

NaNbO₃ COM ALTA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E ANTIBACTERIANA: EFEITO DA DOPAGEM COM Zn(II) NESSAS PROPRIEDADES

DAIANE FERNANDES¹; CRISTIANE RAUBACH²; SERGIO CAVA³

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

²Universidade Federal de Pelotas – craubach.igg@ufpel.edu.br

³Universidade 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 (BV) para a banda de condução (BC), gerando pares elétron/lacuna (e^-/h^+) que podem participar de reações de oxidação/redução. 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 nanoescala, 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.

Apesar do crescente interesse em materiais antibacterianos, os estudos sobre o uso de NaNbO₃ para essa finalidade permanecem limitados. A maioria das pesquisas existentes concentra-se em sua capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio sob estímulos externos como em processos piezocatalíticos, pirocatalíticos e fotoactalíticos, levando à inativação bacteriana. Nesse contexto, avaliar a atividade antibacteriana do NaNbO₃ por meio da interação direta com bactérias, sem estímulos externos, representa uma abordagem relevante. Além disso, explorar se a dopagem com Zn potencializa essa resposta é de particular interesse, visto que os íons Zn são reconhecidos por suas fortes propriedades antimicrobianas (HASSAN et al., 2024).

Considerando o exposto, relatamos pela primeira vez a síntese de nanobastões de NaNbO₃ dopados com Zn(II). O efeito do doping na atividade fotocatalítica e antibacteriana foi investigado através da remoção do corante Rodamina B (RhB) e da inibição do crescimento das bactérias *Escherichia coli* (*E. Coli*, *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) e *Klebsiella pneumoniae* (*K. pneumoniae*).

2. METODOLOGIA

O NaNbO₃ puro (SN) foi obtido a partir de uma solução aquosa de NaOH e Nb₂O₅, aquecida a 150 °C em um micro-ondas adaptado por 90 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, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado à solução para obter 0,02 (SNZ1) e 0,05 (SNZ2) mmol de Zn(II).

A atividade fotocatalítica foi avaliada sob luz UV (06 lâmpadas de 15 W cada). A reação fotocatalítica foi realizada com 50 mg de fotocatalisador 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.

Cepas bacterianas foram cultivadas em ágar Mueller-Hinton (MH) por 24 h a 37 °C. As amostras foram diluídas DMSO e adicionadas ao meio MH. O meio preparado foi imediatamente disperso em placas de Petri. As cepas bacterianas foram então subcultivadas em ágar MH e incubadas por 24 h a 37 °C na presença do meio contendo a amostra. Para o controle negativo, apenas o meio MH foi utilizado e, para o controle positivo, as bactérias foram inoculadas em meio MH sem a adição de amostras. Após o período de incubação, as unidades formadoras de colônias (UFC) foram contadas e convertidas para log UFC/mL para análise gráfica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas (Fig. 1a) mostram a coexistência de duas simetrias ortorrômbicas (Fig. 1b). A fase P21ma é favorecida em condições de cristalização em baixa temperatura e, de fato, a amostra não dopada (SN) exibiu uma fração maior dessa simetria. Após a dopagem, observou-se um aumento na fração da fase Pbma. Essa evolução pode ser atribuída à desordem de carga introduzida na rede cristalina pela incorporação do dopante. Tal desordem contribui para a formação de domínios gêmeos de 180° da fase P21ma, nos quais as polarizações locais são invertidas. Quando essas regiões geminadas são dispostas periodicamente, a estrutura média resultante corresponde à fase Pbma centrossimétrica (HTET et al., 2024). As microscopias (Fig. 1c) revelam que todas as amostras apresentam um formato semelhante a uma fibra, com diâmetro médio de ~200 nm. A dopagem não induziu alterações morfológicas significativas.

Todas as amostras exibiram *band gap* na região UV (Fig. 2a), referindo-se às transições eletrônicas dos orbitais O 2p na BV para os orbitais Nb 4d na BC. A amostra SNZ1 apresentou a menor energia, estimada em 2,95 eV. Os íons Zn possuem orbitais 3d totalmente preenchidos, que podem hibridizar facilmente com orbitais O 2p, deslocando o topo do BV em direção ao nível de Fermi, reduzindo assim o *band gap*. Esse leve desvio para o vermelho é benéfico para o processo fotocatalítico, pois significa que menos energia é necessária para ativar o fotocatalisador. No entanto, com o nível de dopagem mais elevado (SNZ2), observou-se um aumento do *band gap*, que se aproximou da amostra não dopada. Esse fenômeno pode ser atribuído ao efeito Burstein-Moss (VIG et al., 2019).

A amostra SNZ1 exibiu atividade fotocatalítica superior, alcançando 100% de descoloração de RhB em 45 minutos (Fig. 2b). Em comparação, SN e SNZ2 atingiram ~88% de remoção no mesmo período. Essa resposta aprimorada de SNZ1 é atribuída ao seu menor *gap*, que reduz a energia necessária para gerar os pares e^-/h^+ . Esses resultados indicam que a incorporação de uma pequena concentração de Zn na rede NaNbO_3 foi altamente benéfica para melhorar o desempenho fotocatalítico. Além disso, a amostra SNZ1 foi testada por três ciclos consecutivos de 45 minutos, mantendo desempenho consistente, o que confirma sua estabilidade para a degradação do poluente RhB.

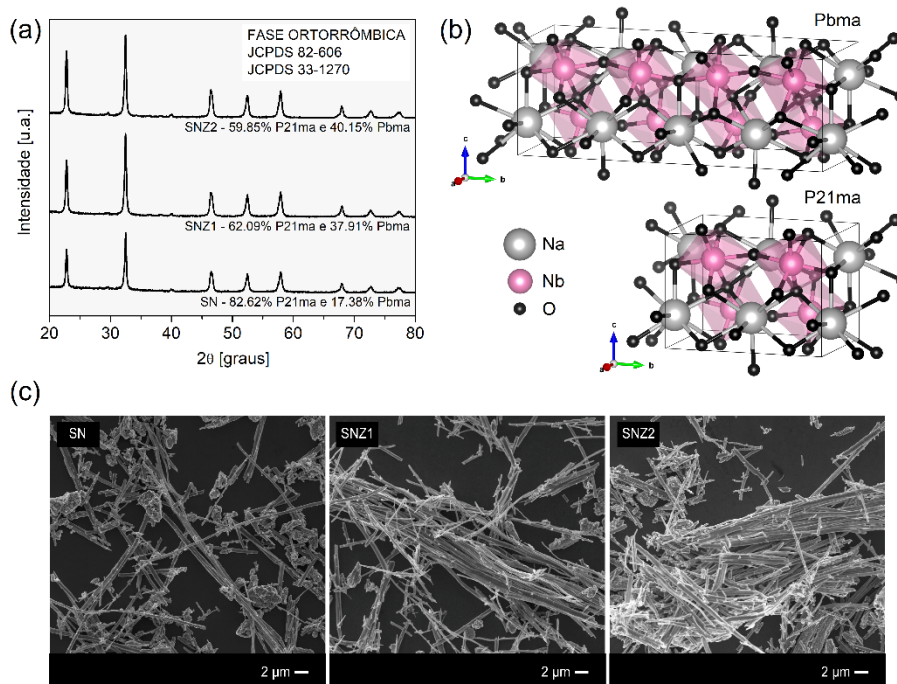


Figura 1: (a) Difartogramas, (b) Estruturas cristalinas e (c) Micrografias.

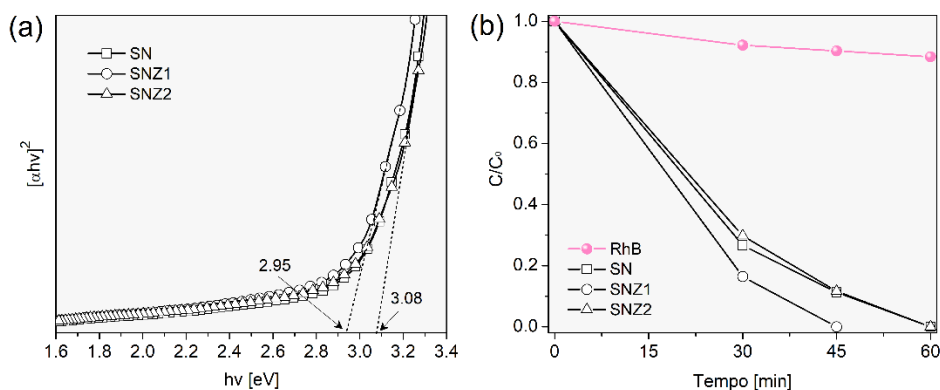


Figura 2: (a) *Band gap* e (b) Atividade fotocatalítica.

A amostra SN exibiu forte atividade antimicrobiana, inibindo completamente o crescimento de todas as bactérias em ambas as concentrações (Tabela 1). A amostra SNZ2 também demonstrou ação antibacteriana, embora de forma dependente da concentração. A maior sensibilidade de *K. pneumoniae* pode ser atribuída à sua superfície aniônica, que promove interações mais fortes com íons Zn, aumentando sua suscetibilidade aos seus efeitos tóxicos. Embora *E. coli* também seja uma bactéria Gram-negativa, diferenças estruturais podem influenciar sua resposta ao composto. Curiosamente, *S. aureus*, uma bactéria Gram-positiva, foi mais facilmente inibida do que *E. coli*. Isso possivelmente se deve à composição química menos complexa de sua parede celular, composta predominantemente por peptidoglicano. O comportamento observado para a amostra SNZ2 pode estar associado ao duplo papel do Zn no metabolismo bacteriano. Em níveis adequados, pode atuar como um cofator enzimático, mas em níveis elevados, seus efeitos tóxicos prevalecem (HELMANN, 2025). Portanto, a eficácia antibacteriana da

amostra dopada depende não apenas da concentração, mas também das características biológicas de cada cepa bacteriana.

Tabela 1: Atividade antibacteriana.

SN				
Concentração [mg/mL]	Controle positivo [Log UFC/mL]	<i>K. pneumoniae</i> [Log UFC/mL]	<i>S. aureus</i> [Log UFC/mL]	<i>E. coli</i> [Log UFC/mL]
1.25	5.30	0	0	0
2.50	5.30	0	0	0

SNZ2				
Concentração [mg/mL]	Controle positivo [Log UFC/mL]	<i>K. pneumoniae</i> [Log UFC/mL]	<i>S. aureus</i> [Log UFC/mL]	<i>E. coli</i> [Log UFC/mL]
1.25	5.30	0	3.85	4.10
2.50	5.30	0	0	0

4. CONCLUSÕES

Em conclusão, nanobastões de NaNbO_3 dopados com Zn(II) foram sintetizados com sucesso pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. A análise estrutural confirmou a coexistência de duas simetrias ortorrômbricas, com a dopagem alterando suas frações, mas não a morfologia. A adição de 0,02 mmol de Zn reduziu o *band gap* e aumentou a atividade fotocatalítica. Já com 0,05 mmol, o *band gap* voltou a valores próximos ao do NaNbO_3 puro, sem ganho fotocatalítico. Nos testes antibacterianos, o NaNbO_3 não dopado apresentou potente ação contra *K. pneumoniae*, *S. aureus* e *E. coli*. A dopagem com Zn mostrou efeito dependente da concentração e não ampliou a resposta antimicrobiana.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- HASSAN, M. et al. Synthesis, X-ray structure, cytotoxic, and antimicrobial activities of Zn(II) complexes with a hydrazono s-Triazine bearing pyridyl arm. **Inorganics**, vol. 12, p. 176, 2024.
- HELMANN, J. D. Metals in motion: understanding labile metal pools in bacteria. **Biochemistry**, vol. 64, p. 329–345, 2025.
- HTET, C. S. et al. Local structural mechanism for enhanced energy storage properties in heterovalent doped NaNbO_3 ceramics, **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 44, p. 1597-1609, 2024.
- 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.
- VIG, A. S. et al. Influence of Ca-doped NaNbO_3 and its heterojunction with g-C $_3$ N $_4$ on the photoredox performance. **Solar Energy**, vol. 185, p. 469-479, 2019.