

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

ROBSON HUMBERTO ROSA

**Atividade fotocatalítica e antimicrobiana de filmes de TiO₂: alternativa sustentável para
autolimpeza de superfícies**

Pirassununga
2023

ROBSON HUMBERTO ROSA

Atividade fotocatalítica e antimicrobiana de filmes de TiO₂: alternativa sustentável para autolimpeza de superfícies

(Versão Corrigida)

Tese apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais Voltados à Agroindústria.

Orientador:
Prof. Dr. João Adriano Rossignolo

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Serviço de Biblioteca e Informação da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da
Universidade de São Paulo

R788a Rosa, Robson Humberto
Atividade fotocatalítica e antimicrobiana de filmes de TiO₂: alternativa sustentável para autolimpeza de superfícies/ Robson Humberto Rosa. - Pirassununga, 2023. 93 f.
Tese (Doutorado) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Biossistemas.
Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais Voltados à Agroindústria.
Orientador: Prof. Dr. João Adriano Rossignolo.

1. Filme autolimpante 2. Dióxido de titânio
3. Sustentabilidade 4. Fotocatálise 5. Atividade antimicrobiana I. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a minha mãe Celina (in memória), uma guerreira, que lutou incansavelmente durante toda a sua jornada neste planeta, afim de que eu e meus irmãos pudéssemos ter uma formação educacional, acadêmica e profissional; e acima de tudo, nos ensinou a cada dia sermos seres humanos melhores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me concedido muita sabedoria, discernimento, paciência e saúde para chegar até aqui, em meio a tantas dificuldades enfrentadas, inclusive uma pandemia mundial, covid-19, que ceifou a vida de muitas pessoas.

À minha família, meus pais, irmãos, tios, primos, e amigos que sempre me incentivam e apoiam nos momentos bons e ruins.

Aos nobríssimos amigos, Marco Túlio Soares e Miriam Albuquerque, que estiveram comigo desde o início do projeto de pesquisa, sempre auxiliando, participando e sugerindo na preparação das superfícies de fibrocimento.

Aos técnicos dos laboratórios de química e microbiologia do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro (IFTM), Campus Uberaba, em especial a Cíntia, o Silvério e Moraes pelas colaborações com este projeto de pesquisa.

A equipe da área de meio ambiente do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro (IFTM), Campus Uberaba, em especial a profa. Dra. Vera Abdala pela colaboração com este projeto de pesquisa.

Ao Laboratório de Engenharia de Superfícies (FURG) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em especial a profa. Dra. Henara Lilian Costa pela colaboração com este projeto de pesquisa.

A equipe do Laboratório de Fotoquímica e Ciências dos Materiais (LAFTO-CM) da Universidade Federal de Uberlândia, em especial ao prof. Dr. Otávio Patrocínio pela parceria e comprometimento com este projeto de pesquisa.

A profa. Dra. Alessandra Lopes de Oliveira da Universidade de São Paulo (USP/FZEA), pela amizade, incentivo, parceria e comprometimento com o projeto de pesquisa.

A profa. Dra. Estelamar Maria Borges Teixeira do Instituto Federal do Triângulo Mineiro (IFTM/Campus Uberaba), pela amizade, incentivo, parceria e comprometimento com o projeto de pesquisa.

Ao prof. Dr. Ricardo Souza pela parceria, comprometimento com o projeto de pesquisa, e disponibilização da infraestrutura do laboratório de pesquisa em Física dos Materiais, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro.

A profa. Dra. Mônica Hitomi Okura pela parceria, incentivo, comprometimento com o projeto de pesquisa, disponibilização de seu tempo pessoal para auxiliar nos ensaios,

seguido da disponibilização da infraestrutura, dos materiais e dos reagentes do laboratório de Microbiologia Aplicada e Biotecnologia da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, o que foi fundamental para o sucesso deste projeto de pesquisa.

A equipe do Laboratório de Fotobiofísica do Departamento de Física Aplicada a Medicina e Biologia da Universidade de São Paulo (USP/FLCLRP), em especial ao prof. Dr. Luciano Bachmann pela disponibilização da infraestrutura do laboratório e colaboração com este projeto de pesquisa.

A equipe do Centro Multiusuário de Funcionalidade de Macromoléculas da Universidade de São Paulo (USP/FZEA), em especial a profa. Dra. Rosemary A. de Carvalho e a técnica Carla Alves pela disponibilização da infraestrutura do laboratório e colaboração com este projeto de pesquisa.

A equipe do Laboratório de Construções e Ambiência da Universidade de São Paulo (USP/FZEA), em especial a técnica Mariana Pavesi pela colaboração com este projeto de pesquisa.

A equipe da Biblioteca da FZEA/USP, em especial a bibliotecária Vanessa Rodrigues pela colaboração com a formatação e revisão bibliográfica desta tese.

A empresa Infibra S/A, em especial ao engenheiro de materiais Gustavo Rocha pela parceria e disponibilização das placas cimentícias (fibrocimento).

A equipe do Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), em especial ao técnico Guilherme de Lima pela colaboração com este projeto de pesquisa.

A equipe do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), em especial ao técnico Flaysner Magayver pela colaboração com este projeto de pesquisa.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), conforme solicitação da Portaria CAPES nº 206, de 4 de setembro de 2018.

Ao meu orientador professor Dr. João Adriano Rossignolo pelas orientações ao longo do doutorado, e claro, pela parceria e confiança creditada em minha pessoa, os quais foram essenciais para o sucesso.

*“Talvez não tenha conseguido
fazer o melhor, mas
lutei para que o melhor
fosse feito”.*

Marthin Luther King

RESUMO

ROSA, R. H. **Atividade fotocatalítica e antimicrobiana de filmes de TiO₂: alternativa sustentável para autolimpeza de superfícies**. 2023. 93 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2023.

Neste trabalho de pesquisa, filmes autolimpantes de TiO₂ foram depositados pela técnica Doctor Blade sobre superfícies cimentícias (fibrocimento). Dois tipos de nanopartículas de TiO₂ (P25 Evonik e PC105 Tronox) foram utilizadas na produção dos filmes. Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM) verificou-se que ambos os filmes exibiram morfologia homogênea, nanoparticulada, e as superfícies são relativamente rugosas. O filme TiO₂ (PC105 Tronox) apresentou menor parâmetro de rugosidade (RMS) relação ao filme TiO₂ (P25 Evonik). Ambos os filmes exibiram alta hidrofiliabilidade quando expostos a irradiação UV-A (ângulo de contato $\theta < 6^\circ$). A atividade fotocatalítica dos filmes foi avaliada através de ensaios padronizados de degradação do corante de azul de metileno, sob irradiação UV-A (1,0 mW/cm²), em triplicata. O filme com TiO₂ (PC105 Tronox) apresentou eficiência fotônica $\xi = 0,1\%$, enquanto que o filme TiO₂ (P25 Evonik) apresentou $\xi = 0,08\%$. A avaliação antimicrobiana do filme TiO₂ (PC105 Tronox) apresentou porcentagem de inibição de crescimento nos patógenos (*Staphylococcus aureus* (99,0% ± 0,2), *Klebsiella sp* (99,1% ± 0,2), *Escherichia coli* (99,1% ± 0,2), *Rizhobium sp* (97,5% ± 0,5), *Fusarium sp* (98,0% ± 0,5), *Penicillium sp* (98,0% ± 0,5), com tempo de contato do filme com o inóculo por 15 min. Os resultados mostraram que os filmes são autolimpantes e podem ser utilizados como proteção, evitando a contaminação de superfícies cimentícias (fibrocimento) e abrindo novas possibilidades de uso na indústria da construção civil de forma sustentável.

Palavras-chave: Filme autolimpante; Dióxido de titânio; Sustentabilidade; Fotocatálise; Atividade antimicrobiana.

ABSTRACT

ROSA, R. H. **Photocatalytic and antimicrobial activity of TiO₂ films: sustainable alternative for self-cleaning surfaces**. 2023. 93 f. PhD. Thesis – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2023.

In this study, TiO₂ films were deposited by the doctor blade technique on cementitious surfaces (fiber-cement). Two types of nanoparticles TiO₂ (P25 Evonik and PC105 Tronox) were used to produce films. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) images reveal films with homogeneous and nanoparticulated morphology, and the surfaces are partially rough. The TiO₂ (PC105 Tronox) film presented a lower roughness parameter (RMS) in relation to that for the TiO₂ (P25 Evonik). Both films exhibited high hydrophilicity when exposed to UV-A radiation (contact angle $\theta < 6^\circ$). The photocatalytic activity of the films was evaluated by standardized methylene blue dye degradation assays under UV-A irradiation (1,0 mW/cm²), in triplicate. The TiO₂ (PC105 Tronox) film showed a photonic efficiency of $\xi = 0,1\%$, while for the films obtained with TiO₂ (P25 Evonik) $\xi = 0,08\%$. The evaluation of the antimicrobial activity of the TiO₂ (PC105 Tronox) film showed a inhibition efficiency against pathogens (*Staphylococcus aureus* (99,0% ± 0,2), *Klebsiella sp* (99,1% ± 0,2), *Escherichia coli* (99,1% ± 0,2), *Rhizobium sp* (97,5% ± 0,5), *Fusarium sp* (98,0% ± 0,5), *Penicillium sp* (98,0% ± 0,5), with contact time of the TiO₂ film with the inoculum for 15 min. The results shows the feasibility of these films as self-cleaning and used as protection, preventing contamination of the cementitious surfaces (fiber-cement) and opening new possibilities for use in the construction industry in a sustainable way.

Key words: Self-cleaning films; Titanium dioxide; Sustainable; Photocatalysis; Antimicrobial activity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Ilustração de edificação Stell Framing com placas cimentícias	17
Figura 2 - Disposição geométrica das estruturas cristalinas: rutilo, anatase e broquita	20
Figura 3 - Ilustração do mecanismo simplificado de fotoativação de um semicondutor	22
Figura 4 – Estrutura do corante azul de metileno	24
Figura 5 – Ilustração da técnica de deposição Doctor Blade	25
Figura 6 – Ilustração esquemática do mecanismo antibacteriano do TiO ₂	27
Figura 7 – Ilustração do dispositivo de ensaio de degradação do corante com fonte de luz UV-A: (a) placa plana de fibrocimento, (b) camada de tinta acrílica, (c) filme de TiO ₂ , (d) cilindro com a solução do corante, (e) fonte de luz UV-A	33
Figura 8 – Difractogramas de raios-X das nanopartículas de TiO ₂ (PC105 Tronox e P25 Evonik)	37
Figura 9 – Isoterma de adsorção de N ₂ das nanopartículas de TiO ₂ (PC105 Tronox e P25 Evonik)	40
Figura 10 – Espectro Raman dos filmes de TiO ₂ (PC105 Tronox e P25 Evonik)	41
Figura 11 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do filme de TiO ₂ (PC105 Tronox)	42
Figura 12 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do filme TiO ₂ (P25 Evonik)	42
Figura 13 – Imagem de microscopia de força atômica (AFM) do filme de TiO ₂ (PC105 Tronox)	43
Figura 14 – Imagem de microscopia de força atômica (AFM) do filme de TiO ₂ (P25 Evonik)	43
Figura 15 – Imagens do ângulo de contato após a irradiação UV-A: a) placa com tinta acrílica; b) filme TiO ₂ (P25 Evonik); c) filme TiO ₂ (PC105 Tronox)	44
Figura 16 – Gráficos de absorbância A/A ₀ em função do tempo para os filmes de TiO ₂ (P25 Evonik e PC105 Tronox)	46
Figura 17 – Gráfico $-\ln(A/A_{0res})$ em função do tempo para o filme de TiO ₂ (PC105 Tronox)	47

Figura 18 – Gráfico $-\ln (A/A_0)$ em função do tempo para o filme de TiO_2 (P25 Evonik)	47
Figura 19 – Durabilidade do filme de TiO_2 (PC105 Tronox) via ensaios consecutivos de degradação de corante	49
Figura 20 - Eficiência bactericida do filme TiO_2 (PC105 Tronox) sobre as bactérias <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Klebsiella</i> e <i>Escherichia coli</i>	51
Figura 21 - Eficiência fungicida do filme TiO_2 (PC105 Tronox) sobre os fungos <i>Rizhobium sp</i> , <i>Fusariu sp</i> e <i>Penicilium sp.</i>)	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diâmetro médio do cristalito das nanopartículas de TiO ₂	38
Tabela 2 - Porcentagem de anatase e rutilo nas nanopartículas de TiO ₂	38
Tabela 3 - Área superficial específica das nanopartículas de TiO ₂	39
Tabela 4 - Medidas de ângulo de contato antes e após a irradiação UV-A	44
Tabela 5 - Dados obtidos com os ensaios de degradação de corante azul de metileno	48

NOMENCLATURA

Símbolos latinos

A	Absorbância (adimensional)
A_{0res}	Absorbância inicial após 60 min de adsorção no escuro (adimensional)
A_I	Área irradiada (m^2)
AM	Concentração inicial da solução de azul de metileno (mol/L)
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
c	Velocidade da luz (m/s)
D	Diâmetro médio do cristalito (nm)
E	Energia de um foto (J)
e^-	Elétrons (adimensional)
E_g	Energia de band gap (eV)
h	Constante de Planck (eVs)
h^+	Buracos
I_0	Intensidade da fonte UVA (Einstein/s)
I_R	Intensidade do pico de rutilo (110) (adimensional)
I_A	Intensidade do pico de anatase (101) (adimensional)
H_2O	Água
K	Fator de correção para partículas (adimensional)
k	Constante de velocidade (min^{-1})
N_A	Número de Avogadro
min	Minuto
O	Oxigênio
P	Potência (W/m^2)
p	Pressão (atm)
p_0	Pressão de condensação de nitrogênio (atm)
Ti	Titânio
TiO_2	Dióxido de titânio
UFC	Unidade formadora de colônia
v	Velocidade de degradação (mol/s)
V_s	Volume da solução de azul de metileno (L)

W_A Fração em peso de anatase

Símbolos gregos

β Largura da meia altura do pico de maior intensidade (adimensional)

ξ Eficiência fotônica (%)

λ Comprimento de onda (nm)

θ Ângulo de difração do plano cristalino (rad)

Siglas

AFM Microscopia de força atômica

ASE Área superficial específica

BDA Batata Dextrose Agar

BET Teoria de Adsorção Multimolecular

DRX Difração de raios-X

FZEA Faculdade Zootecnia e Engenharia de Alimentos

IFTM Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro

INFIS Instituto de Física

LME Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência

MEV Microscopia eletrônica de varredura

RMS Rugosidade média quadrática

ROS Radicais oxidativos

UFU Universidade Federal de Uberlândia

UFTM Universidade Federal do Triângulo Mineiro

USP Universidade de São Paulo

UTI Unidade de terapia intensiva

UV-A Ultravioleta região A

UV-C Ultravioleta região C

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Objetivos.....	17
1.1.1	Objetivos Gerais.....	17
1.1.2	Objetivos Específicos.....	17
1.1.3	Organização do Texto.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	Dióxido de Titânio.....	19
2.2	Fotocatálise Heterogênea.....	21
2.3	Corante Azul de Metileno.....	24
2.4	Técnica de Deposição Doctor Blade.....	24
2.5	Atividade Antimicrobiana do TiO ₂	26
2.6	Microrganismos Patogênicos.....	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1	Caracterização da Matéria-Prima.....	30
3.1.1	Difração de Raios-X (DRX).....	30
3.1.2	Área de Superfície Específica (ASE).....	30
3.2	Preparação e Limpeza dos Substratos.....	31
3.3	Produção dos Filmes.....	31
3.4	Caracterização dos Filmes.....	31
3.4.1	Espectroscopia Raman.....	31
3.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
3.4.3	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	32
3.5	Ensaio Fotocatalítico.....	32
3.6	Ensaio de Molhabilidade da Superfície.....	34
3.7	Atividade Antimicrobiana dos Filmes.....	34
4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	36
4.1	Caracterização das Nanopartículas de TiO ₂	36
4.2	Caracterização dos Filmes de TiO ₂	40
4.3	Avaliação da Atividade Fotocatalítica dos Filmes de TiO ₂	44

4.4	Avaliação da Atividade Antimicrobiana dos Filmes de TiO ₂	49
5	CONCLUSÕES	53
6	REFERÊNCIAS	54
7	ANEXO	69

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm-se tornado cada vez mais críticos e frequentes, devido ao crescimento populacional e aumento da atividade industrial (ALDERETE et al., 2018; LI et al., 2013), especialmente nos quesitos qualidade do ar, do solo e das águas.

Os poluentes atmosféricos como os gases (dióxido de carbono, dióxido de nitrogênio e outros) e os particulados que são expelidos pelos veículos automotores, pelas indústrias, e pela queima de matéria orgânica, além de provocarem poluição do ar, eles geram danos à saúde dos seres humanos (GUPTA; KHARE; GOYAL, 2007). Estudos têm avaliado a adição de nanopartículas de TiO₂ nas superfícies dos materiais de construção civil, a fim de melhorar a qualidade do ar interno e externo das edificações (BOONEN; BEELDENS, 2014; LORENCIK; YU; BROUWERS, 2016).

Outro fato, é que esses poluentes geram custos de manutenção nas edificações, uma vez que eles provocam maior sujidade e deterioração dos edifícios. Neste contexto, os materiais autolimpantes vem ganhando destaque na comunidade científica (DEY et al., 2022; KASHYAP et al., 2022; REN et al., 2022; SAIF, et al., 2013; THENNAKON et al., 2022; XI et al., 2012), pois são capazes de se manterem limpos, mesmo em ambientes passíveis de sujeira, para isso, exibem características de hidrofobicidade e atividade fotocatalítica (NEVES; MOHALLEM; VIANA, 2021).

Uma grande variedade de resíduos químicos como corantes, compostos orgânicos voláteis e metais pesados são descartados diariamente nos rios e lagos pelas indústrias farmacêuticas e têxteis, agricultura e atividades domésticas, sem a devida remoção dessas substâncias (MOLINARI et al., 2017).

É urgente a adoção de estratégias e medidas que promovam a remoção eficaz desses poluentes das águas residuais, antes de sua descarga no meio ambiente, a fim de evitar mais contaminação (JONES; LESTER; VOULVOULIS, 2005). A água é um recurso estratégico, e ela desempenha um papel vital na promoção do desenvolvimento econômico e social de uma nação (LV et al., 2022; WU; WANG; DONG, 2021).

Outro grave problema ambiental é o descarte incorreto dos antimicrobianos administrados a humanos, animais e plantas, como os antibióticos, antifúngicos e

antiparasitários no meio ambiente. Uma vez que eles podem levar ao desenvolvimento de microrganismo patogênicos (bactérias, fungos, algas e outros) resistentes (SCHWARTZ et al., 2003), e quando esses microrganismos forem expostos novamente aos antimicrobianos, eles podem sobreviver ampliando o processo de resistência. Portanto, reduzir a poluição antimicrobiana no meio ambiente é crucial para conservar a eficácia dos medicamentos disponíveis para o tratamento das infecções.

Neste cenário, têm-se buscado soluções que sejam ecológicas, eficientes, de baixo custo, e capazes de destruir estes poluentes. A fotocatalise heterogênea tem se mostrado como uma alternativa promissora na degradação de poluentes ambientais (NAKATA; FUJISHIMA, 2012; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Seu princípio de funcionamento consiste na fotoativação de um semicondutor (TiO_2 , CdS, ZnO, WO_3 e outros) através da excitação eletrônica com luz solar ou artificial, na região do ultravioleta (FUJISHIMA; HONDA, 1972; MACHADO et al., 2012; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Nos últimos anos, pesquisas relacionadas ao desenvolvimento, a produção e a avaliação de filmes autolimpantes com nanopartículas de TiO_2 (dióxido de titânio) tem sido destaque na comunidade científica, especialmente pela demanda crescente de superfícies autolimpantes (ABD EL-RAHMAN; MOHAMED, 2020; DEY et al., 2022; GOLSHAN; MIRJALILI; FAKHARPOUR, 2022; KASHYAP et al., 2022; REN et al., 2022; THENNAKOON et al., 2022), com intuito de serem usados como revestimentos de vestuários, painéis solares, janelas de vidro, para-brisas de automóveis, paredes de instalações hospitalares, de indústrias de alimentos e outros (PADMANABHAN et al., 2021; PADMANABHAN; JOHN, 2020).

Tem aumentado os estudos com a aplicação de filmes de TiO_2 como revestimentos hidrofílicos e autolimpantes, especialmente quando depositados sobre superfícies vítreas (LUKONG et al., 2022; PATROCINIO et al., 2014; XI et al., 2022; XI et al., 2012), superfícies cerâmicas (DUCMAN; PETROVIC; SKAPIN, 2013; KIM et al., 2011; WU, 2022; ZHANG et al., 2013) e outros, contudo, sobre superfícies cimentícias (fibrocimento) os estudos na literatura científica são escassos até o momento.

As placas cimentícias são muito utilizadas em paredes e sistema de vedação *stall framing*, (SOLTAN et al., 2017), o que proporciona agilidade na construção da edificação, com menor custo se comparado com o sistema convencional de concreto, proporcionando ainda redução do peso da estrutura, maior precisão na execução, melhor conforto térmico e acústico, dentre outras vantagens. Portanto, são promissores e inovadores os estudos de avaliação fotocatalítica de filmes de TiO_2 depositados sobre superfícies cimentícias,

especialmente quando aliados a avaliação antimicrobiana de vários patógenos (fungos e bactérias).

Figura 1 – Ilustração de edificação Stell Framing com placas cimentícias



Fonte: Adaptado de (ARCHDAILY, 2023).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos gerais

Este projeto de pesquisa teve como objetivos gerais a produção e a avaliação da atividade fotocatalítica e antimicrobiana de filmes autolimpantes de TiO_2 , depositados pela técnica Doctor Blade sobre superfícies cimentícias (fibrocimento).

1.1.2 Objetivos específicos

De forma específica, buscou-se:

- Produzir filmes autolimpantes sobre placas de fibrocimento (coberta com tinta acrílica) através da técnica de deposição Doctor Blade, com diferentes tipos de nanopartículas de TiO_2 ;
- Caracterizar as propriedades morfológicas, físicas, químicas e topográficas dos filmes de TiO_2 ;

- Avaliar a atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 por meio de ensaios padronizados de degradação do corante azul de metileno;
- Avaliar a atividade antimicrobiana (bactericida e fungicida) dos filmes autolimpantes de TiO_2 .

1.2 Organização do texto

Esta tese foi organizada da seguinte forma:

No capítulo 2 constam a revisão bibliográfica do dióxido de titânio, da fotocatalise heterogênea, do corante azul de metileno, da técnica de deposição Doctor Blade, atividade antimicrobiana do TiO_2 e microrganismo patogênicos;

No capítulo 3 constam as matérias-primas utilizadas na produção dos filmes, e as metodologias empregadas nas caracterizações das matérias-primas e dos filmes de TiO_2 ;

No capítulo 4 constam as análises e as discussões dos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa;

No capítulo 5 constam as conclusões obtidas neste trabalho de pesquisa, assim como as sugestões para futuros trabalhos;

No capítulo 6 constam as referências bibliográficas utilizadas pelo autor neste trabalho de pesquisa;

No capítulo 7 (Anexo A) consta o artigo científico publicado na revista “Catalysts”, com os resultados obtidos neste trabalho de pesquisa de doutorado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica do dióxido de titânio, da fotocatalise heterogênea, do corante azul de metileno, da técnica de deposição Doctor Blade, da atividade antimicrobiana do TiO_2 e dos microrganismos patogênicos.

2.1 Dióxido de Titânio

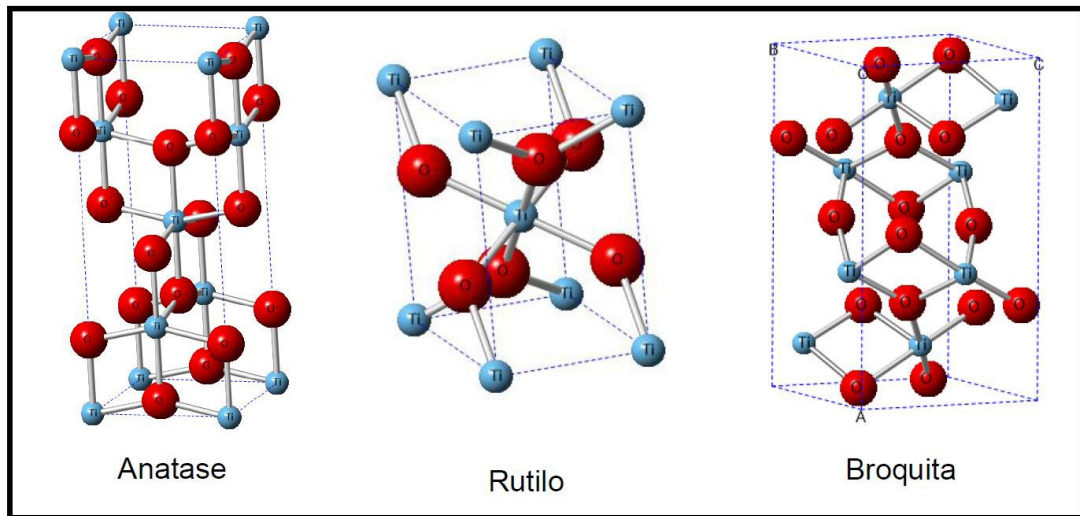
O dióxido de titânio é um semicondutor estável que possui diversas aplicações tecnológicas (PADMANABHAN; JOHN, 2020), tendo os seus principais usos em tintas e revestimentos (57%), plásticos (24%), papéis e tintas de impressão (13%), produtos farmacêuticos, alimentos, cosméticos e outros (6%) (FELTRIN et al., 2013). Ele tem sido bastante empregado na indústria da construção civil, em função do seu alto poder de branqueamento e propriedades fotocatalíticas.

Quanto a produção mundial de titânio, cerca de 91%, é obtida da ilmenita (FeTiO_3), mineral de titânio de ocorrência mais comum, enquanto que o restante vem do rutilo TiO_2 , mineral com maior teor, porém mais escasso. Atualmente, na China concentra-se a maior produção de titânio, com aproximadamente 45% da capacidade mundial. O TiO_2 pode ser produzido comercialmente através de dois processos: sulfatação ou cloretação, e em escala laboratorial pela técnica sol-gel e outras.

Estima-se que o mercado mundial de titânio tenha consumido 6,4 milhões de toneladas em 2019. É um mercado promissor, com expectativa de aumento de 5% no consumo, para os próximos anos (QUIMICA, 2021).

Na natureza o TiO_2 pode ser encontrado sob três polimorfos principais, são eles: rutilo, anatase e broquita. Os dois primeiros apresentam estruturas cristalinas tetragonais enquanto a broquita apresenta estrutura ortorrômbica (MAURY; BELIE, 2010). No TiO_2 , cada átomo de titânio (Ti) está rodeado por seis átomos de oxigênio (O), localizados nos vértices de um octaedro levemente distorcido. O grau de distorção dos octaedros e a posição relativa entre eles caracteriza cada fase cristalina (DAMBOURNET; BELHAROUAK; AMINE, 2010), conforme ilustra a figura (2).

Figura 2 - Disposição geométrica das estruturas cristalinas: anatase, rutilo e broquita



Fonte: (BORGES, 2015).

As aplicações do TiO_2 variam de acordo com a fase cristalina em que o material se encontra, em virtude das alterações em suas propriedades físicas e químicas (OHAMA; VAN GEMERT, 2011).

O TiO_2 na forma rutilo é o pigmento branco mais usado para formular revestimentos “frios”, devido à sua alta refletividade solar, poder de cobertura e brancura (DONG et al., 2020), em função do alto índice de refração dos cristais de rutilo (FELTRIN et al., 2013). Tem custo relativamente baixo, não é tóxico, apresenta estabilidade química, estabilidade óptica (NOGUEIRA; JARDIM, 1998), elevada constante dielétrica e ótima eficiência de dispersão, contudo sua aplicação na fotocatalise é considerada inferior em relação a anatase (GUPTA; TRIPATHI, 2011).

O rutilo apresenta energia de *band gap* (E_g) de aproximadamente 3,0 eV e os parâmetros de rede são: $a = 4,584 \text{ \AA}$ e $c = 2,953 \text{ \AA}$. Quanto ao fornecimento de radiação associada a um comprimento de onda necessário para ativação como fotocalisador, este deve ser igual ou inferior ao calculado pela equação física de Planck, equação (1).

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \quad (1),$$

na qual E_g é a energia de *band gap* (eV), h a constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$), c a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$), e λ o comprimento de onda (nm). Para o rutilo, o comprimento de onda necessário para ativação fotocatalítica é 413 nm.

O TiO_2 na forma anatase é o mais fotoativo, dentre os três polimorfos naturais. Por isso, é bastante empregado em processos fotocatalíticos. Sua maior fotorreatividade se deve à alta capacidade de absorver oxigênio e suas formas ionizadas, após ser fotoexcitada (MACHADO, 2016). Sua energia de *band gap* é de aproximadamente 3,2 eV, e os parâmetros de rede são: $a = 3,782 \text{ \AA}$ e $c = 9,502 \text{ \AA}$. O comprimento de onda necessário para ativação fotocatalítica é de 387 nm. A absorção de raios solares na faixa do ultravioleta promove reações fotocatalíticas (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

O TiO_2 na forma broquita é o menos estudado, dentre os três polimorfos naturais, devido à extrema dificuldade de sintetizá-la na forma isolada (MACHADO, 2016). Sua energia de *band gap* é de aproximadamente 3,34 eV, e o comprimento de onda necessário para ativação fotocatalítica é de 371 nm. Contudo, esta fase tem recebido destaque em aplicações fotocatalíticas, em função do seu intervalo de banda, morfologia e propriedades ópticas (KANDIEL et al., 2010).

Além das propriedades fotocatalíticas, estudos vêm mostrando que a adição de nanopartículas de TiO_2 podem melhorar significativamente as propriedades mecânicas de materiais cimentícios (YOUSEFI et al., 2020), em razão do preenchimento dos espaços vazios pelas nanopartículas, em especial no concreto, podendo levar a um aumento na resistência a compressão (BEHFARNIA; AZARKEIVAN; KEIVAN, 2013; KHUSHWAHA; SAXENA; PAL, 2015; NAZARI et al., 2010).

2.2 Fotocatálise Heterogênea

O fenômeno da fotocatálise foi descoberto por Akira Fujishima durante o seu doutorado na Universidade de Tóquio. Em 1972, Fujishima e Honda publicaram um trabalho na revista *Nature* onde descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Desde então, pesquisas tem estudado a aplicação da fotocatálise como método de degradação de poluentes ambientais (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

O princípio da fotocatálise heterogênea consiste na fotoativação de um semicondutor, através da excitação eletrônica com luz solar ou artificial, na região do ultravioleta (MACHADO et al., 2012; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

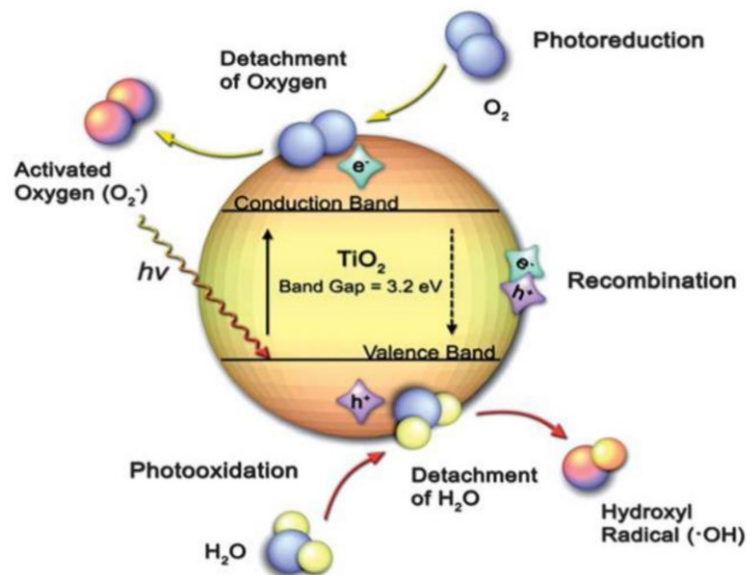
O TiO_2 sendo um semicondutor, apresenta uma banda de valência (BV) preenchida, que corresponde ao limiar da região eletronicamente ocupada, e uma banda de condução (BC) vazia, que corresponde à região desprovida de elétrons (BENGTSSON;

CASTELLOTE, 2014), separadas por uma diferença finita de energia, chamada de energia de *band gap* (E_g), que é a energia mínima para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para de maior energia (HOUSECROFT, 2006).

Sob a incidência de fótons com energia maior ou igual à E_g , elétrons da BV podem ser deslocados para a BC, formando buracos (h^+) na BV e regiões com alta densidade de elétrons (e^-) na BC, veja figura (3). A geração de pares elétrons (e^-) e buracos (h^+) no processo de fotoativação da partícula de TiO_2 , pode ser representado pela equação (2).



Figura 3 - Ilustração do mecanismo simplificado de fotoativação de um semiconductor



Fonte: Adaptado de (PANT; PANT; PARK, 2019).

Os portadores de cargas excitados, elétrons (e^-) e buracos (h^+) são radicais altamente reativos com elevada capacidade de redução e oxidação, respectivamente. As regiões de alta densidade eletrônica são responsáveis pelas reações de redução. Já os buracos possuem potencial de oxidação bastante elevado (MACHADO, 2016). Esses portadores de carga podem migrar para a superfície, reagir com a água e oxigênio adsorvidos, e induzir a produção de radicais como OH^\cdot , $O_2^{\cdot-}$ e HO_2^\cdot (MIAGAVA, 2015) e outros, os quais podem reagir com moléculas orgânicas e espécies ionizadas, iniciando o processo de degradação

oxidativa (FAN et al., 2015; MACHADO, 2016; MACHADO et al., 2012; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

As principais reações envolvidas no processo de formação de radicais responsáveis pela degradação fotocatalítica, com uso de TiO_2 como catalisador, após o processo de fotoativação da partícula de TiO_2 (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008), são:

A reação entre o buraco ($h_{(BV)}^+$) e a água adsorvida ($H_2O_{(ads)}$), representada pela equação (3).



A reação entre o buraco ($h_{(BV)}^+$) e os grupos $OH_{(sup)}^-$ na superfície do TiO_2 , representada pela equação (4).



A reação de formação do íon radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), representada pela equação (5).



A reação de formação do peróxido de hidrogênio ($HO_2\cdot$), representada pela equação (6).



Muitos semicondutores, tais como TiO_2 , ZnO , Bi_2WO_6 , $Bi_{20}Ti_{20}$, Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , $BiTiO_3$, $SrTiO_3$, $ZnWO_4$, CuS / ZnS , WO_3 , Ag_2CO_3 , ZnS , podem ser utilizados como fotocatalisadores na degradação de poluentes, por via fotocatalítica. No entanto, entre os semicondutores, o TiO_2 destaca-se em função do seu baixo custo, baixa toxicidade, elevada disponibilidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (DI PAOLA et al., 2012; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Quanto ao desempenho fotocatalítico, a mistura TiO_2 anatásio com rutilo tem apresentado bons resultados, devido à baixa taxa de recombinação (MOURAO et al., 2009).

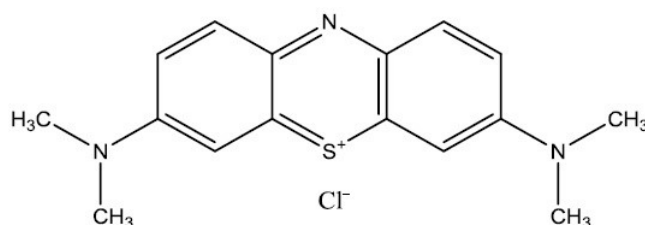
2.3 Corante Azul de Metileno

A fotocatalise heterogênea é considerada uma alternativa econômica para remover poluentes orgânicos, em especial, efluentes contendo corantes, oriundos da indústria têxtil e farmacêutica (GAYA; ABDULLAH, 2008).

O corante azul de metileno, veja figura (4), é um composto catiônico da classe das fenotiazinas (WAINWRIGHT, 2005). Ele é solúvel em água, absorve na região do visível ($\lambda_{\text{máx}} = 664 \text{ nm}$ em água), possui alta adsorção em suportes sólidos, e é capaz de produzir uma solução azul e inodora, sendo bastante utilizado na indústria têxtil, de papel, de materiais poliésteres, farmacêutica e outros.

Contudo, a sua decomposição gera óxidos nítricos e de enxofre que podem causar efeitos toxicológicos em organismos aquáticos, além da poluição estética e eutrofização do ambiente (HOUAS et al., 2001). Daí a necessidade de tratamento adequado dos efluentes contendo o corante.

Figura 4 – Estrutura química do corante azul de metileno



Fonte: Própria autoria.

Diversos estudos têm avaliado a eficiência de filmes de TiO₂ através da decomposição fotocatalítica da solução de azul de metileno (BALUSHI et al., 2021; IBRAHIM, 2015; KOMPA et al., 2022; KWON et al., 2004; PATROCINIO et al., 2014; PEDRINI; ESCALIANTE; SCALVI, 2021; PÉREZ-GONZÁLEZ; TOMAS, 2021; WU; WU; LIN, 2019).

2.4 Técnica de Deposição Doctor Blade

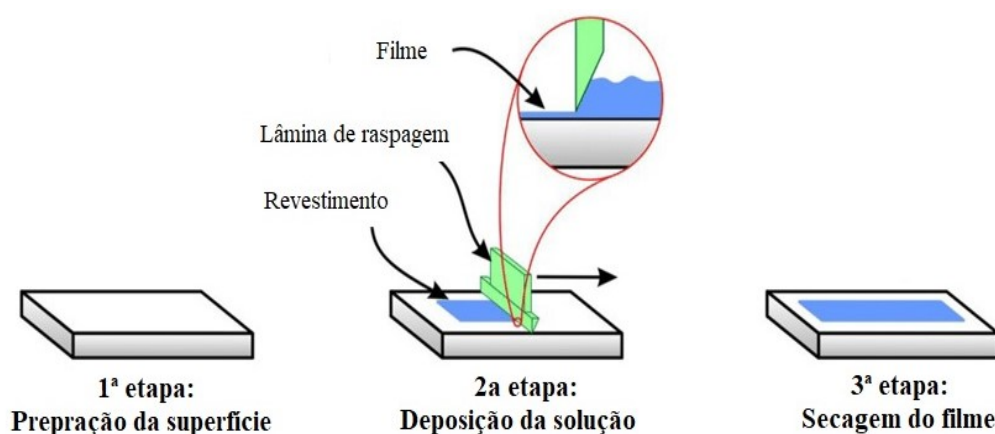
Dentre as técnicas de deposição de filmes finos, as mais utilizadas são: recobrimento com lâmina (*Doctor Blade*), recobrimento com rolos (*Roller Bar*), camada por

camada (*Layer-By-Layer*), gotejamento (*Drop Casting*), imersão (*Dip Coating*), deposição por *spinning*, *inkjet printing*, e pulverização catódica (*sputtering*).

A técnica de deposição Doctor Blade foi desenvolvida na década de 1940, como um método para produção de folhas finas de materiais piezoelétricos e capacitores (HOWATT; BRECKENRIDGE; BROWNLOW, 1947). Atualmente tem sido bastante empregada na produção de filmes finos com espessuras bem definidas (CHATURVEDI; SINGH, 2021).

O método consiste em um processo de raspagem, que utiliza uma lâmina lisa e espaçadores (fita adesiva) que são aderidos no substrato. O processo consiste em três etapas, preparação da superfície, deposição da solução com raspagem, e secagem do filme, veja figura (5). Inicialmente prepara-se a superfície, em seguida, a pasta (solução do filme) é colocada sobre o substrato além da lâmina, e na sequência estabelece o movimento relativo constante entre a lâmina e o substrato, com isto, a pasta espalha no substrato, resultando em uma camada úmida. E pôr fim a secagem, formando um filme com espessura que varia de 20 a centenas de microns (BERNI; MENNING; CASTELLOTE, 2004), a depender da espessura dos espaçadores utilizados no processo.

Figura 5 – Ilustração da técnica de deposição Doctor Blade



Fonte: Adaptado de (FREDERICHI; SCALIANTE; BERGAMASCO, 2021).

Esta técnica de deposição tem se mostrado bastante promissora na produção e avaliação de filmes finos autolimpantes de TiO_2 (ANDRONIC et al., 2011; ANDRONIC; DUTA, 2007; CHATURVEDI; SINGH, 2021; SWARNAKAR et al., 2013).

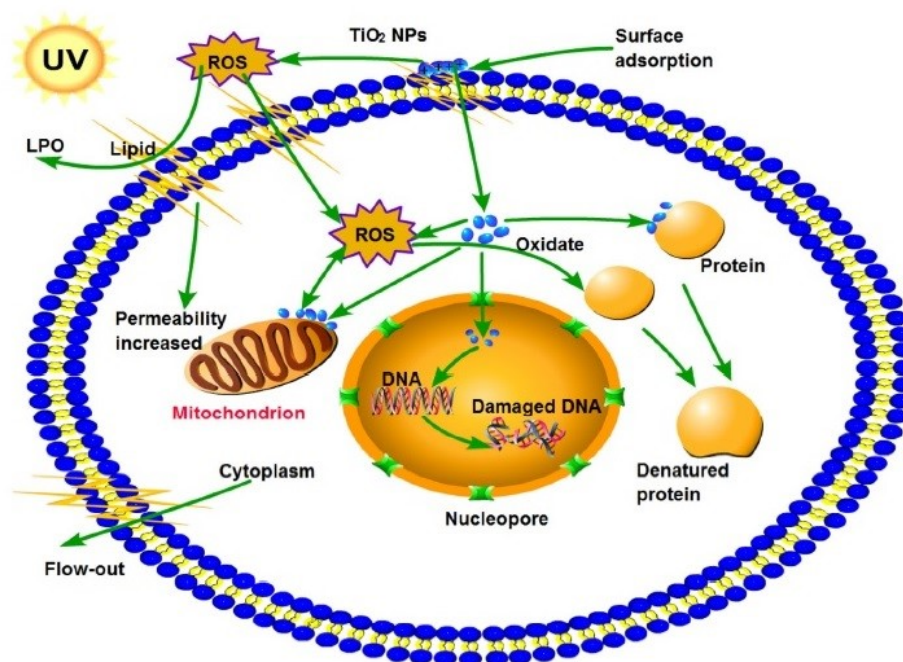
2.5 Atividade Antimicrobiana do TiO₂

O número crescente de infecções adquiridas em ambientes hospitalares tem chamado atenção nas últimas décadas, em especial pela possibilidade da associação com as chamadas “superbactérias”, que proliferam em razão da deficiência dos procedimentos de limpeza dos ambientes (THOMAS et al., 2022). Nesse sentido, tem se intensificado a busca por novas técnicas de higienização hospitalar e outros ambientes, tais como o uso de Plasma, UV e sistemas fotocatalíticos (MARGARUCCI et al., 2019; MITRA et al., 2012; RUDHART et al., 2022). Dentre essas inovações, se destaca a possibilidade de aplicação de filmes fotocatalíticos de TiO₂ sobre as superfícies de diferentes materiais construtivos. Tais filmes tem o potencial de eliminar fungos e bactérias que se depositam sobre eles (MARGARUCCI et al., 2019).

A atividade antimicrobiana do TiO₂ foi reportada pela primeira vez por Matsunaga, Tomoda e Nakajima (1985). Desde então, estudos apontam que os radicais oxidativos (ROS) gerados durante a fotocatalise do TiO₂ são capazes de decompor moléculas orgânicas, e podem interagir com microrganismos vivos como bactérias, fungos, algas e outros, ocasionando danos às membranas celulares e consequente morte celular (BOGDAN et al., 2015; CHUNG et al., 2008; JACOBY et al., 1998; KIM; KIM; CHO, 2003; SUNADA et al., 1998).

Estudos mais aprofundados sugerem que o mecanismo antibacteriano do TiO₂ começa com danos à superfície da célula bacteriana (HU et al., 2007; LIU; CHANG, 2012), antes da ruptura total da membrana celular, seguido de vazamento dos componentes internos da célula como RNA, proteínas e outros, veja figura (6) (LIU; CHANG, 2012; HU et al., 2007; SAITO et al., 1992; WU et al., 2010) através dos locais danificados, e finalmente a oxidação celular, causando assim a morte da bactéria (LIU; CHANG, 2012).

Figura 6 – Ilustração esquemática do mecanismo antibacteriano do TiO₂



Fonte: Adaptado de (HOU et al., 2019).

2.6 Microrganismos Patogênicos

As bactérias são organismos procarióticos unicelulares que podem crescer em condições adversas, elas são classificadas com base em dois aspectos: sua forma e constituinte celular. De acordo com a composição da parede celular, elas são classificadas como Gram-positivas e Gram-negativas (GANGULY et al., 2018; SCHLEIFER; KANDLER, 1972). Já os fungos são células eucarióticas com organização celular complexa, eles possuem paredes celulares rígidas constituídas por polissacarídeos denominados quitina, essa complexa estrutura da parede celular os ajuda a sobreviver em condições extremamente adversas (FUERST, 2010; GANGULY et al., 2018; RUISI et al., 2007).

Os microrganismos resistentes aos antibióticos são um dos fatores mais importantes na disseminação de doenças infecciosas em todo o mundo (O'RIORDAN; AKILOV; HASAN, 2005; TUNÇELA et al., 2019). Portanto, a descoberta de novos métodos para combater esses patógenos tornou-se extremamente importante. Pesquisas tem avaliado a aplicação da fotocatalise heterogênea como alternativa para a inativação destes microrganismos (vírus, bactérias, algas, fungos e protozoários), inviabilizando assim a contaminação do ambiente (HOSSAIN et al., 2014), especialmente as superfícies. Os estudos

com filmes autolimpantes vem se mostrando promissores, em especial aqueles produzidos com nanopartículas de TiO₂ (IBRAHIM, 2015; LOPES et al., 2022; MCEVOY et al., 2013). Os procedimentos de limpeza e desinfecção do ambiente hospitalar requer a remoção da sujidade, a redução da carga microbiana e a eliminação de cepas multirresistentes, especialmente em locais que abrigam pacientes de alto risco, que podem contrair infecção (GOODMAN et al., 2008), como nas Unidade de Terapia Intensiva (UTI).

Dentre os microrganismos multirresistentes aos fármacos, destaca-se a bactéria *Klebsiella pneumoniaes*, que pertence à família das Enterobacteriaceae, é um bacilo Gram-negativo capaz de aderir e formar biofilmes em diferentes superfícies. É reportada como a segunda causa mais comum de bacteremia Gram-negativa, sendo responsável por cerca de 70% das infecções. É muito presente em ambientes hospitalares, principalmente em superfícies e dispositivos médicos como implantes, cateteres e outros (SHAFIEI; AMINI; JAFARI, 2021; TUMBARELLO et al., 2018). Pacientes com doenças crônicas e/ou sistema imunológico debilitado são mais propensos a adquirir infecção por *Klebsiella* (PACZOSA; MECSAS, 2016). A infecção pode levar a pneumonia, meningite, infecção de feridas, infecção do trato urinário e até septicemia (HARUN et al., 2021), essa bactéria pode ser encontrada na pele, boca e trato intestinal do indivíduo (SATHYAVATHY; MADHUSUDHAN, 2020). Quando organizada em biofilmes, oferece grande resistência à difusão de drogas antimicrobianas (BAROUD et al., 2013; SHAFIEI; AMINI; JAFARI, 2021; STERNBACH et al., 2018).

Outro microrganismo oportunista é a bactéria *Escherichia coli*, que pertence à família das Enterobacteriaceae, é um bacilo gram-negativo, capaz de causar cólicas, diarreia, vômitos, insuficiência renal, em casos graves levar o paciente a óbito (OZTURK et al., 2018).

A bactéria *Staphylococcus aureus*, também é um microrganismo bastante encontrado no ambiente hospitalar, ela pertence à família das Staphylococcaceae, é um bacilo gram-positivo, capaz de provocar desde infecções simples como acnes, furúnculos e celulite, até infecções graves como pneumonia, meningite, endocardite, sepse e outras (JIANG et al., 2017).

A incidência mundial de infecções causadas por fungos vem aumentando ao longo dos anos, principalmente em pacientes submetidos a transplante de órgãos sólidos, de células-tronco hematopoiéticas e outros (LOCKHART; GUARNER, 2019; RICHARDSON; LASS-FLÖRL, 2008). Neste cenário de aumento de infecções fúngicas, destaca-se o *Fusarium sp*, multirresistente a vários fármacos. A sua contaminação pode ocorrer pela inalação dos seus esporos presentes no ar. Em pacientes com sistema imunológico comprometido pode causar

problemas respiratórios, hepáticos, renais, neurológicos e outros (LOCKHART; GUARNER, 2019).

Outro fungo oportunista é *Penicillium sp*, que cresce em diversos ambientes (principalmente em locais escuros e arejados), em alimentos (como pão, biscoito, laranja), são capazes de produzir mofo e matéria orgânica biodegradável, e podem causar infecções e intoxicações em animais e seres humanos (KIRK et al., 2008).

Além do ambiente hospitalar, estes microrganismos patogênicos são encontrados em águas residuais, e constituem risco para a saúde pública e o ambiente aquático (ALLAHVERDIYEV et al., 2013). Portanto, faz-se necessário o tratamento adequado das águas residuais para diminuir estes problemas (RODRÍGUEZ, 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo constam as matérias-primas utilizadas na produção dos filmes de TiO₂, as metodologias empregadas nas caracterizações das matérias-primas e dos filmes, seguido das metodologias utilizadas nos ensaios fotocatalíticos e antimicrobianos.

3.1 Caracterização da Matéria-prima

As matérias-primas empregadas na produção dos filmes foram nanopartículas de dióxido de titânio (P25 da Evonik e PC105 da Tronox), ácido acético glacial (Synth), álcool etílico 99,5% (Synth), Tween 20 (Synth).

3.1.1 Difração de Raio X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras em pó das nanopartículas de TiO₂ (P25 Evonik e PC105 Tronox), foram obtidos através de um difratômetro modelo MiniFlex 600, da marca Rigaku, utilizando radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando com tensão de 40 kV e corrente elétrica de 15 mA, em um intervalo de 10 a 90° no modo 2 θ , com velocidade de varredura de 0,5 °/min. As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais da Universidade de São Paulo (USP/FZEA).

3.1.2 Área de Superfície Específica (ASE)

As análises de área de superfície específica das amostras de TiO₂ (P25 Evonik e PC105 Tronox), foram obtidas pelo método BET (Teoria de Adsorção Multimolecular) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) através de medidas de adsorção e dessorção física de gás inerte (nitrogênio), utilizando um equipamento modelo Belsorp Max, da marca Microtrac MRB. Para tanto, as amostras foram pré-tratadas sob fluxo de N₂ gasoso por 24 h a temperatura de 110 °C, a fim de remover gases e água adsorvidos. Nos ensaios, utilizou-se aproximadamente 0,18 g de amostra e N₂ líquido para manutenção da temperatura de 77 K

durante a análise. As medidas foram realizadas no Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência da Universidade de São Paulo (LME/USP).

3.2 Preparação e limpeza dos substratos

As placas cimentícias de fibrocimento recobertas com tinta acrílica (comercial) foram cortadas em peças de 5,0 x 5,0 cm e submetidas a um processo de limpeza. Inicialmente, as peças foram lavadas com uma esponja macia, utilizando água corrente e detergente neutro. Na sequência, foram enxaguadas com água deionizada e colocadas em uma estufa à 60 °C para secagem por 1 hora.

3.3 Produção dos filmes

Inicialmente, com auxílio de um almofariz e pistilo foram maceradas 1,0 gramas de nanopartículas de TiO₂. Na sequência, elas foram transferidas para um frasco reacional com adição de uma solução previamente homogeneizada, contendo 12,0 mL de álcool etílico 99,5% (Synth), 0,4 mL de ácido acético glacial (Synth), e 0,4 mL de Tween 20 (Synth), formando uma pasta homogênea. Em seguida, a pasta foi colocada em banho ultrassônico por 30 minutos, a temperatura ambiente (~25°C). Na sequência, a pasta foi colocada sob agitação magnética constante por 24 horas.

Posteriormente, os filmes de TiO₂ foram depositados pelo método de *Doctor Blade* (LAMDAB et al., 2016) sobre os substratos previamente limpos. Para tanto, utilizou-se uma fita adesiva transparente (Scotch Magic Tape 3M, modelo 810, com espessura de 0,06 mm) como espaçador. Após a deposição as fitas foram retiradas e os filmes foram calcinados em forno tipo mufla à temperatura de 100 °C, por um período de 1 hora, a fim de eliminar os reagentes e proporcionar melhor aderência do filme ao substrato.

3.4 Caracterização dos filmes

3.4.1 Espectroscopia Raman

Os espectros vibracionais Raman dos filmes foram obtidos através espectrômetro modelo LabRAM HR Revolution, da marca Horiba, equipado com laser de excitação em 532 nm e rede de difração com 600 ranhuras mm⁻¹. A velocidade de varredura do ensaio foi de 43

cm/s. As medidas foram realizadas no Instituto de Física (INFIS) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens dos filmes de TiO₂ foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo Vega 3, da marca TESCAN, equipado com detector de elétrons secundários. As imagens foram obtidas com 20 kV de tensão de aceleração. As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

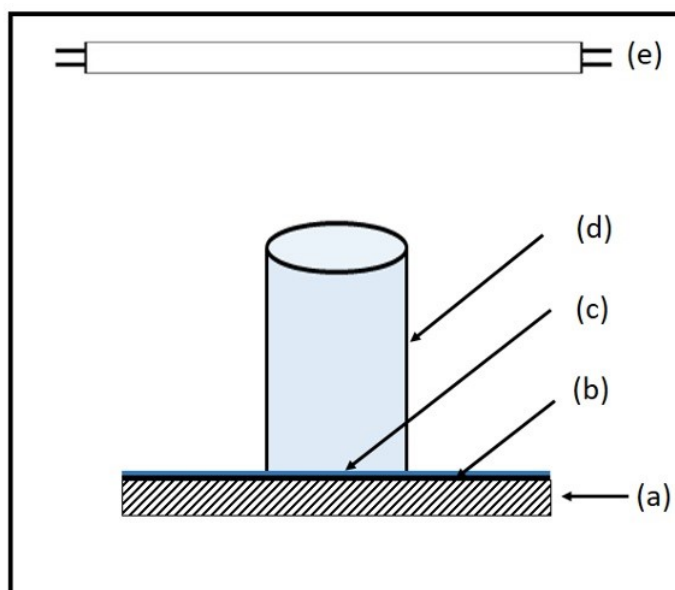
3.4.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens de microscopia de força atômica dos filmes de TiO₂ foram obtidas utilizando o equipamento modelo SPM-9600, da marca Shimadzu, no modo contato, com taxa de varredura de 1,0 Hz, com auxílio de um cantilever modelo Olympuz OMCL-TR800PSA-1. As medidas foram realizadas no Instituto de Física (INFIS) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.5 Ensaio fotocatalítico

Os ensaios fotocatalíticos com os filmes de TiO₂, a fim de avaliar a degradação do corante azul de metileno foram realizados segundo a norma técnica ISO 10678 (ISO, 2010). Para a realização dos ensaios, fixou-se sobre a placa plana de fibrocimento (com uso de selante siliconado) um cilindro de vidro de diâmetro de 3,4 cm. Neste sistema placa-cilindro foi adicionado à solução aquosa do corante azul de metileno, com concentração inicial de 2×10^{-5} mol/L, até atingir altura de 2,2 cm. A figura (7) ilustra o dispositivo para realização dos ensaios fotocatalíticos.

Figura 7 – Ilustração do dispositivo de ensaio de degradação do corante com fonte de luz UV-A: (a) placa plana de fibrocimento, (b) camada de tinta acrílica, (c) filme de TiO₂, (d) cilindro com a solução do corante, (e) fonte de luz UV-A.



Fonte: Própria autoria.

Os ensaios foram realizados com uso de três lâmpada da marca Philips, modelo TL 8W que emitem radiação UV-A na região entre 300-390 nm, acopladas em um suporte com regulagem de altura. A altura das lâmpadas foi ajustada de forma que a potência irradiada fosse de aproximadamente 1,0 mW/cm² (ISO, 2010). As medidas de potência foram realizadas utilizando um espectrômetro modelo USB2000+, da marca Ocean Optics equipado com fibra óptica e sonda de irradiância. As medidas de potência foram realizadas no Laboratório de Fotobiofísica do Departamento de Física Aplicada a Medicina e Biologia da Universidade de São Paulo (USP/FLCLRP).

Inicialmente, as amostras foram submetidas a uma hora de adsorção no escuro, e posteriormente expostas à fonte de luz UV-A por 180 minutos. Durante todo o processo, as suspensões foram mantidas a temperatura constante (~25°C), e agitação manual a cada 20 minutos. A variação da concentração do corante azul de metileno, em função do tempo de irradiação, foi avaliada através da medição da absorvância da solução, em 663 nm, a cada 20 minutos, com auxílio de um espectrofotômetro UV-VIS, da marca Global Analyzer, modelo GTA-96S.

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados nos Laboratórios de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro (IFTM), Campus Uberaba.

3.6 Ensaio de Molhabilidade da superfície

A molhabilidade da superfície foi avaliada a partir de medidas do ângulo de contato (formado na interface entre a superfície do filme e uma gota de H₂O), através do método da gota sésil. Para realização dos ensaios, utilizou-se um tensiômetro óptico da marca Attension, modelo Theta Lite, acoplado a uma câmera micro CCD, OneAttension.

Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (~25°C). Uma gota de água deionizada (5 µL) foi depositada sobre o filme com o auxílio de uma microseringa, as imagens foram capturadas no intervalo de 1 a 10 segundos, e o ângulo de contato foi medido com auxílio do *software* OneAttension. Antes dos ensaios, as amostras permaneceram em ambiente fechado, sem incidência de luz, por um período de 24 horas. As medidas foram realizadas antes e após 30 min de irradiação com fonte de luz UV-A, com potência de aproximadamente 1,0 mW/cm². Os ensaios foram realizados no Centro Multiusuário de Funcionalidade de Macromoléculas da Universidade de São Paulo (USP/FZEA).

3.7 Atividade antimicrobiana dos filmes

A fim de avaliar a atividade antimicrobiana dos filmes de TiO₂, utilizou-se cepas das bactérias (*Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*) e dos fungos (*Rizhobium sp*, *Fusarium sp*, *Penicillium sp*). Os filmes com as nanopartículas de TiO₂ – PC105 foram depositados pelo método de *Doctor Blade* sobre superfícies de fibrocimento, previamente limpas, em banho ultrassônico por 10 minutos a temperatura ambiente (~25°C) com álcool etílico 70%, e posteriormente secas em estufa a temperatura de 60 °C por 1 hora. Os filmes possuem espessura de 6×10⁻³ cm e área de 18,0 cm².

Com intuito de evitar contaminação, as superfícies de fibrocimento com filme de TiO₂ foram esterilizadas com fonte de luz UV-C, com potência de 10 mW/cm², durante 15 minutos. Na sequência elas foram armazenadas em recipiente esterilizado. Para potencializar a atividade fotocatalítica, antes dos ensaios antimicrobianos, as superfícies de fibrocimento com filme de TiO₂ foram expostas a fonte de luz UV-A, com potência de 1 mW/cm², durante 30 minutos.

Para o preparo do inóculo dos fungos (contagem inicial), as colônias de fungos foram coletadas e colocadas em 9 mL de salina estéril (0,1 %). Este procedimento gerou um inóculo de 1×10⁶ UFC/ml, sendo esse valor confirmado pelo plaqueamento de 0,1 mL da

suspensão em Batata Dextrose Agar (BDA) e posterior contagem das colônias de fungo após incubação das placas por um período de 7 a 10 dias a temperatura de 28 °C.

Para os testes fungicidas com as superfícies de fibrocimento com filme de TiO₂, inicialmente elas foram colocadas em tubo Falcon de 50 ml e em seguida, foi acrescentado a esse tubo 45 ml de água salina estéril (0,1 %). Colocou-se 1 ml do inóculo do fungo, agitando no vortex por 1 min. Após a homogeneização, o inóculo permaneceu em contato com filme de TiO₂ por (15 min e 60 min), com fonte de luz visível, e posteriormente foi inoculado 1 ml dessa amostra em placa de petri contendo BDA, na sequência as placas foram incubadas a temperatura de 28° C por um período de 5 dias. Após esse período realizou-se a contagem.

Para o preparo do inóculo das bactérias (contagem inicial), as colônias de bactérias foram coletadas e colocadas em 9 mL de salina estéril (0,1 %). Este procedimento gerou um inóculo de 1×10^6 UFC/ml, sendo esse valor confirmado pelo plaqueamento de 0,1 mL da suspensão em Agar Nutriente (NA) e posterior contagem das colônias de bactérias após incubação das placas por um período de 24 a 48 horas a temperatura de 37 °C.

Para os testes bactericidas com as superfícies de fibrocimento com filme de TiO₂, inicialmente elas foram colocadas em tubo Falcon de 50 ml e em seguida, foi acrescentado a esse tubo 45 ml de água salina estéril (0,1 %). Colocou-se 1 ml do inóculo da bactéria, agitando no vortex por 1 min. Após a homogeneização, o inóculo permaneceu em contato com filme de TiO₂ por (15 min e 60 min), com fonte de luz visível, e posteriormente foi inoculado 1 ml dessa amostra em placa de petri contendo NA, na sequência as placas foram incubadas a temperatura de 37° C por um período de 24 a 48 horas. Após esse período realizou-se a contagem.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Microbiologia do Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

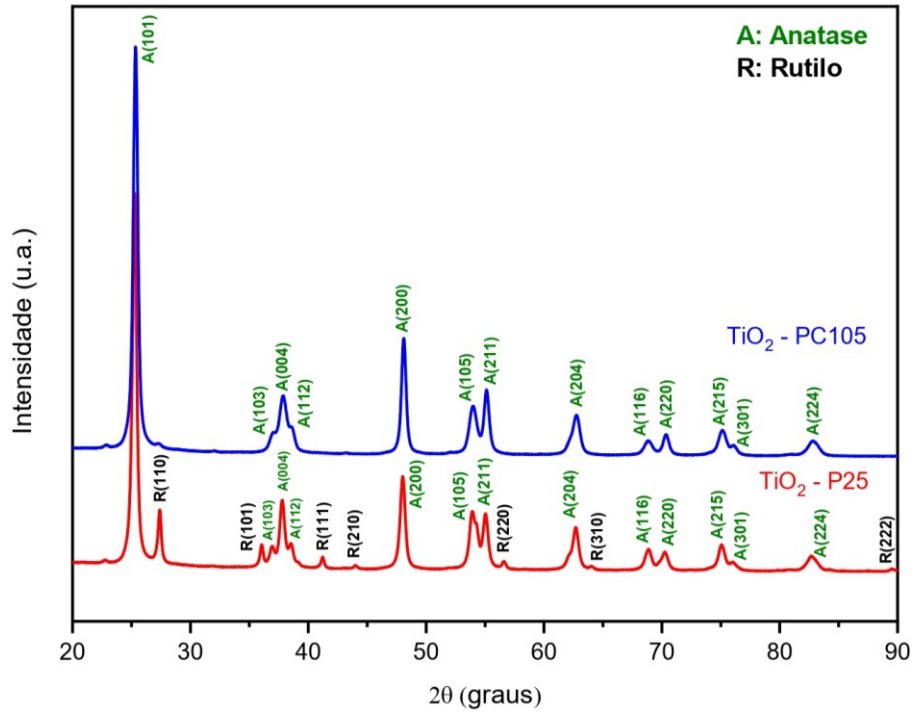
Neste capítulo constam as análises e discussões dos resultados das caracterizações das nanopartículas de TiO_2 e dos filmes com diferentes tipos de nanopartículas de TiO_2 , depositados pela técnica Doctor Blade sobre superfícies cimentícias (fibrocimento).

4.1 Caracterização das nanopartículas de TiO_2

A partir dos difratogramas de raios X das amostras em pó de nanopartículas de TiO_2 (P25 Evonik e PC105 Tronox), foi possível observar a presença das fases cristalinas, veja figura (8), estimar o diâmetro médio dos cristalitos, e quantificar o percentual de anatase e rutilo presentes nas amostras.

No TiO_2 (PC105 Tronox), observou-se a presença da fase cristalina anatase (DANTAS et al., 2021), e no TiO_2 (P25 Evonik), observou-se a presença das fases cristalinas anatase e rutilo (DANTAS et al., 2021), conforme comparação com os padrões cristalográficos apresentados pela ficha JCPDS 21-1272 (anatase) e ficha JCPDS 21-1276 (rutilo).

Figura 8 – Difratomogramas de raios-X das nanopartículas de TiO₂ (PC105 Tronox e P25 Evonik)



Fonte: Própria autoria.

Os diâmetros médios de cristalito (DMC) das amostras de TiO₂ foram estimados através da equação de Scherrer (PATTERSON, 1955; FLAUSINO NETO et al., 2013), equação (7).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (7),$$

No qual, $[D]$ é o diâmetro médio do cristalito; $[K]$ o fator de correção para partículas esféricas (0,9), $[\lambda]$ o comprimento de onda da radiação utilizada, $[\beta]$ a largura da meia altura do pico de maior intensidade, e $[\theta]$ o ângulo de difração do plano cristalino, veja tabela (1).

Tabela 1 – Diâmetro médio do cristalito das nanopartículas de TiO₂

Nanopartículas de TiO ₂	Diâmetro médio do cristalito (nm)	
	Anatase	Rutilo
P25 (Evonik)	23 nm	41 nm
PC105 (Tronox)	18 nm	-

Fonte: Própria autoria.

Os resultados encontrados para os diâmetros médios de cristalito nas amostras de TiO₂, estão em conformidade com os valores reportados na literatura científica (HOLM et al., 2019; RODRÍGUEZ et al., 2016; SIELAND; SCHNEIDER; BAHNEMANN, 2018; UDDIN et al., 2020).

As porcentagens de fases cristalinas anatase e rutilo, nas amostras de TiO₂ foram estimadas através da equação de Spurr & Myers (SPURR; MYERS, 1957), equação (8).

$$W_A = \frac{1}{\left(1 + 1,26 \frac{I_R}{I_A}\right)} \quad (8),$$

No qual, $[W_A]$ é a fração em peso de anatase, $[I_R]$ a intensidade do pico de rutilo (110), $[I_A]$ a intensidade do pico de anatase (101), veja tabela (2).

Tabela 2 – Porcentagem de anatase e rutilo nas nanopartículas de TiO₂.

Nanopartículas de TiO ₂	Anatase (%)	Rutilo (%)
P25 (Evonik)	80 %	20%
PC105 (Tronox)	100 %	-

Fonte: Própria autoria.

Os resultados encontrados dos percentuais de fases cristalinas (anatase e rutilo) nas amostras de TiO₂, estão em conformidade com os valores reportados na literatura científica (FOLLI et al., 2010; RODRÍGUEZ et al., 2016; UDDIN et al., 2020) e nas especificações dos fabricantes (EVONIK, 2023; TRONOX, 2023).

As reações fotocatalíticas ocorrem na superfície das nanopartículas, daí a importância em determinar a área superficial específica das nanopartículas de TiO₂, a fim de

compreender a sua eficiência. Amostras com maior área superficial específica tende a apresentar maior números de sítios ativos, os quais podem aproveitar melhor os fótons emitidos pela fonte, e conseqüentemente aumentar a eficiência fotocatalítica.

Nesta pesquisa, a área superficial específica das nanopartículas de TiO₂ foram obtidas a partir de isoterma de adsorção de gás N₂ gasoso a temperatura de 77 K, segundo o método (BET), multiponto (faixa de p/p₀ entre 0,05 e 0,25), no qual p₀ é a pressão de condensação de nitrogênio, veja tabela (3).

Tabela 3 – Área superficial específica das nanopartículas de TiO₂

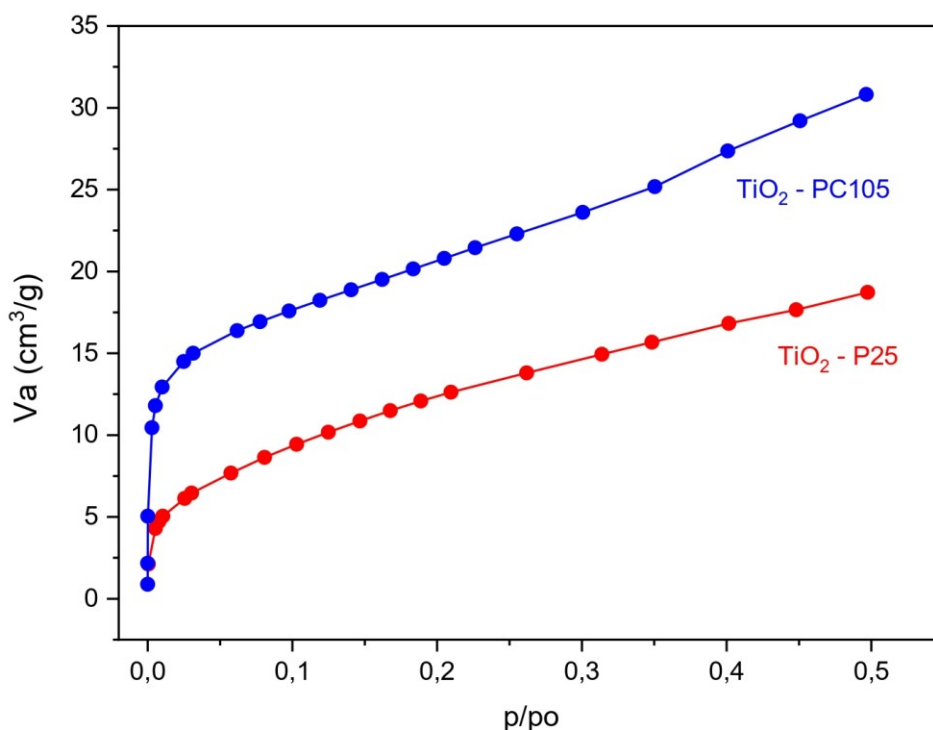
Nanopartículas de TiO ₂	Área superficial específica – (m ² /g)
P25 (Evonik)	49,32
PC105 (Tronox)	78,56

Fonte: Própria autoria.

Os resultados encontrados para área superficial específica das amostras de TiO₂, estão em conformidade com os valores reportados na literatura científica (RODRÍGUEZ et al., 2016; UDDIN et al., 2020).

Através das isotermas de adsorção foi possível verificar uma maior adsorção de gases para as nanopartículas de TiO₂ - PC105 da Tronox, em comparação com as nanopartículas de TiO₂ (P25 Evonik), na faixa (p/p₀ até 0,5), veja figura (9).

Figura 9 –Isoterma de adsorção de N₂ das nanopartículas de TiO₂ (PC105 Tronox e P25 Evonik).

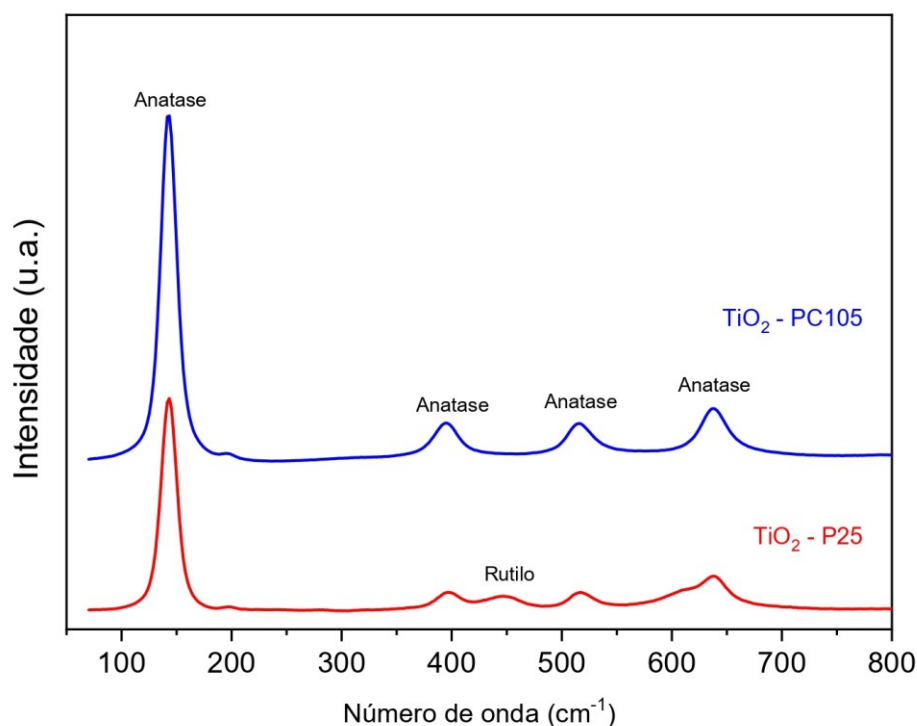


Fonte: Própria autoria.

4.2 Caracterização dos filmes de TiO₂

Dentre as técnicas de caracterização dos filmes de TiO₂, empregou-se a espectroscopia vibracional Raman, a fim de confirmar a presença das nanopartículas de TiO₂ nos mesmos.

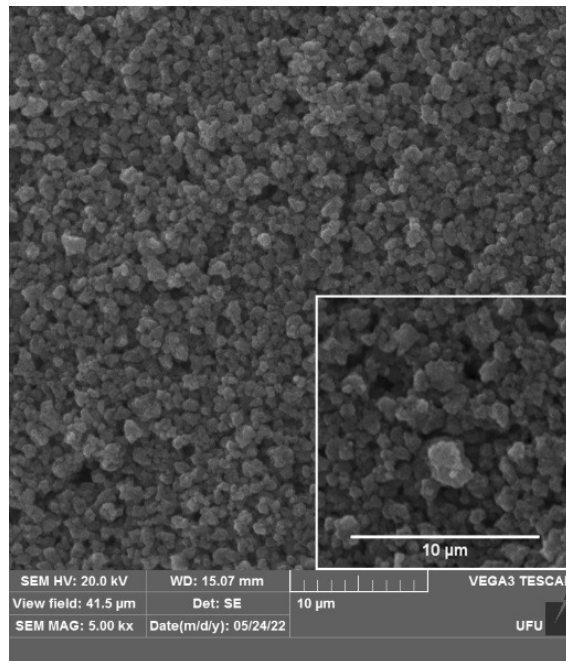
No filme com as nanopartículas de TiO₂ (PC105 Tronox), verificou-se a presença da fase anatase nos modos vibracionais ativo em 144 cm⁻¹, 198 cm⁻¹, 394 cm⁻¹, 514 cm⁻¹ e 634 cm⁻¹, veja figura (10), resultados similares encontrados em outros trabalhos de pesquisas (KELLY et al., 1997; TULLI et al., 2021). E no filme com as nanopartículas de TiO₂ (P25 Evonik), verificou-se a presença da fase anatase nos modos vibracionais ativo em 144 cm⁻¹, 198 cm⁻¹, 394 cm⁻¹, 514 cm⁻¹ e 634 cm⁻¹, veja figura (10) (HARDCASTLE, 2011; KELLY et al., 1997; TULLI et al., 2021) e rutilo no modo vibracional ativo em 443 cm⁻¹ e 610 cm⁻¹, veja figura (10), resultados similares encontrados em outros trabalhos de pesquisas (AGUILAR et al., 2015; HARDCASTLE, 2011), com pico mais intenso em 144 cm⁻¹ reforçando a predominância da fase anatase nos filmes.

Figura 10 – Espectro Raman dos filmes de TiO₂ (PC105 Tronox e P25 Evonik)

Fonte: Própria autoria.

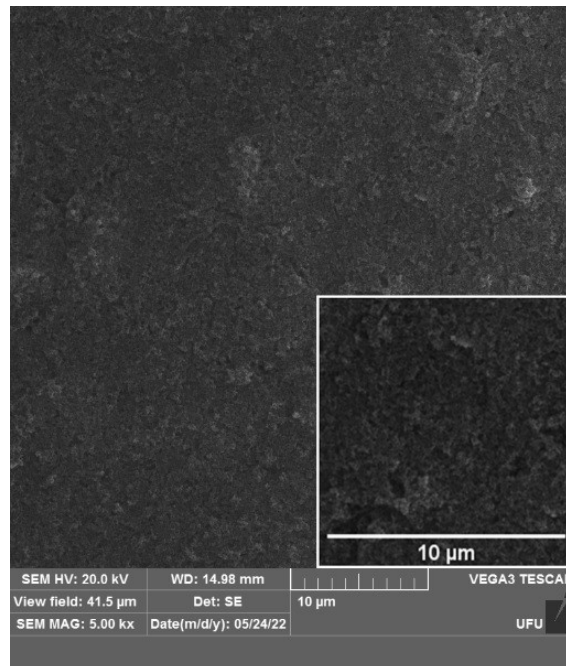
A morfologia dos filmes de TiO₂ foi avaliada através de imagens de microscopia eletrônica varredura (MEV), veja figuras (11) e (12). Verificou-se que ambos os filmes são homogêneos e nanoparticulados. O filme TiO₂ (PC105 Tronox) se apresenta como um aglomerado de partículas sobrepostas com distribuição pouco uniforme, recobrindo completamente o substrato. O filme TiO₂ (P25 Evonik) apresentou partículas dispostas num empacotamento denso e muito homogêneo, contudo, observou-se algumas microfissuras na superfície do filme, fato evidenciado em outros estudos (CHEN; DIONYSIOU, 2008; SARKER et al., 2012; TULLI et al., 2021). Os efeitos das microfissuras no desempenho fotocatalítico dos filmes de TiO₂ ainda estão em discussão na literatura científica (VAHL et al., 2019; YAZID; ROSLI; JUOI, 2019).

Figura 11 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do filme de TiO₂ (PC105 Tronox)



Fonte: Própria autoria.

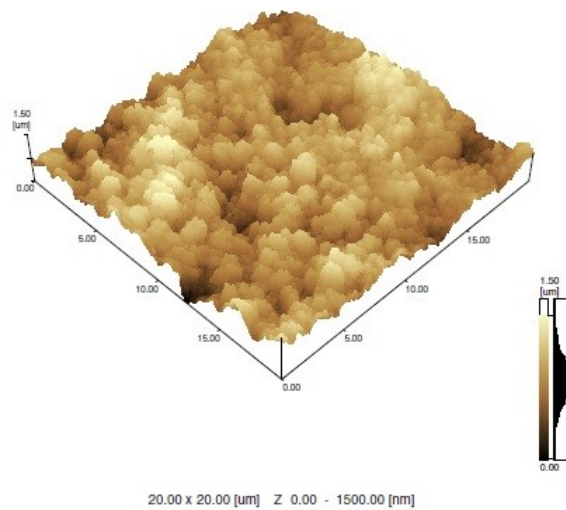
Figura 12 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do filme TiO₂ (P25 Evonik)



Fonte: Própria autoria.

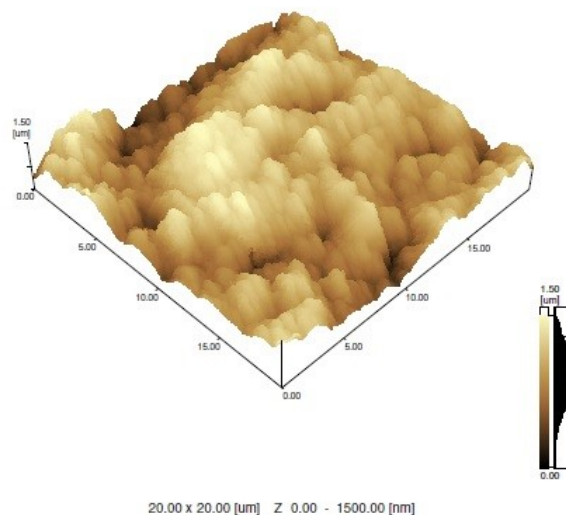
A topografia de superfície dos filmes de TiO_2 foi avaliada através de imagens de microscopia de força atômica (AFM), veja figuras (13) e (14). Verificou-se que ambos os filmes são nanoparticulados e as superfícies são relativamente rugosas. O filme de TiO_2 (PC105 Tronox) apresentou parâmetro de rugosidade (RMS = 217 nm), ligeiramente inferior ao filme de TiO_2 (P25 Evonik), que apresentou parâmetro de rugosidade (RMS = 264 nm).

Figura 13 – Imagem de microscopia de força atômica (AFM) do filme de TiO_2 (PC105 Tronox)



Fonte: Própria autoria.

Figura 14 – Imagem de microscopia de força atômica (AFM) do filme de TiO_2 (P25 Evonik)

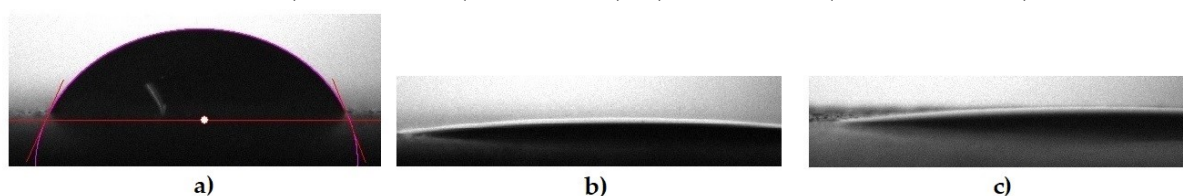


Fonte: Própria autoria.

A molhabilidade de superfície com os filmes de TiO_2 foi avaliada através das medidas de ângulo de contato (PATROCINIO et al., 2014), em triplicatas. A superfície de

fibrocimento revestida com tinta acrílica (comercial) apresentou ângulo de contato ($\theta = 65 \pm 3$ graus), característico de uma superfície hidrofílica. Enquanto, as superfícies de fibrocimento coberta com os filmes de TiO_2 apresentaram ângulo de contato ($\theta = 9 \pm 1$ graus), antes da exposição com fonte de luz UV-A, e ângulo de contato ($\theta < 6$ graus), após a exposição com fonte de luz UV-A, característico de uma superfície superhidrofílica. Mesmo antes da exposição com a fonte de luz UV-A, ambos os filmes de TiO_2 apresentaram alta hidrofiliçidade. Os dados com as medidas de ângulo de contato estão dispostos na tabela (4), e as imagens estão apresentadas na figura (15).

Figura 15 – Imagens do ângulo de contato após a irradiação UV-A: a) placa com tinta acrílica; b) filme TiO_2 (P25 Evonik); c) filme TiO_2 (PC105 Tronox)



Fonte: Própria autoria.

Tabela 4 – Medidas de ângulo de contato antes e após a irradiação UV-A

Substrato	Ângulo de contato	
	Antes da irradiação UV-A	Depois da irradiação UV-A
Placa com tinta acrílica	65 ± 3	65 ± 3
TiO_2 (P25 Evonik)	9 ± 1	< 6
TiO_2 (PC105 Tronox)	9 ± 1	< 6

Fonte: Própria autoria.

4.3 Avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2

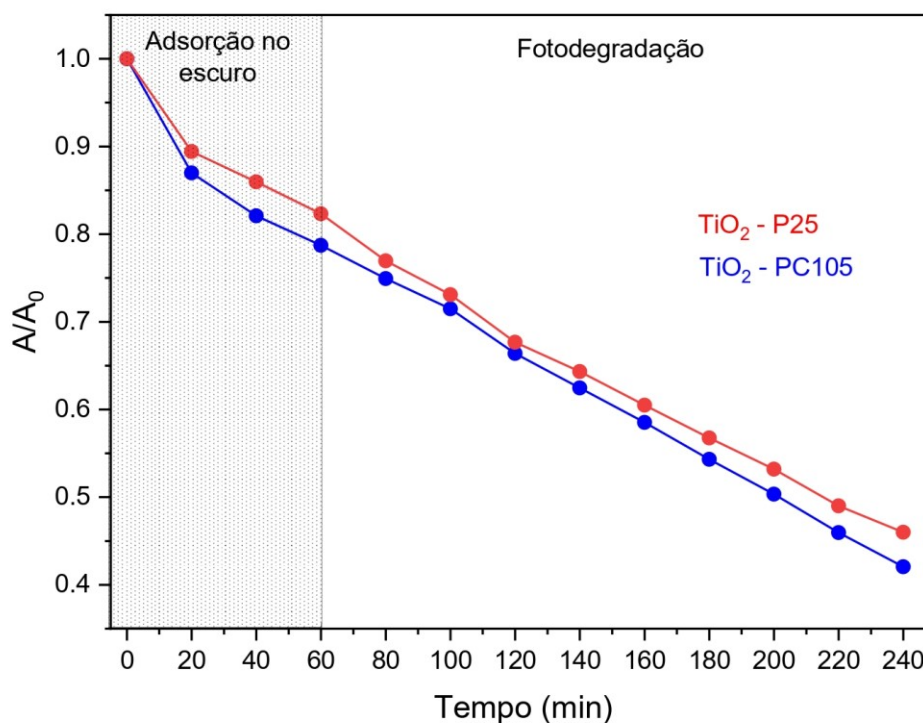
As propriedades fotocatalíticas dos filmes de TiO_2 foram avaliadas pela degradação do corante azul de metileno sob irradiação UV-A, de acordo com a norma ISO 10678 (ISO, 2010), bastante utilizada em trabalhos de pesquisa com TiO_2 (BALUSHI et al., 2021; DULIAN et al., 2019; PATROCINIO et al., 2014; WU; WU; LIN, 2019). Os ensaios foram realizados em triplicata, com as análises de adsorção no escuro, fotodegradação, remoção total e eficiência fotônica.

A porcentagem de adsorção no escuro (sem irradiação UV-A) dos filmes de TiO_2 foi determinada a partir da redução nos valores de absorção em 663 nm, da solução de azul de metileno. Observou-se a partir dos espectros, que a adsorção no escuro do filme de TiO_2 (PC105 Tronox) foi de 21,3 %, e para o filme de TiO_2 (P25 Evonik) a adsorção foi de 17,7%. Uma ligeira diferença, que pode ter ocasionada em razão dos diferentes valores de área superficial específica (ASE) das nanopartículas de TiO_2 . As nanopartículas de TiO_2 (PC105 Tronox) apresentaram ASE = 78,56 m^2/g , enquanto, o TiO_2 (P25 Evonik) apresentaram ASE = 49,32 m^2/g , conforme tabela (3). Fato evidenciado também na isoterma de adsorção de gases N_2 das nanopartículas de TiO_2 , conforme ilustrado na figura (9).

Na sequência, a porcentagem de fotodegradação do corante foi analisada por um período de 180 minutos, avaliando a diminuição nos valores de absorção em 663 nm, da solução de azul de metileno, a cada 20 minutos. Observou-se a partir dos espectros que, a fotodegradação do filme de TiO_2 (PC105 Tronox) foi de $36,6\% \pm 0,5$, e do filme TiO_2 (P25 Evonik) foi de $36,3\% \pm 0,5$. O desempenho da fotodegradação foi semelhante para ambos os filmes, apesar da diferença na morfologia e estrutura dos materiais, o que nos leva a inferir que a degradação fotocatalítica do corante azul de metileno está sendo limitada pela cinética de transferência de carga e não pela área superficial.

O percentual de remoção total do corante foi obtido com a soma do percentual de adsorção no escuro e fotodegradação com irradiação UV-A. A remoção total do corante com o filme TiO_2 (PC105 Tronox) foi de $57,9\% \pm 0,5$, e com o filme TiO_2 (P25 Evonik) foi de $54,0\% \pm 0,5$. Enfim, ambos os filmes exibiram atividade fotocatalítica, a concentração de azul de metileno diminuiu como resultado de sua decomposição na presença de TiO_2 (DULIAN et al., 2019), veja figura (16). As diferenças na atividade fotocatalítica estão relacionadas a vários fatores, entre eles, o tamanho das nanopartículas de TiO_2 (LIÃO; LIÃO, 2007; LIN et al., 2022; SUPPHASRIRONGJAROEN et al., 2008), a composição das fases cristalinas (HOU et al., 2015; ZHANG et al., 2014), a área superficial específica (LIÃO; LIÃO, 2007; LIN et al., 2022; HUANG et al., 2020), e morfologia do filme (LAN et al., 2007; LI; ZHANG, 2020; MAENG; YOON; KIM, 2020).

Figura 16 – Gráficos de absorvância A/A_0 em função do tempo para os filmes de TiO_2 (P25 Evonik e PC105 Tronox)

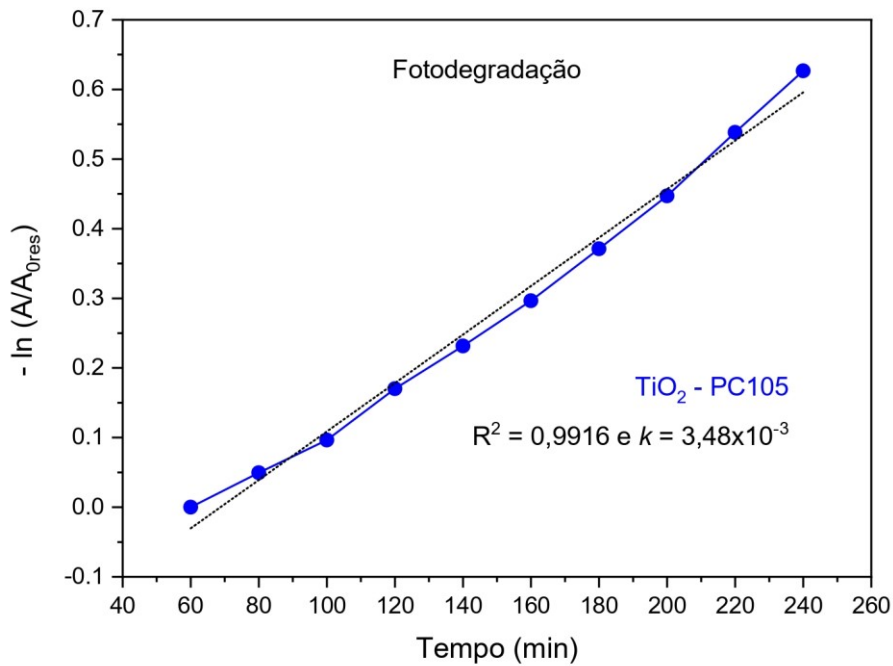


Fonte: Própria autoria.

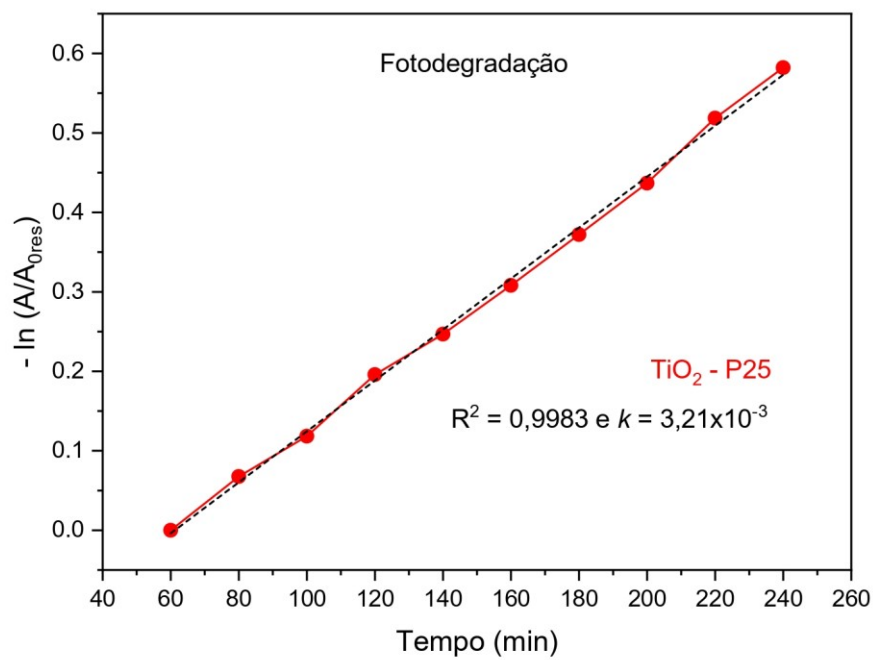
As constantes de velocidade de degradação do corante $[k]$ foram obtidas considerando a reação de degradação como uma cinética de pseudo-primeira ordem, e os fótons de luz como um reagente de concentração constante (DULIAN et al., 2019; GAYA, 2014; MEEK; PITMAN; MILLER, 2016). Deste modo, os valores das constantes $[k]$ foram determinados pela regressão linear dos valores obtidos na equação 1. Onde $[A]$ é a absorvância em diferentes tempos de fotodegradação e $[A_{0res}]$ a absorvância inicial após 60 min de adsorção no escuro, equação (9).

$$k = -\ln\left(\frac{A}{A_{0res}}\right) \quad (9),$$

Para o ensaio de degradação de corante com o filme TiO_2 (PC105 Tronox) obteve-se constante de velocidade de degradação do corante $k = 3,48 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, e com o filme TiO_2 (P25 Evonik) $k = 3,21 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, os gráficos $-\ln(A/A_{0res})$ em função do tempo para os filmes de TiO_2 ilustra os resultados, veja figuras (17) e (18), respectivamente.

Figura 17 – Gráfico $-\ln(A/A_{0res})$ em função do tempo para o filme de TiO_2 (PC105 Tronox)

Fonte: Própria autoria.

Figura 18 – Gráfico $-\ln(A/A_{0res})$ em função do tempo para o filme de TiO_2 (P25 Evonik)

Fonte: Própria autoria.

Na sequência, determinou-se a velocidade de degradação $[v]$ do corante azul de metileno, em (mol/L), veja tabela (5), através da equação 1. Na qual $[AM]$ é a concentração inicial da solução de azul de metileno (2×10^{-5} mol/L), $[V_s]$ volume da solução de azul de metileno (0,02 L), equação (10).

$$v = \frac{k \times (AM)_0 \times V_s}{60} \quad (10),$$

E por fim, determinou-se a eficiência fotônica $[\xi]$ através da equação (11). Na qual $[I_0]$ é a intensidade da fonte UV-A em (Einstein/s).

$$\xi = \left(\frac{v}{I_0} \right) \times 100 \quad (11),$$

A intensidade da fonte UV-A $[I_0]$, que é o fluxo de fótons incidentes foi estimado através da equação (12). No qual $[P]$ é a potência medida com radiômetro ($1,0$ mW/cm²), $[A_I]$ a área irradiada ($8,04$ cm²), $[E]$ a energia de um fóton para o comprimento de onda de 365 nm ($5,44 \times 10^{-19}$ J), $[N_A]$, o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$).

$$I_0 = \left(\frac{P \times A_I}{E \times N_A} \right) \quad (12),$$

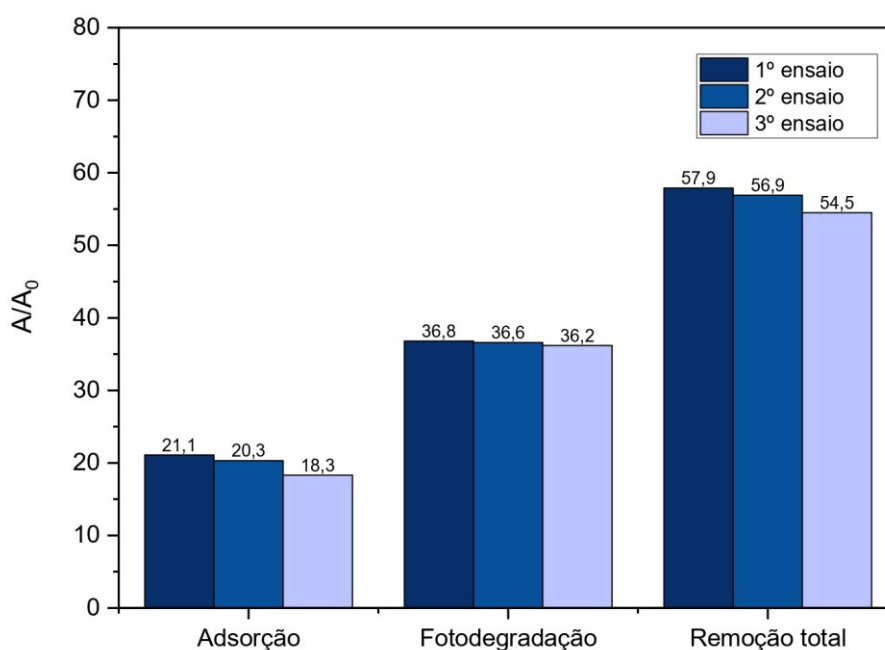
Tabela 5 – Dados obtidos dos ensaios de degradação do corante azul de metileno

	Filme de TiO ₂	
	TiO ₂ (P25 Evonik)	TiO ₂ (PC105 Tronox)
Constante de velocidade - k_{obs}	$3,21 \times 10^{-3}$	$3,48 \times 10^{-3}$
Velocidade de degradação - v (mol/s)	$2,14 \times 10^{-11}$	$2,32 \times 10^{-11}$
Intensidade da fonte - I_0 (Einstein/s)	$2,45 \times 10^{-8}$	$2,45 \times 10^{-8}$
Adsorção no escuro - (%)	$17,7 \pm 0,5$	$21,3 \pm 0,5$
Fotodegradação após 3 horas de irradiação - (%)	$36,3 \pm 0,5$	$36,6 \pm 0,5$
Remoção total - (%)	$54,0 \pm 0,5$	$57,9 \pm 0,5$
Eficiência fotônica - ξ (%)	0,08	0,1

Fonte: Própria autoria.

Por fim, o filme de TiO_2 (PC105 Tronox) apresentou melhor eficiência fotônica, e teve sua durabilidade avaliada por três ensaios consecutivos de degradação do corante azul de metileno. Os ensaios foram realizados a cada 24 horas, sempre com o mesmo filme de TiO_2 , porém com novas concentrações de azul de metileno, seguindo a metodologia descrita no item 3.5. A porcentagem de fotodegradação manteve-se praticamente constante ao longo dos ensaios, veja figura (19), porém, houve uma leve diminuição da porcentagem de adsorção no escuro, provavelmente devido à agitação da solução a cada 20 minutos, com conseqüente leve diminuição de cerca de 3,4% no percentual de remoção total do corante, atribuído principalmente à deposição de resíduos de carbono na superfície do filme.

Figura 19 – Durabilidade do filme de TiO_2 (PC105 Tronox) via ensaios consecutivos de degradação de corante



Fonte: Própria autoria.

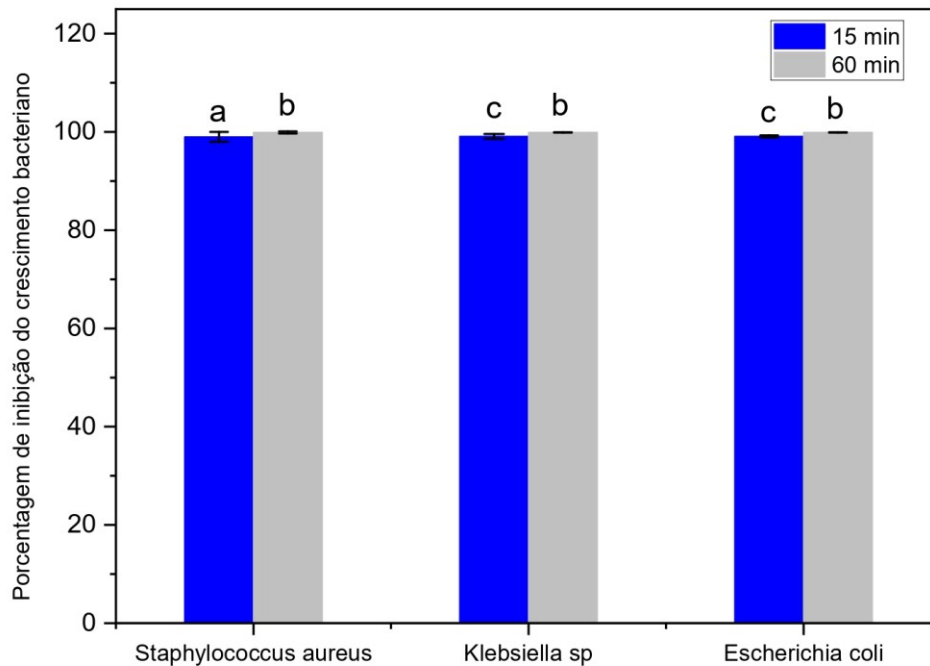
4.4 Avaliação da atividade antimicrobiana dos filmes de TiO_2

Estudos indicam que os radicais oxidativos gerados durante a fotocatalise do TiO_2 são capazes de decompor moléculas orgânicas, podendo interagir com microrganismos como bactérias, fungos, algas e outros, causando danos às membranas celulares e conseqüente morte

celular (BOGDAN et al., 2015; CHUNG et al., 2008; JACOBY et al., 1998; KIM; CHO; CHO, 2003; SUNADA et al., 1998). Em 2012, Liu e Chang sugeriram que o mecanismo antibacteriano do TiO₂ começa com dano à membrana celular, seguido de vazamento dos componentes internos da célula e, finalmente, oxidação de detritos celulares, causando assim a morte da bactéria.

Neste estudo, a eficiência bactericida do filme TiO₂ (PC105 Tronox) foi avaliada através da inibição do crescimento das bactérias (*Staphylococcus aureus*, *Klebsiella sp*, *Escherichia coli*) com base no número de colônias formada em placa de Agar Nutriente (YU et al., 2005), comparando o tempo de contato do filme com o inóculo por (15 min e 60 min). A porcentagem de inibição do crescimento bacteriano na ausência do filme de TiO₂ foi ajustada para 0%, os ensaios foram realizados em triplicata. Nos ensaios com tempo de contato de 15 min a eficiência (inibição do crescimento bacteriano) foi acima de (99,0 % ± 0,2), e com tempo de 60 min a eficiência foi de (99,90% ± 0,02) para as 3 linhagens de bactérias, que podem ser encontradas nas superfícies de ambientes hospitalares (EEZZELDIN; BADI; YOUSSEF, 2022; MEYER; PICOLI, 2011; TABA; LAUPLAND, 2022). Os resultados obtidos mostraram uma eficiência do filme de TiO₂ sobre as linhagens Gram-positiva e Gram-negativa das bactérias, quando excitadas com luz visível, veja figura (20). De acordo com teste de Tukey HSD ($p < 0,05$), as letras diferentes indicam valores médios significativamente diferentes entre os tratamentos. Os dados foram expressos com média ± desvio padrão (n = 3).

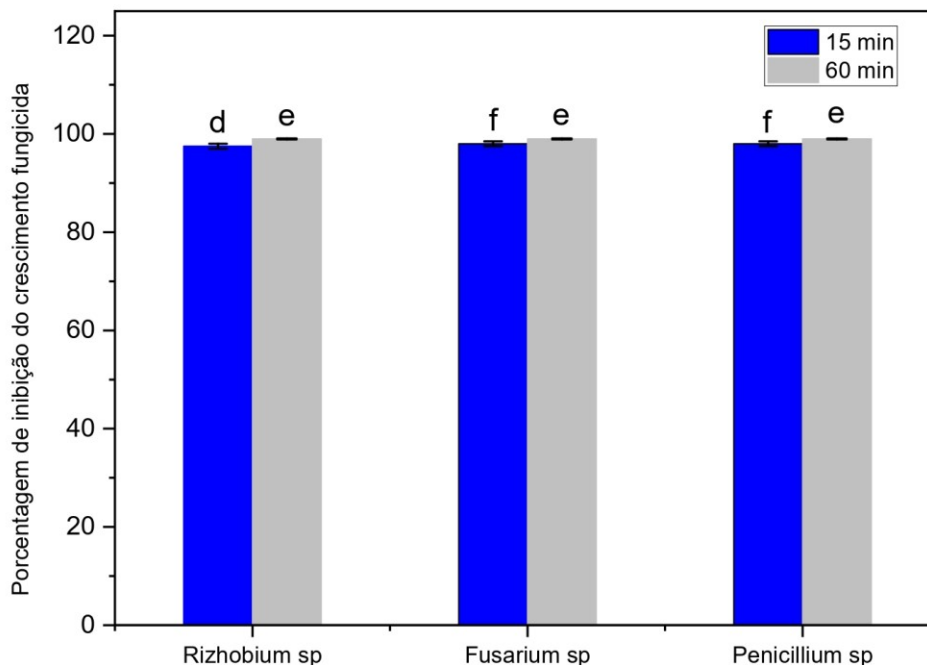
Figura 20 – Eficiência bactericida do filme TiO₂ (PC105 Tronox) sobre as bactérias *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella sp* e *Escherichia coli*



Fonte: Própria autoria.

A eficiência fungicida do filme TiO₂ (PC105 Tronox) foi avaliada através da inibição do crescimento dos fungos (*Rizhobium sp*, *Fusarium sp*, *Penicillium sp*) com base no número de colônias formada em Batata Dextrose Agar (BDA), comparando o tempo de contato do filme com o inóculo por (15 min e 60 min). A porcentagem de inibição do crescimento fungicida na ausência do filme de TiO₂ foi ajustada para 0%, os ensaios foram realizados em triplicata. Nos ensaios com tempo de contato de 15 min a eficiência (inibição do crescimento fungicida) foi acima de (97,5 % ± 0,5), e com tempo de 60 min a eficiência foi de (99,0% ± 0,1) para as 3 linhagens de fungos, que podem ser encontrados no ambiente das indústrias de alimentos (LONG *et al.*, 2022; PODGÓRSKA-KRYSZCZUK *et al.*, 2022), veja figura (21). De acordo com teste de Tukey HSD ($p < 0,05$), as letras diferentes indicam valores médios significativamente diferentes entre os tratamentos. Os dados foram expressos com média ± desvio padrão ($n = 3$).

Figura 21 - Eficiência fungicida do filme TiO₂ (PC105 Tronox) sobre os fungos *Rizhobium sp*, *Fusariu sp* e *Penicillium sp*



Fonte: Própria autoria.

Existem estudos na literatura avaliando a atividade antimicrobiana dos filmes de TiO₂, com fontes de luz UV-A (EVANS; SHEEL, 2007; FOSTER et al., 2010; HEGYI et al., 2021; KISAND et al., 2022), luz visível (GOLSHAN; MIRJALILI; FAKHARPOUR, 2022) ou no escuro (FOSTER et al., 2010; KISAND et al., 2022), usando substratos como o vidro (DITTA et al., 2008; FOSTER et al., 2010; KISAND et al., 2022), o aço inoxidável (CHUNG et al., 2008; EVANS; SHEEL, 2007), o piso cerâmico (GOLSHAN; MIRJALILI; FAKHARPOUR, 2022) e compósito cimentícios (HEGYI et al., 2021), com microrganismo patogênicos como bactérias (DITTA et al., 2008; EVANS; SHEEL, 2007; FOSTER et al., 2010; GOLSHAN; MIRJALILI; FAKHARPOUR, 2022; KISAND et al., 2022), fungos (HEGYI et al., 2021), algas e outros. Contudo, o presente estudo apresenta uma investigação robusta com vários patógenos. De acordo com os resultados, foi possível perceber que o filme de TiO₂ foi capaz de inibir o crescimento dos microrganismos testados, apresentando eficiência próxima de ser bactericida e fungicida.

5 CONCLUSÕES

A técnica de deposição Doctor Blade foi aplicada com sucesso na produção dos filmes autolimpantes de TiO_2 sobre superfícies cimentícias (fibrocimento). Ambos os filmes exibiram morfologia homogênea e nanoparticulada, e atividade fotocatalítica. Os ensaios de molhabilidade mostraram que as superfícies com os filmes de TiO_2 são superhidrofílicas, tanto na presença de irradiação UV-A como na ausência. Os resultados antimicrobianos mostraram uma alta eficiência (inibição de crescimento patogênico) do filme de TiO_2 (PC105 Tronox) contra linhagens Gram-positiva e Gram-negativa de bactérias, e de fungos. Os resultados foram promissores e mostraram que os filmes de TiO_2 são autolimpantes e podem ser utilizados como proteção, evitando a contaminação de superfícies cimentícias (fibrocimento), o que abre novas possibilidades de uso na indústria da construção civil de forma sustentável.

Para trabalhos futuros sugere-se a avaliação antimicrobiana do filme de TiO_2 contra outros patógenos (fungos, bactérias, vírus, parasitas e outros).

6. REFERÊNCIAS

ABD EL-RAHMAN, A. M.; MOHAMED, S. H. Preparation and characterization of nanostructured titanium oxynitride films for the application in self-cleaning and photoelectrochemical water splitting. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 698, p. 1-10, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137864>.

AGUILAR, T.; NAVAS, J.; DE LOS SANTOS, D. M.; SÁNCHEZ-CORONILLA, A.; FERNÁNDEZ-LORENZO, C.; ALCANTARA, R.; GALLARDO, J. J.; BLANCO, G.; MARTIN-CALLEJA, J. TiO₂ and pyrochlore Tm₂Ti₂O₇ based semiconductor as a photoelectrode for dye-sensitized solar cells. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 48, n. 14, p. 1-10, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/14/145102>.

ALDERETE, T. L.; CHEN, Z.; TOLEDO-CORRAL, C. M.; CONTRERAS, Z. A.; KIM, J. S.; HABRE, R.; CHATZI, L.; BASTAIN, T.; BRETON, C. V.; GILLILAND, F. D. Ambient and traffic-related air pollution exposures as novel risk factors for metabolic dysfunction and type 2 diabetes. **Current Epidemiology Reports**, Switzerland, v. 5, p. 79-91, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40471-018-0140-5>

ALLAHVERDIYEV, A. M.; ABAMOR, E. S.; BAGIROVA, M.; BAYDAR, S. Y.; ATES, S. C.; KAYA, F.; KAYA, C.; RAFAILOVICH, M. Investigation of antileishmanial activities of TiO₂-Ag nanoparticles on biological properties of *L. tropica* and *L. infantum* parasites, in vitro. **Experimental Parasitology**, New York, v. 135, n. 1, p. 55-63, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.exppara.2013.06.001>

ANDRONIC, A.; DUTA, A. Titanium dioxide thin film for photodegradation of methyl Orange. **Advanced Materials Research**, [s.l.], v. 23, p. 325-328, 2007. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.23.325>

ANDRONIC, L.; ANDRASI, D.; ENESCA, A.; VISA, M.; DUTA, A. The influence of titanium dioxide phase composition on dyes photocatalysis. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, New York, v. 58, p. 201-208, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-010-2378-3>

ARCHDAILY BRASIL. **Archdaily**: osite de arquitetura mais visitado do mundo: projetos. Disponível em: <https://www.archdaily.com.br>. Acesso em: 27 abr. 2023.

BALUSHI, K. S. A. A.; DEVI, G.; HUDAIFI, A. S. A.; GARIBI, A. S. R. K. A. Development of chitosan-TiO₂ thin film and its application for methylene blue dye degradation. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, Oxfordshire, v. 1, p. 1-15, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1948540>

BAROUD, M.; DANDACHE, I.; ARAJ, G. F.; WAKIM, R.; KANJ, S.; KANAFANI, Z.; KHAIRALLAH, M.; SABRA, A.; SHEHAB, M.; DBAIBO, G.; MATAR, G. M. Underlying mechanisms of carbapenem resistance in extended-spectrum β -lactamase-producing

Klebsiella pneumoniae and Escherichia coli isolates at a tertiary care centre in Lebanon: role of OXA-48 and NDM-1 carbapenemases. **International Journal of Antimicrobial Agents**, Amsterdam, v. 41, n. 1, p. 75-79, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2012.08.010>

BEHFARNIA, K.; AZARKEIVAN, A.; KEIVAN, A. The effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles on physical and mechanical properties of normal concrete. **Asian Journal of Civil Engineering**, [s.l.], v. 14, p. 517-531, 2013.

BENGTSSON, N.; CASTELLOTE, M. Heterogeneous photocatalysis on construction materials: effect of catalyst properties on the efficiency for degrading NO_x and self cleaning. **Materiales de Construccion**, Madrid, v. 64, n. 314, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2014.06713>

BERNI, A.; MENNIG, M.; SCHMIDT, H. Doctor blade. In: AEGERTER, M. A.; MENNIG, M. (ed.). **Sol-Gel technologies for glass producers and users**. Boston: Springer, 2004. p. 89-92. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-88953-5_10. Acesso em: 13 mar. 2022.

BOGDAN, J.; ZARZYŃSKA, J.; PŁAWIŃSKA-CZARNAK, J. Comparison of infectious agents susceptibility to photocatalytic effects of nanosized titanium and zinc oxides: a practical approach. **Nanoscale Research Letters**, New York, v. 10, n. 309, p. 1-15, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1023-z>

BOONEN, E.; BEELDENS, A. Recent photocatalytic applications for air purification in Belgium. **Coatings**, Basel, v. 4, n. 3, p. 553-573, 2014. DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings4030553>

BORGES, K. A. **Avaliação das variáveis de síntese que afetam significativamente a atividade fotocatalítica do TiO₂ dopado com nitrogênio**. 2015. 103 f. Tese (Doutorado) Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17525/1/SinteseOtimizacaoCaracterizacao.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2022.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>

CHATURVEDI, R.; SINGH, P. K. Synthesis and characterization of nano crystalline nitrogen doped titanium dioxide. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdam, v. 45, p. 3666-3669, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.276>

CHEN, Y.; DIONYSIOU, D. D. Bimodal mesoporous TiO₂-P25 composite thick films with high photocatalytic activity and improved structural integrity. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 80, n. 1, p. 147-155, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.11.010>

CHUNG, C.-J.; LIN, H.-I.; TSOU, H.-K.; SHI, Z.-Y.; HE, J.-L. An antimicrobial TiO₂ coating for reducing hospital-acquired infection. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, Hoboken, v. 85B, n. 1, p. 220-224, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30939>

DAMBOURNET, D.; BELHAROUAK, I.; AMINE, K. Tailored preparation methods of TiO₂ anatase, rutile, brookite: mechanism of formation and electrochemical properties. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 22, n. 3, p. 1173-1179, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm902613h>

DANTAS, S. R. A.; LIMA, F. J. N.; ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R.; LOH, K. Evaluation of rheological properties of mortar with TiO₂ addition. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 21, n. 4, p. 7-21, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s1678-86212021000400556>

DEY, B.; BULOUE, S.; RAVISY, W.; GAUTIER, N.; RICHARD-PLOUET, M.; GRANIER, A.; CHOQUET, P. Low-temperature deposition of self-cleaning anatase TiO₂ coatings on polymer glazing via sequential continuous and pulsed PECVD. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 436, p. 1-11, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128256>

DI PAOLA, A.; LÓPES, E. G.; MARCÍ, G.; PALMISANO, L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 211, p. 3-29, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.050>

DITTA, I. B.; STEELE, A.; LIPROT, C.; TOBIN, J.; TYLER, H.; YATES, H. M.; SHEEL, D. W.; FOSTER, H. A. Photocatalytic antimicrobial activity of thin surface films of TiO₂, CuO and TiO₂/CuO dual layers on Escherichia coli and bacteriophage T4. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 79, p. 127-133, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1411-8>

DONG, S.; QUEK, J. Y.; HERK, A. M. V.; JANA, S. Polymer-encapsulated TiO₂ for the improvement of NIR reflectance and total solar reflectance of cool coatings. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 59, p. 17901-17910, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03412>

DUCMAN, V.; PETROVIC, V.; SKAPIN, S. D. Photo-catalytic efficiency of laboratory made and commercially available ceramic building products. **Ceramics International**, Oxford, v. 39, n. 3, p. 2981-2987, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.075>

DULIAN, P.; NACHIT, W.; JAGLARZ, J.; ZIĘBA, P.; KANAK, J.; ŻUKOWSKI, W. Photocatalytic methylene blue degradation on multilayer transparent TiO₂ coatings. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 90, p. 264-272, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.02.041>

EEZZELDIN, H. M.; BADI, S.; YOUSSEF, B. A. The antibiotic resistance and multidrug resistance pattern of uropathogenic Escherichia coli at Soba University Hospital: a descriptive retrospective survey. **Sudan Journal of Medical Sciences**, Dubai, v. 17, n. 1, p. 56-69, 2022. DOI: <https://doi.org/10.18502/sjms.v17i1.10685>

EVANS, P.; SHEEL, D. W. Photoactive and antibacterial TiO₂ thin films on stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 201, p. 22-23, p. 9319-9324, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.013>

EVONIK. **Produtos & soluções**. 2023. Disponível em: <https://central-south-america.evonik.com/pt/products>. Acesso em: 01 fev. 2023.

FAN, X.; WAN, J.; LIU, E. Z.; SUN, L.; HU, Y.; LI, H.; HU, X. T.; FAN, J. High-efficiency photoelectrocatalytic hydrogen generation enabled by Ag deposited and Ce doped TiO₂ nanotube arrays. **Ceramics International**, Oxford, v. 41, n. 3, p. 5107-5116, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.083>

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; NONI JR, A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates. Part I: Synthesis, structure and photoactivity. **Ceramica**, São Paulo, v. 59, p. 620-632, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000400020>

FLAUSINO NETO, W. P.; SILVÉRIO H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 42, p. 480-488, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>

FOLLI, A.; POCHARD, I.; NONAT, A.; JAKOBSEN, U. H.; SHEPHERD, A. M.; MACPHEE, D. E. Engineering photocatalytic cements: understanding TiO₂ surface chemistry to control and modulate photocatalytic performances. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 93, p. 3360-3369, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03838.x>

FOSTER, H. A.; SHEEL, D. W.; SHEEL, P.; EVANS, P.; VARGHESE, S.; RUTSCHKE, N.; YATES, H. M. Antimicrobial activity of titania/silver and titania/copper films prepared by CVD. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Amsterdam, v. 216, n. 2-3, p. 283-289, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.09.017>

FREDERICHI, D.; SCALIANTE, M. H. N. O.; BERGAMASCO, R. Structured photocatalytic systems: photocatalytic coatings on low-cost structures for treatment of water contaminated with micropollutants - a short review. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 28, p. 23610-23633, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10022-9>

FUERST, J. A. Beyond prokaryotes and eukaryotes: Planctomycetes and cell organization. **Nature Education** 3, Cambridge, v. 9, n. 44, 2010. Disponível em: <https://www.nature.com/scitable/topicpage/beyond-prokaryotes-and-eukaryotes-planctomycetes-and-cell-14158971/>. Acesso em: 13 mar. 2023.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, London, v. 238, p. 37-38, 1972. DOI: <https://doi.org/10.1038/238037a0>

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, Amsterdam, v. 1, n. 1, p. 1-21, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. T.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, Amsterdam, v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>

GANGULY, P.; BYRNE, C.; BREEN, A.; PILLAI, S. C. Antimicrobial activity of photocatalysts: Fundamentals, mechanisms, kinetics and recent advances. **Applied Catalysis**

B: Environmental, Amsterdam, v. 225, p. 51-75, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.018>

GAYA, U. I. **Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids**. Dordrecht: Springer, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0>

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, Amsterdam, v. 9 n. 1, p. 1-12, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>

GOLSHAN, V.; MIRJALILI, F.; FAKHARPOUR, M. Self-Cleaning surfaces with superhydrophobicity of Ag-TiO₂ nanofilms on the floor ceramic tiles. **Glass Physics and Chemistry**, Birmingham, v. 48, p. 35-42, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1087659622010059>

GOODMAN, E. R.; PLATT, R.; BASS, R.; ONDERDON, A. B.; YOKOE, D. S.; HUANG, S. S. Impact of an environmental cleaning intervention on the presence of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* and vancomycin-resistant enterococci on surfaces in intensive care unit rooms. **Infection Control and Hospital Epidemiology**, Thorofare, v. 29, n. 7 p. 1-7, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1086/588566>

GUPTA, S.; KHARE, M.; GOYAL, R.; Sick building syndrome - A case study in a multistory centrally air-conditioned building in the Delhi City. **Building and Environment**, Netherlands, v. 42, n. 8, p. 2797-2809, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2006.10.013>

GUPTA, S.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, Beijing, v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>

HARDCASTLE, F. D. Raman Spectroscopy of Titania (TiO₂) nanotubular watersplitting catalysts. **Journal of the Arkansas Academy of Science**, Monticello, v. 65, p. 1-7, 2011. DOI: <https://doi.org/10.54119/jaas.2011.6504>

HARUN, A. M.; NOOR, N. F. M.; ZAID, A.; YUSOFF, M. E.; SHAARI, R.; AFFANDI, N. D. N.; FADIL, F.; RAHMAN, M. A. A.; ALAM, M. K. The Antimicrobial properties of nanotitania extract and its role in inhibiting the growth of *klebsiella pneumonia* and *haemophilus influenza*. **Antibiotics**, Basel, v. 10, p. 961, 2021 DOI: <https://doi.org/10.3390/antibiotics10080961>

HEGYI, A.; GREBENISAN, E.; LAZARESCU, A.-V.; STOIAN, V.; SZILAGYI, H. Influence of TiO₂ nanoparticles on the resistance of cementitious composite materials to the action of fungal species. **Materials**, Basel, v. 14, n. 16, p. 1-18, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14164442>

HOLM, A.; HAMANDI, M.; SIMONET, F.; JOUGUET, B.; DAPPOZZE, F.; GUILLARD, C. Impact of rutile and anatase phase on the photocatalytic decomposition of lactic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 253, p. 96-104, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.042>

HOU, H.; SHANG, M.; WANG, L.; LI, W.; TANG, B.; YANG, W. Efficient photocatalytic activities of TiO₂ hollow fibers with mixed phases and mesoporous walls. **Scientific Reports**, London, v. 5, n. 1, p. 1-9, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep15228>

HOU, J.; WANG, L.; WANG, C.; ZHANG, S.; LIU, H.; LI, S.; WANG, X. Toxicity and mechanisms of action of titanium dioxide nanoparticles in living organisms. **Journal of Environmental Sciences**, Beijing, v. 75, p. 40–53, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.06.010>.

HOSSAIN, F.; PERALES-PEREZ, O. J.; HWANG, S.; ROMÁN, F. Antimicrobial nanomaterials as water disinfectant: Applications, limitations and future perspectives. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 466, p. 1047-1059, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.009>

HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J.-M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 31, n. 2, p. 145-157, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00276-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00276-9)

HOUSECROFT, C. E. **Química inorgânica**. 3. ed. Rio de Janeiro: Pearson Educacion, 2006.

HOWATT, G. N.; BRECKENRIDGE, R. G.; BROWNLOW, J. M. Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 30, n. 8, p. 237-242, 1947. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1947.tb18889.x>

HU, C.; GUO, J.; QU, J.; HU, X. Photocatalytic degradation of pathogenic bacteria with AgI/TiO₂ under visible light irradiation. **Langmuir**, Washington, v. 23, n. 9, p. 4982-4987, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/la063626x>.

HUANG, D.; LIU, H.; BIAN, J.; LI, T.; HUANG, B.; NIU, Q. High specific surface area TiO₂ nanospheres for hydrogen production and photocatalytic activity. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia, v. 20, n. 5, p. 3217–3224, 2020. DOI: <https://doi:10.1166/jnn.2020.17380>

IBRAHIM, H. M. M. Photocatalytic degradation of methylene blue and inactivation of pathogenic bacteria using silver nanoparticles modified titanium dioxide thin films. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, Dodrecht, v. 31, p. 1049-1060, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11274-015-1855-9>

JACOBY, W. A.; MANESS, P.C.; WOLFRUM, E.J.; BLAKE, D. M.; FENNELL, J. A. Mineralization of bacterial cell mass on a photocatalytic surface in air. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 32, n. 17, p. 2650-2653, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1021/es980036f>

JIANG, X.; LV, B.; WANG, Y.; SHEN, Q.; WANG, X. Bactericidal mechanisms and effector targets of TiO₂ and Ag-TiO₂ against *Staphylococcus aureus*. **Journal of Medical Microbiology**, London, v. 66, n. 4, p. 440-446, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1099/jmm.0.000457>

JONES, O. A.; LESTER, J. N.; VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water?. **Trends in Biotechnology**, Amsterdam, v. 23, n. 4, p. 163-167, 2005. doi: DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2005.02.001>

KANDIEL, T. A.; FELDHOFF, A.; ROBBEN, L.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W. Tailored titanium dioxide nanomaterials: anatase nanoparticles and brookite nanorods as highly active photocatalysts. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 22, n. 6, p. 2050–2060, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm903472p>

KASHYAP, K. K.; HAZARIKA, M.; DHAYAL, S. S. CHINNAMUTHU, P. Synthesis of metallic surface plasmon-sensitized TiO₂ nanowire for wettability application. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, New Yor, v. 33, p. 8674-8682, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06770-0>

KELLY, S.; POLLAK, F. H.; TOMKIEWICZ, M. Raman spectroscopy as a morphological probe for TiO₂ aerogels. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 101, n. 14, p. 2730-2734, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp962747a>

KHUSHWAHA, A.; SAXENA, R.; PAL, S. Effect of titanium dioxide on the compressive strength of concrete. **Journal of Civil Engineering and Environmental Technology**, [s.l.], v. 2, p. 482–486, 2015.

KIM, B.; KIM, D.; CHO, D.; CHO, S. Bactericidal effect of TiO₂ photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria. **Chemosphere**, Oxford, v. 52, n. 1, p. 277-281, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00051-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00051-1)

KIM, M-S.; LIU, G.; CHO, H-K.; KIM, B-W. Application of a hybrid system comprising carbon-doped TiO₂ film and a ceramic media-packed biofilter for enhanced removal of gaseous styrene. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 190, n. 1, p. 537-543, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.075>

KIRK, P. M.; CANNON, P. F.; MINTER, D. W.; STALPERS, J. A. **Dictionary of the Fungi**. 10th ed. Wallingford, UK: CABI, 2008.

KISAND, V.; VISNAPUU, M.; ROSENBERG, M.; DANILIAN, D.; VLASSOV, S.; KOOK, M.; LANGE, S.; PÄRNA, R.; IVASK, A. Antimicrobial activity of commercial photocatalytic SaniTise™ window glass. **Catalysts**, Basel, v. 12, n. 2, p. 1-13, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal12020197>

KOMPA, A.; KEKUDA, D.; MURARI, M. S.; MOHAN RAO, K. Defect induced enhanced catalytic activity of Lu doped titanium dioxide (TiO₂) thin films. **Surfaces and Interfaces**, Amsterdam, v. 31, art. 101988, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101988>

KWON, C. H.; SHIN, H.; KIM, J. H.; CHOI, W. S.; YOON, K. H. Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam, v. 86, n. 1, p. 78-82, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.02.024>

LAMDAB, U.; WETCHAKUN, K.; PHANICHPHANT, S.; KANGWANSUPAMON KON, W.; WETCHAKUN, N. InVO₄-BiVO₄ composite films with enhanced visible light

performance for photodegradation of methylene blue. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 278, n. P2, p. 291-302, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.037>

LAN, XIAO-HUA; YANG, SHU-QIN; ZOU, YU; WANG, ZHI-NA; HUANG, NING-KANG. Effects of different dispersion methods on the microscopical morphology of TiO₂ Film. **Chinese Physics Letters**, [s.l.], v. 24, n. 12, p. 3567-3569, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0256-307X/24/12/075>

LI, T. R.; LI, Y. W.; BAI, Z. Y.; PENG, X. C.; ZHONG, Z. Q.; HE, T. Application of Nano-sized TiO₂ in environmental protection. **Applied Mechanics and Materials**, Pfaffikon, v. 295, p. 2227-2232, 2013. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.295-298.2227>

LI, D.; ZHANG, W. Influence of PECVD-TiO₂ film morphology and topography on the spectroscopic ellipsometry data fitting process. **Modern Physics Letters B**, Singapore, v. 34, n. 22, p.2050228, 2020. DOI: <https://doi.10.1142/S0217984920502280>

LIAO, D. L.; LIAO, B. Q. Shape, size and photocatalytic activity control of TiO₂ nanoparticles with surfactants. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Amsterdam, v. 187, n. 2, p. 363-369, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.11.003>

LIN, Y.; QIAN, Q.; CHEN, Z.; DINH TUAN, P.; FENG, D. Fabrication of high specific surface area TiO₂ nanopowders by anodization of porous titanium. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 136, p.107234, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107234>

LIU, J-W.; CHANG, H-H. Bactericidal effects and mechanisms of visible light-responsive titanium dioxide photocatalysts on pathogenic bacteria. **Archivum Immunologiae et Therapiae Experimentalis**, Basel, v. 60, n. 4, p. 267-275, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00005-012-0178-x>

LOCKHART, S. R.; GUARNER, J. Emerging and reemerging fungal infections. **Seminars in Diagnostic Pathology**, Philadelphia, v. 36, n. 3, p. 177-181, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1053/j.semmp.2019.04.010>

LONG, H.; PU, L.; XU, W.; NAN, M.; OYOM, W.; PRUSKY, D.; BI, Y.; XUE, H. Inactivation of *Penicillium expansum* spores in apple juice by contact glow discharge electrolysis and its related mechanism. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 80, p. 1-9, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2022.103100>

LOPES, P. V.; DE LIZ, M. V.; DOMINGUES, R. C. P. R.; COUTO, G. H. Antimicrobial activity of a nanocomposite film formed by bacterial nanocellulose and titanium dioxide. **Revista Tecnologia e Sociedade**, Curitiba, v. 18, n. 51, p. 314-329, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3895/rts.v18n51.15211>

LORENCIK, S.; YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. Photocatalytic coating for indoor air purification: Synergetic effect of photocatalyst dosage and silica modification. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 306, p. 942-952, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.093>

LUKONG, V. T.; MOUCHOU, R. T.; ENEBE, G. C.; UKOBA, K.; JEN, T. C. Deposition and characterization of self-cleaning TiO₂ thin films for photovoltaic application. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdam, v. 62, p. S63-S72, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.089>

LV, C.; JUE, Y.; GUO, X.; LING, M.; YAN, D. Research on quantification method of water pollution ecological environment losses. **Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua**, [s.l.], v. 71, n. 6, p. 709-721, 2022. DOI: <https://doi.org/10.2166/aqua.2022.002>

MACHADO, A. E. H. SANTOS, L. M. S.; BORGES, K. A.; BATISTA, P. S.; PAIVA, V. A. B.; MULLER, P. S.; OLIVEIRA, D. F.; FRANÇA, M. D. Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. *In*: BABATUNDE, E. B. (ed.). **Solar radiation**. Rijeka: InTech, 2012. cap. 19, p. 339-378. DOI: <https://doi.org/10.5772/34849>

MACHADO, W. A. **Caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores baseados no TiO₂, sintetizados mediante hidrólise em uma mistura de solventes**. 2016. 105 f. Tese (Doutorado) Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17590>. Acesso em: 15 fev. 2023.

MAENG, W. Y.; YOON, J. H.; KIM, D. J. Effect of process conditions (withdrawal rate and coating repetition) on morphological characteristics of sol–gel TiO₂ film during dip coating. **Journal of Coatings Technology and Research**, New York, v. 17, n. 5, p. 1171-1193, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00337-0>

MARGARUCCI, L. M.; SPICA, V. R.; PROTANO, C.; GIANFRANCESCHI, G.; GIULIANO, M.; DI ONOFRIO, V.; MUCCI, N.; VALERIANL, F.; VITALI, M.; ROMANO, F. Potential antimicrobial effects of photocatalytic nanotechnologies in hospital setting. **Annali di Igiene: Medicina Preventiva e di Comunità**, Roma, v. 31, n. 5, p. 461-473, 2019. DOI: <https://doi.org/10.7416/ai.2019.2307>

MATSUNAGA, T.; TOMODA, R.; NAKAJIMA, T.; WAKE, H. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. **FEMS Microbiology Letters**, Oxford, v. 29, n. 1-2, p. 211-214, 1985. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.1985.tb00864.x>

MAURY, A.; BELIE, N.D. State of the art of TiO₂ containing cementitious materials: self-cleaning properties. **Materiales de Construcción**, Madrid, v. 60, n. 298, p. 33-50, 2010. DOI: <https://doi.org/10.3989/mc.2010.48408>

MCEVOY, G. J.; CUI, W.; ZHANG, Z. As Degradative and disinfective properties of carbon-doped anatase–rutile TiO₂ mixtures under visible light irradiation. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 207, p. 191-199, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.015>

MEEK, S. J.; PITMAN, C. L.; MILLER, A. J. M. Deducing reaction mechanism: a guide for students, researchers, and instructors. **Journal of Chemical Education**, Tucson, v. 93, n. 2, p. 275-286, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00160>

MEYER, G.; PICOLI, S. U. Fenótipos de betalactamases em *Klebsiella pneumoniae* de hospital de emergência de Porto Alegre. **Journal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial**, Rio de Janeiro, v. 47, n. 1, p. 25-31, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1676-24442011000100003>

MIAGAVA, J. **Modificação da energia de superfície em nano-óxidos do sistema SnO₂-TiO₂ preparados por síntese química**. 2015. 88 f. Tese (Doutorado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. DOI: <https://doi.org/10.11606/T.3.2016.tde-12072016-084348>

MILLS, A. An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 128, p. 144-149, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.019>

MITRA, A.; MORFILL, G. E.; SHIMIZU, T.; STEFFES, B.; ISBARY, G.; SCHMIDT, H. U.; LI, Y. F.; ZIMMERMANN, J. L. Applications in plasma medicine: a SWOT approach. **Composite Interfaces**, Zeist, v. 19, n. 3-4, p. 231-239, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/15685543.2012.700200>

MOLINARI, A.; SARTI, E.; MARCHETTI, N.; PASTI, L. Degradation of emerging concern contaminants in water by heterogeneous photocatalysis with Na₄W₁₀O₃₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 203, p. 9-17, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.031>

MOURAO, H. A. J. L. *et al.* Nanostructures in photocatalysis: a review about synthesis strategies of photocatalysts in nanometric size. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ Photocatalysis: design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, Amsterdam, v. 13, n. 3, p. 169-189, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>

NAZARI, A.; RIAHI, S.; RIAHI, S.; SHAMEKHI, S. F.; KHADEMNO, A. Assessment of the effects of the cement paste composite in presence TiO₂ nanoparticles. **Journal of American Science**, [s.l.], v. 6, p. 43-46, 2010.

NEVES, J. C.; MOHALLEM, N. D. S.; VIANA, M. M. Materiais autolimpantes: conceitos, propriedades e aplicações. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 13, n. 2, p. 1-13, 2021. DOI: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20210003>

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, p. 69-72, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000100011>

O'RIORDAN, K.; AKILOV, O. E.; HASAN, T. The potential for photodynamic therapy in the treatment of localized infections. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, Amsterdam, v. 2, n. 4, p. 247-262, 2005. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1572-1000\(05\)00099-2](https://doi.org/10.1016/S1572-1000(05)00099-2)

OHAMA, Y.; VAN GEMERT, D. **Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials**. New York: Springer, 2011.

OZTURK, I.; TUNÇEL, A.; INCE, M.; OCAKOGLU, K.; HOŞGÖR-LIMONCU, M.; YURT, F. Antibacterial properties of subphthalocyanine and subphthalocyanine-TiO₂ nanoparticles on Staphylococcus aureus and Escherichia coli. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, Chichester, v. 22, n. 12, p. 1099-1105, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1142/S1088424618501122>

PACZOSA, M. K.; MECSAS, J. Klebsiella pneumoniae: going on the offense with a strong defense. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, Washington, v. 80, p. 629-661, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1128/MMBR.00078-15>

PADMANABHAN, N. T.; THOMAS, N.; LOUIS, J.; MATHEW, D. T.; GANGULY, P.; JOHN, H.; PILLAI, S. C. Graphene coupled TiO₂ photocatalysts for environmental applications: A review. **Chemosphere**, Oxford, v. 271, p. 1-33, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129506>

PADMANABHAN, N. T.; JOHN, H. Titanium dioxide based self-cleaning smart surfaces: A short review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 8, p. 1-21, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104211>

PANT, B.; PARK, M.; PARK, S.-J. Recent advances in TiO₂ films prepared by sol-gel methods for photocatalytic degradation of organic pollutants and antibacterial activities. **Coatings**, Basel, v. 9, n. 10, p. 613, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings9100613>

PATROCINIO, A. O. T.; PAULA, L. F.; PANIAGO, R. M., FREITAG, J.; BAHNEMANN, D. W. Layer-by-Layer TiO₂/WO₃ thin films as efficient photocatalytic self-cleaning surfaces. **ACS Applied Materials Interfaces**, Washington, v. 6, p. 16859-16866, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/am504269a>

PATTERSON, A. L. X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 77, n. 7, p. 2030-2031, 1955.

PEDRINI, L. F. K.; ESCALIANTE, L. C.; SCALVI, L. V. A. Deposition of TiO₂ thin films by dip-coating technique from a two-phase solution method and application to photocatalysis. **Materials Research**, São Carlos, v. 24, p. 1-12, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0007>

PÉREZ-GONZÁLEZ, M.; TOMAS, S. A. Surface chemistry of TiO₂-ZnO thin films doped with Ag. Its role on the photocatalytic degradation of methylene blue. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 360, p. 129-137, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.009>

PODGÓRSKA-KRYSZCZUK, I.; SOLARSKA, E.; KORDOWSKA-WIATER, M. Reduction of the fusarium mycotoxins: deoxynivalenol, nivalenol and zearalenone by selected non-conventional yeast strains in wheat grains and bread. **Molecules**, Basel, v. 27, n. 5, p. 1-12, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27051578>

QUIMICA. **Fabricantes globais buscam concentrar negócios – TiO₂**. Disponível em: <https://www.quimica.com.br/fabricantes-globais-buscam-concentrar-negocios-tio2/>. Acesso em: 06 set. 2021.

REN, J.; STAGI, L.; MALFATTI, L.; PAOLUCCI, V.; CANTALINI, C.; GARRONI, S.; MUREDDU, M.; INNOCENZI, P. Improving the photocatalytic activity of mesoporous titania films through the formation of WS₂/TiO₂ nano-heterostructures. **Nanomaterials**, Basel, v. 12, n. 7, p. 1-13, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano12071074>

RICHARDSON, M.; LASS-FLOR, C. Changing epidemiology of systemic fungal infections. **Clinical Microbiology and Infectious**, Paris, v. 14, n. 4, p. 5-24, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1469-0691.2008.01978.x>

RODRÍGUEZ, M. J. H.; MELIÁN, E. P.; DÍAZ, O. G.; ARAÑA, J.; MACÍAS, M.; ORIVE, A. G.; RODRÍGUEZ, J. M. D. Comparison of supported TiO₂ catalysts in the photocatalytic degradation of NO_x. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 413, p. 56-66, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.12.007>

RUDHART, S. A.; GUNTHER, F.; DAPPER, L.; STUCK, B. A.; HOCH, S. UV-C light-based surface disinfection: analysis of its virucidal efficacy using a bacteriophage model. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, Delta, v. 19, p. 1-9, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph19063246>

RUISI, S.; BARRECA, D.; SELBMANN, L.; ZUCCONI, L.; ONOFRI, S. Fungi in Antarctica. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, The Netherlands, v. 6, n. 1-3, p. 127-141, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11157-006-9107-y>

SAIF, M. *et al.* Synthesis of highly active thin film based on TiO₂ nanomaterial for self-cleaning application. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 112, p. 46-51, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.04.011>

SAITO, T.; IWASE, T.; HORIE, J.; MORIOKA, T. Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on mutans streptococci. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, Lausanne, v. 14, n. 4, p. 369-379, 1992. DOI: [https://doi.org/10.1016/1011-1344\(92\)85115-B](https://doi.org/10.1016/1011-1344(92)85115-B)

SARKER, S.; NATH, N. C. D.; RAHMAN, M. D. M.; LIM, SUNG-SU; AHMAD, A. J. S.; CHOI, WON-YOUL; L. J. J. TiO₂ Paste formulation for crack-free mesoporous nanocrystalline film of dye-sensitized solar cells. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Stevenson Ranch, v. 12, n. 7, p. 5361-5366, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6398>

SATHYAVATHY, K.; MADHUSUDHAN, B. K. I. Review on clinical diseases caused by klebsiella. **Journal of Pharmaceutical Research International**, West Bengal, v. 32, n. 21, p. 12-19, 2020. DOI: <https://doi.org/10.9734/jpri/2020/v32i2130745>

SCHLEIFER, K. H.; KANDLER, O. Peptidoglycan types of bacterial cell walls and their taxonomic implications. **Bacteriological Reviews**, Washington, v. 36, n. 4, p. 407-477, 1972. DOI: <https://doi.org/10.1128/br.36.4.407-477.1972>.

SCHWARTZ, T.; KOHNEN, W.; JANSEN, B.; OBST, U. Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms. **FEMS Microbiology Ecology**, Amsterdam, v. 43, n. 3, p. 325-335, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2003.tb01073.x>

SHAFIEL, M.; AMINI, K.; JAFARI, P. Impact of probiotic lactococcus lactis and titanium dioxide nanoparticles on the expression of Klebsiella pneumoniae biofilm genes; a comparative study. **Molecular Genetics, Microbiology and Virology**, New York, v. 36, p. 46-52, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3103/S0891416821010067>

SIELAND, F.; SCHNEIDER, J.; BAHNEMANN, D. W. Photocatalytic activity and charge carrier dynamics of TiO₂ powders with a binary particle size distribution. **Physical Chemistry Chemical Physic**, Cambridge, v. 20, p. 8119-8132, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8CP00398J>

SOLTAN, D. G.; DAS NEVES, P.; OLVERA, A.; SAVASTANO JUNIOR, H.; LI, V. C. Introducing a curauá fiber reinforced cement-based composite with strain-hardening behavior. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 103, n. 1, p. 1-12, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.016>

SPURR, R. A.; MYERS, H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-Ray diffractometer. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 29, p. 760-762, 1957. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac60125a006>

STERNBACH, N.; WEISSMAN, Y. L.; AVNI, T.; YAHAV, D. Efficacy and safety of ceftazidime/avibactam: A systematic review and meta-analysis. **The Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, London, v. 73, n. 8, p. 2021-2029, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1093/jac/dky124>

SUNADA, K.; KIKUCHI, Y.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 32, n. 5, p. 726-728, 1998. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es970860o>. Acesso: 10 jan. 2023.

SUPPHASRIRONGJAROEN, P.; PRASERTHDAM, P.; PANPRANOT, J.; NA-RANONG, D.; MEKASUWANDUMRONG, O. Effect of quenching medium on photocatalytic activity of nano-TiO₂ prepared by solvothermal method. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 138, n. 1-3, p. 622-627, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.09.035>

SWARNAKAR, P.; KANEL, S. R.; NEPAL, D.; JIANG, Y.; JIA, H.; KERR, L.; GOLTZ, M. N.; LEVY, J.; RAKOVAN, J. Silver deposited titanium dioxide thin film for photocatalysis of organic compounds using natural light. **Solar Energy**, Phoenix, v. 88, p. 242-249, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.10.014>

TABA, A.; LAUPLAND, K. B. Update on Staphylococcus aureus bacteraemia. **Current Opinion in Critical Care**, Hagerstown, v. 28, n. 5, p. 495-504, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1097/MCC.0000000000000974>

THE INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 10678:** Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue. 2010. DOI: <https://www.iso.org/standard/46019.html>

THENNAKON, C. A.; RAJAPAKSHE, R. B. S. D.; RAJAPAKSE, R. M. G.; RAJAPAKSE, S. Anti-stain and durable superhydrophobic/antistatic dual functionality surface for fabric materials based on F-ZnO/TiO₂ composite. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Boston, v. 101, n. 3, p. 529-538, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-022-05734-y>

THOMAS, R. E.; THOMAS, B. C.; CONLY, J.; LORENZETTI, D. Cleaning and disinfecting surfaces in hospitals and long-term care facilities for reducing hospital- and facility-acquired bacterial and viral infections: a systematic review. **Journal of Hospital Infection**, London, v. 122, p. 9-16, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2021.12.017>

TUMBARELLO, M. *et al.* Efficacy of ceftazidime-avibactam salvage therapy in patients with infections caused by *Klebsiella pneumoniae* carbapenemase-producing *K. pneumoniae*. **Clinical Infectious Diseases**, Chicago, v. 68, n. 3, p. 355–364, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1093/cid/ciy492>

TRONOX. **Products:** cristal ACTiVtm PC105. 2023. Disponível em: <https://www.tronox.com/product/cristalactiv-pc-105/>. Acesso em: 01 fev. 2023.

TULLI, F.; MORALES, J. M. N.; SALAS, E. E.; VIEYRA, F. E. M.; BORSARELLI, C. D. Photocatalytic efficiency tuning by the surface roughness of TiO₂ coatings on glass prepared by the doctor blade method. **Photochemistry and Photobiology**, Amsterdam, v. 97, n. 1, p. 22–31, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1111/php.13320>

TUNÇELA, A.; ÖZTÜRK, I.; INCE, M.; OCAKOGLU, K.; HOSGÖR-LIMONCUD, M.; YURTA, F. Antimicrobial photodynamic therapy against *Staphylococcus aureus* using zinc phthalocyanine and zinc phthalocyanine-integrated TiO₂ nanoparticles. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, Singapore, v. 23, p. 206-212, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1142/S1088424619500238>

UDDIN, M. J.; CESANO, F.; CHOWDHURY, A. R.; TRAD, T.; CRAVANZOLA, S.; MARTRA, G.; MINO, L.; ZECCHINA, A.; SCARANO, D. Surface structure and phase composition of TiO₂ P25 particles after thermal treatments and HF etching. **Frontiers in Materials**, Lausanne, v. 7, p. 192, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00192>

VAHL, A.; VEZIROGLU, S.; HENKEL, B.; STRUNSKUS, T.; POLONSKYI, O.; AKTAS, O. C.; FAUPEL, F. Pathways to tailor photocatalytic performance of TiO₂ thin films deposited by reactive magnetron sputtering. **Materials**, Basel, v. 12, n. 17, p. 1-18, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12172840>

WAINWRIGHT, M. The development of phenothiazinium photosensitisers. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, Amsterdam, v. 2, n. 4, p. 263-272, 2005. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1572-1000\(05\)00110-9](https://doi.org/10.1016/S1572-1000(05)00110-9)

WU J.; WANG, Z.; DONG, L. Prediction and analysis of water resources demand in Taiyuan City based on principal component analysis and BP neural network. **AQUA - Water**

Infrastructure. **Ecosystems and Society**, London, v. 70, n.8, p.1272-1286, 2021. DOI: <https://doi.org/10.2166/aqua.2021.205>

WU, H. Nanometer TiO₂ Film-based solar thin film manufacturing technology and performance research. **Advances in Materials Science and Engineering**, New York, v. 2022, p. 1-8, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1155/2022/8328378>

WU, P., XIE, R.; IMLAY, K.; SHANG, J. K. Visible-light-induced bactericidal activity of titanium dioxide codoped with nitrogen and silver. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 44, n. 18, p. 6992–6997, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/es101343c>.

WU, Y. H.; WU, T.; LIN, Y. W. Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue on cadmium sulfide–sensitized titanium dioxide film. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 118, p. 1-8, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110500>

XI, B.; VERMA, L. K.; LI, J.; BHATIA, C. S.; DANNER, A. J.; YANG, H.; ZENG, H. C. TiO₂ Thin films prepared via adsorptive self-assembly for self-cleaning applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 4, n. 2, p. 1093-1102, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/am201721e>

XI, R.; WANG, Y.; WANG, X.; LV, J.; LI, X.; LI, T.; ZHANG, X.; DU, X. Ultrafine nano-TiO₂ loaded on dendritic porous silica nanoparticles for robust transparent antifogging self-cleaning nanocoatings. **Ceramics International**, Oxford, v. 46, n. 15, p. 23651-23661, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.138>

YAZID, S. A.; ROSLI, Z. M.; JUOI, J. M. Effect of titanium (IV) isopropoxide molarity on the crystallinity and photocatalytic activity of titanium dioxide thin film deposited via green sol–gel route. **Journal of Materials Research and Technology**, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 1434-1439, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.10.009>

YOUSEFI, A.; TANG, W.; KHAVARIAN, M.; FANG, C.; WANG, S. Thermal and mechanical properties of cement mortar composite containing recycled expanded glass aggregate and nano titanium dioxide. **Applied Sciences**, Basel, v. 10, n. 7, p. 1-14, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/app10072246>

YU, J. C.; HO, W.; YU, J.; YIP, H.; WONG, P. K.; ZHAO, J. Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titânia. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 39, n. 5, p. 1175-1179, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/es035374h>

ZHANG, P.; TIAN, J.; XU, R.; MA, G. Hydrophilicity, photocatalytic activity and stability of tetraethyl orthosilicate modified TiO₂ film on glazed ceramic surface. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 266, p. 141-147, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.117>

ZHANG, S.; YANG, D.; JING, D.; LIU, H.; LIU, L.; JIA, Y.; GAO, M.; GUO, L.; HUO, Z. Enhanced photodynamic therapy of mixed phase TiO₂(B)/anatase nanofibers for killing of HeLa cells. **Nano Research**, [s.l.], v. 7, n. 11, p. 1659–1669, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0526-8>

7 ANEXO

Nesta seção consta o artigo científico intitulado “*Photocatalytic and antimicrobial activity of TiO₂ films deposited on fiber-cement surfaces*”, que foi submetido à revista “Catalysts”, com Qualis Capes “A1” (Quadriênio 2017-2020), referente aos resultados obtidos nesta pesquisa de doutorado. A versão publicada está disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal13050861>

ANEXO A - Photocatalytic and antimicrobial activity of TiO₂ films deposited on fiber-cement surfaces

Robson H. Rosa^{1,5}, Ricardo S. Silva², Lucas L. Nascimento³, Monica H. Okura⁴, Antonio Otavio T. Patrocinio^{3*}, João A. Rossignolo^{5*}

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 38064-790, Brazil.

² Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 38064-200, Brazil.

³ Laboratory of Photochemistry and Materials Science, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 38400-902 Brazil. E-mail: otaviopatrocínio@ufu.br

⁴ Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 38064-200, Brazil.

⁵ Post-Graduation Program in Material Science and Engineering, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, SP, 13635-900, Brazil. E-mail: rossignolo@usp.br

Abstract: In this study, TiO₂ films were deposited via the doctor blade technique on fiber-cement surfaces. Two types of nanoparticles (TiO₂-P25 from Degussa and TiO₂-PC105 from Tronox) were used to produce films. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) images revealed films with homogeneous and nanoparticulated morphology. The TiO₂ PC105 film presented a lower roughness parameter (RMS) in relation to that of the TiO₂ P25-based film. Both films exhibited high hydrophilicity when exposed to UV-A radiation (contact angle $\theta < 6^\circ$). The photocatalytic activity of the films was evaluated by standardized methylene blue dye degradation assays under UV-A irradiation (1.0 mW/cm²). The TiO₂-PC105 film showed a photonic efficiency of $\xi = 0.1\%$, while for the films obtained with TiO₂-P25, $\xi = 0.08\%$. The cement surface modified with the PC105 film was evaluated for antimicrobial activity through the use of multiple pathogens commonly found in hospitals. A considerably high efficiency was measured with visible light. Growth inhibition rates of $99.0\% \pm 0.2$, $99.1\% \pm 0.2$, $99.1\% \pm 0.2$, $97.5\% \pm 0.5$, $98.0\% \pm 0.5$ and $98.0\% \pm 0.5$ were found for *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella* sp., *Escherichia coli*, *Rhizobium* sp., *Fusarium* sp. and *Penicillium* sp., respectively. The results show the self-cleaning ability and their potential use for protection, by preventing contamination of the fiber-cement surface and opening new possibilities for the use of this building material.

Keywords: self-cleaning films, functional surfaces, photocatalysis, antimicrobial activity.

1. Introduction

The increasing number of infections acquired in hospital environments has drawn attention in recent decades, especially due to the possibility of association with so-called “superbugs”, which proliferate due to the poor cleaning procedures in such environments [1]. As consequence, the search for new hygiene techniques for hospitals and other environments has intensified, such as the use of Plasma, UV and photocatalytic systems [2, 3, 4]. Among these innovations, the possibility of applying photocatalytic films on the surfaces of different construction materials stands out. Such films have the potential to eliminate fungi and bacteria that are deposited on them [3]. Among the various construction materials used globally, we can highlight cementitious plates (fiber cement), widely used in the steel framing sealing system [5].

Among the microorganisms present in hospital environments, we can highlight *Klebsiella pneumoniae*, a gram-negative, lactose-fermenting bacillus capable of producing serious infections in patients with weakened immune systems, and frequently reported in the scientific literature for its adaptability and nature resistant to bactericidal agents [6]. Another opportunistic microorganism is the *Escherichia coli* bacterium, a gram-negative bacillus capable of causing colic, diarrhea, vomiting, renal failure, and in severe cases leading to the death of the patient [7]. The *Staphylococcus aureus* bacterium, also a very common microorganism in hospital environments, is a gram-positive bacillus, capable of causing simple infections such as acnes, boils and cellulitis, as well as serious infections such as pneumonia, meningitis, endocarditis, sepsis and others [8].

In addition to bacterial infections, the worldwide incidence of fungal infections has been increasing over the years, especially in patients undergoing solid organ transplantation, hematopoietic stem cells and others [9, 10]. In this scenario of increased fungicidal infections, the multidrug-resistant *Fusarium sp* can be highlighted. Their contamination may occur by inhalation of the airborne spores. In patients with compromised immune system, it can cause respiratory, hepatic, renal, neurological, among other problems [9]. The fungus *Penicillium sp*, also grows in various environments (mainly in dark and airy places), in foods (such as bread, biscuit, and orange), and is capable of producing mold and biodegradable organic matter, causing infections and poisoning in animals and humans [11].

TiO₂ is a stable semiconductor that has several technological applications [12], its band gap energy is approximately 3.2 eV, therefore being activated by UV-A light, which leads to the formation of the so-called electron-hole pair (e⁻/h⁺) [13]. These charge carriers are very reactive and can recombine with each other or react with molecules adsorbed on the surface such as water, oxygen, (NO_x, SO₂). Under excitation, TiO₂ is capable of forming hydroxyl radicals and other reactive species, which can degrade polluting molecules such as dyes [14], biomass-derived compounds [15], air pollutants [16] and inhibit microbial activity [17, 18]. Thus, TiO₂ coatings have been extensively investigated for their antimicrobial activity with potential promising applications, due to their high physicochemical stability, non-toxicity, wide availability and photocatalytic efficiency [19, 20, 21].

The application of TiO₂ films as hydrophilic and self-cleaning coatings has been extensively investigated, especially when deposited on glass surfaces [22, 23, 24], ceramic surfaces [25, 26, 27, 28] and others. However, on cement surfaces (fiber cement) studies in the scientific literature are scarce to date [29]. In this scenario, this study aimed to evaluate the photocatalytic activity of TiO₂ films deposited on cementitious surfaces (fiber cement) and their ability to inhibit the growth of various pathogens causing hospital infections and losses in the food industry.

2. Results and Discussion

2.1 Analysis of TiO₂ samples

The crystalline phases of the TiO₂ powder samples (P25 Degussa and PC105 Tronox) were characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis, shown in Figure 1. In TiO₂ - PC105, only the presence of the anatase crystalline phase was observed [30] and for TiO₂ - P25, both anatase (ICDD 21-1272) and rutile (ICDD 21-1276) crystalline phases were observed [30].

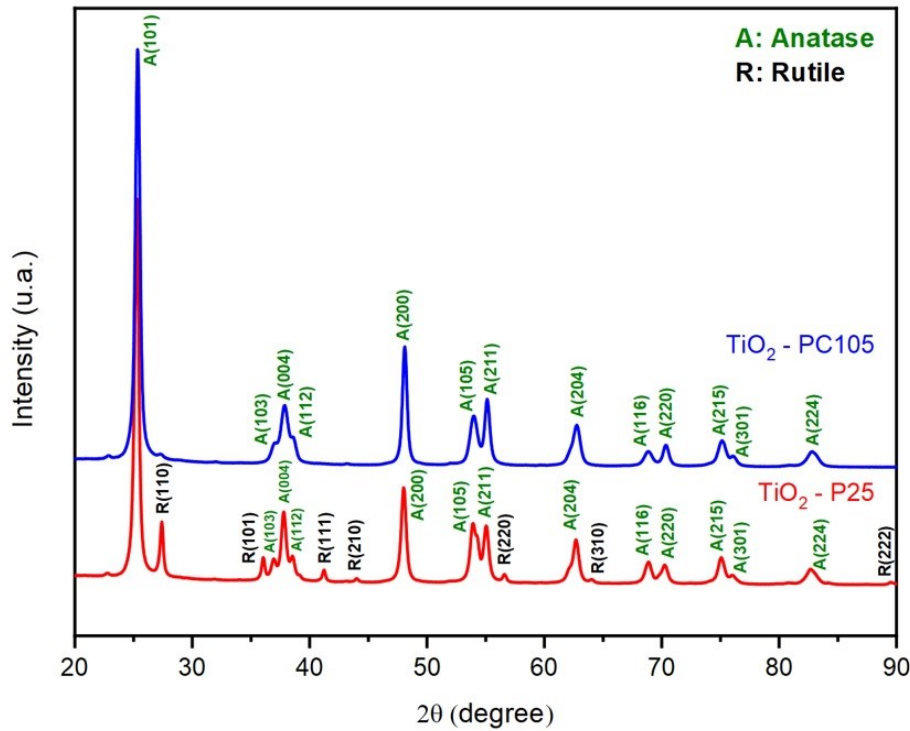


Figure 1. X-ray diffractogram of TiO_2 samples (P25 Degussa and PC105 Tronox).

The average crystallite diameters were estimated using the Scherrer equation [31, 32] at the anatase (101) and rutile (110) diffraction peaks. The percentages of crystalline phases were estimated using the Spurr & Myers equation [33]. The specific surface areas were obtained from an N_2 gas adsorption isotherm, by the Brunauer-Emment-Teller (BET) method [34]. The results are shown in table 1, and agree well with previous results for the TiO_2 nanoparticles [35, 36].

Table 1. Characteristics of TiO_2 samples: specific surface area, average crystallite diameter, percentage of phases.

Material	Specific surface area – (m^2/g)	Average crystallite diameter – (nm)		Percentage of phases – (%)	
		Anatase	Rutile	Anatase	Rutile
TiO_2 - P25	49.32	23.0	41.0	80.0	20.0
TiO_2 – PC105	78.56	18.0	-	100.0	-

2.2 Characterization of TiO_2 films

TiO_2 films were deposited on fiber cement surfaces by the Doctor Blade technique, as described in item 3.2. Raman scattering is a technique that allows obtaining information on

the dynamics of the phonons characteristic of TiO_2 , identifying whether the crystalline phase is anatase, rutile or both [37]. The presence of the crystalline phases of TiO_2 in the films were analyzed by Raman vibrational spectroscopy, shown in Figure 2. In the TiO_2 – PC105 film, the presence of the anatase phase was verified through the active vibrational modes at 144 cm^{-1} , 399 cm^{-1} , 519 cm^{-1} and 639 cm^{-1} , respectively [38, 39]. In the TiO_2 – P25 film, the presence of the anatase phase was verified in the active vibrational modes at 144 cm^{-1} , 399 cm^{-1} , 519 cm^{-1} and 639 cm^{-1} , respectively [38, 40, 39], and rutile at 443 cm^{-1} and 610 cm^{-1} , respectively [40, 39].

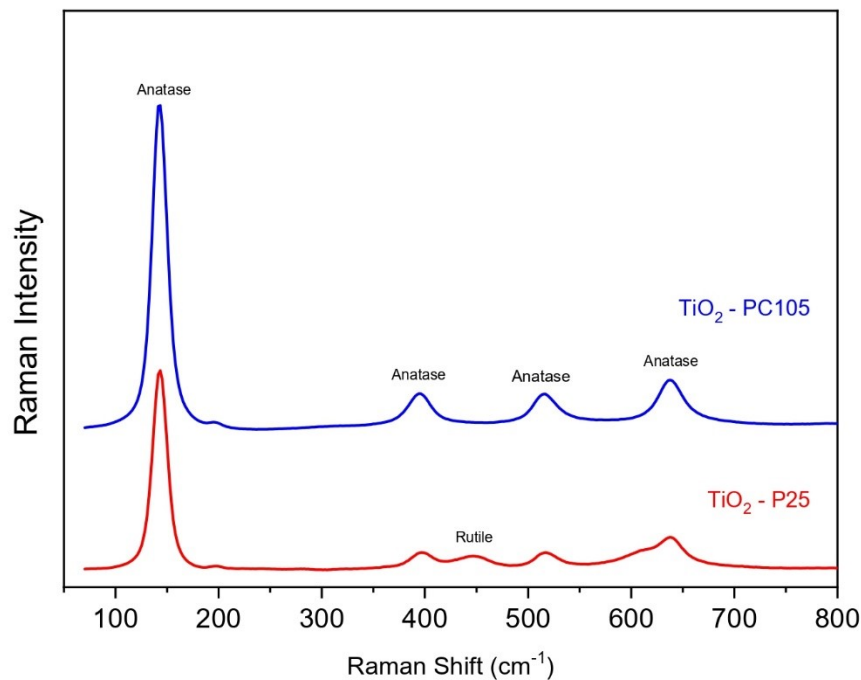


Figure 2. Raman spectrum of TiO_2 films (Evonik P25 and Tronox PC105).

Scanning electron microscopy images, shown in figure 3, showed that both films are homogeneous and nanoparticulated. The TiO_2 – PC105 film presents itself as a cluster of overlapping particles with an uneven distribution, completely covering the substrate. The film formed by TiO_2 – P25 shows very homogeneous and densely packed particles. However, some cracks were observed on the surface of the film, as also reported in other studies [41, 42, 43].

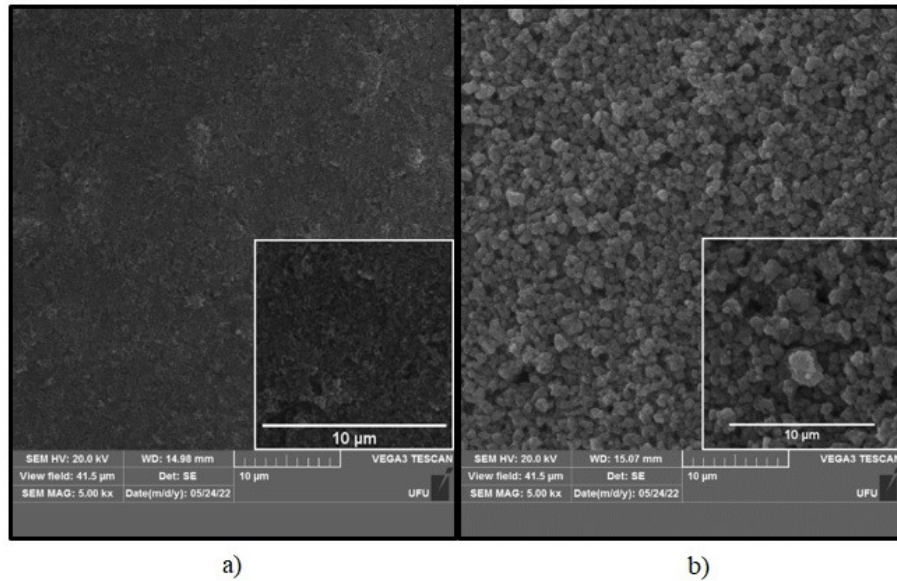


Figure 3. Scanning Electron Microscopy Images: a) TiO₂ Film – P25; b) TiO₂ Film – PC105.

Atomic force microscopy images, Figure 4, showed that both films are nanoparticulated and the surfaces are relatively rough. The TiO₂ – P25 film presented a roughness parameter (RMS = 264 nm), slightly higher than that for TiO₂ – PC105 film (RMS = 217 nm).

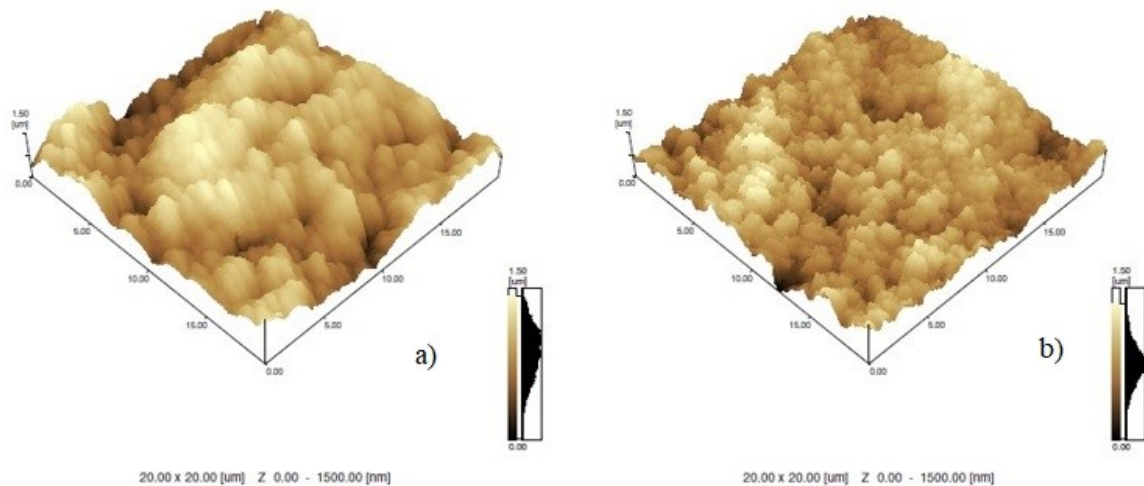


Figure 4. Atomic Force Microscopy Images: a) TiO₂ Film - P25; b) TiO₂ Film - PC105.

The wettability of the films was evaluated through contact angle measurements [44], in triplicate. The fiber cement surface covered with acrylic paint, used as reference, presented a contact angle ($\theta = 65 \pm 3$ degrees), characteristic of a hydrophilic surface. Whereas, the coverage with TiO₂ films lead to contact angles of 9 ± 1 degree, before irradiation with UV-

A light source, and < 6 degree, after irradiation with UV-A light source. These values are characteristic of super hydrophilic surfaces and are compared to the literature in, table 2.

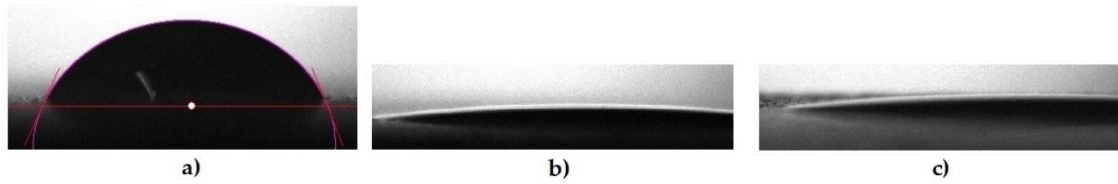


Figure 5. Contact angle images after UV-A irradiation: a) fiber cement plate with acrylic paint, b) TiO₂ film – P25, c) TiO₂ – PC105

Table 2. Data of contact angle measurements of TiO₂ films before and after UV-A irradiation.

Substrate	Contact Angle		Reference
	Before UV-A irradiation	After UV-A irradiation	
Plate with acrylic paint	65 ± 3	65 ± 3	--
TiO ₂ - P25	9 ± 1	< 6	--
TiO ₂ - PC105	9 ± 1	< 6	--
Orthodontic Resin coated with TiO ₂	80 ± 5	34 ± 1	[45]
Self-assembled TiO ₂ thin films on FTO glass	12 ± 2	< 5	[44]
TiO ₂ thin films on FTO	70 ± 5	< 10	[46]

The photocatalytic properties of the films were evaluated by degradation of the methylene blue dye under UV-A irradiation, according to the ISO 10678 [47], respectively [48, 49, 50]. Degradation tests were performed in triplicate. Both films exhibited photocatalytic activity, the concentration of methylene blue decreased as a result of its decomposition in the presence of TiO₂ [49], as illustrated in figure 6. Differences in photocatalytic activity are related to several factors, among them, the size of TiO₂ nanoparticles [51, 52, 53], the composition of crystalline phases [54, 55], the specific surface area [51, 56, 53]; and film morphology [57, 58, 59].

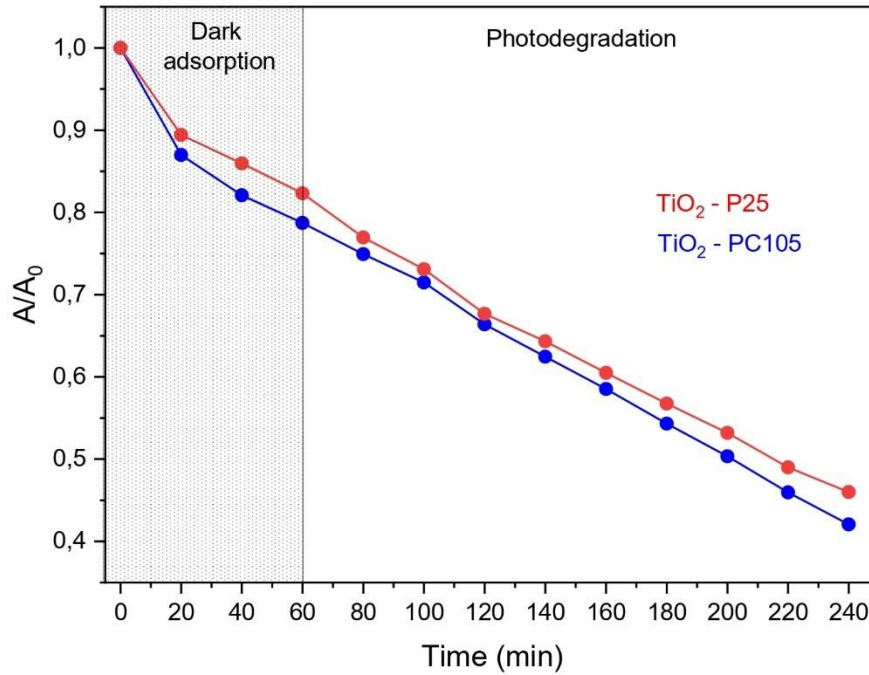


Figure 6. Graph A/A_0 versus time for TiO_2 films (Evonik P25 and Tronox PC105).

The degradation rate constants (k) were obtained considering the degradation reaction as a pseudo first-order kinetics, and the light photons as a constant concentration reagent [49, 60, 61]. The degradation rate was estimated with equation 1.

$$v = \frac{k \times (MB)_0 \times V_s}{60} \quad (1),$$

Where (k) is the degradation rate constant, in (min^{-1}), (MB) the initial concentration of the methylene blue solution, in (mol/L) and (V_s) the volume of the methylene blue solution, in (L). The photonic efficiency (ξ) was estimated using equation 2. Where (I_0) the intensity of the UV-A source, in (Einstein/s). The data found are shown in Table 3.

$$\xi = \left(\frac{v}{I_0} \right) \times 100 \quad (2),$$

Table 3. Data obtained from methylene blue dye degradation tests.

Parameter	Film	
	TiO ₂ - P25	TiO ₂ - PC105
Velocity constant - k_{obs} (min^{-1})	3.21×10^{-3}	3.48×10^{-3}
Degradation rate - v (mol/s)	2.14×10^{-11}	2.32×10^{-11}
Source Intensity - I_0 (Einstein/s)	2.45×10^{-8}	2.45×10^{-8}

Adsorption in the dark – (%)	17.7 ± 0.5	21.3 ± 0.5
Photodegradation after 3 hours irradiation – (%)	36.3 ± 0.5	36.6 ± 0.5
Total removal – (%)	54.0 ± 0.5	57.9 ± 0.5
Photonic efficiency - ξ (%)	0.08	0.1

The adsorption of the films in the dark was evaluated from the reduction in absorption values at 663 nm of the methylene blue solution. The TiO₂ – PC105 film showed a slightly higher percentage of adsorption in the dark compared to the TiO₂ – P25 film. This small difference may have occurred due to the specific surface area differences of the TiO₂ nanoparticles (P25 Degussa and PC105 Tronox), see table 1 [51, 53]. The photodegradation of the methylene blue dye was analyzed for a period of 180 minutes, evaluating the decrease in the absorption values at 663 nm, every 20 minutes. Photodegradation performance was very similar for both films, despite the difference in the morphology and structure of the materials, which leads us to infer that photocatalytic degradation of MB is being limited by charge-transfer kinetics rather than surface area. Lastly, the TiO₂ - PC105 film showed better photonic efficiency, and had its durability evaluated through three consecutive methylene blue dye degradation tests. The tests were performed every 24 hours, always with the same TiO₂ film, but with new concentrations of methylene blue, following the methodology described in item 3.4. The percentage of photodegradation remained practically constant throughout the tests, see figure 7, however, there was a slight decrease in the percentage of adsorption in the dark, probably due to the agitation of the solution every 20 minutes, with a consequent slight decrease of around 3.4% in the percentage of total dye removal, attributed mainly due to the deposition of carbon residues onto the surface of the film.

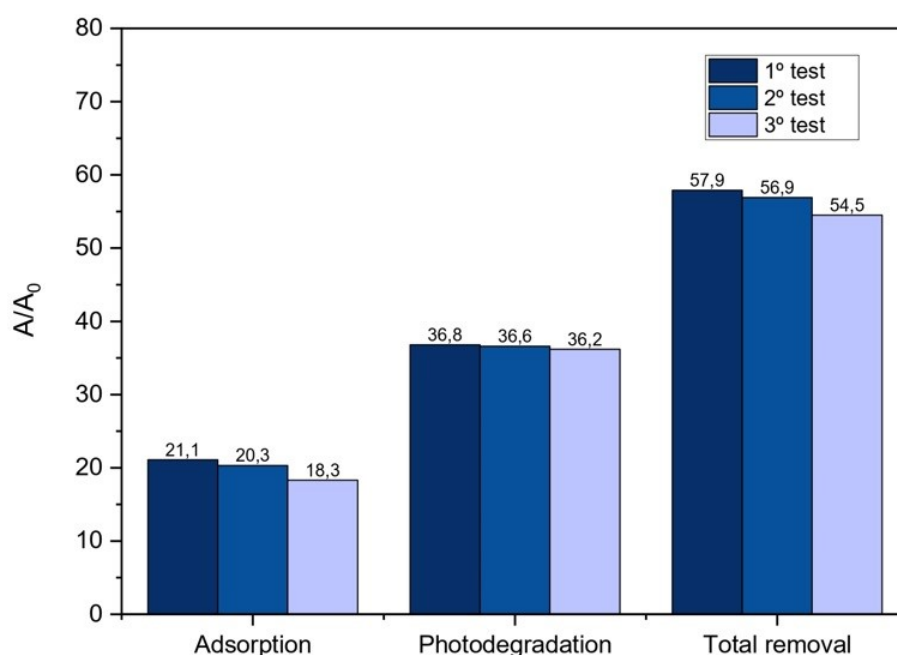


Figure 7. Durability of TiO₂ film - PC105 via consecutive dye degradation test.

2.3 Antimicrobial evaluation

Studies indicate that oxidative radicals generated during TiO₂ photocatalysis are capable of decomposing organic molecules, and can interact with living microorganisms such as bacteria, fungi, algae and others, causing damage to cell membranes and consequent cell death [62, 20, 63, 64, 65]. In 2012, Liu & Chang [66] suggested that the antibacterial mechanism of TiO₂ begins with damage to the cell membrane, followed by leakage of the internal components of the cell, and finally oxidation of cellular debris, thereby causing the death of the bacterium [66]. In this study, the bactericidal activity of the TiO₂ – PC105 film was evaluated by inhibiting the growth of bacteria (*Staphylococcus aureus*, *Klebsiella sp*, *Escherichia coli*) based on the number of colonies formed on a Nutrient Agar plate [67], comparing the contact time of the film with the inoculum for (15 min and 60 min). The percentage of bacteria growth inhibition in the absence of TiO₂ films was normalized to 0% and the tests were performed in triplicate. In the assays with a contact time of 15 min, the efficiency (inhibition of bacterial growth) was above (99.0% ± 0.2), and with a time of 60 min the efficiency was (99.90% ± 0.02) for the 3 strains of bacteria, which can be found on the surfaces of hospital environments [68, 69, 70]. The results obtained showed a high efficiency of the TiO₂ film on the Gram-positive and Gram-negative strains of the bacteria, when excited with indoor light. The results are shown in figure 8.

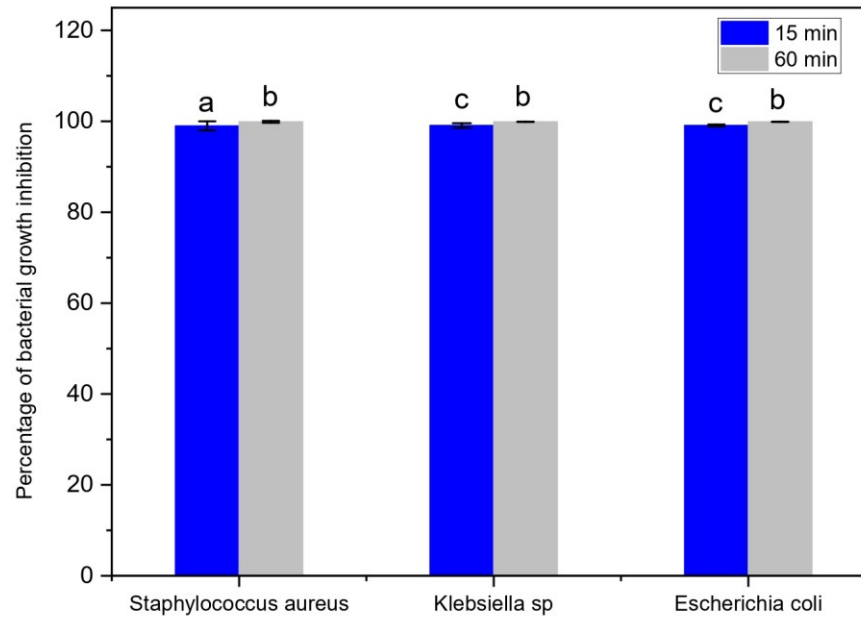


Figure 8. Bactericidal activity of TiO₂ film – PC105. The different letters indicate significantly different mean values according to the Tukey HSD test ($p < 0.05$; $n = 3$).

The fungicidal activity of the TiO₂ – PC105 film was evaluated by inhibiting the growth of fungi (*Rhizobium sp*, *Fusarium sp*, *Penicillium sp*) based on the number of colonies formed in Potato Dextrose Agar (PDA), comparing the contact time of the film with the inoculum for (15 min and 60 min). The percentage of fungi growth inhibition in the absence of TiO₂ films was normalized to 0% and the tests were performed in triplicate. In the assays with contact time of 15 min the efficiency (inhibition of fungicidal growth) was above ($97.5\% \pm 0.5$), and with time of 60 min the efficiency was ($99.0\% \pm 0.2$) for the 3 fungal lines, which can be found in the environment of the food industries [71, 72]. The results obtained showed high efficiency of the TiO₂ film on the three fungi evaluated, when excited with indoor light. The results are shown in figure 9.

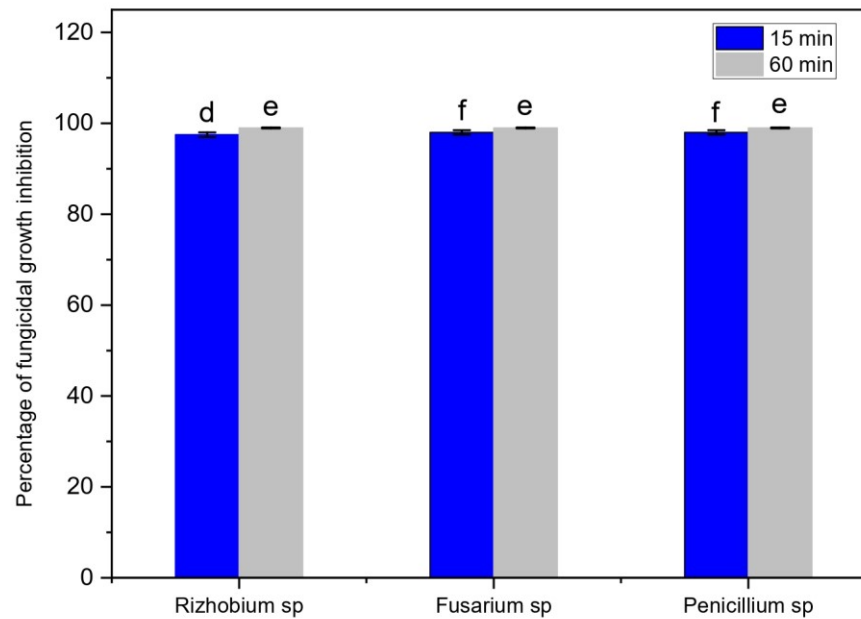


Figure 9. Fungicidal activity of TiO₂ film – PC105. The different letters indicate significantly different mean values according to the Tukey HSD test ($p < 0.05$; $n = 3$).

Existing studies in the literature evaluating the antimicrobial activity of TiO₂ films with light sources (UV-A, visible light, and dark), substrates (Glass, Stainless Steel, Ceramic Flooring, and Cementitious Composite), and pathogenic microorganisms (bacteria, fungi, and algae) are shown in table 4. However, this robust study with multiple pathogens (bacteria and fungi) on the cement surface (fibercement) is innovative and yielded excellent results.

Table 4. Subjects observed light source, substrate and microorganisms.

References	Light source	Substrate	Microorganisms
[73]	Visible light	Floor ceramic tiles	Escherichia coli, Staphylococcus aureus,
[74]	UV-A / Dark	Glass	Escherichia coli, Staphylococcus aureus
[75]	UV-A	Cementitious composite	Penicillium notatum, Aspergillus niger
[76]	UV-A / Dark	Glass	Escherichia coli, <i>Staphylococcus aureus</i> , Pseudomonas aeruginosa
[77]	UV-A	Glass	Escherichia coli, Bacteriophage T4
[20]	--	Stainless steel	Escherichia coli,

			Staphylococcus aureus,
[78]	UV-A	Stainless steel	Escherichia coli

3. Conclusions

The Doctor Blade deposition technique was successfully applied in the production of TiO₂ self-cleaning films on fiber cement surfaces. Both films exhibited a homogeneous and nanoparticulated morphology. The wettability tests showed that the surfaces with the films are superhydrophilic, even in the absence of UV-A irradiation. The antimicrobial results showed a high efficiency (inhibition of pathogen growth) of the TiO₂-PC105 film against the Gram-positive and Gram-negative strains of bacteria, and also against fungi. The results were promising and showed that the films can be applied on fiber cement surfaces as protection, avoiding contamination, especially in hospital environments and in the food industry.

4. Materials and Methods

4.1 Characterization of the raw material

The crystal structure and phases of TiO₂ were investigated using an X-ray diffractometer (XRD). XRD patterns were obtained using a Rigaku MiniFlex 600 diffractometer, using CuK α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), operating with a voltage of 40 kV and electrical current of 15 mA, in a range of 10 to 90° in 2 θ mode, with a scanning speed of 0.5 °/min. The Scherrer method [31, 32] was employed to estimate the average size of the crystallite, using the width of the half height of the peak of greater intensity (101), anatase phase of TiO₂. The percentages of anatase and rutile crystalline phases were estimated using the Spurr & Myers method [33]. The specific surface area (SEA) was measured from the adsorption/desorption of gaseous N₂, by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method [34]. The tests were conducted on a Microtrac MRB model equipment Belsorp Max. The samples were pretreated under gaseous N₂ flow for 24 h at 110 °C in order to remove adsorbed gases and water. In the tests, approximately 0.18 g of sample and liquid N₂ were used to maintain the temperature of 77 K during the analysis.

4.2 Production and deposition of TiO₂ films

All raw materials were used without further purification. 1.0 g of TiO₂ was added into a previously homogenized solution, containing 12.0 mL of ethyl alcohol (99.5%), 0.4 mL of glacial acetic acid (99.9%), and 0.4 mL of Tween 20, forming a homogeneous paste. Then, the paste was placed in an ultrasonic bath for 30 minutes, at room temperature (~25°C). Next, the paste was placed under constant magnetic stirring for 24 hours. TiO₂ films were deposited by the doctor blade method on fiber cement plates coated with commercial acrylic paint (5.0 × 5.0 × 1.0 cm), previously subjected to a cleaning process. After deposition, the films were calcined at 100 °C for 1 h.

4.3 Characterization of TiO₂ films

The structural analysis of the films was investigated using Raman vibrational spectra. The spectra were obtained using a Horiba brand LabRAM HR Revolution spectrometer equipped with an excitation laser at 532 nm and a diffraction network with 600 grooves mm⁻¹, with a scanning speed of 43 cm/s. The morphology of the films was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) using a TESCAN model Vega 3 scanning electron microscope equipped with a secondary electron detector. The images were obtained with 20 kV of acceleration voltage. The topography of the films was evaluated by atomic force microscopy (AFM) using a Shimadzu model SPM-9600 equipment, in contact mode, with a scan rate of 1.0 Hz, with the aid of an Olympuz OMCL-TR800PSA-1 model cantilever. The wettability of the films was evaluated from measurements of the contact angle, using the sessile drop method, before and after 30 min of UV-A irradiation. To perform the tests, we used an optical tensiometer from the brand Attension, Theta Lite model, coupled to a micro CCD camera, OneAttension.

4.4 Photocatalytic properties

The photocatalytic activity of the films was investigated through the methylene blue dye degradation tests, according to the technical standard ISO 10678 [47]. To carry out the tests, a glass cylinder of 3.4 cm diameter was fixed on the fiber cement plate (using silicon sealant). In this system, the plate-cylinder was added to the aqueous solution of methylene blue dye, with initial concentration of 2×10^{-5} mol/L, until reaching the height of 2.2 cm.

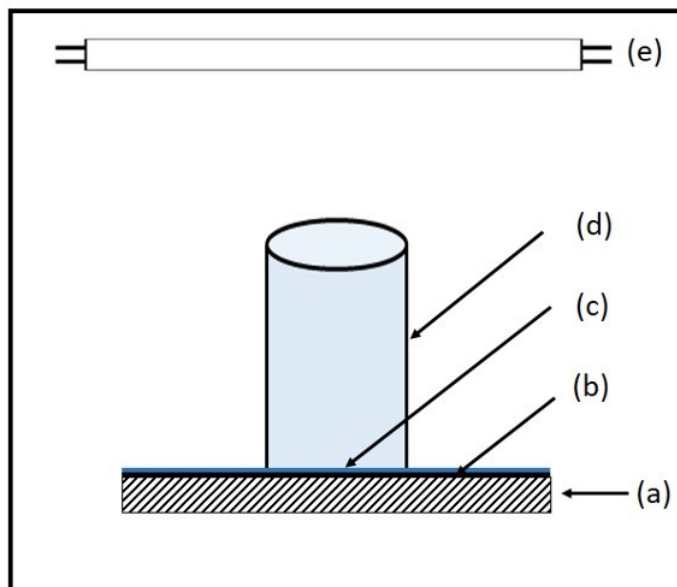


Figure 10. Illustration of the dye degradation test device with UV-A light, where: (a) fiber cement plate, (b) acrylic paint layer, (c) TiO₂ film, (d) cylinder with the dye solution, (e) UV-A light source.

The tests were performed using three Philips TL 8W lamps that emit UV-A radiation in the region between 300-390 nm, and maximum intensity at 365 nm, coupled to a support with height regulation. The height of the lamps was adjusted so that the radiated power was 1.0 mW/cm². The power measurements were performed using a spectrometer model USB2000+, from Ocean Optics, equipped with optical fiber and irradiance probe. Initially, the samples were subjected to 1 h of adsorption in the dark, and subsequently exposed to UV-A radiation for 3 h. Throughout the process, the suspensions were kept at constant temperature (~25°C), and manual agitation every 20 min. The variation in the concentration of methylene blue dye as a function of irradiation time was evaluated by measuring the absorbance of the solution at 664 nm every 20 min, with the aid of a Global Analyzer UV-VIS spectrophotometer model GTA-96S.

4.5 Antimicrobial tests

In order to evaluate the antimicrobial activity of TiO₂ films, strains of bacteria (*Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*) and fungi (*Rhizobium sp*, *Fusarium sp*, *Penicillium sp*) were used. TiO₂ - PC105 films showed better photonic efficiency results and total removal of methylene blue dye, compared to TiO₂ - P25, see Table 3. They were deposited by on previously cleaned fiber-cement surface using the doctor blade method, in an ultrasonic bath for 10 min at room temperature (~25°C) with 70% ethyl alcohol,

and then dried in an oven at 60°C for 1 h. The films have a thickness of 6×10^{-3} cm and an area of 18.0 cm².

For the preparation of the inoculum of the bacteria (initial count), the colonies of bacteria were collected and placed in 9 mL of sterile saline (0.9%). This procedure generated an inoculum of 1×10^6 CFU/ml, and this value was confirmed by the plating of 0.01 mL of the suspension in Nutrient Agar (NA) and subsequent counting of the colonies of bacteria after incubation of the plates for a period of 24 to 48 hours at a temperature of 37 °C. For the bactericidal tests, the glass slides with the TiO₂ film were initially exposed to UV-A radiation, with a power of 1 mW/cm², for 30 min, then they were placed in a 50 ml Falcon tube, then 45 ml of sterile saline water (0.1%) was added to this tube. 1 ml of the inoculum of the bacteria was added, stirring in the vortex for 1 min. After homogenization, the inoculum remained in contact with TiO₂ film for (15 min and 60 min), with indoor light source, and subsequently 1 ml of this sample was inoculated in a plate containing NA, then the plates were incubated at a temperature of 37° C for a period of 24 to 48 hours. After this period, the counting was performed.

For the preparation of the fungal inoculum (initial count), the fungal colonies were collected and placed in 9 mL of sterile saline (0.9%). This procedure generated an inoculum of 1×10^6 CFU/ml, and this value was confirmed by the plating of 0.01 mL of the suspension in Potato Dextrose Agar (PDA) and subsequent counting of the fungal colonies after incubation of the plates for a period of 7 to 10 days at a temperature of 28 °C. For the tests, initially the fiber-cement surface with the TiO₂ film were exposed to UV-A radiation, with a power of 1 mW/cm², for 30 min, then they were placed in a 50 ml Falcon tube and 45 ml of sterile saline water (0.1%) was added to this tube. 1 ml of the fungus inoculum was added, stirring in the vortex for 1 min. After homogenization, the inoculum remained in contact with TiO₂ film for (15 min and 60 min), with indoor light source, and subsequently 1 ml of this sample was inoculated in a plate containing PDA. The plates were then incubated at a temperature of 28° C for a period of 5 days. After this period, the counting was performed.

5. Acknowledgements

Institute of Physics (INFIS) multiuser lab supported by the grant “Pró-Equipamentos” from the Brazilian Agency CAPES.

6. References

1. Thomas, R.E.; Thomas, B.C.; Conly, J.; Lorenzetti, D. Cleaning and disinfecting surfaces in hospitals and long-term care facilities for reducing hospital- and facility-acquired bacterial and viral infections: a systematic review. *Journal of Hospital Infection*. **2022**, *122*, 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2021.12.017>
2. Rudhart, S.A.; Gunther, F.; Dapper, L.; Stuck, B.A.; Hoch, S. UV-C Light-Based Surface Disinfection: Analysis of Its Virucidal Efficacy Using a Bacteriophage Model. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. **2022**, *19*, 6, 3246. <https://doi.org/10.3390/ijerph19063246>
3. Margarucci, L.M.; Spica, V.R.; Protano, C.; Gianfranceschi, G.; Giuliano, M.; Di Onofrio, V.; Mucci, N.; Valeriani, F.; Vitali, M.; Romano, F. Potential antimicrobial effects of photocatalytic nanotechnologies in hospital setting. *Annali di Igiene: Medicina Preventiva e di Comunità*. **2019**, *31*, 5, 461-473. <https://doi.org/10.7416/ai.2019.2307>
4. Mitra, A.; Morfill, G.E.; Shimizu, T.; Steffes, B.; Isbary, G.; Schmidt, H.U.; Li, Y.F.; Zimmermann, J.L. Applications in plasma medicine: a SWOT approach. *Composite Interfaces*. **2012**, *19*, 3-4, 231-239. <http://dx.doi.org/10.1080/15685543.2012.700200>
5. Soltan, D.G.; Das Neves, P.; Olvera, A.; Savastano Junior, H.; Li, V.C. Introducing a curauá fiber reinforced cement-based composite with strain-hardening behavior. *Industrial Crops and Products*. **2017**, v. 103, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.016>
6. Baroud, M.; Dandache, I.; Araj, G.F.; Wakim, R.; Kanj, S.; Kanafani, Z.; Khairallah, M.; Sabra, A.; Shehab, M.; Dbaibo, G.; Matar, G.M. As underlying mechanisms of carbapenem resistance in extended-spectrum β -lactamase-producing *Klebsiella pneumoniae* and *Escherichia coli* isolates at a tertiary care centre in Lebanon: role of OXA-48 and NDM-1 carbapenemases. *International Journal of Antimicrobial Agents*. **2013**, *41*, 1, 75-79. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2012.08.010>
7. Ozturk, I.; Tunçel, A.; Ince, M.; Ocakoglu, K.; Hoşgör-limoncu, M.; Yurt, F. Antibacterial properties of subphthalocyanine and subphthalocyanine-TiO₂ nanoparticles on *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. **2018**, *22*, 12, 1099-1105. <https://doi.org/10.1142/S1088424618501122>
8. Jiang, X.; Lv, B.; Wang, Y.; Shen, Q.; Wang, X. Bactericidal mechanisms and effector targets of TiO₂ and Ag-TiO₂ against *Staphylococcus aureus*. *Journal of Medical Microbiology*. **2017**, *66*, 4, 440-446. <https://doi.org/10.1099/jmm.0.000457>
9. Lockhart, S.R.; Guarner, J. Emerging and reemerging fungal infections. *Seminars in Diagnostic Pathology*. **2019**, *36*, 3, 177-181. <https://doi.org/10.1053/j.semmp.2019.04.010>

10. Richardson, M.; Lass-flor, C. Changing epidemiology of systemic fungal infections. *Clinical Microbiology and Infectious*. **2008**, *14*, 5-24. <https://doi.org/10.1111/j.1469-0691.2008.01978.x>
11. Kirk, P. M.; Cannon, P.F.; Minter, D.W.; Stalpers, J.A. Ainsworth and Bisby's Dictionary of the Fungi Dictionary of the Fungi. 10 th ed. Wallingford, UK: CABI, **2008**. <https://doi.org/10.1079/9780851998268.0000>
12. Padmanabhan, N.T.; John, H. Titanium dioxide based self-cleaning smart surfaces: A short review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2020**, *8*, 5, 104211. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104211>
13. Fujishima, A.; Rao, T.N.; Tryk, D.A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. **2000**, *1*, 1, 1-21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)
14. Reza, K. M.; Kurny, A.; Gulshan, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Applied Water Science*. **2017**, *7*, 4, 1569-1578. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>
15. Colmenares, J.C.; Luque, R. Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. *Chem. Soc. Rev*. **2014**, *43*, 3, 765–778. <https://doi.org/10.1039/C3CS60262A>
16. Kotzias, D.; Binas, V.; Kiriakidis, G. Smart Surfaces: Heterogeneous Photo-Catalysis on TiO₂ Based Coatings for De-pollution Purposes in Indoor and Outdoor Environments. *Topics in Catalysis*. **2020**, *63*, 875–881. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01351-7>
17. Kumaravel V.; Nair, K. M.; Mathew, S.; Bartlett, J.; Kennedy, J. E.; Manning, H. G.; Whelan, B. J, Leyland, N. S.; Pillai, S. C. Antimicrobial TiO₂ nanocomposite coatings for surfaces, dental and orthopaedic implants. *Chemical Engineering Journal*. **2021**, 416, 129071. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129071>
18. Amézaga-Madrid, P.; Nevárez-Moorillón, G.V.; Orrantia-Borunda, E.; Miki-Yoshida, M. Photoinduced bactericidal activity against *Pseudomonas aeruginosa* by TiO₂ based thin films. *FEMS Microbiology Letters*. **2002**, *211*, 2, 183–188. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2002.tb11222.x>
19. Prakash, J.; Cho, J.; Mishra, Y. K. Photocatalytic TiO₂ nanomaterials as potential antimicrobial and antiviral agents: Scope against blocking the SARS-COV-2 spread. *Micro and Nano Engineering*. **2022**, *14*, 100100. <https://doi.org/10.1016/j.mne.2021.100100>
20. Chung, C.-J.; Lin, H.-I.; Tsou, H.-K.; Shi, Z.-Y.; He, J.-L. An antimicrobial TiO₂ coating for reducing hospital-acquired infection. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. **2008**, *85B*, 1, 220–224. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30939>

21. FU, G.; Vary, P. S.; Lin, C. T. Anatase TiO₂ Nanocomposites for Antimicrobial Coatings. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2005**, 109, 18, 8889-8898. <https://doi.org/10.1021/jp0502196>
22. Lukong, V.T.; Mouchou, R.T.; Enebe, G.C.; Ukoba, K.; Jen, T.C. Deposition and characterization of self-cleaning TiO₂ thin films for photovoltaic application. *Materials Today: Proceedings*. **2022**, 62, p. S63-S72. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.089>
23. Xi, R.; Wang, Y.; Wang, X.; Lv, J.; Li, X.; Li, T.; Zhang, X.; Du, X. Ultrafine nano-TiO₂ loaded on dendritic porous silica nanoparticles for robust transparent antifogging self-cleaning nanocoatings. *Ceramics International*. **2020**, 46, 15, 23651-23661. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.138>
24. Xi, B.; Verma, L.K.; Li, J.; Bhatia, C.S.; Danner, A.J.; Yang, H.; Zeng, H.C. TiO₂ Thin Films Prepared Via Adsorptive Self-Assembly for Self-Cleaning Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2012**, 4, 2, 1093– 1102. <https://doi.org/10.1021/am201721e>
25. Wu, H. Nanometer TiO₂ Film-Based Solar Thin Film Manufacturing Technology and Performance Research. *Advances in Materials Science and Engineering*. **2022**, p. 1-8. <https://doi.org/10.1155/2022/8328378>
26. Ducman, V.; Petrovic, V.; Skapin, S. D. Photo-catalytic efficiency of laboratory made and commercially available ceramic building products. *Ceramics International*. **2013**, 39, 3, 2981-2987. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.075>
27. Zhang, P.; Tian, J.; Xu, R.; Ma, G. Hydrophilicity, photocatalytic activity and stability of tetraethyl orthosilicate modified TiO₂ film on glazed ceramic surface. *Applied Surface Science*. **2013**, 266, 141-147. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.117>
28. Kim, M-S.; Liu, G.; Cho, H-K.; Kim, B-W. Application of a hybrid system comprising carbon-doped TiO₂ film and a ceramic media-packed biofilter for enhanced removal of gaseous styrene. *Journal of Hazardous Materials*. **2011**, 190, 1, 537-543. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.075>
29. Custódia, P.; Lied, E.B.; Da Silva, A.V.; Frare, L.M.; Bittencourt, P.R.S.; De Oliveira Basso, R.L.; De Oliveira Tavares, F.; Ferandin Honório, J.; Trevisan, A.P. TiO₂ coated fiber cement composites: Effect of the load of TiO₂ particles on photocatalytic degradation of H₂S. *Construction and Building Materials*. **2020**, 262, 120379. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120379>
30. Dantas, S.R.A.; Lima, F.J.N.; Romano, R.C.O.; Pileggi, R.; Loh, K. Evaluation of rheological properties of mortar with TiO₂ addition. *Ambiente Construído*. **2021**, 21, 4, 7-21. <http://dx.doi.org/10.1590/s1678-86212021000400556>

31. PATTERSON, A.L. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. *Journal of the American Chemical Society*. **1955**, 77, 7, 2030-2031. <https://doi.org/10.1021/ja01612a110>
32. Neto, W.P.F.; Silvério H.A.; Dantas, N.O.; Pasquini, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. *Industrial Crops and Products*. **2013**, 42, 480-488. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>
33. Spurr, R.A.; Myers, H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Analytical Chemistry*. **1957**, 29, 5, 760-762. <https://doi.org/10.1021/ac60125a006>
34. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. **1938**, 60, 2, 309-319, 1938. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
35. Folli, A.; Pochard, I.; Nonat, A.; Jakobsen, U.H.; Shepherd, A.M.; Macphee, D.E. Engineering Photocatalytic Cements: Understanding TiO₂ Surface Chemistry to Control and Modulate Photocatalytic Performances. *Journal of the American Ceramic Society*, **2010**, 93, 3360-3369. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03838.x>
36. Uddin, M.J.; Cesano, F.; Chowdhury, A.R.; Trad, T.; Cravanzola, S.; Martra, G.; Mino, L.; Zecchina, A.; Scarano, D. Surface Structure and Phase Composition of TiO₂ P25 Particles After Thermal Treatments and HF Etching. *Frontiers in Materials*. **2020**, 7, 192. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00192>
37. Challagulla, S., Tarafder, K., Ganesan, R.; ROY, S. Structure sensitive photocatalytic reduction of nitroarenes over TiO₂. *Scientific Reports*. **2017**, 7, 8783, 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08599-2>
38. Cho, H-W.; Liao, K-L.; Yang, J-A.; Wu, J-J. Revelation of rutile phase by Raman scattering for enhanced photoelectrochemical performance of hydrothermally-grown anatase TiO₂ film. *Applied Surface Science*. **2018**, 440, 125-132. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.139>
39. HARDCASTLE, F.D. Raman Spectroscopy of Titania (TiO₂) Nanotubular WaterSplitting Catalysts. *Journal of the Arkansas Academy of Science*. **2011**, 65, 1-7. <https://doi.org/10.54119/jaas.2011.6504>
40. Aguilar, T.; Navas, J.; De Los Santos, D.M.; Sánchez-Coronilla, A.; Fernández-Lorenzo, C.; Alcantara, R.; Gallardo, J.J.; Blanco, G.; Martín-Calleja, J. TiO₂ and pyrochlore Tm₂Ti₂O₇ based semiconductor as a photoelectrode for dye-sensitized solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **2015**, 48, 14, 1-10. <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/48/14/145102>

41. Tulli, F.; Morales, J.M.N.; Salas, E.E.; Vieyra, F.E.M.; Borsarelli, C.D. Photocatalytic Efficiency Tuning by the Surface Roughness of TiO₂ Coatings on Glass Prepared by the Doctor Blade Method. *Photochemistry and Photobiology*. **2021**, 97, 1, 22–31. <https://doi.org/10.1111/php.13320>
42. Sarker, S.; Nath, N.C.D.; Rahman, Md. M.; Lim, Sung-Su; Ahmad, A.J.S.; Choi, Won-Youl ; Lee, J. J. TiO₂ Paste Formulation for Crack-Free Mesoporous Nanocrystalline Film of Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2012**, 12, 7, 5361-5366. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6398>
43. Chen, Y.; Dionysiou, D.D. Bimodal mesoporous TiO₂-P25 composite thick films with high photocatalytic activity and improved structural integrity. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2008**, 80, 1, 147-155. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.11.010>
44. Patrocínio, A.O. T.; Paula, L.F.; Paniago, R.M., Freitag, J.; Bahnemann, D.W. Layer-by-Layer TiO₂/WO₃ Thin Films As Efficient Photocatalytic Self-Cleaning Surfaces. *ACS Applied Materials Interfaces*. **2014**, 6, 19, 16859–16866. <https://doi.org/10.1021/am504269a>
45. Kuroiwa, A.; Nomura, Y.; Ochiai, T.; Sudo, T.; Nomoto, R.; Hayakawa, T.; Kanzaki, H.; Nakamura, Y.; Hanada, N. Antibacterial, Hydrophilic Effect and Mechanical Properties of Orthodontic Resin Coated with UV-Responsive Photocatalyst. *Materials*. **2018**, 11, 6, 889. <https://doi.org/10.3390/ma11060889>
46. Borrás, A.; López, C.; Rico, V.; Gracia, F.; González-Elipe, A.R.; Richter, E.; Battiston, G.; Gerbasi, R.; McSporran, N.; Sauthier, G.; György, E.; Figueras, A. Effect of Visible and UV Illumination on the Water Contact Angle of TiO₂ Thin Films with Incorporated Nitrogen. *J. Phys. Chem. C*. **2007**, 111, 4, 1801-1808. <https://doi.org/10.1021/jp065392w>
47. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. *ISO 10678:2010: fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics): determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue*. Geneve, **2010**. <https://www.iso.org/standard/46019.html>
48. Balushi, K.S.A.A.; Devi, G.; Hudaifi, A.S.A.; Garibi, A.S.R.K.A. Development of chitosan-TiO₂ thin film and its application for methylene blue dye degradation. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. **2021**, 1, 1-15. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1948540>
49. Dulian, P.; Nachit, W.; Jaglarz, J.; Zięba, P.; Kanak, J.; Żukowski, W. Photocatalytic methylene blue degradation on multilayer transparent TiO₂ coatings. *Optical Materials*, **2019**, 90, 264-272. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.02.041>

50. Wu, Y.H.; Wu, T.; Lin, Y.W. Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue on cadmium sulfide-sensitized titanium dioxide film. *Materials Research Bulletin*. **2019**, 118, 110500. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110500>
51. Lin, Y.; Qian, Q.; Chen, Z.; Dinh Tuan, P.; Feng, D. Fabrication of high specific surface area TiO₂ nanopowders by anodization of porous titanium. *Electrochemistry Communications*. **2022**, 136, 107234. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107234>
52. Supphasirongjaroen, P.; Prasertdam, P.; Panpranot, J.; Na-Ranong, D.; Mekasuwandumrong, O. Effect of quenching medium on photocatalytic activity of nano-TiO₂ prepared by solvothermal method. *Chemical Engineering Journal*. **2008**, 138, 1-3, 622-627. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.09.035>
53. Liao, D.L.; Liao, B.Q. Shape, size and photocatalytic activity control of TiO₂ nanoparticles with surfactants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2007**, 187, 2, 363-369. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.11.003>
54. Hou, H., Shang, M., Wang, L.; Li, W.; Tang, B.; Yang, W. Efficient Photocatalytic Activities of TiO₂ Hollow Fibers with Mixed Phases and Mesoporous Walls. *Scientific Reports*. **2015**, 5, 1, 1-9. <https://doi.org/10.1038/srep15228>
55. Zhang, S.; Yang, D.; Jing, D.; Liu, H.; Liu, L.; Jia, Y.; Gao, M.; Guo, L.; Huo, Z. Enhanced photodynamic therapy of mixed phase TiO₂(B)/anatase nanofibers for killing of HeLa cells. *Nano Research*. **2014**, 7, 11, p-1659–1669. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0526-8>
56. Huang, D.; Liu, H.; Bian, J.; Li, T.; Huang, B.; Niu, Q. High Specific Surface Area TiO₂ Nanospheres for Hydrogen Production and Photocatalytic Activity. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2020**, 20, 5, 3217–3224. <https://doi:10.1166/jnn.2020.17380>
57. LI, D.; ZHANG, W. Influence of PECVD-TiO₂ film morphology and topography on the spectroscopic ellipsometry data fitting process. *Modern Physics Letters B*. **2020**, 34, 22, 2050228. <https://doi.10.1142/S0217984920502280>
58. Maeng, W.Y.; Yoon, J. H.; Kim, D.J. Effect of process conditions (withdrawal rate and coating repetition) on morphological characteristics of sol-gel TiO₂ film during dip coating. *Journal Of Coatings Technology and Research*. **2020**, 17, 5, 1171-1193. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00337-0>
59. Lan, Xiao-Hua; Yang, Shu-Qin; Zou, Yu; Wang, Zhi-Na; Huang, Ning-Kang. Effects of Different Dispersion Methods on the Microscopical Morphology of TiO₂ Film. *Chinese Physics Letters*. **2007**, 24, 12, 3567-3569. <http://dx.doi.org/10.1088/0256-307X/24/12/075>

60. Meek, S.J.; Pitman, C.L.; Miller, A.J.M. Deducing Reaction Mechanism: A Guide for Students, Researchers, and Instructors. *Journal of Chemical Education*. **2016**, 93, 2, 275-286. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00160>
61. Gaya, U.I. Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids. *Springer Netherlands*. **2014**. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0>.
62. Bogdan, J.; Zarzyńska, J.; Pławińska-Czarnak, J. Comparison of Infectious Agents Susceptibility to Photocatalytic Effects of Nanosized Titanium and Zinc Oxides: A Practical Approach. *Nanoscale Res Lett*. **2015**, 10, 309, 1-15. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1023-z>
63. Kim, B.; Kim, D.; Cho, D.; Cho, S. Bactericidal effect of TiO₂ photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria. *Chemosphere*. **2003**, 52, 1, 277-281. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00051-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00051-1)
64. Jacoby, W. A.; Maness, P.C.; Wolfrum, E.J.; Blake, D.M.; Fennell, J.A. Mineralization of bacterial cell mass on a photocatalytic surface in air. *Environ. Sci. Technol*. **1998**, 32, 17, 2650-2653. <https://doi.org/10.1021/es980036f>
65. Sunada, K.; Kikuchi, Y.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts. *Environ. Sci. Technol*. **1998**, 32, 5, 726-728. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es970860o>
66. Liu, J-W.; Chang, H-H. Bactericidal Effects and Mechanisms of Visible Light-Responsive Titanium Dioxide Photocatalysts on Pathogenic Bacteria. *Archivum Immunologiae et Therapiae Experimentalis*. **2012**, 60, 4, 267-275. <https://doi.org/10.1007/s00005-012-0178-x>
67. Yu, J. C.; Ho, W.; Yu, J.; Yip, H.; Wong, P.K.; Zhao, J. Efficient Visible-Light-Induced Photocatalytic Disinfection on Sulfur-Doped Nanocrystalline Titania. *Environmental Science & Technology*. **2005**, 39, 4, 1175-1179. <https://doi.org/10.1021/es035374h>
68. Eezzeldin, H.M.; Badi, S.; Youssef, B.A. The Antibiotic Resistance and Multidrug Resistance Pattern of Uropathogenic Escherichia coli at Soba University Hospital: A Descriptive Retrospective Survey. *Sudan Journal of Medical Sciences*. **2022**, 17, 56-69. <https://doi.org/10.18502/sjms.v17i1.10685>
69. Taba, A.; Laupland, K.B. Update on Staphylococcus aureus bacteraemia. *Current Opinion in Critical Care*. **2022**, 28, 5, 495-504. <https://doi.org/10.1097/MCC.0000000000000974>
70. Meyer, G.; Picoli, S.U. Fenótipos de betalactamases em Klebsiella pneumoniae de hospital de emergência de Porto Alegre. *Bras Patol Med Lab*. **2011**, 47, 1, 24-31. <https://doi.org/10.1590/S1676-24442011000100003>

71. Podgórska-Kryszczuk, I.; Solarska, E.; Kordowska-Wiater, M. Reduction of the Fusarium Mycotoxins: Deoxynivalenol, Nivalenol and Zearalenone by Selected Non-Conventional Yeast Strains in Wheat Grains and Bread. *Molecules*. **2022**, *27*, 5, 1578. <https://doi.org/10.3390/molecules27051578>
72. Long, H.; Pu, L.; Xu, W.; Nan, M.; Oyom, W.; Prusky, D.; Bi, Y.; Xue, H. Inactivation of *Penicillium expansum* spores in apple juice by contact glow discharge electrolysis and its related mechanism. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. **2022**, *80*, 103100. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2022.103100>
73. Golshan, V., Mirjalili, F. & Fakharpour, M. Self-Cleaning Surfaces with Superhydrophobicity of Ag-TiO₂ Nanofilms on the Floor Ceramic Tiles. *Glass Phys Chem*. **2022**, *48*, 35–42. <https://doi.org/10.1134/S1087659622010059>
74. Kisand, V.; Visnapuu, M.; Rosenberg, M.; Danilian, D.; Vlassov, S.; Kook, M.; Lange, S.; Pärna, R.; Ivask, A. Antimicrobial Activity of Commercial Photocatalytic SaniTise™ Window Glass. *Catalysts*. **2022**, *12*, 2, 1-13. <https://doi.org/10.3390/catal12020197>
75. Hegyi, A.; Grebenisan, E.; Lazarescu, A.-V.; Stoian, V.; Szilagyi, H. Influence of TiO₂ Nanoparticles on the Resistance of Cementitious Composite Materials to the Action of Fungal Species, *Materials*. **2021**, *14*, 16, 1-18. <https://doi.org/10.3390/ma14164442>
76. Foster, H.A.; Sheel, D.W.; Sheel, P.; Evans, P.; Varghese, S.; Rutschke, N.; Yates, H.M. Antimicrobial activity of titania/silver and titania/copper films prepared by CVD. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2010**, *216*, 2-3, 283-289. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.09.017>
77. Ditta, I.B.; Steele, A.; Liptrot, C.; Tobin, J.; Tyler, H.; Yates, H. M.; Sheel, D. W.; Foster, H. A. Photocatalytic antimicrobial activity of thin surface films of TiO₂, CuO and TiO₂/CuO dual layers on *Escherichia coli* and bacteriophage T4. *Appl Microbiol Biotechnol*. **2008**, *79*, 127–133. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1411-8>
78. Evans, P.; Sheel, D. W. Photoactive and antibacterial TiO₂ thin films on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. **2007**, *201*, 22-23, 9319-9324. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.013>