

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
Centro de Ciências da Natureza
Coordenação do curso de Pós-Graduação em Química



Luís Jefferson da Silva

**Síntese, caracterização e investigação das propriedades fotocatalíticas do
compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sob irradiação Policromática.**

Teresina
2018

Luís Jefferson da Silva



**Síntese, caracterização e investigação das propriedades fotocatalíticas do
compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sob irradiação Policromática.**

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências da Natureza, da Universidade Federal do Piauí, para obtenção do Título de Mestre em Química (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Junior

Teresina

2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Serviço de Processamento Técnico

S586s Silva, Luís Jefferson da.
Síntese, caracterização e investigação das propriedades fotocatalíticas do
compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sob irradiação Policromática / Luís Jefferson da
Silva. -- 2018.
64 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de
Ciências da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Química, Teresina,
2018.
“Orientação: Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Junior.”

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Fosfato de prata. 3. Heteroestrutura
fotocatalítica. 4. Atividade fotocatalítica. I. Título.

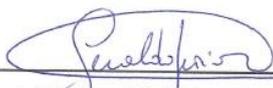
CDD 541.35

**Síntese, caracterização e investigação das propriedades fotocatalíticas do
compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sob irradiação Policromática.**

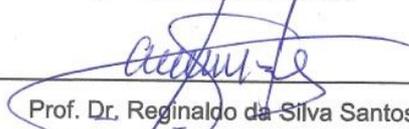
LUÍS JEFFERSON DA SILVA

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação
em Química – Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química –
Área: Físico-Química.

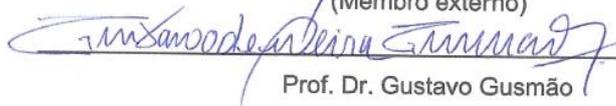
Aprovado por:



Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Junior
Universidade Estadual do Piauí
(Orientador/Presidente)



Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos
Universidade Estadual do Piauí
(Membro externo)



Prof. Dr. Gustavo Gusmão
Universidade Estadual do Piauí
(Membro externo)

Aos meus pais, em especial minha mãe Francisca pelo amor e apoio incondicional em todas as minhas decisões.

“Se enxerguei mais longe, foi por que me apoiei em ombros de gigantes”
(Isaac Newton)

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade”
(Albert Einstein)

Agradecimentos

- ❖ Agradeço a Deus, por me guiar, proteger, fortalecer e por nunca ter me abandonado durante toda essa caminhada de extrema dificuldade.
- ❖ Aos meus pais, em especial minha mãe Francisca, por sempre acreditar em minha capacidade, e por estar ao meu lado me apoiando e me dando forças nessa jornada.
- ❖ Ao meu orientador Prof. Dr. Geraldo da Eduardo da Luz Júnior, pela orientação, paciência e oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa.
- ❖ A todos os meus amigos pela amizade e momentos de descontração e estudos realizados durante o desenvolvimento deste trabalho. Em especial Tadeu, João Filho e Maciel, pelo o fortalecimento da amizade e pelo forte grupo de estudo formado, que tanto ajudou.
- ❖ A minha namorada Jeanilde Paiva, pela amizade, companheirismo e compreensão.
- ❖ A UFPI e em especial à CAPES pelo o apoio financeiro da bolsa de estudos.
- ❖ A UESPI em especial o laboratório de pesquisa GERATEC onde foi desenvolvido todo o trabalho.
- ❖ Aos laboratórios parceiros do grupo de pesquisa (LIMAV/UFPI, FISMAT-UFPI, LACAM-UERN e LAM/IF-UFRGS).

RESUMO

Silva, L.J. **Síntese, caracterização e investigação fotocatalítica do compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sob irradiação Policromática.** 2018. 64f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí. Teresina.

Neste trabalho são apresentados resultados de síntese e caracterização do Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 , e dos compósitos $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4}$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4}$. Os resultados de difração de Raios X (DRX) e Refinamento Rietveld do Ag_3PO_4 mostraram que o material preparado possui estrutura do tipo cúbica de corpo centrado com parâmetro de rede de 6,004 Å. Os modos vibracionais existentes em cada semicondutor foram estudados através de espectroscopia Raman e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), essas análises indicaram que ocorre uma interação sinérgica entre o Ag_3PO_4 e Fe_3O_4 . A partir da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar que Ag_3PO_4 não apresenta uma morfologia bem definida, entretanto verificou-se a formação de uma estrutura acoplada de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$. As análises de UV-Vis indicaram que o Ag_3PO_4 absorve no visível em um comprimento de onda de aproximadamente 530 nm, e os compósitos preparados mostraram um deslocamento para região de maiores comprimentos de onda em relação ao Ag_3PO_4 . O intervalo de energia de banda proibida (*band gap*- E_{BG}) foi determinado através do método de Kubelka-Munk, onde o Ag_3PO_4 apresentou uma energia de E_{BG} indireta de 2,3 eV, enquanto os compósitos apresentaram valores de E_{BG} menores em relação ao Ag_3PO_4 , sugerindo uma interação entre os dois materiais. A análise de magnetometria de amostra vibrante evidenciou o comportamento magnético dos compósitos através das curvas de histereses obtidas. Os estudos das atividades fotocatalíticas realizados em um tempo de 120 mostraram resultados significativos para degradação do corante Rodamina-B (RhB) com a utilização tanto do Ag_3PO_4 (98%) como $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4}$ (100%) e $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4}$ (100%). Além disso, os ciclos catalíticos revelaram que a eficiência fotocatalítica do compósito foi preservada em relação a do semicondutor puro, sendo possível obter 100% de degradação do corante em 120 min.

Palavras Chave: fotocatalise heterogênea, fosfato de prata, heteroestrutura e atividade fotocatalítica.

ABSTRACT

Silva, L.J. **Synthesis, characterization and photocatalytic investigation of the $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composite under Polychromatic irradiation.** 2018. 64f. Dissertation (Master in Chemistry) - Universidade Federal do Piauí. Teresina.

In this work are presented results of synthesis and characterization of Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 , and $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4}$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4}$ composites. The results of X-ray diffraction (XRD) and Rietveld Refinement of Ag_3PO_4 showed that the material prepared has a centered cubic body type structure with a lattice parameter of 6,004 Å. From the analysis of scanning electron microscopy (SEM) it was not possible to determine the type of morphology of Ag_3PO_4 , however the formation of an $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ type coupled structure was verified. The UV-Vis analyzes indicated that the Ag_3PO_4 absorbs in the visible at a wavelength of approximately 530 nm, and the prepared composites showed an improvement in the absorption presented with respect to the pure Ag_3PO_4 , being visible a displacement towards region of higher wavelengths. The band gap energy (E_{BG}) was determined using the Kubelka-Munk method, where the Ag_3PO_4 showed an indirect E_{BG} of 2.3 eV, while the composites showed lower E_{BG} values in relation to Ag_3PO_4 , suggesting an interaction between the two materials. The vibrational sample magnetometry analysis played the magnetic behavior of the composites prepared through the obtained hysteresis. The vibrational modes in each semiconductor were studied using Raman spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Studies of photocatalytic activities showed significant results for Rhodamine-B (RhB) dye degradation with the use of as Ag_3PO_4 (98% at 120 min) as $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4}$ (100% at 120 min) and $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4}$ (100% at 120 min); in addition, the catalytic cycle showed that the photocatalytic efficiency of the composites were preserved in relation to that of the pure semiconductor, and it was possible to obtain 100% degradation of the dye in 120 min in each cycle.

Keywords: photocatalysis, silver phosphate, heterostructure and photocatalytic activity.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Características gerais do Corante Rodamina B.....	23
Tabela 2.2: Sistema de processos oxidativos avançados: homogêneos e heterogêneos	27
Tabela 5.1: Parâmetros de refinamento Rietveld do Ag_3PO_4 e do compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4(75\%)$ indexado na base de dados catalográficos	44

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 2

Figura 2.1: Estrutura molecular da rodamina B	23
Figura 2.2: Estruturas da N-desetilação da degradação da RhB e máximos de absorção.....	24
Figura 2.3: Número de publicações sobre POAs desde de 2010.....	25
Figura 2.4. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um oxido semiconductor sob irradiação com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida (<i>band gap</i>), incluindo a geração dos sítios oxidativos e redutores que catalisam reações	28
Figura 2.5: Representação da célula unitária do Ag_3PO_4	30
Figura 2.6: Potenciais redox do Ag_3PO_4	31
Figura 2.7: Estrutura cúbica de face centrada (CFC) da magnetita	32

CAPITULO 4

Figura 4.1: Fluxograma do processo de formação do Ag_3PO_4	36
Figura 4.2: Fluxograma do processo de formação da magnetita Fe_3O_4	37
Figura 4.3: Síntese do processo de formação do compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$	38

CAPITULO 5

Figura 5.1: Difractogramas de raios-X em médio ângulo das amostras de a) Ag_3PO_4 , b) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (50%) c) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (75%), d) Fe_3O_4 e e) zoom da região 2 θ variando de 30° até 38°.....	42
Figura 5.2: Refinamento Rietveld dos padrões de DRX de: a) Ag_3PO_4 e b) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (75%)	43
Figura 5.3: Representação da célula unitária do Ag_3PO_4	44

Figura 5.4: Espectro de Infravermelho do a) Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 e dos compósitos $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (75%), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (50%)	45
Figura 5.5: Espectro Raman para a) Amostra de Ag_3PO_4 puro; b) compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (75%) e c) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (50%)	46
Figura 5.6: Micrografia do a) Ag_3PO_4 , b) Fe_3O_4 , c) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (75%) e d) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (50%)	47
Figura 5.7: a) Espectro de UV-Vis das amostras de Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (75%), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (50%) b) respectivas curvas de Kubelka-Munk para estimativa do E_{BG}	48
Figura 5.8: Curvas de magnetização a) Fe_3O_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (75%), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (50%) e b) fotografia da solução aquosa de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (75%) sendo coletada por um campo magnético externo.....	49
Figura 5.9: Espectros de UV-Vis da degradação de RhB, a) Fotólise, b) por ação de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (75%), c) curvas cinéticas da degradação fotocatalítica de RhB	51
Figura 5.10: Ciclos para degradação fotocatalítica de RhB na presença de Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (75%) e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (50%) sob irradiação policromática	52

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BC- Banda de condução;

BV- Banda de valência;

DRX- Difração de raios X;

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

h⁺- Lacuna;

ICSD- Inorganic Crystal Structure Database;

IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química pura e aplicada);

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura;

MS- Magnetização de saturação;

nm- nanometro;

RhB- Rodamina B;

POA – Processos oxidativos avançados;

POP - Poluentes Orgânicos Persistentes;

UV-Vis- Ultravioleta visível;

VSM- Magnetômetro de Amostra Vibrante.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL	16
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Poluição Ambiental.....	21
2.2 Corantes Têxteis	21
2.2.1 Rodamina B.....	22
2.3 Processos oxidativos Avançados	25
2.3.1 Fotocatálise Heterogênea	27
2.4 Fosfato de Prata (Ag_3PO_4)	29
2.5 Magnetita (Fe_3O_4)	31
CAPÍTULO 3: OBJETIVOS	33
CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL	35
4.1.1 Síntese do Ag_3PO_4	36
4.1.2 Síntese da Fe_3O_4	36
4.1.3 Síntese do compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$	37
4.2.1 Caracterizações dos catalisadores de Fe_3O_4 , Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4(50\%)$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4(75\%)$	38
4.2.2 Estimativa da energia de Band Gap	39
4.2.3 Testes Fotocatalíticos.....	39
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Caracterização estrutural do Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 e dos compósitos $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$	42
5.1.1 Difração de raios X e refinamento Rietveld	42
5.1.2 Análises Espectroscópicas FTIR e Raman	45
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	47

5.2 Espectroscopia de Uv-vis e estimativas de E_{BG}	48
5.3 Investigação Magnética.....	49
5.4 Avaliação das atividades fotocatalíticas	50
CAPÍTULO 6- CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

Capítulo 1- Introdução Geral

1 INTRODUÇÃO GERAL

A água é um dos recursos indispensáveis para a manutenção da vida terrestre, e a forma como é administrada, representa muito para o desenvolvimento da vida presente e das gerações futuras [1]. Um fator preocupante no que diz respeito a este recurso é quanto à sua poluição. A contaminação dos recursos hídricos ocorre por diversas formas, entre elas, os processos industriais que geram elevada quantidade de rejeitos sólidos e líquidos, e acaba tendo como destino final os corpos hídricos mais próximos [2-4].

Diante disso, a presença de compostos orgânicos, como antibióticos, corantes, anestésicos, anti-inflamatórios, dentre outros, em estações de tratamento e águas superficiais apresenta uma grande preocupação, pois tais poluentes podem interferir nos ciclos biológicos que são essenciais para manutenção da vida aquática [4]. Dentre os vários contaminantes citados, a presença de corantes sintéticos nesse tipo de ambiente tem atraído atenção da comunidade científica e de órgãos governamentais devido ao elevado potencial de contaminação que estas moléculas possuem [5-6].

Os corantes sintéticos são amplamente empregados na indústria têxtil devido à alta afinidade para se ligar à fibra celulósica [7]. Com o aumento da demanda por produtos têxteis, as taxas de crescimento anual de corantes utilizados têm aumentado de forma significativa. Simultaneamente, grandes volumes de água são usadas durante os processos de tingimento e lavagem, aumentando proporcionalmente a quantidade de corantes orgânicos presentes nesses rejeitos [7]. A presença dessas moléculas em ambientes aquáticos é preocupante, pois são cancerígenos, mutagênicos, além de diminuírem a penetração da luz solar, influenciando diretamente em processos como a oxigenação das águas [7-8].

Dentre os corantes, destaca-se a Rodamina B como um dos corantes mais utilizados pela indústria têxtil. Este corante quando em contato com a pele e vias respiratórias pode provocar irritação, mutações ou atividade cancerígena em organismos vivos [9]. Apresenta elevada estabilidade à luz e resistência a métodos

convencionais de tratamento de efluentes, como processos físico-químicos [10]. Desse modo, pesquisas visando o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes industriais cresceram bastante nos últimos anos [9-11].

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm apresentado resultados que os tornam uma alternativa eficaz para a remoção de poluentes orgânicos, dentre os POAs a fotocatalise heterogênea tem recebido bastante atenção [12-13]. Este processo baseia-se na formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) na superfície de semicondutores, de modo que esses radicais podem reagir e oxidar moléculas orgânicas em compostos como CO_2 e H_2O [14-15]. Assim uma crescente busca por novos semicondutores que possam ser utilizados como fotocatalisadores tem sido objeto de estudos de muitos pesquisadores [15-17].

Dentre os vários semicondutores estudados, nos últimos anos o fosfato de prata (Ag_3PO_4) tem sido amplamente aplicado como fotocatalisador na degradação de poluentes orgânicos. Este material apresenta estrutura do tipo cúbica de corpo centrada, absorve na região do visível (530 nm), possui gap indireto e direto de 2,36 e 2,43 eV, e pode atingir um rendimento quântico de aproximadamente 90% [18-21].

Em 2010 Yi *et al* [22], reportaram pela primeira vez a utilização do Ag_3PO_4 para degradação de um poluente orgânico. Este mesmo autor observou que o Ag_3PO_4 apresentou atividade fotocatalítica superior em relação a semicondutores bastantes utilizados como o $\text{TiO}_2\text{-N}$ e BiVO_4 . No entanto, a baixa estabilidade do Ag_3PO_4 quando posto sob iluminação favorece a formação de prata metálica devido a sua fotorredução, levando assim a uma diminuição de sua propriedade fotocatalítica [22]. Deste modo, estudos indicam que a utilização de reagentes de sacrifício é uma das maneiras que podem minimizar a fotorredução deste material [22-23].

Outra forma de minimizar a formação de prata metálica e melhorar a eficiência catalítica do Ag_3PO_4 é a utilização de estruturas hierárquicas, como $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CeO}_2$ [24], $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ [25], $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$ [26] e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [27]. Isso deve-se ao fato de que a combinação de diferentes semicondutores, pode fornecer um material com novas propriedades que contribuem para um melhor desempenho quando comparado com os semicondutores individuais [28-30]. Nesse sentido, a magnetita (Fe_3O_4) tem demonstrado ser um excelente semicondutor para o preparo de heteroestruturas, pois é pouco tóxica, bicompatível e apresenta

propriedade magnética, o que facilita a remoção do meio reacional com aplicação de um campo magnético externo. [31].

Desse modo, este trabalho apresenta detalhadamente o preparo do compósito de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, bem como as propriedades morfológicas e estruturais do material. Além disso, investigou-se a atividade fotocatalítica deste compósito e sua reciclabilidade na degradação do corante rodamina B em solução aquosa, ambos sob irradiação policromática.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1 Poluição das águas

A preocupação com a presença de contaminantes orgânicos no meio ambiente é um tema de interesse mundial e, uma maior atenção é dada em relação à poluição das águas devido sua importância para o desenvolvimento da vida na Terra [32-33].

A água é um dos recursos naturais mais importante do planeta, cobre aproximadamente 70% da superfície terrestre e, as propriedades deste líquido e seus vapores controlam as condições climáticas que tornam possível a vida na Terra. O volume total é estimado em 1,34 bilhões de km³, mas somente 0,77% correspondem à água doce, sendo que boa parte encontra-se congelada nos polos ou armazenada em depósitos subterrâneos [34-35].

Com o avanço industrial e o crescimento populacional, a preocupação com a qualidade das águas cresceu bastante. Muitos dos poluentes encontrados nos meios hídricos são provenientes dos descartes do refino de petróleo, indústrias carboníferas, de processamento têxtil, derramamentos acidentais, entre outros [36].

Diante disso, a maneira como é utilizado e gerenciado os recursos hídricos disponíveis representa um grande desafio a todos, uma vez que isso afetará diretamente a qualidade da vida presente e de gerações futuras [37-38]. Desse modo, a legislação ambiental tem sido alterada tornando-se cada vez mais rigorosa com o intuito de minimizar às ações prejudiciais ao meio ambiente [38-40].

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) publicou uma resolução para evitar o despejo direto desses contaminantes em rios e lagos – a Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011. O Art. 1° apresenta parâmetros, condições, padrões e diretrizes sobre a gestão do lançamento de efluentes em rios. Os rejeitos de quaisquer fontes poluidoras só poderão ser lançados diretamente em corpos hídricos após o cabido tratamento, desde que sigam às condições, padrões e exigências estabelecidos nesta resolução [41]. Dentre as indústrias que mais poluem

os recursos hídricos, destaca-se o setor têxtil pela alta quantidade de efluentes despejados em rios e lagos [42].

2.2 Corantes Têxteis

A indústria têxtil, por gerar vários empregos, representa muito para o valor econômico-social de um país [43]. No Brasil há cerca de 5000 indústrias têxteis, este setor representa o 5º lugar em empregos diretos e o 6º em faturamento. Entretanto, são utilizados aproximadamente 20 t de corantes por ano e, cerca de 30% dos corantes aplicados para o tingimento de malhas são despejados em rios e lagos na forma de efluentes [44-46].

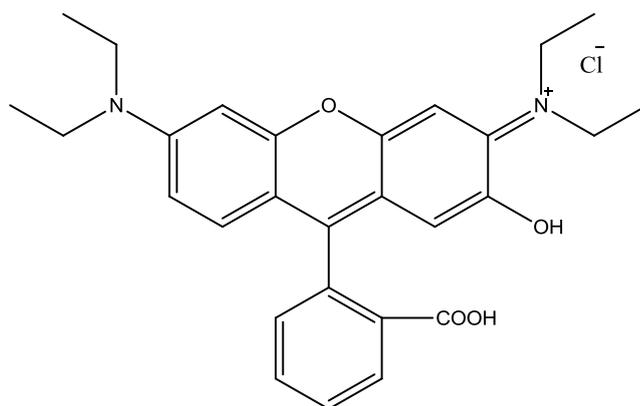
Segundo Zollinger, os corantes são uma classe de substâncias utilizadas para fornecer cores vibrantes aos tecidos e alimentos, possuem como principal característica a habilidade de absorver na região do visível (400 e 700 nm) [47]. São constituídos por um grupo principal chamado cromóforo que é responsável pela absorção de radiação [47]. Esses tipos de moléculas são classificadas como naturais (origem animal ou vegetal) ou artificiais, aniônicos ou catiônicos [45-47].

A presença desses corantes em ambientes aquáticos pode afetar seriamente o ecossistema, uma vez que dificultam a penetração da luz solar prejudicando os ciclos biológicos, principalmente a fotossíntese e a oxigenação de ambientes aquáticos, além de serem mutagênicos e cancerígenos, a rodamina B é um dos corantes mais utilizado e descartado pelas indústrias têxteis.

2.2.1 Rodamina B (RhB)

Rodamina B é classificada como um corante orgânico catiônico cuja estrutura molecular está apresentada na Figura 2.1, possui nomenclatura segundo IUPAC cloreto de 9-(2-carboxifenil)-6-dietilamino-3-xantenilideno-dietilamonio, apresenta várias características, cujas principais estão apresentadas na Tabela 2.1 [48-51]. Está entre um dos corantes mais antigos e utilizados pela indústria têxtil, pertence à classe dos xantenos, é um corante altamente solúvel em água e álcoois, e é bastante utilizado na produção de cartuchos de impressoras a jato, a laser e como traçador fluorescente [52-55].

Figura 2.1: Estrutura molecular da rodamina B.



Fonte: Autor (2017)

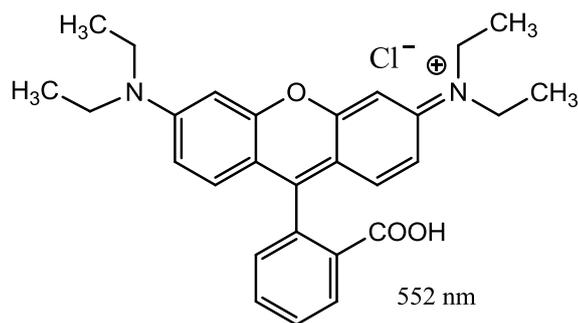
Tabela 2.1: Características Gerais do corante Rodamina B [56].

Número Genérico	CI 45107*
Grupos Cromóforos	-C=C-/-C=N-/Anel quinoide
Massa molar	479,02 g mol ⁻¹
Fórmula Química	C ₂₀ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl
Classe de Ionização	Básico
Classe Química	Xanteno
CI* = N/úmero de classificação em Português	

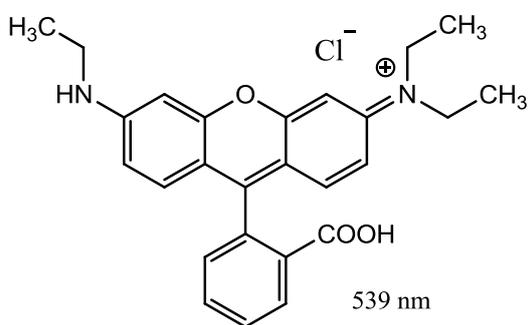
A via de degradação da RhB pode ser acompanhada pela alteração espectral da banda de absorção principal. Deste modo existem duas vias de degradação da RhB: a clivagem na estrutura do cromóforo conjugado e a N-desetilação [57-58].

Quando ocorre a clivagem não há mudança na posição da banda principal e, observa-se apenas uma diminuição de intensidade. Enquanto a via em que ocorre N-desetilação, a posição de absorção da principal banda sofre um deslocamento para menores comprimentos de onda (*blue-shift*), como mostrado na Figura 2.2 [57-58].

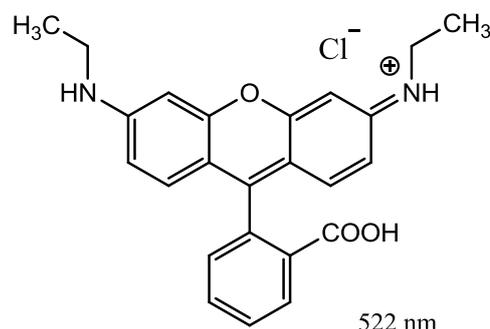
Figura 2.2: Estruturas da N-desetilação da degradação da RhB e máximos de absorção [56].



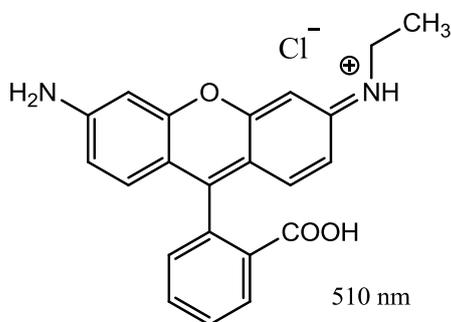
1



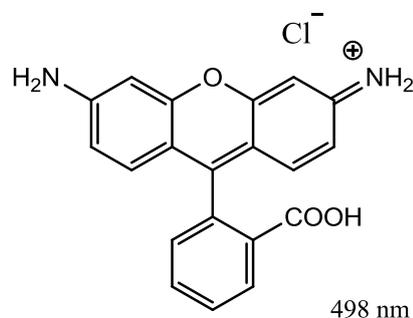
2



3



4



5

Os produtos provenientes obtidos na degradação da RhB são representados pela estrutura 1 (552 nm) e, as moléculas de trietil-rodamina (539 nm) (2), dietil-rodamina (522 nm) (3), N-etil-rodamina (510 nm) (4) e rodamina (498 nm) (5) [58].

Quanto sua toxicidade, estudos recentes mostraram que a RhB é considerada nociva se ingerida, pode causar irritações ao entrar em contato com a pele, olhos e tratos respiratórios de humanos e animais [57].

Segundo Qi, a RhB apresenta toxicidade reprodutiva e de desenvolvimento, carcinogenicidade, neurotoxicidade e toxicidade crônica, esse tipo de molécula

apresenta elevada estabilidade, característica essa que causa enorme preocupação com sua presença em ambientes aquáticos [57].

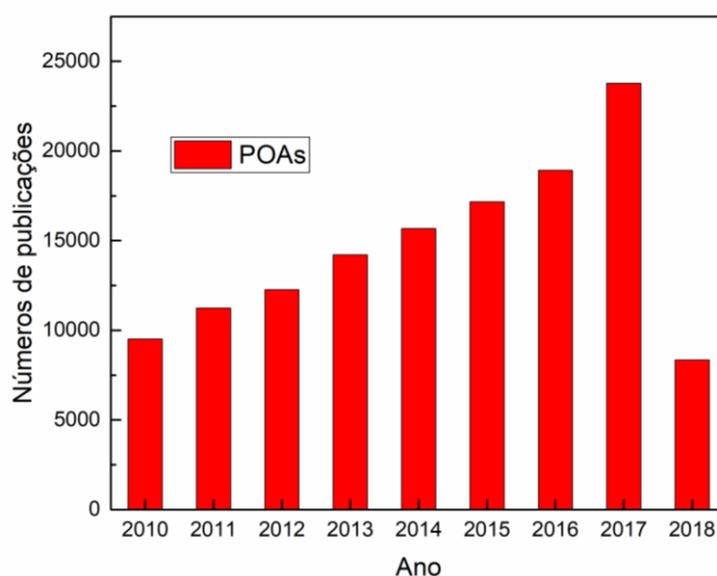
Portanto, a crescente demanda por novos métodos que se baseiam na degradação desses poluentes visando torná-los em substâncias inofensivas à natureza tem aumentado bastante. Diante disso, os processos oxidativos avançados (POA's) tem recebido bastante atenção [56-57].

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A utilização dos POAs no tratamento de efluentes tem sido avaliada em uma série de estudos ao longo dos anos, esses tem apresentados resultados promissores para o tratamento de corpos hídricos contaminados com moléculas orgânicas como corantes [59-60].

Esses processos promovem reações que podem mineralizar um poluente orgânico em moléculas menores como CO_2 e H_2O [60-62]. Por apresentarem uma série de vantagens quando comparados com outros métodos, os POAs têm sido alvo de estudos com crescente aumento no número de publicações científicas nos últimos 8 anos, como mostra a Figura 2.3 abaixo [62].

Figura 2.3: Número de publicações sobre POAs desde de 2010 [62].



Fonte: <http://www.sciencedirect.com/>, palavra-chave “advanced oxidation processes”), Data da pesquisa: 08/06/2016.

Os processos oxidativos avançados são divididos em dois tipos de sistemas, os homogêneos com radiação e sem radiação, e os heterogêneos, com radiação e sem radiação como mostra a Tabela 2.2 abaixo [63-64]. Esses processos utilizam-se de radicais livres de enorme poder de oxidação, de modo geral radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), esses reagem cerca de 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que oxidantes como ozônio (O_3).

Tabela 2.2: Sistema de processos oxidativos avançados: homogêneos e heterogêneos [63].

	Com radiação
Sistemas homogêneos	O_3 / UV H_2O_2 / UV Feixe de elétrons
	Sem radiação
	O_3/H_2O_2 O_3/OH^- H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton)
Sistemas heterogêneos	Com radiação
	$TiO_2 / O_2 / UV$ $TiO_2 / H_2O_2 / UV$
	Sem radiação
	Eletro-Fenton

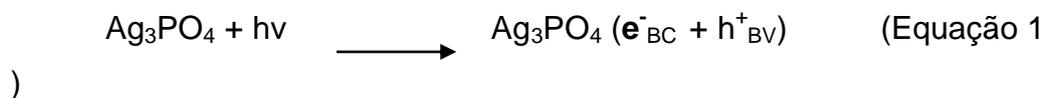
Entre os POAs, destaca-se a utilização da fotocatalise heterogênea (FH). Por volta dos anos 70, originaram-se os primeiros estudos na área de FH com os trabalhos de Fujishima e Honda, quando pesquisas com células fotoeletroquímicas começaram a serem desenvolvidas com o intuito de produzir combustíveis a partir de materiais de baixo custo, visando à transformação da energia solar em energia química [65].

2.3.1 Fotocatálise Heterogênea

A aplicação de fotocatalise heterogênea para a descontaminação de corpos hídricos foi utilizada inicialmente nos trabalhos de Pruden e Ollis [66], onde estudou-se a degradação de clorofórmio e tricloroetileno durante iluminação de suspensão de TiO_2 .

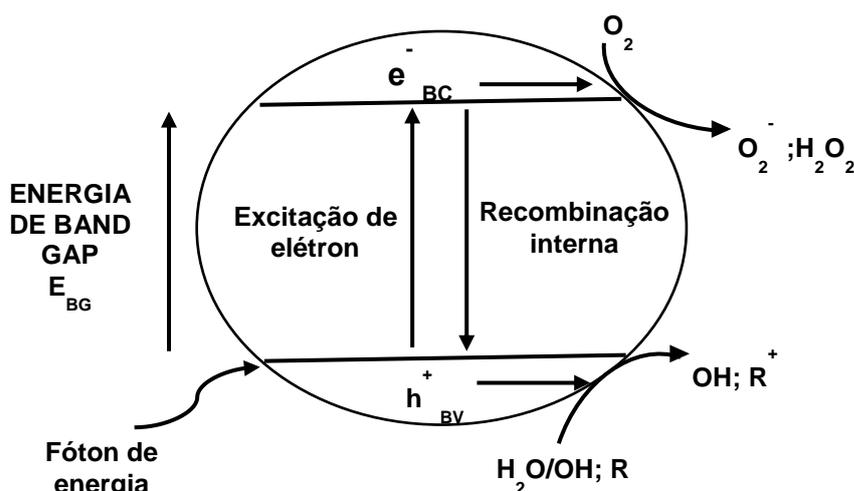
O processo de FH envolve ativação de um semicondutor por radiação solar ou artificial [67-69]. Quando um óxido semicondutor é irradiado por uma energia maior ou igual ao intervalo de banda proibida (*band gap*), o elétron(e^-) que se encontra na banda de valência (BV) é promovido para a banda de condução (BC),

assim ocorre a formação de sítios oxidativos/lacunas(h^+) e redutores/elétrons(e^-) (Equação 1). [69-71]



A Figura 2.4 mostra o diagrama de um processo de ativação de um semicondutor sólido como o Ag_3PO_4 que possui energia de *band gap* de aproximadamente igual a 2,7 eV [72].

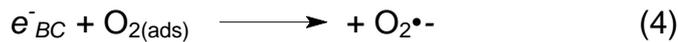
Figura 2.4. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um oxido semicondutor sob irradiação com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida (*band gap*), incluindo a geração dos sítios oxidativos e redutores que catalisam reações [72].



Como representado na 2.4, os elétrons presentes na BV podem ser excitados para BC através de fótons de energia maior que a E_{BG} , porém estão sujeitos a sofrerem recombinação interna com as lacunas (h^+), ou migrarem para a superfície do semicondutor, participando de reações de oxi-redução com as moléculas presentes na interface sólido líquido [73-74].

As lacunas formadas (h^+) podem reagir com os poluentes orgânicos de forma direta, ou com grupos OH^- e/ou H_2O adsorvidos à superfície do semicondutor e formar radicais $\cdot\text{OH}$ (Equações 2 e 3) [75-76]. Os elétrons excitados para BC podem

reduzir o oxigênio adsorvido na água ou na superfície do catalisador, ocasionando a formação de radicais superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (Equação 4). Com base nestes mecanismos, a água pode ser purificada utilizando um óxido semiconductor sob irradiação [75-77].



Já as moléculas orgânicas de fármacos, corantes etc, (genericamente, R-H) podem então ser oxidadas pelos radicais $\bullet OH$ (ou diretamente pelas lacunas), sendo reduzidas a moléculas inofensivas como CO_2 e H_2O (Equações 5 e 6).



Devido o processo de formação dos sítios oxidantes e redutores acontecerem na superfície do semiconductor, esses materiais são de suma importância no estudo de fotocatalise heterogênea.

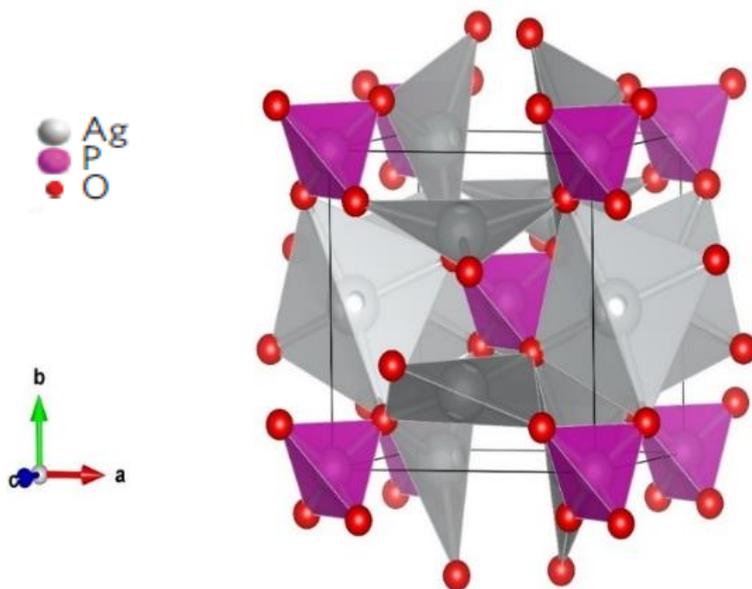
Deste modo, a procura por novos semicondutores que possam apresentar propriedades para aplicação nessa área tem aumentado gradativamente com o passar do tempo. Diante disso, o fosfato de prata (Ag_3PO_4) é considerado um promissor semiconductor para remediação de efluentes contaminadas por poluentes orgânicos como corantes [78].

2.4 Fosfato de Prata – Ag_3PO_4

O Ag_3PO_4 é um semiconductor que possui estrutura do tipo cúbica de corpo centrada (Figura 2.5), grupo espacial $P\bar{4}3n$ e parâmetros de célula ($a = b = c = 6,010\text{Å}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) Å [22]. Apresenta propriedades que o fazem ser objeto de estudos de vários pesquisadores, dentre elas pode-se citar, ser um promissor agente bactericida, absorve na região do visível (~530 nm), possui energia de *band*

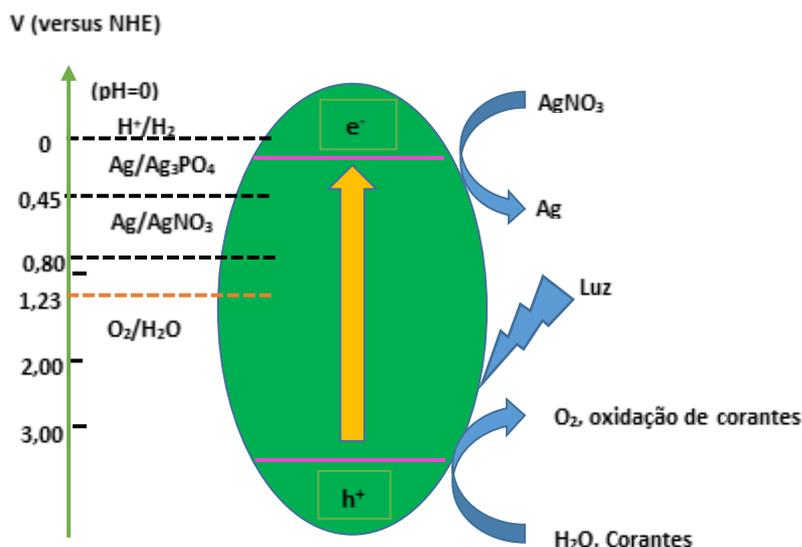
gap direta 2,34 eV e indireta de 2,36 eV respectivamente e pode atingir rendimento quântico de aproximadamente 90% [22].

Figura 2.5: Representação da célula unitária do Ag_3PO_4 [22].



O estudo eletroquímico realizado por Ye *et al*, mostrou que o potencial redox do $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ está entre o potencial de redução do par H^+/H_2 e Ag/AgNO_3 indicando que o Ag_3PO_4 não consegue reduzir o H^+ para produzir moléculas de H_2 a partir de moléculas de água. No entanto, o estudo eletroquímico evidenciou que o mesmo é capaz de produzir oxigênio (O_2) a partir da quebra de moléculas de água (H_2O) [22].

Figura 2.6: Potenciais redox do Ag_3PO_4 [22].



A partir dos estudos realizados por Ye *et al*, vários pesquisadores relataram o uso do Ag_3PO_4 para degradação de poluentes orgânicos. Em 2012 Ge *et. al* [79] relataram a degradação de 100% do corante rodamina B sob ação do Ag_3PO_4 . Vu *et al* [80], verificaram a degradação de 96% de RhB em um tempo de 3 h. No entanto, a baixa estabilidade do Ag_3PO_4 é um dos obstáculos por suas aplicações práticas.

Diante disso, formas de minimizar a fotorredução do Ag_3PO_4 tem sido estudada por diversos pesquisadores. Dentre elas, a utilização de reagentes de sacrifício como nitrato de prata (AgNO_3) e o preparo de materiais híbridos a base de Fe_3O_4 foram avaliadas nos últimos anos [81-82].

2.5 Magnetita – Fe_3O_4

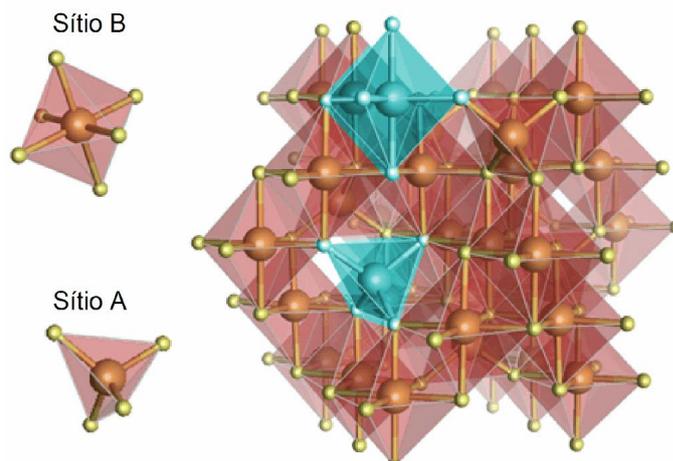
Os óxidos de ferro tornaram-se objeto de estudo de muitos pesquisadores devido à grande aplicabilidade que possuem. Entre os óxidos existentes na natureza, a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são os mais conhecidos, onde somente as duas últimas possuem magnetização espontânea a temperatura ambiente [83].

Essa característica fez com que o estudo de novas rotas de síntese e a utilização de óxidos de ferro tenha sido bastante ampliada, principalmente quando trata-se da fase Fe_3O_4 . Isso deve-se as propriedades que o Fe_3O_4 possui, como

baixa toxicidade, comportamento magnético e à facilidade de recobrir e modificar esse material [84].

A magnetita (Fe_3O_4) é o mineral encontrado na natureza mais magnético existente na Terra e, devido a essa propriedade foi utilizado na fabricação de bússolas. O nome magnetita é derivado da região em que a mesma era encontrada na Grécia antiga, a região de Magnésia [85]. Teve sua estrutura cristalina estabelecida em 1915, sendo um dos primeiros minerais estudados por difração de raios-X (DRX) [86]. Esse óxido possui estrutura do tipo espinélio apresentada na Figura 2.7, grupo espacial $F\bar{3}dm$, fórmula geral $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$, onde A e B são os íons metálicos (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e O são os átomos de oxigênio [87-88].

Figura 2.7: Estrutura cúbica de face centrada (CFC) da magnetita [86].



Estruturas do tipo espinélio inverso são classificadas de acordo com posição que os cátions ocupam na estrutura, podem ser tetraédricas e octaédricas. Os sítios octaédricos possuem o íon metálico localizado no centro do octaedro com os átomos de oxigênios nos vértices, enquanto, um sítio tetraédrico o possuem íon metálico no centro do tetraedro com os O nos vértices [82,87].

Diante das múltiplas propriedades apresentadas pela Fe_3O_4 , vários autores relataram seu uso para o desenvolvimento de estruturas acopladas com a finalidade de suprir ou reduzir o efeito de recombinação do para e^-/h^+ . Além da facilidade de remoção que é melhorada devido ao seu comportamento magnético frente a aplicação de um campo magnético externo [88-89].

Capítulo 3 - Objetivos

Objetivos

Geral:

- ✓ Sintetizar, caracterizar e investigar a atividade fotocatalítica do compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sob irradiação policromática.

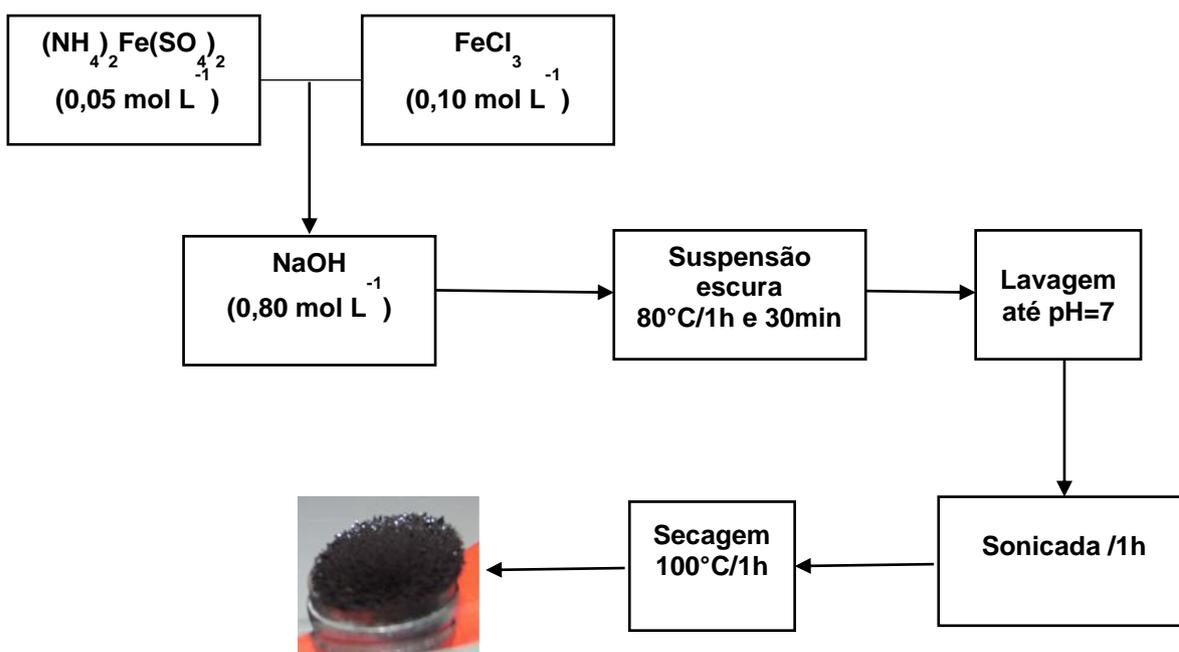
Específicos

- ✓ Sintetizar o Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 e compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ em diferentes proporções mássicas.
- ✓ Caracterizar morfológica, optica e estruturalmente o Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 , e os compósitos $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(75\%)}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(50\%)}/\text{Fe}_3\text{O}_4$.
- ✓ Avaliar a atividade fotocatalítica e o reuso dos compósitos $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Capítulo 4 - Parte Experimental

A magnetita foi sintetizada pelo método de coprecipitação com algumas adaptações no método proposto Guo *et al* [21]. Foram preparadas soluções aquosas de sulfato de amônio e ferro II $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) da marca dinâmica (97%) e cloreto de ferro III (FeCl_3) ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) (98%) da marca VETEC, com razão molar $(\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1:2)$. As misturas foram aquecidas a 80°C e depois adicionado a uma solução de hidróxido de sódio $(\text{NaOH } 0,8 \text{ mol L}^{-1})$. O sistema foi mantido sob agitação mecânica durante todo o processo, e a magnetita formada foi lavada 8 vezes com água destilada, sonicadas e secas a 100°C por 1 hora. Na Figura 4.2 estar representado de forma resumida as etapas de processo de síntese do Fe_3O_4 .

Figura 4.2: Fluxograma do processo de formação da magnetita Fe_3O_4 .



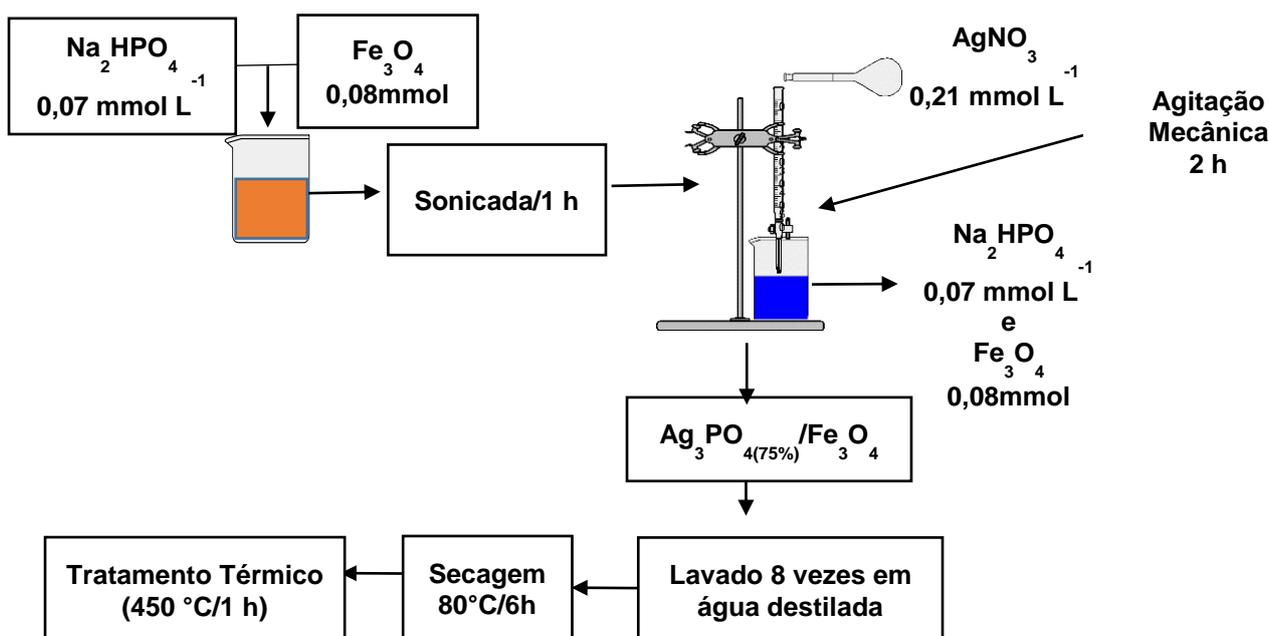
4.1.3: Síntese do compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$

O compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ foi preparado em duas proporções com algumas modificações no método proposto por Guo *et al* [21]. O primeiro foi denominado de $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$, em que o índice em parêntese informa a proporção mássica, sendo 75% de Ag_3PO_4 , o segundo compósito foi denominado de $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

O composto $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ foi preparado por um processo de coprecipitação semelhante ao realizado para o Ag_3PO_4 . Em 100 mL de uma solução aquosa de Na_2HPO_4 ($0,07 \text{ mmol L}^{-1}$) colocou-se $0,08 \text{ mmol}$ de Fe_3O_4 , em seguida a solução preparada foi posta no banho ultrassônico por 60 min para ocorrer uma maior dispersão das partículas de Fe_3O_4 . Logo após, adicionou-se gota-a-gota a solução aquosa de AgNO_3 ($0,21 \text{ mmol L}^{-1}$) e manteve-se o sistema sob agitação mecânica constante por 120 min. O produto obtido foi lavado 8 vezes com água destilada, seco a 80°C por 6h e posteriormente passou por tratamento térmico semelhante ao realizado com o Ag_3PO_4 .

O preparo do composto $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ procedeu-se como o já citado anteriormente, adequando a quantidade de cada reagente. Foi adicionado $0,16 \text{ mmol}$ de Fe_3O_4 , em uma solução de Na_2HPO_4 ($0,035 \text{ mmol L}^{-1}$), após o banho ultrassônico que a solução foi submetida, a solução de AgNO_3 ($0,105 \text{ mmol L}^{-1}$) foi adicionada gota à gota, sendo o sistema mantido sob agitação constante. Na Figura 4.3 estar representado de forma resumida as etapas de processo de síntese do $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Figura 4.3: Síntese do processo de formação do composto $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$



4.2 Caracterizações dos catalisadores de Fe_3O_4 , Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4(50\%)$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4(75\%)$

4.2.1: Caracterização morfológico-estrutural dos catalisadores de Fe_3O_4 , Ag_3PO_4 e compósitos $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4(50\%)$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4(75\%)$.

Foi empregado difração de raios-X para identificação estrutural bem como a cristalinidade dos materiais como Fe_3O_4 , Ag_3PO_4 e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, utilizou-se um equipamento da Shimadzu (XRD 6000), radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm), filtro de níquel, voltagem de 40 kV e corrente do tubo de 30 mA. A leitura de 2Θ em alto ângulo variou de 10 - 110° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de 1s.

Posteriormente realizou-se refinamento Rietveld para caracterização estrutural do Ag_3PO_4 e do compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, este procedimento foi realizado através do programa Toolbar FullProf Suite Program 3.0. Os parâmetros refinados para as amostras foram: fator de escala, ajuste de fundo com um polinômio do primeiro tipo, constantes de estrutura de deslocamento, parâmetros de meia largura do pico (u, v, w), parâmetros térmicos, orientação preferencial, parâmetros de rede e posições atômicas funcionais. A função de perfil de pico foi modelada usando a convolução Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt * Axial divergence asymmetry (TCHZ). Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras sólidas foram obtidos pelo método de diluição em pastilha de KBr, na região de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando um espectrofotômetro Shimadzu IR PRESTIGE-21.

4.2.2: Estimativa da energia de Band Gap (E_{bg})

As análises por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) dos pós foram realizadas com um equipamento da marca SHIMADZU, modelo UV-2600, na faixa de comprimento de onda entre 200 a 800 nm para o modo de absorbância. A partir dos dados obtidos de UV-Vis foi determinado as respectivas energias de banda proibida aplicando as funções de Kubelka-Munk.

4.2.3 Testes Fotocatalíticos

Os estudos fotocatalíticos foram realizados em célula tipo aquário, construída em vidro e com capacidade para até 100 mL de solução. Uma quantidade adequada do fotocatalisador (40 mg) Ag_3PO_4 ou $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4}$, foi dispersa em 100 mL de solução aquosa de rodamina B (RhB), concentração $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. O sistema foi colocado sob irradiação de uma lâmpada de vapor metálico (4000 W), distância de 30 cm da célula catalítica, por até 120 min e mantido sob agitação mecânica a 25°C. Após a irradiação por diferentes intervalos de tempo, a concentração de RB foi determinada por espectroscopia UV-Vis com o objetivo de determinar a eficiência catalítica do semicondutor.

Neste trabalho a recuperação e o reuso de cada catalisador foi realizada como descrito abaixo. Para o Ag_3PO_4 , ao fim de cada fotodegradação a solução era coletada e centrifugada para haver a separação da parte sólida da líquida, em seguida retirava maior parte da solução aquosa com cuidado para que não ocorresse perda de significativa do catalisador, o que sobrava era recolhido, seco a 80 °C por 6h e posteriormente realizava-se tratamento térmico de 300°C por 60min, sem fluxo de ar e com taxa de aquecimento de 5°C/min. Para os compósitos, as partículas foram coletadas com aplicação de um campo externo magnético, em seguida retirava-se grande parte da solução aquosa. O compósito recuperado foi seco a 80 °C por 6h e posteriormente passou por tratamento térmico semelhante ao do Ag_3PO_4 .

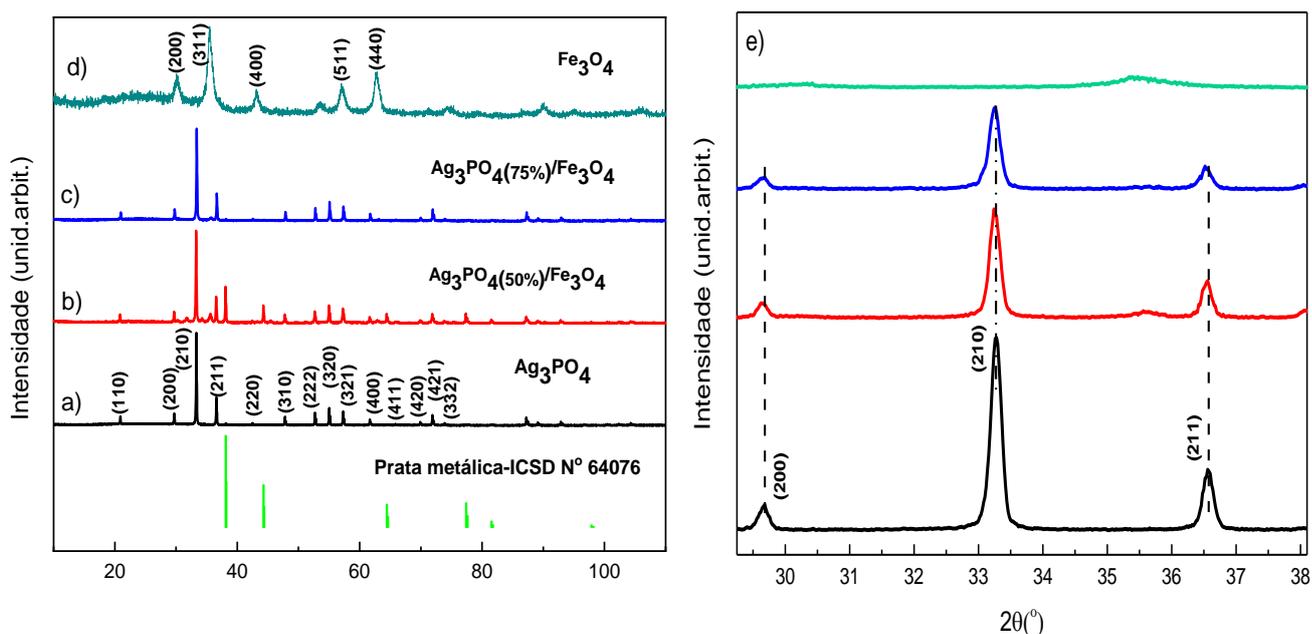
Capítulo 5 - Resultados e Discussão

5.1 Caracterização estrutural do Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 e dos compósitos $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

5.1.1 Difração de raios X e refinamento Rietveld

A técnica de difração de raios X foi empregada para caracterização estrutural bem como indexação de fases das amostras. A Figura 5.1 mostra o difratograma de raios X obtido para Fe_3O_4 , Ag_3PO_4 e para os compósitos $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Figura 5.1: Difratogramas de raios-X em médio ângulo das amostras de a) Ag_3PO_4 , b) $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ c) $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$, d) Fe_3O_4 e e) zoom da região 2θ variando de 30° até 38° .



A Figura 5.1a mostra que o Ag_3PO_4 sintetizado possui estrutura do tipo cúbica de corpo centrado, e os picos de difração bem definidos e intensos indica um elevado grau de cristalinidade do material preparado [90]. Além disso, ao relacionar o difratograma do Ag_3PO_4 com o ICSD da prata metálica observa-se que não formação de Ag^0 durante a formação do Ag_3PO_4 .

Na Figura 5.1d os planos cristalográficos (200), (311), (400), (511) e (440) da Fe_3O_4 apontam que este material possui estrutura cúbica de face centrada indexado na base de dados (ICSD Nº 84611) [91]. Os difratogramas obtidos para os compósitos assemelham-se com do Ag_3PO_4 , observa-se também a presença de picos de difração referentes aos planos cristalinos da Fe_3O_4 [21,92], isso mostra o sucesso no processo de síntese. Para o compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Figura 1b) ocorreu um aumento na intensidade do pico $2\theta = 38^\circ$, mostrando que uma maior quantidade de Fe_3O_4 favoreceu o crescimento de prata metálica, este fator pode influenciar na atividade fotocatalítica do material, uma vez que pode favorecer o efeito plasmônico. [93]

A Figura 5.1e mostra um leve deslocamento para baixo ângulo nos planos (200), (210) e (211) dos compósitos. O deslocamento verificado está relacionado com algumas interações que ocorrem entre o Ag_3PO_4 e Fe_3O_4 , bem como, tal comportamento pode estar relacionado com a sinterização que o material pode ter sofrido [94].

O refinamento Rietveld foi utilizado para indexação de fases, cálculo dos parâmetros de rede e volume de célula do Ag_3PO_4 e do compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4(75\%)$. A qualidade do refinamento é avaliada através de valores dos parâmetros R_{Bragg} , R_p , R_{WP} e X^2 , cada variável são indicadores de ajuste de refinamento que adequam-se ao modelo estrutural de diferentes padrões. Os resultados obtidos após o refinamento estão apresentados na Figura 5.2a-b e na Tabela 5.1.

Figura 5.2: Refinamento Rietveld dos padrões de DRX de: a) Ag_3PO_4 e b) $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

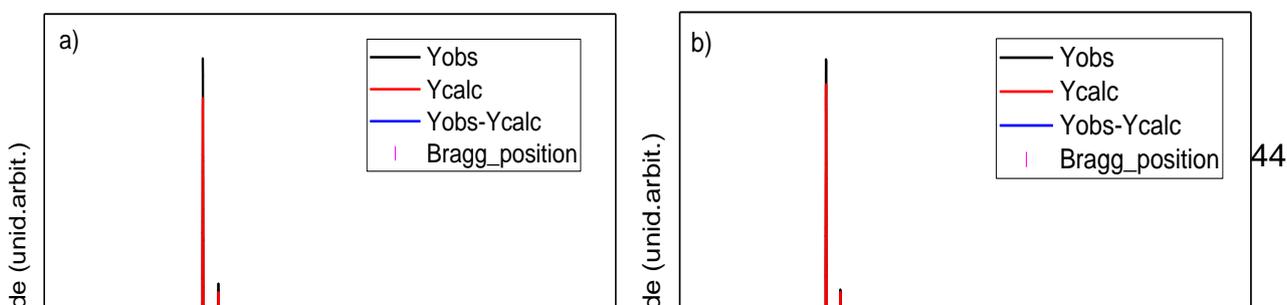


Tabela 5.1: Parâmetros de refinamento Rietveld do Ag_3PO_4 e do compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ indexado na base de dados catalográficos.

Amostra	Parâmetros de célula (Å)			Índices de qualidade					
	<i>a</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2	R_B (%)	Volume de célula (Å) ³
Ag_3PO_4	6,0134	6,0134	6,0134	10,4	12,9	12,5	1,06	6,07	217,45
$\text{Ag}_3\text{PO}_{4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$	6,0096	6,0096	6,0096	19,0	25,2	14,3	3,08	5,39	217,56
ICSD N° 200972	6,0095	6,0095	6,0095						217,03

* R_p = fator de perfil; * R_{wp} = fator de perfil ponderado; * R_{exp} = fator de perfil ponderado esperado; * R_{Bragg} = fator de Bragg e χ^2 (fator de ajuste)

Os resultados de refinamento apresentados na Figura 5.2a, b mostram que não foi observado mudanças significativas em relação as linhas de Bragg, sendo estas bem alinhadas aos picos de difração de cada material. Vale ressaltar que os valores de qualidade R_B , R_{WP} , R_P e χ^2 para o Ag_3PO_4 estão de acordo com os valores na literatura [95] evidenciando o sucesso do refinamento, e corroborando com o resultado de DRX. Os parâmetros de rede e volume de célula revelam que o fosfato de prata possui estrutura cúbica de corpo centrado, grupo espacial $P\bar{4}3n$ [22,93], indexado na base de dados ICSD (N° 200972).

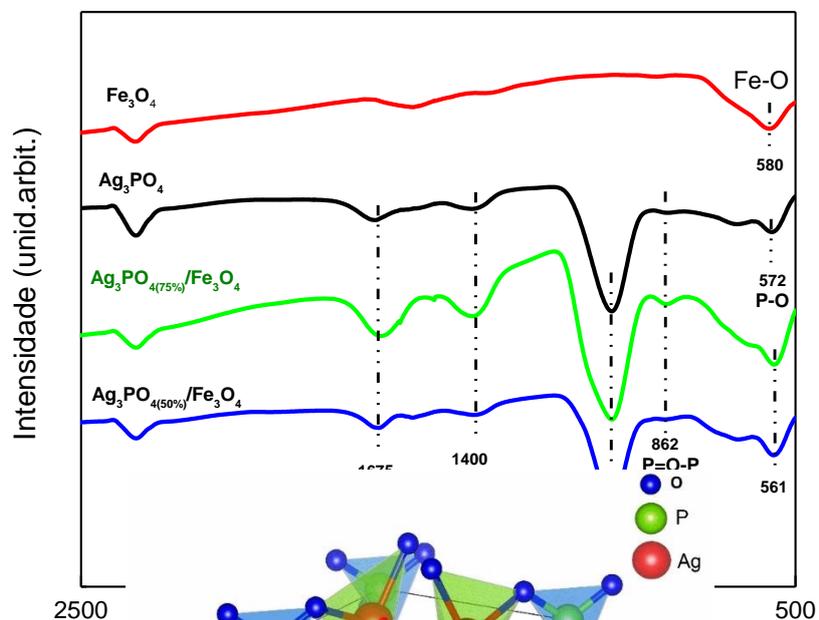
A partir dos parâmetros de célula e posições atômicas obtidas após o refinamento Rietveld, foi possível modelar a representação da célula unitária do Ag_3PO_4 (Figura 5.3) utilizando o software VESTA[®]. O Ag_3PO_4 possui estrutura do tipo cúbica de copo centrado com clusters de $[\text{PO}_4]$ na superfície do cristal, indicando que este semicondutor possui superfície aniônica.

Figura 5.3: Representação da célula unitária do Ag_3PO_4 .

5.1.2 Análises Espectroscópica FTIR e Raman

O FTIR foi utilizado para verificar os modos vibracionais existente no compósito e averiguar se ocorreu sobreposição de bandas entre os materiais sintetizados. A Figura 5.4a, b, mostra espectro de FTIR do Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 e dos compósitos de $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Figura 5.4: Espectro de Infravermelho do a) Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 e dos compósitos $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$.



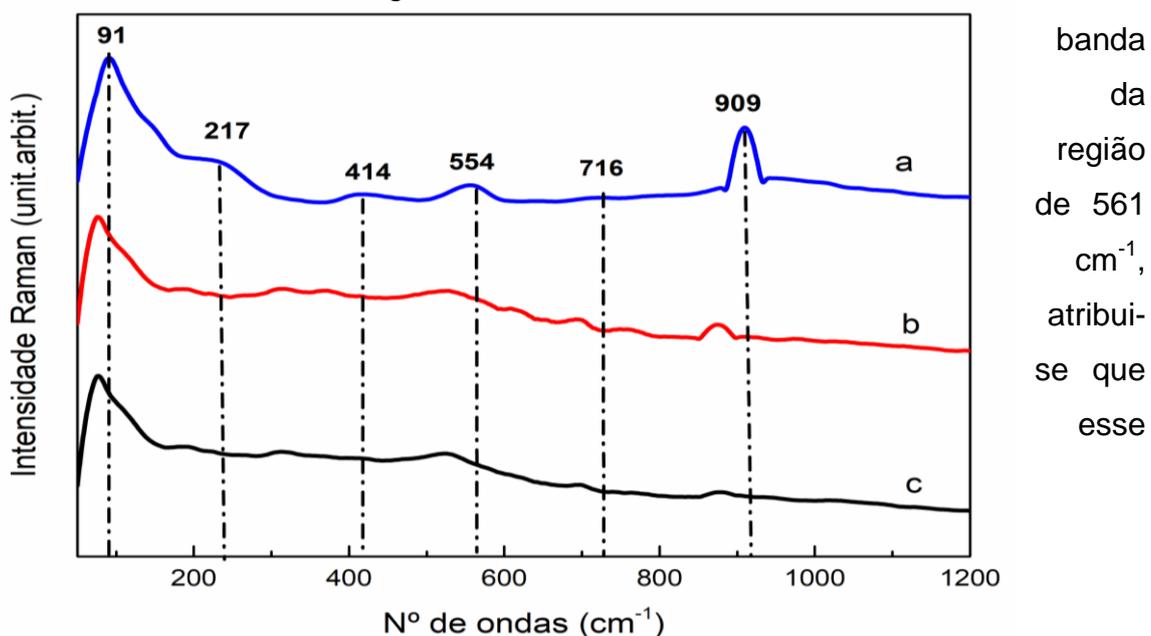
A Figura Fe_3O_4 apresenta

5.4 mostra que a estiramento vibracional



em 580 cm^{-1} , atribuído a ligação Fe-O. [96] Para o Ag_3PO_4 a banda de absorção em 1675 cm^{-1} é correspondente a vibração de alongamento do grupo O-H de moléculas de água adsorvida, em 572 e 862 cm^{-1} as bandas são provenientes da vibração de alongamento do grupo O=P-O, e estiramento assimétrico do grupo P-O-P respectivamente. A banda observada na região de 1400 cm^{-1} é referente a vibração de alongamento do oxigênio da dupla ligação P=O [97-99].

Para o compósito em diferentes proporções observa-se a presença de todas as bandas características ao Ag_3PO_4 . Porém verifica-se um leve deslocamento na



deslocamento pode estar relacionado com algum tipo de interação que estar ocorrendo entre os dois materiais [100].

A espectroscopia Raman foi empregada para determinar os modos vibracionais a curto alcance dos semicondutores sintetizados. A Figura 5.5 mostra o espectro Raman das amostras de Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

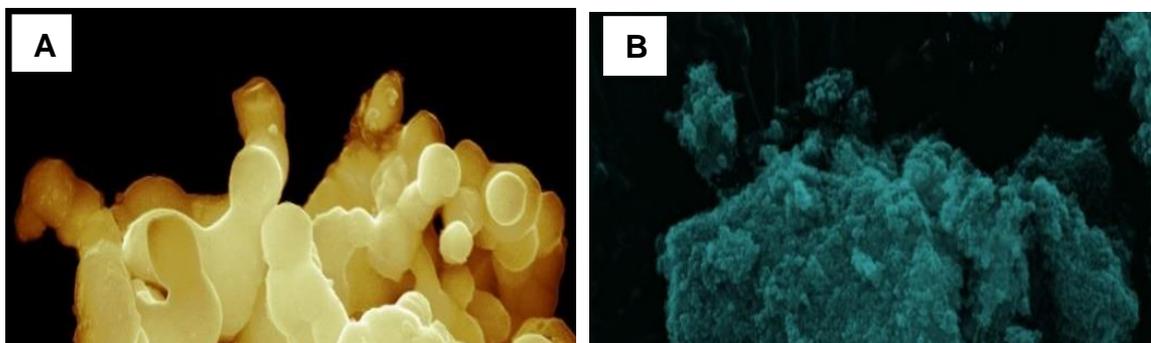
Figura 5.5: Espectro Raman para **a)** Amostra de Ag_3PO_4 puro; **b)** compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e **c)** $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

A teoria de grupo prevê que o Ag_3PO_4 de grupo espacial $\overline{P43n}$, possui 18 modos ativos no Raman determinados por cálculos teóricos [101]. Porém na Figura 5.5 é observado apenas 6 modos. Na Figura 5.5a, o Ag_3PO_4 na região de 91 cm^{-1} apresenta modos de rotação e translação atribuídos as unidades de $[\text{PO}_4]$, em 414 e 554 cm^{-1} são modos de vibração de flexão do grupo $[\text{PO}_4]$, e em 909 cm^{-1} ocorre a vibração de estiramento simétrica dos aglomerados de $[\text{PO}_4]$ [101-102]. Todos os modos observados no espectro Raman do Ag_3PO_4 estão presentes nos compósitos, porém observa-se que estes apresentam deslocamento em relação ao material puro, isso mostra que ocorre uma interação entre o Ag_3PO_4 e a Fe_3O_4 , como mostrado anteriormente no resultado de FTIR.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para identificação morfológica de cada material sintetizado. A Figura 5.6a-d mostra o resultado de MEV para as amostras de Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 e dos compósitos $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Figura 5.6: Micrografia do a) Ag_3PO_4 , b) Fe_3O_4 , c) $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e d) $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$.



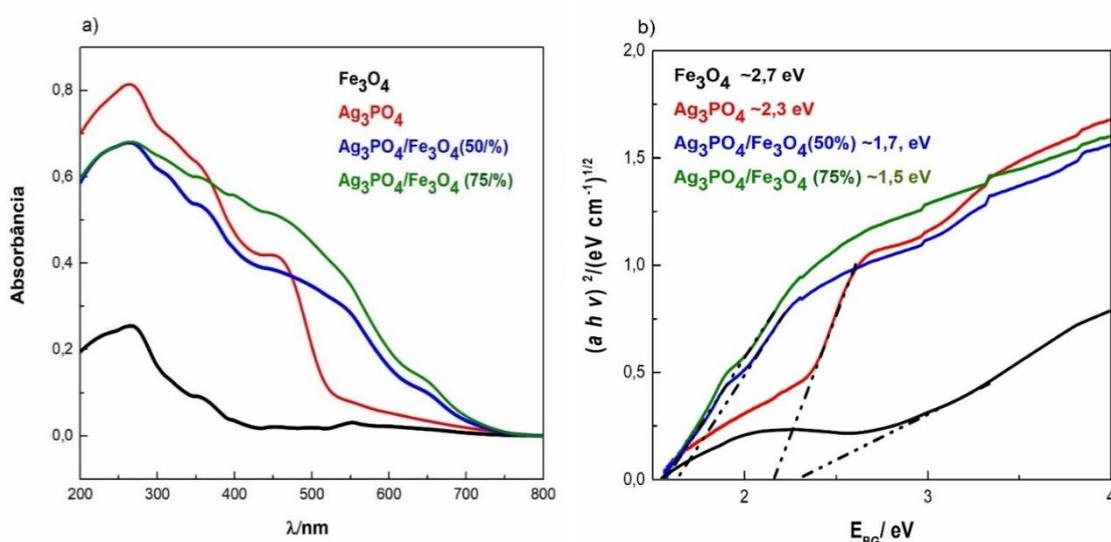
A Figura 5.6a, mostra que o Ag_3PO_4 não apresenta uma morfologia bem definida devido ao processo de sinterização que o material sofreu. Zhang e colaboradores [94], observaram que o tratamento térmico para o Ag_3PO_4 acima de $200\text{ }^\circ\text{C}$ favorece a sinterização do material, então esse fenômeno pode estar relacionado a elevada temperatura que o semiconductor foi submetido, uma vez que o fosfato de prata preparado passou por tratamento de $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Na Figura 5.6b, é possível observar um aglomerado de partículas de Fe_3O_4 , e na Figura 5.6c e 5.6d o Ag_3PO_4 estar disperso na superfície da magnetita, mostrando que ocorre interação entre os dois materiais, formando assim um material heteroestruturado [103-104].

5.2 Espectroscopia de UV-Vis e estimativas da energia de *band gap*

A espectroscopia de UV-Vis foi empregada para analisar as propriedades ópticas dos materiais preparados. A Figura 5.7a-b mostra o espectro de DRS UV-vis do Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$, e as respectivas curvas de Kubelka-Munk para as estimativas de valores de energias de banda proibida (E_{BG}).

Figura 5.7: a) Espectro de UV-Vis das amostras de Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ b) respectivas curvas de Kubelka-Munk para estimativa do E_{BG} .



Analisando a Figura 5.7a podemos ver que a magnetita (Fe_3O_4) absorve por volta de 450 nm, enquanto o Ag_3PO_4 apresenta uma faixa de absorção por volta de 530 nm, como observado por Ye. [22] Para os compósitos preparados, observa-se que ocorreu um deslocamento das bordas de absorção para região de maiores comprimentos de onda, portanto, o deslocamento observado para região do vermelho (batocrômico) melhora a eficiência da absorção de luz na região do visível, podendo assim influenciar na atividade fotocatalítica dos materiais [105-106].

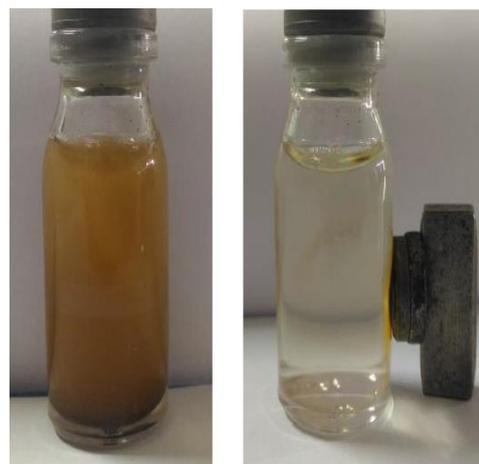
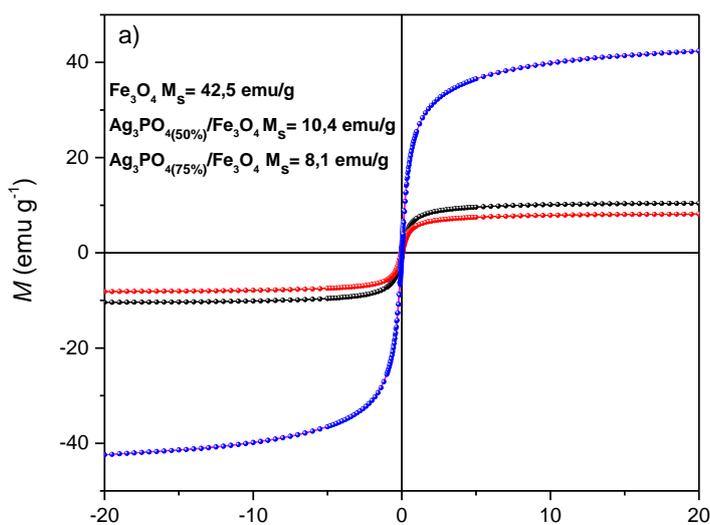
As respectivas energias de E_{BG} apresentadas na Figura 5.7b foram determinadas através da equação de Kubelka-Munk. Considerando que todas amostras são semicondutores de gap indireto, o valor encontrado para o Ag_3PO_4 e Fe_3O_4 , foi de aproximadamente 2,3 e 2,7 eV, respectivamente, estando de acordo com o que é relatado na literatura para esses semicondutores [22,107,108]. Para os compósitos sintetizados é observado que com o aumento da quantidade Fe_3O_4 na compósito apresentou uma diminuição na intensidade de absorção, e a diminuição

das energias E_{BG} observada pode estar relacionado com a interação entre os dois materiais, corroborando com a análise de FTIR e Raman. [106-109]

5.3 Investigação Magnética

As propriedades magnéticas das partículas de Fe_3O_4 e dos compósitos $Ag_3PO_4(75\%)/Fe_3O_4$ e $Ag_3PO_4(50\%)/Fe_3O_4$, foram investigadas por magnometria de amostra vibrante (VSM) a uma temperatura de 25 °C e estão apresentadas na Figura 5.8a, b.

Figura 5.8: Curvas de magnetização a) Fe_3O_4 , $Ag_3PO_4(75\%)/Fe_3O_4$, $Ag_3PO_4(50\%)/Fe_3O_4$ e b) fotografia da solução aquosa de $Ag_3PO_4(75\%)/Fe_3O_4$ sendo coletada por um campo magnético externo.



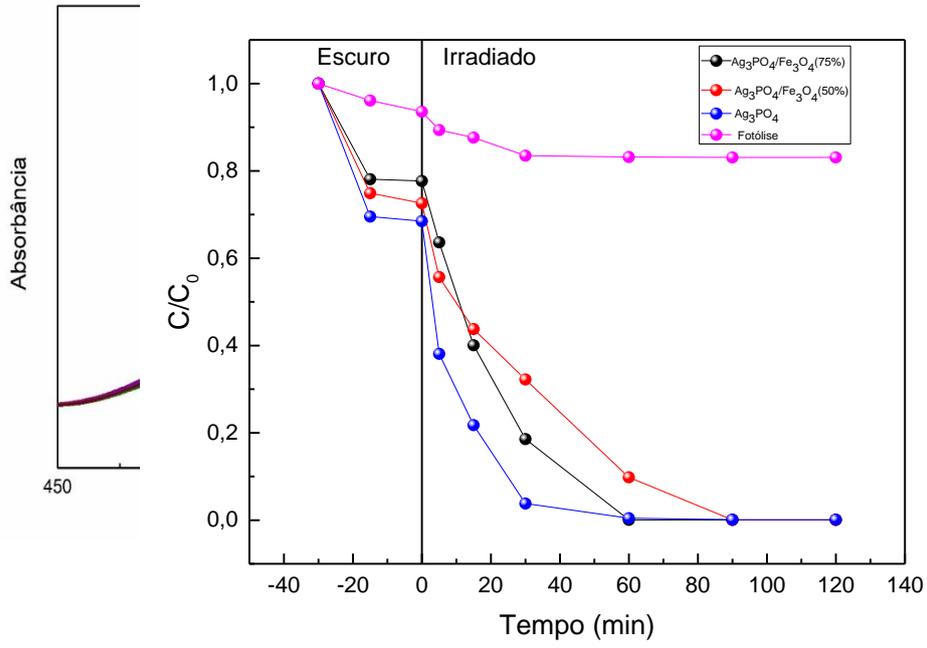
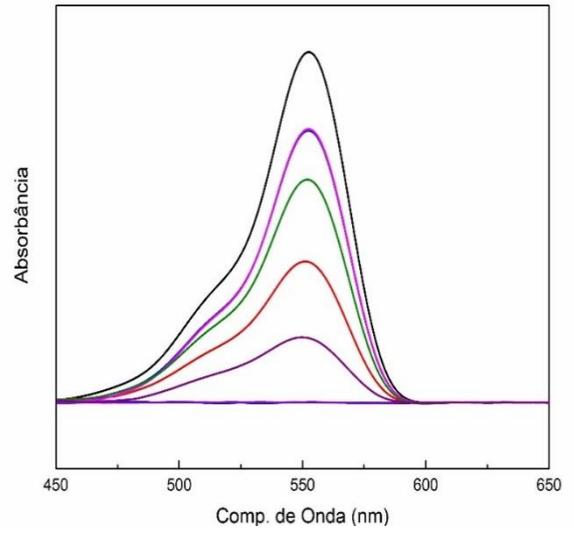
A partir das análises magnéticas apresentadas na H (kOe) Figura 5.8a foram obtidos valores de Magnetização de Saturação (M_S), Magnetização remanente (M_R) e Campo coercivo (H_C), no entanto, apenas os valores de M_S foram utilizados para análises do comportamento de cada material. A literatura reporta que valores de M_S até 90 emu.g^{-1} é típico de nanopartículas, para amostra de Fe_3O_4 preparada o valor de M_S foi de aproximadamente $42,5 \text{ emu.g}^{-1}$ mostrando que o material sintetizado pode estar na escala nano. [110-111] Para os compósitos os valores de M_S foram $10,4 \text{ emu.g}^{-1}$ para o $Ag_3PO_4(50\%)/Fe_3O_4$ e $8,2 \text{ emu.g}^{-1}$ $Ag_3PO_4(75\%)/Fe_3O_4$, essa diminuição dos valores de M_S pode estar relacionada com a menor quantidade Fe_3O_4 que cada compósito possui. [112] Como observado na Figura 8b todos os materiais contendo

a Fe_3O_4 podem ser coletados e separados da solução quando expostos a um campo magnético externo facilitando assim sua remoção e recuperação.

5.4 Avaliação das atividades fotocatalíticas

A Figura 5.9a-d apresenta a análise de fotólise, fotodegradação da RhB sob ação do fotocatalisador $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$, e a cinética de todas as etapas (fotólise e fotodegradação com Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$), sendo todas elas realizada sob irradiação de um simulador solar.

Figura 5.9: Espectros de UV-Vis da degradação de RhB, **a)** Fotólise, **b)** por ação de $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$, **c)** curvas cinéticas da degradação fotocatalítica de RhB.

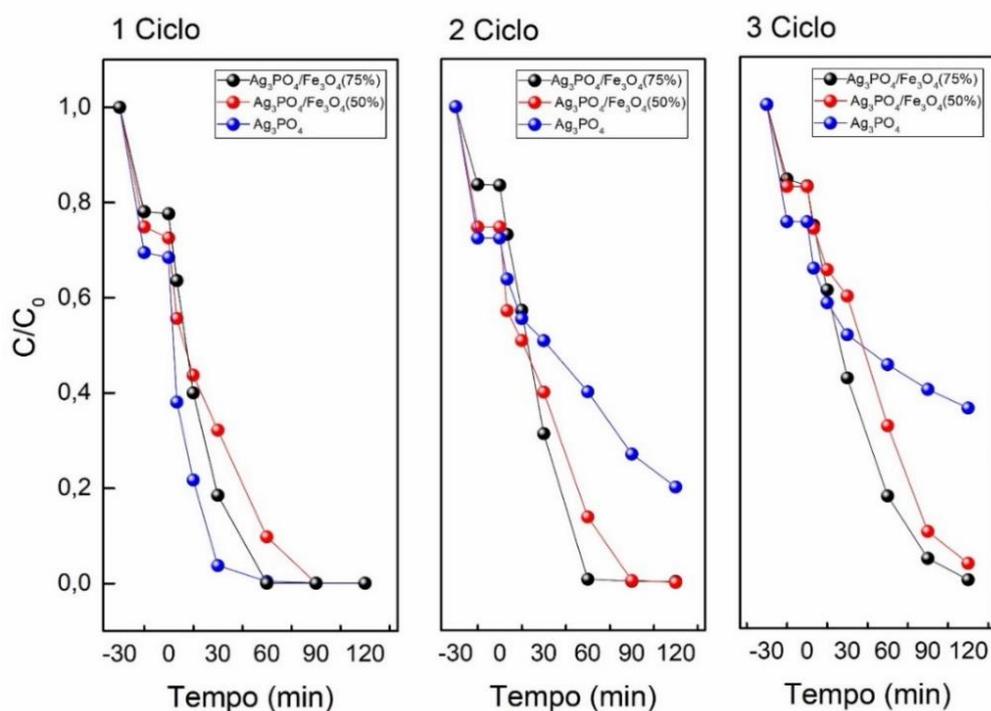


O resultado da Figura 5.9a mostra que durante a fotólise do poluente não ocorreu uma degradação significativa do mesmo, indicando uma elevada estabilidade diante de luz visível, a Figura 5.9b apresenta a fotodegradação do corante RhB por ação do catalisador $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$, e Figura 9c a curva cinética de degradação para todos os fotocatalisadores. O catalisador puro (Ag_3PO_4) obteve uma taxa de remoção do corante RhB de aproximadamente 98% em um tempo de 30 min, enquanto o compósito na proporção $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ degradou 100 % em 60 min e $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ degradou 100% em 90 min.

A taxa de recombinação elétron/lacuna é um dos principais fenômenos que pode contribuir para a diminuição da atividade fotocatalítica de um semiconductor. [92] Conforme mostrado na Figura 5.9d, quando o compósito é exposto a luz visível, os elétrons gerados no Ag_3PO_4 são transferidos para banda de condução da Fe_3O_4 , isso faz com que a magnetita funcione como um centro de recombinação elétron/lacuna devido ao baixo valor de energia que separa a BC da BV, diminuindo a atividade fotocatalítica do compósito em relação ao Ag_3PO_4 puro. [92,113] Esse efeito é relatado na literatura como fotodissolução induzida [92]. Embora a atividade fotocatalítica de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ seja inferior à do Ag_3PO_4 , a presença do Fe_3O_4 pode tornar a reutilização dos compósitos mais fácil e eficiente. [21,92,100]

O estudo de avaliação da estabilidade de um fotocatalisador é um parâmetro muito importante para aplicações práticas. A fim de estudar o efeito causado pela adição de magnetita, realizou-se 3 ciclos catalíticos fixados em um tempo de 120 min, afim de avaliar a estabilidade do Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$, conforme mostrado na Figura 5.10.

Figura 5.10: Ciclos para degradação fotocatalítica de RhB na presença de Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sob irradiação policromática.



O Ag_3PO_4 possui propriedades que o fazem ser um fotocatalisador muito eficiente para aplicação de fotocatalise, porém sua foto instabilidade quando exposto a luz faz com que perca sua eficiência catalítica com o passar do tempo [22,93]. Portanto, quando exposto a radiação visível o elétron foto gerado que é formado no momento que ocorre a separação do par elétron/buraco, pode reagir com Ag^+ para formar Ag^0 , ocasionando a corrosão do material e a diminuição de sua atividade fotocatalítica [24,92]. A presença de Fe_3O_4 conforme mostrado na Figura 5.10 aumentou consideravelmente a estabilidade do compósito em relação ao Ag_3PO_4 puro, como citado anteriormente a foto dissolução induzida [21, 92] ocasionada pela presença da magnetita aumenta à estabilidade do Ag_3PO_4 conseguindo manter a atividade fotocatalítica durante todo o processo de degradação, o que mostra que o compósito Ag_3PO_4/Fe_3O_4 é um excelente fotocatalisador para degradação do corante RhB.

Capítulo 6 - Considerações Finais

6 Considerações Finais

Diante do proposto neste trabalho foi observado que o método de síntese do Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ foi realizado com sucesso. Os resultados de caracterização mostraram que o compósito apresenta propriedades melhoradas em relação ao catalisador Ag_3PO_4 . Os difratogramas de DRX e Refinamento Reitveld mostraram que o Ag_3PO_4 possui estrutura do tipo cúbica de corpo centrado e a magnetita apresenta estrutura do tipo espinélio inverso.

Os resultados de MEV evidenciaram que ocorreu a sinterização do Ag_3PO_4 e que não é possível identificar uma forma morfológica. Para o compósito, as micrografias mostraram que ocorre uma interação entre os dois materiais.

Os resultados de fotodegradação da RhB, evidenciaram que o Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4}$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4}$ foram eficazes para fotodegradação do corante. No entanto, o resultado de reuso mostrou que o Ag_3PO_4 foi perdendo sua eficiência catalítica em cada ciclo, enquanto que a atividade fotocatalítica do compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(75\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4}$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(50\%)/\text{Fe}_3\text{O}_4}$ foram preservadas havendo, portanto pode-se associar essa estabilidade do compósito a presença da Fe_3O_4 .

Referências:

1. FERREIRA, A.; CUNHA, C. Sustentabilidade Ambiental da água consumida no município do Rio de Janeiro, Brasil. Rev. Panam. Salud Publica 2005, 18, 93.
2. AFROZ, R.; MASUD, M. M.; AKHTAR, R.; DUASA, J. B. Water pollution: Challenges and future direction for water resource management policies in malaysia. Environment and Urbanization ASIA, v.5. p.63-81, 2014.
3. Bila, D.M, D, M. "Fármacos no meio Ambiente". Quim. Nova, Vol. 26, no. 4, p. 523-530, 2003.
4. FONTENELE, E.G.P, MARTINS, M.R.A, QUIDUTE, A.R.P, JÚNIOR, R.M.M, "Contaminantes Ambientais e os interferentes emdócrinos" Arquivos brasileiros Endocrinol Metab: 54/1, 2010.
5. MAHADIK, M. A.; SHINDE, S.S.; RAJPURE, K.Y.; BHOSALE, C.H. Photocatalytic oxidation of rhodamine b with ferric oxide thin films under solar illumination. Materials Research Bulletin, v.48, n.10, p.4058-4065, 2013.
6. MAHMOUD, M. S.; MOSTAFA, M. K.; MOHAMED, S. A.; SOBHY, N. A.; NASR, M. Bioremediation of red azo dye from aqueous solutions by aspergillus niger strain isolated from textile wastewater. Journal of Environmental Chemical Engineering, v.5, n. 1, p.547-554, 2017.

7. KARIM, M. E.; DHAR, K.; HOSSAIN, M. T. Decolorization of textile reactive dyes by bacterial monoculture and consortium screened from textile dying effluent. *Journal of Genetic Engineering Biotechnology*. 2018.
8. MITTERSTEINER, M.; SCHMITZ, F.; BARCELLOS, I. O. Reuse of dye-colored water post-treated with industrial waste: Its adsorption kinetics and evaluation of method efficiency in cotton fabric dyeing. *Journal Water Processing Engineering*, v 17, p-181, 2017
9. MOHITE, S.; GANBAVLE, V.; RAJPURE, K. Solar photoelectrocatalytic activities of rhodamine-b using sprayed WO_3 photoelectrode. *Journal Of Alloys And Compounds*, v. 655, p. 106-113, 2016.
10. HU, X.; MOHAMOOD, T.; MA, W.; CHEN, C.; ZHAO, J. Oxidative decomposition of rhodamine b dye in the presence of VO_2^+ and/or pt (iv) under visible light irradiation: n-deethylation, chromophore cleavage, and mineralization. *The Journal Of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 51, p. 26012-26018, 2006.
11. HOU, J.; YANG, C.; WANG, Z.; JIAO, S.; ZHU, H. Bi_2O_3 Quantum Dots Decorated Anatase TiO_2 Nanocrystals With Exposed {001} Facets On Graphene Sheets For Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance. *Applied Catalysis B Environmental*, v.129, p,333-341, 2013
12. HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. "Environmental applications of semiconductor photocatalysis". *Chem. Rev.* v 1, p. 69-96, 1995.
13. CHIA-CHANG LIN, MIN-SHAN WU. Degradation of ciprofloxacin by $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process in a large photoreactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v.285. p.1-6, 2014.
14. ILISZ, I.; DOMBI, A.; MOGYORÓSI, K.; FARKAS, A.; DÉKÁNY, I.; "Removal of 2-chlorophenol from water by adsorption combined with TiO_2 photocatalysis". *Applied Catalysis B Environmental*. v.39, p. 247-256, 2002.
15. OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Heterogeneous Photocatalysis in the Environment: Application to Water Purification in "Photocatalysis: Fundamentals and Applications". Serpone N. and Pelizzetti E. (Eds.), Wiley, New York, p. 604 – 637, 1989.
16. HU, X.; MOHAMOOD, T.; MA, W.; CHEN, C.; ZHAO, J. Oxidative Decomposition Of Rhodamine B Dye In The Presence Of VO_2^+ And/Or Pt (Iv) Under Visible Light Irradiation: N-Deethylation, Chromophore Cleavage, And Mineralization. *The Journal Of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 51, p. 26012-26018, 2006.
17. WEN, M. Q.; XIONG, T.; ZANG, Z. G.; WEI, W.; TANG, X. S.; DONG, F. Synthesis of $\text{MoS}_2/\text{G}-\text{C}_3\text{N}_4$ nanocomposites with enhanced visible-light

- photocatalytic activity for the removal of nitric oxide (NO). *Opt. Express*, v. 24, 10205-10212, 2016.
18. MA J, LI L, ZOU J, KONG Y, KOMARNENI S. Highly eficiente visible light degradation of Rhodamine B by nanophasic Ag_3PO_4 dispersed on SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*; v.193, p.154-159, 2014.
 19. CHAI, Y; WANG, L; REN, J; DAI, W.L. A novel visible light-driven $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ nanocomposite: Preparation and application in the photo-degradation of pollutants. *Applied Surface Science*; v.324, p.212-220, 2015.
 20. MARTIN, D. J.; LIU, G.; MONIZ, S. J. A.; BI, Y.; BEALE, A. M.; YE, J.; TANG, J. Efficient visible driven photocatalyst, silver phosphate: Performance, Understanding And Perspective. *Chemical Society Reviews*; v.44, p.7808-7828, 2015.
 21. GUO, X.; CHEN, N.; FENG, C.; YANG, Y.; ZHANG, B.; WANG, G.; ZHANG, Z. Performance of magnetically recoverable core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{AgCl}$ for photocatalytic removal of methylene blue under simulated solar light. *Catalysis Communication*; v.38, p. 26-30, 2013.
 22. YI, Z.; YE, J.; KIKUGAWA, N.; KAKO, T.; OUYANG, S.; STUART-WILLIAMS, H.; YANG, H.; CAO, J.; LUO, W.; LI, Z.; LIU, Y.; WITHERS, R. L. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. *Nature Materials*. v. 9, p. 559-564, 2010.
 23. SONG, L.; YANG, J.; ZHANG, S. Enhanced photocatalytic activity of Ag_3PO_4 photocatalyst via glucose-based carbonsphere modification. *Chemical Engineering Journal*. v. 309, p. 222-229, 2017.
 24. YANG, Z.-M.; HUANG, G.-F.; HUANG, W.-Q.; WEI, J.-M.; YAN, X.-G.; LIU, Y.-Y.; JIAO, C.; WAN, Z.; PAN, A. Novel $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CeO}_2$ composite with high efficiency and stability for photocatalytic applications. *Journal Materials Chemical A*, v. 2, p.1750-1756, 2014.
 25. MA, N.; QIU, Y.; ZHANG, Y.; LIU, H.; YANG, Y.; WANG, J.; LI, X.; CUI, C. Reduced graphene oxide enwrapped pinecone-liked $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ composites with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light. *Journal Alloys and Compounds*. v. 648, p. 818-825, 2015.
 26. LIU, W.; WANG, M.; XU, C.; CHEN, S.; FU, X. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$: An efficient visible-light-sensitized composite with its application in photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Materials Research Bulletin*. v.48, p.106-113, 2013.
 27. XU, J.-W.; GAO, Z.-D.; HAN, K.; LIU, Y.; SONG, Y.-Y. Synthesis Of Magnetically Separable $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Heterostructure With Enhanced Photocatalytic Performance Under Visible Light For Photoinactivation Of Bacteria. *Acs Applied Materials Interfaces*. v. 6 (17), p. 15122-15131, 2014.

28. XU, C.; WANG, L.; ZOU, D.; YING, T., Ionic liquid-assisted synthesis of hierarchical CuS nanostructures at room temperature, *Materials Letters*. v. 62, p.3181-3184, 2008.
29. ZHANG, Z. P.; SUN, H. P.; SHAO, X. Q.; LI, D. F.; YU, H. D.; HAN, M. Y., Threedimensional oriented aggregation of a few hundred nanoparticles into monocrystalline architectures, *Advanced Materials*. v. 17, p. 42-47, 2005.
30. MIYAUCHI, M.; NAKAJIMA, A.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K., Photoinduced hydrophilic conversion of TiO₂/WO₂ layered thin films, *Chemical Materials*., v. 14, p. 4714-4720, 2002.
31. XI, G.; YUE, B.; CAO, J.; YE, J. Fe₃O₄/WO₃ hierarchical core-shell structure: high-performance and recyclable visible-light photocatalysis. *Chemistry- A European Journal*. v. 17, p. 5145-5154, 2011.
32. ZHOU, X. Y.; LEI, K.; MENG, W.; KHU, S. T. Industrial structural upgrading and spatial optimization based on water environment carrying capacity. *Jornal Clean Production*. v.165, p. 1462-1472, 2017.
33. DONG, S.; FENG, J.; FAN, F.; PI, Y.; HU, L.; HAN, X.; LIU, M.; SUN, J. Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review. *RSC Advances*. v. 5, n. 19, p. 14610-14630, 2015.
34. (<http://www.aguaonline.com.br>, Acessada Em 08/02/2018)
35. AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GOU, W.; THOMAIDIS, N. S.; XU, J. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of hazardous materials*, v. 323, p. 274-298, 2017.
36. GRASSI, M. T. As Águas Do Planeta Terra. *Cadernos Temáticos De Química Nova Na Escola, Edição Especial*, p. 31-40, Maio, 2011.
37. XIAO, H.; ZHAO, T.; LI, C. H.; LI, M. Y. Eco-friendly approaches for dyeing multiple type of fabrics with cationic reactive dyes. *Journal Clean Production*. v.165, p. 1499-1507, 2017.
38. MAHMOUD, M. S.; MOSTAFA, M. K.; MOHAMED, S. A.; SOBHY, N. A.; NASR, M. Bioremediation of red azo dye from aqueous solutions by *Aspergillus niger* strain isolated from textile wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.5, n. 1, p. 547-554, 2017.
39. CONAMA. “Legislação Federal Sobre Classificação Das Águas (Potabilidade/Balneabilidade) E Poluição Das Águas”. Resoluções N° 020/1986.

40. CONAMA. “Legislação Federal Sobre Classificação Das Águas (Potabilidade/Balneabilidade) E Poluição Das Águas”. Resoluções Nº 274/2000.
41. Brasil, Conama – Conselho Nacional do meio ambiente. Resolução do Conama Nº 430. Resolução vigente publicada em 16 de Maio de 2011. Disponível em: <http://Www.Mma.Gov.Br/Port/Conama/Legiabre.Cfm?Codlegi=646>. Acesso em 20/11/2017.
42. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 87, n. 3, p. 105-145, 2009.
43. CONCHON, J. A. “Tratamento De Efluentes Na Indústria Têxtil”. *Revista Base Textil. Federación Argentina De La Industria Textil*, Nº 123. Jun., 1999.
44. GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. *Quim. Nova* 2000, 23, 71.
45. DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; DE OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos Sólidos De Curtumes Como Adsorventes Para A Remoção De Corantes Em Meio Aquoso. *Química Nova*. v.28, p. 433-437, 2005.
46. ZOLLINGER, H., *COLAR Chemistry: Syntheses, Properties And Applications Of organic Dyes And Pigments*, 2ª Ed., Editora VHC, p. 496, 1991.
47. VANDEVIVERE, P. C., BIANCHI, R., VERSTRAETE, W., Treatment and reuse of wastewater from the textile wetprocessing industry: review of emerging technologies. *Journal Chemical Technology Biotechnology*. v.72, p. 289-302, 1998.
48. MACEDO, E. R. *Fotofísica Das Rodaminas B e 6G: Processos Fotocatalíticos E De Engrandecimento Da Fluorescência*. 2012. 100f. Dissertação (Mestrado Em Ciência Dos Materiais) – Universidade Federal Do Vale Do São Francisco, Campus Juazeiro, Juazeiro, 2012.
49. LANGMUIR, D. Adsorção Do Corante Rodamina B De Solução Aquosa Sobre Zeólita De Cinzas Pesadas De Carvão Modificada Por Surfactante. 2015.
50. SOYLAK, M.; UNSAL, Y. E.; YILMAZ, E. TUZEN, M. Determination Of Rhodamine B In Soft Drink, Waste Water And Lipstick Samples After Solid Phase Extraction. *Food And Chemical Toxicology*, v. 49, p. 1796-1799, 2011.
51. AHMED, M. A.; MEDIEN, H. A. A.; HAMZA, M. A. Effect of porphyrin on photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles toward Rhodamine B photodegradation. *Journal Photochemistry Photobiology. B Biology*. v.176, p. 25-35, 2017.

52. SCHNEIDER, I. A. H., PIZZOLATO, T. M., MACHADO, Ê. L., CARISSIMI, E., I-028-Fotodegradação Solar E Oxidação Química (Naocl) De Corantes Empregados Na Indústria De Tingimento De Águas. XXVII Congresso Interamericano De Engenharia Sanitária E Ambiental. ABES - Associação Brasileira De Engenharia Sanitária E Ambiental, 2000
53. JAIN, R., MATHUR, M., SIKARWAR, S., MITTAL, A. Removal of the hazardous dye Rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *Journal Of Environmental Management*. v. 85, p. 956–964, 2007
54. CHEN, PH. D, H. Identification Of Rhodamine 6G and Rhodamine B dyes present in ballpoint pen inks using high-performance liquid chromatography And UV-Vis spectrometry. *Forensic Science Journal*, v.6, n. 1, p.21-37, 2007.
55. ALCÂNTARA, R.; IZIDORO, J.; FUNGARO, D. A. Adsorção do corante Rodamina B de solução aquosa sobre zeólita de cinzas pesadas de carvão modificada por surfactante. 5th Academic International Workshop Advances in, 2008.
56. QI, P.; LIN, Z.; LI, J.; WANG, C.; MENG, W.; HONG, H.; ZHANG, X. Development of a rapid, simple and sensitive HPLC-FLD method for determination of Rhodamine B in chili-containing products. *FOOD Chemistry*. v. 164, p. 98-103, 2014.
57. FAN, Y.; CHEN, G.; LI, D.; LUO, Y.; LOCK, N.; JENSEN, A. P.; MAMAKHEL, A.; MI, J.; IVERSEN, S. B.; MENG, Q.; IVERSEN, B. B. Highly selective deethylation of Rhodamine B on TiO₂ prepared in supercritical fluids. *International Journal of Photoenergy*, 2012.
58. BEZERRA, P. C. S; Síntese e caracterização de TiO₂ puro e dopado com boro, nitrogênio ou prata para aplicação em fotocatalise. 2016; 83f Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, 2016.
59. SOUZA, B. M. DE. Avaliação De Processos oxidativos Avançados Acoplados Com Carvão Ativado Granulado Com Biofilme Para Reuso De Efluentes De Refinaria De Petróleo. 2010; 160f. Dissertação (Mestrado Em Engenharia Química) – Coppe, Universidade Federal Do Rio De Janeiro, 2010.
60. TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. P. Contaminação De Águas Por Btxs e Processos Utilizados Na Remediação De Sítios Contaminados. *Química Nova*. v.27, n.3, p.441-446, 2004.
61. BEZERRA, P. C. S. Síntese e caracterização de TiO₂ puro e dopado com boro, nitrogênio ou prata para aplicação em fotocatalise. 2016. 83f. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2016.

62. <http://www.sciencedirect.com/>, palavra-chave “advanced oxidation processes”), acessado em 18/02/2018 às 15:22 h.
63. NASCIMENTO, K. N. S. Processos fotocatalíticos em corantes orgânicos. 2015. 91f. Dissertação de mestrado. Ciências dos Materiais, Universidade federal vale do são francisco, Juazeiro-BA, 2015.
64. BRITO, N. N.; BROTA, G.A., DOS SANTOS, E.M.; SILVA, N.B.; PELEGRINI, R. E. PATERNIANI, J.E.S. Ensaio Toxicológico Com Sementes Para Avaliação De Tratamento Do Chorume Por Filtração Lenta E Fotocatálise. *Holos Environment*, v.10, n.2, p.139-153, 2010.
65. FUJISHIMA, A.; HONDA, K., Electrochemical Photolysis Of Water At A Semiconductor Electrode. *Nature*. v.238, p.32-37, 1972.
66. PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of Chloroform by photoassisted Heterogeneous Catalysis in Dilute Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *Environmental Science and Technology*, v.17, n.10, p.628-631, 1983.
67. Science, U.; Online, P.; Cruz, R. O. Avaliação do uso dos processos oxidativos avançados (POAs) de fotólise e fotocatalise para a degradação de corantes - Parte I: Construção de um reator de fotocatalise The Analysis of use Advanced Oxidative Processes (AOPs) as photolysis and photocatalysis for the degradation of dyes Part I: Construction of a photocatalysis reactor. v. 6, 2017.
68. H. ZÚÑIGA-BENÍTEZ, G. A. PEÑUELA, Solar lab and pilot scale photo-oxidation of ethylparaben using H₂O₂ and TiO₂ in aqueous solutions, *Journal Photochemistry Photobiology A*, v. 337, p.62-70, 2017.
69. BRITO, N. N; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo Avançado E Sua Aplicação Ambiental *Revista Eletrônica Engenharia Civil*. v.3, p.36, 2012.
70. H. ZÚÑIGA-BENÍTEZ, G. A. PEÑUELA, Methylparaben removal using heterogeneous photocatalysis: effect of operational parameters and mineralization/biodegradability studies, *Environmental Science and Pollution Research*. v.24, p.6022-6030, 2017.
71. KOSERA, V. S.; CRUZ, T. M.; CHAVES, E. S.; TIBURTIUS, E. R. L. Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst. "Journal Photochemistry and Photobiology: A Chemistry. v.344, p. 184-191, 2017.
72. KRUNGCHANUCHAT, S.; EKTHAMMATHAT, N.; PHURUANGRAT, A. High UV-visible photocatalytic activity of Ag₃PO₄ dodecahedral particles synthesized by a simple hydrothermal method. *Materials Letters*. v.201, p.58-61, 2017.
73. PADRÃO, S. P. Intensificação do processo de fotocatalise heterogénea usando um micro-meso fotoreator para degradação de n-decano em fase

- gasosa. 2016. 60f. Dissertação (mestrado integrado em engenharia do ambiente) –Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2016.
74. LOFRANO, G., PEDRAZZANI, R., LIBRALATO, G., CAROTENUTO, M. Advanced oxidation processes for antibiotic removal: a review. *Curr. Org. Chem.* v.21, p.1054–1067, 2017.
75. MOURA, K. F. TiO_2 Obtido Pelo Método Solvotermal De Micro-Ondas Aplicado Na Degradação De Um Azo-Corante 2013. 100f. Dissertação (Mestrado Em Química) – Universidade Federal Da Paraíba, 2013.
76. CAMPOS, B. G.; et. al.; Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials.* v. 319 p. 34-42, 2016.
77. ZHAI, H.; YAN, T.; WANG, P.; YU, Y.; LI, W.; YOU, J.; HUANG, B. General effect of chemical etching by ammonia solution on the microstructure and photocatalytic activity of Ag_3PO_3 photocatalyst. " *Applied Catalysis A: General.* v. 528, p. 104-112, 2016.
78. GE, M.; ZHU, N.; ZHAO, Y.; LI, J.; LIU, L. Sunlight-assisted degradation of dye pollutants In Ag_3PO_4 suspension. *Industrial and Engineering Chemistry Research.* v. 51, p. 5167-5173, 2012.
79. VU, T. A.; DAO, C. D.; HOANG, T. T. T.; NGUYEN, K. T.; LE, G. H.; DANG, P. T.; TRAN, H. T. K.; NGUYEN, T. V. Highly Photocatalytic Activity Of Novel nano-sized Ag_3PO_4 For Rhodamine B Degradation Under Visible Light Irradiation. *Materials Letters.* v.92, p. 57-60, 2013.
80. IDRIS, A. M.; SHINGER, M. I.; BARKAOUI, S.; KHAN, K.; ABDU, H. I.; EDRIS, M. M.; LU, X. Graphical abstract. *Mater. Res. Bull.* 2018.
81. CARMONA-CARMONA, A. J.; PALOMINO-OVANDO, M. A.; HERNÁNDEZ-CRISTOBAL, O.; SÁNCHEZ-MORA, E.; TOLEDO-SOLANO, M. Synthesis and characterization of magnetic opal/ Fe_3O_4 colloidal crystal. *Journal of Crystal Growth.* v.462, p.6-11, 2017.
82. CORNELL, R. M.; SCHERTMANN, U. *The Iron Oxide: Structure, Properties, Reaction, Occurrence And Uses.* Weinheim; Vch., p.573, 1996.
83. XU, P.; ZENG, G. M.; HUANG, D. L.; FENG, C. L.; HU, S.; ZHAO, M. H.; LAI, C.; WEI, Z.; HUANG, C.; XIE, G. X.; LIU, Z. F. Use Of Iron Oxide Nanomaterials In Wastewater Treatment: A Review. *Science of the total Environment.* v. 424, p. 1-10, 2012.
84. ZHANG, P.; FANG, X.; YAN, G.; GAO, M.; ZHANG, X. Highly efficient enrichment of low-abundance intact proteins by core-shell structured Fe_3O_4 -chitosan@graphene composites. *Talanta.* v. 174, p. 845-852, 2017.

85. <https://www.cristaisdecurvelo.com.br/pages/MAGNETITA-%252d-Aprenda-Mais>: Acessado em 17/02/2018 às 19:32 h.
86. CULLITY, B.D; STOCK, S. R. Element'S Of X-Ray Diffraction. 3. Ed. Pearson, 2001.
87. CORNELL, R. M.; SCHERTMANN, U. The Iron Oxide: Structure, Properties, Reaction, Ocurrence And Uses. Weiheim; Vch, p, 573, 1996.
88. MOLINA, M. A. M. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas: Aplicações como vetores de liberação de óxido nítrico. 2013. 135f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2013.
89. BALLESTEROS, C. A. S. Síntese e caracterização de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ e desenvolvimento de sensores para aplicações em nanomedicina. 2012. 102f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos-SP, 2012.
90. WANG, B.; WANG, L.; HAO, Z.; LUO, Y. Study on improving visible light photocatalytic activity of Ag_3PO_4 through morphology control. *Catalysis communications*, v. 58, p. 117-121, 2015.
91. LIU, J.; CHE, R.; CHEN, H.; ZHANG, F.; XIA, F.; WU, Q.; WANG, M. Microwave absorption enhancement of multifunctional composite microspheres with spinel Fe_3O_4 cores and anatase TiO_2 shells. *Full Papers*. v. 8, p. 1214-1221, 2012.
92. LI, G.; MAO, L. Magnetically Separable $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ Sub-micrometre composite: facile synthesis, high visible light-driven photocatalytic efficiency, and good recyclability. *Rsc Advances*. v. 2, p. 5108-5111, 2012.
93. WAN, J.; LIU, E.; FAN, J.; HU, X.; SUN, L.; TANG, C.; YIN, Y.; LI, H.; HU, Y. In-situ synthesis of plasmonic $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ tetrahedron with exposed {111} facets for high visible-light photocatalytic activity and stability. *Ceramics International*. v. 41, p. 6933-6940, 2015.
94. ZHANG, S.; GU, X.; ZHAO, Y.; QIANG, Y. Effect of annealing temperature and time on structure, morphology and visible-light photocatalytic activities Ag_3PO_4 microparticles. *Materials Science and Engineering*. v. 201, p. 57-65, 2015.
95. SHUKLA, P.; SUN, H.; WANG, S.; MING, H.; TADÉ, M. O.Co-Sba-15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment. *Catalysis Today*, v. 175, n. 1, p. 380–385, 2011.
96. WEI, Y.; HAN, B.; HU, X.; LIN, Y. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles and their magnetic properties. *Procedia Engineering*. v. 27, p. 632-637, 2012.

97. LIANG, Q.; SHI, Y.; MA, W.; LI, Z.; YANG, X. Enhanced photocatalytic activity and structural stability by hybridizing Ag_3PO_4 nanospheres with graphene Oxide sheets. *Physical Chemistry Chemical Physics*. v.14, p.15657-15665, 2012.
98. MA, J.; LI, L.; ZOU, J.; KONG, Y.; KOMARNENI, S. Highly efficient visible Light degradation of Rhodamine B By nanophasic Ag_3PO_4 dispersed on Sba-15. *Microporous and mesoporous Materials*. v.193, p.154-159, 2014.
99. ZHANG, S.; ZHANG, S.; SONG, L. Super-high activity of Bi^{3+} doped Ag_3PO_4 and enhanced photocatalytic mechanism. " *Applied Catalysis B: Environmental* v. 129, p. 152–153, 2014.
100. CHEN, X.; DAI, Y.; HUANG, W. Novel $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ composite photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity. *Materials Letters*. v.145, p. 125-128, 2015.
101. BOTELHO, G.; SCZANCOSKI, J. C.; ANDRES, J.; GRACIA, L.; LONGO, E.; BOX, P. O.; PAULISTA, U. E.; BOX, P. O. Experimental and theoretical study on the structure, optical properties, and growth of metallic silver nanostructures in Ag_3PO_4 . *The Journal Physical Chemistry C*. v. 119, p. 6293-6306, 2015.
102. LIU, L.; QI, Y.; LU, J.; LIN, S.; AN, W.; LIANG, Y.; CUI, W. A Stable $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{G-C}_3\text{N}_4$ hybrid core@shell composite with enhanced visible light photocatalytic degradation. " *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 183 ,p. 133-141, 2016.
103. ZHAO, F.; PAN, L.; WANG, S.; DENG, Q.; ZOU, J.; WANG, L. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ composite for efficient photodegradation of organic pollutants under visible light. *Applied Surface Science*. v.317, p. 833-838, 2014.
104. YAO, Y. R.; HUANG, W. Z.; ZHOU, H.; CUI, X.; ZHENG, Y. F.; SONG, X. C. Synthesis of core–shell nanostructured magnetic photocatalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Ag}_3\text{PO}_4$ with excellent visible-light responding photocatalytic activity. *Journal of Nanoparticle Research*. v. 16, p. 2742-2750, 2014.
105. DI, J.; XIA, J.; GE, Y.; XU, L.; XU, H.; CHEN, J.; HE, M.; LI, H. Facile fabrication and enhanced visible light photocatalytic activity of few-layer MoS_2 coupled BiOBr Microspheres. *Dalton Transactions*. v. 43, p. 15429-15438, 2014.
106. WANG, L.; CHAI, Y.; REN, J.; DING, J.; LIU, Q.; DAI, W.-L. Ag_3PO_4 Nanoparticles loaded on 3d flower-like spherical MoS_2 : A highly efficient hierarchical heterojunction photocatalyst. *Dalton Transactions*. v.44, 14625-14634, 2015.

107. HOU, G.; LI, Y.; AN, W.; GAO, S.; ZHANG, W.; CUI, W. Fabrication and photocatalytic activity of magnetic core@shell $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@Ag_3\text{PO}_4$ heterojunction. *Materials Science in Semiconductor Processing*. v. 63, p. 261-268, 2017.
108. TENG, W.; TAN, X.; LI, X.; TANG, Y. Novel $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoO}_3$ P-N heterojunction with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light irradiation. *Applied Surface Science*. v.409 , p.250-260, 2017.
109. RAMANERY, F. P.; ANCELMO, A.; MANSUR, P.; MANSUR, H. S. Synthesis and characterization of water dispersed CdSe/Cds core-shell quantum dots prepared via layer by layer method capped with carboxylic-functionalized poly (Vinyl Alcohol). *Material and Methods*. v. 17, p.133-140, 2014.
110. BEZDOROZHEV, O.; KOLODIAZHNYI, T.; VASYLKIV, O. Precipitation synthesis and magnetic properties of self assembled magnetite chitosan nanostructures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v.428, p. 406-4011, 2017.
111. WEI, Y.; HAN, B.; HU, X.; LIN, Y.; WANG, X.; DENG, X. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles and their magnetic properties. *Procedia Engeneering*. v. 27, p. 632-637, 2017.
112. LIU, Z.; LIU, Y.; CAI, M.; XU, P.; MA, Z.; YUAN, H. One-pot sequential synthesis of magnetically separable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Agcl}$ photocatalysts with enhanced activity and stability. v.91, p.500-510, 2017
113. . IDRIS, A. M.; SHINGER, M. I.; QIN, D. D.; BABALLA, H.; LU, X. An in situ anion exchange method synthesized of Ag_3PO_4 functionalized with Fe_3O_4 and Agi for photocatalytic degradation of methyl orange under visible light irradiation. v. 3, p.303-308, 2014.