_4P_2O_7$ foi tratado empregando o *software* PeakFit. Este programa simula o perfil experimental da curva de fotoluminescência por meio de vários picos sobrepostos. Cada uma destas componentes apresenta uma contribuição individual que foi avaliada por suas áreas e intensidades. A banda de FL foi ajustada pela função matemática *Voigt Area*, descrita pela Equação 3.18 [116]:

$$y = y_0 + A_V \frac{2\ln 2}{\pi^{\frac{3}{2}}} \frac{W_L}{W_G^2} \int \frac{e^{-t^2}}{(\sqrt{\ln 2} \frac{W_L}{W_G})^2 (\sqrt{4\ln 2} \frac{x-x_c}{W_G} - t)^2} dt \quad (3.18)$$

em que y_0 corresponde à linha de base; A_V fornece a área da função *Voigt Area*; w_G e w_L equivalem, respectivamente, às larguras da Gaussiana e da Lorentziana; x_c é o centro do pico; x_v refere-se a frequência e t é um termo de integração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Influência dos Íons Cu^{2+} na Estrutura, na Atividade Fotocatalítica e nas Emissões Fotoluminescentes do Ag_3PO_4

4.1.1 Ordenamento estrutural de longo alcance

Os padrões de DRX foram empregados para detectar possíveis mudanças na fase cristalina e/ou grau de cristalinidade dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ devido a possível incorporação de átomos de Cu na estrutura da matriz. Como ilustrado na Figura 4.1(A), todos os picos de DRX foram indexados a fase cúbica de corpo centrado do Ag_3PO_4 de grupo espacial $P43n$, os quais estão em conformidade com a *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) ficha N°. 14000 [117].

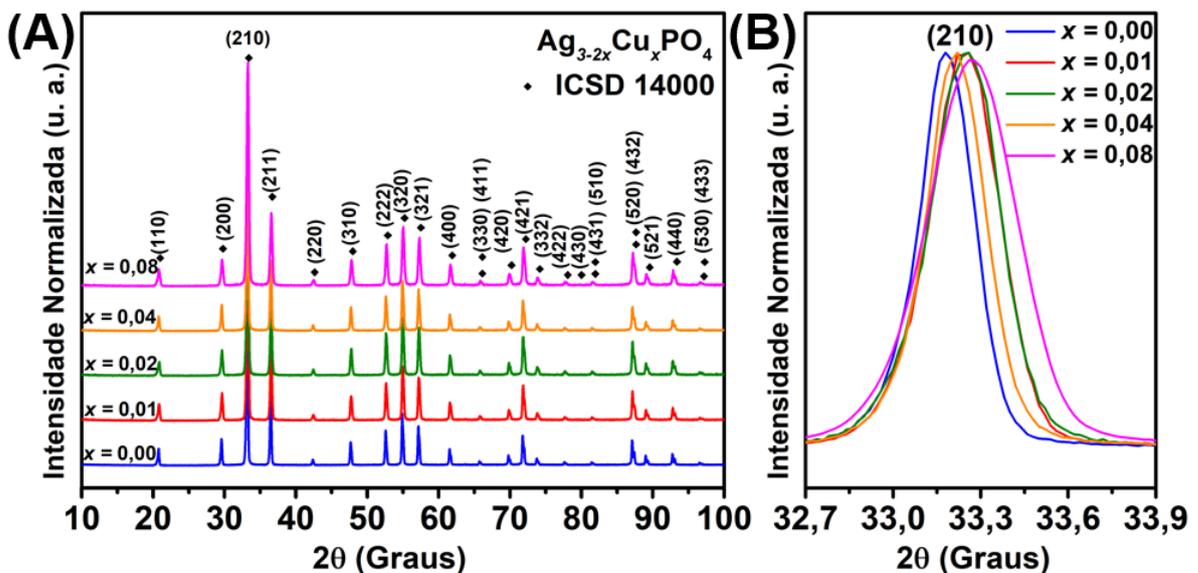


Figura 4.1 – (A) Padrões de DRX dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ ($x = 0,00$; $0,01$; $0,02$; $0,04$ e $0,08$). (B) Região ampliada do pico de DRX mais intenso.

Outra característica importante detectada nestes difratogramas foi o sutil alargamento dos picos de DRX com o aumento da concentração

de Cu nos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$. Este comportamento estrutural pode ser facilmente identificado por intermédio do pico mais intenso do plano cristalino (211) observado na Figura 4.1(B). Os valores de β para este pico foram utilizados na equação de Scherrer [118], Equação 3.5, para estimar o tamanho do domínio de coerência cristalográfica ($D_{(211)}$) de cada amostra, os quais estão resumidos na Tabela 4.1. O alargamento dos picos de difração, bem como a diminuição nos valores de $D_{(211)}$ foram atribuídos à criação de defeitos (volume, superfície e interface), os quais foram capazes de reduzir o ordenamento estrutural de longo alcance [119]. Esses defeitos foram decorrentes de uma perturbação causada pela ocupação de átomos de Cu em sítios comumente pertencentes à Ag na estrutura cúbica de corpo centrado do Ag_3PO_4 . Embora ambos os átomos possam assumir um número de coordenação igual a quatro, os mesmos têm diferentes raios iônicos (0,73 para Cu^{2+} e 1,15 para Ag^+) [120].

Tabela 4.1 – Parâmetros empregados na Equação de Scherrer para estimar os valores de $D_{(211)}$ dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$.

$Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$	K	λ (Å)	2θ (°)	β (rad)	$D_{(211)}$ (nm)
$x = 0,00$			33,18	0,15	52,99
$x = 0,01$			33,24	0,15	53,79
$x = 0,02$	0,90	1,54	33,24	0,18	47,31
$x = 0,04$			33,21	0,19	43,96
$x = 0,08$			33,27	0,24	35,34

O refinamento de Rietveld é uma ferramenta poderosa para extrair informações estruturais a partir de dados de difração do sólido cristalino em questão. Essa abordagem é baseada em um ajuste de mínimos quadrados entre os perfis teóricos e observados dos padrões de DRX [121]. Neste estudo, o refinamento de Rietveld foi empregado para estimar os parâmetros de rede e volumes de células unitárias do $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$, analisando principalmente qualquer influência induzida pela substituição dos átomos de Ag por Cu .

Tabela 4.2 – Resultados obtidos do refinamento de Rietveld para os pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$.

$Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$	a (Å)	V (Å ³)	R_{Bragg} (%)	χ^2 (%)	R_{wp} (%)	R_p (%)
$x = 0,00$	6,01(15)	217,65(20)	6,38	11,49	11,20	7,62
$x = 0,01$	6,01(16)	217,58(20)	9,88	11,31	10,81	7,45
$x = 0,02$	6,01(19)	217,62(19)	8,69	11,18	10,73	7,33
$x = 0,04$	6,01(20)	217,52(20)	8,50	11,13	10,57	7,27
$x = 0,08$	6,01(32)	217,37(30)	8,48	12,40	12,90	10,06
Ag_3PO_4 ICSD	6,03(5)	218,82	-	-	-	-

Os refinamentos estruturais foram realizados utilizando o programa do sistema de análise estrutural geral (GSAS) com a interface gráfica EXP-GUI [106]. Os seguintes parâmetros foram otimizados: fator de escala, *background* no qual utilizou-se o polinômio de Chebyshev do tipo 1, constantes de redes de deslocamento, parâmetros de largura do perfil (u , v , w), parâmetros térmicos isotrópicos, parâmetros de rede, fator de anisotropia de deformação, orientação preferencial e posições funcionais. Além disso, a função do perfil de pico foi modelada usando uma convolução do tipo pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCH) [122] com uma função de assimetria, descrita por Finger, que explica a assimetria resultante da divergência axial [123].

O padrão de difração teórico adotado em todos os refinamentos foi retirado do ICSD N°. 14000 [117]. Os gráficos típicos do refinamento de Rietveld e seus respectivos resultados estruturais para cada amostra ilustrados na Figura A.1 (Apêndice A) e na Tabela 4.2.

Um bom ajuste entre os padrões de DRX teórico e experimentais em todos os gráficos de refinamento Rietveld foi verificado, o qual pode ser comprovado pelos valores aceitáveis de χ^2 e fatores R (R_{Bragg} , R_{wp} e R_p). Estes dados confirmaram a ausência de fases secundárias nos padrões de DRX do pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$, independente da concentração de íons Cu^{2+} . Além disso, os dados estruturais obtidos estão em concordância com outros estudos publicados [56, 80].

Os resultados de refinamento Rietveld foram utilizados no programa de Visualização para Análise Eletrônica e Estrutural (VESTA) [124], o qual permite modelar a estrutura do Ag_3PO_4 , em que ambos os átomos de Ag e P estão coordenados por quatro átomos de oxigênio formando *clusters* tetraédricos distorcidos de $[AgO_4]$ e $[PO_4]$ [80,125,126], como ilustrado no *inset* da Figura A.1(A) do Apêndice A. A representação esquemática no *inset* da Figura A.1(B) do Apêndice A, indicou que a substituição de um sítio de Ag por Cu não ocasionou um colapso da estrutura cristalina do Ag_3PO_4 .

4.1.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A identificação composicional e o estado de oxidação dos elementos na superfície dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ foram investigados pela análise de XPS. A Figura 4.2 ilustra os espectros de XPS dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,00$ e $0,08$. Conforme esses resultados, ambas amostras são compostas por Ag , P e O . Também foi detectado a presença de Cu para o pó de composição $x = 0,08$.

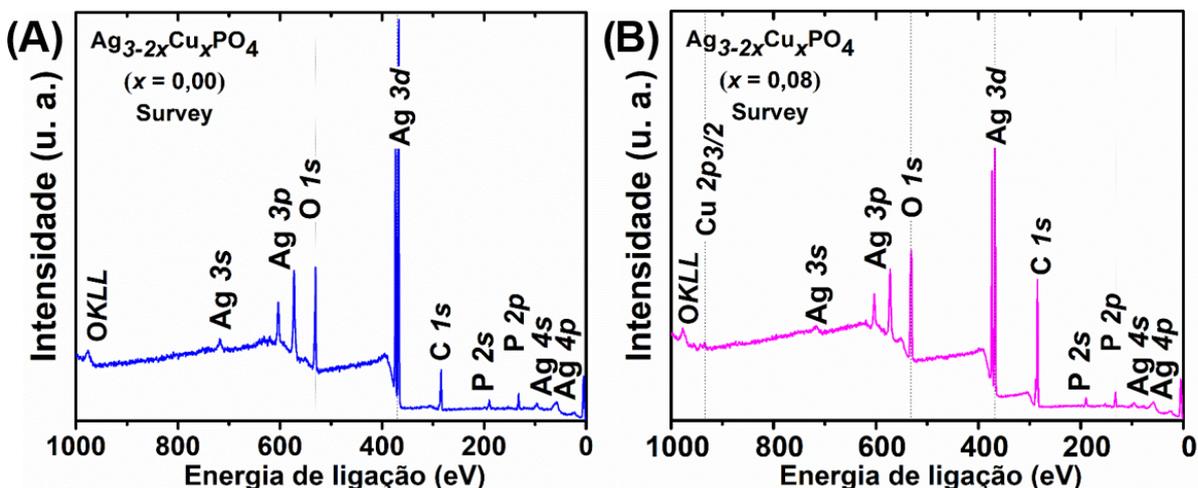


Figura 4.2 – Espectros típicos de XPS dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com (A) $x = 0,00$ e (B) $0,08$.

Os espectros de alta resolução para os níveis do $Cu2p$ foram ilustrados na Figura 4.3(A) e exibiram um aumento no sinal dos picos com a adição de Cu nas amostras. No entanto, os sinais correspondentes ao Cu

não foram detectados no espectro de XPS do pó de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,01$. Neste caso, como a concentração de Cu^{2+} empregada na síntese foi muito baixa, é impossível afirmar a existência desse elemento na amostra por intermédio da técnica de XPS. O ruído observado pode ser proveniente da quantidade relativamente baixa de Cu . Em contrapartida, os dois picos principais de $Cu2p$ observados em 934,3 e 953,6 eV nos demais espectros foram atribuídos aos níveis de $Cu2p_{3/2}$ e $Cu2p_{1/2}$ dos íons Cu^{2+} , respectivamente. Ao passo que os sinais centrados em 942,4 e 962,3 eV são típicos picos satélites do $Cu2p$ [127, 128].

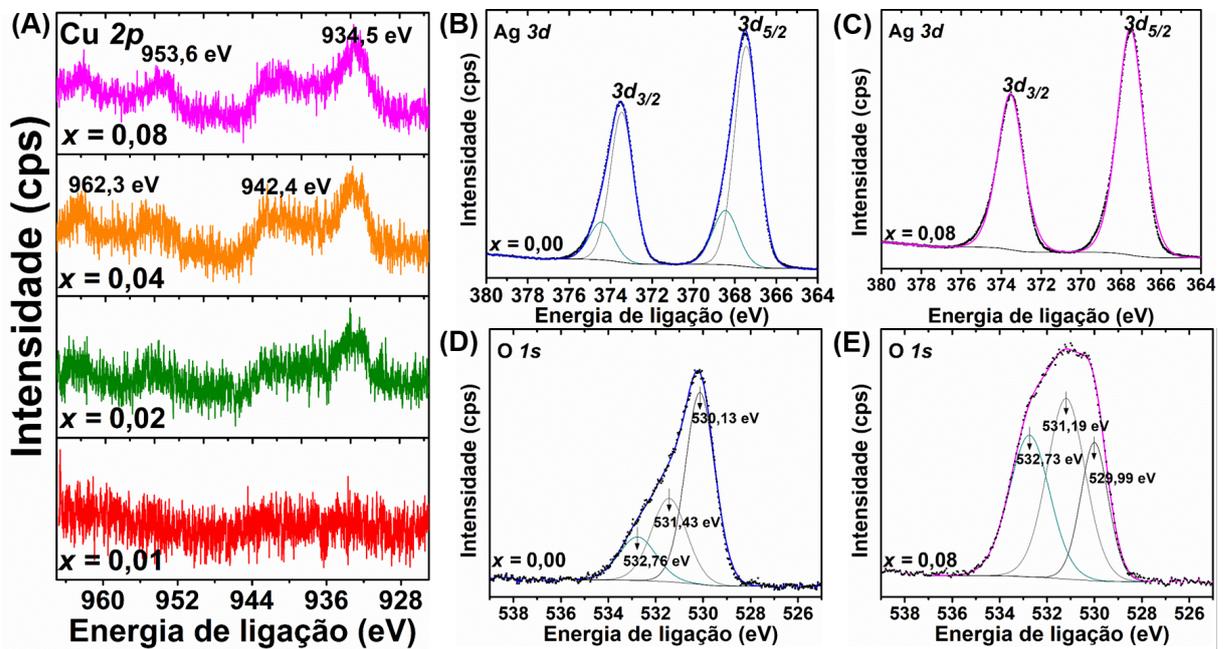


Figura 4.3 – Espectros de XPS de alta resolução dos níveis do $Cu2p$ para os pós de (A) $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ ($x = 0,01, 0,02, 0,04$ e $0,08$). Espectros de XPS de alta resolução dos níveis da (B-C) $Ag3d$ e do (D-E) $O1p$ das amostras de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,00$ e $0,08$, respectivamente.

A existência de espécies de Ag na superfície dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ foi investigada por intermédio dos níveis de $Ag3d$. A região de linhas Auger $Ag M_4N_{45}N_{45}$ e $Ag M_5N_{45}N_{45}$ foi empregada na identificação dos estados de oxidação da Ag no pó de composição $x = 0,01$ [129]. A linha Auger detectada em 356,8 eV confirmou a existência de Ag^+ , como ilustrado na Figura A.2 do Apêndice A.

Para os pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ (exceto para os de composições com $x = 0,04$ e $0,08$), cada um desses níveis $Ag3d$ foi ajustado com duas com-

ponentes ou picos em 367,40 e 368,39 eV para o nível $Ag3d_{5/2}$ e outros dois em 373,46 e 374,42 eV relativo ao nível $Ag3d_{3/2}$, como ilustrado nas Figuras 4.3(B) e A.3(A-C) (Apêndice A). Os picos de $Ag3d$ foram ajustados mantendo uma relação de 2:3 entre os níveis $Ag3d_{3/2}$ e $Ag3d_{5/2}$ correspondentes ao acoplamento spin-órbita.

Segundo a literatura [130,131], os componentes centrados em 368,39 e 374,42 eV são atribuídos à prata metálica (Ag^0). Neste caso, a análise de XPS dos níveis de energia $Ag3d$ indicou as nanopartículas de Ag^0 estão aleatoriamente dispersas na superfície dessas amostras. É importante enfatizar que a Ag^0 não foi detectada como fase secundária nos difratogramas das amostras devido ao baixo limite de detecção imposto pela técnica de DRX ($\approx 3\%$ em uma mistura de duas fases), como ilustrado na Figura 4.1. Além disso, os outros dois componentes mais intensos em 367,4 e 373,46 eV são correspondentes aos íons Ag^+ pertencentes aos *clusters* de $[AgO_4]$ da fase do Ag_3PO_4 .

Por outro lado, as amostras sintetizadas com as mais altas concentrações de íons Cu^{2+} ($x = 0,04$ e $0,08$) apresentaram picos correspondentes aos níveis $Ag3d_{3/2}$ e $Ag3d_{5/2}$, os quais foram bem ajustados com apenas uma componente, como ilustrado nas Figuras 4.3(C) e Figura A.3(C) do Apêndice A. Esses picos são típicos de um mesmo estado de oxidação, ou seja, correspondente a Ag^+ . Esta evidência indicou uma maior ocupação de sítios de Ag pelos átomos de Cu , resultando em uma elevada densidade de defeitos estruturais via modificações nos comprimentos das ligações e nos ângulos de ligação *inter* e *intraclusters* de $[AgO_4]$, $[CuO_4]$ e $[PO_4]$ [132]. Consequentemente, esses defeitos estabilizaram a estrutura cúbica de corpo centrado do Ag_3PO_4 e impediram a redução de Ag^+ para Ag^0 na superfície da matriz.

Como visto na Figura A.3(D-F) do Apêndice A, as mudanças mais notáveis nos espectros de XPS dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ foram detectadas para o nível $O1s$. Os espectros de XPS de alta resolução do nível $O1s$ foram ajustados para três componentes. Nessas figuras, a componente $O1s$ situado em torno de 530 eV foi associado a pertença de ligações $P-O$ dos *clusters* de $[PO_4]$, enquanto os outros dois centrados aproximadamente em

531 e 532 eV são relativos aos estados do O originados por grupos hidroxilas ($H - O$) adsorvidos nas amostras [133]. A presença de P^{5+} em todas as amostras foi confirmada por intermédio da energia de ligação do nível do $P2p$, o qual exibiu um único pico centrado em 132,38 eV [130, 134], sem alterações em seu perfil, como ilustrado na Figura 4.4.

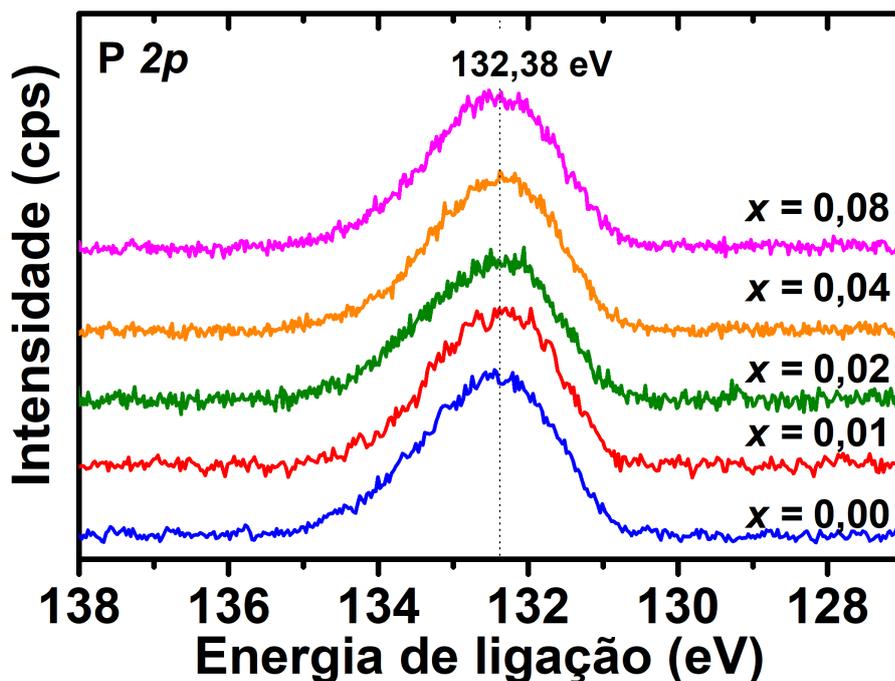


Figura 4.4 – Espectros de XPS de alta resolução do nível de $P2p$ dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$.

4.1.3 Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

A alta sensibilidade e excelente capacidade de detecção apresentada pelo ICP-AES é uma alternativa para estimar a quantidade real de Cu encontrada nos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$. Os resultados de ICP-AES em relação à composição estequiométrica para o teor empírico de Cu (%mol) em todas as amostras estão resumidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Resultados de ICP-AES do Cu, em mol%, nos microcristais de Ag_3PO_4 puro e nas soluções sólidas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$.

Teórico (%mol Cu)	Experimental (%mol Cu)
0	0
1	$0,50 \pm 0,0004$
2	$0,94 \pm 0,0005$
4	$1,99 \pm 0,0006$
8	$4,38 \pm 0,0009$

Os resultados de ICP-AES indicaram que metade da concentração de íons Cu^{2+} foi incorporado pela matriz em comparação às estimadas teoricamente. Além disso, foi confirmada a presença de íons Cu^{2+} na amostra de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,01$, cujo sinal não foi detectado no seu espectro de XPS (Figura 4.3(A)). Com base nesta evidência, presumi-se que a baixa concentração de íons Cu^{2+} foi predominantemente incorporada pelo volume da amostra do que pela sua superfície.

4.1.4 Ordenamento estrutural de curto alcance

Os espectros de IV e Raman foram empregados para identificar a natureza química e o ordenamento estrutural de curto alcance nas amostras de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$.

Os espectros de IV obtidos para as amostras de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ são ilustrados na Figura 4.5(A), na qual foram observadas bandas vibracionais típicas dos *clusters* de $[PO_4]$ do Ag_3PO_4 . As vibrações de flexão $O-P-O$ foram detectadas a 537 cm^{-1} , vibrações de estiramento simétricas $P-O-P$ em 672 cm^{-1} , as vibrações de estiramento assimétricas $P-O-P$ em 857 cm^{-1} , as vibrações dos *clusters* de $[PO_4]$ em 985 cm^{-1} , as vibrações de estiramento assimétricas dos *clusters* de $[PO_4]$ em 1075 cm^{-1} e em 1377 cm^{-1} [56, 135, 136]. As outras duas bandas de absorção encontradas em 3324 e 1648 cm^{-1} foram atribuídas as vibrações de estiramento de $O-H$ e vibrações de torção $H-O-H$, ambas decorrentes de moléculas residuais de água adsorvidas nos pós [136, 137]. Em prática, esses espectros

de IV suportam a hipótese da ausência de qualquer tipo de impureza nesses fosfatos.

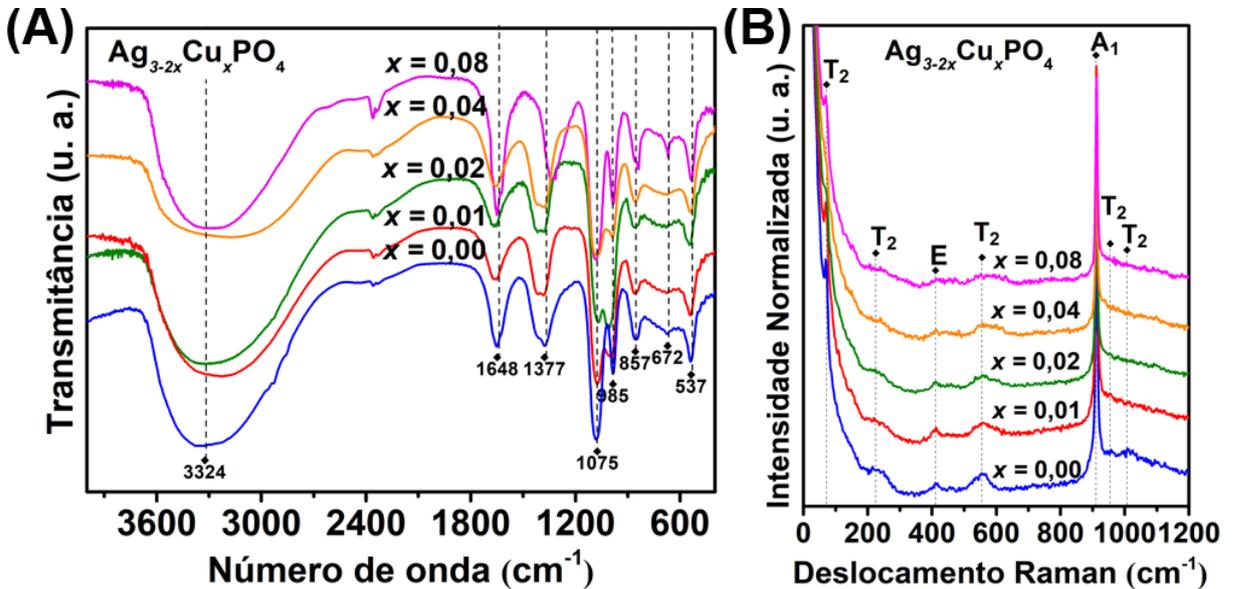


Figura 4.5 – Espectros de IV e Raman dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$.

Os espectros de Raman de pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ estão ilustrados na Figura 4.5(B). De acordo com cálculos teóricos publicados [80], o Ag_3PO_4 é caracterizado por um total de 18 modos Raman ativos; no entanto, os espectros de Raman das amostras estudadas na presente pesquisa exibiram apenas sete desses modos. Por exemplo, os modos de rotação e as vibrações externas foram detectadas a 70 cm^{-1} (T_2) e a 225 cm^{-1} (T_2), respectivamente. As duas bandas largas de baixa intensidade localizadas em 411 cm^{-1} (E) e 553 cm^{-1} (T_2), foram atribuídas a vibrações de flexão simétricas e assimétricas dos *clusters* de $[PO_4]$, respectivamente. As vibrações de estiramento simétrico e assimétrico $P - O - P$ foram observadas em 914 cm^{-1} (A_1) e 955 cm^{-1} (T_2), respectivamente. A pequena banda em 1007 cm^{-1} (T_2) é proveniente das vibrações da ligação de O dos *clusters* de $[PO_4]$ [80, 137]. A existência de bandas ativas no Raman é uma natureza comum de materiais com ordenação estrutural de curto alcance [138]. Em espectros de Raman dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$, houve uma perda gradual na definição dessas bandas com o aumento da concentração de Cu na rede cristalina dos materiais. Similarmente ao ordenamento estrutural de longo alcance (padrões de DRX na Figura 4.1(A)), esse fenômeno confirmou também a redução no ordenamento local por causa da formação de defeitos estruturais causados

pela incorporação de átomos de Cu em sítios de Ag .

4.1.5 Aspectos morfológicos

As micrografias de FEG-SEM de baixa e alta magnificações da Figura 4.6 revelaram que os pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$, independente da concentração de íons Cu^{2+} , são compostos por vários microcristais esféricos irregulares com certo grau de agregação.

Segundo Botelho et al [80], após a origem, a interação dos cristallitos e subsequente formação das partículas primárias, há a predominância de eventos de colisão partícula-partícula. Em um estágio posterior, essas partículas são capazes de permanecer ligadas em uma orientação cristalográfica comum acompanhada por um processo de crescimento via coalescência (*oriented attachment*), de modo que qualquer desorientação na interface sólido-sólido resultará na criação de defeitos nesta região (*imperfect oriented attachment*) [139].

As micrografias da Figura 4.6 também revelaram que o aumento da concentração de Cu^{2+} (de $x = 0,01$ a $0,08$) nas amostras promoveu uma redução no tamanho médio das partículas (de $0,34 \mu m$ para $0,09 \mu m$, como ilustrado na Figura A.4 do Apêndice A.4), bem como uma distribuição mais estreita de tamanho de partícula. Desse modo, a substituição com Cu^{2+} tem uma importância fundamental no processo de crescimento de microcristais esféricos irregulares. Como descrito anteriormente, esses íons influenciaram no tamanho do domínio de coerência cristalográfica, desempenhando um papel crucial no estágio inicial, na etapa de crescimento e no arranjo final do sistema de partículas. Mesmo em altas concentrações, a presença do Cu na estrutura de fosfato não foi capaz de evitar o aparecimento espontâneo de nanoestruturas irregulares de Ag^0 na superfície dos microcristais, quando submetidas ao feixe de elétrons acelerado do FEG-SEM.

Em geral, há um número considerável de trabalhos publicados sobre a formação desses microcristais com formato esférico por intermédio de outras rotas experimentais [80, 140, 141]. Esta evidência indica que o

formato final da partícula é controlada pelo forte caráter covalente das ligações $P - O$ (formador de rede) em relação ao caráter iônico das ligações $Ag - O$ (modificador de rede), mesmo com a adição de outros nos sítios ocupados por Ag .

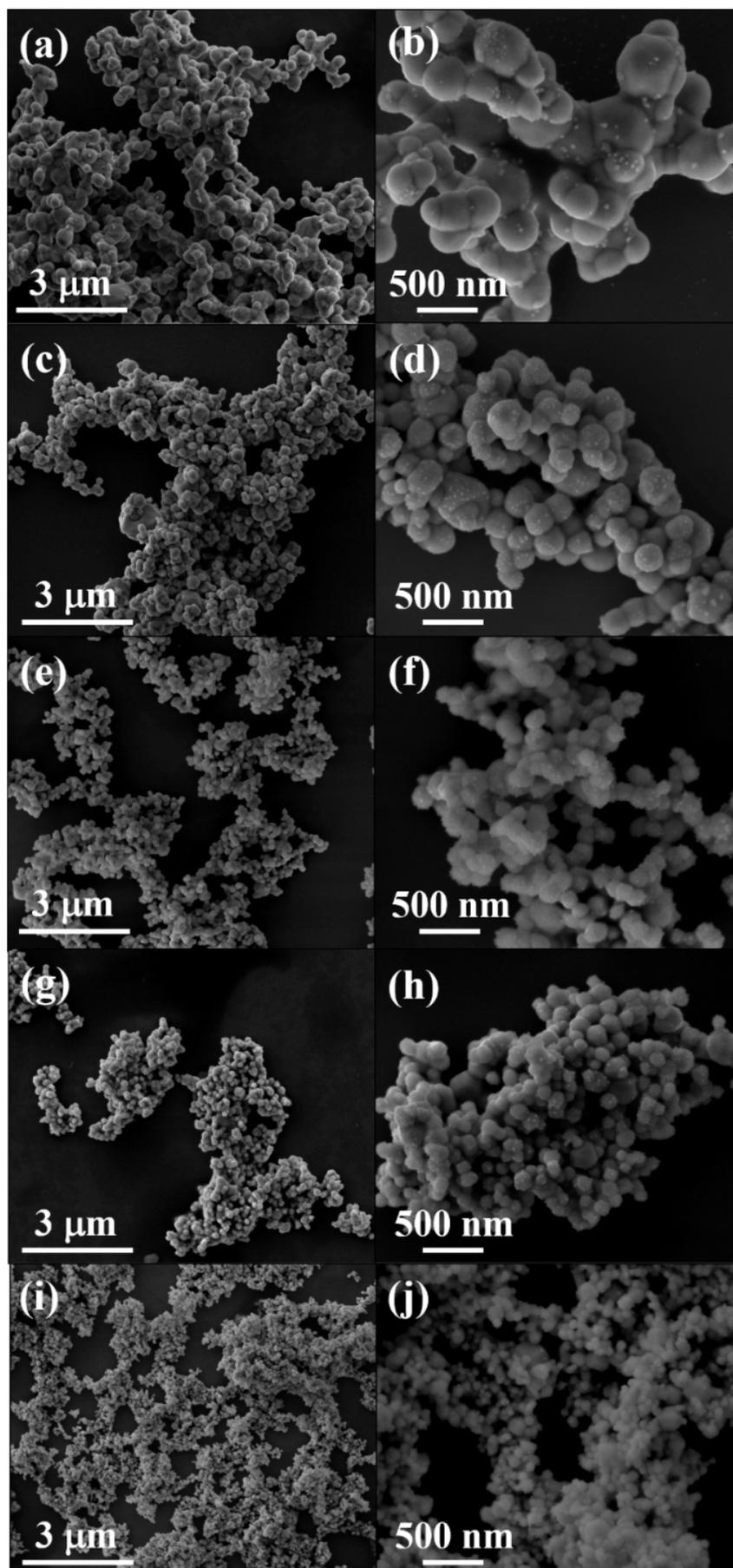


Figura 4.6 – Imagens de FEG-SEM das partículas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com (a-b) $x = 0,00$, (c-d) $0,01$, (e-f) $0,02$, (g-h) $0,04$ e (i-j) $0,08$.

As análises de TEM e de HAADF-STEM foram realizadas na amostra de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,08$ a fim de investigar tanto os aspectos morfológicos quanto a homogeneidade composicional. Esta amostra foi escolhida por possuir a maior concentração de Cu^{2+} . Na Figura 4.7(a), a micrografia de TEM em baixa magnificação comprova que as micropartículas esféricas não são estruturas ocas. O padrão de SAED correspondente a esta imagem consiste em uma série de anéis concêntricos, a qual é uma característica comum de materiais policristalinos, como ilustrado na 4.7(b). Este padrão de difração em forma de anéis foi indexado aos planos cristalinos da fase cúbica de corpo centrado do Ag_3PO_4 (200), (210), (310) e (321), apresentando coerência com os resultados de DRX da ficha ICSD N°. 14000 [117]. A Figura 4.7(c) ilustra uma imagem de TEM de alta magnificação de um microcristal, cuja a análise de HRTEM foi realizada em uma de suas bordas (destacado pelo quadro branco). A imagem de HRTEM indicou que estes microcristais são compostos de várias nanopartículas, cuja distância interplanar correspondente ao espaçamento entre as franjas paralelas foram de aproximadamente 0,25 nm, associado ao plano (211) da fase do Ag_3PO_4 (*Inset* da Figura 4.7(c)). A imagem de HAADF-STEM e o mapeamento de EDSX mostraram uma uniformidade na distribuição dos elementos Ag , P e Cu nos microcristais de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ ($x = 0,08$). Como indicado nos espectros de XPS da Figura 4.3 e nos dados de ICP-AES da Tabela 4.3, esta análise também confirmou que os átomos de Cu foram incorporados na rede do fosfato, resultando numa boa distribuição deste elemento tanto no volume, como em sua superfície.

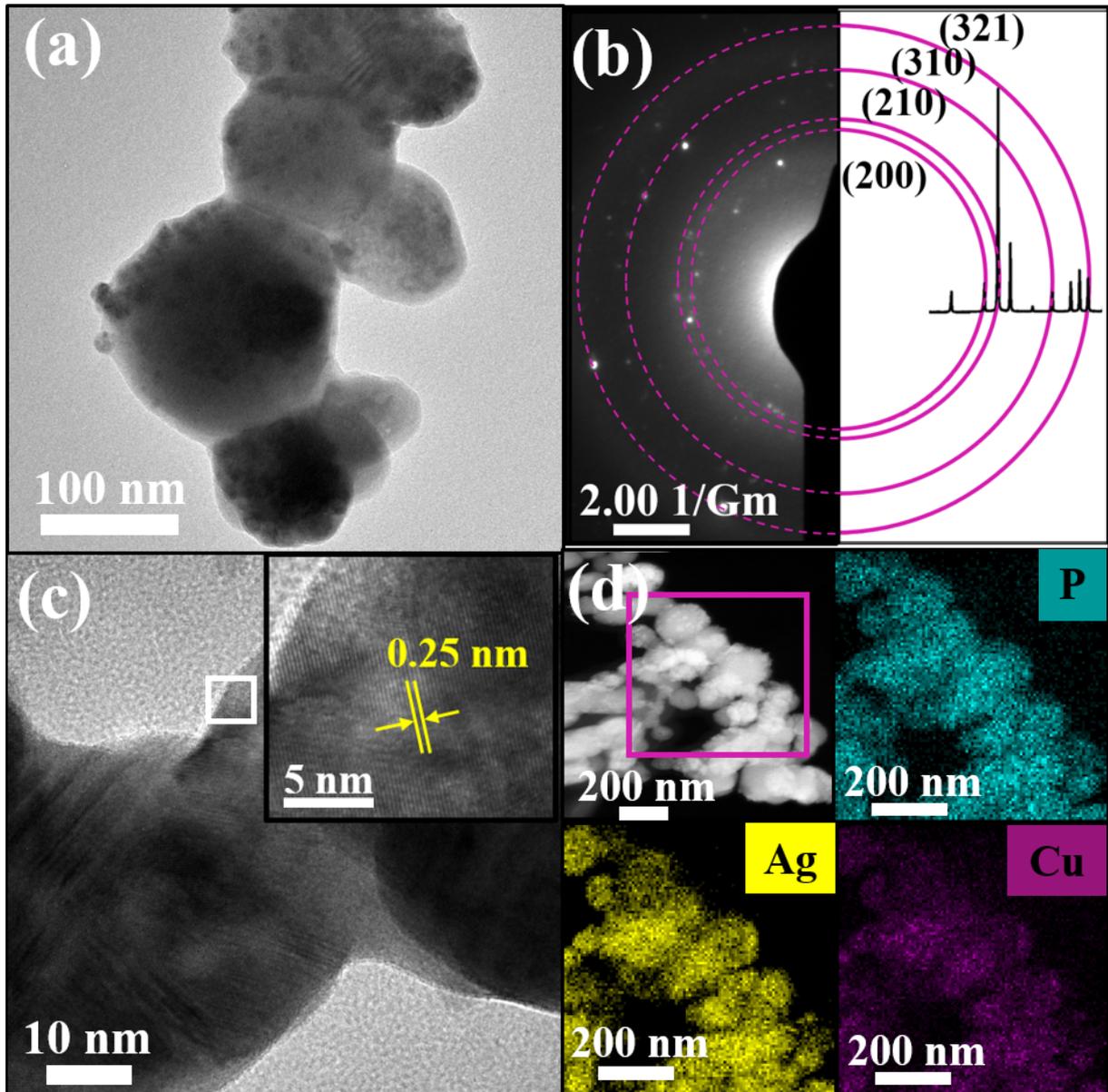


Figura 4.7 – $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,08$: (a) imagem de TEM em baixa magnificação, (b) padrão de SAED; imagem de TEM em alta magnificação e análise de HRTEM (*inset*); (d) Imagens de HAADF-STEM e mapeamento de EDSX da região destacada.

4.1.6 Propriedades ópticas dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$

A energia do *band gap* tem um impacto importante na seletividade e no desempenho das propriedades físicas dos semicondutores, especialmente para fins tecnológicos voltados para a fabricação de dispositivos eletro-ópticos, células fotovoltaicas, fotocatalisadores e assim por diante [142]. Uma alternativa para manipular a estrutura de bandas dos sólidos

é introduzir novos níveis aceitadores e/ou doadores nesta região proibida. Geralmente, estes níveis de energia adicionais podem ser criados manipulando o tipo e a concentração do elemento substituinte na rede cristalina de uma matriz ou induzindo a formação de defeitos estruturais por intermédio de um controle minucioso dos parâmetros experimentais de uma rota sintética específica [143]. Em suma, a metodologia mais comum empregada para determinar a energia de *band gap* dos semicondutores é baseada nos espectros de absorção UV-vis.

Os espectros de UV-vis dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ estão ilustrados na Figura 4.8(A-E), cujos valores de E_{gap} foram estimados usando a equação de Kubelka-Munk [114] para transições eletrônicas permitidas indiretamente.

A substituição de átomos de Ag por Cu não afetou significativamente os valores das E_{gap} dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$, no entanto a redistribuição dos níveis de energia na região proibida devido a inserção do Cu é possível.

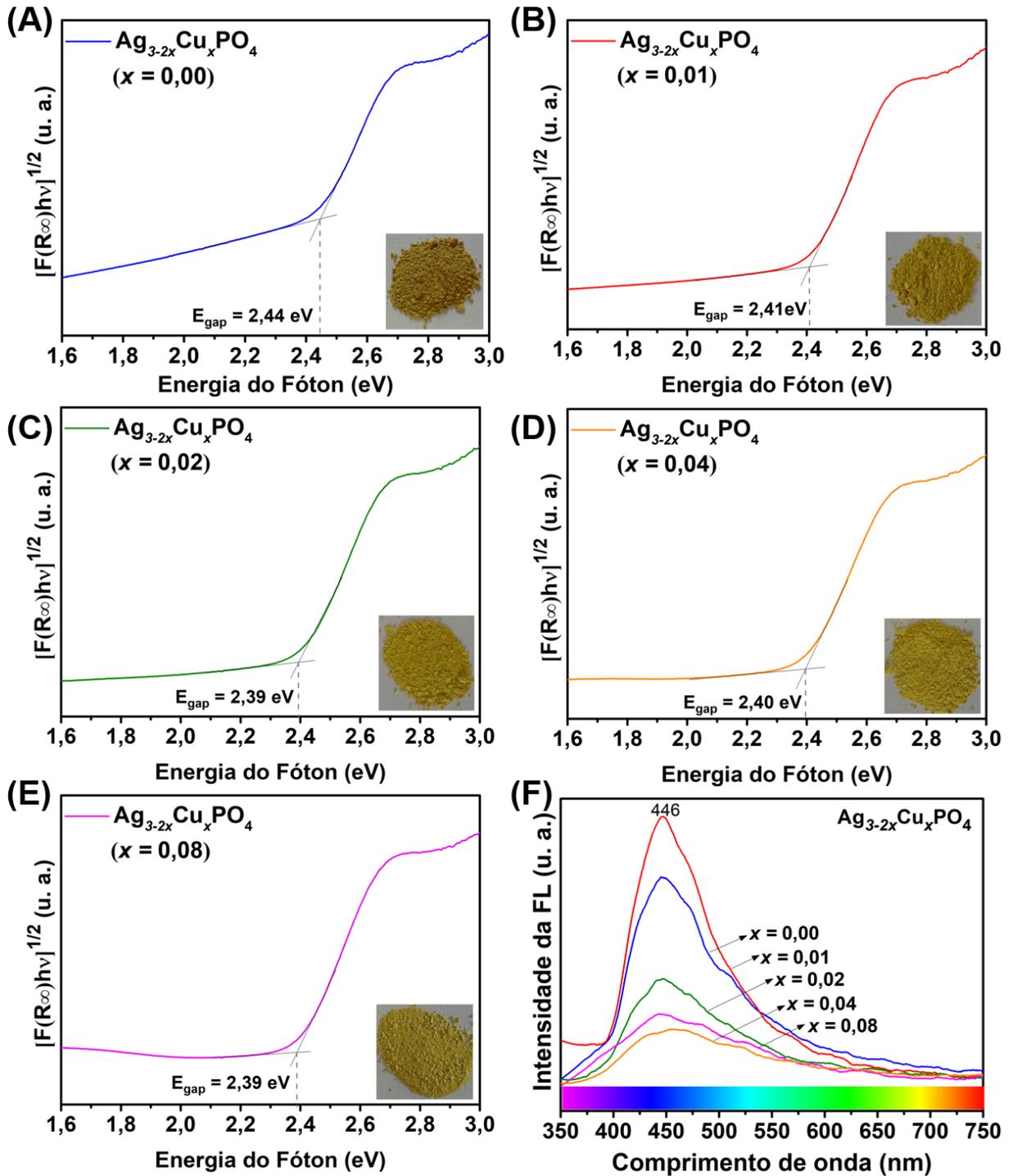


Figura 4.8 – Espectros de UV-vis dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com (A) $x = 0,00$, (B) $0,01$, (C) $0,02$, (D) $0,04$ e (E) $0,08$. (F) Espectros de emissão FL dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$.

O espectro de FL pode ser uma abordagem versátil na compreensão qualitativa da estrutura de banda de semicondutores. Em geral, a recombinação radiativa envolvendo transições eletrônicas entre diferentes níveis de energia no *band gap* oferece distintas emissões visíveis de FL (banda

estreita ou larga). Esses níveis de energia são comumente classificados em estados de defeitos de nível profundo e raso [144]. Os estados profundos, localizados próximos ao centro do *band gap* e longe das bordas das BC e BV, resultam em emissões menos energéticas (verdes, amarelas, laranja e vermelhas). Os estados rasos estão localizados perto das bordas das BC e BV, responsáveis pelas emissões de maiores energia (violeta e azul) [145].

A Figura 4.8(F) ilustra os espectros de FL com intensidades normalizada dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ obtidos à temperatura ambiente, com comprimento de onda de excitação de 350 nm. Em uma primeira observação, todos os espectros exibiram um perfil de banda larga (fenômeno comum em uma variedade de semicondutores), indicando a participação de numerosas transições eletrônicas entre os níveis de energia. No entanto, o comprimento de onda de excitação ($\approx 3,54$ eV) dos materiais tem energia maior que os valores de E_{gap} estimados para as amostras (variando de 2,16 a 2,30 eV); portanto, a contribuição das transições eletrônicas do tipo banda-banda, também tiveram impacto significativo no espectro de FL final. A origem destes níveis de energia intermediários, foram atribuídos aos defeitos (como vacâncias de oxigênio) decorrentes de modificações nos comprimentos das ligações e ou distorções nos ângulos de ligações de ambos *inter* e *intraclusters* de $[AgO_4]$, $[CuO_4]$ e $[PO_4]$ causadas pelo processo de substituição de *Ag* por *Cu*.

Como observado na Figura 4.8(F), houve uma gradual redução na intensidade da FL quando a concentração de átomos de *Cu* foi proporcionalmente aumentada na rede cristalina do $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$, cujo comportamento refletiu no aumento da densidade de defeitos. O máximo de emissão foi observado em torno de 446 nm (região de luz azul), indicando a participação majoritária de níveis de energia adicionais conhecidos como estados de defeito de nível raso oriundos de *clusters* tetraédricos de $[PO_4]$ [56].

É importante ressaltar que defeitos extrínsecos (trincas, poros, crescimento de Ag^0), causados pelas variáveis de síntese durante a formação dos microcristais, possuem também contribuição nas emissões do espectro de FL de banda larga final.

4.1.7 Atividade fotocatalítica dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$

O desempenho fotocatalítico dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ foi avaliado monitorando a degradação da RhB sob irradiação de luz visível. Neste caso, o comportamento da banda de absorção máxima deste corante orgânico (centrada em 554 nm) foi cuidadosamente verificado com a evolução temporal por intermédio dos espectros de UV-vis (Figura A.5 do Apêndice A).

Na ausência dos fotocatalisadores, a fotólise de RhB foi insignificante (em torno de 3,64 %) após 24 min de exposição à luz visível, como ilustrado na Figura A.5(A) do Apêndice A. Adotando o desempenho fotocatalítico do pó de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ ($x = 0,00$) como referência, observou-se uma perda gradual da atividade fotocatalítica com o aumento da concentração de Cu^{2+} nas amostras (de $x = 0,01$ a $0,08$). Os defeitos gerados nas amostras (volume, superfície e interface) por este elemento atuaram como centros de recombinação, os quais têm a capacidade de capturar elétrons fotogerados em um curto período de tempo [146]. Esse mecanismo pode ser considerado um dos principais agentes responsáveis pela redução do desempenho fotocatalítico de pós dos $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$.

Não foram observadas quaisquer evidências nos espectros de UV-vis quanto à formação de subprodutos nos testes fotocatalíticos. A cinética de reação responsável pela fotodegradação da RhB, com ou sem fotocatalisador, foi bem descrita pela lei de pseudo-primeira ordem, expressa pela Equação 4.1 [147]:

$$-\ln\left(\frac{C_n}{C_0}\right) = kt \quad (4.1)$$

onde C_n é a concentração da solução de RhB no tempo t , C_0 equivale a concentração inicial da solução de RhB e k é a constante de velocidade cinética.

Os valores de k (min^{-1}) foram graficamente determinados a partir do ajuste linear de $-\ln(C_n/C_0)$ em função do tempo de irradiação. Teoricamente, um valor de k pequeno reflete em uma limitada atividade fotocata-

lítica. Todos os valores de k determinados para os pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ foram listados na Tabela, confirmando que maiores concentrações de Cu^{2+} , há uma perda no potencial de fotodegradação desses materiais.

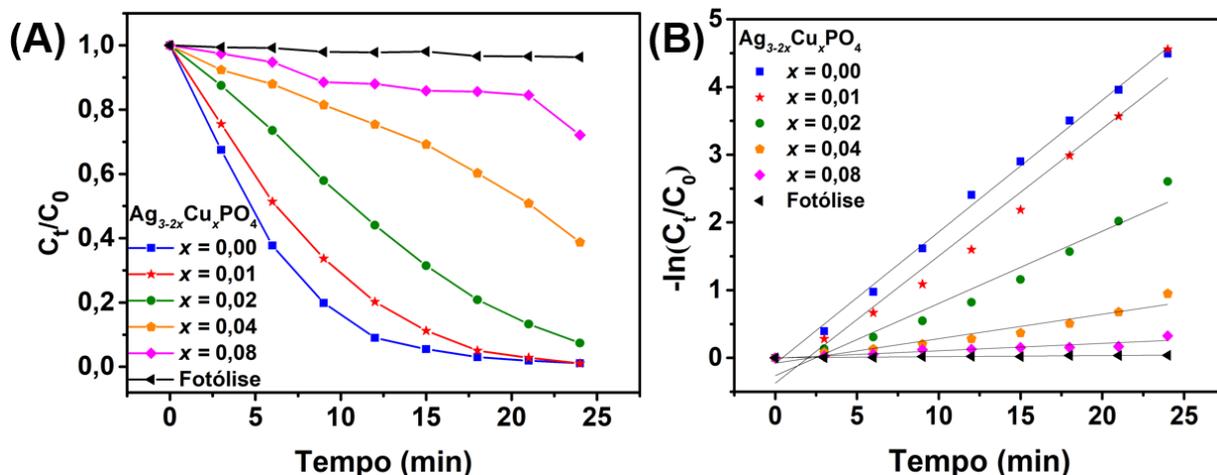


Figura 4.9 – (A) Atividade fotocatalítica e (B) cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação das soluções de RhB com e sem os pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$.

Em princípio, a propriedade fotocatalítica de qualquer material está intrinsecamente relacionada a alguns fatores fundamentais, tais como: estrutura, energia de *band gap*, composição química, aspectos morfológicos, área superficial, entre outros [148, 149]. Do ponto de vista da superfície, a eficiência fotocatalítica dos materiais à base de Ag pode ser extremamente influenciada pela presença de Ag^0 em sua superfície [150–152]. De acordo com a literatura [152], os elétrons fotogerados durante o processo fotocatalítico são capazes de reduzir parte dos íons Ag^+ encontrado na superfície do Ag_3PO_4 em Ag^0 . Essas espécies atuam como centros de recombinação dos pares de e^-/h^+ fotogerados, de modo que uma quantidade excessiva pode reduzir a atividade fotocatalítica.

Nesse contexto, os pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,00$ e $0,01$ foram testados em ensaios de reuso para verificar a estabilidade estrutural e o desempenho fotocatalítico ao longo de cada ciclo, Figura 4.10(A-B). Após três ciclos de fotodegradação, os padrões de DRX revelaram a presença de picos de difração relacionados às fases secundárias de Ag^0 e Ag_2O_2 em ambos os pós, Figura 4.10(C-F). No entanto, a ausência do pico em torno de 41° da fase do Ag_2O_2 no padrão de DRX da amostra de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$

com $x = 0,01$ indicou um ligeiro aumento na estabilidade estrutural deste material em relação à fase pura. Por outro lado, o $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,00$ exibiu um desempenho fotocatalítico mais efetivo (aproximadamente 99 % de degradação da RhB em todos os ciclos) com relação a amostra contendo átomos de Cu em sua estrutura, a qual apresentou uma perda substancial da atividade fotocatalítica até o terceiro ciclo (56 % na fotodegradação da RhB). Este comportamento também pode ser observado em todos os testes de reciclagem por intermédio de espectros de UV-vis, monitorando a banda de absorção máxima da RhB em 554 nm em função da evolução temporal, como ilustrados na Figura A.6 do Apêndice A.

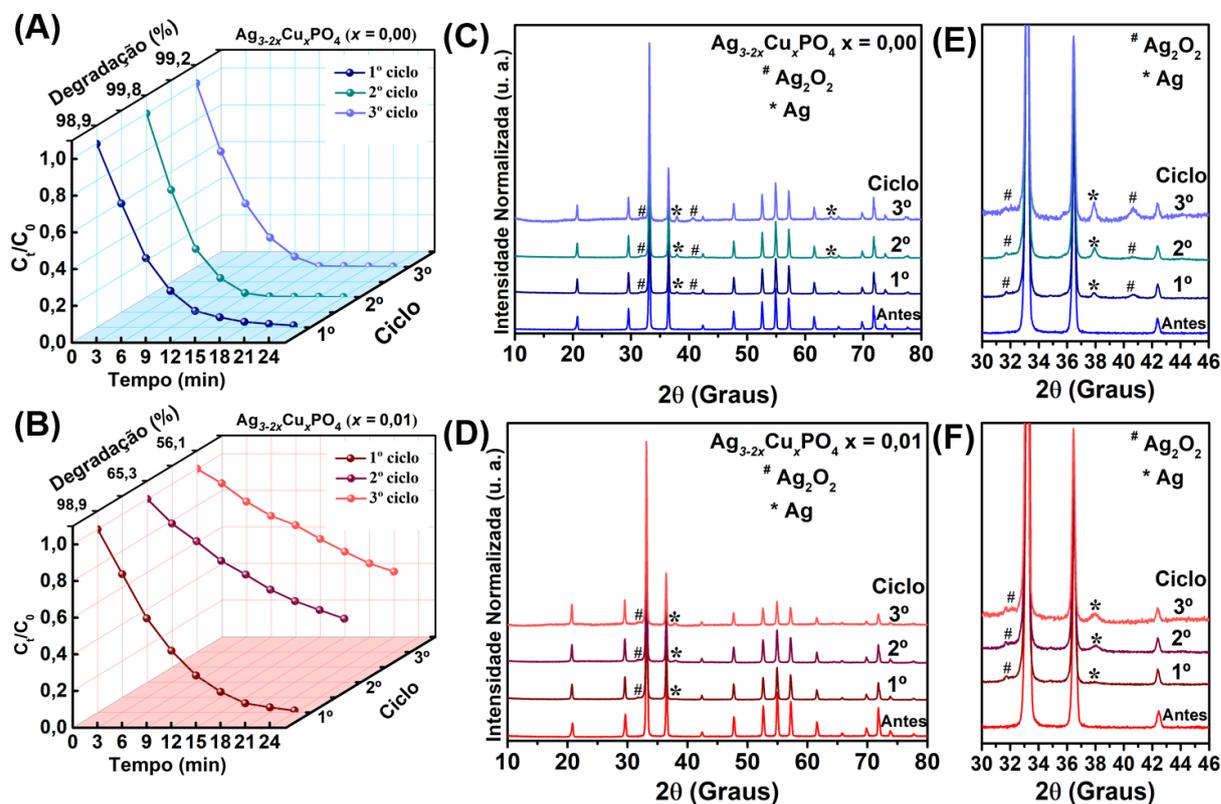


Figura 4.10 – (A-B) Ciclos de atividade fotocatalítica dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,00$ e $x = 0,01$ na degradação de RhB sob irradiação de luz visível. (C-F) Padrões de DRX das amostras de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,00$ e $x = 0,01$ antes e após cada ciclo fotocatalítico.

As fotografias digitais (*Insets* na Figura A.7 do Apêndice A) revelaram uma mudança de cor (de amarelo claro para verde escuro) dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ depois do primeiro ciclo de reação fotocatalítica, como consequência da redução de Ag^+ a Ag^0 . Ambas as medidas de DRX e FEG-

SEM comprovaram que a perda nas atividades fotocatalíticas das amostras foi causada pela elevada concentração de defeitos estruturais originados pela substituição de *Ag* por *Cu* do que pela ação de Ag^0 na superfície dos microcristais. Como explicado anteriormente, esses defeitos estabilizam a estrutura do fosfato, inibiram o crescimento de nanoestruturas de Ag^0 e atuaram como centros de aprisionamento dos pares e^-/h^+ fotogerados. É importante ressaltar que o crescimento das nanoestruturas de Ag^0 , posterior à reação fotocatalítica, causou também a formação de defeitos estruturais. Esses defeitos podem ter promovido um rearranjo dos níveis de energia intermediários no *band gap*, mas sem significativas alterações nos valores de E_{gap} das amostras, Figura A.7 do Apêndice A.

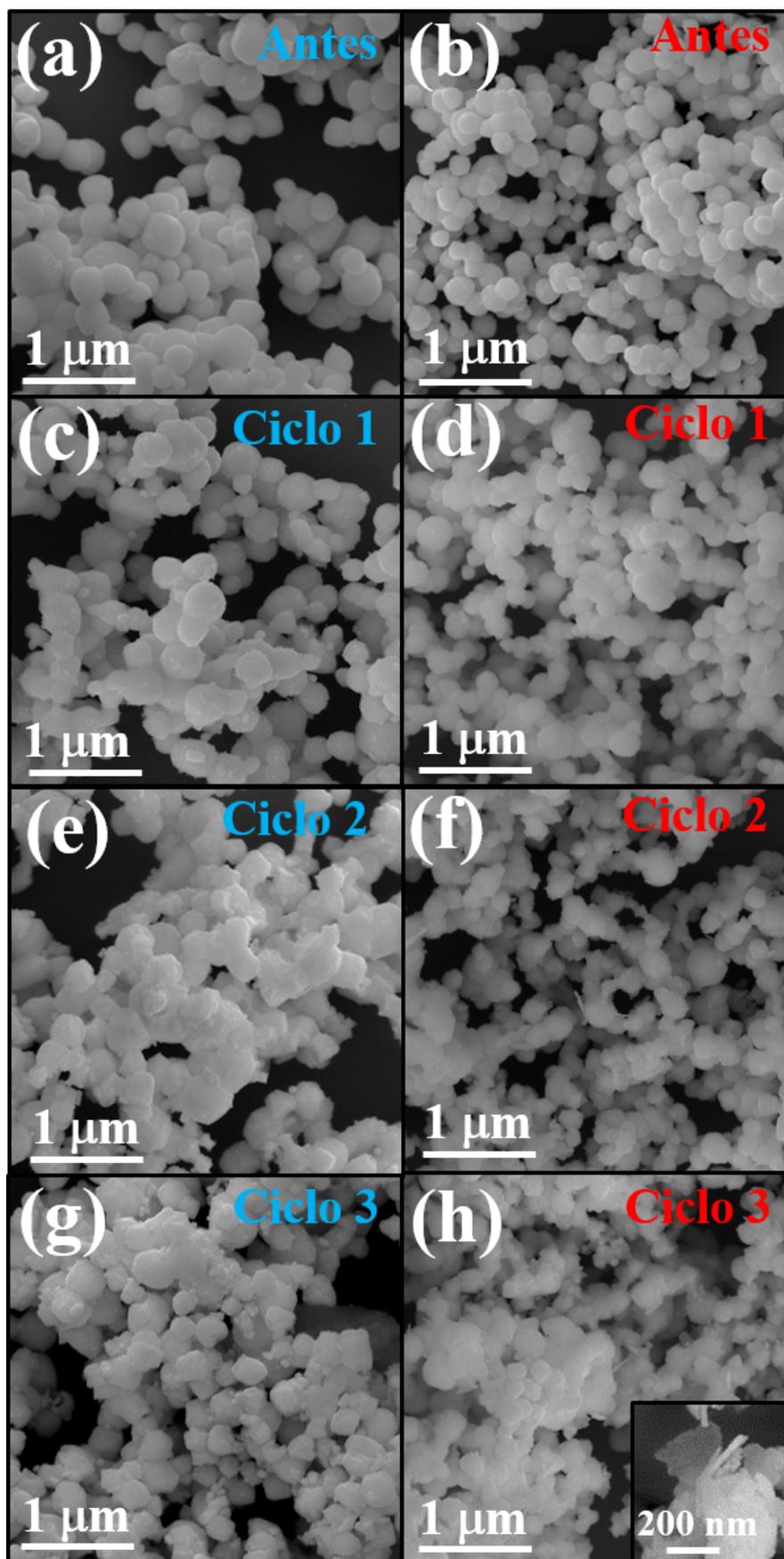


Figura 4.11 – Imagens de FEG-SEM das partículas dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,00$ e $0,01$ (a-b) antes e após o (c-d) 1º ciclo, (e-f) 2º ciclo e (g-h) 3º ciclo de uso no processo fotocatalítico, respectivamente.

As imagens de FEG-SEM dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,00$ e $0,01$ revelaram danos morfológicos no formato das partículas com o aumento do número de ciclos, Figura 4.11. Além do aparecimento de nanoestruturas assimétricas atribuídas a Ag^0 na superfície dos microcristais, o crescimento de algumas micropartículas com forma de placas foi identificado a partir do segundo ciclo de fotocatalise. Estas placas sugerem a presença da fase secundária de Ag_2O_2 [153]. Esses resultados corroboram com a hipótese de que a inserção de átomos de Cu na rede é capaz promover a estabilidade estrutural do fosfato (principalmente no primeiro ciclo de fotocatalise), mas acompanhada da perda na atividade de fotodegradação da RhB.

A fim de compreender o mecanismo que suprime a eficiência dos fotocatalisadores de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,00$ e $0,01$, alguns testes foram conduzidos para determinar as principais espécies reativas responsáveis pelo processo fotocatalítico. Para isso, ISO, BQ e OxA foram adicionados ao sistema fotocatalítico como sequestrantes de radicais hidroxila (OH^\bullet), superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e buracos fotogerados (h^+), respectivamente.

Para a amostra de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,00$, o sequestrante BQ apresentou um efeito menos ativo na fotocatalise, enquanto o OxA inibiu significativamente essa propriedade. Nenhuma mudança no processo fotocatalítico foi detectada com o ISO, Figura 4.12(A). Dessa maneira, os h^+ exibiram maiores influências na fotodegradação da RhB do que os radicais OH^\bullet e $O_2^{\bullet-}$. Por outro lado, quando o $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,01$ foi usado como fotocatalisador, ambos os sequestrantes BQ e OxA apresentaram atividades na fotodegradação do corante que o ISO, indicando que os radicais $O_2^{\bullet-}$ e h^+ fotogerados foram as espécies que atuaram mais precisamente no mecanismo de degradação da RhB que os radicais OH^\bullet , Figura 4.12(B).

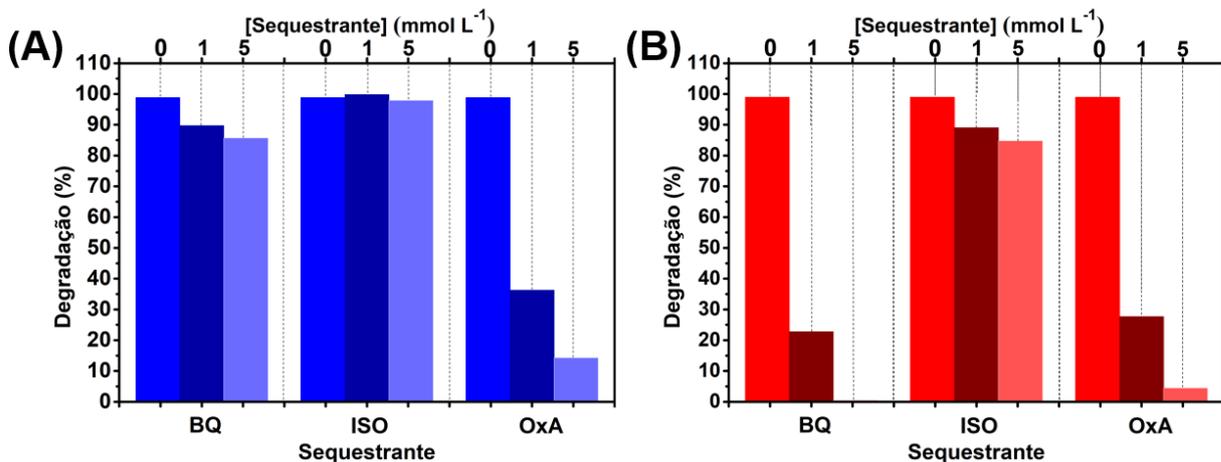
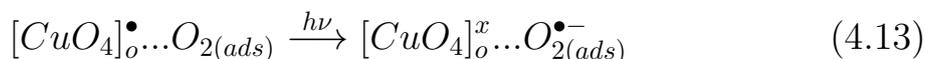
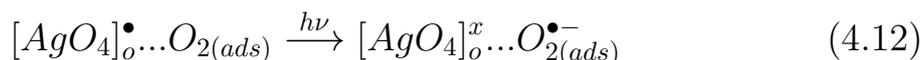
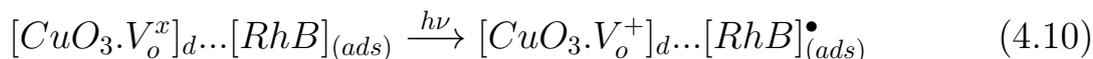
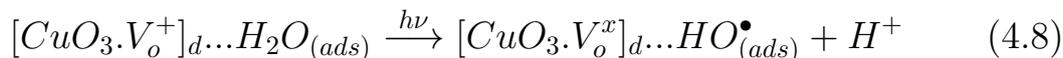
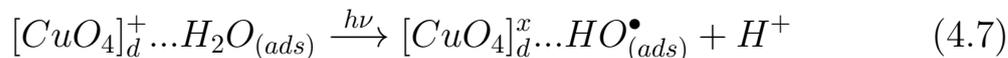
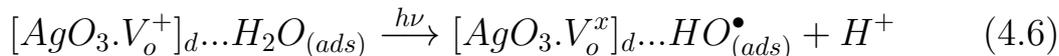


Figura 4.12 – Efeito de sequestrantes em diferentes concentrações na degradação da solução de RhB com o uso de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com (A) $x = 0,00$ e (B) $0,01$.

De acordo com a literatura [132, 154], a existência de defeitos na estrutura de um semiconductor induz o processo de polarização, levando a transições eletrônicas entre *clusters* ordenados e desordenados, gerando os pares de e^-/h^+ . Por isso, um modelo baseado em *clusters* complexos foi proposto para explicar a atividade fotocatalítica dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ no processo de fotooxidação da RhB. Durante a reação fotocatalítica, os *clusters* de $[CuO_3.V_o^+]_d$, $[CuO_4]_o^+$ e $[AgO_3.V_o^+]_d$ podem reagir com água ou hidroxila adsorvida (H_2O/HO^-) e/ou RhB, enquanto os demais *clusters* podem interagir com oxigênio adsorvido (O_2). Algumas das possíveis reações envolvidas no processo fotocatalíticos foram propostas por meio das Equações 4.2 a 4.13.





As espécies H^+ e $O_2^{\bullet-}$ podem interagir e formar radicais hidropéroxidos (HO_2^\bullet), que podem também contribuir na degradação da RhB. Os subscritos (ads) nestas equações indicam que são espécies adsorvidas. Os subscritos (o) e (d) significam ordenados e desordenados, respectivamente. Os sobrescritos (\bullet) e (+) são atribuídos a espécies carregadas negativamente e positivamente, respectivamente. Os defeitos na rede, representados pelas vacâncias de oxigênio (V_o), podem ser encontrados em diferentes estados de carga na rede, tais como: estado neutro (V_o^x); estado monoionizado, o qual é capaz de capturar um elétron (V_o^+); estado duplamente ionizado, o qual é capaz de capturar até dois elétrons (V_o^{++}).

Após alguns ciclos de fotooxidação sob irradiação de luz visível por 24 min, a fotodegradação da RhB ocorreu por intermédio das espécies ativas formadas no decorrer do processo, como representado pela Equação 4.14.



Sendo que *coi* indica os compostos orgânicos incolores. Uma representação esquemática do mecanismo proposto para reação de degradação da RhB fotocatalizada pelo uso dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ está ilustrada na Figura 4.13.

De acordo com as Equações 4.2 a 4.14, defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio, podem ser gerados por variações nos comprimentos das ligações e/ou distorções nos ângulos de ligação dos *clusters* de $[AgO_4]$, $[CuO_4]$ e $[PO_4]$, especialmente pela substituição de átomos de *Ag* por *Cu* na rede do fosfato. Esses defeitos criam níveis de energia adicionais entre as BV e BC, causando a polarização da estrutura cristalina via formação dos pares de e^-/h^+ . Os *clusters* de $[MO_4]$ e/ou $[MO_3.V_o]$ ($M = Ag$ e/ou Cu) podem efetivamente reagir com H_2O para formar radicais HO^\bullet , favorecendo a fotodegradação da RhB sob irradiação de luz visível. Além disso, o processo de redução do O_2 a $O_2^{\bullet-}$ pode ocorrer graças aos elétrons gerados durante processo fotocatalítico. Os radicais $O_2^{\bullet-}$ e os h^+ fotogerados, por sua vez, também são espécies ativas na degradação do corante.

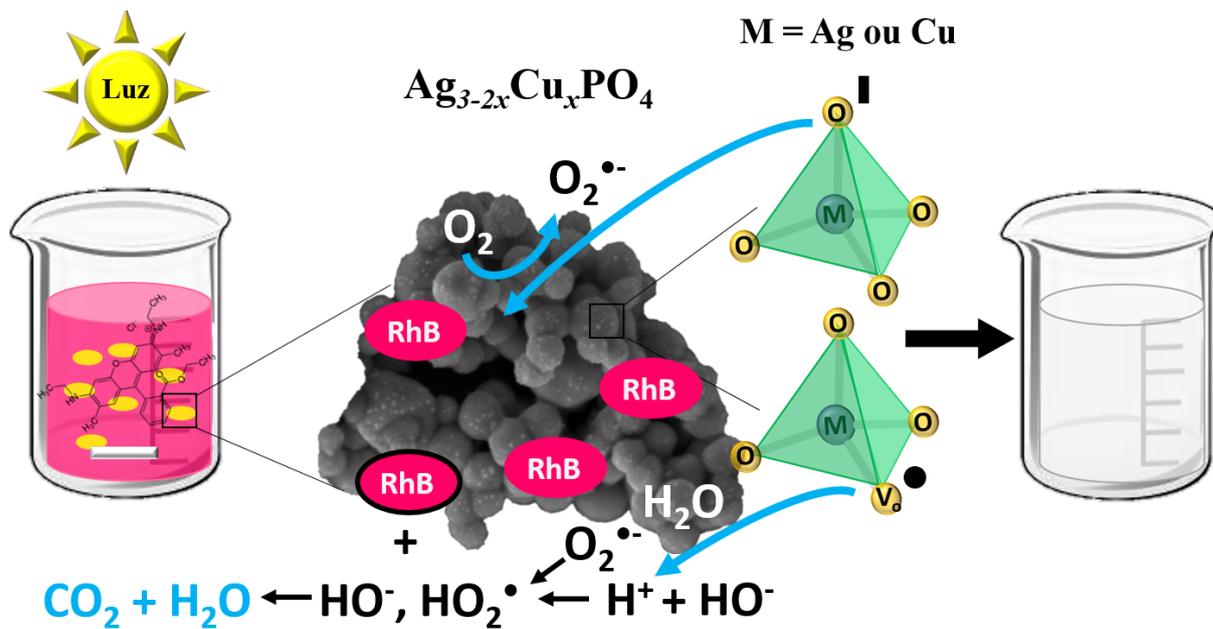


Figura 4.13 – Representação esquemática do mecanismo proposto para a degradação fotocatalítica da solução de RhB empregando $\text{Ag}_{3-2x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ sob irradiação visível.

4.2 Desempenho Fotocatalítico do $Ag_4P_2O_7$ na Degradação de Poluentes Orgânicos

4.2.1 Análise de DRX

A Figura 4.14 ilustra o padrão de DRX do $Ag_4P_2O_7$ como sintetizado. Uma característica neste difratograma foi a presença de picos bem definidos, um atributo típico de sólidos com ordenação estrutural de longo alcance [155,156]. Isso implica que a reação de precipitação à temperatura ambiente foi uma rota química bem sucedida na obtenção do $Ag_4P_2O_7$ cristalino, sem a necessidade de qualquer etapa de tratamento térmico.

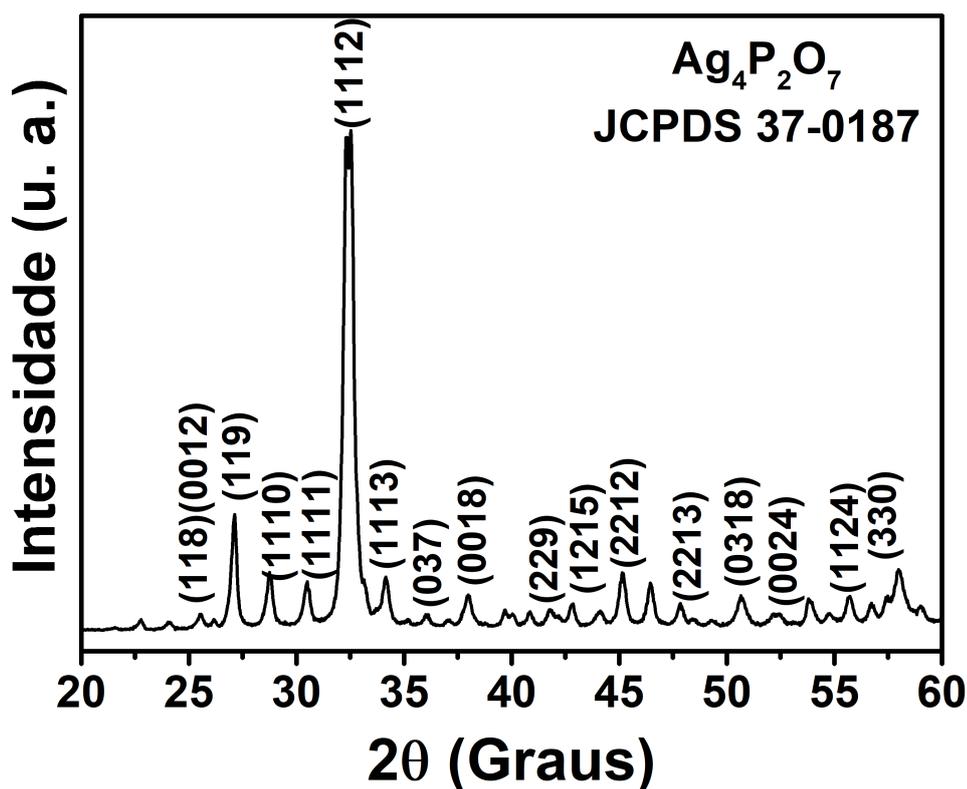


Figura 4.14 – Padrão de DRX do pó de $Ag_4P_2O_7$.

Todos os picos de DRX são pertencentes a fase hexagonal (disponível no banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) N°. 37-0187). Esse difratograma foi consistente com resultados publicados na literatura [97,98,157].

Informações adicionais sobre os parâmetros cristalográficos (constantes de rede e volume de célula unitária) e a conformação dos *clusters* de *Ag* e *P* no $Ag_4P_2O_7$ são tarefas desafiadoras devido à ausência de dados estruturais a respeito deste material. De acordo com o estudo publicado por Yamada e Koizumi [96], os cristais de $Ag_4P_2O_7$ crescidos pelo método de Czochralski foram bem descritos por um sistema cristalino trigonal ($a = 0,9538$ e $c = 4,083$ nm).

4.2.2 Espectros de XPS

A natureza da química de superfície é um dos pontos cruciais que influenciam diretamente as propriedades fotocatalíticas de um material. Neste contexto, a técnica de XPS é uma alternativa muito importante para identificar a composição química e os estados de oxidação dos elementos que constituem a superfície do $Ag_4P_2O_7$.

A Figura 4.15(A) mostra o espectro de XPS do $Ag_4P_2O_7$ obtido por precipitação a temperatura ambiente. Esse espectro demonstrou a existência de *Ag*, *O* e *P* na superfície dos microcristais de $Ag_4P_2O_7$.

O espectro de XPS de alta resolução do nível $Ag3d$ (Figura 4.15(B)) foi composto por um dubleto. As bandas estão centradas em 374 e 368 eV, as quais são correspondentes aos subníveis $Ag3d_{3/2}$ e $Ag3d_{5/2}$, respectivamente [158–160]. Duas funções Gaussiana-Lorentziana (GL) foram suficientes para ajustar cada uma dessas bandas, sugerindo a coexistência de Ag^0 e Ag^+ na superfície das micropartículas. Os picos em 373,8 e 367,7 eV foram atribuídos a Ag^+ e aqueles com energia de ligação de 374,3 e 368,4 eV foram associados a Ag^0 .

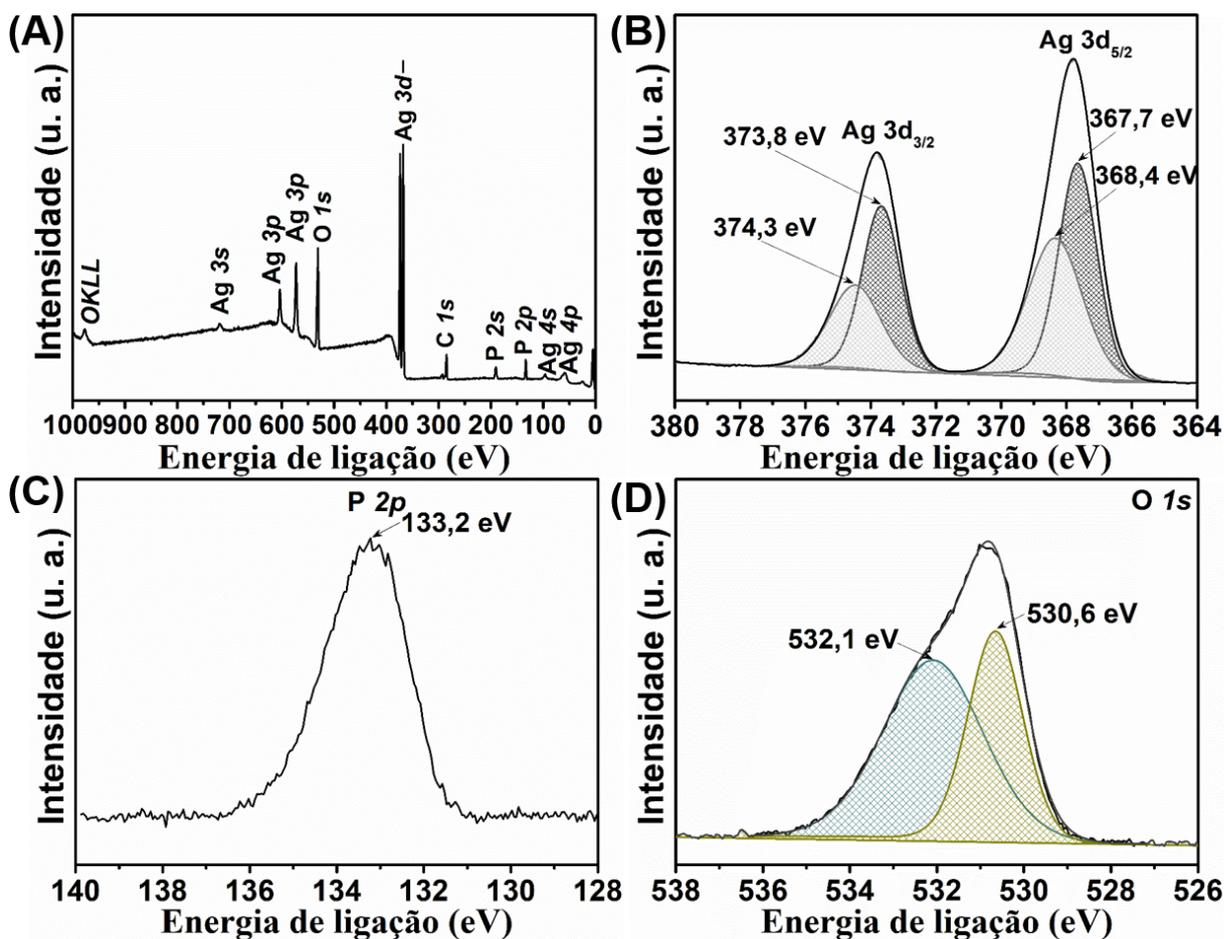


Figura 4.15 – Espectros de XPS (A) geral e de alta resolução dos níveis (B) $Ag3d$, (C) $P2p$ e (D) $O1p$ do $Ag_4P_2O_7$, respectivamente.

Para o nível $P2p$, a banda detectada com energia de ligação de 133,2 eV foi atribuída ao estado de oxidação P^{5+} do fosfato [161, 162], como ilustrado na Figura 4.15(C). No que se trata do espectro de alta resolução do nível do $O1s$ da Figura 4.15(D), o mesmo exibiu uma banda ajustada com duas componentes GL em 530,1 e 532,1 eV, correspondentes as ligações $P - O$ da rede hexagonal do pirofosfato e à hidroxila ($H - O$) adsorvidos [163, 164], respectivamente.

4.2.3 Espectros vibracionais

Como uma técnica complementar, a espectroscopia Raman foi empregada como ferramenta de caracterização para monitorar a ordem local, bem como identificar os modos vibracionais deste material. Com base nos espectros de Raman de outros pirofosfatos encontrados na literatura, as

posições correspondentes aos modos ativos no Raman foram identificados para o $Ag_4P_2O_7$. Geralmente, os íons $P_2O_7^{4-}$ têm frequências vibracionais típicas dos grupos PO_3 e pontes entre $P - O - P$.

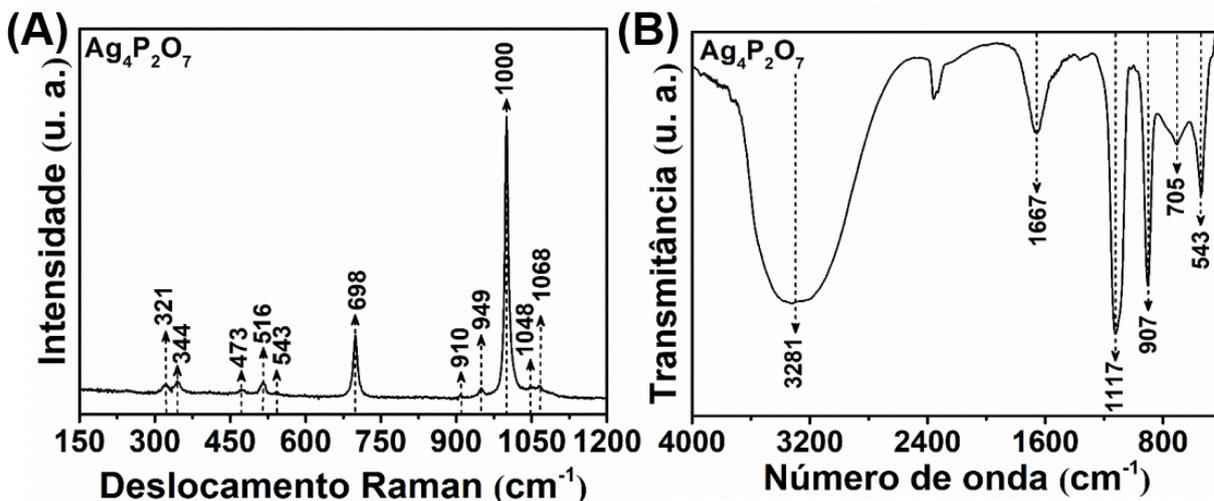


Figura 4.16 – Espectros (A) Raman e de (B) IV do $Ag_4P_2O_7$.

No espectro de Raman ilustrado na Figura 4.16(A), as três bandas localizadas em 1000, 1048 e 1068 cm^{-1} foram provenientes de $\nu_s PO_3$, enquanto as outras em 910 e 949 cm^{-1} foram correspondentes a $\nu_{as} PO_3$ e $\nu_s PO_3$, respectivamente [165–168]. Os modos vibracionais de $\delta_{as} PO_3$ foram identificados em 473, 516 e 543 cm^{-1} . Os modos externos atribuídos aos movimentos rotacional e translacional dos íons $P_2O_7^{4-}$ foram observados em 321 e 324 cm^{-1} . Para uma análise completa, cálculos teóricos podem ser uma abordagem eficaz para validar esses modos ativos no Raman, tornando esse ponto aberto ainda para maiores investigações. Como observado na Figura 4.16, o espectro de Raman desse material exibiu um perfil com bandas intensas e bem definidas, indicando que o $Ag_4P_2O_7$ possui um ordenamento estrutural de curto alcance [156].

Além disso, a espectroscopia IV foi empregada, como técnica complementar à espectroscopia Raman, para extrair qualquer informação estrutural adicional do $Ag_4P_2O_7$. De acordo com outros estudos publicados [157, 167, 169–171], as bandas vibracionais características de pirofosfatos são provenientes dos modos ativos do íon $P_2O_7^{4-}$, normalmente observadas no intervalo de frequência de 50 a 1280 cm^{-1} . No caso do $Ag_4P_2O_7$, alvo deste estudo, quatro bandas ativas no IV foram detectadas em 543,

705, 907 e 1117 cm^{-1} , as quais foram atribuídas a $\delta_{as}PO_3$, $\nu_s P - O - P$, $\nu_{as} P - O - P$ e $\nu_s PO_3$, respectivamente, como ilustrado na Figura 4.16(B). As duas bandas largas em 1635 e 3331 cm^{-1} foram relacionadas aos modos de flexão e estiramento assimétrico de $H - O$ das moléculas de água adsorvidas na amostra, respectivamente [172].

4.2.4 Aspectos morfológicos

A técnica de FEG-SEM foi empregada para explorar as características morfológicas (principalmente, tamanho e forma das partículas) do $Ag_4P_2O_7$.

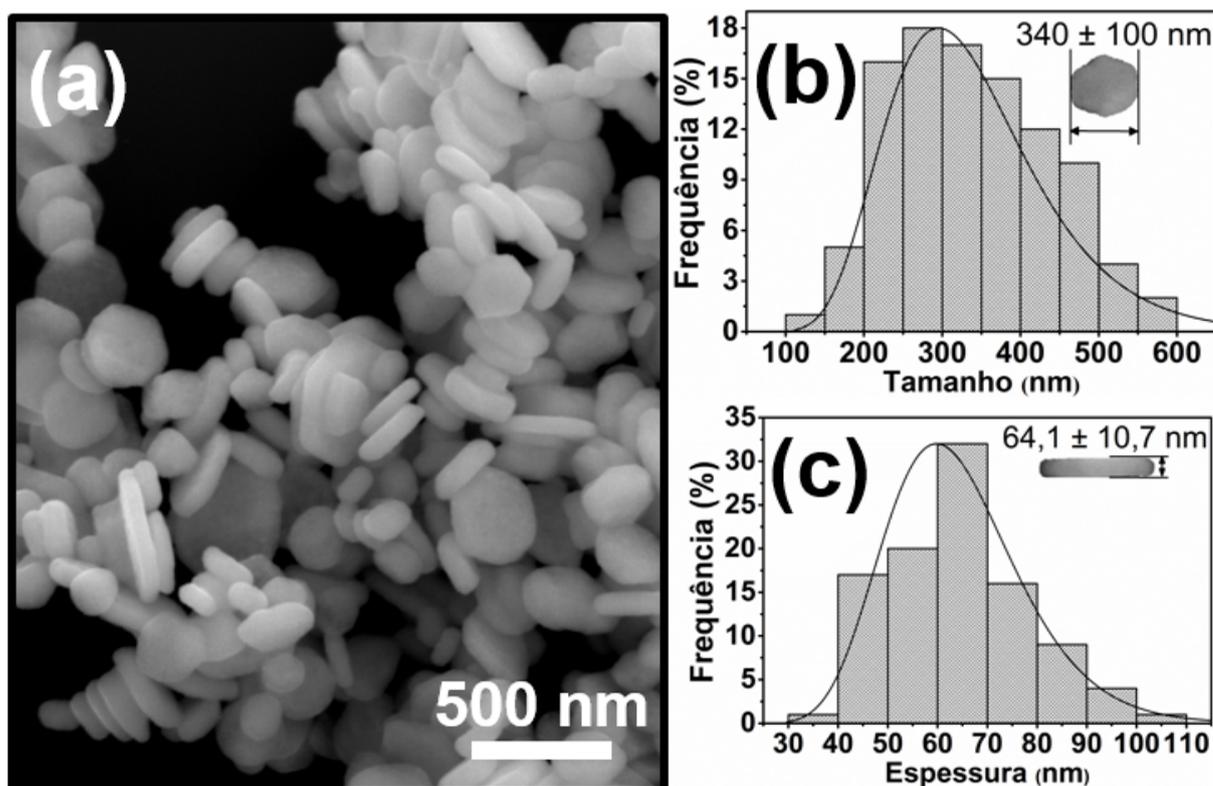


Figura 4.17 – (a) Imagem de FEG-SEM e histogramas de distribuição de frequências do (b) tamanho e da (c) espessura das partículas de $Ag_4P_2O_7$.

Por intermédio da imagem de FEG-SEM em baixa magnificação do $Ag_4P_2O_7$ ilustrada na Figura 4.17(a), foi possível verificar que este sistema foi constituído por micropartículas do tipo placa hexagonal com superfícies lisas. Esta forma de partícula também foi verificada em diversos óxidos metálicos sintetizados com/sem a introdução de aditivos químicos

ou surfactantes no meio reacional [173–175]. Com base nessa observação, presumiu-se que o crescimento ocorreu de acordo com um processo de nucleação homogênea (teoria clássica da cristalização). Neste fenômeno, a nucleação ocorre espontânea e aleatoriamente quando um estado de supersaturação é atingido [176]. Uma vez supersaturado o meio, as partículas primárias podem crescer a partir da solução. Após o estágio de crescimento, essas partículas são capazes de agregar via forças atrativas de van der Waals [177]. O último estágio da cinética de crescimento das microcristais do $Ag_4P_2O_7$ ocorreu possivelmente através do mecanismo de amadurecimento de Ostwald, que envolve a transferência de átomos de partículas menores e menos estáveis para formação de partículas maiores.

Realizando a análise estatística, histogramas de distribuição de frequência foram obtidos medindo as dimensões (tamanho e espessura) de 100 partículas de $Ag_4P_2O_7$ em imagens de FEG-SEM. As distribuições foram ajustadas a uma função log-normal, o tamanho e a espessura média das partículas cristalinas de $Ag_4P_2O_7$ foram estimados entre 0,34 e 64,1 μm , respectivamente, conforme ilustrado nas Figuras 4.17(b) e 4.17(c).

4.2.5 Propriedades ópticas do $Ag_4P_2O_7$

A energia de *band gap*, a diferença energética entre o topo da BV e a parte inferior da BC, é um parâmetro crítico responsável pelo desempenho das propriedades eletrônicas, ópticas e redox no materiais. Do ponto de vista da fotoluminescência e das propriedades fotocatalíticas em semicondutores cerâmicos, a energia do *gap* óptico desempenha um papel fundamental na determinação do comprimento de onda mínimo de excitação para promover a geração dos portadores de carga. Estes pares de elétrons e buracos contribuem efetivamente para as emissões de fotoluminescência, bem como em atividades redox na degradação de poluentes orgânicos. Uma estratégia eficiente, como já comentado anteriormente, e alternativa adotada para estimar a E_{gap} de semicondutores cristalinos é por meio da espectroscopia UV-vis.

Hirono et al [158] relataram que a E_{gap} do $Ag_4P_2O_7$ é caracterizada

por um *gap* óptico com transições eletrônicas indireta. Empregando o método de Kubelka-Munk, foi estimado o valor da E_{gap} em aproximadamente 3,38 eV. Este valor está em concordância com outros trabalhos publicados [158]. A Figura 4.18(A) ilustra o espectro de UV-vis do $Ag_4P_2O_7$.

A teoria de eletronegatividade de Mulliken foi empregada nesta tese de doutorado para estimar as posições das bordas das BC e BV no $Ag_4P_2O_7$, empregando as Equações 3.16 e 3.15, respectivamente. Para estimar tais valores de energia, utilizou-se $E_e = 4,5$ eV e $E_{gap} = 3,38$ eV. A eletronegatividade desse semiconductor foi calculada pela Equação 3.17, no qual $\chi = 6,12$. Desse modo, as energias da BV e BC do $Ag_4P_2O_7$ foram calculados, obtendo-se os respectivos valores de -0,07 V e 3,31 eV.

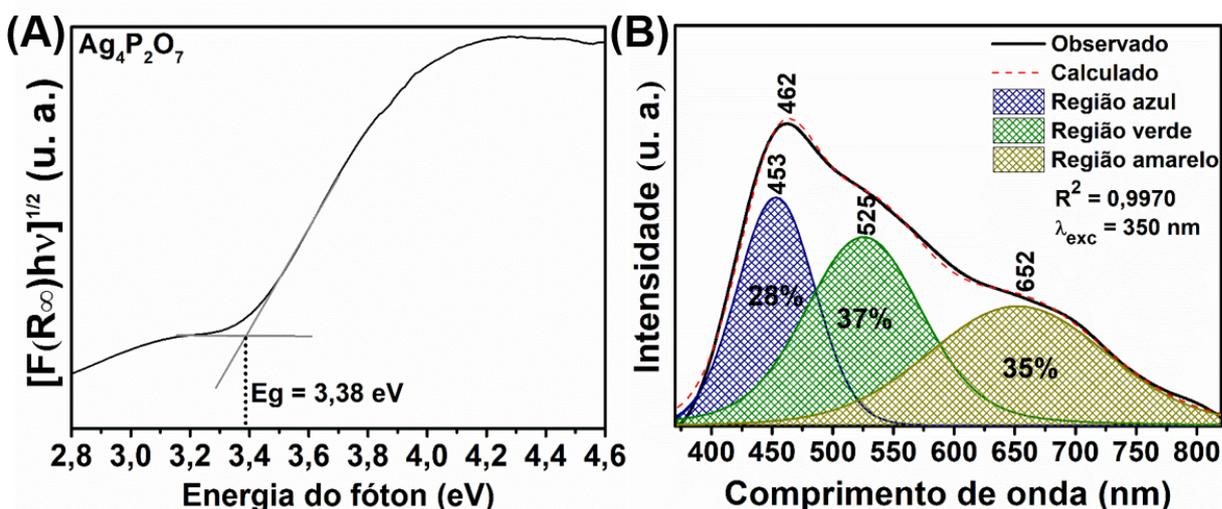


Figura 4.18 – Espectros (A) eletrônico e de (B) emissão FL do $Ag_4P_2O_7$.

Em termos de propriedades de fotoemissão, o perfil do espectro de FL do $Ag_4P_2O_7$ da Figura 4.18(B) é uma banda larga, comportamento típico de materiais com emissões multifotônicas, isto é, emissões envolvendo vários níveis de energia durante as transições eletrônicas.

Para identificar qualitativamente a contribuição dos níveis de energia favoráveis as emissões radiativas do $Ag_4P_2O_7$, seu espectro foi deconvoluído e perfeitamente ajustado em três componentes usando a função Pseudo-Voigt. Como resultado, três regiões distintas correlacionadas aos centros de emissão de luz visível foram registradas, incluindo: azul (453 nm = 2,73 eV), verde (525 nm = 2,36 eV) e amarelo (652 nm = 1,90 eV).

Ponderando cada região individualmente em termos de porcentagem em área, os valores encontrados em ordem crescente foram: azul (28 %) < amarelo (35 %) < verde (37 %).

Como foi descrito, a origem das emissões amarela, laranja e vermelha são atribuídas a estados de defeito de nível profundo, enquanto, os estados de defeito de nível raso são responsáveis pelas emissões violeta e azul [138]. Deste modo, os dados de fotoluminescência revelaram que houve uma maior participação de estados de defeito em nível profundo que os de nível raso nas emissões fotoluminescentes desse material. Comparando-se a energia do comprimento de onda de excitação empregado neste experimento (350 nm = 3,54 eV) com a energia de *gap* estimado para a amostra, nota-se que os processos de recombinação banda-banda também contribuíram significativamente para a recombinação dos portadores de cargas fotogeradas.

4.2.6 Propriedade fotocatalítica do $Ag_4P_2O_7$

A atividade fotocatalítica do $Ag_4P_2O_7$ foi testada quanto à degradação de dois corantes orgânicos (RhB e Rh6G) sob irradiação de luz UV. Todo o processo fotocatalítico foi cuidadosamente monitorado medindo-se as bandas de absorção máximas desses corantes ($\lambda_{RhB} = 554$ nm e $\lambda_{Rh6G} = 526$ nm) por intermédio da espectroscopia UV-vis em intervalos de tempo predeterminados, conforme ilustrado na Figura 4.19. Os *Insets* nas Figuras 4.19(C) e 4.19(D) ilustram estruturas moleculares da RhB e Rh6G, respectivamente.

A intensa banda de absorção da RhB detectada em 554 nm no espectro de UV-vis é originária de transições do tipo $\pi - \pi^*$ na molécula de rodamina N,N,N',N'-tri-tetraetilada do orbital ligante HOMO ao anti-ligação LUMO ao longo da maior dimensão do sistema conjugado. A presença de um ombro em 521 nm é frequentemente relacionada ao dímero da RhB [178]. Por outro lado, a banda de absorção máxima em 526 nm e o ombro em 496 nm detectados no espectro da Rh6G, correspondem aos H-agregados do corante associado às transições $\pi - \pi^*$ [179]. Nos agregados

do tipo H, as moléculas estão alinhadas face a face, originando um arranjo do tipo sanduíche. Neste caso, as transições ocorrem paralelo ao eixo da molécula, formando uma espécie de pilha orientada na vertical [180].

Analisando os espectros de UV-vis da RhB e da Rh6G na ausência do fotocatalisador das Figuras 4.19(C) e 4.19(D), constatou-se uma fotólise de 14 % para RhB e 4 % para Rh6G após 70 e 25 min de exposição à irradiação UV, respectivamente. Na presença do fotocatalisador $Ag_4P_2O_7$, a diminuição nas absorvâncias de ambos os corantes RhB e Rh6G foi observada ao longo do tempo de exposição à irradiação UV, com ilustrados nas Figuras 4.19(A) e 4.19(B).

O $Ag_4P_2O_7$ exibiu maior atividade fotocatalítica na degradação da solução de Rh6G, 99 % após 25 min. Ao passo que uma fotodegradação de 98 % da solução de RhB foi alcançada após 70 min para o mesmo fotocatalisador.

Em particular, o processo de degradação da RhB é baseado em um ataque oxidativo por espécies ativas no grupo N-etila e no anel cromóforo aromático, causando a redução da banda de máxima absorção ($\lambda = 554$ nm), ou seja, a degradação do cromóforo e a descoloração da solução. Outro ponto relevante é que o deslocamento na banda de máxima absorção indica a formação de intermediários durante a reação de fotodegradação, tais como: rodamina N,N,N'-trietilada ($\lambda = 539$ nm), N,N'-di-rodamina etilada ($\lambda = 522$ nm), rodamina N-etilada ($\lambda = 510$ nm) e rodamina ($\lambda = 498$ nm) [181, 182]. No caso da solução de Rh6G, acredita-se que o processo de fotodegradação ocorre de maneira análoga ao da RhB, visto que a estrutura molecular desses sistemas são similares.

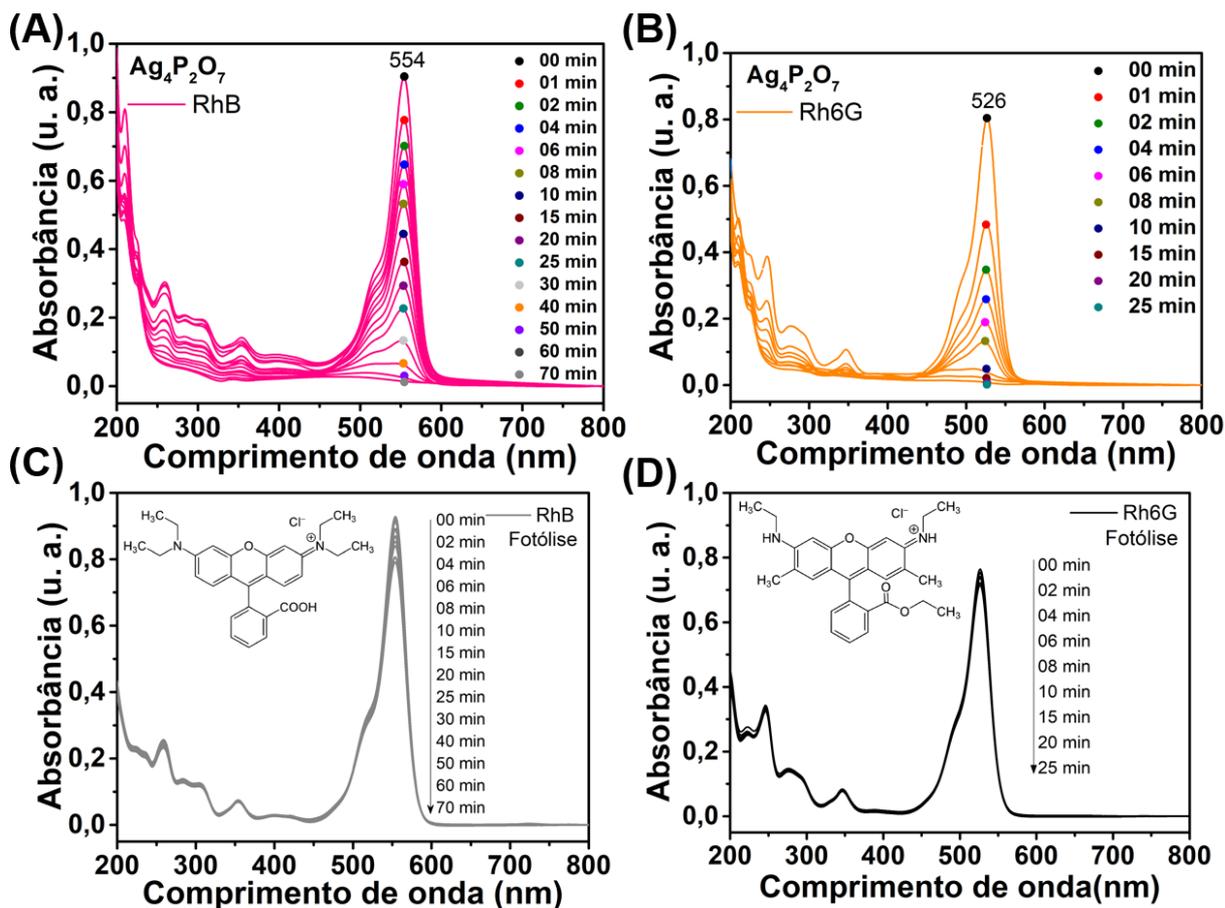


Figura 4.19 – Evolução dos espectros de UV-vis ao longo dos testes de fotodegradação das soluções de RhB e Rh6G na (A-B) presença e (C-D) ausência do fotocatalisador de $Ag_4P_2O_7$ irradiado por luz UV, respectivamente.

Neste estudo, o processo de fotodescoloração das soluções dos poluentes representativos foi atribuído à atividade fotooxidativa intrínseca do fotocatalisador de $Ag_4P_2O_7$, e não foi detectado quaisquer espécies intermediárias pela técnica de espectroscopia de UV-vis. Além disso, parâmetros como capacidade de adsorção, tamanho e tipo de sítios ativos do fotocatalisador têm influência direta na degradação seletiva de poluentes orgânicos. Dessa maneira, acredita-se que a atividade molecular seletiva dos microcristais de $Ag_4P_2O_7$ produziu um melhor desempenho fotocatalítico para a degradação da Rh6G, comparado ao sistema de RhB.

A cinética de reação que governa a degradação da RhB e Rh6G, com e sem fotocatalisadores, foi bem descrita por uma equação de pseudo-primeira ordem, conforme observado na Figura 4.20. Para os processos de degradação da RhB e Rh6G foram estimados valores de k de $0,0573 \text{ min}^{-1}$

($R^2 = 0,9841$) e $0,1845 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9950$), respectivamente.

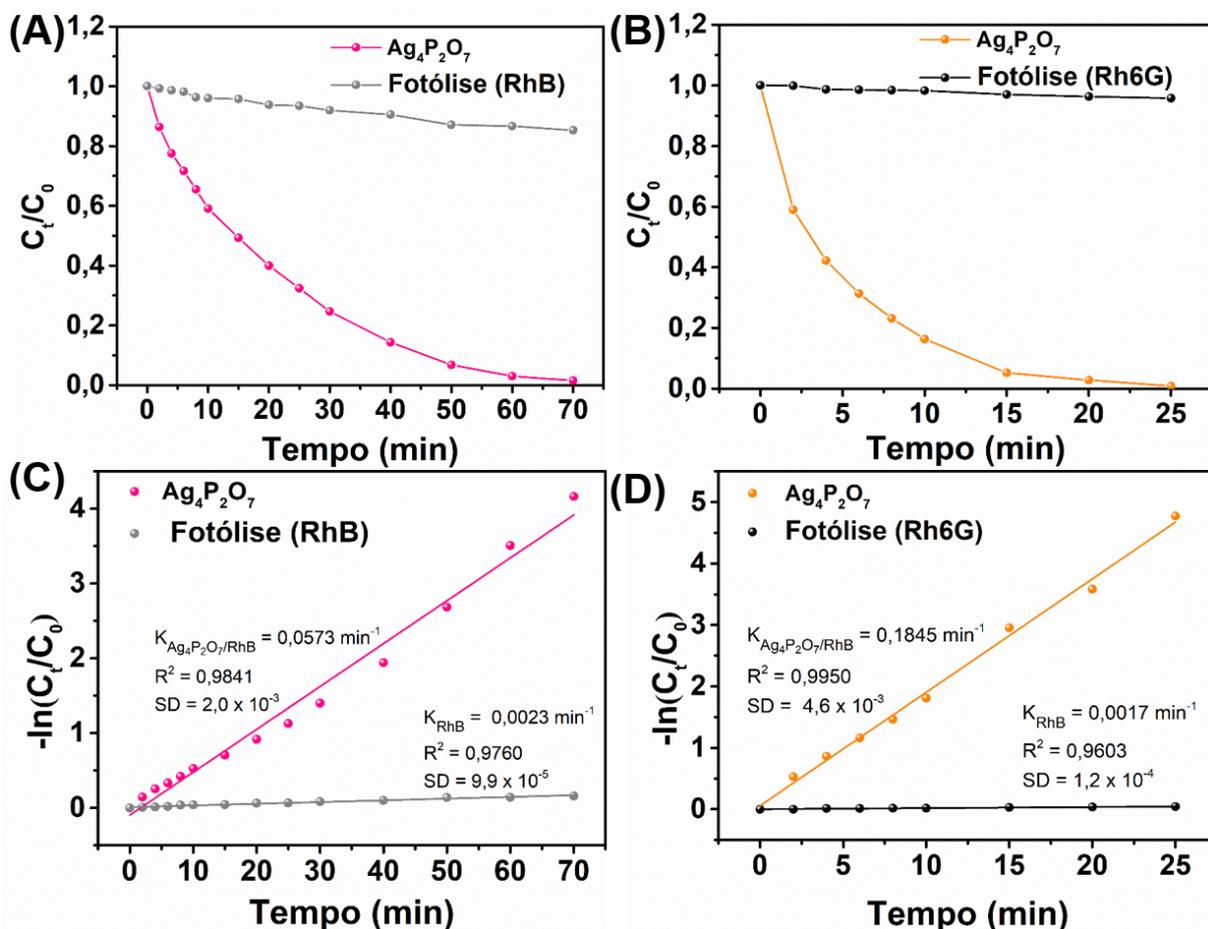


Figura 4.20 – Respectivas (A-B) curvas e (C-D) cinética de pseudo-primeira ordem da degradação das soluções de RhB e Rh6G fotocatalisada pelo $Ag_4P_2O_7$ sob irradiação de luz UV.

Em um experimento fotocatalítico tradicional sob irradiação de luz apropriada, as espécies ativas fotogeradas (incluindo h^+ , radicais OH^\bullet e $O_2^{\bullet-}$) são os principais agentes responsáveis pela degradação das moléculas poluentes. Para identificar essas espécies ativas no processo e na tentativa de compreender o mecanismo de degradação do corante fotocatalisado por $Ag_4P_2O_7$, distintos sequestrantes (ISO, BQ e OxA) em diferentes concentrações foram adicionados à solução de Rh6G.

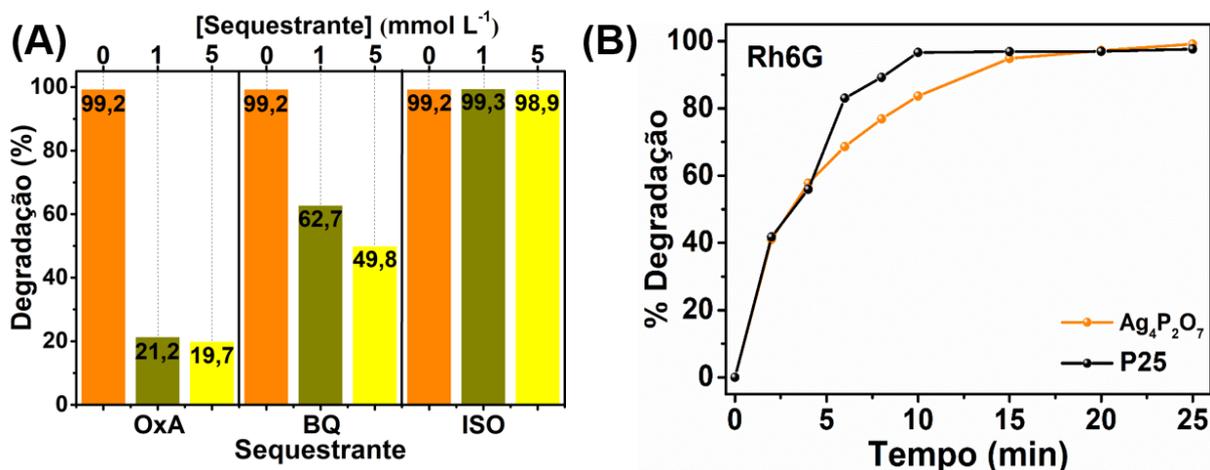


Figura 4.21 – (A) Efeito da adição de sequestrantes na degradação da solução de Rh6G fotocatalisada pelo $Ag_4P_2O_7$ sob irradiação de luz UV. (B) Comparação entre as atividades fotocatalíticas do $Ag_4P_2O_7$ e do TiO_2 (Degussa P25) na fotodegradação da Rh6G.

Os dados de fotodegradação com o uso de inibidores estão ilustrados na Figura 4.21(A). Independente da concentração dos sequestrantes, todos interferiram no processo fotocatalítico mediado pelo $Ag_4P_2O_7$, exceto o ISO. Isso indica que as espécies ativas, como os h^+ e os íons radicais $O_2^{\bullet-}$, foram os principais agentes responsáveis pela degradação da Rh6G, sendo que os radicais OH^{\bullet} tiveram papéis secundários neste processo. Quando a atividade fotocatalítica do $Ag_4P_2O_7$ foi comparada com o pó padrão de TiO_2 comercial (Degussa P25), o $Ag_4P_2O_7$ apresentou um desempenho semelhante na degradação da Rh6G sob irradiação de luz UV, como observado na Figura 4.21(B).

Do ponto de vista para o tratamento de efluentes, a estabilidade química é um parâmetro essencial para quantificar quantas vezes um fotocatalisador pode ser reutilizado, sem perdas de suas propriedades fotocatalíticas. Desse modo, testes fotocatalíticos de reciclagem foram realizados com o fotocatalisador $Ag_4P_2O_7$, como ilustrado na Figura 4.22(A). Houve uma considerável diminuição no desempenho fotocatalítico de um ciclo para outro. Em relação ao primeiro ciclo, notaram-se reduções de 43 % e 52 % na eficiência fotocatalítica para o segundo e o terceiro ciclo, respectivamente. As técnicas de DRX e FEG-SEM foram utilizadas para identificar as alterações estruturais e morfológicas nos microcristais de $Ag_4P_2O_7$, a

fim de compreender esse comportamento após a fotocatalise.

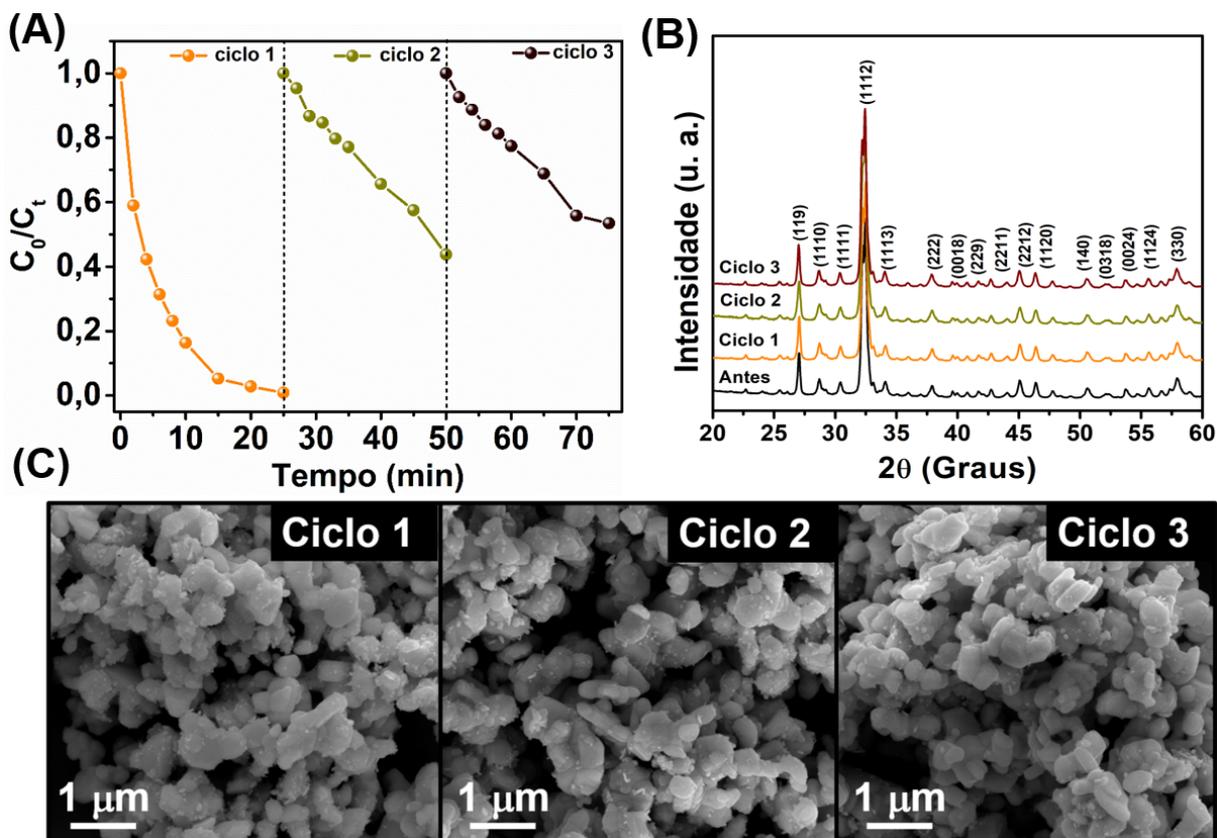


Figura 4.22 – (A) Reciclos fotocatalíticos do $Ag_4P_2O_7$ na degradação da solução de Rh6G sob irradiação de luz UV. (B) Padrões de DRX antes e após os ciclos de fotocatalise do $Ag_4P_2O_7$. (C) Imagens de FEG-SEM do $Ag_4P_2O_7$ após cada ciclo de fotodegradação.

Os padrões de DRX após cada ciclo fotocatalítico exibiram apenas picos indexados a fase hexagonal do $Ag_4P_2O_7$, sem a presença de fase adicional, como observado na Figura 4.22(B). Ao passo que as imagens de FEG-SEM revelaram a existência de micropartículas semelhantes a placas assimétricas, possuindo uma elevada concentração de nanoestruturas irregulares distribuídas aleatoriamente em suas superfícies, Figura 4.22(C). Embora o processo de reciclagem tenha provocado dados morfológicos nas micropartículas do $Ag_4P_2O_7$, não foi identificado qualquer perda de sua estrutura cristalina. Em princípio, os defeitos (volume, superfície e interface) gerados nas micropartículas de $Ag_4P_2O_7$ durante os testes de reciclagem tiveram um impacto negativo na degradação da Rh6G. Os defeitos podem ter atuado como centros de aprisionamento dos pares de e^-/h^+ , afetando a disponibilidade de espécies responsáveis pela degradação do corante.

Considerando a análise experimental previamente descrita, um mecanismo fotocatalítico foi proposto para a fotodegradação da Rh6G sob irradiação UV, conforme ilustrado na Figura 4.23. A estrutura de banda eletrônica do $Ag_4P_2O_7$ foi baseada nos valores estimados a partir da E_{gap} , energias da BC e da BV.

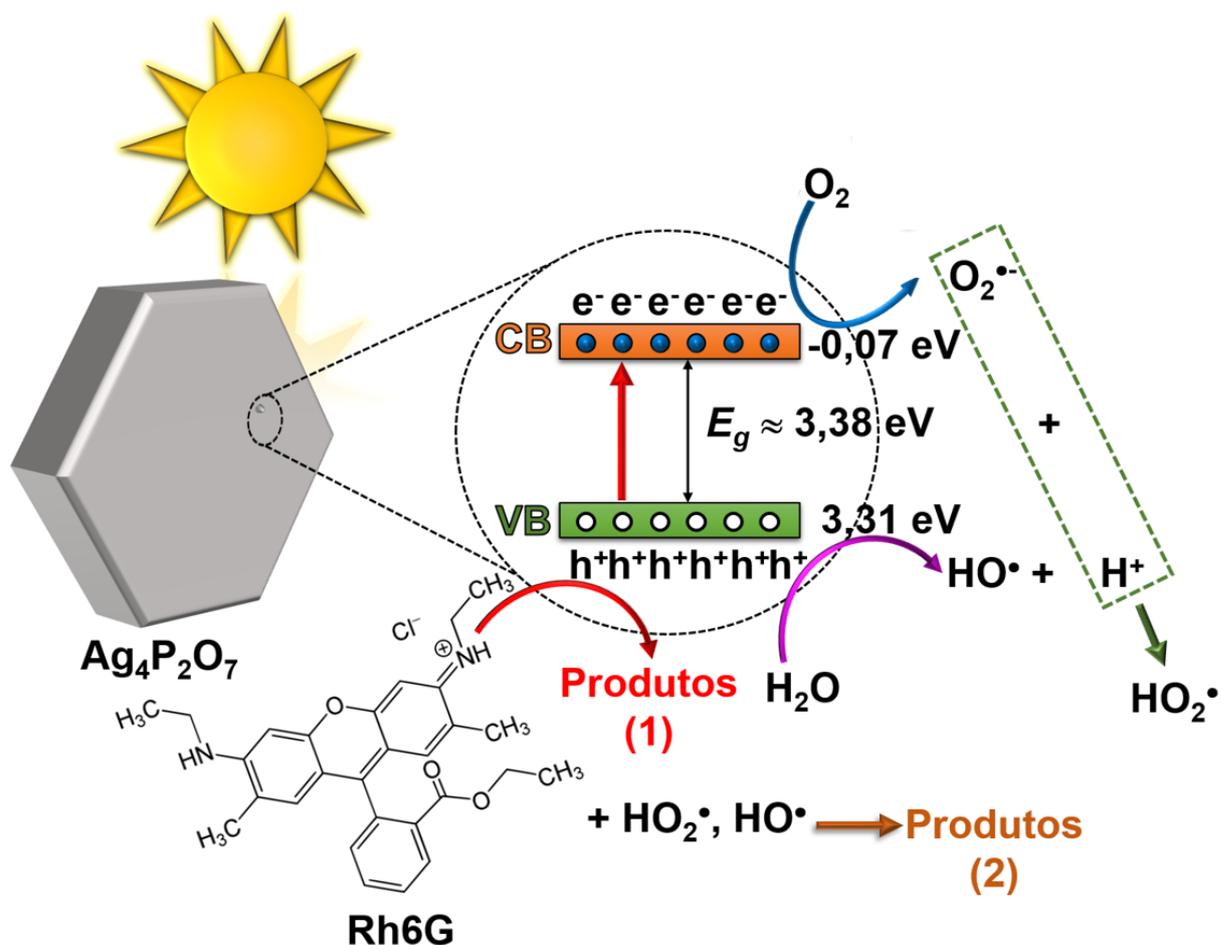
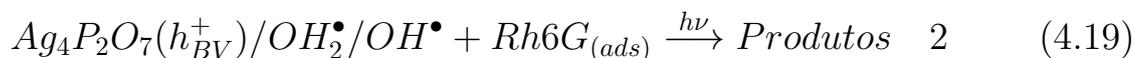
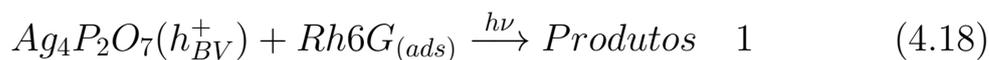
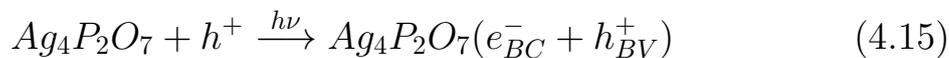


Figura 4.23 – Representação esquemática do mecanismo proposto para a degradação da solução de Rh6G pelo $Ag_4P_2O_7$ sob irradiação de luz UV.

Quando o $Ag_4P_2O_7$ foi irradiado com luz UV, a energia de excitação promoveu elétrons da BV para a BC, deixando h^+ (Equação 4.15). Os elétrons excitados podem migrar através da superfície do fotocatalisador e reagir com o oxigênio adsorvido, formando íons radicais $O_2^{\bullet -}$, como representado pela Equação 4.16. Por outro lado, os buracos foto gerados pode reagir com H_2O adsorvida para formar radicais OH^{\bullet} e H^+ (Equação 4.17). Os h^+ podem também participar efetivamente do processo de fotodegradação das moléculas do corante via oxidação direta (formação de produtos

(1) e/ou agir junto com HO_2^\bullet e $O_2^{\bullet-}$ para oxidar o corante a produtos (2) (Equação 4.18).



4.3 Propriedades Estruturais e Luminescentes do $Ag_4P_2O_7$ Sintetizado por Diferentes Métodos (via complexação dos íons Ag^+)

4.3.1 Padrões de DRX e espectros vibracionais

As Figuras 4.24(A-B) ilustram os padrões de DRX dos pós de $Ag_4P_2O_7$ obtidos pelos métodos de precipitação e tratamentos hidrotérmicos convencionais e assistido por micro-ondas.

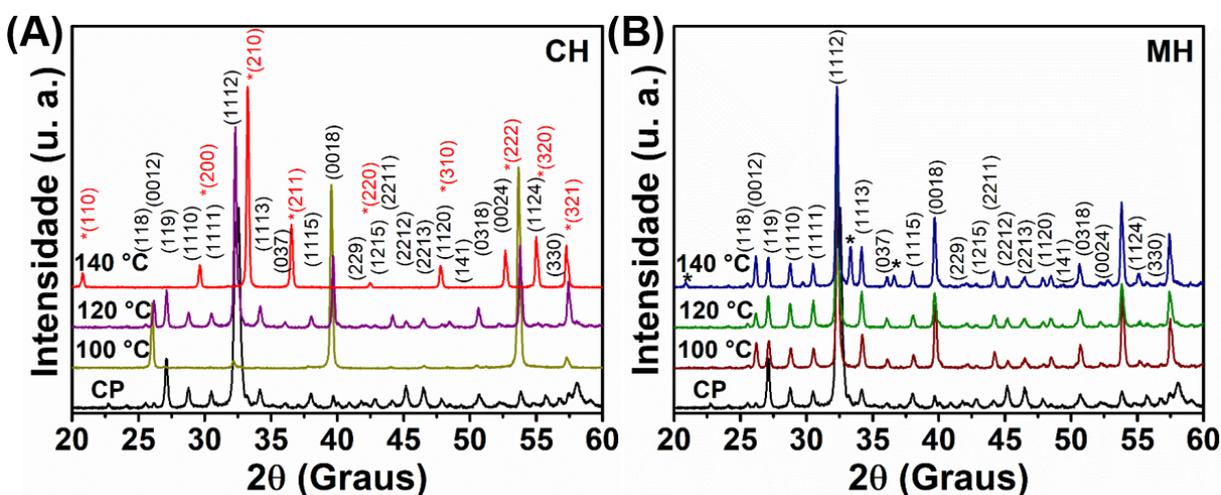
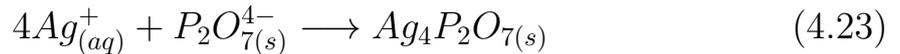
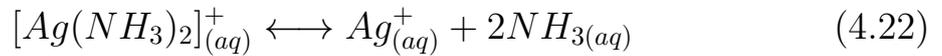
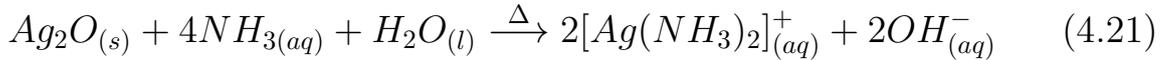


Figura 4.24 – Padrões de DRX dos pós de $Ag_4P_2O_7$ obtidos pelos métodos de coprecipitação (CP) e tratamentos hidrotérmicos (A) convencional e (B) assistido por micro-ondas a diferentes temperaturas.

Em uma primeira observação, o $Ag_4P_2O_7$ formado pela reação de precipitação apresentou um difratograma típico da fase hexagonal, como relatado em outros estudos publicados [96–98]. Neste caso, a síntese por precipitação química realizada a 90 °C por 30 min forneceu uma condição termodinamicamente favorável para a decomposição gradual do íon complexo diaminaprata(I), $[Ag(NH_3)_2]^+$. Os íons Ag^+ liberados no meio aquoso se ligaram aos de íons $P_2O_7^{4-}$, formando a fase cristalina hexagonal do $Ag_4P_2O_7$ como representados nas Equações 4.20 a 4.23 abaixo:





Um comportamento curioso foi detectado para os pós submetidos ao método hidrotérmico convencional, nos quais foram influenciados pela temperatura de processamento. A 100 °C, o fenômeno de orientação cristalográfica preferencial foi observado devido os intensos picos de DRX encontrados a 26,0° e 39,6°, correspondentes aos planos (0012) e (0018), respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído à lenta transferência de energia térmica (condução e convecção) imposta pelo método CH, cujo sistema reacional leva mais tempo para atingir a temperatura desejada. Portanto, os cristalitos do material tiveram tempo suficiente para se orientarem em certos planos cristalográficos. Esta orientação preferencial não foi observada a 120 °C. Quando a temperatura foi aumentada a 140 °C, foi observada uma transição da fase hexagonal do $Ag_4P_2O_7$ para a fase cúbica de corpo centrado do fosfato de prata (Ag_3PO_4), picos identificados pelos (*) na Figura 4.24(A). Esta fase Ag_3PO_4 foi formada devido à hidratação dos íons $P_2O_7^{4-}$.

Adotando as mesmas temperaturas para obtenção dos pós de $Ag_4P_2O_7$ pelo método hidrotérmico de micro-ondas, os padrões de DRX exibiram picos relacionados à fase hexagonal. Nenhum sinal de orientação preferencial foi observado. Entretanto, pequenos traços da fase do Ag_3PO_4 foram evidenciados para os pós hidrotermalizados a 140 °C, como indicado pelo (*) na Figura 4.24(B). Esses resultados indicaram que a irradiação de micro-ondas promoveu um rápido e homogêneo aquecimento da solução via polarização dipolar e condução iônica, acelerando a decomposição dos íons complexos de $[Ag(NH_3)_2]^+$ para liberação de íons Ag^+ [56]. Embora esses eventos são muito rápidos, as condições não foram apenas favoráveis para formação da fase do $Ag_4P_2O_7$ a 140 °C.

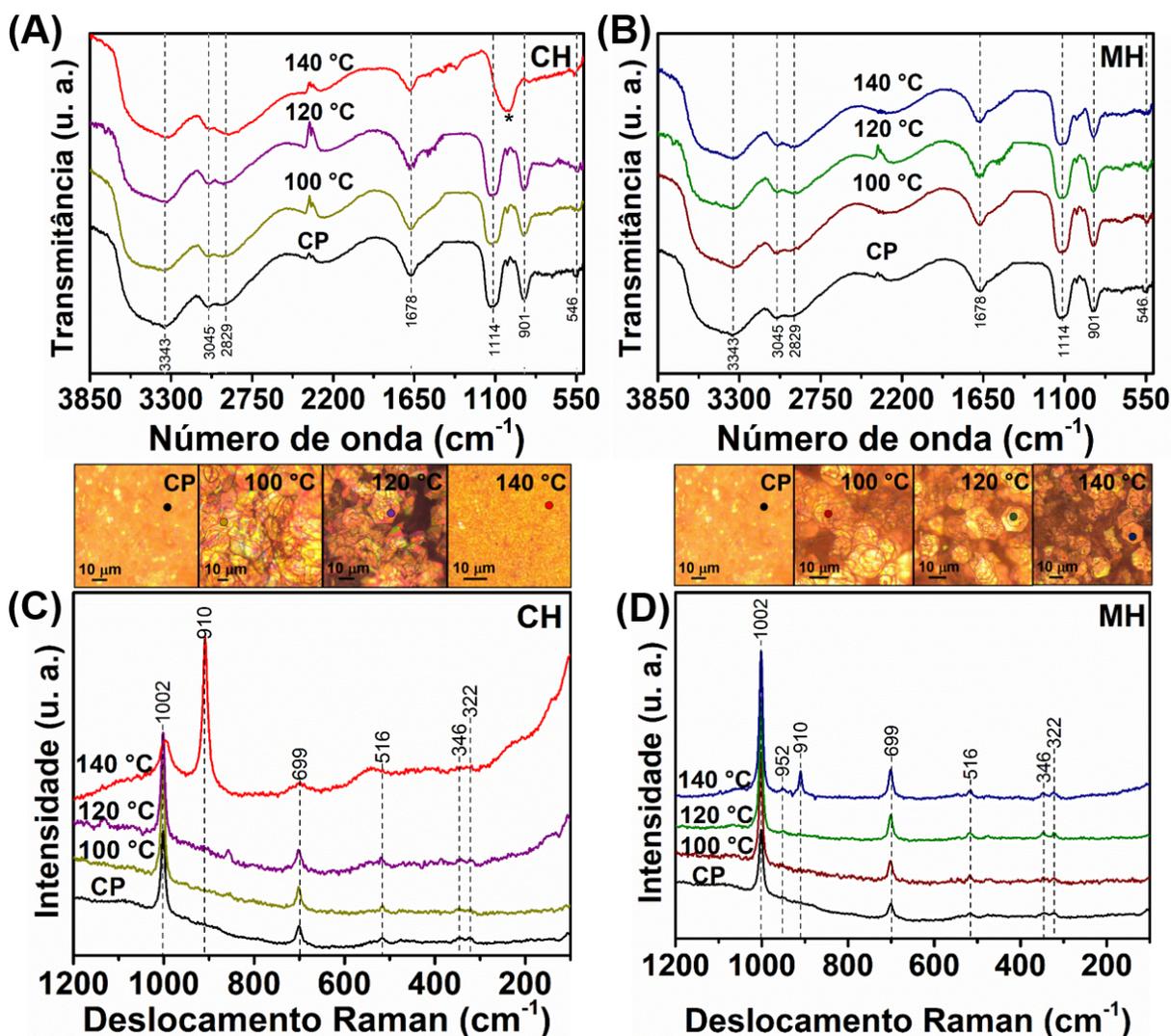


Figura 4.25 – Espectros de (A-B) IV e (C-D) Raman dos pós de $Ag_4P_2O_7$ obtidos pelos métodos de coprecipitação e tratamentos hidrotérmicos convencional e assistido por micro-ondas em diferentes temperaturas, respectivamente. Imagens de microscopia óptica confocal com indicação dos respectivos pontos em que os espectros Raman foram registrados.

A espectroscopia de IV foi utilizada como ferramenta para extrair informações vibracionais do $Ag_4P_2O_7$, bem como para sondar as possíveis moléculas adsorvidas. Nos espectros de IV da Figura 4.25(A-B), quatro bandas de absorção pertencentes ao $P_2O_7^{4-}$ foram detectadas em 546 ($\delta_{as}PO_3$), 705 (ν_sPOP), 907 ($\nu_{as}POP$) e 1117 cm^{-1} (ν_sPO_3) [157]. As bandas em 2800 a 3350 cm^{-1} foram decorrentes das ligações $N-H$ e $O-H$, como resultados das moléculas de amônia e água adsorvidas nos pós. A outra banda associada a água adsorvida foi detectada em 1667 cm^{-1} . É importante ressaltar que os pós sintetizados a 140 °C, empregando o tra-

tamento CH, apresentaram uma banda em 1014 cm^{-1} devido a vibrações das ligações no PO_4^{3-} [56].

Para corroborar com os dados estruturais dos pós sintetizados, a espectroscopia Raman também foi realizada. Todos os espectros Raman revelaram modos Raman ativos característicos de frequências vibracionais do $P_2O_7^{4-}$, como ilustrado na Figura 4.25(C-D). Esses modos estão de acordo com os resultados já discutidos na presente tese de doutorado.

Atualmente, a literatura disponível carece de estudos sobre os espectros Raman do $Ag_4P_2O_7$. Por isso, as bandas Raman ativas do $Ag_4P_2O_7$ foram identificadas com base nos espectros Raman de outros pirofosfatos [165–168]. A banda intensa encontrada em 1002 cm^{-1} foi atribuída a $\nu_s PO_3$, enquanto as outras quatro situadas em 952 , 699 e 516 cm^{-1} foram originadas pelos modos vibracionais $\nu_s PO_3$, $\nu_{as} PO_3$ e $\delta_{as} PO_3$, respectivamente. As bandas de baixa intensidade em 346 e 322 cm^{-1} foram decorrentes de modos vibracionais externos provocados por movimentos rotacionais e translacionais do grupo $P_2O_7^{4-}$. A banda adicional detectada em 910 cm^{-1} para pós de $Ag_4P_2O_7$ sintetizados a 140 °C nos sistemas hidrotérmicos foi diretamente relacionada à estrutura de $\nu_s PO_4$ do Ag_3PO_4 (fase adicional) [56].

4.3.2 Aspectos morfológicos

Explorando o comportamento morfológico via imagens de FEG-SEM, foi observado um sistema composto por micropartículas em forma de *doughnut* hexagonal para o $Ag_4P_2O_7$ sintetizado por precipitação. Estas formas de partículas também apresentaram defeitos superficiais (irregularidades), como observado na Figura 4.26(A). A temperatura foi a força motriz para promover a quebra dos íons complexos de $[Ag(NH_3)_2]^+$ e induzir a supersaturação da solução. Portanto, o controle morfológico foi afetado na precipitação química por um efeito competitivo entre nucleação e crescimento. Devido à liberação lenta de íons Ag^+ em um meio saturado de $P_2O_7^{4-}$, pressupõem-se que alguns núcleos estavam sendo formados enquanto outras partículas se encontravam em estágio de crescimento.

Quando submetidas ao tratamento CH a 100 e 120 °C, essas micropartículas cresceram, mas apresentaram uma fragilidade morfológica (facilmente quebrável), conforme ilustrado pela Figura 4.26(B-C). Essas alterações morfológicas podem ser decorrentes de um processo de dissolução-recristalização prevista pela teoria clássica de cristalização [176]. Como observado pelos dados de DRX, a temperatura de 140 °C favoreceu apenas o crescimento de micropartículas de Ag_3PO_4 com formato de dodecaedro rômbo [56], como observadas na Figura 4.26(D).

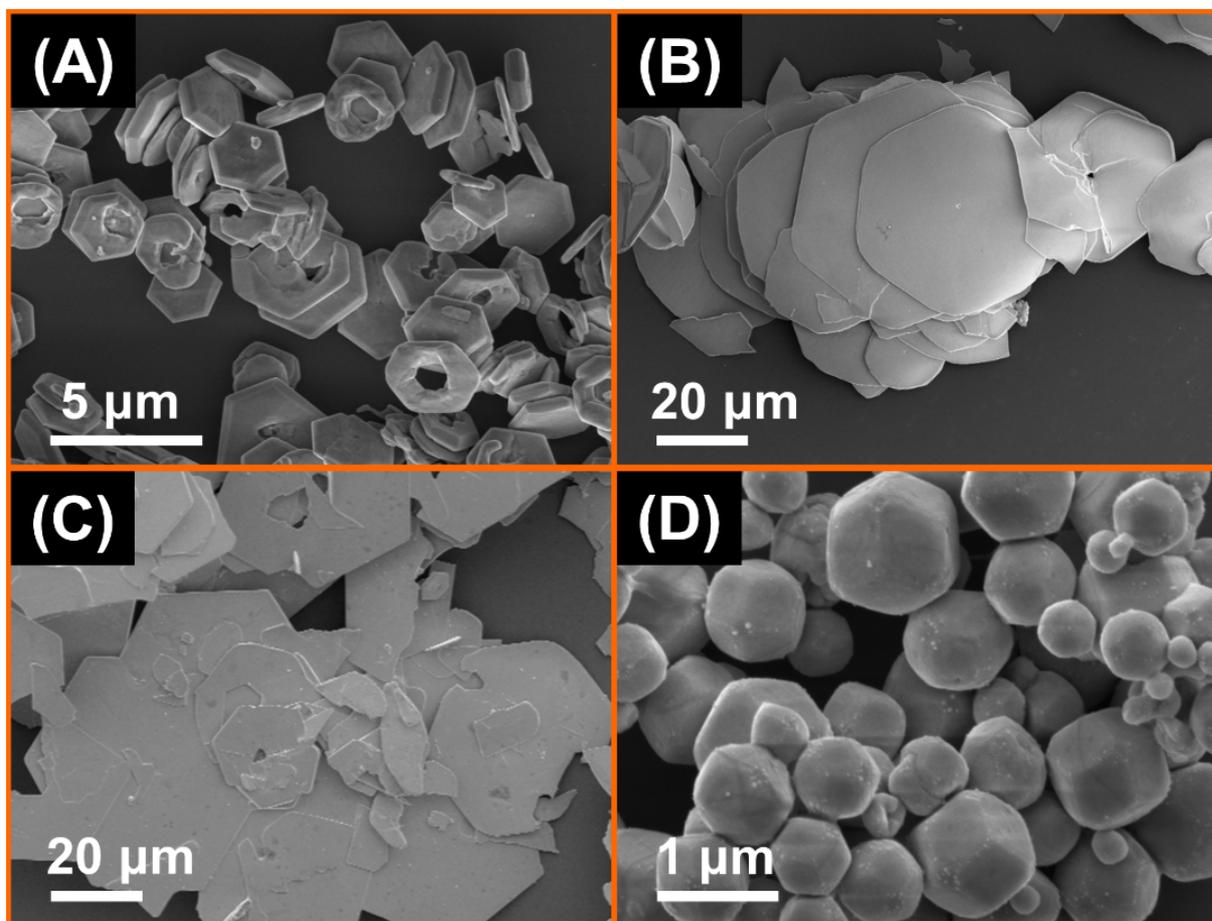


Figura 4.26 – Imagens de FEG-SEM das partículas do $Ag_4P_2O_7$ obtidos pelos métodos de (A) coprecipitação e tratamento hidrotérmico convencional a (B) 100, (C) 120 e (D) 140 °C.

Um comportamento semelhante destas micropartículas foi observado nos pós de $Ag_4P_2O_7$ obtidos pelo tratamento hidrotérmico de micro-ondas, Figura 4.27(A-D); no entanto, vários defeitos superficiais foram verificados nas micropartículas submetidas a 120 °C, Figura 4.27(B). A 140 °C foi registrada uma mistura de micropartículas de $Ag_4P_2O_7$ de formato

hexagonal e micropartículas de Ag_3PO_4 na forma de dodecaedro rômico em um mesmo sistema, Figura 4.27(C-D), em concordância com os padrões de DRX dessas amostras.

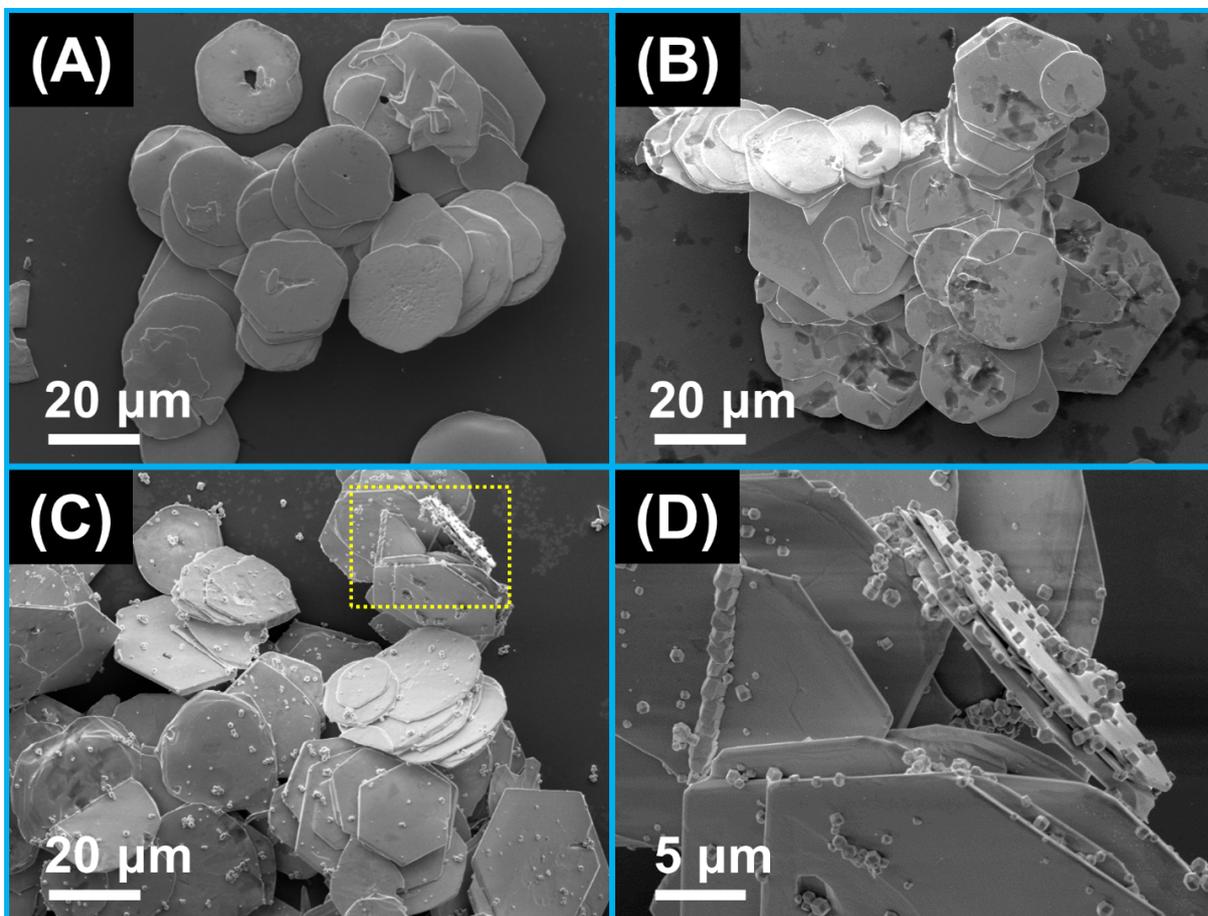


Figura 4.27 – Imagens de FEG-SEM das partículas do $Ag_4P_2O_7$ obtidos pelo método de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas a (A) 100, (B) 120 e (C-D) 140 °C.

4.3.3 Propriedades ópticas do $Ag_4P_2O_7$ (via complexação dos íons Ag^+)

A E_{gap} foi estimada via espectroscopia de UV-vis empregando o método Kubelka-Munk [183] para transições indiretas, Figura B.1 do Apêndice B. Os valores das E_{gap} oscilaram ligeiramente entre 3,36 e 3,41 eV, a única exceção foi o pó tratado a 140 °C pelo método CH (2,44 eV) devido à fase única do Ag_3PO_4 , como discutido anteriormente.

Em relação aos espectros de excitação do $Ag_4P_2O_7$ obtido por di-

ferentes métodos de síntese (Figura 4.28), foram identificados pontos máximos de 376 nm (3,3 eV) a 400 nm (3,1 eV). Quando comparados aos resultados da E_{gap} , pressupõem-se que as transições eletrônicas foram decorrentes de níveis intermediários (estados de defeito de níveis rasos e profundos) no *band gap* devido a distorções nas ligações $P - O$ do $P_2O_7^{4-}$. Esta informação pode ser confirmada pelos espectros de emissão de FL, que exibiram um perfil típico de banda larga. As máximas emissões foram verificadas nas regiões violeta/azul, indicando uma contribuição superior dos estados de defeito de nível raso.

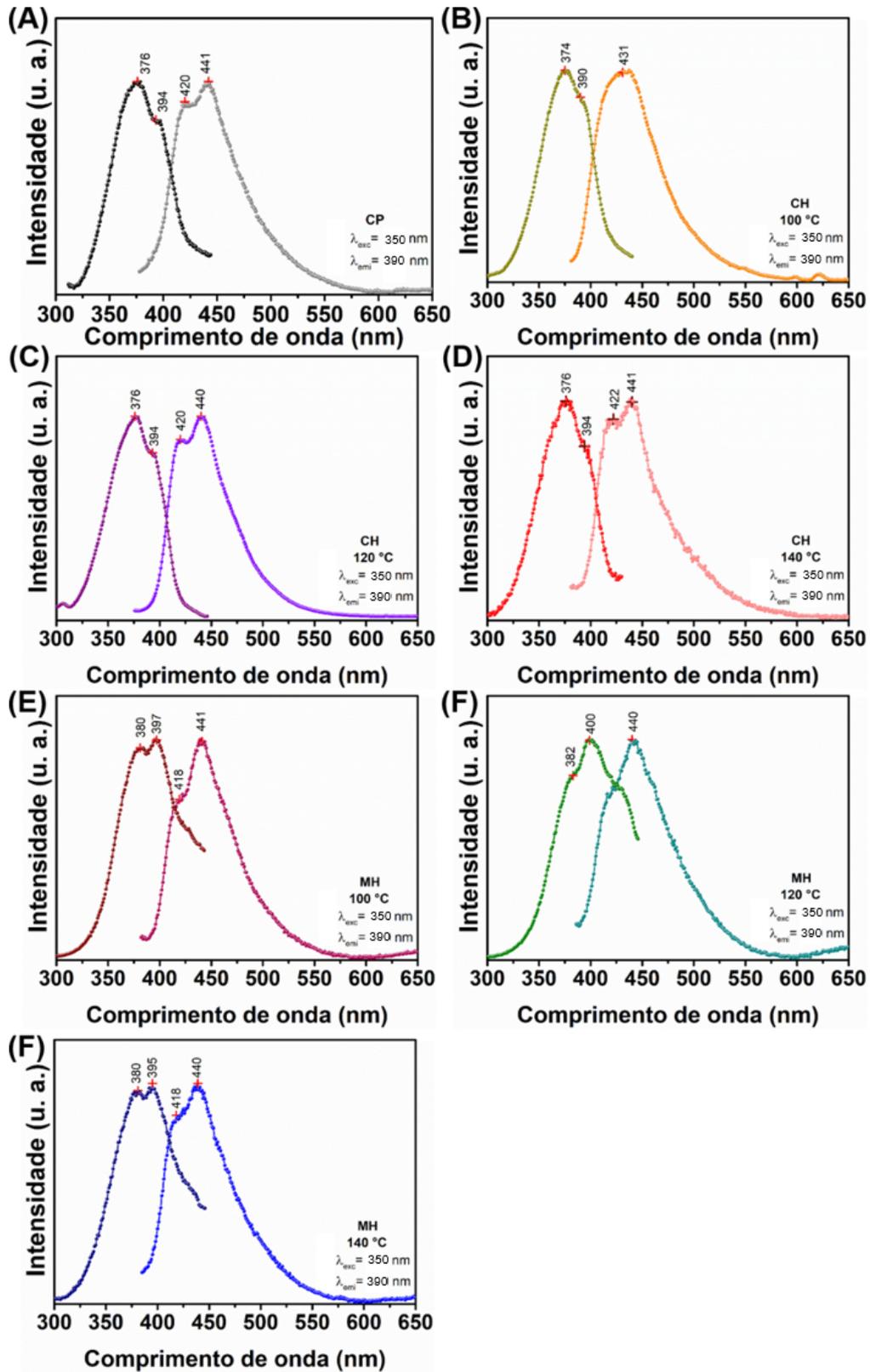


Figura 4.28 – Espectros de excitação e emissão dos pós de $Ag_4P_2O_7$ obtidos pelos métodos de (A) precipitação e tratamentos hidrotérmicos (B-D) convencional e (E-F) assistido por micro-ondas a 100, 120 e 140 °C, respectivamente.

4.4 Compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$: Propriedades Luminescentes e Fotocatalíticas

4.4.1 Análises estruturais e vibracionais

Os padrões de DRX dos compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ exibiram uma coexistência da estrutura cristalina hexagonal do $Ag_4P_2O_7$ (JCPDS N°. 37-0187) e da cúbica do $AgBr$ (JCPDS N°. 06-0438), como ilustrado na Figura 4.29(A). Observou-se que as intensidades dos picos de difração dos fotocatalisadores de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ aumentaram gradativamente com a concentração de $AgBr$, ao passo que as correspondentes à fase do $Ag_4P_2O_7$ diminuíram. Esse fato demonstrou o potencial da síntese para as diferentes composições dos compósitos, sem a formação de fase deletéria. Obviamente, os padrões de DRX relativos ao $Ag_4P_2O_7$ e $AgBr$ puros foram indexados apenas às suas correspondentes fases, confirmando a ausência de fase adicional.

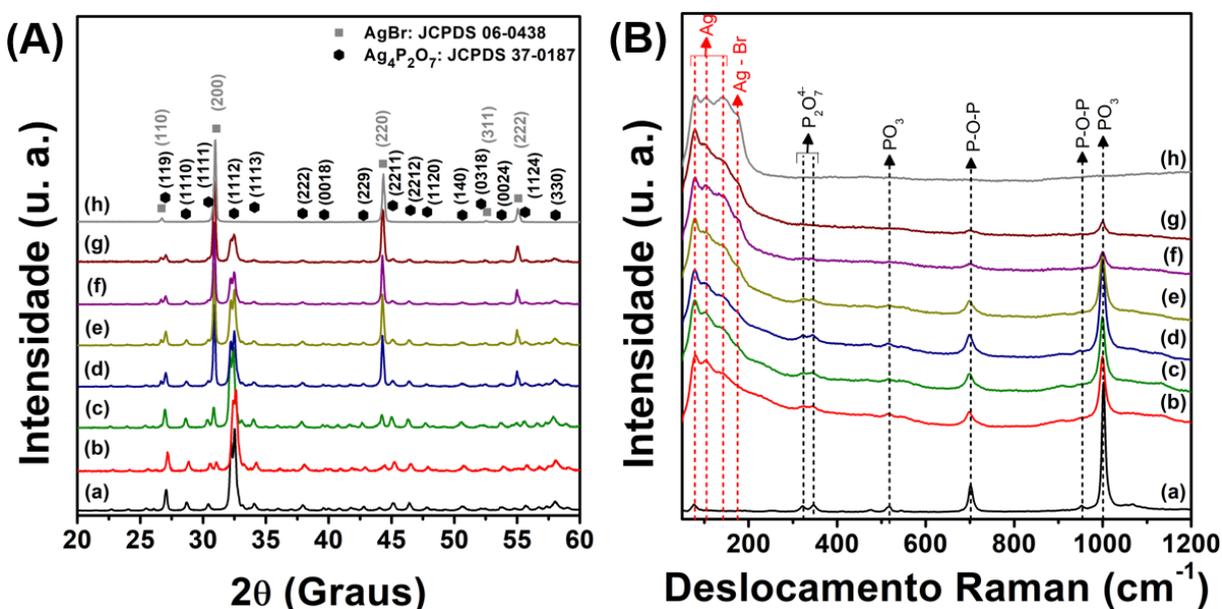


Figura 4.29 – (A) Padrões de DRX e (B) espectros de Raman dos cristais puros de (a) $Ag_4P_2O_7$, (b) $AgBr$ e dos compósitos de (c) 10%, (d) 20%, (e) 40%, (f) 60%, (g) 80% e (h) 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$.

O espalhamento Raman do $AgBr$ é um processo de segunda ordem, no qual um fóton é espalhado inelasticamente por dois fônons, isso por-

que esse haleto pertence ao grupo pontual de simetria O_h e cada átomo, que forma sua rede cristalina, está localizado em um centro de inversão [184]. Isso influencia diretamente nas características dos seus modos Raman com baixas intensidades e uma definição espectral de difícil percepção, que geralmente são interpretados como processos de "soma" ou "diferença" envolvendo dois fônons em certos pontos da zona de *Brillouin*. Nesta trabalho, os modos Raman do *AgBr* puro e dos compostos de *AgBr/Ag₄P₂O₇* correspondentes ao espalhamento Raman desse haleto foram obtidos na região de sobreposição de frequências transversal acústica (*TA*), longitudinais acústica (*LA*) e óptica (*LO*). As intensas bandas na faixa de 40 a 110 cm^{-1} foram atribuídos à $2TA$ [184, 185], conforme ilustrado na Figura 4.29(B). Enquanto que as bandas detectadas entre 110 e 200 cm^{-1} foram associadas aos modos Raman $LA + LO$ [184, 185].

Com relação aos modos Raman do íon $P_2O_7^{4-}$, os mesmos estão associados às vibrações de dois grupos PO_3 ligados não linearmente em ponte por um átomo de oxigênio ($P - O - P$). Na Figura 4.29(B) foram detectadas bandas associadas aos modos externos do íon $P_2O_7^{4-}$ no intervalo entre 310 cm^{-1} e 370 cm^{-1} ; bandas atribuídas às vibrações simétricas e assimétricas do PO_3 na região compreendida entre 470 cm^{-1} e 550 cm^{-1} e vibrações associadas ao $P - O - P$ entre 650 cm^{-1} e 950 cm^{-1} [166, 168, 169, 171]. Finalmente, as vibrações das ligações $P - O$ nos grupos terminais PO_3 foram observadas na faixa de 1000 a 1080 cm^{-1} .

4.4.2 Aspectos morfológicos

As micrografias de FEG-SEM da Figura 4.30 ilustram as características morfológicas dos sistemas individuais e dos pós de *AgBr/Ag₄P₂O₇*. Com relação ao comportamento individual de ambos materiais a base de prata, um conjunto de micropartículas irregulares e agregadas (arranjo desordenado) foi observado na composição do pó comercial de *AgBr*, enquanto que o *Ag₄P₂O₇* exibiu inúmeras partículas similares a placas hexagonais, Figura 4.30(a-b). As amostras sintetizadas com razões molares Br/P de 10% e 20% revelaram uma ligeira perda na geometria hexagonal

das partículas, Figura 4.30(c-d). No entanto, quando essas razões molares Br/P foram elevadas de 40% a 100%, as partículas novamente se arranjaram como placas hexagonais, Figura 4.30(e-h). Nas sínteses dos compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$, os íons Ag^+ pertencentes ao $Ag_4P_2O_7$ reagiram com os ânions Br^- , pela reação de troca iônica, para originar o $AgBr$.

Em baixas proporções de íons Br^- no meio reacional (10% e 20%), possivelmente vacâncias de Ag e de O (defeitos) foram criadas e distribuídas aleatoriamente nas superfícies das partículas de $Ag_4P_2O_7$, decorrente do crescimento do $AgBr$. Essa instabilidade local conduziu a distorções nas ligações $Ag - O$ e/ou $Ag - O - P$ na rede cristalina do $Ag_4P_2O_7$ de modo a dificultar a organização morfológica.

Em altas proporções de íons Br^- (40% a 100%), o aparecimento das vacâncias também pode ter ocorrido. Como vários íons de Br^- reagiram com os de Ag^+ do $Ag_4P_2O_7$, as espécies de Ag^+ encontradas logo abaixo da superfície das partículas migraram através desses defeitos em direção à superfície. Apesar de também haver distorções nas ligações $Ag - O$ e/ou $Ag - O - P$ do $Ag_4P_2O_7$, esse processo de migração pode ter facilitado a estabilidade morfológica final dos compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$.

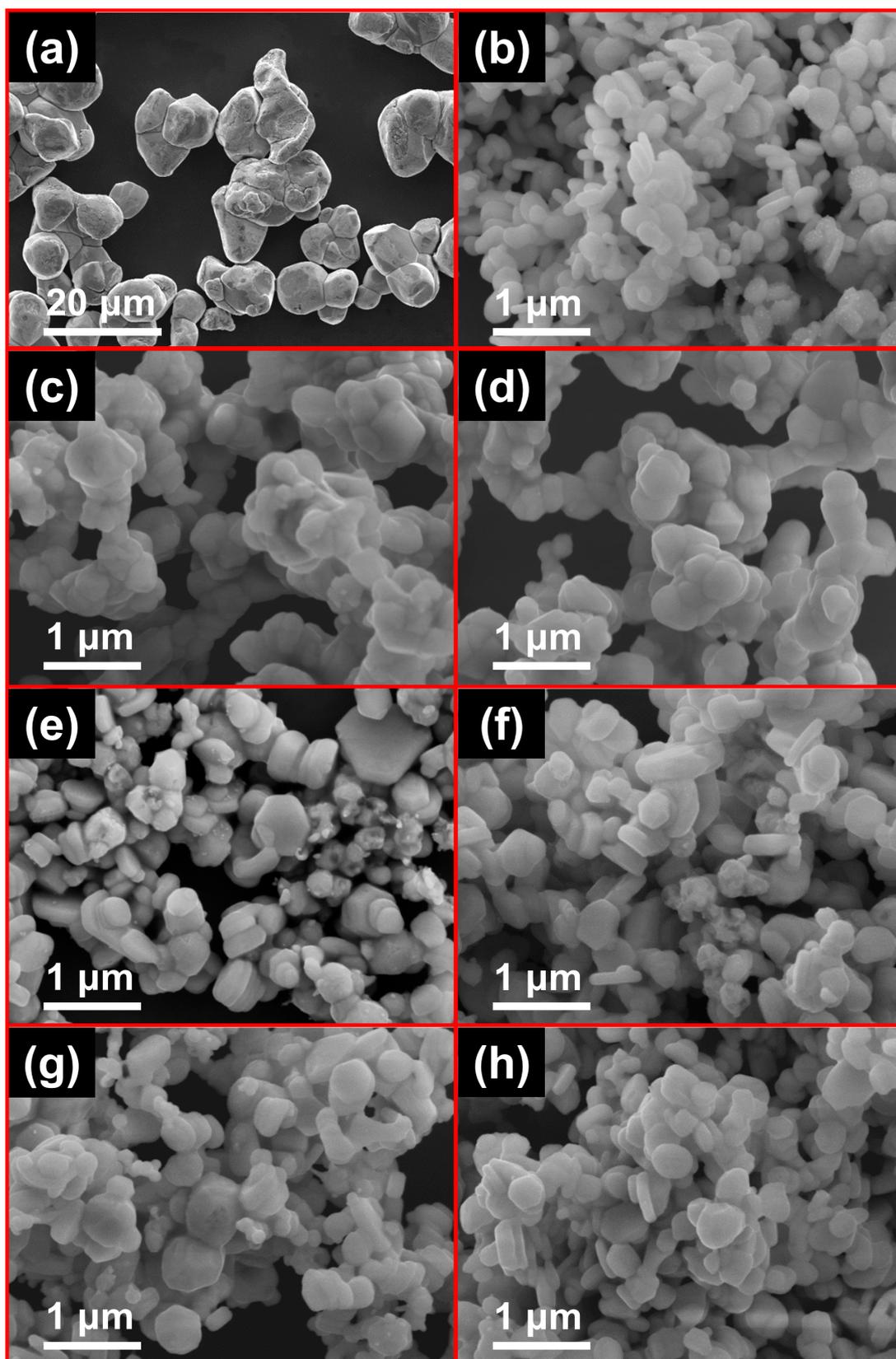


Figura 4.30 – Imagens de FEG-SEM dos cristais puros de (a) $AgBr$, (b) $Ag_4P_2O_7$, e dos compósitos de (c) 10% , (d) 20%, (e) 40%, (f) 60%, (g) 80% e (h) 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$.

A porcentagem atômica de todos os elementos químicos que compõem os compósitos de 10%*AgBr/Ag₄P₂O₇* e 20%*AgBr/Ag₄P₂O₇* foi listada na Tabela inserida na Figura 4.31. Os picos dos elementos *Ag*, *P*, *Br*, *O* e *Si* foram detectados, sendo que o *Si* observado nos espectros de EDSX pertence ao substrato utilizado na análise. Verificou-se um aumento da razão percentual atômica de *Br/P* com o acréscimo de *Br* na composição dos compósitos, indicando o êxito do método de síntese *in situ* por troca iônica.

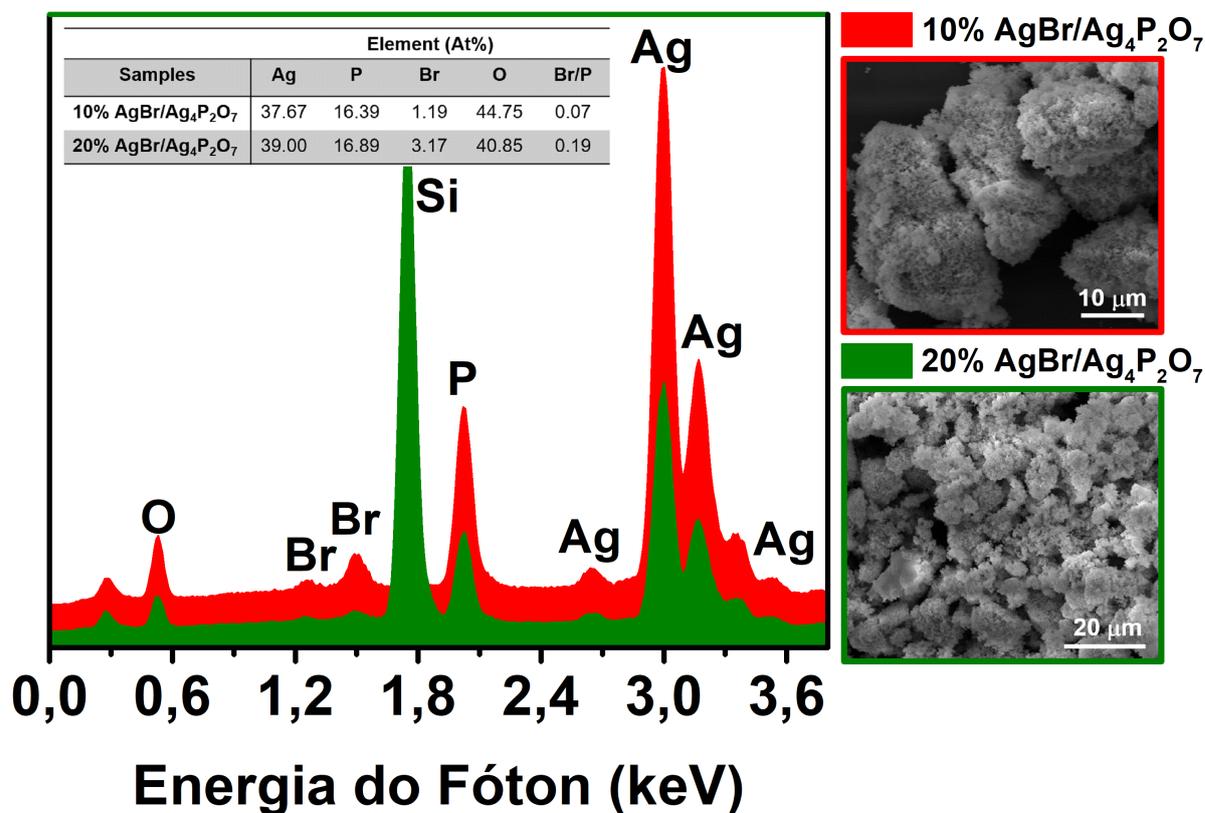


Figura 4.31 – Espectros de EDSX dos compósitos de 10%*AgBr/Ag₄P₂O₇* e 20%*AgBr/Ag₄P₂O₇*.

4.4.3 Espectros de emissão e excitação

É possível manipular ou modificar as propriedades físico-químicas de qualquer material por alterações estruturais, composicionais e morfológicas dos cristais (forma, tamanho e distribuição do tamanho das partículas) [186]. Do que se trata das propriedades de condução eletrônica em semicondutores, a organização da estrutura de bandas [187] é um dos fatores

chaves para a seletividade do material, visando aplicações tecnológicas, tais como: fotoluminescência, produção de hidrogênio e oxigênio via eletrólise da água, supercapacitores, etc.

Uma estratégia interessante na manipulação da estrutura eletrônica de semicondutores é a formação de compósitos. Para que possa ocorrer o transporte eletrônico em um semicondutor é necessário que os elétrons localizados na BV adquiram energia suficiente para superar a energia da banda proibida ou de *band gap* para alcançarem os níveis mais energéticos da BC. A concentração e as características do dopante ou dos componentes de um compósito, por exemplo, têm a capacidade de originar níveis de energia intermediários no *band gap*, alterando a E_{gap} do semicondutor.

Existem inúmeros e variados tipos de defeitos na rede cristalina de quaisquer materiais, sejam vacâncias, discordâncias, contornos de grão, poros e trincas. Tais irregularidades podem causar a quebra de simetria (distorções ou deformações a curto, médio ou longo alcance) nos *clusters* formadores e/ou modificadores de rede, levando a uma distribuição não homogênea de cargas (polarização) e a geração de estados energéticos localizados na região proibida, os quais têm a capacidade de armadilhar elétrons [188, 189]. Esses estados podem ser classificados como níveis profundos e rasos, como já comentado [188].

Em um estudo pioneiro realizado por Hirono et al [158], eles descreveram que as transições eletrônicas originadas na borda de absorção do $Ag_4P_2O_7$ são de natureza indireta com valor de E_{gap} estimado em 3,43 eV. Desse modo, o valor da E_{gap} estimado para o $Ag_4P_2O_7$ sintetizado (3,42 eV), como mostrado na Figura C.1(A) do Apêndice C, apresentou uma concordância com o valor publicado [98, 158].

A forte absorção na região visível observada entre 400 nm a 800 nm no espectro de UV-vis do $AgBr$ tem sido atribuída à ressonância plasmônica das nanopartículas de Ag encontradas nas superfícies das partículas desse haleto. Sob irradiação de luz visível, as nanopartículas de Ag exibem propriedades ópticas ímpares que surgem da oscilação coletiva dos elétrons de condução devido sua interação com radiação electromagnética [58, 190]. Com relação ao tipo de transição eletrônica do $AgBr$, este também apre-

senta transições eletrônicas indiretas.

Os espectros eletrônicos dos compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ apresentaram ligeiro deslocamentos para o vermelho com relação ao $Ag_4P_2O_7$ puro, indicando reduções nas energias de *band gap*, Figura C.1 do Apêndice C.

Os valores da E_{gap} para ambos $AgBr$ e $Ag_4P_2O_7$ puros e, para os compósitos de 10% a 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ estão listados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Valores da E_{gap} estimado para o $AgBr$ e $Ag_4P_2O_7$ puros e para os compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$.

Amostras	E_{gap} (eV)
$AgBr$	2,55
$Ag_4P_2O_7$	3,42
10% $AgBr/Ag_4P_2O_7$	3,28
20% $AgBr/Ag_4P_2O_7$	3,24
40% $AgBr/Ag_4P_2O_7$	3,38
60% $AgBr/Ag_4P_2O_7$	3,26
80% $AgBr/Ag_4P_2O_7$	3,36
100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$	3,19

As posições energéticas das bordas da E_{BC} e da E_{BV} dos semicondutores aqui estudados foram estimadas com base nos valores de eletronegatividade ($\chi = 2,97$ e $5,81$ para $Ag_4P_2O_7$ e $AgBr$, respectivamente; dado pela média geométrica da eletronegatividade de cada átomo constituinte do composto em questão), energia de elétrons livre na escala de hidrogênio ($E^e \simeq 4,5$ eV) e E_{gap} (2,55 eV para $AgBr$ e 3,42 eV para $Ag_4P_2O_7$, de acordo com a Figura C.1(A) e (B) do Apêndice C). As E_{BV} do $Ag_4P_2O_7$ e $AgBr$ foram calculados como 3,33 e 2,58 eV, respectivamente. E as respectivas E_{BC} do $Ag_4P_2O_7$ e $AgBr$ foram estimados em -0,09 e 0,03 eV.

A Figura 4.32 ilustra os espectros de excitação e de emissão dos sistemas individuais e dos compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$. Inicialmente, notou-se que em todas as amostras os espectros de excitação exibiram seus máximos em uma região compreendida entre 375 nm (3,30 eV) e 394 nm (3,14 eV). A única exceção foi a amostra comercial de $AgBr$ (padrão)

que exibiu três máximos em 366 nm (3,38 eV), 384 nm (3,22 eV) e 403 nm (3,07 eV). A comparação desses dados com os valores da E_{gap} estimados (Figura C.1 do Apêndice C) evidenciou transições eletrônicas do tipo banda-banda para a maioria das amostras, exceto para a fase pura de $Ag_4P_2O_7$ e para o compósito de 40% $AgBr/Ag_4P_2O_7$. Ao analisar os valores de E_{gap} , presumi-se que na formação dos compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ ocorreu um rearranjo entre os níveis de energia do $Ag_4P_2O_7$ (3,42 eV) e do $AgBr$ (2,55 eV). Além disso, defeitos (volumétricos, superficiais, estruturais) originados durante os processos de nucleação e crescimento de ambos materiais de $Ag_4P_2O_7$ e $AgBr$ possivelmente promoveram o surgimento de níveis de energia intermediários localizados na região proibida. Particularmente, no compósito de 40% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ foi evidenciada o início de uma maior participação da fase do $AgBr$ no sistema (Figura 4.29(d)), na qual também beneficiou a estabilidade da forma das partículas (placas hexagonais) (Figura 4.30). Conseqüentemente, esse compósito diferiu tanto em quantidade quanto em distribuição de níveis de energias intermediários em relação as demais amostras.

Os espectros de emissão FL apresentaram perfis característicos de banda larga, sugerindo transições eletrônicas envolvendo inúmeros níveis de energia localizados no *band gap*. Como os máximos das emissões foram detectados entre 416 nm (2,98 eV) e 443 nm (2,80 eV) (emissões violeta e azul), os níveis rasos apresentaram uma maior participação nos espectros de FL.

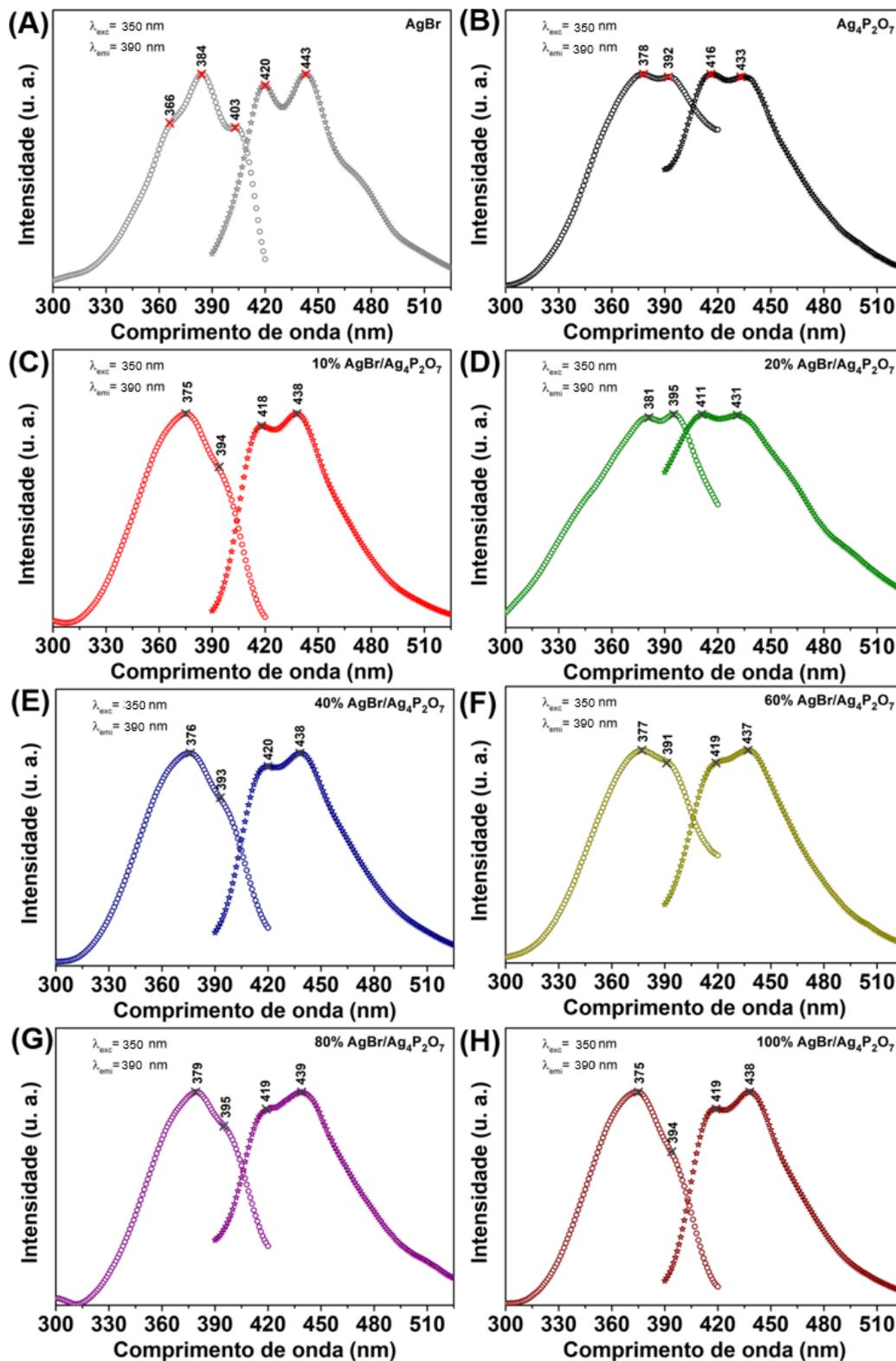


Figura 4.32 – Espectros de excitação e emissão das amostras de (A) $AgBr$, (B) $Ag_4P_2O_7$ e dos compósitos de (C) 10%, (D) 20%, (E) 40%, (F) 60%, (G) 80% e (H) 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ obtidos a temperatura ambiente.

4.5 Ensaios fotocatalíticos

Atualmente, a fotocatalise baseada em materiais contendo prata (tais como: $g - C_3N_4/Ag_3PO_4$ [134], $AgBr/BiPO_4$ [59] e $Ag_3PO_4 - AgX$ ($X = Cl-, Br-, I-$) [84] tem ampliado a possibilidade de uso da luz visível na sensibilização do fotocatalisador para degradar contaminantes orgânicos. Outra estratégia também bastante promissora nesse contexto, se trata da obtenção de materiais (que embora possuam energia de *band gap* no UV) com elevado desempenho fotocatalítico em curto intervalo de tempo para a degradação de poluentes. Apesar dos materiais a base de prata serem bastante favorável na fotocatalise, esses exibem pobre estabilidade e podem facilmente serem decompostos durante o processo de reciclo.

Na tentativa minimizar essa desvantagem, o desenvolvimento de compósitos contendo $AgBr$ obtidos por troca aniônica *in situ* tem sido reportado uma promissora alternativa, uma vez que favorece a transferência de elétrons, melhora a atividade e estabilidade química de tais materiais contendo prata. Os comportamentos fotocatalíticos dos cristais puros de $AgBr$ e $Ag_4P_2O_7$ e dos compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ foram explorados na degradação da RhB sob irradiação UV, Figura C.2 do Apêndice C.

O aumento da razão Br/P nas composições dos compósitos favoreceu para a redução na energia de excitação dos elétrons no $Ag_4P_2O_7$ e, portanto, formação facilitada dos pares e^-/h^+ , contribuindo significativamente para o aumento da atividade fotocatalítica. Estes resultados diferiram dos obtidos por Song et al [98], os quais sintetizaram o $AgBr/Ag_4P_2O_7$ pelo método de precipitação empregando o líquido iônico $C_8H_{15}BrN_2$ como precursor de brometo. Os autores justificaram a utilização de luz visível ($\lambda > 400$ nm) na excitação do fotocatalisador devido ao deslocamento pronunciado da energia de *gap* do UVA para a região do visível correspondente ao violeta (as E_{gap} foram estimados como 3,0 e 2,85 eV para o $Ag_4P_2O_7$ e $AgBr/Ag_4P_2O_7$, respectivamente). Por outro lado, os deslocamentos da banda de absorção dos compósitos nesta tese foram bastante sutis, permanecendo dentro do intervalo do espectro eletromagnético relativo ao UV próximo.

Até o momento, os materiais de $Ag_4P_2O_7$ e $AgBr/Ag_4P_2O_7$ foram empregados pela primeira vez na reação fotocatalítica de degradação da RhB. As porcentagens de degradação da solução de RhB com os pós de $AgBr$ e $Ag_4P_2O_7$ puros e dos compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ como fotocatalisadores estão listados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – % Degradação da solução de RhB sob fotocatalise de $AgBr$ e $Ag_4P_2O_7$ puros e para os compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ sob irradiação de luz UV por 4 min.

Amostras	Degradação (%)
$AgBr$	43,8
$Ag_4P_2O_7$	39,9
10% $AgBr/Ag_4P_2O_7$	70,1
20% $AgBr/Ag_4P_2O_7$	86,9
40% $AgBr/Ag_4P_2O_7$	94,9
60% $AgBr/Ag_4P_2O_7$	95,2
80% $AgBr/Ag_4P_2O_7$	91,9
100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$	99,9

Analisando os dados da Tabela 4.5, é notório que todas composições dos compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ apresentaram maior performance na fotodegradação da RhB que as respectivas fases puras.

Acrescenta-se ainda que baseado no experimento sem fotocatalisador, Figura 4.33(A), a fotólise da RhB sob ação única da irradiação de luz UV pode ser insignificante, visto que em 40 min de irradiação houve a degradação de apenas 6,3% do corante.

Com relação a lei cinética que governa tais sistemas, a reação de degradação da solução de RhB sob fotocatalise de tais materiais irradiados por luz UV foi regida pela cinética de pseudo primeira ordem, conforme ilustrado na Figura 4.33(B). Dentre os compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ sintetizadas, a amostra com razão molar de Br/P igual a 100 % foi a que apresentou menor tempo e maior taxa de degradação da solução de RhB, sugerindo que esta foi a composição otimizada no processo (Figura 4.33(C)).

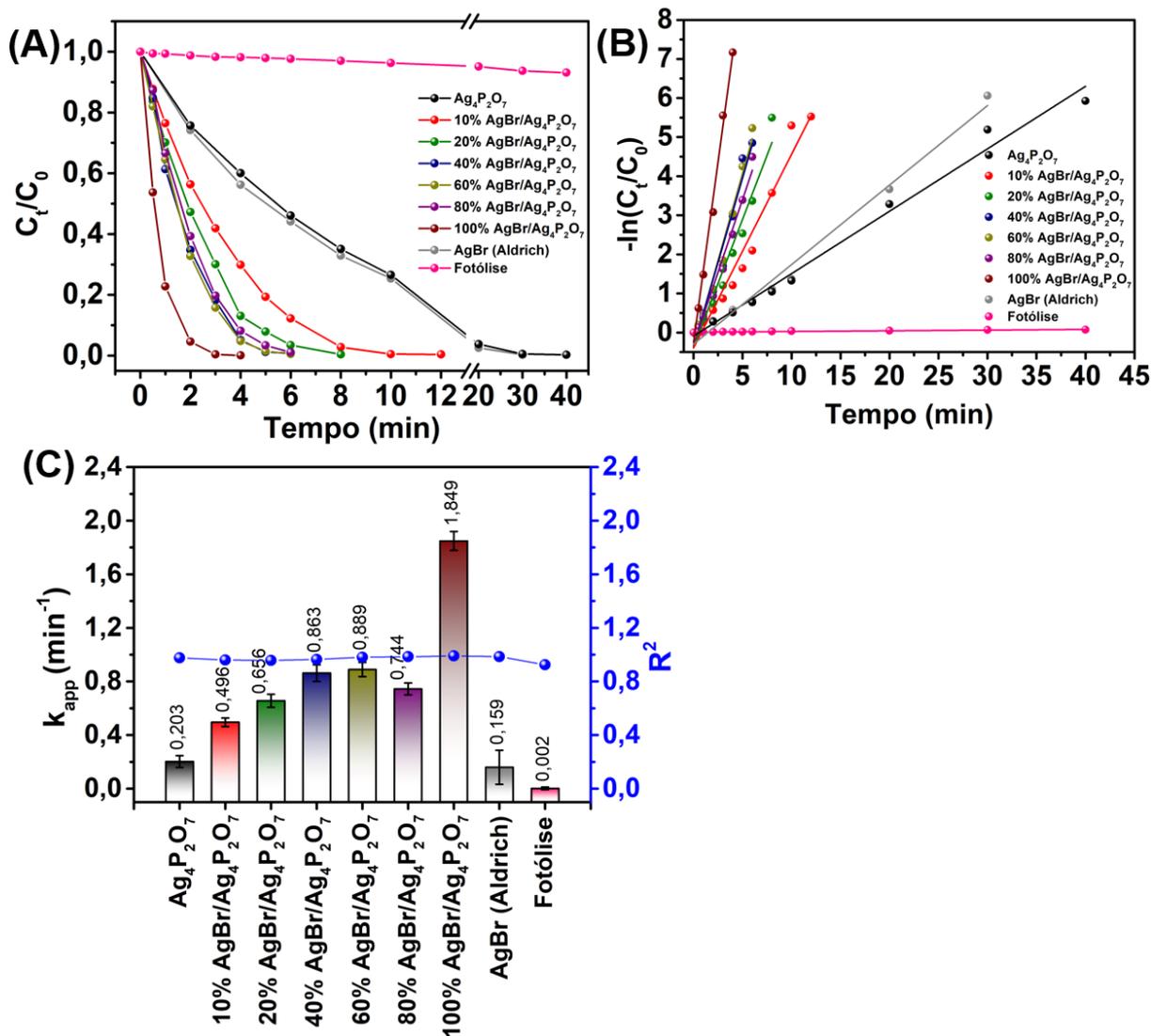


Figura 4.33 – (A) Curvas e (B) cinéticas de pseudo primeira ordem na ausência e sob a ação fotocatalítica dos cristais de $Ag_4P_2O_7$ e $AgBr$ puros e da 10%, 20%, 40%, 60%, 80%, 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ irradiados por luz UV. (C) Constantes cinética de velocidade estimadas.

As atividades fotocatalíticas de 100 mg de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$, de uma mistura de $AgBr$ (42 mg) e $Ag_4P_2O_7$ (48 mg) e das quantidades correspondentes aos componentes dessa mistura foram comparadas. Para isso, as razões molares do $AgBr$ e $Ag_4P_2O_7$ foram mantidas iguais à usada na síntese do compósito em questão e os testes fotocatalíticos foram realizados nas mesmas condições experimentais. A Figura 4.34(A) mostra claramente que o desempenho fotocatalítico do compósito de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ foi superior tanto ao da mistura de $AgBr$ e $Ag_4P_2O_7$, quanto a dos componentes individuais. A melhora na propriedade fotocatalítica foi a associada

a separação efetiva dos portadores de carga no compósito formada entre o $AgBr$ e $Ag_4P_2O_7$. Como já era esperado, os componentes individuais (42 mg de $AgBr$ e 48 mg $Ag_4P_2O_7$ puros) apresentaram menores atividades na degradação da RhB até mesmo do que a mistura, reforçando o fato de que o método de síntese *in situ* de troca iônica teve um papel fundamental na performance fotocatalítica devido, principalmente, à química de interface.

Em adição, variações da quantidade de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ (25 mg, 50 mg, 75 mg e 100 mg) foram investigadas na degradação de um volume fixo de 50 mL de RhB $1 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$, como ilustrado na Figura 4.34(B). Obviamente, o compósito de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ apresentou uma redução na taxa de degradação da solução de RhB a medida que sua quantidade foi diminuído no ensaio: 99,9 % (100 mg) > 90 % (75 mg) > 87,6 % (50 mg) > 59,9 % (25 mg) sob irradiação de luz UV durante 4 min. No entanto, vale ressaltar que a taxa de degradação da solução de RhB foi de aproximadamente 99 % em 12 min de irradiação de luz UV, utilizando uma massa dessa amostra quatro vezes menor que 100 mg, Figura 4.34(C).

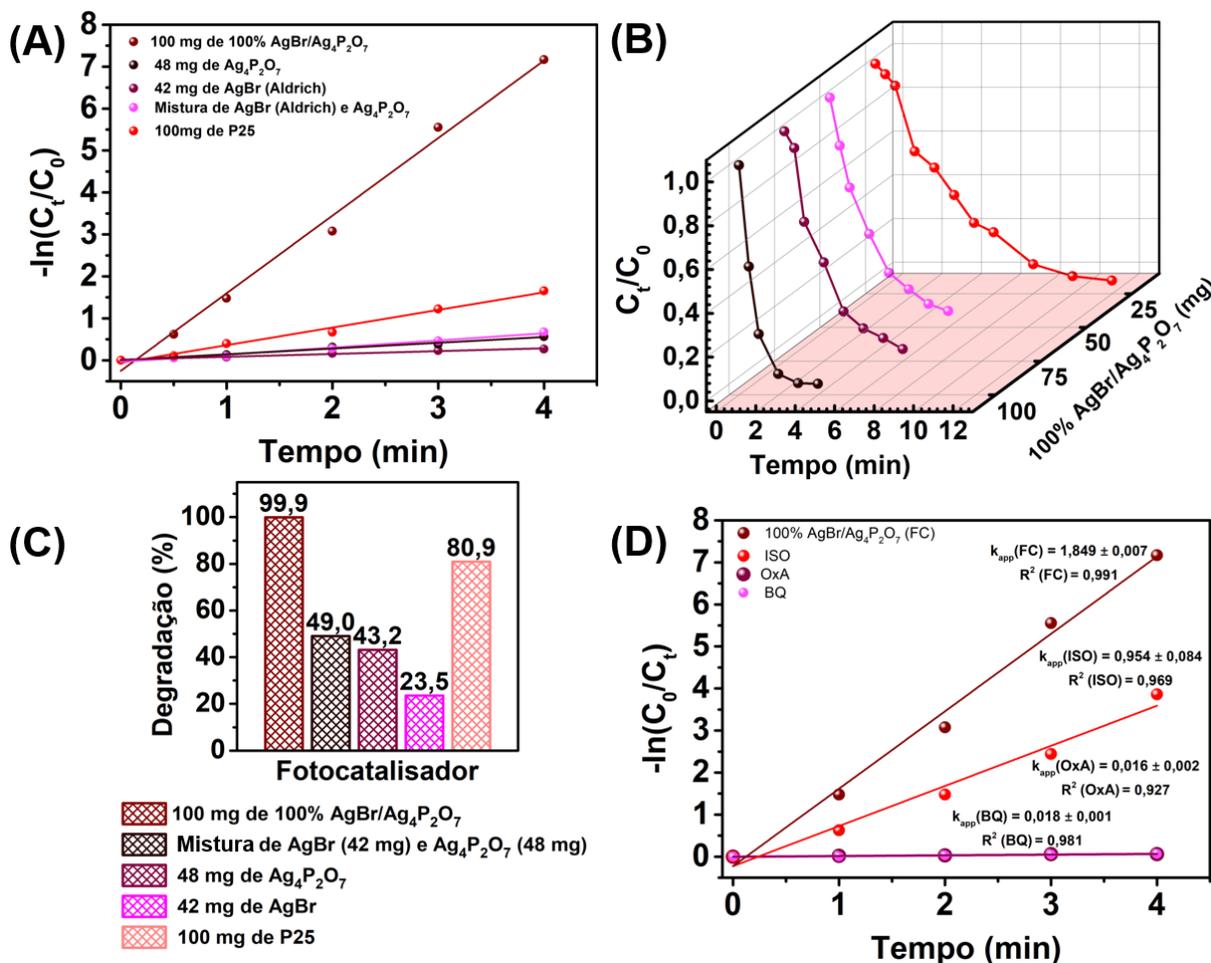


Figura 4.34 – (A) Comparação da atividade fotocatalítica entre 100 mg do compósito de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$, com uma mistura de composta por (48 mg $Ag_4P_2O_7$ + 42 mg $AgBr$), 48 mg $Ag_4P_2O_7$ e 42 mg $AgBr$ na degradação de RhB sob irradiação UV durante 4 min. (B) Variação da quantidade de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$. (C) Desempenho fotocatalítico do compósito de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ na presença de diferentes sequestrantes e (D) reutilização desse fotocatalisador em diferentes ciclos no processo de fotodegradação da RhB.

A Figura 4.34(C) ilustra outro comparativo investigado, em que o compósito de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ (100 mg) exibiu maior atividade fotocatalítica que o TiO_2 P25 Degussa comercial (100 mg). Mais especificamente, a taxa de degradação do corante RhB sob ação fotocatalítica desse compósito foi de 99,9% em 4 min de irradiação luz UV, enquanto que para o P25 Degussa (100 mg) foi de 80,9% nas mesmas condições experimentais e com igual tempo de exposição a luz UV.

O mecanismo de fotocatalise de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ na degradação

da RhB também foi estudado com mais detalhes. Para isso, inibidores de espécies reativas foram empregados no processo fotocatalítico, tais como: OxA, ISO e BQ, usados na captura h^+ , radicais OH^\bullet e $O_2^{\bullet-}$, respectivamente.

Como visto na Figura 4.34(D), embora todos os sequestrantes apresentaram influência na fotodegradação da RhB, os efeitos mais pronunciados na redução do valor da constante cinética da reação fotocatalítica foram observados pela adição de OxA e BQ, ou seja, as principais espécies ativas no mecanismo de degradação da RhB fotocatalisado pelo compósito de $100\%AgBr/Ag_4P_2O_7$ sob irradiação de luz UV foram os h^+ e radicais $O_2^{\bullet-}$, indicando que os radicais OH^\bullet tiveram papéis secundários no processo.

O compósito de $100\%AgBr/Ag_4P_2O_7$ foi testada em cinco ciclos fotocatalíticos, Figura 4.35(A), após cada corrida foi caracterizada estrutural e morfológicamente, como ilustrado nas respectivas Figuras 4.35(B-C) e C.3 (Apêndice C).

Os pós de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ exibiram uma coloração que varia de bege escuro a cinza, diferentes daquelas dos $Ag_4P_2O_7$ (branco) e $AgBr$ (amarelo) puros, Figura 4.36. Isso pode indicar a existência de vacâncias nas superfícies desses fotocatalisadores. Estudos mostram que $AgBr$ possui defeitos de Frenkel ou grupos vazios intersticiais. A diferença entre os raios iônicos dos átomos que formam a rede cristalina do $AgBr$ resulta na fácil geração de pequenas partículas de Ag^+ comprimidas por grandes ânions de Br^- na região do *band gap*, que podem se tornar átomos intersticiais (Ag_i^+) [58, 191]. Na posição original do cátion Ag^+ , as vacâncias são formadas simultaneamente como defeitos pontuais.

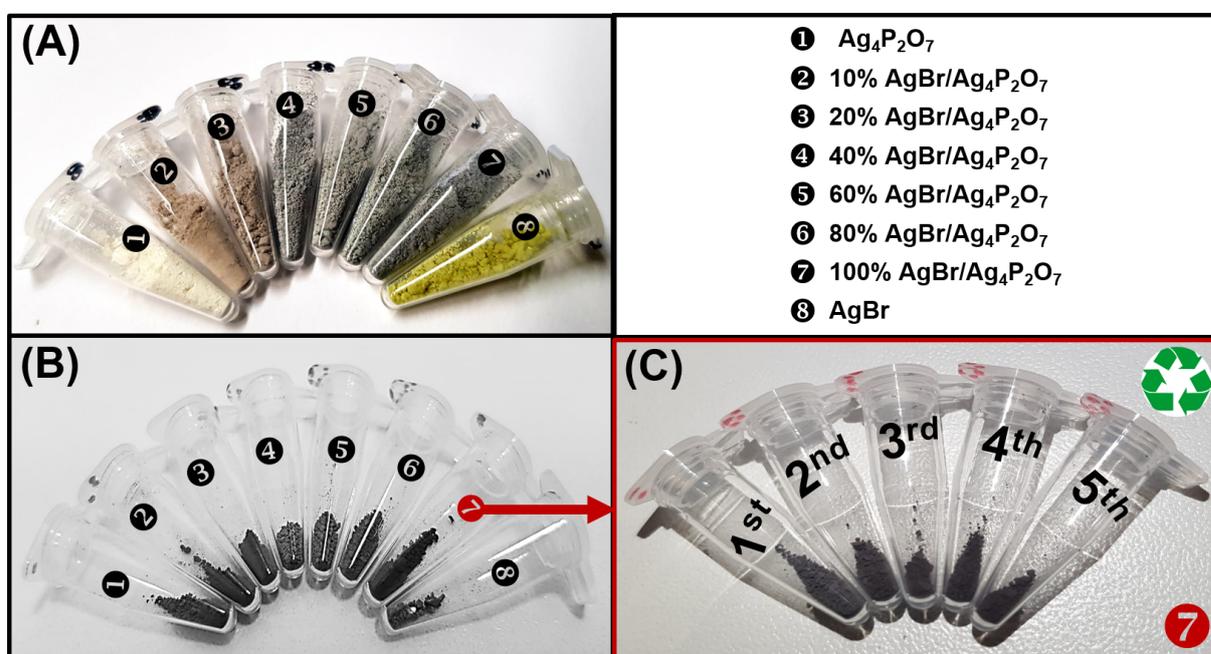


Figura 4.36 – Imagens digitais das amostras de $Ag_4P_2O_7$, 10%, 20%, 40%, 60%, 80%, 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ e $AgBr$ (A) antes e (B) após o processo de fotodegradação da RhB sob irradiação de luz UV. (C) Imagens digitais do híbrido 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ após cada ciclo fotocatalítico.

A mobilidade do Ag_i^+ dentro do *gap* do $AgBr$ favorece o surgimento de Ag metálica pela ligação entre as partículas intersticiais e elétrons armadilhados. No entanto, os átomos de Ag não são estáveis, dando possibilidade à reação com h^+ gerado sob irradiação, levando a oxidação de Ag a Ag^+ , evitando a decomposição do $AgBr$. Os resultados de DRX e Raman revelaram que o mesmo fenômeno parece não ocorrer na estrutura do $Ag_4P_2O_7$, seja na fase pura ou como componente dos compostos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$

com diferentes razões molares de Br/P , Figuras C.4 e C.5 no Apêndice C. Particularmente, o $Ag_4P_2O_7$ no compósito de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ perdeu a estabilidade estrutural e cristalinidade ao longo dos ciclos fotocatalíticos. Essa observação pode ser acompanhado nos diferentes difratogramas e espectros Raman obtidos em cinco etapas de uso desse compósito comparados com os dados antes dos ensaios de fotodegradação da RhB ilustrados nas Figuras 4.35(B-C).

Com respeito aos demais compósitos e amostras puras, estas exibiram estabilidade estrutural e morfológica após o primeiro ciclo fotocatalítico, como ilustrado nas Figuras C.4, a C.6 do Apêndice C. Com base na discussão prévia, pressupõe-se que os íons intersticiais de Ag_i^+ têm grande probabilidade de formar Ag metálica nas superfícies dos fotocatalisadores, reforçando a atividade fotocatalítica do compósito por intermédio do efeito de ressonância plasmônica de superfície.

Um estudo adicional com respeito à influência do feixe de elétrons proveniente do FEG-SEM sobre as partículas também foi realizado. O tempo inicial ou 0 min foi considerado o exato instante que o feixe de elétrons focou a região selecionada da amostra analisada. Após 5 min de exposição ao feixe, foi detectado um transporte dinâmico de matéria para a superfície das partículas. Esse fenômeno foi mais evidente nos compósitos com razões molares Br/P intermediárias entre 20% e 80%. Como visto nas Figuras C.7 e C.8 do Apêndice C, as partículas de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ foram as que menos sofreram influência do feixe de elétrons, apresentando uma maior estabilidade morfológica. Tal mecanismo de difusão atômica também tem sido observado em vários outros materiais a base de prata [80].

Em adição, espécies bromadas têm sido apontadas como outras espécies atuantes no processo de degradação de corantes. Isso porque os h^+ foto gerados podem participar da oxidação de Br^- a Br^0 [191–193]. E essa espécie na forma radicalar desempenha importante papel na oxidação de compostos orgânicos. Os íons Br^- também são suscetíveis a oxidarem à BrO^- em determinadas condições e sob irradiação UVC. Dependendo do pH do meio, os íons BrO^- podem manter o equilíbrio com sua espécie

protonada, $HBrO$. Além disso, reações em cadeia na presença de OH^\bullet são relevantes na geração de espécies com distintos estados de oxidação de Br^- a BrO_3^- . Essas espécies bromadas, particularmente $BrO^-/HBrO$ e Br_2 , são convertidas em espécies radicalares de maior poder oxidante pela absorção de luz UVC (254 nm) [194].

Um teste de iodo, similar ao usado na iodometria, foi realizado como experimento adicional na determinação qualitativa de bromo ativo ($BrO^-/HBrO$ ou Br_2). Para isso, utilizou-se a mesma metodologia dos ensaios de fotocatalise sob irradiação UV. Mas ao invés de empregar a solução de RhB, usou-se 50 mL de água deionizada e 100 mg de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$. Em cada alíquota de 1 mL coletada foi adicionado 40 μ L da solução de iodeto de potássio 10 % m/v e, então, o meio foi acidificado para acelerar a reação.

O Br_2 em solução aquosa ácida pode formar $HBrO$. Essa espécie, por sua vez, sofre reação de desproporcionamento produzindo Br_2 e BrO_3^- . Nesse caso, o Br_2 eletrogerado, a partir irradiação do pó de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ em meio aquoso, foi oxidado a iodeto presente na solução de KI a iodo (I_2), levando a ligeira alteração de coloração do sistema, Figura C.9 no Apêndice C. Este resultado confirmou a formação de Br_2 no meio reacional. Os espectros de UV-vis da Figura C.9 revelaram duas banda características com máximos localizadas em 287 e 350 nm atribuída a formação do I_3^- da reação entre I^- e I_2 (gerado pela reação do Br_2 e KI) [195–197]. Dessa maneira, outra espécie ativa no processo fotocatalítico de degradação da solução de RhB foi detectada.

É bem estabelecido que o topo mais energético da BV de um semicondutor corresponde a capacidade mais forte de oxidação, ao passo que seu nível de menor E_{BC} se relaciona à habilidade de redução. Para o $Ag_4P_2O_7$, o potencial da borda da BC ($-0,09$ eV) foi menos negativo do que $E^0(O_2^-/O_2^{\bullet-} = -0,286$ eV), indicando que os elétrons não podem reduzir diretamente as moléculas de O_2 adsorvidas a radicais $O_2^{\bullet-}$. Em contrapartida, sua borda da BC foi mais negativa que $E^0(O_2^-/H_2O_2 = +0,286$ eV) e pode reduzir o O_2 adsorvido a H_2O_2 . Além disso, os potenciais das bordas das BVs tanto $Ag_4P_2O_7$, quanto do $AgBr$, foram mais positivos que

$E^0(OH^\bullet/H_2O = +2,27 \text{ eV})$, demonstrando que os h^+ possuem potenciais suficientes para oxidar H_2O a OH^\bullet .

Além do desempenho fotocatalítico de determinado material, estudos associados ao produto de degradação do corante são bastante importantes. Portanto, avaliar a extensão de formação de CO_2 a partir da molécula orgânica é um poderoso meio de determinar o quão eficiente está sendo o processo fotocatalítico na mineralização do poluente. Nesse contexto, a análise de [COT] revelou que a extensão de mineralização ocasionada por 200 mg do compósito de 100%*AgBr/Ag₄P₂O₇* em 50 mL da solução da RhB $2 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ após 8 min foi de 22 %. Quando o tempo de irradiação UV foi prolongado de 8 para 60 min, a taxa de conversão de dióxido de carbono a partir da solução de RhB atingiu 27 %, indicando que os produtos intermediários não sofreram mineralização com o aumento do tempo. Esses resultados demonstraram claramente que o compósito de 100%*AgBr/Ag₄P₂O₇* degradou preferencialmente grupos cromóforos das moléculas de RhB, o que levou à sua descoloração em meio aquoso.

Os dados de BET do *Ag₄P₂O₇* puro e de 100%*AgBr/Ag₄P₂O₇* revelaram isotermas típicas de materiais macroporosos, como ilustrado na Figura 4.37. As respectivas áreas de superfície específica obtidas para as amostras de *Ag₄P₂O₇* e 100%*AgBr/Ag₄P₂O₇* foram de $4,50 \text{ m}^2/\text{g}$ e $2,70 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. A presença do *AgBr* ocasionou uma ligeira redução da área superficial do *Ag₄P₂O₇*, no entanto, a atividade fotocatalítica foi maior para o compósito, demonstrando que a separação dos portadores de carga apresentou maior influência ao processo de fotodegradação da RhB que a área de superfície dos fotocatalisadores.

Em geral, os efeitos sinérgicos da RPS das partículas de *Ag* metálica, as espécies radicalares reativos (bromo, superóxidos, hidroxilas), as vacâncias de Ag_i^+ e os h^+ aumentaram significativamente o desempenho fotocatalítico dos compósitos de *AgBr/Ag₄P₂O₇* na degradação de RhB sob irradiação de luz UV.

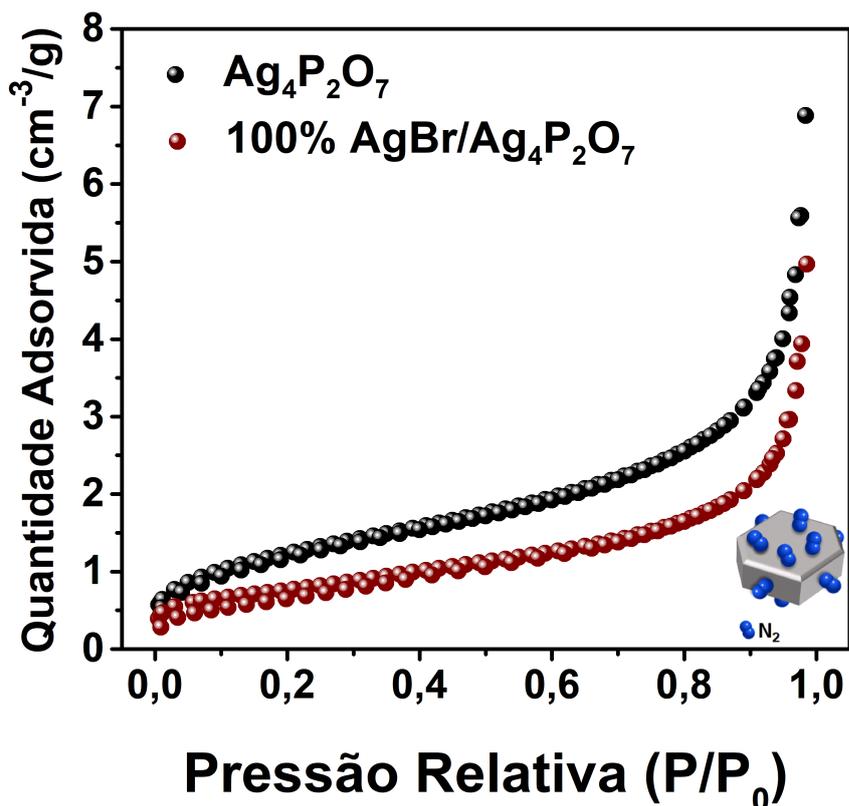


Figura 4.37 – Isothermas de adsorção/dessorção das amostras de $Ag_4P_2O_7$ e 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ de acordo com o método de BET.

O método de troca iônica *in situ* se mostrou como um eficiente procedimento de síntese na obtenção dos compósitos compostos por $AgBr$ e $Ag_4P_2O_7$. Conforme esquematizado na Figura 4.38(A) e com base nos resultados discutidos anteriormente, observou-se que o potencial da borda da BC do $Ag_4P_2O_7$ foi mais negativo que o da BC do $AgBr$. A junção de ambos os semicondutores foi sinérgica com relação a fotodegradação da RhB. Não se pode descartar a hipótese da formação de uma interface que favoreça a formação de um campo elétrico interno no compósito de $AgBr/Ag_4P_2O_7$, como representado na Figura 4.38(B), que favoreceu tanto na separação espacial entre os portadores de cargas, inibindo sua recombinação, como também a melhoria do processo fotocatalítico para a degradação da RhB. Outro indicativo do possível fenômeno foi o aumento da atividade fotocatalítica do compósito de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ quando comparada com uma simples mistura dos pós de $AgBr$ e $Ag_4P_2O_7$ (Figura 4.21).

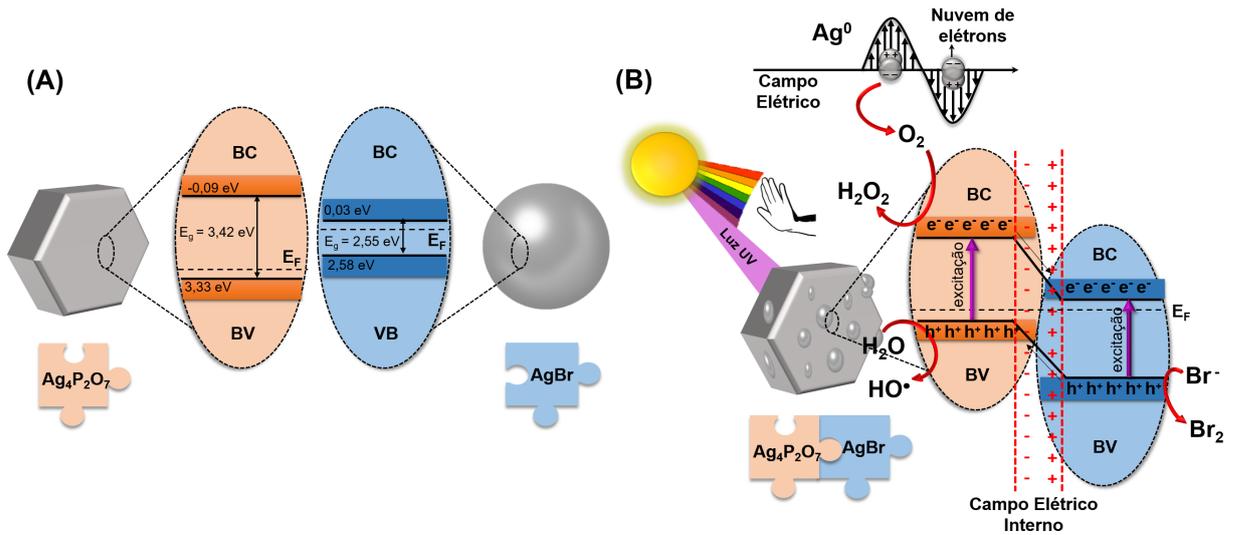


Figura 4.38 – Representação esquemática das estruturas da energia de bandas do (A) $AgBr$ e $Ag_4P_2O_7$ separados e do (B) composto de $AgBr/Ag_4P_2O_7$.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados e discussões realizadas anteriormente, pode-se inferir que:

- Soluções sólidas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com fase cristalina de estrutura cúbica de corpo centrado foram sintetizadas com êxito pelo método de CP, sem fase adicional, com a incorporação bem sucedida dos átomos de Cu ;
- O tamanho médio das partículas do Ag_3PO_4 diminuiu linearmente com o aumento da concentração de íons Cu^{2+} , porém os valores das E_{gap} estimados não foram afetados pela incorporação desses átomos substituintes;
- Os íons Cu^{2+} favoreceram a maior estabilidade estrutural do Ag_3PO_4 , todavia afetaram sua atividade fotocatalítica na degradação da RhB devido as alterações na densidade de defeitos;
- O $Ag_4P_2O_7$ pode ser obtido com alta cristalinidade, de estrutura hexagonal e sem fase adicional pelos métodos de CP, CH e MH (100 e 120 °C) via quebra de complexo e pelo método de simples CP;
- O $Ag_4P_2O_7$ coprecipitado tem atividade fotocatalítica na degradação de RhB e Rh6G sob irradiação de luz UV, sendo mais ativo na fotodecomposição deste último corante graças, principalmente, a ação de buracos fotogerados e radicais superóxidos;
- Embora o $Ag_4P_2O_7$ coprecipitado possua estabilidade estrutural, este fotocatalisador apresentou perda na atividade fotocatalítica ao longo de ciclos de uso, associada as mudanças morfológicas geradas durante o processo;
- A obtenção de $Ag_4P_2O_7$ via decomposição de complexo afetou o tamanho e formato das partículas (placas e/ou *doughnut* hexagonais);

- O efeito sinérgico entre as fases cristalinas do $AgBr$ e $Ag_4P_2O_7$ favoreceu a separação de pares elétron/buraco e a transferência de carga interfacial, melhorando o desempenho fotocatalítico dos compósitos de $AgBr/Ag_4P_2O_7$ na degradação de RhB sob irradiação de luz UV;
- O compósito de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ teve maior constante de velocidade para a fotodegradação da RhB;
- Apesar das perdas morfológicas e estruturais ao longo dos diferentes ciclos, o compósito de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ exibiu estabilidade fotocatalítica;
- Emissões fotoluminescentes máximas na região do azul foram detectadas para todos os materiais aqui estudados sugerindo a participação majoritária dos estados de defeitos a níveis rasos oriundos dos formadores de rede.

Apêndices

APÊNDICE A – Resultados

Complementares: Caracterização das Amostras de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$

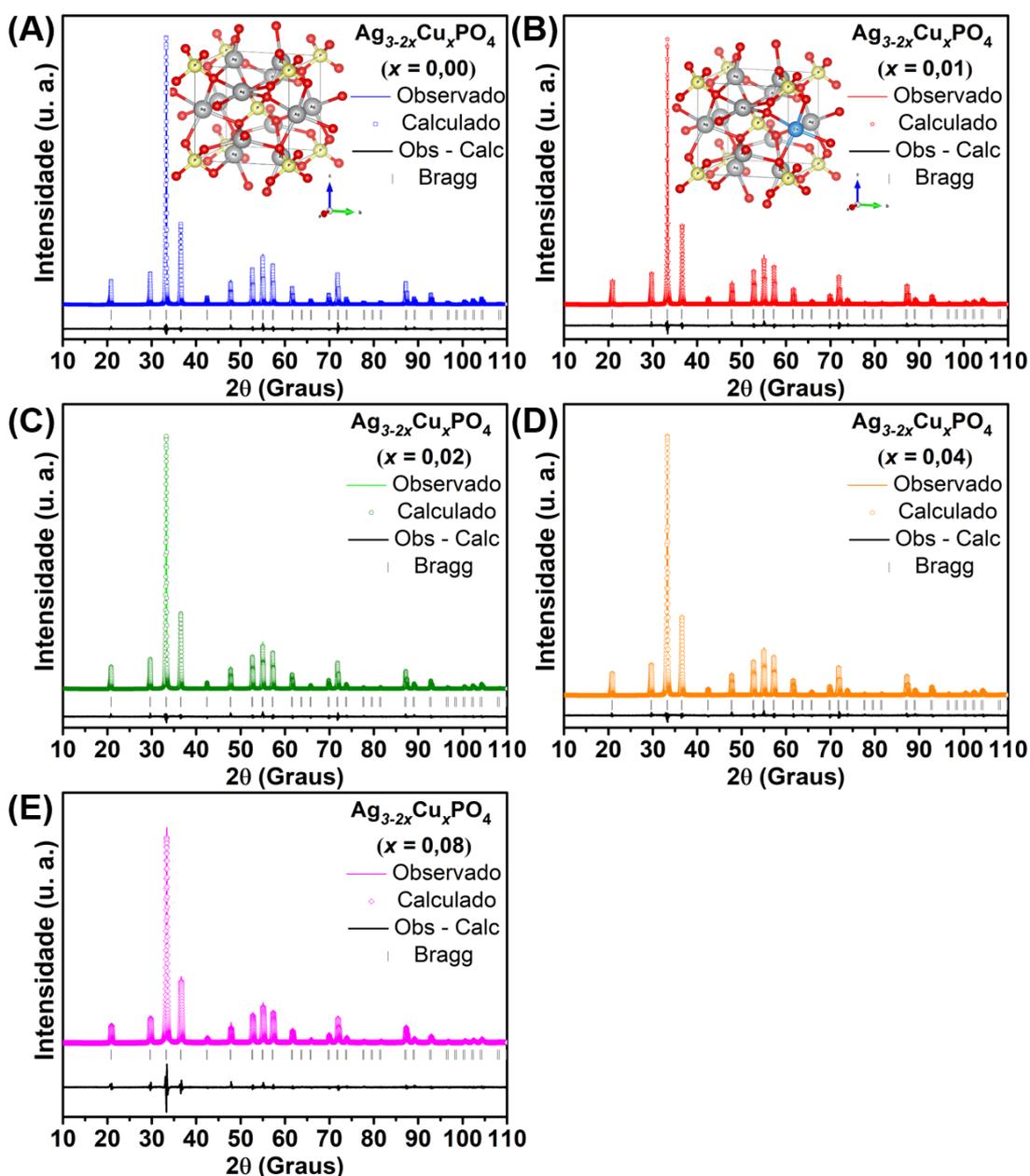


Figura A.1 – Gráficos de refinamento de Rietveld para os pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com (A) $x = 0,00$, (B) $0,01$, (C) $0,02$, (D) $0,04$ e (E) $0,08$. *Insets* em (A) e (B) ilustram as representações esquemáticas de estruturas cristalinas dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,00$ e $0,01$, respectivamente.

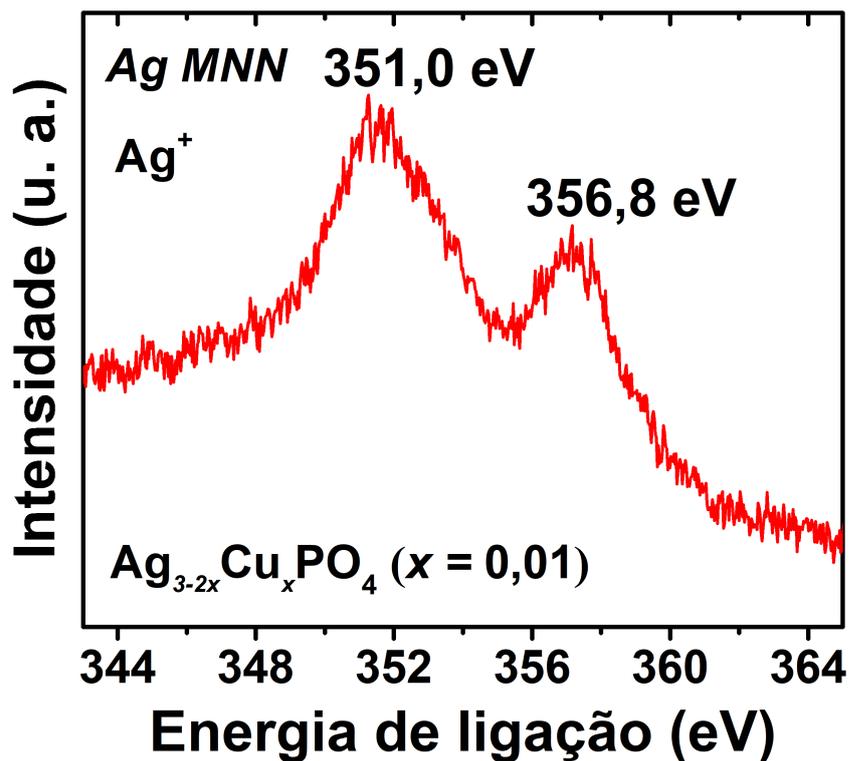


Figura A.2 – Espectro de XPS do pó de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,01$ na região Auger da Ag .

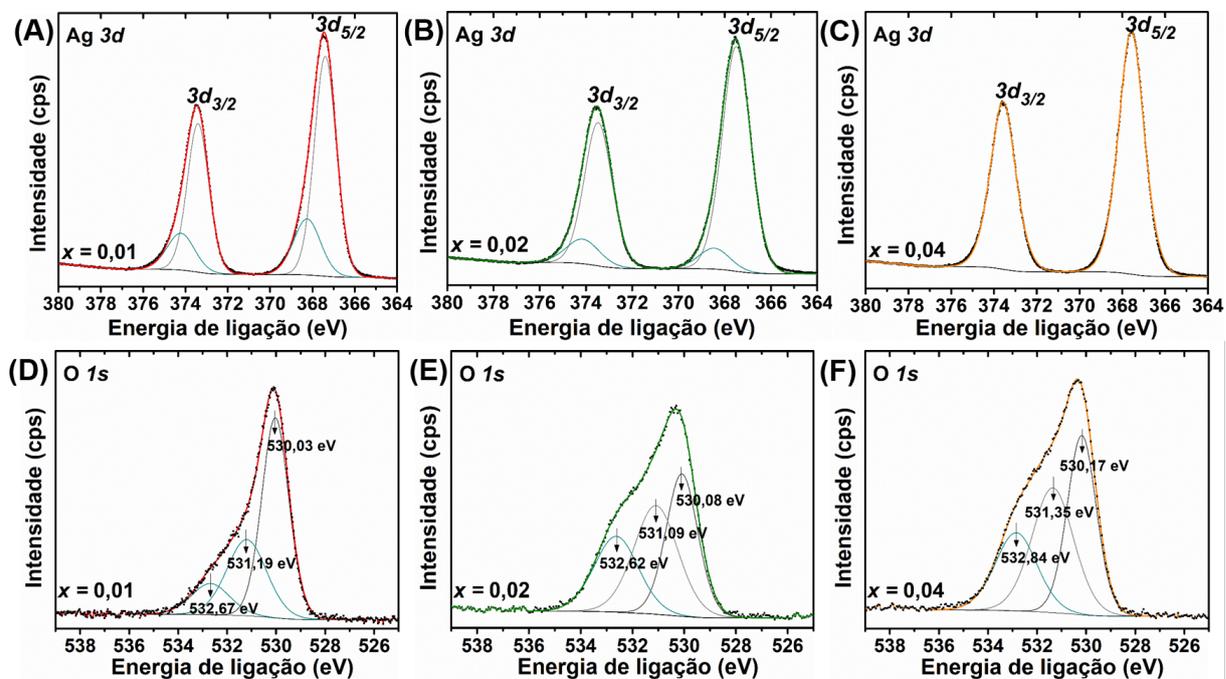


Figura A.3 – Espectros de XPS de alta resolução dos respectivos níveis da $Ag3d$ (A-C) e do $O1p$ (D-F) das amostras de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,01$, $0,02$ e $0,04$.

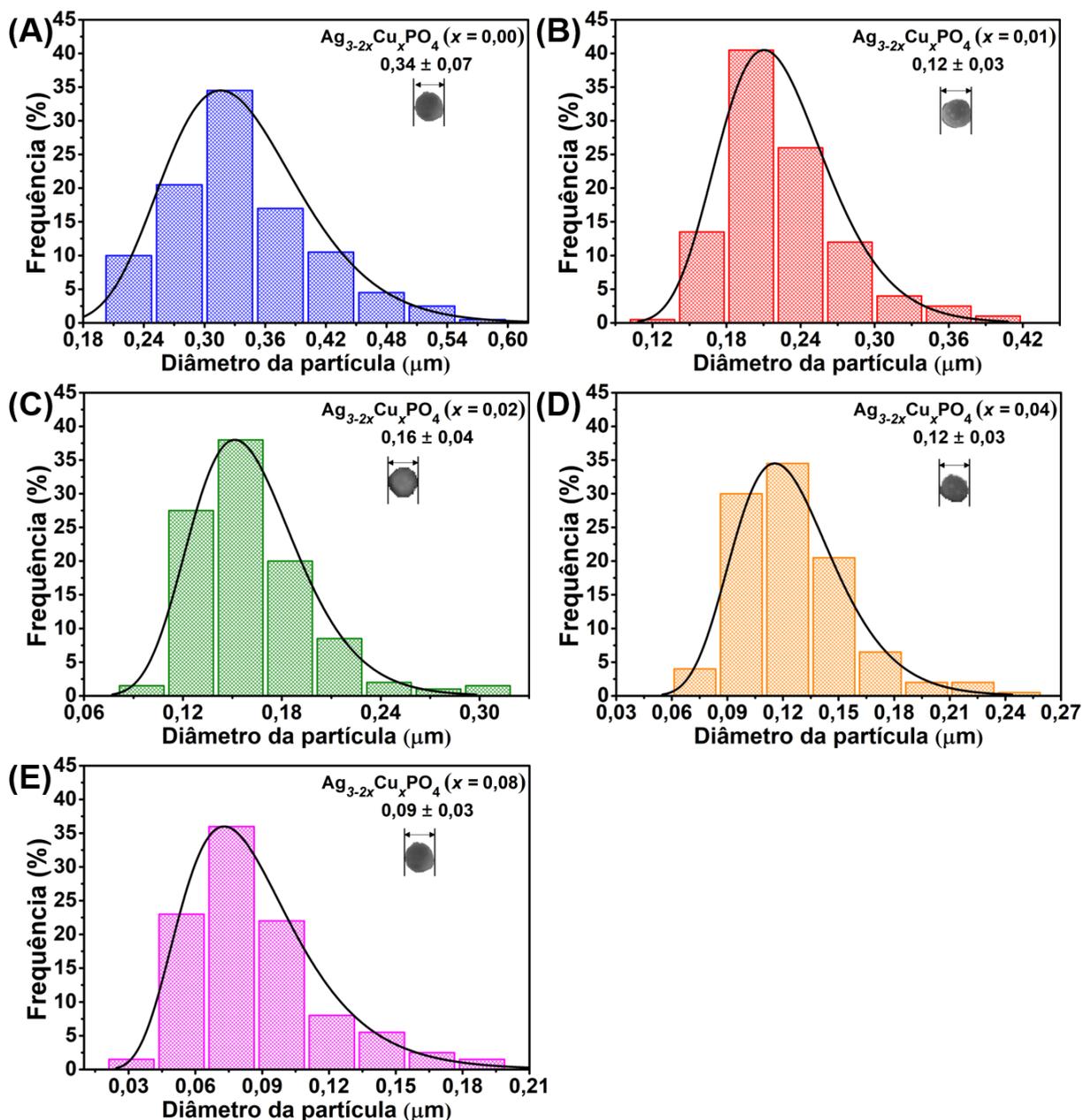


Figura A.4 – Histogramas de distribuição de frequência do diâmetro das partículas de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com (A) $x = 0,00$, (B) $0,01$, (C) $0,02$, (D) $0,04$ e (E) $0,08$. A função log-normal foi empregada nos ajustes das distribuições.

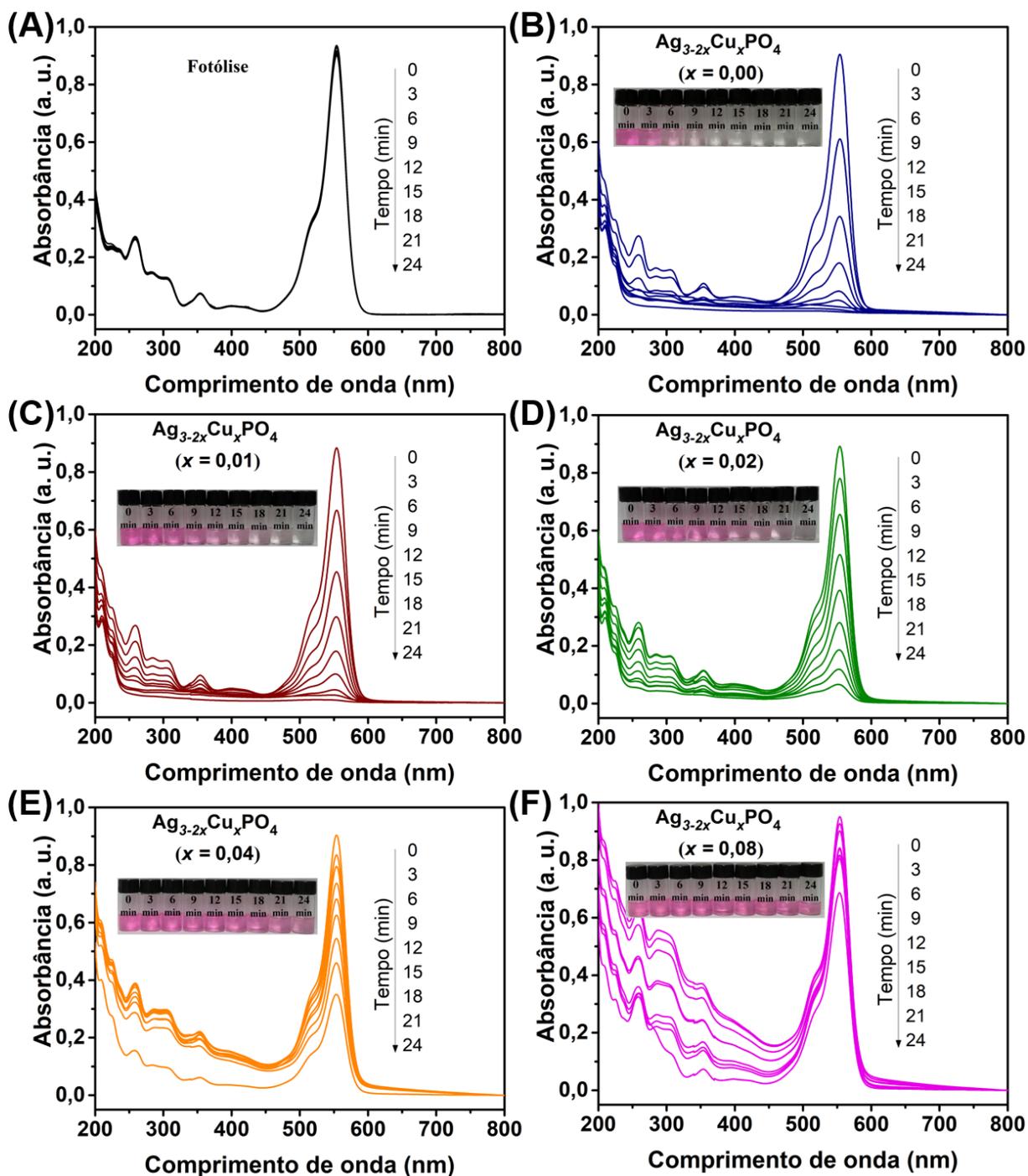


Figura A.5 – Evolução dos espectros de UV-vis ao longo do processo de degradação da RhB: (A) ensaio de fotólise e atividades fotocatalíticas dos pós de $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com (B) $x = 0,00$, (C) 0,01, (D) 0,02, (E) 0,04 e (F) 0,08 sob irradiação visível. *Insets* nas Figuras (B-F): Imagens digitais das alíquotas durante o decorrer dos testes.

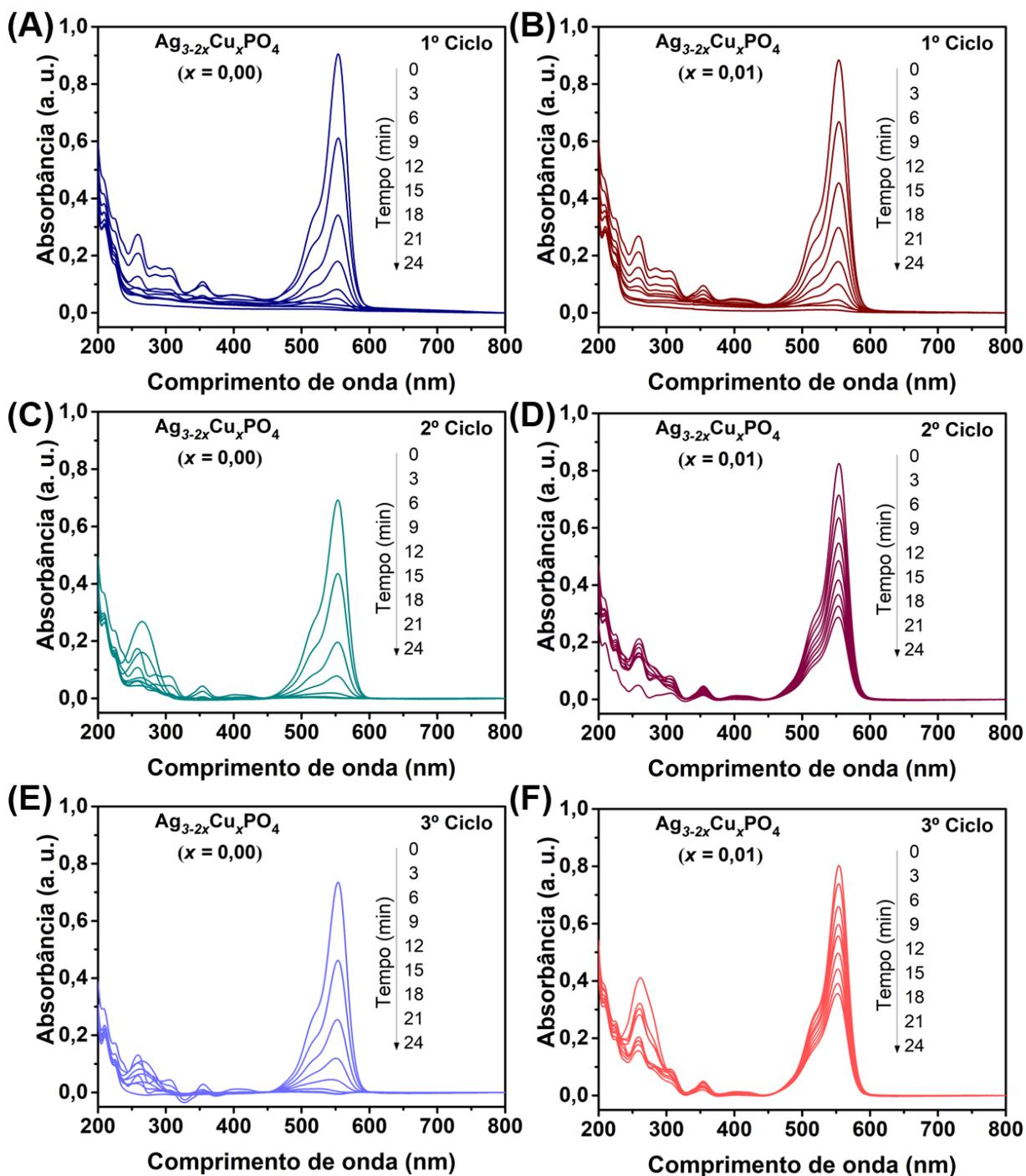


Figura A.6 – Evolução dos espectros de UV-vis ao longo do processo de degradação da RhB sob atividades fotocatalíticas dos pós $Ag_{3-2x}Cu_xPO_4$ com $x = 0,00$ e $0,01$ sob irradiação visível no (A) 1º ciclo, (B) 2º ciclo e (C) 3º ciclo de uso, respectivamente.

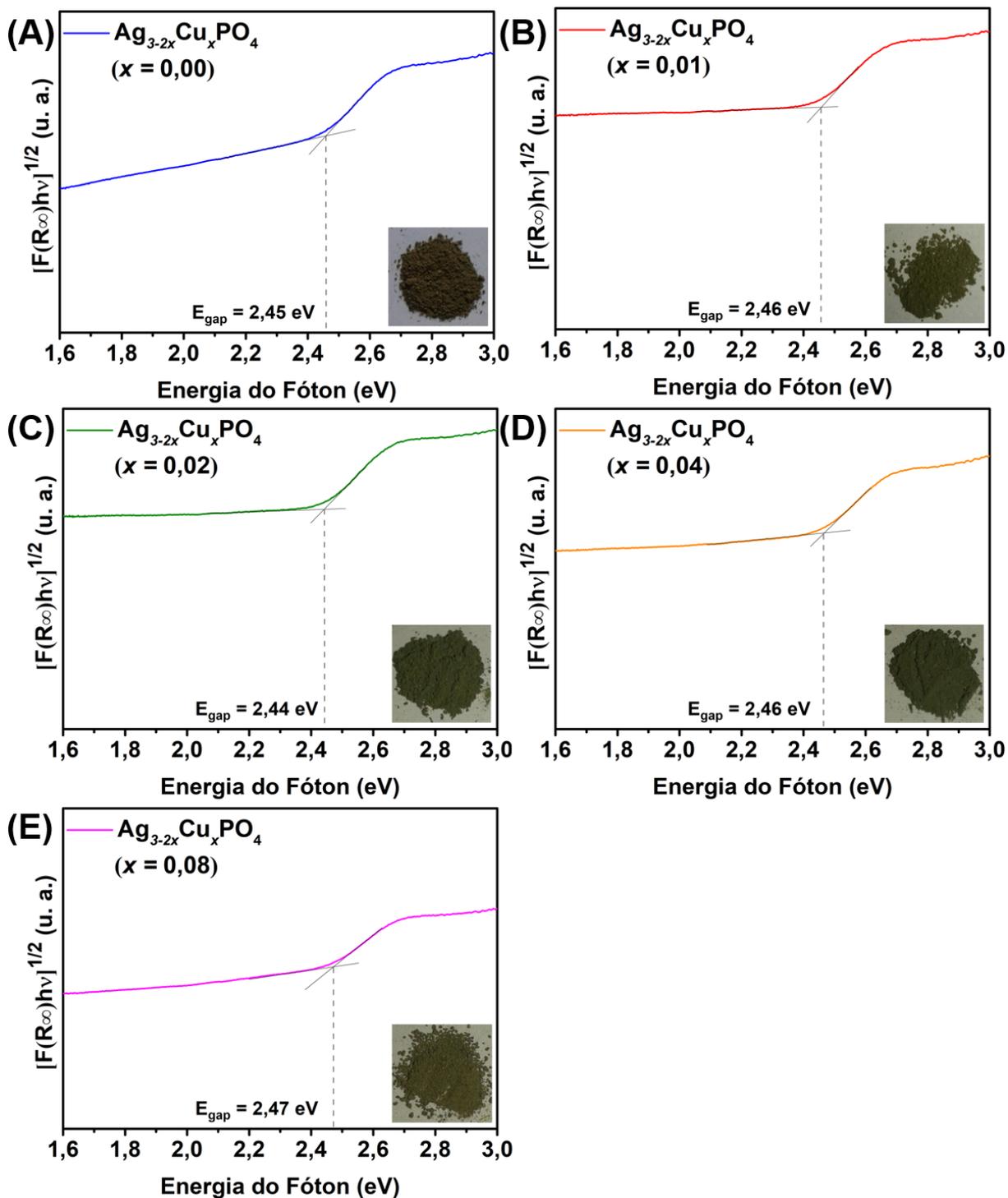


Figura A.7 – Espectros de UV-vis dos pós de $\text{Ag}_{3-2x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ com (A) $x = 0,00$, (B) $0,01$, (C) $0,02$, (D) $0,04$ e (E) $0,08$ após o 1º ciclo fotocatalítico.

APÊNDICE B – Resultados

Complementares: Caracterização do $Ag_4P_2O_7$ (via complexação dos íons Ag^+)

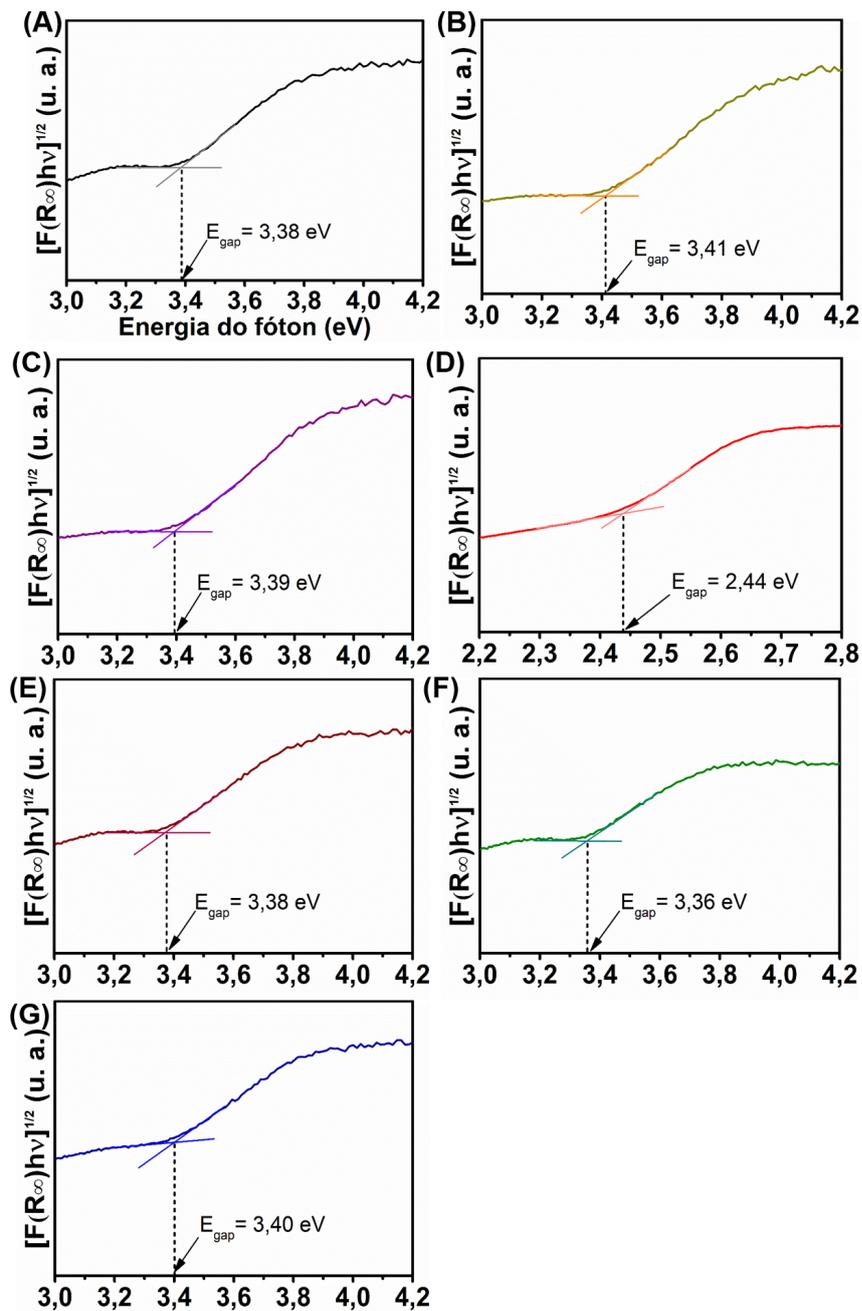


Figura B.1 – Espectros de UV-vis dos pós de $Ag_4P_2O_7$ obtidos pelos métodos de (A) precipitação e tratamentos hidrotérmicos (B-D) convencional e (E-F) assistido por micro-ondas a 100, 120 e 140 °C, respectivamente.

APÊNDICE C – Resultados Complementares: Caracterização dos Compósitos

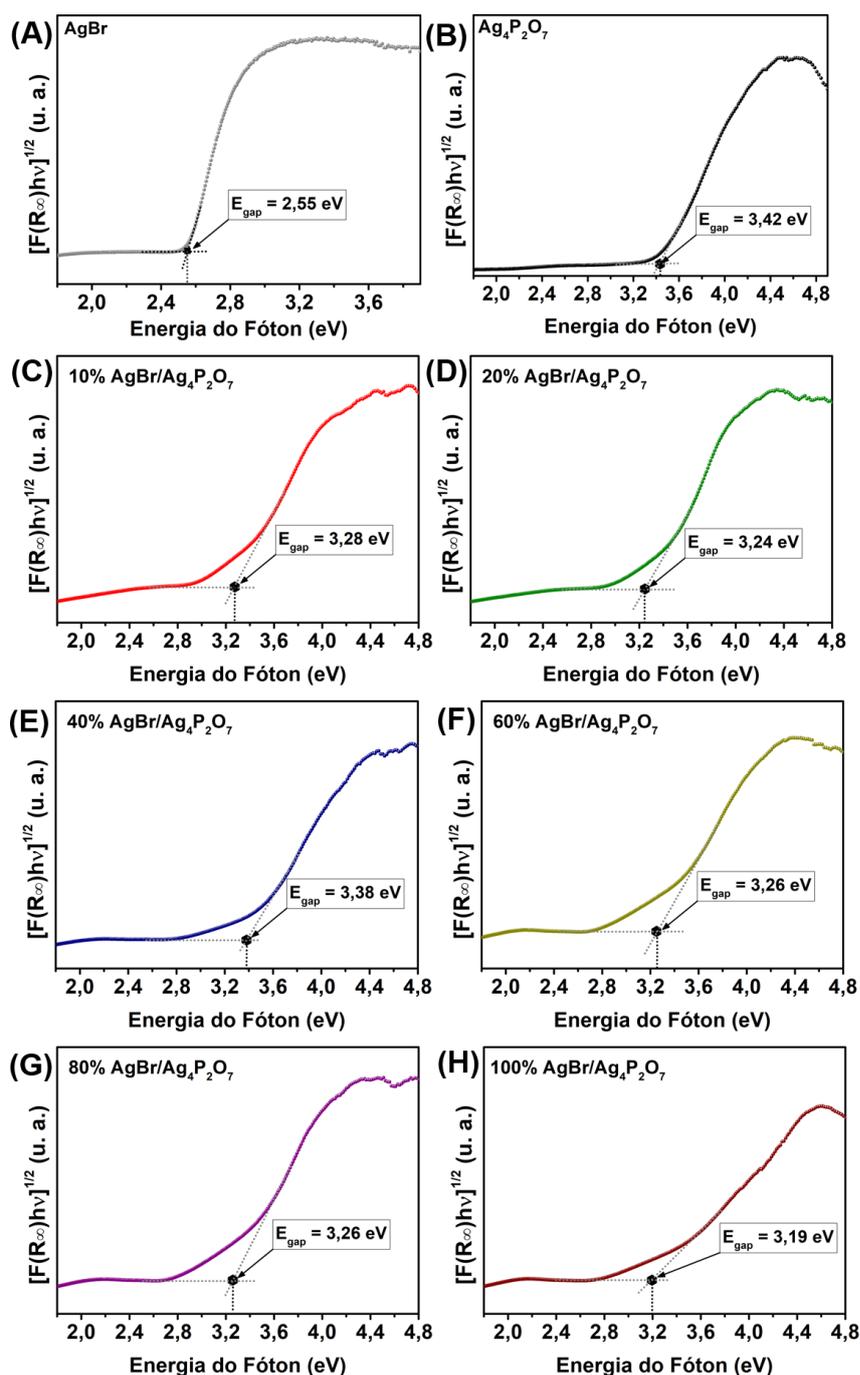


Figura C.1 – Espectros de UV-vis do (A) $AgBr$ e (B) $Ag_4P_2O_7$ puros e dos compósitos de (C) 10% $AgBr/Ag_4P_2O_7$, (D) 20%, (E) 40%, (F) 60%, (G) 80% e (H) 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$.

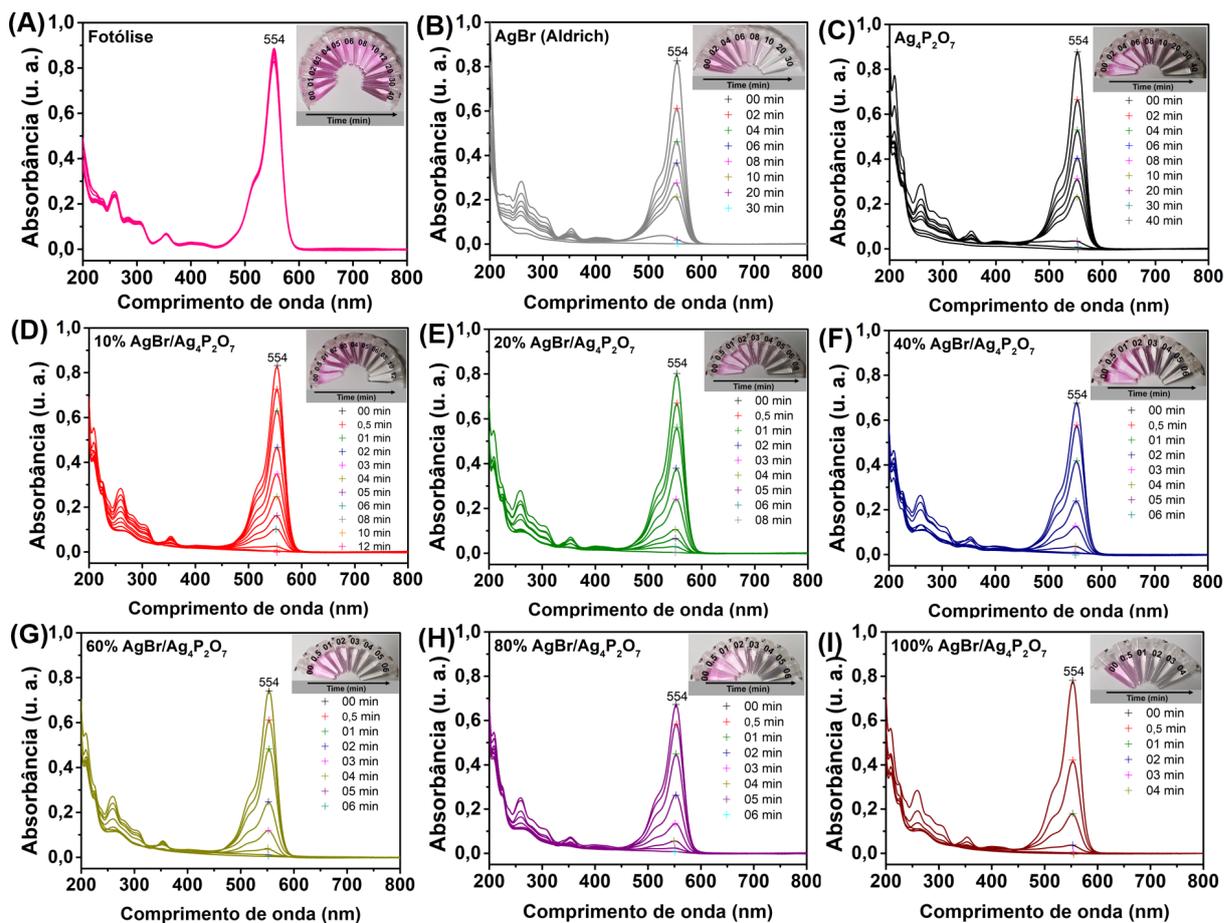


Figura C.2 – Evolução dos espectros de UV-vis ao longo dos testes fotocatalíticos de degradação da solução de RhB usando (A) *AgBr* e (B) *Ag₄P₂O₇* puros e dos compostos de (C) 10%*AgBr/Ag₄P₂O₇*, (D) 20%, (E) 40%, (F) 60%, (G) 80% e (H) 100%*AgBr/Ag₄P₂O₇* sob irradiação de luz UV.

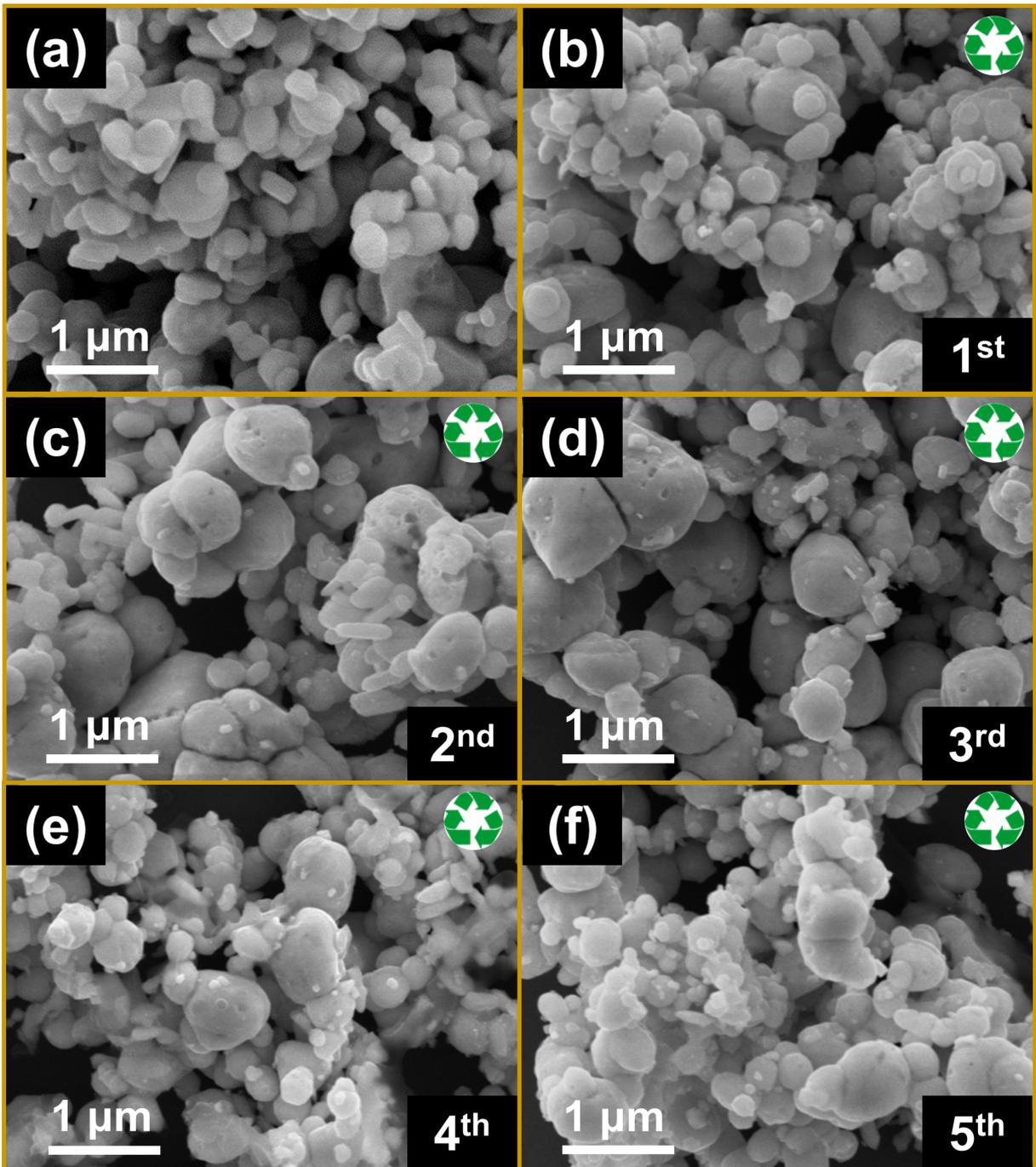


Figura C.3 – Imagens de FEG-SEM das partículas de 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ (a) antes e após o (b) 1º, (c) 2º, (d) 3º, (e) 4º e (f) 5º ciclo de uso na fotodegradação da RhB sob irradiação de luz UV.

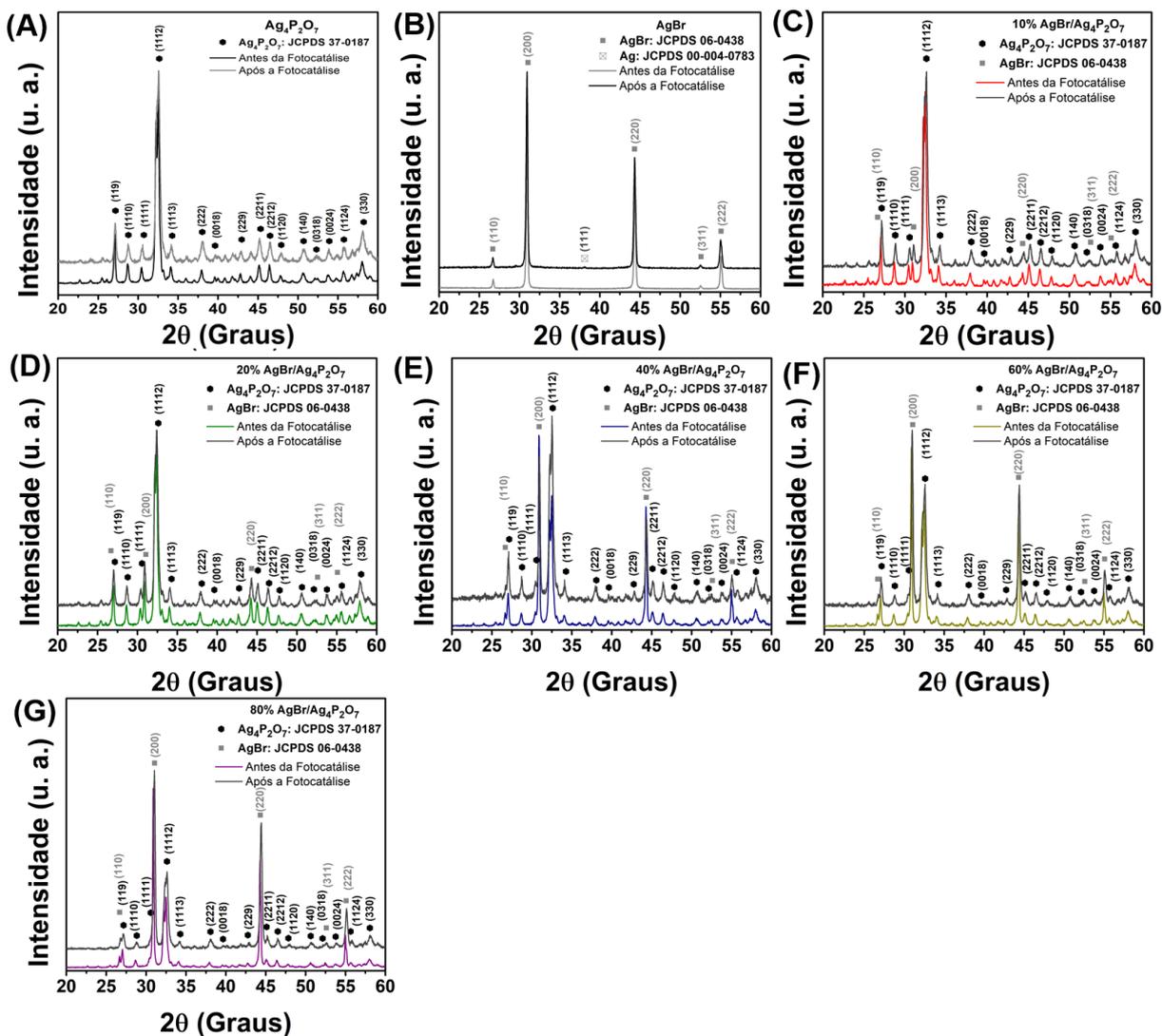


Figura C.4 – Padrões de DRX dos pós de (A) $Ag_4P_2O_7$ e (B) $AgBr$ puros e dos compostos de (C) 10%, (D) 20%, (E) 40%, (F) 60%, (G) 80% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ antes e após o processo de fotodegradação da RhB sob irradiação de luz UV.

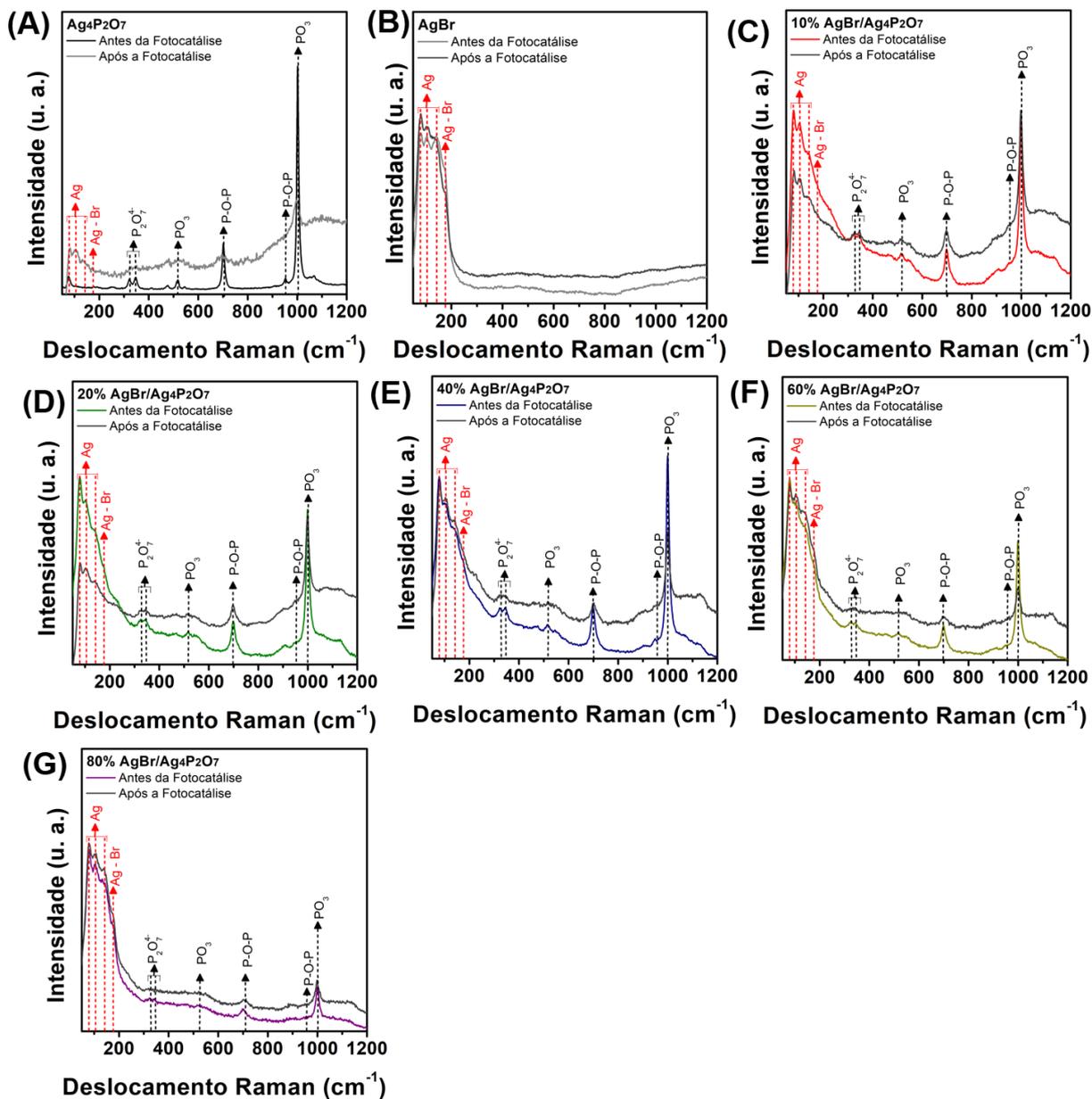


Figura C.5 – Espectros Raman dos pós de (A) $Ag_4P_2O_7$ e (B) $AgBr$ puros e dos compostos de (C) 10%, (D) 20%, (E) 40%, (F) 60%, (G) 80% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ antes e após o processo de fotodegradação da RhB sob irradiação de luz UV.

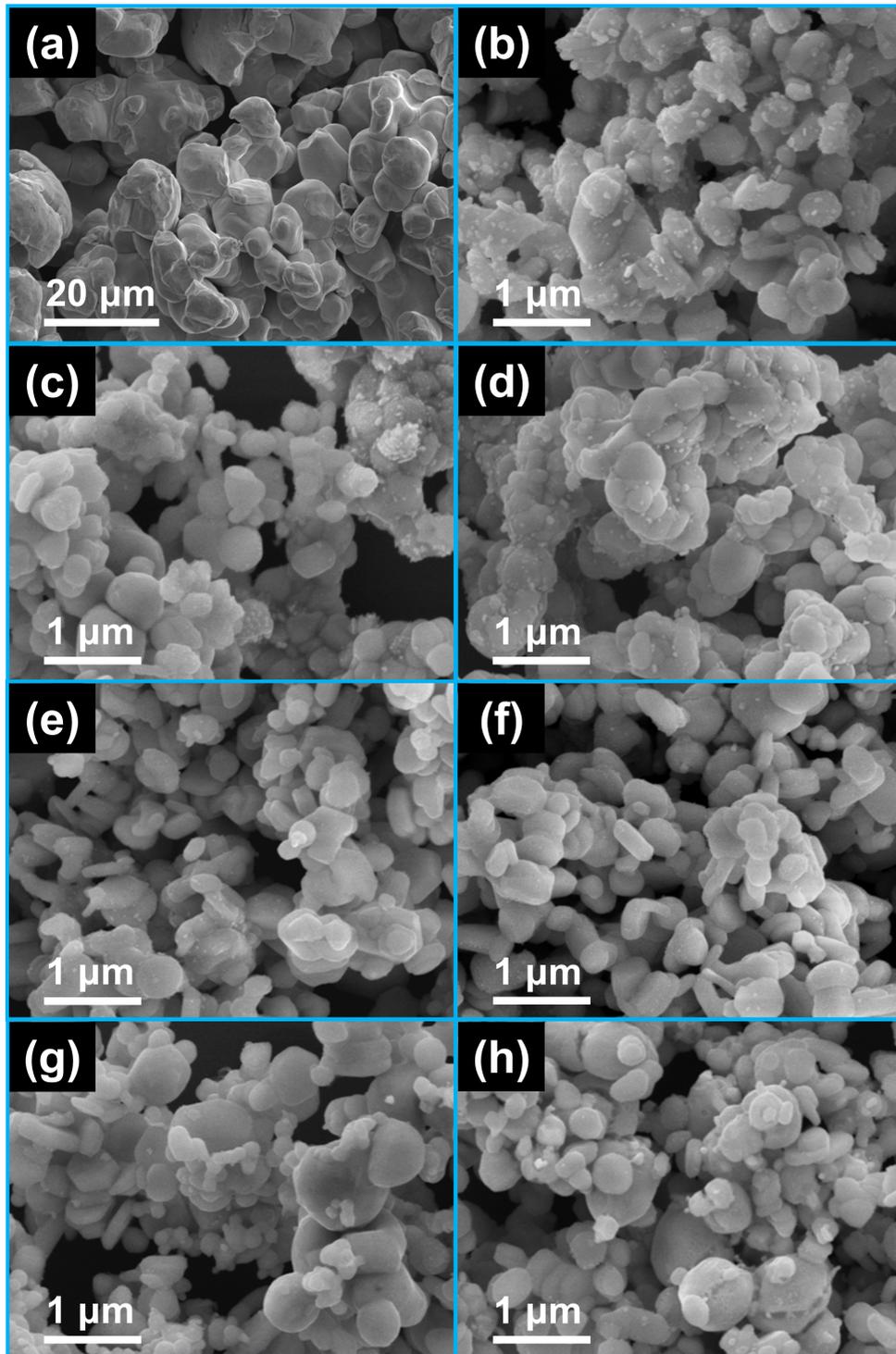


Figura C.6 – Imagens de FEG-SEM das partículas de (a) $AgBr$, (b) $Ag_4P_2O_7$, (c) 10%, (d) 20%, (e) 40%, (f) 60%, (g) 80% e (h) 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ após um ciclo de fotodegradação da RhB sob irradiação de luz UV.

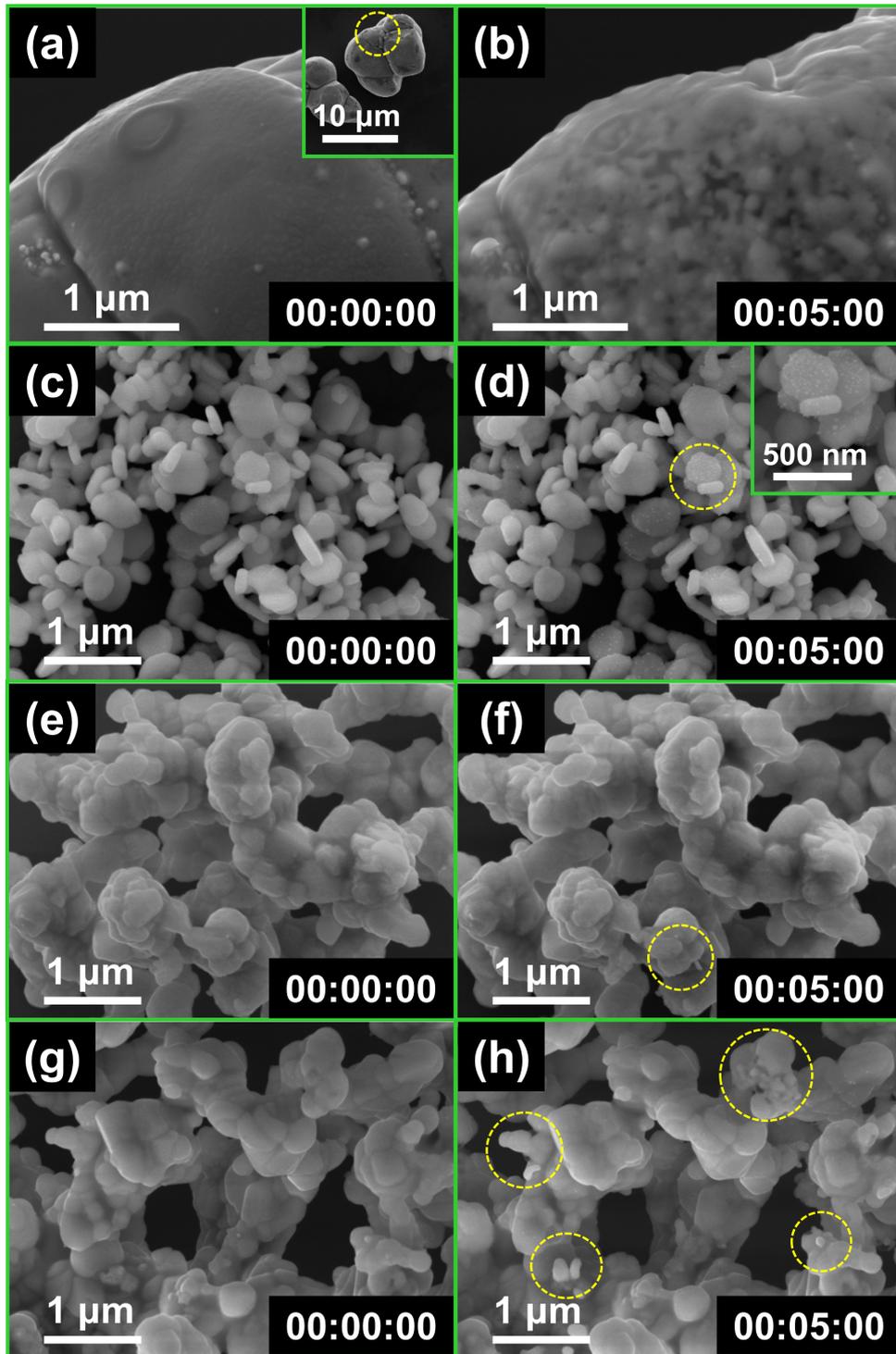


Figura C.7 – Imagens de FEG-SEM das partículas de (a-b) $AgBr$, (c-d) $Ag_4P_2O_7$, e dos compostos (e-f) 10% $AgBr/Ag_4P_2O_7$, (f-g) 20% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ irradiados pelo feixe de elétrons no tempo 0 min e 5 min, respectivamente.

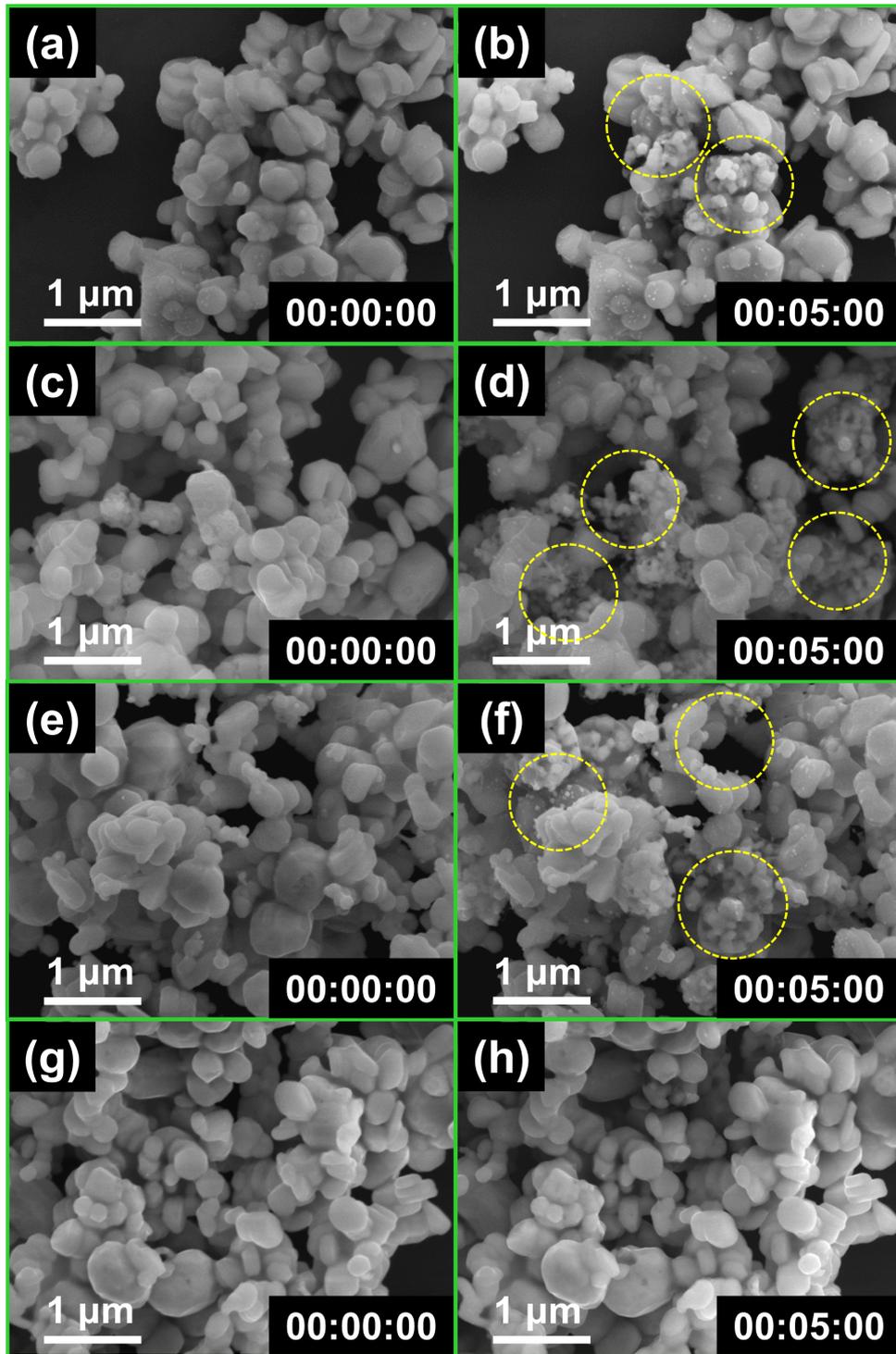


Figura C.8 – Imagens de FEG-SEM das partículas de (a-b) 40%, (c-d) 60%, (e-f) 80% e (g-h) 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ irradiados pelo feixe de elétrons durante 0 min e 5min, respectivamente.

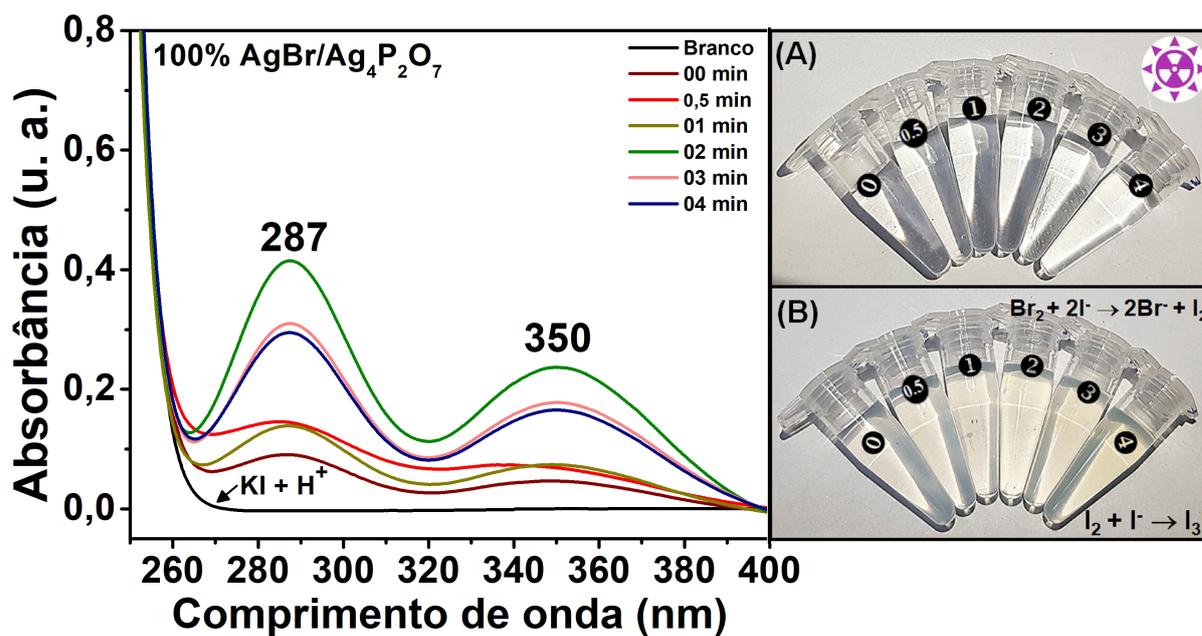


Figura C.9 – Espectros de UV-vis das soluções sobrenadantes resultantes da irradiação do 100% $AgBr/Ag_4P_2O_7$ por luz UV após adição da solução de KI em meio ácido. (A) Alíquotas empregadas no teste de iodo coletadas em função do tempo de exposição a luz UV e (B) depois da adição de KI em meio ácido.

APÊNDICE D – Publicações Científicas

Durante este período de doutorado, pesquisas relativas ao estudo das propriedades ópticas, fotocatalíticas e aspectos morfológicos de materiais semicondutores foram desenvolvidas, resultando na publicação dos artigos em revistas científicas de áreas correlatas, em anexo.



Full length article

Investigation on the photocatalytic performance of $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ microcrystals for the degradation of organic pollutants

Wyllamanney da S. Pereira^a, Cipriano B. Gozzo^a, Elson Longo^a, Edson R. Leite^{a,b},
Júlio C. Sczancoski^{a,*}

^a Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Department of Chemistry, São Carlos, SP, Brazil

^b Brazilian Nanotechnology National Laboratory (LNNano), CNPEM, Campinas, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Silver pyrophosphate
Photocatalysis
Photoluminescence
Organic dyes

ABSTRACT

The silver-based metal oxides have been considered good photocatalysts for the removal of organic dyes in wastewater treatments. In our knowledge, for the first time, the photoluminescence and photocatalytic properties of silver pyrophosphate ($\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$) synthesized by the precipitation method have been investigated. The long- and short-range structural ordering was analyzed by means of X-ray diffraction and, Raman and infrared spectroscopies, respectively. The broadband photoluminescence spectrum revealed a typical profile arising from electronic transitions involving intermediary energy levels in the band gap. The photocatalytic efficiency of $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ was monitored for the degradation of rhodamine B and 6G under ultraviolet light irradiation. The reusability and stability of this material as photocatalyst were checked by recycling tests. Different radical scavengers were introduced into reaction medium to detect the main active species involved in the degradation process of rhodamine 6G. Based on our results, a photodegradation mechanism for this synthetic organic dye by using $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ photocatalyst was proposed in detail.

1. Introduction

The synthetic organic dyes are considered the most important compounds used to add or change the color of something [1]. These compounds have been widely employed in different industrial manufacturing segments, such as: cosmetic formulations [2], textile dyeing [3], food processing [4], leather tanning [5], paper printing [6], and color photography [7] and so on. A critical environmental problem is the inappropriate disposal of dye-containing wastewater generated in the industrial production lines into aquatic environments. As undesirable features, these kinds of dyes are potentially toxic, non-biodegradable or volatile, carcinogenic and mutagenic, bringing harmful risks to human health and irreparable damage to aquatic ecosystems [8–10]. The most traditional and important treatment methods employed to combat and minimize the toxic nature of these compounds are bacterial and fungal discoloration [11,12], membrane separation [13], electrochemical methods [14], coagulation [15] and photocatalysis [16–19]. For many researchers, the photocatalytic degradation is an emerging and efficient technology because it offers effective advantages for wastewater treatments, such as low cost, safe to handle, environmentally friendly reaction conditions, no sludge disposal,

absence of secondary waste [20,21].

The photocatalysis refers to the acceleration of a light-induced reaction due to the presence of a semiconductor (photocatalyst) [22,23]. When the surface of a photocatalyst is exposed to light (energy similar or greater than the band gap energy of the photocatalyst), electrons are promoted from valence band (VB) to conduction band (CB), resulting in the appearance of electron/hole pairs. These charge carriers are available to induce redox activities with the chemical species adsorbed on the photocatalyst. The holes are able to oxidize donor molecules and react with water molecules to produce hydroxyl radicals. In contrast, the electrons react with oxygen to produce superoxide radicals. These free radicals trigger a series of chemical reactions that break down the dye macromolecules into smaller and less harmful substances (mineralization) [24–26]. A fundamental concept is that the photocatalytic efficiency of a semiconductor is dependent on the band gap, effective separation and recombination of photogenerated electron/hole pairs, surface-related adsorption properties, morphological aspects, porosity, chemical stability and reusability in aqueous medium [27–29].

Among the different types of semiconductors employed as photocatalysts, the silver-based metal oxides have demonstrated an excellent photocatalytic response for the degradation of synthetic organic dyes

* Corresponding author.

E-mail address: jcsfisica@gmail.com (J.C. Sczancoski).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.148>

Received 6 April 2019; Received in revised form 5 July 2019; Accepted 16 July 2019

Available online 17 July 2019

0169-4332/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



Morphological aspects and optical properties of $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Wyllamaney da S. Pereira^a, Cipriano B. Gozzo^a, Elson Longo^a, Edson R. Leite^b,
Júlio C. Sczancoski^{a,*}

^a Universidade Federal de São Carlos, Department of Chemistry, São Carlos, SP, Brazil

^b Brazilian Nanotechnology National Laboratory, CNPEM, Campinas, SP, Brazil



ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 March 2019

Received in revised form 6 April 2019

Accepted 9 April 2019

Available online 9 April 2019

Keywords:

Crystal growth

Luminescence

Spectroscopy

Recrystallization

ABSTRACT

The structural, morphological and optical properties of silver pyrophosphate ($\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$) powders were investigated in detail. This material was synthesized by chemical precipitation (CP), conventional hydrothermal and microwave-assisted hydrothermal. The crystallization of hexagonal $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ phase presented a dependence with both temperature and synthesis approach. A system composed of doughnut/hexagonal-shaped microparticles was evidenced for the powders obtained by CP. The hydrothermal treatments modified these particle shapes. Ultraviolet–visible spectra revealed a band gap controlled by indirect electronic transitions. Broadband photoluminescence spectra with maximum emissions in blue region were detected, suggesting the participation of several intermediary energy levels in the band gap.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In Physics, color is defined as a visual sensation received by the brain, as a result from the detection of light interacted (absorbed, reflected and/or transmitted) with an object [1]. The human eyes have capacity of perceiving a small part of the spectrum of electromagnetic waves, i.e., an interval from 380 to 780 nm (visible light spectrum) [2]. Commercially, there is an enormous interest of multinational companies specialized in light-emitting devices of finding new luminescent materials with adjustable visible light emissions for the improvement of lasers, light-emitting diodes, lamps, displays and so on.

In recent years, photoluminescence (PL) emissions of different silver-based semiconductors have been widely studied for these technological purposes [3,4]. However, few studies have been focused on the physical and chemical properties of silver pyrophosphate ($\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$). In our knowing, Takahashi et al. [5] were the first to investigate this oxide by analyzing its ionic conductivity properties. It was only from 1986, when Koizumi et al. [6] published their research on high-pressure polymorphs in $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ single crystals, that the structural features of this material began to be explored [7,8].

In the present study, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ powders were synthesized via different approaches: chemical precipitation (CP), conventional hydrothermal (CH) and microwave-assisted hydrothermal (MH).

The influence of structural and morphological aspects on the PL response at room temperature was also explored.

2. Materials and methods

2.1. Synthesis

Potassium pyrophosphate ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 99%, Aldrich), silver nitrate (AgNO_3 , 99.8%, Vetec) and ammonium hydroxide (NH_4OH , 30%, Synth) were chosen as chemical starting precursors. For the CP reaction, NH_4OH was dripped into 0.02 M AgNO_3 solution heated at 90 °C until a transparent solution formed. Thereafter, 0.025 M $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ solution was added into the previously prepared mixture, which was maintained for 30 min under stirring. The obtained precipitates were centrifuged, washed with deionized water/acetone, and dried at 60 °C for 2 h. This experimental procedure was also adopted in CH and MH, except that after mixing both AgNO_3 and $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ solutions, the resulting solution was immediately transferred into an autoclave (stainless – CH and Teflon – MH). The hydrothermal treatment was performed at 100, 120 and 140 °C for 1 h.

2.2. Characterization

X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded on a XRD-6000 diffractometer (Shimadzu, Japan) with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154184$ nm) by using a scanning scan rate of 0.2°/min and step size of 0.02°. Raman spectra were registered on a Senterra

* Corresponding author.

E-mail address: jcsfjsica@gmail.com (J.C. Sczancoski).

Atomic Diffusion Induced by Electron-Beam Irradiation: An *in Situ* Study of Ag Structures Grown from α -Ag₂WO₄

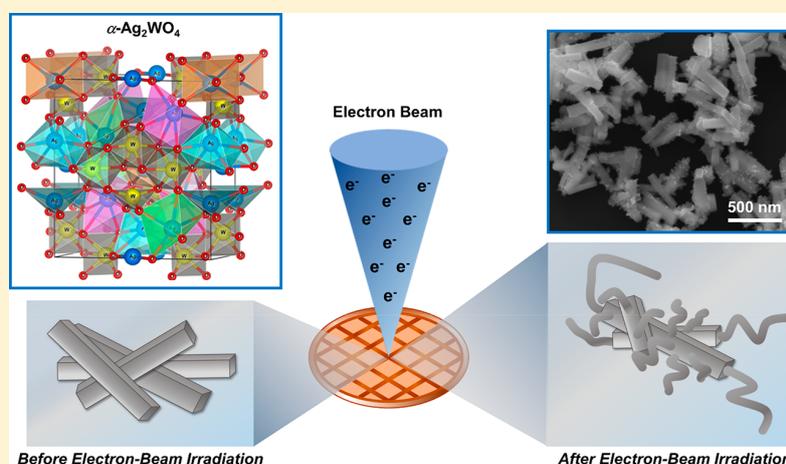
Júlio C. Sczancoski,^{*,†} Santiago Maya-Johson,[‡] Wyllamanny da Silva Pereira,[†] Elson Longo,[†] and Edson R. Leite^{†,§}

[†]Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Department of Chemistry, São Carlos-SP, Brazil

[‡]Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Department of Materials Engineering, São Carlos-SP, Brazil

[§]Brazilian Nanotechnology National Laboratory (LNNano), CNPEM, Campinas-SP, Brazil

Supporting Information



ABSTRACT: In this paper, we investigate the structural and morphological changes caused by the electron-beam irradiation that led to the growth of complex extruded filaments on the surfaces of α -Ag₂WO₄. To provide a complete description of this phenomenon, both scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) were employed in this study. Our experimental results evidenced that the extruded material was able to exhibit growth on different crystallographic faces, depending on the kind of microscope adopted during the electron-beam irradiation. For a more complete analysis, different electron-beam current densities in TEM were used to investigate all *in situ* modifications in the microcrystals. For the first time, besides the metallic silver, the presence of silver oxides (Ag₂O and Ag₃O₄) were detected in the composition of extruded material. The diffusion mechanisms related to morphological modifications in the samples irradiated in SEM and TEM were discussed in detail. The coprecipitation reaction in dimethyl sulfoxide was chosen as the synthetic route, which favored the appearance of rectangular rod-like α -Ag₂WO₄ microcrystals. A growth mechanism was proposed to explain the formation and growth processes of these microcrystals.

1. INTRODUCTION

In recent years, silver-based pure and hybrid materials have attracted considerable attention of several research groups and diverse industrial fields because of the wide variety of technological applications, which include mainly the following: photocatalysts for the degradation of organic pollutants in wastewater,^{1–7} molecular labels in chromogenic reaction for tumor marker detection,⁸ antibacterial/antifungal agents to combat bacteria/fungi responsible for some infectious diseases harmful to human health,^{9–12} photoelectrochemical semiconductors to produce hydrogen via water splitting,^{13–16} substrates in surface-enhanced Raman scattering analysis for the detection of molecules in complex matrices,¹⁷ and so on.

Currently, one of the most promising silver-based materials for these multifunctional purposes is the silver tungstate (Ag₂WO₄).^{18–20} According to a study carried out by van den Berg et al.,²¹ this tungstate has three polymorphic forms: (a) orthorhombic phase (α) with space group *Pn2n* (thermodynamically stable), (b) hexagonal phase (β) with space group *P6₃/m* (metastable), and (c) cubic spinel-type phase (γ) with space group *Fd3m* (metastable). Besides polymorphism, another amazing behavior verified in these tungstates is the complex growth of silver (Ag) filaments emerging from the

Received: July 16, 2018

Revised: November 7, 2018

Published: November 29, 2018



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc

Full Length Article

Influence of Cu substitution on the structural ordering, photocatalytic activity and photoluminescence emission of $\text{Ag}_{3-2x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ powders



Wyllamanney da S. Pereira^a, Júlio C. Sczancoski^{a,*}, Yormary N.C. Calderon^b, Valmor R. Mastelaro^b, Gleice Botelho^c, Thales R. Machado^a, Edson R. Leite^a, Elson Longo^a

^a Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Departamento de Química, São Carlos, SP, Brazil

^b Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, SP, Brazil

^c Universidade Federal do Tocantins (UFT), Química Ambiental, Gurupi, TO, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 September 2017

Revised 19 December 2017

Accepted 21 December 2017

Available online 12 January 2018

Keywords:

Silver phosphate

Photocatalysis

Photoluminescence

Optical properties

ABSTRACT

Materials presenting high photocatalytic performance and interesting photoluminescence emissions are promising candidates for photodegradation of organic pollutants discharged into natural waters as well as for development of new electro-optical devices, respectively. In this study, $\text{Ag}_{3-2x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.04$ and 0.08) powders were synthesized by the precipitation method. The long- and short-range structural ordering was affected when the copper (Cu) content was increased in the lattice, as identified by X-ray diffraction patterns, Fourier transform infrared spectroscopy and Raman spectroscopy, respectively. The field emission scanning electron microscope and transmission electron microscope revealed a particle system composed of irregular spherical-like microcrystals. The presence of Cu as well as its real amount in the samples were confirmed by means of X-ray photoelectron spectroscopy and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, respectively. On increasing Cu level, a slight variation was noted on the photocatalytic activity of $\text{Ag}_{3-2x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ powders for degradation of rhodamine B under visible light irradiation. A photodegradation mechanism was proposed in details. The photoluminescence emissions were explained by electronic transitions involving intermediary energy levels in the band gap. The origin these energy levels was related to defects caused by the substitution of Ag by Cu in the crystalline structure.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

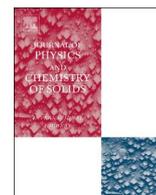
Currently, the environmental problems have been considered one of the main concerns of the modern community, especially when it comes to water contamination. In this context, the organic dyes and pigments commonly used in the production line of some specific industries (textiles, leather, cosmetics, paper, etc.) have been discharged as untreated effluents into natural water resources or wastewater systems. These chemical substances are categorized as nature aggressor agents due to their high levels of toxicity and potential mutagenic and carcinogenic effects, resulting in serious risks to human health and severe impacts on ecosystems [1–4]. In particular, the textile industries are the largest consumer of organic dyes, presenting an annual production estimated at around 700,000 metric tonnes. However, 10–25% of these textile dyes are lost during the dyeing process, and 2–20% are incorrectly discharged as aqueous effluents without any treatment process [5,6]. A well-known indus-

trial dye is Rhodamine B (RhB) (also commercially called Basic Violet 10), which is widely employed for the dyeing of cotton, weed, and clothes as well as in the preparation of ballpoint pen inks and stamp pad inks, and so on [7,8]. RhB is a non-volatile toxic substance and highly soluble in water, methanol and ethanol; hence, if swallowed by humans or animals, this dye causes serious irritations to the skin, eyes and respiratory system [9–11].

Due to increasing uncontrolled situation regarding the contamination of natural water sources, an international race has been motivated by scientists and environmentalists in order to find alternative solutions to prevent or minimize this grave global problem. Focused on this purpose, several treatment techniques based on biological, physico-chemical and photochemical processes have been developed over the years, for example, anaerobic/aerobic treatments [12], fungal discoloration [13], membrane separation [14], adsorption method [15], coagulation process [16], Fenton degradation [17], photocatalysis [18–20], and so on. Among all these different methods and from a practical point of view, the semiconductor-based photocatalytic degradation (PD) is an attractive route because of its important advantages, including low cost, easy to handle, reaction induced by visible or ultraviolet

* Corresponding author.

E-mail address: jcsfisa@gmail.com (J.C. Sczancoski).



An experimental and theoretical investigation on the optical and photocatalytic properties of ZnS nanoparticles



F.A. La Porta^{a,*}, A.E. Nogueira^b, Lourdes Gracia^c, W.S. Pereira^b, G. Botelho^b, T.A. Mulinari^d, Juan Andrés^c, E. Longo^d

^a Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Brazil

^b Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brazil

^c Department of Analytical and Physical Chemistry, Univerisat Jaume I, Castelló de la Plana, Spain

^d Instituto de Química, Universidade Estadual, Paulista, Araraquara, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

ZnS
Nanoparticles
Microwave-assisted solvothermal method
DFT
Photocatalysis
Photoluminescence

ABSTRACT

From the viewpoints of materials chemistry and physical chemistry, crystal structure directly determines the electronic structure and furthermore their optical and photocatalytic properties. Zinc sulfide (ZnS) nanoparticles (NPs) with tunable photoluminescence (PL) emission and high photocatalytic activity have been obtained by means of a microwave-assisted solvothermal (MAS) method using different precursors (i.e., zinc nitrate (ZN), zinc chloride (ZC), or zinc acetate (ZA)). The morphologies, optical properties, and electronic structures of the as-synthesized ZnS NPs were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Brunauer–Emmett–Teller (BET) isotherms for N₂ adsorption/desorption processes, diffuse reflectance spectroscopy (DRS), PL measurements and theoretical calculations. Density functional theory calculations were used to determine the geometries and electronic properties of bulk wurtzite (WZ) ZnS NPs and their (0001), (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), and (10 $\bar{1}$ 2) surfaces. The dependence of the PL emission behavior of ZnS NPs on the precursor was elucidated by examining the energy band structure and density of states. The method for degradation of Rhodamine B (RhB) was used as a probe reaction to investigate the photocatalytic activity of the as-synthesized ZnS NPs under UV light irradiation. The PL behavior as well as photocatalytic activities of ZnS NPs were attributed to specific features of the structural and electronic structures. Increased photocatalytic degradation was observed for samples synthesized using different precursors in the following order: ZA < ZC < ZN. These results indicated that samples synthesized with ZN present a greater percentage of exposed (0001) surface than those synthesized with the ZC and ZA. Furthermore, the possible photodegradation mechanism of the as-prepared ZnS NPs were also briefly discussed.

1. Introduction

The interest in ZnS NPs has increase mainly because of their unique properties and enormous potential in emerging technologies ranging from optoelectronic luminescent devices to photocatalysis [1–8]. It is known that bulk ZnS is an important binary semiconductor with a direct, wide bandgap (~3.6 eV), high refraction index, and high transmittance in the visible range [9,10]. A variety of synthetic strategies has been used to obtain ZnS crystals with a superior control of their physical characteristics (e.g., sizes, well-defined morphologies, and compositions), including hot injection [11,12], solid state reaction [13], thermal decomposition [14], co-precipitation [15,16], hydro/solvothermal method [13,17–21] and son on. *On the other hand, the doping with impurities in ZnS NPs can display an increased efficiency*

in heterogeneous catalysis process, as well as in its optical properties [22–24]. However, despite recent advances in the chemical methods of synthesis, it is mandatory to conduct improvements with respect the existing synthetic methods in order to develop more efficient and environmentally friendly methods that allow the ability to synthesize these new complex materials with various functionalities and desired properties, as basis for the future development of new technologies at the nanoscale. In this context, more recently, our research group has employed the microwave-assisted solvothermal (MAS) method as a promising strategy to obtain ZnS crystals at shortened reaction times, low-temperatures and, ultimately, cleanness reactions compared to conventional routes [4,9,21,25]. Hence, there is one large interest in the development of the novel NPs based on ZnS with its tailored surfaces exposed to a variety of technological applications at the

* Corresponding author.

E-mail addresses: felipe_laporta@yahoo.com.br, felipelaporta@utfper.edu.br (F.A. La Porta).



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2016, 18, 21966

Effects of chemical substitution on the structural and optical properties of α - $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.08$) solid solutions†

Wyllamanney da Silva Pereira,^a Mateus Meneghetti Ferrer,^b Gleice Botelho,^a Lourdes Gracia,^c Içamira Costa Nogueira,^d Ivo Mateus Pinatti,^a Ieda Lúcia Viana Rosa,^a Felipe de Almeida La Porta,^e Juan Andrés^c and Elson Longo^{*f}

In this work, we investigated the effects of chemical substitution on the structural, electronic, and optical properties of α - $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.08$) solid solutions prepared by a facile microwave-assisted hydrothermal method. The results showed that the increase of Ni concentration in α - Ag_2WO_4 microcrystals as a host matrix caused a morphological transformation and a shift of the electronic and optical properties. Based on first principles calculations and using Wulff's construction, particle shapes and their transformations in α - Ag_2WO_4 and α - $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ can be affected by controlling the ratios of surface energy values between the different facets. In addition, theoretical calculations revealed that Ni substitution in α - Ag_2WO_4 is more favorable in the Ag_2 and Ag_4 positions, in which the local coordination of Ag atoms corresponds to clusters with coordination numbers of seven and four, respectively. This behavior could be related to the degree of medium-range structural disorder in α - $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ crystals. The experimental results were correlated with theoretical simulations to achieve a deeper understanding of the relationship between morphology and properties. These results provide the basis for a rational design for the compositional modulation of structural and optical properties.

Received 26th January 2016,
Accepted 27th June 2016

DOI: 10.1039/c6cp00575f

www.rsc.org/pccp

1. Introduction

Silver tungstate (Ag_2WO_4) based materials have been the subject of extensive research because of their excellent applications in different branches of science and technology, such as sensors, catalysts, bactericides, and photoluminescence.^{1–18} Their excellent properties can be attributed to the flexibility of W and Ag in adopting the $[\text{WO}_6]$ and $[\text{AgO}_n]$ ($n = 2, 4, 6,$ and 7) coordination

modes, which can be linked further by other polyhedra to form three-dimensional structures.^{2,9,19,20}

Notably, bulk Ag_2WO_4 can be found in three main phases: α -orthorhombic (with space group $Pn2n$), β -hexagonal (with space group $P63/m$), and γ -cubic (with space group $Fd3m$);²¹ under ambient conditions, α - Ag_2WO_4 is the most stable polymorph.^{8,21,22} In this context, well-defined α - Ag_2WO_4 crystals with various morphologies and sizes have been successfully synthesized using a variety of methods.^{2,21,23} However, less attention has been devoted to α - Ag_2WO_4 crystals doped with different types of impurities.²⁴ Generally, successful doping requires substituent and host ions with comparable ionic radii and charges, allowing only a small disturbance in the crystal framework. This has been achieved in α - Ag_2WO_4 , whose crystal structure is extremely flexible. The main purpose is to introduce additional bands and energy levels inside the intrinsic band gap, and thereby significantly change the electronic properties. Therefore, the rational control of the synthesis of solid solutions based on α - Ag_2WO_4 crystals has become a challenge, as it represents an important step in the development of new technologies based on α - Ag_2WO_4 materials.

Herein, for the first time, we report the facile synthesis of α - $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.08$) microcrystal solid solutions by

^a INCTMN-UFSCar, Universidade Federal de São Carlos, P.O. Box 676, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil. E-mail: wyllamanneysp@gmail.com, gleice.lorena@gmail.com, ivopinatti@hotmail.com, ilvrosa@ufscar.br

^b Grupo de Modelagem e Simulação Molecular, INCTMN-UNESP, São Paulo State University, Bauru, SP CEP 17033-360, Brazil. E-mail: mmferrer@yahoo.com.br

^c Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I (UJI), Castelló 12071, Spain. E-mail: lgracia@qfa.uji.es, andres@qfa.uji.es

^d Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), PPGEM, São Luís, MA, Brazil. E-mail: isamiracosta@gmail.com

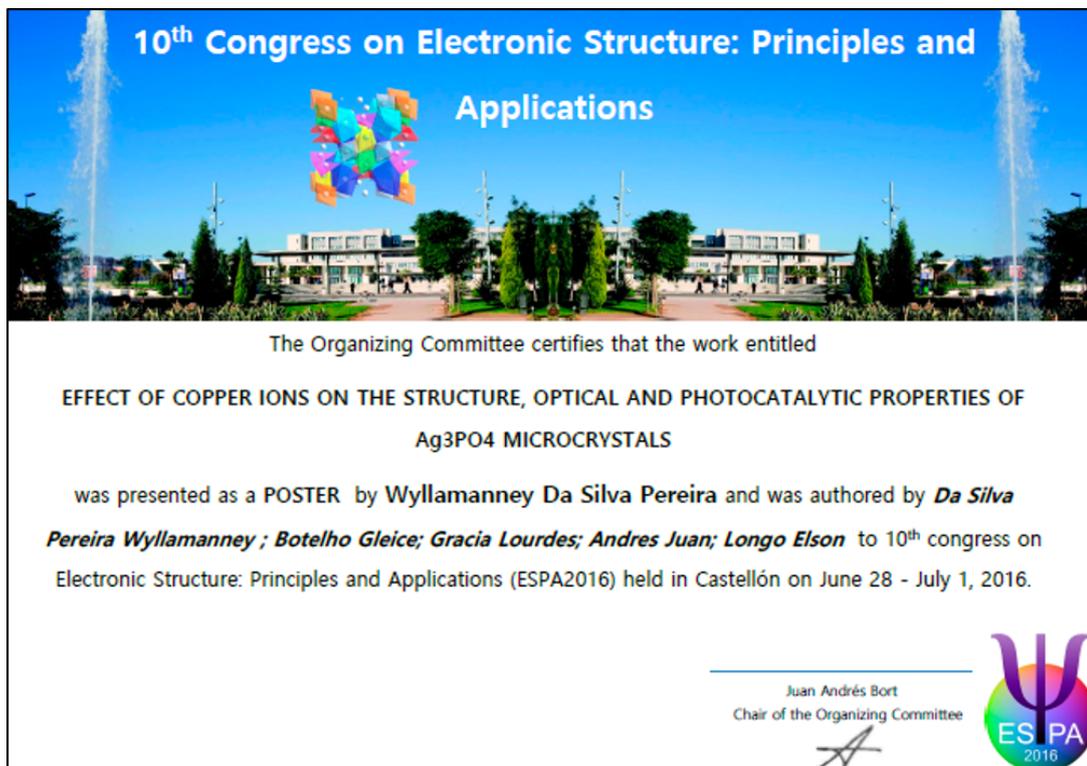
^e Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), PO Box 3131, 86036-370, Londrina/PR, Brazil. E-mail: felipe_laporta@yahoo.com.br

^f INCTMN-UNESP, Universidade Estadual Paulista, P.O. Box 355, CEP 14801-907 Araraquara, SP, Brazil. E-mail: elson.liec@gmail.com

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c6cp00575f

APÊNDICE E – Apresentação de Trabalhos em Eventos Científicos





Referências

- 1 SANT'ANNA, V. et al. Tracking bioactive compounds with colour changes in foods - a review. *Dyes Pigm.*, Elsevier, v. 98, n. 3, p. 601–608, 2013.
- 2 LAWLESS, H. T.; HEYMANN, H. *Sensory evaluation of food: principles and practices*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010.
- 3 KRIPPNER, S. *Cave Paintings and the Human Spirit: The Origin of Creativity and Belief*. [S.l.]: Taylor & Francis, 2010.
- 4 BURKINSHAW, S. M. Colour in relation to dentistry. fundamentals of colour science. *Br. Dent. J.*, Nature Publishing Group, v. 196, n. 1, p. 33, 2004.
- 5 WEI, S.; MA, Q.; SCHREINER, M. Scientific investigation of the paint and adhesive materials used in the western han dynasty polychromy terracotta army, qingzhou, china. *J. Archaeol Sci.*, Elsevier, v. 39, n. 5, p. 1628–1633, 2012.
- 6 BERKE, H. The invention of blue and purple pigments in ancient times. *Chem Soc Rev.*, Royal Society of Chemistry, v. 36, n. 1, p. 15–30, 2007.
- 7 SHORTLAND, A. J. The use and origin of antimonate colorants in early egyptian glass. *Archaeometry*, Wiley Online Library, v. 44, n. 4, p. 517–530, 2002.
- 8 COLOMBAN, P. The destructive/non-destructive identification of enameled pottery, glass artifacts and associated pigments - a brief overview. In: MULTIDISCIPLINARY DIGITAL PUBLISHING INSTITUTE. *Arts*. [S.l.], 2013. v. 2, n. 3, p. 77–110.
- 9 JOOST-GAUGIER, C. L. *Italian Renaissance Art: Understanding its Meaning*. [S.l.]: Wiley, 2012.
- 10 PAOLETTI, J. T.; RADKE, G. M. *Art in Renaissance Italy*. [S.l.]: Laurence King Publishing, 2005.
- 11 COLE, B. *The Renaissance Artist at Work: From Pisano to Titian*. [S.l.]: Routledge, 2018.

- 12 SPENCE, C.; PIQUERAS-FISZMAN, B. Food color and its impact on taste/flavor perception. In: *Multisensory Flavor Perception*. [S.l.]: Elsevier, 2016. p. 107–132.
- 13 SPENCE, C. Background colour & its impact on food perception & behaviour. *Food Qual. Prefer.*, Elsevier, 2018.
- 14 CUNNINGHAM, M. K. The value of color research in brand strategy. *Open Journal of Social Sciences*, Scientific Research Publishing, v. 5, n. 12, p. 186, 2017.
- 15 KUMAR, J. S. The psychology of colour influences consumers' buying behaviour - a diagnostic study. *Ushus - Journal of Business Management*, v. 16, n. 4, p. 1–13, 2017.
- 16 SINGH, S. Impact of color on marketing. *Management Decision*, Emerald Group Publishing Limited, v. 44, n. 6, p. 783–789, 2006.
- 17 SLIBURYTE, L.; SKERYTE, I. What we know about consumers' color perception. *Procedia Soc. Behav. Sci.*, Elsevier, v. 156, p. 468–472, 2014.
- 18 BAKER, D. E. *Use of color on pharmaceutical labels and packaging*. [S.l.]: SAGE Publications Sage CA: Los Angeles, C A, 2005.
- 19 ROULLET, B.; DROULERS, O. Pharmaceutical packaging color and drug expectancy. *ACR North American Advances*, 2005.
- 20 PHILLIPS, R. W. Optically variable films, pigments, and inks. In: INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICS AND PHOTONICS. *Optical Thin Films III: New Developments*. [S.l.], 1990. v. 1323, p. 98–110.
- 21 HARDWICK, B. et al. Advanced materials for banknote applications. *Adv. Mat.*, Wiley Online Library, v. 13, n. 12-13, p. 980–984, 2001.
- 22 MUTANEN, J.; JAASKELAINEN, T.; PARKKINEN, J. P. S. Luminescent security properties of banknotes. In: SOCIETY FOR IMAGING SCIENCE & TECHNOLOGY. *IS AND TS PICS CONFERENCE*. [S.l.], 2003. p. 421–424.
- 23 HOYO-MELENDEZ, J. M. del et al. A multi-technique approach for detecting and evaluating material inconsistencies in historical banknotes. *Forensic Sci. Int.*, Elsevier, v. 266, p. 329–337, 2016.

- 24 LIU, J. et al. A review of stability enhanced luminescent materials: fabrication and optoelectronic applications. *J. Mat. Chem. C*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 17, p. 4934–4955, 2019.
- 25 MALACARA, D. Color vision and colorimetry: theory and applications. In: SPIE BELLINGHAM, W A. [S.l.], 2011.
- 26 DELGADO-VARGAS, F.; PAREDES-LOPEZ, O. *Natural colorants for food and nutraceutical uses*. [S.l.]: CRC press, 2002.
- 27 GURSES, A. et al. Dyes and pigments: their structure and properties. In: *Dyes and Pigments*. [S.l.]: Springer, 2016. p. 13–29.
- 28 GREGORY, P. Dyes versus pigments: The truth. *Recent Progress in Ink Jet Technologies*, p. 276–278, 1996.
- 29 SANTOS, C. dos et al. Color and fastness of natural dyes encapsulated by a sol-gel process for dyeing natural and synthetic fibers. *J. Sol Gel Sci. Techn.*, Springer, p. 1–14, 2018.
- 30 SHAHID, M.; MOHAMMAD, F. et al. Recent advancements in natural dye applications: a review. *J. Clean. Prod.*, Elsevier, v. 53, p. 310–331, 2013.
- 31 YUSUF, M.; SHABBIR, M.; MOHAMMAD, F. Natural colorants: Historical, processing and sustainable prospects. *Nat. Prod. Bioprospect.*, Springer, v. 7, n. 1, p. 123–145, 2017.
- 32 SIVAKUMAR, V.; VIJAEESWARRI, J.; ANNA, J. L. Effective natural dye extraction from different plant materials using ultrasound. *Ind. Crops. Prod.*, Elsevier, v. 33, n. 1, p. 116–122, 2011.
- 33 CHEQUER, F. M. D. et al. Textile dyes: dyeing process and environmental impact. In: *Eco-friendly textile dyeing and finishing*. [S.l.]: InTech, 2013.
- 34 FORGACS, E.; CSERHATI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.*, Elsevier, v. 30, n. 7, p. 953–971, 2004.
- 35 WARING, D. R. *Heterocyclic dyes and pigments*. Elsevier, 1984.
- 36 GARG, V. K. Green chemistry for dyes removal from wastewater. *Green Process. Synth.*, De Gruyter, v. 4, n. 6, p. 507–508, 2015.

- 37 NAGENDRAPPA, G. Sir william henry perkin: the man and his 'mauve'. *Resonance*, Springer, v. 15, n. 9, p. 779–793, 2010.
- 38 ROSE, R. E. Growth of the dyestuffs industry: The application of science to art. *J. Chem. Educ.*, ACS Publications, v. 3, n. 9, p. 973, 1926.
- 39 SINGH, R. L.; SINGH, P. K.; SINGH, R. P. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes - a review. *Int. Biodeterioration Biodegrad.*, Elsevier, v. 104, p. 21–31, 2015.
- 40 ALI, H. Biodegradation of synthetic dyes - a review. *Water, Air, & Soil Pollut.*, Springer, v. 213, n. 1-4, p. 251–273, 2010.
- 41 MARIUZZO, P. Diferenciacao do produto: estrategia da industria textil para enfrentar a concorrancia estrangeira. *Inovacao Uniemp*, SciELO Brasil, v. 3, n. 3, p. 6–9, 2007.
- 42 CARMEN, Z.; DANIELA, S. Textile organic dyes - characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents - a critical overview. In: INTECH. *Organic pollutants ten years after the Stockholm convention-environmental and analytical update*. [S.l.], 2012.
- 43 SHI, W. Y. et al. Removal of dye from textile dyeing wastewater by using oxidized multiwalled carbon nanotubes. In: TRANS TECH PUBL. *Adv. Mat. Res.* [S.l.], 2012. v. 343, p. 193–198.
- 44 HASSAAN, M. A.; NEMR, A. E. Health and environmental impacts of dyes: Mini review. *Am. J. Environ. Engineer.*, Science Publishing Group, v. 1, n. 3, p. 64–67, 2017.
- 45 MARTINS, F. M.; MARQUES, R. S. Estudo de captacao e aproveitamento de agua da chuva na escola de ensino basico general osvaldo pinto da veiga de capivari de baixo-sc. *Engenharia Civil - Tubarao*, 2017.
- 46 GUARATINI, C. C.; ZANONI, M. V. B. Corantes texteis. *Quim. Nova*, SciELO Brasil, p. 71–78, 2000.
- 47 ROY, D. C. et al. Biodegradation of crystal violet dye by bacteria isolated from textile industry effluents. *PeerJ*, PeerJ Inc., v. 6, p. e5015, 2018.

- 48 MOLINARI, R. et al. Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor. *Chem. Eng. Process.*, Elsevier, v. 43, n. 9, p. 1103–1114, 2004.
- 49 SALAZAR, R. et al. Electrochemical degradation of industrial textile dye disperse yellow 3: Role of electrocatalytic material and experimental conditions on the catalytic production of oxidants and oxidation pathway. *Chemosphere*, Elsevier, v. 198, p. 21–29, 2018.
- 50 LAU, Y. Y. et al. Degradation of cationic and anionic dyes in coagulation-flocculation process using bi-functionalized silica hybrid with aluminum-ferric as auxiliary agent. *RSC Adv.*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 43, p. 34206–34215, 2015.
- 51 ZHAO, J. et al. Hydrothermal syntheses of silver phosphate nanostructures and their photocatalytic performance for organic pollutant degradation. *Cryst. Res. Technol.*, Wiley Online Library, v. 49, n. 12, p. 975–981, 2014.
- 52 MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Appl. Catal. B: Environ.*, Elsevier, v. 87, n. 3-4, p. 105–145, 2009.
- 53 SARAVANAN, R.; GRACIA, F.; STEPHEN, A. Basic principles, mechanism, and challenges of photocatalysis. In: *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis*. [S.l.]: Springer, 2017. p. 19–40.
- 54 BOYJOO, Y. et al. A review on photocatalysis for air treatment: from catalyst development to reactor design. *Chem. Eng. J.*, Elsevier, v. 310, p. 537–559, 2017.
- 55 SUN, M. et al. A facile synthesis of visible-light driven rod-on-rod like $\alpha - FeOOH/\alpha - AgVO_3$ nanocomposite as greatly enhanced photocatalyst for degradation of rhodamine b. *Catalysts*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 9, p. 392, 2018.
- 56 BOTELHO, G. et al. Photoluminescence and photocatalytic properties of Ag_3PO_4 microcrystals: an experimental and theoretical investigation. *ChemPlusChem*, Wiley Online Library, v. 81, n. 2, p. 202–212, 2016.
- 57 ZHANG, S.; ZHANG, S.; SONG, L. Super-high activity of Bi^{3+} doped Ag_3PO_4 and enhanced photocatalytic mechanism. *Appl. Catal. B Environ.*, Elsevier, v. 152, p. 129–139, 2014.

- 58 WANG, W.-S. et al. Heterostructured $Ag_3PO_4/AgBr/Ag$ plasmonic photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 8, p. 3315–3321, 2013.
- 59 WANG, D. et al. AgBr nanoparticles decorated $BiPO_4$ microrod: a novel p-n heterojunction with enhanced photocatalytic activities. *RSC Adv.*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 89, p. 72830–72840, 2015.
- 60 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, v. 238, p. 37–38, 1972.
- 61 FA, W. et al. Ag_3PO_4/Ag_2CO_3 p-n heterojunction composites with enhanced photocatalytic activity under visible light. *Chinese J. Catal.*, v. 36, p. 2186–2193, 2015.
- 62 CHAI, Y. et al. A novel visible light-driven $Ag_3PO_4/SBA - 15$ nanocomposite: Preparation and application in the photo-degradation of pollutants. *Appl. Surf. Sci.*, v. 324, p. 212–220, 2015.
- 63 LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; JR, J. T. Y. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.*, ACS Publications, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.
- 64 GRATZEL, M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 414, n. 6861, p. 338, 2001.
- 65 OUYANG, S.; YE, J. $\beta-AgAl_{1-x}Ga_xO_2$ solid-solution photocatalysts: Continuous modulation of electronic structure toward high-performance visible-light photoactivity. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 133, n. 20, p. 7757–7763, 2011.
- 66 TONG, H. et al. Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges. *Adv. Mat.*, v. 24, p. 229–251, 2012.
- 67 CHEN, X.; BURDA, C. The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO_2 nanomaterials. *J. Am. Chem. Soc.*, ACS Publications, v. 130, n. 15, p. 5018–5019, 2008.
- 68 ZHANG, X. et al. Plasmonic photocatalysis. *Rep. Prog. Phys.*, IOP Publishing, v. 76, n. 4, p. 046401, 2013.
- 69 HOU, W.; CRONIN, S. B. A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis. *Adv. Funct. Mater.*, v. 23, p. 1612–1619, 2013.

- 70 MAHMOUD, M. A.; QIAN, W.; EL-SAYED, M. A. Following charge separation on the nanoscale in $Cu_2O - Au$ nanoframe hollow nanoparticles. *Nano Lett.*, v. 11, p. 3285–3289, 2011.
- 71 HU, C. et al. Plasmon-induced photodegradation of toxic pollutants with $Ag - AgI/Al_2O_3$ under visible-light irradiation. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 132, p. 857–862, 2010.
- 72 CUSHING, S. K. et al. Photocatalytic activity enhanced by plasmonic resonant energy transfer from metal to semiconductor. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 36, p. 15033–15041, 2012.
- 73 CAO, J. et al. Visible light photocatalytic activity enhancement and mechanism of $AgBr/Ag_3PO_4$ hybrids for degradation of methyl orange. *J. Hazard. Mater.*, v. 217–218, p. 107–115, 2012.
- 74 HUANG, G.-F. et al. Semiconductor photocatalyst: Possibilities and challenges. *J. Nanomater.*, v. 2013, p. 1–8, 2013.
- 75 LUCENA, P. de et al. Fotoluminescencia em materiais com desordem estrutural. *Ceramica*, v. 50, n. 314, p. 138, 2004.
- 76 HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI. *Symmetry and Spectroscopy*. [S.l.]: New York, Dover Publications, 1989.
- 77 YI, Z.; WITHERS, R. L.; LIU, Y. A two-step approach towards solar-driven water splitting. *Electrochem Commun.*, v. 13, p. 28–30, 2011.
- 78 KUMAR, S.; SURENDAR, T.; SHANKAR, V. Template-free and eco-friendly synthesis of hierarchical Ag_3PO_4 microcrystals with sharp corners and edges for enhanced photocatalytic activity under visible light. *Mat. Lett.*, v. 123, p. 172–175, 2014.
- 79 HELMHOLZ, L. The crystal structure of silver phosphate. *J. Chem. Phys.*, v. 4, p. 316–322, 1936.
- 80 BOTELHO, G. et al. Experimental and theoretical study on the structure, optical properties, and growth of metallic silver nanostructures in Ag_3PO_4 . *J. Phys. Chem. C*, ACS Publications, v. 119, n. 11, p. 6293–6306, 2015.
- 81 YI, Z. et al. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. *Nat. Mater.*, v. 9, p. 559–564, 2010.

- 82 UMEZAWA, N.; SHUXIN, O.; YE, J. Theoretical study of high photocatalytic performance of Ag_3PO_4 . *Phys. Rev. B*, v. 83, p. 035202, 2011.
- 83 GUO, X. et al. Controlled synthesis and photocatalytic properties of Ag_3PO_4 microcrystals. *J. Alloys Compd.*, v. 619, p. 293–297, 2015.
- 84 AMORNPIITOKSUK, P.; SUWANBOON, S. Photocatalytic decolorization of methylene blue dye by $Ag_3PO_4 - AgX$ ($X = Cl-, Br-$ and $I-$) under visible light. *Adv. Powder Technol.*, v. 25, n. 3, p. 1026–1030, 2014.
- 85 BI, Y. et al. Facile synthesis of rhombic dodecahedral AgX/Ag_3PO_4 ($X = Cl, Br, I$) heterocrystals with enhanced photocatalytic properties and stabilities. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 13, n. 21, p. 10071–10075, 2011.
- 86 GONDAL, M. A. et al. Enhanced photoactivity on Ag/Ag_3PO_4 composites by plasmonic effect. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 392, p. 325–330, 2013.
- 87 LIU, T.; DAI, Y.; CHEN, X. Hydrothermal synthesis of $CMSs - Ag_3PO_4$ core-shell composite with enhanced photocatalytic activity. *Mat. Lett.*, v. 161, p. 678–681, 2015.
- 88 YAO, Y. R. et al. Synthesis of core-shell nanostructured magnetic photocatalyst $Fe_3O_4 - SiO_2 - Ag_3PO_4$ with excellent visible-light-responding photocatalytic activity. *J. Nanopart. Res.*, v. 16, n. 11, p. 1–10, 2014.
- 89 WANG, P.-Q. et al. Ag_2O/Ag_3PO_4 heterostructures: highly efficient and stable visible-light-induced photocatalyst for degradation of methyl orange and phenol. *Micro Nano Lett.*, v. 8, n. 7, p. 340–344, 2013.
- 90 WANG, Y.; WANG, K.; WANG, X. Preparation of $Ag_3PO_4/Ni_3(PO_4)_2$ hetero-composites by cation exchange reaction and its enhancing photocatalytic performance. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 466, p. 178–185, 2016.
- 91 LIANG, Q. et al. Enhanced photocatalytic activity and structural stability by hybridizing Ag_3PO_4 nanospheres with graphene oxide sheets. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 14, n. 45, p. 15657–15665, 2012.

- 92 PHURUANGRAT, A. et al. Preparation of $LaPO_4$ nanowires with high aspect ratio by a facile hydrothermal method and their photoluminescence. *Res. Chem. Intermediat.*, v. 39, n. 3, p. 1363–1371, 2013.
- 93 GUAN, M. et al. A host crystal for the rare-earth ion dopants: synthesis of pure and Ln -doped urchinlike $BiPO_4$ structure and its photoluminescence. *Cryst. Growth Des.*, v. 8, n. 8, p. 2694–2697, 2008.
- 94 WU, C.; WANG, Y. Study of excitation spectra of $ZrP_2O_7 : Tb$ in vacuum ultraviolet region. *Mater. Lett.*, v. 61, n. 28, p. 5037–5039, 2007.
- 95 TAKAHASHI, T.; IKEDA, S.; YAMAMOTO, O. Solid-state ionics solids with high ionic conductivity in the systems silver iodide-silver oxyacid salts. *J. Electrochem. Soc.*, The Electrochemical Society, v. 119, n. 4, p. 477–482, 1972.
- 96 YAMADA, T.; KOIZUMI, H. Czochralski growth of $Ag_4P_2O_7$. *J. Cryst. Growth.*, v. 64, p. 558–562, 1983.
- 97 KOIZUMI, H. et al. High-pressure polymorph of silver pyrophosphate $Ag_4P_2O_7$. *Mat. Res. Bull.*, v. 21, p. 817–821, 1986.
- 98 SONG, L. et al. Synthesis of $AgBr/Ag_4P_2O_7$ composite photocatalyst and enhanced photocatalytic performance. *Mat. Sci. Eng. B*, Elsevier, v. 189, p. 70–75, 2014.
- 99 QIU, L. et al. Construction of $Ag_3PO_4/Ag_4P_2O_7$ nanospheres sensitized hierarchical titanium dioxide nanotube mesh for photoelectrocatalytic degradation of methylene blue. *Sep. Purif. Technol.*, Elsevier, v. 215, p. 619–624, 2019.
- 100 BROWN, T. L. et al. *Chemistry: the central science*. [S.l.]: Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1994.
- 101 KATSUMATA, H. et al. AgI/Ag_3PO_4 hybrids with highly efficient visible-light driven photocatalytic activity. *Mat. Res. Bull.*, Elsevier, v. 63, p. 116–122, 2015.
- 102 SURYANARAYANA; CHALLAPALLI; NORTON, M. G. *X ray diffraction: a practical approach*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- 103 ALEXANDER, L.; KLUG, H. P. Determination of crystallite size with the X ray spectrometer. *J. Appl. Phys.*, v. 21, p. 137–142, 1950.

- 104 SAKATA, M.; COOPER, M. J. Qualitative phase analysis using the Rietveld method. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 21, p. 86, 1988.
- 105 SAKATA, M.; COOPER, M. J. An analysis of the Rietveld profile refinement method. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 12, p. 554, 1979.
- 106 TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 34, p. 210–213, 2001.
- 107 HOFMANN, S. *Auger and X ray photoelectron spectroscopy in materials science: a user-oriented guide*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012, 2012.
- 108 SCZANCOSKI, J. C. *Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de SrMoO₄ processados em sistemas hidrotérmicos*. Tese — Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 2011.
- 109 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Fundamentals of materials science and engineering : an integrated approach*. [S.l.]: Wiley, 2012.
- 110 EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica*. [S.l.]: Rio de Janeiro, 2001.
- 111 FORCHINI, M. *Síntese e determinação da afinidade eletrônica, potencial de ionização e energia de banda proibida de polímeros eletroluminescentes*. Dissertação — Universidade de São Paulo- USP, 2004.
- 112 LONGO, V. M. *Estudo teórico e experimental da propriedade fotoluminescente das perovskitas SrTiO₃ e SrZrO₃ co ordem e desordem estrutural*. Tese — Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 2008.
- 113 CHEN, X. J. et al. Synthesis and characterization of Ag₃PO₄ immobilized with graphene oxide (GO) for enhanced photocatalytic activity and stability over 2,4-dichlorophenol under visible light irradiation. *J. Hazard. Mater.*, v. 292, p. 9–18, 2015.
- 114 TOLVAJ, L.; MITSUI, K.; VARGA, D. Validity limits of Kubelka-Munk theory for drift spectra of photodegraded solid wood. *Wood Sci. and Technol.*, Springer, v. 45, n. 1, p. 135–146, 2011.
- 115 FERREIRA, B. R. et al. Fragmentation reactions of rhodamine B and 6G as revealed by high accuracy orbitrap tandem mass spectrometry. *J. Braz. Chem. Soc.*, SciELO Brasil, v. 28, n. 1, p. 136–142, 2017.

- 116 NUCCI, N. V.; VANDERKOOI, J. M. Effects of salts of the hofmeister series on the hydrogen bond network of water. *J. Mol. Liq.*, v. 143, p. 160–170, 2008.
- 117 MASSE, R.; TORDJMAN, I.; DURIF, A. Refinement of crystal-structure of silver monophosphate, Ag_3PO_4 -existence of high-temperature form. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, v. 144, n. 1-2, p. 76–81, 1976.
- 118 SCHERRER, P. Bestimmung der grosse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels rontgenstrahlen (1918) in: X-ray diffraction methods in polymer science, ed. le alexander. *LE Alexander*, 1969.
- 119 MAYRHOFER, P. H. et al. Microstructural design of hard coatings. *Prog. Mat. Sci.*, Elsevier, v. 51, n. 8, p. 1032–1114, 2006.
- 120 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallog. Sec. A*, International Union of Crystallography, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.
- 121 RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallog.*, International Union of Crystallography, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
- 122 THOMPSON, P.; COX, D.; HASTINGS, J. Rietveld refinement of debye scherrer synchrotron x ray data from Al_2O_3 . *J. Appl. Crystallog.*, International Union of Crystallography, v. 20, n. 2, p. 79–83, 1987.
- 123 FINGER, L.; COX, D.; JEPHCOAT, A. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *J. Appl. Crystallog.*, International Union of Crystallography, v. 27, n. 6, p. 892–900, 1994.
- 124 MOMMA, K.; IZUMI, F. Vesta 3 for three dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallog.*, International Union of Crystallography, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011.
- 125 MA, X. et al. Origin of photocatalytic activation of silver orthophosphate from first principles. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 115, n. 11, p. 4680–4687, 2011.
- 126 LIANG, Q. et al. Hierarchical Ag_3PO_4 porous microcubes with enhanced photocatalytic properties synthesized with the assistance of trisodium citrate. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 8, p. 2966–2973, 2012.

- 127 ADHIKARY, J. et al. Ag/CuO nanoparticles prepared from a novel trinuclear compound $[Cu(Imdz)_4(Ag(CN)_2)_2]$ ($Imdz = imidazole$) by a pyrolysis display excellent antimicrobial activity. *J. Mol. Struct.*, Elsevier, v. 1113, p. 9–17, 2016.
- 128 DONG, C. et al. Fabrication and functionalization of tunable nanoporous copper structures by hybrid laser deposition and chemical dealloying. *Sci. Adv. Mat.*, American Scientific Publishers, v. 4, n. 2, p. 204–213, 2012.
- 129 MACHOCKI, A. et al. Manganese-lanthanum oxides modified with silver for the catalytic combustion of methane. *J. Catal.*, Elsevier, v. 227, n. 2, p. 282–296, 2004.
- 130 WAN, J. et al. In situ synthesis of plasmonic Ag/Ag_3PO_4 tetrahedron with exposed $\{111\}$ facets for high visible light photocatalytic activity and stability. *Ceram. Int.*, Elsevier, v. 41, n. 5, p. 6933–6940, 2015.
- 131 ZHANG, H. et al. Tuning photoelectrochemical performances of $Ag - TiO_2$ nanocomposites via reduction/oxidation of Ag. *Chem. Mat.*, ACS Publications, v. 20, n. 20, p. 6543–6549, 2008.
- 132 CAVALCANTE, L. et al. Cluster coordination and photoluminescence properties of $\alpha - Ag_2WO_4$ microcrystals. *Inorg. Chem.*, ACS Publications, v. 51, n. 20, p. 10675–10687, 2012.
- 133 CHANG, Y.; LYE, M. L.; ZENG, H. C. Large scale synthesis of high-quality ultralong copper nanowires. *Langmuir*, ACS Publications, v. 21, n. 9, p. 3746–3748, 2005.
- 134 ZHANG, J. et al. Facile and green synthesis of novel porous $g - C_3N_4/Ag_3PO_4$ composite with enhanced visible light photocatalysis. *Ceram. Int.*, Elsevier, v. 43, n. 1, p. 1522–1529, 2017.
- 135 CHOUDHARY, B.; SINGH, N. Properties of silver phosphate glass in the presence of nanosize cobalt and nickel oxides. *J. Non-Cryst. Solids*, Elsevier, v. 440, p. 59–69, 2016.
- 136 DHANABAL, R. et al. Visible light driven degradation of methylene blue dye using Ag_3PO_4 . *J. Environ. Chem. Eng.*, Elsevier, v. 3, n. 3, p. 1872–1881, 2015.
- 137 DONG, P. et al. Ag_3PO_4 /reduced graphite oxide sheets nanocomposites with highly enhanced visible light photocatalytic activity and stability. *Appl Catal. B: Environ.*, Elsevier, v. 132, p. 45–53, 2013.

- 138 GOUVEIA, A. F. et al. Experimental and theoretical investigations of electronic structure and photoluminescence properties of $\beta - Ag_2MoO_4$ microcrystals. *Inorg. Chem.*, v. 53, n. 11, p. 5589–5599, 2014.
- 139 PENN, R. L.; SOLTIS, J. A. Characterizing crystal growth by oriented aggregation. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 8, p. 1409–1418, 2014.
- 140 XIE, Y. P.; WANG, G. S. Visible light responsive porous lanthanum-doped Ag_3PO_4 photocatalyst with high photocatalytic water oxidation activity. *J. Colloid Interface Sci.*, Elsevier, v. 430, p. 1–5, 2014.
- 141 TENG, W. et al. In situ capture of active species and oxidation mechanism of rhb and mb dyes over sunlight-driven Ag/Ag_3PO_4 plasmonic nanocatalyst. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 125, p. 538–545, 2012.
- 142 HUSSIN, N. H. et al. Study of structural, electronic and optical properties of lanthanum doped perovskite PZT using density functional theory. *Int. Appl. Mech. Mat.*, v. 864, p. 127–132, 2017.
- 143 MULMI, D. D.; DHAKAL, A.; SHAH, B. R. Effect of annealing on optical properties of zinc oxide thin films prepared by homemade spin coater. *Nepal J. Sci. Technol.*, v. 15, p. 111–116, 2014.
- 144 LEE, S. et al. Paired gap states in a semiconducting carbon nanotube: Deep and shallow levels. *Phys. Rev. Lett.*, v. 16, p. 166402, 2014.
- 145 SCZANCOSKI, J. C. et al. Effect of different strontium precursors on the growth process and optical properties of $SrWO_4$ microcrystals. *J. Mater. Sci.*, v. 50, p. 8089–8103, 2015.
- 146 NI, M. et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production. *J. Renew. Sustain. Energy Rev.*, v. 11, p. 401–425, 2007.
- 147 EKABI, H. A.; SERPONE, N. Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. *J. Phys. Chem.*, v. 92, n. 20, p. 5726–5731, 1988.
- 148 TACHIKAWA, T.; YAMASHITA, S.; MAJIMA, T. Evidence for crystal face dependent TiO_2 photocatalysis from single molecule imaging and kinetic analysis. *J. Am. Chem. Soc.*, ACS Publications, v. 133, n. 18, p. 7197–7204, 2011.

- 149 BI, Y. et al. Facet effect of single crystalline Ag_3PO_4 sub microcrystals on photocatalytic properties. *J. Am. Chem. Soc.*, ACS Publications, v. 133, n. 17, p. 6490–6492, 2011.
- 150 LEI, Y. et al. Silver phosphate based plasmonic photocatalyst: Highly active visible light photocatalytic property and photosensitized degradation of pollutants. *Funct. Mater. Lett.*, v. 5, 2012.
- 151 KATSUMATA, H. et al. Photocatalytic degradation of bisphenol a by Ag_3PO_4 under visible light. *Catal. Commun.*, Elsevier, v. 34, p. 30–34, 2013.
- 152 WANG, W. et al. Visible light photocatalytic activity and deactivation mechanism of Ag_3PO_4 spherical particles. *Chem. Asian J.*, Wiley Online Library, v. 7, n. 8, p. 1902–1908, 2012.
- 153 WATERHOUSE, G. I.; METSON, J. B.; BOWMAKER, G. A. Synthesis, vibrational spectra and thermal stability of Ag_3PO_4 and related Ag_7O_8X salts ($X = NO_3^-$, ClO_4^- , HSO_4^-). *Polyhedron*, Elsevier, v. 26, n. 13, p. 3310–3322, 2007.
- 154 CAVALCANTE, L. S. et al. Growth mechanism and photocatalytic properties of $SrWO_4$ microcrystals synthesized by injection of ions into a hot aqueous solution. *Adv. Powder Technol.*, Elsevier, v. 24, n. 1, p. 344–353, 2013.
- 155 PEREIRA, W. da S. et al. Effects of chemical substitution on the structural and optical properties of $\alpha - Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0.08$) solid solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 31, p. 21966–21975, 2016.
- 156 CUNHA, F. et al. Structural, morphological and optical investigation of $\beta - Ag_2MoO_4$ microcrystals obtained with different polar solvents. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 43, p. 8207–8211, 2015.
- 157 SUTHANTHIRARAJ, S. A.; SARUMATHI, R. A new silver ion conducting $SbI_3 - Ag_4P_2O_7$ nanocomposite solid electrolyte. *Appl. Nanoscience*, Springer, v. 3, n. 6, p. 501–508, 2013.
- 158 HIRONO, T.; FUKUMA, M.; YAMADA, T. Photoinduced effects in $Ag_4P_2O_7$ single crystals. *J. Appl. Phys.*, AIP, v. 57, n. 6, p. 2267–2270, 1985.

- 159 LOU, Z. et al. Fast generation of Ag_3PO_4 concave microcrystals from electrochemical oxidation of bulk silver sheet. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 25, p. 5070–5075, 2013.
- 160 YAO, Y. et al. Engineered biochar from biofuel residue: characterization and its silver removal potential. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, ACS Publications, v. 7, n. 19, p. 10634–10640, 2015.
- 161 FA, D.; YU, B.; MIAO, Y. Synthesis of ultra long nanowires of nickel phosphate by a template free hydrothermal method for electrocatalytic oxidation of glucose. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, Elsevier, v. 564, p. 31–38, 2019.
- 162 HOSSEINI-SARVARI, M.; ATAEE-KACHOU EI, T.; MOEINI, F. Preparation, characterization, and catalytic application of nano Ag/ZnO in the oxidation of benzylic C-H bonds in sustainable media. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 12, p. 9050–9056, 2015.
- 163 CHEN, F. et al. Hierarchical assembly of graphene bridged $Ag_3PO_4/Ag/BiVO_4$ (040) Z-scheme photocatalyst: An efficient, sustainable and heterogeneous catalyst with enhanced visible-light photoactivity towards tetracycline degradation under visible light irradiation. *Appl. Catal. B: Environ.*, Elsevier, v. 200, p. 330–342, 2017.
- 164 DI, L. et al. Facile synthesis and enhanced visible-light photocatalytic activity of novel $p - Ag_3PO_4/n - BiFeO_3$ heterojunction composites for dye degradation. *Nanoscale Res. Lett.*, Springer, v. 13, n. 1, p. 257, 2018.
- 165 PHILIP, D.; GEORGE, B. L.; ARULDHAS, G. IR and polarized raman spectra of $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$. *J. Raman Spectrosc.*, Wiley Online Library, v. 21, n. 8, p. 523–524, 1990.
- 166 KHAY, N.; ENNACIRI, A.; RULMONT, A. Structure and vibrational spectra of double diphosphates $TlLnP_2O_7$ (Ln = Dy, Ho, Y, Er, Yb). *J. Raman Spectrosc.*, Wiley Online Library, v. 32, n. 12, p. 1052–1058, 2001.
- 167 BRINTZINGER, H.; PLANE, R. A. Raman spectra of bis diphosphate metal complexes in aqueous solution. *Inorg. Chem.*, ACS Publications, v. 6, n. 3, p. 623–625, 1967.
- 168 GUERBOUS, L.; GACEM, L. Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} doped crystalline diphosphate $Na_2ZnP_2O_7$. *Acta Phys. Pol. A*, v. 122, n. 3, p. 535, 2012.

- 169 BELKOUCH, J. et al. Synthesis and characterization of a new silver iron diphosphate. *Mater. Res. Bull.*, Elsevier, v. 25, n. 9, p. 1099–1107, 1990.
- 170 BOONCHOM, B.; VITTAYAKORN, N. Simple fabrication of polyhedral grain-like microparticle $Cu_{0.5}Zn_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ and porous structure $CuZnP_2O_7$. *Ceram. Int.*, Elsevier, v. 38, n. 1, p. 411–415, 2012.
- 171 KUMAR, B. V.; VITHAL, M. Luminescence ($M = Mn^{2+}, Cu^{2+}$) and ESR ($M = Gd^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}$) of $Na_2ZnP_2O_7 : M$. *Physica B: Condensed Matter.*, Elsevier, v. 407, n. 12, p. 2094–2099, 2012.
- 172 MARECHAL, Y. The molecular structure of liquid water delivered by absorption spectroscopy in the whole ir region completed with thermodynamics data. *J. Mol. Struct.*, v. 1004, n. 1–3, p. 146–155, 2011.
- 173 WANG, F.; WANG, X. Mechanisms in the solution growth of free-standing two-dimensional inorganic nanomaterials. *Nanoscale*, v. 6, n. 12, p. 6398–6414, 2014.
- 174 BALDUCCI, G.; DIAZ, L. B.; GREGORY, D. H. Recent progress in the synthesis of nanostructured magnesium hydroxide. *CrystEngComm*, v. 19, n. 41, p. 6067–6084, 2017.
- 175 GALEA, L. et al. Growth kinetics of hexagonal sub-micrometric β -tricalcium phosphate particles in ethylene glycol. *acta biomaterialia. Acta Biomater.*, v. 10, n. 9, p. 3922–3930, 2014.
- 176 MELDRUM, F. C.; COLFEN, H. Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems. *Chem. Rev.*, v. 108, n. 11, p. 4332–4432, 2008.
- 177 FRANKS, G. V. et al. Colloidal processing: enabling complex shaped ceramics with unique multiscale structures. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 100, n. 2, p. 458–490, 2017.
- 178 AHMED, R. M.; SAIF, M. Optical properties of rhodamine b dye doped in transparent polymers for sensor application. *Chinese J. Phys.*, v. 51, n. 3, p. 511–521, 2013.
- 179 SAINI, G. S. S. et al. Spectroscopic studies of rhodamine 6g dispersed in polymethylcyanoacrylate. *Spectrochim. Acta A*, v. 61, n. 4, p. 653–658, 2005.

- 180 DILARIO, L.; MARTINELLI, A. Toluidine blue: aggregation properties and structural aspects. *Model. Simul. Mater. SC*, v. 14, n. 4, p. 581, 2006.
- 181 WU, T. et al. Photoassisted degradation of dye pollutants. v. self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine b under visible light irradiation in aqueous TiO_2 dispersions. *J. Phys. Chem. B*, v. 102, n. 30, p. 5845–5851, 1998.
- 182 BAO, L. et al. Selective adsorption and degradation of rhodamine B with modified titanium dioxide photocatalyst. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 131, n. 20, p. 000, 2014.
- 183 TOLVAJ, L.; MITSUI, K.; VARGA, D. Validity limits of kubelka munk theory for drift spectra of photodegraded solid wood. *Wood Sci. Technol.*, v. 45, p. 135–146, 2011.
- 184 OSTEN, W. V. D. Polarized raman spectra of silver halide crystals. *Phys. Rev. B*, APS, v. 9, n. 2, p. 789, 1974.
- 185 BOTTGER, G. L.; DAMSGARD, C. V. Second order raman spectra of AgCl and AgBr crystals. *Solid State Commun.*, Elsevier, v. 9, n. 15, p. 1277–1280, 1971.
- 186 NGUYEN, T.-D. From formation mechanisms to synthetic methods toward shape-controlled oxide nanoparticles. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 20, p. 9455–9482, 2013.
- 187 GAO, W.; LI, Z.; SAMMES, N. *An introduction to electronic materials for engineers*. [S.l.]: World Scientific Publishing Company, 2011.
- 188 LONGO, V. et al. Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered $SrZrO_3$ powders. *Appl. Phys. Lett.*, AIP, v. 90, n. 9, p. 091906, 2007.
- 189 LYONS, J. L.; JANOTTI, A.; WALLE, C. G. Van de. Shallow versus deep nature of Mg acceptors in nitride semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, APS, v. 108, n. 15, p. 156403, 2012.
- 190 PURBIA, R.; PARIJA, S. An $Au/AgBr - Ag$ heterostructure plasmonic photocatalyst with enhanced catalytic activity under visible light. *Dalton Trans.*, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 3, p. 890–898, 2017.

191 ZHU, Q. et al. Facile synthesis of the novel $Ag_3VO_4/AgBr/Ag$ plasmonic photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability. *J. Phys. Chem. C*, ACS Publications, v. 117, n. 11, p. 5894–5900, 2013.

192 WANG, Y. et al. Novel visible-light $AgBr/Ag_3PO_4$ hybrids photocatalysts with surface plasma resonance effects. *J. Solid State Chem.*, Elsevier, v. 202, p. 51–56, 2013.

193 AMORNPITOKSUK, P.; SUWANBOON, S. Photocatalytic decolorization of methylene blue dye by $Ag_3PO_4 - AgX$ ($X = Cl^-$, Br^- and I^-) under visible light. *Adv. Powder Technol.*, Elsevier, v. 25, n. 3, p. 1026–1030, 2014.

194 ZHANG, X. et al. Transformation of bromine species in TiO_2 photocatalytic system. *Environ. Sci. Technol.*, ACS Publications, v. 44, n. 1, p. 439–444, 2009.

195 YOUSEFI-SEYF, J. et al. A green protocol for the bromination and iodination of the aromatic compounds using $H_5IO_6/NaBr$ and H_5IO_6/NaI in the water. *Bull. Korean Chem. Soc.*, Korean Chemical Society, v. 33, n. 8, p. 2619–2622, 2012.

196 APOSTOLOPOULOU, A.; MARGALIAS, A.; STATHATOS, E. Functional quasi-solid-state electrolytes for dye sensitized solar cells prepared by amine alkylation reactions. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 72, p. 58307–58315, 2015.

197 ĐUROVIĆ, M. D. et al. Studies on the reactions of $[AuCl_4]^-$ with different nucleophiles in aqueous solution. *Dalton Trans.*, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 23, p. 8620–8632, 2014.