

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS
E BACTERICIDAS DO COMPÓSITO Ag₃PO₄/NiCo-
METAL-ORGANIC FRAMEWORK IRRADIADO POR
DIODO EMISSOR DE LUZ BRANCA**

MARCELO LOPES DE MORAIS

ORIENTADOR: PROF. DR. GERALDO EDUARDO DA LUZ JÚNIOR

Co-ORIENTADOR: PROF. DR. REGINALDO DA SILVA SANTOS

Teresina – PI

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS
E BACTERICIDAS DO COMPÓSITO Ag₃PO₄/NiCo-
*METAL-ORGANIC FRAMEWORK IRRADIADO POR
DIODO EMISSOR DE LUZ BRANCA***

MARCELO LOPES DE MORAIS

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

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior

Teresina – PI

2023

M827e Morais, Marcelo Lopes de.

Estudo das propriedades fotocatalíticas e bactericidas do compósito Ag₃PO₄/NiCo-Metal-Organic Framework irradiado por diodo emissor de luz branca / Marcelo Lopes de Morais. – 2023.

66 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual do Piauí – UESPI, Programa de Pós-Graduação em Química, *Campus Poeta Torquato Neto, Teresina-PI*, 2023.

“Orientador Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior.”

“Área de Concentração: Química”

I. Título. 1. Ag₃PO₄. 2. NiCo-MOF. 3. Bactericida. 4. Poluição.

CDD: 540.07

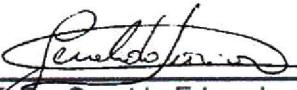
**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS E
BACTERICIDAS DO COMPÓSITO Ag₃PO₄/NiCo-METAL-ORGANIC
FRAMEWORK IRRADIADO POR DIODO EMISSOR DE LUZ BRANCA**

MARCELO LOPES DE MORAIS

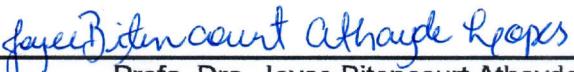
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química

Aprovado em 14 de dezembro de 2023.

Membros da Banca:


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


Prof. Dr. Vaeudo Valdemiro de Oliveira
(Membro Titular – UESPI)


Profa. Dra. Joyce Bitencourt Athayde Lopes
(Membro Titular – IFMA)

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos
(Membro Suplente – UFPI)

Teresina – PI

2023

Dedico este trabalho à minha família e todos(as) que contribuem para o desenvolvimento das ciências.

AGRADECIMENTOS

- ❖ Agradeço a minha família, Mãe, Pai e Irmã pelo apoio. A minha companheira Sanoelle Quinzeiro, que sempre esteve ao meu lado ajudando com muita dedicação e amor nessa nossa árdua caminhada.
- ❖ Aos meus amigos de laboratório Antonio José, Renato, Assis, Gabriel Sales, e demais que contribuíram tanto para execução do projeto quanto pela amizade.
- ❖ Ao meu orientador pela orientação e confiança dada, à UESPI e ao PPGQ, por proporcionar a realização do mestrado e execução da pesquisa, à UFPI e UFSCar pela realização das caracterizações.
- ❖ Ao IFMA, por ceder o espaço e recurso para execução de uma parte do projeto, em especial a professora Joyce e Márcio pela orientação nos testes microbiológicos. Aos professores de química Joaldo, Wallonilson, Pedro e Fátima
- ❖ À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Piauí (FAPEPI) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro (312644/2021-3).

“Todo conhecimento científico é incerto.”
(Richard Feynman)

RESUMO

De MORAIS, M. L. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS E BACTERICIDAS DO COMPÓSITO Ag₃PO₄/NiCo-METAL-ORGANIC FRAMEWORK IRRADIADO POR DIODO EMISSOR DE LUZ BRANCA.** 2023. 66 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

Atualmente, os microrganismos resistentes patogênicos como: vírus, bactérias, fungos e protozoários são uma ameaça cada vez mais evidente devido a contaminação da água por poluentes orgânicos, sendo necessário o desenvolvimento de novos materiais com propriedades bactericidas para o tratamento da água contaminada. Nesse sentido, o objetivo do trabalho, foi sintetizar cristais de fosfato de prata (Ag₃PO₄) e nano folhas de *metalorganic framework* de níquel e cobalto (NiCo-MOF) para produzir compósitos de Ag₃PO₄/NiCo-MOF para verificar a atividade fotocatalítica e bactericida. Dessa forma, o Ag₃PO₄ foi sintetizado pelo método de controle cinético e o NiCo-MOF pelo método de ultrassonicação, os compósitos foram sintetizados misturando os materiais puros em diferentes proporções. A caracterização estrutural, óptica e morfológica dos materiais foram obtidas por difração de raios-x (DRX), espectroscopia por reflectância difusa (ERD), Infra-Vermelho por transformada de Fourier (IV-TF), Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG). Para determinar a eficiência fotocatalítica foram realizados ensaios fotocatalíticos com o corante Rodamina B e capturadores de radicais para identificar quais espécies reativas são mais prevalentes. Os ensaios de atividade bactericida foram realizados utilizando as bactérias *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) ATCC 29213 e *Escherichia coli* (*E. coli*) ATCC 25922, pelo método de diluição seriada em microplacas de 96 poços, incubado por 24h com e sem luz, para determinação da concentração mínima inibitória (MIC) e concentração bactericida mínima (CBM). Os padrões de difração de raios-X (DRX) do Ag₃PO₄ confirmam a formação dos cristais sem fase deletéria, o padrão de DRX do NiCo-MOF apresenta os sinais da fase Ni-MOF, o DRX dos compósitos apresentam apenas os planos do Ag₃PO₄, devido à baixa intensidade de difração do NiCo-MOF, o deslocamento dos planos de difração, indica interação entre as estruturas. Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF) exibiram os principais modos vibracionais de cada estrutura. As imagens de Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) mostram a morfologia tetraédrica predominante para o Ag₃PO₄, e folhas

para o NiCo-MOF, o Ag₃PO₄/NiCo-MOF exibiu a presença das duas morfologias. Na ERD, os materiais exibiram valores de energia de *band gap* entre 2,32 eV e 3,60 eV, sendo o Ag₃PO₄ o material com menor valor. Os testes de degradação do corante Rodamina B, realizados sob irradiação de Diodos Emissores (LEDs) do Ag₃PO₄ puro apresentou degradação de 98,9% em 15 minutos, já o Ag₃PO₄/UMOFNs 5% apresentou degradação de 99,5% em 20 minutos. As bactérias apresentaram maior suscetibilidade na presença do Ag₃PO₄ com valores de Concentração Bactericida Mínima (MBC) de 64 µg/mL quando irradiado por LED branco (λ_{max} : 460, 500 e 625 nm). O compósito Ag₃PO₄/NiCo-MOF-5% quando incubado sem luz, apresentou valor MBC de 64 µg/mL (*Staphylococcus aureus*) e 32 µg/mL (*Escherichia coli*). A melhor atividade do Ag₃PO₄ quando incubado sob luz está relacionada com a formação de espécies reativas de oxigênio, e a ação bactericida do compósito pode estar relacionada com a liberação controlada de íons de prata na solução, ocorrendo danos na membrana bacteriana em ambos os casos.

Palavras-chave: Ag₃PO₄, NiCo-MOF, Bactericida, Poluição.

ABSTRACT

Abstract: Nowadays, pathogenic resistant microorganisms such as viruses, bacteria, fungi, and protozoa are an increasingly evident threat due to the contamination of water by organic pollutants, making it necessary to develop new materials with bactericidal properties for the treatment of contaminated water. This work aimed to synthesize silver phosphate (Ag_3PO_4) crystals and nickel and cobalt metalorganic framework (NiCo-MOF) nanosheets to produce $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiCo-MOF}$ composites to check their photocatalytic and bactericidal activity. Ag_3PO_4 was synthesized using the kinetic control method and NiCo-MOF using the ultrasonication method. The composites were synthesized by mixing the pure materials in different proportions. The structural, optical, and morphological characterization of the materials was carried out using X-ray Diffraction (XRD), Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), Infrared Fourier Transform (IR-FT), and field emission scanning electron microscopy (SEM-FEG). To determine the photocatalytic efficiency, photocatalytic tests were carried out with the dye Rhodamine B and radical scavengers to identify which reactive species are most prevalent. Bactericidal activity tests were carried out using the bacteria *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) ATCC 29213 and *Escherichia coli* (*E. coli*) ATCC 25922, using the serial dilution method in 96-well microplates, incubated for 24 hours with and without light, to determine the Minimum Inhibitory Concentration (MIC) and Minimum Bactericidal Concentration (MBC). The X-ray Diffraction (XRD) patterns of Ag_3PO_4 confirm the formation of crystals without a deleterious phase, the XRD pattern of NiCo-MOF shows the signals of the Ni-MOF phase, the XRD of the composites shows only the Ag_3PO_4 planes, due to the low diffraction intensity of NiCo-MOF, the displacement of the diffraction planes indicates interaction between the structures. Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectra showed the main vibrational modes of each structure. Field Emission Scanning Electron Microscopy (SEM-FEG) images show the predominant tetrahedral morphology for Ag_3PO_4 , and sheets for NiCo-MOF, and $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiCo-MOF}$ showed the presence of both morphologies. In the DRS, the materials showed band gap energy values between 2.32 eV and 3.60 eV, with Ag_3PO_4 being the material with the lowest value. The Rhodamine B dye degradation tests carried out under LED irradiation of pure Ag_3PO_4 showed 98.9% degradation in 15 minutes, while $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{UMOFNs}$ 5% showed 99.5% degradation in 20 minutes. The bacteria showed greater susceptibility in the presence of Ag_3PO_4 with Minimum Bactericidal

Concentration (MBC) values of 64 µg/mL when irradiated by white LED (λ_{max} : 460, 500, and 625 nm). The Ag₃PO₄/NiCo-MOF-5% composite, when incubated without light, showed an MBC value of 64 µg/mL (*Staphylococcus aureus*) and 32 µg/mL (*Escherichia coli*). The better activity of Ag₃PO₄ when incubated under light is related to the formation of reactive oxygen species, and the bactericidal action of the composite may be related to the controlled release of silver ions into the solution, causing damage to the bacterial membrane in both cases.

Keywords: Ag₃PO₄, NiCo-MOF, Bactericidal, Pollution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Representação esquemática do mecanismo de fotocatálise. Fonte: Adaptado [72]	25
Figura 2.2. Estrutura cristalina do Ag ₃ PO ₄ . Fonte: Adaptado [76].	26
Figura 2.3. Diferentes morfologias dos cristais de Ag ₃ PO ₄ . Fonte: Adaptado [79, 80].	27
Figura 3.1. Fluxograma de síntese dos cristais de Ag ₃ PO ₄	31
Figura 3.2. Fluxograma da síntese das folhas de redes metal-orgânicas de NiCo... <td>32</td>	32
Figura 3.3. Fluxograma da esfoliação das folhas de redes metal-orgânicas de NiCo.	32
Figura 3.4. Síntese dos compósitos de Ag ₃ PO ₄ /NiCo-MOF em diferentes proporções de massa de NiCo-MOF.....	33
Figura 3.5. Caixa com reator cilíndrico para ensaios fotocatalíticos	34
Figura 3.6. Reator de LED para teste de inibição em microplaca.....	36
Figura 4.1. Padrão de difração das amostras de Ag ₃ PO ₄ (a), NiCo-MOF (b) e compósitos Ag ₃ PO ₄ /NiCo-MOF em diferentes proporções mássicas de NiCo-MOF (a parte interior mostra o zoom para o deslocamento dos compósitos).	38
Figura 4.2. Plotagem de refinamento Rietveld dos microcristais de Ag ₃ PO ₄	40
Figura 4.3. Representação esquemática da célula unitária com estrutura cúbica para o cristal Ag ₃ PO ₄ com aglomerados tetraédricos [PO ₄] não distorcidos e aglomerados tetraédricos [AgO ₄] altamente distorcidos, respectivamente.	41
Figura 4.4. Espectros de IV-TF das amostras de Ag ₃ PO ₄ , NiCo-MOF e compósitos de 5, 10 e 20 % de massa de NiCo-MOF.....	42
Figura 4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (a) Ag ₃ PO ₄ , (c) NiCo-MOF e Distribuição do tamanho médio dos cristais de (b) Ag ₃ PO ₄ e (d) NiCo-MOF.....	44
Figura 4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução de Ag ₃ PO ₄ /NiCo-MOF.	45
Figura 4.7. Reflectância Difusa com regressão linear extrapolada dos cristais de Ag ₃ PO ₄ (a) e folhas de NiCo-MOF (b).....	46
Figura 4.8. Reflectância Difusa com regressão linear e extrapolação dos compósitos em diferentes proporções de massa de NiCo-MOF, 5% (a), 10% (b) e 20% (c).	47
Figura 4.9. Taxa de degradação da Rodamina B em função do tempo.	48

Figura 4.10. Porcentagem de fotodegradação da rodamina B na presença de capturadores de radicais (e^- , $O_2^{\cdot-}$, $\cdot OH$ e h^+) 49

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Dados de refinamento Rietveld dos microcristais de Ag ₃ PO ₄	40
Tabela 4.2. CIM e CBM das amostras para <i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Escherichia coli</i> incubadas na ausência da luz.	50
Tabela 4.3. CIM e CBM das amostras para <i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Escherichia coli</i> sob irradiação de luz.	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å – Angstrons

Abs – Absorbância

ATCC – *American Type Culture Collection*

BC – Banda de condução

BHI – *Brain Heart Infusion*

BrCast – *Brazilian Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing*

BV – Banda de valência

CBM – Concentração Bactericida Mínima

CCC – Cúbica de Corpo Centrado

CCDC – *Cambridge Crystallographic Data Centre*

CIF – *Crystallographic Information File*

CIM – Concentração Inibitória Mínima

cm – Centímetros

cm⁻¹ – Número de onda

COVID 19 – *Coronavirus Disease 19*

DRX – Difração de raios-X

e⁻ – Elétron

E_{gap} – *Energy band gap*

ERD – Espectroscopia de Reflectância Difusa

ERO – Espécies Reativas de Oxigênio

eV – Elétron-volt

g/cm³ – Gramas por centímetro cúbico

hν – Constante e Plank por velocidade da luz

h – Hora

h⁺ – Radical

ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*

IV-TF – Infravermelho com Transformada de Fourier

kV – Kilovolts

LED – *Light Emitting Diode*

mA – Miliampères

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

mg – Miligrama

min – Minuto

mL – Mililitro

mmol – Milimol

MOF – *Metal-Organic Frameworks*

mol/L – Mol por litro

nm – Nanômetros

O⁻² – Radical superóxido

°C – Graus Celsius

pH – Potencial hidrogeniônico

POAs – Processos Oxidativos Avançados

RhB – Rhodamine B

S – Valor de confiança

SARS-CoV-2 – (sigla do inglês coronavirus 2 da síndrome respiratória aguda grave)

SBU - Unidades Secundárias de Construção

UFC/mL – Unidade formadora de colônia por mililitro

UMOFNs – *Ultrathin metal-organic framework nanosheets*

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

W.m² – Watts por metro quadrado

WLED – *Light Emitting Diode White*

X² – Qui-quadrado

η – Taxa de conversão

θ – Teta

λ_{máx} – Comprimento de onda máximo

µg/mL – microgramas por mililitros

% – Porcentagem

± – intervalo para mais ou menos

≈ – Aproximadamente

≥ – Igual ou maior

° – Ângulo

°/min – Ângulo por minuto

µL – Microlitros

µm – Micrometros

•OH – Radical hidroxila

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Objetivos	20
1.1.1 Objetivo geral.....	20
1.1.2 Objetivos específicos	21
CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO	22
2.1 A poluição da água e suas consequências	22
2.1.1 <i>Resistência microbiana causada pela poluição por antibióticos</i>	24
2.2 Tratamento da água	24
2.3 Fosfato de prata	26
2.4 Redes metal-orgânicas.....	28
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	30
3.1 Materiais e Reagentes.....	30
3.2 Síntese dos materiais	30
3.2.1 <i>Síntese dos cristais de fosfato de prata</i>	30
3.2.2 <i>Síntese das folhas de redes metal-orgânicas de NiCo</i>	31
3.2.3 <i>Síntese dos compósitos de Ag₃PO₄/NiCo-MOF em diferentes proporções de massa de NiCo-MOF</i>	33
3.3 Caracterizações	33
3.4 Metodologia para ensaios fotocatalíticos.....	34
3.5 Teste de capturadores de radicais	35
3.6 Testes de inibição e morte bacteriana.....	35
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 Análise dos padrões de difração de raios-X (DRX)	37
4.1.1 <i>Análise de refinamento Rietveld</i>	39
4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF)	42
4.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG).....	43
4.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD)	45

4.5 Ensaios fotocatalíticos.....	48
4.6 Capturadores de radicais	49
4.7 Testes de inibição e morte bacteriana.....	49
CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	53
REFERÊNCIAS.....	54

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A água participa dos processos fisiológicos dos animais e das plantas, sendo fundamental para a sobrevivência, pois o transporte de nutrientes que são essenciais para o funcionamento adequado do corpo ocorre na água presente no corpo [1]. Porém, com as ações antropogênicas e as mudanças climáticas, o regime das chuvas tem sofrido mudanças, provocando alterações na disponibilidade da água em diferentes regiões do planeta. Somado a escassez, a qualidade da água é diretamente afetada pela contaminação por poluentes orgânicos persistentes [2].

A poluição das águas ocorre devido o descarte inadequado de efluentes provindo de processos industriais e consequências da urbanização, sendo os rejeitos químicos industriais e os poluentes orgânicos como: corantes, pesticidas, fertilizantes e antibióticos os principais contaminantes, que podem chegar nos rios, riachos, lagos e reservatórios por meio do descarte direto e indireto desse poluentes e até mesmo pelo processo de lixiviação ou difusão no solo [3].

Muitas doenças estão associadas à água contaminada, sendo o esgoto doméstico e hospitalar um contaminante que apresenta riscos à saúde humana e animal, pois possuem alta carga de poluentes e de microrganismos, sendo o consumo de água contaminada a principal causa de intoxicação alimentar, matando cerca de 1,8 milhões de pessoas em todo o mundo, sendo crianças e idosos os mais afetados [4, 5, 6].

O consumo elevado e inadequado dos antibióticos, muito usado para tratamento de doenças infecciosas causadas por fungos e bactérias em humanos e animais, provoca o surgimento de resistência antimicrobiana, essas medicações quando presentes no ambiente, provoca desequilíbrio na microbiota local, pois a presença de poluente orgânicos, principalmente os antibióticos, quando estão em baixas concentrações promovem a seleção das bactérias mais resistentes [7, 8, 9].

Esses riscos se agravaram com o surgimento da pandemia de COVID-19 causada pelo vírus SARS-CoV-2, pois os antibióticos foram utilizados intensivamente para tratamento de infecções secundárias, elevando a possibilidade de surgimento de bactérias multirresistentes aos antibióticos, que será responsável pelas principais causa de mortes em todo o mundo [10]. A seleção forçada de estirpes resistentes reduz a eficácia terapêutica dos antibióticos já utilizado comercialmente, sendo necessário o desenvolvimento de novos medicamentos, pois ao adquirir resistências aos antibióticos usados, aumenta o risco de surgimento de doenças intratáveis [11].

Como os métodos tradicionais de tratamento de água não são capazes de depurar completamente os poluentes orgânicos presentes na água, pois se baseiam, em processos físicos convencionais de retenção de partículas, é necessário a utilização de métodos associativos e o desenvolvimento de novos materiais capazes de realizar a depuração da água contaminada de forma completa [12].

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são excelentes métodos para a degradação de poluentes orgânicos, pois apresentam forte capacidade de oxidação [13, 14, 15]. Dentre os POAs, destaca-se a Fotocatálise heterogênea, que utiliza semicondutores ativados por luz ultravioleta (UV) ou visível (Vis) para a formação de espécies químicas reativas capazes de destruir moléculas orgânicas [16, 17, 18].

O Fosfato de Prata (Ag_3PO_4) é um semicondutor com excelentes propriedades photocatalíticas e antimicrobiana [19, 20]. Sendo eficiente no tratamento de água contaminada por substâncias orgânicas e microrganismos patogênicos, como fungos e bactérias [21, 22]. Podendo ser utilizado como agente antimicrobiano, devido a sua capacidade formar Espécies Reativas de Oxigênio (ERO) que reagem com a membrana do patógeno provocando sua ruptura [23]. No entanto, o Ag_3PO_4 sofre fotocorrosão, liberando íons de prata, o que reduz significativamente sua atividade photocatalítica ao longo do tempo [24, 25, 26]. Uma forma de evitar esse efeito indesejado é combiná-lo com outros materiais de forma a minimizar a fotorredução da prata e a recombinação de cargas [27, 28].

Dentre os materiais que podem formar compósitos com semicondutores com propriedades photocatalíticas melhoradas, as redes organometálicas, conhecidas como *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) tem ganhado atenção [29]. Estes materiais possuem uma estrutura híbrida formada por moléculas orgânicas conectadas por átomos metálicos, podendo apresentar diferentes geometrias, dependendo do ligante usado. Além disso, é possível obter estruturas bidimensionais, denominadas de

nanofolhas ultrafina de MOFs (UMOFNs), a partir da esfoliação dos MOFs [30, 31, 32].

As nano folhas de MOF, podem apresentar uma melhor atividade adsorptiva e catalítica devido a sua maior área superficial, essas estruturas apresentam maior resposta catalítica quando ativada por luz, pressão ou corrente elétrica [33, 34, 35, 36, 37, 38]. Os MOFs absorvem luz apenas em comprimento de onda do UV, bem como possui baixa separação efetiva dos portadores de carga fotoinduzidos devido a um alto valor de Energia *band gap*. Além disso, a maioria dos MOFs são instáveis em água pois as moléculas de água alteram a ligação de coordenação metal-orgânica para ligação de coordenação metal-água. Assim, torna-se interessante a introdução de outros materiais altamente condutores, sensíveis à luz visível e mecanicamente estáveis como photocatalisadores para resolver as limitações acima mencionadas dos MOFs, a exemplo da incorporação de Ag_3PO_4 para formação de compósito, como demonstrado nas pesquisas de Kusutaki e colaboradores (2018) [39] e Liang e colaboradores (2019) [40].

O Ag_3PO_4 apresenta uma Energia *band gap* em torno de 2,4 eV, e absorve energia luminosa em comprimentos de onda menores que 530 nm [41, 42]. Nesse sentido, a utilização de reatores com fonte de luz promovida por Diodo Emissor de Luz (LED) representa menor consumo energético, comparado aos reatores convencionais [43, 44]. A luz branca proveniente do LED é uma composição das cores Azul, Verde e Vermelho, emitindo radiação dentro do intervalo da luz visível com comprimentos de onda com intensidade máxima em 460 nm para cor azul, 500 nm para cor verde e 625 nm para cor vermelha [45, 46].

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Sintetizar Ag_3PO_4 e rede metal-orgânica de Níquel e Cobalto e preparar compósitos de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiCo-MOF}$ com diferentes proporções, para avaliar suas propriedades photocatalíticas e bactericidas com exposição de luz proveniente de LED branco.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar fosfato de prata por rota de controle cinético para obtenção de cristais com morfologia tetraédrica;
- Realizar síntese de NiCo-MOF por ultrasonicação para obtenção de estruturas com morfologia de nanofolhas;
- Produzir compósitos a partir dos materiais puros para realização de testes photocatalíticos e bactericidas;
- Realizar caracterização estrutural e morfológica para confirmação da composição e características dos materiais;
- Determinar por meio de testes photocatalíticos qual material sintetizado apresenta maior atividade photocatalítica;
- Realizar testes de susceptibilidade microbiológica na ausência e presença de luz LED branca contra as bactérias *Staphylococcus Aureus* e *Escherichia coli*.
- Verificar em quais concentrações ocorre maior efeito inibitório ou de morte bacteriana para determinar as condições ideais.

Capítulo 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 A poluição da água e suas consequências

A elevada contaminação das águas afeta negativamente a saúde dos seres vivos que necessitam da água para sobreviver, pois a água é fundamental para que as reações bioquímicas ocorram no corpo, auxilia na reação de digestão, controle da temperatura corporal, excreção e transporte de nutrientes pelo corpo [47, 48].

Além do risco à saúde, a poluição das águas torna mais caro o processo de tratamento da água, pois é necessário investimento de alto custo para realizar o tratamento, o que torna caro o acesso ao consumidor, principalmente os mais pobres, que se veem obrigados a consumir água imprópria por não haver outra alternativa, visto que é necessário consumir água diariamente para manutenção das funções vitais do corpo [49].

A poluição das águas atinge facilmente a sociedade, podendo atingir grandes proporções, pois muitos contaminantes são solúveis o que facilita a permeação em diferentes ambientes [50, 51], há também poluentes que devido sua autodegradação, são quebrados em partículas menores, facilitando seu transporte por arraste [52, 53]. Além da constante contaminação da água superficial e subterrânea que ocorre desde a revolução industrial, provocada pelos grandes aglomerados urbanos, a escassez da água, é uma consequência grave das mudanças climáticas, causada pelas mudanças no regime das chuvas, decorrente dos eventos climáticos naturais e antropogênicos como desmatamento, que restringirá o acesso a água potável [54, 55].

Se por um lado a escassez provoca falta de água, as enchentes provocadas pela mudança de rota das chuvas, causam danos ambientais e perdas econômicas, além de espalhar lixo contaminado e microrganismos patogênicos, capazes de provocar graves infecções [56]. O consumo de água imprópria pode provocar uma variedade de doenças, pois são inúmeras as fontes de poluição da água, estima-se que 80% dos efluentes industriais são descartados no ambiente, somados ao lixo e

esgoto doméstico, comercial e hospitalar que são lançados no meio ambiente sem tratamento adequado, e seu consumo será a responsável pela morte de 3,4 milhões de pessoas [54].

A presença de contaminantes presentes na água pode facilitar ou dificultar a difusão de outros contaminantes pois ocorre a alteração das propriedades físico-químicas da água como pH, a exemplo do Arsênio, o acúmulo da matéria orgânica em águas subterrânea rasa, reduzindo da mobilidade devida a formação de complexos [57]. A poluição da água pode causar bioacumulação em animais aquáticos e seus predadores, sendo um fator de risco à saúde humana, devido à presença dessas substâncias em todos níveis os tróficos [58].

A presença de poluentes orgânicos coloridos, como os corantes podem causar danos aos ecossistemas, o tingimento das águas por corantes, sejam provenientes da indústria têxtil, gráficas e alimentícia, provoca a redução da penetração da luz solar na água, reduzindo a atividade fotossintética da flora aquática, além de possuir em sua estrutura a presença de anéis aromáticos com efeitos tóxicos ao ambiente [59].

Um dos contaminante de grande importância, são os antibióticos, que são usados intensivamente para tratamento de infecções bacteriana. Tanto a presença de antibióticos ou seus metabólicos secundários quando excretados pela urina ou fezes, podem atingir copos d'água facilmente devido à alta mobilidade dessas moléculas, além de não serem completamente excretados ou metabolizados, a bioacumulação de antibióticos em alimentos de origem animal pode promover resistência bacteriana, devido a ingestão desses resíduos pois não são eliminados nos processos de conservação [60].

Muitas fazendas de animais para consumo humano, usam grandes quantidades de antibióticos para tratamento, prevenção e crescimento animal, visando o aumento da produtividade, resultando no surgimento de bactérias resistentes [61]. Outro fator de grande preocupação é o elevado uso de antibióticos durante a pandemia de Covid 19, para tratamento da doença e principalmente das infecções secundárias, sendo necessário a degradação urgente desses princípios ativos presentes na água [62].

2.1.1 Resistência microbiana causada pela poluição por antibióticos

O uso descontrolado de antibióticos contribui para o surgimento de bactérias multirresistentes, seja por indicação inadequada ou mal-uso, por não seguir o cronograma do tratamento [63]. O que se agravou devido o surgimento da Covid-19, muitas pessoas apresentaram quadro de saúde delicado, e o desconhecimento das consequências da infecção levaram a utilização de antibióticos como medicamento de primeira escolha e para tratamento de infecções secundárias. Facilitando o surgimento de bactérias com múltiplas resistências nos hospitais, pois não havia o controle e monitoramento dos antibióticos utilizados [64].

A resistência bacteriana aos antibióticos já utilizados comercialmente representa grande risco, pois torna-se necessário novos investimentos para o desenvolvimento de medicamentos mais eficaz no tratamento de infecções, fragilizando o sistema de saúde pública [65].

A exemplo das bactérias *Escherichia coli* (*E. coli*), *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) e *Klebsiella pneumoniae* (*K. pneumonia*), que não raramente tem sido noticiados casos de morte por complicações de infecções de estirpes multirresistentes, de modo geral, as bactérias podem adentrar o corpo humano e animal através de alimentos, água, superfícies e objetos contaminados ou pela interação com organismos vivos infectados, podendo causar várias infecções que podem incapacitar ou até mesmo matar uma pessoa [66].

A resistência microbiana surge principalmente da interação com resíduos de antibióticos, o que causa pressão sob as bactérias que já possuem naturalmente algum tipo de resistência, essas bactérias se multiplicam descontroladamente por não haver competição entre as estirpes mais sensíveis, e até mesmo transmite seu material genético para outras bactérias [67, 68].

2.2 Tratamento da água

Com as intensas atividades humanas e mudanças climáticas, a demanda por água é impactada [69]. Atualmente o processo de tratamento de água, é baseado em processos de separação por adsorção, coagulação e retenção de partículas, apenas transferindo alguns resíduos em suspensão para fase sólida, ou seja, no final do processo também são formados resíduos que precisam ser novamente tratados. O

Processo Oxidativo Avançado, é um método de tratamento de água contaminada muito eficiente, pois seu princípio é baseado na geração de Espécies Reativa de Oxigênio *in situ* capaz de provocar a degradação completa dos compostos orgânicos, reduzindo-os a CO₂ e água [70].

Dentre as POAs, a Fotocatálise torna-se uma opção poderosa, pois seu funcionamento se baseia na produção de radicais fotogerados na interface de um semicondutor quando excitado por luz, formando o par elétrons/buraco devido a transferência de elétrons da Banda de Valência (BV) para a Banda de Condução (BC), dessa forma os elétrons e buracos ficam disponíveis para formar radicais [71].

A reação photocatalítica em um semicondutor inclui as seguintes etapas: I) absorção de luz ($h\nu$) pelo semicondutor, quando a luz incide sobre o material, os elétrons são excitados da banda de valência (BV) preenchida para a banda de condução vazia (BC), o fóton absorvido deve ter energia igual ou maior que o *band gap* do catalisador; II) formação de pares elétron-buraco fotogerados, sendo buracos no BV e elétrons no BC; III) migração e recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados; e IV) ocorrência de reações redox na superfície do semicondutor, ocasionando na formação de radicais, que atuam como agente oxidante, que oxidará os poluentes orgânicos adsorvidos na superfície catalítica [71,72]. A representação esquemática do mecanismo de fotocatálise está descrita na Figura 2.1.

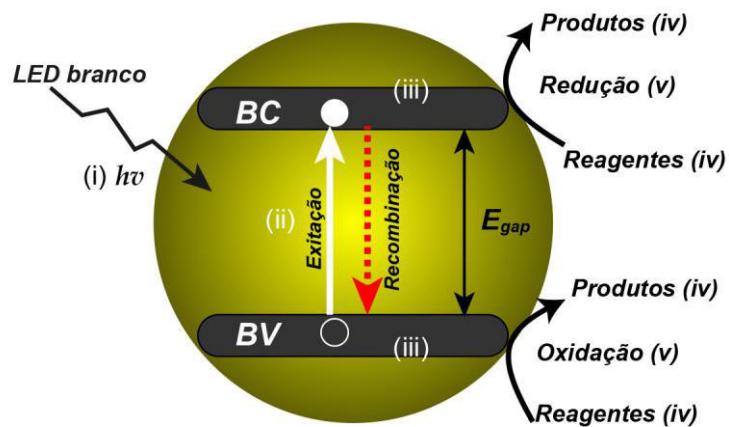


Figura 2.1. Representação esquemática do mecanismo de fotocatálise. Fonte: Adaptado [72]

Nesse sentido a Fotocatálise heterogênea é um método que pode somar aos métodos convencionais para o tratamento adequado da água contaminada, seja por

poluentes orgânicos ou microrganismos, visto que o aumento do número de casos de mortalidade em decorrência de infecções por bactérias resistentes é cada vez mais comum, sendo necessário o desenvolvimento de materiais capazes de mitigar a proliferação desses microrganismos [73, 74].

2.3 Fosfato de prata

O Ag_3PO_4 é um óxido semicondutor constituído por Ag coordenados aos oxigênios dos *clusters* de PO_4 , que apresenta estrutura cristalina Cúbica de Corpo Centrado (CCC), resultando em tetraedros de AgO_4 distorcidos e tetraedros de PO_4 sem distorções (Figura 2.2), possuindo cor amarela e baixa solubilidade [75].

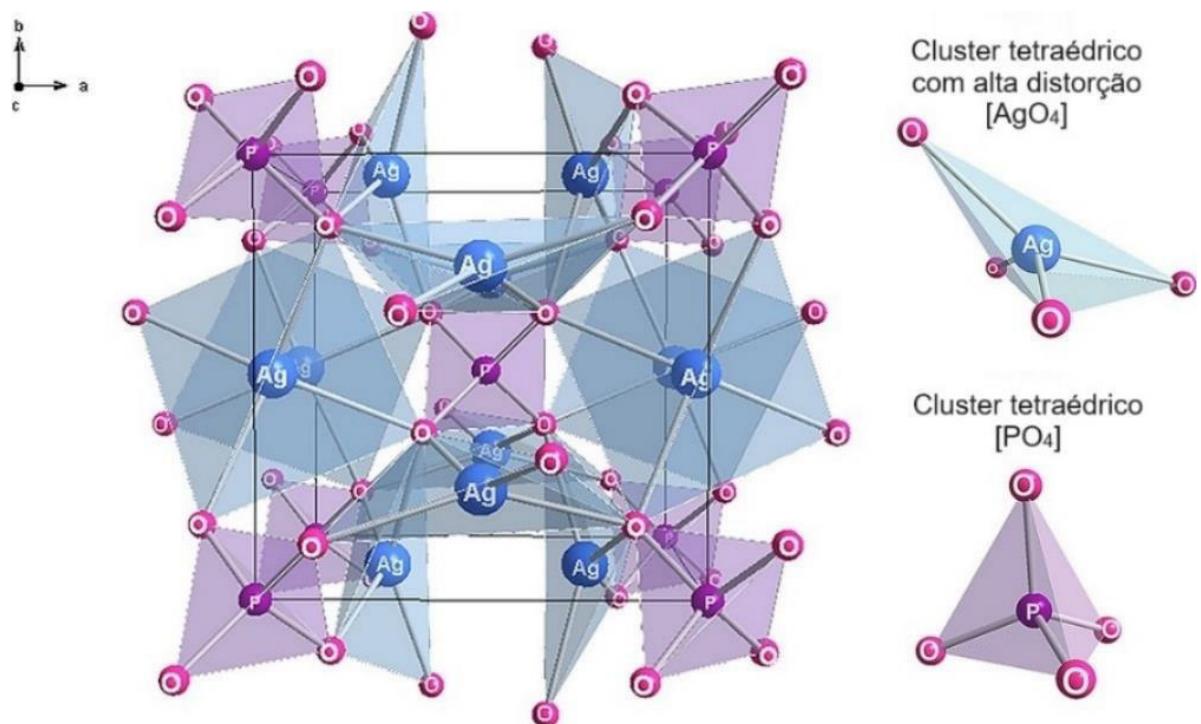


Figura 2.2. Estrutura cristalina do Ag_3PO_4 . Fonte: Adaptado [76].

Apresenta alto desempenho oxidativo, com energia de *band gap* de aproximadamente 2,4 eV e faixa de absorção óptica de 530 nm. E tem atraído atenção devido às suas fortes propriedades photocatalíticas pois é ativado em comprimentos de ondas dentro da faixa de luz visível, atuando na evolução de oxigênio, na degradação de moléculas orgânicas como corantes e na morte bacteriana devido a presença de

prata em sua estrutura, e principalmente pela formação de espécies reativas de oxigênio sob irradiação de luz [77].

Materiais com diferentes morfologias apresentam diferentes propriedades. No caso do Ag_3PO_4 essas propriedades refletem diretamente no desempenho da Fotocatálise, seja de poluentes ou na morte de microrganismos [78]. Uma forma de obter morfologias diferentes é a utilização de precursores e solventes diferentes na síntese, modificação da temperatura, pressão e tempo de reação para que ocorra crescimento dos cristais, seja na forma de cúbico, tetraedro, tetrápode, esférico, trisoctaédrico, tetrápode altamente ramificado, poliedros e irregular conforme ilustrado na Figura 2.3 [79, 80].



Figura 2.3. Diferentes morfologias dos cristais de Ag_3PO_4 . Fonte: Adaptado [79, 80].

A exemplo do trabalho realizado por Oliveira e colaboradores em 2021, em que foi feito testes microbiológicos do Ag_3PO_4 com morfologia esférica irregular, a atividade antifúngica com melhor resultado foi do material com testes realizados sob irradiação de luz proveniente de Diodos Emissores de Luz (LED) com comprimento de onda de 455 nm, com Concentração Mínima Inibitória (CIM) de 2.000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ na ausência de luz e 250 $\mu\text{g}/\text{mL}$ na presença de luz [81].

Em sua forma tetraédrica o fosfato de prata apresenta maior movimentação quando exposto à luz. Essa maior capacidade de movimentação também refletiu numa melhor atividade anti-biofilme de bactérias, podendo ser aplicado em carias etapas de processamento de alimento, como na indústria de laticínios [82]. Apesar de ser um excelente fotocatalisador responsivo à luz visível, de alta eficiência quântica, a fotocorrosão reduz significativamente a atividade fotocatalítica, sendo necessário adotar medidas para mitigar a fotocorrosão do Ag_3PO_4 [83, 84].

O Ag_3PO_4 é um material muito utilizado em aplicações ambientais, porém, devido a sua limitação torna-se necessário produzir catalisadores aprimorados para

torná-lo fotoestável. Uma maneira para superar as limitações e melhorar as propriedades é a formação de heterojunções utilizando outros materiais [85].

2.4 Redes metal-orgânicas

O *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) é um material híbrido que apresenta em sua estrutura *clusters* inorgânico (unidades secundárias de construção – SBU) conectados por ligantes orgânicos. Para formar estruturas cristalinas, os MOF são materiais versáteis, capazes de apresentar estruturas diferentes de acordo com os SBU utilizados e os ligantes, podendo formar redes tridimensionais porosos, bidimensionais e unidimensional, também sendo conhecidos como polímeros de coordenação [86, 87].

As redes metal-orgânicas bimetálicas bidimensionais apresentam maior área superficial, facilidade para que ocorra a migração de elétrons, exposição dos centros metálicos [88]. Devido a sua alta capacidade adsorptiva, diferentes tipos de MOFs são utilizados para remoção de corantes e outros poluentes presente na água [89].

Os MOFs são obtidos por meio de rotas de sínteses diferentes, e cada rota adotada pode influenciar nas propriedades do material obtido, como porosidade, tamanho, morfologia, área superficial. Refletindo nas aplicações na indústria química, como catálise, adsorção, armazenamento e separação de gás, conversão e armazenamento de energia, eletrônica, detecção, até biomedicina [90].

A utilização de compósitos que combinam as propriedades de rede metal-orgânicas e fosfato de prata para remoção de microrganismos e utilização na fotocatálise é discutida em trabalhos já publicados. A utilização de outros tipos de materiais tem o objetivo de aprimorar a atividade catalítica na degradação de poluentes, e na melhoria da estabilidade, outro aspecto importante para os photocatalisadores é a possibilidade de recuperação da solução aquosa após a reação photocatalítica [91].

A fotocatálise heterogênea, que utiliza semicondutores, é uma tecnologia promissora devido à sua capacidade de usar luz para promover a degradação de substâncias nocivas. Essa técnica tem um enorme potencial para resolver problemas energéticos e ambientais, sendo particularmente útil no tratamento de esgoto. Os photocatalisadores semicondutores, como o TiO₂, são ativados por energia UV. No entanto, a energia UV representa apenas 4% da energia emitida pela luz solar.

Portanto, é interessante explorar o uso de comprimentos de onda na faixa do visível, que possuem menor energia associada. Isso permitiria uma utilização mais eficiente da luz solar, ampliando o alcance e a eficácia da fotocatálise [92].

Para superar as limitações do Ag_3PO_4 , são desenvolvidos compósitos que buscam melhorar suas propriedades fotocatalíticas. Uma das estratégias é aprimorar a separação de carga dos pares de elétrons e buracos, o que pode aumentar a eficiência do processo fotocatalítico. Um exemplo disso é o compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{UMOFNs}$, cuja atividade fotocatalítica aprimorada foi relatada por Liang e colaboradores em 2018. Obtendo um melhor rendimento na degradação do Bisfenol no compósito com 5% de massa de UMOFNs. Isso sugere que a incorporação de UMOFNs pode ser uma abordagem eficaz para melhorar o desempenho fotocatalítico do Ag_3PO_4 [93, 94].

Capítulo 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Reagentes

Nitrato de prata, 99% (Sigma Aldrich); Etanol, 99% (Dinâmica); Ácido fosfórico, 85% (Vetec); p-Benzoquinona, 98% (Dinâminca); Nitrato de Cobalto Hexahidratado, 99% (Sigma Aldrich), Nitrato de Níquel Hexahidratado, 98% (Dinâmica); N,N-Dimetilformamida, 98% (Dinâmica); Ácido tereftálico, 98% (Sigma Aldrich); Trietilamina, 98% (Dinâmica); Oxalato de Amônio, (Dinâmica), todos os reagentes utilizados apresentam grau analítico e portanto não sofreram purificação adicional.

3.2 Síntese dos materiais

3.2.1 Síntese dos cristais de fosfato de prata

O fosfato de prata (Ag_3PO_4) foi sintetizado dissolvendo inicialmente 3,0 mmol de Nitrato de prata (AgNO_3) em 50 mL de Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) com ajuda do ultrassom. Em seguida, sob agitação constante, 1,0 mmol de Ácido fosfórico (H_3PO_4) foi adicionado a 50 mL de Etanol. Protegido da luz, a solução de AgNO_3 /Etanol foi transferida lentamente para a solução de H_3PO_4 /Etanol, mantendo-a sob agitação constante à 50 °C, por 1 hora. Por fim, o precipitado foi centrifugado e lavado com álcool e água deionizada por 5 vezes e seco à 70 °C por 24 horas (Figura 3.1) [95].

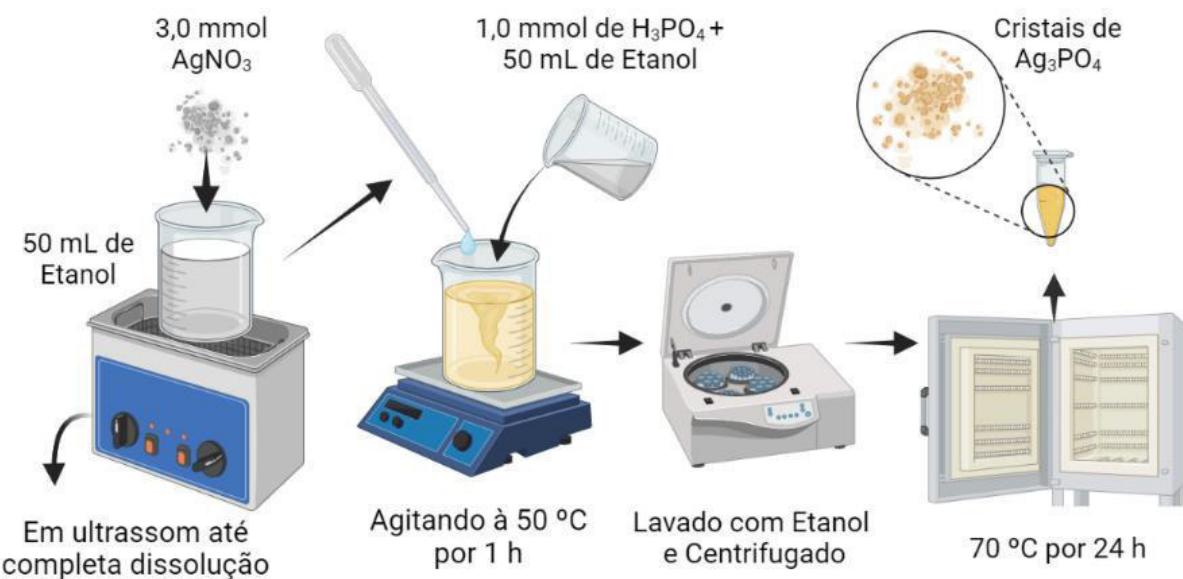


Figura 3.1. Fluxograma de síntese dos cristais de Ag₃PO₄.

3.2.2 Síntese das folhas de redes metal-orgânicas de NiCo

As folhas de redes metal-orgânicas de NiCo (NiCo-MOF) foram preparadas misturando inicialmente 32 mL de N,N-Dimetilformamida (HCON(CH₃)₂) à 2 mL de Álcool Etílico Absoluto (C₂H₅OH) e 2 mL de Água deionizada (H₂O) em ultrassom por 10 min. Em seguida, foi adicionado 0,75 mmol de Ácido Tereftálico (C₆H₄(COOH)₂) à solução anterior e dispersado em ultrassom por mais 10 min, após a dispersão, 0,375 mmol de Nitrato de Cobalto (Co(NO₃)₂.6H₂O) e 0,375 mmol de Nitrato de Níquel (Ni(NO₃)₂.6H₂O) foram adicionados e dissolvidos novamente em ultrassom.

Após dissolução dos sais, foi adicionado 0,8 mL de Trietilamina (N(CH₂CH₃)₃), e agitado vigorosamente por 5 min, e mantido por 8 horas em banho ultrassônico (Figura 3.2). Após o período de reação, o precipitado obtido foi centrifugado, lavado com Etanol e seco a 70 °C por 24h. Por fim, 200 mg do pó seco obtido, foi adicionado a 50 mL de Álcool Etílico Absoluto (C₂H₅OH) e mantido em banho ultrassônico por 6h, a suspensão obtida foi centrifugada e seca a 70°C por 24h (Figura 3.3) [93, 28].

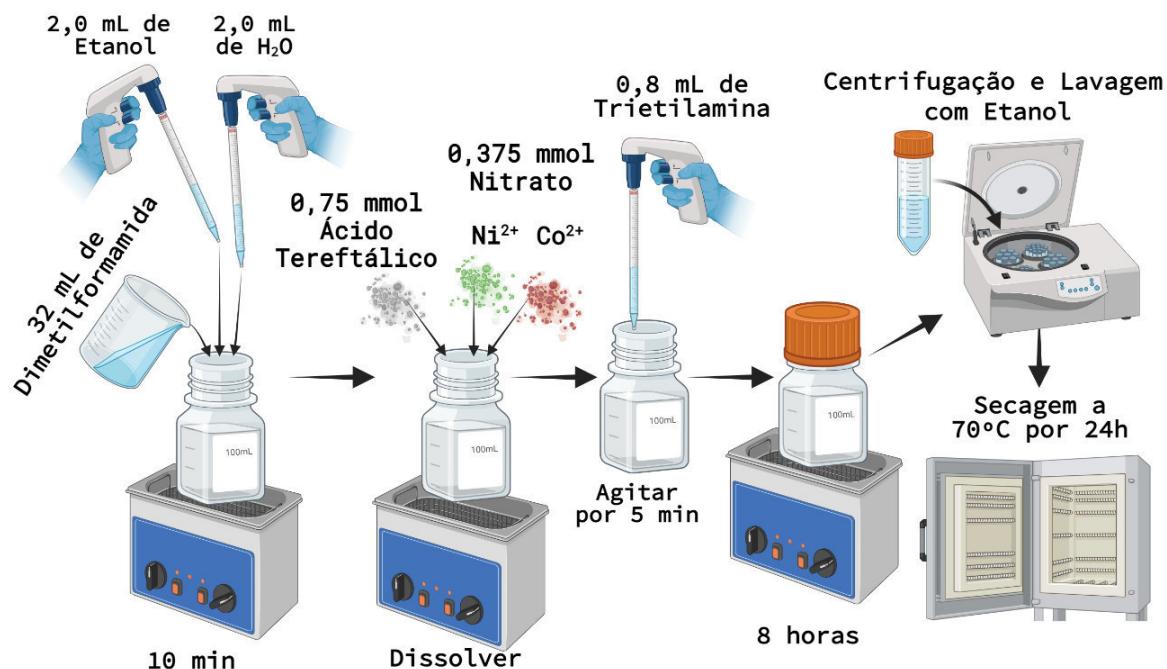


Figura 3.2. Fluxograma da síntese das folhas de redes metal-orgânicas de NiCo.

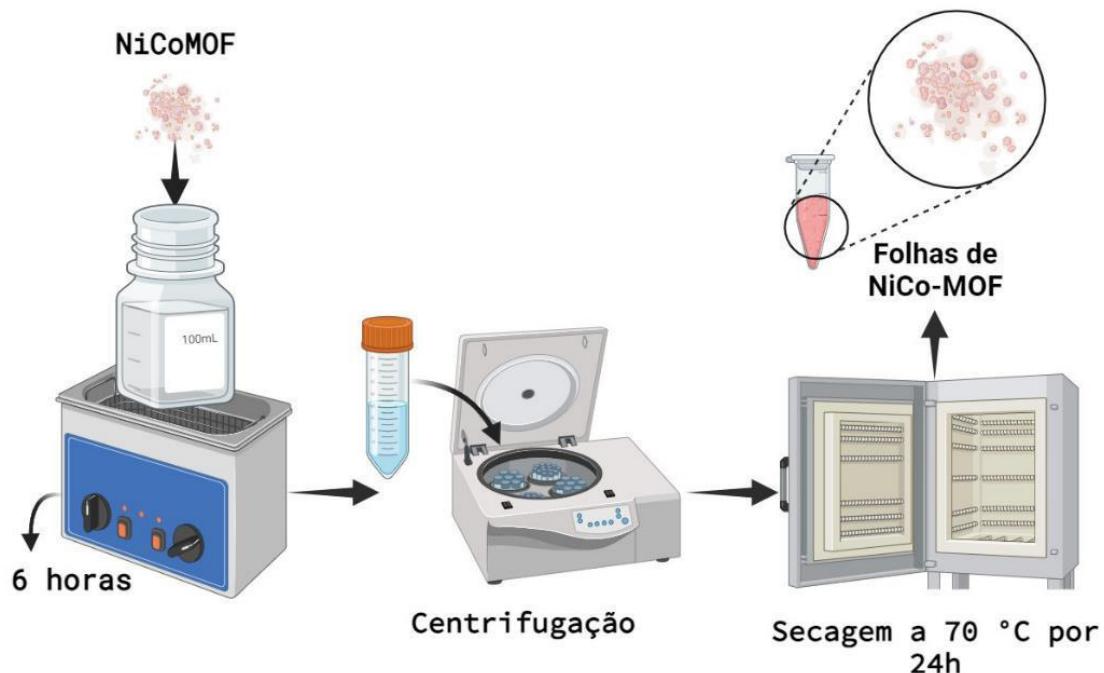


Figura 3.3. Fluxograma da esfoliação das folhas de redes metal-orgânicas de NiCo.

3.2.3 Síntese dos compósitos de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiCo-MOF}$ em diferentes proporções de massa de NiCo-MOF

Os compósitos foram sintetizados, dispersando 200 mg de Ag_3PO_4 em 50 mL de Etanol, e adicionando na solução 5, 10 e 20% da massa de NiCo-MOF. Cada solução das misturas foi dispersada em ultrassom por 1 hora e mantida em agitação constante por 24 horas, sob proteção da luz, o precipitado obtido foi centrifugado e seco em estufa a 70°C por 24 horas (Figura 3.4) [39].

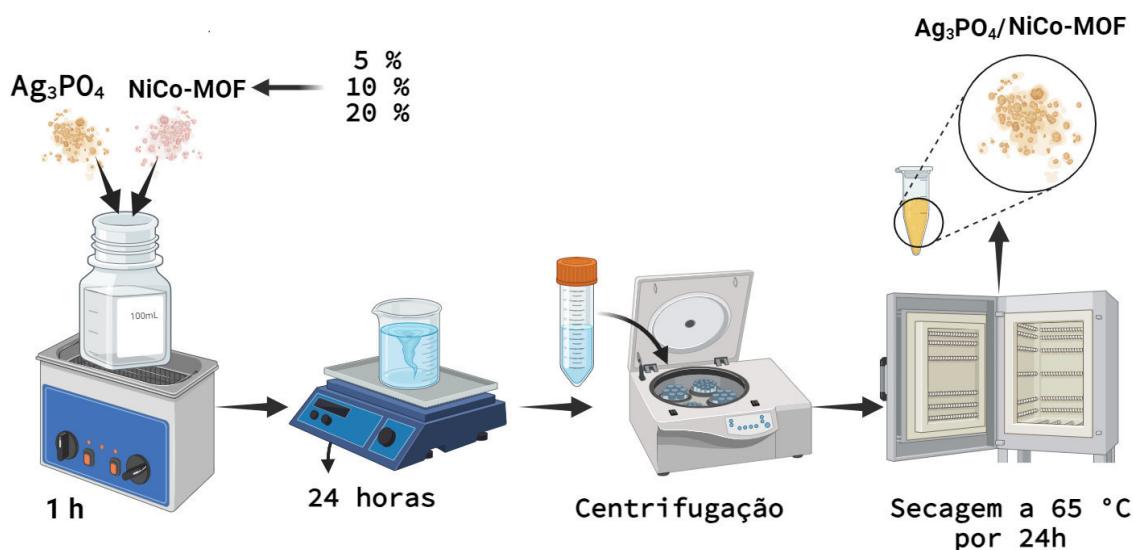


Figura 3.4. Síntese dos compósitos de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiCo-MOF}$ em diferentes proporções de massa de NiCo-MOF.

3.3 Caracterizações

O padrão de difração de raios-x das amostras, foi obtido em um difratômetro Shimadzu, modelo LabX XRD-6000, com um detector por contagem de cintilação e fonte de radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), operando a 40,0 kV e 30,0 mA, a varredura foi realizada de 2θ no intervalo de 10 a 110 °, com uma velocidade de 2°/min, a amostra foi desaglomerada e inserida em um porta-amostra de vidro. A Energia de *Band gap* (E_{gap}) foi estimada por análises de Reflectância Difusa em um espectrofotômetro UV-vis Shimadzu UV2600 com módulo de sólidos, com varredura realizada no intervalo de 200 a 800 nm, utilizando o Sulfato de Bário (BaSO_4) como referência, os valores de E_{gap} foram calculados pela equação de Kubelka–Munk modificada. As análises de Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF), foram feitas no espectrofotômetro Shimadzu modelo IRPrestige-21, o KBr, utilizado como

referência, foi seco a 100 °C, as leituras foram feitas no intervalo de 400 a 2000 cm⁻¹, com resolução de 1,0 cm e 100 varreduras. As morfologias dos cristais sintetizados foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV - FEG) modelo *Supra 35 VP*, Carl Zeiss, operando a 5 kV.

3.4 Metodologia para ensaios fotocatalíticos

Os testes de degradação do corante Rodamina B (RhB) foram feitos adicionando 50 mg do catalisador à 50 mL da solução de corante com concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L, sob agitação constante durante todo o processo. A solução de RhB foi deixada no escuro durante 30 minutos para atingir o equilíbrio de adsorção e dessorção, sendo recolhidas alíquotas de 3 mL, nos tempos 0, 15 e 30 minutos, ao ser irradiado foram retiradas as alíquotas nos tempos 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. A solução foi irradiada por uma fonte de luz composta por 48 LEDs brancos dispostos cilindricamente em um ângulo de 15 em 15 graus (Figura 3.5).

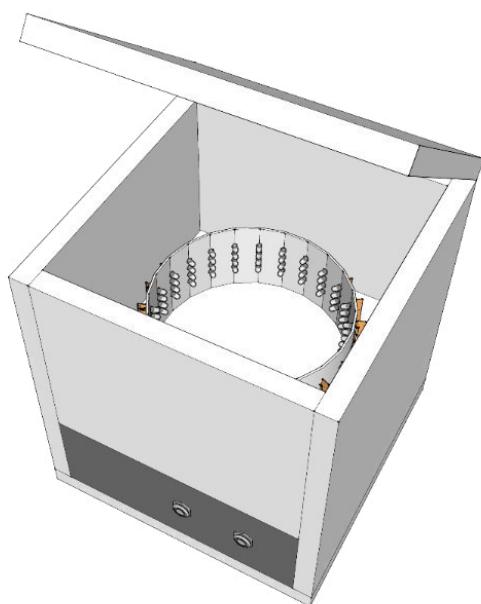


Figura 3.5. Caixa com reator cilíndrico para ensaios fotocatalíticos

As alíquotas foram centrifugadas por 10 minutos e analisadas em espectrofotômetro Agilent Cary 60, na faixa de 450 a 650 nm. A porcentagem de conversão foi determinada utilizando-se a Equação 1, onde Abs_0 é a absorbância

inicial da solução do corante, e Abs é a absorbância de cada alíquota retirada da solução em cada tempo de irradiação luminosa [96].

$$\eta\% = \left(1 - \frac{Abs}{Abs_0}\right)100 \quad \text{Eq. 1}$$

3.5 Teste de capturadores de radicais

Para identificar as espécies reativas que participam na reação, foram realizados testes semelhantes ao fotocatalítico com cada sequestrador separadamente, utilizando o nitrato de prata (AgNO_3) como sequestrador de electróns (e^-), p-Benzoquinona ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) como sequestrador de radicais superóxido ($\text{O}^{\cdot-}_2$), Álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) para sequestrar radicais hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) e Oxalato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) como sequestrador de buracos (h^+) [97].

3.6 Testes de inibição e morte bacteriana

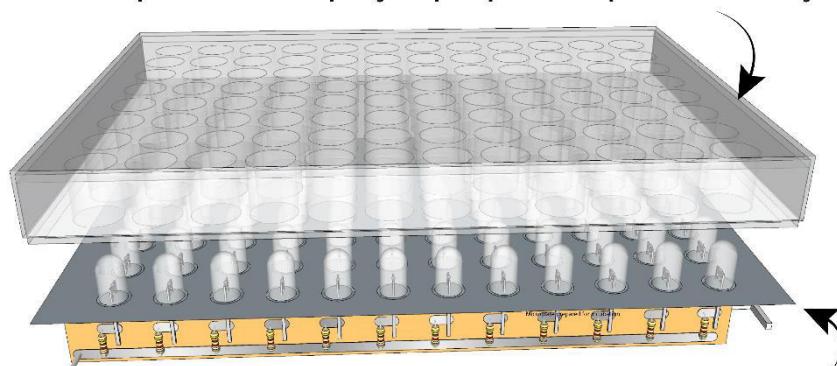
Os testes de inibição bacteriana foram adaptados de acordo com metodologia BrCast (2023) [98] utilizando duas bactérias, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 (gram-positivo) e *Escherichia coli* ATCC 25922 (gram-negativo), pré-incubadas em meio de cultura Agar Mueller Hinton por 24 horas. A suspensão bacteriana foi feita em solução salina 0,85% estéril, ajustando a turbidez com o auxílio de um espectrofotômetro Agilent Cary 60 UV-Vis, até atingir a absorbância entre 0,08 a 0,13 em 625 nm, correspondente a escala 0,5 de McFarland ($\approx 1,5 \times 10^8$ UFC/mL).

Em caldo *Brain Heart Infusion* (BHI) 10% foi preparado uma solução com concentração bacteriana de aproximadamente 10^6 UFC/mL. Posteriormente, 100 μL de caldo BHI com a bactéria foi inserida em cada poço da microplaca, sendo a última linha dos poços destinada para realização do controle do caldo, da bactéria e de cada substância testada. Os testes foram realizados em triplicata, adicionando na primeira linha dos poços da microplaca, 100 μL da suspensão da amostra na concentração de 2048 $\mu\text{g}/\text{mL}$, homogeneizando 10 vezes com a micropipeta. A partir do primeiro poço com concentração ($[] = 1024 \mu\text{g}/\text{mL}$), foi iniciado a diluição seriada, retirando 100 μL da primeira linha para linha seguinte. Obtendo as concentrações de 1024, 512, 256, 128, 64, 32 e 16 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

A microplaca preparada foi incubada a 37 °C em estufa bacteriológica por 24 horas. Considerou-se como Concentração Inibitória Mínima (CIM), ou seja, a mínima concentração que impede as bactérias de se reproduzir, a primeira concentração onde não ocorreu turvação do meio. Para determinação da Concentração Bactericida Mínima (CBM), ou seja, a concentração que causa a morte das bactérias, foi mergulhada uma alça em cada poço da linha que apresentou valor de CIM, e semeadas em meio Ágar Mueller-Hinton para observar seu crescimento. Esse processo foi realizado nas duas concentrações acima, sendo posteriormente incubado a 37 °C em estufa bacteriológica por 24 horas.

O teste foi repetido em outro momento, sendo incubado sob irradiação de fonte de luz constituída por 96 LEDs brancos de alto brilho de topo esférico. Com o auxílio do Radiômetro (Instrutherm MES-100) os LEDs foram ajustados com fluxo luminoso de 3 W.m², distribuído de forma que cada poço fosse irradiado por um LED, conforme ilustrado na Figura 3.5 a seguir.

Microplaca de 96 poços preparada para incubação



Reator de matriz WLED para testes com luz em microplacas de 96 poços

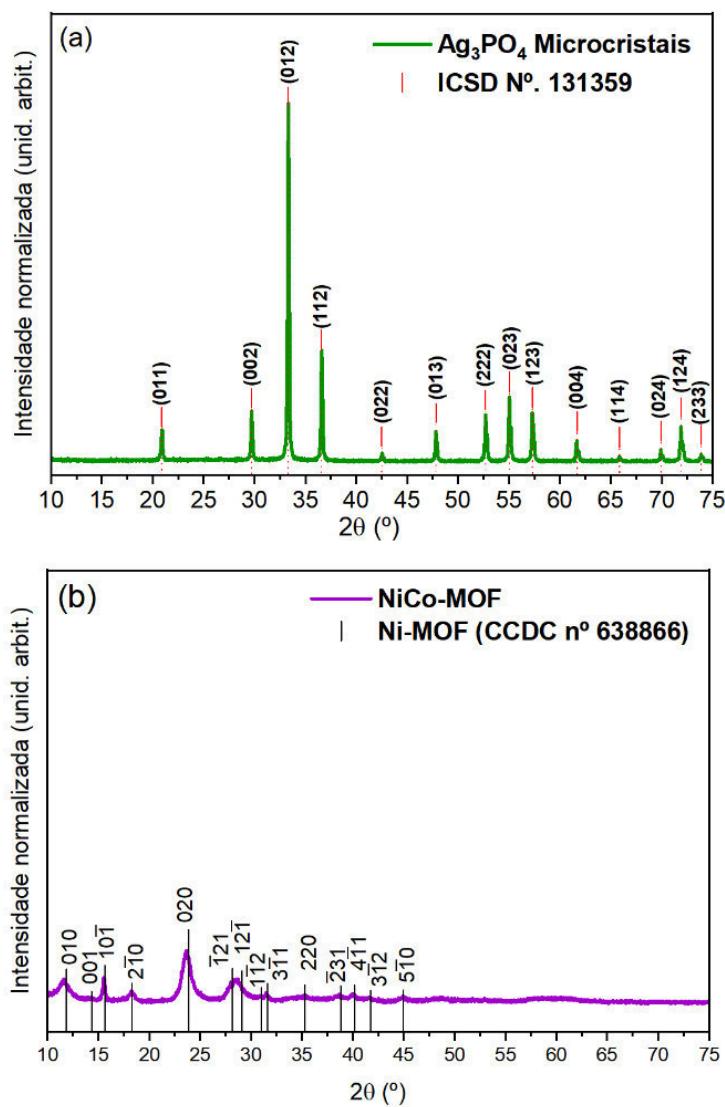
Figura 3.6. Reator de LED para teste de inibição em microplaca.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise dos padrões de difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificar o grau de ordem e desordem de longo alcance na rede, fases, planos de rede, índices de Miller e indexação dos tipos de estrutura cristalina presentes nas amostras. Os padrões de DRX para Ag_3PO_4 , NiCo-MOF, e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiCo-MOF}$ são mostrados nas Figura 4.1 (a-c).



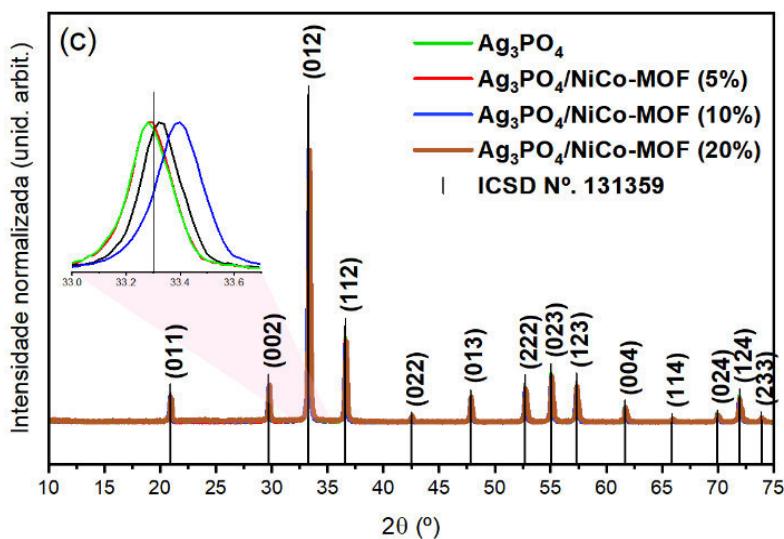


Figura 4.1. Padrão de difração das amostras de Ag_3PO_4 (a), NiCo-MOF (b) e compósitos $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiCo-MOF}$ em diferentes proporções mássicas de NiCo-MOF (a parte interior mostra o zoom para o deslocamento dos compósitos).

Uma análise com detalhes dos padrões de DRX usando o software Match! versão 3.15 para Windows® 11 (64 bits) é apresentada na Figura 4.1(a). Esta análise indica que esta amostra tem picos de difração bem definidos, o que confirma uma ordem estrutural de longo alcance e uma boa cristalinidade com uma única fase. Os picos estreitos de DRX sugerem a presença de cristais à microescala e monofásicos para fosfato de prata com fórmula molecular como Ag_3PO_4 e exibem picos de difração bem indexados para uma estrutura cúbica, com um grupo espacial $P\bar{4}3n$, No. 218 nas tabelas internacionais de cristalografia, e grupo de pontos de simetria Td , em boa concordância com o padrão *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e indexado com o *Crystallographic Information File* (CIF) No. 131359 [99a].

No difratograma do NiCo-MOF, apresentado na Figura 4.1(b), é possível identificar a presença de duas fases cristalinas, sendo a fase maioritária correspondente ao Ni-MOF, com grupo espacial $P\bar{1}$ e grupo de pontos de simetria Ci em boa concordância com a norma do *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) e indexada com o CIF nº 638866 [100]. Os demais picos correspondem à segunda fase, associada ao Co-MOF, conforme descrito por Liang e colaboradores em 2019 [40].

No padrão de DRX para $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiCo-MOF}$, mostrado na Figura 4.1(c), foram identificados os planos pertencentes ao Ag_3PO_4 , porém, não foi possível identificar os

planos correspondentes ao NiCo-MOF devido à baixa intensidade de difração do material orgânico, no entanto, observa-se deslocamento dos planos do Ag₃PO₄, indicando uma mudança nos parâmetros de rede e interação entre as estruturas [101, 102].

4.1.1 Análise de refinamento Rietveld

O refinamento e indexação do cristal foram realizados para confirmar que os cristais puros de Ag₃PO₄ apresentam a estrutura cúbica. O método de refinamento Rietveld foi aplicado para estimar as posições atômicas, os parâmetros da rede e o volume da célula unitária dos microcristais de Ag₃PO₄. Os resultados qualitativos e quantitativos foram realizados por análise estrutural através da metodologia de refinamento de Rietveld através do software GSAS-II [103], utilizando a base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) do *Crystallographic Information File* (CIF) n.^o 131359 [99]. A qualidade do refinamento estrutural é geralmente verificada utilizando os valores R (R_p , R_{wp} e R_{Bragg}), χ^2 e S (Goodness of Fit) [104].

O método de refinamento de Rietveld baseia-se na construção de padrões de difração calculados em relação ao modelo estrutural utilizado como padrão cristalográfico [105]. Este refinamento estrutural utiliza os padrões calculados com um ajuste de dados de padrões de localização para fornecer os parâmetros estruturais da amostra e o perfil de difração. A baixa diferença ou quase zero ($Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$) na escala de intensidade entre os padrões observados e calculados no eixo y é a melhor maneira de avaliar o sucesso dos cálculos de refinamento Rietveld [106].

No entanto, foram aplicados outros parâmetros com funções adicionais para encontrar um refinamento estrutural com melhor qualidade e confiabilidade, tais como o fator de escala, os desvios 2θ , a posição da amostra e o número de coeficientes de fundo para doze, para introduzir mais termos de fundo com os coeficientes polinomiais Chebyshev-1 [107], o tamanho (μm), a micro-deformação isotrópica, os controles de refinamento com uma matriz Hessiana analítica como entrada a 5 ciclos máximos, os parâmetros do instrumento, os parâmetros das amostras, o ajuste da forma dos picos de difração com a função axial-divergência-alargada e pseudo-Voigt [108, 109], parâmetros de rede (a , b e c), três ângulos (α , β e γ), volume da célula unitária, posições atômicas (x , y e z) e fator $U_{\text{isotrópico}}$. A Figura 4.2 mostra a representação gráfica dos dados de refinamento Rietveld de microcristais únicos de Ag₃PO₄.

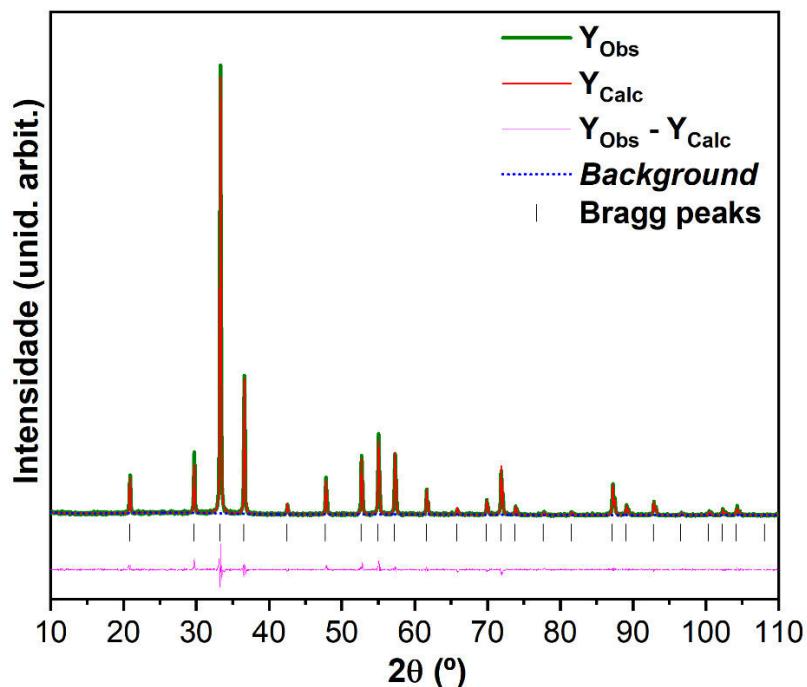


Figura 4.2. Plotagem de refinamento Rietveld dos microcristais de Ag_3PO_4 .

De um modo geral, foram identificadas algumas diferenças na escala de intensidade entre os padrões de DRX experimentais e calculados, tal como indicado pela linha ($Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$), como mostra o gráfico de refinamento Rietveld na Figura 4.2. O refinamento estrutural pelo método de refinamento de Rietveld confirmou que os microcristais de Ag_3PO_4 têm uma estrutura cúbica, grupo espacial ($\text{P}4\bar{3}\text{n}$), simetria de grupo de pontos (Td), Nº 218 na tabela internacional de cristalografia, e duas unidades de fórmula molecular por célula unitária ($Z = 2$) à pressão e temperatura ambiente. Na Tabela 4.1 são apresentados os dados experimentais obtidos através do refinamento de Rietveld.

Tabela 4.1. Dados de refinamento Rietveld dos microcristais de Ag_3PO_4 .

Átomos	Posições Wyckoff	Sítio	x	y	z	U_{iso}
Ag	6d	-4..	0.25	0.0	0.050	0.035521
P	2a	23..	0.0	0.0	0.0	0.017124
O1	8e	.3..	0.1462(8)	0.1462(8)	0.1462(8)	0.026401

$a = b = c = 6.0195(3)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$; Volume = $218.11(3)$ Å³; $\rho = 6.37301$ g/cm³; $R_p = 10.044\%$; $R_{\text{exp}} = 12.1429\%$;

$R_{\text{Bragg}} = 8.879\%$; $R_{wp} = 14.013\%$; $\chi^2 = 1.333$ e $S = 1.154$.

De acordo com os cálculos de refinamento de Rietveld e os dados estruturais apresentados na Tabela 4.1, os microcristais de Ag_3PO_4 apresentaram bons resultados em conformidade com os critérios cristalográficos, com ligeiras variações nas posições atómicas (x, y, z) dos átomos de O, enquanto os átomos de Ag e P estão fixos, ocupando posições atómicas especiais (x, y, z) na rede cúbica, permanecendo fixos durante todo o refinamento estrutural. Além disso, os nossos resultados de refinamento Rietveld como valores baixos de χ^2 apresentam padrões cristalográficos consistentes em boa concordância e coerentes com o cartão ICSD n.º 131359 [99]. Neste caso, os átomos de O são capazes de induzir distorções nas ligações O-Ag-O, resultando em aglomerados tetraédricos altamente distorcidos $[\text{AgO}_4]$ e tetraédricos não distorcidos $[\text{PO}_4]$ [76, 110], como mostrado na Figura 4.3.

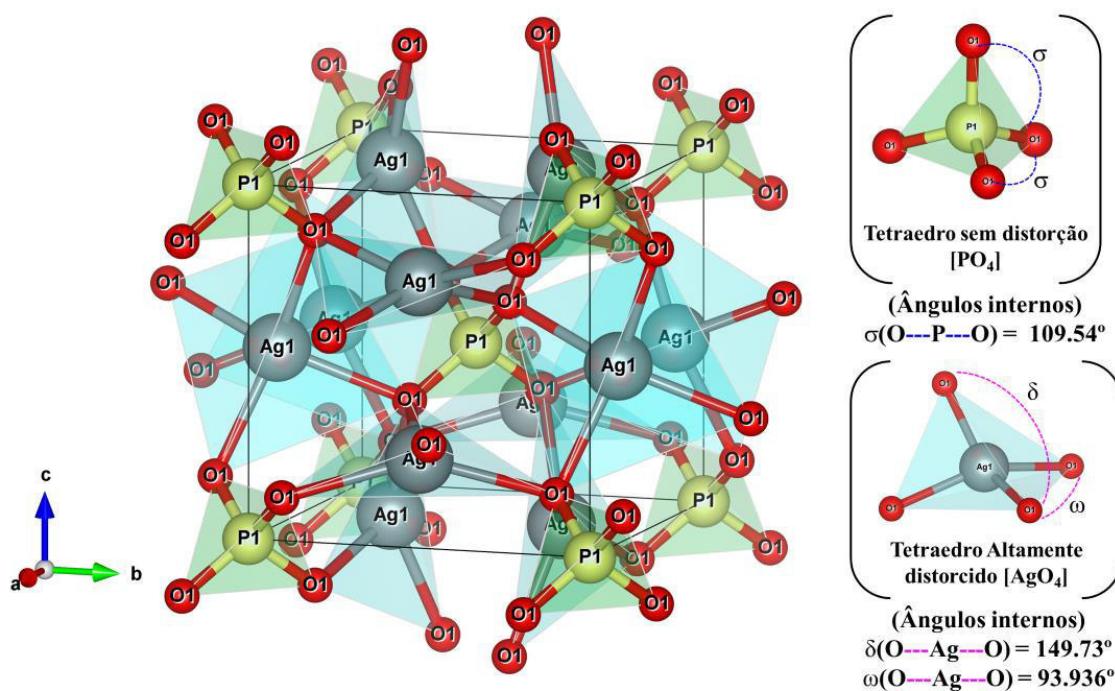


Figura 4.3. Representação esquemática da célula unitária com estrutura cúbica para o cristal Ag_3PO_4 com aglomerados tetraédricos $[\text{PO}_4]$ não distorcidos e aglomerados tetraédricos $[\text{AgO}_4]$ altamente distorcidos, respectivamente.

A célula unitária com a estrutura cúbica de face centrada do cristal Ag_3PO_4 foi modelada com o software *Visualization for Electronic and Structural Analysis* (VESTA) (versão 3.5.8 para Windows 11®-64 bits), utilizando os parâmetros de rede e as

posições atómicas obtidos a partir dos dados de refinamento Rietveld indicados na Tabela 4.1, a Figura 4.3 ilustra que os aglomerados tetraédricos de $[AgO_4]$ estão altamente distorcidos devido à configuração eletrónica d^n ($n = 10$) para os cátions Ag^+ , enquanto os aglomerados tetraédricos de $[PO_4]$ não estão distorcidos com ligações O-P-O regulares ($\sigma = 109.54^\circ$), próximo dos quatro ângulos entre os segmentos que unem o centro e os seus vértices, também conhecidos como ângulos tetraédricos ideais ou regulares ($109,4691^\circ$) para as ligações Y-X-Y, que são poliedros do tipo tetraedro com 4 vértices, 4 faces e 6 arestas. Neste caso, os átomos de O são capazes de induzir altas distorções nas ligações O-Ag-O formando dois ângulos de ligação O-Ag-O ($\delta = 149,73^\circ$ e $\omega = 93,936^\circ$) na rede cúbica [110], como mostra a Figura 4.3.

4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF)

No espectro ilustrado na Figura 4.4 estão destacadas as principais bandas de absorção dos cristais de Ag_3PO_4 , NiCo-MOF e Ag₃PO₄/NiCo-MOF.

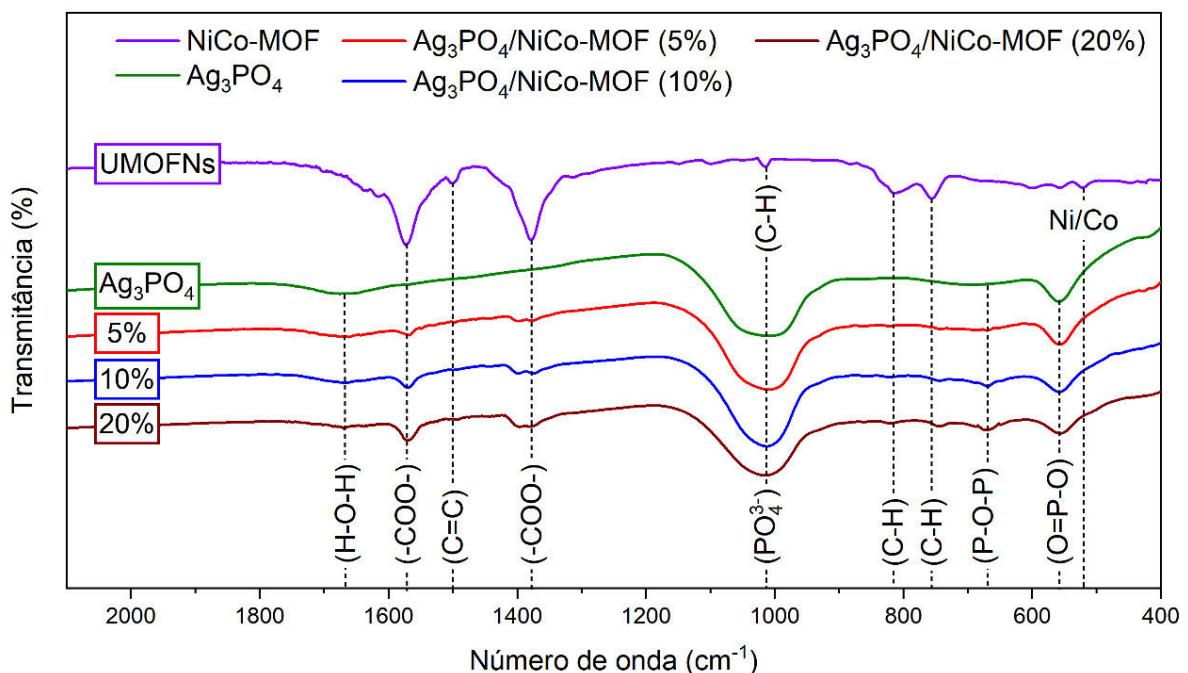


Figura 4.4. Espectros de IV-TF das amostras de Ag_3PO_4 , NiCo-MOF e compósitos de 5, 10 e 20 % de massa de NiCo-MOF.

No espectro de Ag_3PO_4 é observada a banda de absorção na região de 559 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico e assimétrico de O=P=O [111, 112]. A absorção em 674 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento P-O-P [76]. A banda de absorção na região de 1008 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico do P-O-P do grupo PO_4^{3-} [112, 113]. A banda a 1664 cm^{-1} corresponde à deformação angular da ligação H-O-H nas moléculas de água adsorvidas na superfície do material [76].

Em NiCo-MOF e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiCo-MOF}$, as bandas de 1572 e 1377 cm^{-1} estão associadas as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do grupo carboxílico do ácido tereftálico [114, 115, 116, 117]. A banda em 1500 cm^{-1} está atribuída a ligação dupla entre carbono e carbono (C=C) no anel aromático [118], já as bandas no intervalo de 1300 a 800 cm^{-1} são correspondentes a vibração de deformação da ligação entre carbono e hidrogênio (C-H) no anel aromático [116, 117].

A vibração observada em 520 cm^{-1} está associada à vibração de estiramento entre o Oxigênio ligado ao metal Níquel e Cobalto [118, 119]. A ausência de bandas na região de 1690 – 1730 cm^{-1} atribuídos ao grupo -COOH indica que ocorreu a desprotonação do ácido benzeno-1,4-dicarboxílico em sua reação com os íons metálicos [117].

As bandas observadas em 750 e 820 cm^{-1} correspondem à estiramento da ligação C–H no benzeno para-substituído [120, 121]. Enquanto que no compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiCo-MOF}$ é possível verificar deslocamento para menor número de onda das absorções em 750 e 820 cm^{-1} , sendo mais evidente no compósito com 20% de massa do NiCo-MOF, esse efeito pode estar relacionado à interação molecular do tipo ligação de hidrogênio entre o Ag_3PO_4 e a estrutura do aromático presente no NiCo-MOF [122].

4.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)

A morfologia e o tamanho médio dos cristais foram analisados por meio de imagens MEV-FEG dos cristais de Ag_3PO_4 , NiCo-MOF e do compósito de 5% de massa de NiCo-MOF, conforme mostrado nas Figuras 4.5(a-d) e Figura 4.6.

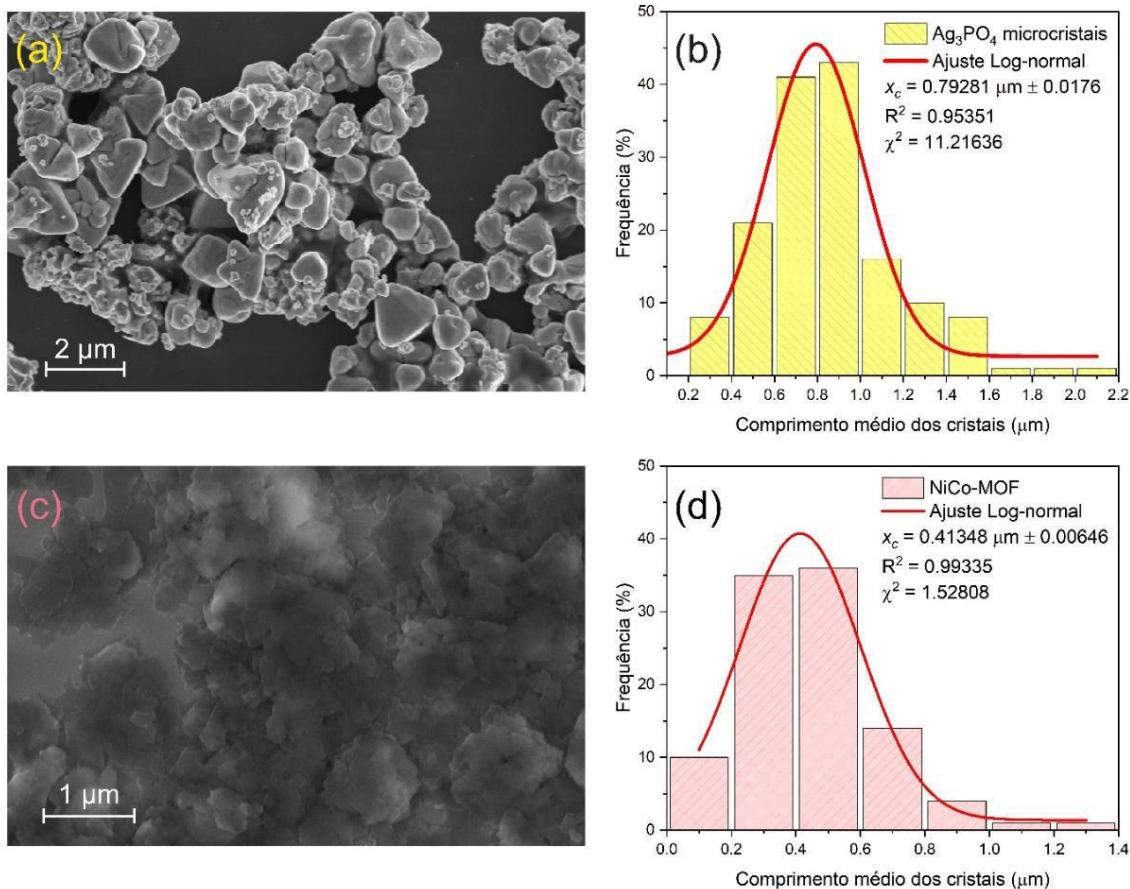


Figura 4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (a) Ag₃PO₄, (c) NiCo-MOF e Distribuição do tamanho médio dos cristais de (b) Ag₃PO₄ e (d) NiCo-MOF.

Os cristais de Ag₃PO₄ (Figura 4.5(a)) apresentaram diferentes morfologias, sendo a tetraédrica a morfologia predominante, este tipo de morfologia é relatado em outros estudos, sendo característica da síntese utilizada. O tamanho de partículas de Ag₃PO₄ variou de 0,2 a 2,1 μm com tamanho médio de 0,79281 μm com variação de ± 0,0176. Já o NiCo-MOF (Fig. 5(c)) apresentou morfologia em forma de folhas com tamanho e forma variada. O tamanho de partículas de NiCo-MOF variou de 0,1 a 1,3 μm com tamanho médio de 0,41348 μm com variação de ± 0,00646.

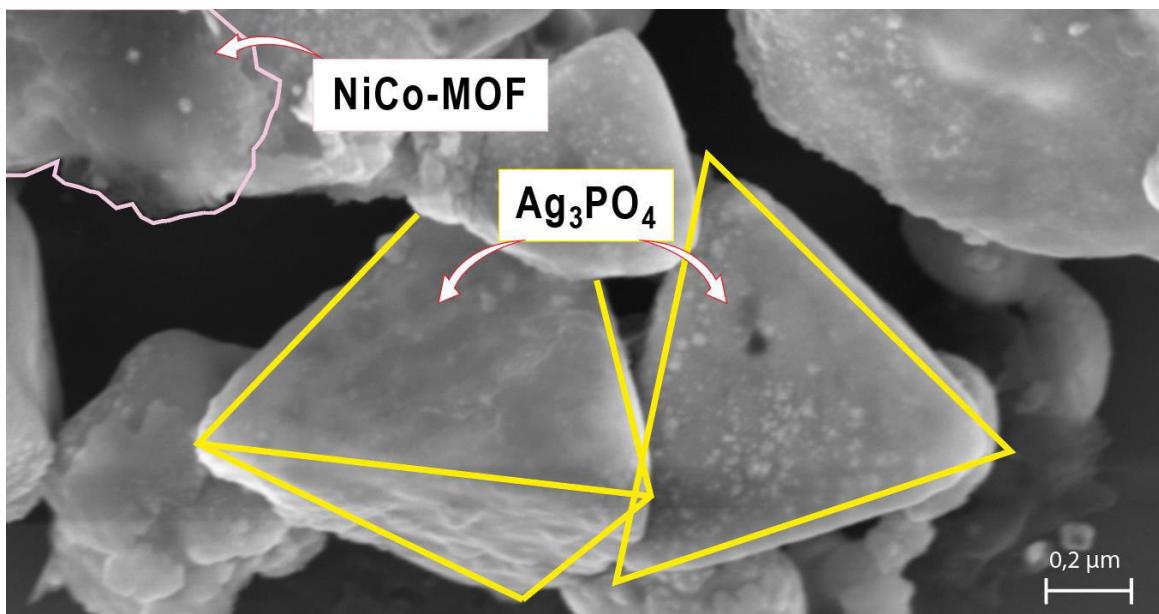


Figura 4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução de Ag₃PO₄/NiCo-MOF.

Em Ag₃PO₄/NiCo-MOF - 5%, apresentado na Figura 4.6, é possível perceber a presença das folhas dispersa sobre a superfície do Ag₃PO₄, sugerindo assim a formação de um compósito, pois não ocorreu alteração na morfologia do Ag₃PO₄ com a interação dos NiCo-MOF.

4.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD)

As medidas de UV-vis foram realizadas no modo de reflectância difusa para obter as características ópticas das amostras sintetizadas. Com os espectros de ERD obtidos, calculou-se a energia de *Band gap* (E_{gap}) utilizando a equação de Kubelka-Munk modifica.

A equação de Tauc descreve a relação entre a absorção ótica de semicondutores e isolantes e a energia do intervalo de bandas, de acordo com Equação 2.

$$(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B (h\nu - E_{gap}) \quad \text{Eq. 2}$$

Onde h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, E_{gap} é a energia do intervalo de banda e B é uma constante. O fator γ depende da natureza da transição eletrônica e assume o valor de 1/2 ou 2 para transições direta e indireta respectivamente (Equação 3).

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde R_∞ é a reflectância da amostra, e K e S são os coeficientes de absorção e dispersão, respectivamente. Assim, a substituição de α por R_∞ resulta na Equação 4.

$$(F(R)hv)^{\frac{1}{r}} = B (hv - E_{gap}) \quad \text{Eq. 4}$$

Sendo os valores de reflectância difusa plotados em função da energia do fóton, para que seja estimado o valor de E_{gap} , realizando cálculo de regressão da parte linear extrapolada, para obter o valor da interseção da reta com o eixo X [123a].

Como mostrado na Fig. 4.7(a-b), as medidas de reflectância difusa do Ag_3PO_4 tetraédrico, apresenta valor de energia de E_{gap} , 2,32 eV determinada pelo método de transição eletrônica indireta. Os valores de E_{gap} das folhas (NiCo-MOF) foi de 3,6 eV, determinado pelo método de transição eletrônica direta.

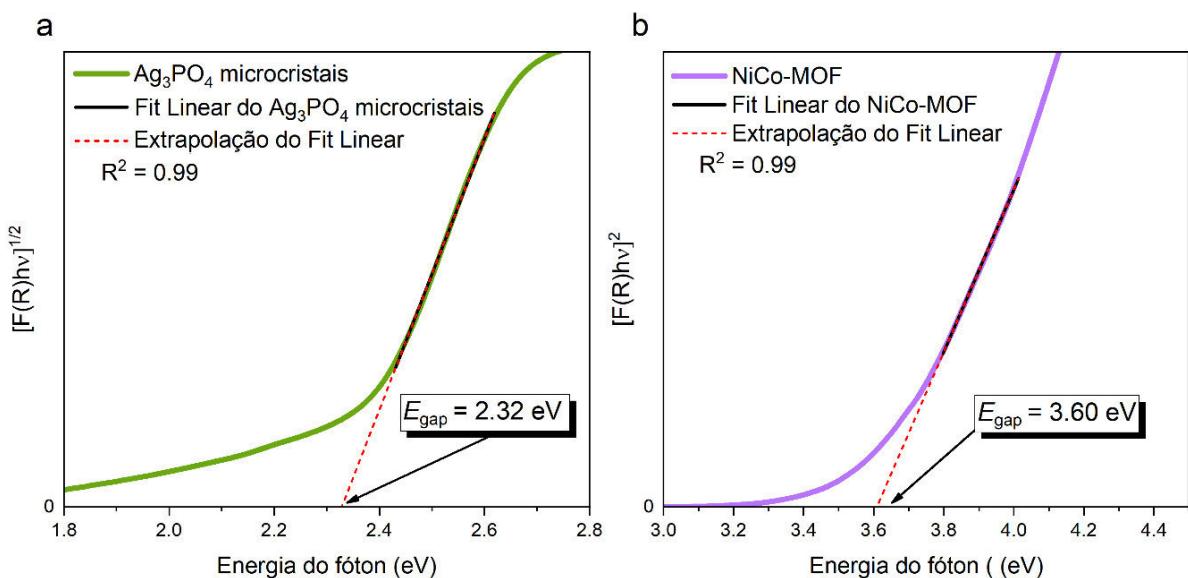


Figura 4.7. Reflectância Difusa com regressão linear extrapolada dos cristais de Ag_3PO_4 (a) e folhas de NiCo-MOF (b).

Na Figura 4.8(a-c) é mostrado os gráficos de E_{gap} dos compósitos de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiCo-MOF}$, nas proporções de 5, 10 e 20% em massa de NiCo-MOF,

constatando-se que a E_{gap} aumenta com a adição de NiCo-MOF em 5 e 10% (a-b), porém, ocorre redução de E_{gap} na proporção de 20% (c), associado a maior interação do NiCo-MOF com Ag_3PO_4 . A elevação de E_{gap} , para as amostras de 5 e 10% estão relacionadas a necessidade de maior energia para que ocorra a transição eletrônica no NiCo-MOF, sendo necessário a utilização de luz com comprimentos de onda na região do Ultravioleta (UV), porém, incidência de radiação UV sobre o Ag_3PO_4 , provoca a rápida fotorredução da prata, o que reduz sua aplicação na fotocatálise.

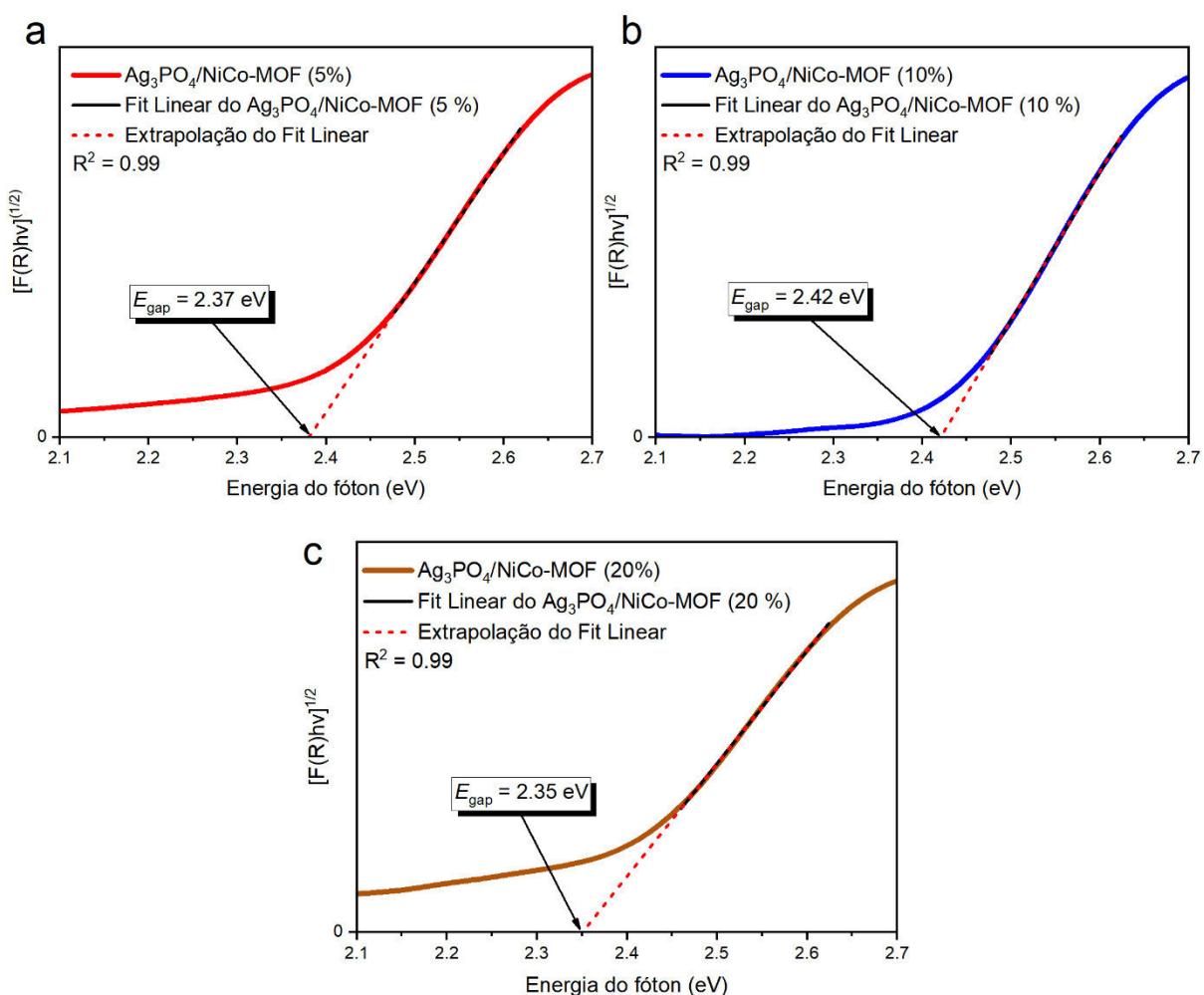


Figura 4.8. Reflectância Difusa com regressão linear e extrapolação dos compósitos em diferentes proporções de massa de NiCo-MOF, 5% (a), 10% (b) e 20% (c).

4.5 Ensaios fotocatalíticos

Através dos testes fotocatalíticos realizados com os materiais sintetizados, é possível determinar a porcentagem de conversão do poluente. A Figura 4.9 mostra que a maior percentagem de conversão foi obtida com Ag_3PO_4 , com $\approx 98,9\%$ de degradação em 15 minutos de reação. A conversão é afetada à medida que a massa de NiCo-MOF aumenta; para uma amostra contendo 5% em massa de NiCo-MOF, a conversão foi de 99,5% em 20 minutos; com 10% em massa, foram necessários 120 minutos para atingir 97,5% de conversão e 180 minutos para atingir 49,5% de conversão com 20% em massa.

A maior conversão na amostra pura está relacionada com a presença de faces mais reativas no plano (111) [124], que é equivalente ao plano (222) presente na nossa amostra, uma vez que os planos (111) e (222) são da mesma família de planos, paralelos entre si na mesma direção [125, 126]. O aumento do tempo de conversão dos compósitos pode estar relacionado com a presença de NiCo-MOF na estrutura do fosfato de prata. A presença de prata metálica reduzida durante o processo fotocatalítico também diminui a eficiência fotocatalítica por reduzir a absorção de luz. O escurecimento do catalisador durante a reação é atribuído à formação de prata metálica.

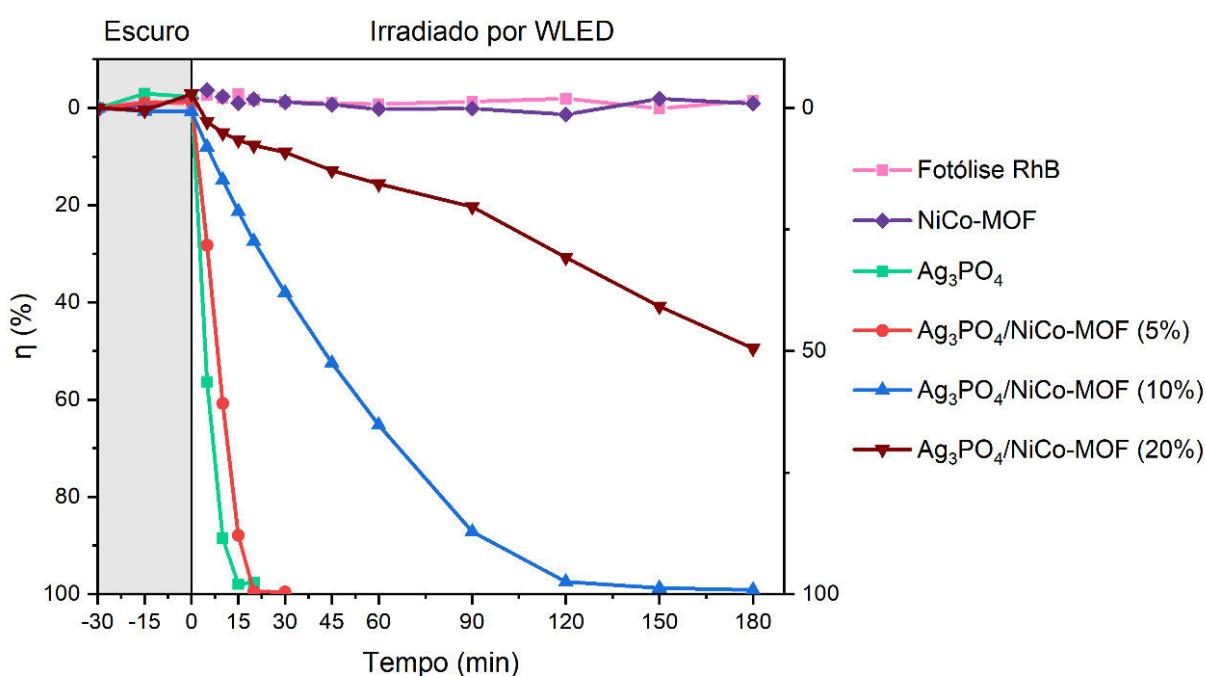


Figura 4.9. Taxa de degradação da Rodamina B em função do tempo.

4.6 Capturadores de radicais

Os resultados dos testes photocatalíticos com a presença de capturadores de radicais são apresentados na Figura 4.10. O teste foi realizado com Ag_3PO_4 , uma vez que é o material que apresenta a maior fotodegradação. Verifica-se que a degradação da RhB na presença do capturador de h^+ (nitrato de prata) diminuiu de $\approx 98,9\%$ para $\approx 67,5\%$, sendo o h^+ a espécie essencial para que ocorra a reação de degradação da RhB. A segunda espécie mais importante é o e^- , pois a degradação na presença de nitrato de prata reduzido para $\approx 88,3\%$ e, em menor grau, o radical superóxido O_2^\cdot (*p*-Benzoquinona) reduzido para $\approx 94,4\%$. Na presença do capturador de $\cdot\text{OH}$ (Álcool isopropílico), não é observado diferença significativa nos valores de degradação.

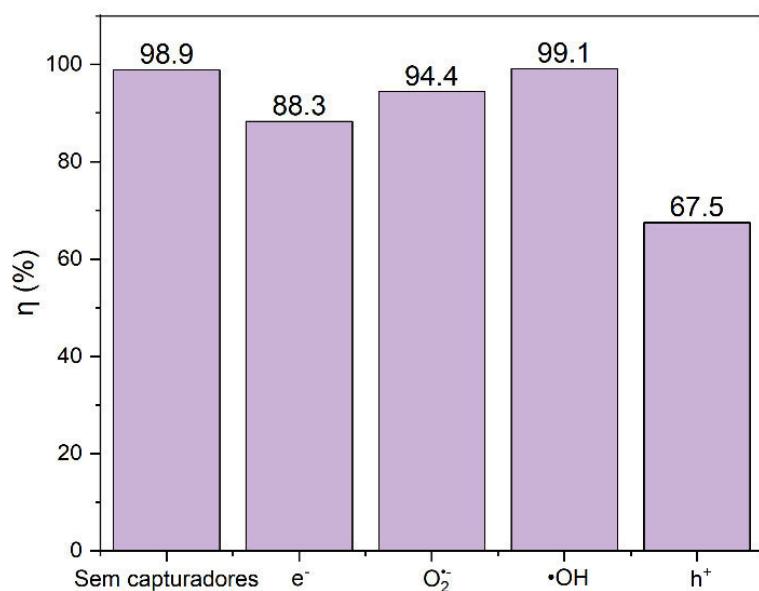


Figura 4.10. Porcentagem de fotodegradação da rodamina B na presença de capturadores de radicais (e^- , O_2^\cdot , $\cdot\text{OH}$ e h^+)

4.7 Testes de inibição e morte bacteriana

Os ensaios de susceptibilidade bacteriana mostram a menor concentração capaz de matar e inibir o crescimento das bactérias testadas quando incubadas na ausência ou presença de luz. Como controle de susceptibilidade foi utilizada Oxacilina

apresentando CIM de 0,12 µg/mL para *S.aureus*, e Ampicilina apresentando CIM de 2 µg/mL para *E. coli*.

No grupo de controle de esterilidade nas duas condições de exposição a luz proveniente de LED, não ocorreu crescimento microbiológico nos poços que continha apenas o caldo BHI, nem nos poços que continham isoladamente apenas o caldo BHI com substância. Sendo observado crescimento das bactérias testadas nos poços que continha apenas cada bactéria isoladamente com o caldo BHI em ambas condições de exposição de luz.

Na Tabela 4.2 estão listados os valores de CIM e CBM para as amostras de Ag₃PO₄, NiCo-MOF e os compósitos em proporções de 5, 10 e 20% de massa de NiCo-MOF, na ausência de luz.

Tabela 4.2. CIM e CBM das amostras para *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* incubadas na ausência da luz.

Incubado sem exposição à luz	<i>S. aureus</i> (+)		<i>E. coli</i> (-)	
	ATCC 29213	ATCC 25922	CIM (µg/mL)	CBM (µg/mL)
Amostra	CIM (µg/mL)	CBM (µg/mL)	CIM (µg/mL)	CBM (µg/mL)
Ag ₃ PO ₄	64	> 256	64	> 256
NiCo-MOF	1024	> 1024	1024	> 1024
Ag ₃ PO ₄ /NiCo-MOF (5%)	64	64	32	32
Ag ₃ PO ₄ /NiCo-MOF (10%)	64	64	32	32
Ag ₃ PO ₄ /NiCo-MOF (20%)	64	64	64	64

Na presença do Ag₃PO₄, ambas as bactérias apresentaram valor de CIM de 64 µg/mL, mas não foi possível determinar a concentração mínima necessária para que ocorra a morte das bactérias, pois ocorreu crescimento no intervalo testado (64, 128 e 256 µg/mL). O NiCo-MOF não apresentou atividade antibacteriana nas concentrações abaixo de 1024 µg/mL, não sendo possível determinar o CBM, pois foi a maior concentração testada. Comparado às amostras puras, os compósitos de Ag₃PO₄/NiCo-MOF nas proporções de 5 e 10% possui menor concentração, com valor de CIM e CBM de 64 µg/mL para *S. aureus* e CIM e CBM de 32 µg/mL para *E. coli*. A

amostra de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiCo-MOF}$ 20% apresentou valor de CIM e CBM de 64 $\mu\text{g/mL}$, ocorrendo elevação no valor de CBM de 32 para 64 $\mu\text{g/mL}$ para *E.coli*.

De acordo com os resultados, as cepas de *E. coli* (Gram-negativas) apresentaram maior susceptibilidade, e que pode estar relacionada a formação de nano partículas de prata que interagem fisicamente com a parede celular da bactéria, e devido a menor espessura da parede podem adentra à celular e provocar interrupção das funções enzimáticas [127, 128]. O NiCo-MOF apesar de possuir atividade microbiológica em concentrações $\geq 1024 \mu\text{g/mL}$, contribuiu com desempenho na atividade antimicrobiana, quando associado ao Ag_3PO_4 .

Os centros metálicos de cobalto e níquel ao interagir com a membrana pode facilitar a entrada de íons metálicos na estrutura bacteriana e desencadear danos à celular [129, 130, 131, 132]. Além disso, os íons de prata liberados do Ag_3PO_4 podem interagir com os grupos tiol das proteínas, podendo inativar enzimas respiratórias e perturbar a integridade e permeabilidade da membrana bacteriana, causando assim a morte microbiana [133].

Na Tabela 4.3 estão listados os valores de CIM e CBM para as amostras de Ag_3PO_4 , NiCo-MOF e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiCo-MOF}$ 5% e 10% em diferentes proporções de massa de NiCo-MOF, incubadas sob presença de luz. Os testes microbiológicos foram realizados somente com os compósitos ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiCo-MOF}$ 5% e 10%) que apresentam maior atividade fotocatalítica conforme determinado em teste preliminar.

Tabela 4.3. CIM e CBM das amostras para *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* sob irradiação de luz.

<i>Incubado com exposição à luz WLED</i>	<i>S. aureus</i> (+)		<i>E. coli</i> (-)	
	ATCC 29213	ATCC 25922	ATCC 25922	ATCC 25922
Amostra	CIM ($\mu\text{g/mL}$)	CBM ($\mu\text{g/mL}$)	CIM ($\mu\text{g/mL}$)	CBM ($\mu\text{g/mL}$)
Ag_3PO_4	64	64	64	64
NiCo-MOF	1024	> 1024	1024	> 1024
$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiCo-MOF}$ 5%	64	64	64	64
$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiCo-MOF}$ 10%	64	64	128	128

Para o Ag₃PO₄ quando incubado na presença de luz, ambas as bactérias, apresentaram redução no valor de CBM, reduzindo de 256 para 64 µg/mL, já para o NiCo-MOF não foi observado alteração no valor de CIM nas duas condições, possuindo atividade inibitória somente em concentrações acima de 1024 µg/mL. Os valores de MIC e CBM dos compósitos Ag₃PO₄/NiCo-MOF 5% e 10% irradiado com luz, permaneceram iguais, porém, ocorreu elevação nos valores de MIC e CBM, para *E. coli* nas amostras Ag₃PO₄/NiCo-MOF de 5 e 10%, seguindo a tendência observada nos ensaios photocatalíticos.

O melhor resultado de morte bacteriana induzido pelo Ag₃PO₄ quando incubado sob exposição da luz é atribuído à formação de ERO e a fotorredução da prata durante a irradiação por luz, causando danos aos ácidos nucléicos, podendo ainda romper a membrana celular e induzir estresse oxidativo, e consequentemente a morte celular [134, 135, 136, 137, 138, 139]. Quando o Ag₃PO₄ é ativado por luz, os fôtons induzem a transferência de elétrons da Banda de Valência (BV) para a Banda de Condução (BC) dos cristais Ag₃PO₄, produzindo elétrons e buracos. Os buracos formados na BV são capturados pelo O₂ dissolvido formando superóxido O^{•-}₂, e pelo OH⁻ da parede celular ou da H₂O, para formar ERO no meio de cultura como •OH, uma espécie fortemente oxidante, [140].

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se que as sínteses dos materiais foram bem-sucedida, pois o Ag₃PO₄ apresentou propriedades estruturais e morfologia tetraédrica, o NiCo-MOF apresenta estrutura em formato de folhas. Os testes fotocatalíticos mostram maior degradação do corante ocorreu com o Ag₃PO₄ puro e com o compósito Ag₃PO₄/NiCo-MOF 5%, que está associado à morfologia tetraédrica do Ag₃PO₄, que possui faces mais energéticas. Já a atividade antimicrobiana, apresentou melhor resultado quando associado o Ag₃PO₄ ao NiCo-MOF, na proporção de 5%, para ambas as bactérias, quando incubadas sem exposição de luz. Em comparação com a amostra de Ag₃PO₄ pura, o compósito teve maior dispersão, o que facilita a difusão do material pelo meio. Os valores de CBM com o Ag₃PO₄ reduziu quando incubado na presença de luz LED, essa redução está relacionada a formação de ERO, causando a ruptura da membrana da bactéria devido ao estresse oxidativo. A melhora da atividade antimicrobiana está também relacionada com a liberação de íons de prata na solução, provocando a ruptura da membrana da bactéria. Esses resultados apontam o compósito Ag₃PO₄/NiCo-MOF como um eficaz catalisador e agente antimicrobianos, destacando seu potencial para aplicações ambientais e biológicas.

REFERÊNCIAS

- [1]. CASADO, Á. et al. Types and characteristics of drinking water for hydration in the elderly. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 55, n. 12, p. 1633–1641, 2015.
- [2]. BATISTA MATTOS, J. et al. Natural factors or environmental neglect? Understanding the dilemma of a water crisis in a scenario of water plenty. **Land use policy**, v. 82, p. 509–517, 2019.
- [3]. DU, Y. et al. Identification of organic pollutants with potential ecological and health risks in aquatic environments: Progress and challenges. **The Science of the total environment**, v. 806, n. 150691, p. 150691, 2022.
- [4]. BOELEE, E. et al. Water and health: From environmental pressures to integrated responses. **Acta tropica**, v. 193, p. 217–226, 2019.
- [5]. BARRETT, J. R. Chemical contaminants in drinking water: Where do we go from here? **Environmental health perspectives**, v. 122, n. 3, 2014.
- [6]. LUCAS, P. J.; CABRAL, C.; COLFORD, J. M. Dissemination of drinking water contamination data to consumers: A systematic review of impact on consumer behaviors. **PloS one**, v. 6, n. 6, p. e21098, 2011.
- [7]. AZEVEDO, F. C. R. et al. Toxicological effects of ciprofloxacin and chlorhexidine on growth and chlorophyll a synthesis of freshwater cyanobacteria. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 55, 2019.
- [8]. KIM, T.-K. et al. Degradation of ciprofloxacin and inactivation of ciprofloxacin resistant *E. faecium* during UV-LED (275 nm)/chlorine process. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 394, n. 124803, p. 124803, 2020.
- [9]. KRAUPNER, N. et al. Selective concentration for ciprofloxacin resistance in *Escherichia coli* grown in complex aquatic bacterial biofilms. **Environment international**, v. 116, p. 255–268, 2018.
- [10]. RIZVI, S. G.; AHAMMAD, S. Z. COVID-19 and antimicrobial resistance: A cross-study. **The Science of the total environment**, v. 807, n. 150873, p. 150873, 2022.
- [11]. PETRILLO, J. E.; OGUNSEITAN, O. A. Emerging issues in the environmental context of antibiotic-resistance. **Environment international**, v. 116, p. 39–42, 2018.
- [12]. JI, X.; CHALLIS, J. K.; BRINKMANN, M. A critical review of diffusive gradients in thin films technique for measuring organic pollutants: Potential limitations, application

- to solid phases, and combination with bioassays. ***Chemosphere***, v. 287, n. 132352, p. 132352, 2022.
- [13]. CAI, H. et al. Unprecedented efficient degradation of phenanthrene in water by intimately coupling novel ternary composite Mn₃O₄/MnO₂- Ag₃PO₄ and functional bacteria under visible light irradiation. ***Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)***, v. 369, p. 1078–1092, 2019.
- [14]. GIWA, A. et al. Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: A comprehensive review. ***Process safety and environmental protection : transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B***, v. 146, p. 220–256, 2021.
- [15]. LIU, N. et al. Enhanced degradation of organic water pollutants by photocatalytic in-situ activation of sulfate based on Z-scheme g-C₃N₄/BiPO₄. ***Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)***, v. 428, n. 132116, p. 132116, 2022.
- [16]. AMARAL, R. et al. Physical and optical properties of Ag₃PO₄ decorated TiO₂ based nanostructures. ***Journal of solid state chemistry***, v. 305, n. 122655, p. 122655, 2022.
- [17]. RUEDA-MARQUEZ, J. J. et al. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. ***Journal of cleaner production***, v. 258, n. 120694, p. 120694, 2020.
- [18]. XIA, T. et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants by MOFs based materials: A review. ***Zhongguo hua xue kuai bao [Chinese chemical letters]***, v. 32, n. 10, p. 2975–2984, 2021.
- [19]. JIN, J. et al. 3D Bombax-structured carbon nanotube sponge coupling with Ag₃PO₄ for tetracycline degradation under ultrasound and visible light irradiation. ***The Science of the total environment***, v. 695, n. 133694, p. 133694, 2019.
- [20]. SILVA, G. N. et al. Synthesis of Ag₃PO₄/SnO₂ composite photocatalyst for improvements in photocatalytic activity under visible light. ***Materials science in semiconductor processing***, v. 135, n. 106064, p. 106064, 2021.
- [21]. MADONA, J.; SRIDEVI, C. Surfactant assisted hydrothermal synthesis of MgO/g-C₃N₄ heterojunction nanocomposite for enhanced solar photocatalysis and antimicrobial activities. ***Inorganic chemistry communications***, v. 138, n. 109265, p. 109265, 2022.
- [22]. WU, X. et al. Broad-spectrum antimicrobial photocatalysis mediated by titanium dioxide and UVA is potentiated by addition of bromide ion via formation of hypobromite. ***Free radical biology & medicine***, v. 95, p. 74–81, 2016.

- [23]. SINGH, A. et al. Continuous flow synthesis of Ag₃PO₄ nanoparticles with greater photostability and photocatalytic dye degradation efficiency. **Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry**, v. 364, p. 382–389, 2018.
- [24]. HOU, C. et al. Construction of an all-solid-state Z-scheme Ag@Ag₃PO₄/TiO₂- (F2) heterostructure with enhanced photocatalytic activity, photocorrosion resistance and mechanism insight. **Journal of alloys and compounds**, v. 925, n. 166765, p. 166765, 2022.
- [25]. LIU, X. et al. Construction of Cu-Fe bimetallic oxide/biochar/Ag₃PO₄ heterojunction for improving photocorrosion resistance and photocatalytic performance achieves efficient removal of phenol. **Applied surface science**, v. 592, n. 153307, p. 153307, 2022b.
- [26]. SHAO, N. et al. Preparation of three-dimensional Ag₃PO₄/TiO₂@MoS₂ for enhanced visible-light photocatalytic activity and anti-photocorrosion. **Applied catalysis. B, Environmental**, v. 203, p. 964–978, 2017.
- [27]. LIN, Y. et al. Spatial separation of photogenerated carriers and enhanced photocatalytic performance on Ag₃PO₄ catalysts via coupling with PPy and MWCNTs. **Applied catalysis. B, Environmental**, v. 258, n. 117969, p. 117969, 2019b.
- [28]. WANG, Y. et al. Fabrication of nanosized Ag₃PO₄ and self-assembly on cotton fabrics to enhance visible light photocatalytic activities. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 58, n. 31, p. 14161–14169, 2019.
- [29]. JIA, Z. et al. NiCo₂O₄ spinel embedded with carbon nanotubes derived from bimetallic NiCo metal-organic framework for the ultrasensitive detection of human immune deficiency virus-1 gene. **Biosensors & bioelectronics**, v. 133, p. 55–63, 2019.
- [30]. LI, T. et al. Advances in transition-metal (Zn, Mn, Cu)-based MOFs and their derivatives for anode of lithium-ion batteries. **Coordination chemistry reviews**, v. 410, n. 213221, p. 213221, 2020.
- [31]. LI, Q. et al. Microwave-assisted rapid synthesis and activation of ultrathin trimetal-organic framework nanosheets for efficient electrocatalytic oxygen evolution. **Journal of colloid and interface science**, v. 603, p. 148–156, 2021.
- [32]. ZHOU, P. et al. Strategies for enhancing the catalytic activity and electronic conductivity of MOFs-based electrocatalysts. **Coordination chemistry reviews**, v. 478, n. 214969, p. 214969, 2023.

- [33]. DUTTA, A. et al. Multicomponent isoreticular metal-organic frameworks: Principles, current status and challenges. **Coordination chemistry reviews**, v. 445, n. 214074, p. 214074, 2021.
- [34]. LIU, K.-G. et al. Metal-organic framework composites as green/sustainable catalysts. **Coordination chemistry reviews**, v. 436, n. 213827, p. 213827, 2021.
- [35]. TRIPATHY, S. P.; SUBUDHI, S.; PARIDA, K. Inter-MOF hybrid (IMOFH): A concise analysis on emerging core–shell based hierarchical and multifunctional nanoporous materials. **Coordination chemistry reviews**, v. 434, n. 213786, p. 213786, 2021.
- [36]. XIAO, J.-D.; JIANG, H.-L. Metal–organic frameworks for photocatalysis and photothermal catalysis. **Accounts of chemical research**, v. 52, n. 2, p. 356–366, 2019.
- [37]. ZHAO, X. et al. Design of metal-organic frameworks (MOFs)-based photocatalyst for solar fuel production and photo-degradation of pollutants. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 42, n. 6, p. 872–903, 2021.
- [38]. WANG, J.-L.; WANG, C.; LIN, W. Metal–organic frameworks for light harvesting and photocatalysis. **ACS catalysis**, v. 2, n. 12, p. 2630–2640, 2012.
- [39]. KUSUTAKI, T. et al. Tetrahedral UMOFNs/Ag₃PO₄ core–shell photocatalysts for enhanced photocatalytic activity under visible light. **ACS omega**, v. 4, n. 14, p. 15975–15984, 2019.
- [40]. LIANG, Y. et al. 2D MOFs enriched g-C₃N₄ nanosheets for highly efficient charge separation and photocatalytic hydrogen evolution from water. **International journal of hydrogen energy**, v. 44, n. 5, p. 2797–2810, 2019.
- [41]. LI, T. et al. Mechanisms for highly efficient mineralization of bisphenol A by heterostructured Ag₂WO₄/Ag₃PO₄ under simulated solar light. **ACS sustainable chemistry & engineering**, v. 7, n. 4, p. 4177–4185, 2019.
- [42]. JIN, J. et al. Oxygen-vacancy-rich BiO_{2-x}/Ag₃PO₄/CNT composite for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal via visible and near-infrared light irradiation. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 59, n. 13, p. 5725–5735, 2020.
- [43]. LIN, Y. et al. Microstructure and performance of Z-scheme photocatalyst of silver phosphate modified by MWCNTs and Cr-doped SrTiO₃ for malachite green degradation. **Applied catalysis. B, Environmental**, v. 227, p. 557–570, 2018.

- [44]. LIN, Y. et al. Preparation of size-controlled silver phosphate catalysts and their enhanced photocatalysis performance via synergetic effect with MWCNTs and PANI. **Applied catalysis. B, Environmental**, v. 245, p. 71–86, 2019.
- [45]. KON, T.; KUSANO, T. White LED with Excellent Rendering of Daylight Spectrum: Ideal for replacing standard lighting sources. **Optik & Photonik**, v. 9, n. 4, p. 62–65, 2014.
- [46]. POSKELA, A. et al. Extreme sensitivity of dye solar cells to UV-induced degradation. **Energy science & engineering**, v. 9, n. 1, p. 19–26, 2021.
- [47]. LIN, L.; YANG, H.; XU, X. Effects of water pollution on human health and disease heterogeneity: A review. **Frontiers in environmental science**, v. 10, 2022.
- [48]. LUKITO, W. Current evidence in water and hydration science. **Annals of nutrition & metabolism**, v. 77, n. Suppl. 4, p. 1–6, 2021.
- [49]. POPKIN, B. M.; D'ANCI, K. E.; ROSENBERG, I. H. Water, hydration, and health: Nutrition Reviews, Vol. 68, No. 8. **Nutrition reviews**, v. 68, n. 8, p. 439–458, 2010.
- [50]. CEVALLOS-MENDOZA, J. et al. Removal of contaminants from water by membrane filtration: A review. **Membranes**, v. 12, n. 6, p. 570, 2022.
- [51]. DARGAVILLE, B. L.; HUTMACHER, D. W. Water as the often neglected medium at the interface between materials and biology. **Nature communications**, v. 13, n. 1, 2022.
- [52]. AL HARRAQ, A.; BHARTI, B. Microplastics through the lens of colloid science. **ACS environmental Au**, v. 2, n. 1, p. 3–10, 2022.
- [53]. KYE, H. et al. Microplastics in water systems: A review of their impacts on the environment and their potential hazards. **Heliyon**, v. 9, n. 3, p. e14359, 2023.
- [54]. TZANAKAKIS, V. A.; PARANYCHIANAKIS, N. V.; ANGELAKIS, A. N. Water supply and water scarcity. **Water**, v. 12, n. 9, p. 2347, 2020.
- [55]. LAWRENCE, D. et al. The unseen effects of deforestation: Biophysical effects on climate. **Frontiers in Forests and Global Change**, v. 5, 2022.
- [56]. WANG, M. et al. Global paradigm shifts in urban stormwater management optimization: A bibliometric analysis. **Water**, v. 15, n. 23, p. 4122, 2023.
- [57]. MARGHADE, D. et al. Arsenic contamination in Indian groundwater: From origin to mitigation approaches for a sustainable future. **Water**, v. 15, n. 23, p. 4125, 2023.

- [58]. ROCHA, M. J.; ROCHA, E. Pesticides in a temperate coastal lagoon in southwest Europe (Ria de Aveiro, Portugal) – Risk assessment and acute assays with Artemia and Daphnia. **Emerging contaminants**, v. 10, n. 2, p. 100282, 2024.
- [59]. CHANG, S.-A. et al. Microwave-assisted synthesis of chalcopyrite/silver phosphate composites with enhanced degradation of rhodamine B under photo-Fenton process. **Nanomaterials (Basel, Switzerland)**, v. 10, n. 11, p. 2300, 2020.
- [60]. YUKHAJON, P.; SOMBOON, T.; SANSUK, S. Enhanced adsorption and colorimetric detection of tetracycline antibiotics by using functional phosphate/carbonate composite with nanoporous network coverage. **Journal of environmental sciences (China)**, v. 126, p. 365–377, 2023.
- [61]. LITTLE, S. et al. In-water antibiotic dosing practices on pig farms. **Antibiotics (Basel, Switzerland)**, v. 10, n. 2, p. 169, 2021.
- [62]. WANG, P. et al. Removal of tetracycline hydrochloride by photocatalysis using electrospun PAN nanofibrous membranes coated with g-C₃N₄/Ti₃C₂/Ag₃PO₄. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 28, n. 6, p. 2647, 2023.
- [63]. SAINT-RUF, C. et al. Antibiotic susceptibility testing of the gram-negative bacteria based on flow cytometry. **Frontiers in microbiology**, v. 7, 2016.
- [64]. HSU, J. How covid-19 is accelerating the threat of antimicrobial resistance. **BMJ (Clinical research ed.)**, p. m1983, 2020.
- [65]. ALHUMAID, S. et al. Antimicrobial susceptibility of gram-positive and gram-negative bacteria: a 5-year retrospective analysis at a multi-hospital healthcare system in Saudi Arabia. **Annals of clinical microbiology and antimicrobials**, v. 20, n. 1, 2021.
- [66]. SINGH, J. et al. Probing structural, optical and magnetic properties of Sm-doped ZnO nanomaterials via experimental and DFT approach: Enhanced photocatalytic degradation and antibacterial performance. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 668, p. 131470, 5 jul. 2023.
- [67]. ESSERT, S. M. et al. Persistence of MRSA and ESBL-producing *E. coli* and *K. oxytoca* in river water. **Hygiene and Environmental Health Advances**, v. 7, p. 100072, 1 set. 2023.
- [68]. OKAFOR, J. U.; NWODO, U. U. Antibiogram Profile and Detection of Resistance Genes in *Pseudomonas aeruginosa* Recovered from Hospital Wastewater Effluent. **Antibiotics**, v. 12, n. 10, p. 1517, 1 out. 2023.

- [69]. WU, F. et al. The impact of human activities on blue-green water resources and quantification of water resource scarcity in the Yangtze River Basin. **The Science of the total environment**, v. 909, n. 168550, p. 168550, 2024.
- [70]. CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water research**, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010.
- [71]. KRISHNAN, A. et al. A review on transition metal oxides based photocatalysts for degradation of synthetic organic pollutants. **Journal of environmental sciences (China)**, v. 139, p. 389–417, 2024.
- [72]. LOW, J. et al. Heterojunction photocatalysts. **Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)**, v. 29, n. 20, 2017.
- [73]. SHARMA, A. et al. Silver sulphide (Ag_2S) quantum dots synthesized from aqueous route with enhanced antimicrobial and dye degradation capabilities. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 151, p. 115730, 1 jul. 2023.
- [74]. ZHANG, M. et al. Cascade capture, oxidization and inactivation for removing multi-species pollutants, antimicrobial resistance and pathogenicity from hospital wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 457, p. 131730, 5 set. 2023.
- [75]. WU, A. et al. Morphology-controlled synthesis of Ag_3PO_4 nano/microcrystals and their antibacterial properties. **Materials research bulletin**, v. 48, n. 9, p. 3043–3048, 2013.
- [76]. 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, 2016.
- [77]. SU, W. et al. Rapid sterilization by photocatalytic $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composites using visible light. **ACS sustainable chemistry & engineering**, v. 8, n. 6, p. 2577–2585, 2020.
- [78]. DENG, J. et al. Facile control synthesis of Ag_3PO_4 and morphologies effects on their photocatalytic properties. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers N, Journal of Nanoengineering and Nanosystems**, v. 225, n. 2, p. 67–69, 2011.
- [79]. AMIRULSYAFIEE, A.; KHAN, M. M.; HARUNSANI, M. H. Ag_3PO_4 and Ag_3PO_4 –based visible light active photocatalysts: Recent progress, synthesis, and photocatalytic applications. **Catalysis communications**, v. 172, n. 106556, p. 106556, 2022.

- [80]. ZHANG, C. et al. Extended construction strategies of Ag₃PO₄-based heterojunction photocatalysts for robust environmental applications. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 11, n. 5, p. 110705, 2023.
- [81]. OLIVEIRA, L. P. et al. Increasing the photocatalytic and fungicide activities of Ag₃PO₄ microcrystals under visible-light irradiation. **Ceramics international**, v. 47, n. 16, p. 22604–22614, 2021.
- [82]. ROJAS, D. et al. Facet nanoarchitectonics of visible-light driven Ag₃PO₄ photocatalytic micromotors: Tuning motion for biofilm eradication. **NPG Asia materials**, v. 14, n. 1, 2022.
- [83]. YU, C. et al. Ag₃PO₄-based photocatalysts and their application in organic-polluted wastewater treatment. **Environmental science and pollution research international**, v. 29, n. 13, p. 18423–18439, 2022.
- [84]. BEYECHA, W. L.; ASEFA, M. T.; FEYISA, G. B. Study on challenges and solutions for enhancing photocatalytic activities of Ag₃PO₄ nanoparticles for degradation of organic dyes from wastewater. **Journal of nanomaterials**, v. 2022, p. 1–20, 2022.
- [85]. NACIRI, Y. et al. Photocatalytic oxidation of pollutants in gas-phase via Ag₃PO₄-based semiconductor photocatalysts: Recent progress, new trends, and future perspectives. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 52, n. 13, p. 2339–2382, 2022.
- [86]. HANIKEL, N.; PRÉVOT, M. S.; YAGHI, O. M. MOF water harvesters. **Nature nanotechnology**, v. 15, n. 5, p. 348–355, 2020.
- [87]. CHEN, L. et al. The function of metal–organic frameworks in the application of MOF-based composites. **Nanoscale advances**, v. 2, n. 7, p. 2628–2647, 2020.
- [88]. ZHANG, S. et al. Facile construction of CoNi-MOF nanosheet arrays and exploration of the active sites for oxygen evolution reaction with ultralow overpotential. **Journal of alloys and compounds**, v. 943, n. 169091, p. 169091, 2023.
- [89]. SAFINEJAD, M. et al. Lanthanum-based metal organic framework (La-MOF) use of 3,4-dihydroxycinnamic acid as drug delivery system linkers in human breast cancer therapy. **BMC chemistry**, v. 16, n. 1, 2022.
- [90]. WU, F. et al. The impact of human activities on blue-green water resources and quantification of water resource scarcity in the Yangtze River Basin. **The Science of the total environment**, v. 909, n. 168550, p. 168550, 2024.

- [91]. NI, L. et al. Novel control strategy for membrane biofouling by surface loading of aerobically and anaerobically applicable photocatalytic optical fibers based on a Z-scheme heterostructure Zr-MOFs/rGO/Ag₃PO₄ photocatalyst. **Environmental science & technology**, v. 56, n. 10, p. 6608–6620, 2022.
- [92]. DONG, T.; WANG, P.; YANG, P. Synthesis of magnetic Ag₃PO₄/Ag/NiFe₂O₄ composites towards super photocatalysis and magnetic separation. **International journal of hydrogen energy**, v. 43, n. 45, p. 20607–20615, 2018.
- [93]. TALUKDAR, K. et al. Novel Z-scheme Ag₃PO₄/Fe₃O₄-activated biochar photocatalyst with enhanced visible-light catalytic performance toward degradation of bisphenol A. **Journal of hazardous materials**, v. 398, n. 123025, p. 123025, 2020.
- [94]. LIANG, Y. et al. Ag₃PO₄@UMOFNs core–shell structure: Two-dimensional MOFs promoted photoinduced charge separation and photocatalysis. **ACS applied materials & interfaces**, v. 10, n. 10, p. 8758–8769, 2018.
- [95]. MARTIN, D. J. et al. Facet engineered Ag₃PO₄ for efficient water photooxidation. **Energy & environmental science**, v. 6, n. 11, p. 3380, 2013.
- [96]. SILVA, R. T. et al. Effective photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on TiO₂ nanocrystals anchored on SBA-15 mesoporous material. **International journal of environmental science and technology: IJEST**, v. 19, n. 12, p. 11905–11918, 2022.
- [97]. SALES, G. S. et al. Photodegradation mechanism of metronidazole on nanostructured material type SBA-15/TiO₂. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 11, n. 5, p. 110335, 2023.
- [98]. BrCAST – Brazilian Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing -. Disponível em: <<https://brcast.org.br/>>. Acesso em: 4 dec. 2023.
- [99]. SCHOFIELD, P. F. et al. Distortion characteristics across the structural phase transition in (Cu_{1-x}Zn_x)WO₄. **Acta crystallographica. Section B, Structural science**, v. 53, n. 1, p. 102–112, 1997.
- [100]. CARTON, A. et al. Ab initio crystal structure of nickel(II) hydroxy-terephthalate by synchrotron powder diffraction and magnetic study. **Solid state sciences**, v. 9, n. 6, p. 465–471, 2007.
- [101]. GAO, X. et al. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/g-C₃N₄ composites by regulating stacked thickness of g-C₃N₄ nanosheets. **Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)**, v. 257, n. 113577, p. 113577, 2020.

- [102]. ROWE, M. C.; BREWER, B. J. AMORPH: A statistical program for characterizing amorphous materials by X-ray diffraction. **Computers & geosciences**, v. 120, p. 21–31, 2018.
- [103]. TOBY, B. H.; VON DREELE, R. B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of applied crystallography**, v. 46, n. 2, p. 544–549, 2013.
- [104]. TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder diffraction**, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.
- [105]. RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
- [106]. NOGUEIRA, I. C. et al. Rietveld refinement, morphology and optical properties of (BaSr)MoO crystals. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 5, p. 1434–1446, 2013.
- [107]. CARRUTHERS, J. R.; WATKIN, D. J. A weighting scheme for least-squares structure refinement. **Acta crystallographica. Section A, Crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, v. 35, n. 4, p. 698–699, 1979.
- [108]. FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. **Journal of applied crystallography**, v. 27, n. 6, p. 892–900, 1994.
- [109]. THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. **Journal of applied crystallography**, v. 20, n. 2, p. 79–83, 1987.
- [110]. BOTELHO, G. et al. Experimental and theoretical study on the structure, optical properties, and growth of metallic silver nanostructures in Ag₃PO₄. **The journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces**, v. 119, n. 11, p. 6293–6306, 2015.
- [111]. LIU, R. et al. The synergistic effect of graphene oxide and silver vacancy in Ag₃PO₄-based photocatalysts for rhodamine B degradation under visible light. **Applied surface science**, v. 462, p. 263–269, 2018.
- [112]. KHIAR, H. et al. Ni²⁺ grafted Ag₃PO₄: Enhanced photocatalytic performance under visible light. **Applied Surface Science Advances**, v. 11, n. 100288, p. 100288, 2022.
- [113]. IDRIS, A. M. et al. Fabrication of RGO-Fe₃O₄ hybrid functionalized with Ag₃PO₄ as photocatalyst for degradation of rhodamine B under visible light irradiation. **Materials research bulletin**, v. 102, p. 100–107, 2018.

- [114]. HARANDIZADEH, A. H. et al. Adsorption of carbon dioxide with Ni-MOF-74 and MWCNT incorporated poly acrylonitrile nanofibers. **Nanomaterials (Basel, Switzerland)**, v. 12, n. 3, p. 412, 2022.
- [115]. HE, H. et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with CO over Nix-MOF-5. **Journal of materials science**, v. 57, n. 4, p. 2502–2513, 2022.
- [116]. KUMARAGURU, S.; PAVULRAJ, R.; MOHAN, S. Influence of cobalt, nickel and copper-based metal-organic frameworks on the corrosion protection of mild steel. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 95, n. 3, p. 131–136, 2017.
- [117]. HU, Y. et al. Ultrathin nickel-based metal–organic framework nanosheets as reusable heterogeneous catalyst for ethylene dimerization. **ACS applied nano materials**, v. 2, n. 1, p. 136–142, 2019.
- [118]. XU, M. et al. Fabricated hierarchical CdS/Ni-MOF heterostructure for promoting photocatalytic reduction of CO₂. **Applied surface science**, v. 576, n. 151792, p. 151792, 2022.
- [119]. ABBASI, M. et al. Electrocatalytic study of cu/NiMOFand itsg-C₃N₄composites for methanol oxidation reaction. **International journal of energy research**, v. 46, n. 10, p. 13915–13930, 2022.
- [120]. CHI, Y. et al. Ni/Co bimetallic organic framework nanosheet assemblies for high-performance electrochemical energy storage. **Nanoscale**, v. 12, n. 19, p. 10685–10692, 2020.
- [121]. WANG, Y. et al. Significantly Enhanced Ultrathin NiCo-based MOF Nanosheet Electrodes Hybrided with Ti₃C₂Tx MXene for High Performance Asymmetric Supercapacitors. **Engineered science**, 2020.
- [122]. GONJO, T. et al. Hydrogen bonding effects on the wavenumbers and absorption intensities of the OH fundamental and the first, second, and third overtones of phenol and 2,6-dihalogenated phenols studied by visible/near-infrared/infrared spectroscopy. **The journal of physical chemistry. A**, v. 115, n. 35, p. 9845–9853, 2011.
- [123]. MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. **The journal of physical chemistry letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 2018.
- [124]. KUSUTAKI, T. et al. Tetrahedral UMOFNs/Ag₃PO₄ core–shell photocatalysts for enhanced photocatalytic activity under visible light. **ACS omega**, v. 4, n. 14, p. 15975–15984, 2019.

- [125]. LIU, Y.; LIU, Y.; DREW, M. G. B. Clarifications of concepts concerning interplanar spacing in crystals with reference to recent publications. **SN applied sciences**, v. 2, n. 4, 2020.
- [126]. MICHALSKI, E. On the new characteristics of Miller indices for centered lattices. **Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences**, p. 529–538, 2018.
- [127]. KOKILAVANI, S. et al. Integrating Ag₂WO₄ on VS4 nanoplates with synergy of plasmonic photocatalysis and boosted visible-light harvesting and its antibacterial applications. **Journal of alloys and compounds**, v. 865, n. 158810, p. 158810, 2021.
- [128]. NOBRE, F. X. et al. Antimicrobial properties of α-Ag₂WO₄ rod-like microcrystals synthesized by sonochemistry and sonochemistry followed by hydrothermal conventional method. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 58, n. 104620, p. 104620, 2019.
- [129]. FENG, S. et al. Development of novel Co-MOF loaded sodium alginate based packaging films with antimicrobial and ammonia-sensitive functions for shrimp freshness monitoring. **Food hydrocolloids**, v. 135, n. 108193, p. 108193, 2023.
- [130]. JAFARNIA, S.; SOHRABNEZHAD, S.; FOULADY-DEHAGHI, R. Triplet Cu₂O/MOF-2/MMT nanocomposite: Antibacterial and photocatalyst agent. **Journal of molecular structure**, v. 1289, n. 135870, p. 135870, 2023.
- [131]. RAJU, P. et al. In vitro assessment of antimicrobial, antibiofilm and larvicidal activities of bioactive nickel metal organic framework. **Journal of drug delivery science and technology**, v. 56, n. 101560, p. 101560, 2020.
- [132]. ZHU, L. et al. Four novel 3D RE-MOFs based on maleic hydrazide: Syntheses, structural diversity, efficient electromagnetic wave absorption and antibacterial activity properties. **Inorganica chimica acta**, v. 501, n. 119291, p. 119291, 2020.
- [133]. ABD EL SALAM, H. M. et al. Antimicrobial activities of green synthesized Ag nanoparticles@Ni-MOF nanosheets. **Journal of inorganic and organometallic polymers and materials**, v. 28, n. 6, p. 2791–2798, 2018.
- [134]. DENG, C.-H. et al. Synthesis, characterization and antibacterial performance of visible light-responsive Ag₃PO₄ particles deposited on graphene nanosheets. **Process safety and environmental protection : transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B**, v. 106, p. 246–255, 2017.
- [135]. GHALAMCHI, L. et al. Development of an antibacterial and visible photocatalytic nanocomposite microfiltration membrane incorporated by

Ag₃PO₄/CuZnAl NLDH. **Separation and purification technology**, v. 226, p. 218–231, 2019.

[136]. KIANI, M. et al. Novel Pt-Ag₃PO₄/CdS/chitosan nanocomposite with enhanced photocatalytic and biological activities. **Nanomaterials (Basel, Switzerland)**, v. 10, n. 11, p. 2320, 2020.

[137]. SEO, Y. et al. Photo-enhanced antibacterial activity of Ag₃PO₄. **Materials letters**, v. 197, p. 146–149, 2017.

[138]. XU, Y. et al. Ag₃PO₄ decorated black urchin-like defective TiO₂ for rapid and long-term bacteria-killing under visible light. **Bioactive materials**, v. 6, n. 6, p. 1575–1587, 2021.

[139]. ZHENG, P. et al. Synergistic enhancement in antibacterial activity of core/shell/shell SiO₂/ZnO/Ag₃PO₄ nanoparticles. **ChemNanoMat: chemistry of nanomaterials for energy, biology and more**, v. 4, n. 9, p. 972–981, 2018.

[140]. CRUZ-FILHO, J. F. et al. Microorganisms photocatalytic inactivation on Ag₃PO₄ sub-microcrystals under WLEDs light source. **Journal of inorganic and organometallic polymers and materials**, v. 31, n. 5, p. 2233–2241, 2021.