



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 Difratometria 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 DIFRATOMETRIA 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.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poluentes Orgânicos Sintéticos Persistentes – POSP's

O esgotamento dos recursos naturais e os impactos causados pela atividade humana, tornaram-se palco de inúmeros estudos nas últimas décadas, devido, principalmente, as projeções realizadas para o aumento da população humana, demanda de alimentos e o desequilíbrio do planeta para as futuras gerações (BEVACQUA *et al.*, 2022). É nesse contexto que a conscientização dos problemas atuais, frutos de décadas de exploração e geração de resíduos pela atividade humana, em destaque o acúmulo de resíduos sólidos e os derivados de efluentes industriais, são pontos chave para discussões e tomada de decisões (FORSTER *et al.*, 2020).

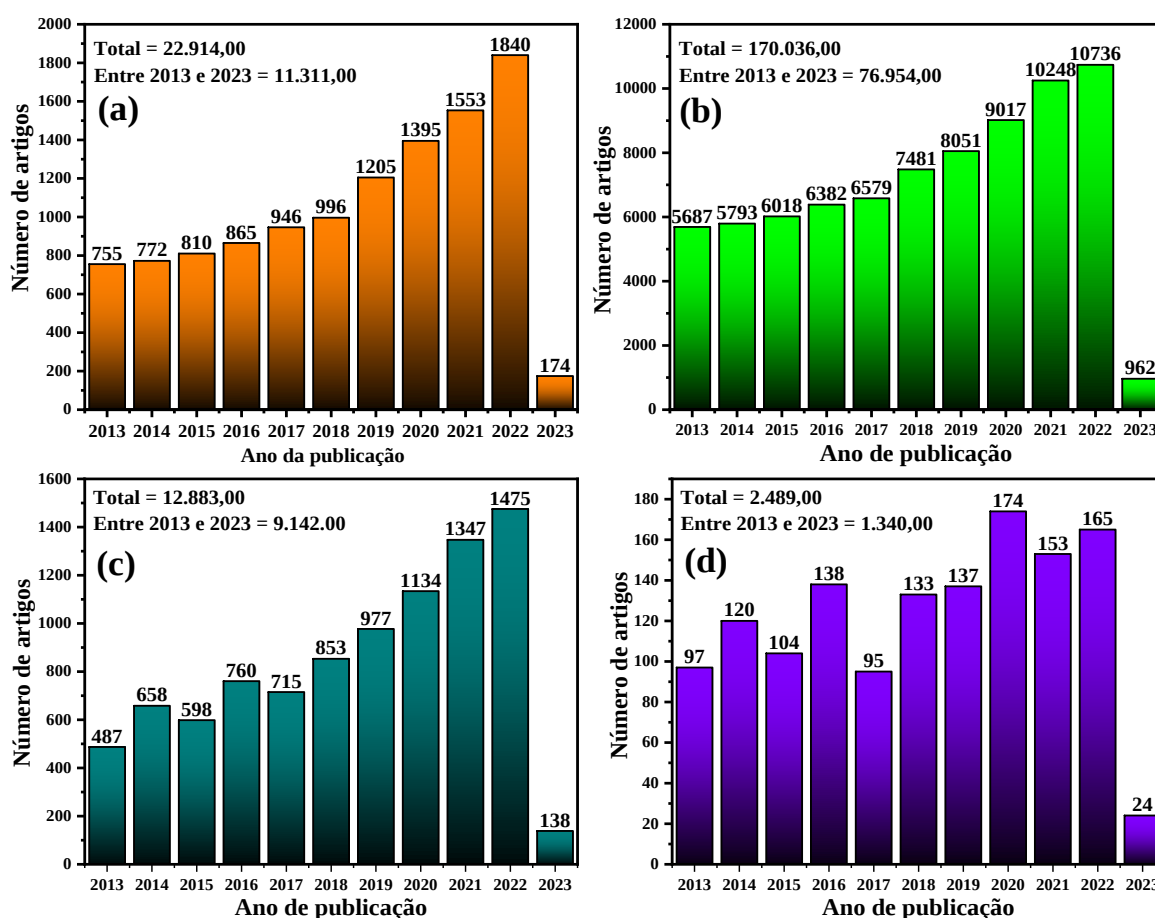
Dentre os poluentes considerados potencialmente prejudiciais, estão os poluentes orgânicos sintéticos persistentes - POSP's (LEIFERT; STUDER, 2020). Esses compostos apresentam elevada estabilidade aos processos físico-químicos e microbiológicos, ocasionando a redução da disponibilidade de oxigênio e índice de transmitância da luz em ambiente aquático (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020). Consequentemente, comprometem a biota e os organismos que dependem direta e/ou indiretamente dos recursos disponíveis em seu ecossistema. Além disso, diversos compostos pertencentes a classe dos POSP's apresentam caráter mutagênico, citotóxico, genotóxico, carcinogênico e elevado potencial bioacumulativo, tornando-se potencialmente prejudiciais à saúde humana (ARAVIND KUMAR *et al.*, 2022). Portanto, os POPSP's, como pesticidas, corantes orgânicos, fármacos, entre outros, têm sido comumente associados à diversas disfunções biológicas em seres humanos como pesticidas, corantes têxteis, resíduos de fármacos e petroquímicos (fenóis), tintas, drogas psicoativas e psicotrópicas, e hormônios (NAJMEDDIN *et al.*, 2018).

No estudo realizado por (TUDI *et al.*, 2022) são reportados os meios de contaminação e ocorrência de disfunções biológicas tais como arritmia cardíaca, problemas neurológicos, respiratórios, linfático, digestivo e do tecido epitelial, pela exposição e contaminação por pesticidas. Por outro lado, (AL-TOHAMY *et al.*, 2022a) apresentam uma revisão sistemática da literatura sobre os impactos ecológicos causados pelos corantes têxteis, destacando o elevado potencial tóxico e bioacumulativo dos efluentes contendo este tipo de poluente. No que tange os efeitos relacionados a exposição/contaminação por resíduos derivados da indústria farmacêutica, tem sido reforçado constantemente a preocupação mundial com o acúmulo dos

resíduos e metabólitos. Entre outros motivos, pode-se destacar a resistência microbiológica de inúmeras classes de bactérias, fungos e vírus, como também, a reversibilidade sexual de animais aquáticos e bioacumulação na cadeia alimentar (MEENA; SINGH, 2020).

Na Figura 1 está apresentado o resultado para a evolução do número de artigos publicados e disponíveis na base de dados Scopus, reportando os termos *textile dyes*, *pesticides*, *pharmaceutical waste* e *hormones waste*, que significam respectivamente corantes têxteis, pesticidas, resíduos farmacêuticos e hormônios residuais. Neste caso, foi registrado o número total de artigos publicados até o momento envolvendo as palavras chaves reportadas no parágrafo anterior, contudo, foi apresentado graficamente os resultados registrados nos últimos dez anos, ou seja, o intervalo entre 2013 e 2023. Portanto, é possível facilmente observar que o volume de publicações científicas envolvendo a palavra-chave “*pesticides*”, foi expressivamente maior que os demais, resultando em 170.036,00 artigos que continham a palavra introduzida na busca em seu título ou resumo do manuscrito.

Figura 1. Evolução do número de artigos publicados envolvendo os termos (a) *textile dyes*, (b) *pesticides*, (c) *pharmaceutical waste* e (d) *hormones waste* na base de dados Scopus no dia 22 de janeiro de 2023.



Fonte: Autoria própria.

O segundo maior número de artigos publicados foi obtido para a palavra-chave “*textile dyes*” que resultou em 22.914,00 artigos científicos, seguido da palavra-chave “*pharmaceutical waste*” e “*hormones waste*”, alcançando a marca de 12.883,00 e 2.489,00 artigos, respectivamente. Contudo, com exceção do perfil gráfico obtido para a palavra-chave “*hormones waste*”, todos os demais apresentaram perfil exponencial para a evolução dos artigos publicados, indicando o relevante interesse ao longo da última década nos temas abordados por parte da comunidade científica.

2.1.1 Corantes Têxteis

As aspirações humanas, desde os primórdios da humanidade, estiveram intimamente relacionadas com a comunicação e o registro das atividades relacionadas ao cotidiano (ORNA; FONTANI, 2022). Desta forma, o emprego da linguagem e grafia proporcionaram a interação e evolução das raças, o registro da linha temporal desde o homem pré-histórico ao moderno, onde a necessidade de materiais que atendessem essa finalidade foram crescentemente descobertos e utilizados (MONTANA *et al.*, 2022). Neste contexto, o uso de pigmentos, inicialmente derivados de fontes naturais, tais como sangue, carvão, derivados clorofilados e argilas, foram extensamente utilizados pelo homem pré-histórico (SARKAR, 2022). Neste caso, envolveu dentre outros fins, a necessidade no registro mediante gravuras dos fatos ocorridos em seu dia a dia, cerimônias ritualísticas e gênese do controle contábil de rebanhos de animais domesticados principalmente em paredes de cavernas (DOS SANTOS *et al.*, 2018). Dentre os principais pigmentos utilizados nas pinturas rupestres, é possível destacar o uso de argilominerais compostos por óxido de silício e óxido de ferro, os quais possuem colorações variadas as quais incluem desde tons claros como amarelo, até tons escuros, como é o caso da cor vermelha (ARDILA-LEAL *et al.*, 2021).

Embora os registros arqueológicos apontem para o uso de pigmentos desde as civilizações pré-históricas, o uso de corantes naturais, diferentemente, ocorreu por civilizações que antecederam os egípcios, gregos, indianos e romanos (YADAV *et al.*, 2023). Contudo, há controvérsias sobre o real momento histórico em que os corantes naturais passaram a ser utilizados pela humanidade, devido à dificuldade em datação destas substâncias uma vez que são compostas por compostos orgânicos ou organometálicos, logo, exibem menor estabilidade a intemperes ao comparados com os pigmentos inorgânicos.

Assim, os pigmentos são compostos inorgânicos ou organometálicos que exibem naturalmente considerável insolubilidade em água (VASELNIA; KHAJEH AMINIAN; DEHGHAN BANADAKI, 2022). A principal característica que distingue a classe dos pigmentos inorgânicos que apresentam uma ampla diversidade de cores as quais dependem, dentre outros fatores, da estrutura dos orgânicos se deve ao fato dos pigmentos orgânicos não exibirem o branco (ORNA; FONTANI, 2022; YADAV *et al.*, 2023). Além disso, os pigmentos inorgânicos podem ser completamente influenciados pela composição química, ocorrência de moléculas de água de hidratação, cristalização e estados de oxidação dos elementos envolvidos (BORTH *et al.*, 2019).

É pertinente ressaltar que a coloração exibida pelos pigmentos, de modo geral, inclui a absorção de fótons por centros metálicos, seguido da transição eletrônica entre os orbitais que compõem a banda de valência – BV, região de maior densidade eletrônica, e banda de condução (BC), região de menor densidade eletrônica (CHAVARRIAGA *et al.*, 2020). Além disso, diferentes propriedades, tais como ópticas, magnéticas e semicondutoras, estão intrinsecamente associados com compostos que possuem metais do bloco *d* e *f* da tabela periódica, ou seja, metais de transição internos e externos (SERMENT *et al.*, 2019). Se devendo ao fato das transições eletrônicas envolvendo os orbitais e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}) e t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) possuírem diferentes valores de energia de banda, as quais podem exibir diferentes valores de energia e preferência de preenchimento dos elétrons orbitais devido a força dos ligantes envolvidos, distorções do campo cristalino e simetria dos *clusters* envolvidos (CHAVARRIAGA *et al.*, 2020; SERMENT *et al.*, 2019; VASELNIA; KHAJEH AMINIAN; DEHGHAN BANADAKI, 2022).

Diferentemente, os corantes são substâncias orgânicas que etimologicamente derivam da palavra grega “*chromophore*”, ou seja, “consequência de cor”, aludindo-se aos grupos funcionais das moléculas orgânicas que absorvem a luz policromática e emitem fótons na região do espectro visível e são perceptíveis ao olho humano (PFAFF, 2022; YADAV *et al.*, 2023). Os grupos cromóforos de uma molécula orgânica são naturalmente associados as propriedades conferidas pelas ligações covalentes resultantes do compartilhamento de elétrons entre os orbitais *p*, o qual resultam em ligações insaturadas (ligações π), que possibilitam a ressonância, transporte de carga ou transições eletrônica entre orbitais sigma e π , ligantes e antiligantes. Particularmente, envolvendo os orbitais de fronteira HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) (PRATIWI *et al.*, 2016; RAFTANI *et al.*, 2023). Dentre os principalmente corantes naturais, é possível destacar as antocianinas,

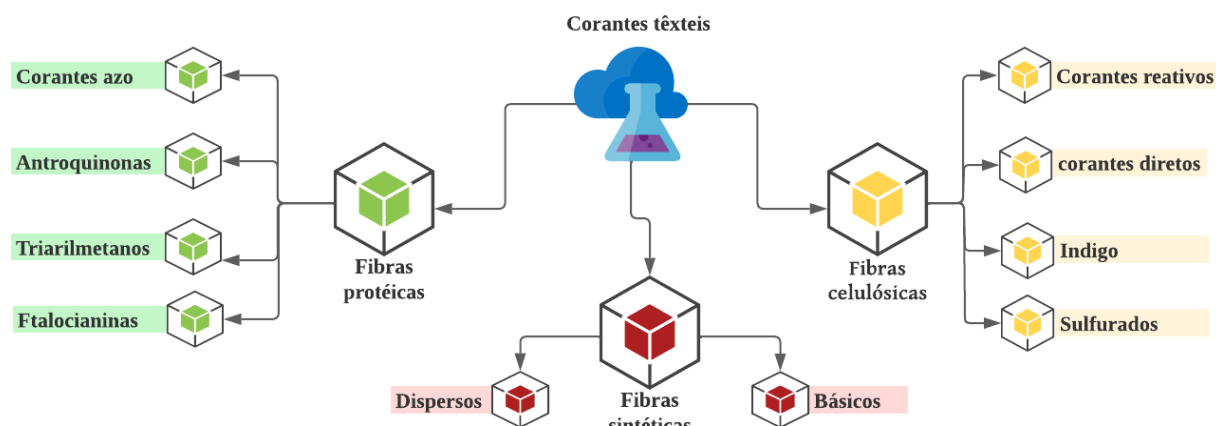
carotenos, licopeno e clorofila, presentes em cimentos, folhas, galhos e flores de frutíferas, como também, derivados de cianobactérias, algas e fungos (PRATIWI *et al.*, 2016).

As aplicações envolvendo os corantes e pigmentos, envolvem as mais diversas áreas de interesse industrial, conseqüentemente, a busca por diferentes pigmentos para atender as necessidades apresentadas pelo interesse industrial. Assim, houve um interesse crescente no desenvolvimento de novos compostos o que impulsionou o surgimento dos corantes e pigmentos sintéticos para fins de colorir alimentos, tecidos, cosméticos, superfícies diversas, indicadores de meios químicos, temperatura, determinações analíticas e coloração de plásticos (CHAVARRIAGA *et al.*, 2020; RAFTANI *et al.*, 2023; TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020). Contudo, o aprofundamento dos efeitos tóxicos, genotóxicos, mutagênicos, carcinogênicos e alteração química, principalmente de ambientes aquáticos, conduziram gradualmente a substituição/extinção de inúmeros compostos usados para as referidas finalidades. Sobretudo os compostos baseados em metais pesados e organoclorados, incluindo os compostos baseados em cádmio, mercúrio, chumbo (AL-TOHAMY *et al.*, 2022a, 2022b; TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020).

Na atualidade, a preocupação ecológica no que concerne as implicações dos corantes, principalmente os contidos em efluentes industriais, pondo em destaque os corantes têxteis, têm sido palco de discussões que envolvem a qualidade das águas superficiais e subterrâneas para as gerações futuras (ISLAM *et al.*, 2022). A indústria têxtil ganhou repercussão no contexto de impactos ambientais devido ao elevado volume de água utilizado no tingimento de fibras têxteis e branqueamento de fibras celulósicas, como também, ao elevado potencial poluidor que os efluentes representam (SLAMA *et al.*, 2021). Mais precisamente, devido ao uso de soluções contendo ácidos inorgânicos, surfactantes, e corantes sintéticos, que ao serem descartados sem o prévio e correto tratamento, pode causar efeitos diversos no meio ambiente, os quais incluem a redução da transmitância da luz solar, elevação ou redução brusca do pH e bioacumulação nos microrganismos (AL-TOHAMY *et al.*, 2022b).

Os corantes têxteis são classificados de acordo com as características exibidas no processo de interação com o substrato de interesse, desta forma, é possível classificá-los em uma das classes apresentadas na Figura 2. Portanto, é perceptível notar que existem três principais tipos de fibras que demanda de diferentes tipos de corantes para o seu tingimento, são elas as fibras celulósicas, fibras proteicas e fibras sintéticas.

Figura 2. Diagrama esquemático para a classificação dos tipos de fibras e seus respectivos corantes.



Fonte: Adaptado de (SLAMA *et al.*, 2021).

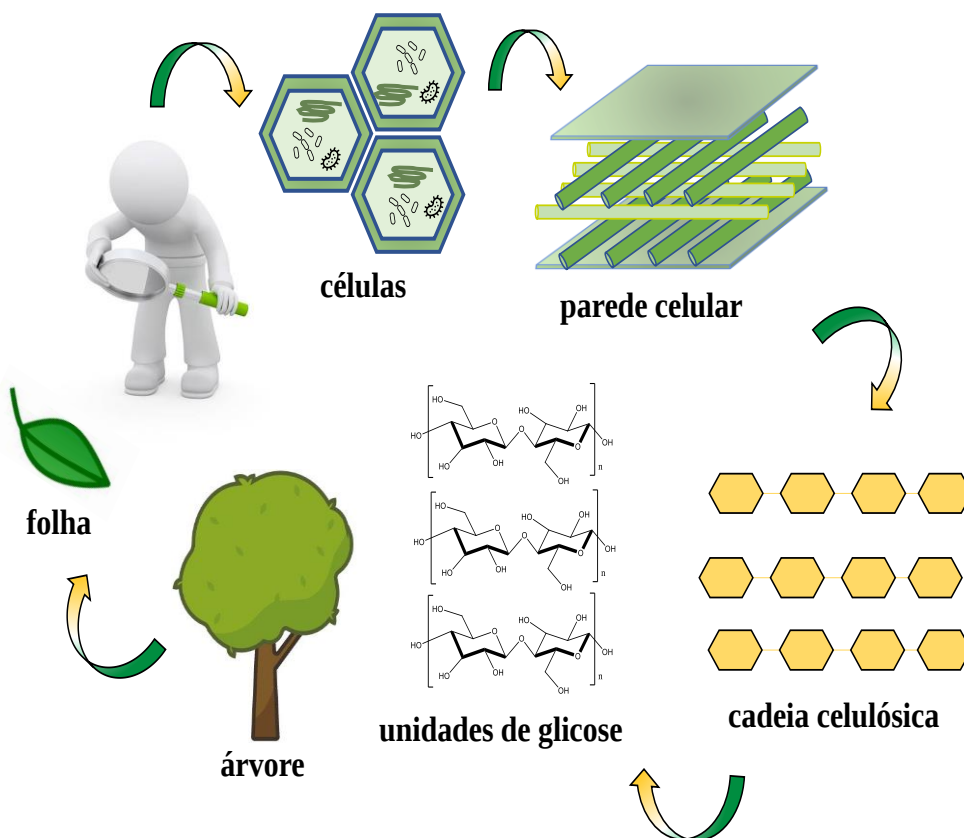
As fibras celulósicas são fibras oriundas de matrizes vegetais, dentre as quais destacam-se o algodão (*Gossypium L.*), linho (*Linum usitatissimum*), caroá (*Neoglaziovia variegata*), rami (*Boehmeria nivea*), cânhamo (*Cannabis sativa L.*) e juta (*Corchorus capsularis*). Embora haja em comum o fato de serem provenientes de origem vegetal, as diferentes fontes de obtenção conduzem a diferentes propriedades mecânicas e térmicas, densidade e composição (AZIZ *et al.*, 2022). De forma geral, as fibras celulósicas são polissacarídeos que possuem unidades monoméricas de D-glicose ligadas umas às outras pelas suas extremidades, ou seja, ligações 1-4 glicosídicas (GEORGE; S N, 2015). Desta forma, resultam em uma cadeia polimérica que possui de algumas centenas a dezenas de milhares de unidades. Na Figura 3 está esquematicamente apresentado a disposição de cadeias formadas por unidades de celulose compondo as fibras da parede celular de células vegetais, geralmente extraídas de organismos vegetais. É pertinente ressaltar que além das cadeias de celulose, é possível encontrar cadeias de lignina e hemicelulose compondo as paredes celulares, consequentemente, fibras dos vegetais. De modo geral, as fibras celulósicas são facilmente tingidas com corantes reativos, corantes diretos, índigo e corantes sulfurados (AL-TOHAMY *et al.*, 2022a).

Os corantes diretos foram os primeiramente e os mais comumente empregados no tingimento de fibras celulósicas, em especial, o algodão. Este tipo de corante tem caráter hidrofílico e apresenta elevado grau de interação com as fibras celulósicas devido as pontes de hidrogênio entre os grupos aminos e não exigiam do uso de agentes “mordentes” como intermediário entre as fibras celulósicas e as cadeias do corante. Além disso, são geralmente preparados em meio aquoso contendo sais de cloro, sulfato de sódio. Dentre os corantes diretos,

pode-se destacar o “Brilliant yellow” o “*Direc black 38*” e vermelho congo (KERAANI *et al.*, 2022).

Os corantes reativos, diferentemente dos corantes diretos, colorem as fibras celulósicas mediante a reação e consequente formação de ligações covalentes com os grupos hidroxilos presentes nas unidades celulósicas da fibra natural. Esta característica confere aos corantes diretos um elevado grau de fixação e estabilidade aos processos de lavagem, secagem e exposição a diferentes ambientes químicos. Dentre os corantes reativos estão o “*Reactive blue 4*”, “*Reactive Orange 5*” e “*Reactive Blue 198*” e “*Reactive Blue 160*” (BARATHI *et al.*, 2020).

Figura 3. Representação esquemática para as cadeias de unidades de D-glicose formando as cadeias celulósicas pelas ligações 1-4 glicosídeas.



Fonte: Adaptado de (FELGUEIRAS *et al.*, 2021).

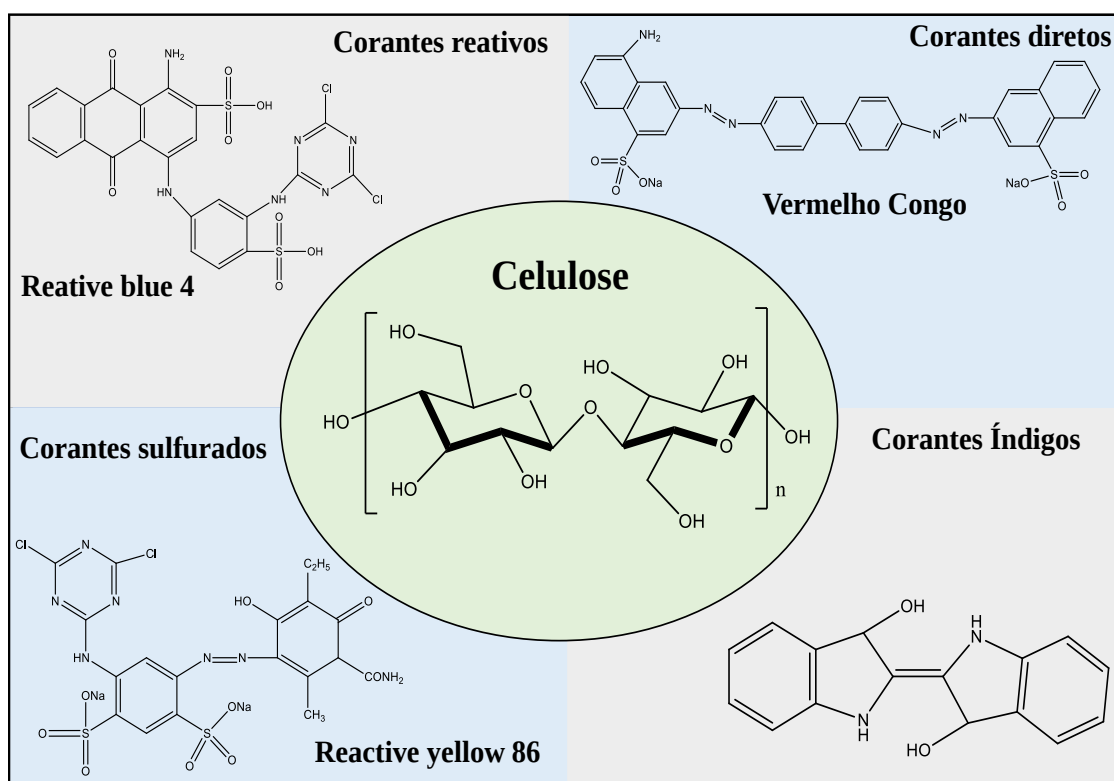
Os corantes Indigo são dentre os corantes extraídos de espécies vegetais, mais antigos que se tenha registros, comprovando-se o uso destes por povos egípcios e sul-americanos (SALA; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2012). Esta classe de corantes agrupa compostos que são geralmente extraídos de plantas do gênero *Indigofera*, o qual exibem tons azuis escuros e que possui vantagens como a origem vegetal, dispensa do uso de substâncias químicas no tingimento das fibras e elevada estabilidade aos efeitos fotoquímicos (BUSCIO; CRESPI; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2014). Devido a necessidade em larga escala e padronização dos processos fabris, houve o surgimento da versão sintética do índigo que apresenta reduzida solubilidade em água e necessita de meios oxidantes para transformar-se em sua forma solúvel, denominada forma “leuco” (AL-TOHAMY *et al.*, 2022a).

A última classe de compostos que pertencem ao grupo dos corantes empregados para o tingimento de fibras celulósicas engloba corantes denominados de sulfurados. São corantes de

fácil manipulação, elevado grau de pigmentação e de baixo custo, embora sejam menos empregados, devido a necessidade de modificação química de sua estrutura mediante controle do meio químico o qual possibilita a modificação da forma “keto” para a forma “leuco”, assim como ocorre com os corantes índigos. Dentre os corantes sulfurados estão os corantes *Novatic Yellow 5G*, *Indophenol* e o *Sulphur Yellow 86*.

Visando resumir a classe dos corantes empregados no tingimento das fibras celulósicas, a Figura 4 apresenta de forma esquemática as classes de corantes empregados no tingimento de fibras celulósicas.

Figura 4. Representação esquemática das classes de corantes utilizados no tingimento de fibras celulósicas e a fórmula química estrutural de seus respectivos representantes.



Fonte: Autoria própria.

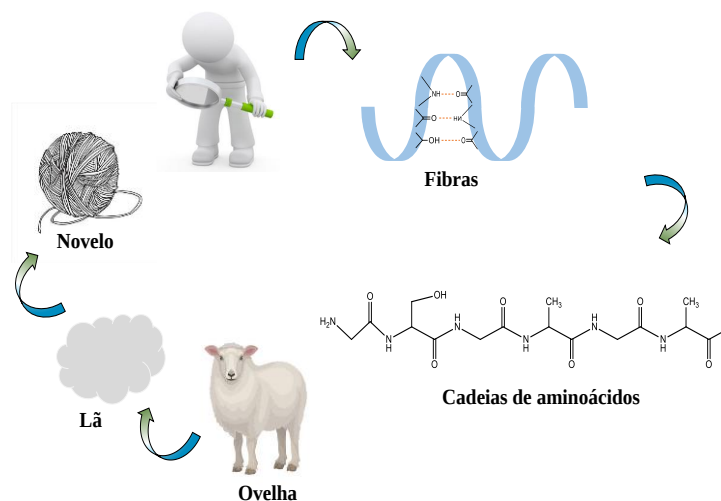
Diferentemente das fibras celulósicas, as fibras proteicas são obtidas de fonte animal, com destaque para as aranhas (*Araneae*) e lagartas (*Bombyx mori*), como também, de mamíferos domésticos como a vaca (*Bos taurus*), ovelha (*Ovis aries*), lhama (*Lama glama*) e bode (*Capra aegagrus hircus*) (ROY MAULIK; CHAKRABORTY; PANDIT, 2021). O uso de fibras proteicas pelo homem é considerado uma das mais antigas formas de emprego de recursos naturais de adaptação e sobrevivência em ambientes adversos, o que possibilitou a

sobrevivência em ambientes com baixas temperaturas, como também, locais com elevada incidência solar e alta temperaturas (SCHEIBEL, 2005). O interesse no tingimento de fibras proteicas levou ao desenvolvimento de novas técnicas e corantes naturais e sintéticos para atender a demanda apresentada pelo comércio deste tipo de material, principalmente no continente europeu, asiático e americano (SUBBURAMAN *et al.*, 2006).

As fibras proteicas são constituídas basicamente de três camadas, a cutícula, o córtex e a medula (ROY; XIE; DORVAL COURCHESNE, 2020), com subdivisões. No caso da cutícula, se divide em epicutícula, exocutícula e endocutícula, indo do lado mais externo para o mais interno, respectivamente (SUN *et al.*, 2020). A primeira e segunda camada, ou seja, a epicutícula e a exocutícula exibem uma quantidade apreciável de átomos de enxofre que proporcionam as ligações cruzadas de Cistina, conseqüentemente, as pontes de sulfetos que atribuem elevada estabilidade a ataques químicos e biológicos. A camada denominada de córtex compõe cerca de 90% do total da fibra, e nesta camada podem ser encontrados o Orto-córtex e o Para-córtex (STENTON *et al.*, 2021). A parte mais interna, denominada de medula, é composta por protofibrilas que possuem um arranjo de três alfa-hélices, estruturas fundamentais da queratina. Por fim, essas cadeias são formadas por inúmeros aminoácidos que mantêm interações entre cadeias mediante pontes de hidrogênio entre as cadeias paralelamente dispostas (LEBEDYTÊ; SUN, 2022).

Na Figura 5 está esquematicamente apresentado a presença de fibras proteicas derivadas da lã da ovelha, onde as cadeias helicoidais, como também, as interações entre os hidrogênios presentes nas cadeias de aminoácidos são evidenciadas.

Figura 5. Representação esquemática das fibras proteicas derivadas da lã da ovelha.



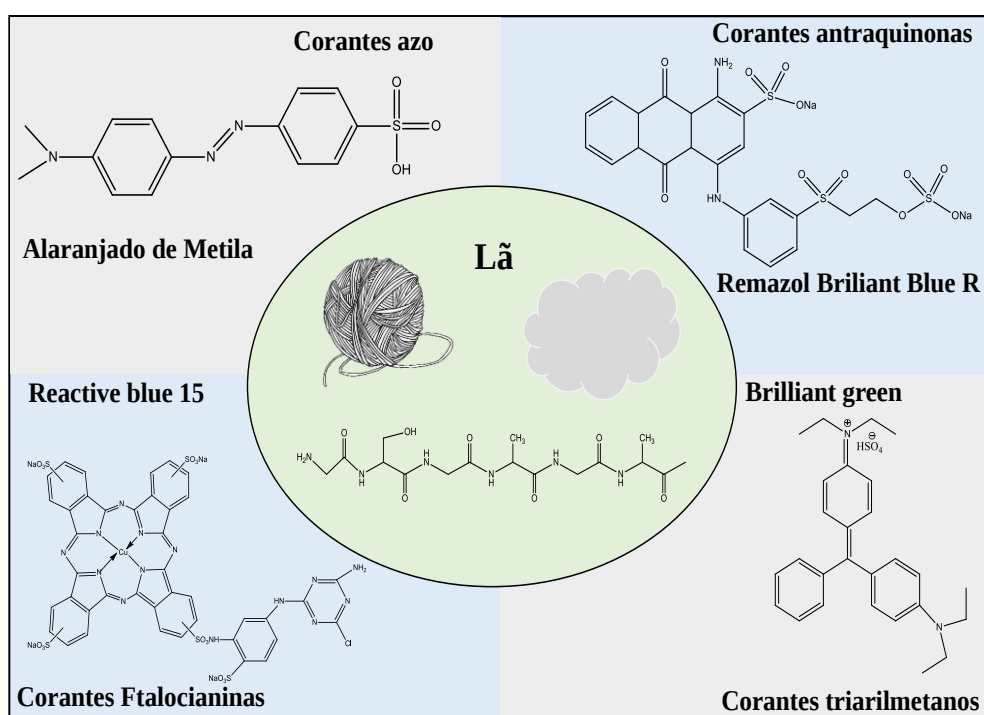
Fonte: Autoria própria.

As fibras proteicas são geralmente tingidas utilizando corantes solúveis em água. Contudo, sob condições de pH fortemente ácidos, conduz a obtenção de um composto insolúvel após o tingimento da fibra. O tingimento de fibras proteicas é conduzido geralmente mediante o uso de corantes azo, antraquinonas, triarilmetanos e ftalocianinas (SLAMA *et al.*, 2021). No tingimento de fibras proteicas, os corantes azo são os mais utilizados e compreendem cerca de 60% a 70% do consumido pela indústria de processamento e comércio fabril desta fibra. Especificamente, são corantes que apresentam estrutura cromófora característica, representada pelas ligações azo ($-N=N-$), podendo ser classificados como mono, di, tri e poli-azo, com base no número de grupos na cadeia (STENTON *et al.*, 2021). Embora seja largamente utilizado na indústria têxtil, diversas outras aplicações são relatadas na literatura para os corantes azo, incluindo aplicações biológicas, biomédicas, eletrônicas, sensores e alimentos (ALSANTALI *et al.*, 2022). Dentre os muitos representantes desta classe é possível destacar os corantes “*yellow basic dye*”, alaranjado de metila, “*mordant black 17*”, “*mordant red 17*” e “*blue dye*” (BENKHAYA; M’RABET; EL HARFI, 2020).

Embora em muitos casos, os corantes antraquinônicos possuam estrutura química que aparentemente sejam confundidos com os corantes azo, são distintamente diferentes do ponto de vista de químico. Os corantes antraquinônicos são derivados da substituição do antraceno, e resultam em dois principais grupos denominados “*ketos*” que geralmente ocorre pela substituição nas posições 9 e 10 (SLAMA *et al.*, 2021). Portanto, são corantes obtidos de fontes naturais ou rotas sintéticas, consistindo em hidrocarbonetos naturais com ocorrência em diferentes partes de grande variedade de plantas, como também, derivado de extrativos do petróleo. A reação do antraceno com compostos nitrosos e sulfurados são geralmente requeridos na síntese de corantes antraquinônicos, introduzindo posteriormente grupos hidroxilos, aminos, amidas, carbóxilos, dentre outros. Dentre os compostos pertencentes a classe dos corantes antraquinônicos estão o “*Remazol Brilliant Blue R*”, “*reactive blue 4*” e “*acid blue 129*” (SILVA *et al.*, 2012).

Estrutural e quimicamente diferente dos demais corantes pertencentes as classes de compostos empregados para tingir fibras proteicas, os corantes agrupados na classe das ftalocianinas são caracteristicamente reconhecidos devido a ocorrência de compostos com heterocíclicos coordenados a centros metálicos, os quais incluem dentre outros vários, os metais de transição como é o caso do cobre, cádmio, níquel, cromo, manganês, ferro e cobalto (GOUNDEN; NOMBONA; VAN ZYL, 2020). Desta forma, uma variedade expressiva de

Na Figura 6 está esquematicamente apresentado as classes de corantes utilizados no tingimento de fibras proteicas, como também, os seus respectivos exemplos.

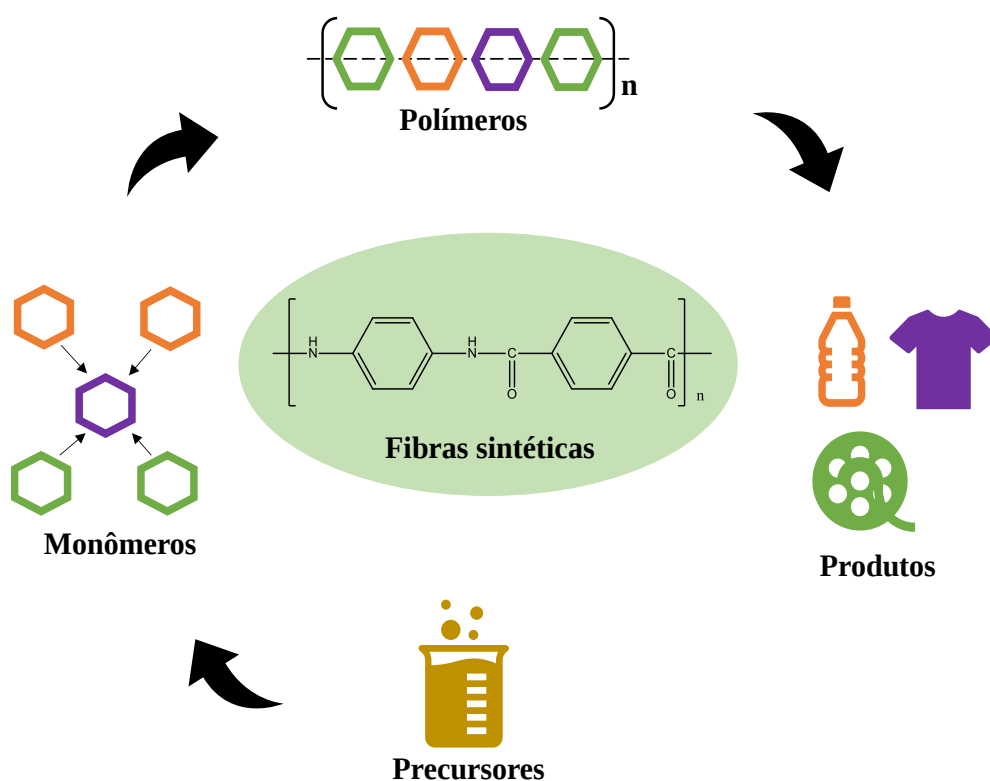


Fonte: Autoria própria.

O último tipo de fibra compreende as fibras sintéticas, que ganharam notável destaque principalmente com a revolução industrial que impulsionou o desenvolvimento de novas classes de compostos como é o caso do acrílico, poliuretanos, poliamidas, poliacetatos, nylon, polipropileno, polianidridos e poliestireno. Na atualidade, este tipo de fibra compreende cerca de 60% de todas as fibras produzidas mundialmente, onde a disposição de determinados grupos de átomos na composição da fibra requer corantes específicos para o processo de tingimento. Neste caso, duas classes de corantes são empregadas, são eles os corantes dispersos e os corantes básicos.

Na Figura 7 está apresentado esquematicamente o processo de obtenção de fibras têxteis sintéticas a partir da polimerização de monômeros, bem como algumas das aplicações envolvendo estes tipos de fibras.

Figura 7. Representação esquemática da obtenção das fibras têxteis sintéticas e algumas de suas aplicações.



Fonte: Autoria própria.

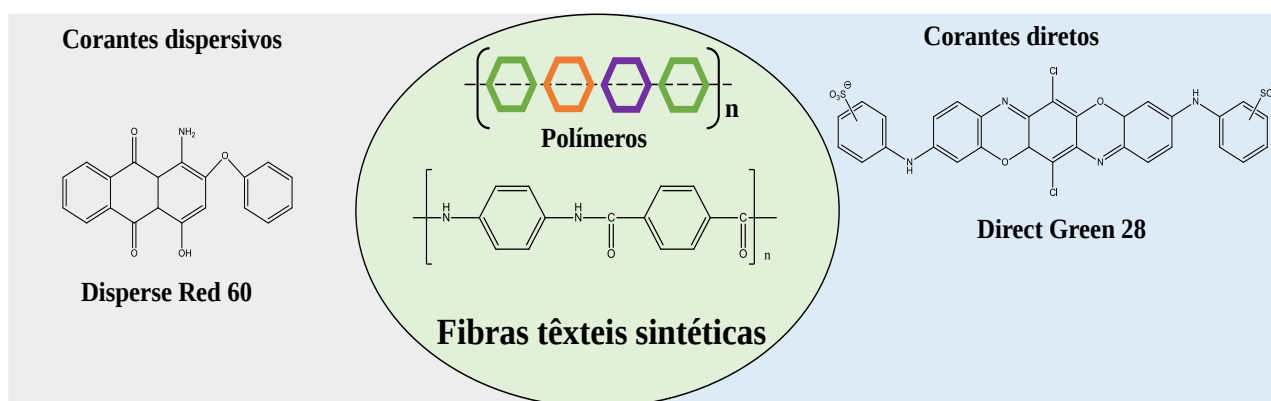
Os corantes dispersos são classicamente insolúveis em água e exibem as menores moléculas entre todos os corantes. Contudo, são termodinamicamente estáveis quando expostos a altas temperaturas. A solução de tingimento de alta temperatura é uma mistura entre o corante em pó e o agente dispersante. Dentre os vários corantes dispersos podemos destacar os corantes “Disperse Red 60”, “Disperse Red 73” e “Disperse Red 78”, o qual possuem tom vermelho intenso.

Os corantes básicos, também denominados corantes catiônicos, são corantes que em meio aquoso dão origem a íons que colorem eficientemente fibras têxteis sintéticas com carga aniônica em sua estrutura. Estes corantes possuem estrutura contendo cianinas, diarilmetanos, tiazina, hemicianina e antraquinonas (MEIRELES *et al.*, 2018). Geralmente, este tipo de corante é empregado em larga escala para o tingimento de nylon e poliestirenos modificados.

Na Figura 8 está apresentado esquematicamente as classes de corantes e os seus respectivos representantes, neste caso, utilizados para fins de tingimento das fibras têxteis.

Devido as inúmeras complicações causadas pelos efluentes têxteis, principalmente quando descartados em cursos hídricos sem o específico e prévio tratamento, o interesse no tratamento eficiente destes efluentes tornou-se foco de inúmeros estudos recentes. Neste caso, corantes catiônicos e aniônicos são utilizados como moléculas modelo nos ensaios de remediação dos efluentes simulados.

Figura 8. Representação esquemática das classes de corantes utilizados no tingimento de fibras têxteis sintéticas e a fórmula química estrutural de seus respectivos representantes.



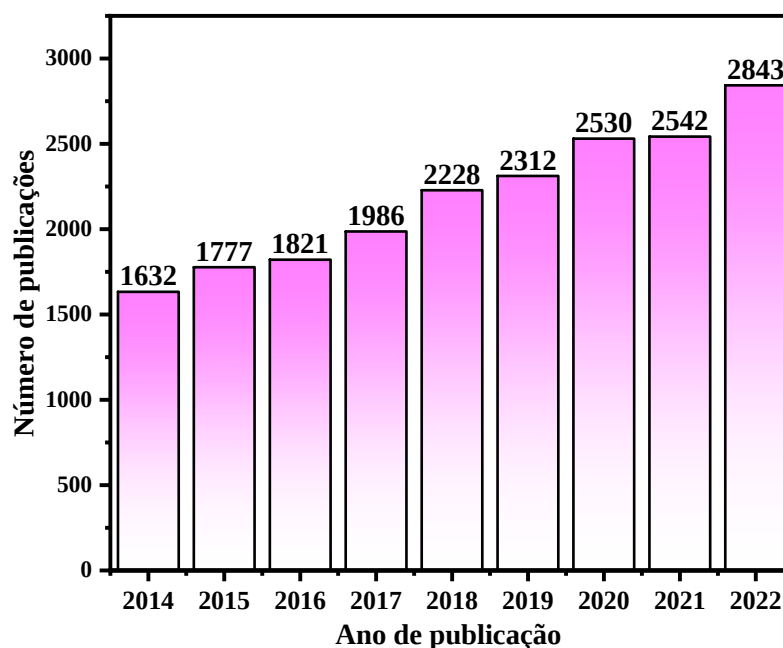
Fonte: Autoria própria.

No estudo realizado por (KHANAM e ROUT, 2022), os corantes rodamina B (RhB) e azul de metileno (AM), ambos corantes catiônicos, foram estudados para avaliar a performance do tungstato de bismuto – Bi_2WO_6 decorado com nanopartículas de prata como catalisador na

mineralização de corantes orgânicos persistentes sob exposição e luz visível. Baseado nos resultados obtidos os autores concluíram que o corante RhB sofre modificação estrutural para o composto Rh-110 em 86% de conversão. Enquanto o corante MB sofreu oxidação 68% de suas moléculas ao fim de 90 min de exposição. Por outro lado, (DO NASCIMENTO *et al.*, 2021) reportam o uso de microcristais de tungstato de prata como catalisadores eficientes na mineralização do corante RhB em meio aquoso sob radiação LED, conduzindo a total mineralização no tempo de 60 min de exposição à radiação visível. Enquanto no estudo realizado por (GUL *et al.*, 2022) a remediação de efluentes simulados com o corante RhB foram estudados na adsorção física e remoção do meio aquoso utilizando a biomassa proveniente da planta *Chamaecyparis lawsoniana*, obtendo percentual de adsorção das moléculas do RhB próximo de 85% quando o pH da solução foi ajustado entre 2 e 4.

Em virtude do expressivo número de publicações científicas associando o corante RhB como molécula modelo em estudos de remediação de efluentes, optou-se por realizar uma busca na base de dados Scopus na data de 10 de janeiro de 2023, nesse caso, utilizando o termo de busca “*rhodamine B*”. Resultando, portanto, em um total de 30.306,00 artigos científicos publicados até o presente. Além disso, nos últimos dez anos, ou seja, intervalo ente 2014 e 2023, houve um aumento exponencial do número de artigos publicados em função do ano de publicação como pode ser conferido na Figura 9.

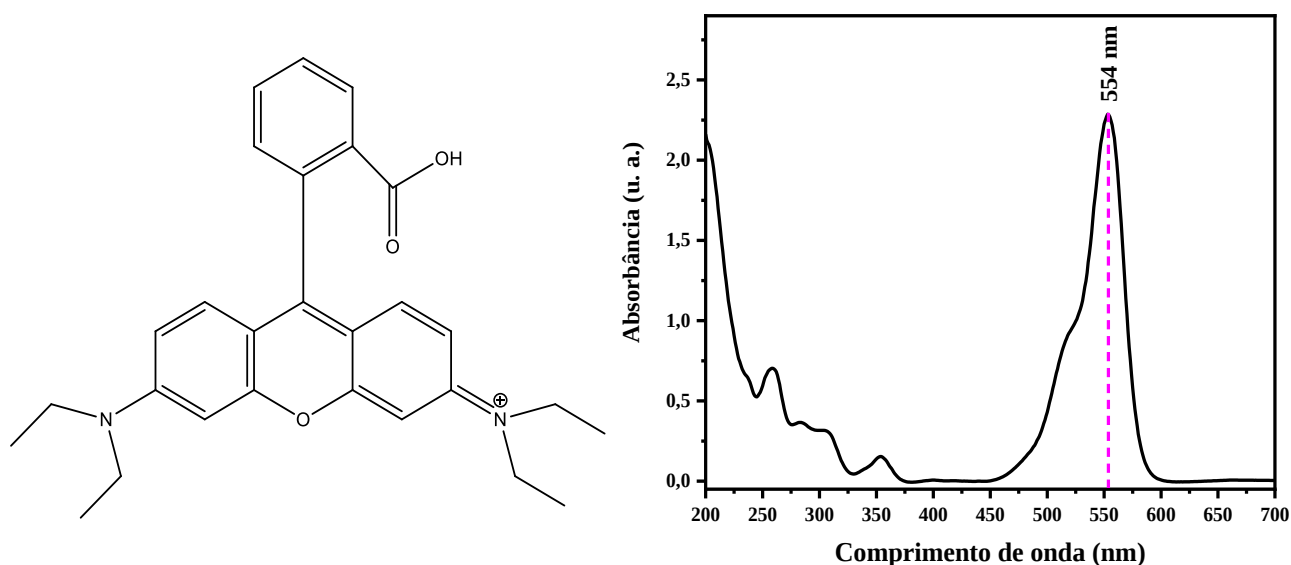
Figura 9. Evolução do número de publicações envolvendo a palavra-chave “Rhodamine B” na base de dados Scopus.



Fonte: Autoria própria.

O corante RhB ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$), nome IUPAC *Chloride of [9-(-2-carboxyphenyl)-6-diethylamino-3-xanthenylidene]-diethylammonium*, possui massa molecular igual a $479,01 \text{ g.mol}^{-1}$ é verde intenso quando na forma sólida. Contudo, em solução aquosa ou alcoólica, exibe cor rosa intenso característico. Possui número C.I. 45170 e nome C.I. violeta básico 10, o qual sofre ionização de 5 g a cada 100 mL de água, o qual pode ser facilmente identificado mediante espectroscopia no ultravioleta visível pelo comprimento de onda de absorção máximo em 554 nm (IMAM; BABAMALE, 2020). As aplicações envolvendo o corante RhB incluem a fabricação de diversos produtos como tintas esferográficas, tingimento de couro, corantes para tingimento a laser, folhas de carbono, tintas para carimbos, indicadores, sensores e explosivos. Contudo, os impactos causados pelas moléculas do corante RhB ainda são questionadas no que se refere ao potencial bioacumulativo, carcinogênico, mutagênico e fotosupressor da luz solar em ambiente aquático (SHARMA *et al.*, 2022). Desta forma, justifica o interesse no uso deste corante nos ensaios de simulação e remediação de efluentes contendo moléculas do corante RhB. Na Figura 10 está apresentado a fórmula estrutural da molécula da RhB e o espectro UV-vis na concentração de 10 mgL^{-1} em meio aquoso.

Figura 10. Fórmula estrutural e espectro UV-vis do corante RhB em meio aquoso na concentração de 10 mgL^{-1} .

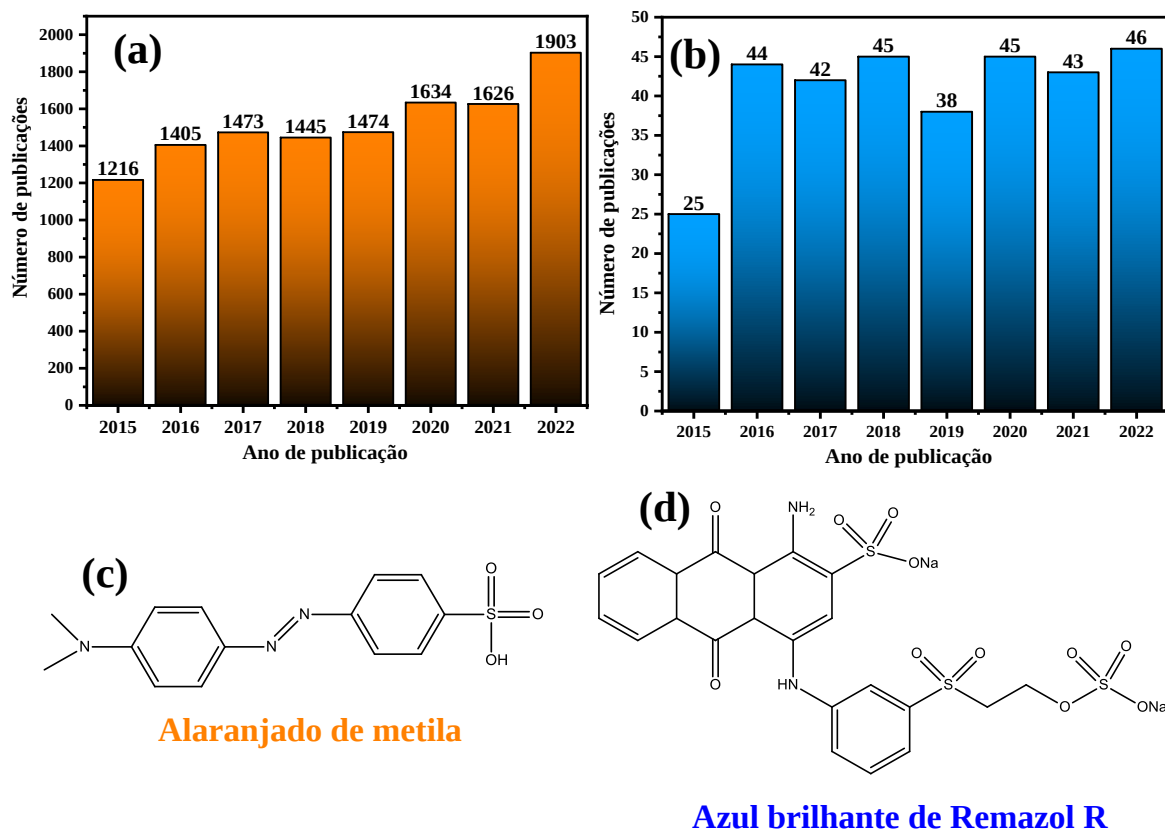


Fonte: Autoria própria.

Baseado nas propriedades estruturais das cadeias dos corantes têxteis é possível prever a eficiência no processo de adsorção das moléculas de um determinado corante em um substrato de interesse. Isso se deve principalmente as interações eletrostáticas ou por ponte de hidrogênio, que estão diretamente relacionadas a carga superficial das moléculas e substrato. Portanto, havendo total relação da natureza catiônica e aniônica das moléculas do corante. Desta forma, é de suma importância o estudo dos processos ou de materiais com potencial remediador, sob diferentes condições experimentais, incluindo, diferentes adsorventes, como é o caso de corantes têxteis catiônicos e aniônicos.

Dentre os corantes têxteis aniônicos comumente relatados na literatura estão o corante alaranjado de metila e o corante azul brilhante de remazol R (RBBR), palavra que deriva da versão em inglês “*Remazol Brilliant Blue R*”. O primeiro caso é um corante pertencente a classe dos corantes têxteis azo ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, $327.33 \text{ g.mol}^{-1}$), enquanto o segundo ($C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$, $626.53 \text{ g.mol}^{-1}$), é um corante pertencente a classe dos corantes antraquinônicos. Uma busca na base de dados Scopus utilizando os termos “Methyl Orange dye” e “*Remazol Brilliant Blue R*”, resultou em 20.485,00 e 687 artigos publicados, respectivamente, como pode ser visto em partes da Figura 11 (a,b). Contudo, o número de artigos publicados envolvendo o corante alaranjado de metila é expressivamente superior ao corante azul brilhante de remazol R.

Figura 11. Resultado para a busca de artigos publicados com os termos (a) “Methyl Orange” e (b) “Remazol Blue Brilliant R” na base de dados Scopus, e fórmulas estruturais dos corantes (c) alaranjado de metila e (d) azul brilhante de remazol R.



Fonte: Autoria própria.

Baseado nos resultados obtidos foi possível prospectar, consequentemente, confirmar o interesse pela comunidade científica por estudos relacionados aos termos apresentados, justificando assim, o uso destes corantes em estudos de performance fotocatalítica e propriedades adsorptivas de materiais.

Neste estudo, foram utilizadas soluções dos corantes RhB e alaranjado de metila nos ensaios de performance fotocatalítica com os materiais sintetizados sob radiação LED com comprimento de onda na região do visível como descrito nos tópicos posteriores.

2.1.2 Efluentes contendo Antibióticos

A penicilina ($C_{16}H_{18}N_2O_4S$), antibiótico natural derivado do fungo *Penicillium chrysogenum*, foi descoberta em 1928 pelo biólogo Alexander Fleming, resultado da contaminação acidental de culturas das bactérias *Staphylococcus aureus* (FLEMING, 1929).

Neste caso, observando que a presença do referido fungo causava a inativação total das colônias das bactérias nos meios de cultura. Contudo, a purificação da substância e a realização de testes clínicos foi realizado em conjunto com os cientistas Howard W. Florey, Ernest B. Chain, e Norman Heatley. Assim, iniciou-se a era dos antibióticos baseados em produtos naturais, impulsionada momentaneamente pelas demandas da segunda guerra mundial, o qual refletia em um elevado número de casos de infecções generalizadas, consequentemente, morte de soldados, nos campos de batalha (MIETHKE *et al.*, 2021).

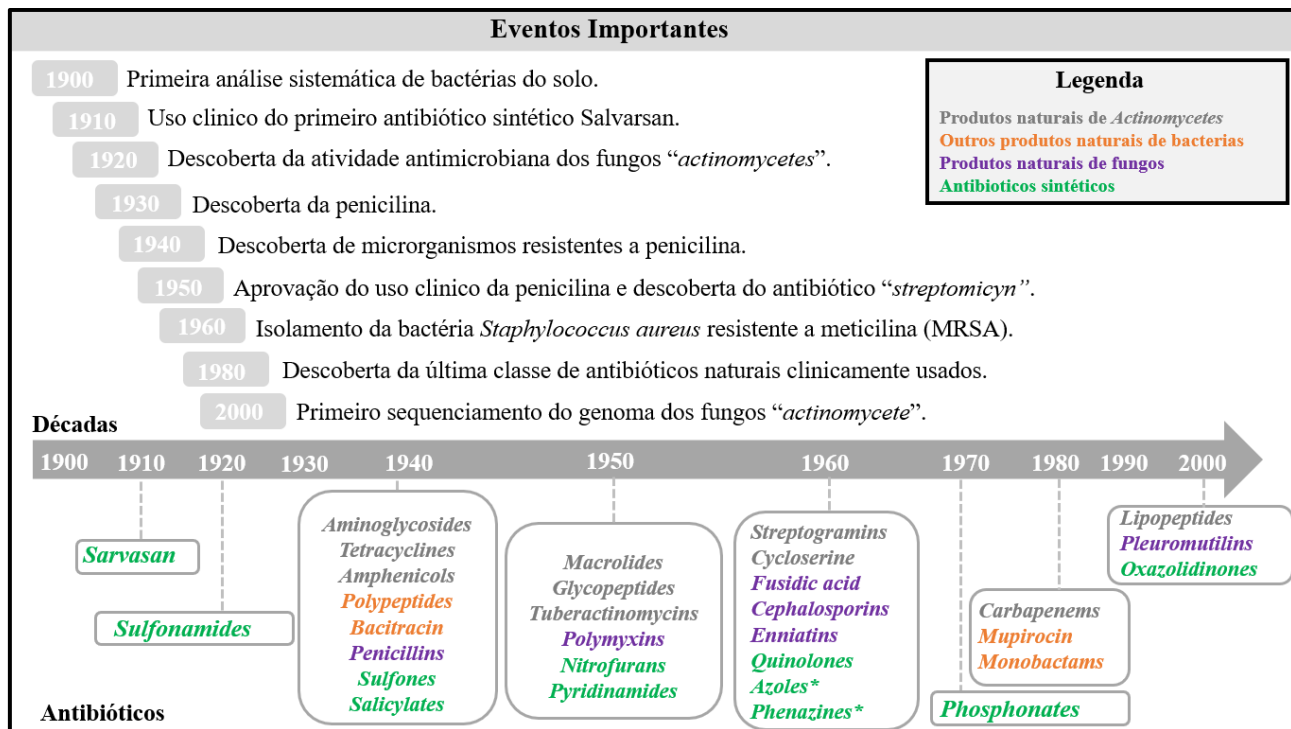
A penicilina é reconhecida como um dos maiores avanços da medicina terapêutica (GAYNES, 2017), e os antibióticos são considerados os fármacos mais eficientes para combater bactérias e fungos. Contudo, desde a sua descoberta, outros diversos antibióticos foram também desenvolvidos visando atender as necessidades apresentadas, inclusive no campo da agropecuária e agricultura, bem como o surgimento de novos microrganismos patógenos ao ser humano.

Embora a penicilina tenha possibilitado evidente destaque aos antibióticos, antes mesmo da sua descoberta, houve a introdução de antibióticos sintéticos demandados principalmente pelo elevado números de mortes causados por infecções generalizadas, como também, pela onda de caso de sífilis que assolava o continente europeu (PASSOS *et al.*, 2021). Neste contexto, inúmeras substâncias foram estudadas e testadas com o intuito de curar camundongos portando o vírus da sífilis. Dentre os compostos estudados o denominado “composto 606”, posteriormente denominado “*arsfenamina*” ou “*salvarsan*”, molécula composta por anéis aromáticos coordenados a um centro metálico contendo o arsênio, resultou em efeitos expressivamente positivos (CORREA, 2020). Porém, devido a diversos problemas envolvendo a rota de obtenção da *arsfenamina*, o qual apresentava contaminações, seu uso clínico foi substituído pela penicilina e outros antibióticos posteriormente desenvolvidos.

Na Figura 12 estão esquematicamente apresentados os principais eventos envolvendo a descoberta de antibióticos ao longo do século XX, bem como as características destes, como sendo baseados em produtos naturais (antibióticos) oriundos de bactérias, derivados de fungos, antibióticos sintéticos e derivados de *actinomycetes*.

Como pode ser visualizado na Figura 12, em 1940 já havia sido relatado a descoberta de microrganismos que apresentavam baixa susceptibilidade a atividade antibiótica da penicilina. Este fato tem sido cada vez mais frequente desde então, tornando-se um dos principais problemas de saúde pública nas últimas décadas (ZAMAN *et al.*, 2017);(CASSIR *et al.*, 2014).

Figura 12. Principais eventos e classes de antibióticos descobertos ao longo do século XX.



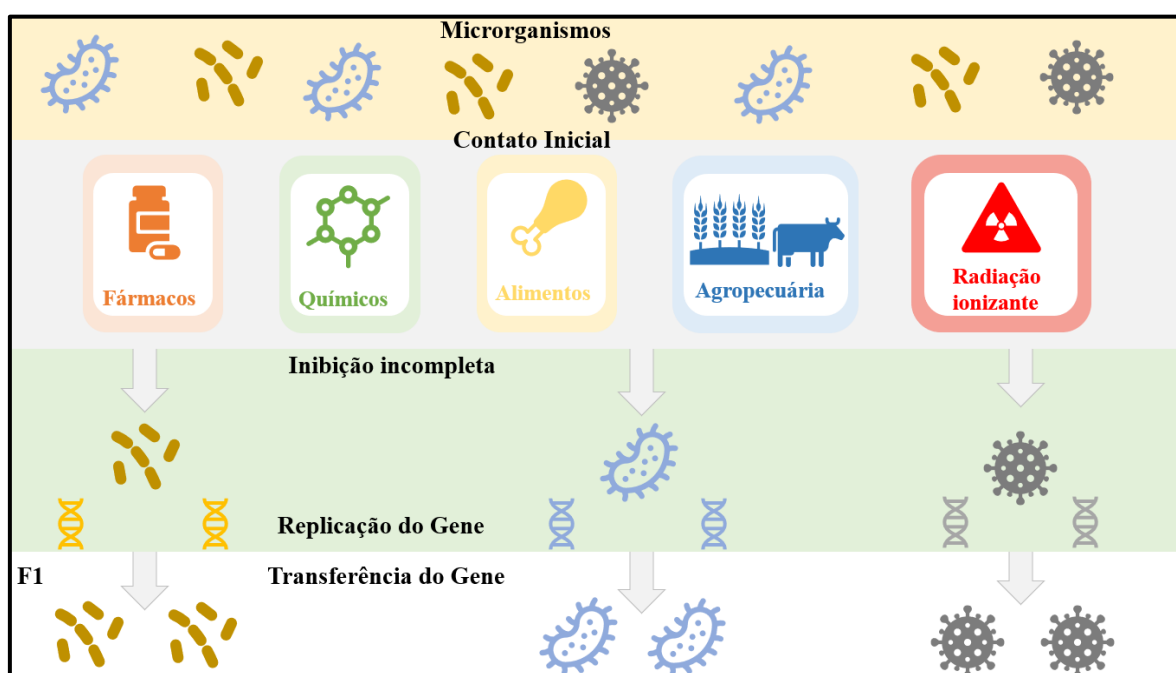
Fonte: Adaptado de (HUTCHINGS *et al.*, 2019).

Desde novembro de 2019, o mundo tem sofrido com os efeitos da pandemia do vírus SARS-CoV 2 (*Severe Acute Respiratory Coronavirus*), ou popularmente, COVID-19 (CHAKRABORTY; MAITY, 2020; WANG *et al.*, 2020). Embora conhecido desde o início do século XXI, até então o vírus do COVID não apresentava elevado risco de proliferação pandêmica ou elevada resistência aos fármacos conhecidos. Contudo, no final de novembro de 2019, houve um surto de casos na cidade de Wuhan, na província da China, o qual era comum os sintomas graves de pneumonia aguda associada a dificuldade para respirar, febre alta, diarreia e dores musculares nos pacientes internados (LI *et al.*, 2020). Portanto, devido ao elevado grau de disseminação e contágio, foi decretado um evento pandêmico em fevereiro de 2020, se estendendo por todos os continentes, resultando na contaminação de 633.003.503 pessoas (seiscentos e trinta e três milhões, três mil, quinhentos e três), e 6.583.280 (seis milhões, quinhentos e oitenta e três, duzentos e oitenta) mortes em todo o mundo até o último boletim (24 de outubro de 2022), informado pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

Os mecanismos de resistência aos fármacos antimicrobianos pelos microrganismos não ocorrem de maneira geral, e muito pouco se sabe sobre os mecanismos envolvidos até então (LEHTINEN *et al.*, 2019). Portanto, não se tem um consenso científico sobre o principal

motivo. Todavia, é evidente que um conjunto de fatores tem contribuído significativamente com esse comportamento, os quais incluem, principalmente, o crescimento populacional, demanda por recursos naturais, consumo de animais selvagens, descarte de contaminantes em afluentes sem o devido tratamento, uso demasiado de agrotóxicos nas lavouras e avanço das construções sobre as áreas preservadas (CATALANO *et al.*, 2022; PONYON *et al.*, 2022). Na Figura 13 está a representação esquemática para os possíveis efeitos de modificação microbiológica que resultam na resistência de microrganismos.

Figura 13. Representação esquemática para alguns dos fatores que influenciam na modificação gênica em microrganismos.



Fonte: autoria própria.

Segundo (BIANCULLO *et al.*, 2019), diversas classes de antibióticos são frequentemente encontradas em águas superficiais e subterrâneas, na água potável e nos compartimentos aquáticos, como águas residuais e efluentes. A presença destes compostos em conjunto com outros microrganismos leva ao desenvolvimento de bactérias e genes resistentes a antibióticos no ambiente. Muitos destes patógenos estão se desenvolvendo no ciclo hidrológico urbano, o que pode acarretar um grave problema de saúde pública. Portanto, novas estratégias são requeridas não só para o tratamento dos efluentes urbanos e industriais, mas como também, no controle de microrganismos multirresistentes.

2.2. Metodologias Convencionais de Tratamento de Efluentes

No Brasil, a lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981 estabelece a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação. No parágrafo II do artigo 6º é estipulado que o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) tem a finalidade de deliberar normas e diretrizes com o intuito de manter o controle e qualidade dos efluentes industriais que são descartados no meio ambiente. Proporcionando assim, uma melhor qualidade de vida a todos que o abitam. Neste sentido, a Resolução CONAMA Nº 357/2005 dispõe sobre os critérios de lançamento de efluentes antrópicos nos corpos de águas superficiais. Quanto ao descarte de efluentes contendo corantes orgânicos pode-se destacar:

Nas águas de classe 1, não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas. Nas águas de classe 2 e 3, não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencional. Nas águas salinas de classe 1 e 3 devem estar ausentes os corantes provenientes de fontes antrópicas.

As metodologias de tratamento de efluentes industriais e urbanos, geralmente consistem em processos químicos, físicos e microbiológicos. Onde, nos processos físicos, ocorrem a floculação, filtração, sedimentação, desgaseificação e aeração. Por outro lado, nos processos químicos, são geralmente adotados o uso de adsorventes, em destaque os carvões ativados, troca iônica, cloração, coagulação, e adição de processos oxidativos avançados, como é o caso da ozonização. Por fim, os processos microbiológicos utilizam de digestão anaeróbica, uso de lodo ativo e digestão anaeróbica. A etapa final do processo é realizada com a finalidade de corrigir os parâmetros físico-químicos da água, os quais incluem o pH, demanda de oxigênio (DBO), desinfecção microbiológica, e dureza da água.

No Brasil, a remediação de efluentes industriais, em destaque os efluentes têxteis, ocorre mediante adoção do carvão ativado mineral ou vegetal (BAËTA *et al.*, 2016). Segundo (YANG *et al.*, 2015) o tratamento de efluentes utilizando carvão ativado e outros tipos de adsorventes geram subprodutos conhecidos como lodo, que podem causar diversos danos ao meio ambiente caso não sejam tratados adequadamente.

Dentre os métodos de tratamento de efluentes comumente empregados, destacam-se os processos oxidativos avançados - POAs. Estes processos consistem na geração de espécies com elevado potencial oxidante, geralmente promovidos pela instabilidade de radicais,

principalmente os radicais hidroxilos ($\text{HO}^\bullet$), radicais superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$), hidropéroxido ($\text{HO}_2^{\bullet-}$) e buracos ou lacunas (h^+) na superfície de estruturas cristalinas inorgânicas.

Os POAs podem ser categoricamente classificados quanto a natureza química das substâncias oxidantes ou compostos que possam promover o processo oxidativo e neste caso, podemos destacar os processos homogêneos e os processos heterogêneos. O primeiro caso ocorre quando a substância o qual irá promover a catálise, ou seja, degradação dos poluentes em meio aquoso, possui o mesmo estado físico que o meio químico em que irá atuar. Esses processos consistem na adição de ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), íons halógenos, ácidos inorgânicos, ou íons ferro (Fe^{2+}), que mediante processos químicos geram os radicais oxidantes. Por outro lado, os processos denominados heterogêneos ocorrem quando houver a adição de um material no estado diferente do meio químico, geralmente, sólido, o qual destaca-se as reações de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise.

De acordo com (IBHADON e FITZPATRICK, 2013) a fotocatalise é um processo de tratamento versátil, de baixo custo e ambientalmente amigável para uma série de poluentes. Poluentes estes os quais podem ser derivados de fontes biológicas, orgânicas e inorgânicas. Devido à elevada capacidade oxidativa, a fotocatalise tornou-se umas das técnicas mais exploradas para fins de remoção de poluentes orgânicos persistentes, bem como microrganismos na água, mesmo em baixas concentrações.

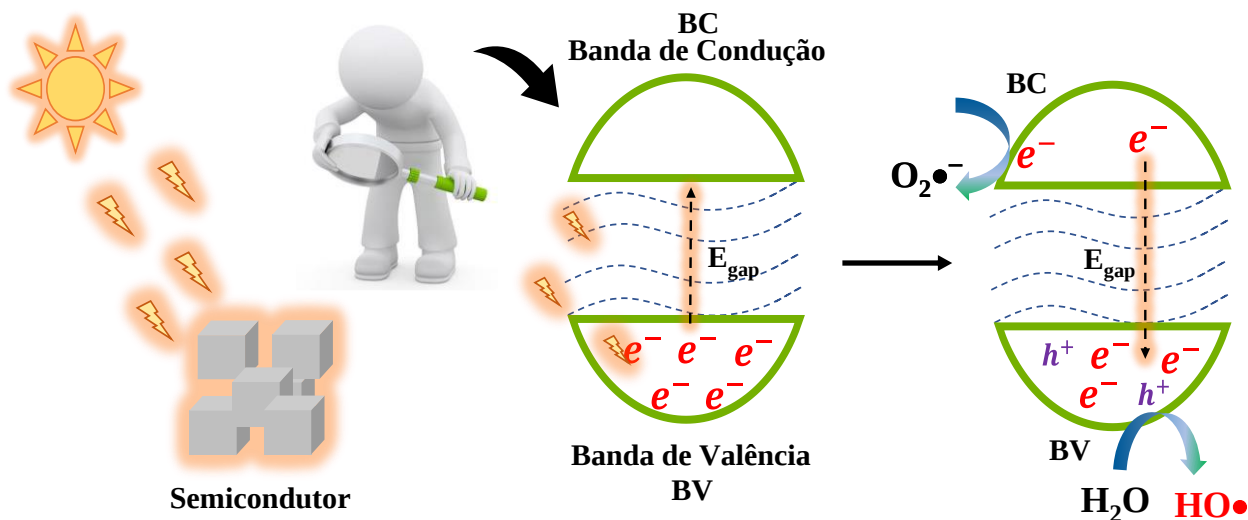
Materiais semicondutores de alta eficiência fotocatalítica tem despertado o interesse dos pesquisadores, e progressivamente, essa tecnologia está sendo comercializada em diversos países, incluindo nações em desenvolvimento. Segundo (ZHU e WANG, 2017) a palavra "fotocatalise" foi mencionada em artigos científicos no ano de 1911. O artigo reportava o branqueamento do azul da prússia utilizando o óxido de zinco (ZnO) sob radiação ultravioleta. Os resultados inspiraram trabalhos futuros na área de fotocatalisadores, no entanto esses processos não envolviam catalisadores sensíveis à luz. Apesar dos vários estudos iniciais, foi apenas em 1970 que a fotocatalise começou a ser estudada para fins de aplicações práticas. Isso ocorreu devido à crise do petróleo e à busca por energias renováveis. Na atualidade, a fotocatalise vem sendo reportada na purificação de efluentes têxteis (FERRARI *et al.*, 2019), degradação de pesticidas (LIU, Xiangying *et al.*, 2019), ação antimicrobiana (GASMALLA *et al.*, 2019) e na geração de energia (CHRISTOFORIDIS; FORNASIERO, 2019a).

Nos processos fotocatalíticos, os catalisadores, normalmente semicondutores, são excitados pela luz solar ou fontes artificiais que emitem fótons de energia ($h\nu$) com comprimento de onda que varia de acordo com a magnitude da radiação eletromagnética.

Quando fótons com energia igual ou superior ao *gap* de energia do semiconductor, elétrons (e^-) são excitados da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), dando origem as espécies denominadas buracos (h^+) ou lacunas. A emissão de fótons pelos elétrons na BC reduz a energia cinética e potencial induzindo os elétrons retornarem para o nível de origem, sendo esse processo denominado de excitação/recombinação. Estas espécies, uma vez separadas e transferidas para a superfície, são capazes de realizar reações de redução e oxidação, de acordo com a Figura 14 (CHRISTOFORIDIS; FORNASIERO, 2019b). Desta forma, o catalisador é capaz de oxidar e reduzir as moléculas de água do meio aquoso, gerando radicais de íons superóxido e radicais hidroxila. A formação destes radicais provoca a degradação de compostos orgânicos devido ao ataque destas espécies às ligações químicas presentes nas cadeias carbônicas (WANG; LI; DOMEN, 2019).

Figura 14. Representação esquemática do processo de excitação/recombinação dos elétrons nos semicondutores pela absorção de fótons.

Fonte de radiação



Fonte: autoria própria.

O estudo da síntese e caracterização de fotocatalisadores tem sido objeto de inúmeros estudos nos últimos anos, tornando-se promissores os materiais que apresentem elevada estabilidade aos processos oxidativos, sejam de baixo custo, apresentem capacidade de reutilização e sejam ativos na região do espectro da luz visível. Dentre os catalisadores de alta performance, pode-se destacar o óxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), óxido de bismuto (Bi_2O_3), óxidos de prata (AgO , Ag_2O) e seus compostos bimetálicos tais como, o fosfato de prata (Ag_3PO_4), os polímeros do tungstato de prata (Ag_2WO_4), polímeros do

vanadato de prata (Ag_3VO_4), polimorfos do cromato de prata (Ag_2CrO_4) e polimorfos do molibdato de prata – Ag_2MoO_4 .

Em um trabalho recente, (ZHENG *et al.*, 2018) reportaram o uso da catálise homogênea e heterogênea na oxidação da água para obtenção de O_2 utilizando como catalisador polioxometalatos de ferro (Fe_4POM). A atividade catalítica no sistema homogêneo foi de 48%, o que lhe conferiu o terceiro lugar entre os trinta catalisadores de oxidação de água fotocatalíticos homogêneos documentados. Apesar dos ótimos resultados os catalisadores homogêneos são altamente solúveis o que dificulta sua reutilização e separação. Por conta disso, os autores ancoraram o Fe_4POM em um sólido mesoporoso chamado de SBA-15, com o intuito de transformar o sistema de homogêneo para heterogêneo. Os resultados indicaram que foi possível separar o catalisador, sem perdas significativas em sua atividade catalítica.

No estudo realizado por (COSTA *et al.*, 2021) foi reportado a obtenção, caracterização e aplicação da heterojunção $\text{TiO}_2@\text{SnO}$ na fotodegradação de efluentes simulados com o antibiótico ciprofloxacino, obtendo excelente performance fotocatalítica quando exposto a radiação ultravioleta. Enquanto no estudo reportado por (SOUZA *et al.*, 2020), microcristais de molibdato de prata foram sintetizados utilizando o método hidrotérmico sob diferentes temperaturas de síntese. Dentre outros importantes resultados apresentados no estudo, relatou-se a eficiente oxidação de moléculas do corante RhB em meio aquoso, com destaque para o catalisador sintetizado na temperatura de 120 °C, quando exposto a radiação ultravioleta.

Embora os estudos apresentados no parágrafo anterior estejam relacionados a materiais que absorvem fótons no espectro eletromagnéticos associado à região do ultravioleta, um volume expressivo de publicações relacionando catalisadores ativos na região do visível vem sendo apresentado pela literatura, dentre os quais é possível destacar o estudo realizado por (WANG, Rui *et al.*, 2022), o qual sintetizaram a heterojunção $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ e obtiveram 99.9% de degradação das moléculas do corante RhB em meio aquoso ao fim de 60 min de exposição a luz visível. Na revisão sistemática da literatura realizada por (AMIRULSYAFIEE *et al.*, 2022), pontos relevantes sobre a síntese e aplicação do fosfato de prata (Ag_3PO_4) é associada a eficiente performance deste material para fotodegradação de poluentes orgânicos persistentes em meio aquoso usando a radiação visível natural ou simulada. Por fim, no estudo apresentado por Gouveia *et al.* (2022), uma revisão abrangente da literatura sobre os polimorfos de tungstato de prata (Ag_2WO_4) correlacionados com propriedades fotocatalíticas e antimicrobianas com características ópticas, morfológicas, semicondutoras e estruturais, quando obtidas por diferentes métodos de síntese. Materiais baseados em Ag_2WO_4

são recebidos grande atenção devido às suas propriedades químicas e físicas únicas. Os três polimorfos de Ag_2WO_4 (α , β e γ) apresentam arquiteturas complexas e multifacetadas, resultantes de diferentes coordenadas locais das cátiões Ag e W, que influenciam diretamente suas propriedades funcionais. Além disso, o estudo aborda métodos de síntese, modificações de superfície, dopagem, formação de soluções sólidas e heterojunções envolvidas com Ag_2WO_4 , bem como o impacto da irradiação por feixe de elétrons e laser de femtossegundo. Estas características dos tungstatos de prata o fazem candidatos promissores para diversas aplicações tecnológicas, incluindo fotocatalise, com potencial para um desenvolvimento futuro altamente eficiente e inovador.

2.3. Tungstato de Prata

Os compostos baseados em metais de transição, diferentemente dos elementos representativos, possuem orbitais d e f em sua configuração eletrônica, conferindo propriedades totalmente distintas quando comparado estes a outros grupos de elementos da Tabela Periódica. Por este motivo, o desenvolvimento tecnológico e surgimento de novos materiais está totalmente alinhado aos compostos baseados em elementos de transição, seja na forma de organometálicos, complexos, óxidos ou líquidos iônicos.

É neste contexto que uma atenção particular tem sido direcionada aos compostos pertencentes a família dos metais, principalmente os que possuem elementos com configuração d^3 . Inicialmente, impulsionados pelo desenvolvimento industrial que demandou principalmente novos pigmentos, eletrodos, catalisadores e ligas para melhorias de superfícies. Contudo, devido aos problemas ambientais e de saúde pública associados aos metais pesados, em destaque o cromo (Cr), chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e arsênio (As), houve um interesse na substituição destes por compostos com a ausência de efeitos tóxicos, carcinogênicos ou bioacumulativos.

Os elementos cromo (Cr), tungstênio (W) e molibdênio (Mo), pertencentes ao grupo de elementos de transição com configuração eletrônica $3d^3$, possuem em comum o fato de exibirem estados de oxidação que variam desde +2 a +6. No estudo realizado por (LOKHANDE *et al.*, 2019) foram sintetizados quatro diferentes polimorfos do trióxido de tungstênio (MoO_3), tetragonal ($P4/nmm$), ortorrômbico ($Pcnb$), hexagonal ($P6/mmm$) e monoclinico ($P21/a$). Por outro lado, (NIKISHINA *et al.*, 2020) apresentam uma abordagem inovadora na obtenção do óxido de molibdênio, e enfatizam a ocorrência de oito diferentes polimorfos, Mo_4O_{11}

(monoclínico, $P2_1/c$), Mo_5O_{14} (tetragonal, $P4/nbm$), Mo_6O_{17} , Mo_7O_{20} , Mo_8O_{23} (monoclínico, $P2/c$), Mo_9O_{26} (monoclínico, $P2/c$), $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ (ortorrômbico, $Pba2$) e $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ (monoclínico, $P2/c$). Em boa parte dos casos, são estruturas instáveis, para o MoO_x , onde x varia entre 2 e 3. Já no estudo realizado por (SUZUKI *et al.*, 2008), diferentes polimorfos do óxido de cromo foram apresentados partindo de diferentes composições estequiométricas, os quais incluem o Cr_3O_8 (ortorrômbico, $Pnnm$), Cr_5O_{12} (ortorrômbico, $Pbcn$), Cr_2O_5 (ortorrômbico, $Pnnm$), Cr_6O_{15} (ortorrômbico, Cmcm), CrO_2 tetragonal ($P4_2/mnm$).

Os óxidos bimetálicos com os elementos de transição do grupo $3d^3$, tornaram-se ao longo das últimas décadas, foco de inúmeros estudos para fins de aplicações diversas, as quais incluem o desenvolvimento de pigmentos (AMAT; MILIANI; FANTACCI, 2016), materiais luminescentes (NOBRE *et al.*, 2020), antimicrobianos (NOBRE *et al.*, 2019a), capacitores (FENG *et al.*, 2020) e catalisadores (SILVA JUNIOR *et al.*, 2021). Estes compostos exibem fórmula geral representado por $A'_2\text{BO}_4$, $A''\text{BO}_4$ ou $A'''_2(\text{BO}_4)_3$, onde A é um cátion com valência +1, +2 ou +3, respectivamente. Enquanto B é um metal de transição da família $3d^3$, ou seja, $B = \text{Cr}, \text{W}$ ou Mo . Nestes sistemas, o ânion BO_4^{2-} pode apresentar simetria em formato de tetraedro ou octaedro, cordeando-se a oxigênios, também compartilhados pelos cátions metálicos em uma rede cristalina composta por inúmeras células unitárias conectadas ao longo dos três eixos de dimensão do *bulk*.

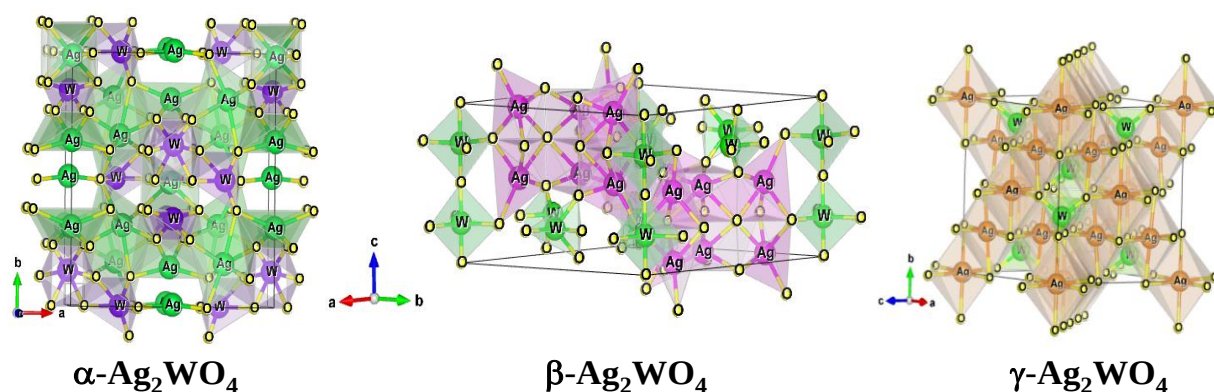
Embora haja um enorme grupo de compostos pertencentes a família dos molibdatos, cromatos e tungstatos, iremos nos reservar neste tópico aos polimorfos do tungstatos de prata (Ag_2WO_4), que são compostos amplamente versáteis e que tem atraído o interesse de inúmeros estudos, patentes e produtos ao longo das últimas décadas. Uma busca na base de dados Scopus, realizada no dia 25 de janeiro de 2023, envolvendo os termos de busca “ Ag_2WO_4 ” e “*silver tungstate*” resultou no total de 239 e 361 artigos, respectivamente. Além disso, mostrando-se gradual o aumento do número de publicações envolvendo estes materiais ao longo da última década.

Os tungstatos de prata cristalizam-se naturalmente em três diferentes polimorfos os quais dependem de fatores físicos e químicos que direcionam a formação de suas estruturas características, são elas: fase alfa ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$), fase beta ($\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) e fase gama ($\gamma\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) (GOUVEIA *et al.*, 2022). A fase gama possui estrutura cúbica com grupo espacial $Fd3m$ e parâmetros de rede $a = b = c = 9.352(1) \text{ \AA}$, onde os clusters $[\text{AgO}_6]$ exibem estrutura octaédrica levemente distorcido, enquanto os clusters $[\text{WO}_4]$, estão organizados em forma de tetraedros (ROCA *et al.*, 2017). Diferentemente, a fase beta possui estrutura hexagonal com grupo espacial

$P63$ ou $P63/m$, resultando nos parâmetros de rede $a = b = 11.0925(3) \text{ \AA}$ e $c = 7.5424(4) \text{ \AA}$, exibindo clusters $[\text{AgO}_y]$, $y = 5$ (deltaedro distorcido) e 6 (octaedro distorcido), e clusters $[\text{WO}_z]$, $z = 4$ (tetraédrico) e 5 (deltaedro distorcido) para sistema cristalino (LEMOS *et al.*, 2016). Estes dois polimorfos são considerados metaestáveis termodinamicamente, onde sob efeito de temperatura ou pressão, podem converter-se na fase alfa, esta última possui sistema cristalino ortorrômbico com clusters $[\text{AgO}_y]$, onde $y = 2$ (angular), 4 (tetraédrico), 6 (octaédrico) e 7 (deltaedro distorcido), enquanto os clusters $[\text{WO}_6]$ e grupo espacial $Pn2n$ (GOUVEIA *et al.*, 2022; LEMOS *et al.*, 2016; VAN DEN BERG AJ, 1979).

Na Figura 15 estão apresentadas as células unitárias para as fases alfa, beta e gama do tungstato de prata, modeladas a partir das informações cristalográficas contidas nos cartões ICSD nº. 4164, 143201 e 143200, referentes as estruturas cristalinas da fase alfa, beta e gama respectivamente.

Figura 15. Representação esquemática da célula unitária da estrutura do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e $\gamma\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.



Fonte: Autoria própria.

A síntese dos tungstatos de prata vem sendo realizada por diferentes metodologias as quais incluem processamentos de baixo custo e fácil operação como é o caso da síntese hidrotermal (DE SANTANA *et al.*, 2014), sol-gel (GEORGE; JOSEPH; MATHEW, 2005), co-precipitação (RIBEIRO *et al.*, 2022), sonoquímica (CAVALCANTE *et al.*, 2012c), micro-ondas hidrotérmico (ROCA *et al.*, 2015a) e sínteses de estado sólido (LACERDA *et al.*, 2022).

Em virtude, principalmente, da estabilidade termodinâmica da fase alfa para o tungstato de prata é observado que a grande maioria dos estudos relatando os métodos de síntese, propriedades e aplicações destes compostos são direcionados a estrutura ortorrômbica ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) (ALVAREZ-ROCA *et al.*, 2021; ANDRADE NETO *et al.*, 2020). Portanto, a fase

alfa para o tungstato de prata consiste em um semicondutor que exibe propriedades de acordo com os métodos de síntese, presença de dopantes e formação de heterojunções com outros materiais (FEIZPOOR; HABIBI-YANGJEH, 2018). A diversidade de clusters com os íons prata na estrutura cristalina do tungstato de prata possibilita excelentes propriedades antimicrobianas, semicondutoras e fotocatalíticas, havendo forte absorção de fótons na região do ultravioleta (UVA), devido ao *bandgap* direto destes materiais ser de aproximadamente 3,2 eV (DO NASCIMENTO *et al.*, 2021; FEIZPOOR; HABIBI-YANGJEH, 2018; NOBRE *et al.*, 2019a; ROCA *et al.*, 2017).

No estudo realizado por (NOBRE *et al.*, 2019) microcristais de tungstatos de prata foram eficientemente sintetizados comparando-se os métodos de síntese sonoquímica, hidrotermal convencional e sonoquímica assistido por hidrotermal convencional, onde a combinação das metodologias resultou no acréscimo das propriedades antimicrobianas e modificação da morfologia do microcristais. (ROCA, R. A. *et al.*, 2015) observaram em seu estudo sobre a dependência da temperatura de tratamento térmico na síntese hidrotermal de microcristais de tungstatos de prata, o qual conduziu a um aumento da exposição da face (011), havendo relação direta com o acréscimo das propriedades fotocatalíticas na degradação de moléculas do corante RhB em meio aquoso, irradiados por lâmpadas UVC germicida.

A obtenção de heterojunções com tungstatos de prata também tem sido uma alternativa promissora para combinar propriedades entre dois ou mais materiais, visando a obtenção do efeito sinérgico, consequentemente, acréscimo das propriedades de interesse. (FEIZPOOR e HABIBI-YANGJEH, 2018) obtiveram a heterojunção também denominado de mistura ternária, combinando o tungstato de prata com o brometo de prata e óxido de titânio, conduzindo melhorias na performance fotocatalítica sob radiação visível simulada na fotodegradação dos corantes alaranjado de metila e RhB. Abordagem semelhante foi adotada por (SILVA, J.M.P. *et al.*, 2022) ao melhorar as propriedades fotocatalíticas de microcristais de tungstatos de prata na descoloração de soluções de corantes têxteis sob radiação ultravioleta, mediante o uso da heterojunção com cromatos de prata.

O acréscimo das propriedades fotocatalíticas do tungstato de prata também tem sido reportado mediante a dopagem intersticial ou substitucional nos sítios A (cátion) ou B (ânion) da estrutura. Por exemplo, (DO NASCIMENTO *et al.*, 2021) realizaram o estudo das propriedades fotocatalíticas de microcristais de alfa tungstato de prata substituídos com íons cobre, neste caso, substituição dos íons Ag^+ no processamento hidrotérmico, confirmando a modificação das propriedades ópticas, semicondutoras, morfológicas e melhoria das

propriedades fotocatalíticas. Melhorias nas propriedades fotoluminescentes de microcristais de tungstato de prata foram confirmadas por (DE SANTANA *et al.*, 2014) empregando a dopagem por substituição do sítio B (WO_4^{2-}) por íons MoO_4^{2-} .

Embora os tungstatos de prata tenham excelentes propriedades fotocatalíticas, o fato de absorverem eficientemente na região do ultravioleta limita aplicações envolvendo a luz solar natural ou simulada, considerada uma das fontes luminosas mais abundantes e de baixo custo. Além disso, a redução dos íons prata e mobilidade destes na rede cristalina durante o processo fotocatalítico, principalmente em ambientes fortemente ácidos ou básicos, comprometem a integridade do catalisador, consequentemente o seu uso em novos ciclos catalíticos. Neste contexto, a busca por heterojunções é uma proposta interessante para as melhorias no processo de recombinação e estabilidade das estruturas envolvidas. Assim, materiais com forte absorção na região do espectro visível são atraentes para estes fins, em destaque o fosfato de prata (Ag_3PO_4), haletos de prata (AgX , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), hidróxidos duplos lamelares, compostos baseados em cobre e ferro.

2.4. Fosfato de Prata Ag_3PO_4

A busca pela redução da demanda energética, visando diminuir os impactos ambientais em virtude da exploração dos recursos naturais, tornou-se objetivo comuns a todas as áreas da Ciência, tendo em vista o crescimento populacional para as próximas décadas. Nesse sentido, sabemos que desde a metade do século passado vem sendo realizados estudos que viabilizem o desenvolvimento de formas de energias limpas, o que torna em destaque a luz solar. No campo das aplicações fotocatalíticas, além dos processos oxidativos avançados oportunizados por esses materiais, o desenvolvimento de células combustíveis reforçou pesquisas para essas finalidades, principalmente devido a atual política de produção de hidrogênio verde e captura de carbono.

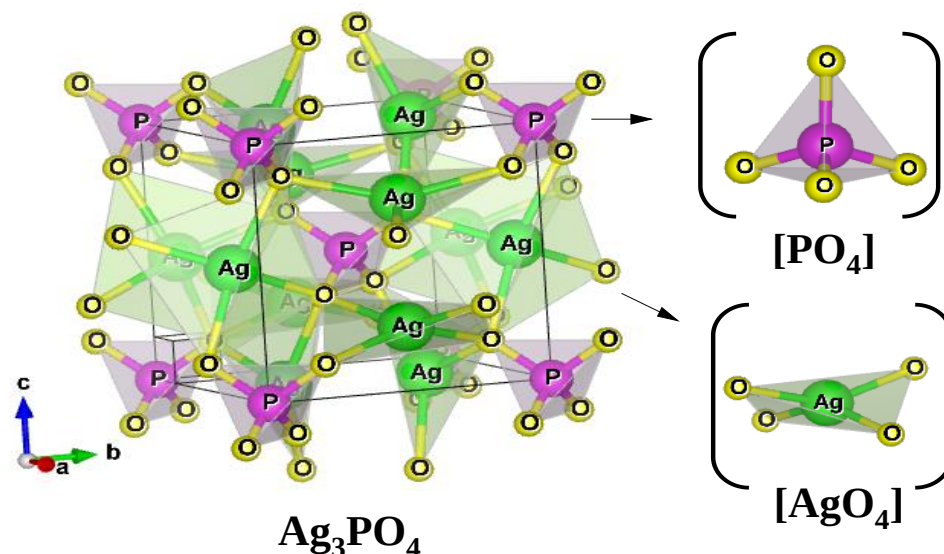
Foi nesta atmosfera apresentada no parágrafo anterior, que o fosfato de prata ganhou notória visibilidade da comunidade científica após a publicação do manuscrito intitulado “*An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation*” por (YI *et al.*, 2010) no jornal *Nature Materials*, comprovando o elevado potencial foto-oxidativo do Ag_3PO_4 em meio aquoso. O artigo reporta que o semiconductor é capaz de oxidar as moléculas de água produzindo oxigênio, além de decompor contaminantes orgânicos em solução aquosa como alaranjado de metila, rodamina B e laranja II. Desta forma, o Ag_3PO_4 tem

sido aplicado na purificação de águas residuais e produção de combustível (HUANG *et al.*, 2013). Segundo (NARESH *et al.*, 2019)), a atividade fotocatalítica dos fosfatos de prata é altamente dependente da morfologia de seus cristais, no entanto, apesar do aprimoramento da fotocatalise utilizando estratégias de design de materiais, ainda há poucos trabalhos explicando os mecanismos e dependência das diversas morfologias na efetividade de degradação de compostos orgânicos.

O primeiro estudo estrutural do Ag_3PO_4 foi feito por (BOTELHO *et al.*, 2016), o qual possibilitou elucidar a estrutura cristalina Ag_3PO_4 , confirmando a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Meio século antes (NG, H. N. *et al.*, 1978)) já haviam estudado a fundo a estrutura do Ag_3PO_4 e identificaram seu grupo espacial como sendo $P-43n$. Segundo (BOTELHO, Gleice *et al.*, 2016)) os átomos de prata e fósforo na estrutura cristalina estão coordenados a quatro átomos de oxigênio que formam clusters tetraédricos de $[\text{AgO}_4]$ e $[\text{PO}_4]$ como pode ser observado na Figura 17. Cada átomo de oxigênio está cercado por três átomos de prata e um átomo de fósforo. Os tetraedros de AgO_4 são altamente distorcidos dentro da rede, isto ocorre devido à maior eletronegatividade do P em relação a Ag.

A síntese dos fosfatos prata, assemelhando-se aos tungstatos de prata, é eficientemente possível utilizando os métodos convencionais de síntese como é o caso dos métodos químicos em meio aquoso. Geralmente, utilizando soluções aquosas contendo íons prata, seguido da adição destes em soluções contendo os íons fosfatos, resultando na rápida formação de uma suspensão de cor amarelo característico destes materiais. Os fatores empregados na metodologia de obtenção dos fosfatos de prata direcionam o acréscimo ou redução de determinadas propriedades, se devendo ao fato da modificação do meio químico ou parâmetros de síntese influenciar diretamente na morfologia, propriedades estruturais, texturais e ópticas destes materiais.

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.



Fonte: Autoria própria.

No estudo realizado por (XU, Yin *et al.*, 2020) microcristais de fosfato de prata foram facilmente obtidos utilizando o nitrato de prata e hidrogeno fosfato de sódio dibásico (NaH_2PO_4) a temperatura ambiente utilizando a co-precipitação como método de síntese. Usando o método hidrotérmico (HE *et al.*, 2019) sintetizaram microcristais de fosfato de prata com diferentes morfologias e tamanho sob dependência da temperatura de tratamento hidrotérmico. (REHEMAN *et al.*, 2018) reportaram o estudo relacionado a obtenção de microcristais de fosfato de prata decorados com pontos quânticos de carbono grafeno, utilizando o método sonoquímica a temperatura ambiente.

O fato de o Ag_3PO_4 ser um material altamente sensível à luz visível está principalmente associado ao pequeno valor de *bandgap*, variando entre 2,16 e 2,43 eV, o qual possibilita absorver fótons na região do espectro visível, sobretudo, com comprimentos de onda em torno de 420 nm (BOTELHO *et al.*, 2015a), (YI *et al.*, 2010). A vantagem de fotocatalisadores com estas características se deve a utilização da luz solar não necessitando de luz artificiais como lâmpadas especiais, o que viabiliza o processo e o torna econômico e versátil (WANG, Ning *et al.*, 2018). Devido as excelentes propriedades fotocatalíticas do fosfato de prata, diversos trabalhos vêm sendo apresentados pela literatura, dando ênfase a obtenção de heterojunções com materiais fotoativos na região do ultravioleta, possibilitando assim, aplicações destes compósitos na região do espectro visível.

(LI, Jin *et al.*, 2019)) apresentaram estudos voltados para uma nova rota de síntese do Ag_3PO_4 obtido pelo método de troca iônica utilizando o molibdato de sódio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Os resultados mostraram a formação de microestruturas com morfologia oca com uma alta eficiência na degradação em meio aquoso do antibiótico ciprofloxacina.

Heterojunções envolvendo o fosfato de prata com o tungstato de cobalto (CoWO_4) foram apresentadas por (XU, Liang *et al.*, 2022), possibilitando o acréscimo das propriedades catalíticas na degradação do fármaco tetraciclina. Neste estudo, os autores enfatizam a performance da heterojunção obtida como sendo governada pela presença dos buracos fotogerados na estrutura, que migram para a superfície e atacam diretamente as cadeias do fármaco.

3. OBJETIVOS

Com base nas informações apresentadas, o presente estudo tem como objetivo principal avaliar o incremento das propriedades fotocatalíticas do Ag_2WO_4 na região do espectro visível por meio da adição de Ag_3PO_4 em diferentes proporções para a obtenção do híbrido $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{Ag}_2\text{WO}_4$. Esses materiais serão caracterizados estruturalmente e investigados quanto ao seu desempenho fotocatalítico em soluções simuladas de poluentes orgânicos (corantes), utilizando iluminação LED azul com comprimento de onda de 425 nm.

Além disso, será realizada uma avaliação detalhada da atividade antimicrobiana dos materiais sintetizados frente a culturas de bactérias Gram-positivas (*Staphylococcus aureus*) e Gram-negativas (*Pseudomonas aeruginosa*). Este estudo visa compreender os mecanismos de ação antimicrobiana, que podem incluir a liberação de íons prata, a interação com estruturas celulares bacterianas e a inativação de funções biológicas vitais, potencializando o uso desses híbridos como agentes multifuncionais para descontaminação ambiental e controle microbiológico.

3.1 Geral

O objetivo geral deste trabalho foi sintetizar o híbrido $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{Ag}_2\text{WO}_4$ utilizando o método de coprecipitação assistido por hidrotermal, empregando diferentes proporções de Ag_3PO_4 (5%, 10%, 15%, 20% e 25%). A pesquisa buscou aprimorar a estabilidade fotoquímica dos materiais obtidos e avaliar sua eficiência na degradação de poluentes orgânicos, utilizando o corante Rhodamina B (RhB) como modelo, sob irradiação de luz LED. Além disso, objetivou-se investigar a atividade antimicrobiana dos materiais sintetizados frente a bactérias Gram-positivas (*Staphylococcus aureus*) e Gram-negativas (*Pseudomonas aeruginosa*), ampliando o potencial de aplicação multifuncional desses híbridos.

3.2 Específicos

a) Sintetizar o híbrido $\text{Ag}_2\text{WO}_4@\text{Ag}_3\text{PO}_4$ pelo método de coprecipitação assistido por hidrotermal, utilizando proporções de Ag_3PO_4 de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%).

b) Caracterizar os materiais sintetizados por meio de técnicas analíticas, investigando as seguintes informações:

- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF): Identificar os modos vibracionais ativos, relacionados às ligações químicas presentes nas amostras sintetizadas.
- Espectroscopia Raman: Complementar os dados vibracionais obtidos por IVTF e DRX, identificando os modos ativos relacionados às interações estruturais e possíveis defeitos cristalinos.
- Difração de Raios X (DRX): Determinar as fases cristalinas presentes.
- Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG): Avaliar a morfologia das partículas, incluindo forma, tamanho e distribuição, e correlacionar essas características com as propriedades fotocatalíticas e antimicrobianas dos materiais.

c) Investigar a eficiência fotocatalítica dos materiais sintetizados na degradação do corante orgânico Rhodamina B ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) sob luz LED, avaliando o impacto das diferentes proporções de Ag_3PO_4 e os mecanismos envolvidos na degradação.

d) Explorar a atividade antimicrobiana dos híbridos sintetizados frente a bactérias Gram-positivas (*Staphylococcus aureus*) e Gram-negativas (*Pseudomonas aeruginosa*), avaliando os mecanismos de ação, como a interação com a parede celular, a liberação de íons prata e outros processos que inativam os microrganismos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho foram:

- Nitrato de prata - AgNO_3 (Sigma-Aldrich, pureza > 99,9%);
- Fosfato de sódio monobásico – NaH_2PO_4 (Sigma-Aldrich, pureza > 99,9%);
- Tungstato de sódio dihidratado – $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, pureza > 99,9%);
- Corante Rodamina B;
- *Pseudomonas aeruginosa*;
- Gram-positiva *Staphylococcus aureus* resistente à meticilina MRSA (ATCC 33591).

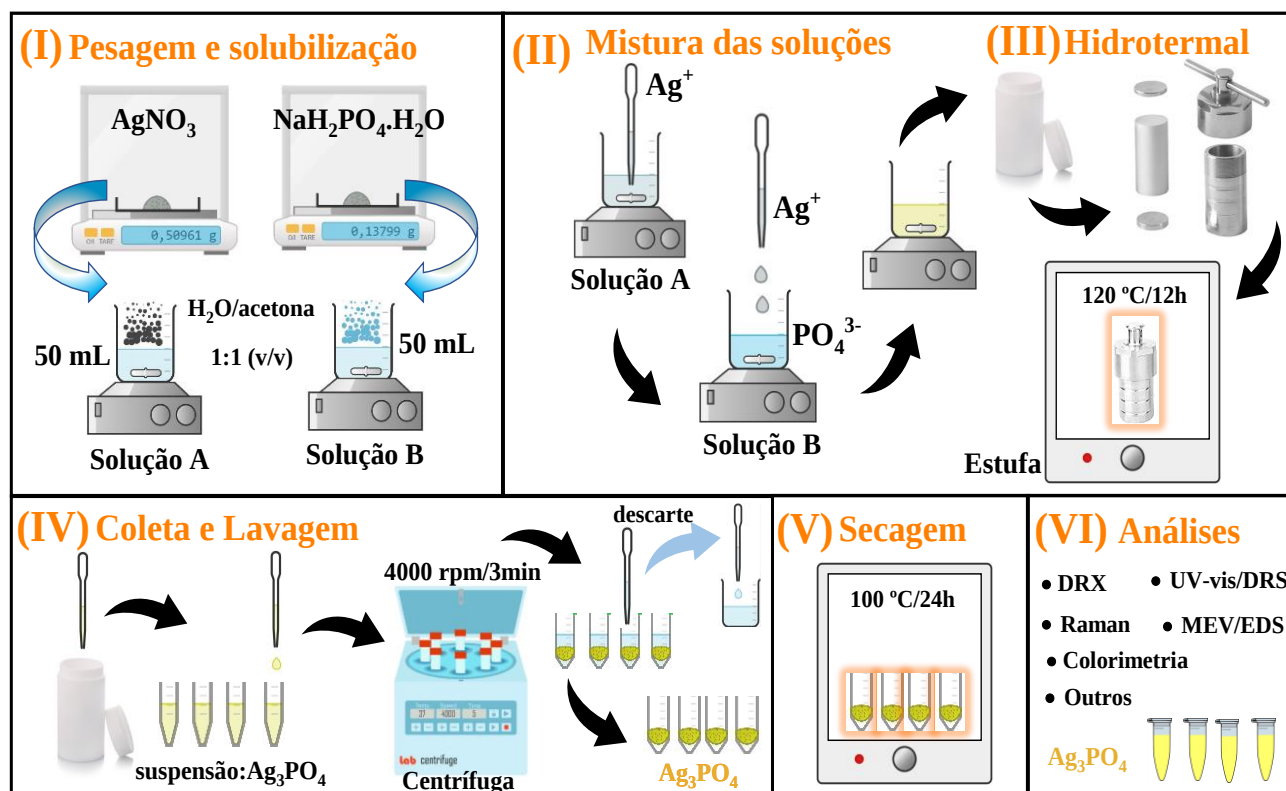
4.2 Síntese do fosfato de prata - Ag_3PO_4 e do híbrido $\text{Ag}_3\text{PO}_4@ \alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$

A síntese do fosfato de prata foi realizada modificando as etapas descritas por (HE *et al.*, 2019), adotando o método hidrotermal. Inicialmente foram solubilizados 3 mmol de nitrato de prata (AgNO_3) em 50 mL de uma solução de água destilada e acetona na proporção de 1:1 (v/v), com o auxílio de agitação magnética, denominada solução A. Paralelamente, 1 mmol de hidrogeno fosfato de sódio monobásico (NaH_2PO_4) também solubilizado em 50 mL da mesma solução utilizada na solubilização do sal de prata, sob agitação magnética a temperatura ambiente, obtendo a solução B. Após a total solubilização, a solução A foi adicionada gota à gota, na solução contendo os íons fosfatos, até a completa transferência desta. Nesta etapa foi observado a obtenção de uma suspensão de cor amarelo intenso.

A suspensão permanece sob agitação magnética constante durante 10 min, seguida da transferência para um copo reator confeccionado em Teflon (capacidade de 100 mL), e acoplado ao reator cilíndrico de aço para o tratamento hidrotérmico que ocorreu sob temperatura de 120 °C, por 12 h. Após o período de síntese, o reator foi resfriado a temperatura ambiente e o precipitado foi coletado por centrifugação (4000 rpm) por 3 min, descartando o sobrenadante e lavando o precipitado com água destilada três vezes, seguido de secagem em estufa por 24 h a 100 °C. O material obtido foi armazenado para análises posteriores de caracterização e uso na etapa de obtenção dos materiais híbridos. As etapas adotadas na síntese

do fosfato de prata como reportada nos parágrafos anteriores podem ser facilmente consultadas na representação esquemática apresentada na Figura 17.

Figura 17. Representação esquemática para as etapas de síntese do fosfato de prata (autoria própria).



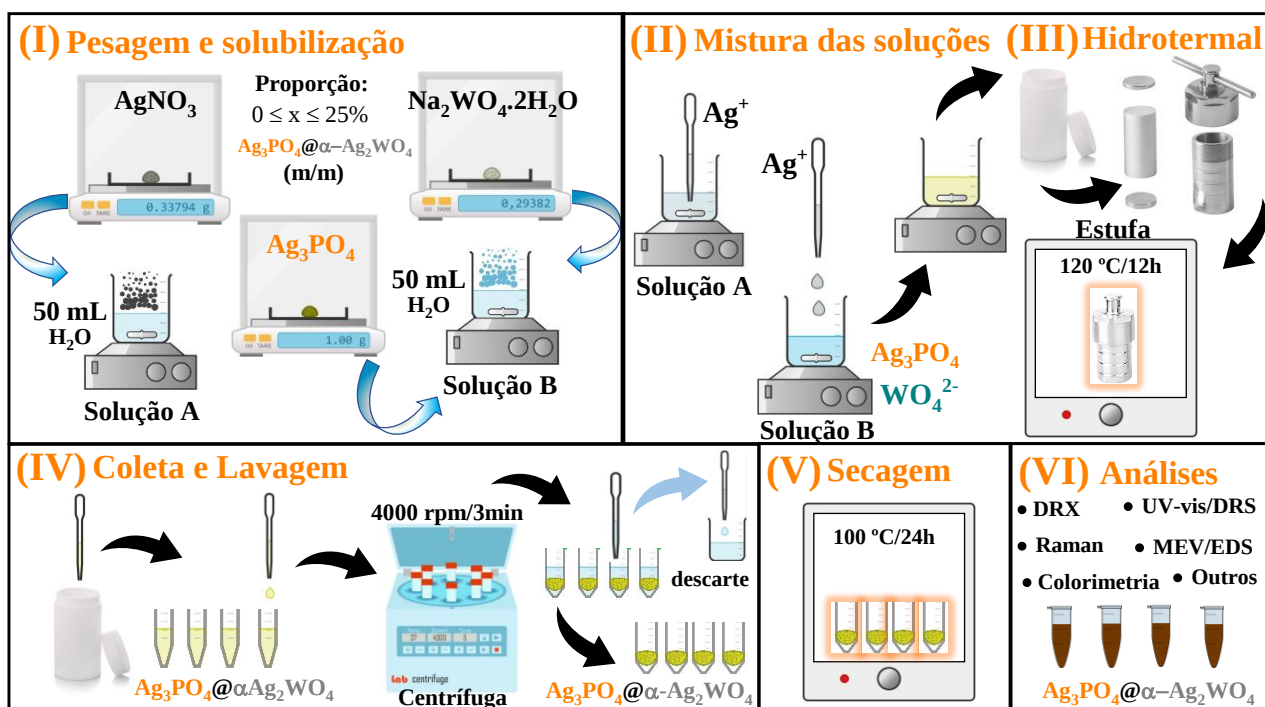
Fonte: Autoria própria.

Partindo do rendimento da reação para a obtenção do tungstato de prata, foi realizado os experimentos de obtenção dos materiais híbridos, adicionando as respectivas massas de fosfato de prata, proporcionais a obtenção de 2 g de tungstato de prata. Neste caso, as massas de fosfato de prata utilizadas foram: 0,1 g, 0,2 g, 0,3 g, 0,4 g e 0,5 g, referentes às proporções de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, respectivamente.

As etapas de síntese dos materiais híbridos estão esquematicamente representadas em partes da Figura 18. Inicialmente, foram solubilizados 8,62 mmol de nitrato de prata em 40 mL de água destilada, com auxílio de agitação magnética constante, obtendo a solução A. Enquanto em um outro béquer, foram introduzidos 4,31 mmol de tungstato de sódio e para cada proporção obtida, a respectiva massa de fosfato de prata foi dispersa junto com a solução contendo os íons tungstatos (40 mL), denominada solução B. A mistura das soluções ocorreu mediante adição da solução A na solução B, gota a gota, até a completa transferência, sob agitação magnética

vigorosa e temperatura ambiente, e que permaneceu nas mesmas condições durante 10 min. A suspensão foi então transferida para o copo Teflon, acoplado ao cilindro rosqueado de aço (autoclave) e submetido a síntese hidrotermal sob temperatura de 140 °C, durante 24 h. O material obtido foi coletado por centrifugação, lavado três vezes com água destilada e seco em estufa durante 24h a temperatura de 100 °C.

Figura 18. Representação esquemática para as etapas de síntese dos materiais híbridos $\text{Ag}_3\text{PO}_4@ \alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.



Fonte: Autoria própria

Na etapa seguinte, realizou-se a síntese do tungstato de prata puro, neste caso, em triplicata, para que as proporções estabelecidas neste estudo não sofressem variações significativas quanto ao rendimento do tungstato de prata na reação. Para estes fins, a síntese do tungstato de prata seguiu a metodologia adotada por (BASTOS *et al.*, 2022) com algumas modificações. Inicialmente, 8,62 mmol de nitrato de prata foram solubilizados em 40 mL de água destilada sob agitação magnética constante obtendo a solução denominada A. De forma análoga, 4,31 mmol de tungstato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), foi solubilizado em 40 mL de água destilada sob agitação magnética vigorosa, obtendo a solução denominada de B. A mistura das duas soluções ocorreu pela adição gota a gota da solução A, na solução B, sob agitação magnética vigorosa, obtendo nesta etapa uma suspensão inicialmente amarela que após 10 min de agitação, alcançou a cor bege claro. A suspensão foi então transferida para um copo

confeccionado em Teflon, acoplado ao sistema autoclave e então submetido a síntese hidrotermal sob temperatura de 140 °C, durante 24 h. O material obtido foi coletado por centrifugação e lavado três vezes com água destilada para fins de remoção de íons expectadores remanescentes, e então seco em estufa por 24 h sob temperatura de 100 °C. A média obtida para o rendimento das três reações realizadas para a obtenção do tungstato de prata foi de 96%.

4.3 Caracterizações

4.3.1 Difractometria de raios X e refinamento estrutural pelo método de Rietveld

Os dados de difração foram coletados por um difratômetro da Bruker, modelo D2PHASER, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ sob 35 kV e 40 mA, com passos de 0,02° e faixa de varredura 2θ entre 5 a 100°. O silício foi utilizado como padrão interno. A partir dos arquivos de difração foi utilizado o método de Rietveld, implementado no pacote GSAS14 para refinar os parâmetros estruturais obtidos a partir dos padrões de DRX, seguindo as diretrizes recomendadas pela IUCr (International Union of Crystallography). Foram avaliados os parâmetros de rede, funções de largura de linha, *background*, microdeformação e concordância dos parâmetros R (R_{wp} e χ^2). A técnica de difração de raios – X foi utilizada para analisar qualitativamente e quantitativamente o material formado durante o processo de síntese.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microimagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura da PHILIPS, modelo LX-30, dispersando um pouco das amostras em acetona e depositando-as em uma fita de grafite e recoberta por uma fina camada de ouro depositada por 30 minutos. Para geração do feixe de elétrons foi utilizado filamento de tungstênio cuja tensão e corrente de operação são, respectivamente, 10 – 15 kV e 50 μA . As micrografias foram analisadas com o objetivo de verificar como as mudanças de porcentagem de Ag_3WO_4 e temperatura durante o processo de hidrotermal afetam a morfologia da amostra.

4.3.4 Ultravioleta visível (UV-vis) por reflectância difusa

Os espectros foram registrados utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo UV-2600i, coletando os espectros no intervalo entre 200 a 900 nm, sob módulo de reflectância, utilizando o método do pó, acondicionando a amostra em uma esfera integradora tendo o sulfato de bário (BaSO_4) como padrão interno. Os espectros foram registrados com velocidade de 1 nms⁻¹, sob modo fast de varredura.

4.3.5 Ensaios fotocatalíticos

A performance catalítica das amostras sintetizadas foi avaliada conforme a metodologia descrita por (CAVALCANTE e LONGO *et al.*, 2012), adicionando 50 mg de catalisador em 50 mL de solução dos corantes RhB, na concentração de 1×10^{-5} mol L⁻¹, registrando o máximo de absorbância dos corantes (RhB = 554 nm) em função do tempo de exposição à radiação com comprimento de onda em 425 nm.

4.3.6 Ensaios Antimicrobianos

Para a avaliação da atividade bacteriana foram utilizadas as linhagens Gram-negativa *Pseudomonas aeruginosa*, e a bactéria Gram-positiva *Staphylococcus aureus* resistente à meticilina MRSA (ATCC 33591). A determinação da atividade antibacteriana foi realizada pelo método de difusão em ágar, pela técnica do poço, segundo recomendações da ISO10993-5, com algumas adaptações. Como o manuseio destas bactérias requerem um centro especializado, todos os ensaios antimicrobianos foram realizados na Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz) e na Fundação de Medicina Tropical Doutor Heitor Vieira Dourado, situados em Manaus-AM. Saliento que em um trabalho publicado recente (NOBRE *et al.*, 2019) nosso grupo de pesquisa realizou parceria com estas fundações.

A MIC (Concentração mínima inibitória) foi determinada utilizando placas de microdiluição de 96 poços com fundo em formato de “U”, onde as cepas (concentração de 5×10^5 CFL/mL), foram expostas a uma série de diluições em duplicata dos agentes (A, B, C, D e E) em concentrações variando de 0,5 a 256 µg/mL em caldo Mueller-Hinton. A clorexidina foi utilizada como controle padrão antimicrobiano. O controle de viabilidade bacteriana (+) foi representado por poços inoculados sem a presença de agentes antimicrobianos, e o controle de

esterilidade do meio (-) foi representado por poços sem inóculo. O experimento foi realizado em triplicata. As placas foram incubadas por 24 horas a uma temperatura de 37°C, em condições aeróbicas.

Após esse período, 15 µL de resazurina a 0,01% em solução aquosa estéril foram adicionados a cada poço nas placas. Após 2 horas de incubação, conforme descrito, foi realizada a leitura visual. A resazurina (7-hidroxi-3H-fenoxazina-3-ona-10-óxido), de cor azul, é oxidada na presença de células viáveis em resofurina, uma substância de cor vermelha/rosa, facilitando a verificação da presença de crescimento microbiano.

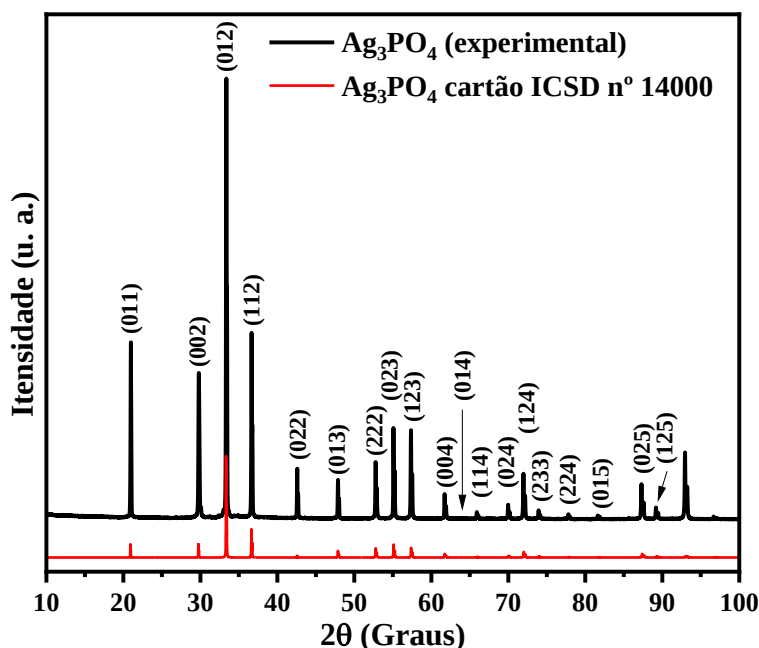
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Difractometria de raios – X

A caracterização estrutural por difração de raios – X sé uma das técnicas mais indicadas para a elucidação da estrutura cristalina de materiais, sobretudo, materiais que cristalizam sob efeitos de parâmetros diversos, tais como método de síntese que envolvem pressão, temperatura e presença de compostos surfactantes. Na Figura 19 está apresentado o padrão de difração para o fosfato de prata sintetizado pelo método hidrotermal como descrito na seção experimental deste estudo.

A indexação do padrão de difração do fosfato de prata como apresentado na Figura 19, confirma a obtenção da estrutura cúbica de grupo espacial $P\bar{4}3n$ (218) com duas moléculas por célula unitária, havendo ótima concordância com as informações cristalográficas contidas da ficha ICSD nº 14000. Assim, os planos cristalográficos de maior intensidade foram indexados aos valores $2\theta = 20,97^\circ$ (011), $29,78^\circ$ (002), $33,37^\circ$ (012) e $36,71^\circ$ (112), todos característicos da estrutura cristalina do Ag_3PO_4 (MORALES *et al.*, 2019). Além disso, é possível observar que a intensidade e o perfil dos planos cristalográficos contidos no intervalo 2θ entre 10 e 100° , sugerem elevada cristalinidade e ordenação de longo alcance para a amostra sintetizada, não havendo presença de planos cristalográficos associados com a presença de fases secundárias (BOTELHO *et al.*, 2015).

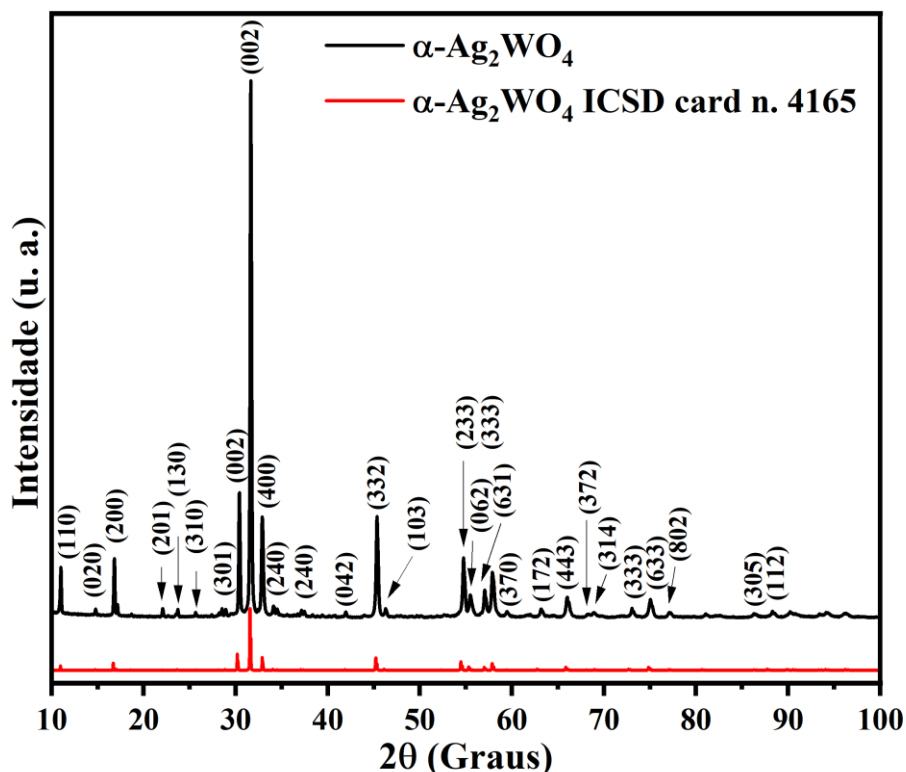
Figura 19. Padrão de difração do fosfato de prata sintetizado, como também, o padrão de difração teórico gerado a partir dos dados cristalográficos contidos no cartão ICSD 14000.



Na Figura 20 está apresentado o padrão de difração coletado para o tungstato de prata sintetizado no presente estudo, como também, o padrão de difração teórico para efeito de comparação dos planos cristalográficos da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, plotado a partir das informações cristalográficas contidas no cartão ICSD nº. 4165.

A indexação do padrão de difração coletado para o tungstato de prata sintetizado revelou a presença de todos os planos cristalográficos característicos da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ de estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Pn2n$, no intervalo 2θ entre 10 e 100°, corroborando as informações contidas no cartão ICSD nº 4165 e literaturas consultadas (AYAPPAN *et al.*, 2019; CAVALCANTE *et al.*, 2012b; ROCA *et al.*, 2015b; VAN DEN BERG AJ, 1979). É pertinente ressaltar que a ausência de planos cristalográficos associados a fases secundárias ou resquícios de precursores do tungstato de prata utilizados na etapa de síntese, confirma o elevado grau de pureza da amostra obtida (LACERDA *et al.*, 2022). Além disso, a intensidade dos planos cristalográficos, como também, o perfil exibido para os picos de difração, confirma o elevado grau de cristalinidade e organização estrutural de longo alcance (BASTOS *et al.*, 2022).

Figura 20. Padrão de difração do fosfato de prata sintetizado, como também, o padrão de difração teórico gerado a partir dos dados cristalográficos contidos no cartão ICSD 4165.



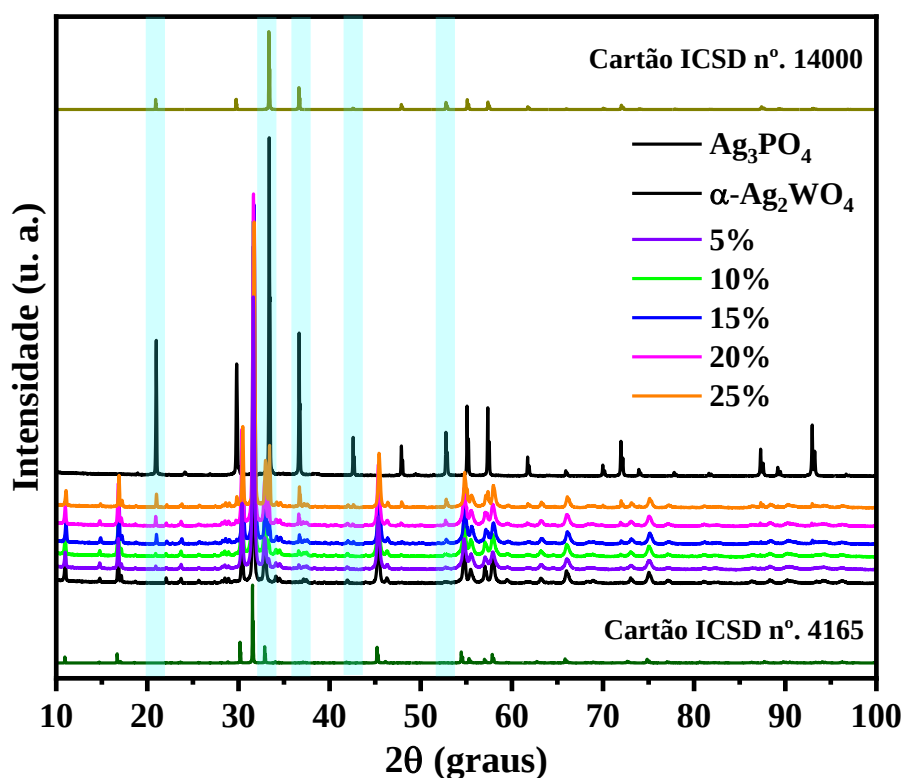
(CAVALCANTE e ALMEIDA *et al.*, 2012a), reportam a obtenção de microcristais de tungstato de prata usando diferentes métodos de síntese, incluindo o método hidrotérmico, e reforçam a dependência das propriedades exibidas por estes materiais em função do método de síntese. E acrescentam que o método hidrotérmico para a síntese de tungstato de prata conduz a formação de materiais com elevado grau de pureza e cristalinidade, confirmados, fundamentalmente, pela técnica de difração de raios X e espectroscopia Raman.

O padrão de difração das amostras sintetizadas realizadas neste estudo está apresentado na Figura 21, onde também se encontra disponível para comparação os padrões de difração experimentais e teóricos do fosfato de prata e tungstato de prata. Visando facilitar a compreensão sobre as amostras obtidas, o nome das amostras corresponde ao seu respectivo percentual de fosfato de prata na composição, assim temos as amostras 5%, 10%, 15%, 20% e 25%.

Como pode ser conferido na Figura 21, o acréscimo do percentual de fosfato de prata na composição das amostras resultou no aumento gradual dos planos cristalográficos, principalmente nos valores $2\theta = 21,01^\circ$, $29,78^\circ$, $33,37^\circ$, $36,63^\circ$, $42,50^\circ$ e $52,61^\circ$, referentes aos planos cristalográficos (011), (002), (012), (112), (022) e (222), respectivamente (XU *et al.*,

2020). Ao analisar detalhadamente a posição dos planos de difração para os materiais obtidos é possível confirmar pequenos deslocamentos nas posições e variações na intensidade dos planos cristalográficos, não havendo dependência linear deste fenômeno com o acréscimo do fosfato de prata na composição. Assim, sugerimos que este efeito seja decorrente do processo de recristalização dos cristais de fosfato de prata que ao serem submetidos novamente a síntese hidrotermal, sobretudo em uma temperatura superior a temperatura de sua própria síntese, favorece a dissolução da estrutura e maturação ao mesmo tempo em que os cristais do tungstato de prata estão sendo formados. Este processo tem sido frequentemente descrito na literatura para explicar os processos de difusão e automontagem de materiais obtidos em meio aquoso sob influência da temperatura e pressão (WANG *et al.*, 2017).

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 cristalográficos contidos no cartão ICSD 14000 e 4165.



5.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

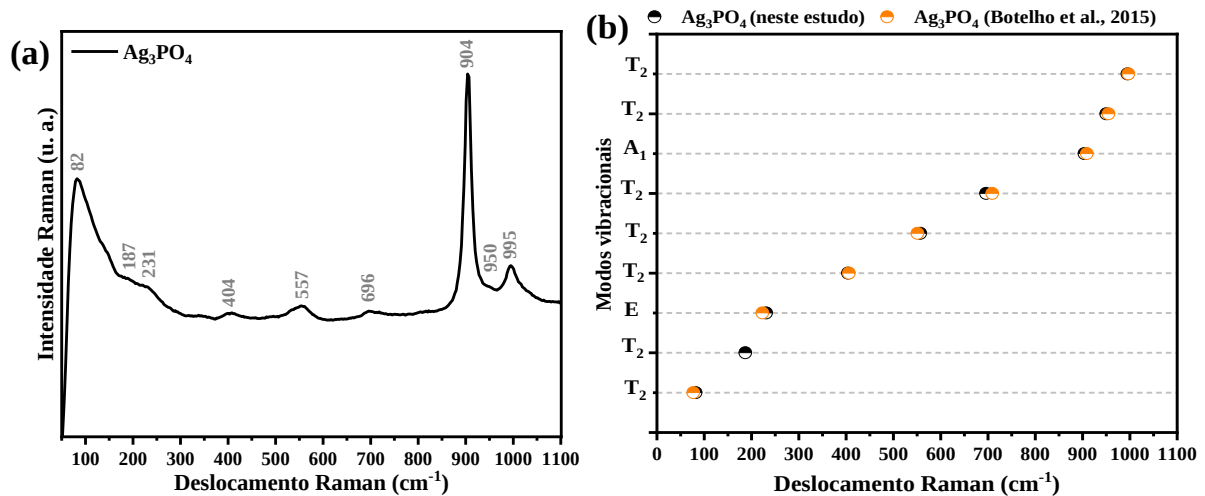
Com o intuito de investigar os modos vibracionais ativos das estruturas do tungstato de prata, fosfato de prata e do híbrido dos dois materiais, obtidas neste estudo, realizou-se o estudo destes materiais por espectroscopia Raman.

A teoria de grupos revela a existência de 18 (dezoito) modos ativos Raman para a estrutura cúbica do fosfato de prata, associados ao grupo espacial $P\bar{4}3n$, representado pela seguinte fórmula irreduzível escrita na Equação 03:

$$\Gamma_{(Raman)} 2A_1 + 4E + 12T_2 \quad (03)$$

Contudo, devido a sobreposição de bandas e baixa intensidade dos modos vibracionais associados a confinamento da rede, potência do laser de excitação ou compartilhamento de densidade eletrônica com outros materiais, ficam limitados a sua identificação/visualização. Na Figura 22 (a,b) encontram-se disponíveis o espectro Raman coletado para o fosfato de prata no intervalo entre 50 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} e a correlação da posição dos modos vibracionais destes estudos com os reportados pela literatura (BOTELHO *et al.*, 2015).

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 *et al.* (2015).



Os modos ativos identificados no espectro coletado experimentalmente para o Ag_3PO_4 como disponível na Figura 22(a), estão concordantes com a literatura consultada (BOTELHO *et al.*, 2015), onde, os modos identificados em 904 cm^{-1} (A_1), 950 cm^{-1} (T_2) e 995 cm^{-1} (T_2), estão associados com os estiramentos simétricos das ligações O-P-O dos clusters $[\text{PO}_4]$ com simetria tetraédrica (TRENCH *et al.*, 2018b). Enquanto os modos identificados em 404 cm^{-1} , 557 cm^{-1} e 696 cm^{-1} , são decorrentes dos dobramentos dos clusters $[\text{PO}_4]$, mais precisamente associados aos modos ativos E e T_1 (BATVANDI; HAGHIGHATZADEH; MAZINANI, 2020). Os modos vibracionais ativos no intervalo entre 20 cm^{-1} e 400 cm^{-1} são característicos

das movimentações translacionais e rotacionais dos clusters $[\text{PO}_4]$ e modos acústicos associados com os clusters $[\text{AgO}_4]$, característicos dos modos de simetria T_2 e E (CHEN *et al.*, 2017). Neste estudo, estes referidos modos foram identificados em 82 cm^{-1} , 187 cm^{-1} e 231 cm^{-1} . Na Figura 22(b) é possível observar que houve uma ótima correlação dos modos vibracionais Raman ativo para o fosfato de prata sintetizados com os reportados por Botelho *et al.*, (2015), confirmando, portanto, as informações apresentadas na caracterização por difração de raios X, quanto a formação da fase e grau de pureza do material obtido.

A estrutura ortorrômbica do tungstato de prata ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$), possui grupo espacial $Pn2n$ e grupo pontual de simetria C_{2v}^{10} , que, segundo a teoria de grupos, exibe teoricamente 21 (vinte e um) modos ativos, representados pela fórmula irreduzível disponível na Equação (04), como segue (PEREIRA *et al.*, 2017):

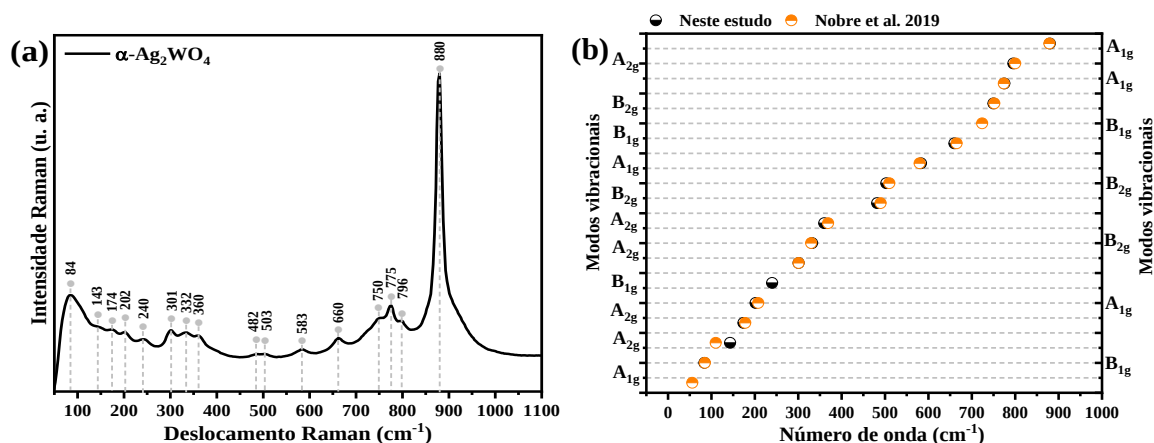
$$\Gamma_{(\text{Raman})} = 6A_{1g} + 5A_{2g} + 5B_{1g} + 5B_{2g} \quad (04)$$

Contudo, ao utilizar de diferentes equipamentos ou configurações na aquisição dos espectros experimentais, foi possível identificar até o momento pela literatura, entre 11 e 18 modos ativos dos 21 modos ativos característicos da estrutura (LONGO *et al.*, 2014; NOBRE *et al.*, 2019a; PEREIRA *et al.*, 2017). Isso se deve ao fato da sobreposição e/ou baixa intensidade de vibração de alguns dos modos ativos da estrutura. Portanto, como pode ser visto na Figura 23(a,b), 16 dos 21 modos ativos para o tungstato de prata foram identificados no espectro coletado no intervalo entre 50 e 110 cm^{-1} , onde, a banda de vibração em 880 cm^{-1} (A_{1g}), é considerado a assinatura da fase alfa do tungstato de prata, e que está associada com os estiramentos simétricos das ligações W-O, presentes nos clusters $[\text{WO}_6]$ de simetria octaédrico. Por outro lado, os modos situados em 750 (B_{2g}), 775 (A_{1g}) e 796 (A_{2g}) cm^{-1} são definidos como modos assimétricos de estiramento das ligações W-O nos clusters $[\text{WO}_6]$ (SILVA *et al.*, 2022).

No intervalo entre 200 a 680 cm^{-1} é possível identificar os modos ativos associados com os movimentos torcionais das ligações presentes nas unidades $[\text{WO}_4^{2-}]$, enquanto em números de onda inferiores a 200 cm^{-1} , caracteriza-se pelas vibrações dos íons prata e modos acústicos da rede cristalina. Na Figura 23(b), estão apresentadas as posições em números de onda para os modos ativos obtidos a partir do espectro experimentalmente coletado para o tungstato de prata, como também, reportado pela literatura (NOBRE *et al.*, 2019a). Portanto, observa-se que houve uma ótima concordância dos dados, confirmando a excelência na obtenção da estrutura

ortorrômbica do tungstato de prata, corroborando aos resultados apresentados na análise por difração de raios X.

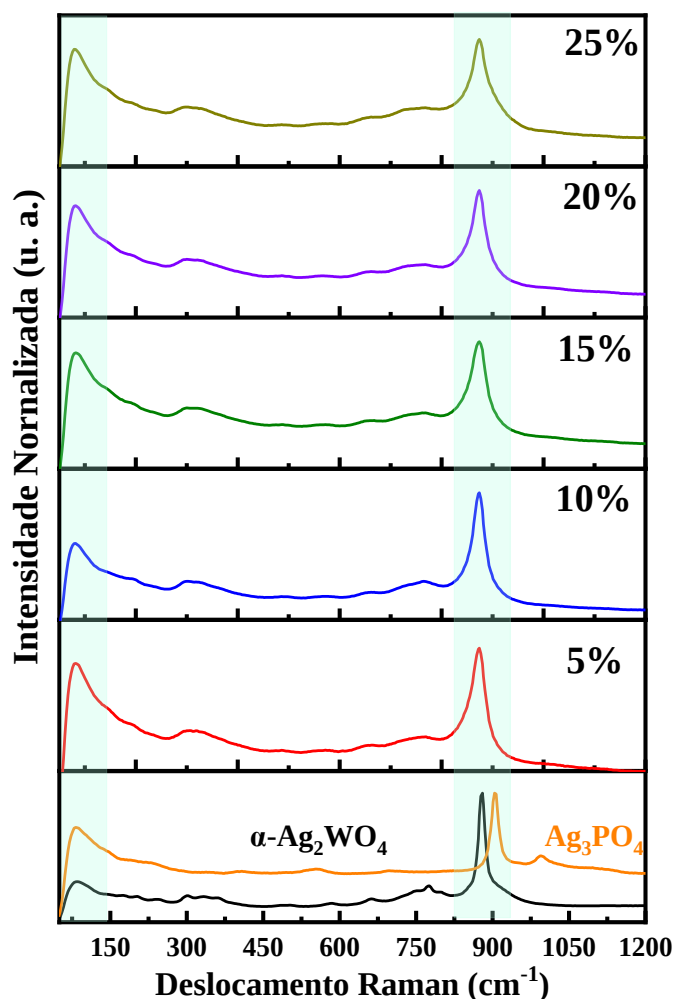
Figura 23. (a) espectro vibracional Raman e (b) correlação dos modos vibracionais experimentais do tungstato de prata, obtidos neste estudo como os reportados por Nobre *et al.*, (2019).



Os espectros vibracionais Raman coletados para os materiais híbridos $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{Ag}_2\text{WO}_4$ nas diferentes proporções mássicas, ou seja, 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, estão apresentados na Figura 24. Nesta, foram inseridos os espectros vibracionais Raman do fosfato de prata e tungstato de prata para efeito de comparação com os espectros de cada uma das amostras analisadas.

Com base nos espectros obtidos, é possível nitidamente verificar dois principais fenômenos ao comparar os espectros das hetero junções com os materiais puros, são eles: (i) alargamento relativo para o modo A_{1g} próximo de 880 cm^{-1} , característico do tungstato de prata; (ii), aumento da intensidade dos modos de baixa energia, situados próximo de 100 cm^{-1} , relacionados com os movimentos das unidades rígidas de $[\text{AgO}_y]$, $y = 2, 4, 6$ e 7 , para o tungstato de prata e $y = 6$, para as unidades presentes no fosfato de prata. Nesta região, é também característico de modos acústicos da rede cristalina.

Figura 24. Espectros vibracionais Raman do fosfato de prata, tungstato de prata e Híbridos.



A diminuição da intensidade, como também, alargamento da banda próximo de 880 cm⁻¹ indica modificações no tamanho de cristalito. Além das modificações quanto a largura e intensidade da banda associada ao modo A_{1g}, houve o decréscimo do número de onda associado, de 880 cm⁻¹ para 874 cm⁻¹, indicando menor energia para a vibração desta ocorrer. Por outro lado, as modificações observadas em números de onda associados a baixas energias se devem a sobreposição dos modos vibracionais da rede cristalina.

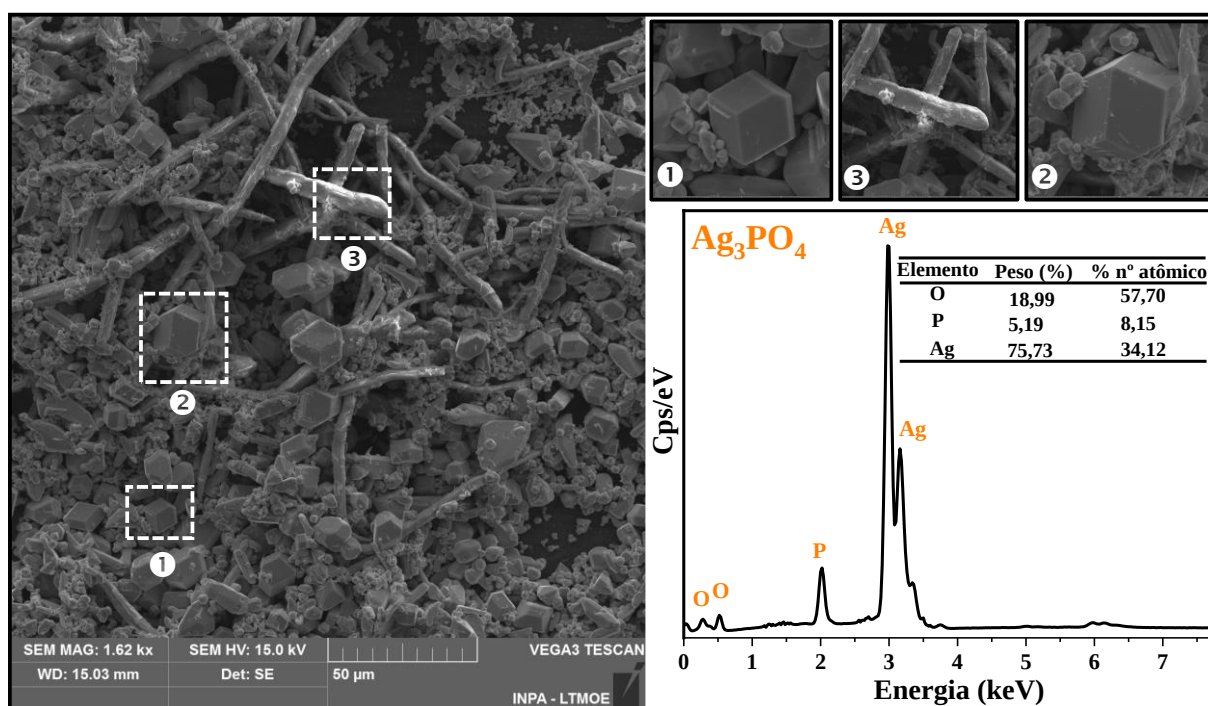
5.3 Microscopia eletrônica de varredura

O estudo das características morfológica dos materiais sintetizados foi realizado por microscopia eletrônica de varredura sob emissão de campo (MEV-FEG). Na Figura 25 está apresentado em partes as imagens por microscopia eletrônica de varredura do fosfato de prata,

como também o espectro de energia dispersiva de raios X (EDS), acompanhada da análise semiquantitativa dos elementos presentes na matriz.

Diversas morfologias têm sido reportadas pela literatura para os microcristais e nanocristais de fosfato de prata, em destaque os cristais com morfologia cúbica (TRENCH *et al.*, 2018b), poliedros (HE *et al.*, 2019b), tetrapóides (BATVANDI; HAGHIGHATZADEH; MAZINANI, 2020), bastões (CHEN *et al.*, 2017), esferas ocas (WANG *et al.*, 2017) e esférico (XU *et al.*, 2022). A modificação morfológica dos fosfatos de prata pode ocorrer por diversos fatores, os quais incluem o pH, adição de surfactantes, solvente, método de síntese, temperatura e pressão.

Figura 25. Micrografias e espectro EDS com o sumário da composição elemental para a amostra de fosfato de prata.



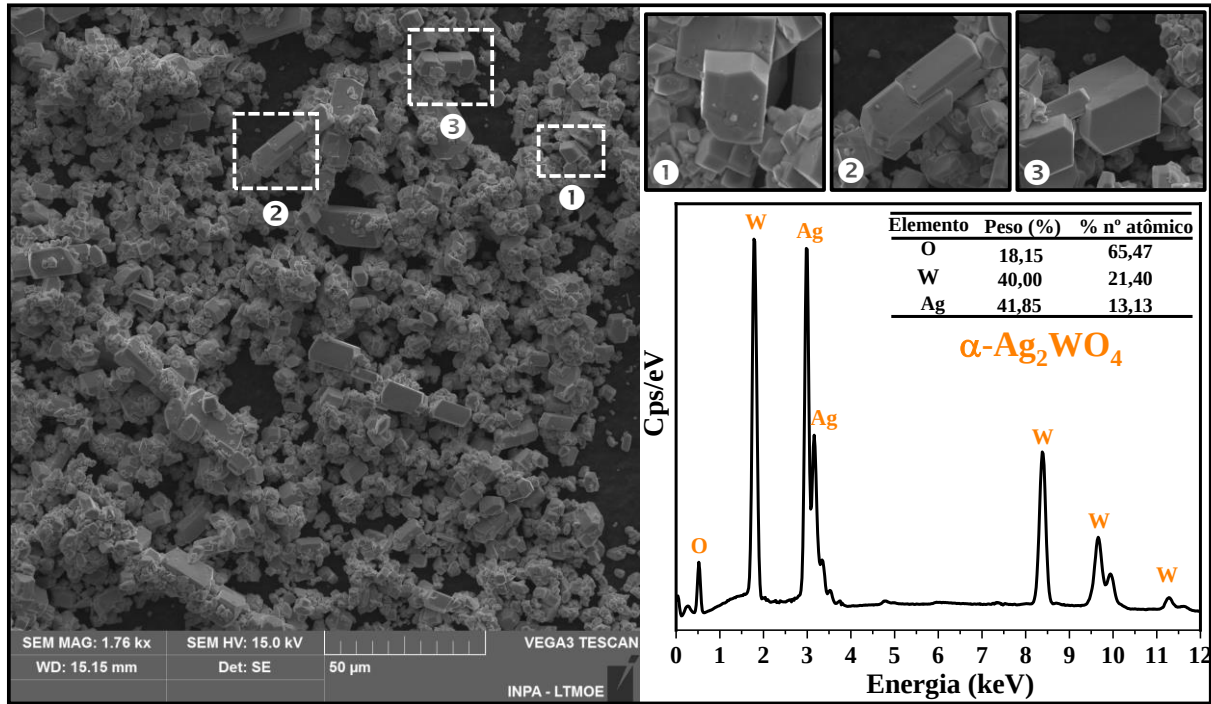
Como pode ser observado na Figura 25, as imagens coletadas revelaram para o fosfato de prata sintetizado neste estudo, morfologias variadas, com ocorrência majoritária de microcristais em formato de poliedros de tamanhos e número de faces variados. Além destes, houve a formação de estruturas em formato de bastões alongados e estruturas com morfologia cúbica, com dimensões que variam entre 0.2 (poliedros) a 82µm (bastões alongados). Todas estas morfologias observadas no presente estudo foram previamente reportadas na literatura

para o fosfato de prata (CHEN *et al.*, 2017; LACERDA *et al.*, 2022; REHEMAN *et al.*, 2018; TRENCH *et al.*, 2018b; XU *et al.*, 2022; YI *et al.*, 2010).

O espectro de EDS que acompanha a Figura 25, mostra os picos de energia associados a presença dos elementos prata (Ag), fosforo (P) e oxigênio (O), confirmando as informações apresentadas na análise por difração de raios X, quanto a pureza das amostras obtidas. Os percentuais obtidos para o peso atômico dos elementos prata, fósforo e oxigênio foram 34,12%, 8,15% e 57,70%, respectivamente.

Diferentemente, os microcristais obtidos para o tungstato de prata como apresentado na Figura 26, apresentam morfologia em formato de poliedros com seis a oito faces, característicos de tungstatos de prata sintetizados pelo método hidrotérmico. Neste caso, assemelhando-se aos reportados nos estudos realizados (BASTOS *et al.*, 2022; DO NASCIMENTO *et al.*, 2021; NOBRE *et al.*, 2019).

Figura 26. Micrografias e espectro EDS com o sumário da composição elementar para a amostra de tungstato de prata.



Em comparação aos microcristais obtidos para o fosfato de prata, os microcristais de tungstato de prata exibem dimensões que variam entre 0.1 e 25 µm. Além disso, o espectro EDS contido na Figura 26 confirma todos os elementos característicos do tungstato de prata, sendo

eles a prata, tungstênio e oxigênio, resultando nos percentuais atômicos de 13,13%, 21,40 e 65,47%, respectivamente.

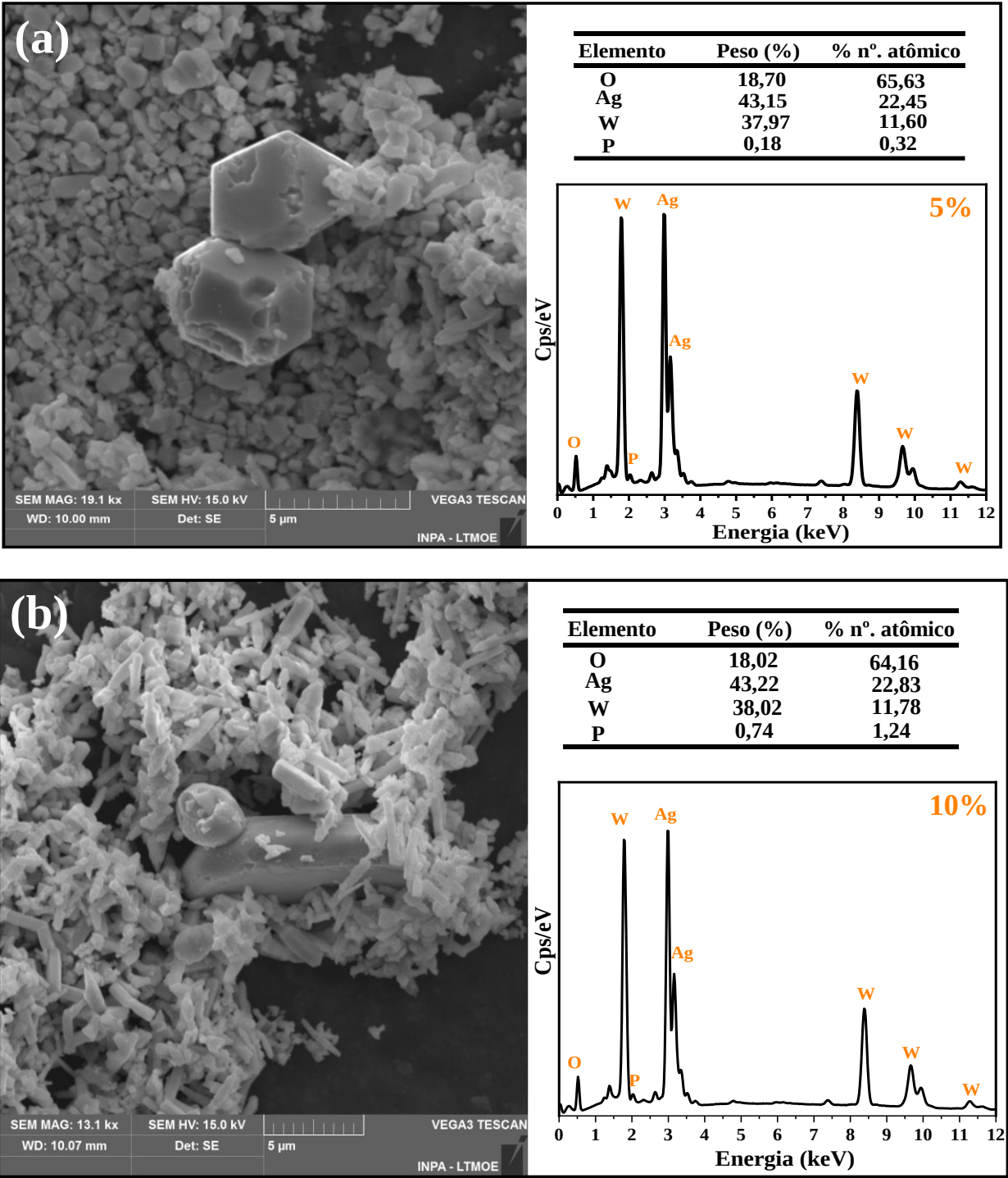
As imagens coletadas para as o material híbrido, ou seja, as amostras contendo as diferentes proporções de fosfato de prata e tungstato de prata, bem como os espectros EDS com o sumário de percentagem elementar, estão apresentados em partes da Figura 27 (a-e). Portanto, corroborando as informações apresentadas nas demais técnicas de caracterização, a formação de um material híbrido entre as estruturas foi conduzida pelo método proposto. Comprovado pela obtenção de estruturas combinadas, onde microcristais de fosfato de prata com microcristais de tungstato de prata em sua superfície, são claramente identificados para todas as amostras obtidas. Por outro lado, baseado nas imagens coletadas é possível reforçar as sugestões apresentadas acerca da ocorrência de dissolução das estruturas do fosfato de prata e recristalização destes pelo efeito da temperatura e pressão adotados no processamento hidrotérmico para obtenção do material híbrido. Fato incontestavelmente observado na Figura 27(a) e 27(d), referentes aos híbridos 5% e 20%, embora também tenha sido observado para as demais amostras.

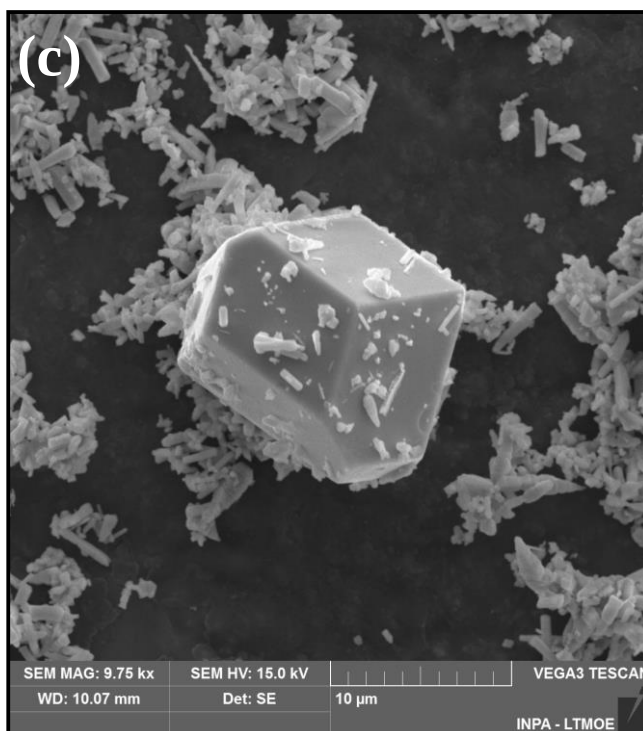
A análise das imagens coletadas possibilitou identificar que não houve ocorrência de microcristais com morfologia em forma de bastão para os microcristais de fosfato de prata em nenhuma das amostras obtidas para os híbridos. Desta forma, é confirmado que esses microcristais sofreram recristalização durante o processamento hidrotermal, como inicialmente sugerido, fato que contribuiu com a dependência não linear para o tamanho de cristalito e FWHM da banda de vibração de estiramento simétrico dos grupos $[WO_6]$, como discutido na caracterização vibracional por espectroscopia Raman.

Ao analisar a imagem coletada para amostra 25%, nota-se que houve uma total modificação da morfologia dos microcristais, como também, o tamanho das mesoestruturas obtidas, resultando em aglomerados de microcristais que sofreram um processo de condensação e direcionamento do empilhamento dos mesmos. Sabe-se que os microcristais de fosfato de prata sintetizados por via hidrotérmica apresentam considerável caráter ácido devido a acidificação do meio mediante a formação/ionização das moléculas de ácido nítrico proveniente dos íons expectadores NO_3^- e H^+ . Assim, baseado nos resultados obtidos é possível sugerir que as cargas superficiais, gradualmente disponíveis com o aumento da proporção mássica do fosfato de prata na síntese do tungstato de prata, possa ter direcionado a nucleação das partículas, conduzindo-as a formação das estruturas como visualizadas. Contudo, exceto o

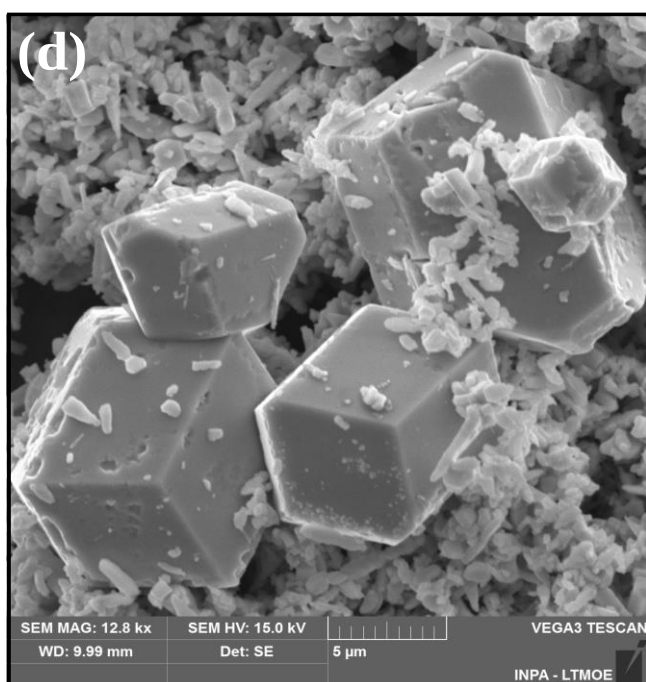
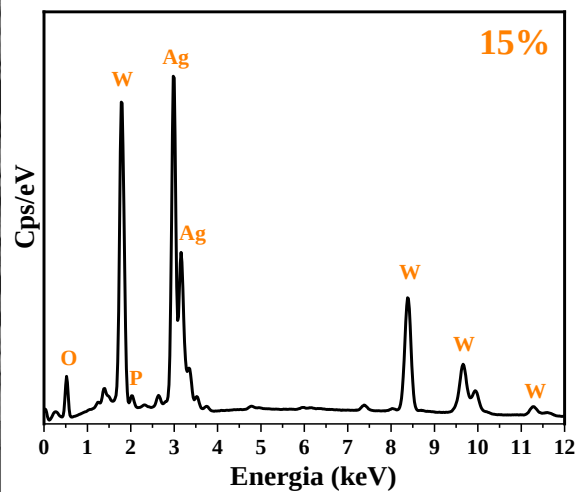
presente estudo, nenhum outro trabalho relata ou observou fenômeno semelhante até o momento.

Figura 27. Micrografias e espectro EDS com o sumário da composição elemental para os materiais híbridos (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20% e (e) 25%.

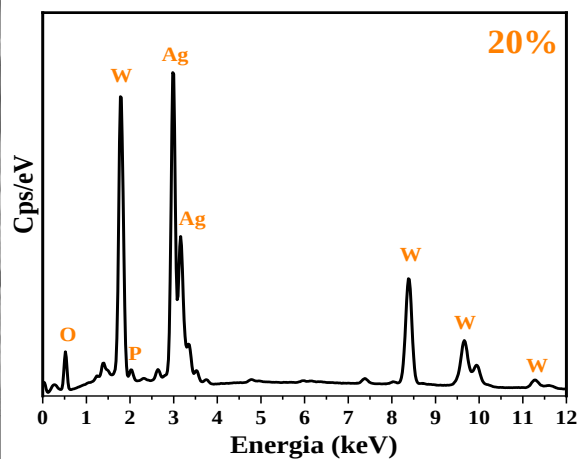


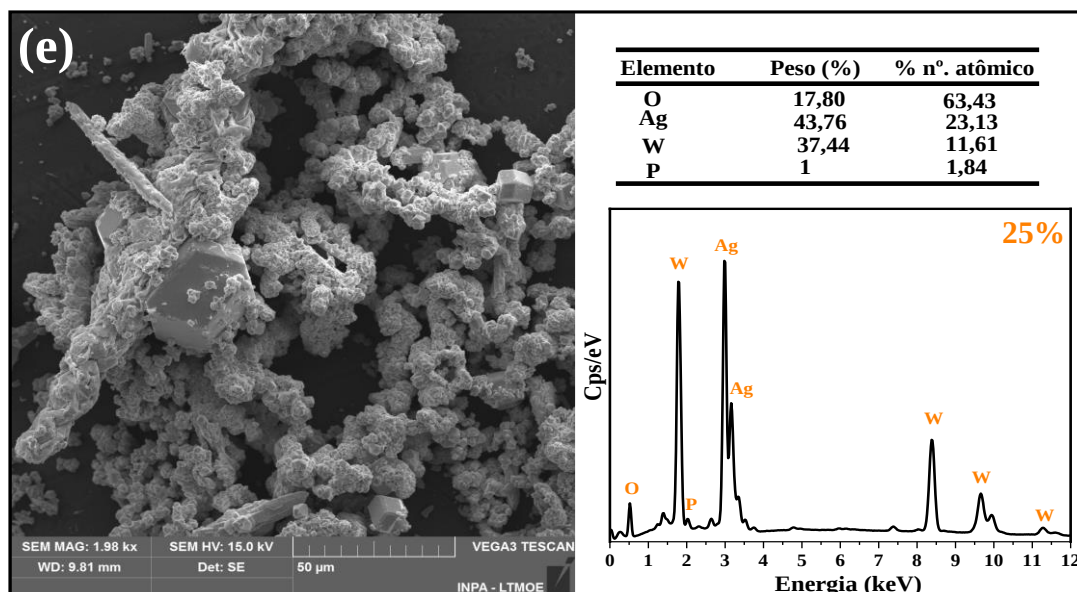


Elemento	Peso (%)	% n°. atômico
O	18,32	64,61
Ag	43,52	22,69
W	37,30	11,41
P	0,83	1,49



Elemento	Peso (%)	% n°. atômico
O	20,75	66,00
Ag	53,50	25,24
W	23,69	6,56
P	2,02	2,21





Ao analisar os espectros EDS coletados, todos estes confirmam a presença/formação do híbrido uma vez que os elementos químicos característicos do fosfato de prata e tungstato de prata estão presentes na composição das amostras sintetizadas. É importante frisar que a amostra 20%, exibe a maior porcentagem de fósforo dentre todas. Observação que será de fundamental importância nas discussões futuras, principalmente no estudo as aplicações fotocatalíticas.

5.4 Espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível

As propriedades ópticas do fosfato de prata, tungstato de prata e híbridos foram estudados por espectroscopia no ultravioleta visível, usando a reflectância difusa para estudo de sólidos. Neste estudo, os espectros foram inicialmente coletados no módulo de refletância percentual em função do comprimento de onda, em seguida os dados foram tratados e convertidos adotando-se o método de Kubelka-Munk, como apresentado na Equação 05.

$$(F_{\infty} hv) = A(hv - E_{\text{gap}})^n \quad (05)$$

onde, hv corresponde ao fóton de energia, A é uma constante de proporcionalidade e E_{gap} a energia entre as bandas para um determinado semiconductor. Enquanto F_{∞} é a função de Kubelka-Munk, obtida pela relação $F_{\infty} = \frac{k}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R}$, em que R representa a reflectância infinitesimal de um determinado material, corrigindo-o, pela reflectância padrão do sulfato de

bário. O termo “ n ” no expoente corresponde ao tipo de transição eletrônica o material possui para o processo de excitação/recombinação dos elétrons na estrutura de bandas. Os valores possíveis de n são: $n = 0,5$ para transições permitidas diretas, $n = 1,5$ para transições diretas proibidas, enquanto $n = 2$ e 4 , são para transições indiretas permitidas e indiretas proibidas, respectivamente.

Com base na literatura consultadas, tanto o tungstato de prata quanto o fosfato de prata exibem natureza óptica para suas transições como sendo do tipo diretas permitidas, ou seja, $n = 0,5$ (ANDRADE NETO *et al.*, 2020; GOUVEIA *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2022; XU *et al.*, 2020; YI *et al.*, 2010).

Rearranjando-se a Equação 05, é obtido a Equação 06, o qual é uma forma mais pertinente para a obtenção do gráfico de $(F_{\infty} h\nu)$ vs $h\nu$, em que a extrapolação da curva paraboloide possibilita a obtenção do valor de bandgap (E_{gap}).

$$(F_{\infty} h\nu) = A(h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad (06)$$

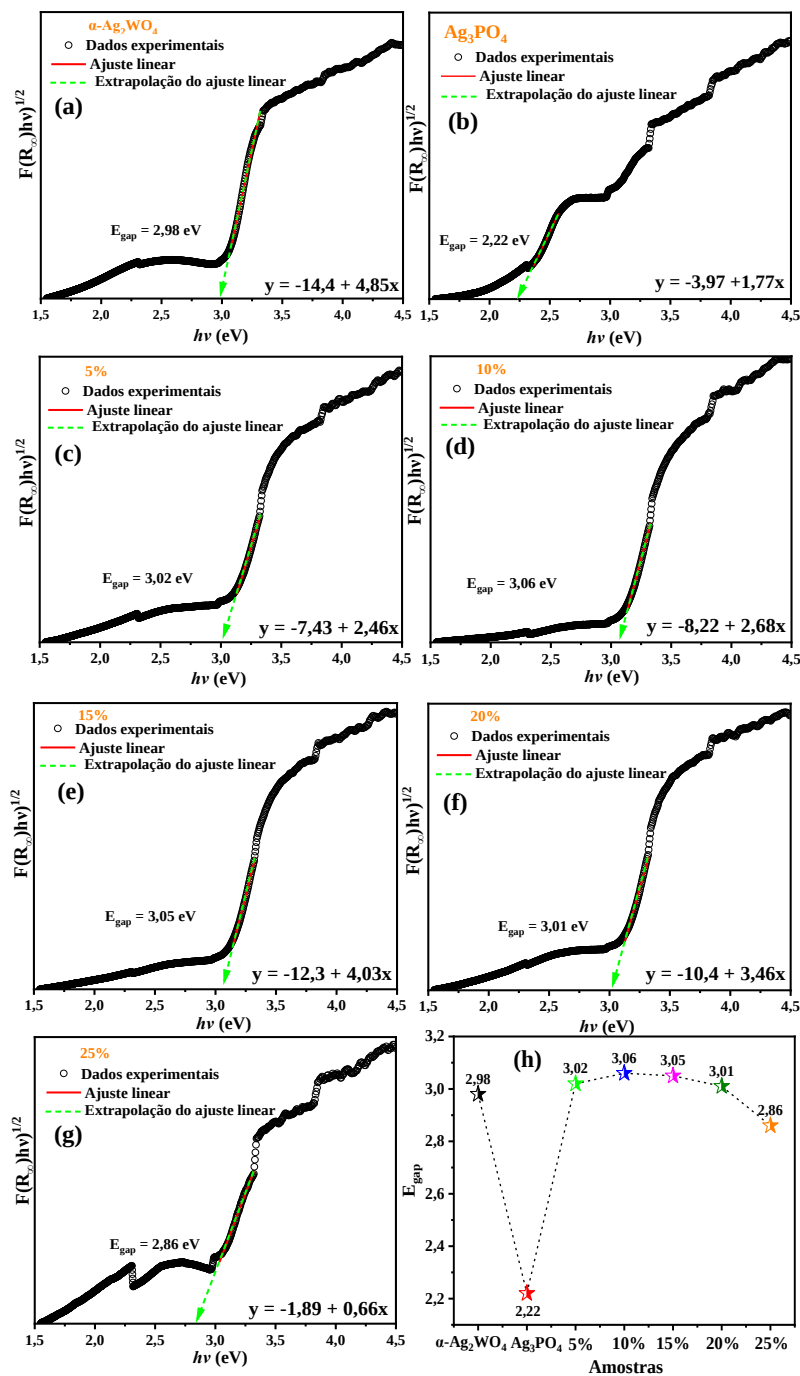
Na Figura 28, encontra-se apresentado os gráficos mencionados no parágrafo anterior, o qual possibilita a obtenção do valor de E_{gap} para o tungstato de prata, fosfato de prata e híbridos nas concentrações de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de Ag_3PO_4 .

O *band gap* óptico obtido para o tungstato de prata (Fig. 29a), encontra-se concordante com os valores apresentados pela literatura para o tungstato de prata (BASTOS *et al.*, 2022; NOBRE *et al.*, 2019a). Neste estudo foi obtido o valor de E_{gap} igual a 2,98 eV, resultado das transições eletrônicas envolvendo os orbitais 5d do tungstênio (banda de valência - BV), e os orbitais 2p (oxigênio) e 4d (prata) na banda de condução - BC. Este valor de E_{gap} implica afirmar da necessidade de fontes luminosas que emitam fótons com energia igual ou superior a 2,98 eV, ou seja, região com comprimento de onda igual ou superior a 416 nm, para que ocorra o processo de excitação dos elétrons da BV para a BC.

O E_{gap} obtido para o fosfato de prata, neste caso, como sendo igual a 2.22 eV, corrobora as discussões apresentadas nas demais técnicas de caracterização apresentadas neste estudo, confirmando a obtenção de um material que exibe forte absorção na região do espectro visível, característico do fosfato de prata, mais precisamente no comprimento de onda 558 nm. Essas referidas transições eletrônicas envolvem majoritariamente os elétrons dos orbitais O2p e Ag4d, compondo a banda de valência, enquanto a banda de condução é basicamente composta pela

contribuição dos orbitais Ag5s5p e menor contribuição, contudo, presente, dos orbitais P 3s (YI *et al.*, 2010).

Figura 28. Espectros UV-Vis por refletância difusa do (a) tungstato de prata puro, (b) fosfato de prata puro, (c-g) dos híbridos formados e (h) comparativo do E_{gap} em função da respectiva amostra.



Os valores de E_{gap} para os materiais sintetizados foram 3,02 eV, 3,06 eV, 3,05 eV, 3,01 eV e 2,86 eV, referentes as amostras contendo 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, respectivamente. Embora fosse esperado que o valores de E_{gap} diminuísse com o aumento do fosfato de prata na composição, isso não foi observado, corroborando aos demais resultados obtidos nas técnicas de caracterização discutidas nos tópicos anteriores. Portanto, não havendo dependência linear das propriedades ópticas com o aumento da massa do fosfato de prata.

Na Figura 28h, encontra-se disponível o gráfico do valor do E_{gap} em função da respectiva amostra. Nesta, é possível identificar que para as quatro primeiras proporções utilizadas do fosfato, não houve decréscimo do valor do E_{gap} ao comparado com o tungstato de prata puro. Sendo observado para a amostra 25%, o decréscimo de 3,02 eV para 2,86 eV.

5.5 Ensaaios Fotocatalíticos

As propriedades fotocatalíticas das amostras obtidas, foram investigadas usando soluções do corante rodamina B (RhB) como molécula modelo (JIAO e colab., 2019; WARMUTH e FELDMANN, 2019; WU e colab., 2022; YANG e colab., 2012). Neste caso, submetendo a solução a exposição a luz visível, proveniente de uma câmara fotocatalítica contendo 9 (nove) LEDs, confeccionada pelo próprio grupo de pesquisa, o qual possui comprimento de onda de emissão em 425 nm 3W cada, totalizando 27W de potência em uma área de 10 cm². A degradação do corante foi monitorado, verificando a variação do máximo de absorbância em 554 nm (CRUZ-FILHO e colab., 2019; CRUZ e colab., 2020; MARTÍNEZ-DE LA CRUZ e colab., 2012), comprimento de onda característico do corante, relacionado a absorção de fótons pelo grupo cromóforo da estrutura.

Na Figura 29(a-h), estão apresentados os espectros UV-vis coletados em intervalos consecutivos de 2 min, até o tempo de 20 min de exposição à radiação visível LED. Mediante a análise da Figura 29(a), é possível notar claramente, que a exposição da solução a luz, na ausência das amostras sintetizadas, ou seja, experimento denominado de fotólise, resultou em uma diminuição mínima do máximo de absorbância no comprimento de onda 554 nm, confirmando a elevada estabilidade das moléculas do corante aos processos oxidativos. Além disso, a adição do tungstato de prata puro ($x = 0$), como também, das amostras contendo 5% de fosfato de prata ($x = 5\%$), resultaram em uma baixa eficiência na redução da absorbância das moléculas do corante, como apresentado nas Figuras 29(b) e (c). Por outro lado, a partir da presença de 10% (Fig. 29d) de fosfato de prata na composição das amostras, é observado uma

evidente redução do máximo de absorbância das moléculas do corante RhB, havendo o total desaparecimento deste referido máximo de absorção, quando adotado as amostras com 20% (Fig. 29f), 25% (Fig. 29g) e fosfato de prata puro, ou seja, $x = 100\%$ (Fig. 29h).

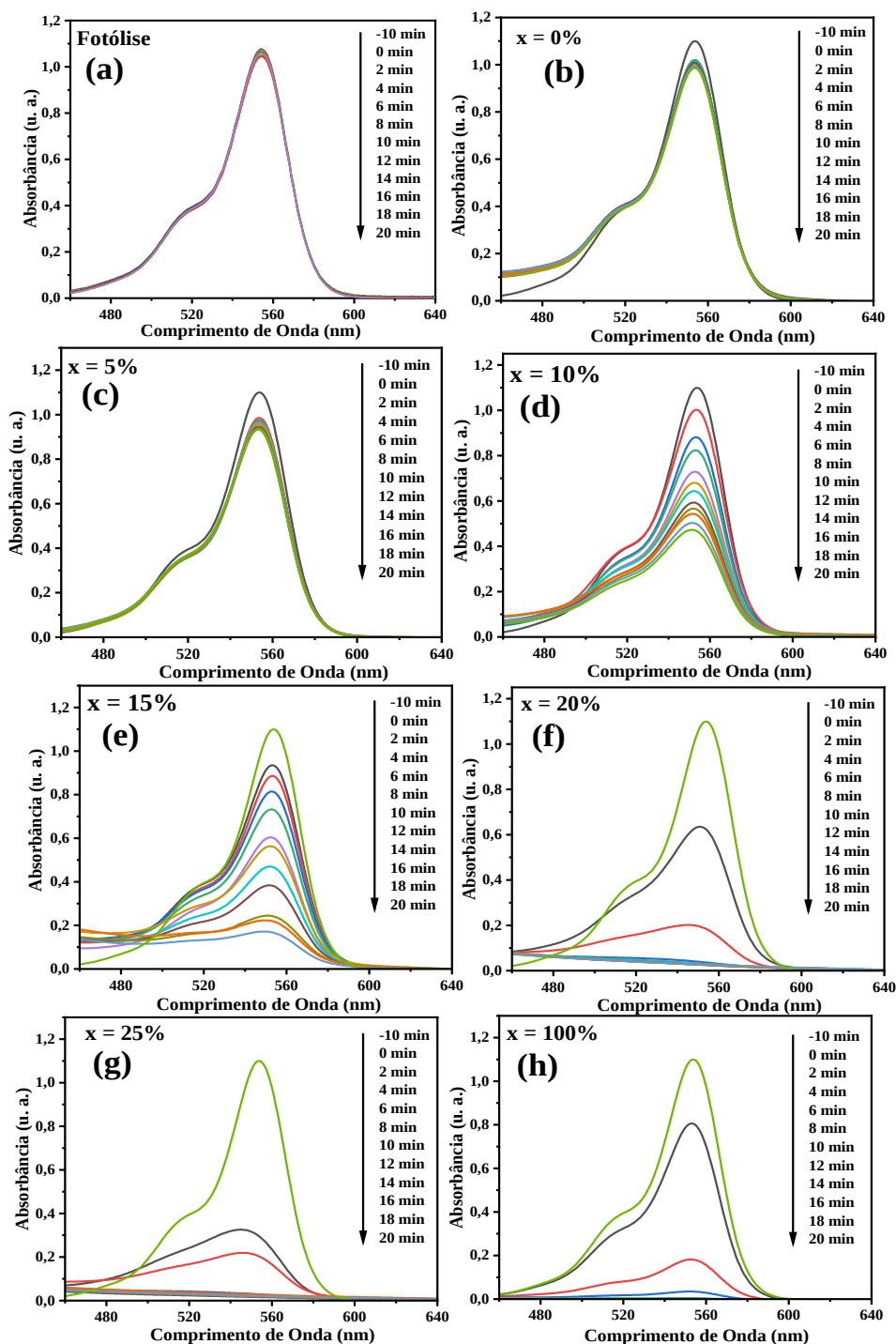
Esse comportamento está relacionado a forte absorção de fótons com comprimento de onda na região do espectro visível da radiação eletromagnética, pelos dos microcristais de fosfato de prata (TAKENO e colab., 2024b). Portanto, é constatado o efeito sinérgico entre as estruturas quanto a performance fotocatalítica, uma vez que mesmo nas quantidades de 20 e 25% (*m/m*) de fosfato de prata na composição das amostras, a performance observada se equipara ao fosfato de prata puro (TRENCH e colab., 2018). Esse comportamento pode estar relacionado com a distribuição do fosfato de prata na matriz, o que permite uma dispersão dos microcristais e soma das contribuições dos defeitos estruturais ocasionados pela sobreposição de interfaces cristalinas. Como também, o aumento da densidade de defeitos cristalinos e vacâncias de átomos de oxigênio, que introduzem níveis intermediários entre as bandas de valência e de condução, oportunizando melhorias nos processos oxidativos (DESCHIZEAUX-CHÉRUUY e colab., 1982; PROMNOPAS e colab., 2023; ZHANG e WANG, 2017).

O estudo cinético das reações de degradação das moléculas do corante RhB, promovidas na presença e ausência dos materiais preparados, como catalisadores heterogêneos, foi realizado plotando-se as curvas C/C_0 em função do tempo de exposição. Neste caso, C , corresponde a concentração a diferentes tempos de exposição, enquanto C_0 , corresponde a concentração das moléculas do corante RhB inicial, ou seja, 10 mgL^{-1} (KERAANI e colab., 2022). É importante destacar que essa conversão foi realizada a partir da equação de Lambert-Beer (THIJSEN e colab., 2023), ou seja, $A = \varepsilon bc$, onde A é a absorbância, ε o coeficiente de absortividade molar, b a largura da cubeta utilizada ($b = 1 \text{ cm}$) e c , a concentração da solução.

Na Figura 30(a-b), estão apresentados graficamente as curvas de C/C_0 versus tempo de exposição, como também, o percentual de adsorção e degradação promovido nos ensaios fotocatalíticos na ausência (fotólise), e presença das amostras sintetizadas.

Como pode ser observado na Figura 30(a), o perfil obtido para a reação conduzida na ausência dos catalisadores, o seja, fotólise, como também, as reações contendo as amostras $x = 0\%$ e $x = 5\%$, praticamente não apresentaram perfil decrescente em função do tempo de exposição, indicando que os processos de oxidação das moléculas do corante RhB, tornaram-se praticamente constantes ao longo de 20 min de exposição a fonte de luz.

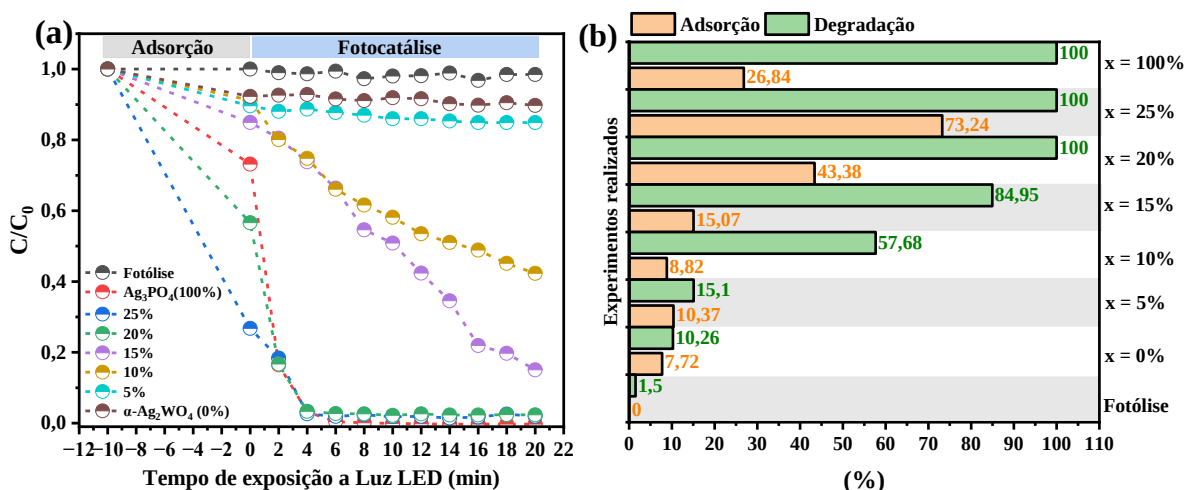
Figura 29. Espectros UV-vis de soluções do corante RhB submetidas a exposição a luz LED com comprimento de onda, na presença e ausência das amostras sintetizadas.



Por outro lado, nota-se que o perfil obtido para os ensaios realizados contendo as amostras $x = 10\%$, 15% , 20% , 25% e 100% , exibem um perfil característico de reações de pseudo-primeira ordem (CARDOSO e colab., 2022), onde um perfil quase exponencial para a curva C/C_0 versus tempo de exposição, é claramente notado. Destaca-se que as amostras $x =$

20%, 25% e 100%, apresentaram aproximadamente 100% de degradação das moléculas do corante RhB, no tempo de exposição de 4 min.

Figura 30. Gráficos (a) C/C_0 versus tempo de exposição e (b) percentuais de adsorção e degradação para cada ensaio fotocatalítico.



O estudo cinético para as reações foi realizado tomando como base, o modelo de pseudo-primeira ordem, como apresentado na Equação 07. Onde, k_{obs} corresponde a constante de velocidade da reação, enquanto C é a concentração em diferentes tempos (t) de reação e C_0 , a concentração inicial da solução (CHEN e colab., 2017). Desta forma, o plot de $-\ln(C/C_0)$ em função do tempo de exposição, possibilita a obtenção do valor de k_{obs} , que é equivalente ao coeficiente da reta obtida para o ajuste dos pontos.

$$-\ln(C/C_0) = k_{obs}t \quad (07)$$

Com base nos resultados apresentados na Tabela 01, é possível notar que o aumento do valor da constante de velocidade das reações de fotodegradação do corante RhB, ocorre com o respectivo acréscimo da massa do fosfato de prata na composição das amostras preparadas. Portanto, a ordem crescente segue: Fotólise ($1,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < x = 0% ($1,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < x = 5% ($2,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < x = 10% ($41,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < x = 15% ($51,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < x = 20% ($429,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < x = 25% ($536,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < x = 100% ($783,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). De forma

inversa, os valores de tempo de meia vida ($t_{1/2}$), o qual corresponde ao tempo em que se obtém a metade da concentração inicial do corante, exibiu a sequência decrescente na ordem: Fotólise (630,13 min) > x = 0% (630,13 min) > x = 5% (239,016 min) > x = 10% (239,02 min) > x = 15% (13,40 min) > x = 20% (1,41 min) > x = 25% (1,30 min) > x = 100% (0,88 min). Esse comportamento também está acompanhado da capacidade de adsorção das moléculas do corante RhB na superfície dos microcristais, que teve uma relação não linear com o aumento da massa do fosfato de prata na composição das amostras. Isso sugere o aumento da disponibilidade de cargas superficiais negativas, nos materiais obtidos com o acréscimo da massa de fosfato de prata, o que implicou no aumento da capacidade adsorptiva. Consequentemente, houve uma maior interação das moléculas com a superfície dos microcristais, o que possibilita a oxidação direta das cadeias carbônicas, pelos buracos (h^+) fotogerados (CHEN e colab., 2017).

Corroborando aos resultados apresentados na Figura 30(a), os percentuais de degradação das moléculas do corante RhB, foram máximos para as amostras x = 20%, 25% e 100%. Confirmando a elevada performance destas amostras nos ensaios fotocatalíticos realizados, sendo materiais promissores para a oxidação de moléculas orgânicas em meio aquoso sob radiação visível. Portanto, fica evidente que o tungstato de prata puro e nas misturadas contendo 5% e 10% de fosfato de prata, não são efetivos na degradação das moléculas do corante RhB em meio aquoso sob radiação visível LED com comprimento de onda de emissão em 420 nm.

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.

ID	Ads. (%)	Deg. (%)	$k_{obs} \times 10^{-3}$ (min ⁻¹)	r^2	$t_{1/2}$ (min)	FL*	Ref.
Fotólise	-	1,5	1,1	0,2156	630,13	Vis	ET
X = 0%	7,72	10,26	1,1	0,2128	630,13	Vis	ET
X = 5%	10,37	15,10	2,9	0,6171	239,02	Vis	ET
X = 10%	8,82	57,68	41,3	0,9871	16,78	Vis	ET
X = 15%	15,07	84,95	51,7	0,9799	13,40	Vis	ET
X = 20%	43,38	100	429,9	0,9054	1,41	Vis	ET
X = 25%	73,24	100	536,4	0,9314	1,30	Vis	ET
X = 100%	26,84	100	783,6	0,9992	0,88	Vis	ET

Ag_3PO_4	12,3	100	231,4	0,9966	2,99	Vis	◆
Ag_2WO_4	-	100	1,1	-	630,13	Vis	♠
Ag_3PO_4	-	100	122	-	5,68	Vis	♠

Legenda: ID = identificação; Ads. = Adsorção; Deg. = Degradação; FL* = Fonte de Luz, Ref. = Referência, ET = este estudo; ◆ = (BOTELHO e colab., 2021); ♠ = (TRENCH e colab., 2018).

Esse fato pode estar relacionado com a forte absorção de fótons pelo tungstato de prata, na região do ultravioleta A e B, sendo a fonte de luz empregada neste estudo, ou seja, luz com comprimento de onda na região do visível (420 nm), insuficiente para promover a excitação dos elétrons na banda de valência para a banda de condução (AYAPPAN e colab., 2019a). Desta forma, segundo os trabalhos relatados na literatura (AMIRULSYAFIEE e colab., 2022; BOTELHO e colab., 2021; CHEN e colab., 2017; GASMALLA e colab., 2019; LEWANDOWSKI e colab., 2022; ZHANG e WANG, 2017), como também, as informações reportadas no estudo previamente publicado (TAKENO e colab., 2024a), o fosfato de prata que é um semicondutor do tipo n, tem a facilidade de promover elétrons da banda de valência para a banda de condução, ocorrendo a predominância na formação de buracos, na banda de valência, que são espécies com elevada capacidade de oxidar as moléculas de água, resultado nas espécies H^+ , HO^- , como também, os radicais $\text{HO}^\bullet$.

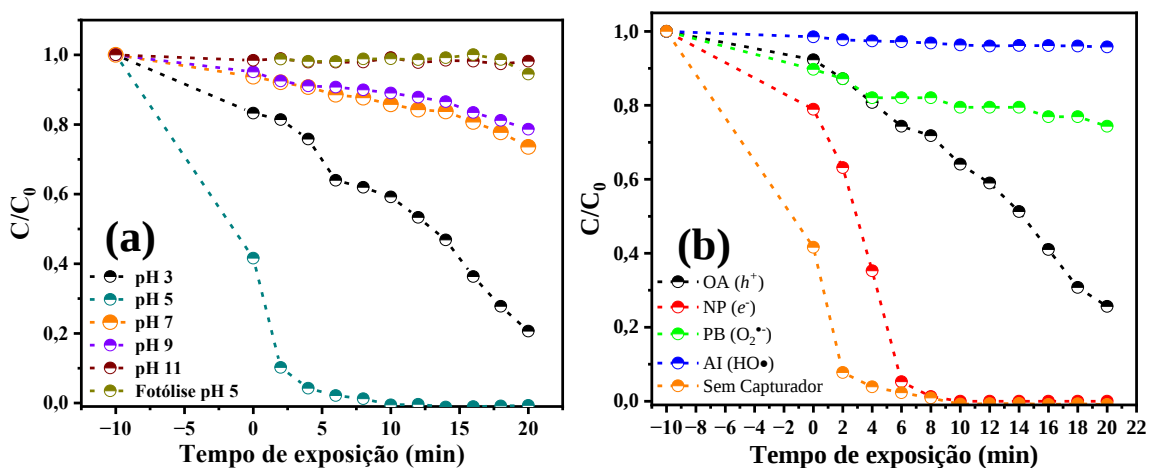
Uma vez na superfície dos microcristais, as moléculas do corante RhB podem atuar como substrato de sacrifício, sendo oxidadas diretamente pelos buracos, sendo estas, mais prováveis ao comparadas com as moléculas de água. Desestabilizadas pela oxidação promovida pelos buracos, as moléculas do corante RhB sofrem sucessíveis quebras, dando origem a moléculas de menor peso molecular e incolores. Embora sejam os buracos as espécies predominantemente atuantes na descoloração do corante RhB, não é descartado a participação, embora em menor grau, dos radicais hidroxilos ($\text{HO}^\bullet$) e radicais superóxidos $\text{O}_2^{\bullet-}$, estes últimos, formados pela redução das moléculas de gás oxigênio (O_2), dissolvidas no meio reacional, mediante a captura de elétrons por estas, após os elétrons serem promovidos da banda de valência para a banda de condução (NOBRE, F. X. e colab., 2023).

Com o intuito em estudar os efeitos do pH inicial das soluções e a ação dos capturadores de espécies radiculares, elétrons e buracos, nos processos oxidativos, neste caso, usando a amostra X = 20%, investigou-se o efeito do pH inicial 3, 5, 7, 9 e 11, como também, a adição

de espécies capturadoras de elétrons, buracos, radicais hidroxilos e radicais superóxidos, como mostrado na Figura 31(a-b).

Portanto, a literatura reporta que sob diferentes ambientes químicos, neste caso, diferentes valores de pH, é possível potencializar ou reduzir a performance fotocatalítica dos materiais empregados nos processos oxidativos avançados, uma vez que a disposição de grupo OH^- ou H^+ , implicam diretamente na mudança de carga superficial, favorecimento de formação de espécies radiculares e modificações químicas nas moléculas dos compostos orgânicos. Como pode ser notado na Figura 31a, estudou-se os pH iniciais 3, 5, 7, 9 e 11, onde nota-se claramente que em $\text{pH} = 5$, houve a melhor performance fotocatalítica na degradação do corante RhB. Por outro lado, nota-se que em ambiente básico, ou seja, os pH superior a 5, a performance fotocatalítica decresce expressivamente, não havendo diferença significativa para o perfil gráfico obtido para o ensaio de fotólise e o ensaio realizado em $\text{pH} = 11$. Esse comportamento pode estar relacionado com a solubilização do catalisador e possível reação de formação do cloreto de prata (AgCl), uma vez que cada molécula de RhB libera um átomo de cloro em meio aquoso, favorecido pelo pH fortemente ácido, ou seja, pH inferiores a 5. Por outro lado, sob pH superiores a 5, é favorecido a formação do hidróxido de prata ou óxido de prata, principalmente na presença de fonte luminosa, o que favorece as reações de fotodecomposição das estruturas. Desta forma, é observado que no tempo de 10 min de exposição a luz LED, houve a total degradação do corante RHB para o pH 5, enquanto para os pH 3, 7, 9, e 11, os resultados foram 40,8%, 14,2%, 11% e 1,1%, respectivamente. É importante destacar que a fotólise foi realizar em $\text{pH} = 5$, confirmando que o efeito catalítico obtido para o $\text{pH} = 5$ se deve a ação dos microcristais e não, somente ao efeito do pH ajustado.

Figura 31. Gráficos C/C_0 versus tempo de exposição para (a) variação do pH inicial da solução e (b) variação da adição de espécies capturadoras.



Legenda: OA = Oxalato de amônio; NP = Nitrato de prata; PB = Parabenzoquinona; AI = álcool isopropílico.

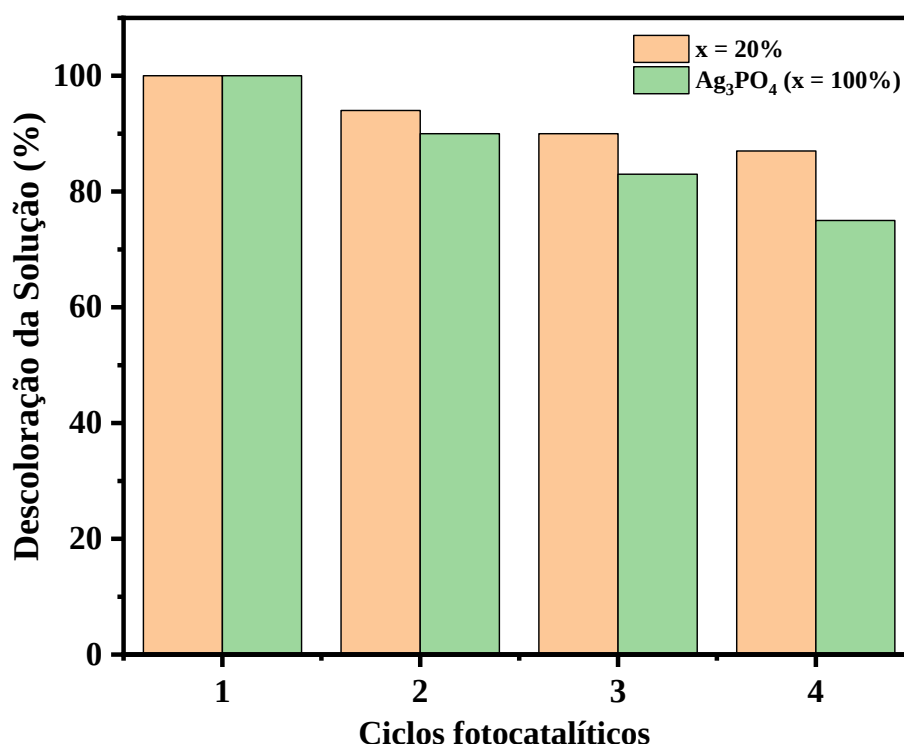
Na Figura 31b, estão apresentados os resultados obtidos para as reações envolvendo a adição das espécies capturadoras, neste estudo, utilizou-se dos compostos Oxalato de amônio (AO), nitrato de prata (NP), parabenzoquinona (PB) e álcool isopropílico (AI), como capturadores das espécies, buracos (h^+), elétrons (e^-), radicais superóxidos ($O_2^{\bullet-}$) e radicais hidroxilos ($HO^{\bullet}$), respectivamente. Ao observar o perfil gráfico apresentado na Figura 31b, fica claro perceber que o perfil obtido para o ensaio realizado tendo o nitrato de prata como agente capturador de elétrons, não surtiu efeito ao comparado com o experimento na ausência de capturadores, ou seja, os elétrons não contribuem significativamente com os processos oxidativos. Por outro lado, ao adicionar os capturadores de buracos, radicais superóxidos e radicais hidroxilos, respectivamente, houve um gradual decréscimo do percentual de oxidação e consequente degradação das moléculas do corante RhB. Portanto, confirma-se a redução percentual da performance de oxidação das moléculas do corante RhB nos valores de 25,6%, 74,4% e 95,8%, relacionado aos buracos, radicais superóxidos e radicais hidroxilos, respectivamente.

É importante destacar que no estudo publicado anteriormente (TAKENO e colab., 2024b), reportou-se o estudo das espécies capturadoras em reações de fotodegradação do corante RhB pelos microcristais de fosfatos de prata, o qual evidenciou-se que os buracos foram as principais espécies envolvidas na fotodegradação das moléculas do corante RhB. Diferentemente, neste estudo, é possível notar que os radicais hidroxilos possuem maior contribuição nos processos oxidativos, o que induz a forte ação dos buracos na oxidação das moléculas de água, favorecido pela energia associado com a banda de valência do α - Ag_2WO_4 , enquanto os elétrons excitados para a banda de condução, na estrutura do fosfato de prata, contribuem com a formação dos radicais superóxidos.

A estabilidade da amostra contendo $x = 20\%$, foi investigado em quatro ciclos fotocatalíticos consecutivos, neste caso, utilizando inicialmente, 100 mg da amostra, juntamente com 100 mL de solução do corante RhB na concentração de 10 mgL^{-1} , submetido a 20 min de exposição à radiação LED como comprimento de onda de emissão em 425 nm. Para efeito de comparação, foi realizado o mesmo ensaio tendo o fosfato de prata puro, ou seja, $x = 100\%$. Portanto, os resultados apresentados na Figura 32, revelam que ao longo dos 4 ciclos fotocatalíticos, houve a redução da performance fotocatalítica para ambas as amostras, onde,

para a amostra contendo o fosfato de prata puro, houve o decréscimo de 100% de descoloração no primeiro ciclo, para 94%, 90%, 87 e 85%, respectivamente para o segundo, terceiro e quarto ciclo. Por outro lado, para o ensaio realizado com o fosfato de prata, houve a redução significativa de 100% no primeiro ciclo, para 90%, 83%, 75 e 61%, respectivamente ao segundo, terceiro e quarto ciclo. Desta forma, é possível confirmar a maior estabilidade do híbrido obtido entre o fosfato de prata e tungstato de prata, ao comparado com o fosfato de prata puro, sugerindo assim, o efeito sinérgico entre as estruturas tanto na melhoria das propriedades fotocatalíticas, como também, estabilidade das estruturas químicas dos materiais.

Figura 32. Ensaio de reuso em quatro ciclos consecutivos usando a amostra contendo 20% de fosfato de prata ($x = 20\%$), como também, o fosfato de prata puro ($x = 100\%$).

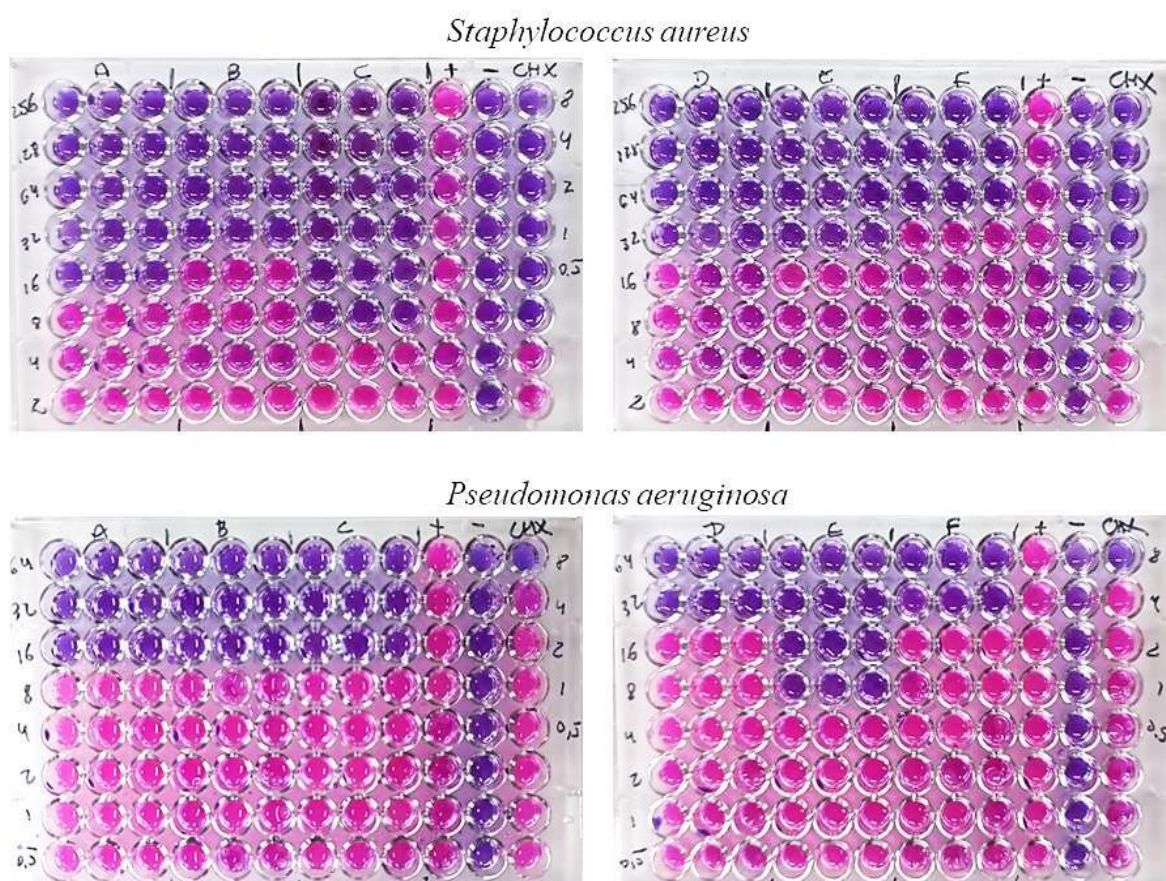


5.5 Ensaios Microbiológicos

A formação de materiais com sobreposição de superfícies possibilita particularidades nas características ópticas, semicondutoras, fotocatalíticas, dentre outras. Principalmente pela introdução de defeitos nas interfaces dos microcristais, que oportunizam o surgimento de armadilhas de elétrons, níveis intermediários entre as bandas e vacâncias de átomos de oxigênio, que atuam como facilitadores dos processos oxidativos.

Como apresentado na captura fotográfica disponível na Figura 33, as amostras x = 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 100% (Ag_3PO_4), apresentaram expressiva atividade de inibição microbiológica, quando testadas frente as cepas das bactérias *Estafilococcus áureos* e *Pseudomonas aeruginosa*, pertencentes a classe das bactérias gram-positiva (BOTELHO e colab., 2021) e gram-negativa (SARIF e colab., 2022), respectivamente. Os ensaios realizados em triplicata, foram nomeados A, B, C, D, E e F, correspondentes as amostras x = 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 100% (Ag_3PO_4), respectivamente. Além disso, foram realizados ensaios denominados de controle positivo (+), neste caso, adicionando-se o antibiótico TIENAM, como também, clorexidina (CHX), enquanto para o controle negativo (-), foi adicionado somente água destilada.

Figura 33. Registro fotográfico da placa de 96 poços contendo os experimentos antimicrobianos com as amostras sintetizadas, frente a cepas das bactérias *Estafilococcus áureos* e *Pseudomonas aeruginosa*.



Nota-se que a diluição serial da concentração, a coloração azul para o corante resazurina, indica a presença de bactérias sem atividade celular, ou seja, as bactérias foram inibidas pela ação dos microcristais (DO NASCIMENTO e colab., 2023). Por outro lado, a ocorrência da cor

rosa, indica a atividade metabólica ativa para as cepas de bactérias testadas. Portanto, com base nos resultados obtidos, como apresentado nas capturas fotográficas da Figura 30(a-b), como na Tabela 2, a melhor performance frente as cepas da bactéria *E. aureus* e *P. aeruginosa*, foram para as amostras com x = 15% e 25%, respectivamente.

A diferença na performance por estar relacionado a natureza da parede bacteriana das cepas de bactérias estudadas, como também, diferenças na natureza das cargas superficiais dos materiais preparados, o que induz a mecanismos de interação entre as interfaces bactéria/microcristal, de forma completamente diferente. Além disso, pode ser considerado que o processo de envolvimento dos microrganismos frente aos microcristais, geralmente acompanhado pela liberação de enzimas, ocasiona processos redox, o qual induz a oxidação dos íons prata, lixiviando-os para o interior da célula. Uma vez no interior da célula, ocorre a favorável reação destes íons com elementos como enxofre e fósforo, presentes nas cadeias fosfolipídicas da parede bacteriana e organelas citoplasmáticas (BASTOS e colab., 2022; SOUSA e colab., 2020). Consequentemente, inativação da síntese de RNA, e falência das organelas citoplasmáticas, conduzindo a morte celular.

Tabela 2. Resultado dos ensaios de inibição microbiológica com as amostras sintetizadas, frente as cepas dos microrganismos *S. aureus* e *P. aeruginosa*.

Cepas	Amostras analisadas (x)						CHX
	5%	10%	15%	20%	25%	100%	
<i>E. aureus</i>	16	32	8	32	32	64	8
<i>P. aeruginosa</i>	16	16	16	32	8	32	8

Legenda: CHX = clorexidina.

A representação esquemática apresentada na Figura 34(a-b), resume a contribuição da morfologia, propriedades ópticas e contribuição dos processos redox na inibição microbiológica das cepas estudadas. Portanto, os microcristais de tungstato de prata, que exibe estrutura ortorrômbica, onde clusters com diferentes simetrias são identificados. Neste caso, compostos por átomos de prata, coordenados a dois [AgO₂], quatro [AgO₄], seis [AgO₆] e sete [AgO₇] átomos de oxigênio (AYAPPAN e colab., 2019b; GOUVEIA e colab., 2022; NOBRE, Francisco Xavier e colab., 2019; VAN DEN BERG AJ, 1979). Como também, clusters de

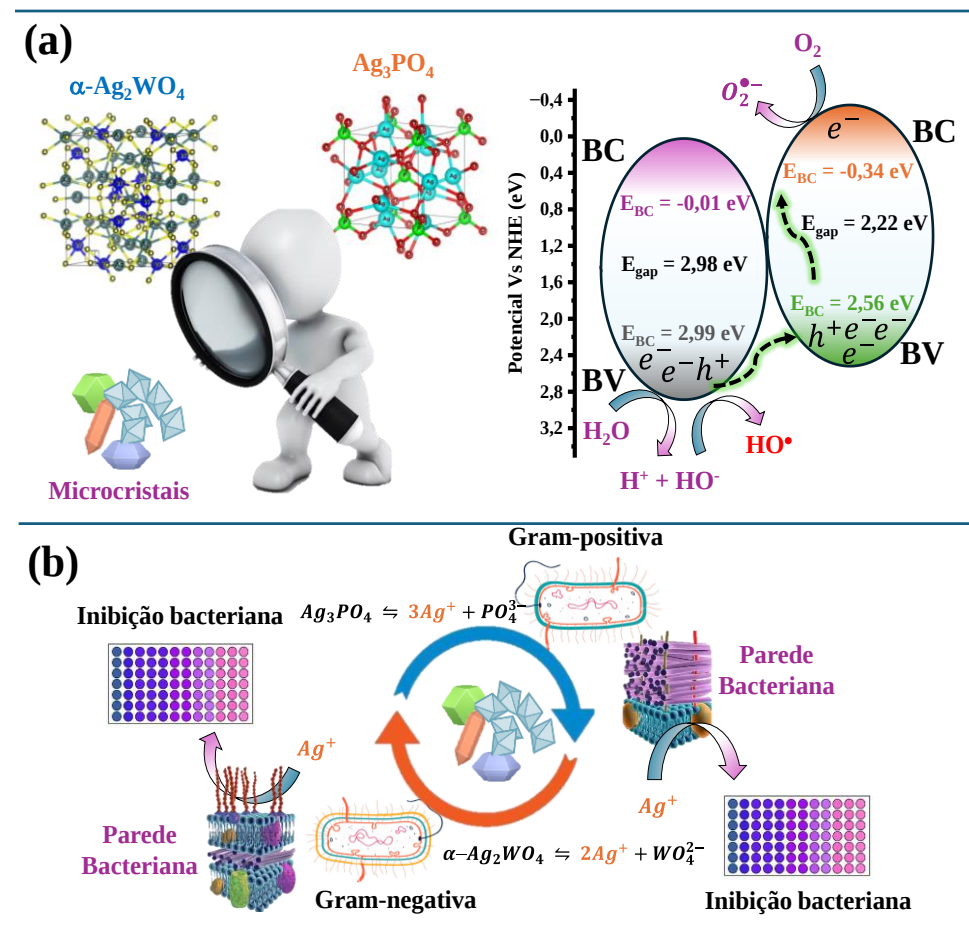
simetria octaédrica e tetraédricos distorcidos, para os átomos de tungstênio coordenados aos átomos de oxigênio, sendo estes, também compartilhados pelos átomos de prata, nos clusters mencionados anteriormente. Por outro lado, o fosfato de prata, que possui estrutura cúbica e clusters tetraédricos distorcidos, tanto para o fósforo, quanto para os átomos de prata, coordenados aos átomos de oxigênio (AMIRULSYAFIEE e colab., 2022; DESCHIZEAUX-CHÉRUUY e colab., 1982; PROMNOPAS e colab., 2023; TRENCH e colab., 2018). Como confirmado ao longo das técnicas de caracterizações realizadas, é sugerido que o método de síntese empregado, proporcionou a combinação das estruturas, sobrepondo as interfaces de microcristais de ambas os materiais, o que resultou na obtenção de estrutura conjugadas com elevado potencial fotocatalítico e antimicrobiano.

Esse comportamento mencionado, pode estar relacionado a ocorrência de defeitos estruturais, sendo estes, as vacâncias de átomos de oxigênio, variação do comprimento e ângulo entre as ligações Ag-O, W-O, e P-O, o que implicou claramente na mudança de morfologia e propriedades ópticas. Desta forma, níveis intermediários foram introduzidos entre as bandas de valência e de condução, de tal forma que para as amostras contendo o aumento do fosfato de prata em sua composição, a absorção de fótons com comprimento de onda na região do espectro visível, tornou-se evidentemente favorecido, sendo estas características, introduzidas na matriz das amostras, pela presença do fosfato de prata, que exibe *bandgap* próximo de 2,2 eV. Analisando o diagrama de Potencial vs NHE, apresentado na Figura 34(a), essa suposição é reforçada pela, uma vez que a posição das bandas, para a banda de valência (E_{VB}) e de condução (E_{CB}), foram respectivamente 2,56 eV e -0,34 eV. Logo, é favorável a fotoexcitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução do fosfato de prata, onde a lacuna fotogerada é suprida pelo elétron excitado da banda de valência do tungstato de prata. Devido à instabilidade energética ocasionada pelo buraco na banda de valência do tungstato de prata, as moléculas de água adsorvidas são oxidadas as espécies H^+ e HO^- , como também, oxidação dos íons HO^- em radicais hidroxilos ($HO^\bullet$) (HASSAN e colab., 2019; IBHADON e FITZPATRICK, 2013; NOBRE, F. X. e colab., 2019). Paralelamente, os elétrons excitados para a banda de condução do fosfato de prata, são capturados pelas moléculas de oxigênio dissolvidas na superfície do catalisador, dando origem aos radicais superóxidos ($O_2^{\bullet-}$). Esse conjunto de reações, combinadas, ocasionam o ataque as cadeias do corante RhB, conduzindo a descoloração da solução, como resultado da quebra das cadeias carbônicas do composto.

No que tange a atividade antimicrobiana (Fig. 34b), a literatura reporta a facilidade de redução de íons prata em diferentes estruturas cristalinas para os tungstatos, molibdatos,

fosfatos, cromatos e vanadatos de prata. É importante destacar que no estudo realizado por ANDRÉS e colab., (2014), o estudo experimental associado com evidências teóricas, indica uma maior facilidade de migração dos íons prata presentes em clusters angulares [AgO₂], ao comparado com clusters tetraédricos, octaédricos e deltaédricos. Portanto, é sugerido que o efeito sinérgico ocorrido para as estruturas do fosfato de prata e tungstato de prata na inibição microbiológica, é favorecido pela mudança de carga superficial ocasionada pela sobreposição das interfaces dos materiais, destacando-se ainda, que a síntese do fosfato de prata foi realizada na presença da mistura de solventes água/acetona, o que contribuiu para a mudança morfológica e disposição de cargas superficiais negativas, confirmada pelos percentuais de adsorção das moléculas do corante RhB, que tem natureza catiônica.

Figura 34. Representação esquemática (a) do processo de excitação recombinação dos elétrons entre as estruturas do fosfato de prata e tungstato de prata, (b) proposta de inibição microbiana pela ação dos íons prata provenientes do fosfato de prata e tungstato de prata.



Assim, sugere-se que a interação das cepas de bactérias, neste estudo, bactérias gram-positiva e gram-negativa, representadas pelas cepas de *E. áureos* e *P. aeruginosa*, sofreram

inativação de suas funções biológicas vitais, como resultado da mobilidade dos íons de prata, provenientes, principalmente, dos clusters $[AgO_2]$, pela ação enzimática dos microrganismos ao tentar fagocitar os microcristais. Uma vez aderido na parte externa da parede bacteriana, promove a oxidação e consequente ruptura de cadeias de lipossacarídeos, peptídeo-glicanos, lipoproteínas e cadeias de ácidos tecóicos e lipotecóicos. Enquanto a introdução de íons de prata para o interior do celular, promovido pelas bombas fluxo de íons, ocasiona a oxidação das moléculas presentes nas organelas, principalmente as responsáveis pela síntese proteica e atividade mitocondrial. Por fim, ocorre a inativação da síntese proteica e reprodução celular, que são as atividades fundamentais para a manutenção e reprodução dos microrganismos.

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.