

NANOBASTÔES DE NaNbO₃ DOPADOS COM Cu (II): ATIVIDADES FOTOCATALÍTICA E ANTIBACTERIANA APRIMORADAS

DAIANE FERNANDES¹; RAMON CARVALHO²; CARLA TRASSANTE³;
CRISTIANE RAUBACH⁴; RODRIGO VAUCHER⁵; SERGIO CAVA⁶

¹Universidade Federal de Pelotas – daiane.fg.eng@outlook.com

²Universidade Federal de Pelotas – ramondadaltocarvalho@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – carla.farmaceutica@outlook.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – craubach.iqg@ufpel.edu.br

⁵Universidade Federal de Pelotas – rodvaucher@hotmail.com

⁶Universidade Federal de Pelotas – sergiocava@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Pesquisas utilizando semicondutores como fotocatalisadores vêm sendo desenvolvidas desde 1972, devido ao trabalho pioneiro de Fujishima e Honda. No mecanismo fotocatalítico, o semicondutor ao absorver fótons tem seus elétrons excitados da banda de valência para a banda de condução, gerando pares elétron/lacuna (e^-/h^+) que podem participar de reações de oxidação/redução (FERNANDES et al., 2023). Para melhorar a eficiência dos fotocatalisadores, o doping tem sido reconhecido como uma abordagem promissora. A inserção de íons na rede semicondutora pode reduzir o *band gap*, exigindo assim menos energia para gerar pares e^-/h^+ e a recombinação das cargas também pode ser retardada pela formação de níveis intermediários de energia (ÜCKER et al., 2023).

O Niobato de sódio (NaNbO₃) é um semicondutor fotocatalisador promissor e a possibilidade de obtê-lo em forma unidimensional representa uma vantagem significativa. A unidimensionalidade em nanoscalas, maior cristalinidade e natureza anisotrópica desse tipo de estrutura conferem atividade fotocatalítica superior (FERNANDES et al., 2023). Estudos com dopagem do NaNbO₃ têm sido realizados para avaliar propriedades estruturais e luminescentes. No entanto, poucos se dedicam para aplicações fotocatalíticas, demonstrando que uma ampla gama de íons pode ser explorada.

Propriedades antibacterianas em qualquer material podem ser um diferencial importante, já que muitas cepas representam um sério problema de saúde pública. Em particular, o Cu é conhecido pela sua forte e eficaz ação antibacteriana. Íons de Cu, especialmente Cu(II) podem penetrar nas células bacterianas, alterar a síntese protéica, degradar o DNA, interferir no metabolismo celular e na função da membrana, resultando na morte celular ou na inibição do crescimento (ELMEHRATH et al., 2024).

Considerando o exposto, relatamos pela primeira vez a síntese de nanobastões de NaNbO₃ com diferentes concentrações de Cu(II) (0,01, 0,02 e 0,04 mmol). O efeito do doping na atividade fotocatalítica e antibacteriana foi investigado através da remoção do corante Rodamina B (RhB) e da inibição do crescimento de *Escherichia coli* (*E. coli*), respectivamente.

2. METODOLOGIA

O NaNbO₃ puro foi obtido a partir de uma solução aquosa contendo 0,25 mol de NaOH e 3,76 mmol de Nb₂O₅. A solução foi aquecida a 150 °C em um micro-ondas adaptado por 105 min. O precipitado foi lavado até pH neutro e seco em estufa, seguido por tratamento térmico a 550 °C por 2 h. Para preparar as amostras

dopadas, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado à solução para obter 0,01 (SNC1), 0,02 (SNC2) e 0,04 (SNC3) mmol de Cu(II).

A atividade photocatalítica foi avaliada sob luz UV (06 lâmpadas de 15 W cada). A reação photocatalítica foi realizada com 50 mg de photocatalisador para 50 mL de solução de RhB (1×10^{-5} M), sob agitação magnética em temperatura ambiente. A variação na concentração de RhB foi registrada por colorimetria. Os experimentos foram realizados em triplicata.

O teste antimicrobiano foi realizado pelo método de macrodiluição, conforme CLSI M7-A6. Em um tubo de vidro, 1 mL de caldo MacConkey, 100 μL de inóculo preparado com a cepa de *E. coli* e 100 μL da amostra diluída foram adicionados. Para o controle positivo foi preparado um tubo contendo 1 mL de caldo MacConkey e 100 μL de inóculo. Para o controle negativo foi utilizado um tubo com 1 mL de caldo MacConkey. Os tubos foram incubados sob agitação durante 24 h. Após, o conteúdo dos tubos foi plaqueado em placas de Petri contendo ágar MacConkey. Os experimentos foram realizados em triplicata.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas (Figura 1) indicam que todas as amostras têm duas simetrias ortorrômbicas: grupos espaciais P21ma e Pbma. Para amostras dopadas, observa-se uma variação significativa nas proporções das fases. É amplamente reconhecido que o Cu (II) tem um pronunciado efeito Jahn-Teller. Embora nenhum estudo tenha examinado especificamente o efeito da inserção do Cu(II) na rede do NaNbO_3 , nossos resultados preliminares indicam que ele está presente na estrutura e é capaz de induzir transições de simetria acentuadas. Esta investigação tem potencial para ser explorada em pesquisas futuras.

As micrografias (Figura 2a-d) mostram que a inserção do dopante não alterou a forma ou o tamanho dos grãos. Todas as amostras apresentam formato semelhante a um bastão, com dimensões médias de 200 nm de diâmetro e comprimentos de dezenas de micrômetros.

A Figura 3a mostra a atividade photocatalítica. A adição da amostra SN à solução induziu ~60,7% de remoção do corante em 50 min. As amostras SN1 e SN2 foram capazes de remover 73,2% e 100% de RhB, respectivamente. Porém, a amostra SN3 removeu 70,4% do corante, demonstrando que há um limite para a inserção do íon impureza para que seja benéfico no processo photocatalítico. Além disso, experimentos de espécies ativas foram conduzidos com a amostra SN2 (Figura 3b). A adição de EDTA e $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ reduziu significativamente a remoção de RhB, indicando que h^+ e $\cdot\text{OH}$, respectivamente, são espécies ativas cruciais na reação photocatalítica. Com a presença de AgNO_3 a descoloração foi a mesma, indicando que os e^- não são espécies ativas diretas. Um teste de reuso foi realizado e a amostra SN2 demonstrou desempenho consistente, confirmando sua estabilidade após três ciclos consecutivos de 50 min.

As energias do *band gap* foram estimadas usando o método Wood/Tauc e são apresentadas na Figura 4a. Para as amostras SN, SN1 e SNC2 não foi observada alteração significativa no *gap*, provavelmente devido a baixa concentração de Cu(II). As energias estimadas foram em média de 3,08 eV. No entanto, na amostra SN3, é observado um ligeiro desvio para o vermelho. Isto ocorre porque o aumento da concentração de Cu(II) desloca o nível de Fermi em direção a banda de condução devido a sua maior valência. Neste estudo, as energias foram semelhantes e não serviram como fator determinante para explicar a atividade photocatalítica. É possível observar que as amostras dopadas apresentam uma

banda de absorção que se estende entre as regiões amarela e vermelha, atribuída as transições eletrônicas d-d do Cu(II) (CHOUDHURY et al., 2013).

A Figura 4b-e exibe os espectros de emissão de fotoluminescência (PL). Todas as amostras apresentaram perfis semelhantes com emissão nas regiões azul e verde. A Figura 4f mostra que a emissão de luminescência diminui para as amostras SNC1 e SNC2 em comparação com SN. Essa diminuição na intensidade sugere uma taxa reduzida de recombinação dos pares e^-/h^+ , o que favorece o processo photocatalítico (ÜCKER et al., 2023). Isto explica o desempenho superior dos photocatalisadores SNC1 e SNC2. Para a amostra SN3, a emissão foi significativamente maior, o que explica a sua menor atividade photocatalítica em comparação com as amostras dopadas. Embora a emissão também tenha sido maior que a da amostra SN, o menor gap provavelmente compensou a maior taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ , resultando em atividade ligeiramente superior.

A atividade antibacteriana é mostrada na Figura 5. Comparado ao controle positivo, observa-se que a amostra SN não inibiu o crescimento de *E. coli*. Curiosamente, a amostra SNC2 promoveu o crescimento bacteriano. O Cu é essencial para muitos organismos, incluindo *E. coli*, atuando como cofator para diversas enzimas, sendo considerado um nutriente em baixas concentrações. Porém, em concentrações mais elevadas, seus efeitos tóxicos tornam-se predominantes, levando à inibição do crescimento ou até mesmo à morte da bactéria (KOH et al., 2017). Este comportamento é claramente observado na amostra SN3, que inibiu o crescimento bacteriano.

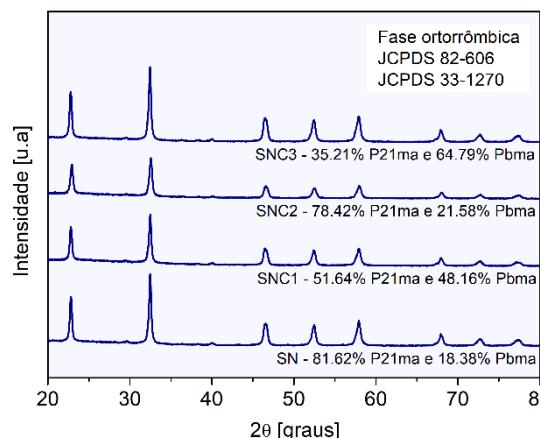


Figura 1- Difratogramas.

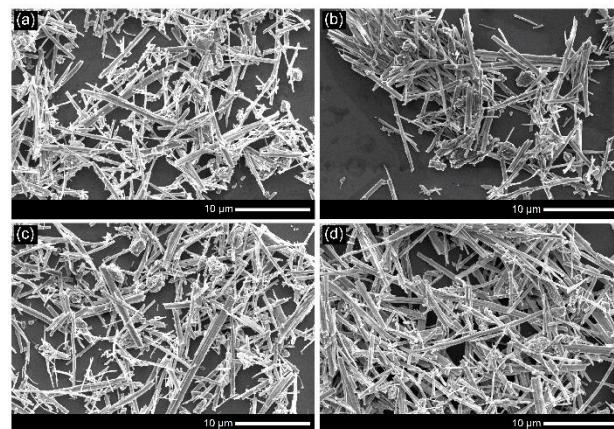


Figura 2 - Micrografias: (a) SN, (b) SNC1, (c) SNC2 e (d) SNC3.

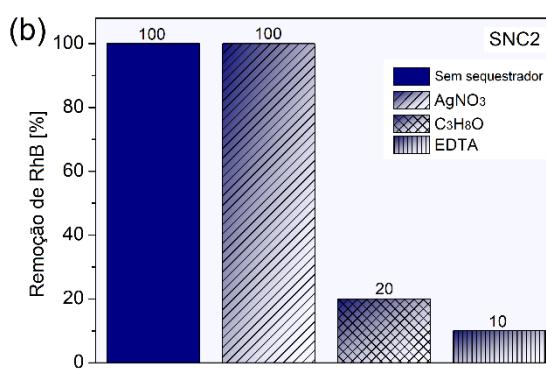
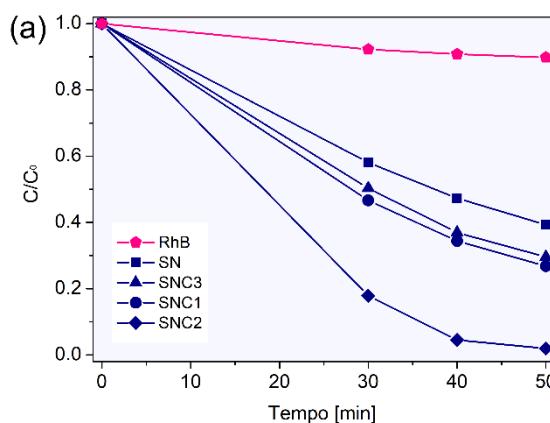


Figura 3 - (a) Atividade photocatalítica e (b) Experimento de espécies ativas.

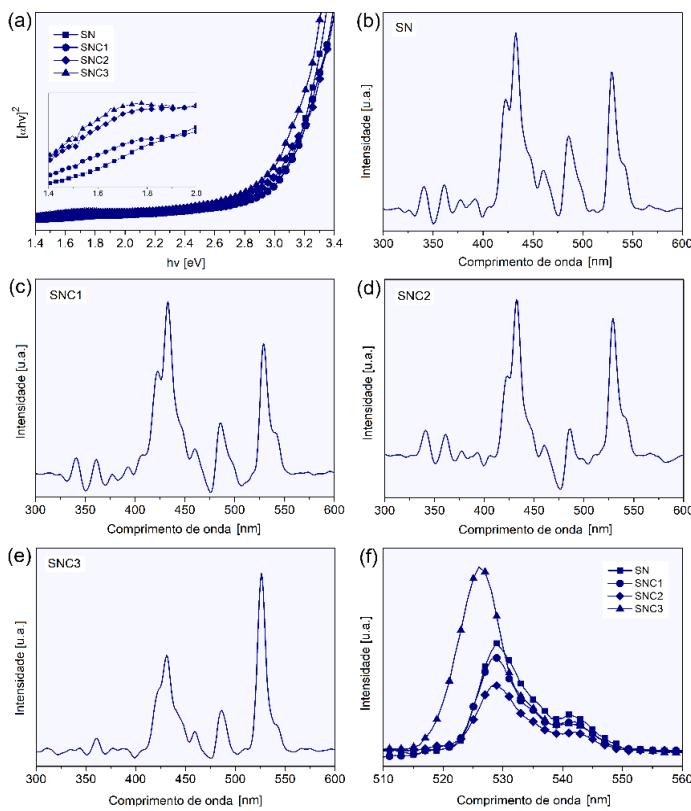


Figura 4 - (a) Band gap e
(b-d) Emissão luminescente.

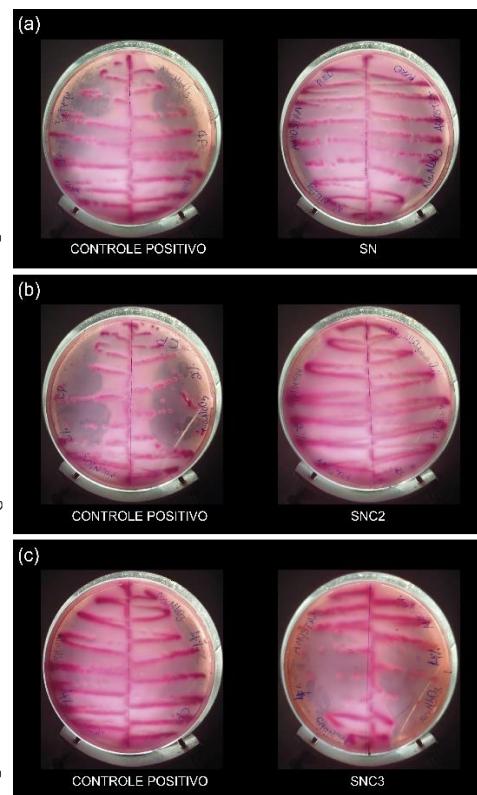


Figura 5 - Atividade antibacteriana:
(a) SN, (b) SNC1, (c) SNC2 e (d) SNC3.

4. CONCLUSÕES

Em conclusão, nanobastões de NaNbO_3 puros e com dopagem de Cu(II) foram preparados com sucesso pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Todas as amostras possuem duas fases ortorrômbicas e o doping influencia significativamente a estrutura. A dopagem não alterou a forma/tamanho dos grãos e aumentou a atividade fotocatalítica. O NaNbO_3 puro não exibiu atividade antibacteriana, mas a dopagem com 0,004 mmol de Cu(II) levou à inibição do crescimento de *E. coli*. No geral, a inserção de Cu(II) na rede do NaNbO_3 foi benéfica para a atividade fotocatalítica e conferiu propriedades antibacterianas à cerâmica. Portanto, espera-se que este estudo contribua para futuras pesquisas sobre dopagem do NaNbO_3 para aplicações fotocatalíticas e antibacterianas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHOUDHURY, B. et al. Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO_2 nanoparticles. **International Nano Letters**, vol. 3, p. 25, 2013.
- ELMEHRATH, S. et al. Antibacterial efficacy of copper-based metal-organic frameworks against *E. coli* and *Lactobacillus*. **RSC Advances**, vol. 4, p. 15821-15831, 2024.
- FERNANDES, D. et al. Fast synthesis of NaNbO_3 nanoparticles with high photocatalytic activity for degradation of organic dyes. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 106, p. 399-409, 2023.
- KOH, E. et al. Copper import in *Escherichia coli* by the yersiniabactin metallophore system. **Nature Chemical Biology**, vol. 13 p. 1016-1021, 2017.
- ÜCKER, C. et al. The photocatalytic performance of Fe inserted in Nb_2O_5 obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, vol. 435, p. 114294, 2023.