



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

RAPHAEL DIAS HOLTZ

**DESENVOLVIMENTO DE NANOESTRUTURAS DE VANADATOS DE
PRATA, CÉRIO E BISMUTO E AVALIAÇÃO COMO NOVOS
AGENTES ANTIBACTERIANOS**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.**

ORIENTADOR: PROF. DR. OSWALDO LUIZ ALVES

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR RAPHAEL DIAS HOLTZ, E ORIENTADA PELO PROF. DR. OSWALDO LUIZ ALVES.**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

H745d Holtz, Raphael Dias (1984-).
Desenvolvimento de nanoestruturas de vanadatos de prata, cério e bismuto e avaliação como novos agentes antibacterianos / Raphael Dias Holtz. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Oswaldo Luiz Alves.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Nanoestruturas inorgânicas. 2. Vanadatos de prata.
2. Agentes antibacterianos. 4. MRSA. I. Alves, Oswaldo Luiz. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Development of nanostructures based on silver vanadate, cerium vanadate and bismuth vanadate and evaluation as novel antibacterial agents

Palavras-chave em inglês:

Inorganic nanostructures
Silver vanadate
Antibacterial agents
MRSA

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Oswaldo Luiz Alves [Orientador]
Adley Forti Rubira
Giselle Zenker Justo
Nelson Eduardo Durán Caballero
Marcelo Brocchi

Data de defesa: 08/03/2012

Programa de pós-graduação: Química

Dedico esta tese

Aos meus queridos pais, Nilvo e Janete, que sempre se esforçaram ao limite para garantir os estudos de seus filhos, desde a tenra idade. Neste importante dia de minha vida, com certeza esta vitória também é de vocês.

Sobre a erudição e os eruditos

“Quando observamos a quantidade e a variedade dos estabelecimentos de ensino e de aprendizado, assim como o grande número de professores, é possível acreditar que a espécie humana dá muita importância à instrução e à verdade. Entretanto, nesse caso, as aparências também enganam. Os professores ensinam para ganhar dinheiro e não se esforçam pela sabedoria, mas pelo crédito que ganham dando a impressão de possuí-la. E os alunos não aprendem para ganhar conhecimentos e se instruir, mas para poder tagarelar e ganhar ares de importantes. A cada trinta anos desponta no mundo uma nova geração, pessoas que não sabem nada e agora devoram os resultados do saber humano acumulado durante milênios, de modo sumário e apressado, depois querem ser mais espertas do que todo passado. É com esse objetivo que tal geração frequenta a universidade e se aferra aos livros, sempre os mais recentes, os de sua época e próprios para sua idade. Só o que é breve e novo! Assim como é nova a geração que logo passa a emitir seus juízos.”

Arthur Schopenhauer, 1788 – 1860 *

** Trecho retirado do livro “A arte de escrever” (2008), Arthur Schopenhauer, traduzido do original “Über Gelehrsamkeit und Gelehrte”. O autor da tese colocou o texto acima para instigar uma reflexão acerca da expansão desenfreada das IES, do comércio do estudo e da política científica baseada apenas em números.*

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento desta tese não seria possível graças à colaboração de várias pessoas, as quais eu gostaria de agradecer:

Ao professor Oswaldo Luiz Alves, pela orientação, liberdade científica e por proporcionar um ambiente fértil e leve para discussões do mais alto nível. Muito obrigado pela mentoria nestes quatro anos. Com certeza os ensinamentos passados e a maturidade adquirida pela convivência no ambiente LQES me acompanharão daqui em diante, e serão muito importantes para a minha caminhada;

Aos colegas do LQES da “velha” e da “nova” geração pelo tempo que passamos juntos nestes quatro anos, pelas discussões, por proporcionarem um ambiente leve e agradável de trabalho. Com certeza aprendi muito com cada um de vocês;

Aos técnicos e funcionários do Instituto de Química pelo profissionalismo;

Aos Professores Dr. Antônio Gomes de Souza Filho (UFC) e Dr. Odair Pastor Ferreira (UFC) pela amizade, pelo exemplo de simplicidade, humildade e competência. Obrigado pela convivência e pelos ensinamentos transmitidos de maneira natural e descontraída. Na humildade e simplicidade das palavras podemos notar a grandeza dos dois;

Ao Dr. Carlos Leite e Daniel Razzo pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão e varredura, respectivamente. À Raquel Müller pelas caracterizações por difratometria de raios X;

Ao Professor Dr. Nelson Duran pelas discussões e direcionamentos na etapa inicial do trabalho;

Ao Professor Dr. Marcelo Brocchi e Bruna Lima por abrirem as portas do laboratório de microbiologia do Instituto de Biologia da Unicamp e contribuírem ativamente nas discussões e avaliações das propriedades antibacterianas das nanoestruturas desenvolvidas nesta tese;

Aos Professores Josué Mendes Filho e Antônio Gomes de Souza Filho pela oportunidade de utilização dos equipamentos no Laboratório de Espectroscopia Raman da Universidade Federal do Ceará;

À Professora Dra. Gisela de Aragão Umbuzeiro, Mariana Artal, Gilberto de Almeida e Ádria Caloto, pelas discussões e por abrirem as portas do Laboratório de Ecotoxicologia e Microbiologia Ambiental Prof. Abílio Lopes, Faculdade de Tecnologia da Unicamp (Limeira), para a realização dos experimentos ecotoxicológicos;

Aos colegas e amigos do pensionato “Pensão dos Ratões” pelos quase quatro anos de convivência, amizade e descontração;

Aos meus pais Nilvo e Janete, ao meu irmão Marcelo, por sempre me apoiarem durante toda minha vida;

À minha companheira Rafaela pelo carinho e principalmente pela paciência;

À FAPESP pelo financiamento desta tese;

Ao Inomat (Instituto Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação em Materiais Complexos Funcionais) pelo apoio financeiro.

SÚMULA CURRICULAR

Dados pessoais:

Nome: Raphael Dias Holtz

E-mail: raphael_holtz@yahoo.com.br

Formação acadêmica:

Março/2008 – Fevereiro/2012: doutorado em Ciências

Área: Química Inorgânica

Local: Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES) – Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas, São Paulo.

Título: “Desenvolvimento de nanoestruturas de vanadatos de prata, cério e bismuto e avaliação como novos agentes antibacterianos”.

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Março/2006 – Fevereiro/2008: Mestrado em Química

Área: Físico-Química

Local: Grupo de Estudo em Cinética e Catálise (GECCAT), Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador, BA.

Título: “Obtenção de catalisadores de vanádio e magnésio suportados em carvão ativado para a produção de estireno”.

Orientador: Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel

Fevereiro/2001 – Dezembro/2005: Bacharelado em Química Industrial

Local: Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, Goiás.

Produção Bibliográfica:

Artigos científicos:

1) Holtz RD, Souza AG, Brocchi M, Martins D, Duran N, Alves OL. Development of nanostructured silver vanadates decorated with silver nanoparticles as a novel antibacterial agent. Nanotechnology 2010 May 7;21(18):185102 (8pp).

2) Holtz RD, Lima BA, Souza AG, Brocchi M, Alves OL. Nanostructured silver vanadate as a promising antibacterial additive to water-based paints. *Nanomedicine: Nanotechnology Biology and Medicine. In Press.* 2012.

Trabalhos em congressos:

1) Holtz RD, Lima B, Souza Filho AG, Brocchi M, Alves, OL. *Nanostructured silver vanadates: a promising antibacterial additive to water based paint.* In: MPA Meeting - Developments in Materials, Processes and Applications of Emerging Technologies. Alvor, Portugal, 2011. (**Apresentação oral**)

2) Artal MC, Holtz, RD, Oliveira AC, Almeida G, Alves OL, Umbuzeiro, GA. *Understanding the toxicity of silver vanadates nanowires decorated with silver nanoparticles.* In: 15th International Symposium on Toxicity Assessment. 15th International Symposium on Toxicity Assessment-15th ISTA, Hong Kong, 2011.

3) Holtz RD, Souza Filho AG, Lima B, Brocchi M, Alves OL. *A facile route for synthesizing silver vanadate nanowires decorated with silver nanoparticles.* In: European Materials Research Society (EMRS) - Spring Meeting. Strasbourg, França. 2010.

4) Holtz, RD, Souza Filho AG, Alves OL. *Efeito da temperatura e da agitação na síntese hidrotérmica de vanadatos de prata nanoestruturados.* In: 33 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, São Paulo, 2010.

5) Lima B, Holtz RD, Duran N, Alves OL, Brocchi M. *Synergistic effect on antibacterial activity of violacein by addition of nanostructured silver vanadate.* In: International Conference on Antimicrobial Research – ICAR. Valladolid, Espanha, 2010.

6) Holtz RD, Martins D, Brocchi M, Duran N, Alves OL. *Development of nanostructured silver vanadates with potential antibacterial activity.* In: IV International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures. Santo André, São Paulo. 2009.

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidas nanoestruturas de vanadatos de prata, de cério e de bismuto e investigadas as suas propriedades antibacterianas. Tais nanoestruturas foram sintetizadas a partir de reações de precipitação entre o vanadato de amônio e os nitratos ou cloretos dos metais correspondentes, sendo posteriormente realizados tratamentos hidrotérmicos em autoclaves providas de agitadores mecânicos e medidores de pressão e de temperatura do meio reacional. Os materiais foram caracterizados por diversas técnicas de caracterização físico-química e morfológica, sendo sua atividade antibacteriana avaliada frente às cepas de bactérias Gram-Positivas e Gram-Negativas de interesse, incluindo cepas de *Staphylococcus aureus* resistente à meticilina e *Enterococcus* resistente à vancomicina. Foi observado que o vanadato de prata apresentou uma elevada atividade antibacteriana contra diversas cepas bacterianas. O elevado potencial antibacteriano do vanadato de prata despertou o interesse em avaliar a sua utilização como aditivo antibacteriano em uma tinta comercial à base de água. Os resultados de sua adição foram promissores uma vez que foram observados halos de inibição do crescimento bacteriano. Esses resultados levantaram questionamentos importantes acerca do seu comportamento frente à microorganismos aquáticos, uma vez que existe a possibilidade de, no futuro, este material ser utilizado comercialmente como aditivo antibacteriano para tintas e revestimentos. Foram realizados experimentos de toxicidade aguda frente ao microcrustáceo *Daphnia similis*, sendo que os valores de CE50 foram próximos aos valores apresentados para os compostos de prata.

ABSTRACT

In this work we report the development and characterization of silver-, cerium- and bismuth vanadate nanostructures as well as their antibacterial activity. These nanostructures were synthesized from simple precipitation reaction between ammonium vanadate and nitrates/chlorides of the corresponding metals. The obtained precipitates were treated by hydrothermal process in autoclaves with pressure and temperature gauges and under mechanical stirring. These nanomaterials were characterized by several physico-chemical techniques and morphological characterization, and their antibacterial activities were evaluated against several strains of Gram-positive and Gram-Negative bacteria, including methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) and vancomycin-resistant *Enterococcus* (VRE). We observed that nanostructured silver vanadate presented a high antibacterial activity against a broad spectrum of bacteria. These results stimulated the evaluation of silver vanadate nanostructures as a potential antibacterial additive to commercial water-based paint. It was observed a zone of bacterial growth inhibition against MRSA. The possible use of this material as an additive to water-based paints lead us to investigate the toxicity of this material against aquatic microorganisms, once this material can be commercial used in future as antibacterial additive to paints and coatings. Acute toxicity assays against *Daphnia similis* showed that EC50 value was close to that observed in silver-based compounds.

ÍNDICE

Lista de Figuras	xxi
Lista de Tabelas.....	xxvix
1. Introdução	01
1.1. Considerações iniciais	01
1.2. Estudo de materiais em nanoescala	02
1.3. Materiais nanoestruturados	03
1.4. Métodos de síntese de materiais nanoestruturados	04
1.4.1. Síntese hidrotérmica	05
1.5. Porquê vanadatos?.....	09
1.6. Propriedades biológicas do vanádio	10
1.7. Vanadatos metálicos	12
1.7.1. Vanadatos de prata	12
1.7.1.1. Ação antibacteriana da prata	14
1.7.2. Vanadatos de bismuto.....	15
1.7.3. Vanadatos de cério	18
2. OBJETIVOS	21
3. EXPERIMENTAL	22
3.1. Vanadatos de prata.....	22

3.1.1. <i>Síntese em pH ácido</i>	22
3.1.2. <i>Síntese sem adição de ácido (ou sem controle de pH)</i>	25
3.2. Vanadatos de bismuto	28
3.2.1. <i>Síntese do vanadato de bismuto em pH ácido</i>	28
3.2.2. <i>Síntese do vanadato de bismuto em pH básico</i>	29
3.3. Vanadatos de cério	32
3.3.1. <i>Síntese do vanadato de cério sem agentes direcionadores</i>	32
3.3.2. <i>Síntese de vanadato de cério utilizando agentes direcionadores</i>	32
4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	35
5. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTIBACTERIANAS	36
6. AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA	37
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
7.1. <i>Análise por difração de raios X</i>	39
7.1.2. <i>Espectroscopia no infravermelho</i>	42
7.1.3. <i>Espectroscopia no infravermelho</i>	45
7.1.4. <i>Microscopia eletrônica de Varredura</i>	49
7.1.5. <i>Microscopia eletrônica de Transmissão</i>	55
7.2. Vanadatos de bismuto	61
7.2.1. <i>Análise por difração de raios X</i>	61
7.2.2. <i>Espectroscopia no infravermelho</i>	64

7.2.3. <i>Espectroscopia Raman</i>	65
7.2.4. <i>Microscopia eletrônica de Varredura</i>	66
7.2.5. <i>Microscopia eletrônica de Transmissão</i>	69
7.3. Vanadatos de cério	70
7.3.1. <i>Análise por difração de raios X</i>	71
7.3.2. <i>Espectroscopia no infravermelho</i>	72
7.3.3. <i>Microscopia eletrônica de Varredura</i>	72
7.3.4. <i>Microscopia eletrônica de Transmissão</i>	75
8. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA	77
8.2. <i>Experimentos de tempo-morte: vanadatos de prata</i>	82
9. RESULTADOS ECOTOXICOLÓGICOS: VANADATOS DE PRATA	84
10. UTILIZAÇÃO DOS VANADATOS DE PRATA NANOESTRUTURADOS COMO ADITIVOS ANTIBACTERIANOS	87
10.1. <i>Suspensão antibacteriana</i>	87
10.2. <i>Tinta antibacteriana</i>	90
11. CONCLUSÃO	93
12. REFERÊNCIAS	96
13. ANEXOS	108
14. MATERIAL SUPLEMENTAR	112

14.1. Vanadatos de prata	112
14.1.1. Análise termogravimétrica	112
14.1.2. Espectroscopia de reflectância difusa	114
14.2. Vanadatos de bismuto.....	116
14.2.1. Análise termogravimétrica	116
14.2.2. Espectroscopia de reflectância difusa	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Digestor de Papin	06
Figura 2. Esquema em árvore mostrando os diferentes ramos de aplicação da ciência dos tratamentos hidrotérmicos	07
Figura 3. Modelo de autoclave comercial provida de agitador mecânico do meio reacional, medidores de pressão e possibilidade de alteração da atmosfera de reação pela passagem de gases durante o aquecimento	08
Figura 04. Esquema da estrutura lamelar do vanadato na fase MVO_4 . O círculo entre as lamelas correspondem a cátions metálicos (M)	10
Figura 5. Estrutura esquemática do $BiVO_4$ monoclinico	16
Figura 6. Estrutura tetragonal (a) e monoclinica (b) do $BiVO_4$	17
Figura7. Fotos do sistema utilizado na etapa de precipitação dos vanadatos de prata com detalhes da formação do precipitado	23
Figura 8. Foto da autoclave com recipiente de teflon de 90 mL utilizada no tratamento hidrotérmico durante a etapa de investigação preliminar dos melhores parâmetros de síntese	24
Figura 9. Fotos do reator Parr utilizado durante o estudo dos parâmetros do tratamento hidrotérmico utilizado na síntese dos vanadatos de prata	27
Figura 10. Gráfico da pressão autogênica observada dentro da autoclave em função da temperatura do tratamento hidrotérmico dos vanadatos de prata	28
Figura 11. Fotografias mostrando as alterações de coloração do sistema durante a síntese do $BiVO_4$. A) 50 mL de solução $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ de	

NH_4VO_4 em HNO_3 2,0 mol.L⁻¹, e após a adição de B) 2,19 g de CTAB, C) 20 mL de hexano e 6 mL de hexanol, D) 3,0 mL de solução de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em HNO_3 2,0 mol.L⁻¹ e E) autoclave utilizada no tratamento solvotérmico (160 °C por 48 h) e F) material obtido (Amostra B1) antes da centrifugação 29

Figura 12. Síntese do BiVO_4 . A) Reação entre o BiCl_3 e NH_4VO_3 em pH 10 (ajuste realizado com uma solução de NaOH), B) reator Parr utilizado nos tratamentos hidrotérmicos e C) Produto obtido após o tratamento hidrotérmico 30

Figura 13. Fotografias mostrando as alterações de cor do meio reacional de síntese do CeVO_4 . A) Solução de vanadato de amônio, B) Solução de nitrato de cério hexahidratado e EDTA, C) Mistura de A e B, e D) Mistura de A e B após o ajuste do pH para 10 com uma solução de NaOH 34

Figura 14. Estrutura química do EDTA, onde pode ser visualizado 4 grupos carboxilatos e dois nitrogênios que fazem deste composto um quelante hexadentado 34

Figura 15. Fotos digitais de alguns vanadatos de prata obtidos em diferentes condições de síntese 39

Figura 16. Difrátogramas de raios X dos vanadatos de prata obtidos por tratamentos hidrotérmicos em pH (a) 2,3 e (b) 6,6 41

Figura 17. Espectros FTIR dos vanadatos de prata obtidos por tratamento hidrotérmico em autoclave convencional e do NH_4VO_3 utilizado como fonte de vanádio para o sistema 45

Figura 18. Espectro Raman dos nanofios da Amostra P6 ($\beta\text{-AgVO}_3$). A

frequência e os modos de vibração estão listados	46
Figura 19. Espectro Raman do vanadato de prata obtido pela reação de precipitação entre o NH_4VO_3 e o AgNO_3 , sem tratamento térmico posterior.....	48
Figura 20. Micrografias eletrônicas de varredura dos vanadatos de prata obtidos por tratamentos hidrotérmicos: A) P1, B) P2, C) P3, D) P4, E) P5, F) P6, G) P7, H) P8 e I) P9. Imagens de A) a G) com aumento de 30.000 vezes, imagens H) e I) com aumento de 55.000 e 50.000 vezes, respectivamente.....	50
Figura 21. Micrografias eletrônicas de varredura dos vanadatos de prata nanoestruturados tratados hidrotérmicamente em reator Parr, e da amostra apenas precipitada. A) P6P; B) P6R10; C) P6R10A; D) P6R12; E) P6R12A; F) P6R14; G) P6R14A; H) P6R16; I) P6R16A; J) e K) P6R18 e L) P6R18A.....	51
Figura 22. Porcentagem atômica de prata na superfície dos vanadatos de prata tratados hidrotérmicamente em autoclave convencional. Os resultados foram obtidos por uma média de 5 pontos analisados por EDS ..	53
Figura 23. Porcentagem atômica de prata na superfície dos vanadatos de prata tratados hidrotérmicamente em reator Parr, mais a Amostra P6P. Os resultados foram obtidos por uma média de 5 pontos analisados por EDS...	54
Figura 24. Micrografias eletrônicas de varredura da Amostra P6 submetida à sonicação por 20s	54
Figura 25. Mapeamento de oxigênio, vanádio e prata por EDS para a Amostra P6P	55

Figura 26. Micrografias eletrônicas de transmissão dos vanadatos de prata obtidos por tratamentos hidrotérmicos em autoclave convencional. As imagens foram obtidas em campo claro a 0 eV, com exceção da 2ª imagem da Amostra P6 que foi obtida em campo escuro.....	59
Figura 27. Micrografias eletrônicas de transmissão dos vanadatos de prata obtidos por tratamentos hidrotérmicos em reator Parr , incluindo a amostra obtida apenas por precipitação. A barra de escala em todas as micrografias é de 200 nm	60
Figura 28. Micrografia eletrônica de transmissão da Amostra P6R18A com detalhe da nanoestrutura formada sobre um nanafio de vanadato de prata	61
Figura 29. Difratoograma de raios X do vanadato de bismuto sintetizado em pH ácido e tratado hidrotermicamente em autoclave convencional ...	63
Figura 30. Difratoograma de raios X dos vanadatos de bismuto tratados hidrotermicamente em reator Parr	63
Figura 31. Espectros de infravermelho dos vanadatos de bismuto obtidos por tratamento hidrotérmico em reator Parr e pH básico	64
Figura 32. Espectros Raman dos vanadatos de bismuto obtidos por tratamento hidrotérmico em reator Parr.....	65
Figura 33. Micrografias eletrônicas de varredura do vanadato de bismuto sintetizado em pH ácido e tratado hidrotermicamente em autoclave convencional.....	67
Figura 34. Micrografias eletrônicas de varredura dos vanadatos de	

bismuto obtidos por tratamento hidrotérmico em reator Parr. A) BV10, B) BV10A, C) BV12, D) BV12A, E) BV14 e F) BV14A	68
Figura 35. Micrografias eletrônicas de varredura dos vanadatos de bismuto obtidos por tratamento hidrotérmico em reator Parr. A) BV16, B) BV16A, C) BV18, D) BV18A, E) BVP18 e F) BVP18A	69
Figura 36. Imagens TEM da Amostra BV14 sintetizada em pH básico e tratada hidrotermicamente em reator Parr a 140°C por 14 h	70
Figura 37. Difratoograma de raios X dos vanadatos de cério obtidos por tratamentos hidrotérmicos em reator Parr e autoclave convencional	71
Figura 38. Espectros de infravermelho dos vanadatos de cério sintetizados na presença (CV18 e CV18A) e na ausência (C1) de direcionador de estrutura	72
Figura 39. Micrografias eletrônicas de varredura dos vanadatos de cério obtidos por tratamento hidrotérmico: A) C1; B) CV18; C) CV18A	74
Figura 40. Micrografias eletrônicas de transmissão dos vanadatos obtidos por tratamento hidrotérmico em reator Parr. A e B) CV18, C e D) CV18A	76
Figura 41. Mecanismo de crescimento dos nanobastões de vanadatos de cério tratados hidrotermicamente em reator Parr	77
Figura 42. Curvas de tempo-morte para as bactérias (A) <i>S. aureus</i> (BEC 9393) e (B) <i>E. coli</i> (ATCC 25922) quando submetidas ao contato com a amostra P6P. A curva vermelha representa o controle e a curva verde representa o meio contendo a Amostra P6P	83
Figura 43. Curvas de tempo-morte para as bactérias (A) <i>S. aureus</i> (BEC 9393) e (B) <i>E. coli</i> (ATCC 25922) quando submetidas ao contanto com a	

amostra P6R18. A curva vermelha representa o controle e a curva verde representa o meio contendo a Amostra P6R18 84

Figura 44. *Daphnia similis* expostas às suspensões de vanadato de prata nanoestruturados decorados com nanopartículas de prata. O microorganismo da esquerda está morto e foi exposto por vários minutos, enquanto o da direita foi exposto por poucos minutos e ainda está vivo. Em ambos os casos é possível observar a presença de vanadato de prata no trato digestório, caracterizado pela coloração amarela típica deste material 86

Figure 45. Fotos de *Daphnias similis* utilizadas nos ensaios ecotoxicológicos com os vanadatos de prata nanoestruturados decorados com nanopartículas de prata na concentração de 100 µg/L. Amostra P2: (A) suspensão filtrada e (B) suspensão; Amostra P6R18: (C) suspensão filtrada e (D) suspensão 87

Figura 46. Halos de inibição formados nas culturas de bactérias Gram-positivas (primeira linha) e Gram-negativas (segunda linha) quando expostas às suspensões de vanadato de prata em óleo de copaíba. Atribuições: 1) Óleo de Copaíba (controle); 2) COSV18-10; 3) COSV18-20; 4) COSV18-30 89

Figura 47. Tinta comercial à base de água e vanadato de prata nanoestruturado (Amostra P6P) utilizada como aditivo antibacteriano ... 91

Figura 48. Equipamento utilizado para realizar as imersões das placas de vidro à tinta. Todos os materiais utilizados, incluindo a caixa plástica de proteção do equipamento foram esterilizados com álcool 70% 92

Figura 49. Avaliação da propriedade antibacteriana por halo de inibição contra *S. aureus* (BEC 9393) resistente à meticilina: A) tinta comercial e

B) tinta comercial contendo 1% (m/v) de vanadato de prata nanoestruturado (Amostra P6P)	92
Figura S1. Curvas de TGA e DTA dos vanadatos de prata obtidos por tratamentos hidrotérmicos. Produtos a) P1 e b) P6.....	113
Figura S2. Espectros de reflectância difusa dos vanadatos de prata obtidos por tratamento hidrotérmico	115
Figura S3. Espectros de reflectância difusa dos vanadatos de prata nanoestruturados tratados hidrotermicamente em reator Parr	116
Figura S4. Curvas de TGA e DTG de amostras representativas dos vanadatos de bismuto tratados hidrotermicamente em reator Parr	117
Figura S5. Espectros de reflectância difusa de amostras representativas de vanadatos de bismuto obtidos por tratamento hidrotérmico em reator Parr	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Amostras do tipo AgVO_x obtidos por tratamentos hidrotérmicos e suas variáveis de síntese estudadas durante a etapa de investigação preliminar	25
Tabela 2. Parâmetros experimentais utilizados no tratamento hidrotérmico em reator Parr dos vanadatos de prata	26
Tabela 3. Parâmetros de tratamento hidrotérmico (TH) utilizados na síntese dos vanadatos de bismuto.....	31
Tabela 4. Atribuição-tentativa dos picos Raman do vanadato de prata nanoestruturado obtido pela reação de precipitação entre o NH_4VO_3 e o AgNO_3 , sem tratamento hidrotérmico posterior	48
Tabela 5. Valores de concentração mínima inibitória (MIC) para os vanadatos de prata tratados hidrotermicamente em autoclave comercial contra três cepas de <i>S. aureus</i>	78
Tabela 6. Valores de concentração mínima inibitória (MIC) e de concentração mínima bacteriostática (MBC) para os vanadatos de prata tratados hidrotermicamente em reator Parr, e para a amostra obtida apenas pela reação de precipitação	79
Tabela 7. Valores de concentração mínima inibitória (MIC) e de concentração mínima bacteriostática (MBC) contra cepas de <i>Enterococcus</i> para o vanadato de prata obtido apenas pela reação de precipitação	80

Tabela 8. CE₅₀ dos vanadatos de prata nanoestruturados para a *Daphnia similis* **85**

Tabela 9. Halos de inibição formados nas culturas bacterianas quando expostas aos discos de difusão contendo as suspensões oleosas de vanadato de prata **90**

Tabela S1. Valores de energia de *band gap* de amostras representativas de vanadatos de bismuto obtidos por tratamento hidrotérmico em reator Parr **119**

1. INTRODUÇÃO

1.1.Considerações iniciais e motivações

Um dos maiores problemas atuais de saúde pública são as infecções hospitalares. Não é raro nos depararmos com notícias sobre hospitais interditados devido aos surtos de infecções bacterianas. Este problema atinge não apenas os países subdesenvolvidos, mas países desenvolvidos como os Estados Unidos, Grécia e Inglaterra (1). Tal problemática é potencializada em virtude do surgimento das bactérias multiresistentes, como por exemplo, a *Staphylococcus aureus* resistente à meticilina (MRSA), que trazem um desafio para cientistas da área e uma grande preocupação para a sociedade. Os pacientes infectados com o MRSA, em comparação aos infectados pelo *S. aureus* suscetível à meticilina (MSSA), apresentam maiores índices de mortalidade e de casos de doenças oportunistas, necessitando de um maior período de internação e assistência, o que acaba representando um grande gasto aos cofres públicos. Alguns estudos sugerem que aproximadamente 60% dos casos de infecção hospitalar são causados por MRSA, resultando em uma taxa de mortalidade de 35% desses pacientes. Em alguns hospitais universitários do Brasil, infecções causadas por MRSA correspondem até 73% dos casos clínicos de infecção nosocomial (2). O objetivo de desenvolver sistemas inorgânicos nanoestruturados que apresentem elevada atividade antibacteriana surge dentro deste contexto. Para tanto foram desenvolvidos vanadatos de prata, de bismuto e de cério nanoestruturados e avaliados os seus potenciais como agentes antibacterianos.

Neste trabalho tivemos uma forte interação com as ciências biológicas dentro do contexto da microbiologia e ecotoxicologia, com um forte caráter multidisciplinar, uma característica dos trabalhos norteados pela nanotecnologia. Além disso, esse trabalho faz uma “revisitação” a sistemas desenvolvidos no

Laboratório de Química do Estado Sólido em estudos anteriores e em novos contextos.

1.2. Estudo de materiais em nanoescala

Na química de materiais tradicional, pouco se pensava na importância das dimensões físicas de um sistema, salvo quando se tratava de reatividade dos sólidos, ou seja: o fato de aumentar ou diminuir o tamanho das partículas afetando a reatividade de um composto ou, quando em sistemas bidimensionais, havia o interesse de se intercalar, ou propiciar a interação de moléculas dentro de cavidades. Este tipo de preocupação foi pouco a pouco mudando à medida que se percebeu a importância do tamanho, da estrutura topológica, defeitos, morfologia e textura dos materiais como condicionantes de suas propriedades químicas e físicas.

Neste contexto, encontramos hoje um grande interesse por materiais na escala nanométrica, quando o tamanho se tornou o fator de controle relevante, por determinar, em grande parte, as propriedades dos nanomateriais (3). A importância de se obter materiais nesta escala não é simplesmente a miniaturização dos materiais, mas sim, a possibilidade de se obter propriedades “intermediárias” entre átomos e “sólido estendido” (*bulk*) (4, 5).

Deste modo, materiais em escala uni e bidimensional, tais como nanofios, nanobastões, nanofibras, nanofitas, nanotubos, nanofolhas, têm despertado grande interesse, seja do ponto de vista científico ou de aplicações tecnológicas. Acredita-se que materiais com estas características possam apresentar diversas possibilidades de aplicação, dentre elas a construção de dispositivos usados em sistemas eletrônicos, tratamentos de efluentes, sensores, baterias de íon lítio, cargas em polímeros e agentes antibacterianos. O estudo do desenvolvimento de

materiais nanoestruturados ganha relevância em virtude da potencialidade de aplicação destes sistemas, em particular como agentes antibacterianos, justificando o nosso interesse em estudar os vanadatos de prata, de cério e de bismuto com diferentes morfologias.

1.3. Materiais nanoestruturados

A descoberta do C_{60} por Kroto e col. (4) e dos nanotubos de carbono por Iijima (5) em 1991, levou ao renascimento da pesquisa em química e física de *nanoclusters* de carbono, principalmente, devido ao grande potencial de aplicações desses materiais.

A força-dirigente para a formação de nanoestruturas fechadas de fulerenos e nanotubos tem sido atribuída à instabilidade do grafite em dimensões de poucos nanômetros gerada pela alta energia das ligações erráticas (*dangling bonds*) em átomos periféricos (6). Desta maneira, estruturas fechadas, como nanotubos, seriam favorecidas pela eliminação de tais ligações.

Em um primeiro momento, acreditou-se que tais compostos nanoestruturados, dotados destas estruturas, estivessem limitados aos sistemas constituídos de carbono. Contudo, diversos compostos inorgânicos lamelares possuem estruturas comparáveis à estrutura da grafite, sendo os vanadatos metálicos MVO_x ($M = Ce, Li, Ag, La$) exemplos importantes de precursores que poderiam ser utilizados para gerar nanoestruturas inorgânicas.

Tem sido investigada no LQES a possibilidade de transformação de estruturas lamelares (bidimensionais) em estruturas cilíndricas, tipo nanotubos ou nanobastões (7-9).

Nanoestruturas com baixas dimensões como nanofios, nanobastões e nanotubos com dimensão, composição e cristalinidade controladas têm sido o foco de intensas pesquisas para investigar a relação estrutura-propriedade e sua

aplicação, graças à sua anisotropia dimensional (10). Tais materiais são especialmente interessantes devido às suas distintas propriedades eletrônicas, óticas, magnéticas, químicas e biológicas, advindas em grande parte da nanoescala, que tornam estes materiais pilares de futuros avanços tecnológicos (11).

1.4. Métodos de síntese de materiais nanoestruturados

Grande parte da atenção em pesquisa em nanotecnologia está sendo focada na síntese e aplicação de materiais nanoestruturados, sendo que diversos processos de síntese têm sido ampliados e/ou desenvolvidos. Uma das áreas de pesquisa mais dinâmicas é a síntese de materiais nanoestruturados, como nanotubos, nanofolhas, nanofios e nanobastões (12).

Nesta perspectiva, vários tipos de técnicas que vêm sendo utilizadas se valem do uso de direcionadores de estrutura, crescimento catalítico, eletroquímica e decomposição química de vapor. Cada uma destas técnicas, a seu modo, tem permitido a obtenção de diferentes tipos de nanoestruturas. Todavia, esses métodos apresentam algumas desvantagens, como complexos procedimentos de operação (controle do vácuo e atmosfera) e a necessidade, quase sempre, de um tratamento térmico posterior em altas temperaturas. Uma alternativa interessante e vantajosa é a utilização do método de síntese através de tratamentos hidrotérmicos, no qual o tamanho da partícula, a distribuição do tamanho e morfologia, em princípio, podem ser controlados, não necessitando de nenhum tratamento posterior, como calcinação ou moagem (13-15).

Dentro deste contexto, as técnicas de síntese de materiais nanoestruturados, via tratamentos hidrotérmicos, têm sido amplamente revisitadas e incrementadas nos últimos anos. Poderia se dizer até que estamos vivenciando um grande “revival” desta técnica.

1.4.1. Síntese hidrotérmica

O termo “hidrotérmico” tem a sua origem puramente geológica, sendo descrito pela primeira vez pelo geólogo britânico Sir Roderick Murchinson (1792 – 1871) para descrever a ação da água e da temperatura sobre a crosta terrestre durante a formação de vários tipos de rochas e minerais (15). O processamento hidrotermal pode ser definido como qualquer reação química heterogênea na presença de um solvente (aquoso ou não aquoso) em um sistema fechado sob condições elevadas de pressão e temperatura, suficientes para dissolver e recrystalizar os materiais que eram relativamente insolúveis em condições ambientes (13). O termo “hidrotérmico” é geralmente utilizado quando o solvente utilizado é a água, sendo que outros termos mais específicos são utilizados quando se usam solventes específicos como, por exemplo, os tratamentos glicotérmicos, alcootérmicos, amonotérmicos, dentre outros.

O método hidrotérmico foi utilizado pela primeira vez como uma técnica de síntese por E. T. Schaufthual em 1845 para preparar partículas finas de quartzo em um digestor Papin (15). Esse digestor nada mais era do que uma “panela” com um dispositivo que impedia a saída de gases (Figura 1), sendo o precursor das panelas de pressão utilizadas em cozinha, autoclaves para esterilização e digestores para cozer polpa de madeira. Após essa primeira síntese, foram obtidos vários silicatos, argilas, hidróxidos e óxidos de minerais. Após 1900 mais de 150 compostos minerais foram sintetizados, incluindo o diamante (15).

A pesquisa utilizando métodos hidrotérmicos ganhou força comercial em 1908, quando K. J. Bayer utilizou condições hidrotérmicas para obtenção do alumínio através da lixiviação da bauxita (15).

A história dos métodos hidrotérmicos apresenta alguns fatos curiosos. Muitas vezes os produtos das reações em condições hidrotérmicas eram

descartados por não serem obtidas as fases cristalinas de interesse. Após a década de 1980, com o desenvolvimento/melhoramento de vários equipamentos de caracterização físico-química e morfológica, dentre eles o microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, os pesquisadores observaram que muitas vezes o material obtido apresentava uma morfologia específica e em escala nanométrica.



Figura 1. Digestor de Papin. (Google: Hmolpedia)

Atualmente o tratamento hidrotérmico está presente em várias áreas da pesquisa, tanto acadêmica quanto industrial, não sendo utilizado apenas como método para crescimento de cristais e lixiviação de metais. Os métodos hidrotérmicos ganharam uma roupagem nova como o desenvolvimento da nanotecnologia, e hoje são utilizados como ferramentas para desenvolvimento de sistemas altamente organizados, hierárquicos e com morfologia e tamanho controlados. A abrangência de aplicação dos métodos hidrotérmicos pode ser ilustrada pelo esquema apresentado na Figura 2.

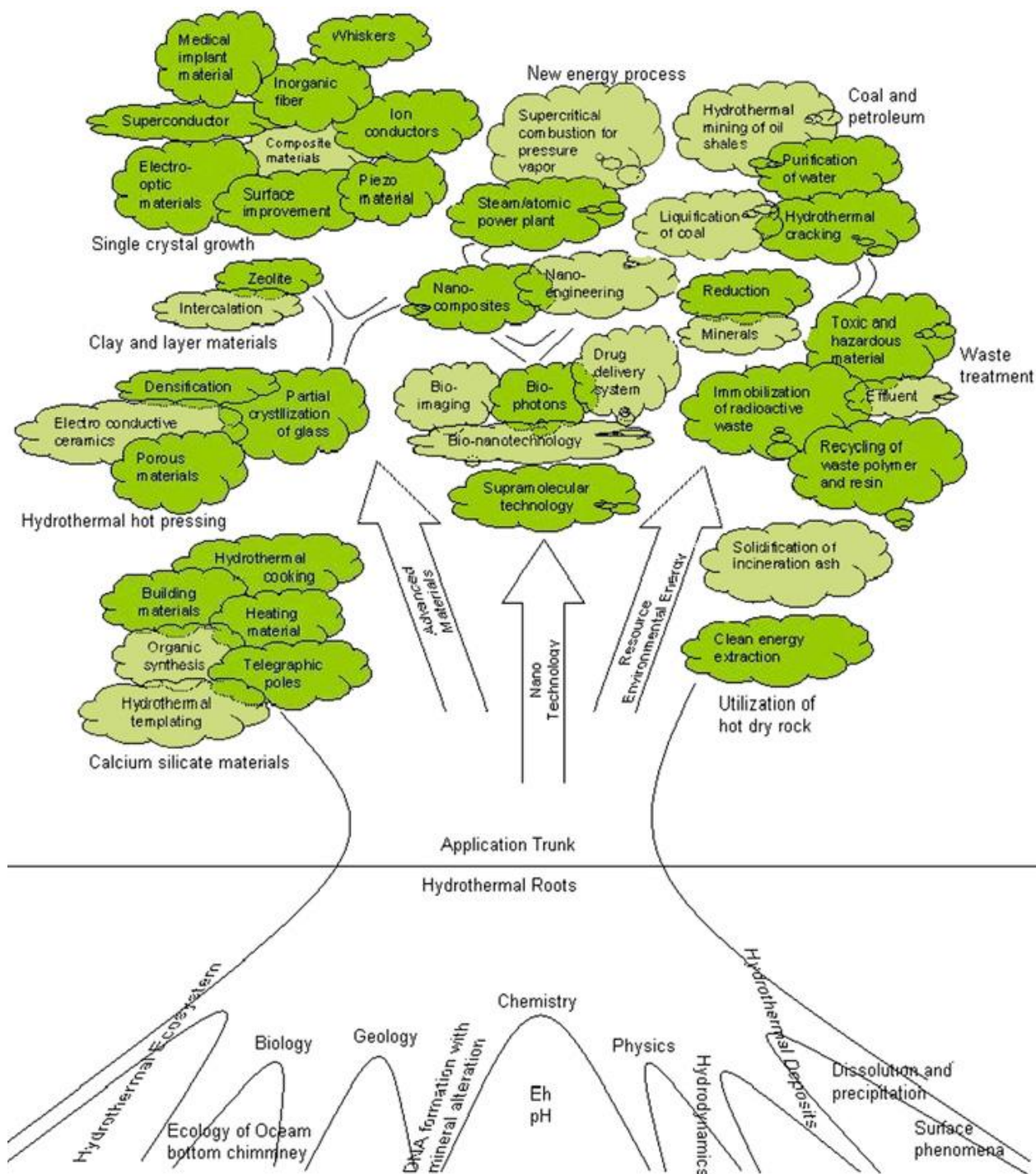


Figura 2. Esquema em árvore mostrando os diferentes ramos de aplicação da ciência dos tratamentos hidrotérmicos (13).

Neste novo cenário proposto pela nanotecnologia, importantes trabalhos foram desenvolvidos pelo Laboratório de Química do Estado Sólido nos últimos anos (7-9, 16, 17). Joo et al (18) desenvolveram nanofios de óxido de zinco altamente organizados e com razão de aspecto e morfologia controlados através de métodos hidrotérmicos, utilizados na construção de dispositivos para microfluídica. Quando aliados aos agentes direcionadores de estrutura, como por exemplo, o ácido etileno diaminotetracético (EDTA), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), dentro outros, os métodos hidrotérmicos de síntese se apresentam como uma poderosa ferramenta para o desenvolvimento de sistemas nanoestruturados e nanocompósitos para as mais diversas aplicações. Essas vantagens são potencializadas em virtude do desenvolvimento de autoclaves modernas, que permitem o controle fino da temperatura, agitação do meio reacional, e possibilidade de alteração da atmosfera de tratamento durante o aquecimento (Figura 3).

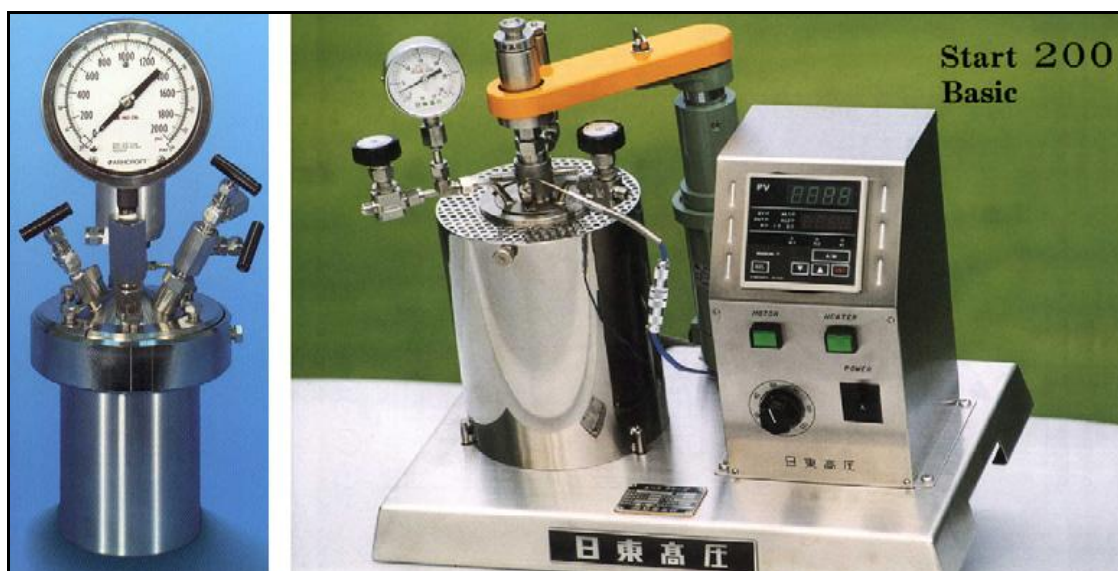


Figura 3. Modelo de autoclave comercial provida de agitador mecânico do meio reacional, medidores de pressão e possibilidade de alteração da atmosfera de reação pela passagem de gases durante o aquecimento (13).

Além da síntese de nanoestruturas inorgânicas, os métodos hidrotérmicos estão sendo colocados em evidência na última década no campo da carbonização hidrotermal. Neste processo qualquer tipo de biomassa, seja madeira, grama ou lodo de tratamento de efluentes, pode ser convertida em carvão com diferentes morfologias e tamanhos de partículas (19-23).

O objetivo do uso de elevada temperatura e pressão no meio reacional é, em princípio, a dissolução dos compostos na forma estendida (*bulk*) e sua reprecipitação/recristalização na forma nanoestruturada. Além de ser uma técnica relativamente simples, econômica e eficiente, o processamento hidrotérmico é considerado uma técnica que não causa danos ao meio ambiente, sendo citada, muitas vezes, dentro da proposta da “química verde”.

Na evolução da síntese hidrotérmica relacionada à formação de nanoestruturas, o estudo para vários sistemas estavam voltados para a criação de protocolos de síntese reprodutivos. Entretanto, neste momento, já se começa a trabalhar dentro da lógica do aumento de escala e diminuição dos custos, efetivamente direcionados para a produção industrial de vários sistemas de interesse.

1.5. Por que vanadatos?

Um considerável número de vanadatos tem sido investigado recentemente devido às suas interessantes propriedades (antibacterianas, ópticas, magnéticas, elevada condutividade iônica, luminescência, ferroelasticidade, ferroeletricidade, atividade catalítica, termocrômica e capacidade de armazenamento de energia) (24-27) e à sua ampla faixa de potenciais aplicações (catalisadores, pigmentos, sensores, catodos para baterias, agentes antibacterianos) (14, 17, 28-30).

Devido ao seu comportamento redox e à sua estrutura lamelar (Figura 04), os vanadatos apresentam a possibilidade de intercalação por outras espécies,

aumentando ainda mais o interesse por esses materiais, tendo em vista que compostos com diferentes propriedades e composições variadas podem ser sintetizados (28).

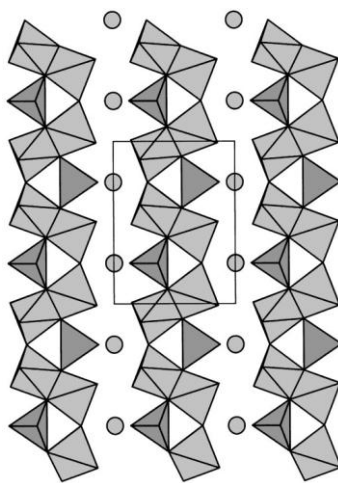


Figura 04. Esquema da estrutura lamelar do vanadato na fase MVO_4 . O círculo entre as lamelas correspondem a cátions metálicos (M). (31)

Dadas suas características estruturais (bidimensional), estes compostos podem, em princípio, ser transformados em diferentes nanoestruturas de interesse, ou seja: nanoplacas, nanobastões, nanofios e nanotubos, em função dos reagentes de partida, estequiometria e processos de síntese (11, 28, 31-35). Utilizamos deste mesmo tipo de estratégia quando sintetizamos nanoestruturas (nanobastões, nanotubos, nanofitas) de titanatos, óxido de manganês e, recentemente os sulfetos de molibdênio e tungstênio (7, 9, 16, 36).

1.6. Propriedades *biológicas* do vanádio

O vanádio é um elemento traço com ampla distribuição na natureza, sendo o segundo metal de transição em abundância nos oceanos com uma concentração da ordem de 35 – 50 nM, ficando atrás apenas do molibdênio (37). No corpo

humano, a quantidade total de vanádio é de cerca de 100 µg, sendo que 90% circulam no sangue associado a proteínas e menos de 10% de forma livre. No plasma, o vanádio apresenta os estados de oxidação V^{4+} e V^{5+} , formando complexos estáveis com proteínas, principalmente as transferrinas (38).

Este metal apresenta aplicações que vão desde a produção de aço inoxidável até catalisadores para reações de interesse petroquímico (39). Além disso, o vanádio apresenta uma grande variedade de atividade e respostas biológicas, das quais podemos destacar a atividade cardioprotetora, osteogênica, mimetizador de insulina (38, 40) e tratamento da hiperlipidemia e hipertensão (41). Em maiores quantidades ele apresenta um efeito tóxico, o qual pode ser explorado no desenvolvimento de novas drogas antitumorais (40). Bishayee e colaboradores (41) apresentaram interessantes resultados *in vivo* de efeitos inibitórios do vanádio em células tumorosas de origem humana em todos os estágios da carcinogênese (iniciação, propagação e progressão).

O vanádio apresenta uma grande variação em seu número de oxidação, sendo que em condições fisiológicas a intercalação entre V^{5+} e V^{4+} pode induzir o estresse oxidativo em células (38, 42). Adicionalmente, o V^{5+} podem se ligar aos grupamentos – SH (tiol) de certas proteínas formando complexos estáveis, interferindo em algumas reações bioquímicas, principalmente aquelas controladas por fosfotransferases. Além disso, alguns estudos sugerem que os compostos de vanádio podem induzir a formação de espécies reativas de oxigênio em condições fisiológicas, sendo estes os mecanismos propostos de atividade antibacteriana pelos compostos de vanádio (42).

Em vista das interessantes propriedades “biológicas” apresentadas pelo vanádio, compostos contendo este elemento e outro metal com propriedades “biológicas” de interesse se constituem em sistemas promissores no campo da nanobiotecnologia.

1.7. Vanadatos metálicos

1.7.1. Vanadato de prata

Compostos baseados em prata são materiais versáteis que apresentam importante papel no desenvolvimento da ciência e tecnologia, com aplicações que vão desde a fabricação de eletrodos, membranas de separação e catalisadores até a sua utilização como agentes antibacterianos (43-48).

A baixa toxicidade relativa dos íons prata às células humanas aliada ao longo período de atividade antimicrobiana tem estimulado vários grupos de pesquisa a desenvolver compostos baseados em prata que possam ser utilizados como agentes antibacterianos (49-51). Os compostos envolvendo nanopartículas de prata apresentam uma importante aplicação em nanobiotecnologia, principalmente em aplicações que utilizam das propriedades antibacterianas. Utilizando das propriedades plasmônicas, estes compostos podem, ainda, ser utilizados como intensificadores de sinal para detecção espectroscópica de uma única molécula (52, 53).

Dentre esses materiais, um importante composto é o vanadato de prata nanoestruturado, que assim como os compostos comentados anteriormente de forma geral, apresenta várias aplicações em diversas áreas do conhecimento. Em particular, o beta - vanadato de prata (β -AgVO₃) é um importante material baseado em prata devido a sua elevada estabilidade e propriedades que podem ser ajustadas em função da estrutura cristalina, tamanho da partícula, composição e morfologia. Um sistema híbrido baseado em nanofios de vanadato de prata decorados com nanopartículas de prata foi proposto por Shao *e colaboradores* (54) como base para a construção de um material ultrasensível que pode ser utilizado para a detecção de analitos em concentrações extremamente baixas, utilizando do efeito de espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS).

O vanadato de prata pode existir em diversas estequiometrias. O vanadato de prata ($\text{Ag}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$), por exemplo, consiste de um composto com estrutura lamelar, formado por camadas de V_2O_5 e íons prata interlamelares presentes entre camadas de octaedros que podem se ligar pelos vértices das camadas de átomos de vanádio na coordenação 5 (34).

Esse composto apresenta elevada absorção de energia na região da luz visível e são excelentes condutores iônicos rápidos (superiônicos) (29, 55). Devido a tais propriedades, os vanadatos de prata apresentam diversas aplicações tecnológicas (56): fotocatalisador para abatimento de poluentes (29, 55), material para construção de dispositivos eletroquímicos como microbaterias ou microchips (56), construção de transistores de efeito de campo (FETs), diodos emissores de luz (LEDs), cátodo reversível em baterias de lítio (34), fibras têxteis antivirais (57) e *displays* emissores de campo (58).

De forma geral, os vanadatos de prata são sintetizados através de uma reação de precipitação entre íons VO_4^{3-} e íon Ag^+ . O método mais utilizado para se levar à formação de nanoestruturas, neste caso, consiste de tratamentos hidrotérmicos. As variações nas condições de síntese (pressão, temperatura, estequiometria, concentração dos precursores, tempo) podem levar a materiais com diferentes estruturas e morfologias (28, 34).

O amplo espectro de aplicações dos compostos envolvendo nanopartículas de prata tem sido uma das grandes responsáveis pelo desenvolvimento da nanotecnologia, principalmente quando esta questão é analisada do ponto de vista de produtos (59), uma vez que os produtos “nanotecnológicos” contendo nanopartículas de prata correspondem a ampla maioria daqueles registrados nos órgãos reguladores.

Até o momento, existem poucos estudos que avaliam a ação antibacteriana desta família de compostos (*bulk* ou nanoestruturas).

1.7.1.1. Ação antibacteriana da prata

O conhecimento das propriedades antimicrobianas da prata remonta de milênios (1000 a.C.), quando civilizações antigas utilizavam seus compostos para purificação da água. Hoje, sabe-se que a ação bactericida da prata (íons Ag^+ ou *clusters* de Ag^0) é atribuída à sua forte interação com o grupamento tiol das enzimas respiratórias das células bacterianas, que inativa a membrana celular das proteínas, levando à sua morte. Explorando tal ação, os compostos de prata também foram amplamente utilizados na medicina para o tratamento de queimaduras e de doenças como o tétano e o reumatismo, no entanto a sua utilização desapareceu completamente no período da Segunda Guerra Mundial (60-62).

Uma verdadeira “reemergência” da pesquisa relacionada ao desenvolvimento de materiais baseados em prata tem ocorrido nos últimos anos, e isso tem sido impulsionado em parte pela promissora atividade antibacteriana da prata e materiais híbridos contra diversos microorganismos (62-65). Estes resultados são particularmente interessantes e encorajadores porque estes materiais apresentam efeito antibacteriano contra cepas de *Staphylococcus aureus* resistentes à Meticilina (MRSA), uma das principais causas de infecção bacteriana na comunidade e no ambiente hospitalar (17, 66, 67).

As propriedades antibacterianas das nanopartículas de prata são extremamente influenciadas pela morfologia e tamanho das nanopartículas, sendo que o aumento da área superficial do material leva a uma atividade antibacteriana mais elevada (62, 68). Lok e colaboradores (69) verificaram que o grau de oxidação das nanopartículas de prata influencia a atividade antibacteriana, uma vez que nanopartículas de prata parcialmente oxidadas apresentaram maior atividade antibacteriana do que as nanopartículas metálicas (reduzidas). Entretanto a análise dessa variável exige muito cuidado, uma vez

que as interações complexas que ocorrem entre as nanopartículas de prata e alguns sistemas biológicos podem levar à oxidação *in vivo* das nanopartículas, logo a associação da atividade antibacteriana apenas às nanopartículas oxidadas apresenta algumas limitações.

As aplicações práticas de nanopartículas de prata são geralmente limitadas devido à dificuldade de obter nanopartículas livres de agentes estabilizantes (70). O desenvolvimento de metodologias que permitam a obtenção de nanopartículas livres de agentes estabilizantes é de suma importância para avaliar certas propriedades com impacto nas ciências da vida, como por exemplo, a atividade antibacteriana e a nanotoxicologia. Um caminho para transpor essa barreira é através de materiais nanoestruturados baseados em prata, com elevada dispersão de nanopartículas de prata na superfície, que aumenta a área superficial da nanopartícula sem a utilização de agentes estabilizantes, resultando em um aumento da atividade antibacteriana do material.

1.7.2. Vanadato de bismuto

O vanadato de bismuto (BiVO_4) é um material semicondutor importante que tem sido estudado intensivamente e extensivamente nas últimas duas décadas devido as suas interessantes propriedades físico-químicas (71). Este sólido apresenta distintas propriedades de interesse tecnológico, como ferroelasticidade, termocromicidade, birrefringência, condutividade iônica e atividade catalítica (26, 35, 72-75) o que tem possibilitado sua utilização em uma ampla faixa de aplicações incluindo sensores de gás (76), eletrólitos no estado sólido, materiais para fabricação de eletrodos positivos para baterias de lítio recarregáveis, fotocatalisadores para decomposição de poluentes (26, 72-75, 77), pigmentos (76), e produção de hidrogênio e oxigênio a partir da decomposição da água (78). Como fotocatalisador, o vanadato de bismuto apresenta vantagem

em relação do dióxido de titânio, material amplamente utilizado em fotocatalise, uma vez que apresenta menor energia de *band gap* (2,4 – 2,9 eV em comparação com os 3,2 eV do TiO_2), o que possibilita sua utilização em uma faixa mais ampla de comprimento de onda, se estendendo até para regiões do espectro visível (79).

O BiVO_4 , um composto de estrutura lamelar (Figura 5) apresenta três estruturas cristalinas diferentes: monoclinica esquelita, tetragonal tipo zircônia e tetragonal tipo esquelita (35, 80-83).

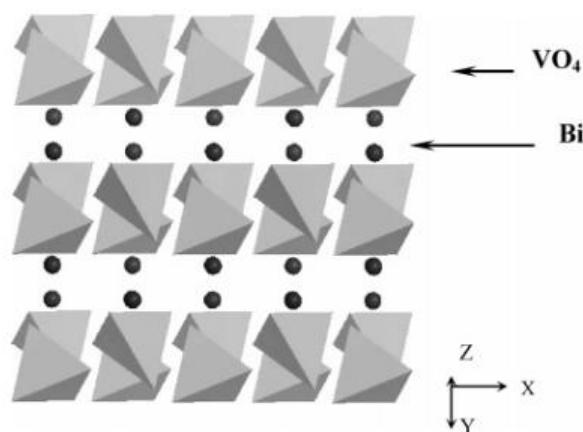


Figura 5. Estrutura esquemática do BiVO_4 monoclinico (35).

As propriedades dos vanadatos de bismuto estão diretamente relacionadas com o método de preparação e com a sua estrutura cristalina. A estrutura tetragonal, por exemplo, absorve energia na região do ultravioleta (*band gap* de 2,9 eV), enquanto a estrutura monoclinica com um *band gap* de 2,4 eV tem a característica de absorção na região do visível, em adição à região do ultravioleta. Em vista disso, a atividade fotocatalítica do BiVO_4 tetragonal será consideravelmente diferente da fase monoclinica (72). O BiVO_4 com estrutura monoclinica sofre uma mudança reversível para a fase tetragonal em temperaturas próximas de 250°C com mudança de coloração de amarelo para

marrom, sendo este comportamento termocrômico interessante para aplicação como indicadores de temperatura em fornos, pratos de aquecimento e fornos (76). Outra transição irreversível da fase tetragonal para a monoclinica ocorre entre 400 e 500°C. A Figura 6 apresenta as estruturas cristalinas monoclinica e tetragonal do vanadato de bismuto.

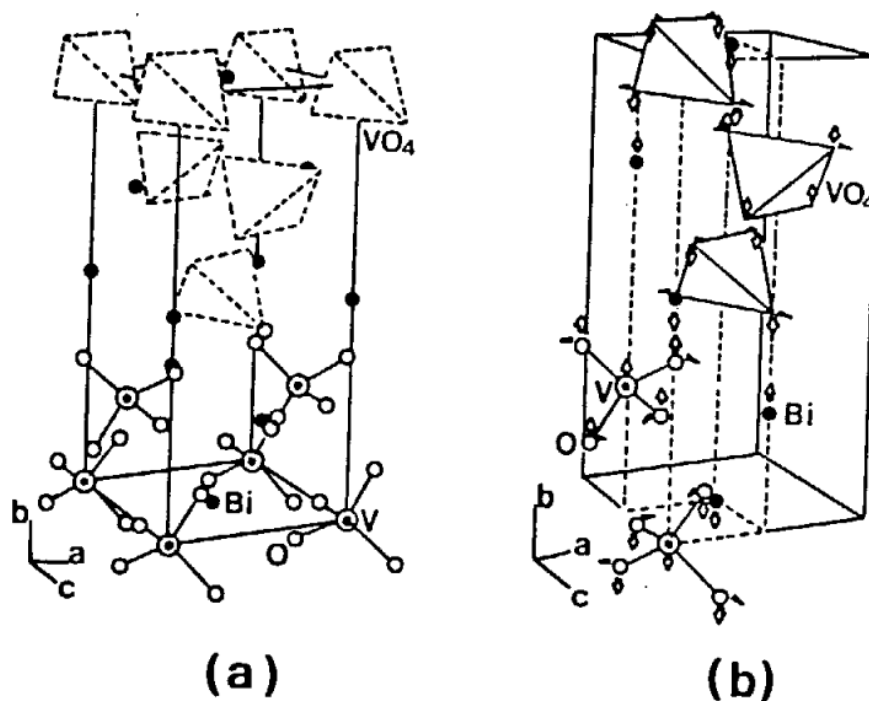


Figura 6. Estrutura tetragonal (a) e monoclinica (b) do BiVO_4 (84).

Além da estrutura cristalina, o método de preparação tem papel importante nas propriedades do BiVO_4 , uma vez que vanadatos de bismuto com estrutura monoclinica obtidos por diferentes métodos apresentaram atividades fotocatalíticas diferentes (72). Esta variação de propriedades em estruturas com mesma composição e fase cristalina está provavelmente relacionada à morfologia (35), estrutura de defeitos e tamanho de partículas.

Muitos métodos de preparação tem sido utilizados para a síntese do BiVO_4 tais como reações no estado sólido, método sol-gel, co-precipitação,

decomposição de metalorgânicos, pirólise de *spray* ultrasônico, dentre outros (26, 74-76, 81, 85-88). Dentre as estratégias de síntese, os tratamentos hidrotérmicos tem atraído muita atenção nos últimos anos devido à sua simplicidade de operação e eficiência na produção de BiVO_4 com estrutura cristalina perfeita e morfologia regular, além de ser um processo ecologicamente amigável (71, 89). No processo hidrotérmico um grande número de parâmetros como a concentração e a natureza do precursor, natureza do surfactante, pH da solução, temperatura hidrotérmica, tempo e como conseqüência o próprio procedimento hidrotérmico, tem efeitos importantes na estrutura cristalina e morfológica dos produtos (71, 90).

Além das diversas propriedades tecnológicas descritas anteriormente para os compostos de bismuto, alguns destes compostos apresentam interessantes propriedades com aplicações nas ciências da vida (91, 92). Dentre essas aplicações podemos destacar a utilização do subcarbonato de bismuto ($(\text{BiO}_2)\text{CO}_3$) como agente antibacteriano no combate à bactéria *Helicobacter pylori* no tratamento de doenças gastrointestinais (93, 94). Além desta espécie de bactéria, compostos contendo bismuto apresentaram atividade antibacteriana contra as bactérias *S. aureus*, *E. coli*, *Klebsiella pneumoniae* e *Ballantidium coli* (91, 92). Neste contexto, o desenvolvimento de compostos envolvendo bismuto e vanádio, sobretudo em escala nanométrica, se apresenta como um potencial sistema a ser investigado como agente antibacteriano.

1.7.3. Vanadato de cério

Os materiais baseados em vanadato de cério (CeVO_4) também têm recebido considerável atenção dado seu potencial na aplicação em diversos campos, tais como: contra-eletrodos em dispositivos eletroquímicos,

catalisadores oxidativos, sensores de gás e componentes de ânodos de células a combustível do tipo SOFC (95).

Este material também apresenta a estrutura lamelar, o que abre a possibilidade de sua utilização em reações de intercalação. Por outro lado, sua condutividade do tipo *p*, originada da presença do cério no estado de oxidação +4 (Ce^{4+}) no lugar do Ce^{3+} , cria condições para a movimentação das vacâncias em sua rede cristalina. O CeVO_4 possui, ainda, aproximadamente, quase todos os íons cério no estado de oxidação trivalente, indicando que o vanádio está no estado pentavalente. No entanto, medidas do momento magnético revelam a presença de pequena quantidade do V^{4+} coexistindo com o V^{5+} em sua estrutura tetragonal (95, 96), o que poderia caracterizar um sistema de valência mista.

É importante destacar que o vanadato de cério tem sido utilizado como aditivo em fluidos de craqueamento catalítico aplicados no refino do petróleo (97), reforço em plásticos para aumentar a resistência à deformação por chama (98), fabricação de materiais luminescentes (99), fabricação de materiais para implantes médicos e dispositivos oclusivos (100) e construção de filmes anti-corrosivos não tóxicos (101). Adicionalmente, alguns compostos de cério apresentam atividade antibacteriana contra um amplo espectro de bactérias e fungos, incluindo *S. aureus*, *E. coli*, *Candida albicans* e *Aspergillus flavus* (102-104). Dentre estes compostos podemos destacar o fosfato de cério-zircônio (104) e as nanopartículas de óxido de cério (103). Entretanto, os valores de concentração mínima inibitória apresentados por Yunhua *e colaboradores* (104) da ordem de $800 \mu\text{g.mL}^{-1}$ são elevados e acima da faixa “convencionalmente” estabelecida para um composto ser considerado um agente antibacteriano. Do ponto de vista microbiológico, concentrações mínimas inibitórias maiores do que $500 \mu\text{g.mL}^{-1}$ não apresentam potencial de aplicação prática. Gussume *e colaboradores* (105) apresentaram uma estratégia inovadora ao desenvolver um

sistema para remoção de vírus em água baseado em cério complexado com as bactérias *Leptothrix discophora* e *Pseudomonas putida*, denominado cério biogênico. A interação do cério no estado de oxidação III (Ce^{3+}) principalmente com os grupamentos fosfato da membrana celular destas bactérias forma um complexo estável e apresentou resultados promissores na inativação de bacteriófagos UZ1.

Como podemos observar, trata-se de um material com grande potencial tecnológico, cujas propriedades podem ser ainda melhoradas se considerarmos a possibilidade de sua obtenção em escala nanométrica. Tendo em vista o elevado potencial de aplicação dos sistemas baseados em cério, o desenvolvimento de vanadatos de cério nanoestruturados se apresenta como uma alternativa promissora para o desenvolvimento de novos materiais.

Considerando os materiais citados, emerge o interesse em suas sínteses e no controle do tamanho, morfologia e topologia das nanoestruturas formadas. Além destes aspectos, as questões ligadas às propriedades frente a estas características, podem ser de relevância no desenvolvimento de materiais com novas funcionalidades. Mesmo sendo muitos desses compostos “conhecidos”, existem grandes oportunidades no seu estudo, sobretudo, se considerarmos a relação entre composição-estrutura-propriedades e performance. Fica, desta maneira, muito claro que não se trata somente, no caso da estrutura, de uma abordagem das características do “edifício cristalino”, mas também através de uma abordagem complexa aos quesitos ligados à morfologia, composição, topologia e estrutura de defeitos e interação com outros sistemas.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta tese foi o desenvolvimento de vanadatos de prata, de cério e de bismuto nanoestruturados e a avaliação de suas propriedades antibacterianas frente à bactérias Gram-positivas e Gram-negativas de interesse. Para o material com atividade antibacteriana mais promissora foram realizados experimentos de aplicação como aditivo em uma tinta comercial e avaliação do seu perfil ecotoxicológico frente a um microcrustáceo sonda, fechando uma parte da cadeia do conhecimento sobre a síntese - caracterização - aplicação - possíveis impactos ambientais.

Objetivos específicos:

- 1) Desenvolvimento de rotas de síntese hidrotérmica dos vanadatos de prata, de bismuto e de cério nanoestruturados, incluindo o estudo das variáveis de síntese (reagente de partida, pH) que levem a uma maior pureza de fase e de morfologia, assim como a avaliação do efeito da variação dos parâmetros de tratamento hidrotérmico (temperatura, pressão e agitação) nos vanadatos;
- 2) Avaliação das propriedades antibacterianas dos nanomateriais obtidos contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas de interesse, incluindo cepas resistentes à metilicina e vancomicina;
- 3) Verificação da toxicidade aguda de alguns vanadatos promissores frente ao microcrustáceo *Daphnia similis*;
- 4) Utilização do vanadato com maior atividade antibacteriana como aditivo em uma tinta comercial à base de água e avaliação do efeito antibacteriano através de teste de halo de inibição.

3. EXPERIMENTAL

A primeira etapa da síntese dos vanadatos de prata, de cério e de bismuto consistiu de uma reação entre o vanadato de amônio e os nitratos/cloretos correspondentes, seguido de tratamentos hidrotérmicos. Na etapa preliminar do estudo das condições do tratamento hidrotérmico foi usada uma autoclave de aço inox com capacidade de 90 mL e forno com controlador de temperatura. Após a observação das melhores condições experimentais para a síntese dos vanadatos, a etapa de tratamento hidrotérmico foi conduzida em reator Parr, provido de controladores de temperatura e de agitação do meio reacional, e medidor digital da pressão autogênica.

3.1. Vanadatos de prata

3.1.2. *Síntese em pH ácido*

Uma quantidade de 0,1704 g de metavanadato de amônio (1 mmol de NH_4VO_3) foi solubilizada em 35 mL de água destilada a 60°C sob agitação magnética por 10 min. Em um béquer separado, 0,1199 g de nitrato de prata (1 mmol de AgNO_3) foi solubilizado em 35 mL de água destilada a 60°C sob agitação magnética por 10 min, sendo posteriormente adicionado à solução de metavanadato de amônio, formando um precipitado amarelo (Figura 7).

A solução de AgNO_3 foi adicionada na taxa de 0,2 mL/s à solução de NH_4VO_3 utilizando uma bureta, sendo a mistura reacional aquecida a 60°C e agitada mecanicamente por 10min. À mistura resultante, foram adicionados aproximadamente 5 mL de ácido acético P.A., regulando o pH da solução para 2,3.

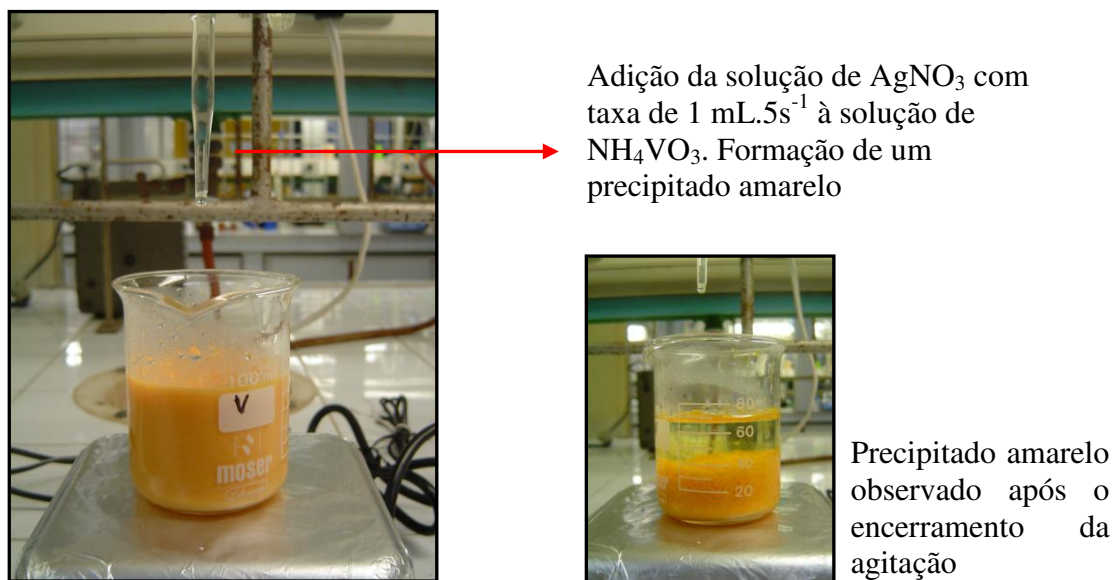
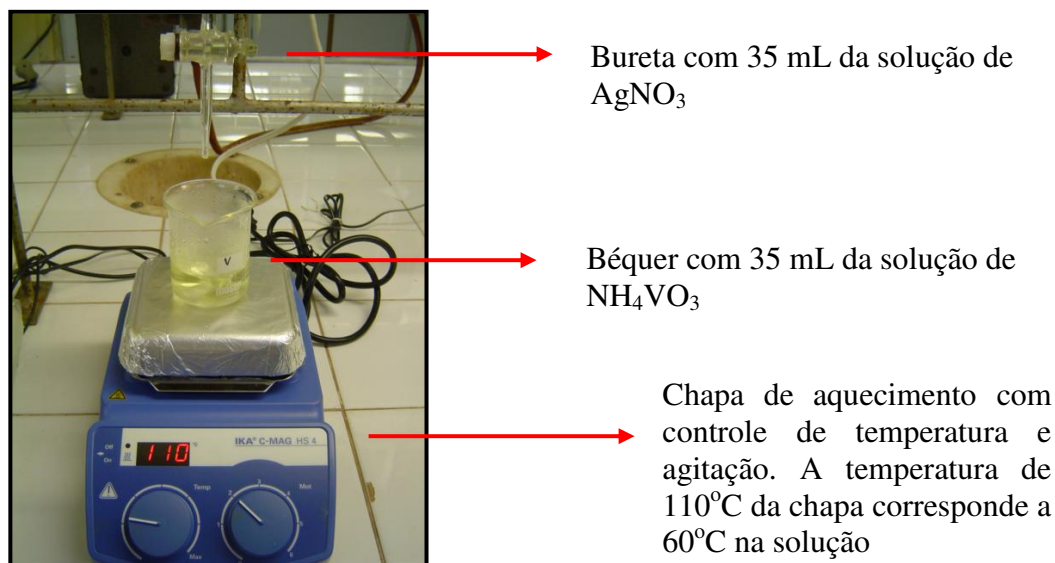


Figura 7. Fotos do sistema utilizado na etapa de precipitação dos vanadatos de prata com detalhes da formação do precipitado.

A mistura foi então colocada em uma autoclave convencional (Figura 8) e aquecida a 180°C por 16 h em pressão autogênica, e posteriormente resfriada a temperatura ambiente.

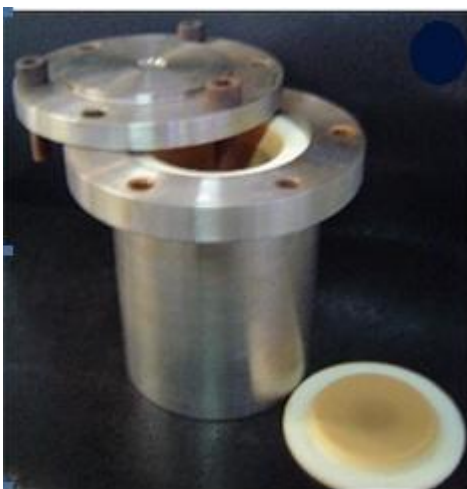


Figura 8. Foto da autoclave com recipiente de teflon de 90 mL utilizada no tratamento hidrotérmico durante a etapa de investigação preliminar dos melhores parâmetros de síntese.

O composto resultante foi centrifugado e lavado várias vezes com água destilada e etanol absoluto, e seco à vácuo por 10 horas. O composto AgVO_x formado, denominado P1, apresenta uma razão molar teórica Ag/V igual a 1.

Foi realizada uma síntese análoga, utilizando o dobro da quantidade de nitrato de prata, obtendo o composto AgVO_x com razão molar teórica Ag/V igual a 2, sendo denominado de P2.

Utilizando dos mesmos procedimentos adotados para a síntese dos produtos P1 e P2, porém com 32 h de tratamento térmico, foram sintetizados os produtos P3 e P4, correspondendo ao AgVO_x com razão molar teórica Ag/V igual a 1 e 2, respectivamente (Tabela 1).

Após encontramos os parâmetros de síntese (pH do meio reacional e razão molar nominal Ag/V) que conduzem à formação de vanadatos de prata com maior rendimento morfológico e com resultado mais promissor de atividade

antibacteriana, verificado em teste antibacteriano preliminar, os tratamentos térmicos posteriores foram realizados em um reator Parr com autoclave de 100 mL, provido de controladores de agitação e de temperatura do meio reacional e com medidor digital da pressão autogênica (Figura 9).

Tabela 1. Amostras do tipo AgVO_x obtidos por tratamentos hidrotérmicos e suas variáveis de síntese estudadas durante a etapa de investigação preliminar.

Produto	$\text{AgNO}_{3(s)}$ (g)	$\text{NH}_4\text{VO}_{3(s)}$ (g)	Razão molar nominal Ag/V	pH do meio reacional	Tratamento hidrotérmico (°C)	Tempo de tratamento (h)
P1	0,1199	0,1704	1	2,3	180	16
P2	0,2404	0,1703	2	2,3	180	16
P3	0,1191	0,1703	1	2,3	180	32
P4	0,2377	0,1703	2	2,3	180	32
P5	0,1182	0,1698	1	5,9*	180	16
P6	0,2334	0,1700	2	5,9*	180	16
P7	0,6808	0,1702	4	5,9*	180	16
P8	0,1192	0,1702	1	5,9*	140	16
P9	0,2363	0,1702	2	5,9*	140	16

* pH do sistema água destilada mais reagentes

3.1.2. Síntese sem adição de ácido (ou sem controle de pH)

A síntese do AgVO_x também foi realizada sem a adição de ácido acético, a fim de verificar a influência do pH na formação do material, sendo o valor de pH o da água destilada. Os procedimentos de síntese foram análogos ao utilizado para o produto P1, porém sem a adição de ácido acético. Outros parâmetros experimentais foram variados na síntese dos compostos do tipo AgVO_x , como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros experimentais utilizados no tratamento hidrotérmico em reator Parr dos vanadatos de prata

Produto	AgNO _{3(s)} (g)	NH ₄ VO _{3(s)} (g)	Ag/V	pH	°C	h	rpm	PSI
P6P	0,2379	0,1700	2	5,9	--	--	--	--
P6R18	0,2453	0,1753	2	5,9	180	16	*	140
P6R18A	0,2353	0,1702	2	5,9	180	16	100	140
P6R16	0,2358	0,1713	2	5,9	160	16	*	80
P6R16A	0,2355	0,1703	2	5,9	160	16	100	80
P6R14	0,2347	0,1707	2	5,9	140	16	*	40
P6R14A	0,2343	0,1707	2	5,9	140	16	100	40
P6R12	0,2371	0,1702	2	5,9	120	16	*	20
P6R12A	0,2343	0,1702	2	5,9	120	16	100	20
P6R10	0,2342	0,1721	2	5,9	100	16	*	10
P6R10A	0,2383	0,1714	2	5,9	100	16	100	10

Legendas: (Ag/V) razão molar nominal Ag/V; (pH) valor de pH do meio reacional; (°C) temperatura do tratamento hidrotérmico; (h) tempo do tratamento hidrotérmico; (rpm) agitação em rotações por minuto e (PSI) pressão autogênica em PSI. (--) a amostra não foi submetida a esses tratamentos, sendo apenas precipitada, (*) sem agitação.

Foi observado que a pressão autogênica, nas condições experimentais estudadas, apresenta uma taxa de crescimento exponencial em função da temperatura do tratamento hidrotérmico, como pode ser visto na Figura 10.

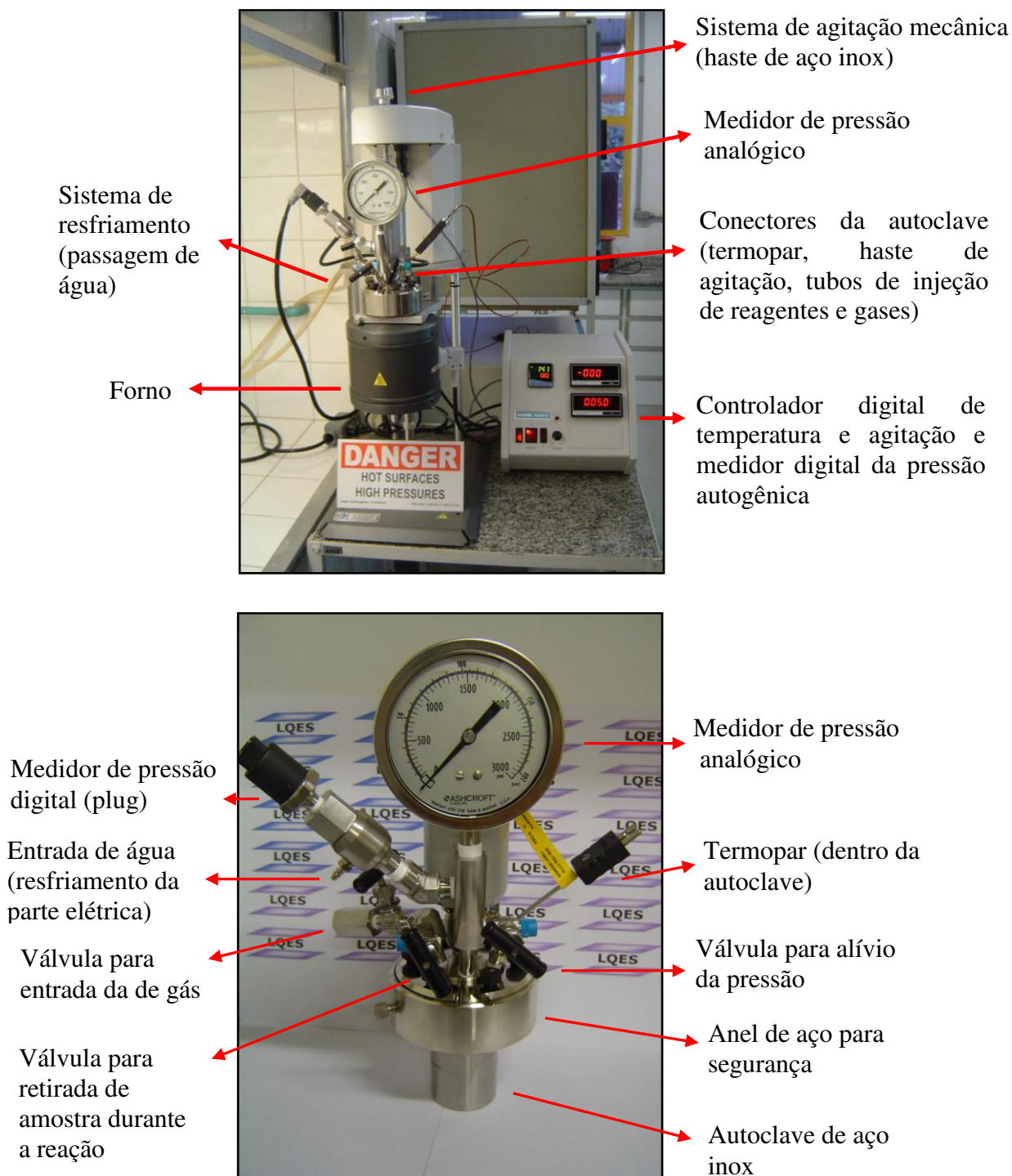


Figura 9. Fotos do reator Parr utilizado durante o estudo dos parâmetros do tratamento hidrotérmico utilizado na síntese dos vanadatos de prata.

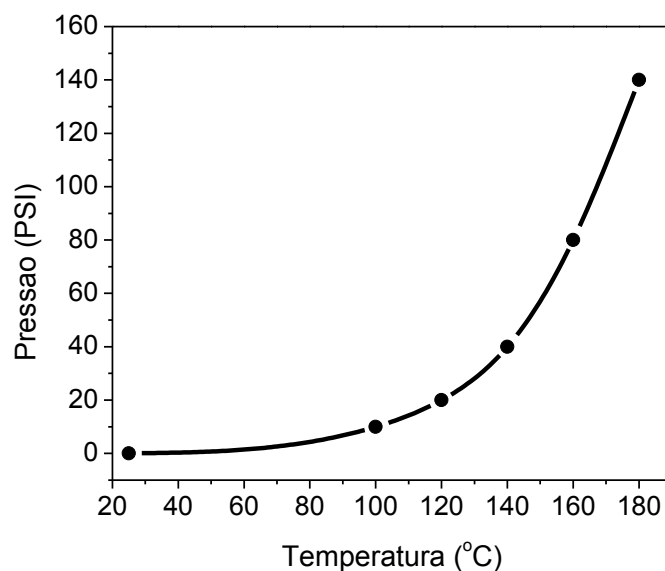


Figura 10. Gráfico da pressão autogênica observada dentro da autoclave em função da temperatura do tratamento hidrotérmico dos vanadatos de prata.

3.2. Vanadatos de bismuto

3.2.1. Síntese do vanadato de bismuto em pH ácido

Em um procedimento similar ao descrito por Yu e colaboradores (80), 6 mmol (2,19 g) de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) foram adicionados à 50 mL de uma solução ácida (HNO_3 2,0 mol.L⁻¹) de metavanadato de amônio 0,12 mol.L⁻¹. O sistema foi agitado por 10 min e então foram adicionados 20 mL de heptano e 6 mL de hexanol, prosseguindo com 1 h de agitação mecânica. Nesse período foi observada a formação de uma emulsão amarelada. Posteriormente foram adicionados, gota a gota, 3 mL de uma solução ácida (HNO_3 2,0 mol.L⁻¹) de nitrato de bismuto pentahidratado 2,0 mol.L⁻¹. A mistura foi agitada mecanicamente por 30 min, formando uma espécie de gel amarelo leitoso, o qual foi colocado em uma autoclave convencional de aço inox de 90 mL e tratado hidrotermicamente a 160 °C por 48 h. Após o tratamento

hidrotérmico o sólido amarelo (denominado Amostra **B1**) foi centrifugado, lavado com água destilada e etanol absoluto por várias vezes e seco à temperatura ambiente. A Figura 11 mostra as alterações na coloração do sistema descritas anteriormente.

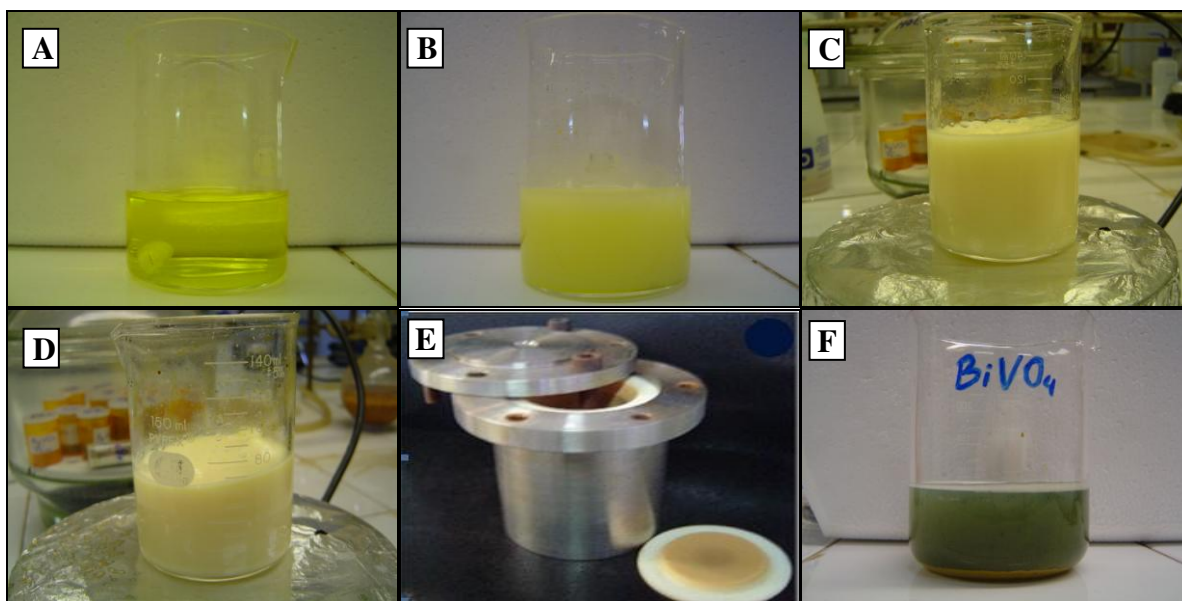


Figura 11. Fotografias mostrando as alterações de coloração do sistema durante a síntese do BiVO_4 . A) 50 mL de solução $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4VO_4 em HNO_3 $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, e após a adição de B) 2,19 g de CTAB, C) 20 mL de hexano e 6 mL de hexanol, D) 3,0 mL de solução de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em HNO_3 $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e E) autoclave utilizada no tratamento solvotérmico (160°C por 48 h) e F) material obtido (Amostra B1) antes da centrifugação.

3.2.2. Síntese do vanadato de bismuto em pH básico

Em um procedimento similar ao descrito por Wang e colaboradores (83), 0,3 mmol de cloreto de bismuto (BiCl_3) foram adicionados em 80 mL de água destilada. O pH da mistura foi ajustado para 10 com o auxílio de uma solução

0,1 mol.L⁻¹ de NaOH, sendo agitado mecanicamente por 2 h. Posteriormente foram adicionados 0,3 mmol de metavanadato de amônio (NH₄VO₃) e mantida a agitação por 30 min. A solução esbranquiçada formada (Figura 12a) foi colocada em um reator Parr provido de medidores de pressão autogênica e de pressão e agitadores (Figura 12b), e tratada hidrotêrmicamente a 180 °C por 14 h. Foi obtido um precipitado amarelo brilhante (Amostra **BV18**) e uma solução amarela (Figura 12c), os quais foram centrifugados, lavados com água destilada e etanol absoluto por várias vezes e seco à vácuo em temperatura ambiente. Após o tratamento hidrotérmico o pH do sobrenadante caiu para aproximadamente 8, o que somado à mudança de cor no sistema, indicam a ocorrência de uma reação.

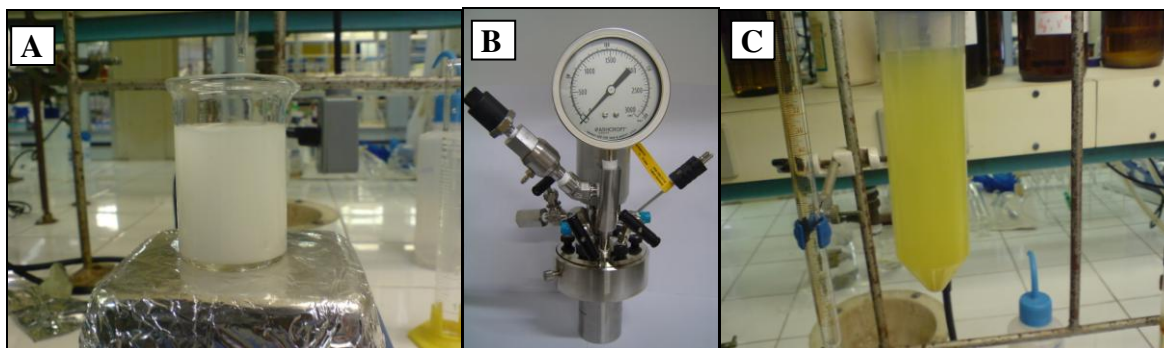


Figura 12. Síntese do BiVO₄. A) Reação entre o BiCl₃ e NH₄VO₃ em pH 10 (ajuste realizado com uma solução de NaOH), B) reator Parr utilizado nos tratamentos hidrotérmicos e C) Produto obtido após o tratamento hidrotérmico.

As reações envolvidas neste sistema são representadas pelas Equações I e II abaixo:



Foram realizados experimentos variando a temperatura do tratamento hidrotérmico e efetuando a agitação do meio reacional, dentro do reator Parr, sendo mantidos constantes as concentrações dos reagentes, os valores de pH e o tempo de tratamento. Os parâmetros dos tratamentos hidrotérmicos correspondentes às amostras obtidas são apresentados na Tabela 4.

Tabela 3. Parâmetros de tratamento hidrotérmico (TH) utilizados na síntese dos vanadatos de bismuto.

Produto	Temperatura (° C)	Agitação (100 rpm)	AgVO₃
BV10	100	-	-
BV10A	100	X	-
BV12	120	-	-
BV12A	120	X	-
BV14	140	-	-
BV14A	140	X	-
BV16	160	-	-
BV16A	160	X	-
BV18	180	-	-
BV18A	180	X	-

3.3. Vanadatos de cério

Assim como para os demais sistemas discutidos anteriormente, a síntese do vanadato de cério foi iniciada por uma reação de precipitação, sendo o sistema tratado posteriormente em reatores hidrotérmicos.

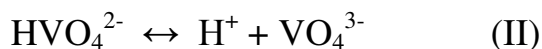
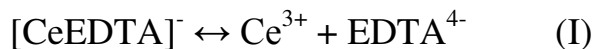
3.3.1. *Síntese do vanadato de cério sem agentes direcionadores*

Utilizando o procedimento experimental similar ao descrito por Chen e colaboradores (32), 2 mmol de nitrato de cério hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foram adicionados à 75 mL de água destilada e submetido à agitação por alguns minutos. Posteriormente foram adicionados ao sistema 2 mmol de metavanadato de amônio (NH_4VO_3), sendo ajustado o pH do sistema para 10 com o auxílio de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol.L^{-1} . Foi observado que durante a solubilização dos sais em água formou-se um precipitado amarelado, que mudou de cor para amarelo amarronzado após o ajuste do pH para 11. Este material com aspecto gelatinoso ficou suspenso em solução, que foi tratada hidrotermicamente a 150°C por 8 h. Essa etapa exploratória e preliminar foi conduzida em uma autoclave convencional de aço inox de 90 mL. O precipitado de cor roxa formado foi centrifugado, lavado com etanol absoluto várias vezes e seco a 60°C por 14 h em ar atmosférico, sendo denominado **C1**.

3.3.2. *Síntese de vanadato de cério utilizando agentes direcionadores*

Foram realizados também experimentos de síntese utilizando agentes direcionadores de estrutura, adotando como plataforma inicial o trabalho de Liu e colaboradores (106). Neste procedimento 6,4 mmol de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados à 30 mL de água destilada e agitado mecanicamente por alguns

minutos, sendo posteriormente adicionado 8,0 mmol de ácido etilenodiamina tetracético dissódico (EDTA, $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$) sob vigorosa agitação mecânica, a qual foi mantida por 15 min. Em seguida foram adicionados 30 mL de uma solução aquosa contendo 6,4 mmol de NH_4VO_3 , e realizado o ajuste do pH para 10 com o auxílio de uma solução de NaOH 1,0 mol.L⁻¹. As alterações de cor observadas no sistema após cada etapa são apresentadas na Figura 13. A solução resultante foi colocada em um reator Parr (Figura 13b) e tratado hidrotermicamente a 180 °C por 6 h. O precipitado de cor roxa formado foi centrifugado, lavado com etanol absoluto várias vezes e seco a 70 °C por 12 h, sendo denominado **CV18**. Foram realizados também experimentos utilizando o processo de agitação meio reacional com 100 rpm (obtendo a Amostra **CV18A**). As reação químicas envolvidas na síntese do $CeVO_4$ são representadas pelas equações abaixo:



O EDTA na faixa de pH utilizada na síntese do $CeVO_4$ atua como um quelante hexadentado (Figura 14) formando um complexo estável com o Ce^{3+} (Equação I). Durante o processo de reação a pH 10 o VO_3^- (proveniente do NH_4VO_3) é convertido primeiramente a HVO_4^{2-} , e posteriormente dissociado formando o VO_4^{3-} (Equação II). Em condições hidrotérmicas, o complexo $[CeEDTA]^-$ reage com a espécie HVO_4^{2-} formando um precipitado roxo de $CeVO_4$ (106).

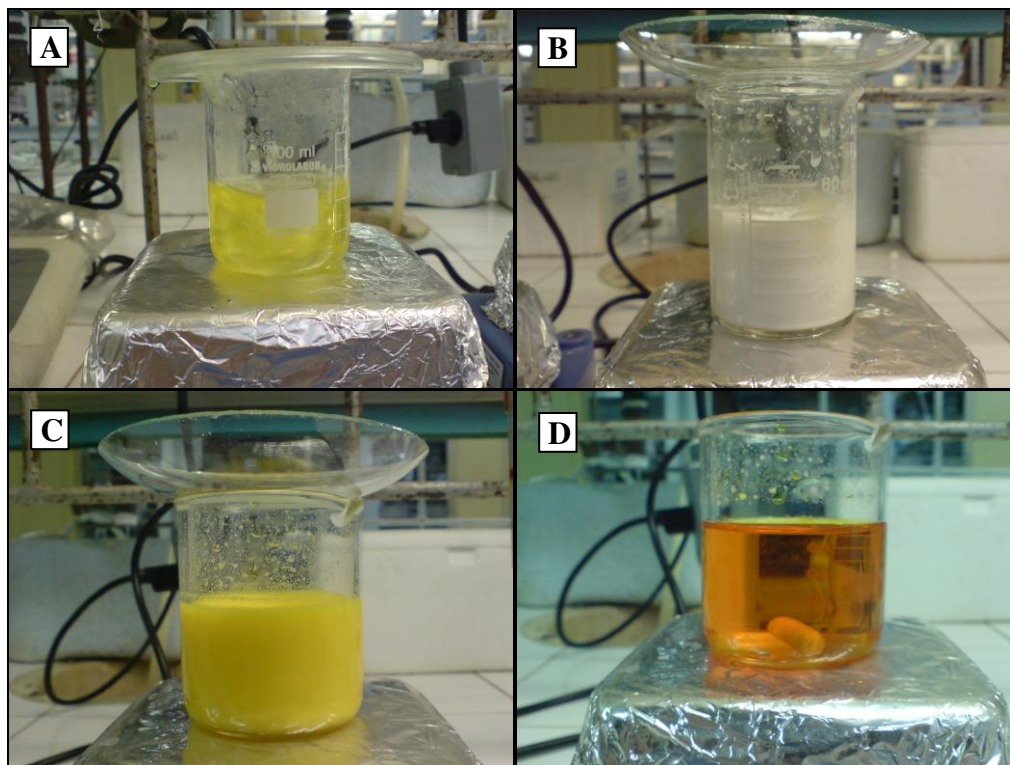


Figura 13. Fotografias mostrando as alterações de cor do meio reacional de síntese do CeVO_4 . A) Solução de vanadato de amônio, B) Solução de nitrato de cério hexahidratado e EDTA, C) Mistura de A e B, e D) Mistura de A e B após o ajuste do pH para 10 com uma solução de NaOH.

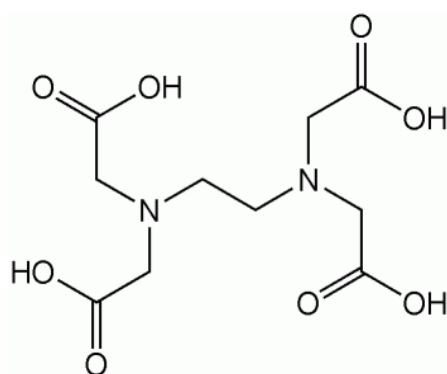


Figura 14. Estrutura química do EDTA, onde pode ser visualizado 4 grupos carboxilatos e dois nitrogênios que fazem deste composto um quelante hexadentado.

4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

As análises por difratometria de raios X (DRX) dos materiais obtidos foram conduzidas em temperatura ambiente usando um equipamento Shimadzu XRD-7000 operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA). Os dados foram com velocidade de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram coletados em um espectrômetro ABB Bomem, série MB, modelo FTLA2000-102 usando modo de transmitância na região de $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$. As amostras foram diluídas e peletizadas utilizando brometo de potássio (KBr) grau analítico. As medidas por Espectroscopia Raman foram conduzidas utilizando um laser de íons Ar^+ (linha do laser de 514,5 nm) com intensidade de laser variável. A luz espalhada foi analisada com um espectrômetro Jobin Yvon T64000 acoplado a um detector CCD. As fendas foram ajustadas para uma resolução de 2 cm^{-1} . A morfologia dos vanadatos de prata nanoestruturados obtidos foi observada em um microscópio eletrônico de varredura (Jeol, JMS 6360LV) e em um microscópio eletrônico de transmissão (Zeiss CEM-902 com analisador EELS). A análise elementar superficial através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada utilizando um sistema Noran SIX probe (modelo 6714^a-1SUS-SN) da Thermo Electron Corporation acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol JSM-6360LV. As análises termogravimétricas foram conduzidas em um Analisador Térmico (TA Instruments, modelo 500 TGA – 2050), utilizando aproximadamente 10 mg de amostra em uma panelinha de alumina sob atmosfera de nitrogênio (N_2) com fluxo de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. A taxa de aquecimento de $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ foi mantida na faixa de 25 a 800°C (material suplementar). A absorção ótica na região do ultravioleta e visível (200 – 700 nm) foi medida em um Espectrômetro de Reflectância Difusa Cary G5 (material suplementar).

5. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTIBACTERIANAS

A determinação da concentração mínima inibitória (MIC) foi realizada por ensaios de microdiluição em caldo Mueller-Hinton em uma ampla faixa de concentração de tratamentos, como sugerido pelo *Clinical Laboratory Standards Intitute* (107). Foram selecionadas as Amostras P3, P4, P5 e P6 para a realização de testes de MIC preliminares com o objetivo de ter uma idéia inicial da atividade antibacteriana desses materiais. Para tais testes preliminares foram utilizadas as seguintes cepas de *Staphylococcus aureus* (bactéria gram-positiva): (BEC9393 (MRSA) (108), Rib1(MRSA) (109) e ATC29213 (padrão CLSI). Após os testes preliminares de MIC das amostras selecionadas, foram realizados testes de MIC e MBC (concentração mínima bacteriostática) com todas as amostras de vanadatos de prata apresentadas na Tabela 2 e algumas amostras pré-selecionadas de vanadatos de bismuto e cério. Para estes testes foram utilizadas duas cepas de bactérias gram-positivas (*S. aureus* ATCC 29213 e BEC 9393) e duas cepas de bactérias gram-negativas (*Salmonela* LT2 e *E. coli* ATCC 25922).

Inicialmente as bactérias foram cultivadas em meio Mueller-Hinton sólido a 37 °C para a obtenção das colônias isoladas. Posteriormente as colônias foram solubilizadas em uma solução salina de NaCl 0,85% (m/v) e ajustadas ao índice 0.5 na escala Mac Farland ($1,5 \times 10^8$ unidades formadoras de colônia – ufc.mL⁻¹). Esta solução foi diluída em caldo Mueller-Hinton e distribuída em placas de 96 cavidades à densidade de 10^5 ufc/cavidade. Cada cavidade foi tratada com diferentes concentrações dos materiais. As placas foram incubadas a 37°C durante 24 h e sua densidade óptica a 595 nm foi determinada após esse período.

Os testes de MBC (concentração mínima bactericida) foram realizados após os testes de MIC. Após as 24 h de incubação, gotas do caldo de bactérias que

estava nas placas foram adicionadas sobre placas de Petri contendo o meio de cultura Mueller-Hinton e foi observado se após um período de 48 h houve crescimento bacteriano.

A verificação do perfil da atividade antibacteriana das amostras mais promissoras foi conduzida através de experimentos de tempo-morte contra cepas da bactéria Gram-positiva *Staphylococcus aureus* BEC9393 (MRSA) (108) e da Gram-negativa *Escherichia coli* ATCC 25922 (padrão CLSI). O cultivo das bactérias foi o mesmo utilizado nos experimentos de MIC. Cada cultura foi tratada com a concentração mínima inibitória (MIC) das amostras de vanadatos de prata P6R18 e P6P selecionadas, agitadas a 200 rpm e cultivadas a 37 °C. Alíquotas de 0,1 mL do sistema contendo a amostra P6P foram retiradas nos tempos 0, 2, 5, 7, 10, 14, 24, 48 h and 72 h para cada cavidade, diluídos 1:10 em solução salina 0,85% (m/v), sendo 25 µL desta solução colocados em meio de cultura Mueller-Hinton e observado o comportamento de crescimento bacteriano. Para o sistema contendo a amostra P6R18 foi utilizado um método diferente, baseado na densidade ótica para a leitura das concentrações bacterianas. Alíquotas de 0,7 mL foram coletadas nos pontos 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 24 h para cada cavidade. A densidade ótica (OD) foi medida em 600 nm para avaliar a concentração bacteriana nos sistemas avaliados. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

6. AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA

Foram utilizados nos experimentos ecotoxicológicos microcrustáceos da espécie *Daphnia similis*, microorganismos filtrantes de coluna d'água presentes em rios, sobretudo em regiões tropicais. Estes microorganismos são muito utilizados, pois apresentam uma grande sensibilidade às contaminações aquáticas (110).

Os ensaios ecotoxicológicos foram conduzidos utilizando suspensões de vanadatos de prata com seis concentrações diferentes. As amostras de vanadatos de prata foram suspensas em água Milli-Q sob ultrasonicação por 40 s. Estas suspensões estoque (100 mg/L) foram utilizadas imediatamente para preparar as demais suspensões na faixa de concentração dos ensaios com *Daphnia similis*.

Os testes de ecotoxicidade foram conduzidos com *Daphnia similis* de acordo com o indicado pela OECD (111). As três amostras de vanadatos de prata (P2, P6P e P6R18) foram avaliadas em seis concentrações diferentes (0,001 – 100 µg/L) em quatro replicatas. Para cada replicata, cinco organismos (6 – 24 h de vida) foram expostos em 10 mL das soluções sob condições estáticas a 20°C ± 2°C em ausência de luz por 48 h. Para avaliar o efeito toxicológico das soluções sem os vanadatos de prata, foi realizada a filtração com uma membrana Millipore de 450 nm. A toxicidade neste caso é decorrente apenas do Ag⁺ e Ag⁰ liberados pelos nanofios de vanadatos de prata durante a sonicação. Após a exposição às soluções, os organismos imobilizados foram contados. O experimento foi considerado aceito se a mortalidade no controle não excedeu 10%. Os resultados foram estatisticamente analisados utilizando o método Trimmed Spearman–Karber (112) para estimar a concentração efetiva para causar a morte de 50% dos organismos (CE50), sendo os valores apresentados em microgramas por litro.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1. Vanadatos de prata

Durante a etapa de precipitação foi formado um sólido amarelo, típico da reação de intercalação da prata entre as lamelas do vanadato, como descrito por Sharma e colaboradores (113). Os vanadatos de prata obtidos em diferentes condições apresentaram diferentes tonalidades da cor amarela, como pode ser vista pela Figura 15. O aumento da razão molar Ag/V durante a síntese resultou em produtos mais claros.

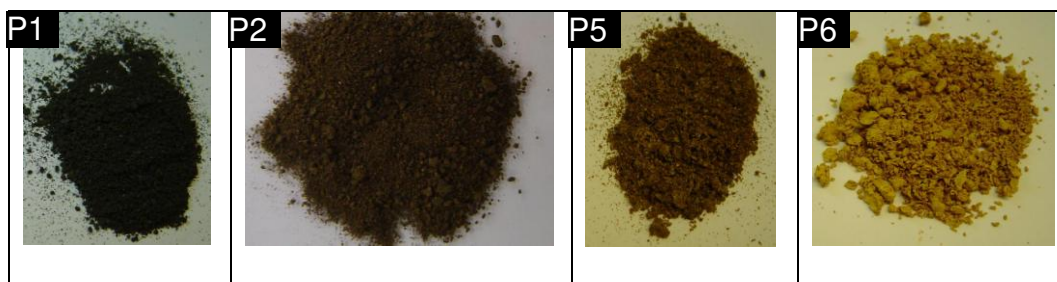


Figura 15. Fotos digitais de alguns vanadatos de prata obtidos em diferentes condições de síntese.

Todas demais amostras obtidas com razão molar nominal Ag/V igual a 2 apresentaram coloração semelhante a da Amostra P6.

7.1.1. Análise por difração de raios X

Na Figura 16 são apresentados os difratogramas das amostras de vanadatos de prata, obtidos através do tratamento hidrotérmico em autoclave convencional. Pela análise dos difratogramas de raios X de todas as amostras, podemos observar, de forma geral, um aumento da cristalinidade com o aumento da razão Ag/V e com o aumento da temperatura. Os vanadatos de prata

sintetizados em pH 2,3 apresentaram picos de difração de raios X que podem ser indexados à fase $\text{Ag}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ (JCPDS 811740) com sistema monoclinico e crescimento preferencial em uma direção (Figura 16a). Para este primeiro grupo de compostos preparados com razão Ag/V igual a 2 (Amostras P2 e P4), foi possível observar a presença de picos em 2θ igual a 38,11, 44,30 e 64,44 graus que podem ser atribuídos à prata metálica (Ag^0) (JCPDS 870597), sendo que estes não foram observados para as amostras P1 e P3, provavelmente devido a sua menor concentração nos sólidos. O aumento no tempo de tratamento hidrotérmico de 16 para 32 horas não provocou um aumento considerável da cristalinidade aos raios X da fase $\text{Ag}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$, sendo que para o Produto P3 este tratamento provocou o desaparecimento de alguns picos. A Amostra P4 apresentou dois picos de impureza, entendendo-se por impureza qualquer composto que não seja a prata metálica ou a fase $\text{Ag}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$.

Os difratogramas de raios X dos vanadatos de prata sintetizados em pH 5,9 e tratados hidrotermicamente em autoclave convencional são apresentados na Figura 16b, enquanto que aqueles sintetizados em reator Parr são apresentados na Figura A1 do **anexo**. Observa-se, através da comparação dos difratogramas de raios X, uma diferença na estrutura cristalina desses compostos em relação àqueles sintetizados em meio ácido, sendo que os picos de difração de raios X desses vanadatos podem ser indexados à fase $\beta\text{-AgVO}_3$ (JCPDS 861154). Foi possível, ainda, observar a presença de picos que podem ser indexados à Ag^0 (JCPDS 870597) nas Amostras P6 e P7, e para todas as amostras da série P6R (Figura 1 do anexo), incluindo a Amostra P6P, sendo que para as Amostras P5, P8 e P9 (Fig. 16b) estes picos não foram observados. Através da comparação dos difratogramas de raios X dos vanadatos de prata sintetizados em pH 5,9 (Figuras 16b e 1 do anexo), podemos observar que a redução na temperatura do tratamento térmico provocou uma diminuição da cristalinidade da fase AgVO_3 .

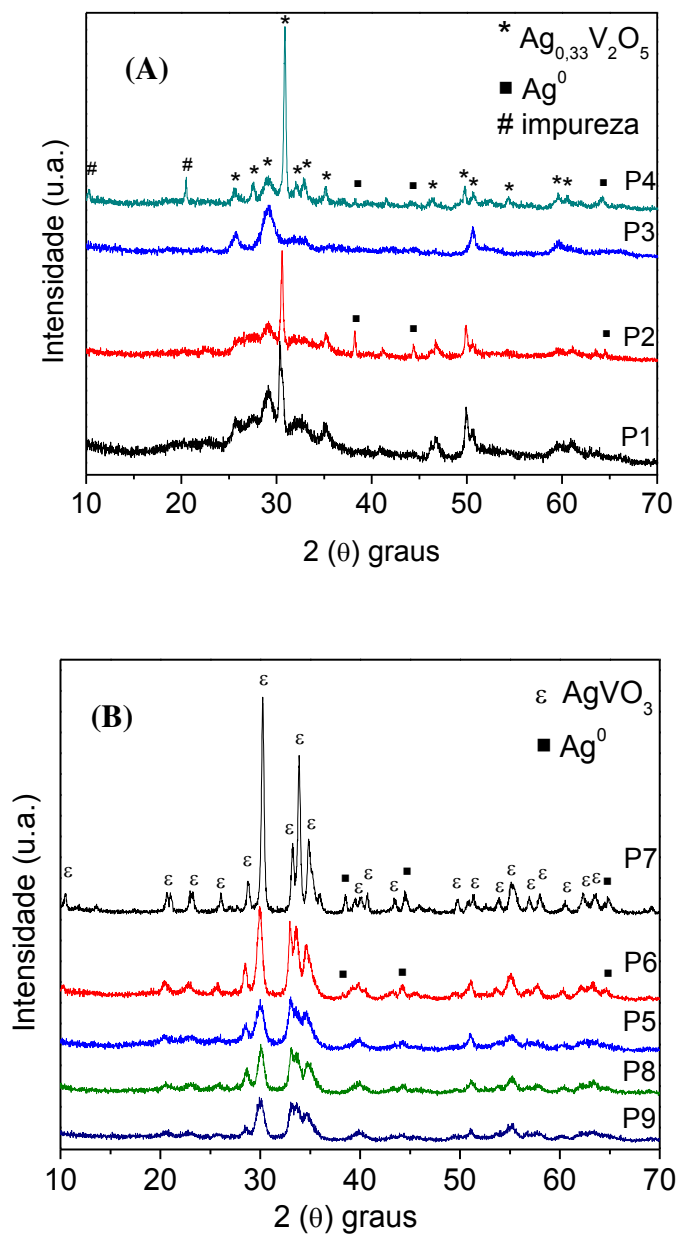


Figura 16. Difratomogramas de raios X dos vanadatos de prata obtidos por tratamentos hidrotérmicos em pH (a) 2,3 e (b) 6,6.

O $\text{Ag}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ (sintetizado em pH 2,3) apresenta menor teor de prata na sua estrutura em relação ao AgVO_3 (obtido me pH 5,9) provavelmente devido a

uma maior competição dos íons H^+ com os íons Ag^+ pelos sítios de oxigênio na estrutura cristalina.

Todos os picos observados nas dezesseis amostras deste grupo podem ser indexados à fase $AgVO_3$ (JCPDS 861154), revelando assim um alto grau de pureza de fase. A Amostra P6P apresentou picos de difração em 2θ igual a 12,5, 17,38 e 46,78°, que apesar de não aparecerem nas outras amostras (com exceção da Amostra P6R18), também podem ser indexados à fase β - $AgVO_3$ (113). Pela comparação com os difratogramas de DRX dos vanadatos de prata tratados hidrotermicamente pode-se inferir que o tratamento hidrotérmico provoca uma dissolução da amostra seguida de uma cristalização, o que justifica a mudança do padrão de difração.

7.1.2. Espectroscopia no infravermelho

Na Figura 17 são apresentados os espectros de infravermelho do precursor vanadato de amônio e dos vanadatos de prata formados em autoclave convencional enquanto a Figura 2 do anexo apresenta os espectros FTIR dos vanadatos de prata tratados hidrotermicamente no reator Parr. As bandas observadas na faixa de 400 – 1000 cm^{-1} são atribuídas às vibrações do tipo V-O (114). A banda observada em 1416 cm^{-1} no precursor vanadato de amônio é atribuída à deformação simétrica da ligação – NH_3^+ . Para todos os produtos obtidos foi observada uma banda em 1629 cm^{-1} atribuível à vibração da ligação – OH da molécula de água.

A presença de água adsorvida aumenta o grau de desordem e afeta a vibração de estiramento das espécies $V=O$, deslocando as bandas de vibração para números de onda menores (115). Assim como a água, a presença da prata

no sistema também afeta a vibração das ligações metal – oxigênio, contribuindo para o deslocamento de bandas em relação ao espectro do vanadato de amônio.

Os espectros contidos na Figura 17 podem ser analisados em dois grupos, pois tratam de amostras com estruturas cristalinas distintas, sendo o Grupo 1 (fase $\text{Ag}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$) representado pelas Amostras de P1 a P4, e o Grupo 2 (fase AgVO_3) representado pelas Amostras de P5 a P9.

A interpretação dos espectros das amostras do Grupo 1 deve ser relacionada com o espectro de FTIR do pentóxido de vanádio (V_2O_5). Este é caracterizado na literatura por bandas intensas em 1222, 833 e 617 cm^{-1} associadas, respectivamente, ao estiramento $\text{V}=\text{O}$ apical das pirâmides que constituem as unidades lamelares, e à vibração $\text{O}-(\text{V})_3$ e $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ (7). Para o Grupo 1, houve um deslocamento dessas bandas para 968, 758 e 546 cm^{-1} devido à interferência que a prata causa no sistema, interagindo diretamente com o grupo vanadila do V_2O_5 , por interação eletrostática, fazendo com que diminua a ordem da ligação $\text{V}-\text{O}$ apical. Esse deslocamento para números menores de onda dá um indicativo de que a prata está localizada entre as lamelas do vanadato (116). A redução do V^{5+} para V^{4+} também pode provocar o enfraquecimento da ligação $\text{V}-\text{O}$ dentro das lamelas, resultando em um deslocamento das bandas de vibração para menores números de onda. A banda observada em 340 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular $\text{V}-\text{O}-\text{V}$. Pode ser ainda observado que, o aumento no tempo de tratamento hidrotérmico e na razão Ag/V , durante a síntese do material, não provocaram alterações significativas na frequência de vibração das bandas referidas anteriormente para as amostras do Grupo 1.

Os espectros de infravermelho das amostras do Grupo 2 da Figura 17 (Produtos P5 ao P9) foram interpretados tendo como base o espectro do NH_4VO_3 . Observa-se um deslocamento das bandas de vibração para os vanadatos de prata em relação ao vanadato de amônio, decorrente da maior

massa da prata, o que enfraquece a ligação V-O provocando uma vibração em menores números de onda. Foram observadas bandas em 964, 915, 895, 849, 677, 546 e 304 cm^{-1} , sendo que a primeira pode ser atribuída à vibração de estiramento das espécies V=O, e as duas subsequentes podem ser atribuídas à vibração de estiramento V-O (117). A banda observada em 849 cm^{-1} pode ser atribuída tanto à vibração de estiramento V-O quanto a vibração da ligação Ag-O-V (118). Os íons Ag^+ estão localizados próximos aos grupos VO_5 que formam uma cadeia dupla lamelar, criando condições favoráveis à realizações de ligações do tipo Ag-O-V, onde a natureza isolada dos grupos VO_2 decresce. A presença das bandas de vibração na região de 940 a 770 cm^{-1} sugere a presença de grupos vanadatos poliméricos (119). As bandas observadas em 677 e 546 cm^{-1} podem ser atribuídas à vibração assimétrica da ligação V-O-V (117) e a banda em e 304 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular (7) desta mesma ligação. A banda observada em 1384 cm^{-1} para as Amostras P7, P8 e P9 pode ser atribuída à vibração do nitrato ($\text{N}=\text{O}$), que permaneceu como resíduo do nitrato de prata utilizado como fonte de prata para os sistemas.

Os espectros da série de vanadatos tratados hidrotermicamente em reator Parr foi semelhante àqueles tratados em autoclave convencional (Figura 2 do anexo). Todas as bandas identificadas nas amostras do Grupo 2 estão presentes no espectros das amostras da série P6R e da amostra P6P. Foi observado que o processo de agitação não tem influência significativa na estrutura cristalina e morfológica dos vanadatos de prata. A única amostra que apresentou o deslocamento de duas bandas em 771 e 646 cm^{-1} foi a amostra P6P, sem tratamento hidrotérmico.

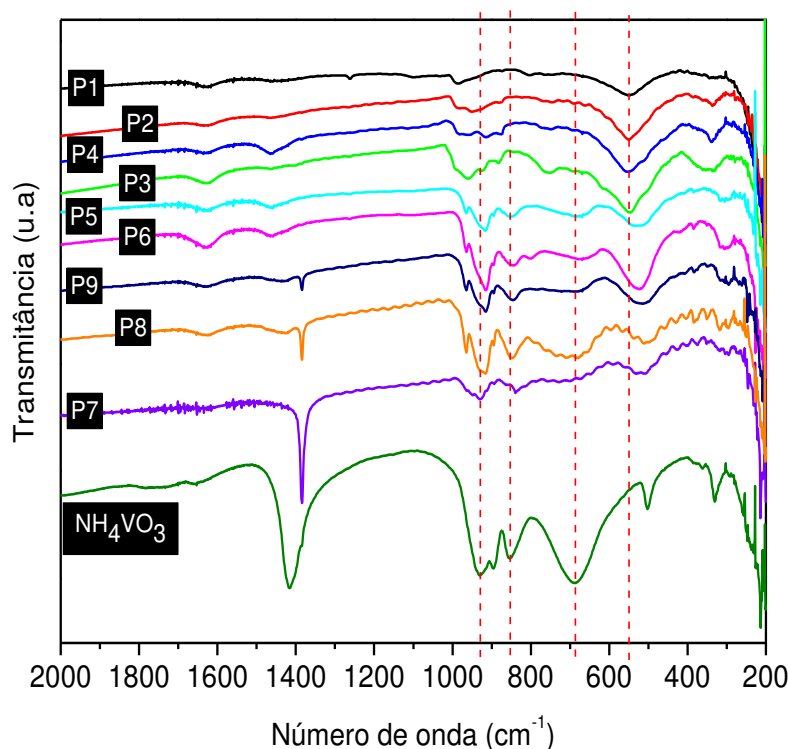


Figura 17. Espectros FTIR dos vanadatos de prata obtidos por tratamento hidrotérmico em autoclave convencional e do NH_4VO_3 utilizado como fonte de vanádio para o sistema.

7.1.3. Espectroscopia Raman

A Amostra P6, por apresentar os melhores resultados preliminares de rendimento morfológico e de atividade antibacteriana, foi escolhida dentro do grupo dos vanadatos de prata tratados hidrotermicamente em autoclave convencional para a investigação por Espectroscopia Raman (Figura 18). Todos os vanadatos de prata tratados termicamente em reator Parr, incluindo a amostra obtida apenas por precipitação, foram analisados por esta técnica (Figura 3 do anexo).

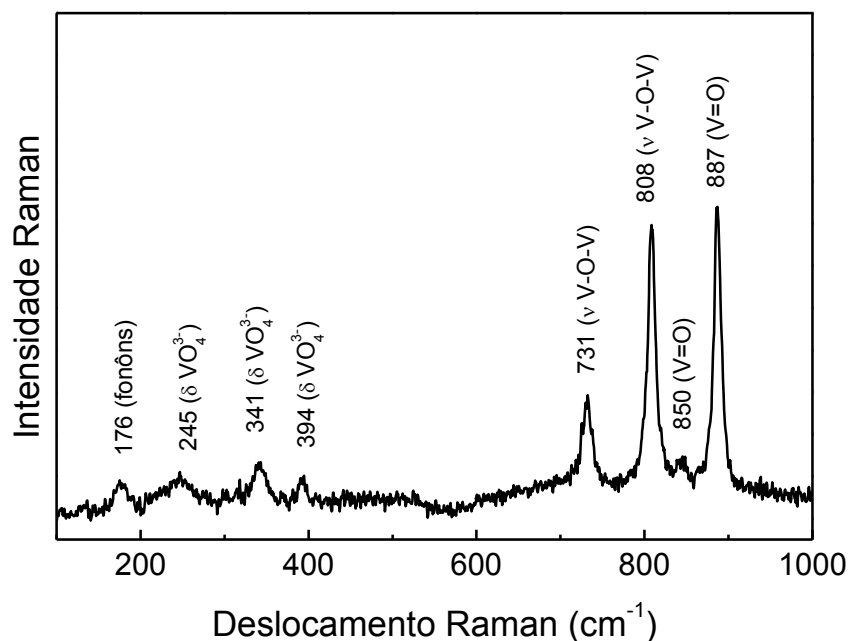


Figura 18. Espectro Raman dos nanofios da Amostra P6 (β -AgVO₃). A frequência e os modos de vibração estão listados.

Os picos Raman, observados no espectro da Figura 18, são bem definidos e podem ser facilmente relacionados ao β -AgVO₃ cristalizado no sistema monoclinico com grupamento espacial C2/m (120). Foi observado que esta amostra é altamente sensível ao laser e isto pode estar relacionado à presença de nanopartículas de prata decorando os nanofios de vanadato de prata. Foi usado, portanto, um laser com intensidade muito baixa, o que resultou em espectros com uma razão sinal/ruído não muito boa. No entanto, o principal pico típico do AgVO₃ pode ser observado claramente. A presença das nanopartículas de prata não provocou alterações na frequência Raman dos nanofios de AgVO₃. O modo mais intenso a altas frequências está relacionado com as ligações V=O terminais. Todos vanadatos de prata nanoestruturados tratados hidrotermicamente em autoclave apresentam os mesmos modos de vibração relacionados à Amostra P6,

e também são indexados ao β -AgVO₃ cristalizado no sistema monoclinico com grupamento espacial C2/m (Figura 3 do anexo).

Hardcastle e col. (121) desenvolveram uma equação para correlacionar a frequência observada no espectro Raman com o comprimento da ligação V-O em óxidos baseados em vanádio. A equação é $R = -\ln(v/21349)/1.9176$, onde R é o comprimento da ligação em Å e v é a frequência em cm⁻¹. De acordo com essa equação, a frequência em 886 cm⁻¹ observada para os vanadatos de prata correspondem a um comprimento médio da ligação V-O de 1,66 Å. O modo em 730 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento assimétrico da ligação V-O-V. Os estiramentos simétricos deveriam ser observados em 447 e 513 cm⁻¹, mas eles são fracos e como a razão sinal/ruído das medidas foi baixa, não foi possível observar claramente estes sinais (122). Os modos de deformação VO₄ são observados em 390 e 338 cm⁻¹ enquanto o *bending* simétrico das unidades VO₄ foi observado em 245 cm⁻¹. Os fônons, ou seja, os modos de vibração coletivos da rede cristalina, são observados abaixo de 200 cm⁻¹.

O espectro Raman da amostra de vanadato de prata nanoestruturado (β -AgVO₃) obtida apenas por precipitação é apresentado na Figura 19. Foi observado o desaparecimento de alguns picos e o deslocamento de outros para frequências maiores. A Tabela 4 apresenta as atribuições-tentativa dos picos Raman da Amostra P6P. Quando comparado ao espectro Raman dos vanadatos de prata tratados hidrotermicamente, podemos observar um deslocamento do pico de maior intensidade para uma frequência maior (887 cm⁻¹ → 916 cm⁻¹). Isto indica que na Amostra P6P existe uma maior porcentagem de vanádio com número de oxidação 5 (V⁵⁺) em relação às amostras tratadas hidrotermicamente. O cátion V⁵⁺ apresenta um raio iônico menor que o V⁴⁺, que implica em um

comprimento de ligação menor resultando em uma vibração em maior frequência.

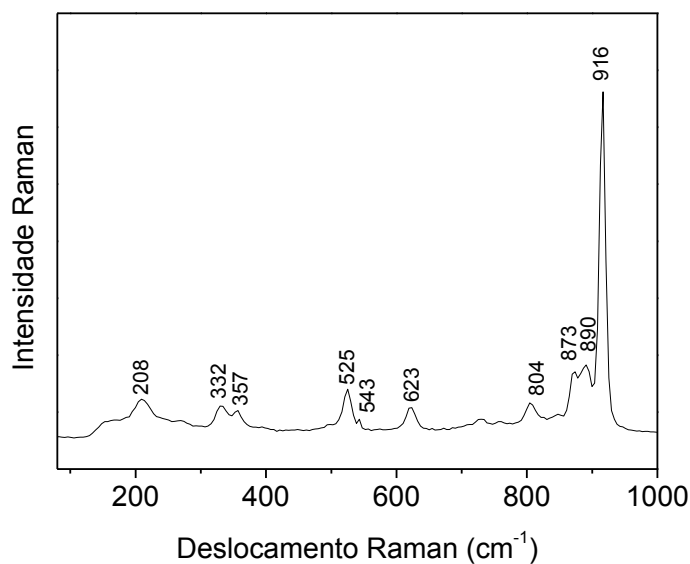


Figura 19. Espectro Raman do vanadato de prata obtido pela reação de precipitação entre o NH_4VO_3 e o AgNO_3 , sem tratamento térmico posterior.

Tabela 4. Atribuição-tentativa dos picos Raman do vanadato de prata nanoestruturado obtido pela reação de precipitação entre o NH_4VO_3 e o AgNO_3 , sem tratamento hidrotérmico posterior (120, 123).

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
208	Vibração dos fônons
332, 357	Modos de deformação da unidade VO_4
525, 543, 623	Estiramento simétrico da ligação V-O-V
804	Estiramento simétrico da ponte V-O-V; Estiramento simétrico da ponte V-O-Ag
873, 890, 916	Vibração da ligação V=O terminal

7.1.4. Microscopia eletrônica de varredura – espectroscopia de energia dispersiva

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos vanadatos de prata tratados hidrotermicamente em autoclave convencional são mostradas na Figura 20. Todos os vanadatos de prata, obtidos em diferentes condições, apresentaram-se na forma de aglomerados de feixes formados por estruturas nanométricas do tipo “fios”, exceto o Produto P4. Esta amostra de vanadato de prata (razão Ag/V igual a 2), sintetizada em pH 2,3 e tratada hidrotermicamente a 180 °C por 32 h, apresentou a forma de um cristal, formado provavelmente pela fusão dos nanofios, confirmando o aumento da cristalinidade já observada pela difração de raios X (Figura 16a). A Amostra P6 (Figura 20F) apresentou, na região analisada, feixes de nanofios mais dispersos que as demais amostras.

A Figura 21 apresenta as imagens SEM dos vanadatos de prata nanoestruturados tratados hidrotermicamente em reator Parr, incluindo a amostra P6P, obtida apenas por precipitação. Foi observado que a amostra P6P apresenta uma morfologia heterogênea, formada basicamente por estruturas de dois tipos. Uma estrutura apresenta a forma de palitos de 1000 nm de largura e comprimento de vários microns, rodeada por uma espécie de malha de nanofios de vanadato de prata. Observando as imagens das amostras tratadas hidrotermicamente em reator Parr, não observamos a presença desses palitos, indicando que o tratamento hidrotérmico promoveu a dissolução dessa estrutura e a sua recristalização na forma de nanofios. Foi observado ainda que o aumento na temperatura do tratamento hidrotérmico parece provocar alternâncias na morfologia dos vanadatos de prata nanoestruturados. Nas temperaturas de 100 e 120°C os vanadatos de prata se apresentam na forma de nanofios pouco empacotados, porém nas temperaturas de 140 e 160°C percebe-se uma tendência

à formação de nanobastões, com morfologia parecida àqueles apresentados pela Amostra P6P. A morfologia de nanofios volta a aparecer na amostra tratada hidrotermicamente a 180 °C, porém em algumas regiões pode ser observada a coalescência de alguns fios, com a formação de fitas.

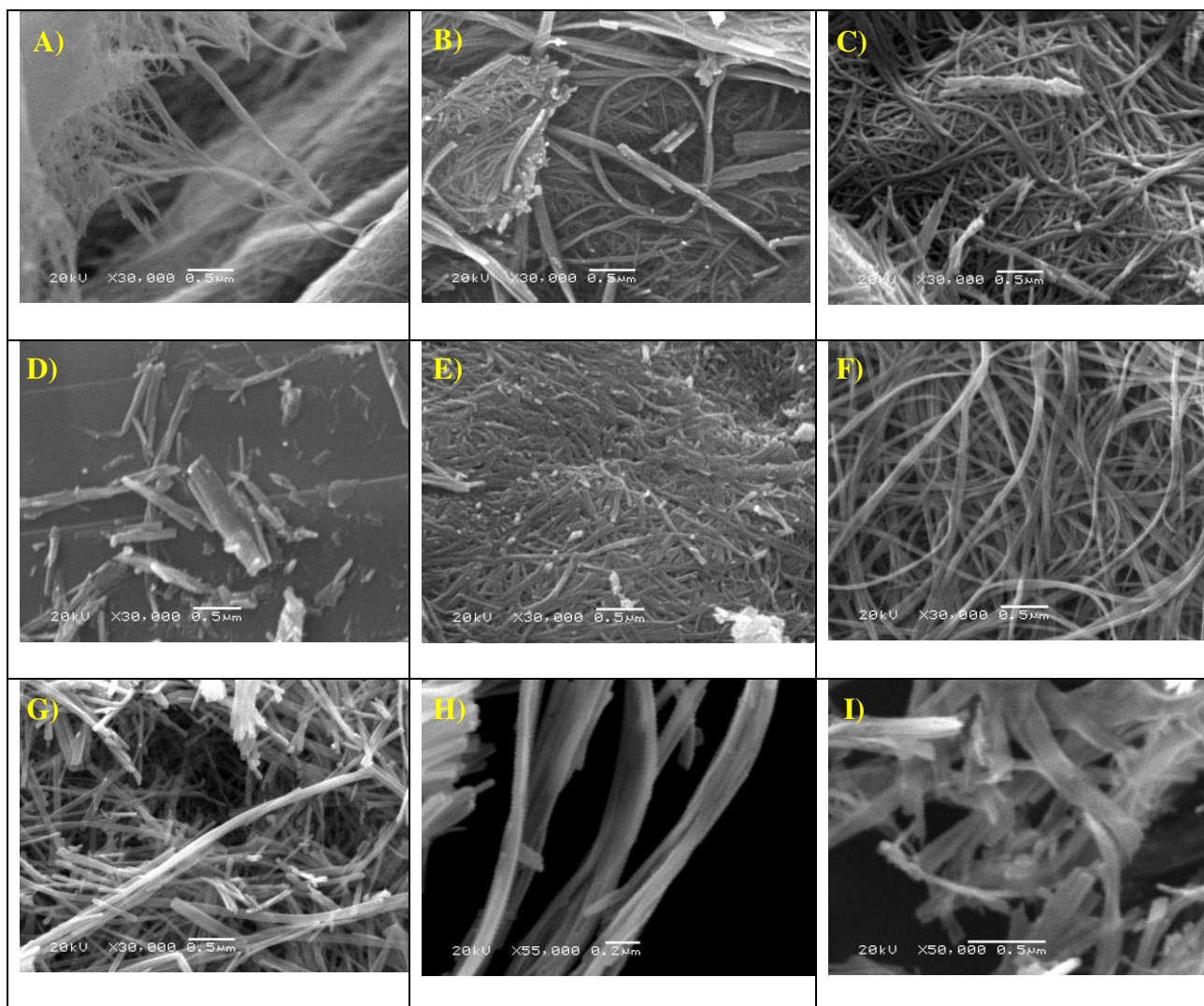


Figura 20. Micrografias eletrônicas de varredura dos vanadatos de prata obtidos por tratamentos hidrotérmicos: A) P1, B) P2, C) P3, D) P4, E) P5, F) P6, G) P7, H) P8 e I) P9. Imagens de A) a G) com aumento de 30.000 vezes, imagens H) e I) com aumento de 55.000 e 50.000 vezes, respectivamente.

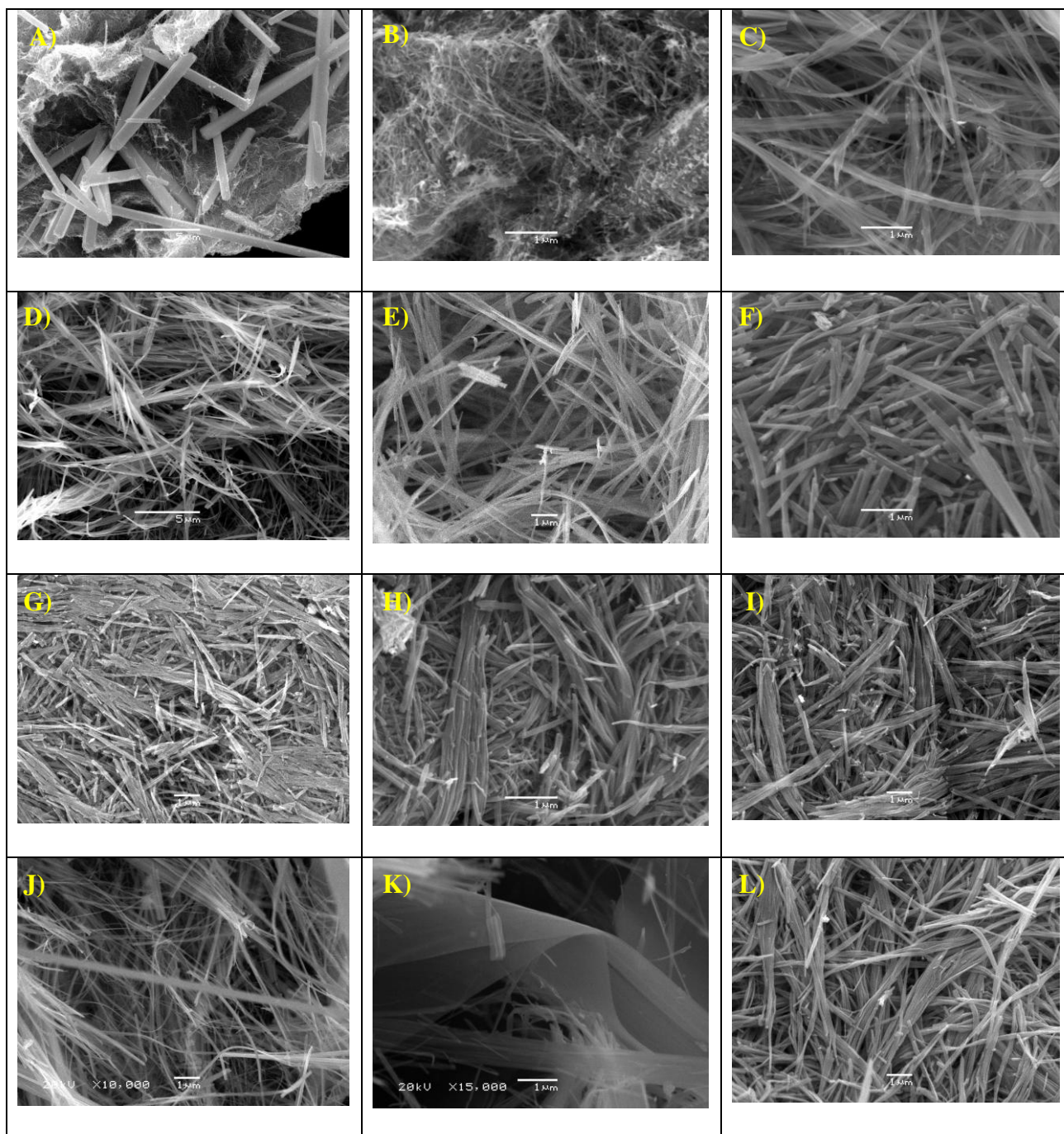


Figura 21. Micrografias eletrônicas de varredura dos vanadatos de prata nanoestruturados tratados hidrotermicamente em reator Parr, e da amostra apenas precipitada. A) P6P; B) P6R10; C) P6R10A; D) P6R12; E) P6R12A; F) P6R14; G) P6R14A; H) P6R16; I) P6R16A; J) e K) P6R18 e L) P6R18A.

Pela análise das imagens SEM da Figura 21 podemos concluir que o processo de agitação durante o tratamento hidrotérmico na provocou alterações significativas na morfologia dos materiais

Através de análises por EDS, foi observada a porcentagem atômica de prata na superfície dos vanadatos (Figura 22). Verificou-se que nem sempre o aumento da razão molar Ag/V durante a síntese do material resulta em um maior teor de prata na superfície. Para o grupo das amostras obtidas em pH 2,3 (P1 ao P4), o teor de prata na superfície se manteve por volta de 10%, com exceção da Amostra P4 que apresentou aproximadamente 12 %. O Grupo 2 (Amostras P5 a P9, obtidas em pH 6,6) apresentou um maior teor de prata na superfície em relação ao Grupo 1, o que de certa forma era esperado, tendo em vista que, para este último citado, a fase cristalina observada corresponde a $\text{Ag}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$, enquanto que para o Grupo 2 a fase observada foi a AgVO_3 , possuindo, naturalmente, uma maior quantidade de prata na estrutura.

Foi observado que a Amostra P7, sintetizada com razão molar Ag/V igual a 4, apresentou menor porcentagem de prata na superfície em relação à Amostra P6 (razão molar Ag/V igual a 2), indicando que, quando a quantidade de prata no sistema é muito elevada, esta é mais facilmente eliminada durante o processo de lavagem do material. Foram realizados testes qualitativos de precipitação da prata (adição de íons cloreto) nas águas de lavagem dos vanadatos de prata, sendo observada uma maior quantidade de cloreto de prata (precipitado branco) para a Amostra P7.

Quando a temperatura de tratamento hidrotérmico foi de 140°C, observou-se que a amostra sintetizada com razão molar Ag/V igual a 1 (Amostra P8) apresentou maior teor de prata na superfície do que a amostra sintetizada com razão molar Ag/V igual a 2 (Amostra P9), sendo que o teor de prata superficial

para a Amostra P8 foi praticamente o mesmo observado para a Amostra P6 (20%).

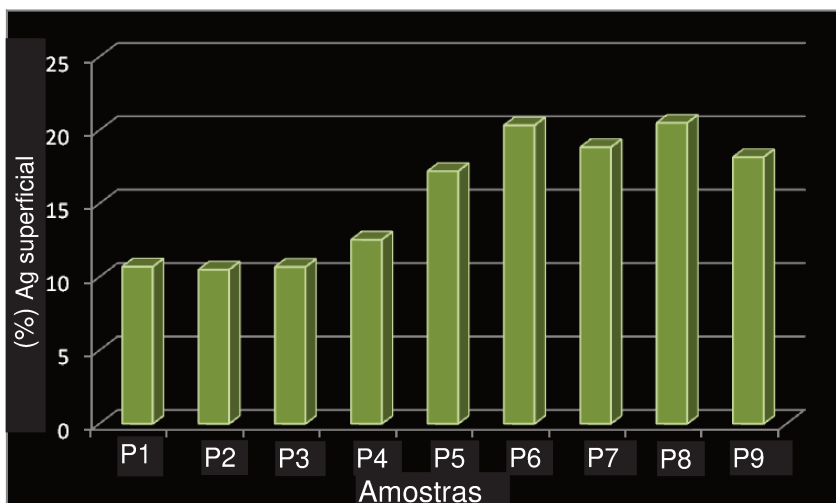


Figura 22. Porcentagem atômica de prata na superfície dos vanadatos de prata tratados hidrotermicamente em autoclave convencional. Os resultados foram obtidos por uma média de 5 pontos analisados por EDS.

Os vanadatos de prata tratados hidrotermicamente em reator Parr apresentaram um teor de prata semelhante ao da Amostra P6 (Figura 23). Para este grupo de amostras, não foi observada qualquer influência da temperatura do tratamento hidrotérmico e da agitação no teor de prata na superfície dos vanadatos de prata nanoestruturados.

A Amostra P6 foi submetida à sonicação em água destilada por 20 s, e em seguida foi observada por microscopia eletrônica de varredura. Verificou-se que o processo de sonicação “picotou” os nanofios de AgVO_3 , deixando sua morfologia mais parecida com nanobastões (Figura 24), indicando que esses materiais possuem uma baixa dureza relativa.

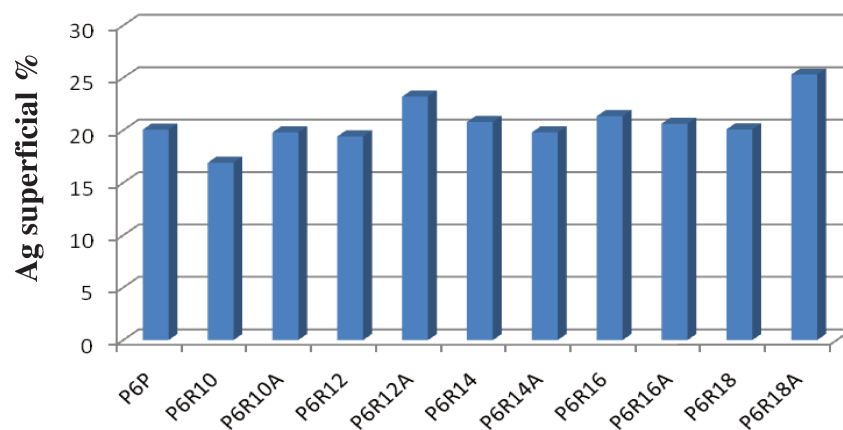


Figura 23. Porcentagem atômica de prata na superfície dos vanadatos de prata tratados hidrotêrmicamente em reator Parr, mais a Amostra P6P. Os resultados foram obtidos por uma média de 5 pontos analisados por EDS.

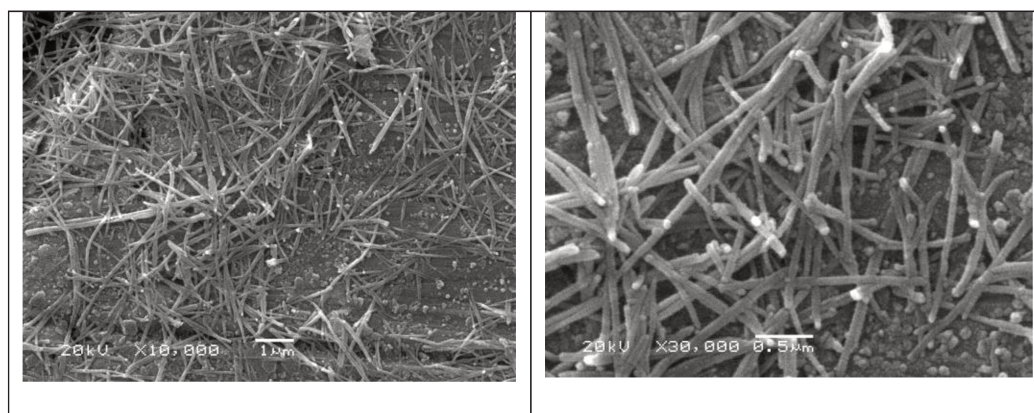


Figura 24. Micrografias eletrônicas de varredura da Amostra P6 submetida à sonicação por 20s.

A Figura 25 mostra as imagens do mapeamento por EDS realizado para a Amostra P6P. Observa-se que a prata e o vanádio estão dispersos de forma homogênea em todo material na área analisada, e que o oxigênio apresenta regiões de menor concentração.

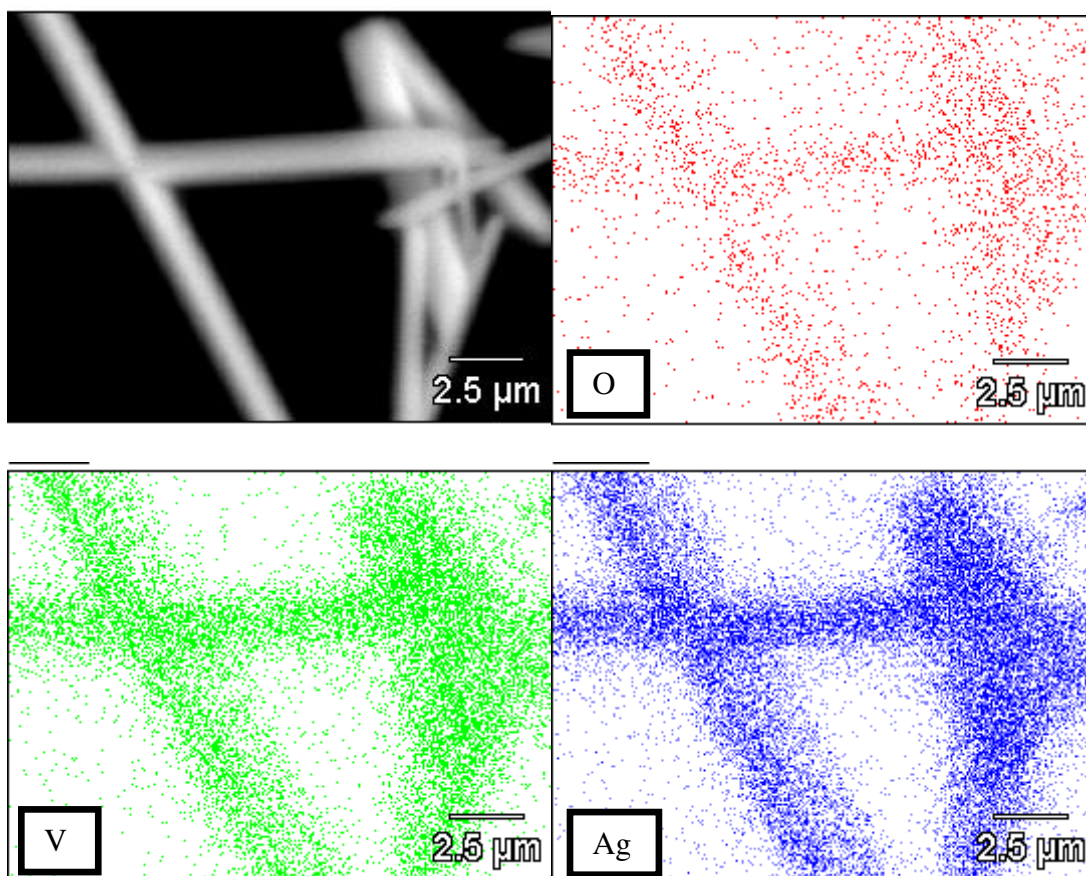


Figura 25. Mapeamento de oxigênio, vanádio e prata por EDS para a Amostra P6P.

7.1.5. Microscopia eletrônica de transmissão

As amostras analisadas por microscopia eletrônica de transmissão foram dispersas em soluções alcoólicas sem o auxílio de ultrassom, e em seguida depositadas sobre um filme de parlódio. As imagens das Amostras P2, P5 e P6, selecionadas para esta observação, podem ser vistas na Figura 26. Essas amostras apresentam, de forma geral, a morfologia de nanofios com aproximadamente 60 nm de diâmetro e comprimento da ordem de micrômetros, decorados com nanopartículas de prata (NPAg).

Pode ser observado através da primeira micrografia da Amostra P2 (círculo vermelho) que os nanofios observados são constituídos de feixes formados por nanofios de menor diâmetro. Esta mesma amostra apresentou uma distribuição heterogênea e com poucas NPAg na superfície dos nanofios.

A Amostra P5 também apresentou uma distribuição heterogênea das nanopartículas sobre nanofios, porém com a formação de alguns aglomerados de nanopartículas, que podem ter sido formados pela coalescência das NPAg, deixando as regiões ao seu redor praticamente descobertas (entende-se aqui como regiões descobertas aquelas formadas apenas pelos fios de vanadato de prata ausentes de NPAg). Foi observado que entre alguns nanofios da Amostra P5 existe uma espécie de rede, indicando uma possível polimerização deste material. Esta observação pode ser reforçada levando-se em conta a aparência emborrachada do material. Somado a isto, alguns trabalhos relatam que os vanadatos do tipo VO_3 podem se polimerizar formando cadeias de $[\text{V}_4\text{O}_{12}]_n$ (119, 124). A terceira micrografia da Amostra P5 mostra regiões formadas por nanofios de vanadato de prata altamente decorados com NPAg bem dispersas e com a presença de alguns aglomerados.

Foi realizada uma imagem em campo escuro para a Amostra P6 (segunda micrografia), sendo observado um forte contraste entre os nanofios e as nanopartículas de prata na superfície, confirmando seu caráter metálico. As NPAg observadas pelas micrografias apresentaram tamanhos que variam de 1 a 20 nm. Observou-se que o aumento da razão molar Ag/V de 1 para 2, resultou em uma melhor dispersão das NPAg sobre os nanofios, não provocando alterações significativas no seu tamanho.

A formação dessas nanopartículas de prata na superfície dos nanofios de AgVO_3 pode ser atribuída à decomposição térmica do AgNO_3 . Nas condições estudadas, o NH_4VO_3 reage com o AgNO_3 formando os nanofios de AgVO_3 , ao

mesmo tempo que a decomposição térmica do AgNO_3 gera íons Ag^+ na sobre os nanofios de AgVO_3 , atuando como pontos de nucleação e crescimento das NP Ag (28).

Os vanadatos de prata tratados hidrotérmicamente em reator Parr também apresentaram uma morfologia semelhante à apresentada pela Amostra P6 (Figura 33). Pela análise das imagens TEM das amostras selecionadas, foi observado que o aumento na temperatura de tratamento hidrotérmico leva à formação de nanofios de vanadato de prata mais longos e mais largos. Entretanto, este aumento na temperatura induz à formação de nanopartículas de prata menores. Os nanofios observados na Amostra P6R10 apresentaram uma largura média de 40 nm e comprimento micrométrico, sendo recobertos com nanopartículas de prata na faixa de 10 a 50 nm de diâmetro. Na Amostra P6R18, foram observados nanofios de comprimento micrométrico e largura da ordem de 100 nm, decorados com nanopartículas de prata na faixa de 10 a 20 nm. O tratamento hidrotérmico a 180°C e com agitação, formou nanofios com largura de 100 nm, decorados com um aglomerado de 3 nanopartículas de prata entre 25 e 50 nm, obedecendo um padrão. Foi observado ainda que o aumento na temperatura de tratamento hidrotérmico provocou a formação de uma espécie de “capa” metálica em algumas regiões dos nanofios, visualizada pela diferença de contraste tanto na imagem TEM em campo claro quanto em campo escuro.

Um resultado bastante interessante foi obtido para o vanadato de prata obtido apenas pela reação de precipitação, sem posterior tratamento hidrotérmico (Amostra P6P). Foi observada a formação de nanofios da ordem de 10 a 20 nm de largura, decorados com nanopartículas de prata com diâmetros entre 5 e 40 nm (Figura 27). Estes nanofios coexistem na estrutura juntamente com bastões de vanadato de prata com largura de 1000 nm. Fica desta maneira clara a

importância do tratamento hidrotérmico para a formação de nanoestruturas com maior rendimento morfológico.

A análise por microscopia eletrônica de transmissão da Amostra P6R18A revelou uma imagem no mínimo muito curiosa. Ao analisar com mais detalhe a micrografia apresentada na Figura 28, podemos observar a formação de aglomerados de 3 nanopartículas, que parecem obedecer um certo padrão, sobre os nanofios de vanadato de prata. Dando um aumento em um desses aglomerados foi observada uma imagem inusitada (Figura 28). Essa imagem que remete a lembrança de um famoso personagem dos desenhos animados, pode ter sido formado devido a interação com o feixe de elétrons do microscópio eletrônico de transmissão (125).

Foram realizadas análises por reflectância difusa e análise termogravimétrica para o sistema vanadatos de prata, sendo estes resultados apresentados no material suplementar.

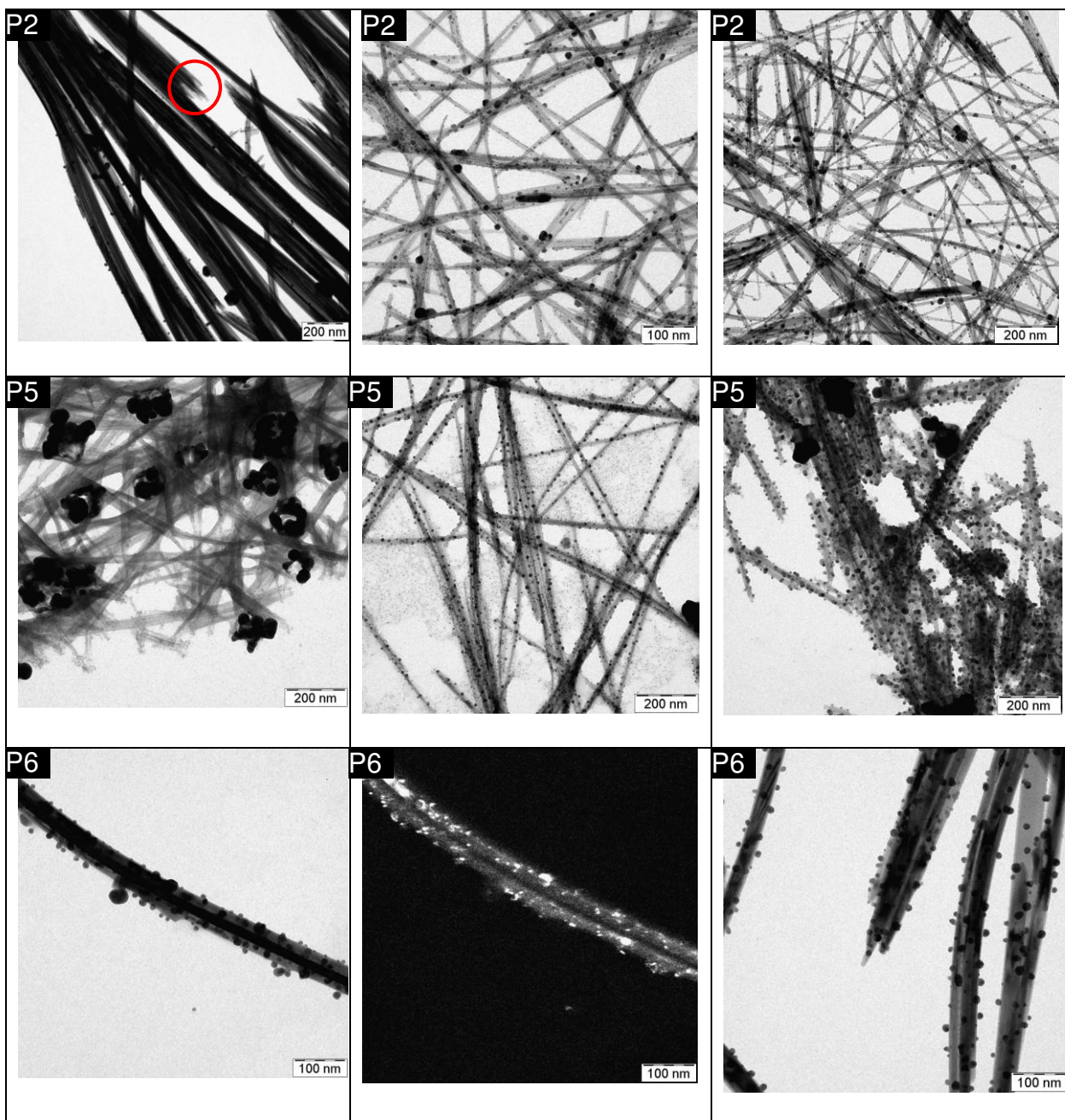


Figura 26. Micrografias eletrônicas de transmissão dos vanadatos de prata obtidos por tratamentos hidrotérmicos em autoclave convencional. As imagens foram obtidas em campo claro a 0 eV, com exceção da 2^a imagem da Amostra P6 que foi obtida em campo escuro.

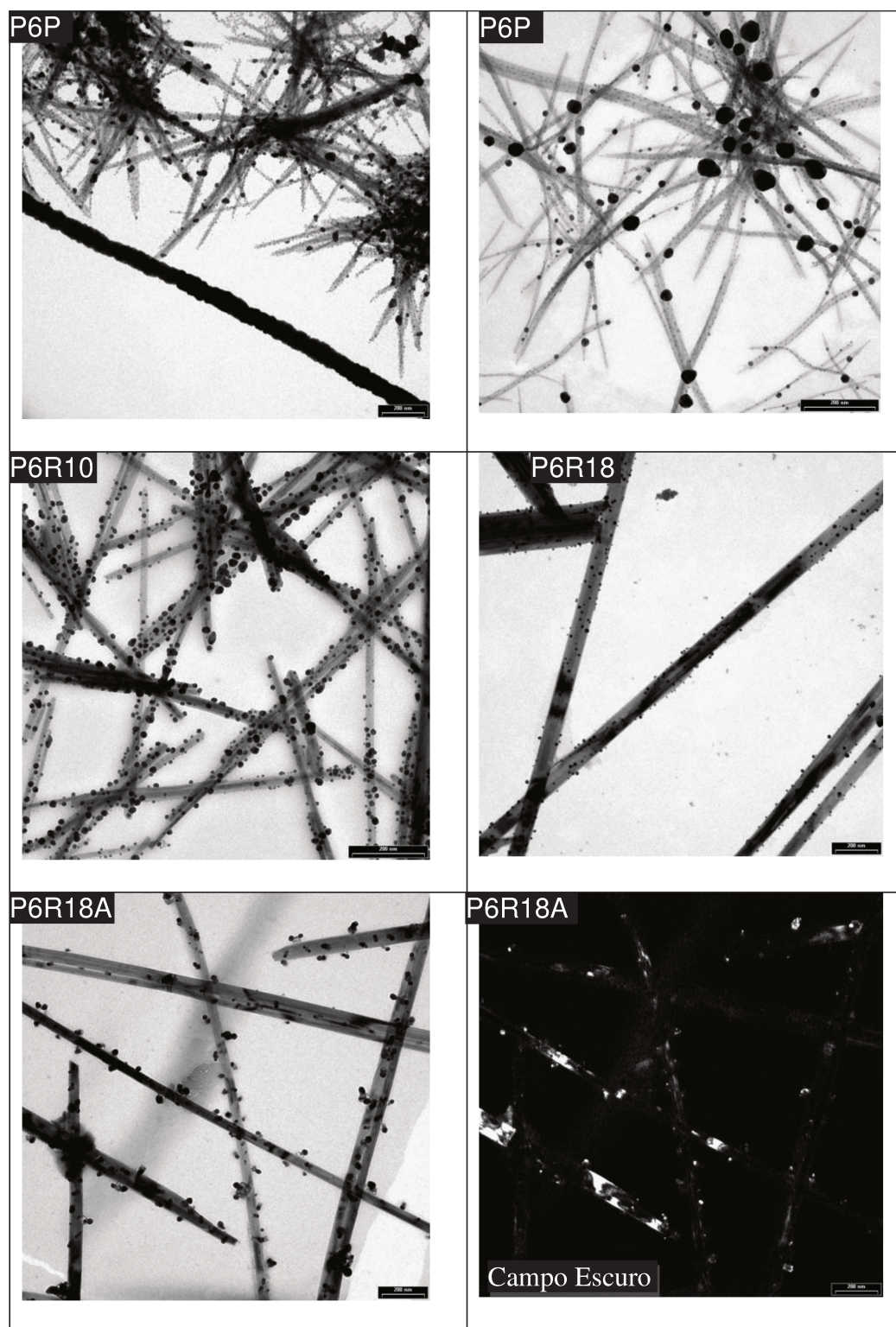


Figura 27. Micrografias eletrônicas de transmissão dos vanadatos de prata obtidos por tratamentos hidrotérmicos em reator Parr , incluindo a amostra obtida apenas por precipitação. A barra de escala em todas as micrografias é de 200 nm.

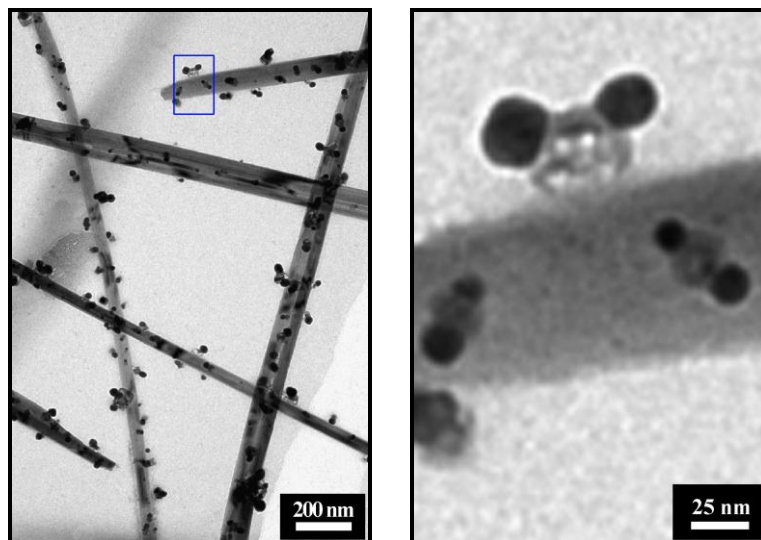


Figura 28. Micrografia eletrônica de transmissão da Amostra P6R18A com detalhe da nanoestrutura formada sobre um nanafio de vanadato de prata.

7.2. Vanadatos de bismuto

Os vanadatos de bismuto obtidos pelos dois métodos de síntese foram primeiramente caracterizados por difração de raios X com o intuito de verificar a fase formada, sendo posteriormente caracterizados por microscopia eletrônica de varredura para verificar sua morfologia. O BiVO_4 sintetizado em pH ácido e tratado hidrotermicamente em autoclave convencional apresentou partículas com dimensões micrométricas, não sendo caracterizado por outras técnicas, uma vez que o objetivo inicial era obter partículas com pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica. Os resultados das caracterizações dos vanadatos de bismuto são apresentados a seguir.

7.2.1. Análise por difração de raios X

As Figuras 29 e 30 apresentam os difratogramas de raios X dos vanadatos de bismuto obtidos por tratamento hidrotérmico em autoclave convencional e em

reator Parr, respectivamente. Todas as amostras obtidas apresentaram picos que podem ser indexados à fase BiVO_4 monoclinico esquelita. A amostra B1 apresentou elevada pureza de fase, sendo que todos os picos podem ser atribuídos ao BiVO_4 monoclinico (JCPDS 14-0688). Todos vanadatos de bismuto sintetizados em pH básico e tratados hidrotermicamente em reator Parr também apresentaram picos que podem ser indexados ao BiVO_4 monoclinico, porém com algumas impurezas. Para esse conjunto de amostras tratadas hidrotermicamente em reator Parr, foram observados picos em $2\theta = 12,0^\circ, 24,2^\circ, 32,7^\circ, 36,6^\circ$ e $39,7^\circ$ que podem ser atribuídos ao BiOCl (JCPDS 82-0845) residual (83), proveniente da etapa de síntese do BiVO_4 (Equação I). A intensidade desses picos foi diminuindo à medida que a temperatura de tratamento hidrotérmico sofria um aumento, indicando que temperaturas maiores de tratamento hidrotérmico conduzem a uma reação mais completa, o que resulta em amostras de BiVO_4 com maior pureza de fase. De maneira similar, foi observada a presença da fase BiVO_4 tetragonal juntamente com a fase monoclinica para a Amostra BV10, a qual não foi observada para as demais amostras. As Amostras BV14A e BV18A apresentaram um pico em $2\theta = 26,6^\circ$ não observado para os outros vanadatos de bismuto, sendo considerado impureza.

Todos os difratogramas de raios X das amostras de vanadatos de bismuto, incluindo a amostra sintetizada em autoclave convencional, apresentaram picos desdobrados (*splits*) em $2\theta = 18,5^\circ, 35^\circ, 46^\circ$ e 50° , característicos da fase monoclinica esquelita (35, 126). Comparada à fase tetragonal, a fase monoclinica apresenta maior estabilidade termodinâmica, e tem uma estrutura cristalina diferente na qual o poliedro Bi-O é mais distorcido por um par de elétrons $6s^2$ do Bi^{3+} , e o ângulo do cristal monoclinico é $90,4^\circ$ enquanto o cristal tetragonal é 90° .

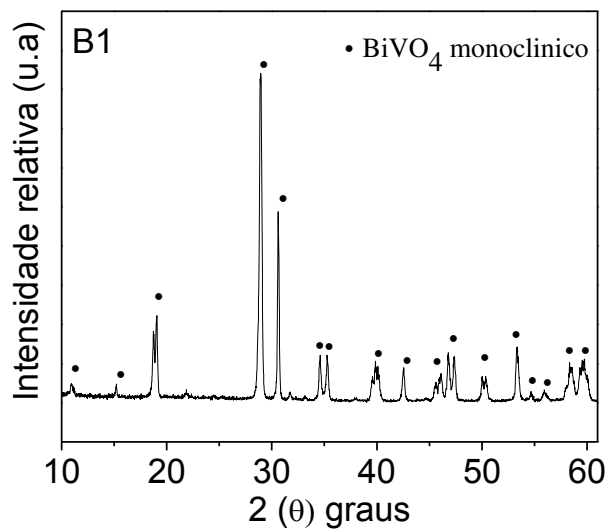


Figura 29. Difratoograma de raios X do vanadato de bismuto sintetizado em pH ácido e tratado hidrotermicamente em autoclave convencional.

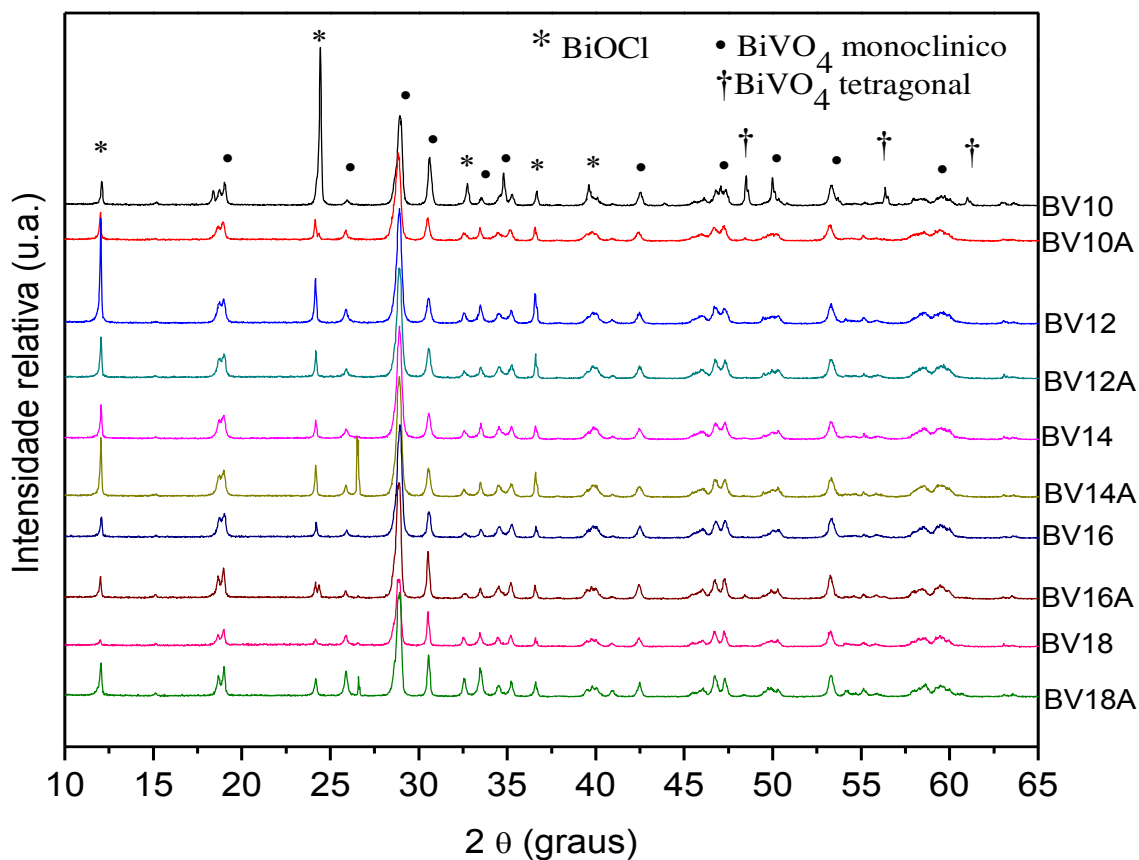


Figura 30. Difratoograma de raios X dos vanadatos de bismuto tratados hidrotermicamente em reator Parr.

7.2.2. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de infravermelho dos vanadatos de bismuto tratados hidrotermicamente em reator Parr e pH básico são apresentados na Figura 31. Esses materiais apresentaram um número muito pequeno de vibrações características na faixa de 400-2000 cm^{-1} , o que já era esperado devido à própria natureza do sistema (84). Os espectros de FTIR apresentam bandas de absorção características da presença dos modos vibracionais do tetraedro VO_4^{3-} . Todas as amostras podem ser caracterizadas por uma banda larga próxima de 750 cm^{-1} , com ombros em 667 e 832 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico do V – O, à vibração Bi – O, e ao estiramento simétrico do V – O, respectivamente (72, 127). A banda em 1442 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação simétrica do grupo $-\text{NH}_4^+$ (resíduo proveniente do vanadato de amônio), enquanto a banda em 1627 cm^{-1} pode ser relacionada à vibração de deformação $-\text{OH}_2$ da molécula de água (72, 85).

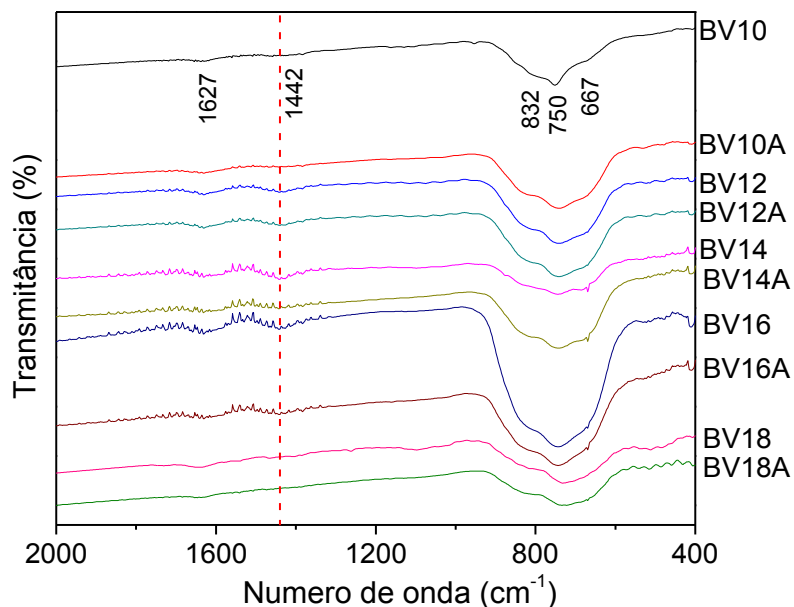


Figura 31. Espectros de infravermelho dos vanadatos de bismuto obtidos por tratamento hidrotérmico em reator Parr e pH básico.

7.2.3. Espectroscopia Raman

Para todas as amostras de BiVO_4 obtidas por tratamento hidrotérmico em reator Parr foi observado um pico intenso em 824 cm^{-1} atribuído ao estiramento simétrico do V – O, e um ombro em 704 cm^{-1} atribuído ao estiramento assimétrico do V – O (Figura 32). As deformações simétricas e assimétricas do VO_4^{3-} foram observadas em 366 e 322 cm^{-1} , respectivamente. Os picos em 143 e 209 podem ser atribuídos aos modos externos de vibração (fônons) (72, 80, 85, 87).

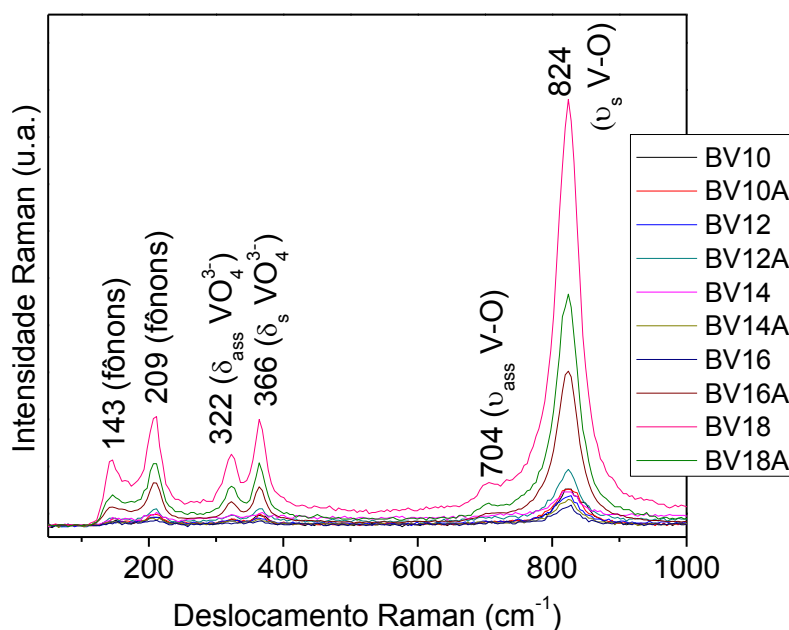


Figura 32. Espectros Raman dos vanadatos de bismuto obtidos por tratamento hidrotérmico em reator Parr.

Utilizando a equação desenvolvida por Hardcastle e col. (121) para correlacionar a frequência observada no espectro Raman com o comprimento da ligação V-O em óxidos baseados em vanádio ($R = -\ln(v/21349)/1.9176$, onde R é o comprimento da ligação em Å e v é a frequência em cm^{-1}) foi observado que a

frequência em 824 cm^{-1} observada para os vanadatos de bismuto correspondem a um comprimento médio da ligação V-O de $1,70\text{ Å}$.

Em comparação com o comprimento médio da ligação V – O apresentada pelos vanadatos de prata ($1,66\text{ Å}$), foi observado um aumento no comprimento da ligação, que pode resultar no enfraquecimento da ligação V – O. Ligações mais curtas possuem maiores constantes de força, resultando em vibrações em maiores números de onda.

7.2.4. Microscopia eletrônica de varredura

Foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura do vanadato de bismuto sintetizado em pH ácido e tratado hidrotermicamente em autoclave convencional e dos vanadatos de bismuto sintetizados em pH básico e tratados hidrotermicamente em reator Parr. Foi observado que o vanadato de bismuto sintetizado em autoclave convencional e pH ácido apresentou a morfologia de poliedros com faces bem definidas e ângulos retos (Figura 33). Vanadatos de bismuto com morfologia semelhante foram apresentados em trabalhos desenvolvidos por Kudo e Gotic (72, 78).

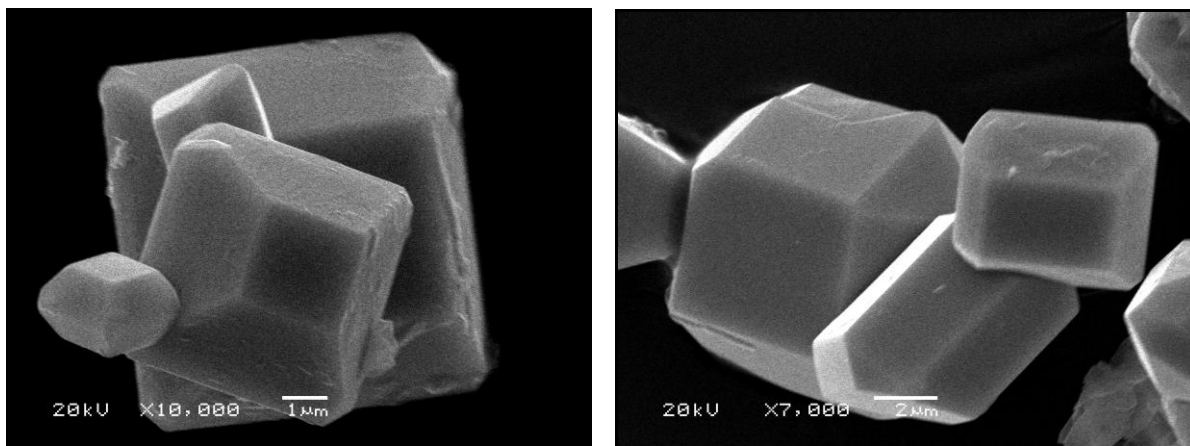


Figura 33. Micrografias eletrônicas de varredura do vanadato de bismuto sintetizado em pH ácido e tratado hidrotermicamente em autoclave convencional.

Os vanadatos de bismuto sintetizados em pH básico e tratados hidrotermicamente em reator Parr apresentaram a morfologia de folhas ou placas com comprimento e largura micrométricos e espessura de 100 a 200 nm (Figura 34). O material se apresenta na forma de aglomerados (partículas secundárias) formados pela coalescência das nanoplacas. De forma geral, o aumento da temperatura de tratamento hidrotérmico parece ter efeito favorável na formação das nanofolhas até atingir os 140°C (temperatura ótima). Temperaturas superiores aos 140°C parecem induzir à coalescência das nanoplacas, evidenciado pela zonas de depleção nas estruturas (Figura 35). Foi observado ainda que o processo de agitação não apresentou efeitos significativos sobre a morfologia das estruturas.

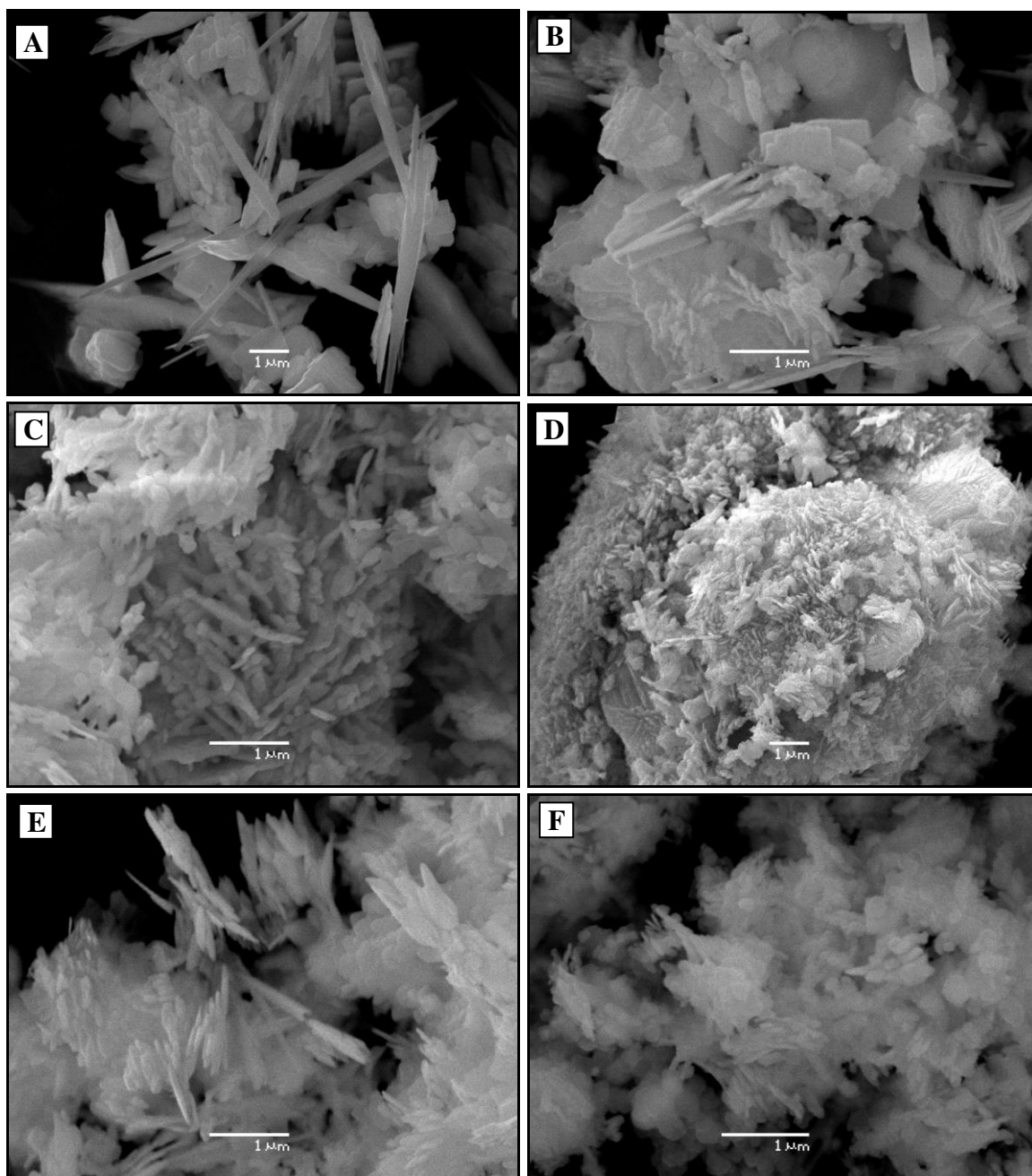


Figura 34. Micrografias eletrônicas de varredura dos vanadatos de bismuto obtidos por tratamento hidrotérmico em reator Parr. A) BV10, B) BV10A, C) BV12, D) BV12A, E) BV14 e F) BV14A.

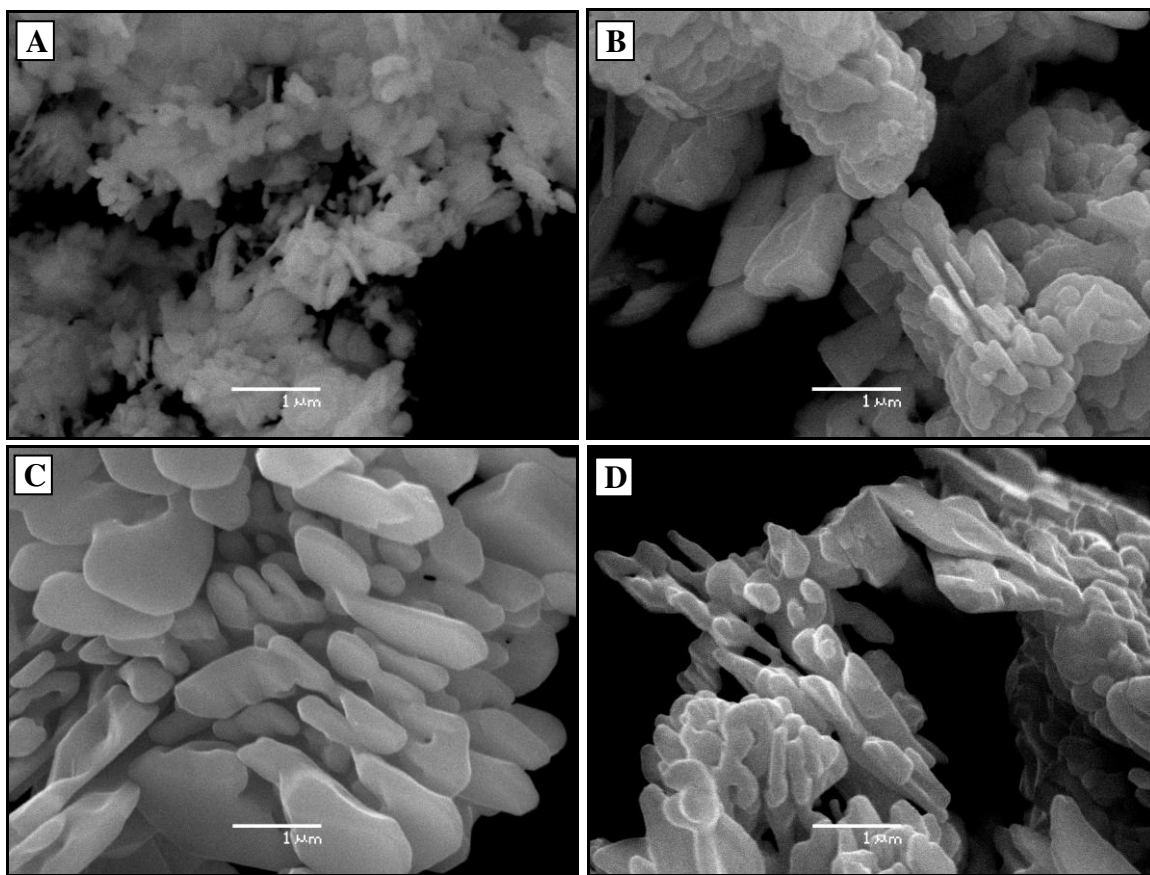


Figura 35. Micrografias eletrônicas de varredura dos vanadatos de bismuto obtidos por tratamento hidrotérmico em reator Parr. A) BV16, B) BV16A, C) BV18, D) BV18A, E) BVP18 e F) BVP18A.

7.2.5. Microscopia eletrônica de transmissão

A amostra BV14 foi selecionada para análise por microscopia eletrônica de transmissão, sendo dispersa em solução alcoólica com o auxílio de ultrassom, e em seguida depositadas sobre um filme de parlódio. A micrografia eletrônica de transmissão da Amostra BV14 (Figura 36) revela que as partículas secundárias são formadas por nanoplacas. O comprimento e a largura das nanoplacas apresentam dimensões variando de 200 a 600 nm. Pela diferença de contraste, podemos inferir que as nanoplacas possuem espessura de poucos nanômetros. A aglomeração dessas partículas primárias, vistas nas imagens

TEM, gera as partículas secundárias observadas nas imagens SEM. As estrias observadas sobre uma nanoplaca na imagem da direita da Figura 36 é devido à interferências na aquisição das imagens (efeito Moiré) e não tem significado físico sobre a amostra.

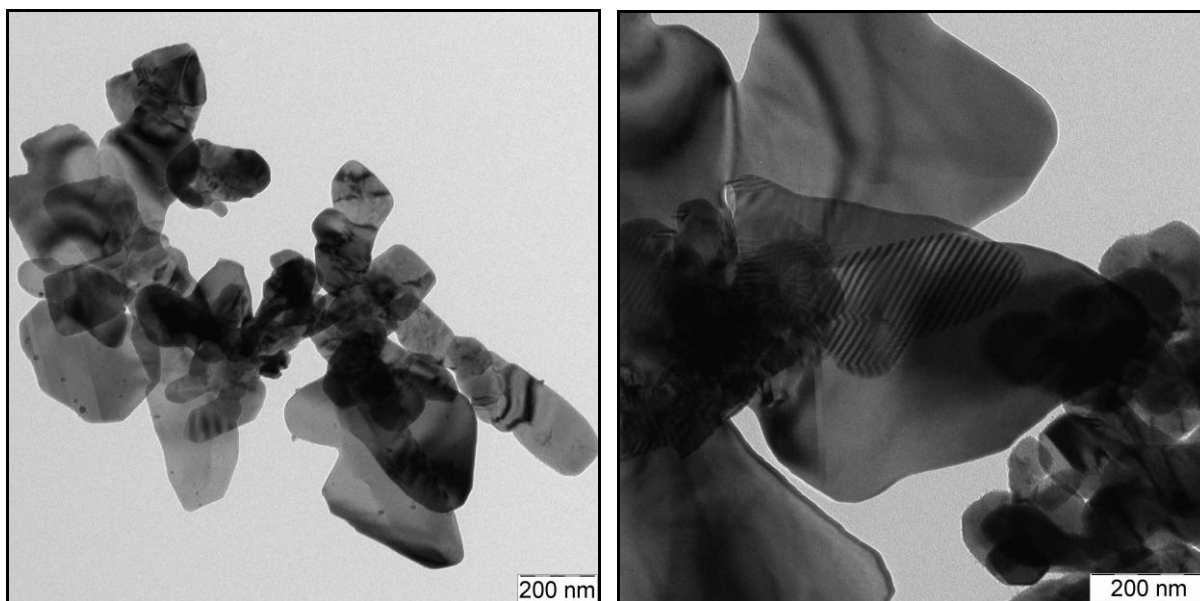


Figura 36. Imagens TEM da Amostra BV14 sintetizada em pH básico e tratada hidrotermicamente em reator Parr a 140°C por 14 h.

7.3. Vanadatos de cério

Os vanadatos de cério obtidos pelos dois métodos de síntese foram primeiramente caracterizados por difração de raios X com o intuito de verificar a fase formada, sendo posteriormente caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e transmissão para verificar sua morfologia. Não foi possível realizar a análise por espectroscopia Raman devido ao fenômeno de luminescência de fundo, o que dificultou a aquisição dos espectros.

7.3.1. Difração de raios X

As quatro amostras de vanadatos de cério obtidas por diferentes métodos apresentaram picos de difração que podem ser indexados ao CeVO_4 tetragonal (JCPDS 12-0757) (Figura 37). O pico de maior intensidade sugere o crescimento preferencial da estrutura em uma direção $[2\ 0\ 0]$. Resultados similares foram apresentados por Luo e colaboradores (10) para a difração de raios X de nanobastões de CeVO_4 . A Amostra CVP18 apresentou um pico em $2\theta = 38,17^\circ$ que pode ser atribuído à prata metálica (JCPDS 87-0597), apesar de não serem observados os demais picos de prata em $2\theta = 44^\circ$ e 64° . Foi observado ainda que as amostras de vanadato de cério tratadas hidrotermicamente em reator Parr apresentaram maior cristalinidade em relação à Amostra C1, provavelmente devido à maior temperatura de tratamento hidrotérmico.

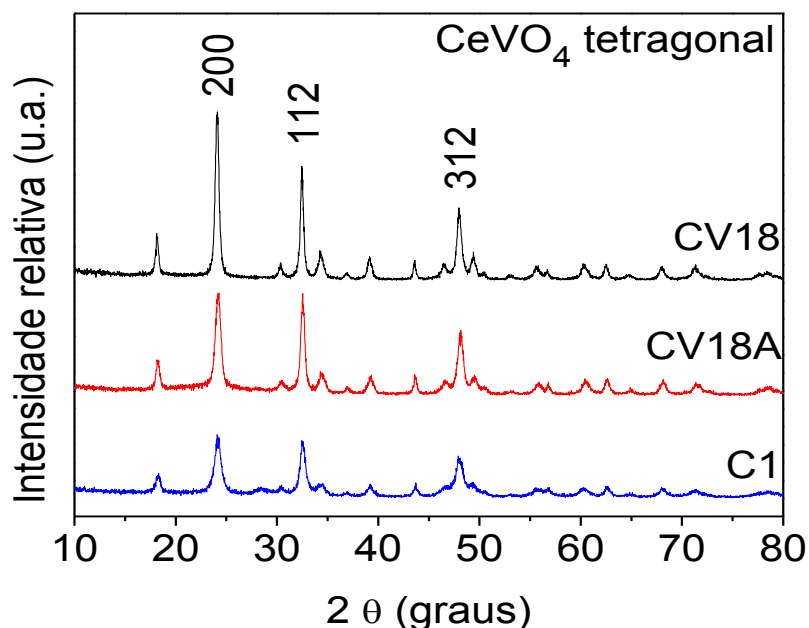


Figura 37. Difratoograma de raios X dos vanadatos de cério obtidos por tratamentos hidrotérmicos em reator Parr e autoclave convencional.

7.3.2. Espectroscopia no infravermelho

Os espectros de FTIR dos vanadatos de cério apresentaram bandas de absorção características da presença dos modos vibracionais do tetraedro VO_4^{3-} (Figura 38) e apresentaram as mesmas bandas observadas para o sistema de vanadatos de bismuto. Todas as amostras podem ser caracterizadas por uma banda larga próxima de 750 cm^{-1} , com ombros em 667 e 832 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico do V – O e ao estiramento simétrico do V – O, respectivamente (72, 95, 127). A banda observada em 444 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação do tetraedro VO_4^{3-} (95) enquanto a banda em 1627 cm^{-1} pode ser relacionada à vibração de deformação – OH₂ da molécula de água (72, 85).

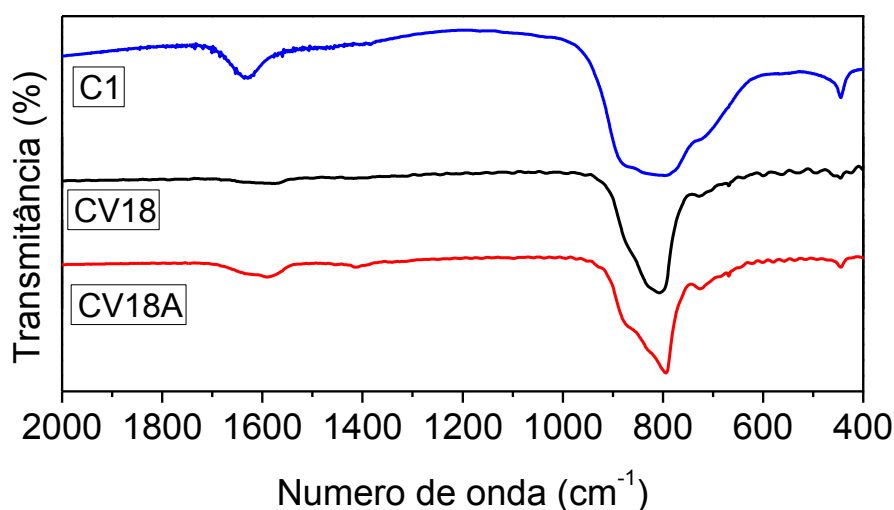


Figura 38. Espectros de infravermelho dos vanadatos de cério sintetizados na presença (CV18 e CV18A) e na ausência (C1) de direcionador de estrutura.

7.3.3. Microscopia eletrônica de varredura

As amostras de vanadatos de cério obtidas por tratamento hidrotérmico em autoclave convencional e em reator Parr são apresentadas na Figura 39. Foi

observado que o CeVO_4 tratado hidrotermicamente em autoclave convencional (Amostra C1) não apresentou morfologia específica, sendo constituído por aglomerados de partículas da ordem de 20 μm ou maiores. A síntese do CeVO_4 em reator Parr utilizando EDTA como direcionador de estrutura resultou na formação de aglomerados de nanobastões formando uma estrutura semelhante a uma “gravata borboleta” (Amostra CV18) (Figura 39).

As nanopartículas secundárias possuem o comprimento de aproximadamente 1 μm com largura variando de 150 (centro) a 500 nm (pontas dos feixes de nanobastões). Foi observado que o processo de agitação (Amostra CV18A) resultou em pequenas alterações no padrão de formação dos aglomerados (partículas secundárias), porém não se pode inferir sobre a morfologia das partículas primárias pelas análises das micrografias eletrônicas de varredura.

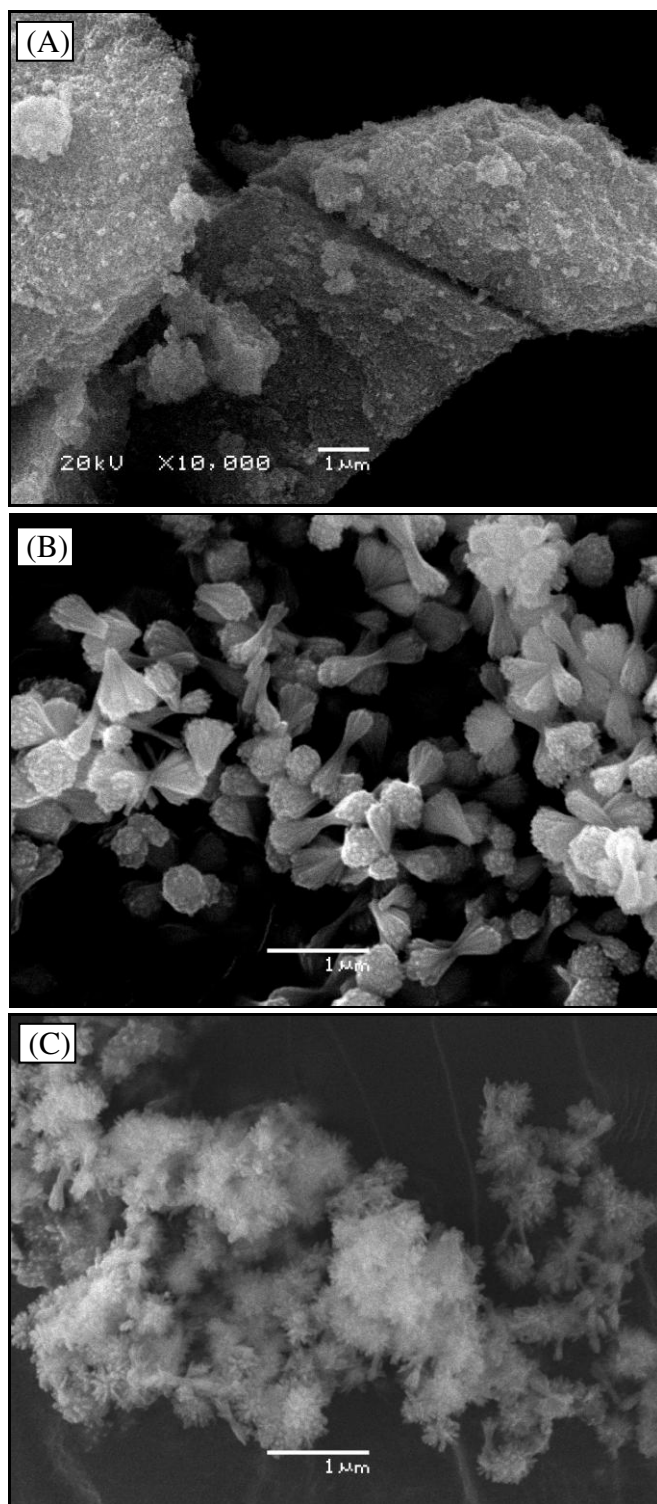


Figura 39. Micrografias eletrônicas de varredura dos vanadatos de cério obtidos por tratamento hidrotérmico: A) C1; B) CV18; C) CV18A.

7.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão

Os vanadatos de cério obtidos por tratamento hidrotérmico em reator Parr foram dispersos em soluções alcoólicas com o auxílio de ultrassom, e em seguida depositados sobre um filme de parlódio. As imagens TEM das Amostras CV18 e CV18A são apresentadas na Figura 40. Os vanadatos de cério apresentam, de maneira geral, a morfologia de nanobastões com aproximadamente 20 nm de largura e 100 nm de comprimento. Esses nanobastões se agrupam formando partículas secundárias no formato de “gravatas borboleta”. Foi observado que o processo de agitação do meio de reação durante o tratamento hidrotérmico (Amostra CV18A) resultou na formação de nanobastões de vanadato de cério com menor grau de aglomeração (Figura 40D) em relação à Amostra CV18

O mecanismo de formação dessas nanoestruturas é apresentado na Figura 41. Em um estágio inicial são formadas partículas coloidais de CeVO_4 (estágio A da Figura 41). A espécie EDTA^{4-} se dissocia do complexo $[\text{CeEDTA}]^-$ e se liga às faces (100) e (010) do vanadato de cério, resultando em um crescimento anisotrópico da nanoestrutura em uma direção (Estágio B na Figura 41). Com o decorrer da reação, a espécie EDTA^{4-} é protonada pelos íons H^+ provenientes da dissociação da espécie HVO_4^{2-} gerando o HEDTA^{3-} que se liga à superfície dos nanobastões de CeVO_4 através de ligações de hidrogênio, levando a uma automontagem das partículas primárias de nanobastões, resultando no crescimento das nanoestruturas (estágio C na Figura 41). Os nanobastões de vanadato de cério continuam crescendo em uma direção até o final das 6 h de reação (estágio D da Figura 41) (106).

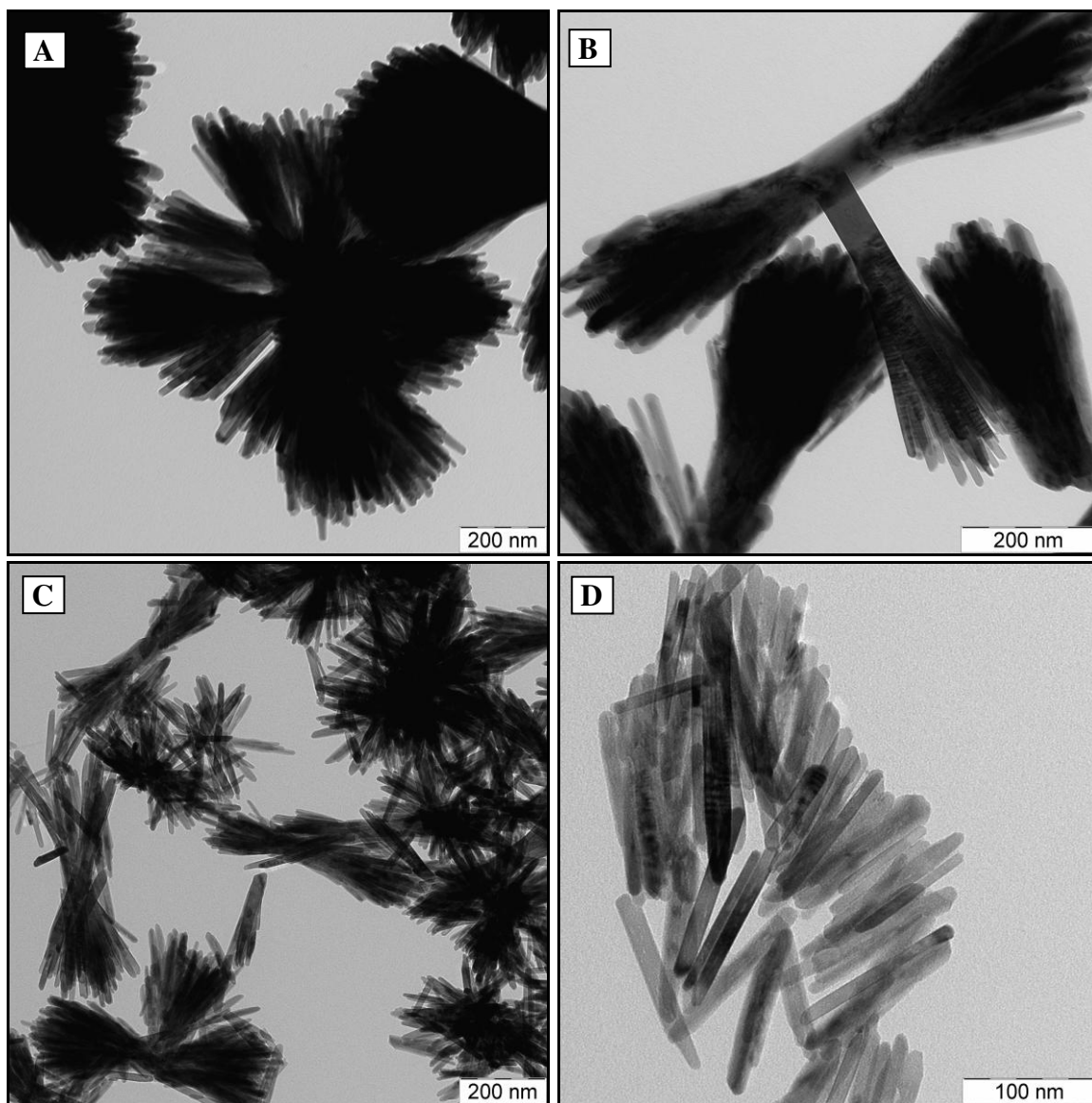


Figura 40. Micrografias eletrônicas de transmissão dos vanadatos obtidos por tratamento hidrotérmico em reator Parr. A e B) CV18, C e D) CV18A.

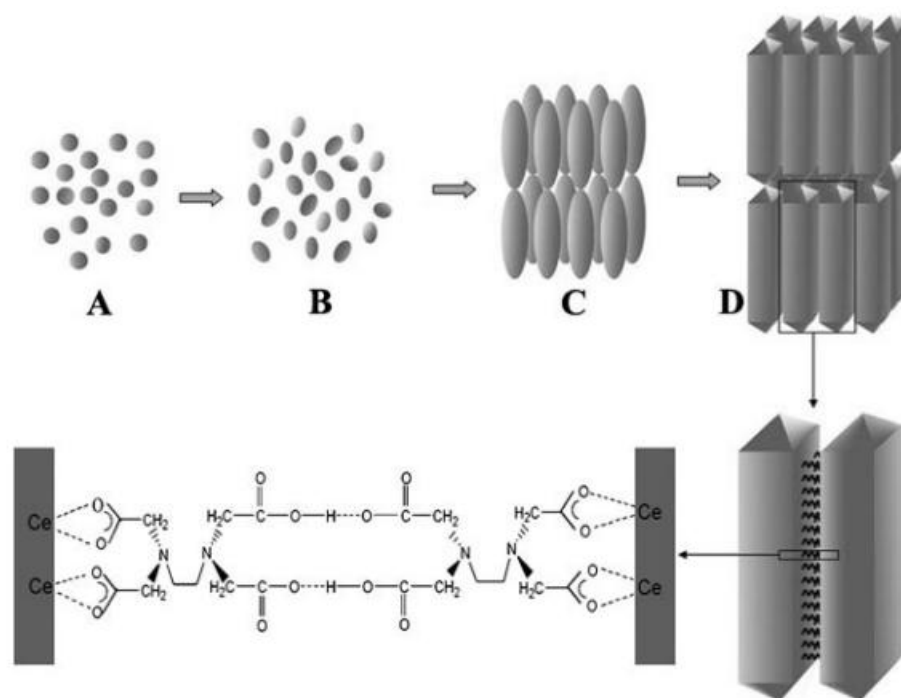


Figura 41. Mecanismo de crescimento dos nanobastões de vanadatos de cério tratados hidrotermicamente em reator Parr. (106)

8. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

A avaliação da atividade antibacteriana dos vanadatos de bismuto e cério tratados hidrotermicamente em reator Parr foi realizada contra cepas de bactérias Gram-Positivas (*Staphylococcus aureus* BEC 9393, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213) e Gram-Negativas (*Escherichia coli* ATCC 25922 e *Salmonella* LT2), porém nenhum dos sistemas apresentou ação antibacteriana, mesmo quando testados em elevadas concentrações (700 µg/mL). Tais resultados indicam que o vanadato de bismuto e de cério nanoestruturados não apresentam potencial de uso como agente antibacteriano em formulações.

Por outro lado, a avaliação da atividade antibacteriana dos vanadatos de prata nanoestruturados apresentou resultados promissores e foi conduzida em

duas etapas. A primeira etapa consistiu em um estudo preliminar de atividade antibacteriana das Amostras P5 e P6. O estudo de concentração mínima inibitória foi conduzido contra três tipos de cepas de *S. aureus*: BEC9393 (MRSA); Rib1 (MRSA) e ATC29213 (padrão CLSI). Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de concentração mínima inibitória (MIC) para os vanadatos de prata tratados hidrotermicamente em autoclave comercial contra três cepas de *S. aureus*.

Cepas	Oxacilina* ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	P5 ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	P6 ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
BEC9393 (MRSA)	> 100	6.75 – 12.5	6.75 – 12.5
Rib1 (MRSA)	5 - 10	6.75 – 12.5	6.75 – 12.5
ATC29213 (padrão CLSI)	< 0.5	6.75 – 12.5	3.4 – 6.75

* Antibiótico de referência

Após a observação da promissora atividade antibacteriana apresentada pelos vanadatos de prata tratados hidrotermicamente em autoclave convencional, estudos mais aprofundados foram desenvolvidos para os materiais tratados hidrotermicamente em reator Parr. Foram realizados testes de concentração mínima inibitória (MIC) e de concentração mínima bactericida (MBC) contra duas cepas da bactéria gram-positiva *S. aureus* (ATCC 29213 e BEC 9393) e duas cepas de bactérias gram-negativas: *Salmonella* LT2 e *E. coli* ATCC 25922. Os resultados destes testes são apresentados na Tabela 6.

Todas as amostras de vanadatos de prata tratados hidrotermicamente em reator Parr, incluindo a amostra obtida apenas por precipitação, apresentaram resultados promissores. A Amostras P6R14 e P6R18A apresentaram um valor baixo de MIC ($1 \mu\text{g.mL}^{-1}$) quando testadas contra a cepa de *S. aureus* BEC 9393. Este valor representa uma quantidade de pelo menos 100 vezes menor de

material necessário para inibir o crescimento bacteriano quando comparado ao antibiótico de referência (Oxacilina).

Tabela 6. Valores de concentração mínima inibitória (MIC) e de concentração mínima bacteriostática (MBC) para os vanadatos de prata tratados hidrotermicamente em reator Parr, e para a amostra obtida apenas pela reação de precipitação.

	<i>S. aureus</i> ATCC 29213		<i>S. aureus</i> BEC 9393		<i>Salmonella</i> LT2		<i>E. coli</i> ATCC 25922	
Amostra	MIC $\mu\text{g.mL}^{-1}$	MBC $\mu\text{g.mL}^{-1}$	MIC $\mu\text{g.mL}^{-1}$	MBC $\mu\text{g.mL}^{-1}$	MIC $\mu\text{g.mL}^{-1}$	MBC $\mu\text{g.mL}^{-1}$	MIC $\mu\text{g.mL}^{-1}$	MBC $\mu\text{g.mL}^{-1}$
P6P1	3,15	6,25	3,15	3,15	3,15	3,15	1,00	1,00
P6R10	3,15	6,25	3,15	3,15	3,15	3,15	3,15	3,15
P6R10A	3,15	6,25	3,15	3,15	1,00	3,15	1,00	3,15
P6R12	3,15	6,25	3,15	6,25	1,00	3,15	1,00	3,15
P6R12A	3,15	6,25	3,15	3,15	3,15	3,15	1,00	3,15
P6R14	1,00	3,15	1,00	1,00	1,00	3,15	1,00	3,15
P6R14A	3,15	6,25	3,15	6,25	3,15	3,15	3,15	3,15
P6R16	3,15	6,25	3,15	3,15	3,15	3,15	3,15	3,15
P6R16A	3,15	6,25	3,15	6,25	3,15	3,15	3,15	3,15
P6R18	3,15	6,25	3,15	3,15	1,00	1,00	1,00	1,00
P6R18A	1,00	3,15	1,00	3,15	1,00	3,15	1,00	3,15

Não foi observada uma correlação entre a quantidade de prata metálica com a atividade antibacteriana, provavelmente devido a uma ação complexa entre as nanopartículas de prata e os nanofios de vanadato de prata. Foi observado que os vanadatos de prata nanoestruturados apresentaram elevada atividade antibacteriana independente do seu grau de resistência à Oxacilina.

A atividade antibacteriana da amostra P6P1 foi investigada também contra cepas da bactéria Gram-positiva *Enterococcus* (Tabela 7). Foram observados resultados promissores, principalmente quando avaliada contra as cepas de *Enterococcus* resistente à vancomicina (VRE).

Tabela 7. Valores de concentração mínima inibitória (MIC) e de concentração mínima bacteriostática (MBC) contra cepas de *Enterococcus* para o vanadato de prata obtido apenas pela reação de precipitação.

Cepas bacterianas	MIC ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)		MBC ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	
	Vancomicina	P6P	Vancomicina	P6P
<i>Enterococcus faecalis</i> ATCC 21814	7	5	7	> 69
<i>Enterococcus faecalis</i> ATCC 29212	7	5	7	> 69
Vancomycin Resistant <i>Enterococcus</i> 73	250	5	500	> 69
Vancomycin Resistant <i>Enterococcus</i> 77	500	5	500	> 69
Vancomycin Resistant <i>Enterococcus</i> 81	250	5	500	> 69
Vancomycin Resistant <i>Enterococcus</i> 105	250	5	500	> 69
Vancomycin Resistant <i>Enterococcus</i> 130	250	5	500	> 69

Apesar do mecanismo de ação bactericida dos íons prata ser bem conhecido, o mecanismo envolvendo as nanopartículas de prata ainda não é totalmente elucidado. Um mecanismo proposto é que quando as nanopartículas de prata entram em contato com a membrana celular da bactéria elas podem oxidar, levando a formação de Ag^+ , que inibe a ação de enzimas responsáveis pelo metabolismo celular. A presença de Ag^+ gera espécies reativas de oxigênio que causam danos à célula. A prata, sendo um ácido de Lewis, tem uma forte tendência a reagir com o enxofre ou fósforo. Assim, a membrana celular contendo enxofre e os ácidos nucleicos do DNA contendo fósforo são sítios preferenciais para a ligação com as nanopartículas de prata (60, 68, 128, 129). Quando o DNA entra em contato com íons prata ele perde a capacidade de

replicação (130, 131). Além disso, a interação das nanopartículas de prata com a bactéria também pode ser favorecida por interação eletrostática. Em pH biológico, a superfície da bactéria tem carga negativa devido à dissociação de uma grande quantidade de grupamentos carboxílicos e outros grupamento funcionais na membrana. Essa interação com a nanopartícula de prata causa uma alteração morfológica na membrana celular da bactéria, e quando esta se liga ao DNA da bactéria pode afetar o metabolismo bacteriano, em particular a divisão celular, resultando na morte celular (128).

As nanopartículas de prata apresentam uma elevada atividade antibacteriana quando comparada aos sais de prata e à prata na forma de *bulk* devido à maior área superficial específica, que promove um contato efetivo com a célula bacteriana (130, 132). Uma vantagem das nanopartículas de prata ancoradas nos nanofios de vanadato de prata é a prevenção da formação de aglomerados de nanopartículas de prata. Pela elevada dispersão das nanopartículas sobre os nanofios é possível manter uma elevada área superficial de prata disponível para entrar em contato com a bactéria.

Em vista disso, os nanofios de vanadatos de prata apresentam duas funções, sendo uma como agente de suporte e outra relacionada à liberação de nanopartículas de prata. Adicionalmente, os nanofios de vanadato de prata podem ter uma ação antibacteriana intrínseca, contribuindo para o aumento da atividade antibacteriana do sistema nanoestruturado. O vanádio no estado de oxidação 5+ (V^{5+}) pode se ligar aos grupamentos tiol de proteínas celulares e formar complexos estáveis (42). Adicionalmente, o processo de oxidação-redução ($V^{5+} \leftrightarrow V^{4+}$) pode causar o estresse oxidativo das células bacterianas e contribuir para o efeito antibacteriano. Não foi possível realizar experimentos utilizando apenas os nanofios de vanadatos de prata (sem as nanopartículas de prata) porque este material híbrido é obtido em uma única etapa.

8.1. Experimentos de tempo-morte: vanadatos de prata

As curvas de tempo-morte das cepas *S. aureus* (BEC 9393) e *E. coli* (ATCC 25922) quando submetidas ao contato com as amostras P6P e P6R18 são apresentadas nas Figuras 42 e 43, respectivamente. Para ambas as culturas, as amostras P6P e P6R18 apresentaram um efeito bactericida contra *S. aureus* e *E. Coli* nas concentrações mínimas inibitórias (3 µg/mL e 1 µg/mL, respectivamente) (tabela 6). Em concentrações abaixo da mínima inibitória, este apresentou um efeito bacteriostático contra ambas culturas, definido por um decréscimo de 2 log do início da inoculação até 10 h de inoculado. Todavia, após 10 h o vanadato de prata nanoestruturado sem tratamento hidrotérmico (Amostra P6P1) perdeu a atividade contra a cepa de *E. coli*, enquanto que para a cepa de *S. aureus* (MRSA) o efeito bacteriostático se manteve por 24 h (Figura 42). Contudo, se comparado ao controle em ambas as culturas, a Amostra P6P apresentou um efeito marcante, definido por um decréscimo de pelo menos 3 log do início da inoculação até 5 h. Esses resultados são importantes para demonstrar uma possível aplicação médica futura, uma vez que as curvas de tempo-morte mostraram uma manifestação rápida da atividade antibacteriana e um efeito dependente da concentração.

A amostra P6R18 apresentou um efeito bacteriostático na concentração de 3 µg/mL para a cepa de *S. aureus* (BEC 9393), sendo observado um crescimento bacteriano após 12 h de experimento. Para a cepa *E. coli* (ATCC 25922) a amostra apresentou um efeito bacteriostático na concentração de 1 µg/mL, não sendo observado nenhum crescimento bacteriano durante as 24 h do experimento.

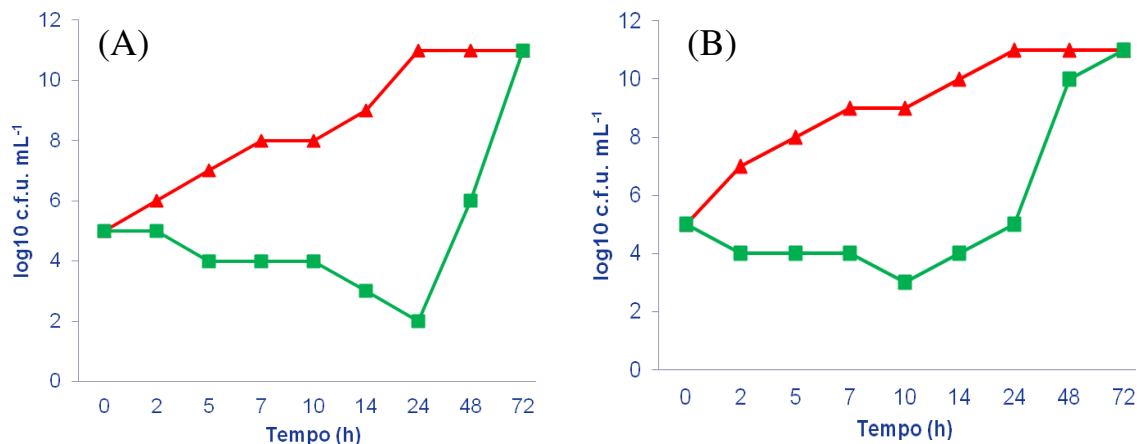


Figura 42. Curvas de tempo-morte para as bactérias (A) *S. aureus* (BEC 9393) e (B) *E. coli* (ATCC 25922) quando submetidas ao contato com a amostra P6P. A curva vermelha representa o controle e a curva verde representa o meio contendo a Amostra P6P.

Existem algumas razões que podem explicar a diminuição da atividade bacteriana observada após o período observado nos experimentos de tempo-morte (Figuras 47 e 48). Uma possibilidade é que alterações nas condições de cultura ao longo do tempo e que substâncias excretadas pelas bactérias poderiam interferir na atividade antibacteriana. Além disso, após várias horas de experimento, os vanadatos de prata decorados com nanopartículas de prata tendem a se depositar no fundo do tubo. Assim, uma camada células bacterianas mortas sobre o material pode diminuir a superfície direta de contato entre a nanoestrutura e a bactéria viva, resultando em uma diminuição na atividade antibacteriana. Em vista disso, estudos posteriores são necessários para esclarecer este ponto.

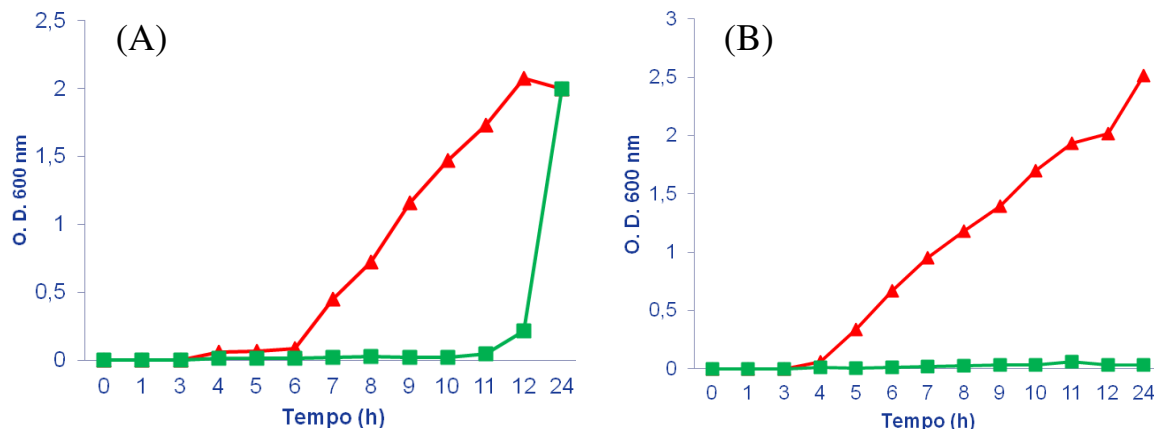


Figura 43. Curvas de tempo-morte para as bactérias (A) *S. aureus* (BEC 9393) e (B) *E. coli* (ATCC 25922) quando submetidas ao contanto com a amostra P6R18. A curva vermelha representa o controle e a curva verde representa o meio contendo a Amostra P6R18.

Uma vez que os vanadatos de prata apresentaram resultados antibacterianos promissores, percebeu-se a necessidade de avaliar o comportamento desses nanomateriais quando expostos ao meio ambiente, como por exemplo em ambientes aquáticos, visto que esses são muitas vezes o destino final de muitos produtos. Para esta avaliação foram conduzidos experimentos de toxicidade aguda dos vanadatos de prata em microcrustáceos da espécie *Daphnia similis*, em colaboração com o Laboratório de Ecotoxicologia Abílio Lopes (LEAL), coordenado pela Profa. Gisela de Aragão Umbuzeiro, da Faculdade de Tecnologia da Unicamp, em Limeira

9. Toxicidade aguda: vanadatos de prata

Todas amostras de vanadato de prata nanoestruturado testadas apresentaram toxicidade aguda à *Daphnia similis*. Os valores de CE50 são apresentados na Tabela 8. Foi observado que as Amostras P6P e P6R18

apresentaram uma toxicidade maior que a Amostra P2, provavelmente devido à maior quantidade de prata elementar na superfície dos nanofios de vanadato de prata (resultados de EDS - P6P e P6R18: 20% e P2: 10%).

Tabela 8. CE_{50} dos vanadatos de prata nanoestruturados para a *Daphnia similis*.

Amostra	EC ₅₀ - µg/L (48h)	EC ₅₀ - µg/L (48h)
	Não filtrado	Filtrado
P2	8,0	36
P6P1	1,1	32
P6R18	3,1	34

Foi observado que os ensaios conduzidos com os filtrados das suspensões apresentaram decréscimo na toxicidade. As suspensões de vanadatos de prata são mais tóxicas que os filtrados provavelmente porque os nanofios atuam como carreadores de nanopartículas de prata, logo quando os vanadatos de prata decorados com nanopartículas de prata são filtrados pela *Daphnia similis* as nanoestruturas são acumuladas dentro do seu trato digestório (Figura 44). Uma vez no interior do microcrustáceo, as nanoestruturas híbridas realizam um *release* de íons prata em altas concentrações. Esta liberação de íons prata *in situ* leva a uma morte rápida da *Daphnia similis* em uma espécie de *overdose*. O tempo de exposição necessário para levar à morte das *Daphnias* foi menor nos ensaios conduzidos com as suspensões de vanadato de prata. Adicionalmente, foram observados danos na carapaça dos microcrustáceos nos ensaios com as suspensões, provavelmente devido às alterações na bomba de sódio da *Daphnia*, que causam, em princípio, o inchamento das células. Adicionalmente foi observado a formação de grânulos de gordura no interior do microcrustáceo, provavelmente relacionado ao mecanismo de defesa da *Daphnia similis* (133).

Esses danos não foram observados nos ensaios com os filtrados das suspensões, mesmo em altas concentrações.



Figura 44. *Daphnia similis* expostas às suspensões de vanadato de prata nanoestruturados decorados com nanopartículas de prata. O microorganismo da esquerda está morto e foi exposto por vários minutos, enquanto o da direita foi exposto por poucos minutos e ainda está vivo. Em ambos os casos é possível observar a presença de vanadato de prata no trato digestório, caracterizado pela coloração amarela típica deste material.

A Figura 45 apresenta fotos dos microorganismos expostos às suspensões e aos filtrados da Amostra P2 e P6R18. Estudos mais aprofundados estão sendo conduzidos neste momento para analisar a composição dos grânulos formados no interior dos microorganismos quando estes são expostos às suspensões de vanadatos de prata.

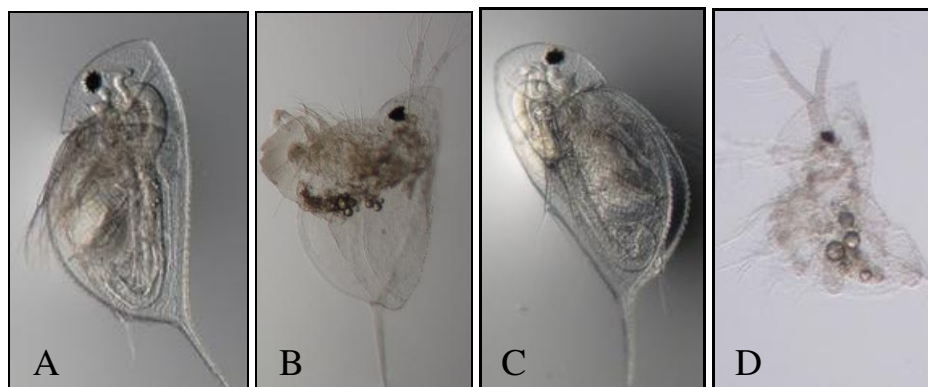


Figure 45. Fotos de *Daphnias similis* utilizadas nos ensaios ecotoxicológicos com os vanadatos de prata nanoestruturados decorados com nanopartículas de prata na concentração de 100 µg/L. Amostra P2: (A) suspensão filtrada e (B) suspensão; Amostra P6R18: (C) suspensão filtrada e (D) suspensão.

10. Utilização dos vanadatos de prata nanoestruturados como aditivos antibacterianos

O desenvolvimento de tintas e revestimentos antibacterianos é de extrema importância tendo em vista a potencialidade de uso em ambientes hospitalares, como a pintura de paredes, pisos e locais úmidos, o que poderia contribuir para a mitigação dos casos de infecções hospitalares.

10.1. Suspensão antibacteriana

O efeito antibacteriano dos vanadatos de prata nanoestruturados foi avaliado quando incorporado em óleo de copaíba. É de conhecimento popular que o óleo de copaíba possui propriedades antibacterianas, sendo este óleo utilizado por índios e população ribeirinha para combater infecções. O óleo de copaíba tem grande aplicação industrial, sobretudo na indústria de cosméticos,

sendo adicionado à formulação de cremes, batons e outros produtos. Em vista da possibilidade do aumento da atividade antibacteriana do óleo de copaíba, quantidades variadas (10, 20 e 30% m/v) da Amostra P6R18 foram adicionadas ao óleo (adquirido no comércio popular de Belém do Pará) e o sistema foi agitado mecanicamente por 24 h. Foi observada, após esse período, a formação de uma suspensão turva de óleo de copaíba e vanadato de prata, sem depósito de material no fundo do béquer. Essa suspensão apresentou boa estabilidade, sendo que uma leve agitação no sistema foi o suficiente para suspender o material decantado após várias horas em repouso. As suspensões contendo 10, 20 e 30% da Amostra P6R18 foram identificadas como COSV18-10, COSV18-20 e COSV18-30, respectivamente.

A avaliação antibacteriana destas suspensões oleosas foi realizada em experimentos de halo de inibição contra a bactéria Gram-positiva *Staphylococcus aureus* (cepas BEC9393, N315, Rib-1, ATCC29213 e ATCC25923) e as Gram-negativas *Escherichia coli* (ATCC25922) e *Salmonella* (LT2). Uma quantidade de 15 µL de cada suspensão foi adicionada à discos de difusão (Cecon, padrão de 4 mm, estéril). Cada conjunto de ensaios, isto é, discos contendo as três suspensões oleosas mais o controle (óleo do copaíba), foi realizado em placas de Petri separadas contendo cada um dos meios de cultura citados anteriormente. Os períodos de incubação e crescimento bacteriano foram de 24 h.

As suspensões oleosas não apresentaram formação de halo de inibição para as cepas de *S. aureus* BEC9393, N315 e Rib-1, porém para todas as outras cepas de bactérias foram observados halos de inibição (Figura 46). As extensões de cada halo de inibição são apresentadas na Tabela 9.

Foi observado, de maneira geral, um aumento do halo de inibição com a adição da Amostra P6R18 ao óleo de copaíba, no entanto este efeito não foi diretamente proporcional à quantidade adicionada para todas as amostras. Os

resultados mais pronunciados foram observados para as cepas de *S. aureus* ATCC 29213 e *Samonella* LT2, sobretudo esta última, que não apresentava sensibilidade ao óleo de copaíba e que após a adição do vanadato de prata apresentou um halo de inibição de 6 mm.

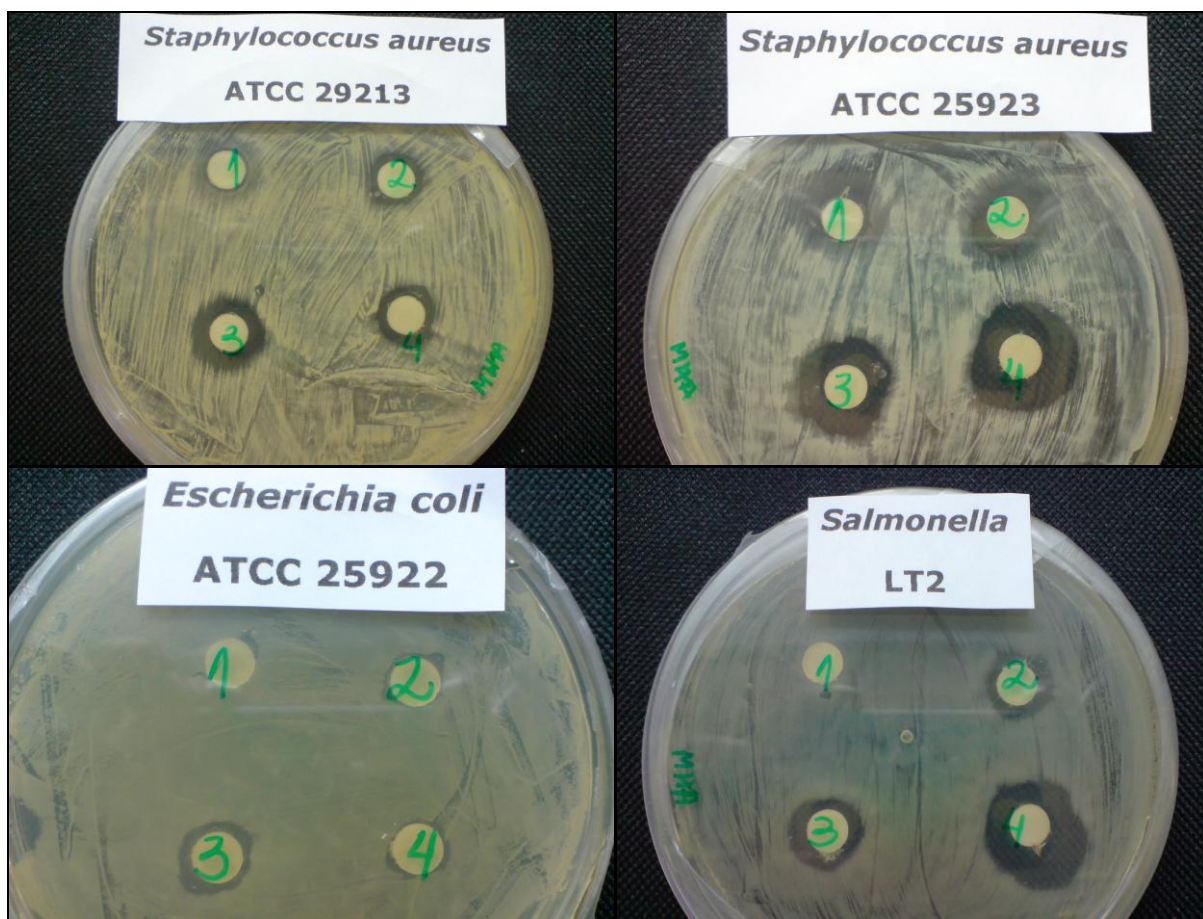


Figura 46. Halos de inibição formados nas culturas de bactérias Gram-positivas (primeira linha) e Gram-negativas (segunda linha) quando expostas às suspensões de vanadato de prata em óleo de copaíba. Atribuições: 1) Óleo de Copaíba (controle); 2) COSV18-10; 3) COSV18-20; 4) COSV18-30.

Tabela 9. Halos de inibição formados nas culturas bacterianas quando expostas aos discos de difusão contendo as suspensões oleosas de vanadato de prata.

Amostras/Cepas	<i>S. aureus</i> ATCC 29213 (mm)	<i>S. aureus</i> ATCC 25923 (mm)	<i>E. coli</i> ATCC 25922 (mm)	<i>Salmonella</i> LT2 (mm)
Óleo de Copaíba	3	3	-	-
COSV18-10	3	4	-	2
COSV18-20	4	5	2-3	3
COSV18-30	2	6	1	6

10.2. Tinta antibacteriana

Tendo em vista a elevada atividade bacteriana e o perfil bacteriostático da Amostra P6P, aliado ao fato de ter o processo de produção menos dispendioso, esta foi utilizada como aditivo antibacteriano em uma tinta comercial à base de água.

Para avaliar o efeito da adição do vanadato de prata nanoestruturado como aditivo antibacteriano em tintas, foi utilizado no teste preliminar o vanadato de prata sem tratamento hidrotérmico, uma vez que este apresenta maior facilidade e praticidade de fabricação. Tal material foi adicionado a uma tinta comercial de coloração branca à base de água.

A formulação de partida utilizada foi 1% (m/v) da Amostra P6P em relação ao volume de tinta (Figura 47). O aditivo foi adicionado à tinta e misturado manualmente com o auxílio de uma bagueta até a formação de um sistema quase homogêneo. Foram utilizadas placas de vidro de 1 cm² como substrato de pintura, as quais foram imersas em um béquer contendo a tinta com e sem a amostra P6P com o auxílio de um equipamento Dip Coat (Figura 48).



Figura 47. Tinta comercial à base de água e vanadato de prata nanoestruturado (Amostra P6P) utilizada como aditivo antibacteriano.

O efeito antibacteriano foi investigado em testes de halo de inibição contra cepas de *S. aureus* (BEC9393) resistente à meticilina. A placa de vidro recoberta com a tinta antibacteriana foi colocada na superfície do meio de cultura sólido Mueller-Hinton contido numa placa de Petri, previamente inoculado com cepas de *S. aureus*. Durante a incubação da placa de Petri a 37 °C, ocorre o crescimento bacteriano, sendo que nas regiões em que existe a ação antibacteriana da tinta é formado um halo transparente. Após 24 h de incubação foi observado que a tinta sem o vanadato de prata não apresentou a formação de halo (Figura 49a), enquanto que a tinta contendo 1% da amostra P6P apresentou a formação de um halo de inibição de 4 mm (Figura 49b), confirmando a propriedade antibacteriana da tinta aditivada (134).



Figura 48. Equipamento utilizado para realizar as imersões das placas de vidro à tinta. Todos os materiais utilizados, incluindo a caixa plástica de proteção do equipamento foram desinfetados com álcool 70%.

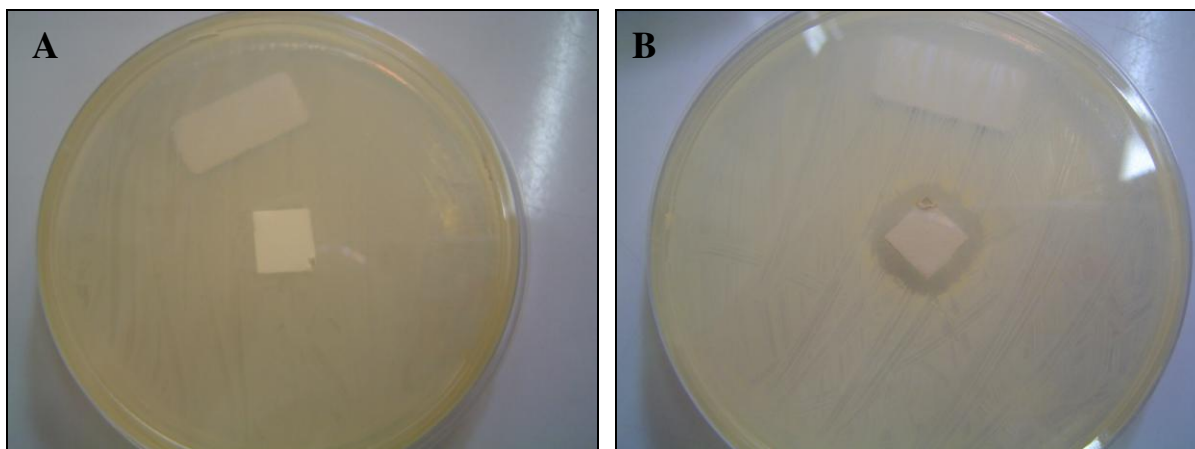


Figura 49. Avaliação da propriedade antibacteriana por halo de inibição contra *S. aureus* (BEC 9393) resistente à meticilina: A) tinta comercial e B) tinta comercial contendo 1% (m/v) de vanadato de prata nanoestruturado (Amostra P6P) (134).

11. CONCLUSÃO

O desenvolvimento desta tese permitiu o avanço no estudo sobre a síntese hidrotérmica de vanadatos de prata, de cério e de bismuto nanoestruturados, assim como os parâmetros que levem à formação de nanomateriais com elevados rendimento morfológico e de pureza de fase. A realização do estudo das propriedades antibacterianas dos compostos desenvolvidos nesta tese possibilitou o desenvolvimento de um aditivo antibacteriano com potencial de utilização em tintas e revestimentos.

Como conclusões específicas podemos destacar:

1) Foram obtidos vanadatos de prata, de bismuto e de cério nanoestruturados através de uma reação geral entre o vanadato de amônio e os nitratos / cloretos dos elementos correspondentes, seguido de tratamentos hidrotérmicos em reatores Parr. A utilização de tratamentos hidrotérmicos foi de grande importância para obter compostos com elevada pureza morfológica. Foi observado que os vanadatos de prata sintetizados em pH 5,9 apresentaram maior rendimento morfológico e pureza de fase, em relação aos sintetizados em pH 2,3. Para o sistema de vanadatos de bismuto foi observado que os materiais sintetizados em pH básico sem o uso do CTAB apresentaram morfologia de nanoplacas, sendo o método mais indicado para a síntese do BiVO_4 monoclinico em escala nanométrica. Com relação ao sistema de vanadato de cério, foi verificado que a utilização do ETDA foi de fundamental importância para a obtenção compostos com morfologia de nanobastões, pois a síntese sem um direcionador de estrutura, neste sistema, conduz à formação de poliedros micrométricos.

Com relação ao tratamento hidrotérmico utilizado na síntese das nanoestruturas dos três sistemas desenvolvidos nesta tese, algumas conclusões podem ser destacadas. Foi observado que o aumento da temperatura de tratamento hidrotérmico na síntese dos vanadatos de prata leva à formação de nanofios mais compridos e largos, decorados com nanopartículas de prata com menores diâmetros. Na temperatura de 180°C foi observada, inclusive, a formação de algumas nanofitas, formadas provavelmente pela coalescência dos nanofios. Não foi verificada influência do processo de agitação na morfologia e estrutura química dos vanadatos de prata. Para o sistema de vanadato de bismuto foi observado que o aumento da temperatura de tratamento hidrotérmico resultou na formação de compostos com maior pureza de fase e rendimento morfológico, sendo que a temperatura ideal para este sistema foi 140°C. Para o sistema de vanadato de cério podemos concluir que o processo de agitação do meio de reação durante o tratamento hidrotérmico resultou na formação nanobastões com menor grau de empacotamento em relação ao tratamento sem agitação.

2) Os resultados de MIC e MBC apresentados pelos vanadatos de prata nanoestruturados são muito promissores para o desenvolvimento de novos agentes antibacterianos, uma vez que várias amostras apresentaram resultados de concentração mínima inibitória 100 vezes menores que os apresentados por um antibiótico utilizado como referência (Oxacilina). Estes resultados incluem uma elevada atividade antibacteriana contra cepas de *Staphylococcus aureus* resistente à metilicina e *Enterococcus* resistente à vancomicina. Os vanadatos de bismuto e de cério não apresentaram atividade antibacteriana contra cepas de bactérias gram-positivas e gram-negativas, mesmo em concentrações elevadas, indicando que não apresentam potencial como agentes antibacterianos.

3) O vanadato de prata apresentou uma toxicidade contra *Daphnia similis* similar aos compostos de prata, porém o mecanismo de ação é complexo devido à ação dos nanofios que se acumulam no trato digestório do microscrustáceo e aumentam o tempo de exposição às nanopartículas de prata, causando danos à carapaça e uma espécie de *overdose* no microorganismo. Foi observado que a exposição dos microorganismos às suspensões de vanadatos de prata induzem à formação de grânulos de gordura no interior dos mesmos, provavelmente relacionados ao seu mecanismo de defesa.

4) Os vanadatos de prata apresentaram um elevado potencial de aplicação como aditivo antibacteriano em tintas à base de água e em suspensões com óleo de copaíba. Uma amostra de tinta comercial à base de água contendo 1% de uma amostra de vanadato de prata (m/v) apresentou um halo de inibição de 4 mm contra culturas de *Staphylococcus aureus* resistentes à meticilina (MRSA), podendo, no futuro, ser usado em formulações de tintas utilizadas no revestimento de ambientes com elevado grau de contaminação bacteriana, como banheiros, cozinhas e ambientes hospitalares.

12. REFERÊNCIAS

1. Nickerson EK, Hongsuwan, M., Limmathorotsakul, D., Wuthiekanun, V., Shal, K. R., Srisomang, P., Mahavanakul, W., Fowler Jr., V. G., West, T. E., Teerawatanasuk, N., Becher, H., White, N. J., Chierakul, W., Day, N. P., Peacock, S. J. *Staphylococcus aureus* Bacteraemia in a Tropical Setting: Patient Outcome and Impact of Antibiotic Resistance. *PLoS one* 2009;4(1):7.
2. Guilarde AO, Turchi MD, Martelli CMT, Primo MGB. *Staphylococcus aureus* bacteraemia: incidence, risk factors and predictors for death in a Brazilian teaching hospital. *Journal of Hospital Infection* 2006 Jul;63(3):330-6.
3. Yuan ZY, Su BL. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 2004 Jul 14;241(1-3):173-83.
4. Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C-60 - Buckminsterfullerene. *Nature* 1985;318(6042):162-3.
5. Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* 1991 Nov 7;354(6348):56-8.
6. Rao CNR. Nanotubes. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 2001 Apr 1;221:U735-U.
7. Ferreira OP. Nanotubos e nanobastões de óxidos e sulfetos de metais de transição obtidos via sistemas bidimensionais (lamelares): preparação, caracterização e propriedades. Campinas, São Paulo: Universidade Estadual de Campinas; 2006.
8. Rodrigues CM. Desenvolvimento de materiais nanoestruturados baseados em óxidos mistos de metais de transição (Ti, Zr). Campinas - São Paulo: Universidade Estadual de Campinas; 2007.
9. Vieira LL. Síntese de materiais nanoestruturados de MS₂ (M = Mo, W) com alta pureza de fase e morfologia. Campinas, São Paulo: Universidade Estadual de Campinas; 2008.
10. Luo F, Song W, Li ZF, Yan CH. Synthesis and magnetic properties of CeVO₃ nanostructures. *Solid State Communications* 2004 Dec;132(9):595-9.

- 11.Wang N, Chen W, Zhang QF, Dai Y. Synthesis, luminescent, and magnetic properties of LaVO_4 : Eu nanorods. *Materials Letters* 2008 Jan 15;62(1):109-12.
- 12.Huang CM, Liu XQ, Kong LB, Zhou HJ, Liu YQ, Qiu JW, Wang YY. Hydrothermal synthesis of vanadium oxide nanotubes by a facile route. *Rare Metals* 2006 Oct;25:88-93.
- 13.Byrappa K, Adschiri T. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 2007;53(2):117-66.
- 14.Liu JB, Wang H, Wang S, Yan H. Hydrothermal preparation of BiVO_4 powders. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 2003 Nov 15;104(1-2):36-9.
- 15.Yoshimura M, Byrappa K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal of Materials Science* 2008 Apr;43(7):2085-103.
- 16.Ferreira OP, Otubo L, Romano R, Alves OL. One-dimensional nanostructures from layered manganese oxide. *Crystal Growth & Design* 2006 Feb;6(2):601-6.
- 17.Holtz RD, Souza AG, Brocchi M, Martins D, Duran N, Alves OL. Development of nanostructured silver vanadates decorated with silver nanoparticles as a novel antibacterial agent. *Nanotechnology* 2010 May 7;21(18):185102 (8pp).
- 18.Joo J, Chow BY, Prakash M, Boyden ES, Jacobson JM. Face-selective electrostatic control of hydrothermal zinc oxide nanowire synthesis. *Nature Materials* 2011 Aug;10(8):596-601.
- 19.Hu B, Yu SH, Wang K, Liu L, Xu XW. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. *Dalton Transactions* 2008 Oct 28(40):5414-23.
- 20.Libra JA, Ro KS, Kammann C, Funke A, Berge ND, Neubauer Y, Titirici MM, Fühner C, Bens O, Kern J, Emmerich KH. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2011;2(1):89–124.
- 21.Titirici MM, Antonietti M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chemical Society Reviews* 2010;39(1):103-16.

- 22.Lu L, Namioka T, Yoshikawa K. Effects of hydrothermal treatment on characteristics and combustion behaviors of municipal solid wastes. *Applied Energy* 2011 Nov;88(11):3659-64.
- 23.Fang Y, Gu D, Zou Y, Wu Z, Li F, Che R, Deng Y, Tu B, Zao D. A Low-Concentration Hydrothermal Synthesis of Biocompatible Ordered Mesoporous Carbon Nanospheres with Tunable and Uniform Size. *Angewandte Chemie International Edition* 2010;49:7987 –91.
- 24.Poizot P, Baudrin E, Laruelle S, Dupont L, Touboul M, Tarascon JM. Low temperature synthesis and electrochemical performance of crystallized FeVO_4 center dot $1.1\text{H}_2\text{O}$. *Solid State Ionics* 2000 Dec;138(1-2):31-40.
- 25.Radosavljevic I, Howard JAK, Sleight AW. Synthesis and structure of two new bismuth cadmium vanadates, BiCdVO_5 and BiCd_2VO_6 , and structures of $\text{BiCa}_2\text{AsO}_6$ and BiMg_2PO_6 . *International Journal of Inorganic Materials* 2000 Dec;2(6):543-50.
- 26.Shantha K, Varma KBR. Preparation and characterization of nanocrystalline powders of bismuth vanadate. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 1999 May 31;60(1):66-75.
- 27.Xu HY, Wang H, Song ZQ, Wang YW, Yan H, Yoshimura M. Novel chemical method for synthesis of LiV_3O_8 nanorods as cathode materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* 2004 Jan 15;49(2):349-53.
- 28.Li GC, Chao K, Ye CS, Peng HR. One-step synthesis of Ag nanoparticles supported on AgVO_3 nanobelts. *Materials Letters* 2008 Feb 29;62(4-5):735-8.
- 29.Xie LJ, Ma JF, Wu PW, Tian H, Zhao ZQ, Zhou J, Hu YM, Wang YG, Tao JT, Zhu XY. Hydrothermal synthesis and characterization of bismuth titanate regular tetrahedron crystallites. *Materials Research Bulletin* 2007 Feb 15;42(2):389-93.
- 30.Zhang HW, Fu XY, Niu SY, Sun GQ, Xin Q. Photoluminescence of YVO_4 : Tm phosphor prepared by a polymerizable complex method. *Solid State Communications* 2004 Nov;132(8):527-31.
- 31.Oka Y, Yao T, Yamamoto N. Hydrothermal synthesis of lanthanum vanadates: Synthesis and crystal structures of zircon-type LaVO_4 and a new compound LaV_3O_9 . *Journal of Solid State Chemistry* 2000 Jul;152(2):486-91.

- 32.Chen LM. Hydrothermal synthesis and ethanol sensing properties of CeVO₄ and CeVO₄-CeO₂ powders. *Materials Letters* 2006 Jul;60(15):1859-62.
- 33.Fan WL, Song XY, Sun SX, Zhao X. Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis and characterization of zircon-type LaVO₄ nanowires. *Journal of Solid State Chemistry* 2007 Jan;180(1):284-90.
- 34.Liu Y, Zhang YG, Zhang M, Qian YT. A facile hydrothermal process of fabricating beta-Ag_{0.33}V₂O₅ single-crystal nanowires. *Journal of Crystal Growth* 2006 Mar 15;289(1):197-201.
- 35.Zhou L, Wang WZ, Zhang L, Xu HL, Zhu W. Single-crystalline BiVO₄ microtubes with square cross-sections: Microstructure, growth mechanism, and photocatalytic property. *Journal of Physical Chemistry C* 2007 Sep 20;111(37):13659-64.
- 36.Ferreira OP, Souza AG, Mendes J, Alves OL. Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2006 Mar-Apr;17(2):393-402.
- 37.Winter JM, S MB. Exploring the Chemistry and Biology of Vanadium - Dependent Haloperoxidases. *The Journal Of Biological Chemistry* 2009;284(28):18577–81.
- 38.Pepato MT, Khalil NM, Giocondo MP, Brunetti IL. Vanadium and its Complexes: the Renewed Interest in its Biochemistry. *Latin American Journal of Pharmacy* 2008;27(3):468-76.
- 39.Holtz RD, Oliveira SB, Fraga MF, Rangel MC. Synthesis and characterization of polymeric activated carbon-supported vanadium and magnesium catalysts for ethylbenzene dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General* 2008;350:79–85.
- 40.Barrio DA, Etcheverry SB. Potential use of vanadium compounds in therapeutics. *Current edical Chemistry* 2010;17(31):3632 - 42.
- 41.Bishayee A, Waghray A, Patel MA, Chatterjee M. Vanadium in the detection, prevention and treatment of cancer: The in vivo evidence. *Cancer Letters* 2010;294(1):1 - 12.

- 42.Crans DC, Zhang B, Gaidamauskas E, Keramidas AD, Willsky GR, Roberts CR. Is Vanadate Reduced by Thiols under Biological Conditions? Changing the Redox Potential of V(V)/V(IV) by Complexation in Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry* 2010 May 3;49(9):4245-56.
- 43.Dellasega D, Facibeni A, Di Fonzo F, Bogana M, Polissi A, Conti C, Ducati C, Casari CS, Bassi AL, Bottani CE. Nanostructured Ag₄O₄ films with enhanced antibacterial activity. *Nanotechnology* 2008 Nov 26;19(47):-.
- 44.Kenawy ER, Worley SD, Broughton R. The chemistry and applications of antimicrobial polymers: A state-of-the-art review. *Biomacromolecules* 2007 May;8(5):1359-84.
- 45.Lansdown ABG. Silver I: its antibacterial properties and mechanism of action. *Journal of Wound Care* 2002;11(4):125 - 30
- 46.Sambhy V, MacBride MM, Peterson BR, Sen A. Silver bromide nanoparticle/polymer composites: Dual action tunable antimicrobial materials. *Journal of the American Chemical Society* 2006 Aug 2;128(30):9798-808.
- 47.Cheng FY, Chen J. Transition metal vanadium oxides and vanadate materials for lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry* 2011;21(27):9841-8.
- 48.Ben Issa N, Rajakovic-Ognjanovic VN, Marinkovic AD, Rajakovic LV. Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins. *Analytica Chimica Acta* 2011 Nov 7;706(1):191-8.
- 49.Gogoi SK, Gopinath P, Paul A, Ramesh A, Ghosh SS, Chattopadhyay A. Green fluorescent protein-expressing *Escherichia coli* as a model system for investigating the antimicrobial activities of silver nanoparticles. *Langmuir* 2006 Oct 24;22(22):9322-8.
- 50.Williams RLD, Patrick J.; Vince, D. G.; Grashoff, G. J.; Williams, D. F. . The biocompatibility of silver. *Critical Reviews in Biocompatibility* 1989;5(3):221-43
- 51.Duran N, Marcato PD, De Conti R, Alves OL, Costa FTM, Brocchi M. Potential Use of Silver Nanoparticles on Pathogenic Bacteria, their Toxicity and Possible Mechanisms of Action. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2010;21(6):949-59.

- 52.Kneipp K, Kneipp H, Itzkan I, Dasari RR, Feld MS. Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy. *Chemical Reviews* 1999 Oct;99(10):2957-+.
- 53.Nie SM, Emery SR. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science* 1997 Feb 21;275(5303):1102-6.
- 54.Shao MW, Lu L, Wang H, Wang S, Zhang ML, Ma DDD, Lee ST. An ultrasensitive method: surface-enhanced Raman scattering of Ag nanoparticles from beta-silver vanadate and copper. *Chemical Communications* 2008 May 28(20):2310-2.
- 55.Hu XX, Hu C. Preparation and visible-light photocatalytic activity of Ag₃VO₄ powders. *Journal of Solid State Chemistry* 2007 Feb;180(2):725-32.
- 56.Nowinski JL, Lasinska A, Czajkowska A, Garbarczyk JE, Wasiucionek M, Zukowska GZ. Electrical properties of silver vanadate amorphous superionic conductors prepared via a mechanosynthesis route. *Solid State Ionics* 2008 Mar 31;179(1-6):206-12.
- 57.S. Shigita HT, H. Naka, inventor Japan Exlan Co, Toyo Boseki Kabushiki Kaisha. Anti- viral fiber, process for producing the fiber, and textile product comprising the fiber Japan patent 20070169278. 2007 07/26/2007
58. Rasmussen, R T, Chadha; S S. inventor Micron Technology, Inc. Field emission displays having reduced threshold and operating voltages and methods of producing the same. Patent US 6590334. 2003.
59. PEN - The Project on Emerging Nanotechnologies [database on the Internet]. [cited 12 de fevereiro de 2012.]. Available from: <http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/>.
- 60.Atiyeh BS, Costagliola M, Hayek SN, Dibo SA. Effect of silver on burn wound infection control and healing: Review of the literature. *Burns* 2007 Mar;33(2):139-48.
- 61.Choi O, Deng KK, Kim NJ, Ross L, Surampalli RY, Hu ZQ. The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. *Water Research* 2008 Jun;42(12):3066-74.
- 62.Kwaky-Awuah B, Williams C, Kenward MA, Radecka I. Antimicrobial action and efficiency of silver-loaded zeolite X. *Journal of Applied Microbiology* 2008 May;104(5):1516-24.

- 63.Duran N, Marcato PD, De Souza GIH, Alves OL, Esposito E. Antibacterial effect of silver nanoparticles produced by fungal process on textile fabrics and their effluent treatment. *Journal of Biomedical Nanotechnology* 2007 Jun;3(2):203-8.
- 64.Kumar A, Vemula PK, Ajayan PM, John G. Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on vegetable oil. *Nature Materials* 2008 Mar;7(3):236-41.
- 65.Pinto RJB, Marques PAAP, Neto CP, Trindade T, Daina S, Sadocco P. Antibacterial activity of nanocomposites of silver and bacterial or vegetable cellulosic fibers. *Acta Biomaterialia* 2009 Jul;5(6):2279-89.
- 66.O'Hanlon SJ, Enright MC. A novel bactericidal fabric coating with potent in vitro activity against meticillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA). *International Journal of Antimicrobial Agents* 2009 May;33(5):427-31.
- 67.Strohal R, Schelling M, Takacs M, Jurecka W, Gruber U, Offner F. Nanocrystalline silver dressings as an efficient anti-MRSA barrier: a new solution to an increasing problem. *Journal of Hospital Infection* 2005 Jul;60(3):226-30.
- 68.Pal S, Tak YK, Song JM. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Applied and Environmental Microbiology* 2007 Mar;73(6):1712-20.
- 69.Lok CN, Chiu JF, Ho CM, Chen R, He QY, Yu WY, Sun H, Tam PKH, Che CM. Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* 2007 May;12(4):527-34.
- 70.Balan L, Malval JP, Schneider R, Burget D. Silver nanoparticles: New synthesis, characterization and photophysical properties. *Materials Chemistry and Physics* 2007 Aug 15;104(2-3):417-21.
- 71.Meng X, Zhang, L., Dai, H., Zhao, Z., Zhang, R., Liu, Y. Surfactant-assisted hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic degradation of methylene blue over multiple morphological BiVO₄ single-crystallites. *Materials Chemistry and Physics* 2011;125:59-65.

72. Gotic M, Music S, Ivanda M, Soufek M, Popovic S. Synthesis and characterisation of bismuth(III) vanadate. *Journal of Molecular Structure* 2005 Jun 3;744:535-40.
73. Neves MC, Lehocky M, Soares R, Lapcik L, Trindade T. Chemical bath deposition of cerium doped BiVO₄. *Dyes and Pigments* 2003 Nov;59(2):181-4.
74. Neves MC, Trindade T. Chemical bath deposition of BiVO₄. *Thin Solid Films* 2002 Mar 1;406(1-2):93-7.
75. Wood P, Glasser FR. Preparation and properties of pigmentary grade BiVO₄ precipitated from aqueous solution. *Ceramics International* 2004;30(6):875-82.
76. Sun YF, Wu CZ, Long R, Cui Y, Zhang SD, Xie Y. Synthetic loosely packed monoclinic BiVO₄ nanoellipsoids with novel multiresponses to visible light, trace gas and temperature. *Chemical Communications* 2009(30):4542-4.
77. Adel J, Boubacar C, Mronga N. inventor. BASF Aktiengesellschaft. Bismuth vanadate pigments Patent 958682, 1997.
78. Kudo A, Omori K, Kato H. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. *Journal of American Chemical Society* 1999 Dec 15;121(49):11459-67.
79. Zhang X, Ai ZH, Jia FL, Zhang LZ, Fan XX, Zou ZG. Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiVO₄ with different crystalline phases. *Materials Chemistry and Physics* 2007 May 15;103(1):162-7.
80. Yu JQ, Kudo A. Hydrothermal synthesis of nanofibrous bismuth vanadate. *Chemistry Letters* 2005 Jun 5;34(6):850-1.
81. Liu JB, Wang H, Zhang HM, Zhang WX, Yan H. Preparation of oriented BiVO₄ thin film by chemical bath deposition. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* 2007 Jul 10;23(7):1299-302.
82. Liu Y, Ma JF, Liu ZS, Dai CH, Song ZW, Sun Y, Fang JR, Zhao JG. Low-temperature synthesis of BiVO₄ crystallites in molten salt medium and their UV-vis absorption. *Ceramics International* 2010 Sep;36(7):2073-7.
83. Wang FX, Shao MW, Cheng L, Hua J, Wei XW. The synthesis of monoclinic bismuth vanadate nanoribbons and studies of photoconductive, photoresponse,

and photocatalytic properties. *Materials Research Bulletin* 2009 Aug 5;44(8):1687-91.

84.Medeiros ME. Estudo de materiais à base de Bismuto (III): Sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ modificado pela incorporação de metais alcalinos ferrosos Campinas-SP: Universidade Estadual de Campinas; 1995.

85.Zhang A, Zhang, J. Characterization of visible-light-driven BiVO_4 photocatalysts synthesized via a surfactant-assisted hydrothermal method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2009;73:336 - 41.

86.Kant R, Singh K, Pandey OP. Synthesis and characterization of bismuth vanadate electrolyte material with aluminium doping for SOFC application. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008 Jan;33(1):455-62.

87.Galembeck A, Alves OL. BiVO_4 thin film preparation by metalorganic decomposition. *Thin Solid Films* 2000 Apr 3;365(1):90-3.

88.Dunkle SS, Helmich RJ, Suslick KS. BiVO_4 as a Visible-Light Photocatalyst Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Journal of Physical Chemistry C* 2009 Jul 16;113(28):11980-3.

89.Yu JQ, Kudo A. Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized BiVO_4 . *Advanced Functional Materials* 2006 Oct 20;16(16):2163-9.

90.Zhao Y, Xie Y, Zhu X, Yan S, Wang SX. Surfactant-free synthesis of hyperbranched monoclinic bismuth vanadate and its applications in photocatalysis, gas sensing, and lithium-ion batteries. *Chemistry - European Journal* 2008;14(5):1601-6.

91.Briand GG, Burford N. Bismuth Compounds and Preparations with Biological or Medicinal Relevance. *Chemical Reviews* 1999;99:2601-57.

92.Dittes U, Vogel E, Keppler BK. Overview on bismuth (III) and bismuth (V) complexes with activity against *Helicobacter pylori*. *Coordination Chemistry Reviews* 1997;163:345-64.

93.Chen R, Cheng G, So MH, Wua J, Lu Z, Che CM, Sun H. Bismuth subcarbonate nanoparticles fabricated by water-in-oil microemulsion assisted

hydrothermal process exhibit anti-*Helicobacter pylori* properties. *Materials Research Bulletin* 2010;45:654–8.

94.Cheng G, Yang H, Rong K, Lu Z, Yu X, Chen R. Shape-controlled solvothermal synthesis of bismuth subcarbonate nanomaterials. *Journal of Solid State Chemistry* 2010;183:1878–83.

95.Krasovec UO, Orel B, Surca A, Bukovec N, Reisfeld R. Structural and spectroelectrochemical investigations of tetragonal CeVO₄ and Ce/V-oxide sol-gel derived ion-storage films. *Solid State Ionics* 1999 Mar;118(3-4):195-214.

96.Turkovic A, Orel B, Lucic-Lavcevic M, Dubcek P, Orel ZC, Bernstorff S. GISAXS study of temperature evolution in nanostructured CeVO₄ films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2007 Sep 6;91(14):1299-304.

97. Gao X, Fu J. inventor. Catalyst composition for reducing gasoline sulfur content in catalytic cracking process. Patent US 20070249495A1. 2007.

98. Wagner M., Endter J, Peerlings H, Persigehl P. inventor. Bayer Polymers LLC. Flame resistant plastics molding compositions. Patent US 20040006168A1. 2004.

99. Walkefield G, Green, M. inventor. Wolf Greenfield & Sacks, Pc;Federal Reserve Plaza Luminescent nanomaterials. Patent US 20050013999A1. 2005.

100. Pritchard W, Flowers, C, Prescott T, Mendius R, Hallam C. inventor. Clarity Corporation Materials for medical implants and occlusive devices. Patent US 20070160647A1. 2007.

101.Phelps AW, Sturgil JA, JAS, Swartzbaugh JT. inventor. Killworth Gottman Hagan & Schaeff LLP. Non-toxic corrosion-protection conversion coats based on rare earth elements. Patent US 20040020568A1. 2004.

102.Shebl M, Khalil SME, Al-Gohani FS. Preparation, spectral characterization and antimicrobial activity of binary and ternary Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ce(III) and UO₂(VI) complexes of a thiocarbohydrazone ligand. *Journal of Molecular Structure* 2010;980:78–87.

103.Pelletier DA, Suresh AK, Holton GA, McKeown CK, Wang W, Gu B, Mortensen NP, Allison DP, Joy DC, Allison MR, Brown SD, Phelps TJ, Doktycz MJ. Effects of Engineered Cerium Oxide Nanoparticles on Bacterial

Growth and Viability. Applied and Environmental Microbiology 2010;76(24):7981–9.

104. Yunhua Y, Guangjian D, Shaozao T, Yingliang L, Qingshan S, Yousheng O. Structure and synergetic antibacterial effect of zinc and cerium carried sodium zirconium phosphates. Journal of Rare Earths 2011;29(4):308 - 12.

105. Gusseme B, Laing G, Hennebel T, Renard P, Chidambaram D, Fitts J, Bruneel E, Driessche VD, Verbeken K, Boon N, Verstraete W. Virus Removal by Biogenic Cerium. Environmental Science & Technology 2010;44(16):6350–6.

106. Liu JF, Wang LL, Sun XM, Zhu XQ. Cerium Vanadate Nanorod Arrays from Ionic Chelator-Mediated Self-Assembly. Angewandte Chemie International Edition 2010;49(20):3492-5.

107. CLSI. Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically. 6th ed. USA: CLSI; 2003.

108. Soares MJD, Teixeira LA, Nunes MD, Carvalho MCD, Ferreira-Carvalho BT, Figueiredo AMS. Analysis of different molecular methods for typing methicillin-resistant Staphylococcus aureus isolates belonging to the Brazilian epidemic clone. Journal of Medical Microbiology 2001 Aug;50(8):732-42.

109. Cury GG, Mobilon C, Stehling EG, Lancellotti M, Ramos MC, Martinez R, Brocchi M, Silveira WD. Molecular Typing of Methicillin-Resistant Staphylococcus aureus (MRSA) Strains Isolated in Two Metropolitan Areas of São Paulo State, Southeast Brazil. The Brazilian Journal of Infectious Diseases 2009;13:165-9.

110. Buratini SV, Bertoletti E, Zagatto PA. Evaluation of Daphnia similis as a test species in ecotoxicological assays. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 2004 Nov;73(5):878-82.

111. OECD. Daphnia 5P. Acute immobilization test. OECD Guideline for Testing of Chemicals 2004;No 202." Adopted 13/04/2004.

112. Hamilton MA RR, Thurston RV. Trimmed Spearman– Karber for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. Environmental Science & Technology 1977;11:714–9.

- 113.Sharma S, Panthofer M, Jansen M, Ramanan A. Ion exchange synthesis of silver vanadates from organically templated layered vanadates. *Materials Chemistry and Physics* 2005 Jun 15;91(2-3):257-60.
- 114.Sediri F, Gharbi N. Controlled hydrothermal synthesis of VO₂(B) nanobelts. *Materials Letters* 2009 Jan 15;63(1):15-8.
- 115.Rodella CB, Nunes LAO, Saeki MJ, Padilha PM, Florentino AO. Textural and structural characterization of V₂O₅/TiO₂ catalysts obtained by the sol-gel imethod: Comparison between conventional and supercritical drying. *Quimica Nova* 2002 Mar-Apr;25(2):209-13.
- 116.Al-Hajry A, Al-Shahrani A, El-Desoky MM. Structural and other physical properties of barium vanadate glasses. *Materials Chemistry and Physics* 2005 Feb 10;95(2-3):300-6.
- 117.Reddy CVS, Yeo IH, Mho SI. Synthesis of sodium vanadate nanosized materials for electrochemical applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2008 May-Jun;69(5-6):1261-4.
- 118.Liu HW, Tang DG. Synthesis of ZnV₂O₆ powder and its cathodic performance for lithium secondary battery. *Materials Chemistry and Physics* 2009 Apr 15;114(2-3):656-9.
- 119.Dall'Acqua L, Baricco M, Berti F, Lietti L, Giamello E. Spectroscopic and diffractometric study of the V₂O₅/TiO₂ system prepared via mechanochemical activation. *Journal of Materials Chemistry* 1998 Jun;8(6):1441-6.
- 120.Bao QL, Bao SJ, Li CM, Qi X, Pan CT, Zang JF, Wang WL, Tang DY. Lithium insertion in channel-structured beta-AgVO: In situ Raman study and computer simulation. *Chemistry of Materials* 2007 Nov 27;19(24):5965-72.
- 121.Hardcastle FD, Wachs IE. Determination of Vanadium Oxygen Bond Distances and Bond Orders by Raman-Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry* 1991 Jun 27;95(13):5031-41.
- 122.Popovic ZV, Konstantinovic MJ, Moshchalkov VV, Isobe M, Ueda Y. Raman scattering study of charge ordering in beta-Ca_{0.33}V₂O₅. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2003 Feb 19;15(6):L139-L45.
- 123.Souza AG, Ferreira OP, Santos EJG, Mendes J, Alves OL. Raman spectra in vanadate nanotubes revisited. *Nano Letters* 2004 Nov;4(11):2099-104.

124.Takeuchi KJ, Marschilok AC, Davis SM, Leising RA, Takeuchi ES. Silver vanadium oxides and related battery applications. *Coordination Chemistry Reviews* 2001 Sep-Oct;219:283-310.

125.Song JM, Lin YZ, Yao HB, Fan FJ, Li XG, Yu SH. Superlong beta-AgVO₃ Nanoribbons: High-Yield Synthesis by a Pyridine-Assisted Solution Approach, Their Stability, Electrical and Electrochemical Properties. *ACS Nano*2009 Mar;3(3):653-60.

126.Li CG, Pang GS, Sun SM, Feng SH. Phase transition of BiVO₄ nanoparticles in molten salt and the enhancement of visible-light photocatalytic activity. *Journal of Nanoparticle Research* 2010 Oct;12(8):3069-75.

127.Li HB, Liu GC, Duan XC. Monoclinic BiVO₄ with regular morphologies: Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics* 2009 May 15;115(1):9-13.

128.Morones JR, Elechiguerra JL, Camacho A, Holt K, Kouri JB, Ramirez JT, Yacaman MJ. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*2005 Oct;16(10):2346-53.

129.Sheel DW, Brook LA, Ditta IB, Evans P, Foster HA, Steele A, Yates HM. Biocidal silver and silver/titania composite films grown by chemical vapour deposition. *International Journal of Photoenergy* 2008:Article ID 168185.

130.Rai M, Yadav A, Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances* 2009 Jan-Feb;27(1):76-83.

131.Shrivastava S, Bera T, Roy A, Singh G, Ramachandrarao P, Dash D. Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles. *Nanotechnology* 2007 Jun 6;18(22):Article ID 225103.

132.Cho KH, Park JE, Osaka T, Park SG. The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient. *Electrochimica Acta* 2005 Nov 10;51(5):956-60.

133.Artal M, Holtz RD, Kummrov F, Alves OL, Umbuzeiro GA. Ecotoxicity of silver vanadate nanowires decorated with silver nanoparticles. Submitted.

134.Holtz RD, Lima BA, Souza AG, Brocchi M, Alves OL. Nanostructured silver vanadate as a promising antibacterial additive to water-based paints. *Nanomedicine: Nanotechnology Biology and Medicine*. In Press, 2012.

13. ANEXO

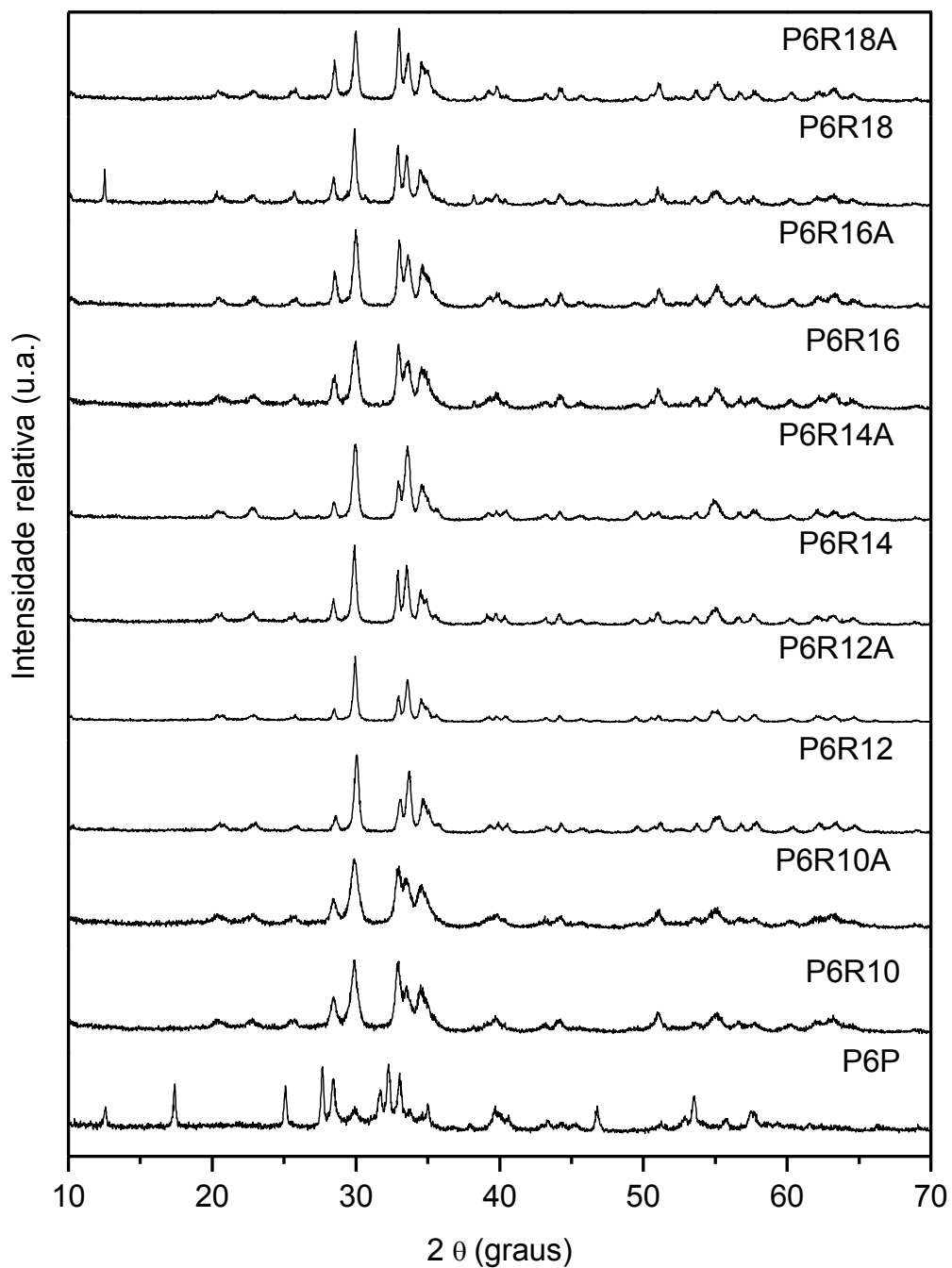


Figura A1. Difratomogramas de raios X dos vanadatos de prata tratados termicamente em reator Parr.

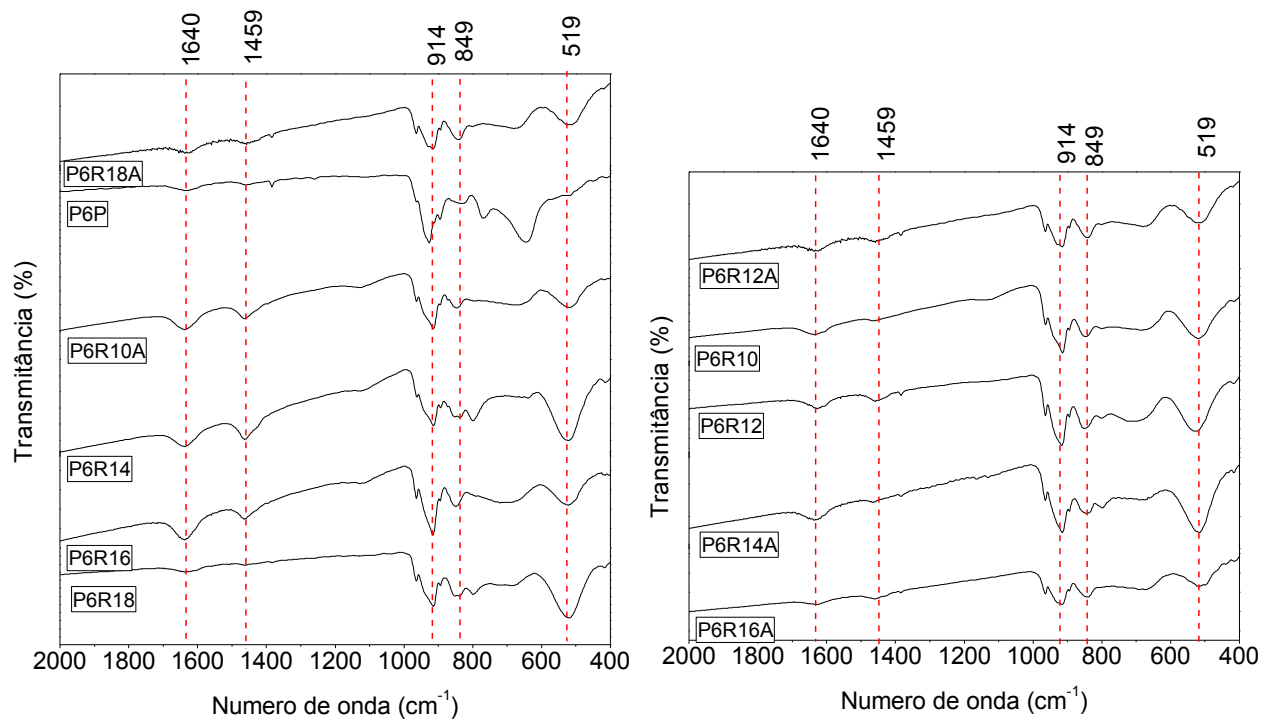


Figura A2. Espectros FTIR dos vanadatos de prata obtidos por tratamento hidrotérmico em reator Parr e da amostra obtida apenas pelo processo de precipitação.

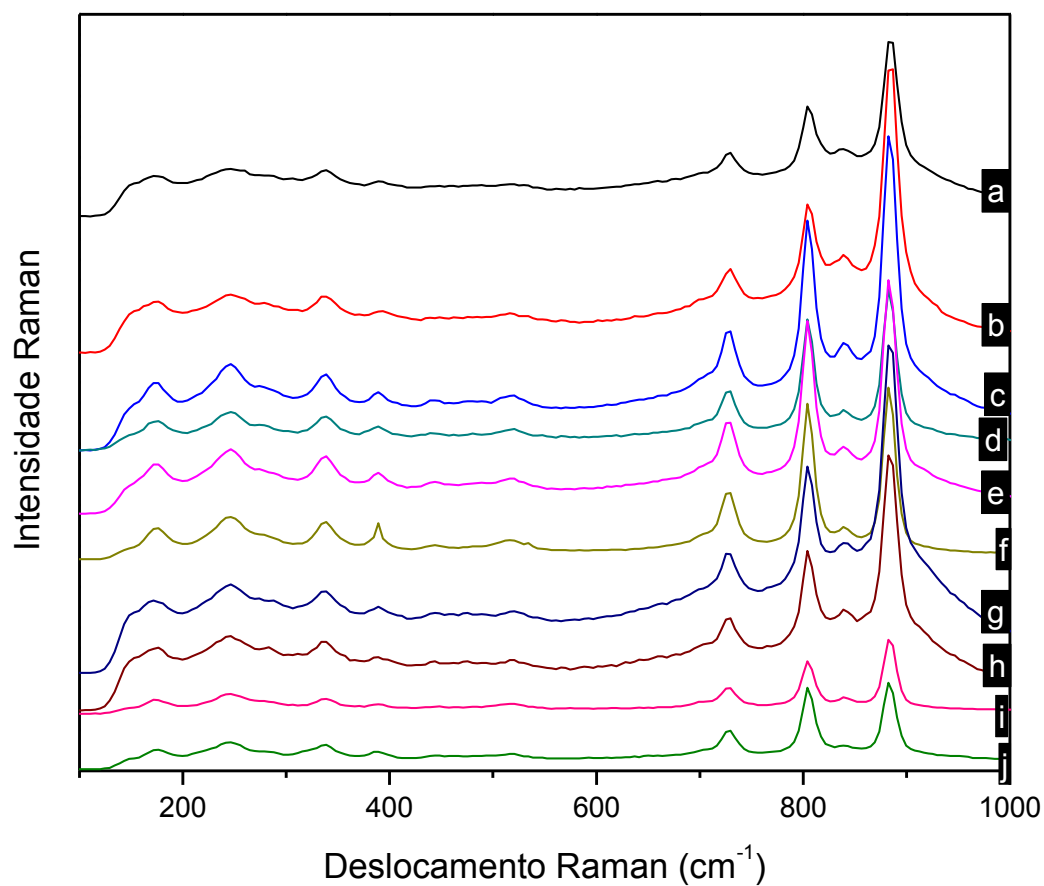


Figura A3. Espectro Raman dos vanadatos de prata nanoestruturados tratados hidrotermicamente em reator Parr. (a) P6R10; (b) P6R10A; (c) P6R12; (d) P6R12A; (e) P6R14; (f) P6R14A; (g) P6R16; (h) P6R16A; (i) P6R18 e (j) P6R18A.

14. MATERIAL SUPLEMENTAR

14.1. Vanadatos de prata

14.1.1. Análise termogravimétrica

Os vanadatos de prata obtidos por síntese hidrotérmica em autoclave convencional apresentaram perfis de perda de massa semelhantes. Para os vanadatos sintetizados em pH 2,3 (Grupo 1: Amostras P1 a P4), foram observados perfis de perda de massa até próximo de 450 °C referentes à perdas de água adsorvida, água de hidratação e resíduos de amônia. A curva de análise térmica diferencial (DTA) da Amostra P1 (Figura 1) apresenta um pico endotérmico em 719 °C, que pode ser atribuído a uma fusão, ou até mesmo a pequenas explosões, das nanopartículas de prata metálica, o que pode ter provocado uma variação na balança do equipamento. Este fenômeno foi observado para todas amostras do Grupo 1. Para tais amostras, as perdas de massa até a temperatura de 800 °C variaram de 1,5 a 4 %, sendo observado que o aumento da razão Ag/V resultou em compostos com maior resistência térmica.

A Figura 1b mostra as curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) para a Amostra P6, representativa do Grupo 2 (P5 ao P9). Podem ser observados através das linhas em vermelho, três estágios de perda de massa até a temperatura de 380 °C. Esses estágios podem corresponder a perdas de água adsorvida, água de hidratação e amônia (resíduo do vanadato de amônio utilizado como fonte de vanádio). Os picos endotérmicos observados em 463 e 526 °C podem ser atribuídos, respectivamente, a uma transição de fase e à fusão do AgVO_3 . As amostras do Grupo 2 apresentaram um comportamento semelhante às amostras do Grupo 1 no que diz respeito à

estabilidade térmica em função de razão Ag/V, sendo que, quanto maior a razão Ag/V maior a estabilidade térmica observada.

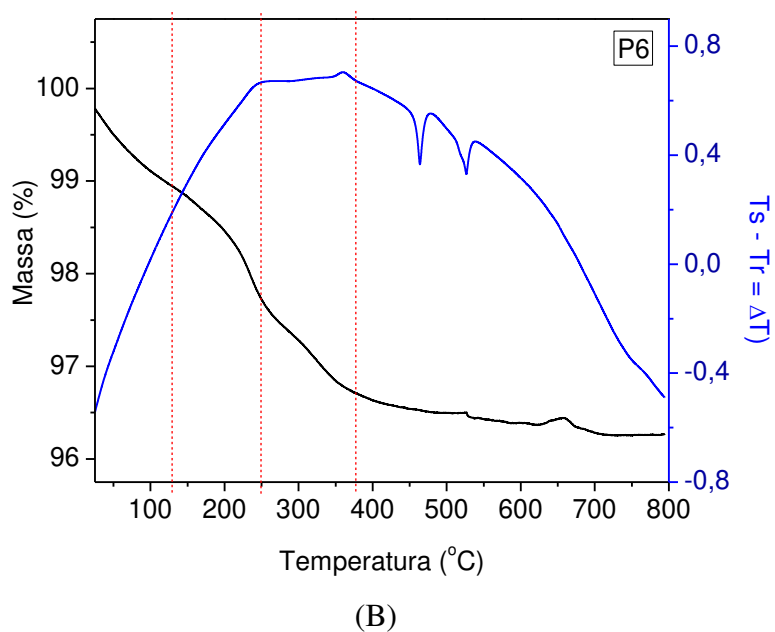
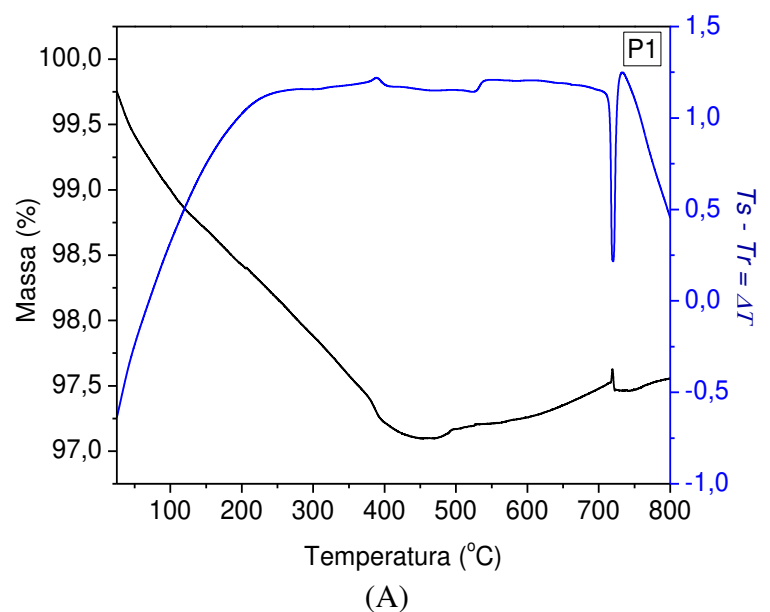


Figura S1. Curvas de TGA e DTA dos vanadatos de prata obtidos por tratamentos hidrotérmicos. Produtos a) P1 e b) P6.

As análises termogravimétricas das demais amostras não foram realizadas devido ao fato deste material provocar um “tingimento” de cor amarela no braço da balança do aparelho de análise termogravimétrica, o que poderia resultar em contaminação e descalibração do equipamento. Além disto, foi observado que estes materiais apresentam uma variação muito pequena de perda de massa em função do método de preparação, sendo assim é de se esperar que os vanadatos de prata tratados hidrotermicamente em reator Parr apresentem perfis de perda de massa semelhantes ao apresentado pela Amostra P6.

14.1.2. Espectroscopia de Reflectância Difusa

Os espectros de reflectância difusa dos vanadatos de prata, obtidos por tratamentos hidrotérmicos em autoclave convencional, são apresentados na Figura 2. Todas as amostras apresentaram entre 85 e 90% de absorção de energia na região do ultravioleta (< 400 nm). Na região do visível (400 – 700 nm) foi observada uma tendência geral do aumento da reflectância (diminuição da absorbância) com o aumento da razão Ag/V durante a síntese dos vanadatos.

Estes resultados evidenciam que estes materiais apresentam transições eletrônicas em diferentes energia, ou seja, possuem *gap* de energia diferentes. Observa-se claramente que, as amostras sintetizadas em pH 2,3 (Grupo 1: P1 a P4) apresentam maior absorção de energia na região do visível e do ultravioleta. Para as amostras sintetizadas em pH 6,6 (Grupo 2: P5 a P8), o aumento da razão Ag/V, durante a síntese, também provocou o deslocamento da reflectância para menores números de onda (*blue shift*). Estes resultados, de certa maneira, eram esperados, uma vez que os vanadatos de prata sintetizados em pH 2,3 apresentaram uma coloração mais escura do que os sintetizados em pH 6,6. Foi observado que, a redução na temperatura e o aumento do tempo de tratamento

hidrotérmico resultaram em vanadatos de prata com maior absorção de energia na região do visível. O espectro de reflectância difusa da Amostra P9 não pôde ser realizado devido à pequena quantidade de material, insuficiente para preencher o porta-amostra do equipamento.

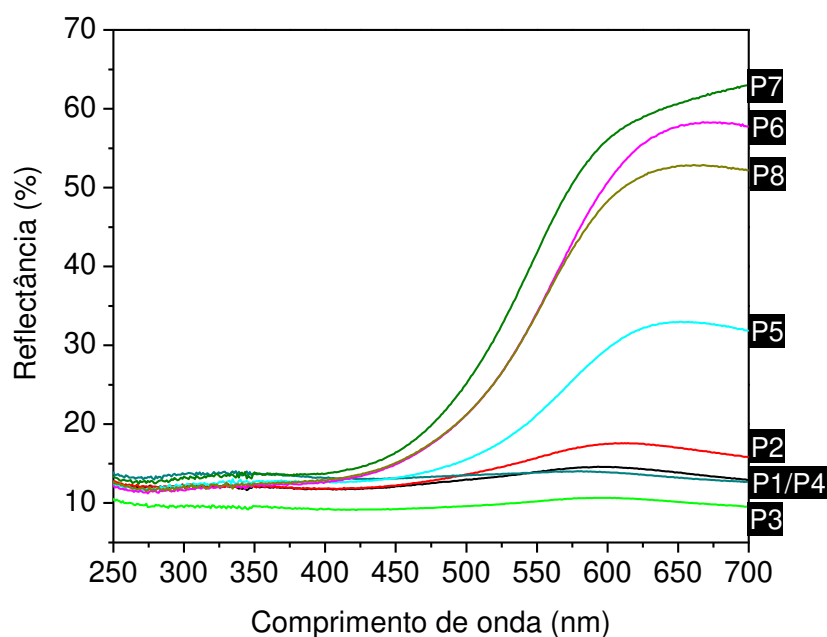


Figura S2. Espectros de reflectância difusa dos vanadatos de prata obtidos por tratamento hidrotérmico.

Os espectros de reflectância difusa dos vanadatos de prata nanoestruturados obtidos em reator Parr são apresentados na Figura 3. Foi observado que todas as amostras apresentaram entre 80 e 90% de absorção de energia na região do ultravioleta, e entre 30 e 55% na região do espectro visível (400 – 700 nm). Para esta série de amostras não foi observada nenhuma relação direta entre a temperatura de tratamento hidrotérmico e o processo de agitação com a absorção de energia.

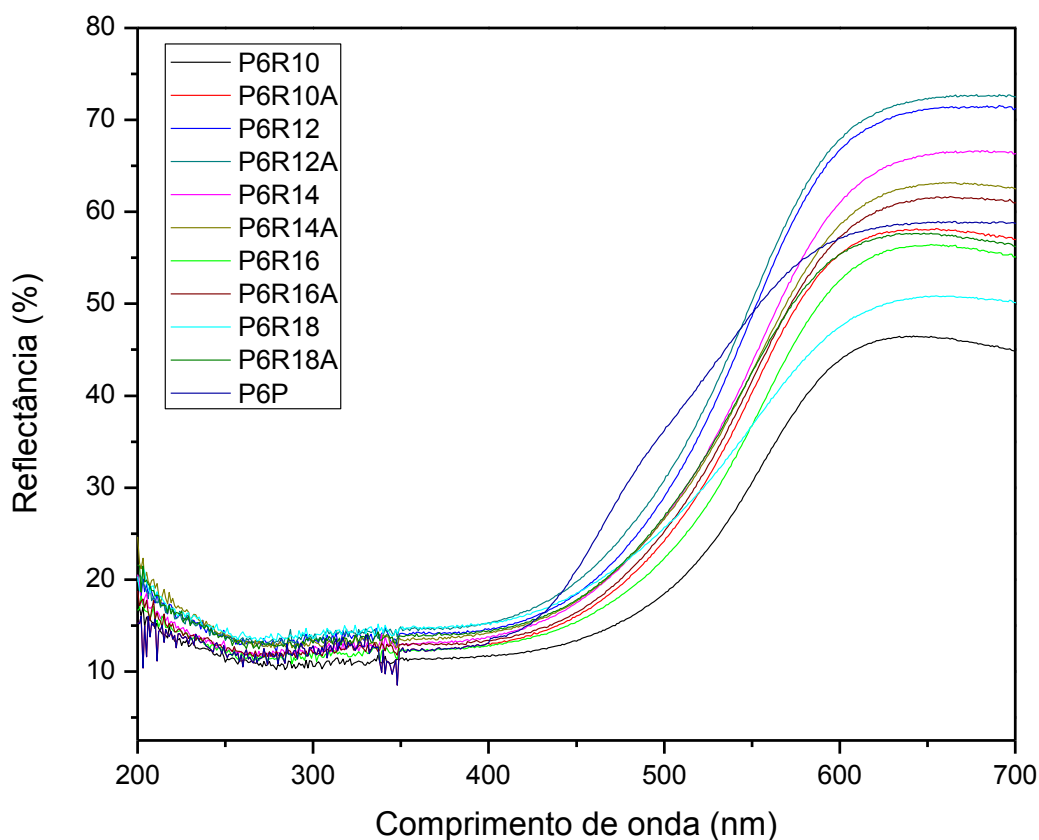


Figura S3. Espectros de reflectância difusa dos vanadatos de prata nanoestruturados tratados hidrotermicamente em reator Parr.

14.2. Vanadatos de bismuto

14.2.1. *Análise Termogravimétrica*

O comportamento térmico dos vanadatos de bismuto foi similar para todas as amostras. As Figuras 4a e 4b apresentam as curvas de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) das Amostras BV12 e BV18A, representativas do grupo de amostras da série BV. Foi observado que todas as amostras de vanadatos de bismuto apresentam perfis de perda de massa semelhantes. Um pequena perda de massa (aproximadamente

1%) próximo de 200°C pode ser associado à perda de água adsorvida e de amônia, enquanto um decréscimo mais acentuado com início próximo de 600°C pode ser relacionado à decomposição do vanadato de bismuto. As perdas de massa variaram entre 3 e 7% para todas as amostras de BiVO_4 , não sendo observada correlação entre a agitação e a temperatura do tratamento hidrotérmico com o perfil de perda de massa das amostras.

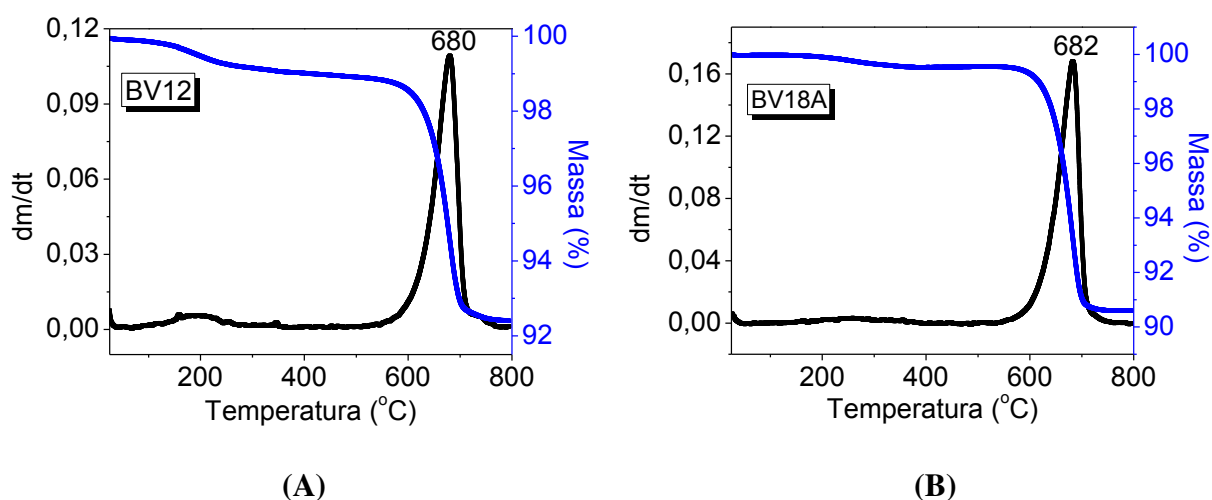


Figura S4. Curvas de TGA e DTG de amostras representativas dos vanadatos de bismuto tratados hidrotérmicamente em reator Parr.

14.2.2. Espectroscopia de Reflectância Difusa

Os espectros de reflectância difusa de amostras representativas de vanadatos de bismuto obtidos em reator Parr são apresentados na Figura 5. As amostras apresentaram absorções de energia diferentes em uma parte do espectro visível (500 – 700 nm), com uma tendência de maior absorbância com o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico. Entretanto, na região do ultravioleta o perfil de todas as amostras foi semelhante e com elevada absorção de energia. Os valores de *band gap* para todas as amostras de vanadato de

bismuto, obtidas em reator Parr, foram determinados utilizando a equação $E_g = 1240/\lambda_g$ descrita por Zhang e colaboradores (85), onde E_g é a energia de *band gap* em elétrons Volt (eV) e λ_g é o comprimento de onda em nanômetros obtido pela intersecção com o eixo X da extrapolação da parte linear decrescente da curva de absorção (Figura 6). Os valores de energia de *band gap* para as amostras da série BV (*bismuth vanadates*) foram calculados de maneira análoga e são apresentados na Tabela 1. Os valores apresentados para todas as amostras foram próximos, não sendo observada influência significativa da temperatura de tratamento hidrotérmico, processo de agitação, ou adição de AgVO_3 sobre os valores de *band gap* dos vanadatos de bismuto. Os valores de energia na faixa de 2,20 a 2,26 eV correspondem aos valores de energia de *band gap* para o BiVO_4 monoclínico apresentados na literatura (71, 85).

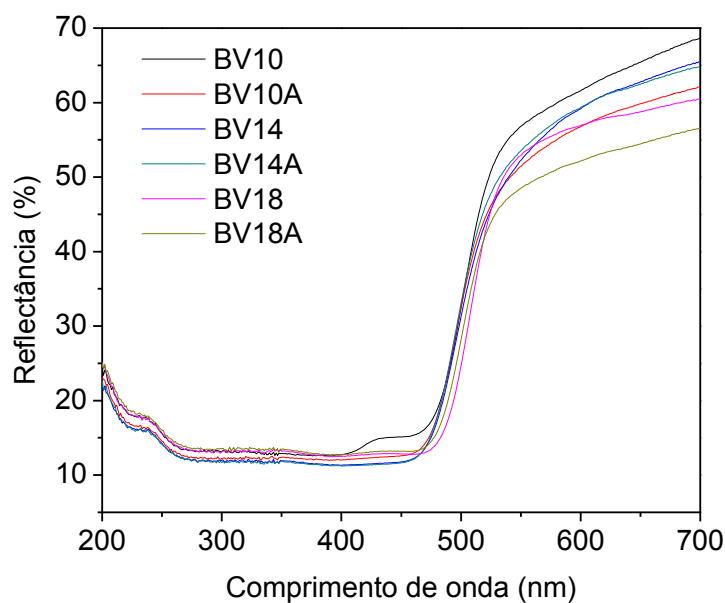


Figura S5. Espectros de reflectância difusa de amostras representativas de vanadatos de bismuto obtidos por tratamento hidrotérmico em reator Parr.

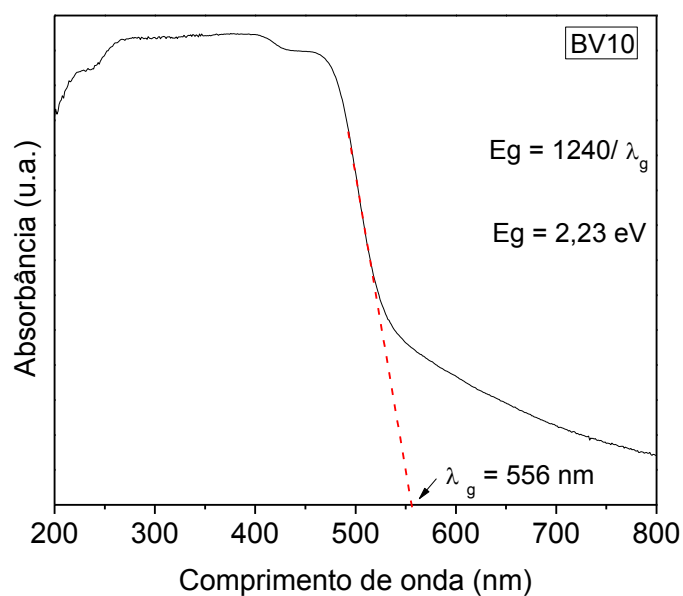


Figura S6. Espectro de reflectância difusa (modo absorção) da amostra de vanadato de bismuto tratada hidrotêrmicamente a 100°C por 14 h, mostrando a extrapolação da curva até a intersecção com eixo X.

Tabela S1. Valores de energia de *band gap* de amostras representativas de vanadatos de bismuto obtidos por tratamento hidrotêrmico em reator Parr.

Amostra	BV10	BV10	BV14	BV14A	BV18	BV18A	BVP18	BVP18A
Band gap (eV)	2,23	2,26	2,22	2,25	2,24	2,20	2,21	2,21