



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Utilização de TiO<sub>2</sub> microestruturado com biocarvão para desinfecção solar catalítica de efluentes contaminados por microrganismos**

**DAPHNE MONTESUMA FERRO**

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:**  
**Profa. Dra. Nilce Ortiz**

**São Paulo**  
**2024**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Utilização de TiO<sub>2</sub> microestruturado com biocarvão para desinfecção solar  
catalítica de efluentes contaminados por microrganismos**

**Versão Corrigida**

**Versão Original disponível no IPEN**

**DAPHNE MONTESUMA FERRO**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:  
Profa. Dra. Nilce Ortiz**

**São Paulo  
2024**

Fonte de Financiamento: CNPQ processo 131268/2021-0

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

MONTESUMA FERRO, D. **Utilização de TiO<sub>2</sub> microestruturado com biocarvão para desinfecção solar catalítica de efluentes contaminados por microrganismos**. 2024. 125 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Montesuma Ferro, Daphne

Utilização de TiO<sub>2</sub> microestruturado com biocarvão para desinfecção solar catalítica de efluentes contaminados por microrganismos / Daphne Montesuma Ferro; orientador Nilce Ortiz. -- São Paulo, 2024.

125 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2024.

1. desinfecção. 2. solar. 3. microrganismos. 4. fotocatalise. 5. TiO<sub>2</sub>. I. Ortiz, Nilce, orient. II. Título.

Ao meu avô, padrinho e pai,  
Marco Antônio Vieira Ferro  
(*in memoriam*).

## **AGRADECIMENTOS**

Obrigada ao Ipen pela oportunidade e às agências de fomento CAPES e CNPQ pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

Obrigada Paloma Otsuka Kotani pelos anos de amizade e cumplicidade, sei que o caminho do mestrado foi longo mas nossa parceria se fortaleceu e conseguimos superar todas as adversidades.

Obrigada Dra. Regina Affonso pela receptividade, por todo o conhecimento que compartilhou comigo, pelos conselhos e pela generosidade.

Obrigada Dra. Nilce Ortiz pela oportunidade de fazer parte da equipe e pelos anos de parceria.

Obrigada às colegas do Ipen que me auxiliaram ao longo do trabalho, Izabela Lima, Laura Pavarin, Mariana Ferreira e Giovana Dias.

Obrigada aos amigos que acompanham a minha jornada.

Obrigada Lara Schmidt e Marianna Araújo por me incentivar, apoiar e me ajudar na minha carreira acadêmica.

Em especial o meu muito obrigada a todos da minha família que me apoiaram incondicionalmente e que acreditaram no meu potencial, principalmente à minha avó Maria do S. M. Ferro, mãe Mônica M. Ferro, meu tio querido Marco V. Ferro Júnior e meus irmãos Graziela de Souza e Fabrizio M. Ferro.

*“Temos um grande potencial  
mental dentro de nós, mas  
precisamos usar o poder da  
maneira certa”*

***Tina Turner***

## RESUMO

MONTESUMA FERRO, D. ***Utilização de  $TiO_2$  microestruturado com biocarvão para desinfecção solar catalítica de efluentes contaminados por microrganismos***. 2024. 125 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo

No Brasil, o Marco Legal do Saneamento Básico demanda que 99% dos cidadãos brasileiros devem ter acesso à água potável até 2033. Neste sentido, muitos processos de tratamento de água estão sendo desenvolvidos empregando diversas tecnologias, incluindo a fotocatalise, a radiação solar e a ultravioleta. Estes processos de tratamento e desinfecção solar são favoráveis principalmente considerando a localização geográfica brasileira empregando a luz solar que causa danos severos no DNA de patógenos. O semicondutor escolhido para a fotocatalise heterogênea foi o dióxido de titânio, que apresenta baixa toxicidade e possui reservas abundantes no Brasil. Este composto é um dos mais empregados em fotocatalise porque promove eficientemente a produção de sítios oxidantes e redutores na superfície, facilitando o surgimento do radical  $HO\cdot$ . No entanto, para a utilização como catalisador é necessário que o dióxido de titânio possua a estrutura cristalina anatase e microestruturas estáveis que conferem elevados valores de área superficial e porosidade. A estrutura catalítica porosa foi obtida com a adição do biocarvão de eucalipto reflorestado como biotemplate, na moldagem do dióxido de titânio no processo de síntese sol-gel e resultou em uma estrutura de elevada porosidade. Desta forma, foram obtidos sítios de adsorção e interação, com significativo aumento do efeito sinérgico para a fotodesinfecção. A eficiência do processo de fotodesinfecção foi avaliada por meio da contagem do número de colônias da bactéria *Escherichia coli*, sendo essa onipresente nos efluentes domésticos. Processos de fotodesinfecção realizados com água de lavagem contendo esta bactéria e outras se mostram promissores, com o emprego de 0,05g de dióxido de titânio microestruturado com biocarvão a porcentagem de redução no número de colônias de bactérias foi acima de 90% em uma hora de exposição. A otimização do processo de fotodesinfecção pode viabilizar uma nova alternativa aos métodos de desinfecção utilizados no país.

**Palavras-Chave:** Desinfecção; Solar; Microrganismos; Fotocatalise;  $TiO_2$ .

## ABSTRACT

MONTESUMA FERRO, D. *Utilização de  $TiO_2$  microestruturado com biocarvão para desinfecção solar catalítica de efluentes contaminados por microrganismos*. 2024. 125 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo

In Brazil, the Legal Framework for Basic Sanitation demands that 99% of Brazilian citizens must have access to potable water by 2033. In this sense, many water treatment processes are being developed using various technologies, including photocatalysis, solar radiation and ultraviolet. These solar treatment and disinfection processes are favorable, especially considering the Brazilian geographic location, using sunlight that causes severe damage to the DNA of pathogens. The semiconductor chosen for heterogeneous photocatalysis was titanium dioxide, which has low toxicity and has abundant reserves in Brazil. This compound is one of the most used in photocatalysis because it efficiently promotes the production of oxidizing and reducing sites on the surface, facilitating the emergence of the  $HO\bullet$  radical. However, for use as a catalyst, titanium dioxide must have the anatase crystalline structure and stable microstructures that provide high values of surface area and porosity. The porous catalytic structure was obtained with the addition of reforested eucalyptus biochar as a biotemplate, in the molding of titanium dioxide in the sol-gel synthesis process and resulted in a highly porous structure. In this way, adsorption and interaction sites were obtained, with a significant increase in the synergistic effect for photodisinfection. The efficiency of the photodisinfection process was evaluated by counting the number of colonies of the bacterium *Escherichia coli*, which is ubiquitous in domestic effluents. Photodisinfection processes carried out with washing water containing this bacteria and others show promise, with the use of 0.05g of titanium dioxide microstructured with biochar, the percentage reduction in the number of bacterial colonies was above 90% in one hour of exhibition. Optimizing the photodisinfection process can provide a new alternative to the disinfection methods used in the country.

**Keywords:** Disinfection; Solar; Microorganisms; Photocatalysis;  $TiO_2$ .

## LISTAS DE ABREVIATURAS

BC.....	Biocarvão
°C .....	Graus Celsius
CEBIO .....	Centro de Biotecnologia
CEQMA .....	Centro de Química e Meio Ambiente
CFU .....	Colony-forming unit
DNA.....	Ácido Desoxirribonucleico
DRX.....	Difração de Raio-X
E. Coli.....	<i>Escherichia coli</i>
Eq .....	Equação
g.....	Gramas
hv.....	Fóton
H <sub>2</sub> O .....	Água
IPEN.....	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
L .....	Litros
LB .....	Luria-Bertani
µL .....	Microlitros
mL .....	Mililitros
•OH.....	Radical Hidroxila
ONU .....	Organização das Nações Unidas
POAs.....	Processos Oxidativos Avançados
PNRH.....	Política Nacional de Recursos Hídricos
rpm.....	Rotações Por Minuto
TGA.....	Análise Termogravimétrica
TiO <sub>2</sub> .....	Dióxido de Titânio
TiO <sub>2</sub> -BC.....	Dióxido de Titânio Microestruturado com Biocarvão
UFC .....	Unidade Formadora de Colônia
UVA.....	Luz ultravioleta

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável .....	18
Figura 2 - Retirada de água no Brasil em 2019 .....	20
Figura 3 - Espectro eletromagnético .....	26
Figura 4 - Band gap e o principal processo fotocatalítico no TiO <sub>2</sub> .....	28
Figura 5 - Produção 2018 em 1000 ton. - Concentrado de Ilmenita .....	32
Figura 6 - Estruturas do TiO <sub>2</sub> com atividade fotovoltaica .....	34
Figura 7 - Maiores produtores de carvão vegetal do mundo em 2020 .....	36
Figura 8 - Carvoaria em Santa Bárbara, Minas Gerais .....	38
Figura 9 - Síntese do TiO <sub>2</sub> -BC por metodologia sol-gel .....	40
Figura 10 - Imagem de MEV do Biocarvão utilizado .....	41
Figura 11 - Esquematização das membranas das bactérias Gram-positivas e Gram-negativas .....	44
Figura 12 - <i>Escherichia coli</i> vista por microscopia de força atômica (AFM) com foco em sua membrana externa .....	46
Figura 13 - Fases da curva de crescimento bacteriano .....	49
Figura 14 - Esquematização do mecanismo de ruptura da <i>E. coli</i> .....	50
Figura 15 - Modelos cinéticos para fotosedinfecção .....	52
Figura 16 - Síntese do TiO <sub>2</sub> -BC .....	58
Figura 17 - Procedimento de fotodesinfecção .....	60
Figura 18 – TiO <sub>2</sub> -BC micronizado .....	61
Figura 19 - Termogravimetria do TiO <sub>2</sub> -BC .....	62
Figura 20 - Difratometria de raios-x do TiO <sub>2</sub> -BC .....	63
Figura 21 - Espectroscopia do TiO <sub>2</sub> -BC .....	63
Figura 22 - Picos referentes ao Carbono e ao Titânio presentes na amostra de TiO <sub>2</sub> -BC .....	64

Figura 23 - Micrografia do TiO <sub>2</sub> -BC .....	64
Figura 24 - Análise do potencial zeta Biocarvão .....	65
Figura 25 - Análise do potencial zeta TiO <sub>2</sub> -BC .....	65
Figura 26 - Ensaio exploratório EX1 .....	66
Figura 27 - Ensaio exploratório EX2 .....	67
Figura 28 - Ensaio exploratório EX3 .....	68
Figura 29 - Ensaio preliminares com água de enxágue dentro da câmara de luz...	69
Figura 30 - Ensaio exploratórios com água de enxágue AX1 e AX2 .....	70
Figura 31 - Ensaio padronizados E3 e E2 .....	71
Figura 32 - Ensaio padronizados com água de enxágue A4 e A6 .....	73
Figura 33 - Aparelhagem ensaios externos .....	75
Figura 34 - Ensaio padronizados com água de enxágue Aex1 e Aex2 .....	76
Figura 35 - Ensaio de toxicidade Et 1, Et 2 e Et 3 .....	77
Figura 36 - Ensaio de toxicidade At 1 e At 3 .....	79
Figura 37 - Inativação Bacteriana para o ensaio EX3 .....	83
Figura 38 - Gráfico do cálculo Chick-Watson para o ensaio EX3 .....	84
Figura 39 - Gráfico do cálculo Hom para o ensaio EX3 .....	84
Figura 40 - Log da razão das concentrações pelo tempo: EX3 .....	85
Figura 41 - Inativação Bacteriana para os ensaios Ax 1, Ax 2, Ax3 e Ax4 .....	86
Figura 42 - Gráfico do cálculo Chick-Watson para os ensaios Ax1, Ax2, Ax3 e Ax4 .....	87
Figura 43 - Gráfico da equação de Hom para os ensaios Ax1, Ax2, Ax3 e Ax4 .....	87
Figura 44 -Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio AX1 .....	88
Figura 45 - Log da razão das concentrações pelo tempo: Ax1 .....	88

Figura 46- Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio AX2 .....	89
Figura 47 - Log da razão das concentrações pelo tempo: Ax2 .....	89
Figura 48 -Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio AX3 .....	90
Figura 49 - Log da razão das concentrações pelo tempo: Ax3 .....	90
Figura 50 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio AX4 .....	91
Figura 51 - Log da razão das concentrações pelo tempo: Ax4 .....	91
Figura 52 - Inativação bacteriana para os ensaios E1, E2, E3, E4, E5 e E6 .....	92
Figura 53 - Gráfico do cálculo Chick-Watson para os ensaios E1, E2, E3, E4, E5 e E6 .....	93
Figura 54 - Gráfico da equação de Hom para os ensaios E1, E2, E3, E4, E5 e E6 .....	93
Figura 55 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio E1 .....	94
Figura 56 - Log da razão das concentrações pelo tempo: E1 .....	94
Figura 57 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio E2 .....	95
Figura 58 - Log da razão das concentrações pelo tempo: E2 .....	95
Figura 59 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio E3 .....	96
Figura 60 - Log da razão das concentrações pelo tempo: E3 .....	96
Figura 61 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio E4 .....	97
Figura 62 - Log da razão das concentrações pelo tempo: E4 .....	97
Figura 63 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio E5 .....	98
Figura 64 - Log da razão das concentrações pelo tempo: E5 .....	98

Figura 65 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio E6 .....	99
Figura 66 - Log da razão das concentrações pelo tempo: E6 .....	99
Figura 67 - Inativação Bacteriana para os ensaios A1, A2, A3, A4, A5 e A6 .....	100
Figura 68 - Gráfico do cálculo Chick-Watson para os ensaios A1, A2, A3, A4, A5 e A6 .....	101
Figura 69 - Gráfico da equação de Hom para os ensaios A1, A2, A3, A4, A5 e A6 .....	101
Figura 70 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio A1.....	102
Figura 71 - Log da razão das concentrações pelo tempo: A1 .....	102
Figura 72 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio A2 .....	103
Figura 73- Log da razão das concentrações pelo tempo: A2 .....	103
Figura 74 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio A3 .....	104
Figura 75 - Log da razão das concentrações pelo tempo: A3 .....	104
Figura 76 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio A4 .....	105
Figura 77 - Log da razão das concentrações pelo tempo: A4 .....	105
Figura 78 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio A5 .....	106
Figura 79 - Log da razão das concentrações pelo tempo: A5 .....	106
Figura 80 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio A6 .....	107
Figura 81 - Log da razão das concentrações pelo tempo: A6 .....	107
Figura 82 - Inativação Bacteriana dos ensaios Aex1 e Aex2 .....	108
Figura 83 - Gráfico da equação Chick-Watson para os ensaios Aex1 e Aex2 .....	109
Figura 84 - Gráfico da equação de Hom para os ensaios Aex1 e Aex2 .....	109

Figura 85 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio Aex1 .....	110
Figura 86 - Log da razão das concentrações pelo tempo: Aex1 .....	110
Figura 87 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio Aex2 .....	111
Figura 88 - Log da razão das concentrações pelo tempo: Aex2 .....	111
Figura 89 - Inativação bacteriana dos ensaios Et1, Et2, Et3 .....	113
Figura 90 - Gráfico da equação Chick-Watson para os ensaios Et1, Et2 e Et3 .....	113
Figura 91 - Gráfico da equação de Hom para os ensaios Et1, Et2 e Et3 .....	114
Figura 92 - Inativação bacteriana dos ensaios At1, At2, At3, At4, At5, e At6 .....	116
Figura 93 - Gráfico da equação de Chick-Watson para os ensaios At1, At2, At3, At4, At5, e At6 .....	116
Figura 94 - Gráfico para equação de Hom dos ensaios At1, At2, At3, At4, At5, e At6 .....	117

## SUMÁRIO

### Página

1 INTRODUÇÃO .....	13
2 PANORAMA DO SANEAMENTO BÁSICO .....	16
2.1 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA .....	16
2.2 OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL .....	18
2.3 SANEAMENTO BÁSICO NO BRASIL .....	20
2.4 DOENÇAS DE VEICULAÇÃO HÍDRICA .....	22
3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	24
3.1 LUZ SOLAR .....	25
3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA .....	27
4 DIÓXIDO DE TITÂNIO .....	30
4.1 RESERVAS NO BRASIL .....	32
4.2 HISTÓRICO COMO CATALISADOR .....	33
5 BIOCÁRVÃO .....	35
5.1 CARACTERÍSTICAS DO BIOCÁRVÃO .....	35
5.1.1 Biocarvão selecionado para o estudo .....	37
5.2 USO COMO BIOTEMPLATE .....	38
6 BACTÉRIAS .....	42
6.1 BACTÉRIAS GRAM-POSITIVAS E GRAM-NEGATIVAS .....	43
6.2 <i>Escherichia coli</i> .....	45
6.3 INATIVAÇÃO BACTERIANA .....	48
7 OBJETIVOS .....	55
8 MATERIAIS E MÉTODOS .....	56
8.1 MATERIAIS CEQMA E CEBIO .....	56
8.2 PROCEDIMENTO SÍNTESE DE TiO <sub>2</sub> -BC .....	57
8.3 PROCEDIMENTO CULTURA DE BACTÉRIAS <i>E. coli</i> .....	58
8.4 PROCEDIMENTO FOTODESINFECÇÃO .....	59
9 RESULTADOS .....	61
9.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO TiO <sub>2</sub> .....	61
9.2 ENSAIOS EXPLORATÓRIOS <i>E. coli</i> .....	66
9.3 ENSAIOS EXPLORATÓRIOS ÁGUA DE ENXÁGUE .....	69
9.4 ENSAIOS PADRONIZADOS <i>E. coli</i> .....	71
9.5 ENSAIOS PADRONIZADOS ÁGUA DE ENXÁGUE .....	73
9.5.1 Ensaios externos com água de enxágue .....	75
9.6 TOXICIDADE <i>E. coli</i> .....	77
9.7 TOXICIDADE BACTÉRIAS ÁGUA DE ENXÁGUE .....	79
10 ANÁLISE E DISCUSSÃO .....	81
10.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO TiO <sub>2</sub> .....	81
10.2 ENSAIOS EXPLORATÓRIOS <i>E. coli</i> .....	83
10.3 ENSAIOS EXPLORATÓRIOS ÁGUA DE ENXÁGUE .....	86
10.4 ENSAIOS PADRONIZADOS <i>E. coli</i> .....	92
10.5 ENSAIOS PADRONIZADOS ÁGUA DE ENXÁGUE .....	100

10.5.1 Ensaio externo com água de enxágue .....	108
10.6 TOXICIDADE E. coli .....	112
10.7 TOXICIDADE BACTÉRIAS ÁGUA DE ENXÁGUE .....	115
11 CONCLUSÕES .....	118
REFERÊNCIAS	

## 1 INTRODUÇÃO

A vida na terra é totalmente dependente da disponibilidade de recursos hídricos, porém nos últimos séculos com o uso excessivo desses recursos nas atividades humanas (uso agrícola, consumo humano e processos industriais) foi observado o crescente aumento da poluição das águas se tornando uma questão cada vez mais relevante. A qualidade e quantidade da água que é consumida e descartada é um item importante para o equilíbrio do meio ambiente e para a saúde da população (MANAHAM, 2016).

A água coletada para consumo humano e abastecimento deve estar dentro do padrão de qualidade, garantindo ao consumidor final uma água segura e boa qualidade, para que não seja potencialmente danosa para a saúde pública. Sabe-se que os recursos hídricos podem receber uma variedade de poluentes residenciais, agrícolas e industriais, e, juntamente com resíduos das atividades humanas em geral, apresentam microrganismos patogênicos que, segundo Mesones *et. al* (2020), conforme o crescimento da matéria orgânica presente na água, podem proliferar e aumentar a contaminação das águas superficiais. O tratamento da água não potável em potável é importante e necessário para que se evite o contato por ingestão com patógenos que causam doenças de veiculação hídrica, e que, infelizmente, tem ceifado a vida da população mais vulnerável e sem acesso ao sistema de saúde (MANAHAM, 2016).

O Marco Legal do Saneamento Básico (Lei Nº 14.026) (BRASIL, 2020) demanda que 99% dos cidadãos brasileiros devem ter acesso à água potável até 2033, assim, os governos municipais, estaduais e federal devem unir forças para oferecer à população melhores condições de vida e dignidade, possibilitando o acesso a água devidamente tratada, segura e de qualidade incluindo também a universalização do sistema de esgotamento sanitário. Esta lei considera que boa parte dos brasileiros residem em regiões rurais e de difícil acesso, com variabilidade econômica, e cita a possibilidade de utilização de métodos alternativos de tratamento de água para que esse objetivo seja alcançado.

Esse recurso da lei somado a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) foram previstos em constituição para assegurar ao cidadão o seu direito à água e à saúde; na PNRH foi instaurado em seu Artigo 2º que um dos deveres do país é “assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos” (BRASIL, 1997). Para que os padrões de qualidade sejam mantidos é necessário que os processos de tratamento de água sejam eficientes e que os órgãos competentes fiscalizem a manutenção do padrão de qualidade da mesma, como é citado na portaria nº 5/17 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017). Neste documento em conjunto com o marco legal do saneamento básico é destacada também que se deve haver estímulo à pesquisa e desenvolvimento, sinalizando de que os procedimentos de tratamento da água sejam constantemente avaliados e otimizados para que se facilite e promova o acesso à água potável, um bem de todos (BRASIL, 2017; BRASIL, 2020).

Em 2016 a Organização das Nações Unidas (ONU), observando as mudanças climáticas e sociais das últimas décadas, estipulou 17 objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS), que fazem parte da Agenda2030 e devem ser cumpridos a fim de atenuar as consequências da vida moderna no planeta Terra (ONU, 2016). Assim os países membros da ONU devem encontrar meios para solucionar problemas de ordem climática, econômica, social e política.

O Brasil tem abundância hídrica, porém em diversos locais não há investimento em saneamento básico. Por isso é importante garantir que águas contaminadas sejam submetidas a processos de tratamento e desinfecção antes do descarte nos recursos hídricos de superfície, os processos devem garantir a remoção de microrganismos patogênicos de forma economicamente viável (CARCARÁ *et al*, 2019).

Além de ser um país rico em recursos hídricos, o Brasil é privilegiado pela sua extensão e incidência solar em todo o seu território durante todo o ano, muito por conta de sua localização, o que faz com que apresente “níveis bastante elevados de irradiação solar e variabilidade mensal muito mais baixa” (BRASIL, 2017). Isso possibilita e promove a utilização da energia solar renovável para otimizar processos de tratamento de água e para gerar energia elétrica.

Diversos estudos têm sido realizados utilizando a energia do sol como fator importante para induzir reações químicas endotérmicas, sem a necessidade do

fornecimento de nenhuma outra fonte de energia para o processo. Um método desenvolvido para o tratamento de águas contaminadas é o de desinfecção por meio da fotodesinfecção com a luz solar, considerando que a luz visível pode causar danos severos no DNA de patógenos; isto pode ser associado à utilização de aditivos químicos que promovem a fotocatalise e por meio da produção de radicais hidroxila causa a inativação de bactérias e fungos, assim como de determinados vírus (SHIMIZU *et al*, 2019). O presente estudo pretende utilizar a luz solar associada a um semicondutor microestruturado (fotocatalise heterogênea) para a realização de desinfecção de efluentes contaminados com agentes patógenos.

## 2 PANORAMA DO SANEAMENTO BÁSICO

### 2.1 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA

O embasamento legal é necessário juntamente com uma motivação social para justificar a existência de um projeto de pesquisa. Revisando as leis brasileiras acerca do tema temos a Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA - 1981), a Constituição Cidadã (1988), a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH - 1997) e o recente Marco Legal do Saneamento Básico (2020), como principais meios de assegurar o acesso e a qualidade da água que é consumida em nosso país (ARAÚJO, 2022).

A Política Nacional do Meio Ambiente, lei 6.938/1981 precede a constituição de 1988, porém foi determinante para que a carta magna tivesse um capítulo dedicado ao meio ambiente. Esta lei segue em vigor e foi criada para impedir, responsabilizar e mediar danos ambientais, visando o desenvolvimento do país com a proteção da qualidade ambiental. Com esta lei foi definido o conceito legal de poluição, que é a degradação da qualidade ambiental de modo que afete a saúde, segurança, bem-estar e biota, ou que afetem condições sanitárias por lançamento de matérias em desacordo com os padrões. Também estabeleceu o Sistema Nacional de Meio Ambiente (SISNAMA), o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente (IBAMA), o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e o Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio) (BRASIL, 1981).

A Constituição Cidadã, promulgada em 1988, foi a primeira do país a dedicar um capítulo ao meio ambiente (título III, capítulo VI), o que permitiu a criação de políticas como a PNRH. O artigo 225 garante que “Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações” (BRASIL, 1988). Em outros trechos da constituição também são citadas competências do estado brasileiro para com o meio ambiente, como por exemplo no artigo 23:

“Art. 23. É competência comum da União, dos Estados, do Distrito Federal e dos Municípios:

VI - proteger o meio ambiente e combater a poluição em qualquer de suas formas;

VII - preservar as florestas, a fauna e a flora;

VIII - fomentar a produção agropecuária e organizar o abastecimento alimentar;

IX - promover programas de construção de moradias e a melhoria das condições habitacionais e de saneamento básico;

XI - registrar, acompanhar e fiscalizar as concessões de direitos de pesquisa e exploração de recursos hídricos e minerais em seus territórios” (BRASIL, 1988).

A lei 9.433/1997 conhecida como Lei das Águas ou Política Nacional De Recursos Hídricos, admite que a água é essencial para a vida mas também é um bem econômico importante para as atividades industriais e para o desenvolvimento como um todo. Dessa forma prevê o enquadramento dos corpos d'água, o plano de recursos hídricos, outorga do direito de uso da água, cobrança pelo uso da água e o sistema de informações de recursos hídricos (BRASIL, 1997).

Em complemento à PNRH, em 2000 foi criada a Agência Nacional de Águas (ANA), lei 9.984/2000, com a finalidade de criar normas para a regulamentação dos serviços de saneamento básico e utilização de recursos hídricos.

A lei 14.026/2020, intitulada Marco Legal do Saneamento Básico é uma ferramenta legal para que estados, municípios e empresas privadas saibam as regras dos serviços que serão oferecidos em relação ao saneamento, entre elas as normas de referência que serão editadas pela Agência Nacional de Águas (ANA). Desde o ano de 2021 essa lei sofreu inúmeras alterações, sendo as mais recentes no ano de 2023. Nesta lei é estipulado o prazo de 2033 para que 99% da população tenha acesso a coleta de esgoto e água tratada (BRASIL, 2020).

Além das principais leis sobre o meio ambiente, tem-se a legislação específica para a potabilidade da água, publicada pelo Ministério da Saúde, a portaria GM/MS nº 888/21. Esta portaria considera a análise da água destinada ao consumo humano e estabelece padrões analíticos, padrões metodológicos de acordo com a legislação mundial, procedimentos de controle e de vigilância. Entre os parâmetros analisados se tem os padrões bacteriológicos e a análise de agroquímicos, substâncias orgânicas e inorgânicas, toxinas e outros. A água que

deve passar pela análise de potabilidade é proveniente do sistema de abastecimento de água, mas também pode vir de fontes de abastecimento alternativas (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2021).

## 2.2 OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Além das leis brasileiras, existem políticas internacionais articuladas pela ONU que visam garantir o cumprimento dos princípios fundamentais dos direitos humanos e desenvolvimento sustentável do planeta, assim como a preservação de recursos naturais que estão cada vez mais escassos.

Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) (figura 1) foram estabelecidos com a finalidade de unificar esforços sociais, científicos, ambientais e políticos de países associados à ONU para um desenvolvimento mais justo e sustentável, preservando ao máximo os recursos naturais que ainda nos restam e garantindo a dignidade humana.

Figura 1 - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável



Fonte: Adaptado de ONU, 2016.

O estresse hídrico é uma realidade cada vez mais presente na Terra, pois com as mudanças climáticas que estão ocorrendo, a segurança hídrica está sendo comprometida, isso muito tem relação com quase todos os ODS definidos.

Dentre as metas para a água, a ONU estabelece que até 2030 os países devem buscar a universalização da água e saneamento básico, influenciando diretamente o nível de higiene adequado para se evitar a proliferação de doenças; reduzir lançamentos de poluentes em corpos hídricos; aumentar a reciclagem da água e usar de maneira mais eficiente; restabelecer ecossistemas degradados e diretamente ligados com a água; e por fim deve-se realizar investimentos em tecnologias de tratamento e reuso (ONU, 2022).

A nível mundial, foi publicado no presente ano de 2023 um relatório da Organização das Nações Unidas para Educação, Ciência e Cultura (UNESCO) com o panorama atual do saneamento básico, indicando que ao menos 46% da população mundial tem pouco ou nenhum acesso a serviços confiáveis de abastecimento de água, coleta de esgoto e outros serviços complementares. Ou seja, entre 3,6 bilhões de pessoas, 2 bilhões não possuem nenhum tipo de acesso ao serviço e 1,6 bilhões têm acesso a um serviço precário (ONU, 2023). O gerenciamento e fornecimento da água pode melhorar com projetos que considerem as adversidades de diversas regiões do mundo que possuem limitação de infraestrutura, unindo assim o desenvolvimento científico e a garantia do acesso à água potável. Esse documento indica em quais regiões mais se necessita investimento nessa área que é tão essencial para o desenvolvimento de qualquer país e também faz uma projeção de como será o acesso à água potável e serviços de saneamento ao longo dos próximos 20 anos, período em que se notará um grande aumento de escassez hídrica (ONU, 2023).

No Brasil foram investidos US\$191.300.000,00 destinados a governos estaduais, ministérios e organizações não governamentais para custear estudos e permitir avanços nessas áreas, até o ano de 2022 eram 11 projetos sendo implementados em diferentes estados, visando a melhoria do acesso à água (ONU, 2023).

Os objetivos “3 - Saúde e bem-estar”, “6 - Água potável e saneamento”, “11 - Cidades e comunidades sustentáveis” e “14 - Vida na água” entram em acordo com o intuito deste trabalho que é viabilizar um procedimento de desinfecção de

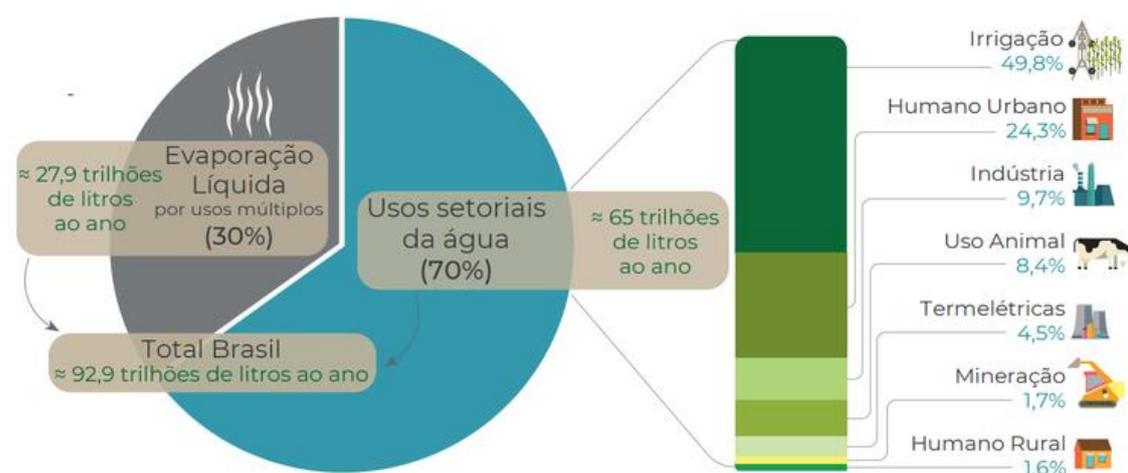
águas com baixo custo a fim de melhorar as condições sanitárias de comunidades com pouco ou nenhum acesso a saneamento básico.

Desenvolver projetos de pesquisas que se alinham a essas metas estabelecidas pelas ODS indica um comprometimento ambiental, social, político e científico.

### 2.3 SANEAMENTO BÁSICO NO BRASIL

O uso da água é bastante amplo, variando principalmente entre abastecimento público, geração de energia, uso em atividades industriais e uso na agropecuária. Como o Brasil é um grande fornecedor de commodities a maior fração do gasto hídrico é com irrigação de lavouras muitas vezes para exportação, configurando a exportação de água, “água virtual” (figura 2). Por volta de 93 trilhões de litros de água são consumidos todos os anos, e isso depende principalmente de questões sazonais e da disponibilidade de abastecimento dos principais corpos hídricos utilizados para o abastecimento (BRASIL, Agência Nacional de Águas, 2020).

Figura 2 – Consumo de água no Brasil em 2019



Fonte: Brasil, 2020.

O cenário do saneamento básico no Brasil mais recente foi publicado no ano de 2022 pelo Instituto Trata Brasil a partir da compilação das informações do

Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS). Os indicadores nacionais do saneamento mostram que em 2021 cerca de 15,8% da população não possuía acesso à água, representando um pouco mais de 33 milhões de pessoas e 92,8 milhões de brasileiros não têm acesso a coleta de esgoto, o que é um sinal preocupante pois esse número se refere a 44,2% da nossa população (INSTITUTO TRATA BRASIL, 2023).

Há uma grande diferença quando se trata deste assunto dentro do território nacional. Se em grandes centros urbanos há uma lacuna no quesito esgotamento sanitário e distribuição de água tratada, em regiões com menor infraestrutura o déficit é ainda maior, e isso justifica o grande número de cidadãos sem acesso a saneamento básico. Tendo em vista que há regiões como sul e sudeste onde são as mais beneficiadas com tal serviço, tendo Ribeirão Preto no estado de São Paulo, como uma cidade exemplo, onde 100% da população tem acesso a água potável e 80% ao serviço de saneamento básico. Em contrapartida o Norte e o Nordeste do país são as regiões com maior escassez desses serviços, um exemplo desta amostra é Macapá, tendo a pior avaliação, sendo que o acesso a água é de 80% da população, a coleta de esgoto atinge por volta de 30% e mesmo assim somente 18% desse esgoto é tratado. Tais dados foram retirados do ranking realizado pelo instituto Trata Brasil com base nos indicadores de 2021 do SNIS. Cidades bem colocadas no ranking, como São Paulo, não fogem necessariamente a regra, pois há regiões onde o esgoto ainda é despejado incorretamente (TRATA BRASIL, 2021 *apud* JORNAL NACIONAL, 2023).

A qualidade da água consumida é determinada pela Portaria nº 888/21 em conjunto com as resoluções do CONAMA 430/2011, 396/2008 e 357/2005, e deve ser cumprida pelas estações de tratamento integrantes dos sistemas de distribuição. As etapas de tratamento de água envolvem remoção de poluentes e partículas em suspensão, uniformização das características visuais e sensoriais, e por fim desinfecção. Os parâmetros de potabilidade que devem ser avaliados com frequência pelas concessionárias são: caracterização físico-química, turbidez, cor, cloro residual livre, coliformes totais, *Escherichia coli*, bactérias heterotróficas (BRASIL, 2021).

## 2.4 DOENÇAS DE VEICULAÇÃO HÍDRICA

Dados de 2021 indicam que 49,8% do esgoto gerado no Brasil não passa por tratamento, a destinação irregular do esgoto é uma das principais causas de doenças e populações expostas a fontes de águas inseguras (INSTITUTO TRATA BRASIL, 2023). Muitas vezes o ambiente em que uma pessoa vive determina que ela esteja mais propensa a se infectar com doenças transmitidas pela água; pouco poder aquisitivo somado a pouca higiene e baixa nutrição, cria um cenário favorável a essas infecções oportunas. “Muitos fatores ambientais do hospedeiro humano são bastante óbvios, alimentação e habitação precárias contribuem para maior incidência de doenças” (PELCZAR, 2009).

As doenças de veiculação hídrica estão relacionadas à bactérias, fungos, protozoários, e geralmente são comuns em locais que não se tem o saneamento básico adequado. Essas infecções somente são transmitidas por águas que foram contaminadas com matéria fecal, portanto os patógenos em questão podem vir de animais ou de seres humanos (PELCZAR, 2009).

Dentre as doenças mais reportadas em nosso país frutos de contaminação por água, temos: amebíase, giardíase, gastroenterite, febre tifoide e paratifoide, hepatite infecciosa (Hepatite A e E), poliomielite, leptospirose e cólera (INSTITUTO TRATA BRASIL 2021). Como a água não tratada é um veículo de microrganismos patogênicos a análise bacteriológica se tornou algo essencial para que a água seja considerada potável.

Geralmente ao se infectar por um desses patógenos os sintomas mais comuns estão relacionados com o trato gastrointestinal: náusea, vômito, dor abdominal, diarreia, falta de apetite, desidratação e febre. Dependendo do caso, se for uma doença grave ou se o quadro se desenvolver por falta de atendimento médico, a infecção pode levar à morte (BRASÍLIA, 2023).

Segundo dados da ONU (2020) ao redor do mundo “todos os dias, mais de 800 crianças morrem de doenças como diarreia e outras infecções causadas por falta de saneamento e água contaminada”. No Brasil, no ano de 2021, segundo os dados do DATASUS, foram 128.912 internações relacionadas às doenças de veiculação hídrica, e o número de óbitos registrado foi 1.493 (INSTITUTO TRATA BRASIL, 2023). Esse cenário mostra o quão grave podem ser essas infecções que são preveníveis.

A segurança microbiológica é determinante para a saúde pública, pois mesmo que os patógenos que contaminam a água estejam em pequena quantidade ainda sim podem infectar. Por essa razão a etapa de desinfecção é tão importante e deve sempre ser aprimorada para evitar proliferação de microrganismos indesejados. Os indicadores importantes para a potabilidade da água são o grupo de bactérias coliformes e os coliformes fecais, que inclui a *E. coli*. Após o tratamento de água os testes referentes a esses grupos devem dar negativos, ou então a água não pode ser consumida (MADIGAN *et al*, 2016).

No Brasil, Estados Unidos da América e na União Europeia a *E. coli* é vista como indicador microbiológico para água e para alimentos, pois é uma bactéria bastante comum que indica contaminação fecal; o padrão estipulado no Brasil é que a cada 100 mL nenhuma bactéria deve ser detectada. Consumir água com a presença dessa espécie está intimamente atrelada a sintomas infecções gastrointestinais (XAVIER; QUADROS; SILVA, 2022).

### 3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A fotocatalise se estabeleceu ao longo das últimas décadas por se mostrar uma tecnologia segura para degradação de poluentes e desinfecção, e isso se deve aos Processos Oxidativos Avançados (POAs) que utilizam principalmente os radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ), agente altamente reativo e oxidante. A formação desse e de outros radicais ocorre em técnicas de fotocatalise homogênea e heterogênea (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). A validade dessas técnicas já foi amplamente estudada: “entre estes, pode-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) e semicondutores como dióxido de titânio (fotocatalise heterogênea)” (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Tabela 1 - Principais processos oxidativos avançados

Processos Homogêneos	Processos Heterogêneos
Eletro-fenton	Oxidação Fenton
Ozonização	Oxidação Foto-fenton
Oxidação avançada úmida (WAO)	Fotocatalise solar
Ozonização em meio alcalino	Peroxidação Combinada com UV
Irradiação Ultravioleta	Fotólise

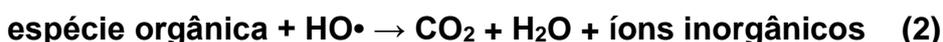
Fonte: Adaptado de Suib, 2013; Shah, 2020.

As principais características que fazem com que os processos oxidativos avançados sejam tão indicados para a decomposição de poluentes orgânicos, hormônios, toxinas e microrganismos patogênicos (que são parte da matéria orgânica presente em corpos hídricos) é o fato de que superam a eficiência de métodos de tratamento de água já estabelecidos que somente removem partículas suspensas ou que geram como subproduto moléculas tóxicas como organoclorados. POAs que ocorrem a temperatura e pressão ambiente, são

reações rápidas e sem seletividade (o que aumenta o alcance) e causam a destruição da matéria orgânica a nível molecular (GIL; GALEANO; VICENTE, 2019).

A inativação de microrganismos pelo estresse oxidativo que rompe as ligações de macromoléculas de sua superfície, ocorre pela quebra de ligações químicas por meio de transferência de elétrons, redução de ligações duplas, abstração de hidrogênios, e quebra de anéis aromáticos. A partir desses mecanismos os radicais livres acabam criando um estresse oxidativo que promove o rompimento das ligações das macromoléculas presentes na superfície dos microrganismos até a completa inativação (KHATAEE e MANSOORI, 2012).

No procedimento em estudo será realizada a fotocatalise heterogênea, onde o semiconductor sólido será excitado pela radiação solar, e quando em meio aquoso esse evento produz radicais hidroxila (Eq 1). O radical HO• é a principal espécie gerada durante a oxidação da água, é altamente oxidante e promove a degradação de moléculas orgânicas podendo alcançar a completa mineralização, tendo como produto o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (Eq 2) (SHAH, 2020).



### 3.1 LUZ SOLAR

O Sol é uma fonte de energia teoricamente inesgotável, sendo responsável por fornecer energia necessária para a vida e os processos naturais importantes para o funcionamento do planeta Terra. Mesmo que ocorram variações da captação da energia solar por conta da sazonalidade e meteorologia, esse recurso é muito importante para o estabelecimento de tecnologias sustentáveis (MARTINS; PEREIRA, 2020).

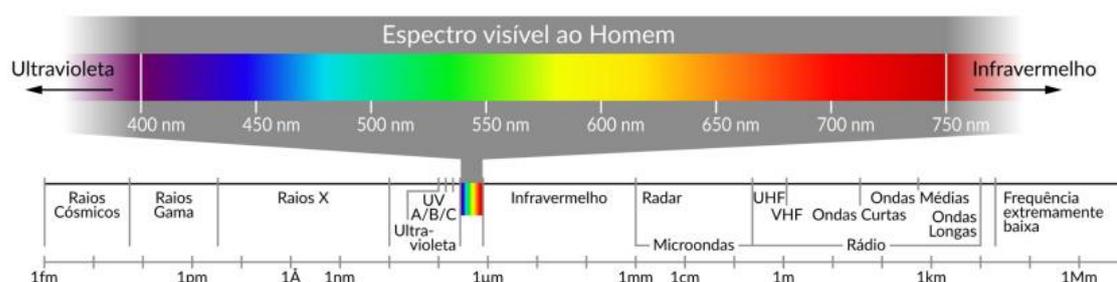
A demanda pela utilização de energias renováveis se consolida a cada ano à medida que se observam as mudanças climáticas se intensificando. Como citado no Atlas Brasileiro de Energia Solar “uma das questões fundamentais para o desenvolvimento sustentável está na inovação e desenvolvimento de tecnologias

de conversão e aproveitamento de recursos energéticos naturais” (BRASIL, 2017); nesse caso a luz solar quando transformada em formas de energia que o ser humano pode manipular envolve processos que não emitem gases poluentes, e conseqüentemente não provocam aquecimento global.

O Brasil é um país que possui grande extensão territorial e localização privilegiada em relação à incidência solar, com a sua irradiação global horizontal média anual por volta de 5,15 KWh/m<sup>2</sup> (BRASIL, 2017). Por conta desse potencial brasileiro a aplicação da energia solar em processos de fotocatalise se mostra importante para o desenvolvimento de tecnologias a partir dessa técnica.

A luz solar que incide no planeta Terra corresponde a uma pequena faixa do espectro eletromagnético, composta pela luz visível que vai de 400 nm (nanômetros) até 700 nm (10<sup>-9</sup> metros) e se divide em cores que vão do violeta ao vermelho identificadas pelo olho humano; a mistura de todos esses comprimentos de onda é a chamada luz branca. Além disso, as radiações Ultravioleta (UV) (de 100 nm a 400 nm) e infravermelha (de 700 nm até 10<sup>6</sup> nm) também fazem parte da radiação solar, sendo as mesmas nocivas e não identificadas pelo olho humano (figura 3). Todos os tipos de radiação citados anteriormente têm sua importância para a manutenção do equilíbrio do meio ambiente (YAMASOE; CORRÊA, 2016).

Figura 3 - Espectro eletromagnético



Fonte: BRASIL, 2017

A radiação eletromagnética é composta de partículas elementares carregadas de energia, os fótons. De acordo com a frequência da radiação correspondente à faixa infravermelha, luz visível ou UV, o fóton vai apresentar uma energia diferente ( $E=hf$  - onde  $f$  é frequência e  $h$ , a constante de Planck). Quando o fóton colide com alguma molécula ele pode transferir energia ao ser absorvido;

dessa forma que ocorrem reações químicas que envolvem a interação com a luz (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018)

A fotocatalise heterogênea utiliza a luz visível e radiação UV para a ativação de um semicondutor sólido. Assim a luz solar pode ser uma excelente fonte de energia, fornecendo fótons para que as reações dos POAs ocorram, contribuindo para a mineralização de poluentes persistentes ou até mesmo a inativação bacteriana (BORGES *et. al*, 2016).

### 3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O primeiro estudo sobre fotocatalise heterogênea foi publicado na revista Nature em 1972 por Akira Fujishima e Kenichi Honda quando conseguiram realizar a fotólise eletroquímica da água com um eletrodo de semicondutor, no caso  $\text{TiO}_2$  que foi irradiado com uma lâmpada de xenônio; ao obter como resultado a quebra das moléculas da água essa pesquisa trouxe as atenções para as possibilidades de aplicação da fotocatalise (FUJISHIMA; HONDA, 1972).

Com o avanço da atividade industrial ao longo do século XX e a constante liberação de poluentes no meio ambiente, o meio científico verificou a necessidade de desenvolver métodos para a degradação de moléculas orgânicas que fossem energeticamente viáveis e que tivesse produtos atóxicos; no início dos anos 80 a fotocatalise heterogênea foi estudada com o objetivo de descontaminação, por meio da mineralização de clorofórmio e tricloroetileno, promovida pelo  $\text{TiO}_2$ , produzindo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

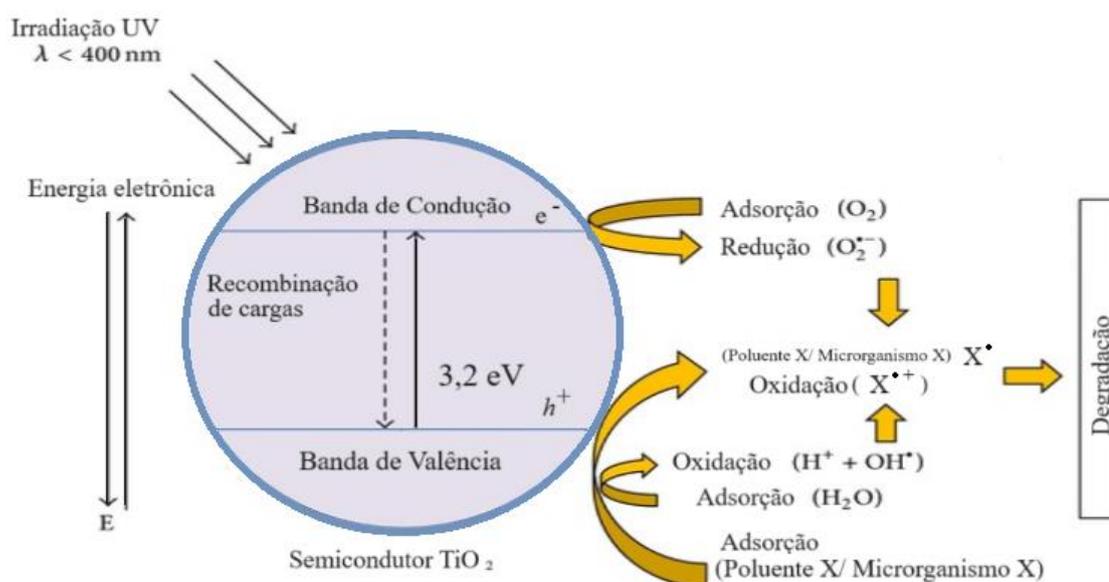
Mesmo depois de 50 anos de estudos em torno da fotocatalise heterogênea, esse assunto se mantém relevante pois o campo de atuação desse processo é extenso e a gama de semicondutores desenvolvidos também. A técnica é vantajosa pois possui baixo custo, boa eficiência e versatilidade; também não se limita apenas a degradação de moléculas orgânicas poluentes, mas também pode ser usada para a inativar microrganismos patogênicos (BORGES *et. al*, 2016).

Para a fotocatalise ocorrer primeiro é necessário a escolha de um semicondutor que seja inerte e de baixa toxicidade. Materiais semicondutores possuem bandas de energia bem definidas e entre elas existem vãos ou *gaps* de energia (*band gap*), que são regiões proibidas para a ocorrência de elétrons; para

que um elétron passe de sua camada para uma camada mais externa é necessário que ele receba uma energia potencial específica. Em semicondutores existem as bandas de valência e bandas de condução, separadas por um *band gap*, sendo que essas bandas de condução são camadas mais externas de maior energia onde se encontram eventuais elétrons livres (figura 4). Quando ocorre a sua irradiação com luz visível ou radiação UV, ao receber fótons com a energia de band gap, os elétrons de valência se tornam livres e passam a circular pela rede cristalina; esse fenômeno gera lacunas na camada de valência que podem ser ocupadas por outros elétrons que estejam na proximidade (NOGUEIRA; JARDIM, 1998. ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018.).

Materiais isolantes possuem grandes valores para band gap impedindo que os elétrons atinjam a banda de condução; já os materiais condutores não possuem band gap entre a banda de valência e banda de condução. Os semicondutores possuem condutividade intermediária e a distância entre a banda de valência e banda de condução é relativamente pequena, portanto, com fornecimento de energia é possível que essa mobilidade de elétrons ocorra, pois o valor da energia de band gap é baixo, sendo inferior a 4 eV (BACCARO; GUTZ, 2017).

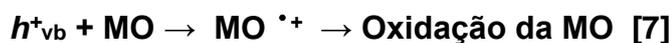
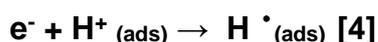
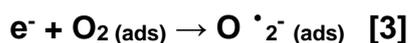
Figura 4 - Band gap e o principal processo fotocatalítico no  $\text{TiO}_2$



Fonte: Adaptado de HAIDER, JAMEEL, AL-HUSSAINI, 2019.

A lacuna é chamada de  $h^+$  e é muito importante para o mecanismo da fotocatalise pois é altamente oxidante. Em meio aquoso essas lacunas são responsáveis pelo surgimento dos radicais hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ) que ocasionam a mineralização das moléculas orgânicas ou inativação de microrganismos (ZHANG; TIAN; WANG; XING; LEI, 2018).

Como descrito na imagem anterior, a lacuna  $h^+$  é positiva e ao interagir com a água forma radical hidroxila na superfície do semicondutor (Eq. 5), posteriormente ele ataca a matéria orgânica (MO) que pode ser de um poluente ou de um microrganismo, desde que esteja próximo. Já o  $e^-$  da banda de condução é negativo suficiente para que ocorra a redução do oxigênio presente em meio reacional, formando radical peróxido. As equações correspondentes a essas etapas estão descritas abaixo (KHATAEE; MANSOORI, 2012).



O fotocatalisador mais estudado é o  $\text{TiO}_2$  por suas características, versatilidade, aplicabilidade e baixo custo.

## 4 DIÓXIDO DE TITÂNIO

A substância é formada pelo titânio que é um metal de transição e oxigênio que é um ametal.

O titânio foi descoberto em 1791 na Inglaterra por William Gregor e Martin Heinrich Klaproth na forma de  $TiO_2$ , e é o 10º em abundância na crosta terrestre. Suas principais características são: massa atômica 47,867u, ponto de fusão 1667°C, ponto de ebulição 3287°C, sólido em condições normais de temperatura e pressão (CNTP) e seu principal estado de oxidação é  $Ti^{4+}$  (MERCK, 2023).

Este elemento comum, segundo o Projeto Temático em Rochas e Minerais Industriais, pode ser encontrado como composição dos minerais “ilmenita, rutilo, brookita, titanita, anatásio, perovskita e esfeno (...) a ilmenita e o rutilo são os dois principais minerais de titânio” (BRASIL, 2022).

O oxigênio é um elemento que foi descoberto na Suécia e Inglaterra pelos químicos Carl Wilhelm Scheele e Joseph Priestley respectivamente, por volta do ano 1774; sua abundância no planeta Terra é enorme, ocupando a primeira posição na crosta terrestre e fazendo parte de 49% da composição do manto. Suas principais características são: massa atômica 15,999u, ponto de fusão -218,4°C, ponto de ebulição -182,96°C. é um gás em CNTP, seu principal estado de oxidação é  $O^{2-}$  (MERCK, 2023).

O titânio possui alta reatividade com o oxigênio, por esse motivo forma o  $TiO_2$ , um óxido muito estável, sendo assim este é o principal composto formado pelo metal. Quando o  $TiO_2$  é encontrado na natureza ele se apresenta como o mineral rutilo, porém é comum que tenha muitas impurezas agregadas, o que faz necessário que esse minério passe por processos químicos para a obtenção do  $TiO_2$  puro (LEE, 1999).

O  $TiO_2$  é extraído dos minérios Ilmenita, Rutilo, Anatase e Leucoxênio e a sua produção industrial se iniciou no final da década 1910 na Noruega, Estados Unidos e Alemanha, principalmente para utilização como pigmento; a partir disso o óxido se consolidou como o principal pigmento branco utilizado na indústria mundialmente (KHATAEE; MANSOORI, 2012).

As principais informações sobre este composto são:

- Alto ponto de fusão e ebulição;
- Natureza fotocatalítica;
- Absorve e reflete radiação UV;
- Estabilidade química;
- Coloração branca;
- Baixa toxicidade;
- Insolúvel em água
- Grande aplicabilidade nas mais diversas áreas (KHATAEE; MANSOORI, 2012).

O  $\text{TiO}_2$  tem diferentes estruturas cristalinas que surpreendentemente não apresentam ligações iônicas e sim ligações covalentes (LEE, 1999); três formas são mais comuns entre elas o rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e bruquita (ortorrômbico). Também existem estruturas polimórficas, e cada estrutura vai influenciar na sua estabilidade e nas suas propriedades semicondutoras (D'ALESSIO, 2013).

Os minerais que contém óxido de titânio suficiente para exploração econômica são: ilmenita, leucoxênio, rutilo, o anatásio e perovskita. A ilmenita ( $\text{FeTiO}_2$ ) é o mineral de titânio mais comum, com aspecto diferente do que se espera pois apresenta a cor preta. O leucoxênio tem boa porcentagem do óxido e é tido como um rutilo ou anatásio em granulometria muito fina (pó), ou mistura dos dois com material amorfo. O rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) é um mineral que ocorre em pouca quantidade, pode ser observado a cor vermelha, chegando até o castanho. O anatásio ( $\text{TiO}_2$ ) é um mineral que por muitos anos foi obtido somente por meio de processos químicos, até que se descobriu jazidas do mesmo, inclusive foram encontradas ocorrências significantes no Brasil. A perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) é um mineral encontrado usualmente nas rochas metamórficas (SANTOS, 2010).

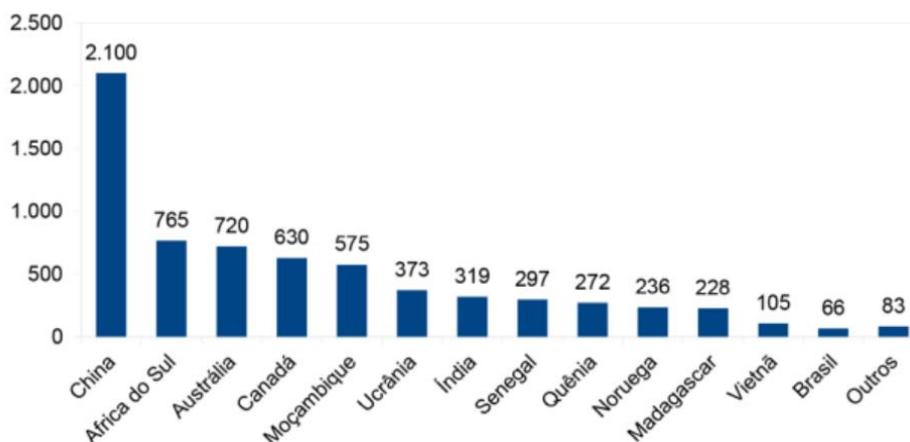
#### 4.1 RESERVAS NO BRASIL

As maiores reservas de minérios de titânio no geral se encontram nos respectivos países: Austrália, Canadá, China, Finlândia, Japão, Noruega, Rússia, Arábia Saudita, Serra Leoa, África do Sul, Tanzânia, Ucrânia e Senegal. O Brasil é um produtor de médio porte, porém somente abastece seu mercado interno (GAMBOGI, 2022)

Ao todo, os dados sobre a produção brasileira de titânio são escassos, as informações mais recentes e completas datam de 2018 e ilustram que a exploração de Ilmenita, Leucoxênio e Rutilo foram de 112.000 toneladas, sendo que o conteúdo de  $TiO_2$  extraído foi 66.000 toneladas (figura 5). A principal mina do país fica na cidade de Mataraca no estado da Paraíba (FONG-SAM, 2022).

Paraíba, Goiás, Minas Gerais, Rio de Janeiro, Pará e Paraná são os estados brasileiros prospectados, porém atualmente somente Paraíba e Goiás possuem minas em atividade; a maior parte do titânio extraído no país é direcionado a fabricação de  $TiO_2$  (SANTOS, 2010).

Figura 5 - Produção 2018 em 1000 ton. - Concentrado de Ilmenita



Fonte: Sumário Mineral 2018, *apud* Brasil, 2022.

O óxido é basicamente direcionado a duas áreas, pigmentos e metalurgia. Estima-se que 90% de todo  $TiO_2$  produzido seja direcionado ao uso como pigmento branco. Os principais minérios explorados são a ilmenita e o rutilo, os mais abundantes e com boa porcentagem do composto (BRASIL, 2022).

O “dióxido de titânio é amplamente utilizado nas indústrias de plástico, papel, tinta, borracha, tintas para impressão, cosméticos, produtos farmacêuticos, etc” (BRASIL, 2008), se consolidando como um importante aditivo químico. Além disso, nas últimas décadas, estudos da atividade catalítica do  $\text{TiO}_2$  foram desenvolvidos com resultados promissores. Este composto é um dos mais difundidos em procedimentos de desinfecção, porque quando em processo fotocatalítico o  $\text{TiO}_2$  promove sítios oxidantes e redutores em sua superfície, facilitando o surgimento de radicais como  $\text{HO}\cdot$  e  $\text{H}\cdot$  com bastante eficiência (MESONES et al, 2020).

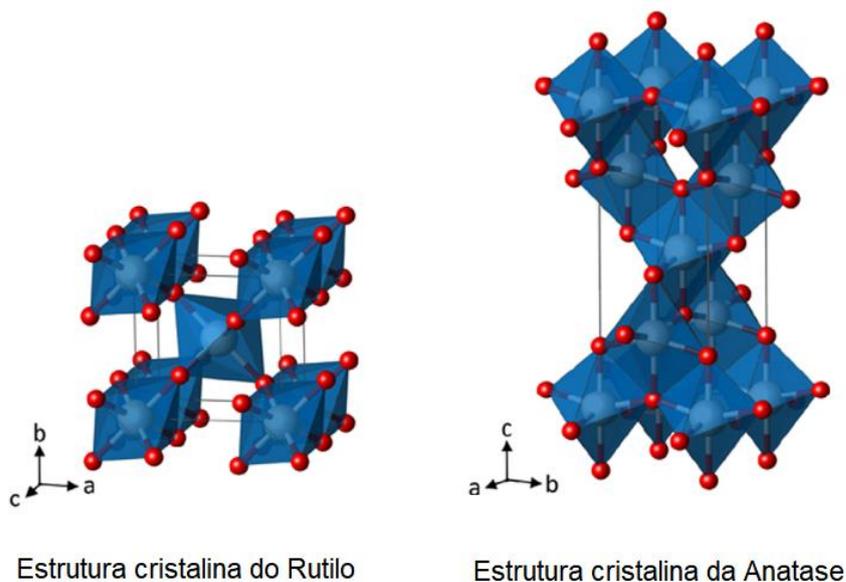
#### 4.2 HISTÓRICO COMO FOTOCATALISADOR

O semicondutor escolhido para a fotocatalise heterogênea é o dióxido de titânio. Este composto tem sido muito utilizado como fotocatalisador devido à baixa toxicidade para os organismos vivos e quando em processos fotocatalíticos promove sítios oxidantes e redutores em sua superfície, facilitando o surgimento de radicais como  $\text{HO}\cdot$  com bastante eficiência (MESONES *et al*, 2020).

Desde a década de 80 do século XX nota-se a capacidade do dióxido de titânio ser empregado em fotodesinfecção, pois sua reatividade perante a luz solar promove a mineralização da bactéria e dos compostos orgânicos produzindo espécies menos nocivas ao ser humano em comparação com os processos de desinfecção tradicionais como a cloração (COLEMAN *et al*, 2005).

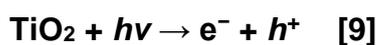
O efeito antimicrobiano do  $\text{TiO}_2$  já foi testado com bactérias, vírus, algas e fungos. A irradiação do semicondutor produz radicais e outras espécies oxigenadas reativas que inativam esses microrganismos por meio de ataques em suas membranas facilitando o ataque intracelular; além disso as principais reações estudadas sobre a inativação são a peroxidação lipídica, a foto oxidação da coenzima A e a inibição da respiração (HAIDER; JAMEEL; AL-HUSSAINI, 2019).

O  $\text{TiO}_2$  se apresenta em três principais estruturas cristalinas diferentes: Anatase, Rutilo e Bruquita. As duas primeiras (figura 6) apresentam atividade fotocatalítica, sendo a anatase a mais promissora, oferecendo maior energia de mudança de banda (band gap) (3,2 eV), absorvendo a radiação visível e UVA (LAN *et al*, 2013).

Figura 6 - Estruturas do TiO<sub>2</sub> com atividade fotovoltaica

Fonte: adaptado de LAN *et al*, 2013.

Essa estrutura faz com que o semicondutor, quando exposto à luz solar, absorva fótons ( $h\nu$ ) com energia superior à energia de band-gap, promovendo um elétron da banda de valência para a banda de condução; uma lacuna ( $h^+$ ) é formada na banda de valência e ela pode se recombinar com um novo elétron, interagindo com a água adsorvida na superfície do dióxido de titânio e assim formando os radicais (D`ALESIO, 2013). Esse fenômeno pode ser observado pela equação 9.



Para garantir que o TiO<sub>2</sub> apresente a estrutura desejada em maior quantidade é realizado um processo de síntese com aditivos estruturantes como leveduras, fibras, diatomito, e no caso do presente trabalho biocarvão (KHATAEE e MANSOORI, 2012).

## 5 BIOCÁRVÃO

O  $\text{TiO}_2$  a ser utilizado deve apresentar estrutura estável e elevada área superficial. Estas características são obtidas por meio da síntese com *biotemplate*, também conhecido como agente biomoldante. Os *biotemplates* são estruturas orgânicas existentes na natureza que podem ser utilizadas como molde para a estruturação de materiais inorgânicos, sendo que essa técnica é bastante utilizada para o desenvolvimento de nanomateriais. Estudos sobre a síntese do dióxido de titânio, percebeu-se que a presença do biotemplate aumenta significativamente a área superficial, fazendo com que esse fotocatalisador seja mais reativo e melhorando a eficiência do processo em questão. O Biocárvão é um material bastante comum e com boas propriedades para a utilização como biotemplate.

### 5.1 CARACTERÍSTICAS DO BIOCÁRVÃO

Biocárvão é um material feito a partir da queima de biomassa em um processo chamado pirólise, onde ocorre a degradação térmica em ambiente com pouco ou nenhum oxigênio; após a degradação da biomassa se tem 3 produtos: produto gasoso, bio-óleo e carvão-vegetal/biocárvão. O que vai determinar se o produto sólido é carvão vegetal ou biocárvão é a sua aplicação, podendo ser direcionado a geração de energia e ao beneficiamento do solo e água, respectivamente (TRIZZI *et al*, 2018).

No geral o biocárvão é majoritariamente composto de carbono, sua estrutura é heterogênea formado por várias funções orgânicas e possui uma grande presença de compostos aromáticos. Durante a degradação térmica para sua formação, ocorre um rearranjo dos carbonos remanescentes e com a secagem a porosidade aumenta bastante, também aumentando a área superficial. Essas características são essenciais para que consiga adsorver compostos orgânicos apolares e confere facilidade de troca de cargas (TRIZZI *et al*, 2018).

A pirólise pode ter diversas variáveis resultando em produtos com finalidades distintas. As condições que podem ser alteradas são: temperatura, tempo, tipo de forno, presença de oxigênio. A pirólise lenta é o procedimento mais utilizado para

a produção de biocarvão, e pode levar de horas até mesmo dias dependendo da quantidade de madeira selecionada; a rampa de aquecimento é lenta e a degradação ocorre a baixas temperaturas (em comparação com outras modalidades de pirólise) para que a evaporação da parte úmida aconteça uniformemente, preservando a parte sólida que contém maior potencial energético (ANATER, 2022).

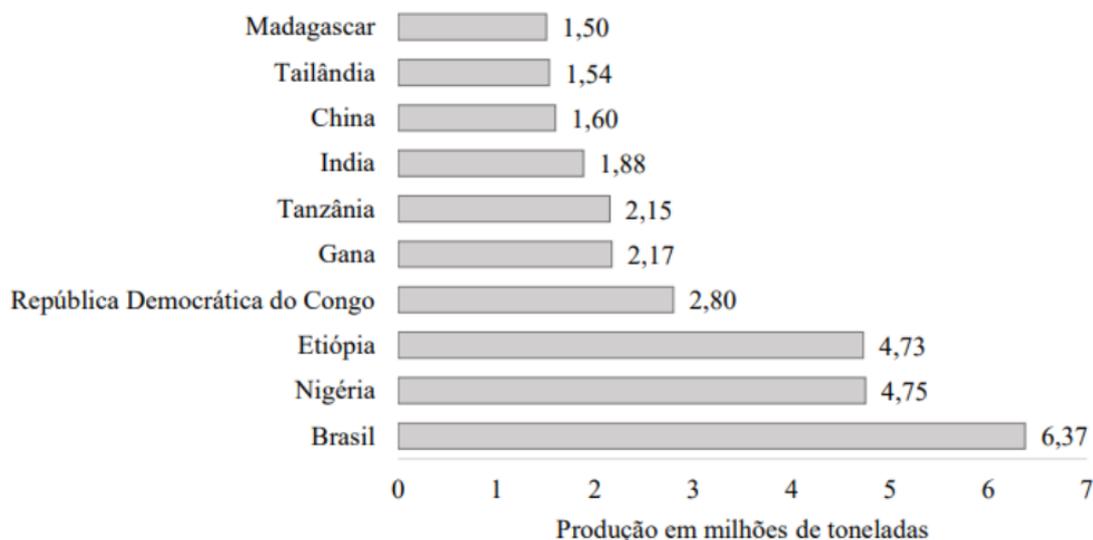
Tabela 2 - Principais tipos de pirólise para biocarvão

Tipo de Pirólise	Temperatura	Biocarvão
Lenta	250 - 750°C	35%
Intermediária	320 - 500°C	20%
Rápida	400 - 750°C	12%

Fonte: Trazzi *et al*, 2018.

O Brasil é líder mundial na produção de biocarvão/carvão vegetal (figura 7) e é autossuficiente. As principais aplicações são: combustível para as usinas termelétricas, agente redutor na indústria siderúrgica, uso residencial para a cocção, indústria química e farmacêutica, agricultura, também é utilizado, porém em uma quantidade muito inferior (ANATER, 2022).

Figura 7 - Maiores produtores de carvão vegetal do mundo em 2020



Fonte: Anater, 2022.

### 5.1.1 Biocarvão selecionado para o estudo

A prática de plantar florestas para realizar a sua exploração controlada se chama silvicultura e o território brasileiro dedicado a essa atividade chega a 9,5 milhões de hectares segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). O biocarvão é um produto da silvicultura, proveniente principalmente do eucalipto (RIO DE JANEIRO, 2023).

Segundo a Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura publicada em 2023, o sudeste se destaca por sua plantação de eucalipto, representando 77% do total das áreas de silvicultura. O eucalipto é muito utilizado para a produção de papel, celulose, carvão vegetal e madeira em tora. Minas Gerais por ser o estado com maior produção de produtos da silvicultura também é o maior produtor de carvão vegetal com 87,7% do total (RIO DE JANEIRO, 2023).

Neste estudo, foi utilizado biocarvão proveniente da pirólise do eucalipto plantado e produzido na cidade de Santa Bárbara, estado de Minas Gerais. O eucalipto é plantado apenas para a finalidade de produção de biocarvão/ carvão vegetal e demora 6 anos para ser colhido. O processo de pirólise demora aproximadamente 7 dias, dependendo do clima e da condição da madeira, podendo estar verde, úmida ou seca; disso também depende a temperatura do processo pirolítico, podendo variar entre 300 e 600°C.

Os fornos para pirólise são divididos em três categorias: primitivos, convencionais e metálicos. O biocarvão selecionado para esse estudo foi produzido em um forno convencional, especificamente forno rabo-quente (figura 8). Os fornos desse tipo são cilíndricos, feitos de alvenaria, possuem baixo custo e são muito comuns na produção brasileira em geral. A pirólise num forno desse tipo pode levar de 7 a 12 dias (ANATER, 2022).

Figura 8 - Carvoaria em Santa Bárbara, Minas Gerais.



Fonte: A autora, 2021.

## 5.2 USO DO BIOCÁRVÃO COMO BIOTEMPLATE

A moldagem de materiais a nível molecular foi introduzida no estudo das zeólitas (materiais minerais adsorvedores com propriedades catalíticas), a princípio foram utilizados templates como cristal líquido, nanocristais e surfactantes (SUIB, 2013). As estruturas presentes na natureza nas escalas micro e nano são difíceis de se replicar sinteticamente, por essa razão estratégias químicas foram pensadas para alcançar estruturas complexas utilizando como molde materiais naturais (biotemplate) reduzindo custos e causando menor impacto ambiental. Metodologias de sínteses inorgânicas e orgânicas podem ser adaptadas, de acordo com a finalidade, para que o composto de interesse se organize a nível molecular de acordo com a estrutura do biotemplate seguindo uma geometria que seja complexa e difícil de se obter por vias tradicionais, permitindo uma ampla aplicação (LI, 2010).

As técnicas de síntese estão cada vez mais sofisticadas, produzindo materiais extremamente uniformes e complexos. A partir dessa técnica se desenvolvem filmes, fibras, materiais porosos, esferas, e outras diversas estruturas (LI, 2010). Alguns biotemplates possuem um papel estruturante na natureza, como por exemplo a celulose e o colágeno, que são usados para estruturação de vegetais e estruturação de tecidos animais. No geral, os biotemplates, que são muito diversos, devem ter essa função, funcionando como um molde ou como um arcabouço; suas respectivas superfícies com macromoléculas e funções orgânicas de interesse ajudam na adesão do material de interesse, permitindo a sua nucleação e crescimento (LIU *et al*, 2022).

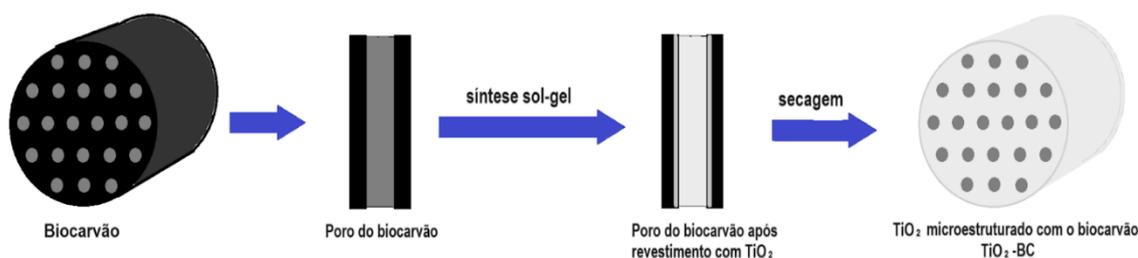
O  $\text{TiO}_2$  é o fotocatalizador mais estudado e dezenas de técnicas já foram desenvolvidas para a sua nano e microestruturação. A diversidade de biotemplates que podem ser aplicados é bastante extensa e controlar a morfologia do microestruturado controla a sua atividade fotocatalítica (SUIB, 2013). Entre as opções de biotemplates que já foram testados durante a síntese de  $\text{TiO}_2$ .

- Materiais carbonados (biomassa após processo de pirólise, incluindo biocarvão);
- Fibras de celulose;
- Açúcares;
- Cascas de vegetais (casca de arroz, pele de tomate, etc);
- Grãos de pólen;
- Casca de ovo;
- Bambú;
- Leveduras;
- Diatomito;
- Peptídeos e proteínas;
- Lã, pêlos de animais em geral, cabelo humano;
- Cinzas;
- Teias de aranha;
- Fios de seda etc.

Materiais de origem animal e vegetal podem ser selecionados, porém a preferência sempre será pelos materiais vegetais por sua abundância e maior sustentabilidade (SUIB, 2013; LI, 2010).

A metodologia consiste em adicionar o biotemplate como precursor estrutural em uma reação de síntese; os compostos de interesse ao entrar em contato com o biotemplate se depositam em sua superfície seguindo uma ordem específica. Após a formação, o produto da reação passa por uma secagem, ou tratamento térmico como calcinação, ou extração com solventes, essa etapa final tem o objetivo de retirar o biotemplate, deixando apenas o material estruturado. Em alguns casos, se for de interesse, o biotemplate permanece no material conferindo um efeito sinérgico ou até agindo como um arcabouço (figura 9) (LI, 2010).

Figura 9 - Síntese do  $\text{TiO}_2$  microestruturado por metodologia sol-gel.



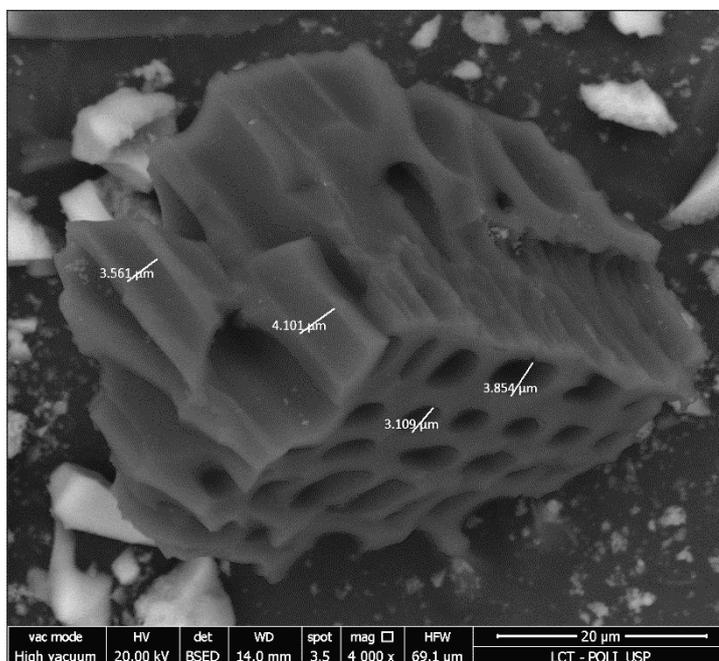
Fonte: A autora, 2023.

A síntese pela metodologia sol-gel é bem-vista como uma técnica eficiente de microestruturação, porém não são todos os biotemplates que são adequados para esse uso, pois a reação somente ocorre com a presença de solventes orgânicos. Portanto o material escolhido para a moldagem deve ter a superfície aniônica adequada e resistência aos solventes escolhidos (LI, 2010).

O biocarvão (biomassa transformada por pirólise) atua como um biotemplate rígido para a obtenção de  $\text{TiO}_2$  na forma anatase (SUIB, 2013). Quando o biocarvão é micronizado apresenta maior área superficial, e se torna um bom "gabarito" para a moldagem durante a síntese do dióxido de titânio, um aditivo microestrutural do processo de hidrólise do isopropóxido de titânio na obtenção do semicondutor. O biocarvão atua na obtenção de maior número de sítios de adsorção e interação com o composto de interesse, ocasionando significativo efeito sinérgico para a

photodecomposition and consequently better results in the procedure of photoinfection (MESONES *et al*, 2020).

Figura 10 - Imagem de MEV do Biocarvão utilizado



Fonte: A autora, 2023.

O biocarvão atua como biotemplate e contribui com o efeito sinérgico, multiplicando os resultados. Por ser um material poroso e fazer parte da estrutura do dióxido de titânio microestruturado com biocarvão (TiO<sub>2</sub>-BC), esses poros direcionam a difusão de espécies químicas e a irradiação da luz, aumentando a atividade do material e sua eficiência (figura 10). Suib (2013) relata que a microestruturação com materiais ricos em carbono como o biocarvão e grafite influencia na taxa de troca de cargas interfaciais do semicondutor e na recombinação das cargas do mesmo:

“o material carbonado suprime a recombinação de cargas, e aumenta o tempo de separação das cargas como um receptor de elétrons e com função de transporte de elétrons, facilitando as reações de oxirredução para a degradação do contaminante na superfície do fotocatalisador pelas vacâncias fotogeradas e ganhos de elétrons.”(SUIB, 2013)

## 6 BACTÉRIAS

Bactérias são microrganismos procariontes e unicelulares, os principais componentes da estrutura bacteriana são:

- DNA se resume em apenas um cromossomo circular;
- Não possuem membrana nuclear;
- Possuem apenas 1 ribossomo, não possuem demais organelas membranosas;
- Possuem plasmídeo que contém DNA não essencial, que pode ser eventualmente transferido a outras bactérias no processo conhecido como conjugação (intercâmbio genético);
- Sua membrana plasmática é formada por fosfolipídios;
- Possuem parede celular (MADIGAN et. al, 2016).

São organismos extremamente abundantes na Terra, crescem em basicamente todos os ambientes nas mais diversas condições; podem ser encontrados nas plantas, animais, na água, no solo, no ar, na neve e até mesmo em bordas de vulcões. Apenas 5% das espécies de bactérias causam doenças, portanto no geral elas possuem um papel inofensivo no meio ambiente (WIWANITKIT, 2011).

Na microbiota humana é possível encontrar aproximadamente 100 trilhões de microrganismos, sendo a maioria deles bactérias. Elas são encontradas no trato respiratório, trato gastrointestinal, trato urinário, região genital e na pele. Se o indivíduo estiver saudável sua microbiota continuará inofensiva, contudo, ao surgir uma lesão ou se houver uma baixa na imunidade, esses microrganismos podem se tornar patógenos oportunistas, aproveitando o desequilíbrio causado (PELCZAR, 2009).

Alguns componentes das bactérias podem torná-las mais patogênicas do que outras, o que é chamado de virulência. A facilidade em infectar uma célula hospedeira tem relação com a mobilidade, proteção da parede celular, esporulação, produção de toxinas, potencial de dano e presença de determinadas proteínas.

Elementos como fímbria, glicocálix, flagelo, são determinantes (TORTORA *et. al*, 2016).

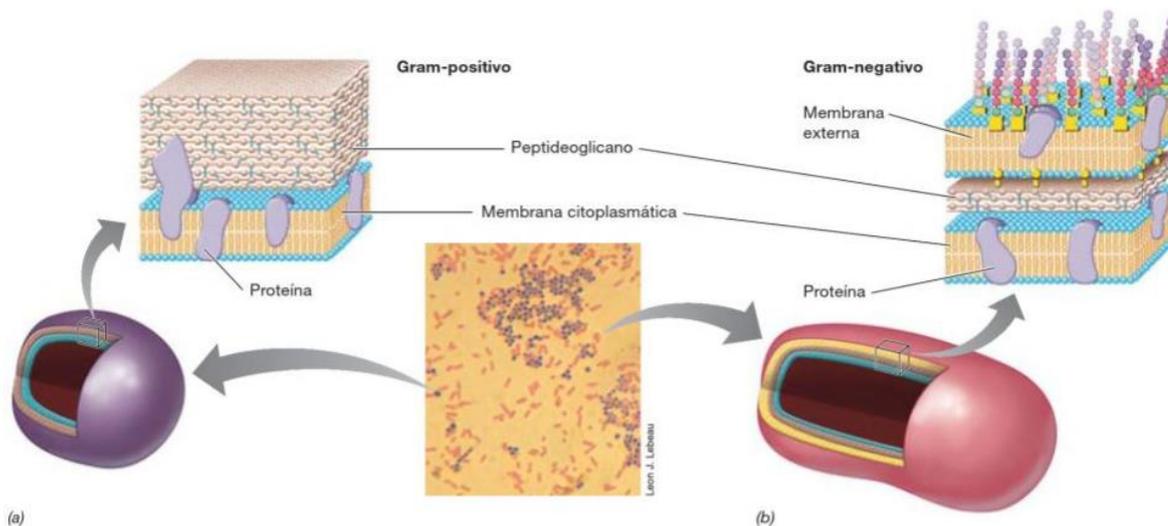
## 6.1 BACTÉRIAS GRAM-POSITIVAS E GRAM-NEGATIVAS

Existem dois grandes grupos de bactérias, as Gram Positivas e Gram Negativas (figura 11), estão diretamente relacionadas com a composição da parede celular. A membrana plasmática é um componente importante para manter o conteúdo do citoplasma intacto, mas a proteção extra da parede celular vai definir a resistência da bactéria (MADIGAN *et. al*, 2016).

As espécies Gram-Positivas têm muitas camadas de peptídeoglicanos, que são dissacarídeos interligados com polipeptídeos; no meio da estrutura também são encontrados ácidos teicoicos e lipoteicoicos; esse entrelaçamento confere uma maior rigidez mecânica impedindo o rompimento da bactéria (TORTORA *et. al*, 2016).

As espécies Gram-Negativas possuem camadas de membrana fosfolipídica e entre elas uma camada de peptidoglicano, intermediado por purinas que são proteínas externas a estrutura; isso representa muito mais fragilidade ao sistema, mecanicamente falando. Mesmo com essa desvantagem, as bactérias gram-negativas são hidrofóbicas e apresentam maior resistência a determinados compostos químicos como detergentes, antibióticos, enzimas e metais pesados. Quando essas bactérias sofrem o rompimento mecânico podem liberar toxinas, exotoxinas que não são tão nocivas e endotoxinas que são um fator de virulência. A principal endotoxina é o lipídeo A que pode causar febre, formação de coágulos e levar até o choque séptico em casos extremos (TORTORA *et. al*, 2016).

Figura 11 - Esquematização das membranas das bactérias Gram-positivas e Gram-negativas



Fonte: Madigan *et. al*, 2016.

A cloração é uma técnica muito comum para a desinfecção, mas não é tão eficaz para inativar esporos, cistos e alguns vírus. Nesse caso a fotodesinfecção pode ser adequada e garantir maior cobertura de inativação microbiana. Muitas bactérias foram testadas em mecanismo de fotodesinfecção com diversos semicondutores distintos. Foi reportado em literatura a eficiência do  $\text{TiO}_2$  contra bactérias gram-positivas e gram-negativas como a *E. coli* (tabela 3) (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

Tabela 3 - Microrganismos inativados por fotocatalise com TiO<sub>2</sub>

<b>Grupo</b>	<b>Microrganismo</b>
Bactérias Gram-negativas	<i>Escherichia coli</i>
	<i>Enterobacter cloacae</i>
	<i>Salmonella typhimurium / Salmonella choleraesuis</i>
	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
	<i>Streptococcus faecalis</i>
Bactérias Gram-positivas	<i>Lactobacillus helveticus</i>
	<i>Streptococcus sobrinus</i>
	<i>Bacillus subtilis</i>

Fonte: Adaptado de Carp, Huisman e Reller, 2004.

## 6.2 *Escherichia coli*

Theodor Escherich foi o bacteriólogo alemão que em 1885 isolou a bactéria *Escherichia coli* das fezes de crianças, em busca de uma resposta para gastroenterites graves, comuns em crianças naquela época (WIWANITKIT, 2011).

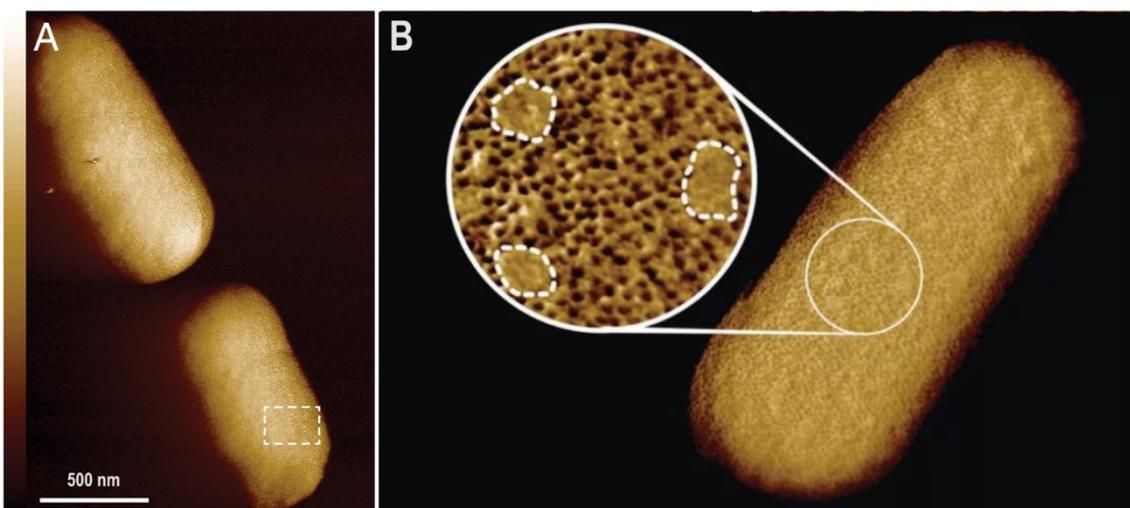
A *Escherichia coli* (figura 12) é um bastonete gram-negativo, medindo aproximadamente 1µm (1 micron), anaeróbio facultativo, é uma bactéria entérica, ou seja, habitante do trato gastrointestinal humano e de outros animais vertebrados, sua temperatura ótima de crescimento é 37°C, pH ótimo 4,5, não gera esporos e podem apresentar flagelos; é um dos microrganismos mais conhecidos da microbiologia, e é utilizado como modelo experimental em pesquisas (TORTORA *et. al*, 2016).

Apesar de ser uma bactéria habitante da microbiota dos animais de sangue quente, e na maioria dos casos ser benéfica ao trato gastrointestinal apresentando

um importante papel fisiológico, algumas linhagens podem ser patogênicas; dentre elas temos:

- Linhagem *E. coli* invasora, causando infecções intestinais moderadas;
- Linhagem *E. coli* enteropatogênica, causando gastroenterites agudas;
- Linhagem *E. coli* enterotoxigênica, causando diarreia aquosa abundante;
- Linhagem *E. coli* enterohemorrágica, causando enterocolite hemorrágica;
- Linhagem *E. coli* enteroagregativa
- Linhagem *E. coli* aderente difusa (HOFLING; GONÇALVES, 2008).

Figura 12 - *Escherichia coli* vista por microscopia de força atômica (AFM) com foco em sua membrana externa



Fonte: Benn *et al*, 2021.

Segundo os autores Haider, Jameel e Al-Hussani (2019), a desinfecção solar catalítica é estudada a pelo menos 40 anos, demonstrando resultados satisfatórios, quando comparado a fotodesinfecção com  $\text{TiO}_2$  é 3 vezes mais forte do que o método mais tradicional que é a cloração, e 1,5 vezes mais forte do que a ozonização. A *E. coli* que é tida como um microrganismo modelo para pesquisas muitas vezes acaba sendo selecionada para tais estudos; na tabela 4 estão listados algumas das pesquisas mais relevantes das últimas duas décadas na área.

Tabela 4 - Estudos sobre inativação de *Escherichia coli* por fotodesinfecção

Autor	Ano	Estudo
Marugán <i>et al.</i>	2008	Estudo da cinética de inativação bacteriana da <i>Escherichia coli</i> em suspensões contendo o fotocatalisador TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> considerando três diferentes constantes e as curvas de decaimento para designar o modelo cinético mais adequado ao processo de desinfecção
Kubacka <i>et al.</i>	2013	Estudo das propriedades antimicrobianas do TiO <sub>2</sub> em fase anatase com deposição dos óxidos de Cu, Zn e Ag sob luz UV para inativação das bactérias <i>E. coli</i> e <i>Staphylococcus aureus</i> . Os resultados demonstraram o aumento da capacidade de adsorção do dióxido de titânio associado ao Zn e Ag, assim como maior velocidade no processo de fotodesinfecção.
Chueca <i>et al.</i>	2015	Estudo da inativação de <i>Escherichia coli</i> e <i>Enterococcus sp.</i> Em águas residuais usando POAs como photo-Fenton and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV– vis. Os dois procedimentos atingiram resultados satisfatórios para ambas as cepas, sendo que a <i>E. coli</i> possui tempo de inativação relativamente menor comparado a <i>Enterococcus sp.</i>
Shimizu <i>et al.</i>	2019	Estudo do mecanismo de desinfecção da <i>E. coli</i> utilizando nanotubos de carbono associado ao dióxido de titânio (CNT-TiO <sub>2</sub> ) comparando inativação da bactéria usando fotocatalise e inativação física. A fotocatalise foi mais eficiente durante a desinfecção.
Mesones <i>et al.</i>	2020	Estudo do efeito sinérgico e antagonista da combinação entre o fotocatalisador GAC-TiO <sub>2</sub> e o ânodo de RuOx/Ti na desinfecção fotoeletrocatalítica de água contaminada com <i>E. coli</i> em um reator fotoeletroquímico.

### 6.3 INATIVAÇÃO BACTERIANA

A cinética do processo de inativação bacteriana pode variar de acordo com as condições do meio e com os tipos de microrganismos que são encontrados dentro da amostra. Cada bactéria tem suas características e composição de membrana específicas, que devem influir no processo de fotodesinfecção como um todo, sendo assim suas defesas contra situações estressantes diferem, sendo necessário alteração do tempo de exposição à fotodesinfecção (MARUGÁN *et al.*, 2008; SUNADA *et al.*, 2003).

O crescimento bacteriano se refere à divisão celular com o intuito de proliferação de indivíduos da espécie. Uma população de microrganismos geralmente permanece em equilíbrio, mantendo o índice de reprodução e morte dentro de uma proporção. Ao realizar o cultivo de *E. coli* em meio de cultura Luria-Bertani líquido (substrato nutriente), em um ambiente em que existe uma condição ideal, o pico de crescimento se dá no período de 3h. A turbidez do meio é um indicativo de que a concentração celular aumentou, por essa razão a turbidimetria se aplica a quantificação de células que são encontradas no meio utilizando o espectrofotômetro. Segundo Brooks *et al* (2014) indica-se que em soluções pouco turvas com a *E. coli* a concentração é aproximadamente  $10^7$  células enquanto soluções muito turvas apresentam a concentração acima de  $10^8$  células.

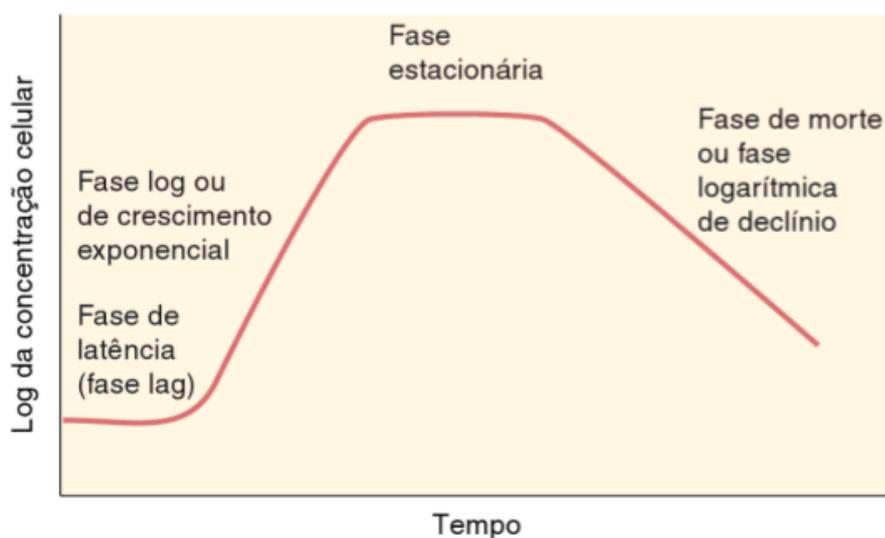
No caso de uma quantificação de bactérias em um ambiente de fotodesinfecção a turbidimetria não se mostra muito eficaz, pois o meio permanece turvo mesmo com a inativação das bactérias, impedindo uma medida precisa da concentração de células. Por isso a quantificação das bactérias remanescentes é realizada com a contagem de colônias de bactérias em placas de Petri.

Em uma cultura de batelada, se a morte celular for desconsiderada, o crescimento bacteriano ocorre exponencialmente, portanto a quantidade de células dobraria a cada período correspondente ao tempo de geração. Entretanto, a população de bactérias não permanece em constante aumento, pois o meio não oferece recursos infinitos. Dessa forma a divisão celular bacteriana se dá em 4 fases distintas (figura 13).

- Fase de latência (lag): primeira etapa onde não ocorre divisão celular, período em que as bactérias estão se adaptando ao novo meio;

- Fase exponencial (log): ocorre divisão celular constante até que os nutrientes do meio limitem essa ação ou até que os metabólitos tóxicos presentes promovam a inibição;
- Fase estacionária: o crescimento permanece estável, o número de células novas e células mortas é igual;
- Fase de declínio: o meio não consegue mais prover nutrientes, fazendo com que as células morram em uma velocidade bem menor do que a vista durante o período de reprodução. Pode ser que um grupo de células permaneça vivo após a morte da maioria das bactérias (BROOKS *et al*, 2014).

Figura 13 - Fases da curva de crescimento bacteriano



Fonte: Brooks *et al*, 2014.

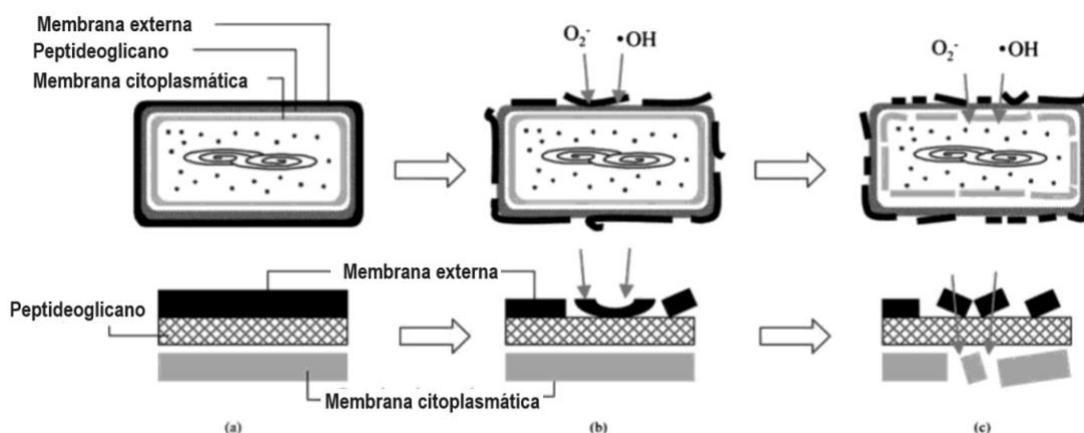
Entender de que forma as bactérias se comportam em um ambiente ideal, ajuda a compreender como elas vão se comportar em um ambiente hostil passando pela fotodesinfecção.

Já se sabe que a formação de radicais é essencial para o ataque às células, são várias as reações envolvidas na inativação bacteriana. Bahnemann *et al* (2016), Sunada *et al* (2003), Coleman *et al* (2005), Huang *et al* (2000), Chueca *et al* (2015) e Marugan *et al* (2008), são alguns dos autores que publicaram sobre a cadeia de eventos que leva à morte bacteriana, entretanto a sequência desses acontecimentos ainda não foi completamente desvendada; as principais reações observadas são:

- Ataque dos radicais à membrana externa causando danos na permeabilidade e posterior perda de função;
- Degradação do peptídeoglicano
- Ataque dos radicais às proteínas da membrana externa;
- Peroxidação lipídica dos fosfolipídios da membrana;
- Oxidação da coenzima A;
- Reações intracelulares induzidas pela luz e posterior dano ao DNA
- Ruptura de DNA;

O mecanismo proposto inicia-se com o ataque oxidativo à membrana externa; então os radicais passam a ter acesso à membrana citoplasmática até que ela se rompa e esse dano é irreversível. O conteúdo intracelular se torna exposto facilitando o ataque ao DNA, e levando a bactéria à morte. Outros efeitos também podem ocorrer como o efeito da radiação UV que eventualmente causa danos ao DNA do patógeno (HUANG *et al*, 2000). Segundo Sunada *et al* (2003) ao realizar estudo da fotodecomposição da *E. coli* em filme de  $\text{TiO}_2$ , o peptídeoglicano presente nas membranas externas permanece intacto durante um tempo da fotodesinfecção, barrando a ação da maioria dos radicais livres. Ao sofrer decomposição a camada externa perde sua função, como esquematizado na figura 14. Isso pode ser observado nos gráficos de inativação como tempo lag.

Figura 14 - Esquematização do mecanismo de ruptura da *E. coli*



Fonte: Sunada *et al*, 2003.

Em literatura, algumas equações buscam descrever processos de inativação bacteriana, porém cada equação se adequa melhor a uma finalidade. Em procedimentos que envolvem inativação térmica, a morte celular é proporcional à temperatura e ao tempo, já para a ação bactericida de algum composto, a morte bacteriana é proporcional à quantidade de moléculas disponíveis. Para a inativação por fotodesinfecção deve ser considerado que cada microrganismo tem um comportamento.

Harriette Chick em busca de padronização para a desinfecção criou o modelo cinético Chick (Eq. 10); este considera a bactéria como uma molécula de uma reação, por essa razão que entre um bactericida e as bactérias existe uma relação logarítmica, apresentando uma cinética linear; porém essa afirmação só valeria para determinados métodos de desinfecção (CHICK, 1908).

$$\ln (C/C_0) = - K^*t \quad [10]$$

onde:

C = concentração bacteriana

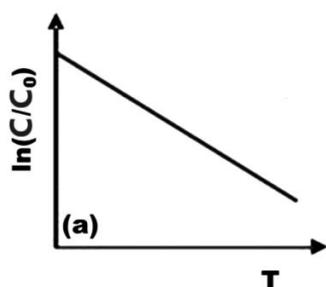
C/C<sub>0</sub> = redução da concentração bacteriana

K\* = constante cinética de pseudo-primeira ordem

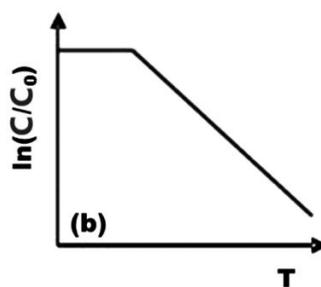
t = tempo em minutos

Ao analisar as curvas relacionadas ao decaimento bacteriano em uma fotodesinfecção percebe-se que a cinética linear não atende bem ao que é observado. As curvas correspondentes podem apresentar ombros e caudas, que indicam atraso no início da morte celular e desaceleração do processo, respectivamente. A partir do modelo Chick foram pensadas outras 4 equações que consideram essas diferenças (figura 15) (GANGULY *et al*, 2018).

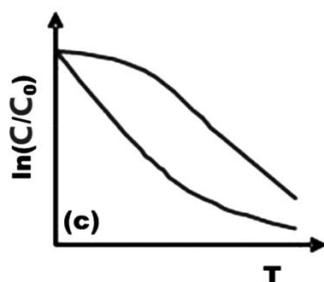
Figura 15 - Modelos cinéticos para fotodesinfecção



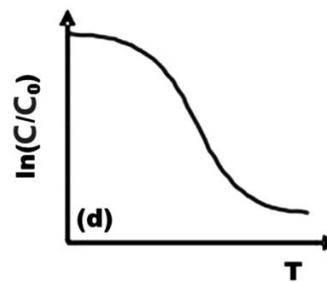
a - Curva da desinfecção com cinética de primeira ordem



b - Curva da desinfecção exponencial, com um ombro inicial



c - Curva da desinfecção com ombro e curva com cauda



d - Curva da desinfecção com ombro e cauda simultaneamente (sigmoide)

Fonte: Adaptado de Ganguly *et al*, 2018.

O modelo linear, ou Chick-Watson (Eq. 11) é o modelo de Chick modificado, onde foi considerado o efeito da concentração do desinfetante na velocidade relativa da reação. Existe uma provável relação estequiométrica entre o número de moléculas do desinfetante e o número de microrganismos a serem inativados. Como se trata de um modelo linear a taxa de reação deve permanecer a mesma durante todo o processo (CHUECA *et al*, 2015).

$$\ln(C/C_0) = -Kc^n t \quad [11]$$

Onde:

C = concentração bacteriana

C/C<sub>0</sub> = redução da concentração bacteriana

K = constante cinética de desinfecção (para cinética de primeira ordem)

c = concentração do desinfetante

n = coeficiente de inibição

t = tempo em minutos

Como foi exposto anteriormente, o acúmulo de ataques na membrana externa das bactérias pode demorar de 10 a 20 minutos e isso atrasa o início da inativação microbiana, os resultados somente serão observados após esse período. O modelo Delayed Chick-Watson (Eq. 12) indica que há um atraso de tempo ( $t_{lag}$ ) para que a reação ocorra, o que pode ser observado pela presença de um “ombro” no gráfico (MARUGÁN *et al.*, 2008).

$$C/C_0 = \{1, t \leq t_{lag} e^{-kc^n t}, t > t_{lag}\} \quad [12]$$

O modelo Chick-Watson Modificado (Eq. 13) prevê a possibilidade de haver um “ombro” ou uma “cauda” no gráfico caso a reação apresente valores próximos ao constante, indicando uma concentração baixa de bactérias. Esse modelo apresenta duas opções de curva, porém não as duas simultaneamente (MARUGÁN *et al.*, 2008).

Para h:

$h < 1$  = então a equação se iguala ao modelo Hom

$h > 1$  = adequado ao modelo Chick-Watson modificado

$h = 1$  = então a equação se resume ao modelo Chick-Watson

$$\ln(C/C_0) = -Kt^h \quad [13]$$

Em 1972 foi proposto um novo modelo para a desinfecção a partir da generalização empírica do modelo de Chick-Watson. O ombro e a cauda são fenômenos frequentemente observados na fotodesinfecção e o modelo Hom (Eq. 14) explica melhor o porquê que isso acontece. Foi observado que a inativação cinética dos microrganismos não era adaptável ao modelo cinético linear, pois apresenta cinética curvilínea dependendo do valor de  $m$ , que pode ser igual, maior ou menor que 1. Também apresenta duas opções de curva. A equação pode ser simplificada se o número correspondente ao desinfectante for constante (CHUECA *et al.*, 2015; GANGULY *et al.*, 2018).

Para m:

$m > 1$  = lag inicial/ombro

$m < 1$  = cauda

$m = 1$  = então a equação se iguala ao modelo Chick-Watson modificado

$$\ln (C/C_0) = - Kc^n t^m \quad [14]$$

Para a equação:

n = coeficiente de diluição

m = constante empírica

K = constante de primeira ordem

c = concentração do desinfetante

O modelo de Hom Modificado apresenta uma curva com ombro e cauda (curva sigmoideal) considerando que há um atraso no início da morte bacteriana, seguida de um declínio constante (fase log-linear) e uma estabilização ao final; é um modelo que se aplica se o valor correspondente a concentração do desinfetante for constante, atendendo às limitações do modelo Hom. Neste modelo as constantes K1, K2 e K3 são empíricas (Eq. 15) (MARUGÁN *et al.*, 2008).

$$\ln (C/C_0) = - K_1 [1 - \exp (-k^2 t)^{k_3}] \quad [15]$$

## 7 OBJETIVOS

Este projeto visa a utilização do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) como um catalisador microestruturado com biocarvão (BC), em conjunto com a luz solar para a desinfecção de efluentes contaminados com bactérias. As etapas do estudo são:

- Síntese do catalisador dióxido de titânio microestruturado com biocarvão como agente de moldagem ( $\text{TiO}_2$ -BC).
- Análise do material sintetizado incluindo a estrutura cristalina.
- Desenvolvimento do processo de desinfecção em condições controladas primeiramente com a bactéria *E. coli* e em seguida com efluentes contaminados de água de enxágue, utilizando o catalisador microestruturado e a luz solar.
- Estudo dos parâmetros do processo de desinfecção, porcentagem de remoção e realização de cálculos cinéticos.

## 8 MATERIAIS E MÉTODOS

### 8.1 MATERIAIS CEQMA E CEBIO

Os procedimentos descritos foram realizados em dois centros do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN): Centro de Química e Meio Ambiente (CEQMA) e Centro de Biotecnologia (CEBIO). Cada centro possui uma infraestrutura diferente e equipamentos correspondentes à sua área de atuação. Por ser um projeto intercentros, procedimentos ligados à síntese do semicondutor foram realizados no CEQMA e os procedimentos ligados à fotodesinfecção foram realizados no CEBIO.

O CEQMA dispõe de:

- Termômetro digital Interno e externo com temperatura máxima e mínima;
- Espectrofotômetro de bancada UV/Visível;
- Balança analítica de 4 casas;
- Banho ultrassônico 3,8L;
- Agitador magnético com aquecimento;
- Estufa de esterilização e secagem;
- Estufa de secagem;
- Forno mufla;
- Câmara de luz solar, construída pela oficina do CEQMA;
- Fotômetro medidor de lumens digital.

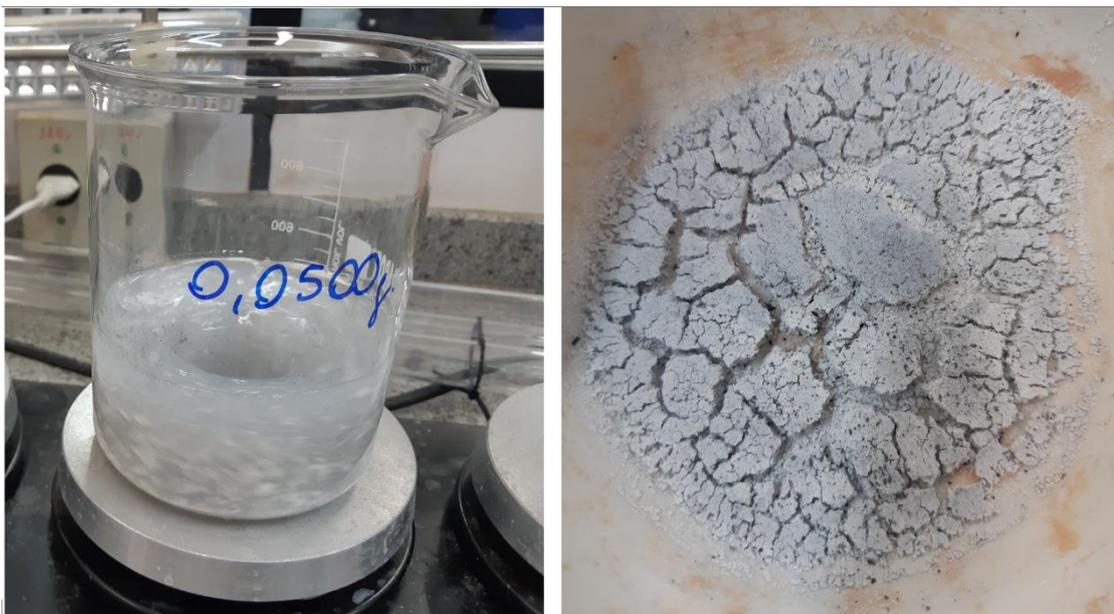
O CEBIO dispõe de:

- Agitador Magnético com aquecimento;
- Balança analítica de 4 casas;
- Geladeira Frost Free de 454L;
- Freezer de 203L;
- Autoclave vertical analógica 18L;
- Mesa de Luz;

- Cone para fotografia;
- Fluxo Laminar com luz germicida (cabine de segurança biológica classe II);
- Micro-ondas;
- Bico de Bunsen;
- Shaker com agitação orbital;
- Incubadora orbital refrigerada;
- Espectrofotômetro portátil;
- Centrífuga de bancada refrigerada;
- Carrinho para transporte de reagentes.

## 8.2 PROCEDIMENTO SÍNTESE DE TiO<sub>2</sub>-BC

O preparo do TiO<sub>2</sub> microestruturado foi realizado pelo método sol-gel, a partir do isopropóxido de titânio, um alcóxido, submetido a hidrólise ácida. O procedimento utiliza os seguintes reagentes: 300 mL de água destilada, 5 mL de ácido acético glacial, 10 mL de isopropóxido de titânio e 0,0500 g de biocarvão; após adicionar os reagentes o volume é completado até 400 mL com água destilada. A mistura foi levada ao agitador magnético por 2 horas, decantada de um dia para o outro, filtrada e o sólido resultante foi encaminhado para a secagem na estufa, por 5 horas a 100°C. Após a secagem o pó foi peneirado e armazenado (figura 16).

Figura 16 - Síntese do TiO<sub>2</sub>-BC

Fonte: A autora, 2022.

### 8.3 PROCEDIMENTO CULTURA DE BACTÉRIAS *E. coli*

O procedimento inicia-se com a preparação do meio de cultura Lúria-Bertani (LB) feito com triptona (10 g/L), extrato de levedura (5 g/L), NaCl (10 g/L) e água destilada. Se o meio for destinado a cultura em placas de Petri é adicionado o ágar (15 g/L) que tem a função de gelificar a solução. Os meios de cultura devem ser estéreis para evitar contaminação.

A colônia de *Escherichia coli* cepa DH5 $\alpha$  foi inoculada em 3 mL de meio de cultura LB líquido em um tubo de centrifugação de 15 mL, que foi direcionado ao shaker por 16 h, a 37°C e com agitação de 150 rpm.

Após este período coletou-se 750  $\mu$ L do inóculo e 75 mL de meio de cultura LB líquido que foram colocados em um erlenmeyer, e levado ao shaker por 3 horas, a 37°C e 180rpm.

Essa mistura foi dividida em dois tubos de centrifugação e centrifugada a 4000 rpm, a 9°C por 10 min; após a separação das fases (o precipitado ao fundo é denominado pelete) o sobrenadante foi descartado com a pipeta automática e foi acrescentado em cada tubo 37,5 mL de solução salina 0,9% para ressuspender o pelete.

A utilização desta suspensão contendo bactérias foi feita por meio de diluições seriadas e na passagem destas suspensões pelo sistema de desinfecção com TiO<sub>2</sub>-BC e lâmpada solar.

Os experimentos com *E. coli* realizados nos testes exploratórios e os experimentos realizados com bactérias provenientes da água de lavagem de roupas, foram feitos em meio de cultura LB sólido com ágar, utilizado em placas de Petri, e que fornece todas as necessidades nutricionais desses microrganismos, sem antibiótico.

#### 8.4 PROCEDIMENTO FOTODESINFECÇÃO

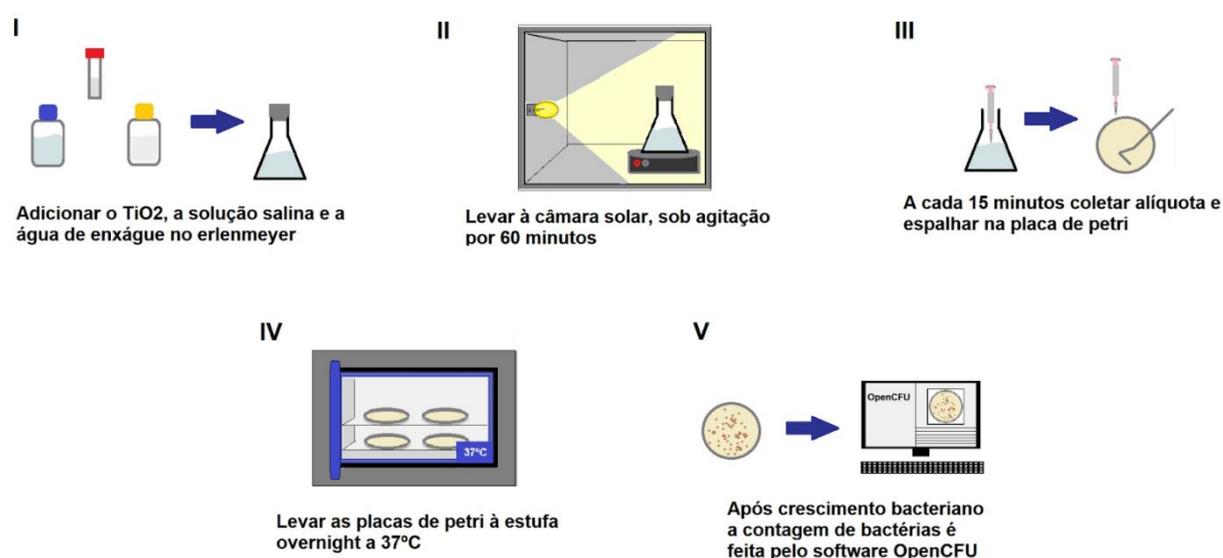
Ensaio exploratório com *E. coli* foram realizados com o intuito de verificar a eficiência do procedimento de fotodesinfecção com o dióxido de titânio microestruturado. Após a confirmação da eficácia, o procedimento pôde seguir para a etapa de fotodesinfecção de efluentes contaminados com microrganismos principalmente bactérias; para esse estudo foi escolhida a água proveniente de lavagem de roupas coletada a partir do enxágue do ciclo de lavagem de máquina doméstica (água de enxágue). Isso se deve ao fato de que a água proveniente da lavagem de roupas é efluente doméstico comum e pode conter diversos tipos de bactérias diferentes, em proporções completamente distintas de amostra para outra.

A fotodesinfecção foi executada utilizando 10 mL de solução 1:1 contendo solução salina 0,9% e água de enxágue, 0,05 g de TiO<sub>2</sub>-BC, e a suspensão foi completada com solução salina a 0,9% até a medida de 100 mL em um erlenmeyer previamente esterilizado; o sistema foi fechado com uma boneca (tampa de pano que permite a passagem de oxigênio no sistema). Em seguida a suspensão foi levada a uma câmara de luz solar por 60 minutos sob agitação constante.

Alíquotas de 20 µL foram colhidas a cada 15 minutos e para cada uma foi adicionado 20 µL de solução salina a 0,9%; essa quantidade que totaliza 40 µL é a necessária para o espalhamento nas placas de Petri preparadas com o meio de cultura Luria-Bertani com ágar. Após a coleta de alíquotas nos minutos 0, 15, 30, 45 e 60 de exposição à luz solar, as placas são levadas a uma estufa a 37°C por 16 horas. Todo o procedimento pode ser observado na figura 17.

As placas de Petri representam o meio mais eficaz para realizar a contagem de bactérias presentes durante o processo de desinfecção. Em seguida as placas foram fotografadas em uma mesa de luz e as fotos foram editadas no programa de computador Adobe Photoshop para aumentar a sua resolução e definição das colônias. O arquivo foi direcionado ao software de contagem de bactérias OpenCFU, que realiza a contagem das colônias de bactérias presentes nas placas de Petri.

Figura 17 - Procedimento de fotodesinfecção



Fonte: A autora, 2022.

Foram selecionados 30 experimentos, divididos em 7 categorias entre ensaios exploratórios, ensaios padronizados e ensaios de toxicidade. A tabela 5,6 e 7 descreve os tipos de ensaios e seus nomes de referência.

Tabela 5 – Ensaios Exploratórios

Nome de Referência	Tipo de Amostra
EX 1	<i>Escherichia coli</i>
EX 2	
EX 3	
AX 1	Água de Enxague
AX 2	
AX 3	
AX 4	

Fonte: A autora, 2023.

Tabela 6 – Ensaio Padronizados

<b>Nome de Referência</b>	<b>Tipo de Amostra</b>
E 1	<i>Escherichia coli</i>
E 2	
E 3	
E 4	
E 5	
E 6	
A 1	Água de Enxágue
A 2	
A 3	
A 4	
A 5	
A 6	
Aex 1	Água de Enxágue (ensaio externo)
A ex 2	

Fonte: A autora, 2023

Tabela 7 – Ensaio de Toxicidade

<b>Nome de Referência</b>	<b>Tipo de Amostra</b>
Et 1	<i>Escherichia coli</i>
Et 2	
Et 3	
At 1	Água de enxague
At 2	
At 3	
At 4	
At 5	
At 6	

Fonte: A autora, 2023.

## 9 RESULTADOS

### 9.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO TiO<sub>2</sub>

Após a síntese do TiO<sub>2</sub>-BC ele é micronizado, passa por uma peneira de granulometria 270 mesh (figura 18). Posteriormente o material foi direcionado aos ensaios exploratórios, ensaios de fotodesinfecção, e para a caracterização físico-química.

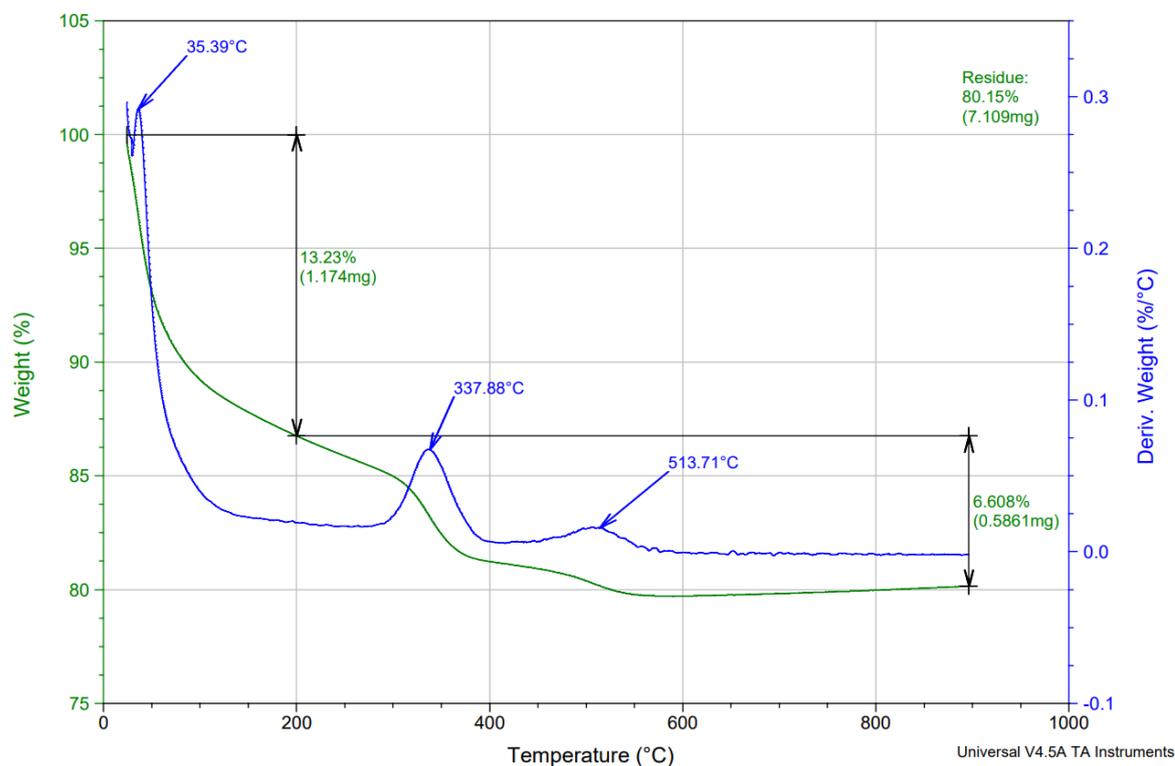
Figura 18 – TiO<sub>2</sub>-BC micronizado



Fonte: A autora, 2022.

A análise termogravimétrica (figura 19) é utilizada para a verificação da degradação térmica de uma substância, em um ambiente controlado com atmosfera definida; assim pode-se determinar sua estabilidade térmica e melhor temperatura de secagem (METTLER TOLEDO, 2024).

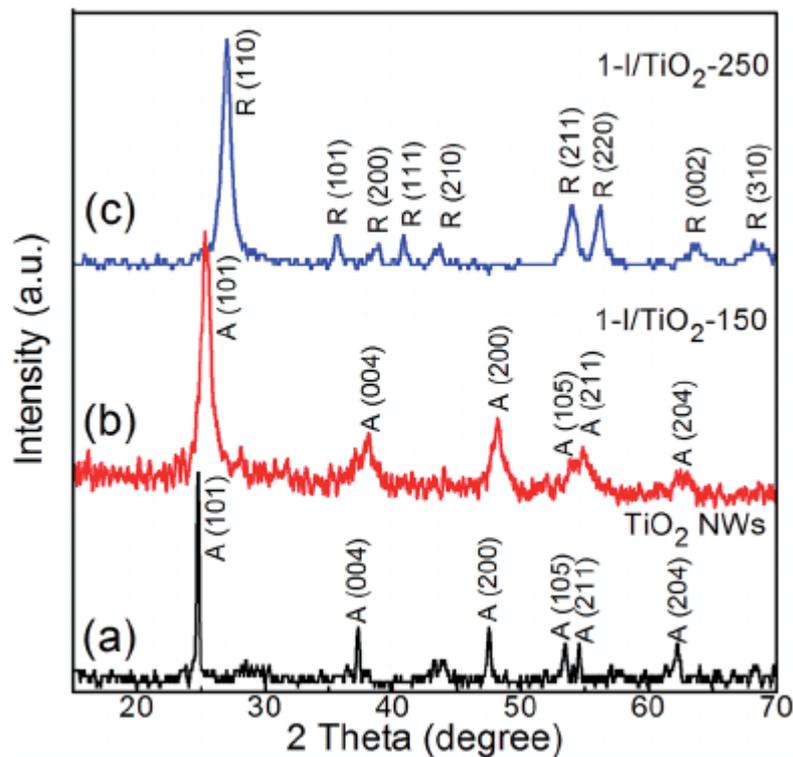
A rampa de aquecimento variou entre 0 a 900°C, observando a variabilidade da massa do semicondutor. De 0°C a 600°C houve a perda de 19,75% do valor da massa em comparação ao valor inicial de 8.8700 mg.

Figura 19 - Termogravimetria do TiO<sub>2</sub>-BC

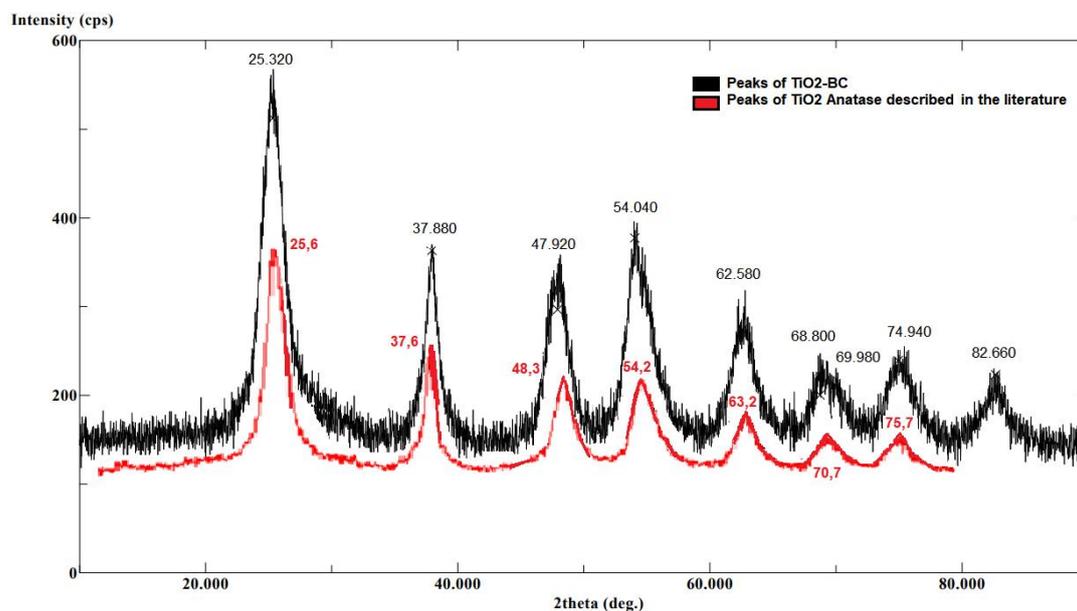
Fonte: A autora, 2022.

A difratometria de raios-x é uma técnica utilizada para verificar a composição cristalina de uma substância. No caso do TiO<sub>2</sub> é possível que ele se encontre em mais de uma forma cristalina que pode ser Anatase, Rutilo e Bruquita. Na literatura a descrição dos picos relacionados a forma Anatase, sob o ângulo de 2θ, são: 25,6 ; 37,6 ; 38,2 ; 48,3 ; 54,2 ; 55,6 ; 63,2 ; 70,7 e 75,7, indicados pela linha vermelha na figura 21 (NAJAFIDOUST *et al*, 2020). O padrão de picos é observado pela ficha JCPDS nº 21-1272 na figura 20 (INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, 2018), e o difratograma do TiO<sub>2</sub>-BC é observado na figura 21.

Figura 20 – Padrão de picos anatase



Fonte: International Centre For Diffraction Data, 2018.

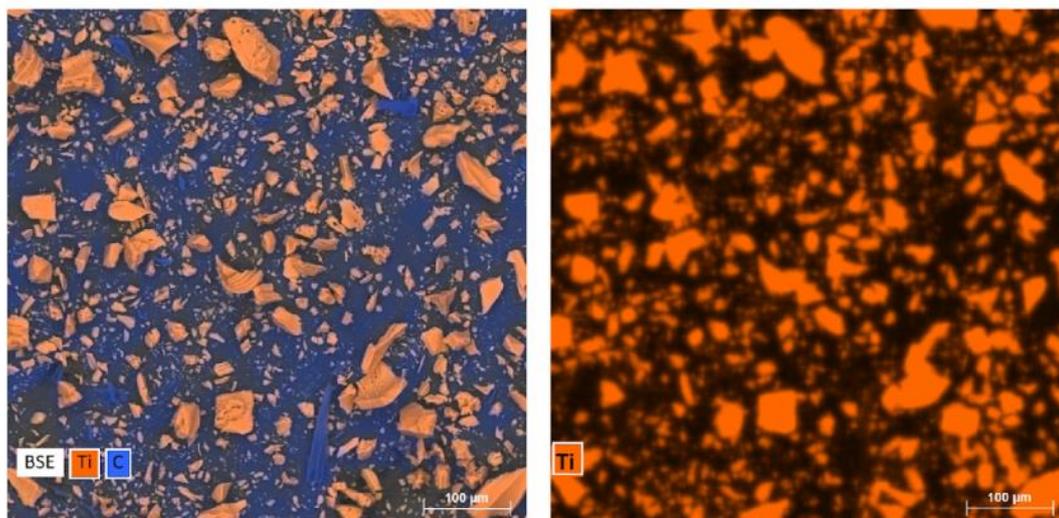
Figura 21 - Difractometria de raios-x do  $\text{TiO}_2$ -BC

Fonte: A autora, 2022

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de caracterização microestrutural capaz de produzir imagens de alta ampliação e

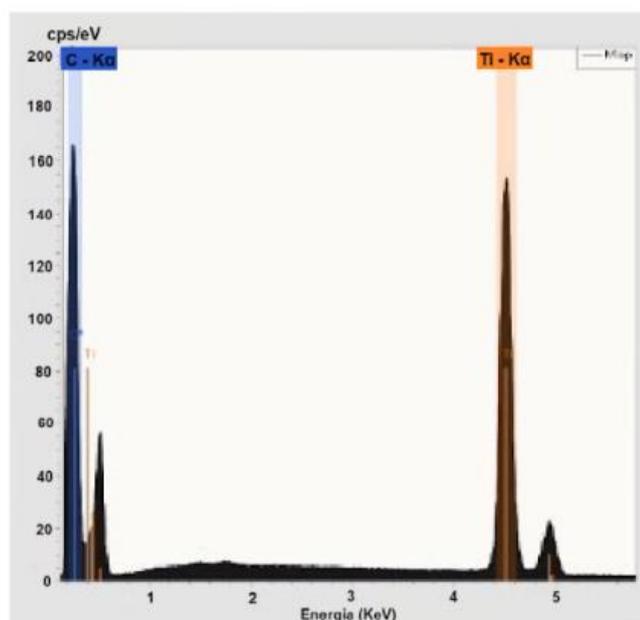
resolução. Ela permite realizar uma análise multielementar com a adaptação de um Sistema de Espectroscopia de Energia Dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy-EDS) na câmara da amostra, com ele pode-se obter rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida (figura 22 e 23) (MALISKA, 2023).

Figura 22 - Espectroscopia do TiO<sub>2</sub>-BC



Fonte: A autora, 2023.

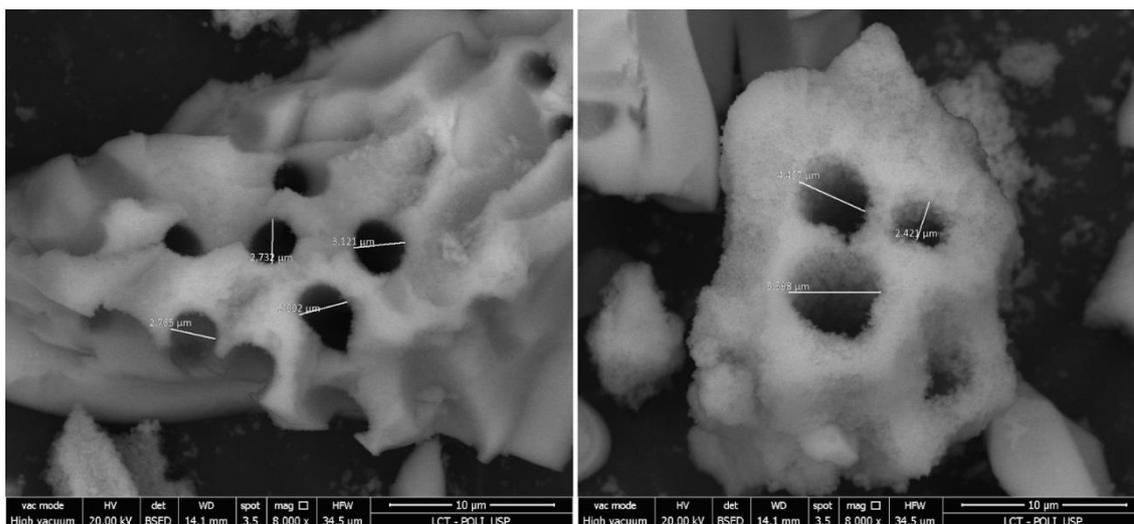
Figura 23 - Picos referentes ao Carbono e ao Titânio presentes na amostra de TiO<sub>2</sub>-BC



Fonte: A autora, 2023.

A análise da estrutura é essencial para determinar as propriedades de um novo material, assim, pode-se compreender melhor o seu comportamento e interação na reação química superficial. A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite verificar com detalhes a superfície do material sintetizado. Na figura 24 são mostradas as micrografias do TiO<sub>2</sub> microestruturado.

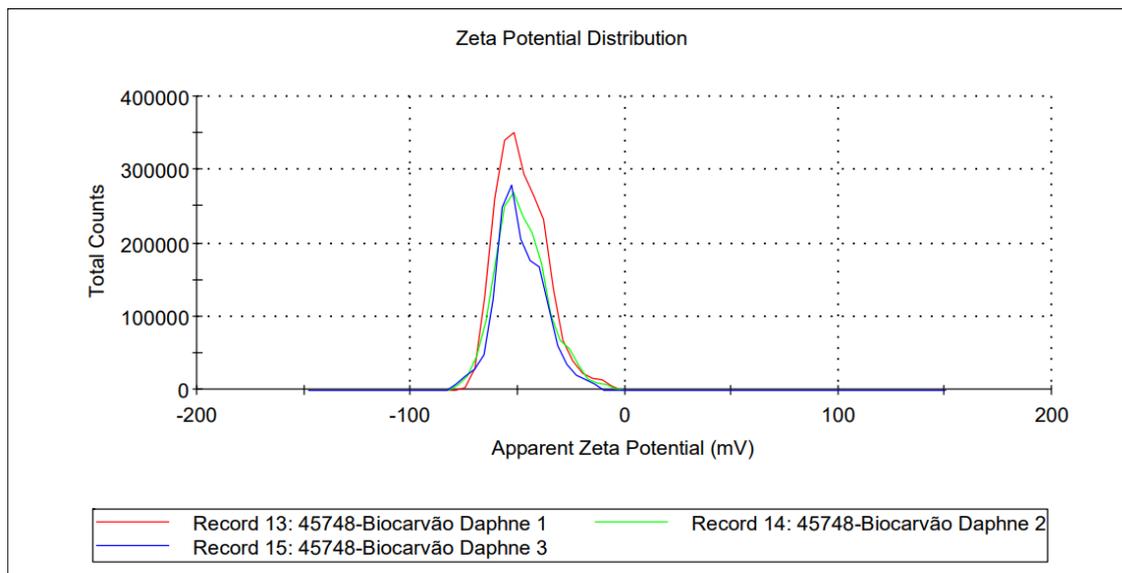
Figura 24 - Micrografia do TiO<sub>2</sub>-BC



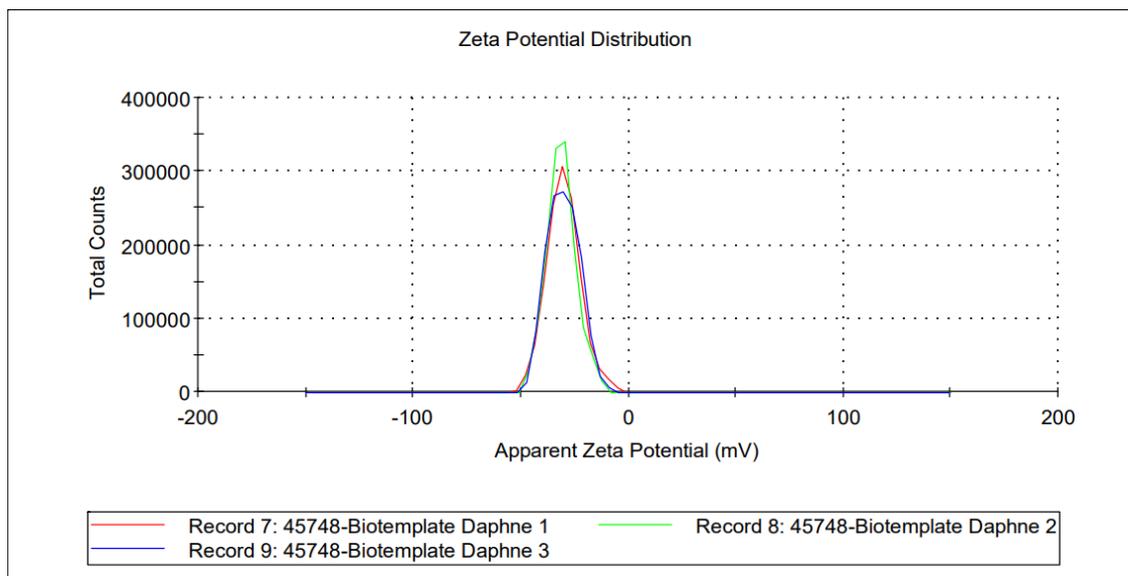
Fonte: A autora, 2023.

O potencial Zeta é uma propriedade física que partículas em suspensão (coloides) apresentam e saber esse dado ajuda a entender como as cargas eletrostáticas se comportam na superfície do material. Isso vai influenciar a maneira que o material interage com outras partículas (MALVERN, 2015). Foram analisados o biocarvão micronizado e o TiO<sub>2</sub>-BC em meio aquoso (figura 25 e 26).

Figura 25 - Análise do potencial zeta Biocarvão



Fonte: A autora, 2023.

Figura 26 - Análise do potencial zeta TiO<sub>2</sub>-BC

Fonte: A autora, 2023.

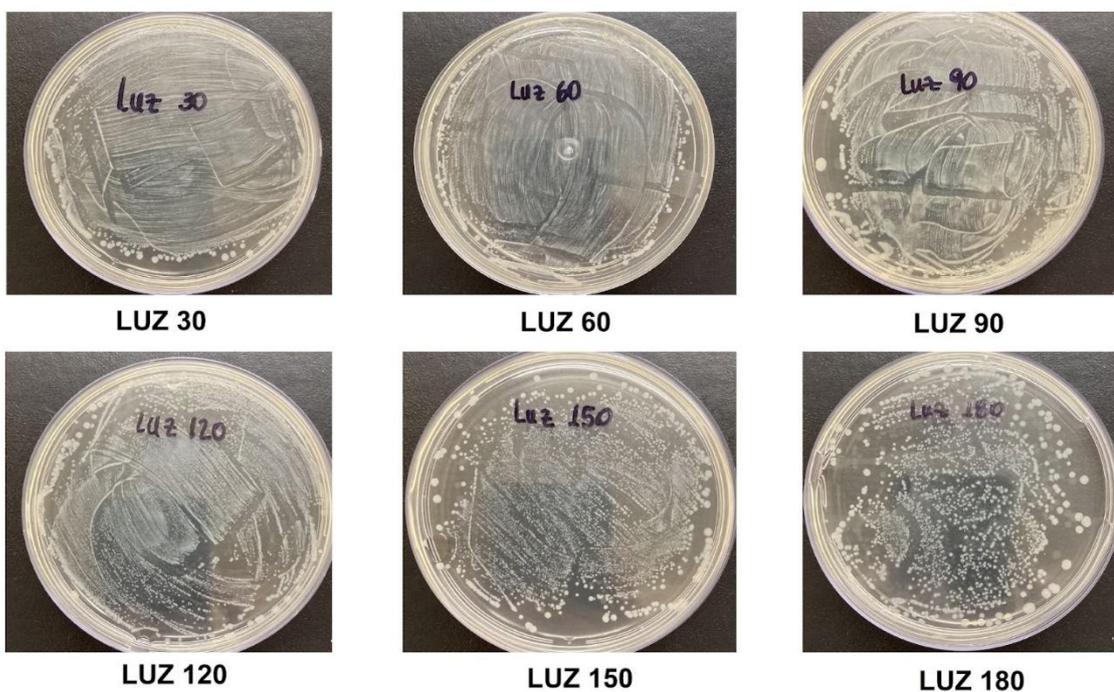
A área superficial pode ser medida pela metodologia BET (Brunauer-Emmet-Teller) que utiliza a adsorção de um gás em um material sólido, para a determinação da superfície disponível para interação com outros compostos. Materiais porosos e com baixa granulometria tendem a apresentar maiores áreas superficiais (NADERI, 2015). Foi medido a área superficial do TiO<sub>2</sub>-BC e o resultado obtido foi 230m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

## 9.2 ENSAIOS EXPLORATÓRIOS *E. coli*

Primeiramente as bactérias *E. coli* cepa DH5 $\alpha$  passaram por testes de verificação de seu comportamento em ambientes com e sem iluminação. Por ser um ensaio inicial realizado com uma grande concentração de bactérias não foi realizada a contagem de colônias. Os ensaios exploratórios foram indicados pelo prefixo “EX” seguido do número de referência.

O ensaio EX 1 (figura 27) foi realizado na câmara de luz com 12,5 mL de pelete ressuspensão, pH 5,5 , a temperatura média foi 25,8°C e o lux médio 1031.

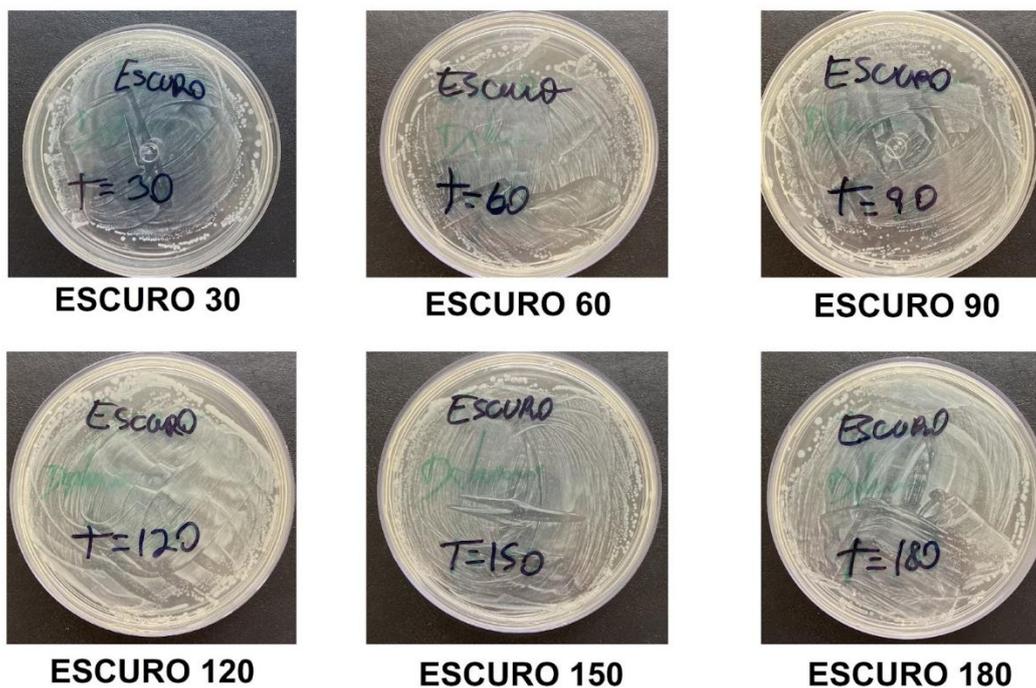
Figura 27 - Ensaio exploratório EX 1



Fonte: A autora, 2021.

O ensaio EX 2 (figura 28) foi realizado na câmara de luz, porém sem iluminação, foi utilizado 12,5 mL de pelete ressuspensão, o pH foi ajustado a 5,5 e a sua temperatura média foi 21,8°C.

Figura 28 - Ensaio exploratório EX 2



Fonte: A autora, 2021.

A verificação da eficiência do semiconductor no processo de fotodesinfecção foi feita em um ensaio preliminar com a bactéria *E. coli* cepa DH5 $\alpha$ , foram tiradas fotos em elevada resolução das placas de Petri (figura 29) e foi realizada a contagem das colônias de bactérias formadas no software OpenCFU.

Figura 29 - Ensaio exploratório EX3



Fonte: A autora, 2021

Este ensaio foi realizado na câmara solar durante 180 minutos, sendo que os primeiros 30 minutos de agitação foram no escuro. O volume de amostra foi 2,5mL de pellet ressuspensão e o pH da suspensão estava em 5,5. As coletas das alíquotas foram realizadas a cada 30 minutos.

Tabela 8 - Dados da fotodesinfecção ensaio exploratório com *E. coli*

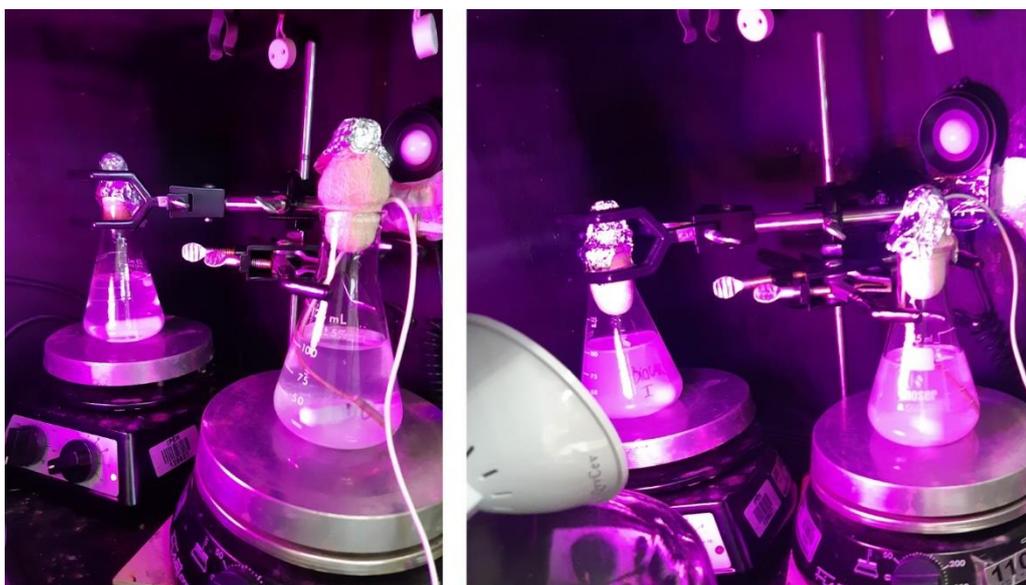
TESTE	TiO <sub>2</sub> -BC MASSA (g) (+/- 0,005)	TEMPERATURA MÉDIA (°C) (+/- 0,5)	LUX MÉDIO (+/- 0,5)	NÚMERO TOTAL DE COLÔNIAS DE BACTÉRIAS (UFC - INICIAL) (+/- 5%)	NÚMERO TOTAL DE COLÔNIAS DE BACTÉRIAS (UFC - FINAL) (+/- 5%)	PORCENTAGEM DE INATIVAÇÃO (%) (+/- 0,5%)
EX 3	0,051	29	887	1885	607	67,8

Fonte: A autora, 2021.

### 9.3 ENSAIOS EXPLORATÓRIOS ÁGUA DE ENXÁGUE

O protocolo montado para os ensaios preliminares com água de enxágue levou em consideração que a suspensão deveria passar por um período de 20 minutos em agitação no escuro. Em seguida o procedimento seguia com a luz solar ligada durante os 40 minutos restantes (figura 30).

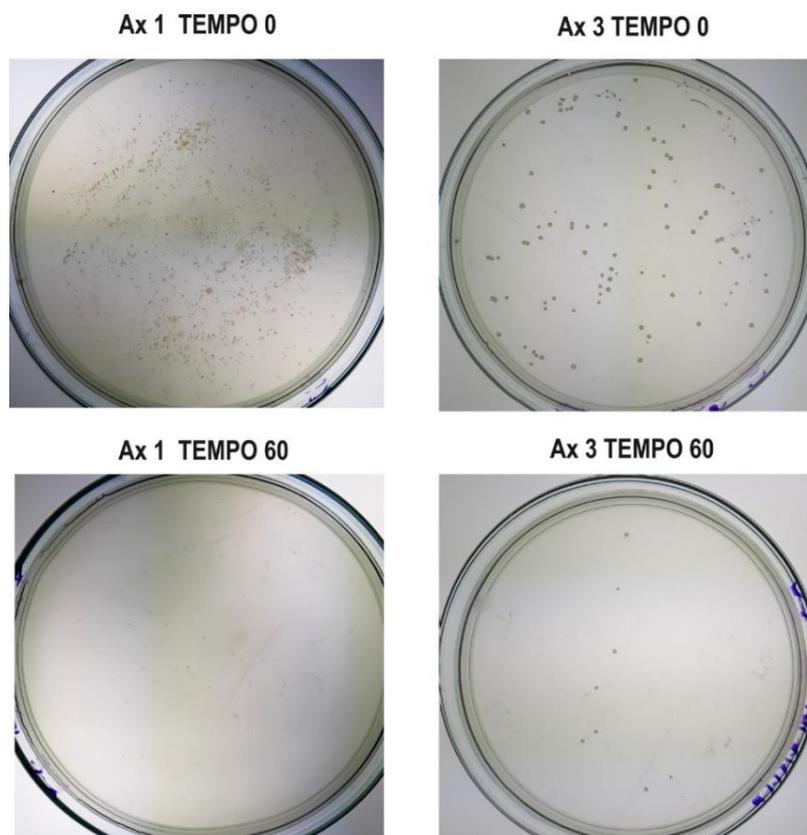
Figura 30 - Ensaios preliminares com água de enxágue dentro da câmara de luz



Fonte: A autora, 2022.

As coletas das alíquotas eram realizadas a cada 20 minutos. O pH dos ensaios estava ajustado a 5,5 e o volume de amostra utilizado foi de 10 mL de água de enxágue; as amostras utilizadas nesta etapa do trabalho não continham uma concentração de bactérias muito alta por isso não foi necessária a diluição em solução salina, como pode ser observado na figura 31. Os ensaios dessa etapa foram nomeados com o prefixo “AX” seguidos do número de referência.

Figura 31 - Ensaios exploratórios com água de enxágue AX 1 e AX 2



Fonte: A autora, 2022.

Tabela 9 - Dados da fotodesinfecção ensaios exploratórios com água de enxágue

TESTE	TiO <sub>2</sub> -BC MASSA (g) (+/- 0,005)	TEMPERATURA MÉDIA (°C) (+/- 0,5)	LUX MÉDIO (+/- 0,5)	NÚMERO TOTAL DE COLÔNIAS DE BACTÉRIAS (UFC - INICIAL) (+/- 5%)	NÚMERO TOTAL DE COLÔNIAS DE BACTÉRIAS (UFC - FINAL) (+/- 5%)	PORCENTAGEM DE INATIVAÇÃO (%) (+/- 0,5%)
AX 1	0,050	24°C	249	2110	71	96,6
AX 2	0,050	25°C	243	732	68	90,7
AX 3	0,050	21°C	228	156	8	94,9
AX 4	0,050	16°C	244	986	174	82,4

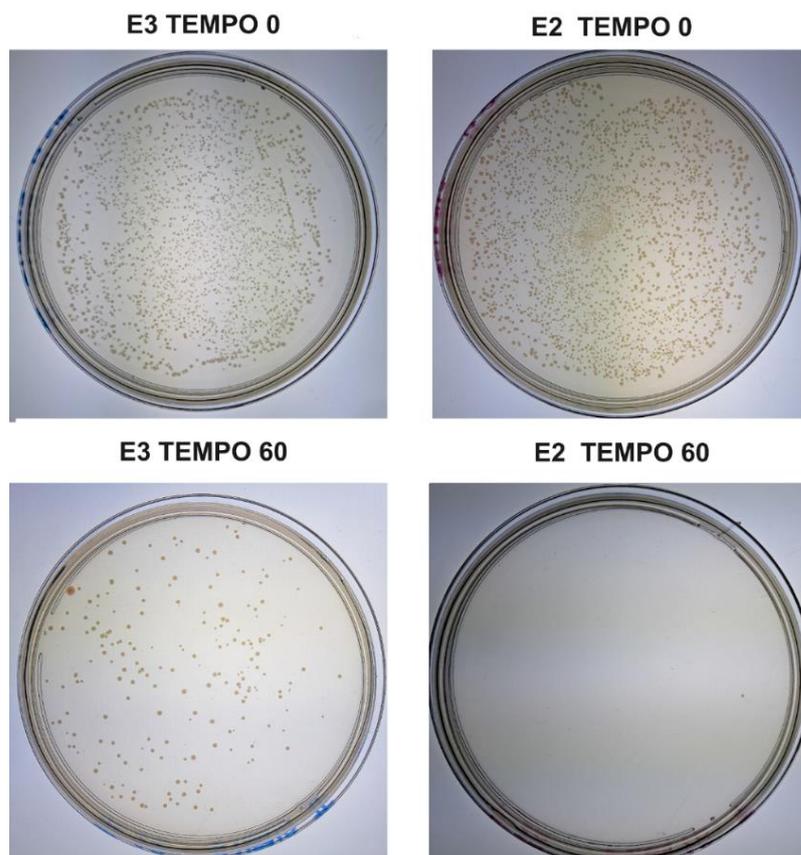
Fonte: A autora, 2022.

#### 9.4 ENSAIOS PADRONIZADOS *E. coli*

Os ensaios padronizados levaram em consideração que para uma melhor visualização das colônias de bactérias na placa de Petri o melhor seria fazer a diluição 1:1 do pellet ressuspenso em solução salina 0,9%. O volume utilizado para esses ensaios foi de 2,5mL e o tempo de exposição à luz foi de 60 minutos contínuos. O pH dos ensaios foi ajustado a 5,5. Alíquotas foram coletadas a cada 15 minutos.

Nesta etapa os ensaios foram nomeados pelo prefixo “E” seguidos do número de referência. Na figura 32 foram comparados os resultados de E 3 e E 2 após as coletas inicial e final.

Figura 32 - Ensaios padronizados E 3 e E 2



Fonte: A autora, 2023.

Tabela 10 - Dados da fotodesinfecção ensaios padronizados com *E. coli*

TESTE	TiO <sub>2</sub> .BC MASSA (g) (+/- 0,005)	TEMPERATURA MÉDIA (°C) (+/- 0,5)	LUX MÉDIO (+/- 0,5)	NÚMERO TOTAL DE COLÔNIAS DE BACTÉRIAS (UFC - INICIAL) (+/- 5%)	NÚMERO TOTAL DE COLÔNIAS DE BACTÉRIAS (UFC - FINAL) (+/- 5%)	PORCENTAGEM DE INATIVAÇÃO (%) (+/- 0,5%)
E 1	0,050	29°C	258	4703	276	94,1
E 2	0,050	23°C	217	3387	8	99,8
E 3	0,050	23°C	217	1929	182	90,6
E 4	0,051	26°C	245	2503	136	94,6
E 5	0,050	27°C	262	2632	170	93,5
E 6	0,050	24°C	275	3857	68	98,2

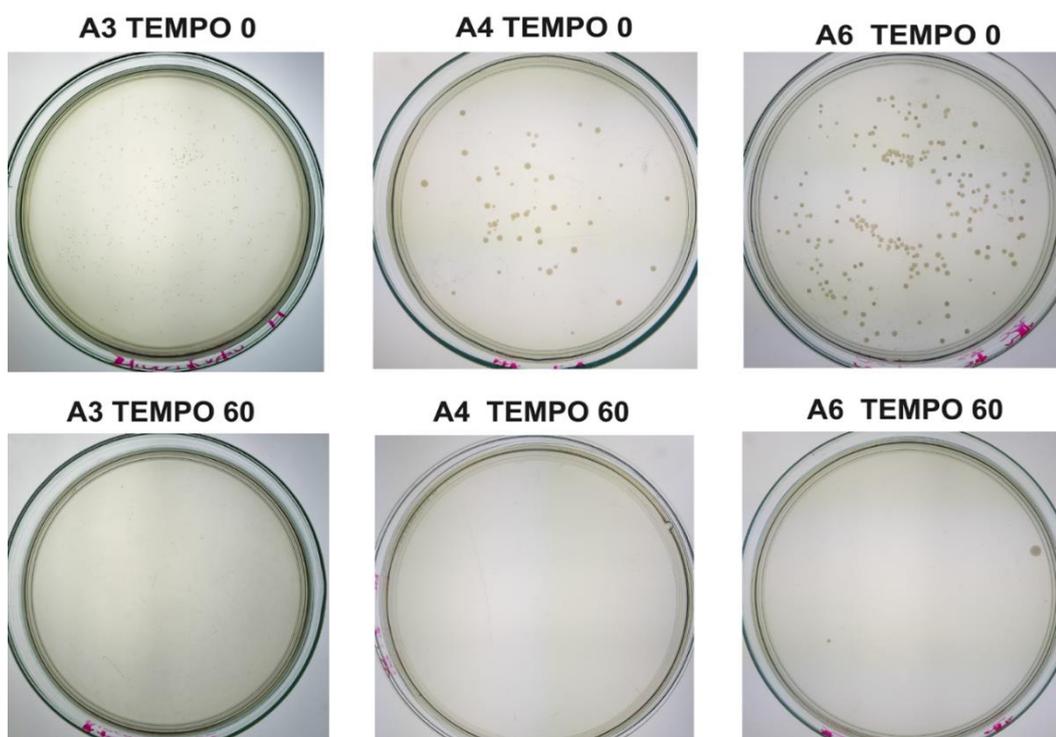
Fonte: A autora, 2023.

## 9.5 ENSAIOS PADRONIZADOS ÁGUA DE ENXÁGUE

Para os ensaios padronizados com água de enxágue decidiu-se manter o mesmo padrão estipulado anteriormente de 5 coletas a cada 15 minutos, durante 60 minutos de fotodesinfecção. As amostras de água de enxágue usadas durante essa etapa do trabalho continham concentrações de bactérias mais elevadas, como pode ser observado na figura 33, por essa razão foi realizada diluição 1:1 com solução salina 0,9%. Manteve-se o volume de 10 mL de amostra.

Os ensaios dessa etapa foram nomeados com o prefixo “A” seguidos do número de referência.

Figura 33 - Ensaios padronizados com água de enxágue A 4 e A 6



Fonte: A autora, 2022.

Tabela 11 - Dados da fotodesinfecção ensaios padronizados com água de enxágue

TESTE	TiO <sub>2</sub> .BC MASSA (g) (+/- 0,005)	TEMPERATURA MÉDIA (°C) (+/- 0,5)	LUX MÉDIO (+/- 0,5)	NÚMERO TOTAL DE COLÔNIAS DE BACTÉRIAS (UFC - INICIAL) (+/- 5%)	NÚMERO TOTAL DE COLÔNIAS DE BACTÉRIAS (UFC - FINAL) (+/- 5%)	PORCENTAGEM DE INATIVAÇÃO (%) (+/- 0,5%)
A 1	0,051	27	270	1762	111	93,7
A 2	0,050	21	237	975	0	100
A 3	0,050	23	231	348	7	97,9
A 4	0,050	24	228	342	7	97,9
A 5	0,053	26	244	414	1	99,7
A 6	0,050	26	244	267	3	99,8

Fonte: A autora, 2023.

### 9.5.1 Ensaios externos com água de enxágue

Foram realizados ensaios externos para a verificação da eficácia do procedimento fora do controle laboratorial e com a utilização da luz solar. Para isso foi montada a aparelhagem necessária em um carrinho de laboratório (figura 34). As coletas eram feitas a cada 15 minutos e armazenadas em tubos de microcentrífuga que eram mantidos refrigerados por um isopor com gelo até o final do experimento. Ao retornar ao laboratório as alíquotas eram devidamente espalhadas em placas de Petri.

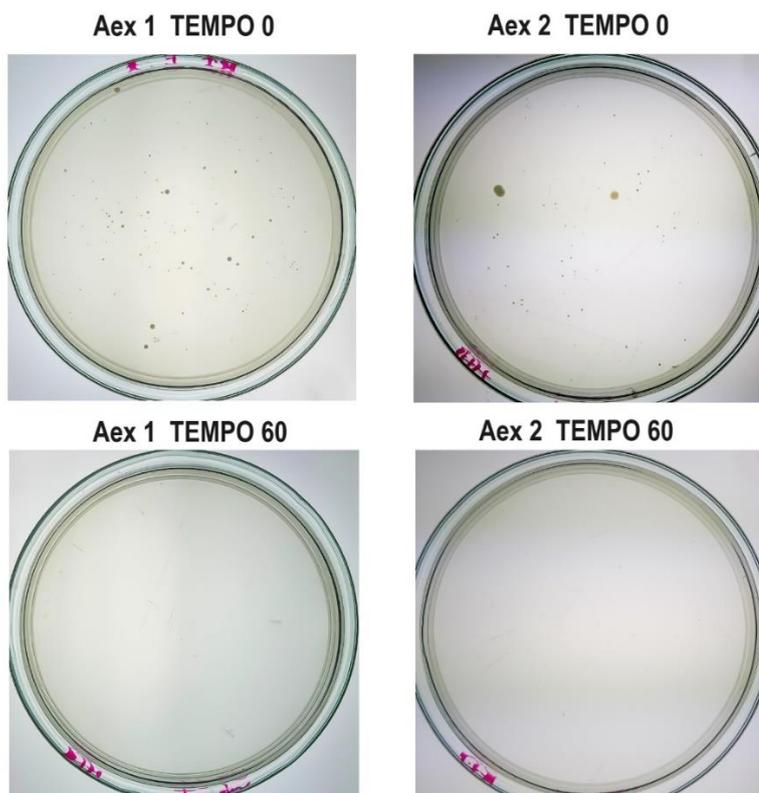
Figura 34 - Aparelhagem ensaios externos



Fonte: A autora, 2022.

Foi mantida a mesma padronização da amostra para os ensaios externos, 10 mL de amostra diluída (1:1). Os ensaios dessa etapa foram nomeados com o prefixo “Aex” seguidos do número de referência (figura 35).

Figura 35 - Ensaios padronizados com água de enxágue Aex 1 e Aex 2



Fonte: A autora, 2022.

Tabela 12 - Dados da fotodesinfecção ensaios externos com água de enxágue

TESTE	TiO <sub>2</sub> .BC MASSA (g) (+/- 0,005)	TEMPERATURA MÉDIA (°C) (+/- 0,5)	LUX MÉDIO (+/- 0,5)	NÚMERO TOTAL DE COLÔNIAS DE BACTÉRIAS (UFC - INICIAL) (+/- 5%)	NÚMERO TOTAL DE COLÔNIAS DE BACTÉRIAS (UFC - FINAL) (+/- 5%)	PORCENTAGEM DE INATIVAÇÃO (%) (+/- 0,5%)
Aex1	0,050	25	2000	130	3	97,7
Aex2	0,051	27	2000	68	4	94,1

Fonte: A autora, 2022.

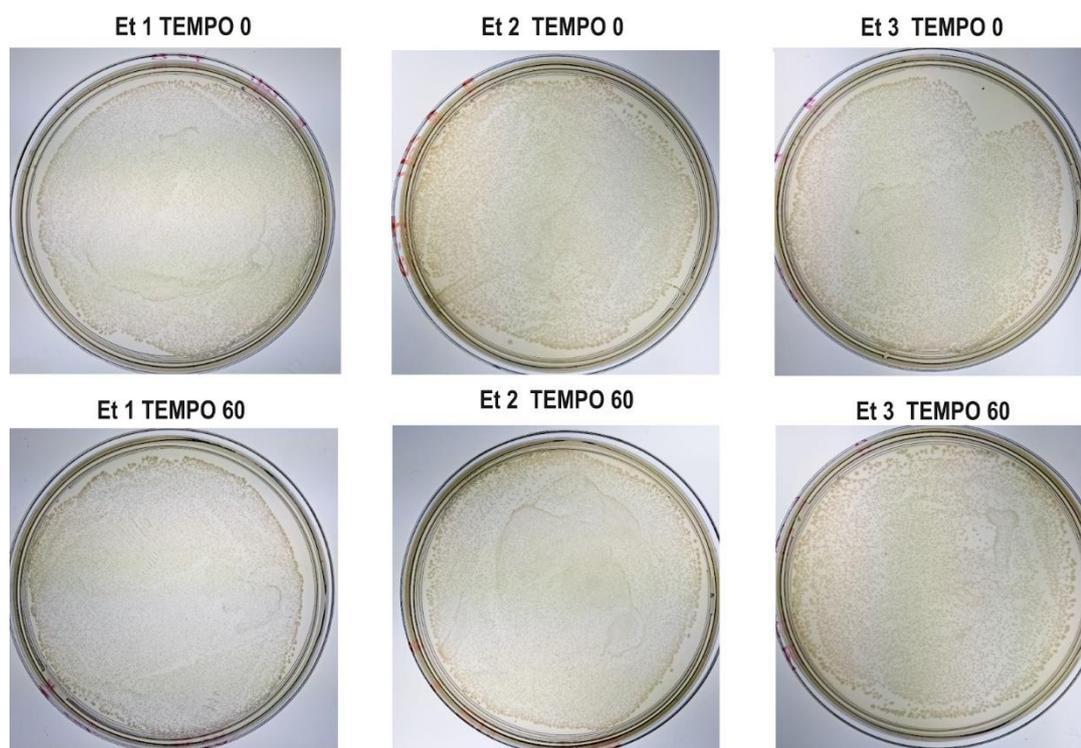
## 9.6 TOXICIDADE *E. coli*

Testes de toxicidade se fizeram necessários para confirmar a eficácia do procedimento de inativação bacteriana, sendo assim, uma vez que o material sintetizado se mostrasse inerte sem a presença de luz confirmaria que a fotodesinfecção foi determinante para a morte das bactérias em meio reacional.

Para garantir que o procedimento seria realizado em total escuridão, os erlenmeyers utilizados foram encapados com papel alumínio e o plaqueamento foi realizado no fluxo laminar com a luz apagada para diminuir a chance de interação do TiO<sub>2</sub>-BC com a luz.

Os ensaios dessa etapa foram nomeados com o prefixo “Et” seguidos do número de referência (figura 36).

Figura 36 - Ensaio de toxicidade Et 1, Et 2 e Et 3.



Fonte: A autora, 2023.

Tabela 13 - Dados dos ensaios de toxicidade com *E. coli*

TESTE	TiO <sub>2</sub> -BC MASSA (g) (+/- 0,005)	TEMPERATURA MÉDIA (°C) (+/- 0,5%)	LUX MÉDIO	NÚMERO TOTAL DE COLÔNIAS DE BACTÉRIAS (UFC - INICIAL) (+/- 5%)	NÚMERO TOTAL DE COLÔNIAS DE BACTÉRIAS (UFC - FINAL) (+/- 5%)	PORCENTAGEM DE INATIVAÇÃO (%) (+/- 0,5%)
Et 1	0,050	21	-	3850	5317	-38,1
Et 2	0,052	26	-	5634	8512	-51,1
Et 3	0,051	26	-	4212	5766	-38,9

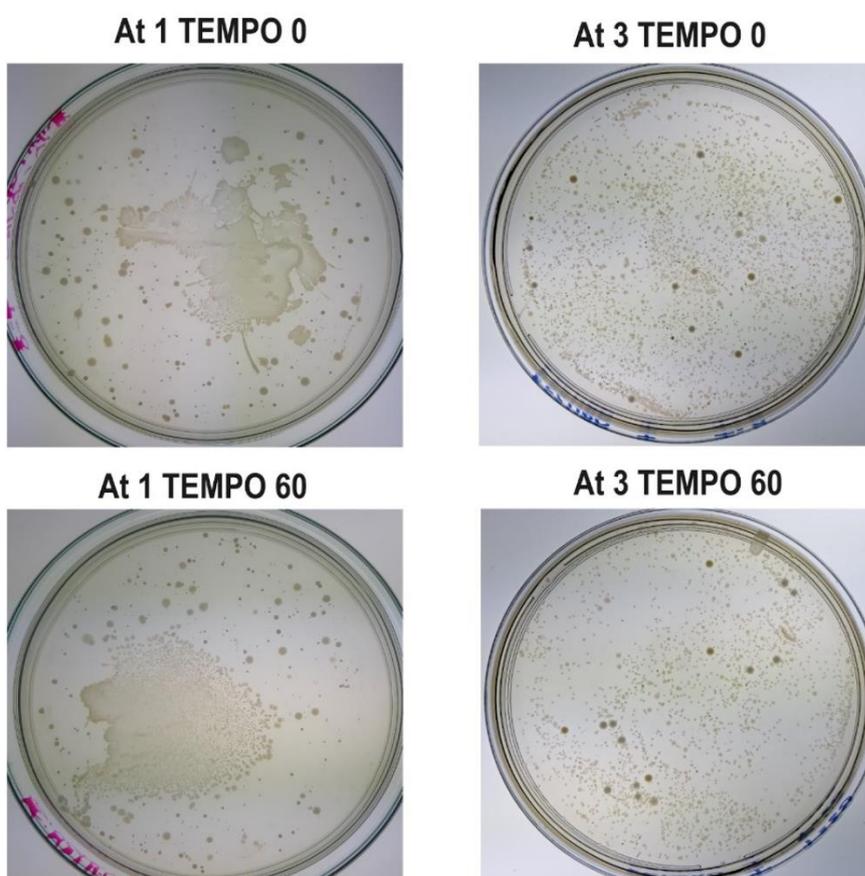
Fonte: A autora, 2023.

## 9.7 TOXICIDADE BACTÉRIAS ÁGUA DE ENXÁGUE

A toxicidade do material também foi testada com as amostras de água de enxágue, porém por conta das diferentes espécies de bactérias encontradas mais ensaios foram realizados, pois não há previsibilidade de concentração bacteriana muito menos de comportamento delas.

Os ensaios desta etapa foram nomeados com o prefixo “At” seguidos do número de referência (figura 37).

Figura 37 - Ensaios de toxicidade At 1 e At 3



Fonte: A autora, 2023.

Tabela 14 - Dados dos ensaios de toxicidade com água de enxágue

TESTE	TiO <sub>2</sub> -BC MASSA (g) (+/- 0,005)	TEMPERATURA MÉDIA (°C) (+/- 0,5%)	LUX MÉDIO	NÚMERO TOTAL DE COLÔNIAS DE BACTÉRIAS (UFC - INICIAL) (+/- 5%)	NÚMERO TOTAL DE COLÔNIAS DE BACTÉRIAS (UFC - FINAL) (+/- 5%)	PORCENTAGEM DE INATIVAÇÃO (%) (+/- 0,5%)
At 1	0,050	24	-	589	1073	-82,2
At 2	0,050	23	-	1374	1742	-26,8
At 3	0,051	20	-	1139	1502	-31,9
At 4	0,050	20	-	1814	2374	-30,9
At 5	0,050	22	-	491	806	-64,1
At 6	0,050	22	-	550	1347	-144,9

Fonte: A autora, 2023.

## 10 ANÁLISE E DISCUSSÃO

### 10.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO TiO<sub>2</sub>

Foram utilizadas 6 técnicas para a verificação da microestrutura, as mesmas fornecem informações complementares e confirmam o sucesso da síntese do fotocatalisador com o biotemplate.

A análise termogravimétrica indicou a estabilidade do material diante mudança brusca de temperatura. A rampa de aquecimento de 0°C a 600°C é compatível com a perda dos compostos mais voláteis e que fazem parte da síntese; como a secagem ocorre a 100°C e não é realizada a calcinação, água e compostos orgânicos residuais acabam permanecendo, entre eles o isopropóxido e o ácido acético. Analisando a perda de material que estaciona em 19,75%, observa-se que 80,15% do material testado permaneceu estável entre a rampa de aquecimento de 600°C a 900°C, portanto não houve degradação térmica. O TiO<sub>2</sub>-BC se mostra como um composto estável a alterações de temperatura e isso representa uma vantagem.

A difratometria de raios-x foi utilizada para a confirmação da estrutura do TiO<sub>2</sub>-BC. Como citado anteriormente existem 3 principais estruturas cristalinas apresentadas pelo óxido, sendo que a anatase é a que possui maior atividade fotocatalítica. Ao analisar os picos sob o ângulo de 2 $\theta$  referentes ao teste comparados aos picos da anatase na literatura, percebe-se que são coincidentes; isso indica o sucesso da síntese pois a estrutura desejada foi obtida.

As micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura - MEV e as medidas de energia dispersiva - EDS (obtidas com o MEV-EDS) forneceu dados sobre a composição e aspecto da amostra do material. Foi verificado que a composição é majoritariamente titânio, representada pela cor laranja. Elementos como titânio que é um metal de transição aparecem com clareza na espectroscopia de energia dispersiva, ao contrário dos elementos leves como oxigênio, por esse

motivo do TiO<sub>2</sub>-BC somente o titânio e o carbono referente ao biocarvão são detectados.

A micrografia referente ao TiO<sub>2</sub>-BC demonstra a aparência de sua superfície e a porosidade do material. Quanto mais porosa sua estrutura, se tem mais sítios de formação de radicais livres, representando uma melhor eficiência do processo fotocatalítico.

O resultado do potencial zeta do material TiO<sub>2</sub>-BC sintetizado apresentou um material com carga negativa e comportamento gaussiano, indicando que a maioria das partículas possuem potencial zeta próximo da média. A análise foi realizada em pH básico, em triplicata com a mesma amostra, que apresentou a média dos potenciais zeta iguais a -30,10 mV. A magnitude do potencial permitiu avaliar a estabilidade das partículas em dispersão. O biocarvão sozinho também apresentou cargas negativas em sua superfície, a média dos potenciais zeta foi -48,0 mV. Portanto ambos apresentaram cargas superficiais negativas em meio aquoso.

O resultado do BET indicou alta área superficial devido ao tamanho das partículas e sua porosidade. O valor de 230,45 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> é muito superior ao TiO<sub>2</sub> anatase comercial que possui a área superficial entre 45 - 55 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (SIGMA-ALDRICH, 2024). O resultado indica que a microestruturação com biotemplate produziu um material que tem maior facilidade para gerar radicais e interagir com os microrganismos, possibilitando uma melhor atuação durante a fotodesinfecção.

## 10.2 ENSAIOS EXPLORATÓRIOS *E. coli*

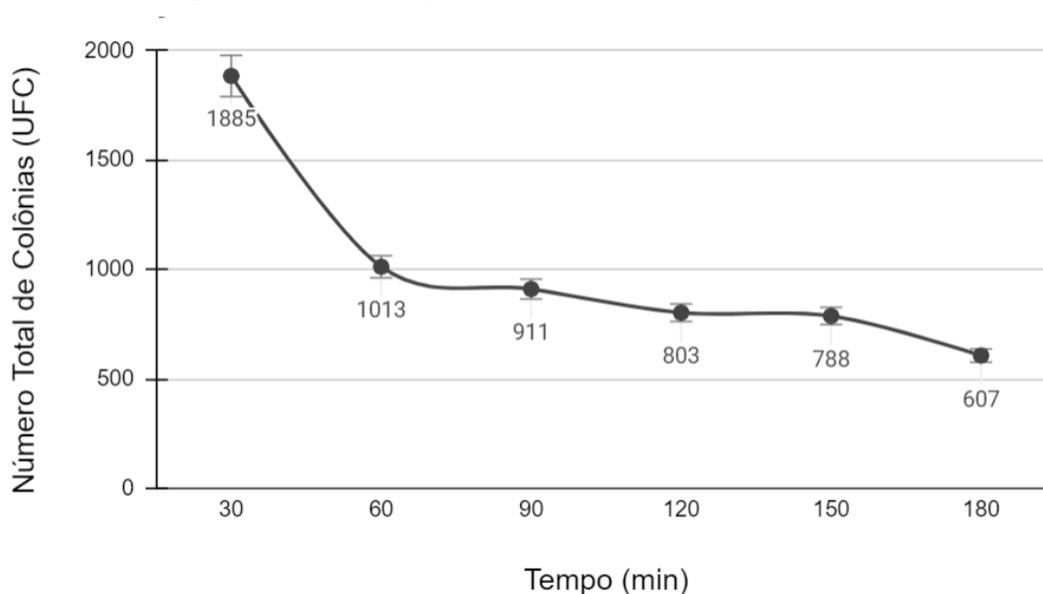
Os ensaios iniciais foram realizados com altas concentrações de bactéria e por esse motivo não foi possível realizar a contagem das colônias, porém as placas de Petri são provas visuais do sucesso ou fracasso destes experimentos.

O ensaio sem o TiO<sub>2</sub>-BC e incidência de luz, EX 1, mostrou que a luz tem sim uma ação de desinfecção bem branda, mas não é observada uma eficácia que garanta altas porcentagens de inativação bacteriana no período de 180 minutos.

O ensaio sem TiO<sub>2</sub>-BC realizado no escuro, EX 2, foi importante para entender o comportamento da *E. coli* em meio aquoso. Não houve diminuição da quantidade de colônias, as placas apresentaram apenas um tapete contínuo de bactérias, não dando para diferenciar se houve crescimento ou se permaneceu estável.

O ensaio EX 3 apresentou a primeira prova de que o TiO<sub>2</sub>-BC tem ação antimicrobiana quando exposto à luz, mesmo com a grande concentração de bactérias da amostra, foi visível a diminuição de colônias, resultando em 67,83% de inativação bacteriana.

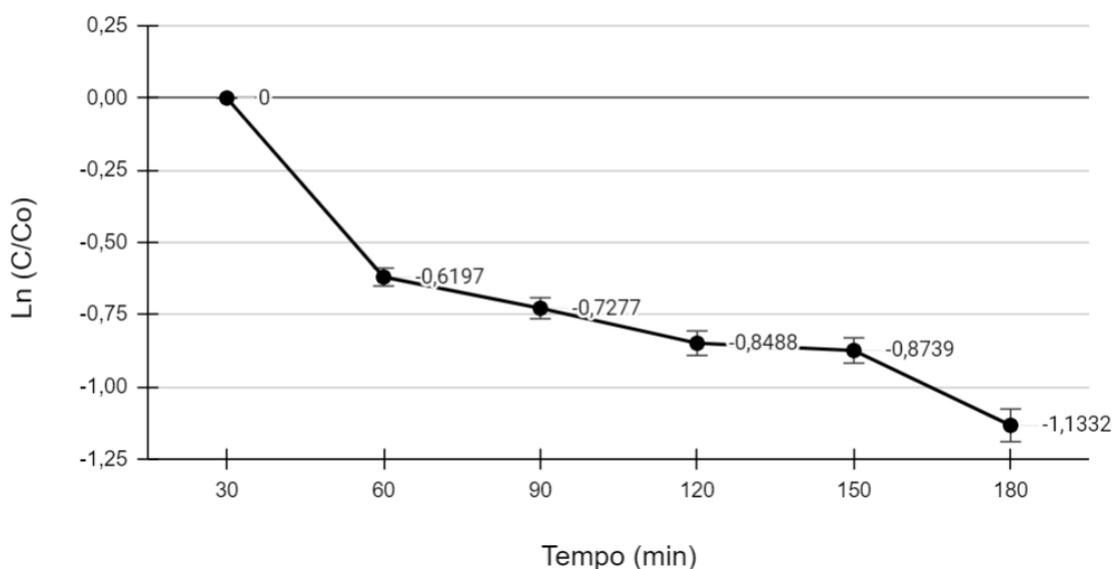
Figura 38 - Inativação Bacteriana para o ensaio EX 3



Fonte: A autora, 2023.

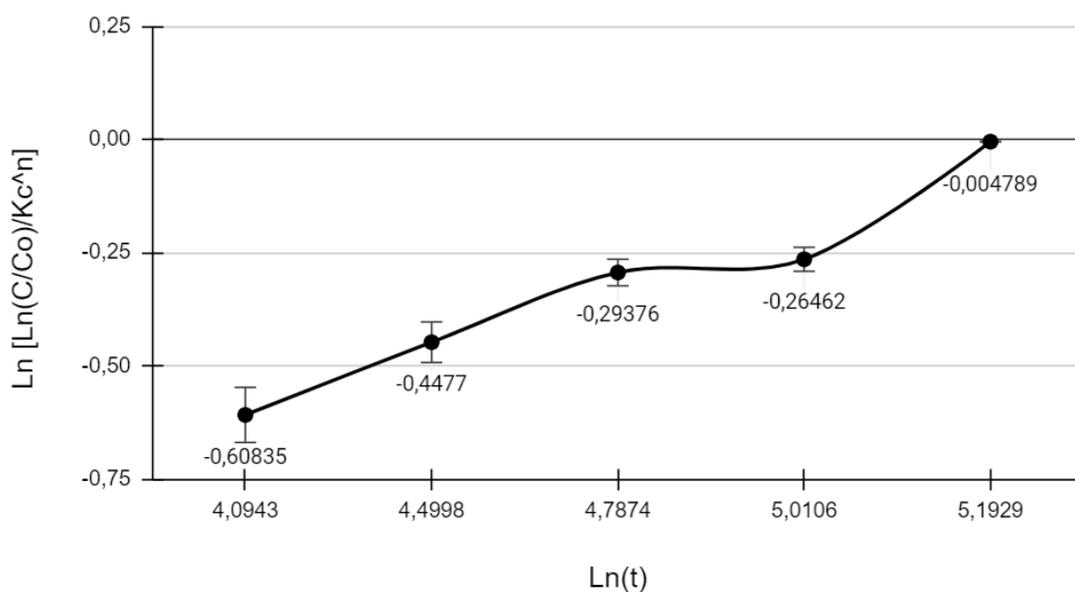
O gráfico de EX 3 apresentou  $R^2= 0,922$ , indicando um grau de relação com a linearidade, porém isso se deve aos pontos dos tempos 60 a 180 estarem mais agrupados. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = - 1,1386$ .

Figura 39 - Gráfico do cálculo Chick-Watson para o ensaio EX 3



Fonte: A autora 2023

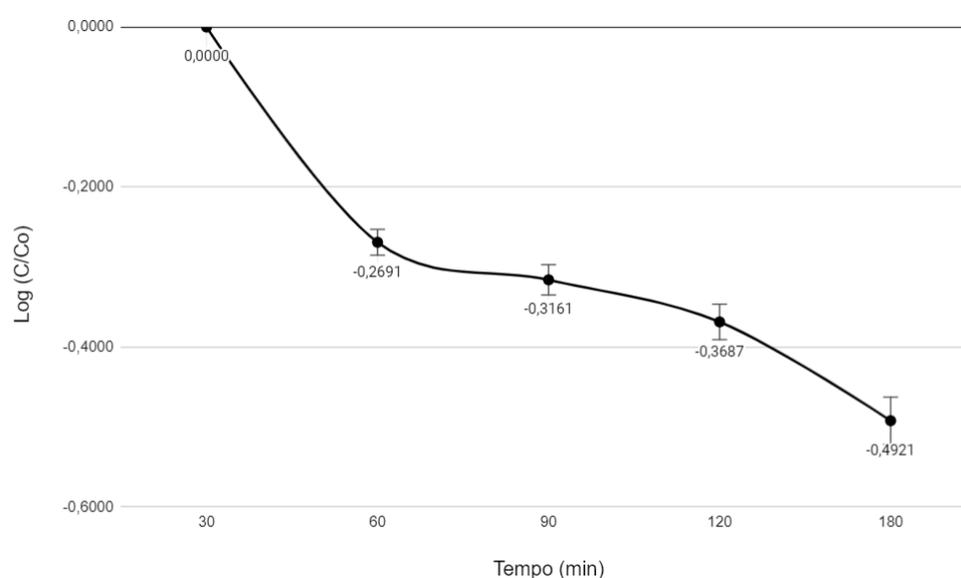
Figura 40 - Gráfico do cálculo Hom para o ensaio EX 3



Fonte: A autora 2023.

Se a *E. coli* passar somente por irradiação da luz visível/UV, seus próprios mecanismos contra ações deletérias entram em ação para proteger o microrganismo. Portanto, quando se observa o ensaio realizado sem o material, há uma diminuição da quantidade de colônias disponíveis, porém esse efeito não é tão incisivo pois o ambiente reacional não é tão hostil. Por essa razão que a fotocatalise se mostra muito mais eficiente por promover formação de radicais tornando o meio reacional muito mais nocivo para a existência desses microrganismos.

Figura 41 - Log da razão das concentrações pelo tempo: EX 3



Fonte: A autora, 2023

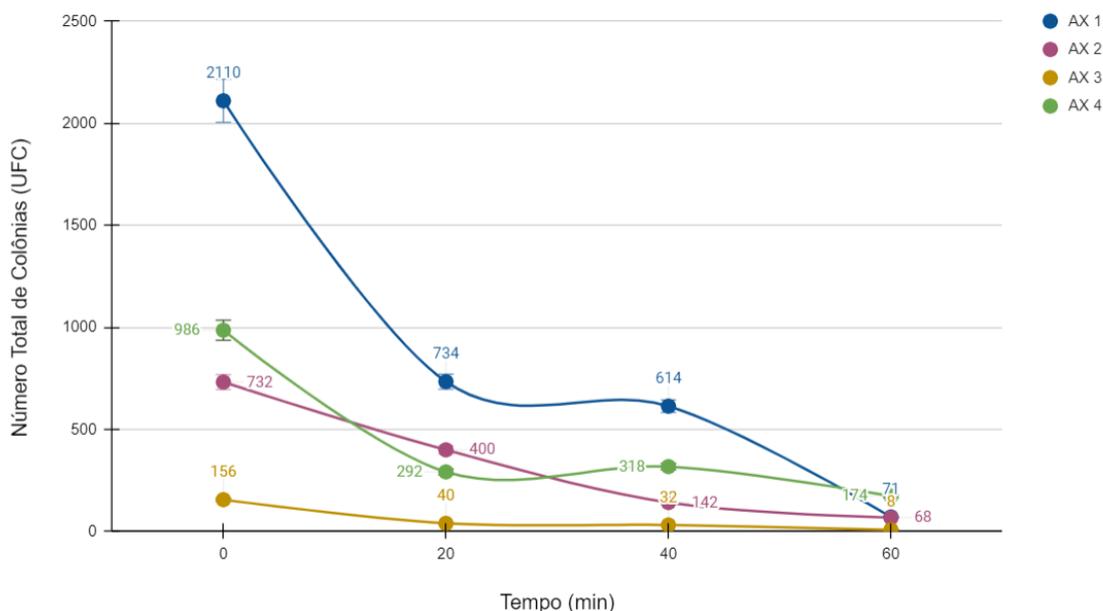
O log da razão das concentrações pelo tempo indica qual das 5 cinéticas de inativação bacteriana mais se correlaciona com os resultados obtidos. O ensaio EX 3 apresentou o  $m = -0,005 \pm 0,001$  o que indica a presença de uma cauda na curva. É observado que houve uma queda significativa entre os 30 e 60 minutos; após os 60 minutos ocorre uma estabilização, semelhante a uma cauda. Por essa razão a cinética que mais se adequa é Hom.

### 10.3 ENSAIOS EXPLORATÓRIOS ÁGUA DE ENXÁGUE

Para este ensaio foi estipulado o tempo de 40 minutos de exposição à luz dentro de 60 minutos de ensaio; também foi reduzido o tempo de coleta para a cada 20 minutos. Percebeu-se que 40 minutos era tempo suficiente para atingir a porcentagem de ao menos 80% de inativação bacteriana, podendo chegar a números próximos de 100% (figura 42).

Pensava-se que os primeiros 20 minutos seriam necessários para a homogeneização da suspensão e assim uniformizar a ocorrência da reação entre todo o reator. Porém, como o material sinterizado é um pó muito fino e a reação ocorre o tempo todo sob agitação, foi definido que o tempo de 20 minutos no escuro não seria necessário. Esta etapa de ensaios exploratórios foi importante para definir a metodologia que se usaria ao longo da pesquisa.

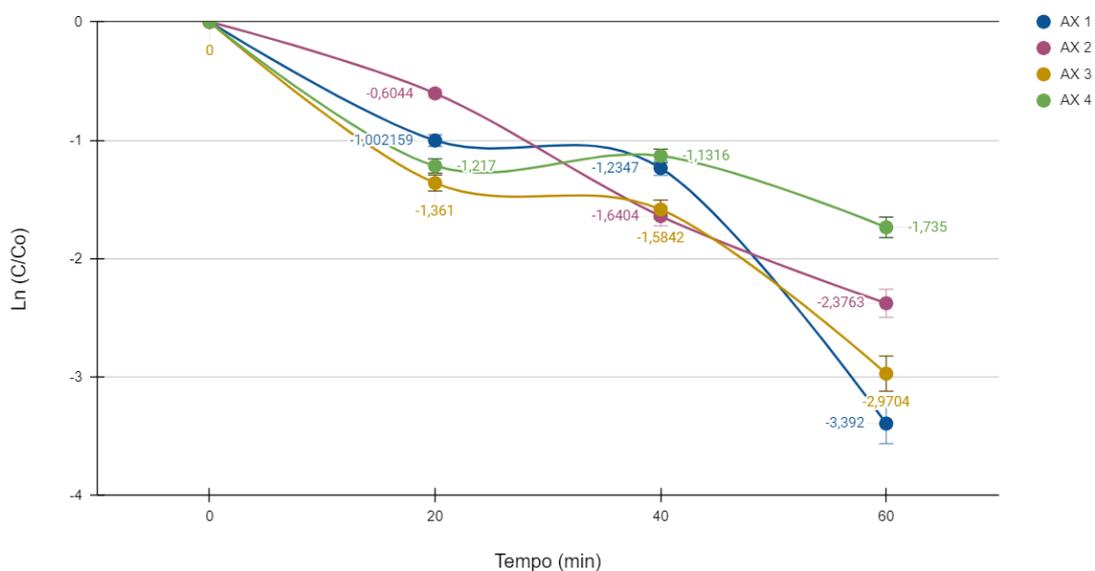
Figura 42 - Inativação Bacteriana para os ensaios AX 1, AX 2, AX 3 e AX 4



Fonte: A autora 2023.

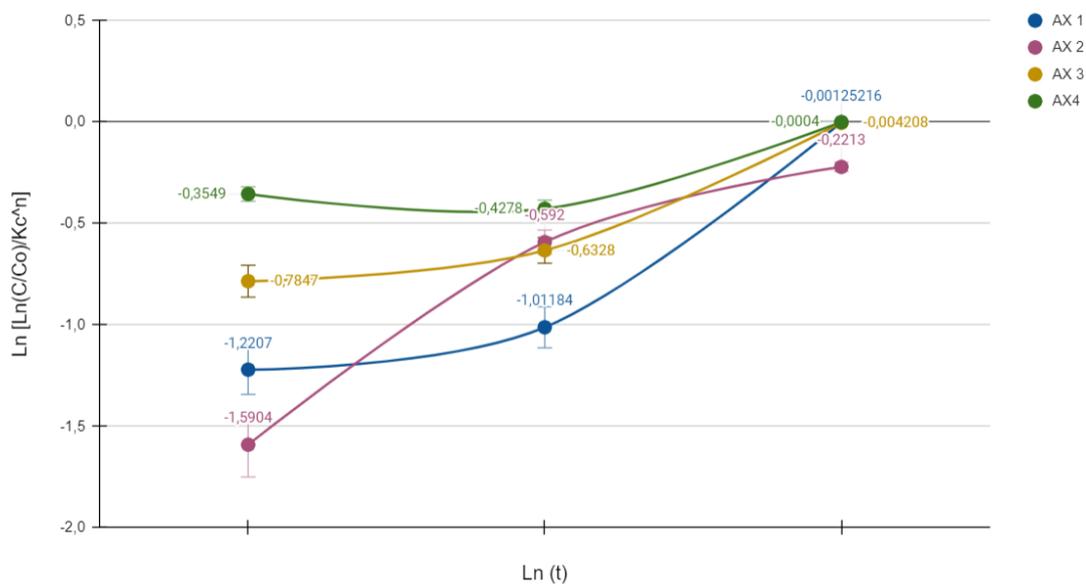
Os resultados promissores da etapa exploratória com água de enxágue permitiu que se observasse a comparação entre as cinéticas de inativação apresentadas por cada ensaio, já que as amostras são compostas por diferentes tipos de bactérias e apresentam comportamentos diferentes perante a exposição à fotodesinfecção.

Figura 43 - Gráfico do cálculo Chick-Watson para os ensaios AX 1, AX 2, AX 3 e AX 4



Fonte: A autora 2023.

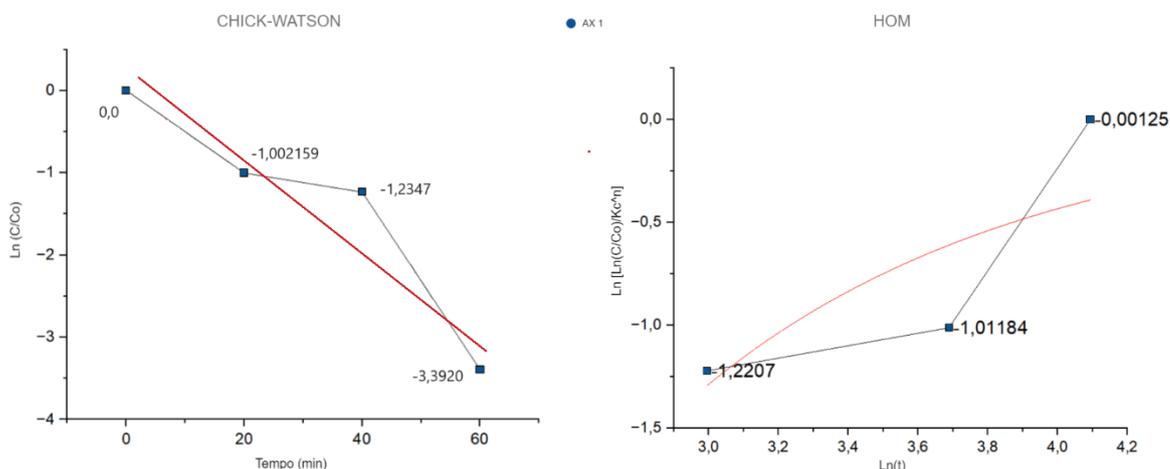
Figura 44 - Gráfico da equação de Hom para os ensaios AX 1, AX 2, AX 3 e AX 4



Fonte: A autora 2023.

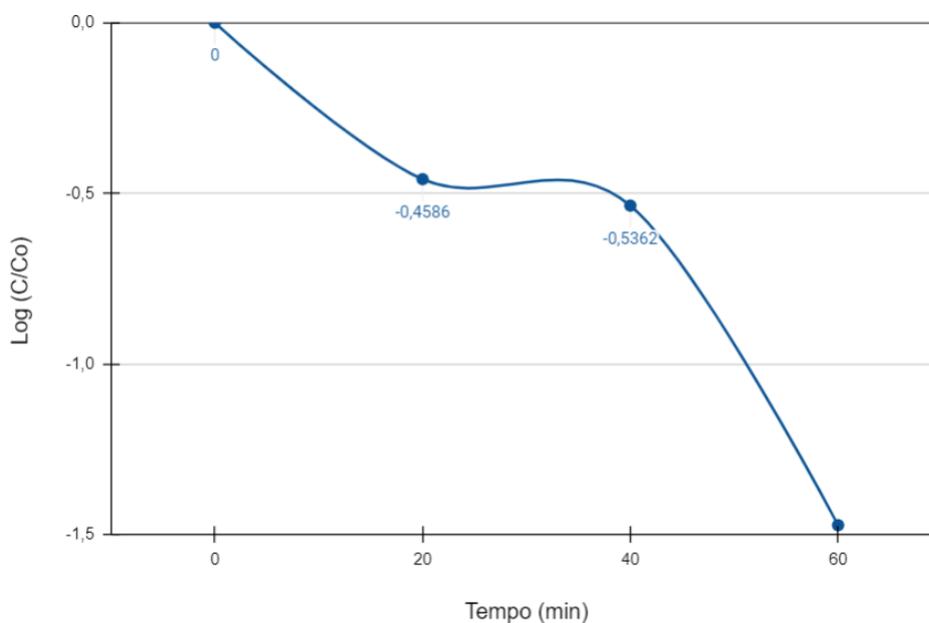
A porcentagem de inativação para AX 1 foi de 96,63%. O gráfico de Chick-Watson apresentou  $R^2 = 0,658$ , indicando pouca relação com a linearidade. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = 3,39$ .

Figura 45 -Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio AX 1



Fonte: A autora 2023.

Figura 46 - Log da razão das concentrações pelo tempo: AX 1

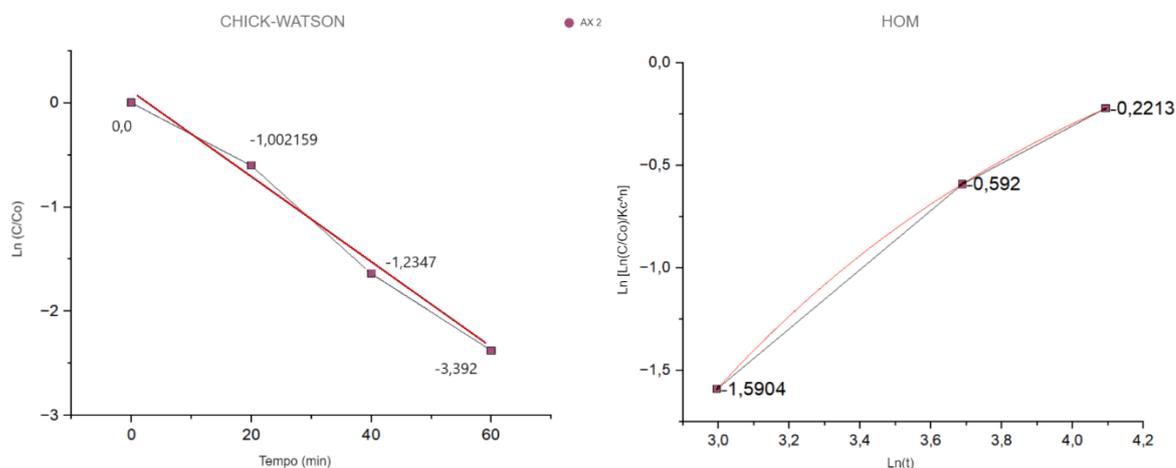


Fonte: A autora, 2023.

O ensaio AX 1 apresentou o  $m = 0,016 \pm 0,001$  o que indicaria a presença de uma cauda na curva. Como o gráfico apresentado não possui uma cauda e sim um ombro percebe-se que o modelo Hom não é o mais adequado. Após o ombro percebe-se um declínio semelhante a uma fase log-linear, portanto o modelo cinético que mais se adequa é o Chick-Watson Modificado pela baixa concentração de bactérias.

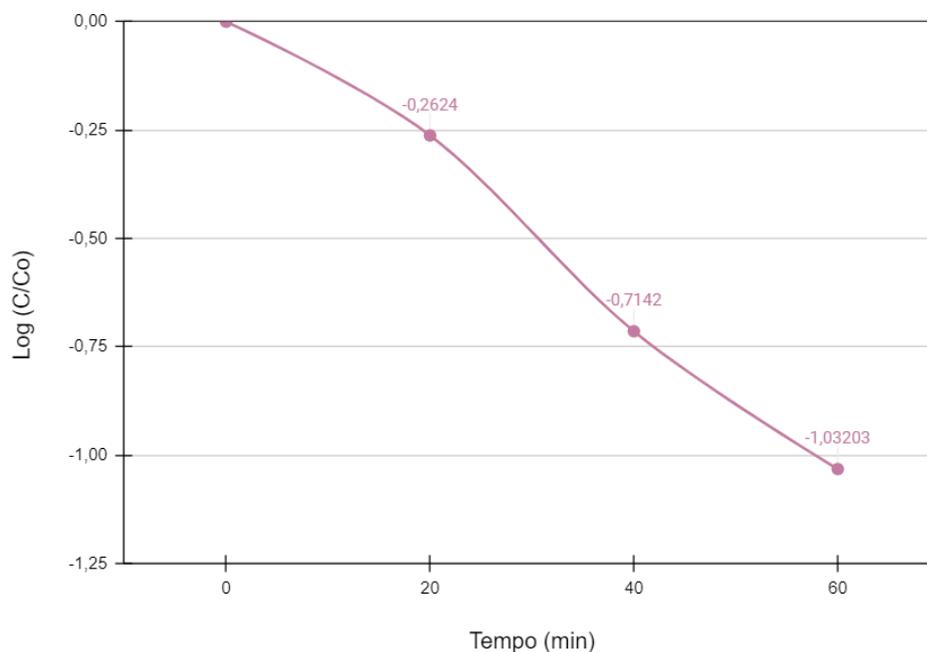
A porcentagem de inativação para AX 2 foi de 90,71%. O gráfico de Chick-Watson apresentou  $R^2= 0,908$ , indicando correlação relação com a linearidade. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = 2,96$ .

Figura 47- Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio AX2



Fonte: A autora 2023.

Figura 48 - Log da razão das concentrações pelo tempo: AX 2

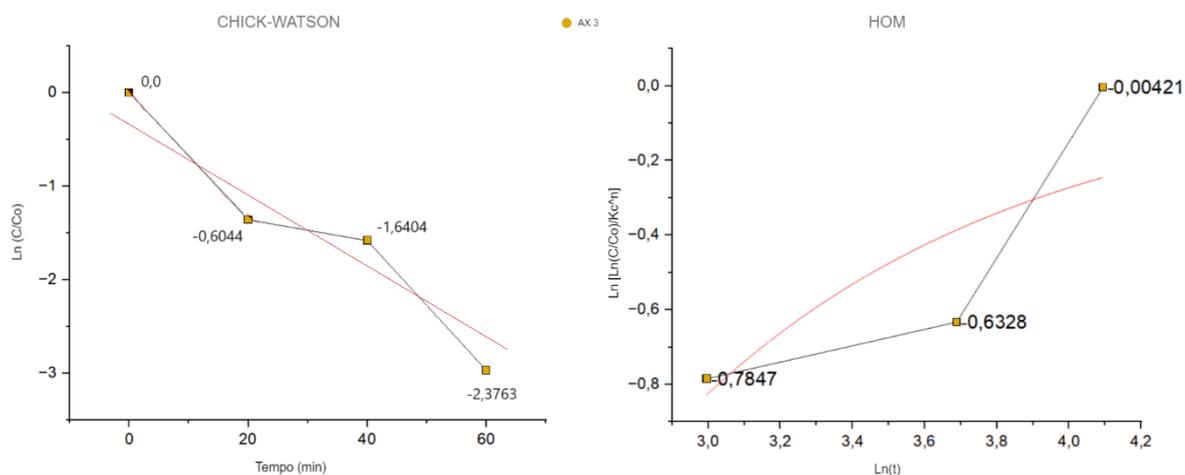


Fonte: A autora, 2023

O ensaio AX 2 apresentou o  $m= 0,701 \pm 0,001$  o que indica a presença de uma cauda na curva e analisando o gráfico percebe-se uma leve cauda pois a inclinação apresentada entre o minuto 40 e minuto 60 é menor. O modelo cinético que mais se adequa é o Hom.

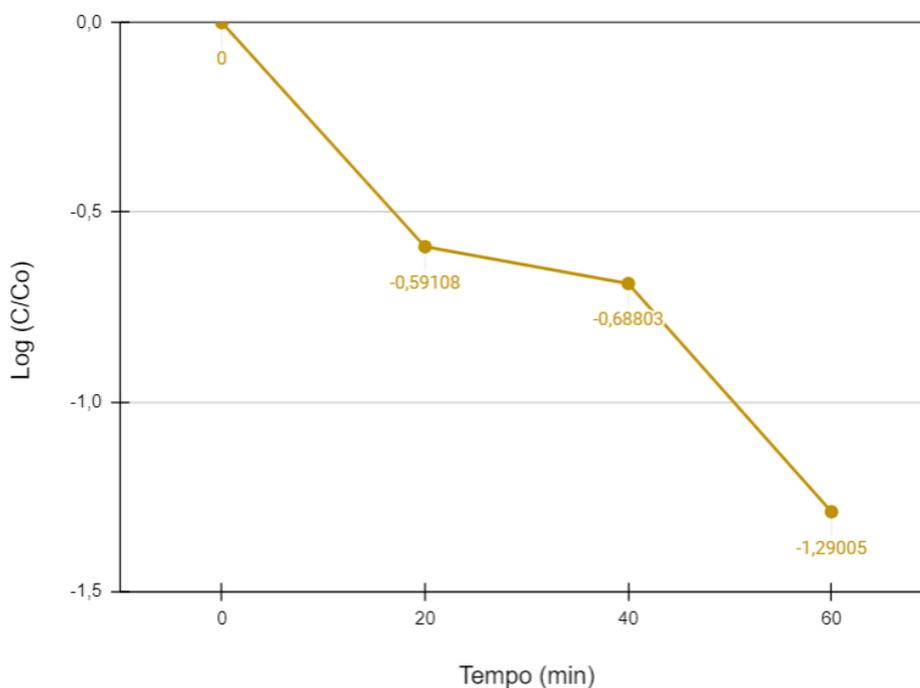
A percentagem de inativação para AX 3 foi de 94,87%. O gráfico de Chick-Watson apresentou  $R^2 = 0,838$ , indicando um grau relação com a linearidade. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = 2,98$ .

Figura 49 -Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio AX 3



Fonte: A autora 2023.

Figura 50 - Log da razão das concentrações pelo tempo: AX 3

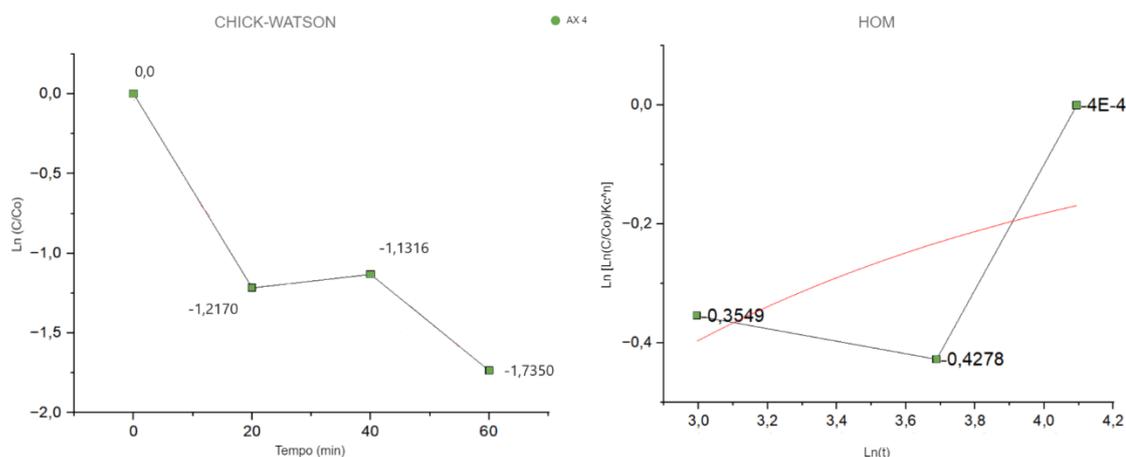


Fonte: A autora, 2023

O ensaio AX 3 apresentou o  $m = 0,011 \pm 0,001$  o que indicaria a presença de uma cauda na curva. Entretanto, pelo gráfico apresentar um ombro no meio ele adquire um aspecto mais curvilíneo, próximo a uma curva sigmóide, por essa razão o modelo cinético que mais se adequa é o Hom modificado.

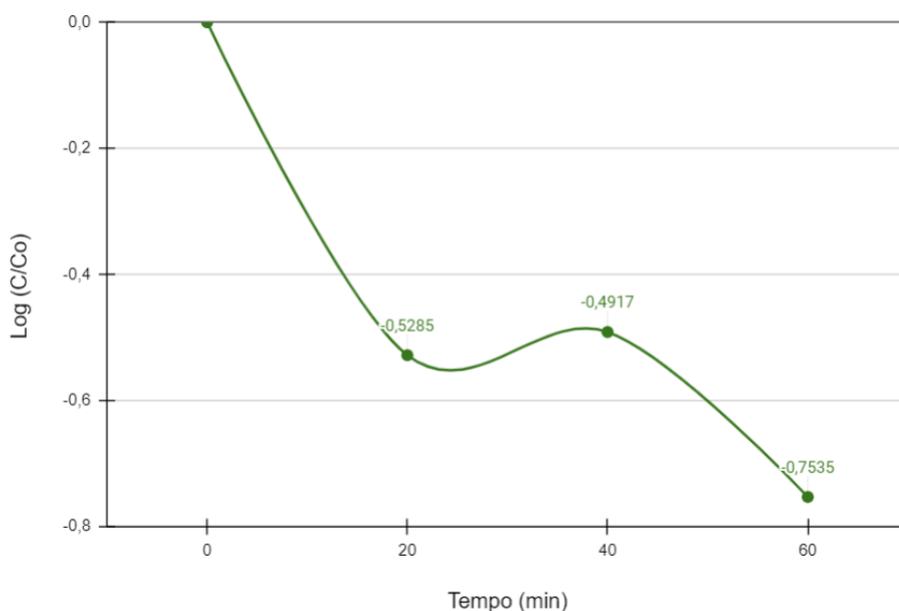
A percentagem de inativação para AX 4 foi de 82,35%. O gráfico de Chick-Watson apresentou  $R^2 = 0,861$ , indicando um grau de relação com a linearidade. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = 1,73$ .

Figura 51 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio AX4



Fonte: A autora 2023.

Figura 52 - Log da razão das concentrações pelo tempo: AX 4



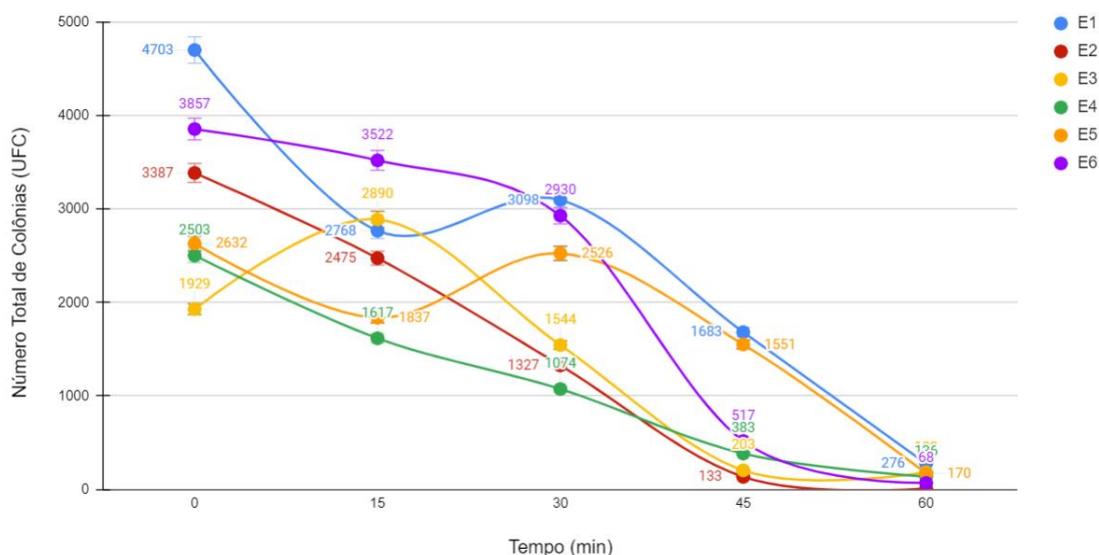
Fonte: A autora, 2023

O ensaio AX 4 apresentou o  $m = 0,003 \pm 0,001$  o que indicaria a presença de uma cauda na curva. Entretanto, pelo gráfico apresentar um ombro no meio ele adquire um aspecto mais curvilíneo, próximo a uma curva sigmóide, por essa razão o modelo cinético que mais se adequa é o Hom modificado.

#### 10.4 ENSAIOS PADRONIZADOS *E. coli*

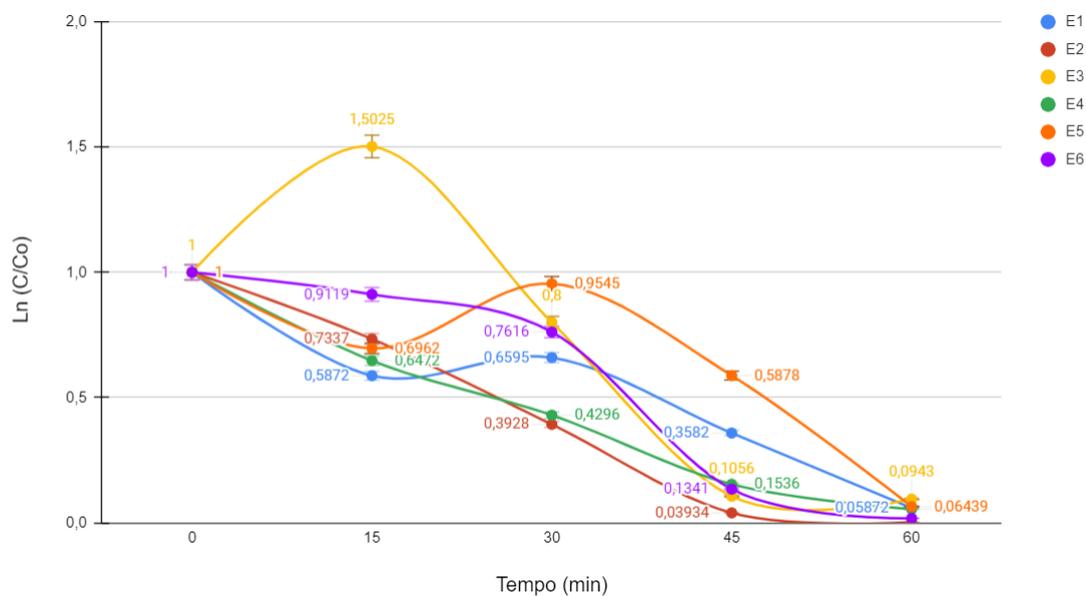
Na literatura Sunada *et al.* (2003) descreve a completa inativação de *E. coli* utilizando filme de TiO<sub>2</sub> após 90 minutos de exposição à luz. Já o autor Mesones *et al.* (2020) apresenta um processo de fotodesinfecção com GAC-TiO<sub>2</sub> para a inativação da bactéria *E. coli* que chega a porcentagem acima de 99% em 120 minutos de exposição. Huang *et al* (2000) descreve em seu estudo com *E. coli* que em média o dano na membrana externa ocorre entre 10 e 20 minutos iniciais, e a total inativação foi atingida em 60 minutos. Os 6 ensaios aqui representados produziram resultados positivos com porcentagem de remoção entre 90% e 100% com apenas 60 minutos de exposição, indicando a eficiência do procedimento mediado pelo semicondutor TiO<sub>2</sub>-BC.

Figura 53 - Inativação bacteriana para os ensaios E1, E2, E3, E4, E5 e E6.



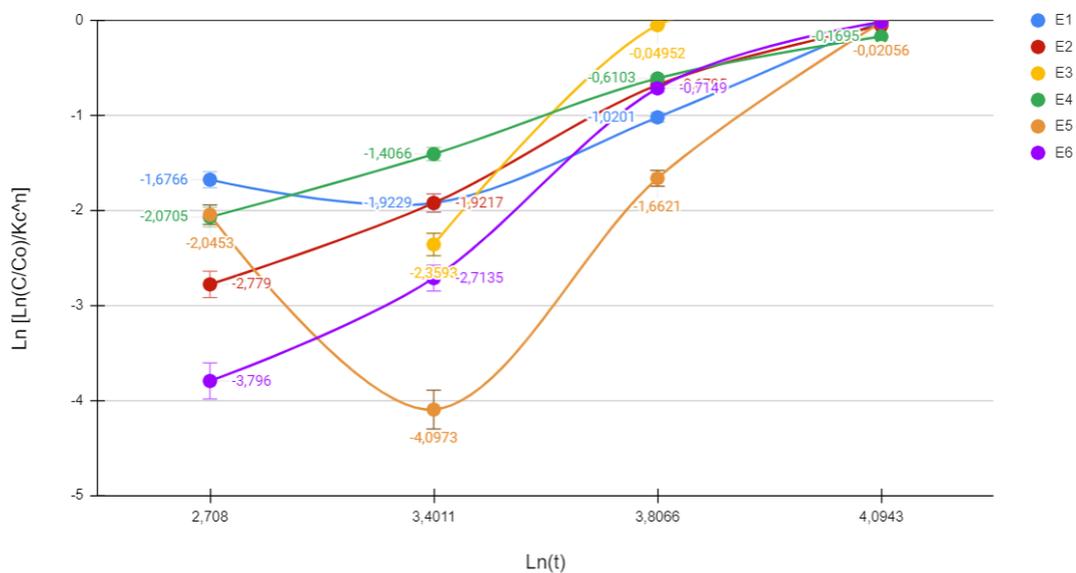
Fonte: A autora 2023.

Figura 54 - Gráfico do cálculo Chick-Watson para os ensaios E1, E2, E3, E4, E5 e E6



Fonte: A autora 2023.

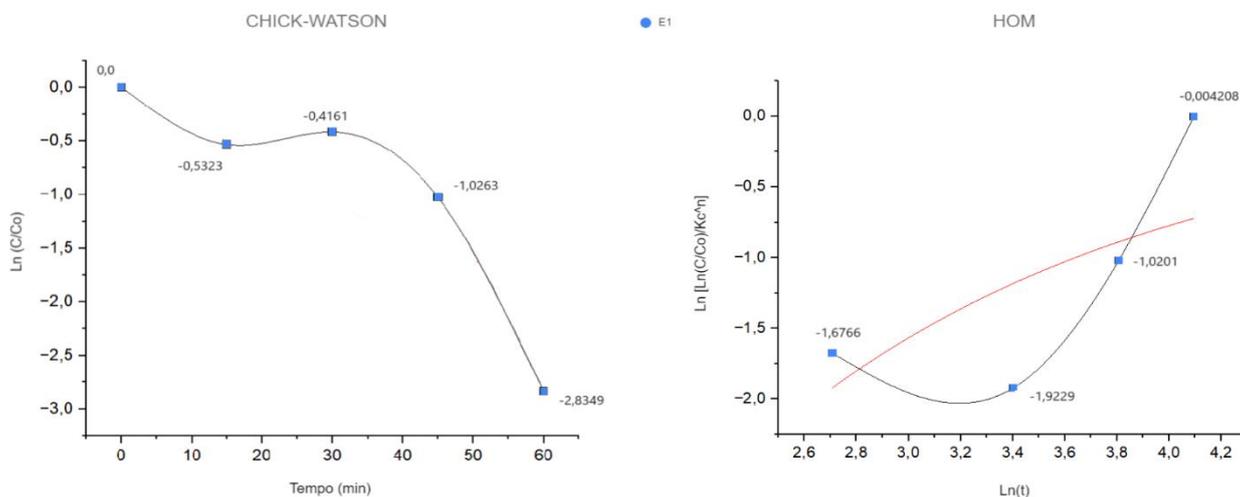
Figura 55 - Gráfico da equação de Hom para os ensaios E1, E2, E3, E4, E5 e E6



Fonte: A autora 2023.

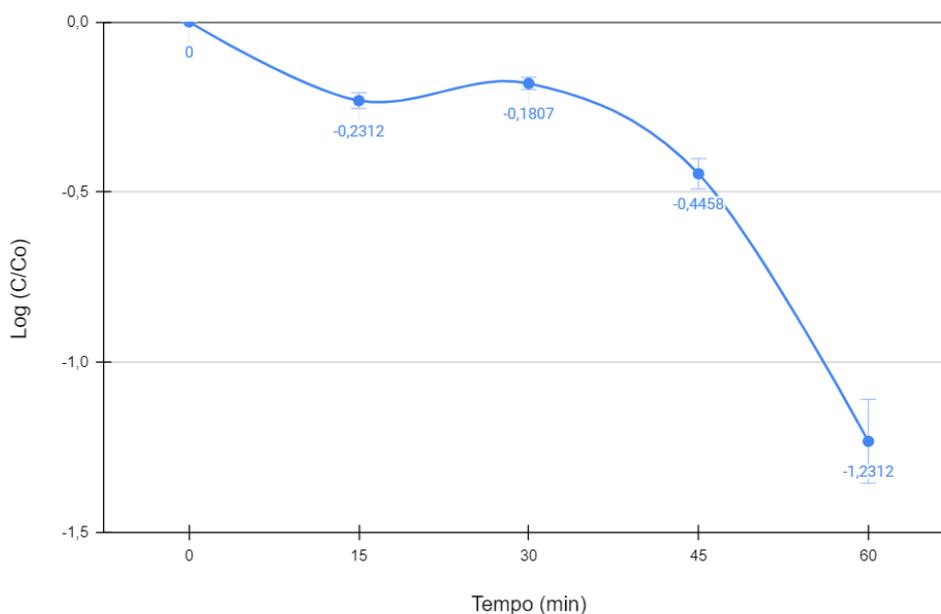
A porcentagem de inativação para E 1 foi de 94,13%. O gráfico de Chick-Watson apresentou  $R^2 = 0,531$ , indicando pouca relação com a linearidade. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = 2,84$ .

Figura 56 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio E 1



Fonte: A autora 2023.

Figura 57 - Log da razão das concentrações pelo tempo: E 1

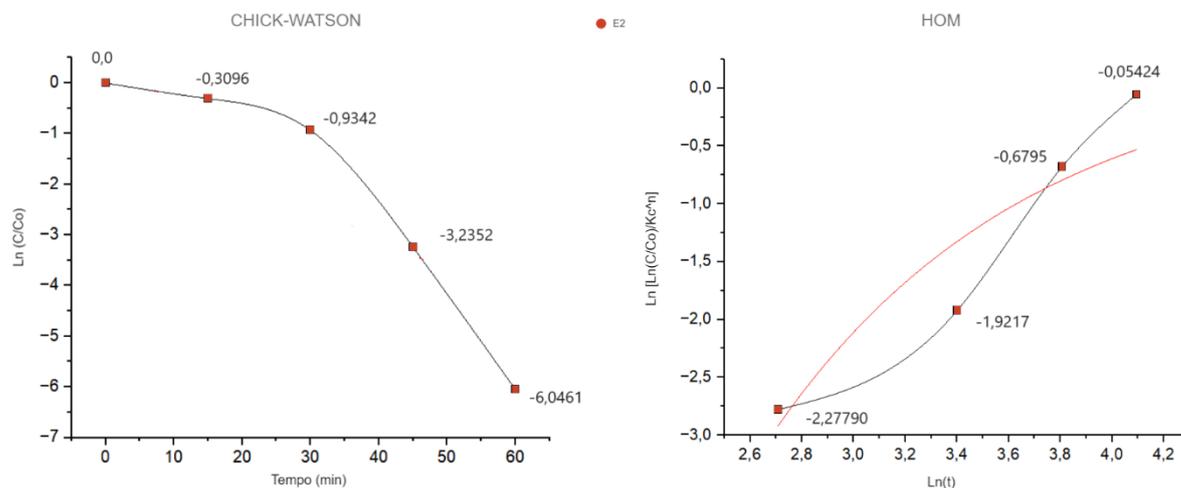


Fonte: A autora, 2023

O ensaio E 1 apresentou o  $m = 0,450 \pm 0,001$  o que indicaria a presença de uma cauda na curva. Porém os primeiros 30 minutos mostraram uma baixa variabilidade ocasionando em um ombro na curva. Por essa razão o modelo cinético que mais se adequa é o Delayed Chick-Watson.

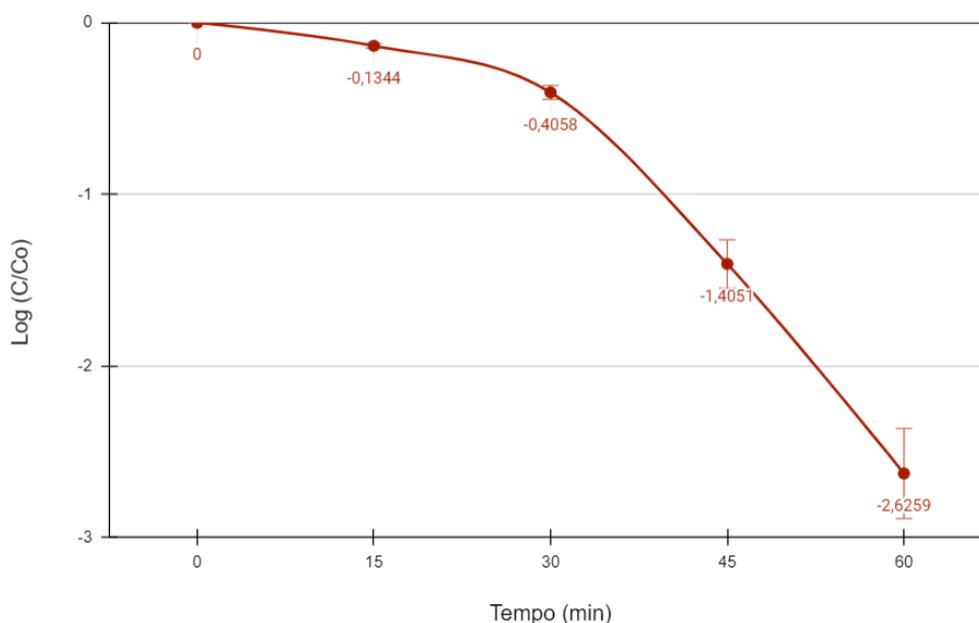
A porcentagem de inativação para E 2 foi de 99,76%. O gráfico de Chick-Watson apresentou  $R^2 = 0,646$ , indicando pouca relação com a linearidade. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = 6,38$ .

Figura 58 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio E 2



Fonte: A autora 2023.

Figura 59 - Log da razão das concentrações pelo tempo: E 2

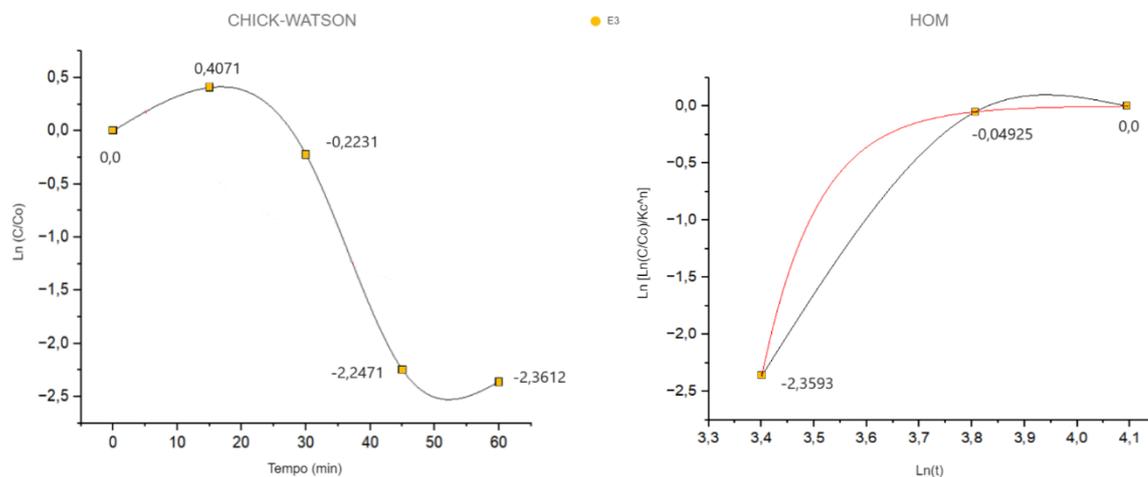


Fonte: A autora, 2023

O ensaio E 2 apresentou o  $m = 0,794 \pm 0,001$  o que indicaria a presença de uma cauda na curva. Como o valor de  $m$  é próximo de 1, isso demonstra uma maior correlação com os modelos lineares. A presença de um ombro determina que o modelo cinético que mais se adequa é o Delayed Chick-Watson.

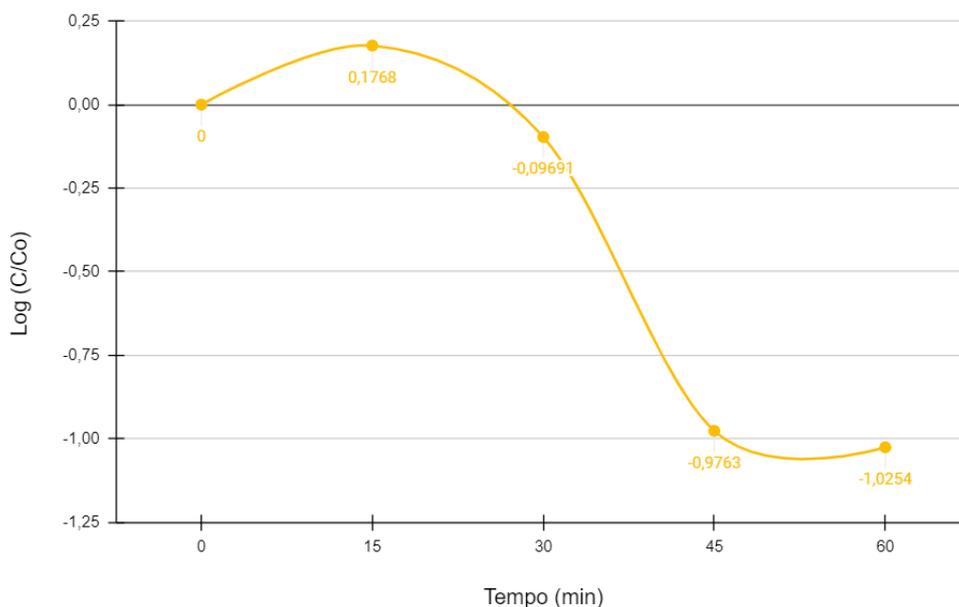
A porcentagem de inativação para E 3 foi de 90,56%. O gráfico de Chick-Watson para E3 apresentou  $R^2= 0,503$ , indicando pouca relação com a linearidade. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = 2,36$ .

Figura 60 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio E3



Fonte: A autora 2023.

Figura 61 - Log da razão das concentrações pelo tempo: E 3

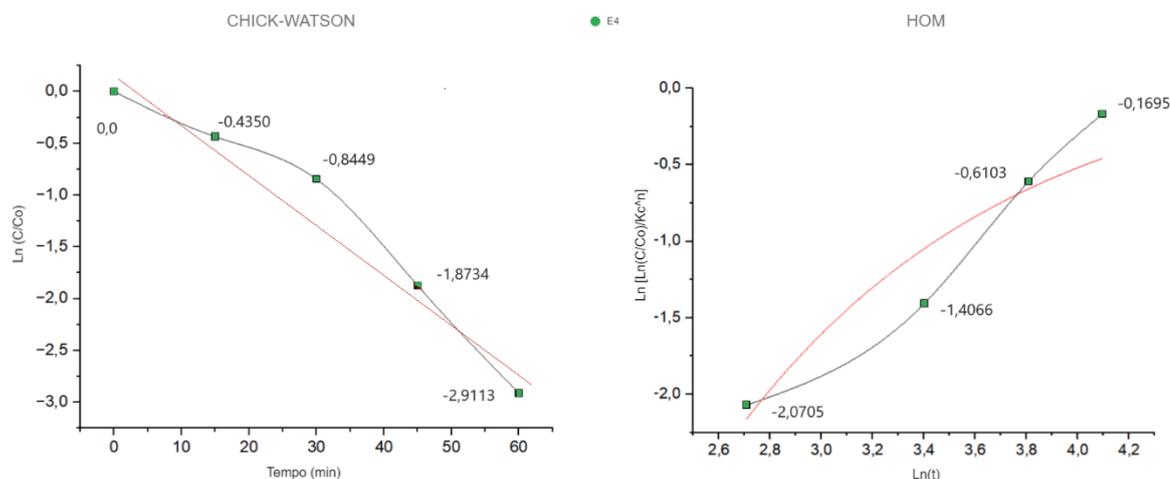


Fonte: A autora, 2023

O ensaio E 3 apresentou o  $m= 0,002 \pm 0,001$  o que indicaria a presença de uma cauda na curva. Nota-se que a curva apresenta uma forma sigmoideal perfeita com ombro e cauda presentes. O modelo cinético que mais se adequa a essa situação é Hom Modificado.

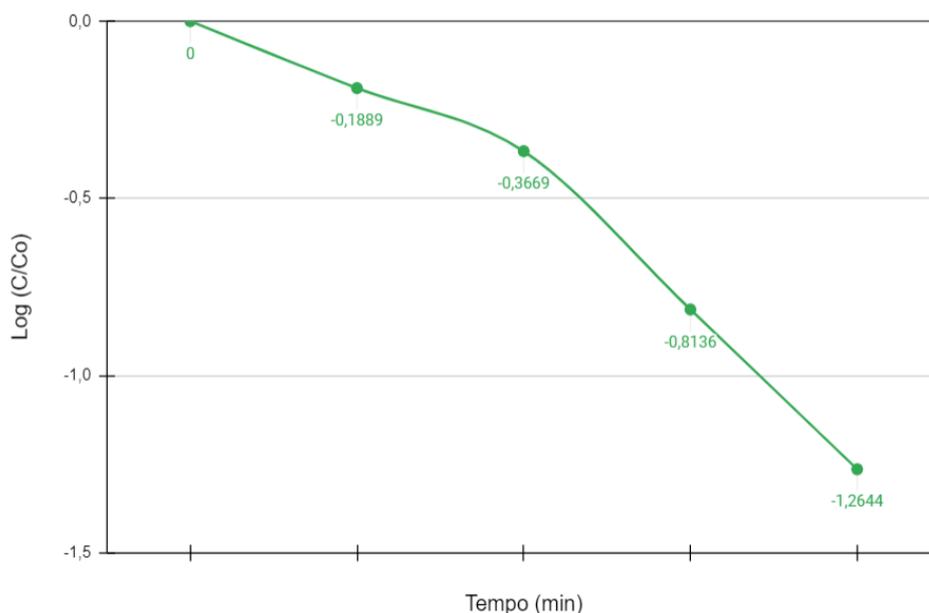
A porcentagem de inativação para E 4 foi de 94,56%. O gráfico de Chick-Watson apresentou  $R^2 = 0,808$ , indicando um grau de relação com a linearidade. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = 3,44$ .

Figura 62 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio E 4



Fonte: A autora 2023.

Figura 63 - Log da razão das concentrações pelo tempo: E 4

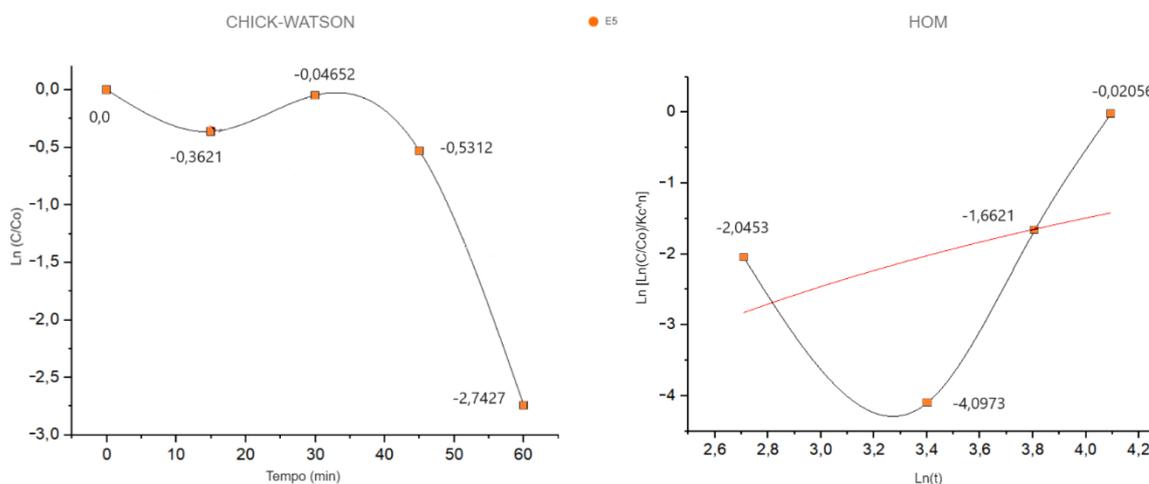


Fonte: A autora, 2023

O ensaio E4 apresentou o  $m = 0,201 \pm 0,001$  o que indicaria a presença de uma cauda na curva. Observa-se que a curva apresenta um leve declive seguido de ombro nos primeiros 30 minutos. O modelo cinético que mais se adequa é o Delayed Chick-Watson.

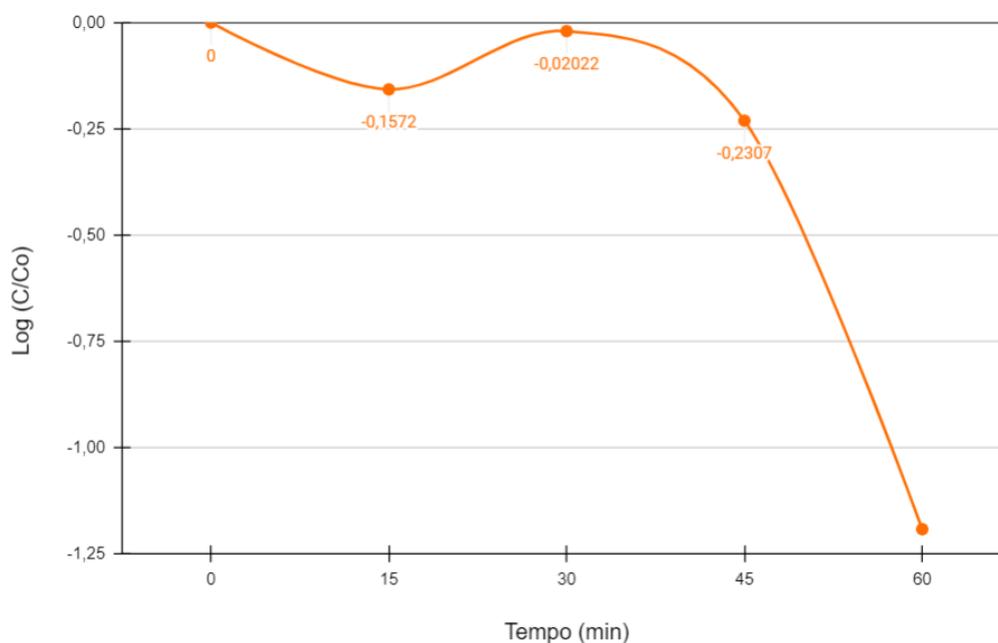
A porcentagem de inativação para E 5 foi de 93,54%. O gráfico de Chick-Watson apresentou  $R^2 = 0,332$ , indicando pouca relação com a linearidade. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = 2,79$ .

Figura 64 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio E 5



Fonte: A autora 2023.

Figura 65 - Log da razão das concentrações pelo tempo: E 5

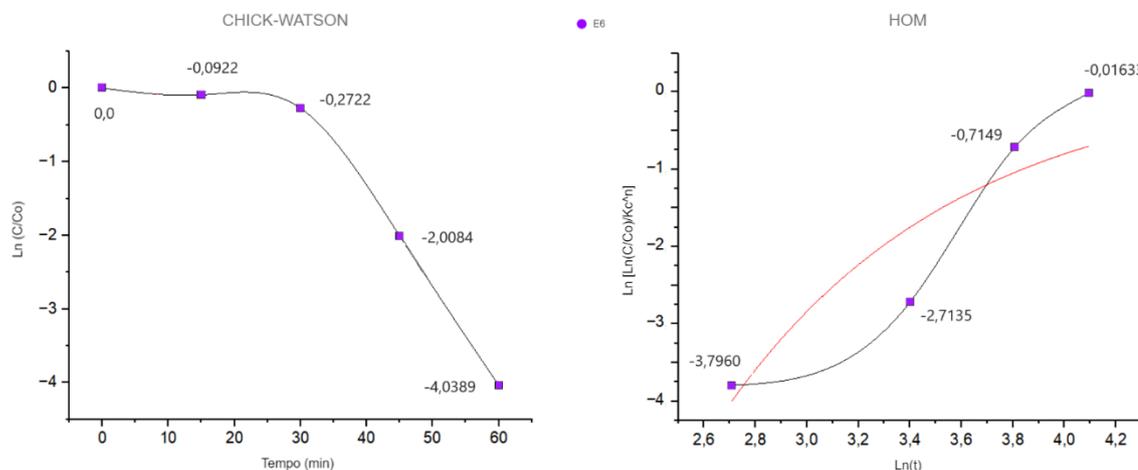


Fonte: A autora, 2023

O ensaio E 5 apresentou o  $m = 0,387 \pm 0,001$  o que indicaria a presença de uma cauda na curva. Nos primeiros 30 minutos se nota uma pequena variação da curva, seguido de uma queda brusca após os 45 minutos de ensaio. Portanto o modelo cinético que mais se adequa é o Delayed Chick-Watson.

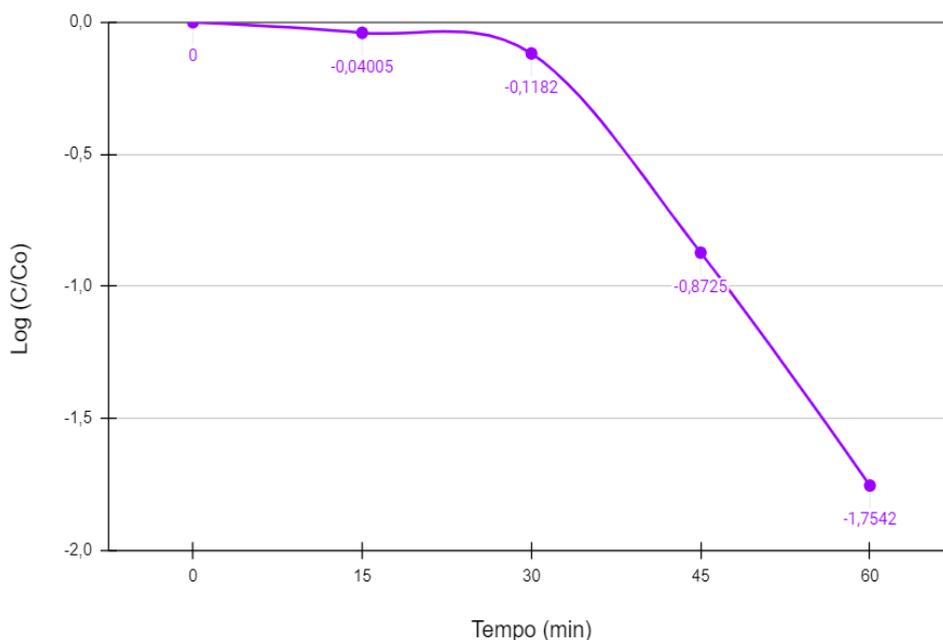
A porcentagem de inativação para E 6 foi de 98,23. O gráfico de Chick-Watson apresentou  $R^2 = 0,559$ , indicando pouca relação com a linearidade. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = 4,10$ .

Figura 66 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio E 6



Fonte: A autora 2023.

Figura 67 - Log da razão das concentrações pelo tempo: E 6



Fonte: A autora, 2023

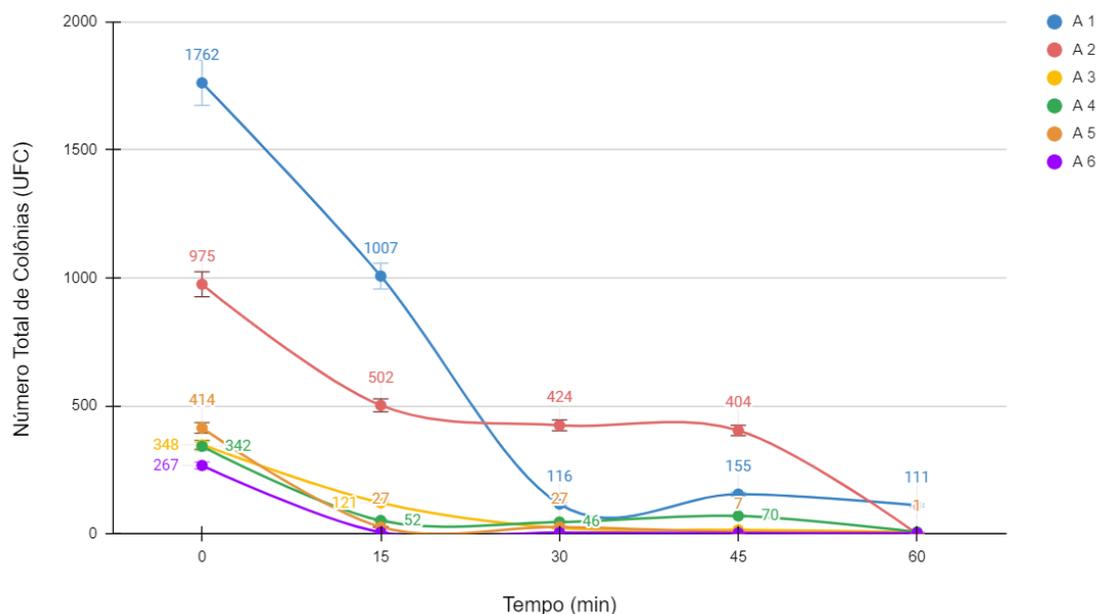
O ensaio E 6 apresentou o  $m = 0,203 \pm 0,001$  o que indicaria a presença de uma cauda na curva. Porém houve uma estabilidade nos primeiros 30 minutos, seguido de uma queda brusca na curva apresentada. Portanto o modelo cinético que mais se adequa é o Delayed Chick-Watson.

## 10.5 ENSAIOS PADRONIZADOS ÁGUA DE ENXÁGUE

Os 6 ensaios padronizados com água de enxágue tiveram comportamento diferente do observado com a *E. coli*. Primeiramente pela concentração das bactérias ser muito menor do que os testes E 1 a E 6 e isso influencia na cinética de inativação, já que a quantidade de material na suspensão é igual nos dois casos, portanto, com menor presença de bactérias se torna mais fácil o processo de fotodisinfeção. Essa vantagem é percebida ao verificar as curvas de inativação bacteriana, que apresentam uma boa redução de números de colônias formadas logo nos primeiros 30 minutos.

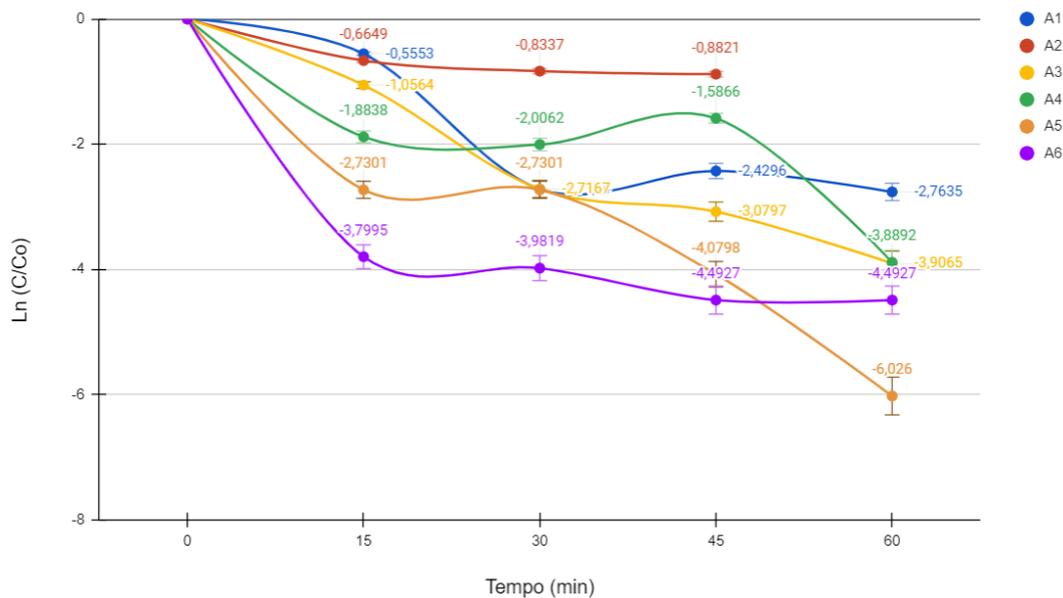
Além da diferença de concentração, o fato de existirem bactérias diferentes também pode facilitar, já que a *E. coli* apresenta maior resistência ao estresse oxidativo. Em um ambiente que contém bactérias gram-positivas e gram-negativas algumas bactérias apresentarão maior resistência ao ataque de radicais enquanto outras serão mais susceptíveis à ruptura.

Figura 67 - Inativação Bacteriana para os ensaios A1, A2, A3, A4, A5 e A6



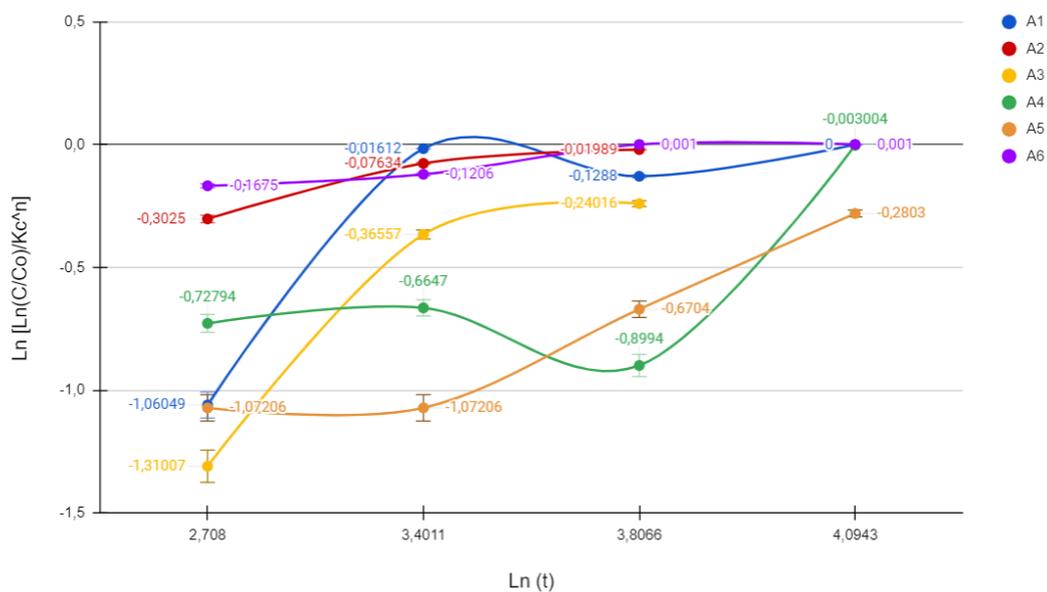
Fonte: A autora 2023.

Figura 69 - Gráfico do cálculo Chick-Watson para os ensaios A1, A2, A3, A4, A5 e A6



Fonte: A autora 2023.

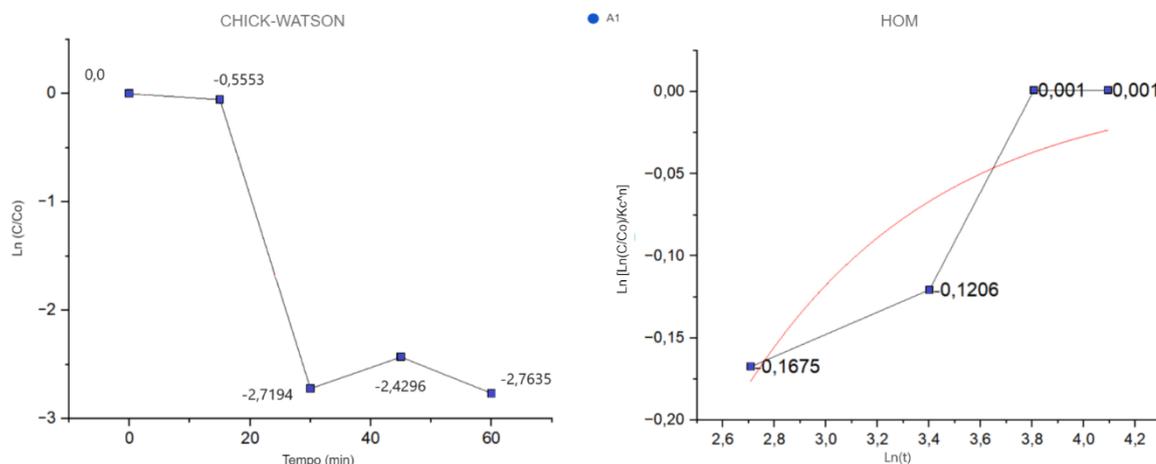
Figura 70 - Gráfico da equação de Hom para os ensaios A1, A2, A3, A4, A5 e A6



Fonte: A autora 2023.

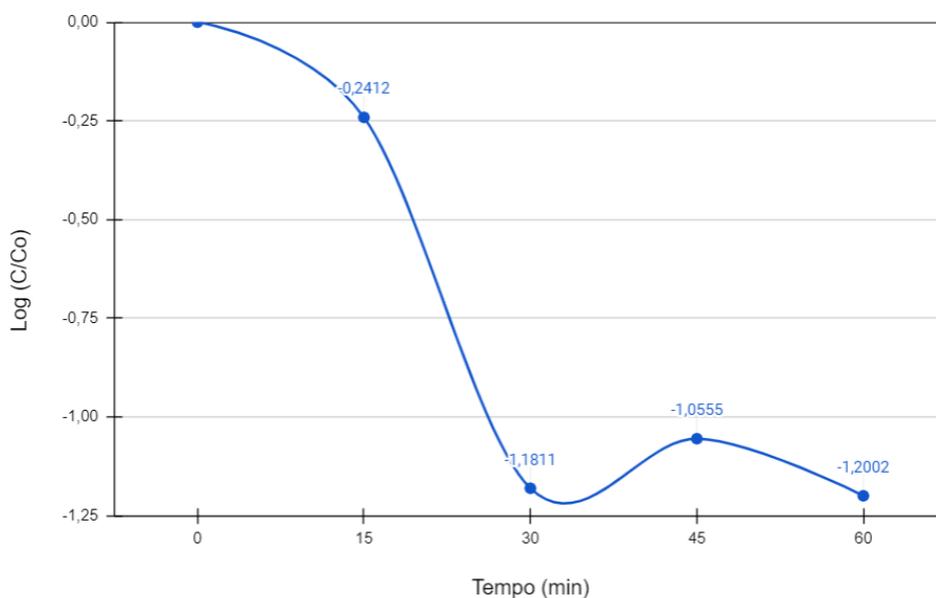
A porcentagem de inativação para A 1 foi de 93,70%. O gráfico de Chick-Watson apresentou  $R^2 = 0,675$ , indicando pouca relação com a linearidade. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = 2,76$ .

Figura 71 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio A 1



Fonte: A autora 2023.

Figura 72 - Log da razão das concentrações pelo tempo: A 1

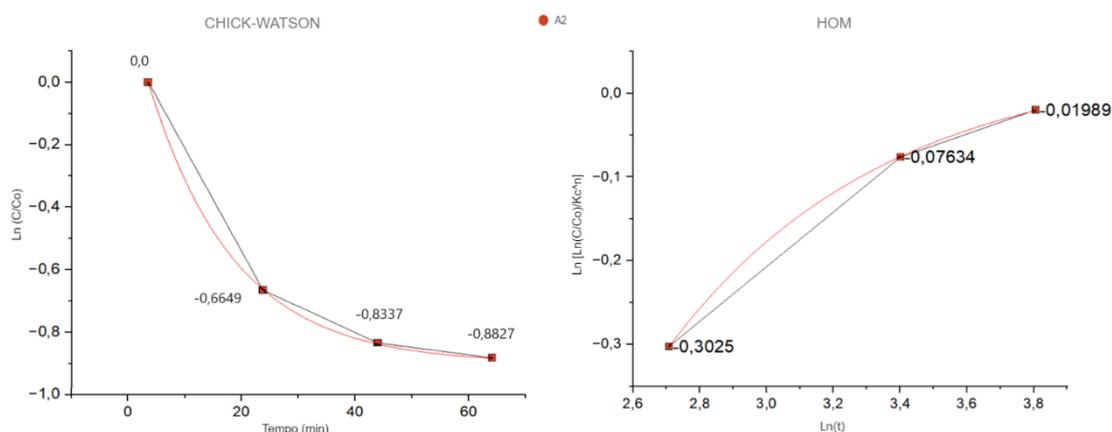


Fonte: A autora, 2023

O ensaio A 1 apresentou o  $m = 0,015 \pm 0,001$  o que indica a presença de uma cauda na curva. Entretanto o gráfico apresenta um ombro seguido de uma cauda, o que se assemelha mais com o modelo cinético Hom Modificado.

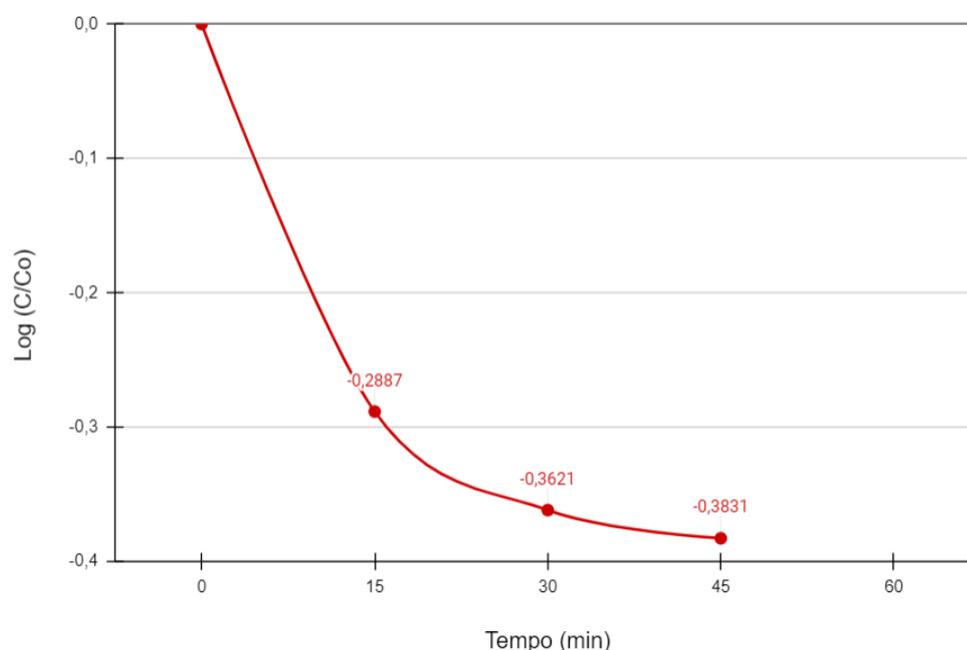
A porcentagem de inativação para A 2 foi de 100%. O gráfico de Chick-Watson apresentou  $R^2 = 0,999$ , indicando relação com a linearidade, provavelmente por conta dos pontos próximos referentes aos tempos 20, 40 e 60. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = 0,899$ .

Figura 73 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio A 2



Fonte: A autora 2023.

Figura 74- Log da razão das concentrações pelo tempo: A 2

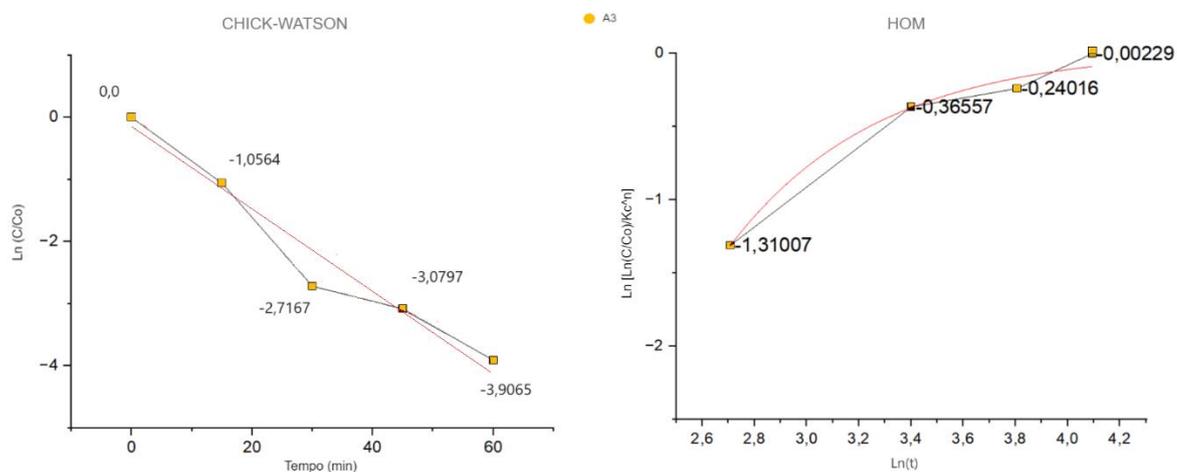


Fonte: A autora, 2023

O ensaio A 2 apresentou o  $m = 0,043 \pm 0,001$  o que indica a presença de uma cauda na curva. O gráfico mostra um declínio rápido e uma cauda bem definida. O modelo cinético mais adequado é o Hom.

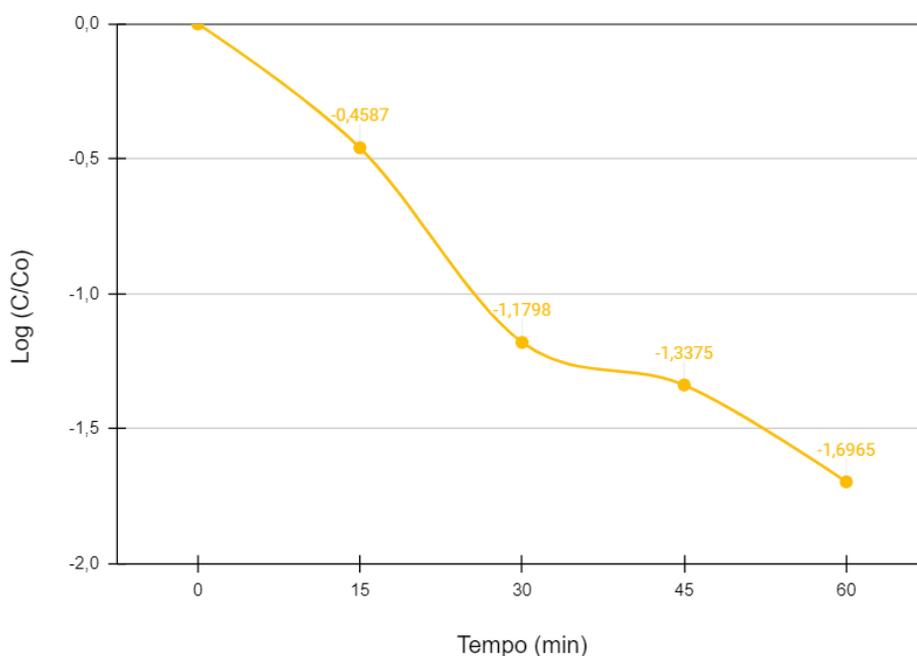
A porcentagem de inativação para A 3 foi de 97,99%. O gráfico de Chick-Watson apresentou  $R^2= 0,933$ , indicando relação com a linearidade. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = 3,91$ .

Figura 75 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio A 3



Fonte: A autora 2023.

Figura 76 - Log da razão das concentrações pelo tempo: A 3

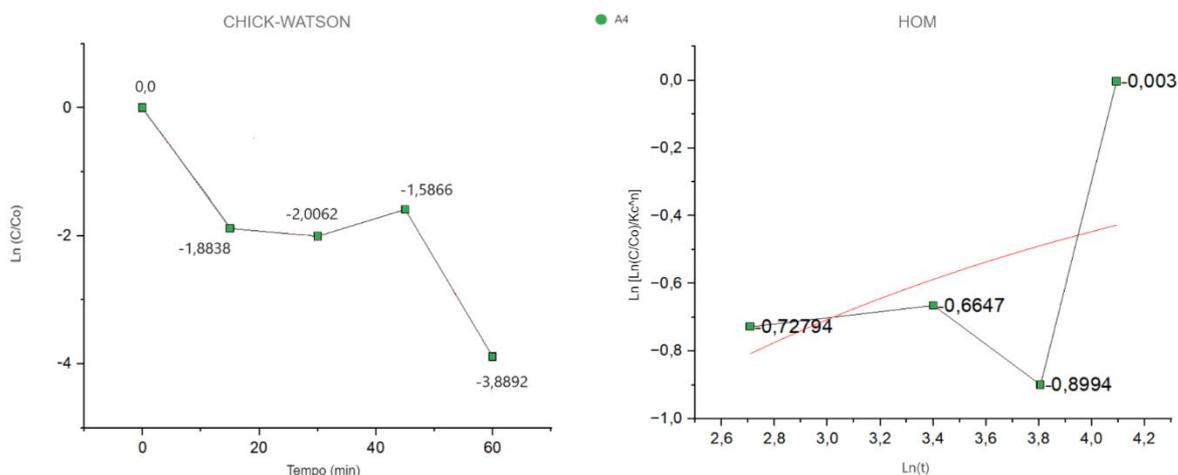


Fonte: A autora, 2023

O ensaio A 3 apresentou o  $m= 0,029 \pm 0,001$  o que indica a presença de uma cauda na curva. O gráfico mostra um declínio seguido de uma diminuição da inclinação próximo de uma estabilidade. O modelo cinético mais adequado é o Hom.

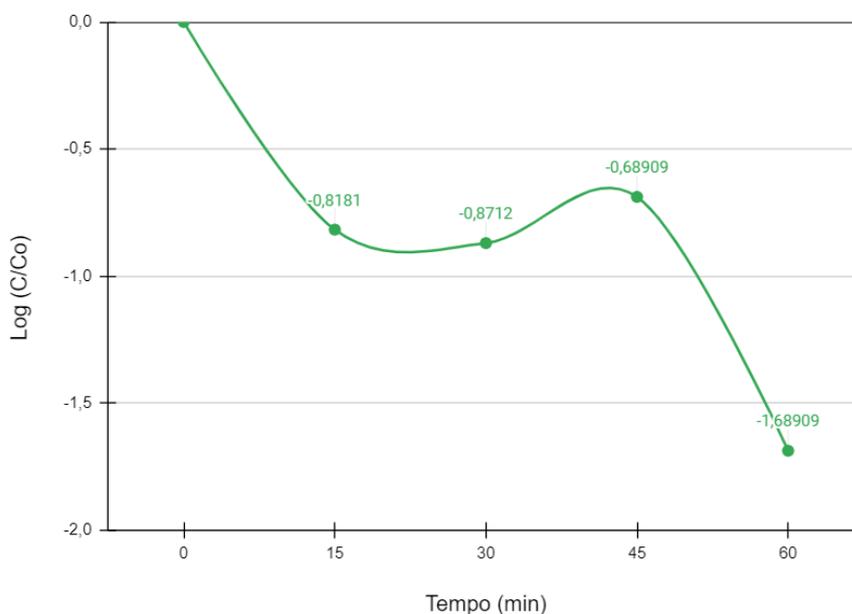
A porcentagem de inativação para A 4 foi de 97,95%. O gráfico de Chick-Watson apresentou  $R^2 = 0,611$ , indicando pouca relação com a linearidade. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = 3,90$ .

Figura 77 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio A 4



Fonte: A autora 2023.

Figura 78 - Log da razão das concentrações pelo tempo: A 4

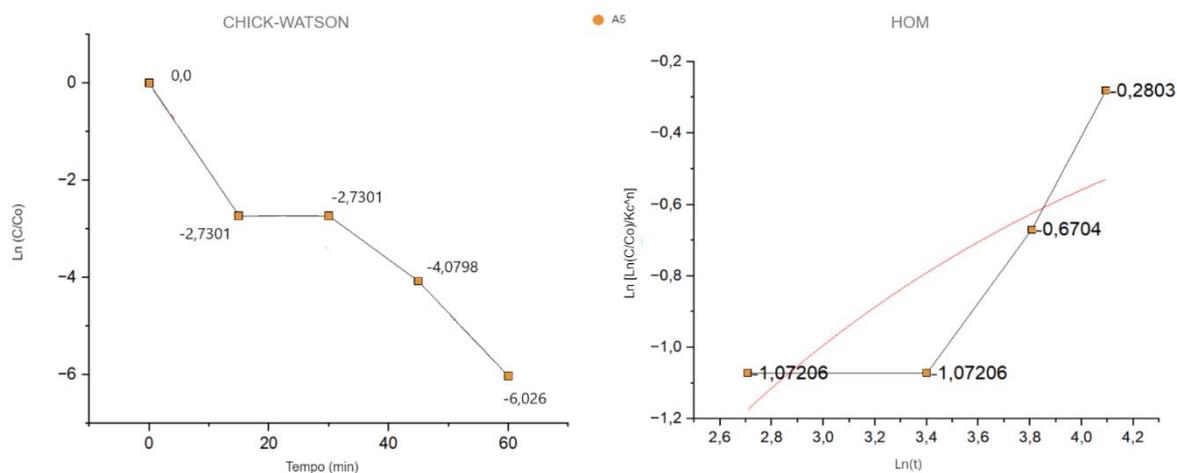


Fonte: A autora, 2023

O ensaio A 4 apresentou o  $m = 8,23 \cdot 10^{-5} \pm 0,001$  o que indicaria a presença de uma cauda na curva. O gráfico apresenta declínio e ombro seguido de um declínio mais íngreme. O modelo cinético mais adequado é o Chick-Watson Modificado pela baixa concentração de bactérias.

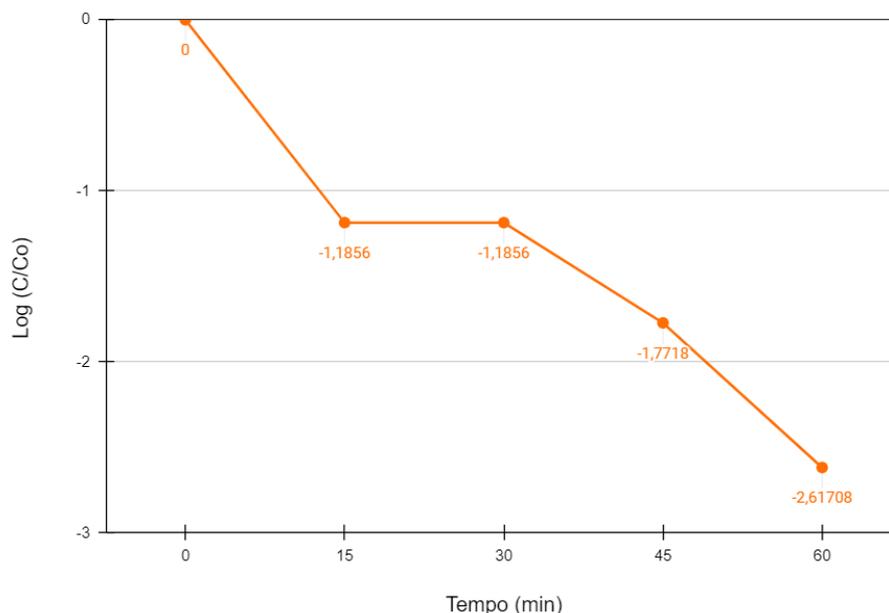
A porcentagem de inativação para A 5 foi de 99,76%. O gráfico de Chick-Watson apresentou  $R^2 = 0,0883$ , indicando um grau de relação com a linearidade. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = 7,97$ .

Figura 79 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio A 5



Fonte: A autora 2023.

Figura 80 - Log da razão das concentrações pelo tempo: A 5

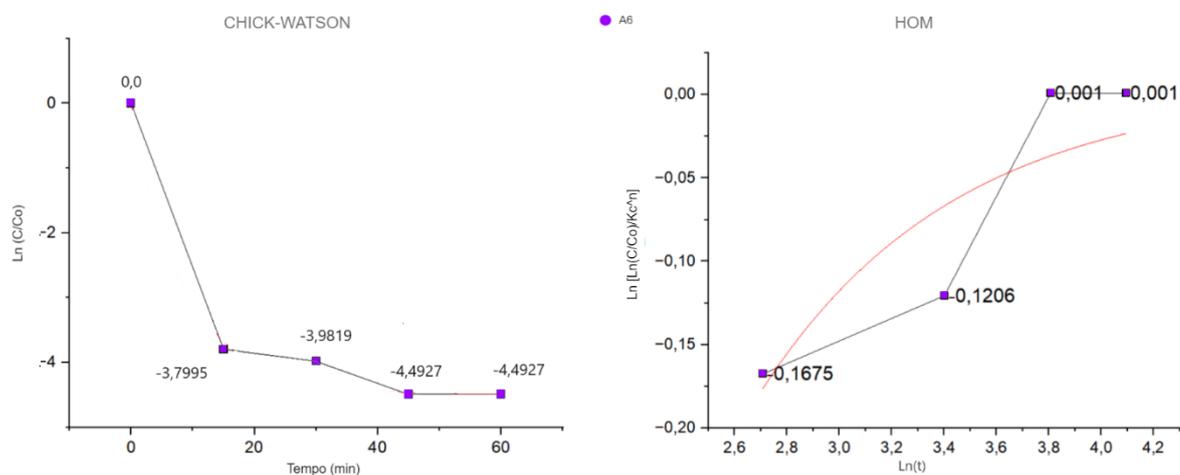


Fonte: A autora, 2023

O ensaio A 5 apresentou o  $m = 0,035 \pm 0,001$  o que indicaria a presença de uma cauda na curva. O gráfico apresenta um ombro seguido de um declínio, portanto o modelo cinético mais adequado é o Chick-Watson Modificado pela baixa concentração de bactérias.

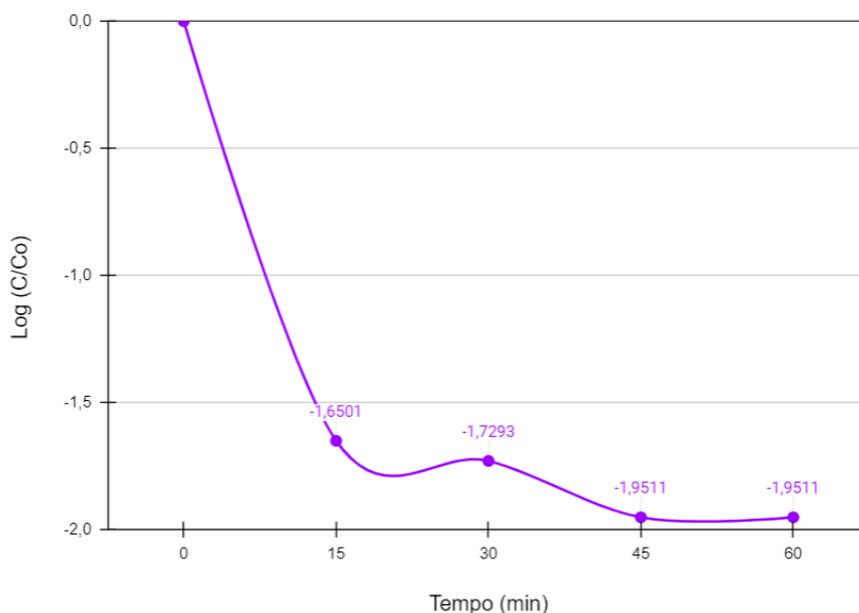
A porcentagem de inativação para A 6 foi de 99,88%. O gráfico de Chick-Watson apresentou  $R^2= 0,986$ , indicando excelente relação com a linearidade. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = 4,49$ .

Figura 81 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio A 6



Fonte: A autora 2023.

Figura 82 - Log da razão das concentrações pelo tempo: A 6



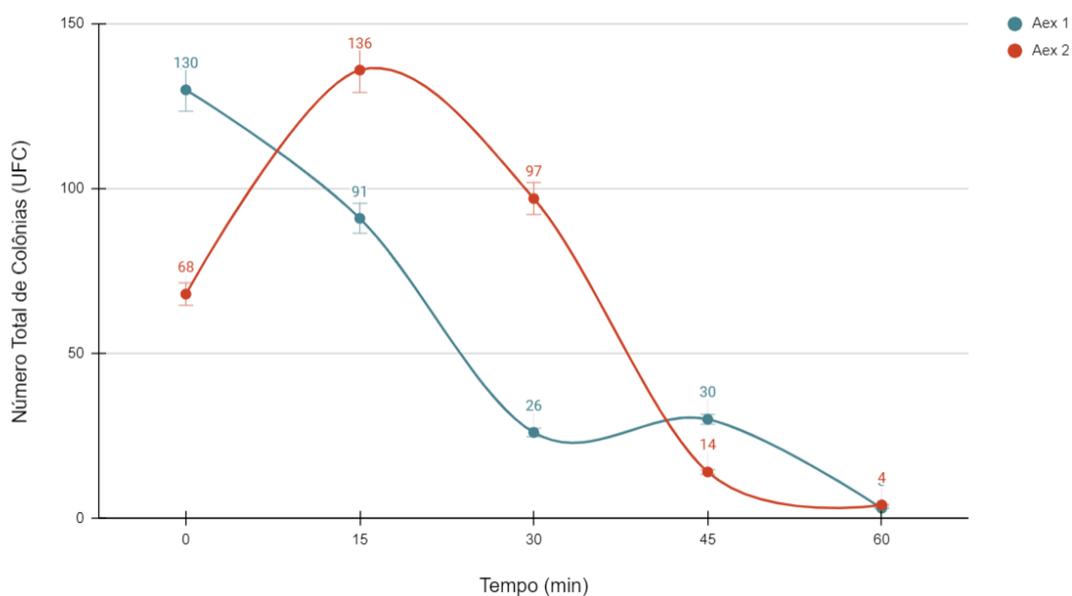
Fonte: A autora, 2023

O ensaio A6 apresentou o  $m= 0,005 \pm 0,001$  o que indica a presença de uma cauda na curva, o que corresponde com o gráfico, é visto um declínio significativo seguido de uma estabilidade. Portanto o modelo cinético mais adequado é o Hom.

### 10.5.1 Ensaio externos com água de enxágue

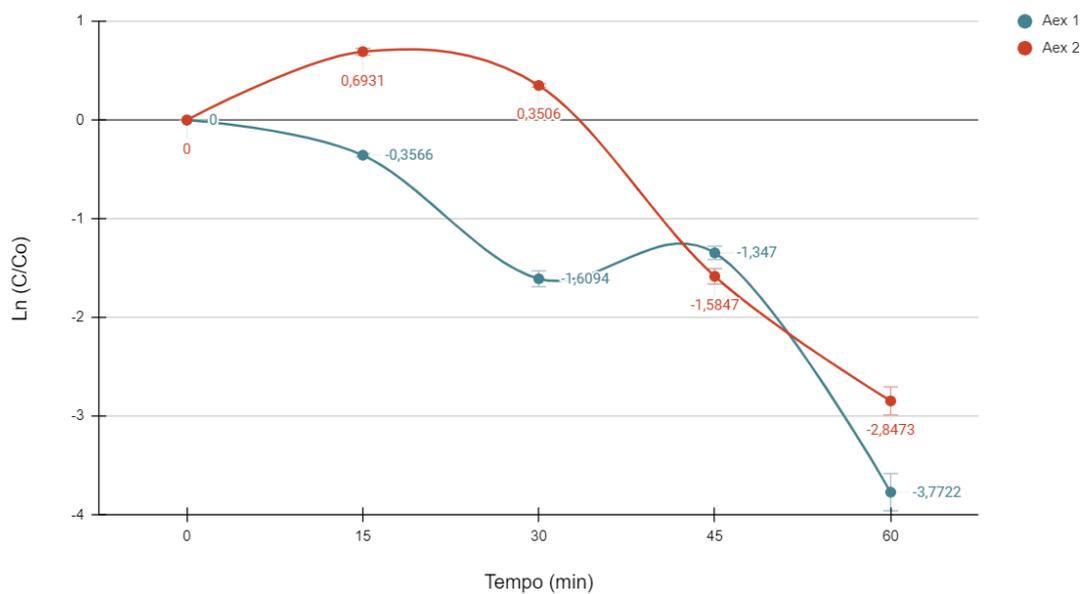
Os ensaios externos apresentaram altas porcentagens de inativação, assim como os ensaios realizados em ambiente controlado, isso demonstra a aplicabilidade do procedimento utilizando a luz solar natural. O número decrescente na porcentagem de inativação também indica que as regras de higiene conseguiram ser mantidas em ambiente externo pois não houve contaminação visível nas placas de Petri.

Figura 83 - Inativação Bacteriana dos ensaios Aex 1 e Aex 2.



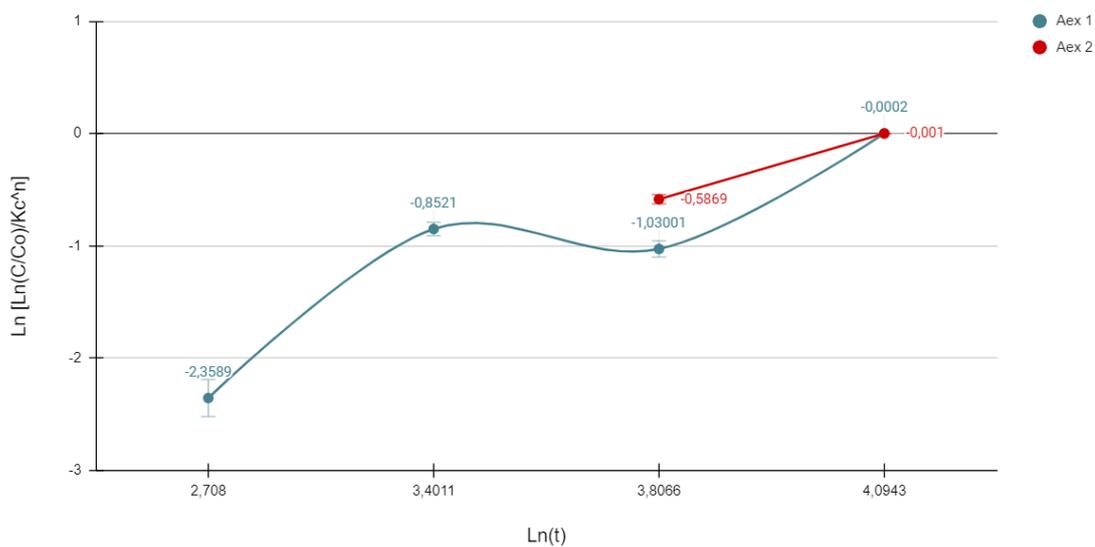
Fonte: A autora 2023.

Figura 84 - Gráfico da equação Chick-Watson para os ensaios Aex 1 e Aex 2



Fonte: A autora 2023.

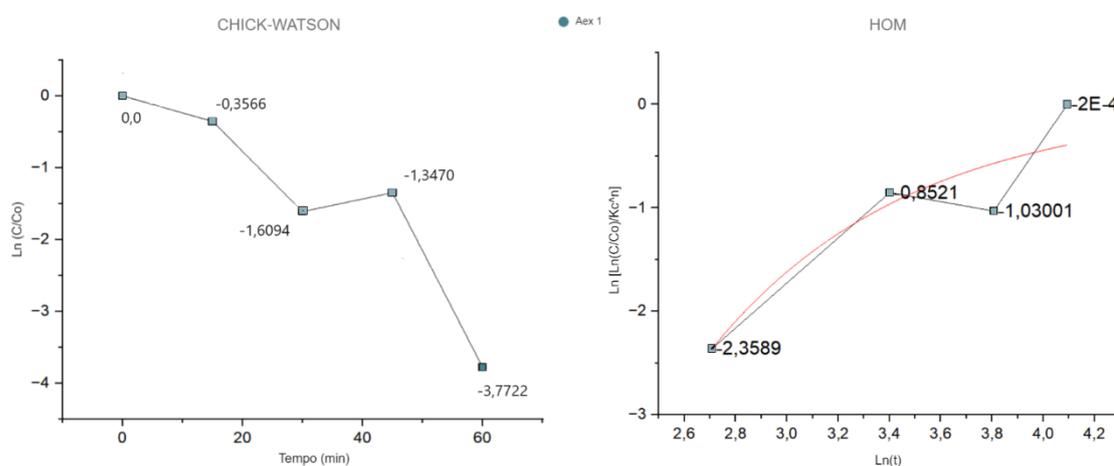
Figura 85 - Gráfico da equação de Hom para os ensaios Aex 1 e Aex 2.



Fonte: A autora 2023.

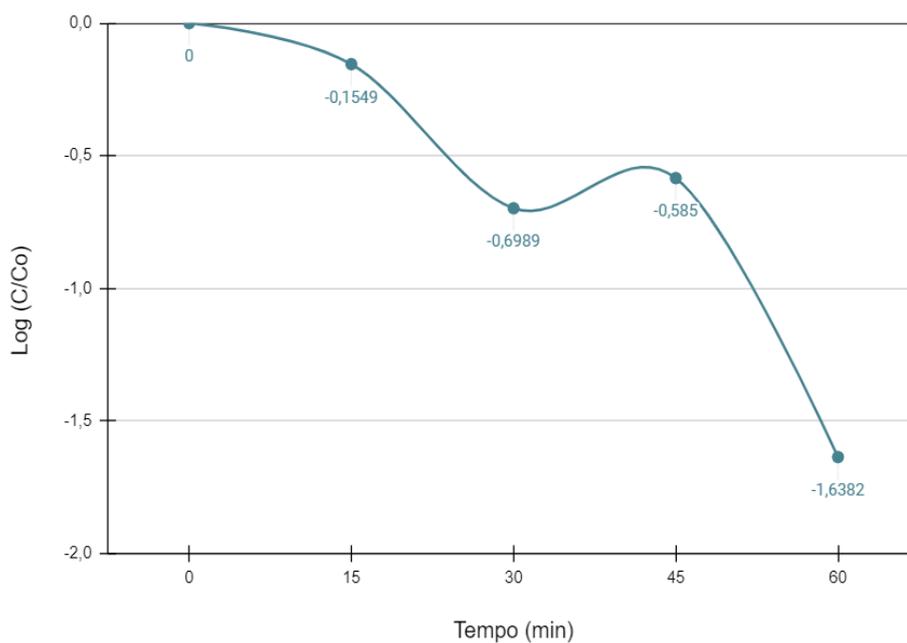
O gráfico de Chick-Watson para Aex 1 apresentou  $R^2 = 0,644$ , indicando pouca relação com a linearidade. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = 3,77$ .

Figura 86 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio Aex1



Fonte: A autora 2023.

Figura 87 - Log da razão das concentrações pelo tempo: Aex 1

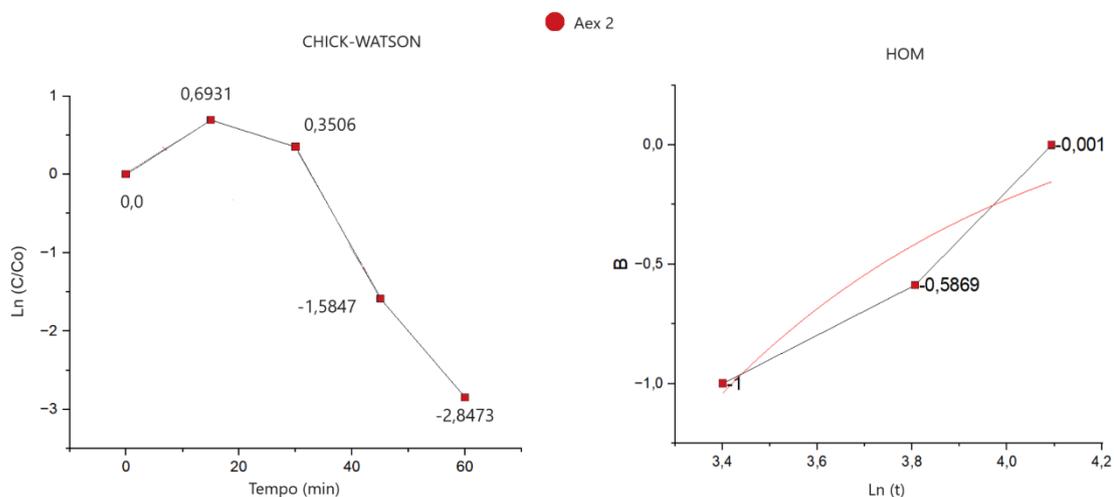


Fonte: A autora, 2023

O ensaio Aex 1 apresentou o  $m = 3,328 \cdot 10^{-4} \pm 0,001$  o que indicaria a presença de uma cauda na curva. Como o gráfico apresenta ombro seguido de declínio, posterior crescimento e então um declínio significativo log-linear, o modelo cinético mais adequado é o Chick-Watson Modificado pela baixa concentração de bactérias.

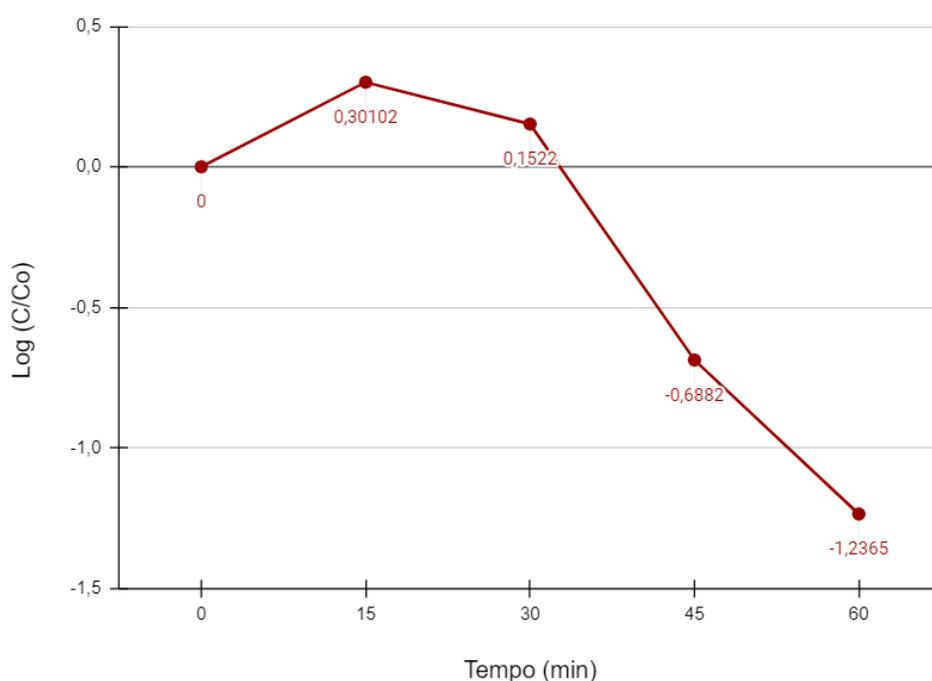
O gráfico de Chick-Watson para Aex 2 apresentou  $R^2 = 0,402$ , indicando pouca relação com a linearidade. O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = 2,85$ .

Figura 88 - Gráfico cinético das equações Chick-Watson e Hom para o ensaio Aex2



Fonte: A autora 2023.

Figura 89 - Log da razão das concentrações pelo tempo: Aex 2



Fonte: A autora, 2023

O ensaio Aex 2 apresentou o  $m = 0,332 \pm 0,001$  o que indicaria a presença de uma cauda na curva. Como o gráfico apresenta um ombro bem definido seguido de um declínio log-linear, o modelo cinético que mais se adequa é o Chick-Watson Modificado pela baixa concentração de bactérias.

## 10.6 RESULTADOS CINÉTICA DE INATIVAÇÃO BACTERIANA

Dentre as 5 cinéticas de inativação diferentes que podem ser associadas ao processo de fotodesinfecção foi observado apenas a ocorrência de 4 tipos: Delayed Chick-Watson, Chick-Watson Modificado, Hom e Hom Modificado. As tabelas 15 e 16 listam a ocorrência de acordo com cada ensaio.

Tabela 15 – Cinética de inativação para ensaios exploratórios

<b>Tipo de amostra</b>	<b>Nome de Referência</b>	<b>Cinética de Inativação</b>
<i>Escherichia coli</i>	<b>EX 1</b>	Não foi verificado
	<b>EX 2</b>	Não foi verificado
	<b>EX 3</b>	Hom
Água de Enxágue	<b>AX 1</b>	Chick-Watson Modificado
	<b>AX 2</b>	Hom
	<b>AX 3</b>	Hom Modificado
	<b>AX 4</b>	Hom Modificado

Fonte: A autora, 2023.

Tabela 16 – Cinética de inativação para ensaios padronizados

<b>Tipo de Amostra</b>	<b>Nome de Referência</b>	
<i>Escherichia coli</i>	<b>E 1</b>	Delayed Chick-Watson
	<b>E 2</b>	Delayed Chick-Watson
	<b>E 3</b>	Hom Modificado
	<b>E 4</b>	Delayed Chick-Watson
	<b>E 5</b>	Delayed Chick-Watson
	<b>E 6</b>	Delayed Chick-Watson
Água de Enxágue	<b>A 1</b>	Hom Modificado
	<b>A 2</b>	Hom
	<b>A 3</b>	Hom
	<b>A 4</b>	Chick-Watson Modificado
	<b>A 5</b>	Chick-Watson Modificado
	<b>A 6</b>	Hom
Água de Enxágue (ensaios externos)	<b>Aex 1</b>	Chick-Watson Modificado
	<b>Aex 2</b>	Chick-Watson Modificado

Fonte: A autora, 2023

Entre os ensaios exploratórios com *E. coli* somente o modelo Hom foi observado.

Para os ensaios exploratórios com água de enxágue o modelo Hom Modificado foi observado em 50% das vezes.

Para os ensaios padronizados com *Escherichia coli* o modelo Delayed Chick-Watson foi observado em 83,3% das vezes.

Para os ensaios padronizados com água de enxágue o modelo Hom foi observado em 50% das vezes.

Para os ensaios padronizados externos com água de enxágue o modelo Chick-Watson Modificado foi observado 100% das vezes.

A cinética de inativação bacteriana depende muito das condições ambientais, da quantidade de microrganismos presentes em reação, da quantidade de fotocatalisador, da turbidez da suspensão, da intensidade da luz e da área superficial do fotocatalisador. Portanto cada ensaio pode se adequar melhor a um modelo cinético de acordo com a variação das características citadas. Ao analisar todos os resultados da fotodesinfecção percebe-se que nenhum ensaio teve correlação com o modelo linear de Chick-Watson justamente devido a desinfecção não ser diretamente dependente da quantidade de  $\text{TiO}_2\text{-BC}$ .

Dentre os 4 modelos restantes todos apresentam cinética curvilínea com ombros, caudas e sigmoide.

O Delayed Chick-Watson teve uma boa correlação com os ensaios padronizados com *E. coli*, o  $t_{\text{lag}}$  demonstra que há uma demora para o início da desinfecção e isso tem relação com a estrutura da bactéria que faz com que ela apresente uma maior resistência a ataques químicos em sua superfície.

Chick-Watson Modificado e Hom são muito semelhantes apresentando gráficos contendo ombro ou cauda, que podem ser associados aos dois modelos; o que difere no momento de correlacioná-los é o valor de  $m$  na equação de Hom e a concentração de microrganismos. Baixa concentração de bactérias e  $m = 1$  significa que o modelo cinético que mais se adequa é o Chick-Watson Modificado. Valores de  $m$  maiores ou menores que 1 e concentrações maiores para bactérias, indica que o modelo de Hom é o mais adequado.

Hom modificado foi observado em menor número de vezes e associado aos ensaios com água de enxágue, o formato da curva, sigmoidal indica novamente a característica curvilínea que nesse caso representa atraso para o início da fotodesinfecção seguido de estabilidade ao final do processo.

O fato de três modelos cinéticos estarem relacionados aos ensaios com água de enxágue indica o caráter singular dessa amostra que pode ter bactérias gram-positivas e gram-negativas. A cada coleta deste efluente a composição da amostra

muda, as diferenças se notam pela concentração de bactérias e pelo comportamento cinético.

Por fim, não se pode afirmar que apenas um modelo cinético descreve a fotodesinfecção, principalmente quando esse processo é realizado com um efluente real.

### 10.7 TOXICIDADE *E. coli*

Coleman *et al* (2005) realizou ensaios de viabilidade de crescimento bacteriano com *E. coli* e o  $\text{TiO}_2$  no escuro e concluiu que o semicondutor não tem efeito fotocatalítico quando permanece em um ambiente sem iluminação, portanto as bactérias em solução permaneceram vivas. Esses ensaios foram muito semelhantes aos testes de toxicidade realizados neste projeto.

O  $\text{TiO}_2$ -BC tem baixa toxicidade no geral, dependendo do estado físico e tipo de contato. Em relação às espécies utilizadas neste trabalho, tanto com a *E. coli* quanto com as bactérias das amostras domésticas, em ensaios realizados no escuro foi observado que não houve diminuição significativa na quantidade de colônias observadas, em alguns dos casos houve crescimento bacteriano significativo.

As porcentagens de inativação negativas são referentes ao crescimento bacteriano.

Se a quantidade de bactérias se manteve ou aumentou, isso indica que o óxido não apresenta risco ao ciclo de vida e reprodução dessas bactérias estudadas.

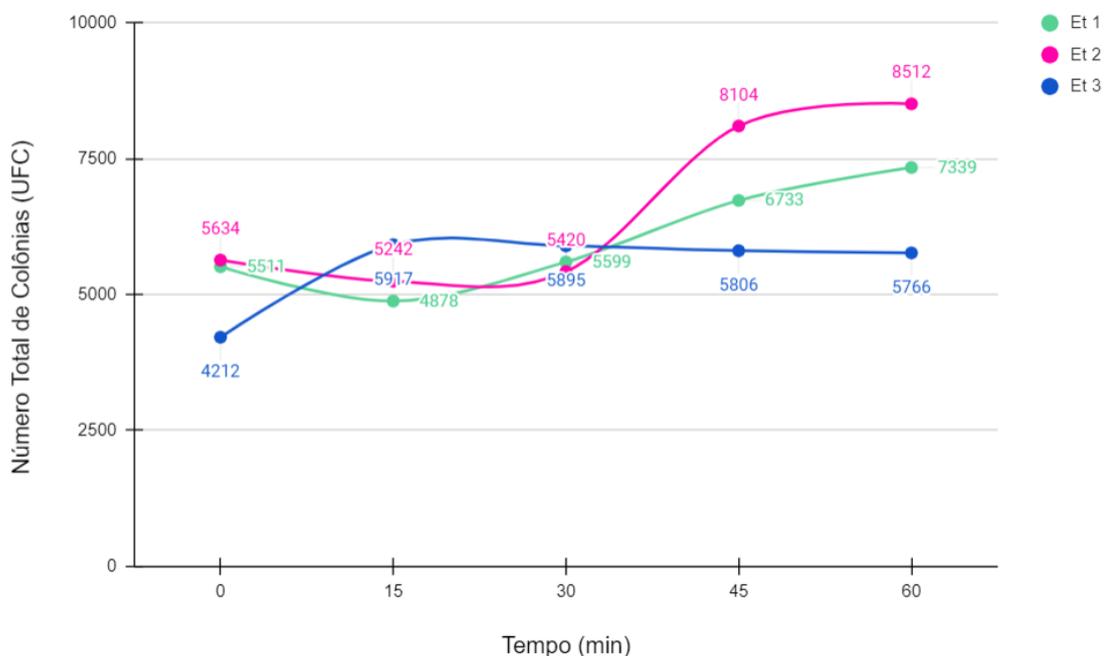
Como todos os resultados obtidos nessa etapa foram promissores (figura 90), com porcentagem de inativação negativas, todos os valores obtidos nos cálculos cinéticos foram inversos aos resultados comumente utilizados. Portanto a cinética de inativação apresentada por Chick-Watson (figura 91) e Hom (figura 92) não consegue ser correlacionada com o crescimento bacteriano.

Para o ensaio Et 1 a inativação bacteriana foi negativa, apresentando o valor de -38,10, indicando um crescimento bacteriano mesmo com a presença de  $\text{TiO}_2$ -BC. A curva de Chick-Watson teve o  $R^2= 0,449$ . O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = -0,302$  e o valor de m para a equação de Hom  $m= 0,043 \pm 0,001$ .

Para o ensaio Et 2 a inativação bacteriana foi negativa, apresentando o valor de -51,08, indicando um crescimento bacteriano. A curva de Chick-Watson teve o  $R^2 = 0,412$ . O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = -0,413$  e o valor de m para a equação de Hom  $m = 0,002 \pm 0,001$ .

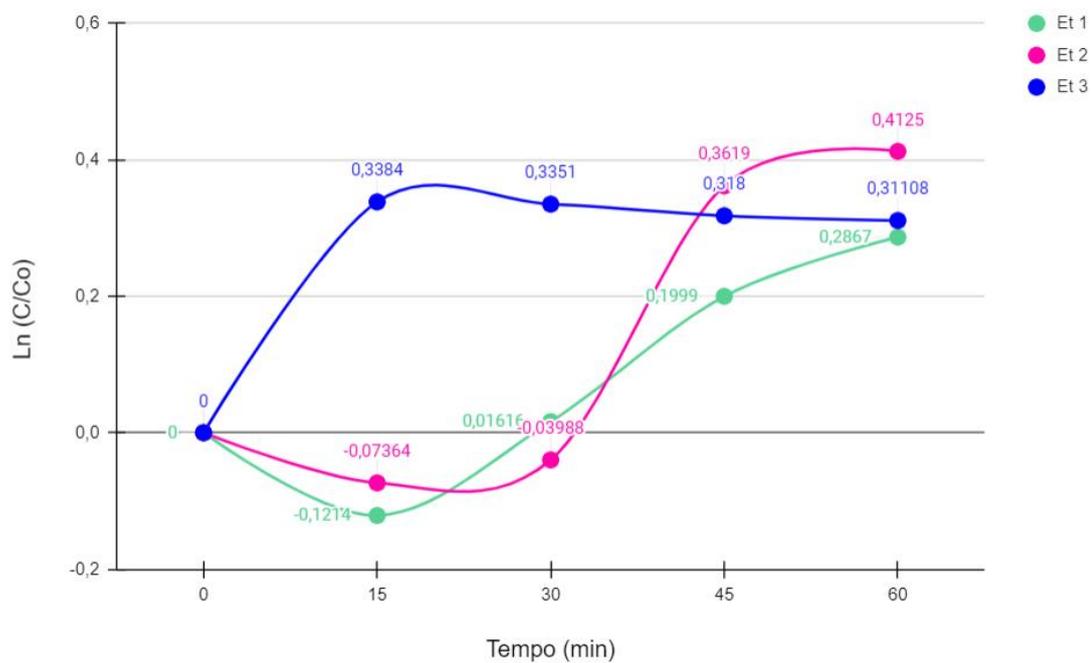
Para o ensaio Et 3 a inativação bacteriana foi negativa, apresentando o valor de -38,89, indicando um crescimento bacteriano. A curva de Chick-Watson teve o  $R^2 = 0,976$ . O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = -0,311$  e o valor de m para a equação de Hom  $m = -3,18 \cdot 10^{-4} \pm 0,001$ .

Figura 90 - Inativação bacteriana dos ensaios Et 1, Et 2, Et 3.



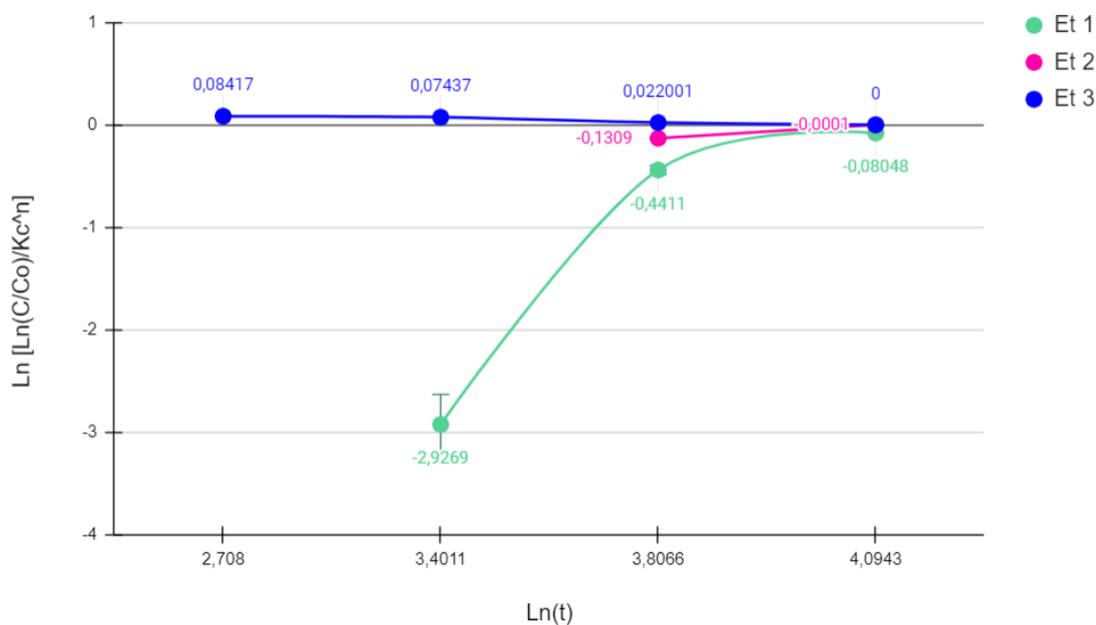
Fonte: A autora 2023.

Figura 91 - Gráfico da equação Chick-Watson para os ensaios Et 1, Et 2 e Et 3.



Fonte: A autora 2023.

Figura 92 - Gráfico da equação de Hom para os ensaios Et 1, Et 2 e Et 3.



Fonte: A autora 2023.

## 10.8 TOXICIDADE BACTÉRIAS ÁGUA DE ENXÁGUE

Assim como os resultados da toxicidade com a *E. coli*, foram obtidos nesta etapa porcentagens de inativação negativas (figura 93), o que indica que o comportamento das bactérias presentes nas amostras de água de enxágue é semelhante ao comportamento do microrganismo controle. Dessa forma pode-se afirmar que o TiO<sub>2</sub>-BC apresenta baixa toxicidade perante as bactérias estudadas quando não está exposto à radiação.

Se houve crescimento bacteriano, significa que o ambiente era propício para que as bactérias se reproduzam, ou do contrário o número de colônias nas placas de Petri teria permanecido o mesmo indicando estabilidade, ou teria reduzido, indicando um nível maior de toxicidade. Essa etapa confirma que o fotocatalisador TiO<sub>2</sub>-BC empregado nos ensaios de toxicidade se comporta como material inerte, e sua presença não influenciou nos resultados de fotodesinfecção medidos.

Pelo mesmo motivo citado no subtópico anterior, por conta dos resultados inversos aos esperados para a análise da cinética de inativação, as equações de Chick-Watson (figura 94) e Hom (figura 95), não se aplicam a essa etapa do estudo.

Para o ensaio At 1 a inativação bacteriana foi negativa, apresentando o valor de -82,17 indicando um crescimento bacteriano. A curva de Chick-Watson teve o  $R^2 = 0,125$ . O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = -0,830$  e o valor de m para a equação de Hom  $m = -0,263 \pm 0,001$ .

Para o ensaio At 2 a inativação bacteriana foi negativa, apresentando o valor de -26,78 indicando um crescimento bacteriano. A curva de Chick-Watson teve o  $R^2 = 0,618$ . O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = -0,239$  e o valor de m para a equação de Hom  $m = 0,005 \pm 0,001$ .

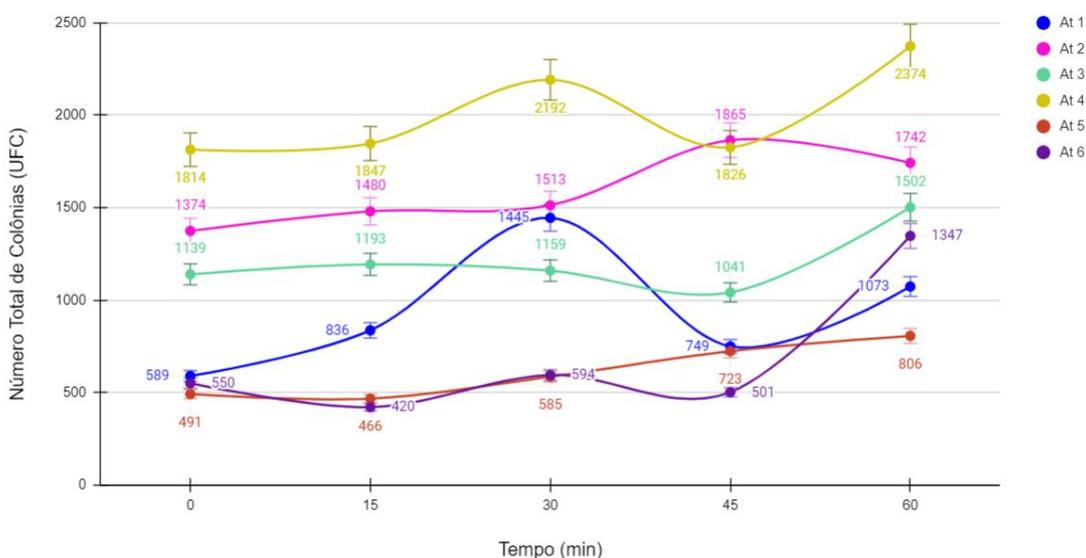
Para o ensaio At 3 a inativação bacteriana foi negativa, apresentando o valor de -31,87 indicando um crescimento bacteriano. A curva de Chick-Watson teve o  $R^2 = -0,0893$ . O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = -0,271$  e o valor de m para a equação de Hom  $m = -2,750 \pm 0,001$ .

Para o ensaio At 4 a inativação bacteriana foi negativa, apresentando o valor de -30,87 indicando um crescimento bacteriano. A curva de Chick-Watson teve o  $R^2 = 0,264$ . O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = -0,280$  e o valor de m para a equação de Hom  $m = 0,368 \pm 0,001$ .

Para o ensaio At 5 a inativação bacteriana foi negativa, apresentando o valor de -64,15 indicando um crescimento bacteriano. A curva de Chick-Watson teve o  $R^2 = 0,683$ . O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = -0,496$  e o valor de m para a equação de Hom  $m = 0,246 \pm 0,001$ .

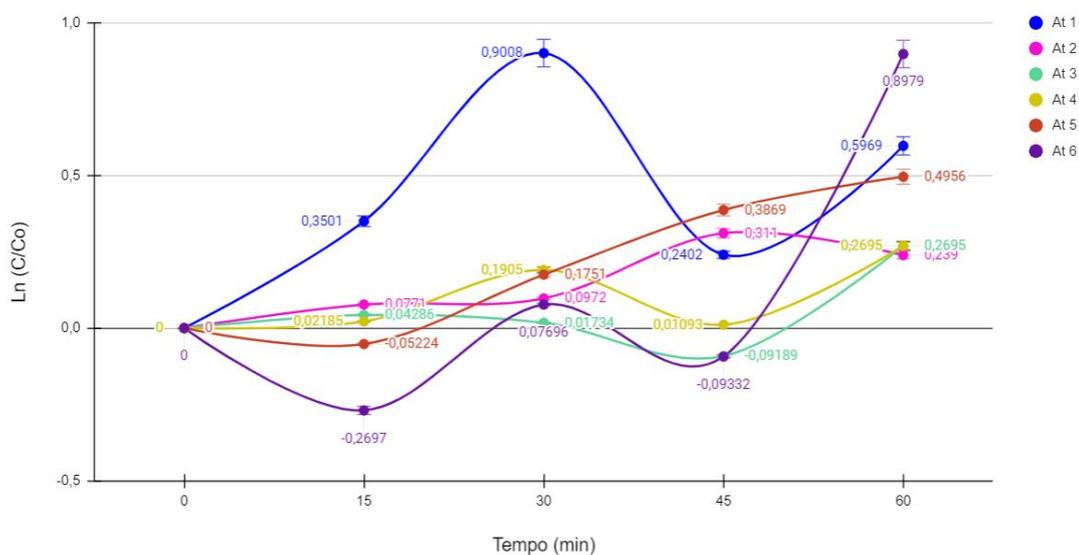
Para o ensaio At 6 a inativação bacteriana foi negativa, apresentando o valor de -144,91 indicando um crescimento bacteriano. A curva de Chick-Watson teve o  $R^2 = 0,166$ . O valor do coeficiente angular foi  $Kc^n = -0,898$  e o valor de m para a equação de Hom  $m = 34,2 \pm 0,001$ .

Figura 93 - Inativação bacteriana dos ensaios At 1, At 2, At 3, At 4, At 5, e At 6.



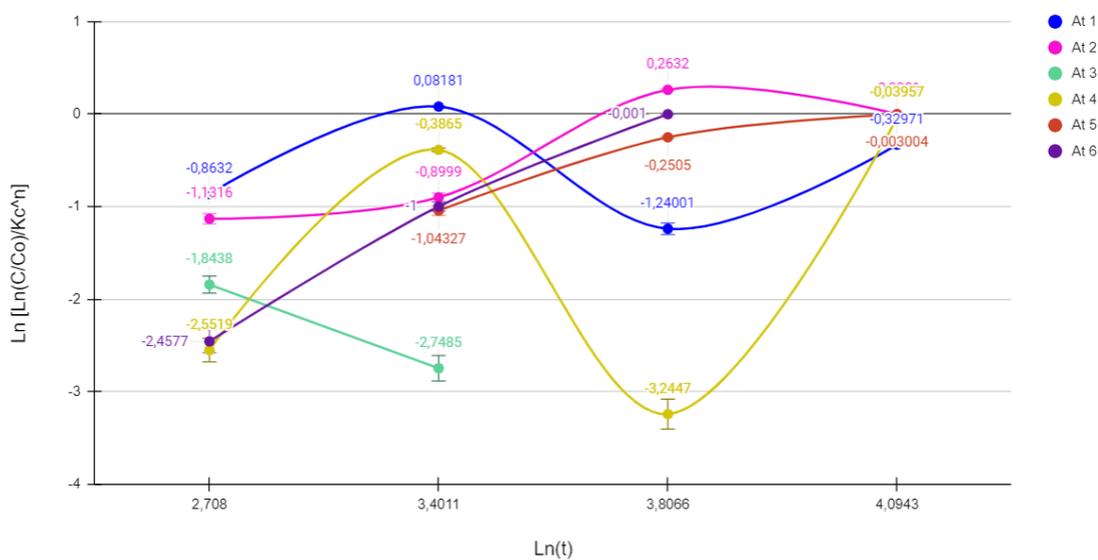
Fonte: A autora 2023.

Figura 94 - Gráfico da equação de Chick-Watson para os ensaios At 1, At 2, At 3, At 4, At 5, e At 6



Fonte: A autora 2023.

Figura 95 - Gráfico para equação de Hom dos ensaios At 1, At 2, At 3, At 4, At 5, e At 6



Fonte: A autora 2023.

## 11 CONCLUSÕES

Estudos sobre a fotodesinfecção com o  $\text{TiO}_2$  têm sido realizados desde a década de 80 do século XX empregando diferentes técnicas de síntese e diferentes metodologias de desinfecção. Tendo em vista as propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio em sua forma anatase, foi possível obter o óxido com a estrutura ideal e com maior área superficial para a otimização do processo de fotodesinfecção de águas contaminadas com microrganismos.

A rota para a sintetização do  $\text{TiO}_2$  utilizando o biocarvão como agente microestruturante atingiu o sucesso esperado pois o  $\text{TiO}_2$ -BC apresentou a estrutura anatase, se mostrou estável e com baixa toxicidade para os microrganismos presentes em meio reacional. Os resultados das caracterizações físico-químicas foram promissores indicando que o material apresenta boa estrutura, estabilidade, excelente área superficial e porosidade.

O processo desenvolvido em laboratório foi testado com a bactéria *Escherichia coli* cepa DH5 $\alpha$  e foi confirmada a viabilidade do processo utilizando água de enxágue com diversas bactérias distintas, sendo esse um efluente real muitas vezes descartado nos recursos de água superficial e que mais corresponde à realidade do esgotamento sanitário dos nossos tempos. Foi observado o sucesso do projeto realizado em laboratório dentro da câmara solar e em ambiente externo com a luz natural do sol.

As porcentagens de inativação bacteriana ficaram acima dos 90% para ensaios padronizados com *Escherichia coli*, e 90% para ensaios padronizados com a água de enxágue, chegando ao patamar de 100% e demonstrando alto índice de estabilidade do mecanismo de desinfecção e confiabilidade do processo.

A cinética de inativação é curvilínea e tem correlação com 4 modelos cinéticos dentre os apresentados, sendo o Delayed Chick-Watson o que mais se adequa à inativação da *E. coli*, e os modelos Chick-Watson Modificado, Hom e Hom Modificado os modelos mais adequados aos ensaios com água de enxágue.

Os ensaios de toxicidade comprovaram a baixa toxicidade do fotocatalisador perante a *Escherichia coli*, e as bactérias presentes na água de enxágue, já que

foram analisados que os resultados dos ensaios no escuro absoluto apresentaram crescimento bacteriano.

Por fim, o procedimento desenvolvido se mostrou promissor e confiável, abrindo a possibilidade de ser a base para o desenvolvimento de novos equipamentos para desinfecção de águas contaminadas por microrganismos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANATER, Mônica Joelma do Nascimento. Desempenho ambiental e energético da produção de carvão vegetal para uso doméstico no Brasil. 2022. 157 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Energia, Instituto de Energia e Ambiente, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022. Disponível em: [https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/106/106131/tde-19122022-205835/publico/TESE\\_MonicaAnater\\_versaofinal.pdf](https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/106/106131/tde-19122022-205835/publico/TESE_MonicaAnater_versaofinal.pdf). Acesso em: 28 dez. 2023.

ARAÚJO, Suely Mara Vaz Guimarães de. **Direito ambiental e sustentabilidade**. São Paulo: Editora Senac, 2022. 156 p.

ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVERMAN, Leroy. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 7. ed. Porto Alegre: Bookman Editora, 2018. 1084 p.

BACCARO, Alexandre; GUTZ, Ivano. FOTOELETROCATÁLISE EM SEMICONDUTORES: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, [S.L.], p. 326-339, 13 dez. 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170174>. Acesso em: 20 nov. 2023.

BAHNEMANN, Detlef; DIONYSIOU, Dionysios D.; PUMA, Gianluca Li; SCHNEIDER, Jenny; YE, Jinhua. **Photocatalysis: applications**. Cambridge: Royal Society Of Chemistry, 2016. 394 p.

BENN, Georgina; MIKHEYEVA, Irina V.; INNS, Patrick George; FORSTER, Joel C.; OJKIC, Nikola; BORTOLINI, Christian; RYADNOV, Maxim G.; KLEANTHOUS, Colin; SILHAVY, Thomas J.; HOOGENBOOM, Bart W.. Phase separation in the outer membrane of Escherichia coli. *Proceedings Of The National Academy Of Sciences*, [S.L.], v. 118, n. 44, p. 1-8, 29 out. 2021. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.2112237118>.

BORGES, M.e.; SIERRA, M.; CUEVAS, E.; GARCÍA, R.D.; ESPARZA, P.. Photocatalysis with solar energy: sunlight-responsive photocatalyst based on tio2 loaded on a natural material for wastewater treatment. **Solar Energy**, [S.L.], v. 135, p. 527-535, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2016.06.022>. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.06.022>. Acesso em: 16 nov. 2023

BRASIL. Agência Nacional de Águas. Ministério da Integração e do Desenvolvimento Regional. **Usos da água**. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/ana/pt-br/assuntos/gestao-das-aguas/usos-da-agua>. Acesso em: 04 nov. 2023.

BRASIL. Constituição (1988). **Constituição da República Federativa do Brasil de 1988**. Brasília, 5 out. 1988. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/constituicao/constituicao.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constituicao.htm). Acesso em: 25 nov. 2023.

BRASIL. Enio Bueno Pereira. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (org.). **Atlas Brasileiro de Energia Solar**. 2. ed. São José dos Campos: Inpe, 2017. 88 p.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Atlas de Saneamento: abastecimento de água e esgotamento sanitário**. 3. ed. Rio de Janeiro: IBGE, 2021. 192 p. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=2101885>. Acesso em: 19 dez. 2023.

BRASIL. Lei nº 6.938/1981, de 31 de agosto de 1981. **Política Nacional do Meio Ambiente**. Brasília, DF, Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/l6938.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm). Acesso em: 16 dez. 2023.

BRASIL. Lei nº 9.984/2000, de 17 de julho de 2000. **Criação da Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (Ana)**. Brasília, DF, 17 jul. 2000. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L9984.htm#:~:text=3o%20Fica%20criada%20a,Sistema%20Nacional%20de%20Gerenciamento%20de](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9984.htm#:~:text=3o%20Fica%20criada%20a,Sistema%20Nacional%20de%20Gerenciamento%20de). Acesso em: 16 dez. 2023.

BRASIL. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Política Nacional de Recursos Hídricos. Brasília, DF, Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/l9433.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9433.htm). Acesso em: 15 dez. 2023.

BRASIL. Roberto Loreti Junior. Serviço Geológico Brasileiro (org.). **Projetos temáticos em rochas e minerais industriais: titânio laterítico na bacia do paraná : panorama do estado do paraná**. São Paulo: Ministério de Minas e Energia, 2022.

BRASÍLIA. Ministério da Saúde. Brasil (org.). **Doenças de Transmissão Hídrica e Alimentar (DTHA)**. 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/saude/pt-br/assuntos/saude-de-a-a-z/d/dtha>. Acesso em: 20 dez. 2023.

BRASÍLIA. Paulo Sérgio Vasco. Agência Senado (comp.). **Estudo aponta que falta de saneamento prejudica mais de 130 milhões de brasileiros**. 2022. Disponível em: <https://www12.senado.leg.br/noticias/infomaterias/2022/03/estudo-aponta-que-falta-de-saneamento-prejudica-mais-de-130-milhoes-de-brasileiros#:~:text=Estudo%20aponta%20que%20falta%20de,milh%C3%B5es%20de%20brasileiros%20%E2%80%94%20Senado%20Not%C3%ADcias&text=Quase%20035%20milh%C3%B5es%20de%20pessoas,levar%20%C3%A0%20morte%20por%20contamina%C3%A7%C3%A3o..> Acesso em: 20 out. 2023.

BROOKS, Geo. F.; CARROLL, Karen C.; BUTEL, Janet S.; MORSE, Stephen A.; MIETZNER, Timothy A.; SENNA, José Procópio Moreno. **Microbiologia Médica de Jawetz, Melnick & Adelberg**. 26. ed. Porto Alegre: Amgh Editora, 2014.

CARCARÁ, Maria do Socorro Monteiro; SILVA, Elaine Aparecida da; MOITA NETO, José Machado. Saneamento básico como dignidade humana: entre o mínimo existencial e a reserva do possível. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, [S.L.], v. 24, n. 3, p. 493-500, maio de 2019. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522019183905>.

CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A.. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress In Solid State Chemistry**, [S.L.], v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>.

CHICK, Harriette. An Investigation of the Laws of Disinfection. **Journal Of Hygiene**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 92-158, jan. 1908. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1017/s0022172400006987>.

CHUECA, J. R.; ORMAD, M.P.; MOSTEO, R.; OVELLEIRO, J.L. Kinetic modeling of Escherichia coli and Enterococcus sp. inactivation in wastewater treatment by photo-Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-vis processes. *Chemical Engineering Science*, Londres, n. 138, p. 730-740, ago. 2015.

COLEMAN, H.M.; MARQUIS, C.P.; SCOTT, J.A.; CHIN, S.-S.; AMAL, R.. Bactericidal effects of titanium dioxide-based photocatalysts. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 113, n. 1, p. 55-63, out. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2005.07.015>.

D 'ALESIO, Hugo Alejandro. Sínteses de Óxido de Titânio Nanoestruturado. 2013. 87 f. Dissertação(Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/122593>. Acesso em: 15 dez. 2023.

FONG-SAM, Yolanda (org.). **The Mineral Industry of Brazil**. Virginia: U.s. Geological Survey, 2022. 20 p. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/myb/vol3/2017-18/myb3-2017-18-brazil.pdf>. Acesso em: 21 dez. 2023.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, [S.L.], v. 238, n. 5358, p. 37-38, jul. 1972. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/238037a0>.

GANGULY, Priyanka; BYRNE, Ciara; BREEN, Ailish; PILLAI, Suresh C.. Antimicrobial activity of photocatalysts: fundamentals, mechanisms, kinetics and recent advances. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 225, p. 51-75, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.018>.

GIL, Antonio; GALEANO, Luis Alejandro; VICENTE, Miguel Ángel. **Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment**. Cham: Springer International Publishing, 2019. 429 p.

HAIDER, Adawiyah J.; JAMEEL, Zainab N.; AL-HUSSAINI, Imad H.M.. Review on: titanium dioxide applications. **Energy Procedia**, [S.L.], v. 157, p. 17-29, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159>.

HOFLING, José Francisco; GONÇALVES, Reginaldo Bruno. **Microscopia de luz em microbiologia**: morfologia bacteriana e fúngica. Porto Alegre: Artmed Editora, 2008. 248 p.

HUANG, Zheng; MANESS, Pin-Ching; BLAKE, Daniel M.; WOLFRUM, Edward J.; SMOLINSKI, Sharon L.; JACOBY, William A.. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [S.L.], v. 130, n. 2-3, p. 163-170, jan. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1010-6030\(99\)00205-1](http://dx.doi.org/10.1016/s1010-6030(99)00205-1).

INSTITUTO TRATA BRASIL (comp.). **Painel Saneamento Brasil**: indicadores por localidade. Indicadores por localidade. 2023. Disponível em: <https://www.painelsaneamento.org.br/explore/localidade?SE%5BI%5D=0>. Acesso em: 20 out. 2023.

INSTITUTO TRATA BRASIL. **SANEAMENTO E DOENÇAS DE VEICULAÇÃO HÍDRICA**: ano base 2019. São Paulo: 2021. 7 p. Disponível em: [https://tratabrasil.org.br/wp-content/uploads/2022/09/PRESSRELEASE\\_SANEAMENTO\\_E\\_SAUDE\\_1.pdf](https://tratabrasil.org.br/wp-content/uploads/2022/09/PRESSRELEASE_SANEAMENTO_E_SAUDE_1.pdf). Acesso em: 20 dez. 2023.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Downloads/Patches**. 2018. Disponível em: <https://www.icdd.com/downloadspatches/>. Acesso em: 20 fev. 2024.

IRSHAD, Muhammad Atif; NAWAZ, Rab; REHMAN, Muhammad Zia Ur; ADREES, Muhammad; RIZWAN, Muhammad; ALI, Shafaqat; AHMAD, Sajjad; TASLEEM, Sehar. Synthesis, characterization and advanced sustainable applications of titanium dioxide nanoparticles: a review. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 212, p. 111978, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.111978>.

JORNAL NACIONAL. Rede Globo (org.). **Saneamento básico**: 100 milhões de pessoas não têm rede de esgoto e falta água potável para 35 milhões. 100 milhões de pessoas não têm rede de esgoto e falta água potável para 35 milhões. 2023. Disponível em: <https://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2023/03/20/saneamento-basico-100-milhoes-de-pessoas-nao-tem-rede-de-esgoto-e-falta-agua-potavel-para-35-milhoes.ghtml>. Acesso em: 04 nov. 2023.

KHATAEE, Ali Reza; MANSOORI, G. Ali. **Nanostructured Titanium Dioxide Materials**: properties, preparation and applications. Londres: World Scientific, 2012. 196 p. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=4ypqDQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=pt-BR#v=onepage&q&f=false>. Acesso em: 14 out. 2023.

KUBACKA, Anna; MUÑOZ-BATISTA, Mario J.; FERRER, Manuel; FERNÁNDEZ-GARCÍA, Marcos. UV and visible light optimization of anatase TiO<sub>2</sub> antimicrobial properties: surface deposition of metal and oxide (Cu, Zn, Ag) species. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 140-141, p. 680-690, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.077>.

LAN, Yucheng; LU, Yalin; REN, Zhifeng. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy**, [S.L.], v. 2, n. 5, p. 1031-1045, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002>.

LEE, John David. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. São Paulo: Blucher, 1999. 534 p.

LI, Junbai. **Nanostructured Biomaterials**. Hangzhou: Springer, 2010. 222 p.

LIU, Yin; ZHU, Chenglong; WAN, Fuqiang; FANG, Weijian; XUE, Bingyu; ZHENG, Zhuozhi; PING, Hang; XIE, Hao; WANG, Hao; WANG, Weimin. Biotemplating synthesis of organized structures inspired by biological processes. **Giant**, [S.L.], v. 11, p. 100108, ago. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.giant.2022.100108>.

MADIGAN, Michael T.; MARTINKO, John M.; BENDER, Kelly S.; BUCKLEY, Daniel H.; STAHL, David A.. **Microbiologia de Brock**. 14. ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 2016. 1036 p.

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Disponível em: [https://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV\\_Apostila.pdf](https://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf). Acesso em: 08 set. 2023.

MANAHAN, Stanley. **Química Ambiental**. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2016. 944 p.

MARTINS, Fernando Ramos; PEREIRA, Enio Bueno. **Energia Solar: estimativa e previsão de potencial solar**. Curitiba: Editora Appris, 2020. 139 p.

MARUGÁN, Javier; VAN GRIEKEN, Rafael; SORDO, Carlos; CRUZ, Cristina. Kinetics of the photocatalytic disinfection of Escherichia coli suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 82, n. 1-2, p. 27-36, jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.002>.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Lei nº 888/21, de 4 de maio de 2021. **Procedimentos de Controle e de Vigilância da Qualidade da Água Para Consumo Humano e Seu Padrão de Potabilidade**. Brasília, DF, 4 maio 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em: 16 dez. 2023.

MERCK (Alemanha). **PERIODIC TABLE OF ELEMENTS APP**. 2023. Disponível em: <https://www.merckgroup.com/en/company/periodic-table-of-elements-app.html>. Acesso em: 19 dez. 2023.

MESONES, Sandra; MENA, Esperanza; LÓPEZ-MUÑOZ, María José; ADÁN, Cristina; MARUGÁN, Javier. Synergistic and antagonistic effects in the photoelectrocatalytic disinfection of water with TiO<sub>2</sub> supported on activated carbon as a bipolar electrode in a novel 3D photoelectrochemical reactor. *Separation and Purification Technology*, [S.L.], v. 247, p. 117-127, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117002>.

METTLER TOLEDO (org.). **Análise Termogravimétrica (TGA)**. Disponível em: [https://www.mt.com/br/pt/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/Thermogravimetric\\_Analysis.html#:~:text=A%20An%C3%A1lise%20Termogravim%C3%A9trica%20\(TGA\)%20%C3%A9%20usada%20para%20caracterizar%20as%20propriedades,de%20qualidade%2C%20desenvolvimento%20e%20pesquisa..](https://www.mt.com/br/pt/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/Thermogravimetric_Analysis.html#:~:text=A%20An%C3%A1lise%20Termogravim%C3%A9trica%20(TGA)%20%C3%A9%20usada%20para%20caracterizar%20as%20propriedades,de%20qualidade%2C%20desenvolvimento%20e%20pesquisa..) Acesso em: 15 jan. 2024.

NADERI, Majid. Surface Area. **Progress In Filtration And Separation**, [S.L.], p. 585-608, 2015. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-384746-1.00014-8>.

NAJAFIDOUST, Ahmad; ALLAHYARI, Somaiyeh; RAHEMI, Nader; TASBIHI, Mino. Uniform coating of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using biotemplates for photocatalytic wastewater treatment. **Ceramics International**, [S.L.], v. 46, n. 4, p. 4707-4719, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.202>.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F.. A Fotocatálise Heterogênea e Sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, Campinas, v. 21, n. 1, p. 69-72, jan. 1998. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/s76bvqpyZMZK38CWzWFF9DR/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 16 nov. 2023.

Organização das Nações Unidas (ONU). **Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável**. Genebra: Onu, 2015. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/91863-agenda-2030-para-o-desenvolvimento-sustent%C3%A1vel>. Acesso em: 15 mar. 2023.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. (org.). **Como as Nações Unidas apoiam os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil**. 2023. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 25 fev. 2023.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (org.). **Mais de 4,2 bilhões de pessoas vivem sem acesso a saneamento básico**. 2020. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/101526-mais-de-42-bilh%C3%B5es-de-pessoas-vivem-sem-acesso-saneamento-b%C3%A1sico>. Acesso em: 25 nov. 2023.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (org.). **46% da população global vive sem acesso a saneamento básico**. 2023. Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2023/03/1811712>. Acesso em: 04 nov. 2023.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (org.). **Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 6: água potável e saneamento**. Água potável e saneamento. 2022. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/6>. Acesso em: 4 nov. 2023.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (org.). **Transformando Nosso Mundo: a agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável**. Nova York. 2016. 49 p. Disponível em: <https://brasil.un.org/sites/default/files/2020-09/agenda2030-pt-br.pdf>. Acesso em: 25 fev. 2023.

PELCZAR, Michael Joseph. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. 2. ed. São Paulo: Pearson, 2009. 576 p.

RIO DE JANEIRO. Vinícius Britto. Ibge (org.). **Valor de produção da silvicultura e da extração vegetal cresce 11,9% e atinge recorde de R\$ 33,7 bilhões**. 2023. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012-agencia-de-noticias/noticias/37963-valor-de-producao-da-silvicultura-e-da-extracao-vegetal-cresce-11-9-e-atinge-recorde-de-r-33-7-bilhoes>. Acesso em: 29 dez. 2023.

SANTOS, Juarez Fontana dos. Ministério de Minas e Energia (org.). **Relatório Técnico 36: perfil do titânio**. Brasília: MME, 2010. 29 p. Disponível em: [https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/relatorios-de-apoio-ao-pnm-2030-projeto-estal-1/a-mineracao-brasileira/documentos/relatorio-ndeg36\\_-perfil-do-titanio.doc/view](https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/relatorios-de-apoio-ao-pnm-2030-projeto-estal-1/a-mineracao-brasileira/documentos/relatorio-ndeg36_-perfil-do-titanio.doc/view). Acesso em: 14 dez. 2023.

SIGMA-ALDRICH (org.). **Product Specification - Titanium(IV) oxide, anatase**. Disponível em: [https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/440/011/637254-BULK\\_\\_\\_\\_\\_ALDRICH\\_.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/440/011/637254-BULK_____ALDRICH_.pdf). Acesso em: 15 jan. 2024.

SHAH, M. P. (ed.). **Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants**. Oxford: Elsevier, 2020. 342 p.

SHIMIZU, Yuta; ATEIA, Mohamed; WANG, Manna; AWFA, Dion; YOSHIMURA, Chihiro. Disinfection mechanism of E. coli by CNT-TiO<sub>2</sub> composites: photocatalytic inactivation vs. physical separation. **Chemosphere**, [S.L.], v. 235, p. 1041-1049, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.07.006>.

SUIB, Steven L.. **New and Future Developments in Catalysis: solar photocatalysis**. Oxford: Elsevier, 2013. 492 p.

SUNADA, Kayano; WATANABE, Toshiya; HASHIMOTO, Kazuhito. Studies on photokilling of bacteria on TiO<sub>2</sub> thin film. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [S.L.], v. 156, n. 1-3, p. 227-233, mar. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1010-6030\(02\)00434-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1010-6030(02)00434-3).

TORTORA, Gerard J.; FUNKE, Berdell R.; CASE, Christine L.. **Microbiologia**. 12. ed. São Paulo: Artmed Editora, 2016. 964 p.

TRAZZI, Paulo André; HIGA, Antonio Rioyei; DIECKOW, Jeferson; MANGRICH, Antonio Salvio; HIGA, Rosana Clara Vitoria. BIOCARVÃO: realidade e potencial de uso no meio florestal. **Ciência Florestal**, [S.L.], v. 28, n. 2, p. 875-887, 29 jun. 2018. Universidad Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/1980509832128>.

TSUANG, Yang-Hwei; SUN, Jui-Sheng; HUANG, Yu-Chen; LU, Chung-Hsin; CHANG, Walter Hong-Shong; WANG, Chien-Che. Studies of Photokilling of Bacteria Using Titanium Dioxide Nanoparticles. *Artificial Organs*, [S.L.], v. 32, n. 2, p. 167-174, fev. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1525-1594.2007.00530.x>.

WIWANITKIT, Viroj. **Escherichia**. Londres: Imedpub, 2011. 54 p.

XAVIER, Manoel das Virgens Souza; QUADROS, Helenita Costa; SILVA, Monique Santos Sarly da. Parâmetros de potabilidade da água para o consumo humano: uma revisão integrativa. **Research, Society And Development**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 3-17, 10 jan. 2022. Research, Society and Development. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v11i1.25118>.

YAMASOE, Marcia Akemi; CORRÊA, Marcelo de Paula. **Processos radiativos na atmosfera**. São Paulo: Oficina de Textos, 2016. 242 p.

ZHANG, Jinlong; TIAN, Baozhu; WANG, Lingzhi; XING, Mingyang; LEI, Juying. Photocatalysis: fundamentals, materials and applications. Cingapura: Springer, 2018. 409 p.

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000  
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908  
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil  
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**