

Deposição eletroquímica de filme de ZnO dopado com N e sua superior atividade para inativação de microrganismos

Maria Karina Silva³, Caroline Maria V. P. Ramos³, Aline Estafany B. Lima¹, Rejane Maria P. Silva¹, Girlene S. de Figueiredo², Renato A. Antunes⁴, Wellington Alves⁵, Geraldo Eduardo da Luz Jr¹, Reginaldo da Silva Santos^{1*}

¹ PPGQ-GrEEnTec- Departamento de Química, Universidade Estadual do Piauí - UESPI, 2231 Rua João Cabral, P.O. Box 381, 64002-150, Teresina PI, Brasil

² Departamento de Parasitologia e Microbiologia, Universidade Federal do Piauí - UFPI, Campus Ministro Petrônio Portella, Ininga, Teresina, 64049-550, PI, Brasil

³ Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC - UFABC, Santo André, 09210-580 SP, Brasil

⁴ Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas – Universidade Federal do ABC/UFABC, Bangu, Santo André, 09210-580, SP, Brasil

⁵ Instituto de Pesquisa Energética e Nuclear - IPEN/CNEN, Cidade Universitária, São Paulo, 05508-000, SP, Brasil.

Resumo/Abstract

RESUMO - Este estudo avaliou a inativação fotoeletrocatalítica de *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Candida albicans* sobre filmes de ZnO dopados com nitrogênio (ZnO:N). Os filmes foram preparados por deposição eletroquímica com diferentes concentrações de dopagem. Os padrões de difração de raios X (XRD) mostraram que os filmes de ZnO puro e ZnO:N exibiram uma estrutura cristalina wurtzita. Imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram filmes com amostras de morfologia de nanobastões de seção transversal hexagonal. A dopagem com nitrogênio causou uma diminuição nos valores da energia da banda proibida (E_{BG}) de 3,17 para 3,12 eV. Estudos fotoeletroquímicos mostraram uma maior densidade de fotocorrente para ZnO:N em comparação com filmes de ZnO, atingindo $60 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 0,70 V (vs. Ag/AgCl). Todas as amostras, sob irradiação visível, apresentaram atividade catalítica na inibiram *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Candida albicans*, no entanto, o filme ZnO:N-40 mostrou resultado superior.

Palavras-chave: Filmes de ZnO dopadas com N, Eletrodeposição, Atividade Antibacteriana, antifúngica, tratamento de águas residuais.

ABSTRACT - This study evaluated the photoelectrocatalytic inactivation of *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, and *Candida albicans* on nitrogen-doped ZnO (ZnO:N) films. The films were prepared by electrochemical deposition with different doping concentrations. X-ray diffraction (XRD) patterns showed that both pure ZnO and ZnO:N films exhibited a crystalline wurtzite structure. Scanning electron microscopy images revealed films with samples displaying hexagonal cross-section nanorod morphology. Nitrogen doping caused a decrease in the band gap energy (E_{BG}) values from 3.17 to 3.12 eV. Photoelectrochemical studies showed higher photocurrent density for ZnO:N compared to ZnO films, reaching $60 \mu\text{A cm}^{-2}$ at 0.70 V (vs. Ag/AgCl). All samples showed catalytic activity under visible light irradiation and inhibited *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, and *Candida albicans*, however, the ZnO:N-40 film showed superior results.

Keywords: N-doped ZnO films; electrodeposition; antibacterial activity; antifungal; wastewater treatment.

Introdução

A presença de microrganismos patogênicos em superfícies de materiais representa um desafio à saúde pública (1). Assim, o óxido de zinco (ZnO) é semicondutor do tipo-n, com banda proibida de 3,37 eV, amplamente reconhecido por seu potencial na inativação de vírus, bactérias Gram- negativas e Gram-positivas (2,3). A dopagem com o nitrogênio (N), vêm-se destacando por aprimorar a atividade fotocatalítica do ZnO (4).

Neste contexto, esta pesquisa investigou a produção de filmes de ZnO e ZnO dopado com nitrogênio (ZnO:N) pelo método de eletrodeposição (5). Os filmes (eletrodos) preparados em nosso estudo foram investigados para a inativação de uma bactéria Gram-positiva (*Staphylococcus*

aureus), bactéria Gram-negativa (*Escherichia coli*) e uma espécie de levedura, fungo unicelular (*Candida albicans*), na ausência de luz e sob irradiação com uma fonte de luz policromática.

Experimental

O ZnO foi eletrodepositado sobre vidro-FTO a partir de uma solução contendo $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e KCl a -0,9 V por 30 minutos, à 75°C, com fluxo de ar ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), e calcinado a 600 °C. Os filmes de ZnO dopados com nitrogênio seguem a mesma metodologia descrita, porém com adição de fluxo de N_2 (20, 40 e $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).

Os microrganismos foram cultivados e incubados a 37 °C por 24 horas (bactérias) a 48 horas (fungos). A inativação fotoeletrocatalítica foi realizada em célula com Na_2SO_4 e

500 μL das suspensões microbianas, sob 0,7 V, com e sem irradiação policromática de uma lampada de vapor metálico ajustada para 100mW cm^{-2} . Amostras foram coletadas nos tempos de 10, 20 e 30 min., plaqueadas e incubadas para contagem de colônias. Controle sem ZnO foi incluído.

Resultados e Discussão

Caracterização estrutural, óptica e eletroquímica.

A Figura 1(a). revela que todos os filmes apresentam padrão de DRX compatível com a estrutura hexagonal wurtzita do ZnO. Em comparação a amostras de ZnO, os filmes de ZnO:N apresentaram deslocamento dos sinais de difração para maiores valores de 2θ , indicando a incorporação de átomos de N na rede cristalina do ZnO (6).

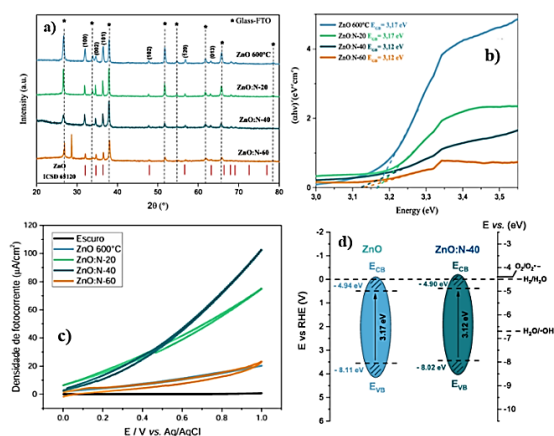


Figura 1. (a) DRX do ZnO:N (b) Gap dos filmes de ZnO:N (c) Voltamogramas cíclicos do ZnO:N (d) diagrama de níveis de energia de BC e BV para ZnO e ZnO:N.

O comportamento óptico dos filmes de ZnO e ZnO:N e a energia de banda proibida (E_{BG}) foram avaliadas por espectroscopia de UV-Vis, empregando o método de Wood-Tauc (Fig. 1b). O filme de ZnO:N preparado com fluxo de N_2 em 40 mL/min (ZnO:N-40) apresentou maior deslocamento para maiores comprimento de onda. A densidade de fotocorrente (Fig. 1c) do amostra ZnO:N-40 foi superior indicando que a dopagem com nitrogênio favoreceu a mobilidade eletrônica no eletrodo (7). De acordo com a Fig. 1d, ambas amostras, ZnO e ZnO:N, apresentam potenciais reações de geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) são termicamente favoráveis (8).

Caracterização morfológica

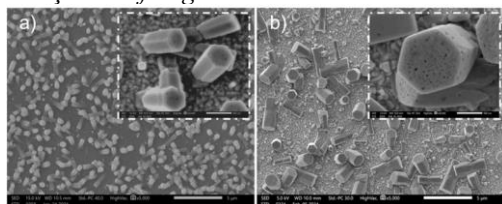


Figura 4. Imagens de FE-SEM a) filmes de ZnO tratados termicamente a 600°C e b) ZnO:N-40.

A análise por FE-SEM para os filmes ZnO puro e ZnO:N-40, revelou morfologia de nanobastões hexagonais, com redução no comprimento médio (de 0,62 para 0,41 μm) após

a dopagem com nitrogênio, o que favorece o aumento da área de contato com o eletrólito, melhorando o desempenho fotocatalítico.

Avaliação da Atividade Antimicrobiana e antifúngica de Filmes de ZnO e ZnO:N

A atividade catalítica antibacteriana e antifúngica dos filmes de ZnO e ZnO:N foi avaliada contra *S. aureus*, *E. coli* e *C. albicans* sob condições escuras e irradiadas (Tabela 1). Sob luz, as amostras geram ROS, responsáveis pela inativação dos microrganismos. A dopagem com N aumentou a separação de cargas e a formação de defeitos, potencializando a geração de ROS. Neste estudo, o filme ZnO:N-40 apresentou a melhor atividade biocida.

Tabela 1. Atividade bactericida e antifúngica dos filmes de ZnO e ZnO:N-40. (-) total inativação (*) incontável

Amostra (condição)	Número de colônias de microrganismos por tempo de inativação (min)								
	<i>S. aureus</i>			<i>E. coli</i>			<i>C. albicans</i>		
	10 min	20 min	30 min	10 min	20 min	30 min	10 min	20 min	30 min
Ação da luz	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ZnO (escuro)	202	131	178	*	*	*	442	388	400
ZnO (irradiado)	26	46	50	314	362	252	286	286	120
ZnO:N-40 (escuro)	15	11	11	7	6	10	57	27	11
ZnO:N-40 (irradiado)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Conclusões

Os Filmes de ZnO e ZnO:N com estrutura wurtzita foram obtidos por eletrodeposição, sendo que a dopagem com nitrogênio alterou suas propriedades ópticas e aumentou a densidade de fotocorrente. A amostra ZnO:N-40 apresentou os melhores resultados na geração de ROS, eficazes na inativação de *S. aureus*, *E. coli* e *C. albicans*, principalmente sob irradiação.

Agradecimentos

Agradecemos às agências de fomento FAPEPI, CAPES e CNPq pelas bolsas concedidas aos participantes da pesquisa e pelo apoio financeiro adicional.

Referências

- P. N. Catalano. *et al. Microporous and Mesoporous Materials.* **2016**, 236, 158-166.
- J. Applerot. *et al. Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 842-852.
- A. Pasquet. *et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* **2014**, 457, 263-274.
- A. Ramos-Corona. *et al. Advanced Powder Technology.* **2022**, 33, 103829.
- M. K. Silva. *et al. International Journal of Environmental Science and Technology.* **2025**, 1-16.
- S. Mondal. *et al. Heliyon.* **2023**, 9.
- R. Y. Reis. *et al. Surfaces and Interfaces.* **2020**, 21, 100675.
- J. Wei. *et al. Environmental pollution.* **2009**, 157, 1619-1625.