

RESSALVA

Atendendo a solicitação do autor, o texto completo deste documento será disponibilizado somente a partir de 20/11/2025.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Bauru



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

MITSUO LOPES TAKENO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIMICROBIANO E FOTOCATALÍTICO, NO
VISÍVEL, DA HETEROJUNÇÃO $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$**

Bauru (SP)

2024

MITSUO LOPES TAKENO

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIMICROBIANO E FOTOCATALÍTICO, NO
VISÍVEL, DA HETEROJUNÇÃO $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$

Tese apresentada como requisito à obtenção
do título de Doutor à Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita Filho” -
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Materiais, área de
concentração Ciência dos Materiais, sob a
orientação do Prof. Dr. Carlos Roberto
Grandini.

Bauru (SP)

2024

T136a

Takeno, Mitsuo Lopes

Avaliação do Potencial Antimicrobiano e Fotocatalítico, no Visível,
da Heterojunção $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ / Mitsuo Lopes Takeno. --
Bauru, 2024

102 p. : il., tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: Carlos Roberto Grandini

1. Tungstato de Prata. 2. Fosfato de Prata. 3. Atividade
Antimicrobiana. 4. Fotocatálise. 5. Rodamina B. I. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE MITSUO LOPES TAKENO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 19 dias do mês de novembro do ano de 2024, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de MITSUO LOPES TAKENO, intitulada **Avaliação do Potencial Antimicrobiano e Fotocatalítico, no visível, da heterojunção $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$** . A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Meteorologia / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Profa. Dra. IÇAMIRA COSTA NOGUEIRA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Amazonas - UFAM, Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Ciências Químicas e Biológicas / Instituto de Biociências de Botucatu - Unesp, Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Prof. Dr. LIZANDRO MANZATO (Participação Virtual) do(a) Polo de Inovação - LSCN / Instituto Federal do Amazonas. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Digitally signed by Carlos
Roberto Grandini
Date: 2024.11.19 17:26:35
-03'00'

***Dedico este trabalho à professora Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi.
Sua orientação iluminou meu caminho e me proporcionou a oportunidade de
adesão no POSMAT.
Sou imensamente grato por sua confiança e por acreditar em meu potencial.***

Agradecimentos

Primeiramente agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini, que aceitou ser meu orientador em uma segunda fase de meu projeto de pesquisa. pelo apoio, dedicação, ensinamentos e paciência demonstrada durante toda esta trajetória do Doutorado.

Agradeço ao Professor Francisco Xavier, cuja experiência e apoio foram fundamentais em cada etapa do processo laboratorial. Sem sua orientação e disponibilidade, este trabalho não teria os mesmos resultados. Sou profundamente grato pela paciência, ensinamentos e dedicação com que me auxiliou ao longo desta jornada.

Ao Wanison Pessoa pelo incentivo, parceria, sabedoria, respeito e amizade nestes anos que convivemos e trabalhamos juntos.

Ao Marcus Valério pelo apoio e parceria ao longo desta trajetória. Sua colaboração, insights valiosos e disponibilidade constante fizeram uma grande diferença no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Lizandro Manzato, pela amizade, por fornecer os meios necessários para a realização deste trabalho e pelo apoio dedicado a mim durante minha vida acadêmica.

A minha Esposa Raphaela Ribeiro Souza, confidente e companheira de todas as horas, pelo carinho, compreensão, amor e solidariedade.

Ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais – LSCN pela disponibilização do difratômetro de raios X, pelo moinho utilizado para síntese da liga e pelas medidas de DSC.

“A menos que modifiquemos à nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

Albert Einstein

TAKENO, M.L. **Avaliação do Potencial Antimicrobiano e Fotocatalítico, no Visível, da Heterojunção $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$** . 2024. 102f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2024.

RESUMO

Os contaminantes emergentes (CE) são compostos orgânicos sintéticos que vêm recebendo atenção especial nos últimos anos devido aos seus riscos potenciais para os seres vivos e ambientes aquáticos. A crescente preocupação mundial com o meio ambiente impulsionou o desenvolvimento de tecnologias alternativas voltadas ao tratamento desses poluentes. Diversos catalisadores vêm sendo empregados na degradação de CE, destacando-se os que possuem alta atividade fotocatalítica sob luz visível. O fosfato de prata (Ag_3PO_4) é amplamente pesquisado devido à sua alta atividade fotocatalítica na descontaminação de efluentes contendo compostos orgânicos, inorgânicos e microrganismos. No entanto, sua baixa estabilidade química durante o processo de fotocatalise tem limitado sua aplicação. Estudos recentes mostraram que as propriedades fotocatalíticas do Ag_3PO_4 e sua estabilidade química podem ser significativamente melhoradas pela combinação com outros materiais, como o tungstato de prata (Ag_2WO_4), que conferem melhorias catalíticas e antimicrobianas. Neste trabalho, foram investigadas as propriedades catalíticas do Ag_3PO_4 combinado com microcristais de Ag_2WO_4 , sob irradiação de luz visível, sintetizados pelo método de coprecipitação assistida por hidrotermal. Os materiais foram sintetizados com diferentes proporções de Ag_3PO_4 (5%, 10%, 15%, 20% e 25%) e, apresentaram resultados que confirmam a eficiência do método de síntese proposto, com a identificação clara dos modos vibracionais característicos dos materiais puros e evidências da interação entre Ag_3PO_4 e Ag_2WO_4 . As imagens obtidas por MEV indicaram recristalização do Ag_3PO_4 , enquanto os valores de bandgap confirmaram a forte absorção de fótons dos materiais nas regiões UVA e visível. Destacou-se a amostra com 25% de Ag_3PO_4 , que apresentou redução do bandgap em comparação ao Ag_2WO_4 puro. Nos ensaios fotocatalíticos, os percentuais mais elevados de degradação do corante Rodamina B (RhB) foram observados para as amostras com 20%, 25% e 100% de Ag_3PO_4 , confirmando a alta eficiência dessas amostras na oxidação de moléculas orgânicas sob radiação visível. Adicionalmente, os ensaios antimicrobianos demonstraram que as amostras com 15% e 25% de Ag_3PO_4 apresentaram a melhor performance frente às bactérias Gram-positivas (*Staphylococcus aureus*) e Gram-negativas (*Pseudomonas aeruginosa*), respectivamente. A inativação bacteriana foi atribuída à mobilidade de íons prata, especialmente dos clusters $[\text{AgO}_2]$, e à fagocitose dos microcristais, que interrompem funções biológicas vitais dos microrganismos.

Palavras-chave: Tungstato de Prata, Atividade Antimicrobiana, Fosfato de Prata, Fotocatálise, Rodamina B.

TAKENO, M.L. **Evaluation of the Antimicrobial and Photocatalytic Potential, in Visible, of Heterojunction $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$** . 2024. 102p. Thesis (PhD in Materials Science and Technology) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2024.

ABSTRACT

Emerging contaminants (ECs) are synthetic organic compounds that have received special attention in recent years due to their potential risks to living organisms and aquatic environments. The growing global concern about the environment has driven the development of alternative technologies aimed at treating these pollutants. Several catalysts have been employed in the degradation of ECs, with those exhibiting high photocatalytic activity under visible light standing out. Silver phosphate (Ag_3PO_4) has been widely studied due to its high photocatalytic activity in the decontamination of effluents containing organic compounds, inorganic substances, and microorganisms. However, its low chemical stability during the photocatalysis process has limited its application. Recent studies have shown that the photocatalytic properties and chemical stability of Ag_3PO_4 can be significantly improved by combining it with other materials, such as silver tungstate (Ag_2WO_4), which enhances catalytic and antimicrobial properties. In this study, the catalytic properties of Ag_3PO_4 combined with Ag_2WO_4 microcrystals under visible light irradiation were investigated. The materials were synthesized using the hydrothermal-assisted coprecipitation method with different proportions of Ag_3PO_4 (5%, 10%, 15%, 20%, and 25%). The results confirmed the efficiency of the proposed synthesis method, with clear identification of the vibrational modes characteristic of the pure materials and evidence of interaction between Ag_3PO_4 and Ag_2WO_4 . SEM images indicated recrystallization of Ag_3PO_4 , while bandgap values confirmed the strong photon absorption of the materials in the UVA and visible regions. The sample with 25% Ag_3PO_4 showed a reduction in bandgap compared to pure Ag_2WO_4 . In photocatalytic tests, the highest degradation rates of Rhodamine B (RhB) dye were observed for samples with 20%, 25%, and 100% Ag_3PO_4 , confirming the high efficiency of these samples in oxidizing organic molecules under visible radiation. Additionally, antimicrobial assays demonstrated that the samples with 15% and 25% Ag_3PO_4 exhibited the best performance against Gram-positive (*Staphylococcus aureus*) and Gram-negative (*Pseudomonas aeruginosa*) bacteria, respectively. Bacterial inactivation was attributed to the mobility of silver ions, particularly from $[\text{AgO}_2]$ clusters, and the phagocytosis of microcrystals, which disrupt vital biological functions in microorganisms.

Palavras-chave: Keywords: Silver Tungstate, Antimicrobial Activity, Silver Phosphate, Photocatalysis, Rhodamine B.

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1. EVOLUÇÃO DO NÚMERO DE ARTIGOS PUBLICADOS ENVOLVENDO OS TERMOS (A) <i>TEXTILE DYES</i> , (B) <i>PESTICIDES</i> , (C) <i>PHARMACEUTICAL WASTE</i> E (D) <i>HORMONES WASTE</i> NA BASE DE DADOS SCOPUS NO DIA 22 DE JANEIRO DE 2023.	20
FIGURA 2. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA A CLASSIFICAÇÃO DOS TIPOS DE FIBRAS E SEUS RESPECTIVOS CORANTES.	24
FIGURA 3. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA AS CADEIAS DE UNIDADES DE D-GLICOSE FORMANDO AS CADEIAS CELULÓSICAS PELAS LIGAÇÕES 1-4 GLICOSÍDEAS.	26
FIGURA 4. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS CLASSES DE CORANTES UTILIZADOS NO TINGIMENTO DE FIBRAS CELULÓSICAS E A FÓRMULA QUÍMICA ESTRUTURAL DE SEUS RESPECTIVOS REPRESENTANTES.	27
FIGURA 5. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS FIBRAS PROTEICAS DERIVADAS DA LÃ DA OVELHA.	28
FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS CLASSES DE CORANTES UTILIZADOS NO TINGIMENTO DE FIBRAS PROTEICAS E A FÓRMULA QUÍMICA ESTRUTURAL DE SEUS RESPECTIVOS REPRESENTANTES.	30
FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA OBTENÇÃO DAS FIBRAS TÊXTEIS SINTÉTICAS E ALGUMAS DE SUAS APLICAÇÕES.	31
FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS CLASSES DE CORANTES UTILIZADOS NO TINGIMENTO DE FIBRAS TÊXTEIS SINTÉTICAS E A FÓRMULA QUÍMICA ESTRUTURAL DE SEUS RESPECTIVOS REPRESENTANTES.	32
FIGURA 9. EVOLUÇÃO DO NÚMERO DE PUBLICAÇÕES ENVOLVENDO A PALAVRA-CHAVE “RHODAMINE B” NA BASE DE DADOS SCOPUS.	33
FIGURA 10. FÓRMULA ESTRUTURAL E ESPECTRO UV-VIS DO CORANTE RhB EM MEIO AQUOSO NA CONCENTRAÇÃO DE 10 MG L ⁻¹	34
FIGURA 11. RESULTADO PARA A BUSCA DE ARTIGOS PUBLICADOS COM OS TERMOS (A) “ <i>METHYL ORANGE</i> ” E (B) “ <i>REMAZOL BLUE BRILLIANT R</i> ” NA BASE DE DADOS SCOPUS, E FÓRMULAS ESTRUTURAIS DOS CORANTES (C) ALARANJADO DE METILA E (D) AZUL BRILHANTE DE REMAZOL R.	36
FIGURA 12. PRINCIPAIS EVENTOS E CLASSES DE ANTIBIÓTICOS DESCOBERTOS AO LONGO DO SÉCULO XX.	38
FIGURA 13. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA ALGUNS DOS FATORES QUE INFLUENCIAM NA MODIFICAÇÃO GÊNICA EM MICRORGANISMOS.	39
FIGURA 14. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE EXCITAÇÃO/RECOMBINAÇÃO DOS ELÉTRONS NOS SEMICONDUTORES PELA ABSORÇÃO DE FÓTONS.	42

FIGURA 15. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÉLULA UNITÁRIA DA ESTRUTURA DO A- Ag_2WO_4 , B- Ag_2WO_4 E Γ - Ag_2WO_4	46
FIGURA 16. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA CÚBICA DO Ag_3PO_4 MOSTRANDO OS CLUSTERS $[\text{AgO}_4]$ E $[\text{PO}_4]$ PARTINDO DAS INFORMAÇÕES CONTIDAS NO CARTÃO ICSD N°. 14000.....	50
FIGURA 17. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA AS ETAPAS DE SÍNTESE DO FOSFATO DE PRATA (AUTORIA PRÓPRIA).	55
FIGURA 18. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA AS ETAPAS DE SÍNTESE DOS MATERIAIS HÍBRIDOS $\text{Ag}_3\text{PO}_4@$ A- Ag_2WO_4	56
FIGURA 19. PADRÃO DE DIFRAÇÃO DO FOSFATO DE PRATA SINTETIZADO, COMO TAMBÉM, O PADRÃO DE DIFRAÇÃO TEÓRICO GERADO A PARTIR DOS DADOS CRISTALOGRAFÍCOS CONTIDOS NO CARTÃO ICSD 14000.....	61
FIGURA 20. PADRÃO DE DIFRAÇÃO DO FOSFATO DE PRATA SINTETIZADO, COMO TAMBÉM, O PADRÃO DE DIFRAÇÃO TEÓRICO GERADO A PARTIR DOS DADOS CRISTALOGRAFÍCOS CONTIDOS NO CARTÃO ICSD 4165.....	62
FIGURA 21. PADRÃO DE DIFRAÇÃO DOS FOSFATOS DE PRATA SINTETIZADOS COM ADIÇÃO DE 5, 10, 15, 20 E 25%, COMO TAMBÉM, O PADRÃO DE DIFRAÇÃO TEÓRICO GERADO A PARTIR DOS DADOS CRISTALOGRAFÍCOS CONTIDOS NO CARTÃO ICSD 14000 E 4165.....	63
FIGURA 22. (A) ESPECTRO VIBRACIONAL RAMAN E (B) CORRELAÇÃO DOS MODOS VIBRACIONAIS EXPERIMENTAIS DO FOSFATO DE PRATA, OBTIDOS NESTE ESTUDO COMO OS REPORTADOS POR BOTELHO <i>ET AL.</i> (2015).....	64
FIGURA 23. (A) ESPECTRO VIBRACIONAL RAMAN E (B) CORRELAÇÃO DOS MODOS VIBRACIONAIS EXPERIMENTAIS DO TUNGSTATO DE PRATA, OBTIDOS NESTE ESTUDO COMO OS REPORTADOS POR NOBRE <i>ET AL.</i> , (2019).....	66
FIGURA 24. ESPECTROS VIBRACIONAIS RAMAN DO FOSFATO DE PRATA, TUNGSTATO DE PRATA E HÍBRIDOS.	67
FIGURA 25. MICROGRAFIAS E ESPECTRO EDS COM O SUMÁRIO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR PARA A AMOSTRA DE FOSFATO DE PRATA.....	68
FIGURA 26. MICROGRAFIAS E ESPECTRO EDS COM O SUMÁRIO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR PARA A AMOSTRA DE TUNGSTATO DE PRATA.....	69
FIGURA 27. MICROGRAFIAS E ESPECTRO EDS COM O SUMÁRIO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR PARA OS MATERIAIS HÍBRIDOS (A) 5%, (B) 10%, (C) 15%, (D) 20% E (E) 25%.	71
FIGURA 28. ESPECTROS UV-VIS POR REFLETÂNCIA DIFUSA DO (A) TUNGSTATO DE PRATA PURO, (B) FOSFATO DE PRATA PURO, (C-G) DOS HÍBRIDOS FORMADAS E (H) COMPARATIVO DO EGAP EM FUNÇÃO DA RESPECTIVA AMOSTRA.....	75

FIGURA 29. ESPECTROS UV-VIS DE SOLUÇÕES DO CORANTE RhB SUBMETIDAS A EXPOSIÇÃO A LUZ LED COM COMPRIMENTO DE ONDA, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS.	78
FIGURA 30. GRÁFICOS (A) C/C_0 VERSUS TEMPO DE EXPOSIÇÃO E (B) PERCENTUAIS DE ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO PARA CADA ENSAIO FOTOCATALÍTICO.	79

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. PERCENTUAIS DE ADSORÇÃO (ADS.), DEGRADAÇÃO (DEG.), CONSTANTE DE VELOCIDADE (K_{OBS}), TEMPO DE MEIA VIDA ($T_{1/2}$), FONTE DE LUZ (FL), CORRELAÇÃO PARA O AJUSTE DOS PONTOS NA OBTENÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE (R^2) E VALORES REPORTADOS NA LITERATURA.	80
TABELA 2. RESULTADO DOS ENSAIOS DE INIBIÇÃO MICROBIOLÓGICA COM AS AMOSTRAS SINTETIZADAS, FRENTE AS CEPAS DOS MICRORGANISMOS S. AUREUS E P. AERUGINOSA.	86

SUMÁRIO

MOTIVAÇÃO DA PESQUISA	15
1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 POLUENTES ORGÂNICOS SINTÉTICOS PERSISTENTES – POSP's	19
2.1.1 CORANTES TÊXTEIS	21
2.1.2 EFLUENTES CONTENDO ANTIBIÓTICOS	36
2.2. METODOLOGIAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	40
2.3. TUNGSTATO DE PRATA	44
2.4. FOSFATO DE PRATA Ag_3PO_4	48
3. OBJETIVOS	52
3.1 GERAL	52
3.2 ESPECÍFICOS	53
4. MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1 REAGENTES	54
4.2 SÍNTESE DO FOSFATO DE PRATA - Ag_3PO_4 E DO HÍBRIDO $\text{Ag}_3\text{PO}_4@A\text{-Ag}_2\text{WO}_4$	54
4.3 CARACTERIZAÇÕES	57
4.3.1 Difratomia de raios X e refinamento estrutural pelo método de Rietveld	57
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
4.3.4 Ultravioleta visível (UV-vis) por reflectância difusa	58
4.3.5 Ensaios fotocatalíticos	58
4.3.6 Ensaios Antimicrobianos	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1 DIFRATOMIA DE RAIOS – X	60
5.2 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN	63
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	67

5.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	73
5.5 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS	76
5.5 ENSAIOS MICROBIOLÓGICOS	84
6. CONCLUSÕES	89
7. REFERÊNCIAS	91

MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

A água é fonte vital para sobrevivência e para o desenvolvimento humano. Sem ela todos os seres vivos pereceriam. Apesar da importância deste recurso muitos dos resíduos industriais são descartados nos corpos d'água sem o tratamento adequado. O relatório anual da United Nations World Water Development afirmou que mais de 60% da população mundial em 2050 não terá acesso a água potável. Sendo assim, novos materiais e novas técnicas de tratamento de efluentes necessitam ser desenvolvidas. A fotocatalise apresenta-se como uma técnica potencial para o tratamento de diversos poluentes orgânicos, tais como: corantes, pesticidas, bactérias etc. Além disso, a fotocatalise é uma via verde e, portanto, deve ser explorada.

Os catalisadores utilizados no processo de fotocatalise podem ser sintetizados por diferentes rotas e dependendo do tipo de processamento, é possível modificar suas propriedades. Atualmente um dos catalisadores mais estudados é o TiO_2 onde diversos estudos mostram suas propriedades fotocatalíticas na degradação de poluentes orgânicos. A principal desvantagem do TiO_2 é seu band gap em torno de 3,2 eV, ou seja, absorve na faixa do ultravioleta e necessita de lâmpadas especiais para atuar como fotocatalisador. No entanto, existem diferentes métodos de síntese do TiO_2 , permitindo a modificação de suas propriedades para atender a diversas aplicações. Entre os catalisadores mais amplamente estudados, destaca-se o dióxido de titânio (TiO_2) o P25, comercializado pela Evonik (anteriormente Degussa), que é amplamente utilizado devido à sua mistura de fases cristalinas anatase e rutilo, as quais maximizam sua eficiência fotocatalítica. Para ampliar sua eficiência sob luz visível, modificações no TiO_2 têm sido amplamente exploradas, incluindo dopagem com metais ou não metais, introdução de defeitos estruturais, e a criação de nanocompósitos. Essas técnicas têm permitido o desenvolvimento de versões comerciais de TiO_2 capazes de absorver luz visível

Um potencial candidato para substituir o TiO_2 é o Ag_3PO_4 visto que possui um band gap de 2,16 a 2,43 eV sendo possível a utilização da luz do sol durante o processo de fotocatalise. Isto elimina custos com a compra de lâmpadas e energia, além de tornar o processo mais verde. Apesar deste potencial extremamente importante, das ótimas propriedades fotocatalíticas na região do visível, existem poucos estudos relacionados ao aumento da estabilidade química do Ag_3PO_4 e do reuso deste composto. Portanto, essa pesquisa visa preparar e testar a combinação do Ag_3PO_4 com o Ag_2WO_4 com objetivo de obter maior estabilidade e maior atividade

catalítica no visível, além de estudar a atividade antimicrobiana do material sintetizado e ativado pela luz solar.

1. INTRODUÇÃO

A crescente poluição dos recursos hídricos e a escassez de água potável têm despertado o interesse de pesquisadores na área de fotocatalise. Os corantes orgânicos alaranjado de metila, rodamina B e azul de metileno são usados principalmente para o tingimento nas indústrias têxteis e são responsáveis por sérios problemas de poluição em todo o mundo. Devido à natureza tóxica e carcinogênica, esses corantes não podem ser despejados nos efluentes (DHANASEKAR *et al.*, 2017).

Atualmente, as indústrias têm como meta uma redução dos impactos causados no meio ambiente. Isso ocorre por conta de leis ambientais mais rígidas e fiscalizações mais frequentes que as obrigam a aliar o processo industrial com o mínimo impacto ambiental. Procurando diminuir a degradação do meio ambiente e levando em conta a grande demanda do setor têxtil, vários grupos de pesquisa nacionais e internacionais têm estudado métodos para purificação de efluentes contaminados por corantes, dentre os quais se destaca a fotocatalise heterogênea.

A fotocatalise heterogênea pode ser definida como a aceleração da fotorreação na presença de um catalisador. Esta técnica é tida como verde e pode degradar compostos orgânicos e organometálicos em várias faixas de comprimento de onda, até mesmo sob irradiação da luz visível ($\lambda = 4 \times 10^{-7}$ a 7×10^{-7} cm⁻¹), onde a faixa alcançada dependerá do tipo de catalisador utilizado (RAY *et al.*, 2017). As propriedades desejáveis em um fotocatalisador são principalmente: fotoatividade, adequação para o aproveitamento de energia visível ou próxima à luz UV, baixo custo, ausência de toxicidade, inércia biológica e química, estabilidade em relação à foto-corrosão,

Dentre os materiais semicondutores que possuem propriedades fotocatalíticas no visível estão os fosfatos de prata Ag₃PO₄. Alguns estudos reportam a utilização destes na fotocatalise. (TRENCH *et al.*, 2018a) estudaram a atividade fotocatalítica do Ag₃PO₄:Mo na descoloração da rodamina B, com aplicação da luz visível. (LIU, Guodong *et al.*, 2018) relataram um aumento da fotoatividade do Ag₃PO₄ quando modificado com polioxometalatos e óxido de grafeno, proporcionando um aumento considerável da produção de hidrogênio sob irradiação da luz solar. (DHANABAL *et al.*, 2015) relatam que o Ag₃PO₄ possui alta atividade na descoloração do azul de metileno, atingindo 97% de eficiência em 60 minutos. (QIU *et al.*, 2019) produziram nanopartículas esféricas de Ag₃PO₄/Ag₄P₂O₇ que apresentaram cerca de 99,37% de atividade fotocatalítica na descoloração do azul de metileno sob irradiação da luz solar em 40 minutos.

Apesar das excelentes propriedades do Ag_3PO_4 na degradação de compostos orgânicos (DHANABAL *et al.*, 2015), de fármacos (ZHANG, Yahui *et al.*, 2019), na produção de O_2 (HE *et al.*, 2019) e pela sua alta ação antimicrobiana (ELYACOUBI *et al.*, 2019), existem alguns pontos que necessitam ser melhorados, tais como: (I) estabilidade na maioria dos solventes e na presença de luz e (II) facilidade de redução da prata, Ag^+ em Ag^0 . Estes inconvenientes podem restringir suas aplicações práticas. Considerando esses fatores diversos estudos visam promover maior estabilidade, usabilidade e atividade fotocatalítica (LUO *et al.*, 2016) (SHEU *et al.*, 2018).

A baixa estabilidade estrutural do Ag_3PO_4 limita suas aplicações práticas (CHEN, Zhihong *et al.*, 2013) (ZHANG, Lili *et al.*, 2012). Para aumentar a estabilidade e sua atividade fotocatalítica durante o processo de fotodegradação diversos pesquisadores têm sintetizado o Ag_3PO_4 com outros materiais. (ZHANG, Lili *et al.*, 2012) sintetizaram o compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SnO}_2$, o qual se apresentou estável mesmo após 10 ciclos de descoloração do alaranjado de metila, enquanto o Ag_3PO_4 puro já apresentou traços de Ag^0 no meio reacional a partir do primeiro experimento de degradação. (ZHANG, Dongfang e WANG, 2017) desenvolveram um método de fabricação *in situ* do $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}$, e estudaram a estabilidade estrutural e o potencial catalítico na degradação do corante rodamina B em meio aquoso. Os resultados obtidos mostraram que o compósito produzido foi estável após 10 experimentos, além de exibir uma maior taxa de degradação do corante RhB quando comparado ao Ag_3PO_4 .

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é investigar as propriedades fotocatalíticas e antimicrobianas do Ag_3PO_4 e do híbrido $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{Ag}_2\text{WO}_4$ com diferentes concentrações de Ag_2WO_4 (5, 25, 50, 75 e 95 % em mol) sintetizados pelo método hidrotermal e estabelecer as composições ideais para cada aplicação e as condições de processamento para se obter o máximo de eficiência sob luz solar.

6. CONCLUSÕES

Baseando nos resultados preliminares, foi possível confirmar a eficiência no método de síntese proposto para a síntese do fosfato de prata, tungstato de prata e híbrido nas concentrações de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de fosfato de prata. Todos os modos vibracionais característicos do fosfato de prata, como também, tungstato de prata foram confirmados no espectro dos materiais puros. Contudo, nos espectros dos materiais híbridos ficou evidente a presença dos modos ativos do tungstato de prata como supressor da intensidade dos modos ativos característicos do fosfato de prata. As imagens coletadas por microscopia eletrônica de varredura confirmaram a presença de microcristais característicos do tungstato de prata e fosfato de prata nas imagens coletadas para os híbridos, havendo fortes indícios da recristalização do fosfato de prata. Por fim, os valores de *band gap* para os materiais confirmaram a forte absorção de fótons do tungstato de prata e fosfato de prata nas regiões do UVA e visível do espectro eletromagnético. Enquanto dentre os materiais obtidos, somente compondo 25% de fosfato de prata que reduziu o *band gap* em comparação ao tungstato de prata puro. Os percentuais de degradação das moléculas do corante RhB foram mais elevados para as amostras com $x = 20\%$, 25% e 100% , o que confirma a alta performance dessas amostras nos ensaios fotocatalíticos realizados. Esses resultados indicam que esses materiais apresentam grande potencial como agentes promissores para a oxidação de moléculas orgânicas em meio aquoso sob radiação visível. Os ensaios antimicrobianos revelaram que a melhor performance frente as cepas da bactéria *E. aureus* e *P. aeruginosa*, foram para as amostras com $x = 15\%$ e 25% , respectivamente. O estudo do processo de recombinação e excitação revelou que as bactérias sofreram inativação de suas funções biológicas vitais, como resultado da mobilidade

dos íons de prata, provenientes, principalmente, dos clusters $[AgO_2]$ e pela ação enzimática dos microrganismos ao tentar fagocitar os microcristais.

7. REFERÊNCIAS

- ALSANTALI, R. I. *et al.* Miscellaneous azo dyes: a comprehensive review on recent advancements in biological and industrial applications. **Dyes and Pigments**, v. 199, n. October 2021, p. 110050, 2022.
- AL-TOHAMY, R. *et al.* A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 231, p. 113160, 2022a.
- ALVAREZ-ROCA, R. *et al.* Selective Synthesis of α -, β -, and γ -Ag₂WO₄ Polymorphs: Promising Platforms for Photocatalytic and Antibacterial Materials. **Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 2, p. 1062–1079, 2021.
- AMAT, A.; MILIANI, C.; FANTACCI, S. Structural and electronic properties of the PbCrO₄ chrome yellow pigment and of its light sensitive sulfate-substituted compounds. **RSC Advances**, v. 6, n. 43, p. 36336–36344, 2016.
- AMIRI, F. *et al.* Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions by Ag₃PO₄/TiO₂ nanoparticles under visible light: kinetic and thermodynamic studies. **Water Science and Technology**, v. 83, n. 12, p. 3110–3122, 15 jun. 2021.
- AMIRULSYAFIEE, A.; KHAN, M. M.; HARUNSANI, M. H. Ag₃PO₄ and Ag₃PO₄-based visible light active photocatalysts: Recent progress, synthesis, and photocatalytic applications. **Catalysis Communications**, v. 172, n. November, p. 106556, 2022.
- ANDRADE NETO, N. F. *et al.* Stabilization of the γ -Ag₂WO₄ metastable pure phase by coprecipitation method using polyvinylpyrrolidone as surfactant: Photocatalytic property. **Ceramics International**, v. 46, n. 10, p. 14864–14871, 2020.
- ARAVIND KUMAR, J. *et al.* Persistent organic pollutants in water resources: Fate, occurrence, characterization and risk analysis. **Science of the Total Environment**, v. 831, n. November 2021, p. 154808, 2022.
- ARDILA-LEAL, L. D. *et al.* A Brief History of Colour, the Environmental Impact of Synthetic Dyes and Removal by Using Laccases. **Molecules**, v. 26, n. 13, p. 3813, 22 jun. 2021.
- AYAPPAN, C. *et al.* One-step hydrothermal synthesis of CaWO₄/ α -Ag₂WO₄ heterojunction: An efficient photocatalyst for removal of organic contaminants. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 104, n. April, 2019.

- AZIZ, T. *et al.* A Review on the Modification of Cellulose and Its Applications. **Polymers**, v. 14, n. 15, p. 3206, 5 ago. 2022.
- BAËTA, B. E. L. *et al.* Influence of the applied organic load (olr) on textile wastewater treatment using submerged anaerobic membrane bioreactors (SAMBR) in the presence of redox mediator and powdered activated carbon (PAC). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 4, p. 817–825, dez. 2016.
- BARATHI, S. *et al.* Biodegradation of textile dye Reactive Blue 160 by *Bacillus firmus* (Bacillaceae: Bacillales) and non-target toxicity screening of their degraded products. **Toxicology Reports**, v. 7, n. December 2019, p. 16–22, 2020.
- BASTOS, I. S. *et al.* Silver tungstate microcrystals and their performance over several clinical multidrug resistant microorganisms. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 647, n. March, p. 129132, ago. 2022.
- BATVANDI, M.; HAGHIGHATZADEH, A.; MAZINANI, B. Synthesis of Ag_3PO_4 microstructures with morphology-dependent optical and photocatalytic behaviors. **Applied Physics A**, v. 126, n. 7, p. 571, 29 jul. 2020.
- BENKHAYA, S.; M'RABET, S.; EL HARFI, A. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. **Heliyon**, v. 6, n. 1, p. e03271, jan. 2020.
- BEVACQUA, E. *et al.* Precipitation trends determine future occurrences of compound hot–dry events. **Nature Climate Change**, v. 12, n. 4, p. 350–355, 2022.
- BIANCULLO, F. *et al.* Heterogeneous photocatalysis using UVA-LEDs for the removal of antibiotics and antibiotic resistant bacteria from urban wastewater treatment plant effluents. **Chemical Engineering Journal**, v. 367, n. January, p. 304–313, jul. 2019.
- BORTH, K. W. *et al.* Structural and Morphological Behaviour and Study of the Colorimetric and Reflective Properties of Commercial Inorganic Pigments. **South African Journal of Chemistry**, v. 72, n. Li, p. 215–221, 2019.
- BOTELHO, G. *et al.* Experimental and Theoretical Study on the Structure, Optical Properties, and Growth of Metallic Silver Nanostructures in Ag_3PO_4 . **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 11, p. 6293–6306, 19 mar. 2015a.

- BOTELHO, G. *et al.* Photoluminescence and Photocatalytic Properties of Ag_3PO_4 Microcrystals: An Experimental and Theoretical Investigation. **ChemPlusChem**, v. 81, n. 2, p. 202–212, fev. 2016a.
- BUSCIO, V.; CRESPI, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C. A critical comparison of methods for the analysis of indigo in dyeing liquors and effluents. **Materials**, v. 7, n. 9, p. 6184–6193, 2014.
- CASSIR, N.; ROLAIN, J.-M.; BROUQUI, P. A new strategy to fight antimicrobial resistance: the revival of old antibiotics. **Frontiers in Microbiology**, v. 5, n. OCT, p. 1–16, out. 2014.
- CATALANO, A. *et al.* Multidrug Resistance (MDR): A Widespread Phenomenon in Pharmacological Therapies. **Molecules**, v. 27, n. 3, p. 1–18, 2022.
- CAVALCANTE, L. S. *et al.* Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO_4 crystals. **CrystEngComm**, v. 14, n. 3, p. 853–868, 2012a.
- CHAKRABORTY, I.; MAITY, P. COVID-19 outbreak: Migration, effects on society, global environment and prevention. **Science of The Total Environment**, v. 728, n. January, p. 138882, ago. 2020.
- CHEN, Z. *et al.* High-Efficiency Visible-Light-Driven Ag_3PO_4 /AgI Photocatalysts: Z-Scheme Photocatalytic Mechanism for Their Enhanced Photocatalytic Activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 38, p. 19346–19352, set. 2013.
- CHRISTOFORIDIS, K. C.; FORNASIERO, P. Photocatalysis for Hydrogen Production and CO_2 Reduction: The Case of Copper-Catalysts. **ChemCatChem**, v. 11, n. 1, p. 368–382, jan. 2019a.
- CORREA, S. M. DE S. “Hipnóticos” na metrópole: africanos no Hospital Colonial de Lisboa nas primeiras décadas do século XX. **História, Ciências, Saúde-Manguinhos**, v. 27, n. 4, p. 1125–1147, out. 2020.
- COSTA, L. N. *et al.* Photodegradation of ciprofloxacin using Z-scheme $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nanostructures as photocatalyst. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 16, n. April, 2021.
- DE SANTANA, Y. V. B. *et al.* Silver Molybdate and Silver Tungstate Nanocomposites with Enhanced Photoluminescence. **Nanomaterials and Nanotechnology**, v. 4, n. 1, p. 22, 1 jan. 2014.

DHANABAL, R. *et al.* Visible light driven degradation of methylene blue dye using Ag_3PO_4 . **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1872–1881, 2015a.

DHANASEKAR, M. *et al.* Efficient sono-photocatalytic degradation of methylene blue using nickel molybdate nanosheets under diffused sunlight. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2997–3004, 2017.

DO NASCIMENTO, M. V. B. *et al.* $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ Solid Solution: Structure, Morphology, Optical Properties, and Photocatalytic Performance in the Degradation of RhB under Blue Light-Emitting Device Irradiation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 22, p. 11875–11890, 10 jun. 2021.

DOS SANTOS, L. M. *et al.* Chemical and mineralogical characteristics of the pigments of archaeological rupestrian paintings from the Salão dos Índios site, in Piauí Brazil. **Journal of Archaeological Science: Reports**, v. 18, n. February, p. 792–797, 2018.

ELYACOUBI, A. *et al.* Antibacterial and photocatalytic performance of Silver orthophosphate/Hydroxyapatite composite. **Mediterranean Journal of Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 320, jun. 2019.

FEIZPOOR, S.; HABIBI-YANGJEH, A. Integration of Ag_2WO_4 and AgBr with TiO_2 to fabricate ternary nanocomposites: Novel plasmonic photocatalysts with remarkable activity under visible light. **Materials Research Bulletin**, v. 99, n. June 2017, p. 93–102, mar. 2018.

FELGUEIRAS, C. *et al.* Trends on the Cellulose-Based Textiles: Raw Materials and Technologies. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 9, n. March, p. 1–20, 29 mar. 2021.

FENG, Q. *et al.* Hydrothermal synthesis of rod-like CoMoO_4 and its excellent properties for the anode of lithium-ion batteries. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 67, n. 11, p. 2012–2018, 14 nov. 2020.

FERRARI, A. M. *et al.* CaTiO_3 Perovskite in the Photocatalysis of Textile Wastewater. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 14, n. 3, p. 1, maio 2019.

FLEMING, A. On the Antibacterial Action of Cultures of a *Penicillium*, with Special Reference to their Use in the Isolation of *B. influenzae*. **British journal of experimental pathology**, jun. 1929.

FORSTER, P. M. *et al.* Current and future global climate impacts resulting from COVID-19. **Nature Climate Change**, v. 10, n. 10, p. 913–919, 2020.

GASMALLA, H. B. *et al.* Novel magnetically separable of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{WO}_3$ nanocomposites for enhanced photocatalytic and antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). **Journal of Nanobiotechnology**, v. 17, n. 1, p. 58, dez. 2019.

GAYNES, R. The Discovery of Penicillin—New Insights After More Than 75 Years of Clinical Use. **Emerging Infectious Diseases**, v. 23, n. 5, p. 849–853, maio 2017.

GEORGE, J.; S N, S. Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 8, p. 45, nov. 2015.

GEORGE, T.; JOSEPH, S.; MATHEW, S. Synthesis and characterization of nanophased silver tungstate. **Pramana**, v. 65, n. 5, p. 793–799, nov. 2005.

GOUNDEN, D.; NOMBONA, N.; VAN ZYL, W. E. Recent advances in phthalocyanines for chemical sensor, non-linear optics (NLO) and energy storage applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 420, p. 213359, 2020.

GOUVEIA, A. F. *et al.* Ag_2WO_4 as a multifunctional material: Fundamentals and progress of an extraordinarily versatile semiconductor. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 21, p. 4023–4051, nov. 2022.

GUL, S. *et al.* Enhanced Adsorption of Rhodamine B on Biomass of Cypress/False Cypress (*Chamaecyparis lawsoniana*) Fruit: Optimization and Kinetic Study. **Water (Switzerland)**, v. 14, n. 19, 2022.

HE, G. *et al.* Facile controlled synthesis of Ag_3PO_4 with various morphologies for enhanced photocatalytic oxygen evolution from water splitting. **RSC Advances**, v. 9, n. 32, p. 18222–18231, 2019a.

HUANG, G. F. *et al.* **Ag_3PO_4 semiconductor photocatalyst: Possibilities and challenges.** **Journal of Nanomaterials**, 2013.

HUTCHINGS, M. I.; TRUMAN, A. W.; WILKINSON, B. Antibiotics: past, present and future. **Current Opinion in Microbiology**, v. 51, n. Figure 1, p. 72–80, out. 2019.

IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013.

- IMAM, S. S.; BABAMALE, H. F. A Short Review on the Removal of Rhodamine B Dye Using Agricultural Waste-Based Adsorbents. **Asian Journal of Chemical Sciences**, v. 7, n. 1, p. 25–37, 24 jan. 2020.
- ISLAM, T. *et al.* Synthetic Dyes for Textile Colouration: Process, Factors and Environmental Impact. **Textile and Leather Review**, v. 5, n. August, p. 327–373, 2022.
- KERAANI, B. *et al.* An Insight into the Diffusion of Direct Dyes into Cellulosic Materials: Effect of Fabric Characteristics, Dye Structure, and Bath Composition. **Journal of Natural Fibers**, v. 19, n. 13, p. 5271–5281, 1 dez. 2022.
- KHANAM, S.; ROUT, S. K. Enhanced Photocatalytic Oxidation of RhB and MB Using Plasmonic Performance of Ag Deposited on Bi₂WO₆. **Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 272–296, 6 abr. 2022.
- LACERDA, L. H. DA S. *et al.* A diagnosis approach for semiconductor properties evaluation from ab initio calculations: Ag-based materials investigation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 305, n. August 2021, p. 122670, jan. 2022.
- LEBEDYTĚ, M.; SUN, D. A review: can waste wool keratin be regenerated as a novel textile fibre via the reduction method? **Journal of the Textile Institute**, v. 113, n. 8, p. 1750–1766, 2022.
- LEHTINEN, S. *et al.* On the evolutionary ecology of multidrug resistance in bacteria. **PLoS Pathogens**, v. 15, n. 5, p. 1–22, 2019.
- LEIFERT, D.; STUDER, A. The Persistent Radical Effect in Organic Synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 59, n. 1, p. 74–108, 2 jan. 2020.
- LEMOS, P. S. *et al.* Synthesis and characterization of metastable β -Ag₂WO₄: an experimental and theoretical approach. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 3, p. 1185–1191, 2016.
- LI, J. *et al.* Synthesis of cocoon-like Ag₃PO₄ and its high-performance in photocatalytic degradation of ciprofloxacin. **Materials Letters**, v. 242, p. 139–142, maio 2019.
- LI, S. *et al.* The Impact of COVID-19 Epidemic Declaration on Psychological Consequences: A Study on Active Weibo Users. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 6, p. 2032, 19 mar. 2020.

- LIU, G. *et al.* Z-scheme $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{POM}/\text{GO}$ heterojunction with enhanced photocatalytic performance for degradation and water splitting. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 17, p. 6225–6232, 2018.
- LIU, X. *et al.* Photocatalytic Degradation of Profenofos and Triazophos Residues in the Chinese Cabbage, *Brassica chinensis*, Using Ce-Doped TiO_2 . **Catalysts**, v. 9, n. 3, p. 294, mar. 2019.
- LOKHANDE, V. *et al.* Charge storage in WO_3 polymorphs and their application as supercapacitor electrode material. **Results in Physics**, v. 12, n. February 2019, p. 2012–2020, mar. 2019.
- LONGO, E. *et al.* Toward an understanding of the growth of Ag filaments on $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ and their photoluminescent properties: A combined experimental and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 2, p. 1229–1239, 2014.
- LUO, C.-Y. *et al.* Enhanced photocatalytic performance of an Ag_3PO_4 photocatalyst via fullerene modification: first-principles study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 4, p. 2878–2886, 2016.
- MALAHOM, N. *et al.* $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}$ nanocomposite for selective and sensitive cyanide determination in food samples through catalytical colorimetry using a paper-based test kit. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 356, n. December 2021, p. 131351, 2022.
- MEENA, S.; SINGH, H. Pharmaceutical Waste : Risk To Human Health And Environment. **European Journal of Molecular & Clinical Medicine**, v. 07, n. 07, p. 3512–3518, 2020.
- MEIRELES, G. *et al.* Red disperse dyes (DR 60, DR 73 and DR 78) at environmentally realistic concentrations impact biochemical profile of early life stages of zebrafish (*Danio rerio*). **Chemico-Biological Interactions**, v. 292, n. June, p. 94–100, ago. 2018.
- MIETHKE, M. *et al.* Towards the sustainable discovery and development of new antibiotics. **Nature Reviews Chemistry**, v. 5, n. 10, p. 726–749, 2021.
- MONTANA, G. *et al.* Multi-analytical study of the medieval wall paintings from the rupestrian church Grotta del Crocifisso at Lentini (eastern Sicily): new evidence of the use of woad (*Isatis tinctoria*). **Archaeological and Anthropological Sciences**, v. 14, n. 9, 2022.
- MORALES, M. A. *et al.* AgPO microcrystals with complex polyhedral morphologies diversity obtained by microwave-hydrothermal synthesis for MB degradation under sunlight. **Results in Physics**, v. 12, n. December 2018, p. 1344–1356, mar. 2019.

- NAJMEDDIN, A. *et al.* Pollution, source apportionment and health risk of potentially toxic elements (PTEs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban street dust of Mashhad, the second largest city of Iran. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 190, n. August 2016, p. 154–169, jul. 2018.
- NARESH, G. *et al.* Photocatalytic Activity Suppression of Ag_3PO_4 - Deposited Cu_2O Octahedra and Rhombic Dodecahedra. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 4, p. 2314–2320, jan. 2019.
- NG, C. H.; OHLIN, C. A.; WINTHER-JENSEN, B. Characterisation of a series of triarylmethane dyes as light harvesters for photo-electrochemical systems. **Dyes and Pigments**, v. 115, p. 96–101, abr. 2015.
- NG, H. N.; CALVO, C.; FAGGIANI, R. A new investigation of the structure of silver orthophosphate. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 34, n. 3, p. 898–899, mar. 1978.
- NIKISHINA, E. E.; LEBEDEVA, E. N.; DROBOT, D. V. Molybdenum(VI) oxide: New methods of synthesis and properties. **Fine Chemical Technologies**, v. 15, n. 2, p. 67–76, 20 maio 2020.
- NOBRE, F. X. *et al.* Antimicrobial properties of $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ rod-like microcrystals synthesized by sonochemistry and sonochemistry followed by hydrothermal conventional method. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 58, n. May, p. 104620, nov. 2019a.
- NOBRE, F. X. *et al.* Structural and Optical Properties of $\text{Ca}_{0.9}\text{Cu}_{0.01}\text{WO}_4$ Solid Solution Synthesized by Sonochemistry Method at Room Temperature. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 9, p. 6039–6046, 4 maio 2020.
- ORNA, M. V.; FONTANI, M. The Modernity of Ancient Pigments: A Historical Approach. **Colorants**, v. 1, n. 3, p. 307–346, 2022.
- PASSOS, M. R. L. *et al.* Syphilis, history, science, and arts: syphilis history calendar. **Jornal Brasileiro de Doenças Sexualmente Transmissíveis**, v. 33, n. 2, p. 1–20, 2021.
- PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978–982, 15 nov. 1939.

PEREIRA, P. F. S. *et al.* α -Ag_{2-2x}Zn_xWO₄ ($0 \leq x \leq 0.25$) Solid Solutions: Structure, Morphology, and Optical Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 13, p. 7360–7372, 3 jul. 2017.

PFAFF, G. The world of inorganic pigments. **ChemTexts**, v. 8, n. 3, p. 1–17, 2022.

PONYON, J. *et al.* Risk Factors of Infections Due to Multidrug-Resistant Gram-Negative Bacteria in a Community Hospital in Rural Thailand. **Tropical Medicine and Infectious Disease**, v. 7, n. 11, p. 328, 2022.

PRATIWI, D. D. *et al.* Optical properties of natural dyes on the dye-sensitized solar cells (DSSC) performance. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 776, n. 1, 2016.

QIU, L. *et al.* Construction of Ag₃PO₄/Ag₄P₂O₇ nanospheres sensitized hierarchical titanium dioxide nanotube mesh for photoelectrocatalytic degradation of methylene blue. **Separation and Purification Technology**, v. 215, n. January, p. 619–624, maio 2019a.

RAFTANI, M. *et al.* New Organic Dyes with Low Bandgap Based on Heterocyclic Compounds for Dye-sensitized Solar Cells Applications. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 1–16, 2023.

RAY, S. K. *et al.* Cu- α -NiMoO₄ photocatalyst for degradation of Methylene blue with pathways and antibacterial performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 348, p. 18–32, 2017.

REHEMAN, A. *et al.* Facile One-Step Sonochemical Synthesis and Photocatalytic Properties of Graphene/Ag₃PO₄ Quantum Dots Composites. **Nanoscale Research Letters**, v. 13, n. 1, p. 70, 2 dez. 2018.

RIBEIRO, L. K. *et al.* Tug-of-War Driven by the Structure of Carboxylic Acids: Tuning the Size, Morphology, and Photocatalytic Activity of α -Ag₂WO₄. **Nanomaterials**, v. 12, n. 19, p. 3316, 23 set. 2022.

ROCA, R. A. *et al.* Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of α -Ag₂WO₄ crystals: combining experimental data and theoretical insights. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 8, p. 4091–4107, 2015a.

ROCA, R. A. *et al.* Uncovering the metastable γ - Ag₂WO₄ phase: a joint experimental and theoretical study. **RSC Advances**, v. 7, n. 10, p. 5610–5620, 2017.

ROY MAULIK, S.; CHAKRABORTY, L.; PANDIT, P. Evaluation of Cellulosic and Protein Fibers for Coloring and Functional Finishing Properties Using Simultaneous Method with Eucalyptus Bark Extract as a Natural Dye. **Fibers and Polymers**, v. 22, n. 3, p. 711–719, 3 mar. 2021.

ROY, S.; XIE, O.; DORVAL COURCHESNE, N. Challenges in engineering conductive protein fibres: Disentangling the knowledge. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 10, p. 2081–2095, 19 out. 2020.

SALA, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, M. C. Electrochemical techniques in textile processes and wastewater treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, 2012.

SARKAR, C. G. Pigments in Ancient Manuscripts and Paintings Brought to Life by Raman Spectroscopy: A Short Review. **Oriental Journal Of Chemistry**, v. 38, n. 5, p. 1081–1093, 2022.

SCHEIBEL, T. Protein fibers as performance proteins: New technologies and applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 16, n. 4, p. 427–433, 2005.

SERMENT, B. *et al.* Tailoring the Chemical Composition of LiMPO_4 (M = Mg, Co, Ni) Orthophosphates to Design New Inorganic Pigments from Magenta to Yellow Hue. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 11, p. 7499–7510, 2019.

SHARMA, J. *et al.* Toxic effects of Rhodamine B on antioxidant system and photosynthesis of *Hydrilla verticillata*. **Journal of Hazardous Materials Letters**, v. 3, n. October, p. 100069, nov. 2022.

SHEU, F.-J. *et al.* $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-TiO}_2\text{-Graphene}$ Oxide Ternary Composites with Efficient Photodegradation, Hydrogen Evolution, and Antibacterial Properties. **Catalysts**, v. 8, n. 2, p. 57, fev. 2018a.

SHEU, F.-J. *et al.* $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-TiO}_2\text{-Graphene}$ Oxide Ternary Composites with Efficient Photodegradation, Hydrogen Evolution, and Antibacterial Properties. **Catalysts**, v. 8, n. 2, p. 57, fev. 2018b.

SILVA, J. M. P. *et al.* Fabrication of new $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ and $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ heterostructures with enhanced degradation of the mixture of dyes by photocatalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 928, p. 167136, dez. 2022.

SILVA JUNIOR, J. L. *et al.* Copper molybdate synthesized by sonochemistry route at room temperature as an efficient solid catalyst for esterification of oleic acid. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 73, p. 105541, maio 2021.

SILVA, M. C. *et al.* Decolorization of the phthalocyanine dye reactive blue 21 by turnip peroxidase and assessment of its oxidation products. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 77, p. 9–14, 2012.

SLAMA, H. BEN *et al.* Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 11, n. 14, p. 1–21, 2021.

SOUSA, G. DA S. *et al.* Hydrothermal synthesis, structural characterization and photocatalytic properties of β -Ag₂MoO₄ microcrystals: Correlation between experimental and theoretical data. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 2806–2825, jan. 2020.

STENTON, M. *et al.* The Potential for Regenerated Protein Fibres within a Circular Economy: Lessons from the Past Can Inform Sustainable Innovation in the Textiles Industry. **Sustainability**, v. 13, n. 4, p. 2328, 21 fev. 2021.

SUBBURAMAN, K. *et al.* Templated biomineralization on self-assembled protein fibers. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103, n. 40, p. 14672–14677, 2006.

SUN, T. *et al.* Stretchable fabric generates electric power from woven thermoelectric fibers. **Nature communications**, v. 11, n. 1, p. 572, 29 jan. 2020.

SUZUKI, R. O.; OGAWA, T.; KONDO, R. Synthesis of higher chromium oxides using ozone gas. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 4, p. 1148–1154, 2008.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of The Total Environment**, v. 717, p. 137222, maio 2020.

TRENCH, A. B. *et al.* Connecting structural, optical, and electronic properties and photocatalytic activity of Ag₃PO₄:Mo complemented by DFT calculations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 238, n. April, p. 198–211, dez. 2018a.

TUDI, M. *et al.* Exposure Routes and Health Risks Associated with Pesticide Application. **Toxics**, v. 10, n. 6, p. 1–23, 2022.

VAN DEN BERG AJ. The polymorphism of silver tungstate Ag_2WO_4 . **J. Appl. Cryst**, v. 15, n. 3, p. 114–116, 1979.

VASELNIA, S. Y.; KHAJEH AMINIAN, M.; DEHGHAN BANADAKI, R. Experimental and theoretical study on the structural, electronic, and optical properties within DFT+U, Fxc kernel for LRC model, and BSE approaches. Part II: CoSiO_3 and Co_2SiO_4 pigments. **Powder Technology**, v. 397, p. 116999, 2022.

WANG, C. *et al.* A novel coronavirus outbreak of global health concern. **The Lancet**, v. 395, n. 10223, p. 470–473, fev. 2020.

WANG, L. *et al.* Tartaric acid-assisted synthesis of Ag_3PO_4 hollow microspheres with enhanced photocatalytic properties. **Catalysis Communications**, v. 88, p. 53–55, jan. 2017.

WANG, N. *et al.* Visible Light-Responsive Photocatalytic Activity of Boron Nitride Incorporated Composites. **Frontiers in Chemistry**, v. 6, n. September, p. 1–12, set. 2018.

WANG, R. *et al.* Preparation of a Novel $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ Catalyst with Promoted Visible Light Photodegradation of RhB Dye. **Catalysis Research**, v. 2, n. 2, p. 1–1, 29 jan. 2022.

WANG, Z.; LI, C.; DOMEN, K. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 7, p. 2109–2125, 2019.

XU, L. *et al.* Preparation of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CoWO}_4$ S-scheme heterojunction and study on sonocatalytic degradation of tetracycline. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 89, n. September, p. 106147, 2022.

XU, Y. *et al.* Nano flake Ag_3PO_4 enhanced photocatalytic activity of bisphenol A under visible light irradiation. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 37, n. June, p. 100277, jul. 2020.

YADAV, S. *et al.* A brief review on natural dyes, pigments: Recent advances and future perspectives. **Results in Chemistry**, v. 5, n. October 2022, p. 100733, 2023.

YANG, G.; ZHANG, G.; WANG, H. Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China. **Water Research**, v. 78, p. 60–73, jul. 2015.

YI, Z. *et al.* An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. **Nature Materials**, v. 9, n. 7, p. 559–564, jul. 2010.

ZAMAN, S. BIN *et al.* A Review on Antibiotic Resistance: Alarm Bells are Ringing. **Cureus**, v. 9, n. 6, jun. 2017.

ZHANG, D.; WANG, J. In Situ Photoactivated Plasmonic Ag₃PO₄@silver as a Stable Catalyst With Enhanced Photocatalytic Activity Under Visible Light. **Materials Research**, v. 20, n. 3, p. 702–711, abr. 2017.

ZHANG, L. *et al.* Ag₃PO₄/SnO₂ semiconductor nanocomposites with enhanced photocatalytic activity and stability. **New Journal of Chemistry**, v. 36, n. 8, p. 1541, 2012a.

ZHANG, Y. *et al.* Bifunctional nano-Ag₃PO₄ with capabilities of enhancing ceftazidime for sterilization and removing residues. **RSC Advances**, v. 9, n. 31, p. 17913–17920, 2019.

ZHENG, M. *et al.* Homogeneous and heterogeneous photocatalytic water oxidation by polyoxometalates containing the most earth-abundant transition metal, iron. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 237, n. June, p. 1091–1100, dez. 2018.

ZHU, S.; WANG, D. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 23, p. 1700841, dez. 2017.