



Estudo da atividade antimicrobiana e fotocatalítica por luz visível utilizando o corante orgânico azul de metileno de nanocristais de Ag_2ZrO_3 pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Maria Tereza Fabbro^{1,2}, Felipe M. Yamamoto¹, Vitor M. Yamamoto³, Isabelle Goulart dos Santos², Luís Presley Serejo dos Santos⁴, Jorge Tadao Matsushima⁵, Maurício Ribeiro Baldan¹

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil

Aluna de Doutorado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

²Instituto Federal de São Paulo, Campus SJC, São José dos Campos, SP, Brasil

³Escola Ecompo, Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio, São José dos Campos, SP, Brasil.

⁴Universidade Federal de São Paulo, Campus SJC, São José dos Campos, SP, Brasil

⁵FATEC de SJC – Professor Jessen Vidal, São José dos Campos, SP, Brasil

mariaterezafabbro@gmail.com

Resumo. Este artigo descreve a síntese de nanocristais de Ag_2ZrO_3 usando métodos de coprecipitação e hidrotérmico assistido por micro-ondas (MAH). Esses nanocristais foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM). Estudo da atividade antimicrobiana e o seu desempenho fotocatalítico foi realizado para degradação do azul de metileno (MB) sob irradiação de luz visível. Análises do DRX indicam que os nanocristais de Ag_2ZrO_3 apresentam boa cristalinidade e ausência de fases secundárias. Imagens FE-SEM revelaram que os nanocristais têm formas esféricas irregulares e tamanho médio de partícula em torno de 50–70 nm. O material estudado demonstrou excelente atividade antimicrobiana contra dois microrganismos patogênicos diferentes: *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* e a cepa fúngica *Candida albicans*, além de uma atividade fotocatalítica superior aos relatados na literatura.

Palavras-chave: Ag_2ZrO_3 ; Síntese química; Atividade antimicrobiana; Fotocatálise.

1. Introdução

Um grande volume de águas residuais provenientes de atividades industriais contém corantes que são, não apenas tóxicos, mas também cancerígenos, resultando na contaminação



da água a um nível que a torna inapropriada para o consumo humano (PANDEY et al., 2020). A indústria têxtil, em particular, emprega corantes extremamente complexos, compostos por diversos grupos estruturais (FONG; AFFAM; CHUNG, 2020), e um dos corantes amplamente utilizados nesse setor é o azul de metileno (MB).

Para combater essa poluição, a tecnologia de fotodegradação se destaca como uma abordagem avançada e economicamente viável, aproveitando a energia solar e materiais fotoativos de dimensões nanométricas (DIN et al., 2021). Além disso, essa tecnologia têm demonstrado eficácia na remoção de diversos contaminantes presentes em águas residuais, tais como corantes, pesticidas e compostos farmacêuticos. Devido ao seu baixo custo e respeito pelo meio ambiente, essa tecnologia surge como uma promissora alternativa aos métodos tradicionais de tratamento.

Os fotocatalisadores baseados em óxidos metálicos desempenham um papel crucial na manipulação de compostos orgânicos presentes em águas residuais. Dentre esses materiais, os óxidos que contêm prata (Ag) apresentam notáveis propriedades fotocatalíticas. Com o intuito de melhorar ainda mais a eficiência fotocatalítica, óxidos metálicos contendo Ag^+ , como Ag_2SbO_3 (LIU et al., 2012), $Ag_2V_4O_{11}$ (SINGH et al., 2022a), Ag_2ZnGeO_4 (LI et al., 2008) e Ag_2CrO_4 (OUYANG et al., 2008), têm sido relatados na literatura por sua eficiência na degradação de corantes orgânicos sob radiação de luz visível.

Neste trabalho, foi realizado uma análise comparativa entre o método de coprecipitação e o método hidrotérmico assistido por micro-ondas para aprimorar a obtenção de um composto à base de Ag. Este método de síntese química representa uma alternativa viável na produção de materiais inorgânicos, apresentando vantagens consideráveis sobre outras técnicas, como seu baixo custo e processo mais eficaz. O controle da morfologia e a rápida cristalização facilitam a produção de nanopartículas (MENG et al., 2016; DARR et al., 2017), permitindo a produção do nanomaterial em temperaturas mais baixas e em menor tempo de síntese dos que já foram apresentados na literature.

Os resultados evidenciam que as nanopartículas de Ag_2ZrO_3 demonstraram um desempenho fotocatalítico notável em comparação com as relatadas anteriormente na literatura (WARKHADE et al., 2019a; SINGH et al., 2022b), indicando potenciais aplicações no tratamento de águas residuais, é que apresentam, resultados interessantes nas análises da atividade fungicida contra *Candida albicans* e bactericida contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

2. Metodologia

2.1. Síntese de Ag_2ZrO_3 pelo método de coprecipitação (CP)

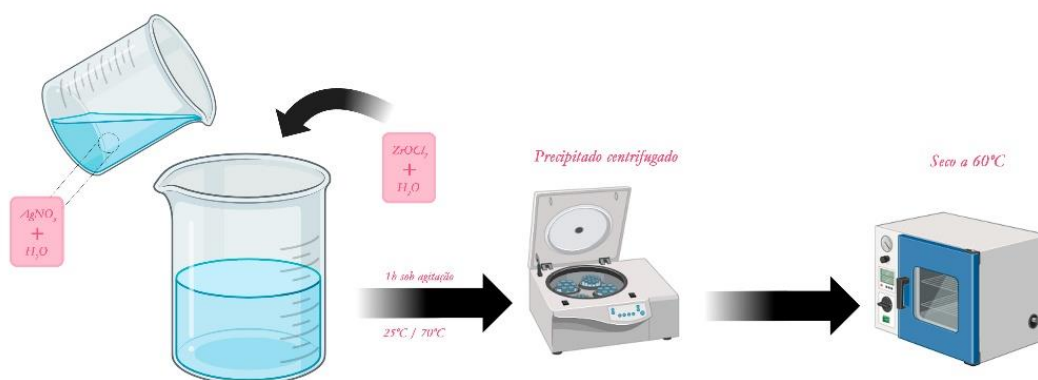


Figura 1. Fluxograma do procedimento experimental da síntese do Ag_2ZrO_3 pelo método de CP em 25°C e 70°C.

2.2. Síntese de Ag_2ZrO_3 por CP e métodos MAH

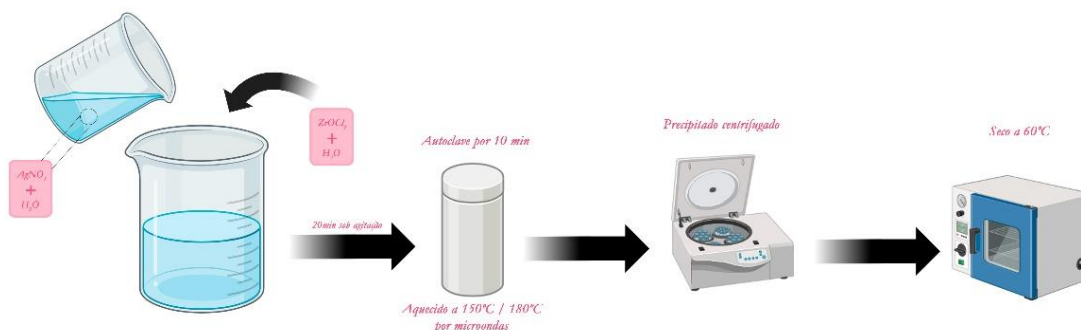


Figura 2. Fluxograma do procedimento experimental da síntese do Ag_2ZrO_3 pelo método de CP e métodos MAH em 150°C e 180°C.

2.2 Caracterizações

As amostras dos nanocristais de Ag_2ZrO_3 foram estruturalmente caracterizadas por DRX usando um difratômetro de DRX / Ultima IV (Rigaku) com radiação $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) na faixa 2θ de 10 - 90° e passo angular de 0,02°. A morfologia, microanálise e tamanho das estruturas foram determinados por MEV (Mira3-Tescan), operando em tensões de 10 kV com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (modelo Tecnai G2TF20, FEI).

No estudo de fotocatalise, para estimar o valor da potência média de irradiação solar no período de execução das medições, foram consideradas as informações disponibilizadas pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) (/ ENIO BUENO PEREIRA; FERNANDO RAMOS MARTINS; ANDRÉ RODRIGUES GONÇALVES; RODRIGO SANTOS COSTA; FRANCISCO J. LOPES DE LIMA; RICARDO RÜTHER; SAMUEL LUNA DE ABREU; GERSON MÁXIMO TIEPOLO; SILVIA VITORINO PEREIRA; JEFFERSON



GONÇALVES DE SOUZA, 2017). Segundo os seus dados, o valor médio diário de irradiação solar foi de 493,6 W/m². O corante azul de metileno (MB) com fórmula molecular [C₁₆H₁₈N₃ClS] (99,5% de pureza, Neon) foi utilizado como poluente orgânico representativo em solução aquosa sob iluminação visível (luz solar).

Utilizando 0,1 g do fotocatalisador adicionado a 100 ml de solução corante MB (concentração 1 x 10⁻⁴ mol L⁻¹) sob agitação magnética as amostras foram preparadas para observação do processo de fotodegradação. Antes da irradiação solar, a mistura foi agitada durante 30 min à temperatura ambiente no escuro para conseguir uma absorção saturada e homogênea da suspensão. As mesmas condições da amostra sem fotocatalisador também foram realizadas para fins de comparação. Durante a exposição à irradiação solar, foram retirados 2 ml da suspensão em intervalos de tempo de 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 60, 75, 90 e 120 min. As alíquotas coletadas foram centrifugadas a 8.000 rpm por 5 min para remover os cristais suspensos. Por fim, as bandas de absorção de cada alíquota de corante foram monitoradas utilizando espectrofotômetro UV-Vis (UV-2600, Shimadzu) no comprimento de onda de 553 nm. A eficiência de reutilização do catalisador foi avaliada reciclando a amostra em condições semelhantes.

A MIC foi determinada utilizando 0,035g de Ag₂ZrO₃ diluído em 100 mL de peptona a 1% (350 ppm), que permaneceu em agitação por 1 hora. As demais concentrações (175, 87 e 44 ppm) foram calculadas e completadas com água peptonada 1% até 20 mL. Não havendo o crescimento microbiano, observou-se uma menor concentração de Ag₂ZrO₃ (0,0022g da amostra) e, diluindo-se em 100 mL de água peptonada a 1% (22 ppm). O mesmo procedimento descrito foi realizado para as concentrações de 12, 05 e 02 ppm.

Ainda sob agitação, foram pipetados 0,5 mL da solução correspondente de cada concentração no tubo de ensaio e 50 µL da suspensão de células 10⁶. Os tubos bacterianos foram introduzidos no agitador a 36 °C, enquanto os tubos fúngicos a 30 °C por 24h com rotação de 180 rpm. E. coli e S. aureus foram semeados em PCA e C. albicans em SDA. Os microrganismos foram incubados de acordo com a boa temperatura de crescimento por 24 a 48 horas.

Para avaliar o efeito antifúngico do nanocristal sintetizados a 180°C por 10 minutos, a concentração inibitória mínima (MIC) para células planctônicas foi determinada usando um ensaio de microdiluição em caldo conforme descrito pelo Clinical and Laboratory Standards Institute - CLSI (CLSI, 2008). As MICs foram determinadas como as concentrações de solução de Ag₂ZrO₃ na qual não havia crescimento visível. Uma cepa padrão da bactéria Gram-negativa Escherichia coli (ATCC 8739), a bactéria Gram-positiva Staphylococcus aureus (ATCC 6538P) e o fungo Candida albicans (ATCC 10231) do Núcleo de Coleção de Micro do Instituto Adolfo Lutz foram usados. Para preparar o inóculo, E. coli e S. aureus foram semeadas em Plate Count Agar (PCA, Himedia) incubado a 36 °C por 24 h. C. albicans foi semeada em Sabouraud Dextrose Agar (SDA, Himedia, Mumbai, In) e incubada a 30 °C por 48 h. Uma alça cheia de cada cultura foi transferida para 10 ml de Caldo Nutriente até que a turvação correspondeu a 0,5 em relação à solução de McFarland (1,5 x 10⁶ UFC / mL).



3. Resultados e Discussão

3.1. Difração de raios X

A Figura 3 mostra o padrão de DRX de Ag_2ZrO_3 sintetizado pelo método de coprecipitação a 25 e 70 °C por 1 h e pelo método MAH a 150 e 180 °C por 10 min, respectivamente. Os padrões de difração demonstram semelhança com os picos obtidos na literatura (THAKARE et al., 2015). A presença dos picos estreitos e bem definidos, são indicativos de ordem estrutural de longo alcance e um alto nível de cristalinidade e excelente periodicidade. A presença de fases segregadas, como a presença de prata metálica, Ag_2O e ZrO_2 , não foram observadas, demonstrando que os métodos de coprecipitação e MAH são eficientes (THAKARE et al., 2015; SINGH et al., 2022b). O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir da largura na metade máxima do pico principal com a linha DRX de maior intensidade das amostras utilizando a fórmula de Scherrer pela Equação (1):

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

onde D é o diâmetro do grão, λ é o comprimento de onda dos raios X (radiação $\text{Cu K}_\alpha = 0,15418$ nm), β é a largura de meia intensidade do pico de difração relevante, θ é o ângulo de difração. A Tabela 1 fornece os valores médios de tamanho de cristalito para Ag_2ZrO_3 obtidos pelos métodos de coprecipitação (25 e 70 °C) e hidrotérmico assistido por micro-ondas (150 e 180 °C).

Tabela 1. O tamanho médio do cristalito de Ag_2ZrO_3 em diferentes temperaturas.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>Tamanho médio do cristalito (nm)</i>
25	32.18	51.3
70	32.51	66.4
150	32.36	67.6
180	32.53	69.2

Os valores calculados do tamanho do cristalito demonstram que o aumento da temperatura de síntese provoca um aumento no grau de cristalinidade, decorrente do processo de nucleação do material devido à irradiação de micro-ondas, o que favorece o aumento do crescimento das partículas. Este fato está associado à segregação dos nanocristais causada pelo aumento da energia térmica fornecida ao sistema, uma vez que temperaturas mais elevadas elevam a energia livre superficial dos cristais, favorecendo a agregação das partículas de forma que contribui para o aumento do tamanho dos cristais (NAVROTSKY et al., 2004; RIBEIRO et al., 2015).

Entre as principais vantagens do método MAH está a possibilidade do processo de síntese em temperaturas mais baixas e menor tempo, comparado à reação no estado sólido (JHUNG et al., 2007; YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008; I.; V.; ORTIZ, 2012; GAWANDE et al., 2014), o que também possibilitou a formação do Ag_2ZrO_3 aqui apresentado, cristalino sem a presença de fase secundária e sem necessidade de tratamento térmico posterior (calcinação).

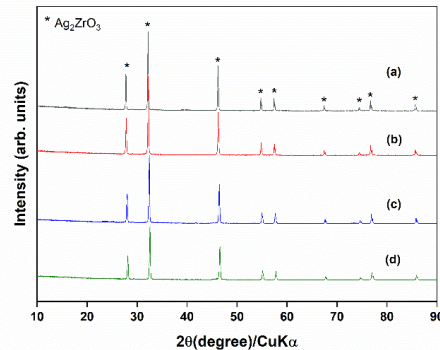


Figura 3. Padrões de DRX do Ag_2ZrO_3 sintetizado pelo método de coprecipitação a (a) 25 °C e (b) 70 °C e método MAH a (c) 150 °C (d) 180 °C, respectivamente.

3.2. Análise FEG-SEM

A Figura 4 ilustra as análises FEG-SEM e EDS referentes à morfologia e composição elementar do Ag_2ZrO_3 sintetizado. A morfologia do fotocatalisador sintetizado está ilustrada na Figura 2a-d, que apresenta natureza aglomerada e formatos esféricos irregulares. Na Figura 2 e a análise de EDX mostram a presença de prata (Ag), zircônio (Zr) e oxigênio (O) na maior parte do material obtido a 180 °C por 10 minutos, o que concorda com os resultados de DRX apresentados. Todas as amostras sintetizadas pelos métodos de coprecipitação e MAH em diferentes temperaturas apresentaram morfologias semelhantes e um tamanho médio de cristalito de 50 a 70 nm.

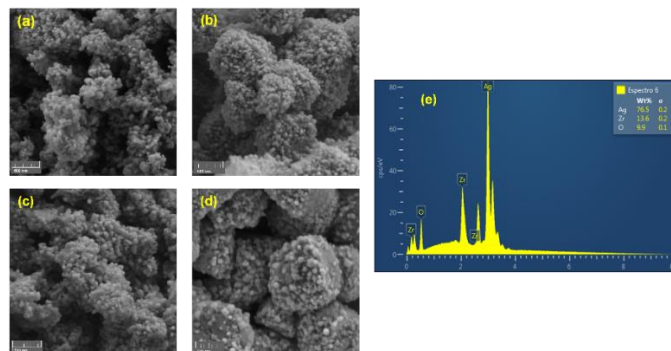


Figura 4. Imagens FEG-SEM do Ag_2ZrO_3 sintetizado em diferentes temperaturas: (a) 25 °C; (b) 70 °C (c) 150 °C e (d) 180 °C, e (e) espectro EDS de Ag_2ZrO_3 a 180 °C.

3.5. Atividade fotocatalítica



A atividade fotocatalítica de degradação do corante azul de metileno (MB) sob irradiação solar pelo Ag_2ZrO_3 sintetizado nas temperaturas de 25 °C, 70 °C, 150 °C e 180 °C foi estudada. Também foi realizada a degradação do corante MB sem a presença do fotocatalisador. A Figura 5 a-d mostra que a absorbância da solução corante MB foi progressivamente reduzida na presença do fotocatalisador sintetizado sob irradiação solar. Conforme figura ilustrada, o material sintetizado pelo método de coprecipitação a 25 °C apresenta eficiência de 94,2%. Para o material sintetizado a 70 °C, a eficiência foi de 96,3% após 60 min de irradiação. Para os materiais sintetizados pelo MAH, eles apresentaram eficiência de 98,5% para a temperatura a 150 °C e 99,1% a 180 °C após 15 min de tempo de irradiação, respectivamente. Esses resultados demonstram uma eficiência de atividade fotocatalítica superior na degradação do corante MB aos apresentados na literatura, como pode ser observado na Tabela 2.

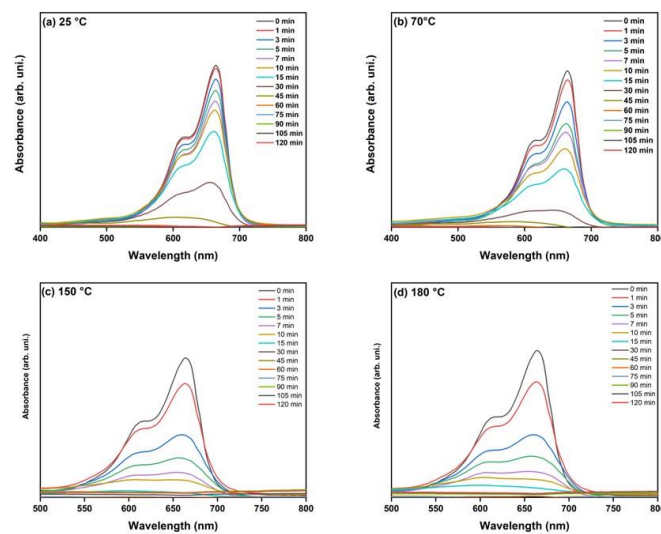


Figura 5. Evolução dos espectros de absorção UV-Vis após 120 min de exposição para a degradação do corante MB pelo Ag_2ZrO_3 preparado a (a) 25 °C; (b) 70°C; (c) 150°C e (d) 180°C.

Table 2: Estudo da taxa de fotodegradação do azul de metileno para o fotocatalisador Ag_2ZrO_3 .

<i>Fotocatalisador</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Referência</i>
<i>Ag_2ZrO_3 sintetizado pelo método do estado sólido 900 °C /24 h</i>	160	(THAKARE et al., [s.d.])
<i>Ag_2ZrO_3 MAH e calcinado por 400 °C/4 h</i>	120	(WARKHADE et al., 2019b)
<i>Ag_2ZrO_3 MAH 180 °C /10 minutos</i>	15	Presente trabalho



A Figura 6 demonstra a eficiência fotocatalítica dos materiais sintetizados em diferentes temperaturas com TiO₂ P25 Comercial. Após análise da amostra comercial de TiO₂ P25, constatamos que ela atingiu 95,8% de eficiência após 60 min de irradiação. Apenas Ag₂ZrO₃ a 25 °C demonstrou desempenho inferior. Todos os demais materiais apresentam desempenho superior na fotodegradação do MB quando comparado ao TiO₂ P25 nas mesmas condições, o que concorda com os resultados apresentados por Thakare et al. (THAKARE et al., 2015).

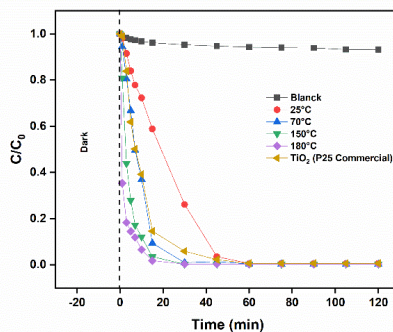


Figura 6. Variação da concentração do corante azul de metileno pelos diferentes métodos em comparação com o TiO₂ P25 Comercial.

3.6 Estudo da atividade antimicrobiana

A atividade bacteriana e fungicida do nanocristal de Ag₂ZrO₃ sintetizado a 180°C por 10 minutos foi testada contra as cepas de bactérias Gram-negativas e Gram-positivas *E. coli* e *S. aureus*, e a cepa fúngica *C. albicans*. Os valores de MIC são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores do MIC para o nanocristal de Ag₂ZrO₃ a 180 °C por 10 min. diante de bactérias Gram-positivas, Gram-negativas e fungus.

Cepas	MIC (µg/mL)
<i>E. coli</i> (ATCC 8739)	> 2
<i>S. aureus</i> (ATCC 6538P)	> 2
<i>C. albicans</i> (ATCC 10231)	> 5

4. Conclusão

Nanocristais de Ag₂ZrO₃ são obtidos eficientemente pela combinação de métodos de coprecipitação e MAH. Além disso, as propriedades fotocatalíticas do Ag₂ZrO₃ sob luz solar foram estudadas. Padrões do DRX, revelaram que os nanocristais de Ag₂ZrO₃ foram formados a uma temperatura mais baixa do que a obtida pela reação no estado sólido, demonstrando alto grau de ordem estrutural e cristalinidade em longo alcance na rede. Imagens FEG-SEM



demonstram que o zirconato de prata possui morfologia irregular e natureza aglomerada. O material apresentou excelente atividade fotocatalítica sob irradiação solar para degradação do corante azul de metileno, comparado ao TiO₂ P25 Comercial, principalmente os materiais sintetizados pelo método MAH. Além disso, os resultados das atividades bactericida e fungicida mostram que o material apresenta resultado satisfatório o que indica que esse material pode ser utilizado para o tratamento dos efluentes industriais.

Agradecimentos: Os autores agradecem o apoio financeiro das seguintes instituições de fomento à pesquisa: Financiadora de Estudos e projetos (FINEP/N° 16.01.0076-00), Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Brasil com Código Financeiro 001 e ao Programa Wash e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq – Processo n° 4033506/2020-4. Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), à Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) e ao Instituto Federal de São Paulo - Campus São José (IFSP).

Referências

ENIO BUENO PEREIRA; FERNANDO RAMOS MARTINS; ANDRÉ RODRIGUES GONÇALVES; RODRIGO SANTOS COSTA; FRANCISCO J. LOPES DE LIMA; RICARDO RÜTHER; SAMUEL LUNA DE ABREU; GERSON MÁXIMO TIEPOLO; SILVIA VITORINO PEREIRA; JEFFERSON GONÇALVES DE SOUZA. **Atlas Brasileiro de Energia Solar**. São José dos Campos. 2017. Disponível em: <https://cenariossolar.editorabrasilenergia.com.br/wp-content/uploads/sites/8/2020/11/Atlas_Brasileiro_Energia_Solar_2a_Edicao_compressed.pdf>. Acesso em: 20 out. 2023.

CLSI. **Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility Testing of Yeasts; Approved Standard**. 3rd. ed. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute, 2008.

DARR, J. A.; ZHANG, J.; MAKWANA, N. M.; WENG, X. **Continuous Hydrothermal Synthesis of Inorganic Nanoparticles: Applications and Future Directions**. **Chemical Reviews**American Chemical Society, 13 set. 2017.

DIN, M. I.; KHALID, R.; NAJEEB, J.; HUSSAIN, Z. **Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review**. **Journal of Cleaner Production**Elsevier Ltd, 20 maio 2021.

FONG, W. M.; AFFAM, A. C.; CHUNG, W. C. Synthesis of Ag/Fe/CAC for colour and COD removal from methylene blue dye wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 7, p. 3485–3494, 1 jul. 2020.

GAWANDE, M. B.; SHELKE, S. N.; ZBORIL, R.; VARMA, R. S. Microwave-assisted chemistry: Synthetic applications for rapid assembly of nanomaterials and organics. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 4, p. 1338–1348, 15 abr. 2014.

I., B.; V., O.; ORTIZ, U. Microwave Hydrothermal and Solvothermal Processing of Materials and Compounds. Em: **The Development and Application of Microwave Heating**. [s.l.] InTech, 2012.

JHUNG, S. H.; JIN, T.; HWANG, Y. K.; CHANG, J. S. Microwave effect in the fast synthesis of microporous materials: Which stage between nucleation and crystal growth is accelerated by microwave irradiation? **Chemistry - A European Journal**, v. 13, n. 16, p. 4410–4417, 2007.

LI, X.; OUYANG, S.; KIKUGAWA, N.; YE, J. Novel Ag₂ZnGeO₄ photocatalyst for dye degradation under visible light irradiation. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, n. 1–2, p. 51–58, 1 jan. 2008.

LIU, W.; LIU, X.; FU, Y.; YOU, Q.; HUANG, R.; LIU, P.; LI, Z. Nanocrystalline pyrochlore AgSbO₃: Hydrothermal synthesis, photocatalytic activity and self-stable mechanism study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123–124, p. 78–83, 23 jul. 2012.

MENG, L. Y.; WANG, B.; MA, M. G.; LIN, K. L. **The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials**. **Materials Today Chemistry**Elsevier Ltd, 1 out. 2016.



NAVROTSKY, A.; WANG, V.; KIEM, A. N.; STEVENS, R.; WOODFIELD, B. F.; BOERIO, J. **Energetic clues to pathways to biomineralization: Precursors, clusters, and nanoparticles.** 2004. Disponível em: <www.pnas.org/doi/10.1073/pnas.0404778101>.

OUYANG, S.; LI, Z.; OUYANG, Z.; YU, T.; YE, J.; ZOU, Z. Correlation of crystal structures, electronic structures, and photocatalytic properties in a series of Ag-based oxides: AgAlO₂, AgCrO₂, and Ag₂CrO₄. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 8, p. 3134–3141, 28 fev. 2008.

PANDEY, S.; DO, J. Y.; KIM, J.; KANG, M. Fast and highly efficient catalytic degradation of dyes using κ-carrageenan stabilized silver nanoparticles nanocatalyst. **Carbohydrate Polymers**, v. 230, p. 115597, 15 fev. 2020.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. **An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU.** **Environment International** Elsevier Ltd, 1 fev. 2015.

SINGH, R. P.; KHAGAR, P. S.; MOURYA, A. K.; WARKHADE, S. K.; ZODAPE, S. P.; PRATAP, U. R.; WANKHADE, A. V. Synthesis of Ag₂V₄O₁₁ nanoflakes mediated photoactivation of peroxymonosulfate ion for enhanced dye degradation and intrinsic bactericidal activity. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 143, 1 jun. 2022a.

SINGH, R. P.; WARKHADE, S. K.; DAS, R. S.; GAIKWAD, G. S.; PRASAD, S.; WANKHADE, A. V. Cationic surfactant controlled synthesis of Ag₂ZrO₃ and Ag/Ag₂ZrO₃: An efficient visible light active photocatalysts. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 145, 1 nov. 2022b.

THAKARE, S. R.; GAIKWAD, G. S.; KHATI, N. T.; WANKHADE, A. V. Development of new, highly efficient and stable visible light active photocatalyst Ag₂ZrO₃ for methylene blue degradation. **Catalysis Communications**, v. 62, p. 39–43, 5 mar. 2015.

THAKARE, S. R.; GAIKWAD, G. S.; KHATI, N. T.; WANKHADE, A. V. **Development of new, highly efficient and stable visible light active photocatalyst Ag₂ZrO₃ for methylene blue degradation.** [s.d.].

WARKHADE, S. K.; DAS, R. S.; GAIKWAD, G. S.; PRATAP, U. R.; ZODAPE, S. P.; WANKHADE, A. V. A facile microwave assisted fabrication of nano Ag₂ZrO₃: An efficient visible light harvesting photocatalyst. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 38, n. 3, 1 maio 2019a.

WARKHADE, S. K.; DAS, R. S.; GAIKWAD, G. S.; PRATAP, U. R.; ZODAPE, S. P.; WANKHADE, A. V. A facile microwave assisted fabrication of nano Ag₂ZrO₃: An efficient visible light harvesting photocatalyst. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 38, n. 3, 1 maio 2019b.

YOSHIMURA, M.; BYRAPP, K. Hydrothermal processing of materials: Past, present and future. In: Journal of Materials Science, abr. 2008, **Anais...** abr. 2008