



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

**Utilização do TiO₂-Diatomito em processos de fotodesinfecção em águas
contaminadas por bactérias**

PALOMA OTSUKA KOTANI

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

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

**São Paulo
2023**

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

**Utilização do TiO₂-Diatomito em processos de fotodesinfecção em águas
contaminadas por bactérias**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

PALOMA OTSUKA KOTANI

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

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

**São Paulo
2023**

Fonte de Financiamento: CNPq n° 131260/2021-0.

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

Como citar:

OTSUKA KOTANI, P. **Utilização do TiO₂-Diatomito em processos de fotodesinfecção em águas contaminadas por bactérias**. 2023. 98 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

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

OTSUKA KOTANI, PALOMA

Utilização do TiO₂-Diatomito em processos de
fotodesinfecção em águas contaminadas por bactérias / PALOMA
OTSUKA KOTANI; orientadora Nilce Ortiz. -- São Paulo, 2023.
98 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2023.

1. Desinfecção solar. 2. Dióxido de titânio. 3. Escherichia
coli. 4. Diatomito. I. Ortiz, Nilce, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a todos que fizeram parte da minha jornada até aqui.

Aos colegas e amigos da Faculdades Oswaldo Cruz e do Cursinho Popular do Capão.

As orientadoras e amigos do Instituto Butantan e do Instituto de Química da USP.

Aos meus pais e irmão pelo apoio financeiro. Ao Diego e Luke pela companhia, apoio emocional, paciência e ajuda tecnológica.

As minhas amigas de laboratório: Izabela por toda preocupação, paciência e apoio; Laura por toda dedicação e companhia; e Daphne pela companhia, apoio, paciência, preocupação, conversas e todos os anos de amizade.

À Dra. Regina pelo laboratório e materiais, mas principalmente por todos os ensinamentos, companhia, apoio e paciência. Muito obrigada por tudo que pôde proporcionar, toda atenção e preocupação foram fundamentais durante o desenvolvimento e conclusão do trabalho.

À minha orientadora Dra. Nilce, por toda atenção, compreensão, ensinamentos e apoio desde o momento que entrei no IPEN.

Ao CNPq pela bolsa de pesquisa processo n° 131260/2021-0.

*“Diversidade cria harmonia,
harmonia cria beleza,
equilíbrio, recompensa e paz
na natureza e sociedade,
na agricultura e cultura,
na ciência e na política.”*

Vandana Shiva

RESUMO

KOTANI, Paloma. O. Utilização do TiO₂-Diatomito em processos de fotodesinfecção em águas contaminadas por bactérias. 2023. 98 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP.

A água é essencial para a existência da vida, e um direito fundamental para o ser humano. Porém, sua qualidade e disponibilidade são reduzidas por atividades humanas no meio ambiente. Atualmente ainda existem muitos territórios sem saneamento básico ou com instalações para fornecimento de água precárias que favorecem o contato da população com águas contaminadas por microrganismos, como a bactéria *Escherichia coli* (*E. coli*), acarretando uma série de doenças e problemas de saúde pública. O fornecimento de água de qualidade para a população é um dos principais objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU), sendo o Brasil um dos signatários. Devido à preocupação com a saúde pública e saneamento básico, torna-se necessário o estudo e desenvolvimento de tecnologias econômicas e ecologicamente viáveis para a desinfecção de corpos d'água contaminados, como os processos oxidativos avançados (POA). O estudo teve como objetivo a avaliação do material fotocatalisador dióxido de titânio (TiO₂) sintetizado com o biotemplate diatomito (Dt) em processos de fotodesinfecção solar em amostras com *E. coli* e de água de lavagem de máquinas de lavar roupa doméstica. Após a síntese do TiO₂-Dt preparado com 0,05 g de Dt, foi realizada a análise da estrutura cristalina por Difractometria de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), análise térmica (TGA), análise de área superficial por BET, e determinação do potencial zeta. Os experimentos de fotodesinfecção foram realizados em uma câmara solar sob condições controladas, empregando lâmpadas solares incandescente e LED, e foram realizados experimentos na área externa do laboratório, com exposição à radiação do Sol. Todas as coletas das amostras foram realizadas alterando-se o tempo de exposição à radiação, de 60 a 180 minutos. O material sintetizado apresentou estrutura cristalina correspondente ao TiO₂ na forma anatase e manteve a microestrutura característica do diatomito, com elevada área superficial

(217 m.g⁻¹) e carga negativa predominante nas partículas. Os ensaios com inóculo da bactéria *E. coli* apresentaram inativação bacteriana no processo de fotodesinfecção após 60 minutos de radiação, em amostras contendo 0,5 g/L de TiO₂-Dt. Os ensaios realizados com amostras de água de lavagem apresentaram desinfecção no primeiro tempo de coleta, após 30 minutos sem exposição à radiação, com porcentagem de inativação bacteriana acima de 90%. Após a otimização dos parâmetros de processo, diminuindo-se o tempo de coleta e sem a agitação prévia no escuro, foi possível verificar a fotodesinfecção de amostras com água de lavagem contendo 0,05 g de TiO₂-Dt, com porcentagem de inativação acima de 96%. Os resultados obtidos no estudo cinético apresentaram uma regressão curvilínea com a presença de uma cauda ou ombro, indicando maior correspondência com o modelo de Hom. Os experimentos realizados sem luz, sob as mesmas condições e parâmetros, apresentaram crescimento bacteriano em todo tempo, confirmando o processo de fotodesinfecção e evidenciando a importância da presença da radiação solar no processo. Estes resultados permitiram também a verificação da baixa toxidez do material TiO₂-Dt, confirmando tratar-se de um processo com geração de radicais livres desinfetantes. O estudo apresentou resultados promissores para o desenvolvimento acessível e eficiente de fotoesterilização de águas contaminadas por microrganismos, empregando a energia solar, abundante em todo território nacional.

Palavras chaves: desinfecção solar; *Escherichia coli*; dióxido de titânio; diatomito.

ABSTRACT

KOTANI, Paloma. O. Utilização do TiO₂-Diatomito em processos de fotodesinfecção em águas contaminadas por bactérias. 2023. 98 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP.

Water is essential for the existence of life, and a fundamental right for human beings. However, its quality and availability are reduced by human activities in the environment. Currently, there are still many territories without basic sanitation or with inadequate facilities for water supply, which contributes for the population's contact with contaminated water with microorganisms such as *Escherichia coli* (*E. coli*) bacteria, leading to a series of diseases and public health problems. The water supply for the population is one of the main Sustainable Development Goals (SDGs) of the United Nations Fund (ONU), with Brazil being one of the signatories. Due to the concern with public health and basic sanitation, it is necessary to study and develop economically and environmentally viable technologies for the disinfection of contaminated water, such as Advanced Oxidative Processes (AOPs). The study aimed to evaluate the photocatalyst material titanium dioxide (TiO₂) synthesized with the diatomite biotemplate (Dt) in solar photo disinfection processes in samples with *E. coli* and domestic washing machine wastewater. After the synthesis of TiO₂-Dt prepared with 0.05 g of Dt, the analysis of the crystalline structure was carried out by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), thermal analysis (TGA), surface area analysis (BET) and determination of zeta potential. The photo disinfection experiments were carried out in a solar chamber under controlled conditions, using incandescent and LED solar lamps, and experiments were carried out in the laboratory external area, with exposure to sunlight radiation. All experiments were performed by changing the exposure time to radiation, ranging from 60 to 180 minutes. The synthesized material presented a crystalline structure corresponding to TiO₂ in the anatase form, maintained the characteristic microstructure of diatomite, with high surface area (217 m.g⁻¹) and negative charge predominant on particles. The experiments with inoculation of the *E. coli* bacteria

showed efficiency in the photo disinfection process after 60 minutes of radiation in samples containing 0.05 g of TiO₂-Dt. The experiments carried out with grey water samples showed bacterial inactivation for the first time after 30 minutes without exposure to radiation, with a bacterial inactivation percentage above 90%. After optimizing the process parameters, reducing the collection time and without prior agitation in the dark, it was possible to verify the photo disinfection of washing water samples containing 0.5 g/L of TiO₂-Dt, with a bacterial inactivation percentage above 96%. The results obtained in the kinetic study presented a curved regression with the presence of a tail or shoulder, indicating a better fit with the Hom model. The experiments carried out without light, under the same conditions and parameters, showed bacterial growth throughout the process time, confirming the photo disinfection process and highlighting the importance of the presence of solar radiation in the process. These results also verified the low toxicity of the TiO₂-Dt material, ensuring that it is a process with the generation of disinfectant free radicals. The study presented promising results for the accessible and efficient development of photo-sterilization of water contaminated by microorganisms, using solar energy, which is abundant throughout the national territory.

Keywords: solar disinfection; *Escherichia coli*; titanium dioxide; diatomite.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
Bco	Branco - controle
BET	Brunauer-Teller-Emmet
CEBIO	Centro de Biotecnologia
CEQMA	Centro de Química e Meio Ambiente
CO ₂	Dióxido de carbono
CNODS	Comissão Nacional para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
cP	centiPoise
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DO	Densidade Óptica
DRX	Difratometria de raios-X
Dt	Diatomito
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
eV	Elétron volt
g	Gramma
h ⁺	Lacuna fotogerada
H ⁺	Cátion hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
hv	Energia de ativação
IDE	Ambiente de Desenvolvimento Integrado
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
IPCC	Painel de Mudanças Climáticas
IQ-USP	Instituto de Química da USP
KJ/m ²	Quilojoule por metro quadrado
kV	Kilo volt
LB	Luria-Bertani
lm/m ²	Lúmens por metro quadrado
mA	Miliampère

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	Miligrama
mL	Mililitro
NaCl	Cloreto de sódio
nm	Nanômetro
O ₃	Ozônio
*OH	Hidroxila
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OMS	Organização Mundial de Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
OTC	Oxitetraciclina
POA	Processos Oxidativos Avançados
ROS	Espécies de Oxigênio Reativas
RNA	Ácido Ribonucleico
rpm	Rotações por minuto
SiO ₂	Dióxido de Silício
SIWI	Instituto Internacional de Águas de Estocolmo
TGA/DTG	Análise termogravimétrica
TiO ₂	Dióxido de Titânio
TiO ₂ -Dt	Dióxido de Titânio micronizado com Diatomito
UFC	Unidade Formadora de Colônia
µL	Microlitro
UNICEF	Fundo das Nações Unidas para a Infância
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta visível
>	Maior
<	Menor
θ	Theta

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Os 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030.....	18
Figura 2. Esquema da estrutura celular da bactéria <i>Escherichia coli</i>	24
Figura 3. Representação das estruturas da parede celular de bactérias Gram-positivas (a) e Gram-negativas (b).....	25
Figura 4. Curva do crescimento bacteriano.....	27
Figura 5. Mecanismo de fotoativação do semicondutor TiO ₂ e suas respectivas reações de oxidação e redução.....	31
Figura 6. Representação das estruturas cristalinas do TiO ₂ : anatase (A); rutilo (B) e Bruquita (C).....	32
Figura 7. Micrografia do diatomito puro pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	34
Figura 8. Modelos cinéticos de desinfecção: (a) Chick-Watson, (b) Delayed Chick-Watson, (c) Hom, e (d) Modified Hom.....	37
Figura 9. Etapas do processo de síntese do TiO ₂ -Dt.....	44
Figura 10. Etapas do processo de preparo do inóculo da bactéria <i>E. coli</i>	47
Figura 11. Etapas do processo de fotodesinfecção.....	48
Figura 12. Ensaio de fotodesinfecção realizado na área externa do CEBIO-IPEN.....	52
Figura 13. Material TiO ₂ -Dt sintetizado com 0,05 g de Dt após o período de secagem (a), moagem (b), e estoque (c).....	56
Figura 14. Difratoograma de raios X das amostras de TiO ₂ -Dt.....	56
Figura 15. Ficha cristalográfica do TiO ₂ na fase (a) anatase (JCPDS 21-1272), (b) rutilo (JCPDS 21-1276), e (c) bruquita (JCPDS 29-1360).....	57
Figura 16. Microscopia Eletrônica de Varredura do TiO ₂ -Dt sintetizado com 0.05 g de Dt.....	58
Figura 17. Gráfico da análise termogravimétrica do material TiO ₂ -Dt preparado com 0.05 g de Dt.....	59
Figura 18. Gráfico da análise do potencial zeta da amostra TiO ₂ -Dt apresentando os registros R1 (vermelho), R2 (verde) e R3 (azul), com respectivos potenciais em mV.....	60
Figura 19. Fotos das placas de Petri referentes aos ensaios 1e, 2e, 3e, e 4e, coletadas no tempo 0 (30 min no escuro).....	61
Figura 20. Fotos das placas de Petri referentes aos ensaios 1e, 2e, 3e, e 4e, coletadas no tempo 30 (30 min na luz).....	62
Figura 21. Fotos das placas de Petri referentes aos ensaios 1e, 2e, 3e, e 4e, coletadas no tempo 60 (60 min na luz).....	63

Figura 22. Fotos das placas de Petri referentes aos ensaios 1e, 2e, 3e, e 4e, coletadas no tempo 90 (90 min na luz).	63
Figura 23. Fotos das placas de Petri referentes aos ensaios 1e, 2e, 3e, e 4e coletadas no tempo 120 (120 min na luz).	64
Figura 24. Gráfico representando o número de colônias (N) dos ensaios 10al (Bco em preto e Dt em azul) e 11al (Bco em vermelho e Dt em verde) em cada tempo 0, 30, 60 e 90 minutos sob irradiação.	65
Figura 25. Gráfico representando o número de colônias (N) dos ensaios 10al - Dt (em vermelho) e 11al - Dt (em azul), ambos com TiO ₂ -Dt, e respectivas barras de erro (5%).	66
Figura 26. Gráfico cinético da equação Chick-Watson (A) e Hom (B) do ensaio 22al, com os respectivos valores do coeficiente angular (Kc ⁿ e m).	68
Figura 27. Gráfico de Log(C/C ₀) por tempo do ensaio 22al, com respectivas barras de erro (5%) para cada valor e linha de tendência.....	68
Figura 28. Gráfico cinético da equação Chick-Watson (A) e Hom (B) do ensaio 23al, com os respectivos valores do coeficiente angular (Kc ⁿ e m).....	69
Figura 29. Gráfico de Log(C/C ₀) por tempo do ensaio 23al, com respectivas barras de erro (5%) para cada valor e linha de tendência.....	70
Figura 30. Gráfico cinético da equação Chick-Watson (A) e Hom (B) do ensaio 23al, com os respectivos valores do coeficiente angular (Kc ⁿ e m).	71
Figura 31. Gráfico de Log(C/C ₀) por tempo do ensaio 24al, com respectivas barras de erro (5%) para cada valor e linha de tendência.....	72
Figura 32. Gráfico cinético da equação Chick-Watson (A) e Hom (B) do ensaio 1al ⁺ com os respectivos valores do coeficiente angular (Kc ⁿ e m).	73
Figura 33. Gráfico de Log(C/C ₀) por tempo do ensaio 1al ⁺ , com respectivas barras de erro (5%) para cada valor e linha de tendência.....	74
Figura 34. Gráfico cinético da equação Chick-Watson (A) e Hom (B) do ensaio 2al ⁺ com os respectivos valores do coeficiente angular (Kc ⁿ e m).	75
Figura 35. Gráfico de Log(C/C ₀) por tempo do ensaio 2al ⁺ , com respectivas barras de erro (5%) para cada valor e linha de tendência.....	76
Figura 36. Gráfico cinético da equação Chick-Watson (A) e Hom (B) do ensaio 3al ⁺ com os respectivos valores do coeficiente angular (Kc ⁿ e m).	77
Figura 37. Gráfico de Log(C/C ₀) por tempo do ensaio 3al ⁺ , com respectivas barras de erro (5%) para cada valor e linha de tendência.....	77
Figura 38. Gráfico de Log(C/C ₀) por tempo dos ensaios 22al (preto), 24al (vermelho), 2al ⁺ (azul) e 3al ⁺ (verde), com respectivas barras de erro (5%), linha de tendência, e valor do parâmetro m de cada ensaio.	79
Figura 39. Gráfico de Log(C/C ₀) por tempo dos ensaios 23al (preto) e 1al ⁺ (vermelho), com respectivas barras de erro (5%), linha de tendência, e valor do parâmetro m de cada ensaio.....	80

Figura 40. Relação entre a constante cinética de primeira-ordem (K) em diferentes concentrações do catalisador (MCNT-TiO ₂), comparando experimentos na luz e escuro.	81
Figura 41. Processo de fotodesinfecção em amostras de água de enxágue com TiO ₂ -Dt, exemplificando diferentes mecanismos de morte celular em bactérias gram-positivas (I) e gram-negativas (II).	82
Figura 42. Ensaio 3al comparando experimento no escuro (3al ⁻) e na luz (3al ⁺), em cada coleta no tempo (t) em minutos.	83
Figura 43. Fotos do crescimento bacteriano em placas de Petri do ensaio 1al ⁻ (I) no escuro, em cada coleta no tempo (t) em minutos.	84
Figura 44. Fotos do crescimento bacteriano em placas de Petri do ensaio 1al ⁻ (II) no escuro, em cada coleta no tempo (t) em minutos.	85

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Alguns estudos publicados desde 1993 até 2018 utilizando processo de fotodesinfecção.	36
Tabela 2. Descrição das condições das amostras obtidas e parâmetros dos ensaios realizados com E. coli.	49
Tabela 3. Descrição das amostras e parâmetros dos ensaios realizados com água de lavagem.....	50
Tabela 4. Parâmetros de temperatura (°C) e radiação (lm/m ²) dos ensaios 10al, 11al, 22al, 23al e 24al.	51
Tabela 5. Parâmetros meteorológicos (temperatura, umidade e radiação) dos experimentos 1al ⁺ , 2al ⁺ e 3al ⁺ , realizados na área externa.	51
Tabela 6. Parâmetros do processo referente ao ensaio 1al ⁻ (sem radiação).....	53
Tabela 7. Resumo dos experimentos realizados com as respectivas nomenclaturas.	55
Tabela 8. Número de colônias (N) em cada tempo de coleta por ensaio e a respectiva porcentagem de remoção por ensaio.	65
Tabela 9. Número de colônias (N) em cada tempo de coleta por ensaio e a respectiva porcentagem de remoção por ensaio.	67
Tabela 10. Concentração de microrganismos (C) em cada tempo (t) do ensaio 22al e os respectivos valores de C/C ₀	67
Tabela 11. Concentração de microrganismos (C) em cada tempo (t) do ensaio 23al e os respectivos valores de C/C ₀	69
Tabela 12. Concentração de microrganismos (C) em cada tempo (t) do ensaio 24al e os respectivos valores de C/C ₀	70
Tabela 13. Resumo dos resultados de fotodesinfecção obtidos nos ensaios 22al, 23al e 24al.....	72
Tabela 14. Número de colônias (N) e concentração de microrganismos (C) em cada tempo (t) do ensaio 1al ⁺ e os respectivos valores de C/C ₀	73
Tabela 15. Número de colônias (N) e concentração de microrganismos (C) em cada tempo (t) do ensaio 2al ⁺ e os respectivos valores de C/C ₀	74
Tabela 16. Número de colônias (N) e concentração de microrganismos (C) em cada tempo (t) do ensaio 3al ⁺ e os respectivos valores de C/C ₀	76
Tabela 17. Resumo dos resultados de fotodesinfecção obtidos nos ensaios 1al ⁺ , 2al ⁺ e 3al ⁺	78
Tabela 18. Constante cinética de primeira-ordem (K) dos ensaios 22b, 23b, 24b, 1c, 2c e 3c.....	81

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	Águas Contaminadas Por Microrganismos	22
3.2	Estrutura e Crescimento De Bactérias	23
3.2.1	<i>Escherichia coli</i>	28
3.2.2	Bactérias em água de lavagem	29
3.3	Processos Oxidativos Avançados – “POAs”	30
3.3.1	Fotocatalisador TiO₂	32
3.3.2	Diatomito como biotemplate	33
3.4	Fotodesinfecção	35
3.5	Modelos Cinéticos para Fotodesinfecção	37
3.5.1	Modelo Chick	38
3.5.2	Modelo Chick-Watson	39
3.5.3	Modelo delayed Chick-Watson	40
3.5.4	Modelo Hom e modified Hom	40
3.6	Mecanismos de Fotodesinfecção	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	Materiais e Equipamentos	43
4.1.1	Centro de Química e Meio Ambiente (CEQMA)	43
4.1.2	Centro de Biotecnologia (CEBIO)	43
4.2	Síntese do TiO₂-Dt	44
4.3	Caracterização do Material TiO₂-Dt	44
4.3.1	Difratometria de raios X (DRX)	44
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45

4.3.3	Análise termogravimétrica (TGA/DTG).....	45
4.3.4	Análise granulométrica por Brunauer-Teller-Emmett (BET).....	45
4.3.5	Determinação do Potencial zeta (ζ).....	46
4.4	Parâmetros dos Ensaios de Fotodesinfecção.....	46
4.4.1	Avaliação da bactéria <i>E. coli</i>	46
4.4.2	Amostras de água de lavagem.....	49
4.5	Análise de dados e cálculos de contagem bacteriana.....	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Síntese do TiO₂-Dt.....	55
5.1.2	Análise da estrutura cristalina do TiO ₂ -Dt	56
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
5.1.4	Análise termogravimétrica (TGA/DTG).....	58
5.1.5	Análise granulométrica por Brunauer-Teller-Emmett (BET).....	59
5.1.6	Potencial zeta (ζ).....	60
5.2	Fotodesinfecção de Amostras com <i>E. coli</i>	60
5.3	Fotodesinfecção de Amostras de Água de Lavagem	64
5.3.1	Cinética de fotodesinfecção	66
6	CONCLUSÕES	86
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

1 INTRODUÇÃO

A água é a substância essencial para a vida, e a garantia de sua qualidade e disponibilidade para ingestão (potabilidade) e contato físico (balneabilidade) é fundamental para evitar contato com microrganismos patogênicos, causadores de doenças (VALENTE et al., 2008). A presença de microrganismos em recursos hídricos tem sido o fator principal na propagação de doenças de veiculação hídrica na população. O saneamento básico e o tratamento de águas para consumo humano tem sido um grande desafio para garantir qualidade e acessibilidade (UNICEF e OMS, 2019).

Segundo o relatório do Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF) e da Organização Mundial da Saúde (OMS), houve muito progresso desde 2000 em relação ao acesso universal à água potável, saneamento básico e higiene, porém o número de localidades sem estes serviços continua relevante. Cerca de 2,2 bilhões de pessoas em todo o mundo não possuem acesso à água tratada, 4,2 bilhões não têm serviços de saneamento adequado e 3 bilhões não possuem instalações básicas para a higienização das mãos (UNICEF e OMS, 2019).

Em 2015 um plano de ação intitulado “Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável” foi adotado por 193 países-membros da Organização das Nações Unidas (ONU). A Agenda tem como compromisso um conjunto de 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) (Figura 1) e 169 metas globais. No Brasil, a implementação dos ODS foi instituída por meio do Decreto nº 8.892, de 27 de outubro de 2016, que criou a Comissão Nacional para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (CNODS) (ROMA, 2019).

Figura 1. Os 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030.



Fonte: ONU, 2015.

Dentre os ODS, pode-se destacar 4 objetivos principais relacionados ao desenvolvimento de técnicas sustentáveis para desinfecção de ambientes hídricos, como “Saúde e Bem-Estar” (3); “Água Potável e Saneamento” (6); “Cidade e Comunidades Sustentáveis” (11); e “Vida na Água” (14). O maior desafio se apresenta na criação e aprimoramento de políticas públicas, programas e ações governamentais para alcançar as respectivas metas, permitindo que o desenvolvimento sustentável seja concretizado até 2030 (ROMA, 2019).

Muitas doenças de veiculação hídrica por ingestão de alimentos contaminados, como diarreias, disenterias e a síndrome urêmica hemolítica, são causadas pela bactéria *Escherichia coli* (*E. coli*) (SPICER, 2002). Atualmente, algumas cepas de *E. coli* apresentam grande resistência aos antibióticos, um problema cada vez maior para a eficiência no tratamento das infecções bacterianas (SPICER, 2002; MURRAY et al., 2004; VALENTE et al., 2008).

Alguns métodos de desinfecção de águas como cloração, fervura, pasteurização e filtragem são empregados costumeiramente, porém em alguns casos não são efetivos, promovem a degradação em substâncias muitas vezes com

maior toxicidade ou, em outros casos, são inviáveis pois requerem equipamentos sofisticados e de alto custo de instalação e manutenção (EL-SEESY et al., 2016).

Devido à necessária preocupação com a saúde pública universal e em busca de tecnologias econômica e ecologicamente viáveis, muitas técnicas fotocatalíticas vêm sendo desenvolvidas e aplicadas na desinfecção e na degradação de contaminantes tóxicos orgânicos presentes em corpos d'água residuais (FREIRE et al., 2000; ALMEIDA et al., 2004; AGUIAR, 2007).

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido historicamente usados na desinfecção de água desde o início no século 19. A eficiência destes processos depende da geração de radicais livres, sendo o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) o mais importante deles, por ser responsável pela reação de oxidação (PERA-TITUS et al., 2004; CATALKAYA e KARGI, 2007; OTURAN e AARON, 2014). Os processos oxidativos apresentam várias propriedades favoráveis à desinfecção, como a oxidação total de espécies orgânicas e alguns compostos refratários, uma elevada cinética de reação e a possibilidade do tratamento "in situ" (GENENA, 2009).

O semicondutor dióxido de titânio (TiO_2) é o composto semicondutor mais utilizado como fotocatalisador, devido fundamentalmente à sua elevada atividade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH. Além disto, é fotoestável, abundante, economicamente acessível e apresenta baixa toxicidade (MILLS et al., 2003; AHN et al., 2003).

Matsunaga et al. (1985), foram os primeiros autores a anunciar o efeito antimicrobiano de reações fotocatalíticas utilizando o TiO_2 como fotocatalisador (MATSUNAGA et al., 1985). A partir deste estudo, trabalhos que aplicam TiO_2 e pesquisam seu efeito fotocatalítico para a inativação de organismos como vírus, bactérias, fungos, algas e células cancerosas têm-se intensificado (SRINIVASAN e SOMASUNDARAN, 2003).

A utilização do TiO_2 como catalisador, microestruturado pelo uso de biotemplates durante o processo de síntese, tem apresentado elevada eficiência principalmente devido à sua porosidade. Em termos cinéticos, o uso do biotemplate na síntese do óxido de titânio promove a ampliação da área superficial no

fotocatalizador para a absorção de fótons e, conseqüentemente, no acréscimo da velocidade da produção dos radicais hidroxila, aumentando a reação de oxidação fotocatalítica de microrganismos. Assim, a utilização de biotemplates na síntese do óxido deve envolver métodos que permitam a obtenção de materiais porosos com elevada área superficial (CICERI, 2015).

O diatomito (Dt), que tem como composto químico principal a sílica (SiO_2), vem sendo estudado como uma alternativa promissora como suporte de semicondutores, devido a propriedades favoráveis como estrutura porosa, elevada adsorção e estabilidade química, grande abundância e disponibilidade econômica (WANG et al., 2015; WU et al., 2019).

Chen e Liu (2016), estudaram a imobilização do TiO_2 na matriz do diatomito pelo método sol-gel e foi verificado que o composto sintetizado apresentou melhor fotoatividade em relação a apenas o TiO_2 (CHEN e LIU, 2016). O aumento da fotoatividade foi devido à elevada adsorção do diatomito, que atrai os poluentes alvo próximos dos sítios ativos fotocatalíticos, aumentando a eficiência da decomposição (CHEN et al., 2019).

A energia solar tem o potencial de atender as demandas para o desenvolvimento de POAs irradiados. O Brasil possui uma localização privilegiada com elevadas taxas de insolação durante o ano todo, permitindo e promovendo a viabilidade do uso da fotocatalise solar para desinfecção (MARCELINO et al., 2015).

O semicondutor TiO_2 microestruturado empregando o Dt como biotemplate apresenta resultados promissores nos estudos de fotoesterilização solar. A aplicação da desinfecção solar no processo oxidativo apresenta a vantagem do uso de fonte de energia renovável, permite o desenvolvimento de dispositivos autônomos e sustentáveis, podendo ser aproveitado no tratamento de recursos hídricos contaminados com microrganismos em áreas distantes.

2 OBJETIVOS

O trabalho teve como objetivo geral a avaliação da utilização do TiO_2 -Dt microestruturado em processos de fotodesinfecção em amostras contaminadas por bactérias. Este trabalho teve como objetivos específicos:

- Estudo dos parâmetros de síntese do fotocatalisador de TiO_2 -Dt microestruturado;
- Caracterização do material sintetizado (TiO_2 -Dt) e das estruturas químicas do TiO_2 e diatomito;
- Otimização e padronização dos parâmetros de processo e avaliação da eficiência de fotodesinfecção em amostras com *E. coli* e amostras de água de lavagem de roupas;
- Estudo de mecanismos de fotodesinfecção e modelos cinéticos da reação em amostras de água de enxágue da lavagem de roupas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Águas Contaminadas Por Microrganismos

A água é o maior veículo transmissor de doenças, a infecção por meio de recursos hídricos ocorre quando o microrganismo infeccioso é adquirido por meio de água contaminada por material contendo agentes patogênicos, organismos capazes de causar doenças (PELCZAR et al., 1996). O acesso a serviços de água, saneamento e higiene é essencial para a prevenção e o controle eficaz de infecções em todos os ambientes (OMS, 2020).

O Painel de Mudanças Climáticas (IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change) apresenta a possibilidade de eventos extremos, como períodos de secas prolongadas e enchentes, que afetariam diretamente a captação e o fornecimento de água, provocando interrupções e falhas na prestação dos serviços, podendo afetar também a qualidade de vida ao aumentar a incidência de doenças transmitidas pela água (IPCC, 2023).

No Brasil, cerca de 15 milhões de pessoas vivem em áreas urbanas sem acesso a água segura. Em áreas rurais o problema se agrava, com 25 milhões de pessoas com acesso apenas a níveis básicos de segurança na água, e para 2,3 milhões de pessoas, a água disponível para beber e para higiene pessoal não possui qualquer tratamento (UNICEF e OMS, 2020).

Uma nota técnica do UNICEF, em parceria com o Banco Mundial e o Instituto Internacional de Águas de Estocolmo (SIWI), mostra a situação de água e saneamento no Brasil. Segundo dados do Programa Conjunto de Monitoramento da OMS e do UNICEF para Saneamento e Higiene (JMP), 39% das escolas não dispõem de estruturas básicas para lavagem de mãos. Além disso, de acordo com o Censo Escolar 2018, 26% das escolas brasileiras não têm acesso a abastecimento público de água. Quase metade (49%) das escolas brasileiras não tem acesso à rede pública de esgoto (UNICEF et al., 2020).

Os microrganismos mais relevantes relacionados à contaminação de água por esgotos são as bactérias, vírus entéricos e parasitas intestinais. Doenças que são espalhadas pelo consumo de água e/ ou contato direto podem ser severas

e danosas (WEF, 1996). Os microrganismos patogênicos causam doenças após curto tempo de exposição (24 horas), sendo facilmente identificadas por manifestações como diarreia, vômitos e desidratação (COHN et al., 1999).

O grupo dos coliformes inclui *Escherichia coli*, *Enterobacter*, *Klebsiella* e *Citrobacter*. Dentre estes coliformes, a *E. coli* é de origem exclusivamente fecal, sendo lançada diariamente pela descarga de fezes humanas e animais (APHA, 1989; MADIGAN, 2004). Assim como a *E. coli*, outros microrganismos eliminados nas fezes (*Aerobacter aerogenes* e *Aerobacter cloacae*), estão presentes em grande quantidade em esgotos domésticos, podendo atingir um bilhão de bactérias por grama de fezes (FUNASA, 2004).

Alguns indicadores são importantes para determinar e manter a qualidade de água potável e recreacional. No Brasil, a água potável tratada em estações de tratamento deve estar de acordo com a Resolução N° 357/2005 e a Portaria N° 518/2004, que limita em 100 mL de amostra a ausência de coliformes totais juntamente à *E. coli*, que são os microrganismos indicadores de eficiência do tratamento e qualidade da água para consumo humano (LOURENÇÃO, 2009; MINISTÉRIO DA SAÚDE., 2005). Estima-se que 90% das águas de fontes ou reservatórios não atendem os parâmetros de qualidade de água exigidos (VALENTE et al., 2008).

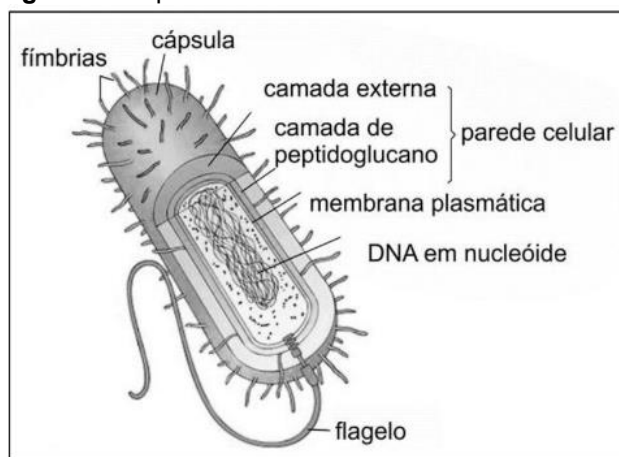
3.2 Estrutura e Crescimento De Bactérias

As células vivas são classificadas com base em suas características funcionais e estruturais em dois grupos, procarióticas e eucarióticas. As procarióticas são estruturalmente mais simples e menores que as eucarióticas, que possuem DNA (material genético) em cromossomos múltiplos em um núcleo circundado por uma membrana, além de possuírem organelas revestidas por membranas, as quais são estruturas celulares especializadas com funções específicas. O DNA dos procariotos é arranjado em um cromossomo simples e circular, não sendo circundado por uma membrana (TORTORA et al., 2017).

Os procariotos compõem um amplo grupo de organismos unicelulares muito pequenos, que incluem as bactérias e as arqueias. As milhares de espécies

de bactérias são diferenciadas por fatores como a morfologia (forma), composição química, necessidades nutricionais, atividades bioquímicas e fontes de energia. A estrutura da célula bacteriana é formada por uma cápsula que possui fímbrias e flagelo, uma parede celular, membrana plasmática e um nucleóide presente no citoplasma. A membrana citoplasmática atua como uma barreira que separa o meio externo do interno (citoplasma) (PELCZAR et al., 2008) (Figura 2).

Figura 2. Esquema da estrutura celular da bactéria *Escherichia coli*.

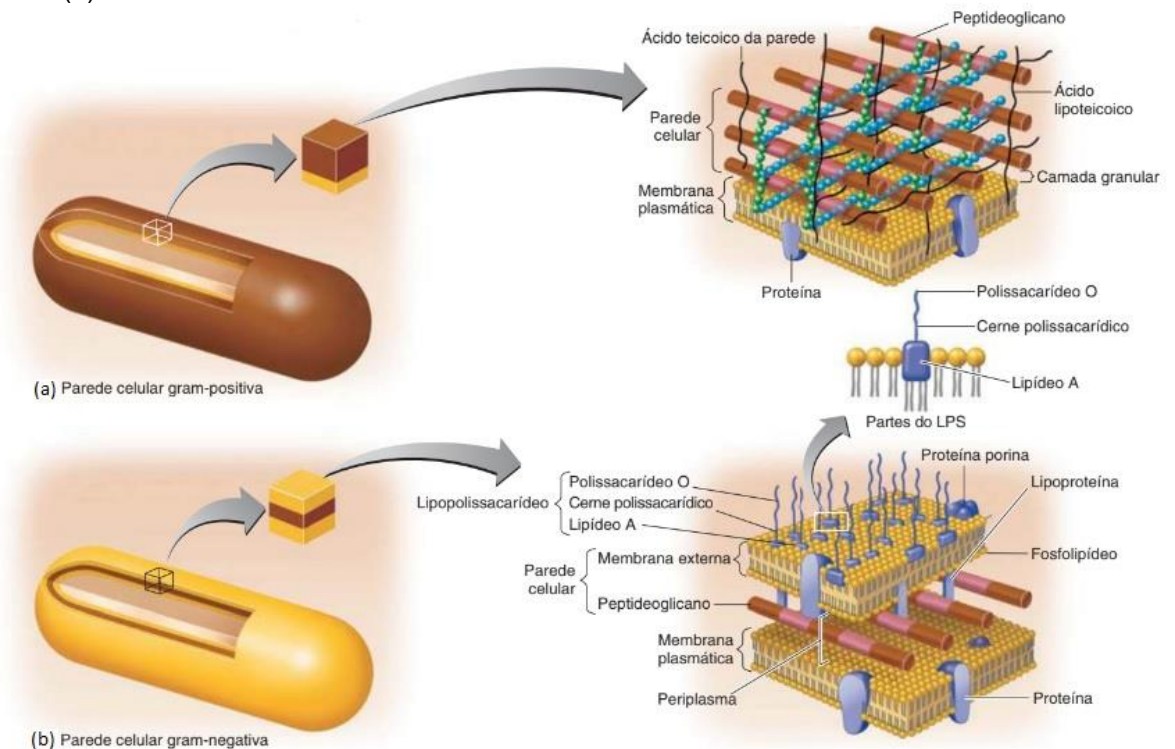


Fonte: BOMBARDI, 2017.

O conhecimento da estrutura da parede celular das bactérias é de elevada relevância para o estudo dos seus mecanismos de ação. A parede celular bacteriana é composta de uma rede macromolecular, denominada peptidoglicano, que está presente isoladamente ou em combinação com outras substâncias. O peptidoglicano consiste em um dissacarídeo repetitivo ligado por polipeptídeos para formar uma rede que circunda e protege toda a célula (TORTORA et al., 2017).

A composição da parede celular difere entre bactérias gram-positivas e gram-negativas. Em bactérias gram-negativas a parede celular é mais complexa por envolver mais camadas em sua composição, como a membrana externa, além do peptidoglicano. Em bactérias gram-positivas a parede celular é mais espessa pela maior espessura da camada de peptidoglicano, o principal componente da parede celular nestas células (TORTORA et al., 2017) (Figura 3).

Figura 3. Representação das estruturas da parede celular de bactérias Gram-positivas (a) e Gram-negativas (b).



Fonte: TORTORA et al., 2017.

Na maioria das bactérias gram-positivas, a parede celular consiste em muitas camadas de peptidoglicano, formando uma estrutura rígida e espessa. O espaço entre a parede celular e a membrana plasmática de uma bactéria gram-positiva é o espaço periplasmático, que contém a camada granular, a qual é composta de ácido lipoteicoico. Além disso, as paredes celulares das bactérias gram-positivas contêm ácidos teicoicos, que consistem principalmente em um álcool (como o glicerol ou ribitol) e fosfato (TORTORA et al., 2017).

A parede celular de bactérias gram-negativas contém somente uma camada fina de peptidoglicano. O peptidoglicano está ligado a lipoproteínas na membrana externa e está localizado no periplasma, a região entre a membrana externa e a membrana plasmática. O periplasma contém uma alta concentração de enzimas de degradação e proteínas de transporte. As paredes celulares gram-negativas não contêm ácidos teicoicos. Por conterem somente uma pequena

quantidade de peptidoglicano na parede celular, são mais suscetíveis ao rompimento mecânico (TORTORA et al., 2017).

O crescimento bacteriano se refere ao aumento do número de bactérias. As bactérias normalmente se reproduzem por fissão binária, onde uma célula se alonga e replica o DNA, formando duas células-filhas iguais. A maioria das bactérias tem um tempo de geração de 1 a 3 horas, este é o tempo necessário para uma célula se dividir (e a sua população dobrar). Em condições artificiais, o crescimento de bactérias é obtido pela semeadura em meios de cultura (solução nutriente) adequados de acordo com a fisiologia da bactéria. A temperatura ideal para o crescimento da maioria das bactérias patogênicas é de cerca de 37 °C (TORTORA et al., 2017).

O monitoramento do crescimento bacteriano pode ser medido por diferentes métodos. A turbidimetria é um exemplo de método indireto de contagem de bactérias, à medida que as bactérias se multiplicam em um meio líquido, o meio se torna turvo ou opaco com as células. A quantidade de massa pode ser medida por variância da quantidade de luz absorvida, transmitida ou espalhada (BOMBARDI, 2017).

O espectrofotômetro (ou colorímetro) é o instrumento utilizado para medir a turbidez. No espectrofotômetro, um feixe de luz é transmitido através de uma suspensão bacteriana até um detector fotossensível. Com o aumento do número de bactérias, menos luz atingirá o detector. Essa alteração da luz será registrada na escala do instrumento como a porcentagem de transmissão (%T) e também como uma expressão logarítmica chamada de absorbância (algumas vezes denominada densidade óptica, ou DO) (TORTORA et al., 2017).

A absorbância é utilizada para representar graficamente o crescimento bacteriano. Quando as bactérias estão em crescimento logarítmico ou em declínio, o gráfico da absorbância em função do tempo será uma linha quase reta. Quando certa quantidade de uma determinada bactéria é semeada em um meio líquido de composição adequada e incubada em temperatura apropriada, o seu crescimento segue uma curva definida e característica, como representado na Figura 4. Ela é dividida em quatro fases (a, b, c e d) (WIDDEL, 2007):

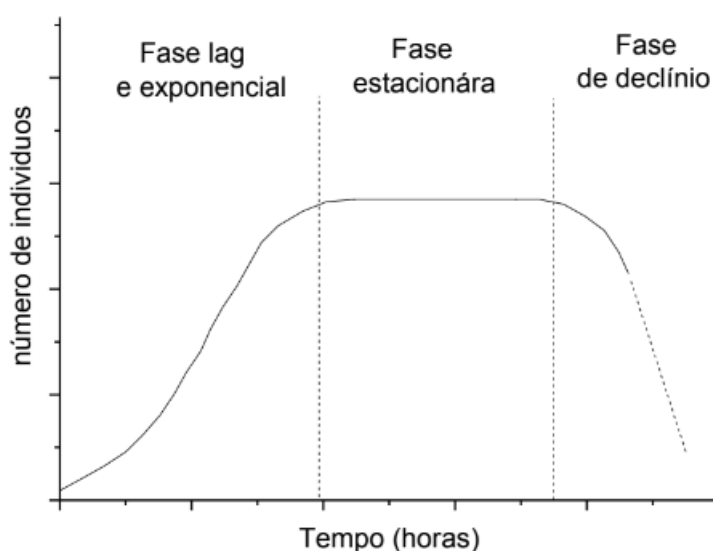
a) Fase de lag: praticamente não ocorre divisão celular, porém há aumento de massa. Em condições favoráveis ao desenvolvimento celular essa fase tende a ser menor ou não existir;

b) Fase exponencial: ocorre divisão celular numa velocidade máxima e constante;

c) Fase estacionária: a velocidade de multiplicação diminui gradualmente, até que se anule. O número de bactérias presentes, por unidade de volume, permanece constante por um tempo determinado. Durante essa fase, o número de bactérias novas que se formam equivale com o número daquelas que estão morrendo;

d) Fase de declínio: os microrganismos gradualmente diminuem em número até que todos morram.

Figura 4. Curva do crescimento bacteriano.



Fonte: WIDDEL, 2007.

Um método de contagem direta de bactérias reflete o número de microrganismos viáveis e assume que cada bactéria se desenvolve em uma colônia. O método mais frequentemente utilizado para a mensuração de populações bacterianas é a contagem em placas de Petri, que permite medir o número de células viáveis em 24 horas ou mais, para que colônias visíveis sejam formadas (BOMBARDI, 2017).

As contagens em placas consideram que cada bactéria viva cresce e se divide para produzir uma única colônia. Uma colônia de bactéria resulta de um agregado bacteriano, pois as bactérias frequentemente crescem unidas em agregados ou cadeias. Desta forma, as contagens em placas são frequentemente representadas como unidades formadoras de colônias (UFCs) (TORTORA et al., 2017).

3.2.1 *Escherichia coli*

A bactéria *Escherichia coli* (*E. coli*) foi identificada em 1885 por um pediatra alemão, em um estudo sobre bactérias intestinais em crianças (ESCHERICH, 1885). É pertencente à família Enterobacteriaceae e do grupo dos coliformes ou bactérias entéricas, e são patogênicas, causadoras de doenças. Possuem formato de bacilo do grupo de gram-negativas, não formadores de esporos, são anaeróbias facultativas, com capacidade de fermentar a glicose e lactose, com produção de gás (SPICER, 2002).

A obtenção de energia da *E. coli* é por meio de reações químicas nas quais substratos adequados são oxidados, sendo classificada como quimiotrófica. A água é indispensável para o crescimento da bactéria, não apenas para a regulação da pressão osmótica, mas para nutrição por meio da passagem de substâncias em solução através da membrana citoplasmática (TORTORA et al., 2017).

Apesar da *E. coli* ser importante para o funcionamento da microflora intestinal de humanos e outros mamíferos, a espécie contém entre 6 patótipos causadores de diferentes doenças entéricas, como diarreia ou disenteria e outros patótipos causam infecções no trato urinário e nas meningites (KAPER et al., 2004).

Os fatores de virulência auxiliam patógenos na infecção e resistência das defesas do hospedeiro. Os fatores da *E. coli* estão frequentemente codificadas em elementos como plasmídeos, bacteriófagos, transposons e ilhas de patogenicidade, e podem afetar processos de células eucarióticas na sinalização celular, secreção iônica, síntese proteica, mitose, e função mitocondrial, essenciais para o metabolismo da célula (KAPER et al., 2004).

As bactérias são os organismos modelos mais comuns nos estudos de mecanismos de desinfecção e para a avaliação da eficiência fotocatalítica do composto desinfetante (APEL e HIRT, 2004). Os efeitos bactericidas de fotocatalise mais reportados incluem a inativação de suspensões da bactéria *E. coli* (COLEMAN et al., 2005).

3.2.2 Bactérias em água de lavagem

Máquinas de lavagem doméstica lavam roupas e tecidos, porém não as esterilizam. Nas últimas décadas, por questões econômicas e ecológicas, produtos de lavanderia foram ajustados e afetaram a qualidade higiênica nos processos de lavagem (CALLEWAERT et al., 2015). As bactérias podem entrar em máquinas de lavar por meio das roupas e pela água afluyente (O'TOOLE et al., 2009)

Um estudo analisou 12 máquinas de lavar da Norte Rhine–Westphalia (Alemanha), e identificou que os microorganismos predominantes são habitantes do solo, água e corpo humano, em sua maioria são bactérias formadoras de biofilme, como *Rhizobium sp.*, *Ochrobacturm sp.*, *Methylobacterium sp.*, e *Rhodotorula spp* (CALLEWAERT et al., 2015).

Munk et al. (2009) analisou a sobrevivência de microrganismos durante o processo de lavagem, e observou que bactérias gram-negativas são mais tolerantes à detergentes (sem agente embranquecedor) comparadas às bactérias gram-positivas, que são mais tolerantes a temperaturas altas. O estudo de Gattlen et al. (2010) também encontrou proteobactérias gram-negativas dentro das máquinas de lavar. Amostras de água de lavagem após enxágue (água cinza) apresentam grande variedade de microrganismos em alta concentração (CALLEWART et al., 2015).

Além da presença de microrganismos, os resíduos das máquinas de lavagem possuem microfibras provenientes dos tecidos lavados, que são classificadas como microplásticos secundários com diâmetro inferior a 10 µm (MISHRA et al., 2020). Estudos revelaram que uma quantidade substancial de microfibras é lançada anualmente em rios e oceanos, com uma estimativa de liberação de aproximadamente 700.000 microfragmentos e 1900 partículas

provenientes de uma única peça de roupa (MISHRA e DAS, 2022). Desta forma, estudos utilizando amostras de água de lavagem são necessários para verificação da inativação de microrganismos, para uma possível reutilização afim de diminuir o seu descarte direto para o meio ambiente.

3.3 Processos Oxidativos Avançados – “POAs”

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são definidos como processos de oxidação em que são gerados radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (ASSALIN, 2001). Este radical é responsável pela reação de oxidação, por ser altamente reativo e apresentar alto potencial oxidante, e por não ser seletivo é capaz de oxidar e degradar vários compostos orgânicos poluentes (TAI et al., 2002).

Os POAs podem ser divididos em dois sistemas, homogêneo e heterogêneo. O homogêneo ocorre sem a presença de catalisador, a degradação pode ocorrer por fotólise direta com radiação ultravioleta (UV) e por geração de radical hidroxila. O heterogêneo conta com a presença dos catalisadores semicondutores, substâncias que intensificam a velocidade da reação, apresentando melhorias na eficiência da remoção de contaminantes (ASSALIN, 2001). A eficiência ocorre devido à aceleração da velocidade de geração de radicais livres, atingindo o equilíbrio químico sem alteração química (GIROLETTI, 2017).

Um POA importante dentro do contexto de tecnologias econômicas e ecológicas é a fotocatalise heterogênea. Esta técnica teve sua origem na década de 70, em pesquisas de produção de combustíveis de células fotoeletroquímicas a partir de materiais mais acessíveis (FUYISHUIMA e HONDA, 1972).

As equações 1 e 2 resumem a geração dos radicais hidroxila mais comumente encontrados na literatura utilizando o TiO_2 como semicondutor (ORTIZ et al., 2018):

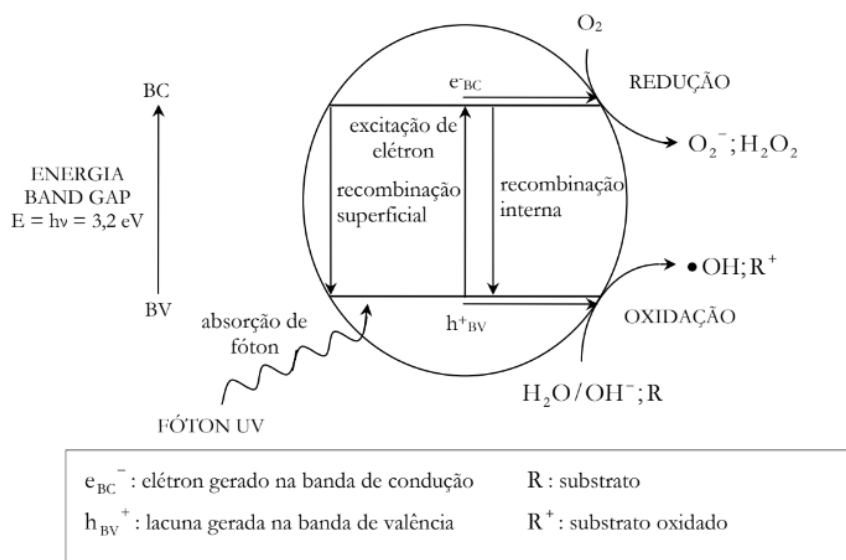


O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por radiação solar ou artificial. Os semicondutores possuem duas regiões energéticas, sendo a banda de valência (BV) a região de energia mais baixa, e a banda de condução (BC) a região de energia mais alta. A energia mínima para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor energia para outra de maior energia é chamado de energia de “gap”. A absorção de fótons com energia maior ou igual à energia de “gap” do semicondutor provoca a transição eletrônica.

Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da BV para a BC, com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na BV (Equação 1). Estas lacunas fotogeradas interagem com a água da solução formando o radical hidroxila e o cátion hidrogênio (H^+) (Equação 2) (ORTIZ et al., 2018). Os radicais hidroxila ($\bullet OH$) reagem com substâncias orgânicas presentes no meio, promovendo a quebra progressiva de ligações das moléculas até a completa mineralização, restando apenas dióxido de carbono (CO_2) e água (DIONYSIO et al., 2000; ARAÚJO, 2006).

A figura 5 ilustra o mecanismo de fotoativação do semicondutor TiO_2 , com energia de ativação ($h\nu$) de 3,2 eV que corresponde à radiação UV de comprimento de onda menor que 387 nm (FERREIRA, 2005).

Figura 5. Mecanismo de fotoativação do semicondutor TiO_2 e suas respectivas reações de oxidação e redução.



Fonte: FERREIRA, 2005.

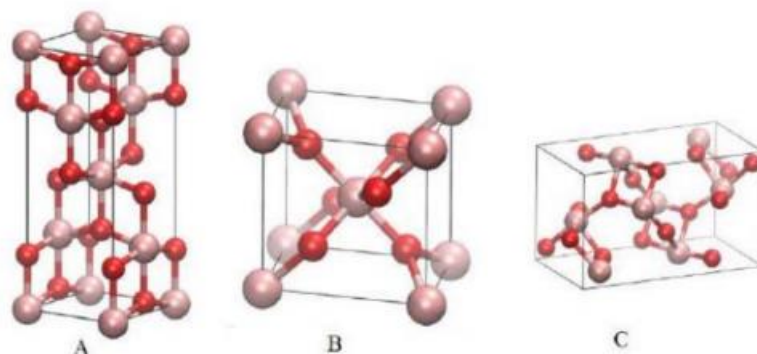
O mecanismo de oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos poderá ser via produção de radicais em solução ou via direta sobre a superfície do catalisador, dependendo do substrato e das condições das reações. Na maioria dos casos o que ocorre é a integração dos dois mecanismos, com um deles prevalecendo sobre o outro (CHEN et al., 1999).

3.3.1 Fotocatalisador TiO₂

O TiO₂ é o catalisador mais utilizado na fotocatalise heterogênea por ser acessível, com baixa toxicidade, fotoestável em ampla faixa de pH, com possibilidade de imobilização sobre sólidos e de ativação pela luz solar (NOGUEIRA et al., 1997). A atividade fotocatalítica do TiO₂ tem-se tornado cada vez mais atrativa industrialmente nos últimos anos, quando comparada com as técnicas tradicionais usadas para o tratamento de águas (FELTRIN et al., 2013).

A atividade de um catalisador é influenciada por diversos fatores tais como: morfologia do cristal, área superficial da partícula, capacidade de adsorção e prevenção da recombinação dos pares elétron/lacuna (SURJ et al., 1993). O TiO₂ pode apresentar estruturas cristalinas na forma anatase, rutilo ou bruquita (Figura 6).

Figura 6. Representação das estruturas cristalinas do TiO₂: anatase (A); rutilo (B) e Bruquita (C).



Fonte: MOELMANN et al., 2012.

A fase anatase possui melhor atividade fotocatalítica devido à elevada área superficial e energia de “gap”, resultando em uma lenta recombinação de elétron/lacuna, com maior mobilidade dos elétrons (OLIVEIRA, 2016).

A obtenção de cada estrutura é em função do pré-tratamento, preparação, secagem e calcinação do TiO₂ (ZIOILLI e JARDIM, 1998). O método de síntese mais utilizado é o sol-gel, que consiste na hidrólise e condensação de um precursor na forma de alcóxido, transformando a suspensão coloidal (sol) e estabelecendo ligações entre as partículas ou espécies moleculares, levando a formação de uma rede sólida tridimensional (gel). Após a transição (sol-gel), a estrutura sólida permanece permeada pela fase líquida (BRINKLER e SCHERER, 1990; JING et al., 2003; VALENTE et al., 2005).

A síntese de formação do TiO₂ utiliza o isopropóxido de titânio hidrolisado em meio ácido e a suspensão formada é agitada por algumas horas com o aditivo escolhido. A suspensão final é então transformada em gel, que é separado, seco em estufa e resulta no TiO₂ microestruturado (BAGHERI *et al.*, 2014).

A eficiência desse método é verificada pela obtenção de sistemas multicomponentes com alta homogeneidade e pureza, maior controle da microestrutura e distribuição de tamanho de poros bem definida (HIRATSUKA et al., 1995, BRINKLER E SCHERER, 1990; SANKAPAL et al., 2005). A difratometria de raios X (DRX) é a técnica que informa o tipo das fases cristalográficas presentes nas amostras, permitindo avaliar se o material apresenta a estrutura desejada (ALBARICI, 2004).

Para determinar a área superficial e tamanho de poros podem ser realizadas análises com Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), e análise granulométrica por Brunauer-Teller-Emmett (BET). As áreas superficiais do TiO₂ comumente utilizados em processos fotocatalíticos disponíveis no comércio variam entre 11 a 52 m².g⁻¹ (BIANCHI, 2015).

3.3.2 Diatomito como biotemplate

Materiais micrométricos e nanométricos têm sido construídos a partir de moldes estruturais, chamados de biotemplates. Os biotemplates são gabaritos que usam estruturas orgânicas como moldes de elevada área superficial (NOMURA et al., 2015; MICHAEL-KORDATOU et al., 2018). A elevada reprodutibilidade,

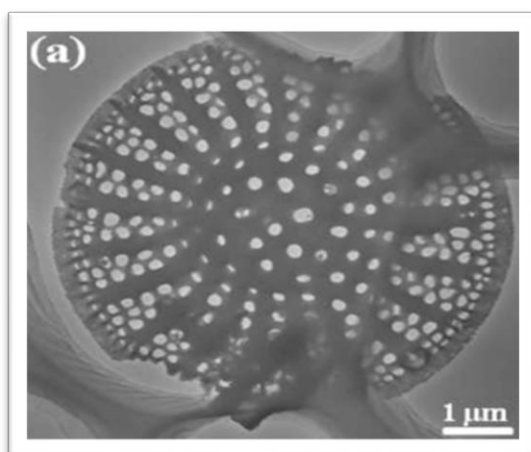
associada à grande variedade de estruturas de alto controle morfológico, tornam os biotemplates uma alternativa para suprir as limitações microestruturais dos materiais convencionais (SILVESTRI, 2015; LI et al., 2015).

O diatomito (Dt) tem apresentado uma grande importância nos estudos como suporte de semicondutores na remoção de poluentes (JIA et al., 2008; SUN et al., 2013). Esse mineral natural é uma alternativa promissora de suporte de semicondutores em virtude de suas propriedades, como uma estrutura porosa, elevada adsorção, alta estabilidade química, grande abundância e acessibilidade (WANG et al., 2015; WU et al., 2019).

A estrutura do Dt é formada por pequenas frústulas (parede celular ou camada externa) das algas diatomáceas que se depositam nos fundos de lagos ao longo dos anos, e o componente químico principal é a sílica (SiO_2) amorfo. Diatomáceas são algas unicelulares, responsáveis por cerca de 20% da fixação global de carbono. Como um tipo de fitoplâncton com alto valor nutricional, microalgas são amplamente distribuídas nas terras e oceanos, sendo utilizadas de diferentes aspectos pelos seres humanos por milhões de anos (ARMBRUST et al., 2004).

A figura 7 apresenta a micrografia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do diatomito, que apresenta um formato de disco com raio de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ com elevada porosidade (Figura 7) (WANG et al., 2014).

Figura 7. Micrografia do diatomito puro pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).



Fonte: WANG et al., 2014.

A grande quantidade de grupos de hidróxido de sílica, sítios ácidos e ligações hidrogênio na superfície do Dt podem ser considerados como sítios de adsorção para poluentes ou ainda sítios ativos para a fotodecomposição (YUAN et al., 2004; AN et al., 2013).

Chen et al. (2019), verificou uma diminuição de 89.7% da quantidade de bactérias *E. coli* após 2 h de radiação visível, aplicando um composto de Lantânio/TiO₂/ferrita de cobre/diatomito. Uma importante aceleração na decomposição do antibiótico Oxitetraciclina (OTC) também foi avaliada quando aplicado o mesmo composto. Pesquisadores concluíram que grande parte do resultado foi devido ao efeito sinérgico de adsorção e decomposição entre o catalisador e o substrato diatomito (CHEN et al., 2019).

3.4 Fotodesinfecção

A desinfecção pode ser definida como a redução do número de organismos patogênicos, para que eles não tragam ameaça de doenças (BLACK, 2002). A utilização do cloro como desinfetante é a alternativa eficiente e de baixo custo, porém ao reagir com matéria orgânica gera subprodutos tóxicos (USEPA, 1999). Esse descobrimento levou à pesquisa de processos desinfetantes alternativos, como a fotocatalise heterogênea, que pode auxiliar na desinfecção de águas de abastecimento e esgoto doméstico, com menor possibilidade de geração de subprodutos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente (FERREIRA, 2005).

Os primeiros estudos de fotodesinfecção foram realizados por Ireland et al. (1993), todavia, Matthews (1986) já iniciava a possibilidade do uso da fotocatalise heterogênea com TiO₂ na inativação de microrganismos (FERREIRA, 2005). Em literatura, existem alguns processos de desinfecção e de remoção de patógenos da água. Catalkaya et al. (2007) descrevem que entre as combinações mais utilizadas nos POA estão: UV/H₂O₂, O₃/UV, H₂O₂/Fe²⁺ (reagente Fenton), UV/H₂O₂/Fe²⁺ (foto-Fenton) e O₃/H₂O₂ (CATALKAYA et al., 2007).

Estudos sobre a utilização da fotodesinfecção catalítica com TiO₂ foram realizados e aplicados ao tratamento de efluentes industriais e domésticos, de

chorume e, mais recentemente, de emissões gasosas. A maioria destes estudos é direcionada para a inertização da bactéria *Escherichia coli*. Esta bactéria tem sido o microrganismo modelo mais estudado (IRELAND et al., 1993; BEKBÖLET e ARAZ, 1996; LI et al., 1996; CORDEIRO et al., 2004). Porém, outros microrganismos também já foram investigados, tais como: coliformes totais (WATTS et al., 1995; LI et al., 1996; MELIÁN et al., 2000), coliformes fecais (WATTS et al., 1995) a bactéria *Clostridium perfringens* (GUIMARÃES e BARRETO, 2003), e *Streptococcus faecalis* (MELIÁN et al., 2000).

A tabela 1 apresenta os principais estudos realizados utilizando a fotodecomposição para desinfecção de microrganismos.

Tabela 1. Alguns estudos publicados desde 1993 até 2018 utilizando processo de fotodesinfecção.

Autor	Ano	Estudo
Ireland et al.	1993	Aplicação da fotocatalise com TiO ₂ para desinfecção de água. Foi avaliada a inativação de culturas de <i>Escherichia coli</i> e de coliformes totais em água superficial.
Li et al.	1996	Desinfecção de efluentes secundários de estação de tratamento de esgoto sanitário com lodo ativado. Foi verificado o decaimento de <i>Escherichia coli</i> de 3.500 para 59 organismos por 100 mL, após tempo de contato de 60 minutos com suspensão de TiO ₂ (200 mg/L) e tendo como fonte de radiação luz artificial.
Melián et al.	2000	Desinfecção do sobrenadante de esgoto sanitário após sedimentação com a total inativação fotocatalítica de coliformes totais e <i>Streptococcus faecalis</i> foi possível tanto com luz solar natural quanto artificial.
Marugán et al.	2008	Estudo cinético utilizando diferentes concentrações de TiO ₂ /SiO ₂ e variando parâmetros experimentais apresentou inativação por fotocatalise da bactéria <i>E. coli</i> em 20 minutos sob exposição à radiação. Os mecanismos de reação seguiram modelo de Chick-Watson modificado, Hom e Hom modificado.
Ortega-Gómez et al.	2013	Inativação da bactéria <i>Enterococcus faecalis</i> por reação de foto-Fenton em pH neutro em 100 minutos e a cinética seguiu o modelo de Chick-Watson.
Shimizu et al.	2018	Utilização de compósitos de nanotubos de carbono (MCNT) com TiO ₂ para inativação por fotodesinfecção da bactéria <i>E. coli</i> . O mecanismo de desinfecção foi por captura física da bactéria na superfície do MCNT-TiO ₂ .

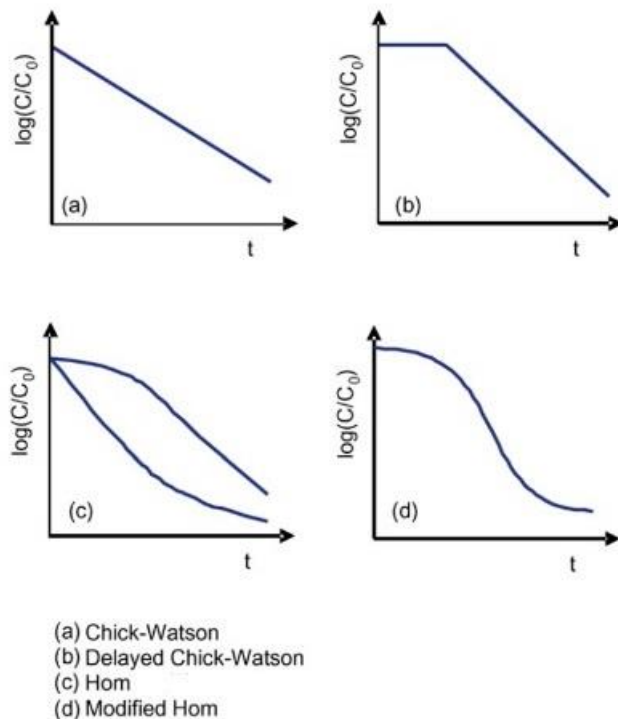
Fonte: Adaptado de FERREIRA, 2005.

3.5 Modelos Cinéticos para Fotodesinfecção

Reações catalíticas heterogêneas envolvem vários processos de transporte físico que podem influenciar na velocidade global da reação (VAZZOLER, 2019). Os modelos cinéticos apresentam graficamente as curvas de inativação de microrganismos por tempo de contato. A variação do formato destas curvas são fundamentais para a avaliação do mecanismo de desinfecção (OMATOYO et al., 2010).

A Figura 8 representa graficamente os diferentes modelos cinéticos. Onde C_0 é a concentração de microrganismos no tempo inicial, C é a concentração de microrganismos em cada tempo, e t é o tempo.

Figura 8. Modelos cinéticos de desinfecção: (a) Chick-Watson, (b) Delayed Chick-Watson, (c) Hom, e (d) Modified Hom.



Fonte: Modificado de MARUGÁN et al., 2008.

O modelo de Chick-Watson (Figura 8a) representa a cinética de inativação retilíneo de primeira-ordem, que ilustra a morte exponencial dos

microrganismos por tempo. O modelo Delayed Chick-Watson (Chick-Watson atrasado) (Figura 8b) apresenta uma desinfecção exponencial, porém com um ombro inicial, que implica no atraso na difusão das moléculas desinfectantes nos sítios de ação.

O modelo Hom (Figura 8c) pode apresentar um ombro ou uma cauda, mas não as duas condições juntas, como o modelo Modified Hom (Hom modificado) (Figura 8d), que apresenta o ombro e a cauda definidos simultaneamente. A presença de múltiplos microrganismos na amostra com diferentes graus de resistência provoca a diminuição da taxa de inativação, o que pode resultar na presença da “cauda” no final da curva cinética (GYÜRÉK e FINCH, 1998; OMATOYO et al., 2010).

Os modelos cinéticos de inativação são baseados nas seguintes premissas: (I) distribuição uniforme de microrganismos e moléculas desinfectantes; (II) pH, temperatura e concentração do catalisador constantes; (III) agitação adequada para evitar a difusão líquida como potencial agente da reação química (GYÜRÉK e FINCH, 1998). Os modelos ajudam a simplificar as fases das reações em expressões matemáticas simplificadas.

3.5.1 Modelo Chick

O artigo de Chick “As leis da desinfecção” publicado em 1908 comparou a inativação bacteriana com uma reação química, onde bactérias individuais foram consideradas como moléculas (WATSON, 1908) (Equação 3).

$$\frac{dC}{dt} = -K * C \quad (3)$$

Esta equação pode ser a expressão generalizada da lei de Chick, que afirma que a constante de inativação é proporcional ao número de microrganismos sobreviventes em uma concentração constante de desinfetante, em um padrão de inativação retilíneo.

A integral da Equação 3 resulta na Equação 4.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -Kt \quad (4)$$

Onde: C é a concentração de microrganismos (UFC/mL) em cada tempo “t”; C₀ é a concentração inicial de microrganismos (UFC/mL); t se refere ao tempo de contato (minutos); e K é a constante cinética.

3.5.2 Modelo Chick-Watson

A lei de Chick assume a cinética de primeira ordem, mas a inativação microbiológica não segue essa premissa. No mesmo ano, Watson modificou a equação de Chick incorporando o produto por concentração e tempo, considerando o efeito da variação da concentração do desinfetante durante o processo (Equação 5).

$$K = c^n t \quad (5)$$

Onde K é a constante de inativação para microrganismos em um conjunto de condições, c é a concentração do desinfetante, n é a constante e t o tempo necessário para atingir o ponto de ativação. Se o valor de n for menor que 1, a concentração do desinfetante é mais relevante que o tempo de contato. A adição da constante de Watson na lei de Chick resultou na equação Chick-Watson de primeira ordem (WATSON, 1908).

$$\frac{dC}{dt} = -Kc^n \quad (6)$$

A integral da Equação 6 resulta na Equação 7.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -Kc^n t \quad (7)$$

3.5.3 Modelo delayed Chick-Watson

O modelo Chick-Watson assume que os microrganismos possuem uma única variante genética, e a inativação ocorre em um único ataque e alvo. Desta forma, não apresenta o ombro inicial (fase lag) e a cauda no tempo final. O modelo

delayed Chick-Watson introduz um parâmetro de tempo lag para sobressair o ombro observado no início do processo de desinfecção (Equação 8) (DEL CARMEN H-E et al., 2017).

$$\frac{c}{c_0} = \begin{cases} 1, t \leq t_{lag} \\ e^{-kc^n t}, t > t_{lag} \end{cases} \quad (8)$$

3.5.4 Modelo Hom e modified Hom

O modelo de Hom proposto em 1972 apresenta uma expressão generalizada de concentração por tempo. É similar ao modelo de Chick-Watson, com a adição do fator “m” para o tempo (Equação 9). Quando $m = 1$, a equação se reduz ao modelo Chick-Watson, quando $m > 1$ resulta no ombro no tempo inicial, enquanto $m < 1$ representa a cauda no tempo final (Figura 7c). Entretanto, o modelo de Hom não permite a ocorrência do ombro e da cauda simultaneamente (MARUGÁN et al., 2008).

$$\ln \frac{c}{c_0} = -Kc^n t^m \quad (9)$$

O modelo de Hom modificado apresenta a presença do lag inicial (ombro), a fase log-linear, e a cauda no final da curva (Figura 7d). Neste modelo as constantes K_1 , K_2 e K_3 são empíricas (Equação 10).

$$\ln \frac{c}{c_0} = -K_1 [1 - \exp(-K_2 t)]^{K_3} \quad (10)$$

3.6 Mecanismos de Fotodesinfecção

O estudo do processo de inativação bacteriana é significativo para o desenvolvimento de novos compostos para diferentes mecanismos de fotodesinfecção (LI et al., 2012). O processo de desinfecção catalítica é um fenômeno complexo, que envolve fatores como pH da amostra, quantidade de catalisador, intensidade de irradiação, turbidez, temperatura de reação e, principalmente, a estrutura do microrganismo (MARUGÁN et al., 2011).

Matsunaga et al., foram os primeiros a demonstrarem o processo de inativação por radiação, com a proposta de degradação da coenzima A pelas Espécies de Oxigênio Reativas (ROS – Reactive Oxygen Species), geradas no processo de reação, como mecanismo de atividade antibactericida. A desnaturação da coenzima resultou na possível inibição da atividade respiratória, que posteriormente causou a morte celular (MATSUNAGA et al., 1985). Entretanto, pesquisadores acreditam que a morte celular foi causada pela ruptura da parede celular pela falta de íons potássio e o fluxo de componentes celulares como RNA e proteínas (SAITO et al., 1992).

A carga da superfície do catalisador e da célula bacteriana são dependentes do pH total do sistema. A carga positiva do catalisador pode atrair a carga negativa das paredes celulares das células, aumentando o processo de desinfecção (GANGULY et al., 2018). Uma técnica amplamente utilizada para estudar a carga e variação de carga de partículas em dispersão é a análise do Potencial Zeta (ζ) (SARAIVA, 2015).

Com o avanço na definição dos mecanismos para a desinfecção fotocatalítica de microorganismos, estudos sobre a destruição da parede celular foram desenvolvidos. Jacoby et al. (1998), publicaram uma evidência analisada por MEV de completa mineralização de células danificadas, onde foi usado o radioisótopo Carbono 14 (^{14}C) para identificar e analisar o teor de carbono. Manes et al. (1999), analisaram que a peroxidação do fosfolípido na parede celular foi devido ao ataque de ROS, levando a sua ruptura.

Um estudo detalhado sobre o efeito bactericida da fotocatalise utilizando TiO_2 como catalisador foi realizado por Huang et al. (2000). Segundo os pesquisadores, a sequência de eventos que resulta na inativação bacteriana é: danos oxidativos na parede celular; danos na membrana citoplasmática subjacente, o que aumenta, progressivamente, a permeabilidade celular e permite a saída do conteúdo intracelular resultando na morte da célula. Além disso, pode ocorrer o ataque direto das partículas livres de TiO_2 aos componentes intracelulares das células com membrana danificada, que acelera a morte da célula (FERREIRA, 2005).

Kühn et al. (2003) investigando a desinfecção de superfícies pelo processo TiO_2/UVA também concluíram que o ataque inicial do radical $\cdot\text{OH}$ aos microrganismos ocorre na parede celular. Autores também estudam a diferença de carga eletrostática entre as partículas e a parede celular, onde o RNA e o DNA das células bacterianas são potenciais alvos para ataques oxidativos induzidos pelas ROS gerados durante a fotodesinfecção (PIGEOT-RÉMY et al., 2011).

De acordo com Sunada et al. (2003) a inativação bacteriana ocorre como resultado da acumulação dos efeitos de ataques seriados das ROS na membrana e parede celular, ao invés de um único ataque. Desta forma, o comprimento da região do ombro na curva cinética de inativação é determinado pela taxa de geração das ROS, influenciada pela concentração do semicondutor e pelo fluxo de irradiação.

A presença da cauda na curva cinética, observada nos modelos de Hom e modified Hom, representa uma diminuição da taxa de inativação bacteriana, se mantendo constante nos últimos estágios do processo de fotodesinfecção. Alguns autores sugerem que este fenômeno está relacionado à resistência bacteriana em um meio com microrganismos heterogêneos. No início do processo as bactérias estão mais suscetíveis ao fotocatalizador e irradiação, promovendo a inativação da maior parte da população bacteriana. Mas, ao decorrer do processo, as bactérias remanescentes podem ser mais resistentes ao tratamento, principalmente se formam agregados bacterianos ou biofilmes (NAJM, 2006).

No entanto, outros pesquisadores apresentam que a presença da cauda está relacionada a um fenômeno de inibição produzido pela competição de produtos orgânicos gerados na solução. Em alguns casos, estes produtos orgânicos poderiam ser gerados pelas células bacterianas inativadas presentes na solução, que ao decorrer do processo se acumulam no meio (MARUGÁN et al., 2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e Equipamentos

Os ensaios de síntese foram realizados no Centro de Química e Meio Ambiente (CEQMA) e os processos laboratoriais de fotodesinfecção foram realizados no Centro de Biotecnologia (CEBIO) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Os centros dispõem de recursos humanos e de infraestrutura laboratorial equipada com instrumentos necessários para o desenvolvimento do trabalho proposto.

4.1.1 Centro de Química e Meio Ambiente (CEQMA)

- Balança analítica de 4 casas. Mod ATX224.
- Agitador Magnético com aquecimento modelo 752 A.
- Estufa de esterilização e secagem modelo 10031.
- Estufa de secagem modelo 515/A.
- Luxímetro - Fotômetro Medidor de Lumens digital, modelo HS1010A.
- Câmara de luz solar construída pela Oficina do Centro de Química e Meio Ambiente.
- Termômetro Digital interno e externo com temperatura máxima e mínima modelo Max & Min Digital com display digital.
- Lâmpada solar incandescente de 65 W, Bulb type (BR30).
- Lâmpada LED de 100 W – modelo LED Grow com 300 LEDs.

4.1.2 Centro de Biotecnologia (CEBIO)

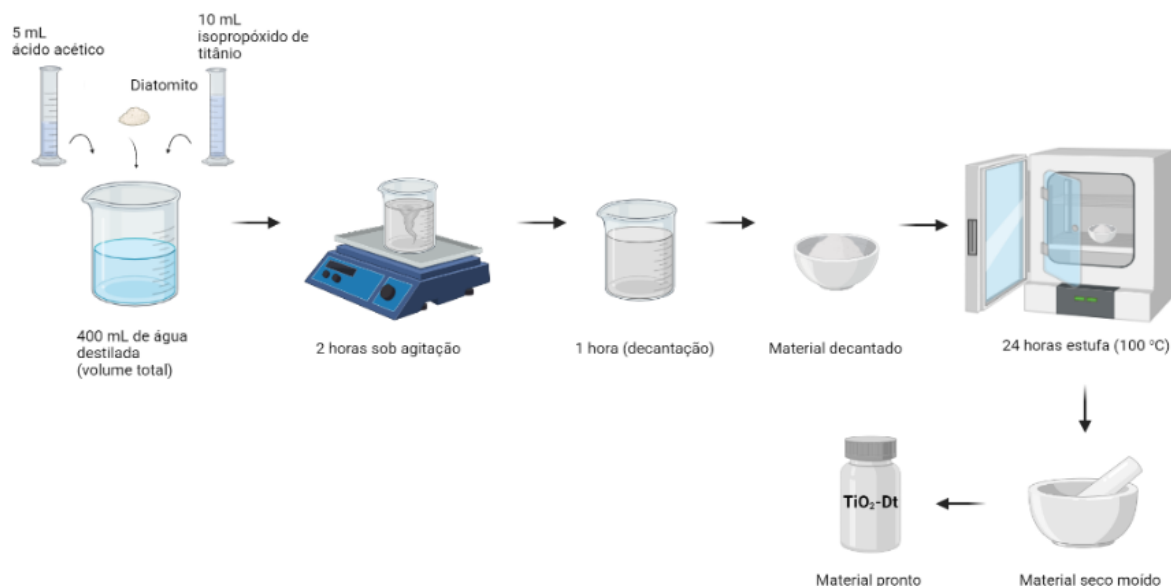
- Autoclave 18 L (Modelo Q190-11) de 1500 W.
- Balança analítica, M-220D.
- Centrífuga - (ST 16R).
- Fluxo Laminar com luz germicida e fluorescente.
- Placas de Petri de vidro e descartáveis (90x15mm).
- Espectrofotômetro – Ultrospec 10 (600 nm).

4.2 Síntese do TiO₂-Dt

O processo de síntese do TiO₂-Dt microestruturado foi a partir da hidrólise do isopropóxido de titânio, com o uso do Dt puro comercial, como substrato estrutural. Os compostos foram preparados pelo método sol-gel de acordo com a metodologia descrita por Azevedo (2020).

Nos experimentos descritos foram utilizadas amostras de TiO₂-Dt preparadas com 0,05g e 0,025 g de Dt. Estas proporções de Dt foram adicionadas à 5 mL de ácido acético glacial, 10 mL de isopropóxido de titânio e o volume completado até 400 mL com água destilada. A suspensão final foi agitada por 2 horas, e após 1 hora de decantação, o sólido formado foi colocado em estufa aquecida a 100 °C por 24 horas, para obtenção de microestruturas moldadas com TiO₂. Após a secagem, o material foi desagregado manualmente e peneirado (0,60 mm) (Figura 8).

Figura 9. Etapas do processo de síntese do TiO₂-Dt.



Fonte: A autora, 2022

4.3 Caracterização do Material TiO₂-Dt

4.3.1 Difractometria de raios X (DRX)

A análise foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química (IQ-USP) utilizando o Difrátômetro de raios X (modelo Miniflex), equipado com

goniômetro do tipo $\theta:2\theta$ (theta:2theta) baseado na geometria de Bragg-Brentano, com fenda divergente variado entre 10 a 90°, filtro de níquel e um tubo de cobre estacionário como fonte de raios-X de 30 kV/15 mA.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite o estudo da textura, topografia e o aspecto da superfície de pós ou peças sólidas (ALBARICI, 2004). As imagens eletrônicas são geradas por meio da incidência de um feixe de elétrons, sob condições de vácuo, gerando diversos efeitos na superfície da amostra, destacando-se a emissão de elétrons retroespalhados, os quais são captados para gerar as imagens e a ionização de átomos que produz os raios X (DUARTE et al., 2003).

No laboratório de caracterização de materiais (LCT) da Escola Politécnica – USP foram realizadas análises do material $\text{TiO}_2\text{-Dt}$ preparado com 0,05 g de Dt. Foi aplicado uma cobertura de carbono (grafite) para garantir a passagem de corrente e produção de elétrons secundários, usados para a formação da imagem.

4.3.3 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. Na técnica de TGA/DTG a massa da amostra foi medida em função da variação de temperatura e do tempo em condições controladas de aquecimento com fluxo de gás inerte nitrogênio (N_2) ou oxidante oxigênio (O_2) com vazão de 40 mL/min a 60 mL/min.

A análise foi realizada na Central Analítica – Instituto de Química (USP), utilizando 13,279 mg de $\text{TiO}_2\text{-Dt}$ sintetizado com 0,05 g de Dt, e a temperatura variou de 10 °C a 900 °C.

4.3.4 Análise granulométrica por Brunauer-Teller-Emmett (BET)

Para a determinação da área superficial do material $\text{TiO}_2\text{-Dt}$ e Dt, as amostras foram preparadas utilizando o equipamento a 150 °C para

desgaseificação, o gás nitrogênio a 77 K com a variação da pressão entre 35,88 a 143,65 mmHg e tempo de equilíbrio de 5 segundos, para as duas amostras.

A análise foi realizada no laboratório de caracterização de materiais (LCT) da Escola Politécnica (POLI-USP), e a massa da amostra analisada foi de TiO₂-Dt foi de 0,2735 g e 0,3071 g de Dt.

4.3.5 Determinação do Potencial zeta (ζ)

A análise foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química (IQ-USP). O potencial zeta foi medido por meio da técnica de microeletroforese a laser Doppler. A técnica consiste em aplicar um campo elétrico a uma dispersão de partículas, fazendo elas se moverem com uma velocidade proporcional a carga, esta mobilidade é convertida em potencial zeta (ζ) (SARAIVA., 2015).

Para a realização da análise do potencial zeta do material TiO₂-Dt, foram adicionados 0,5 mL de NaOH (hidróxido de sódio) e 4 mL do dispersante hexametáfosfato de sódio em 0,2 g de TiO₂-Dt, para dispersão das partículas, mantendo uma solução homogênea sem precipitado. Os valores foram determinados a 25 °C, numa cubeta de quartzo, com a constante dielétrica dispersante de 78,5 e viscosidade de 0,8872 cP, utilizando o equipamento Zetasizer Nano (Zs).

4.4 Parâmetros dos Ensaios de Fotodesinfecção

4.4.1 Avaliação da bactéria *E. coli*

O acompanhamento da eficiência do processo de fotodesinfecção empregando o TiO₂-Dt em *E. coli* teve como bactéria controle a *E. coli* cepa DH5 α . Em todos os experimentos de *E. coli* foram preparados meios de cultura Luria-Bertani (LB) líquido e com ágar, sem antibiótico e todos os materiais foram esterilizados.

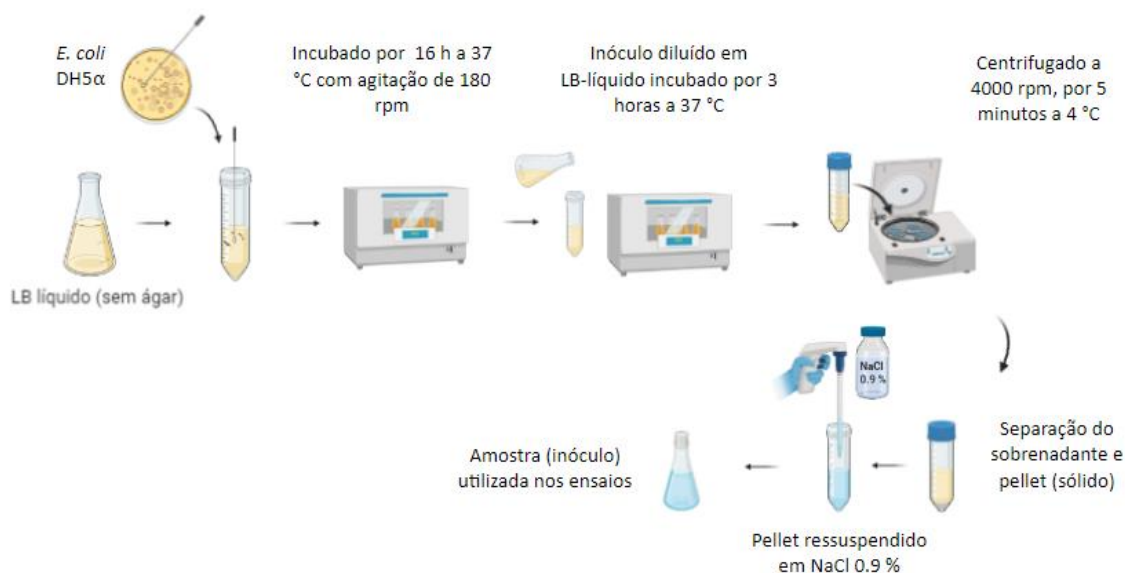
Os meios de cultura LB foram preparados com 10 g de NaCl, 10 g de Triptona, 5 g de levedura e 15 g de ágar (se necessário) para o volume total de 1 L

de água destilada. Todos os meios LB foram esterilizados na autoclave a 1 atm por 20 minutos.

O inóculo foi preparado utilizando uma colônia de *E. coli* em 5 mL de meio de cultura LB líquido e a cultura foi crescida por 16 h a 37 °C com agitação de 180 rpm. Após este período, foi diluído no meio de cultura LB líquido e incubado por 3 h a 37 °C. Este foi o tempo do pico do crescimento (fase exponencial) da bactéria, determinado por análise no espectrofotômetro a 600 nm.

Após este período de incubação, a amostra foi centrifugada a 4000 rpm, a 4 °C por 5 minutos. O sólido foi ressuscitado, separado e diluído em solução salina (NaCl 0.9%) para uma concentração de 10^9 bactérias/mL (Figura 10).

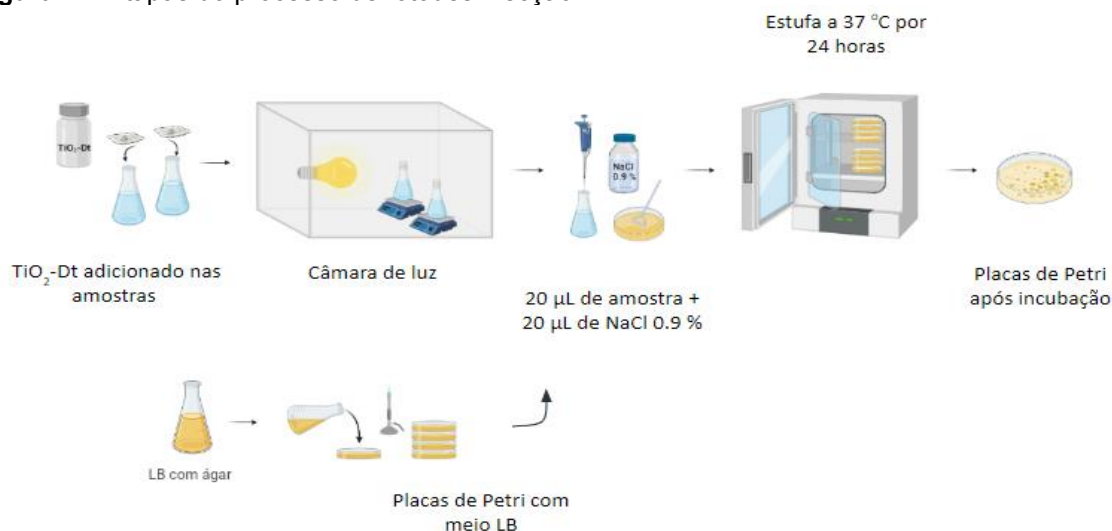
Figura 10. Etapas do processo de preparo do inóculo da bactéria *E. coli*.



Fonte: A autora, 2021.

A amostra com o inóculo foi diluída em diferentes proporções em solução NaCl 0.9% e foram adicionadas diferentes proporções de TiO₂-Dt. A avaliação do processo de fotodensinfecção foi por meio da passagem destas amostras pela câmara de luz, sob agitação com um tempo de exposição de luz solar crescente, sendo coletadas amostras em diferentes intervalos, como pode ser observado na Figura 11. Os reatores foram posicionados na câmara de luz a 0,42 m da lâmpada, afim de evitar o aquecimento da solução.

Figura 11. Etapas do processo de fotodesinfecção.



Fonte: A autora, 2021.

As placas de Petri já preparadas com o meio LB-ágar foram usadas para a avaliação da quantidade de colônias de bactérias presentes em cada alíquota coletada espalhando-se 20 µL de amostra retirada nos diferentes tempos de exposição na câmara de luz, adicionando-se 20 µL de solução salina (NaCl 0.9%). Após todas as coletas, as placas de Petri foram incubadas em uma estufa a 37 °C por 24 horas (Figura 11).

Os ensaios foram realizados variando-se a massa de diatomito adicionado na síntese do TiO₂-Dt, e volume do inóculo diluído em NaCl 0.9%. Foram realizados ensaios controle, sem TiO₂-Dt, com e sem luz. Cada ensaio representa 2 reatores com um dos parâmetros diferentes (Tabela 2). As placas controle foram preparadas com referência ao ensaio 1e, sem a adição de material.

Tabela 2. Descrição das condições das amostras obtidas e parâmetros dos ensaios realizados com *E. coli*.

Número de referência*	Massa de Diatomito para a Síntese (g)	Massa TiO ₂ -Dt (g) para a fotodesinfecção	Volume de inóculo (mL)	Tempo total de exposição à luz solar (minutos)
1e	-	-	12,5	180
2e	0,05 e 0,025**	0,05	1,25	180
3e	0,05 e 0,025**	0,05	1,25	180
4e	0,05 e 0,025**	0,05	1,25	120

*e: *E. coli*, (-) Sem material, **Dois processos de fotodesinfecção ao mesmo tempo com massas de Dt diferentes na câmara de luz solar.

Fonte: A autora, 2021.

4.4.2 Amostras de água de lavagem

Para a avaliação de fotodesinfecção em amostras reais contaminadas por microrganismos, foram utilizadas amostras de água com sabão, e após o enxágue (água cinza), coletadas após o primeiro ciclo de lavagem em máquina de lavar roupa doméstica. As roupas lavadas variaram entre cobertores e roupas de algodão, e nenhum outro produto foi adicionado além de sabão neutro. A solução salina (NaCl 0.9%) foi empregada na diluição da amostra de água coletada e o meio LB-Ágar usado no plaqueamento sendo preparado seguindo o mesmo protocolo utilizado na avaliação de *E. coli*, descrito anteriormente.

As amostras de água coletadas foram analisadas variando-se as proporções de diluição em solução salina (NaCl 0.9%), tipo de lâmpada e tempo de exposição à luz. Em todos os ensaios foram adicionados 0,5 g/L de TiO₂-Dt sintetizado com 0,05 g de Dt, e para cada ensaio foi analisada uma amostra controle, sem material. A Tabela 3 a seguir apresenta os parâmetros dos ensaios realizados, todas as amostras diferem em relação ao dia da água coletada na máquina de lavar.

Tabela 3. Descrição das amostras e parâmetros dos ensaios realizados com água de lavagem.

Número de referência*	Amostras de água	Tipo de lâmpada	Diluição (NaCl 0.9 %)	Tempo total de exposição à luz solar (minutos)
1al	Enxágue	Solar	1:10	150
2al	Enxágue	Solar	1:10	150
3al	Enxágue	Solar	1:10	150
4al	Entrada	Solar	1:10	90
5al	Enxágue	Solar	1:10	60
6al	Enxágue	Solar	1:10	60
7al	Enxágue	Solar	1:1	60
8al	Sabão	Solar	1:1	60
9al	Enxágue	Solar	1:1	60
10al	Enxágue	Solar	1:10	60
11al	Enxágue	Solar	1:10	60
12al	Enxágue	Solar	1:10	40
13al	Enxágue	Led	1:10	40
14al	Enxágue	Led	1:10	40
15al	Enxágue	Led	1:10	40
16al	Enxágue	Led	1:10	40
17al	Enxágue	Led	1:10	40
18al	Enxágue	Led	1:1	40
19al	Enxágue	Led	1:10	40
20al	Enxágue	Led	1:10	40
21al	Enxágue	Led	1:10	40
22al	Enxágue	Led	1:10	60
23al	Enxágue	Led	1:100	60
24al	Enxágue	Led	1:100	60

*al: água de lavagem

Fonte: A autora, 2023

A média da temperatura (°C) e radiação em lúmens – Lux (lm/m²) dos ensaios selecionados 10al, 11al, 22al, 23al e 24al estão apresentados na Tabela 4. A seleção foi de acordo com a realização da contagem de UFC. Em todos os experimentos, o pH se manteve estável do início ao final do processo, alternando entre 5,0 – 5,5.

Tabela 4. Parâmetros de temperatura (°C) e radiação (lm/m²) dos ensaios 10al, 11al, 22al, 23al e 24al.

Número de referência	Média da temperatura (°C)	Média de Lux (lm/m²)
10al	26,20	1082
11al	25,65	972,0
22al	23,50	231,5
23al	22,90	238,5
24al	23,00	229,0

Fonte: A autora, 2023.

Para verificação do efeito da radiação incidente no processo de desinfecção, foram realizados experimentos na área externa (1al⁺, 2al⁺ e 3al⁺), com radiação proveniente do Sol. A Tabela 5 apresenta os parâmetros meteorológicos. Os dados foram coletados pelo site do InMetro (INMET, 2023) da estação de São Paulo – Mirante (A701).

Tabela 5. Parâmetros meteorológicos (temperatura, umidade e radiação) dos experimentos 1al⁺, 2al⁺ e 3al⁺, realizados na área externa.

Número de Referência	Temperatura (°C)	Umidade relativa (%)	Radiação (KJ/m²)
1al ⁺	23,65	70,5	1787,65
2al ⁺	23,70	70,5	946,05
3al ⁺	23,70	71,0	2919,8

Fonte: A autora, 2023.

A radiação apresentada esta expressa em KJ/m², que se refere à quantidade de energia por unidade de área. A radiação em lúmens (Lux), que indica a intensidade luminosa por unidade de área, estava acima de 2000 lm/m², ultrapassando o limite de medida do luxímetro, equipamento utilizado para a medição de Lux nos ensaios realizados na câmara solar.

Todos os experimentos externos foram realizados com água de enxágue de máquina de lavar doméstica, utilizando a mesma diluição (1:20) com solução salina (NaCl 0.9%). Nos 3 ensaios, foi adicionado 0,5 g/L de $\text{TiO}_2\text{-Dt}$, e o período de exposição à radiação foi de 60 minutos. Os reatores ficaram na sombra para o controle da temperatura, como mostra a Figura 12.

Figura 12. Ensaio de fotodesinfecção realizado na área externa do CEBIO-IPEN.



Fonte: A autora, 2022.

As alíquotas coletadas em cada tempo foram colocadas no respectivo frasco esterilizado de formato cilíndrico de 500 μL , previamente identificado, que permaneceu resfriado em uma caixa de isopor com gelo até o final do ensaio. O plaqueamento foi realizado no fluxo laminar com as condições de esterilização necessárias.

Para avaliar se de fato houve ação desinfetante por meio da geração dos radicais livres, ou se o material sintetizado apresenta caráter tóxico para as culturas de bactérias, foram realizados ensaios sem radiação incidente (3al⁻ e 1al⁻).

O ensaio 3al foi realizado em paralelo com dois reatores, um na área externa (3al⁺) e outro na câmara solar sem radiação incidente (no escuro), sob todas as condições de esterilização e controle de temperatura (3al⁻).

Com o mesmo propósito, um outro ensaio (1al⁻) foi realizado na câmara solar sem radiação incidente durante todo o processo. A Tabela 6 apresenta os parâmetros do ensaio 1al⁻ realizado em paralelo com dois reatores, sob as mesmas condições, no escuro, com adição de 0,5 g/L de TiO₂-Dt em cada reator (I) e (II).

Tabela 6. Parâmetros do processo referente ao ensaio 1al⁻ (sem radiação).

Número de referência	Média da Temperatura (°C)	Amostra de água	Diluição (0.9 % NaCl)	Tempo total do processo (minutos)
1al ⁻ (no escuro)	20,72	Enxágue	1:10	60

Fonte: A autora, 2023.

4.5 Análise de dados e cálculos de contagem bacteriana

A contagem de colônias nas placas de Petri foi realizada por meio de foto de elevada resolução tratada pelo programa “GIMP”, utilizada no software “OpenCFU” e os dados foram processados utilizando-se linguagem de programação “R”.

Após a incubação final por 24 horas, as placas de Petri foram fotografadas e tratadas pelo Programa de Manipulação de Imagem “GIMP” versão 2.10.30. A resolução das imagens foi manipulada para 40.000 pixels/in em uma interpolação cúbica. As imagens tratadas foram carregadas no software “OpenCFU”, que detecta objetos circulares, possibilitando a contagem das colônias de bactérias (GEISSMANN, 2013).

Para cada arquivo de imagem o software possibilita a validação ou exclusão do objeto (colônia) selecionado; as coordenadas X e Y; área e raio de cada objeto; intensidade de coloração e saturação; e o número de colônias no mesmo aglomerado. Cada arquivo é salvo em formato “csv” (comma-separated values), que apresenta valores separados por vírgula. Este formato pode ser processado utilizando-se linguagem de programação “R”, facilitado por meio de um

ambiente de desenvolvimento integrado (IDE – Integrated Development Environment). O IDE utilizado para o processamento e manipulação dos dados foi o RStudioCloud.

A contagem das colônias foi realizada em cada placa de Petri por tempo de coleta. As placas foram separadas em 4 quadrantes quando apresentavam elevado número de colônias. A média da soma de quadrantes opostos foi calculada e multiplicada por 4, para obtenção da quantidade total de uma placa.

O cálculo de concentração UFC/mL foi obtido de acordo com a diluição da amostra em cada ensaio. O valor da contagem UFC foi dividido pela diluição de acordo com a concentração de amostra presente em 20 µL espalhados na placa de Petri.

Para a avaliação da porcentagem de inativação (PI) bacteriana, foi realizado o cálculo entre o número de colônias inicial (N_i) e final (N_f), de acordo com a Equação 14.

$$PI = \frac{(N_i - N_f)}{N_i} \times 100 \quad (14)$$

O software OriginPro (2023) foi utilizado para a geração dos gráficos de cinética de inativação bacteriana, e o “FitLinear” foi plotado para estatísticas de equação da reta. Os gráficos foram gerados de acordo com as equações de Chick-Watson e Hom, cada uma foi linearizada para a identificação do coeficiente angular da reta.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados 7 ensaios com inóculo da bactéria *E. coli* e 28 com amostras de água de lavagem. Os ensaios em que as amostras de água coletada não apresentaram crescimento bacteriano (amostra não contaminada), foram descartados. Além disto, muitos experimentos apresentaram elevado crescimento bacteriano, e não foi possível realizar a contagem de Unidades Formadoras de Colônias (UFC).

A Tabela 7 resume a nomenclatura utilizada em cada processo de fotodesinfecção realizado, para melhor organização dos resultados.

Tabela 7. Resumo dos experimentos realizados com as respectivas nomenclaturas.

Amostras com <i>E. coli</i>	Amostras de água de lavagem (enxágue)		
	Ensaio internos (câmara solar)	Ensaio externos (radiação do Sol)	Ensaio sem radiação (escuro)
1e*			
2e*	10al*	1al ⁺	3al ⁽⁻⁾ *
3e*	11al*	2al ⁺	4al ⁽⁻⁾ *
4e*	22al	3al ⁽⁺⁾ *	
	23al		
	24al		

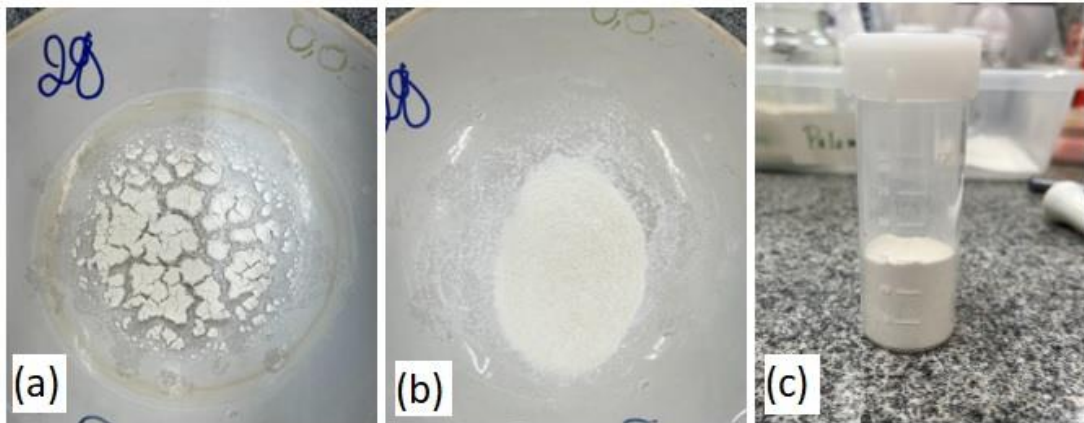
*Ensaio realizado em paralelo com dois reatores, ⁽⁺⁾ Radiação do Sol, ⁽⁻⁾ Sem radiação

Fonte: A autora, 2023.

5.1 Síntese do TiO₂-Dt

O material sintetizado com 0,05 g de Dt e 10 mL de isopropóxido de titânio, apresentou massa final de 2,5 g a 3 g. A aparência do material apresentou um pó branco fino. A Figura 13 apresenta o material sintetizado após a etapa de secagem (a), moagem (b), e estoque (c), descritas no item de Materiais e Métodos.

Figura 13. Material $\text{TiO}_2\text{-Dt}$ sintetizado com 0,05 g de Dt após o período de secagem (a), moagem (b), e estoque (c).

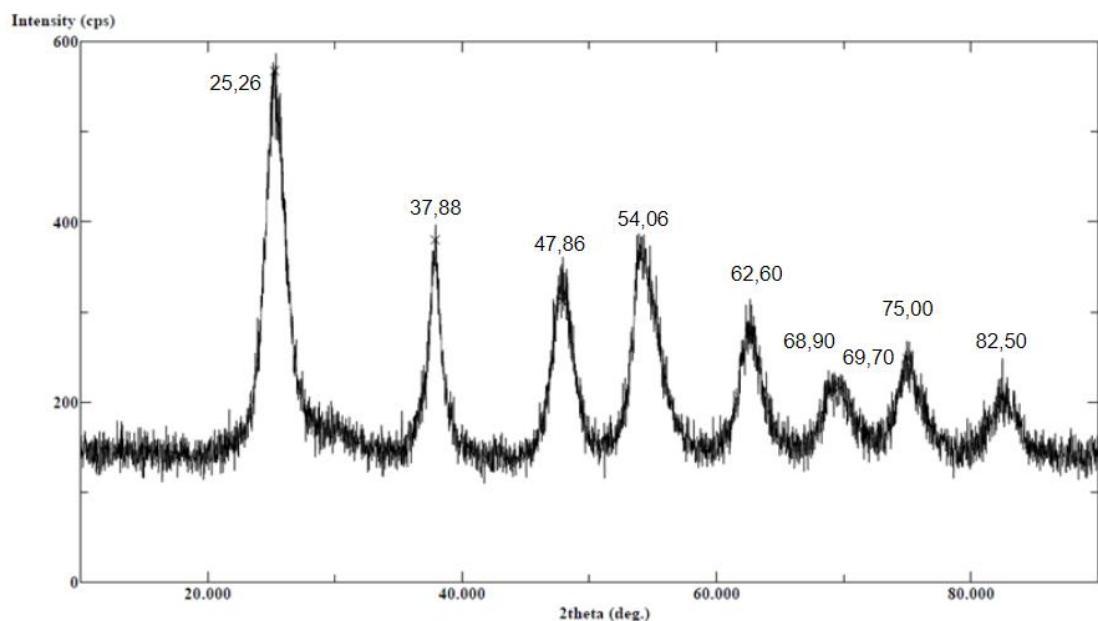


Fonte: A autora, 2021.

5.1.2 Análise da estrutura cristalina do $\text{TiO}_2\text{-Dt}$

A análise por DRX permitiu verificar a estrutura cristalina do $\text{TiO}_2\text{-Dt}$ preparado com 0,05 g de Dt, utilizado nos ensaios. O difratograma do material $\text{TiO}_2\text{-Dt}$ apresentou picos de difração $2\theta = 25,26$; $37,88$; $47,86$; $54,06$; $62,60$; $68,90$; $69,70$; $75,00$ e $82,50$ (Figura 14).

Figura 14. Difratograma de raios X das amostras de $\text{TiO}_2\text{-Dt}$.

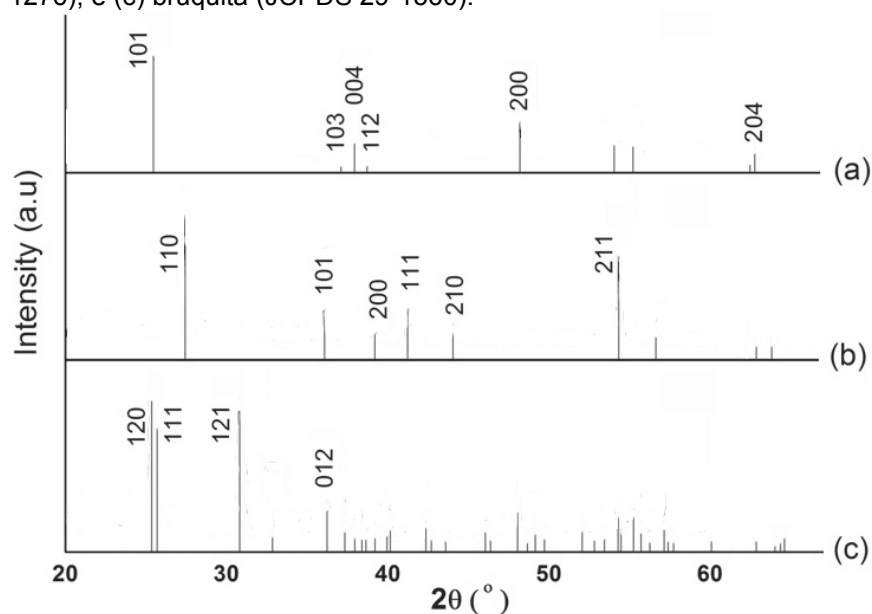


Fonte: Central Analítica - IQ, 2022.

A amostra analisada de TiO_2 -Dt indicou maior cristalinidade do TiO_2 , devido à pouca quantidade de Dt adicionado na síntese do material.

A Figura 15, obtida em literatura, apresenta os picos de difração característicos do TiO_2 na fase anatase (a), rutilica (b) e bruquita (c). Assim, ao comparar os picos obtidos com a literatura foi possível identificar que o TiO_2 utilizado está na fase anatase.

Figura 15. Ficha cristalográfica do TiO_2 na fase (a) anatase (JCPDS 21-1272), (b) rutilo (JCPDS 21-1276), e (c) bruquita (JCPDS 29-1360).

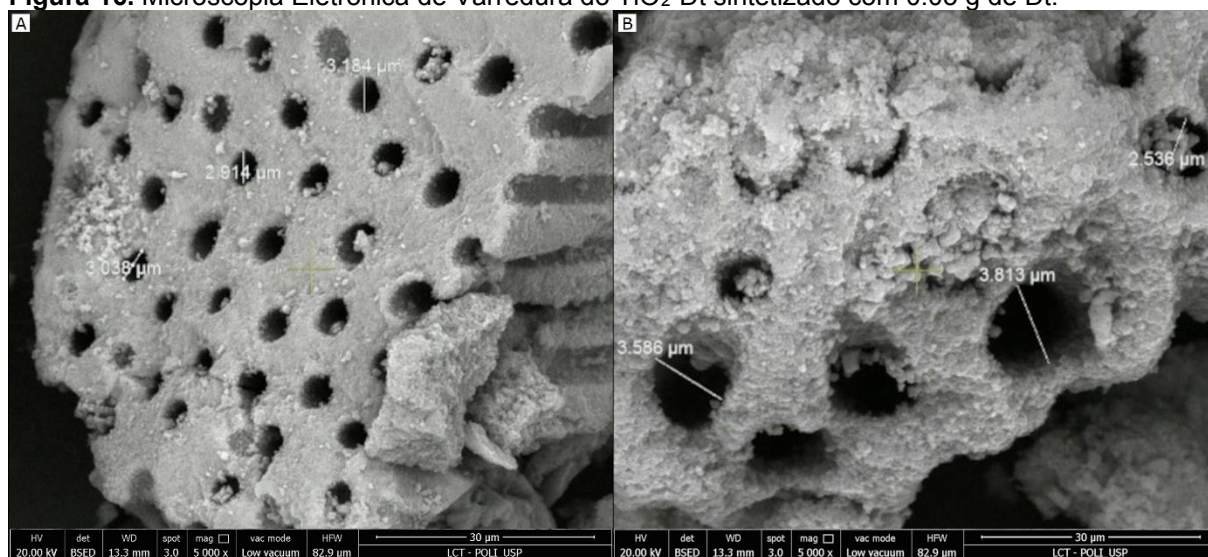


Fonte: GODBERT et al., 2018

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A micrografia obtida pelo MEV apresentou a estrutura do material sintetizado com poros de tamanho e distribuição homogêneos, semelhante à estrutura do diatomito. Os poros apresentaram diâmetros entre 2,5 à 3,8 μm (Figura 16).

Figura 16. Microscopia Eletrônica de Varredura do $\text{TiO}_2\text{-Dt}$ sintetizado com 0.05 g de Dt.



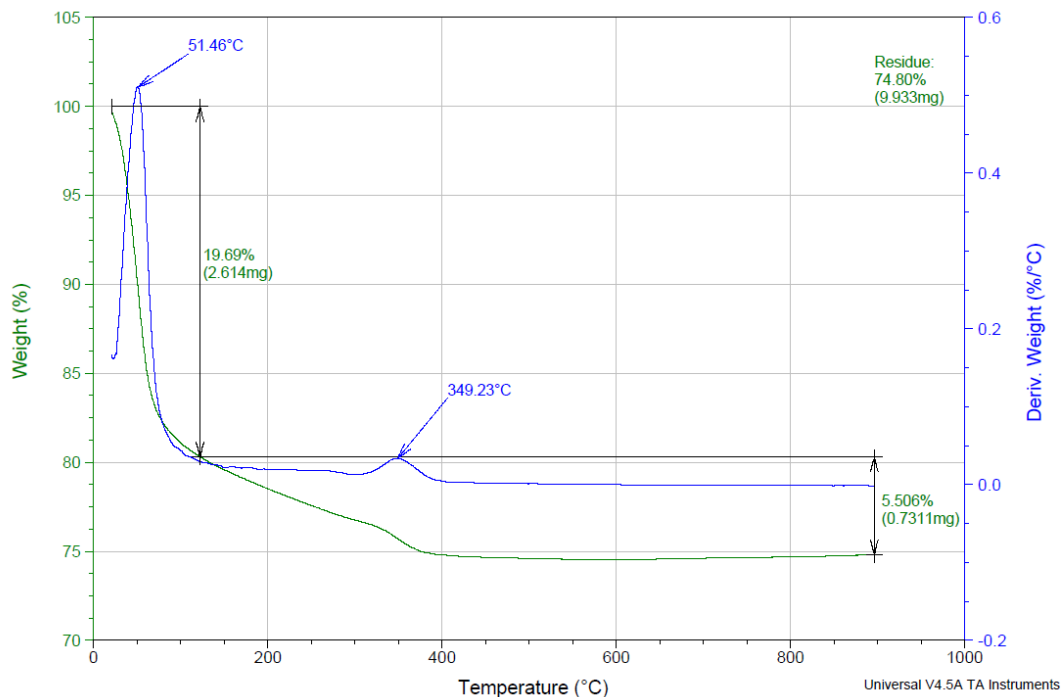
*Figuras (A) e (B) apresentam o mesmo material diferenciado pela perspectiva.

Fonte: A autora, 2022.

5.1.4 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica, representada pelo gráfico de massa (%) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$), indicou que o material $\text{TiO}_2\text{-Dt}$ preparado com 0.05 g de Dt apresenta uma estrutura estável. Durante todo o espectro de temperatura observado, não houve perda significativa de massa (Figura 16).

Figura 17. Gráfico da análise termogravimétrica do material TiO₂-Dt preparado com 0.05 g de Dt.



Fonte: Central Analítica - IQ, 2023.

A perda de massa observada na primeira etapa da análise é atribuída à perda de umidade adsorvida ou absorvida do material. A Figura 16 apresenta a perda de 19,69% de massa quando a temperatura atinge 51,46 °C. Em seguida, o material apresentou uma segunda etapa de perda de massa, de 5,506% até atingir 400 °C. Esta é a temperatura de mudança morfológica da fase cristalina anatase para rutilo (OLIVEIRA, 2016). Após esta etapa, o material permaneceu estável até o final da análise, a 900 °C.

5.1.5 Análise granulométrica por Brunauer-Teller-Emmett (BET)

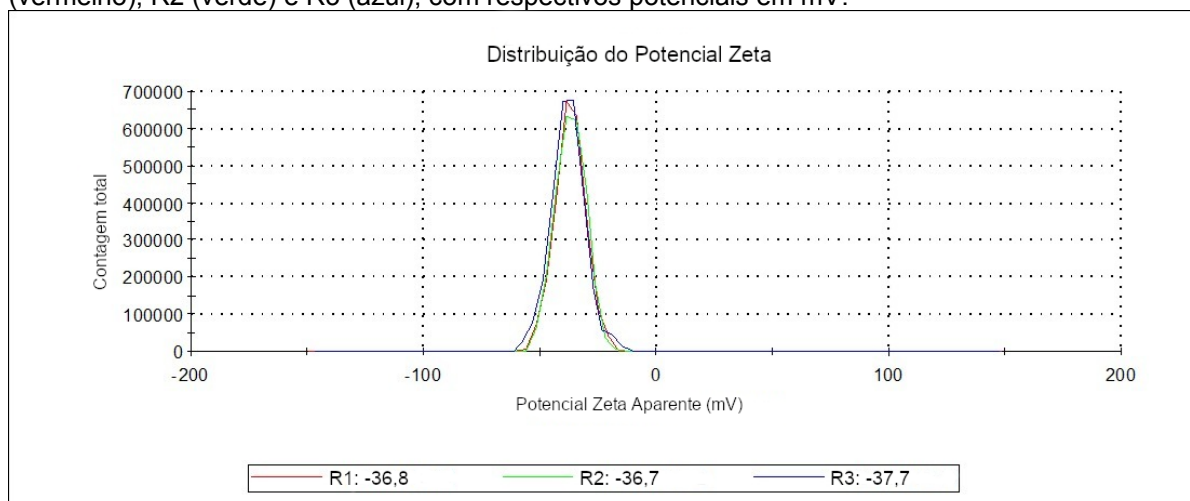
Os resultados da análise por BET apresentaram que o Dt puro possui área superficial de 6,4748 m²/g, enquanto o material TiO₂-Dt preparado com 0,05 g de Dt apresentou área de 216,99 m²/g. Esta área superficial é quatro vezes maior do que a do TiO₂ comercializado para processos fotocatalíticos.

5.1.6 Potencial zeta (ζ)

O resultado do potencial zeta do material $\text{TiO}_2\text{-Dt}$ sintetizado com 0,05 g de Dt apresentou um material com carga negativa e comportamento gaussiano (Figura 18), indicando que a maioria das partículas possuem potencial zeta próximo da média.

A análise foi realizada em pH básico, em triplicata com a mesma amostra (R1, R2, e R3 – Figura 18), que apresentaram potenciais zeta iguais a -36,8 mV, -36,7 mV e -37,7 mV. A média foi igual a -37,10 mV, com desvio padrão de 0,551. A magnitude do potencial permitiu avaliar a estabilidade das partículas em dispersão.

Figura 18. Gráfico da análise do potencial zeta da amostra $\text{TiO}_2\text{-Dt}$ apresentando os registros R1 (vermelho), R2 (verde) e R3 (azul), com respectivos potenciais em mV.



Fonte: Central Analítica - IQ, 2023.

Os processos de fotodesinfecção foram realizados em pH 5,0, nesta condição ácida são esperadas cargas superficiais positivas no $\text{TiO}_2\text{-Dt}$, atraindo as cargas negativas das paredes celulares.

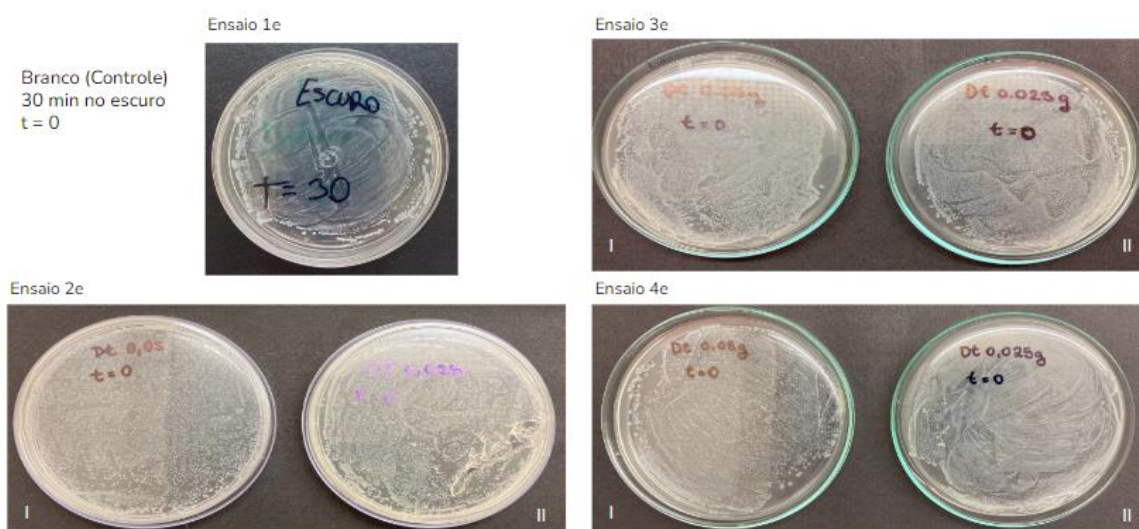
5.2 Fotodesinfecção de Amostras com *E. coli*

As amostras preparadas com inóculo da bactéria *E. coli* apresentaram crescimento excessivo com elevada quantidade de bactérias, dificultando a contagem das colônias. As Figuras 19, 20 e 21 apresentam os resultados dos

ensaios 2e, 3e e 4e de fotodesinfecção empregando o fotocatalizador contendo 0,05 g (I) e 0,025g (II) de Dt.

Os resultados observados para o fotocatalizador contendo 0,025 g de Dt, não foram promissores pois não ocorreu diminuição do número de colônias de bactérias durante todo o ensaio.

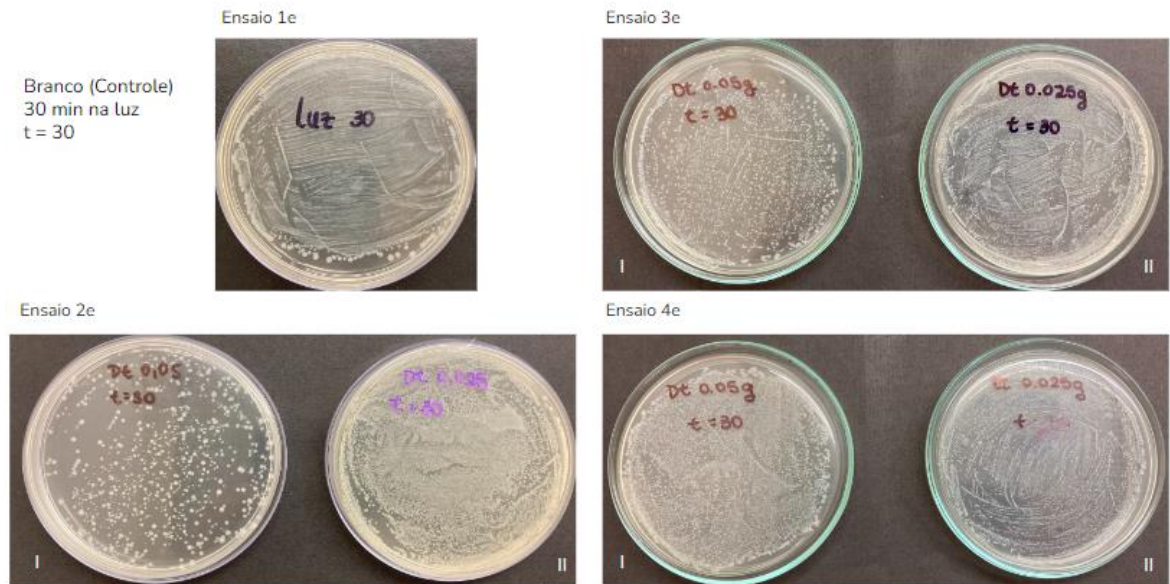
Figura 19. Fotos das placas de Petri referentes aos ensaios 1e, 2e, 3e, e 4e, coletadas no tempo 0 (30 min no escuro).



*(I) ensaios referentes a 0.05 g de $\text{TiO}_2\text{-Dt}$ e (II) ensaios referentes a 0.025 g de $\text{TiO}_2\text{-Dt}$
 Fonte: A autora, 2021.

O primeiro tempo de coleta foi após 30 minutos sob agitação sem radiação (Figura 19). Todas as amostras apresentaram o mesmo crescimento bacteriano elevado, similar à amostra controle (sem adição de $\text{TiO}_2\text{-Dt}$).

Figura 20. Fotos das placas de Petri referentes aos ensaios 1e, 2e, 3e, e 4e, coletadas no tempo 30 (30 min na luz).

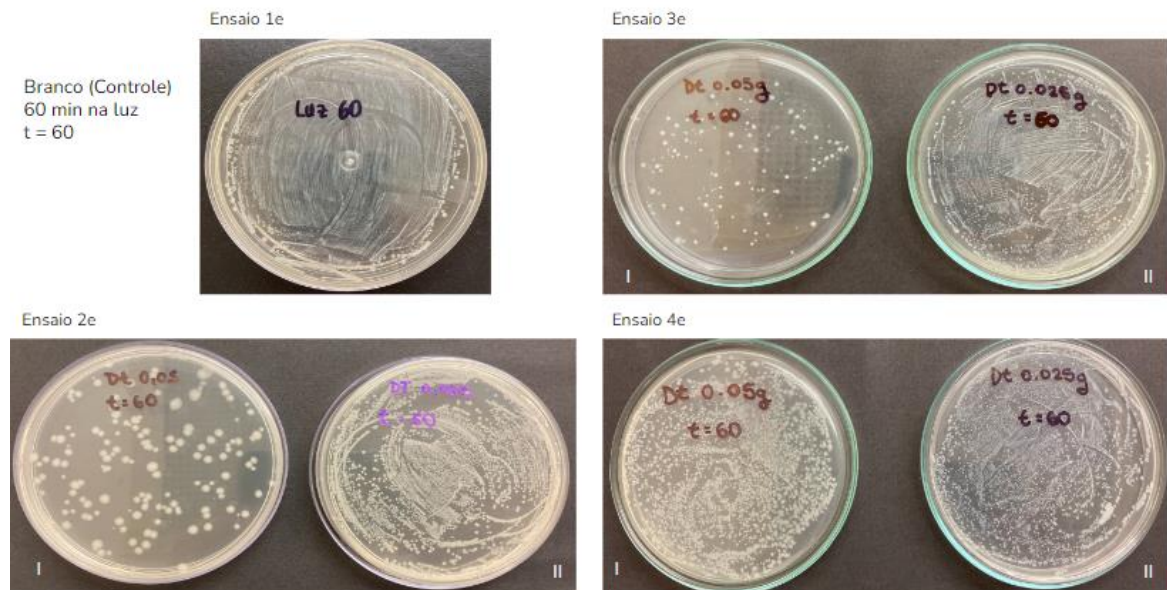


*(I) ensaios referentes a 0,05 g de Dt e (II) ensaios referentes a 0,025 g de Dt
 Fonte: A autora, 2021.

Após 60 minutos sob agitação e 30 minutos de radiação solar, as amostras apresentaram o mesmo perfil da primeira coleta, com elevado crescimento bacteriano, sem desinfecção aparente (Figura 20).

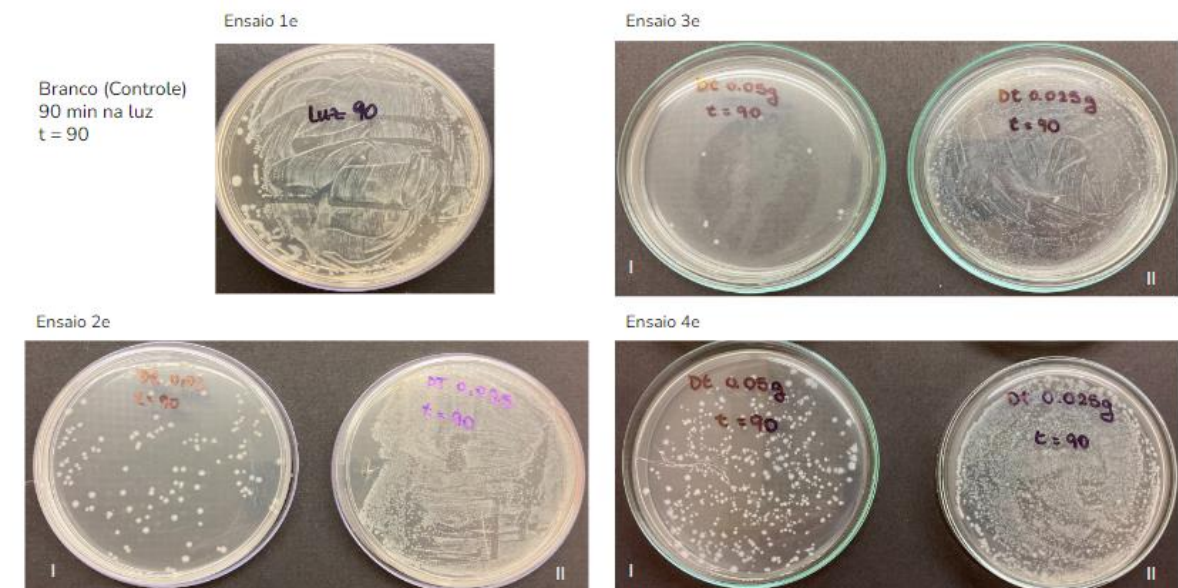
O processo de fotodesinfecção apresentou eficiência a partir de 60 minutos de exposição da luz solar dentro da câmara solar em amostras contendo 0,05 g de Dt (Figura 21).

Figura 21. Fotos das placas de Petri referentes aos ensaios 1e, 2e, 3e, e 4e, coletadas no tempo 60 (60 min na luz).



*(I) ensaios referentes a 0,05 g de Dt e (II) ensaios referentes a 0,025 g de Dt
Fonte: A autora, 2021.

Figura 22. Fotos das placas de Petri referentes aos ensaios 1e, 2e, 3e, e 4e, coletadas no tempo 90 (90 min na luz).

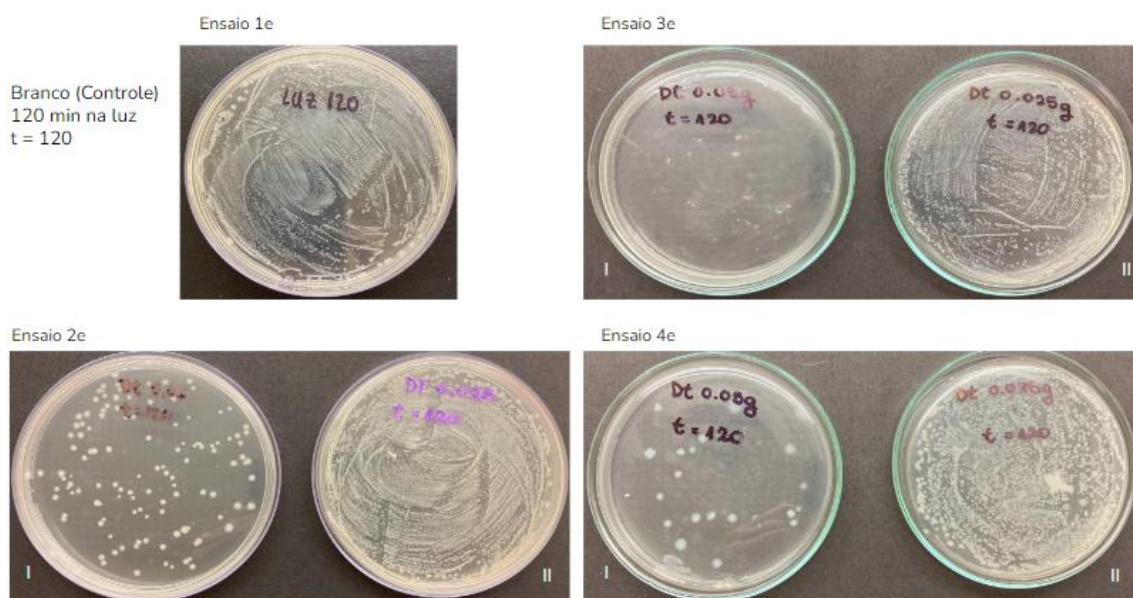


*(I) ensaios referentes a 0,05 g de Dt e (II) ensaios referentes a 0,025 g de Dt
Fonte: A autora, 2021.

Após 90 minutos (Figura 22) e 120 minutos (Figura 23) de exposição à radiação solar, foi observada uma diminuição visível das colônias de bactérias nas amostras contendo 0,05 g de Dt, enquanto as amostras contendo 0,025 g de Dt

apresentaram o mesmo perfil de crescimento bacteriano elevado, semelhante à amostra controle.

Figura 23. Fotos das placas de Petri referentes aos ensaios 1e, 2e, 3e, e 4e coletadas no tempo 120 (120 min na luz).



*(I) ensaios referentes a 0,05 g de Dt e (II) ensaios referentes a 0,025 g de Dt
Fonte: A autora, 2021.

Em todas as coletas (Figuras 19, 20, 21, 22 e 23 – Ensaio 1e) não houve desinfecção da amostra controle, sem adição de material. Assim como nas coletas dos ensaios contendo 0,025 g de Dt (II – 2e, 3e e 4e).

5.3 Fotodesinfecção de Amostras de Água de Lavagem

O processo de desinfecção apresentou eficiência a partir do tempo 0, ou seja, após 30 minutos de agitação no escuro dentro da câmara solar em condições controladas. Alguns trabalhos consultados anteriormente indicavam a necessidade de agitação prévia do sistema no escuro. No entanto, conforme os ensaios foram realizados este método foi revisto e considerado um gasto de tempo no processo.

A Tabela 7 apresenta os resultados de três ensaios realizados, no tempo 0 (30 minutos no escuro); 30 (30 minutos exposto à luz); 60 (60 minutos exposto à luz); e 90 (90 minutos exposto à luz). A contagem UFC de bactérias em cada tempo foi descrita em Materiais e Métodos.

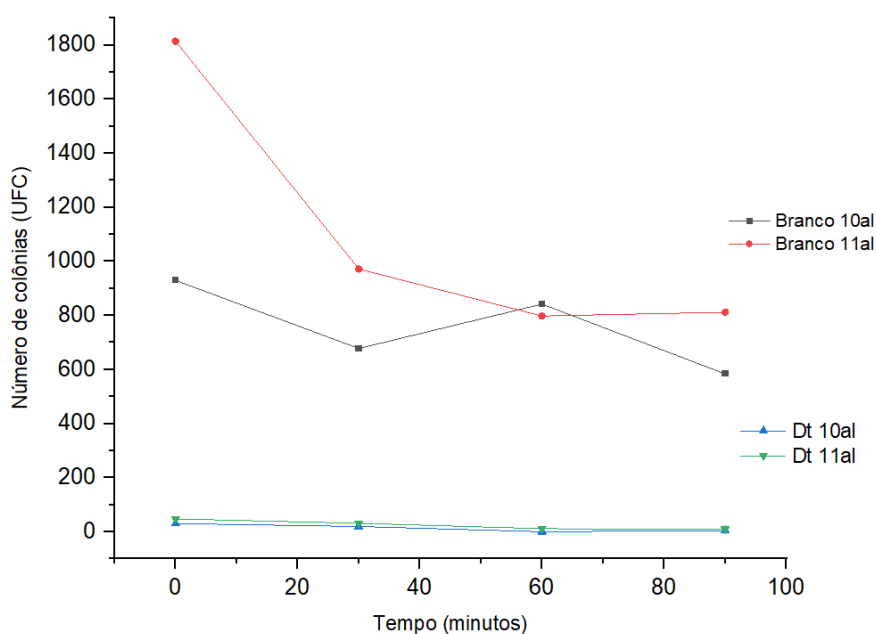
Tabela 8. Número de colônias (N) em cada tempo de coleta por ensaio e a respectiva porcentagem de remoção por ensaio.

Ensaio	10al		11al	
Tempo	Bco	Dt	Bco	Dt
0	930	31	1814	48
30	678	20	972	32
60	842	0	798	12
90	584	5	812	10
Porcentagem de Desinfecção (%)	100		99,61	

Bco: amostra sem TiO₂-Dt; Dt: amostra com TiO₂-Dt.

Os ensaios apresentaram desinfecção acima de 99%, e houve grande diferença na quantidade de colônias entre os ensaios sem material (Bco) e com o material TiO₂-Dt (Dt). Os ensaios 10al e 11al apresentaram resultados semelhantes, com elevado número de bactérias nas amostras Bco, e um número baixo e constante de bactérias em amostras Dt (Figura 24).

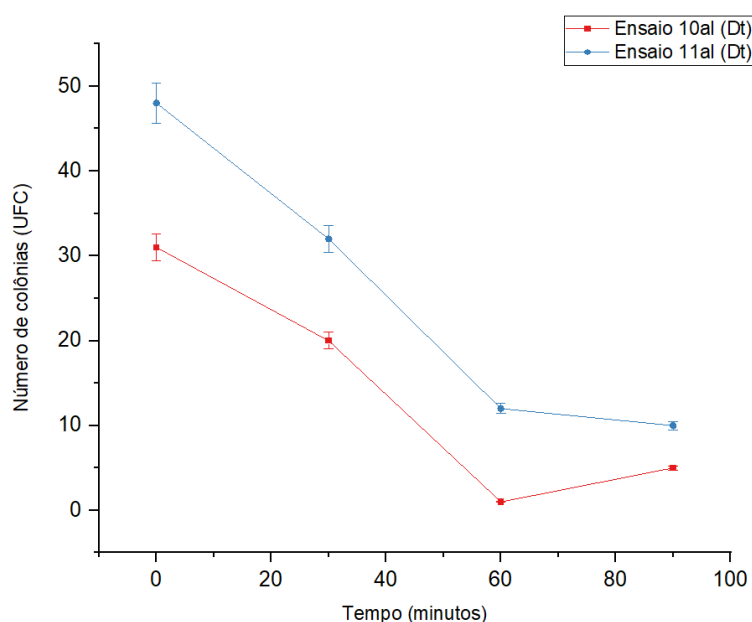
Figura 24. Gráfico representando o número de colônias (N) dos ensaios 10al (Bco em preto e Dt em azul) e 11al (Bco em vermelho e Dt em verde) em cada tempo 0, 30, 60 e 90 minutos sob irradiação.



Fonte: A autora, 2023.

O processo de desinfecção foi observado durante o período de agitação no escuro (tempo: 0), com diferença significativa de colônias entre a solução sem material (Bco) e com o material (Dt). A Figura 25 evidencia graficamente a inativação bacteriana dos ensaios 10al e 11al, ambos com material $\text{TiO}_2\text{-Dt}$.

Figura 25. Gráfico representando o número de colônias (N) dos ensaios 10al - Dt (em vermelho) e 11al - Dt (em azul), ambos com $\text{TiO}_2\text{-Dt}$, e respectivas barras de erro (5%).



Fonte: A autora, 2023.

Observou-se evidente diminuição de colônias após a exposição à luz solar em amostras com $\text{TiO}_2\text{-Dt}$, com menor taxa de inativação bacteriana entre os tempos 60 e 90 min (Figura 25).

5.3.1 Cinética de fotodesinfecção

A verificação da cinética de fotodesinfecção foi realizada alterando-se o tempo de agitação e de coleta das amostras. No tempo 0, foi considerada a amostra no momento em que o material é adicionado ao sistema, e diminuiu-se o tempo de coleta das amostras de água submetidas ao fotocatalizador e à radiação solar para 15 minutos (Tabela 8). A diminuição do tempo de coleta das amostras de água

tratada buscou maior detalhamento e uma maior compreensão das etapas iniciais do processo de fotodesinfecção.

Tabela 9. Número de colônias (N) em cada tempo de coleta por ensaio e a respectiva porcentagem de remoção por ensaio.

Ensaio	22al	23al	24al
Tempo	Número de colônias (N)	Número de colônias (N)	Número de colônias (N)
0	397	345	295
15	47	188	30
30	25	22	6
45	12	8	12
60	28	3	10
Porcentagem de Desinfecção (%)	96,98	99,13	97,96

Fonte: A autora, 2023.

Todos os gráficos foram gerados de acordo com a concentração (C) em relação ao respectivo tempo (t) do ensaio, para comparação com os modelos cinéticos. Para o estudo matemático dos modelos cinéticos, foram realizados gráficos de acordo com cada equação, a fim de identificar a constante cinética (K) do modelo Chick e Chick-Watson e o parâmetro (m) do modelo Hom.

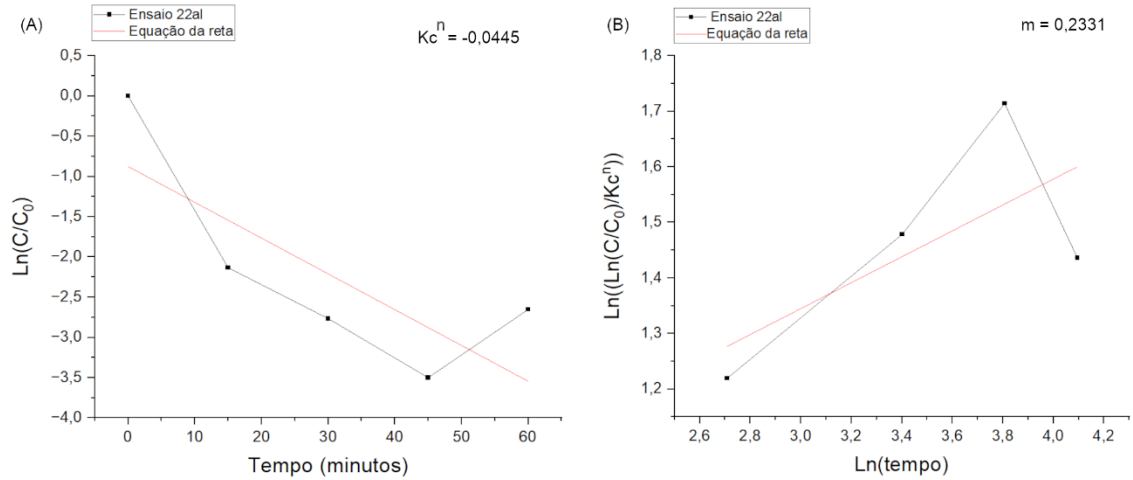
A Tabela 9 apresenta as concentrações do ensaio 22al em cada tempo, que foram utilizadas para a geração dos gráficos da Figura 26.

Tabela 10. Concentração de microrganismos (C) em cada tempo (t) do ensaio 22al e os respectivos valores de C/C₀.

C (UFC/mL)	t (minutos)	C/C₀ (UFC/mL)
1,99E+05	0	1,000
2,35E+04	15	0,118
1,25E+04	30	0,063
6,00E+03	45	0,030
1,40E+04	60	0,071

Fonte: A autora, 2023.

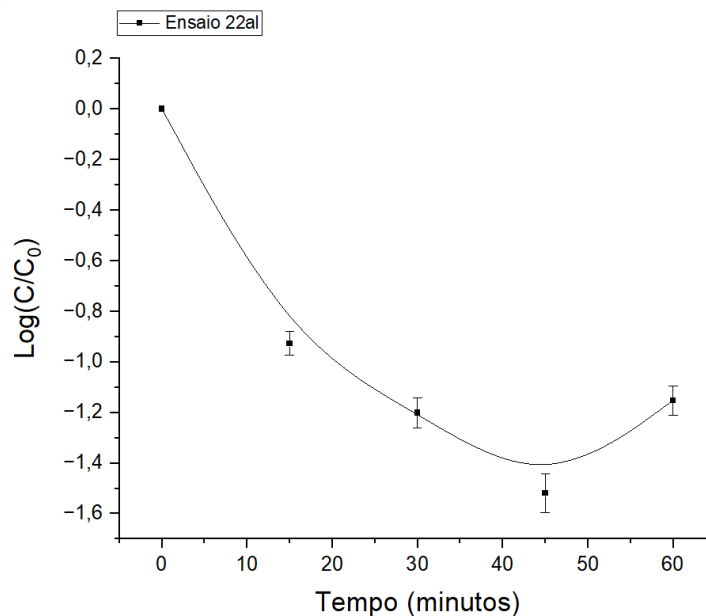
Figura 26. Gráfico cinético da equação Chick-Watson (A) e Hom (B) do ensaio 22a1, com os respectivos valores do coeficiente angular (Kc^n e m).



Fonte: A autora, 2023.

O ensaio 22a1 apresentou uma inativação bacteriana significativa nos primeiros minutos de exposição à radiação, mudando de comportamento em 60 min. O valor de $m = 0,2332$ indica a presença de uma cauda ao final do experimento, que pode ser verificada na Figura 27.

Figura 27. Gráfico de $\text{Log}(C/C_0)$ por tempo do ensaio 22a1, com respectivas barras de erro (5%) para cada valor e linha de tendência.



Fonte: A autora, 2023.

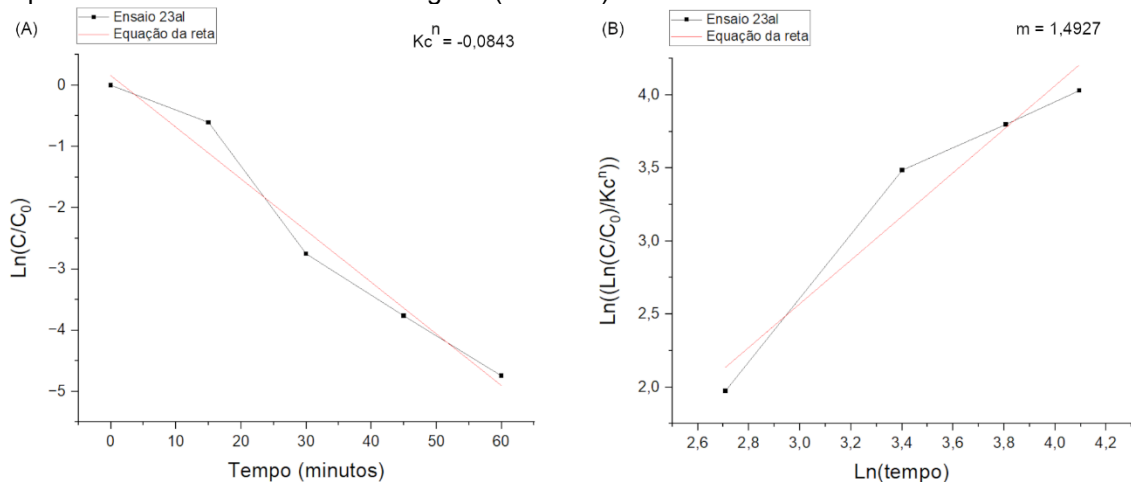
A curva cinética do ensaio 22al (Figura 27) apresentou correlação com o modelo cinético Hom, evidenciando a presença de uma cauda. No entanto, o ensaio 23al apresentou uma cinética próxima a uma regressão linear (Figura 28). Os valores de concentração em cada tempo estão representados na Tabela 10.

Tabela 11. Concentração de microrganismos (C) em cada tempo (t) do ensaio 23al e os respectivos valores de C/C_0 .

C (UFC/mL)	t (minutos)	C/C_0 (UFC/mL)
1,73E+06	0	1,000
9,40E+05	15	0,545
1,10E+05	30	0,064
4,00E+04	45	0,023
1,50E+04	60	0,009

Fonte: A autora, 2023.

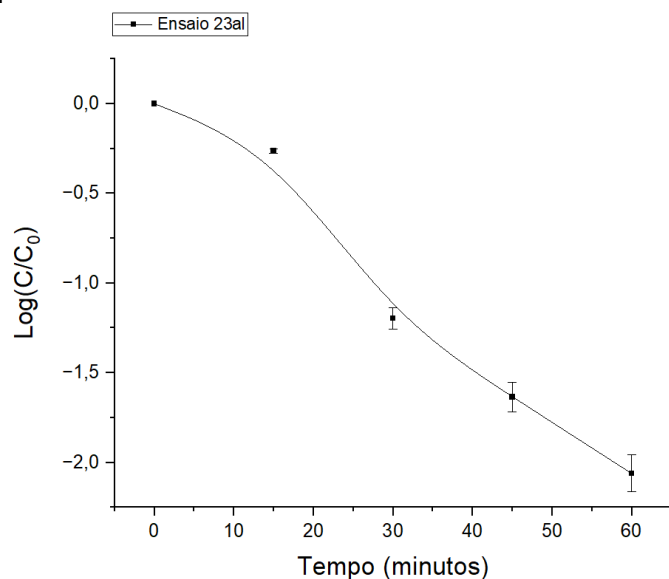
Figura 28. Gráfico cinético da equação Chick-Watson (A) e Hom (B) do ensaio 23al, com os respectivos valores do coeficiente angular (Kc^n e m).



Fonte: A autora, 2023.

Após 30 minutos de exposição à radiação, o ensaio 23al apresentou uma cinética linear, com elevada inativação bacteriana. O valor de $m = 1,4927$ indica a presença de um ombro no início no experimento, que pode ser verificado na curva cinética da Figura 29.

Figura 29. Gráfico de $\text{Log}(C/C_0)$ por tempo do ensaio 23al, com respectivas barras de erro (5%) para cada valor e linha de tendência.



Fonte: A autora, 2023.

A curva cinética do ensaio 23al (Figura 29) evidenciou um atraso da inativação bacteriana nos primeiros 15 min, apresentando o ombro presente no modelo Delayed Chick-Watson e Hom.

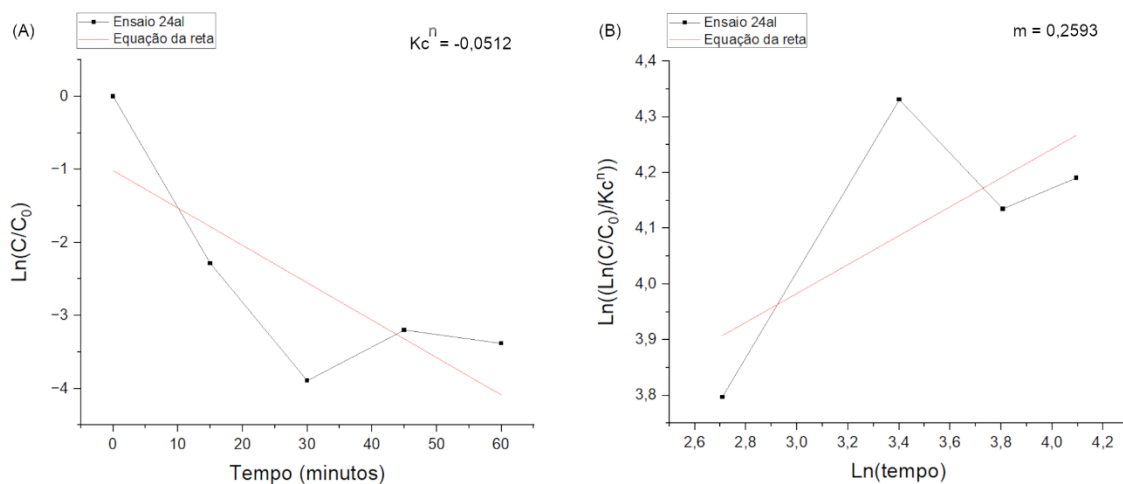
O ensaio 24al apresentou resultados semelhantes ao ensaio 22al. As concentrações em cada tempo do ensaio 24al estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 12. Concentração de microrganismos (C) em cada tempo (t) do ensaio 24al e os respectivos valores de C/C_0 .

C (UFC/mL)	t (minutos)	C/C_0 (UFC/mL)
3,32E+06	0	1,000
3,60E+05	15	0,102
6,00E+04	30	0,020
1,90E+05	45	0,041
1,10E+05	60	0,034

Fonte: A autora, 2023.

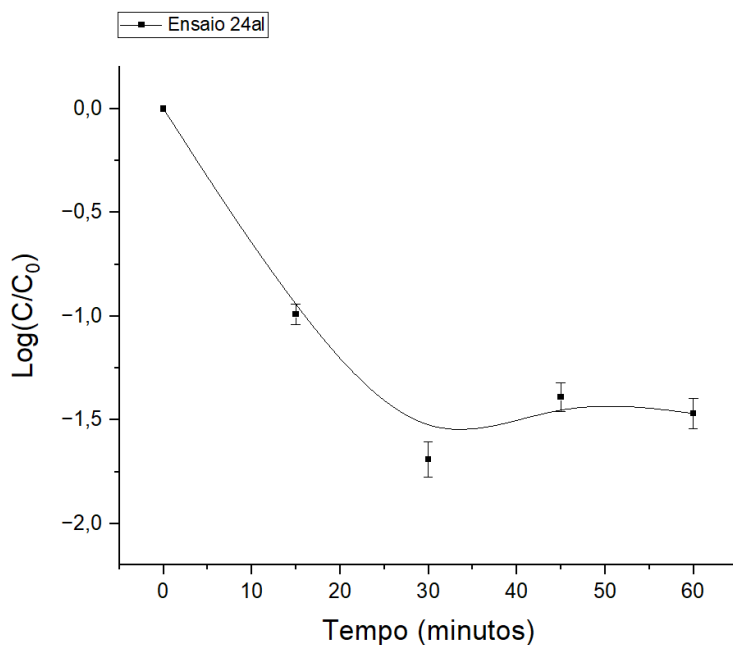
Figura 30. Gráfico cinético da equação Chick-Watson (A) e Hom (B) do ensaio 23al, com os respectivos valores do coeficiente angular (Kc^n e m).



Fonte: A autora, 2023.

Assim como observado no ensaio 22al (Figura 26 - A), o gráfico do ensaio 24al (Figura 30 - A) apresentou uma elevada taxa de inativação bacteriana nos primeiros 15 min de exposição à radiação, e a regressão permaneceu até 30 min. Após este período, ocorreu uma diminuição da taxa de inativação nos últimos tempos (45 e 60 min) do experimento. O valor de $m = 0,2593$ indica a presença de uma cauda, que pode ser observada na Figura 31.

Figura 31. Gráfico de $\text{Log}(C/C_0)$ por tempo do ensaio 24al, com respectivas barras de erro (5%) para cada valor e linha de tendência.



Fonte: A autora, 2023.

A Figura 31 evidencia a presença da cauda na curva cinética a partir de 30 min de exposição à radiação. Os 3 ensaios apresentaram correlação com o modelo cinético Hom, apresentando uma regressão não-linear exponencial, com a presença de cauda (Ensaio 22al e 24al) e ombro (Ensaio 23al). A porcentagem de remoção e parâmetro m do modelo Hom dos 3 ensaios apresentados estão resumidos na Tabela 12.

Tabela 13. Resumo dos resultados de fotodesinfecção obtidos nos ensaios 22al, 23al e 24al.

Ensaio	Porcentagem de remoção (%)	m
22al	96,98	0,23311
23al	99,13	1,49271
24al	97,96	0,25925

Fonte: A autora, 2023.

Como apresentado, os ensaios 22al e 24al apresentaram semelhança com valores de m menor ($<$) que 1, evidenciando a presença de uma cauda ao final

do experimento. No entanto, o ensaio 23al apresentou o valor de m maior ($>$) que 1, indicando a presença de um ombro ao início do experimento.

Para verificação de diferentes taxas de incidência de radiação, foram realizados ensaios na área externa, com radiação proveniente do Sol. Os ensaios 1al⁺, 2al⁺, e 3al⁺ apresentaram uma porcentagem de inativação bacteriana acima de 98%. O número de colônias (UFC), assim como as concentrações (UFC/mL) de cada ensaio (1al⁺, 2al⁺ e 3al⁺) em cada tempo estão apresentadas nas Tabelas 14, 15 e 16.

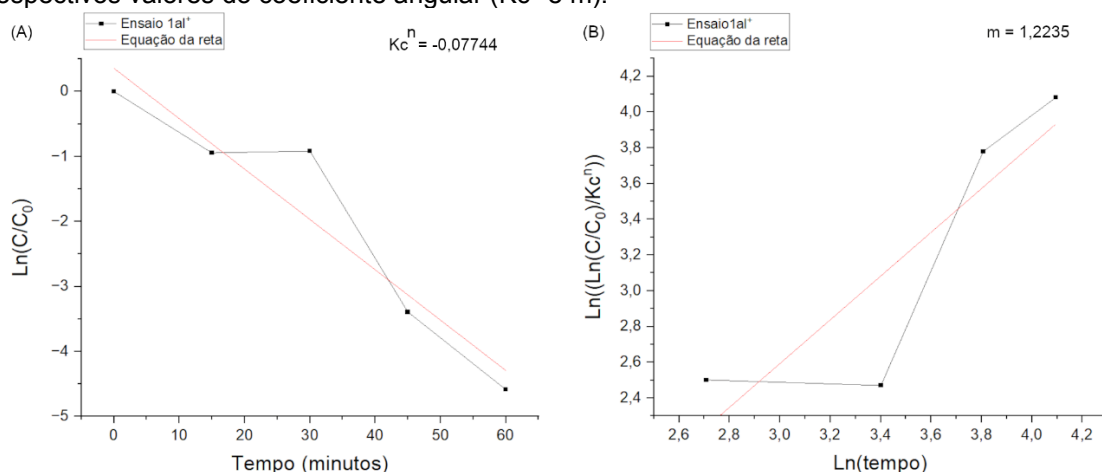
Tabela 14. Número de colônias (N) e concentração de microrganismos (C) em cada tempo (t) do ensaio 1al⁺ e os respectivos valores de C/C_0 .

t (minutos)	N (UFC)	C (UFC/mL)	C/C ₀ (UFC/mL)
0	980	9,80E-01	1,000
15	381	3,81E-01	0,389
30	392	3,92E-01	0,400
45	33	3,30E-02	0,034
60	10	1,00E-02	0,010

Fonte: A autora, 2023.

Os gráficos cinéticos foram gerados da mesma forma que os ensaios (22al, 23al e 24al) apresentados anteriormente. A Figura 32 apresenta os gráficos da equação Chick-Watson e Hom do ensaio 1al⁺, indicando o valor do coeficiente angular correspondente.

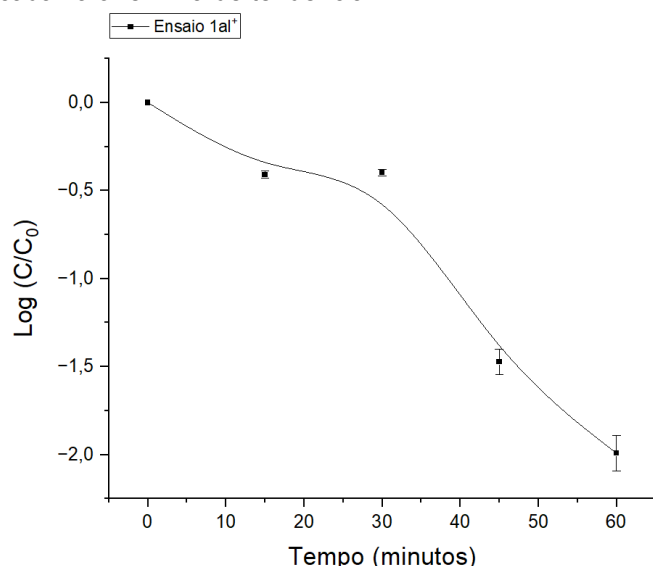
Figura 32. Gráfico cinético da equação Chick-Watson (A) e Hom (B) do ensaio 1al⁺ com os respectivos valores do coeficiente angular (Kc^n e m).



Fonte: A autora, 2023.

O gráfico apresentado na Figura 32 – (A) indica uma regressão retilínea com apenas um ponto divergente, em 30 min. O valor de $m = 1,2235$ indica a presença de um ombro no início do experimento, que pode ser verificado na Figura 33.

Figura 33. Gráfico de $\text{Log}(C/C_0)$ por tempo do ensaio 1a1⁺, com respectivas barras de erro (5%) para cada valor e linha de tendência.



Fonte: A autora, 2023.

A curva cinética apresentada (Figura 33) referente ao ensaio 1a1⁺, confirma a presença do ombro entre 0 a 30 min de exposição à radiação. Após este período, a inativação bacteriana aumentou e o declínio permaneceu até 60 min.

A Tabela 14 apresenta os resultados do ensaio 2a1⁺, que apresentou uma inativação bacteriana significativa (98,22%) nos primeiros 15 min de exposição à radiação.

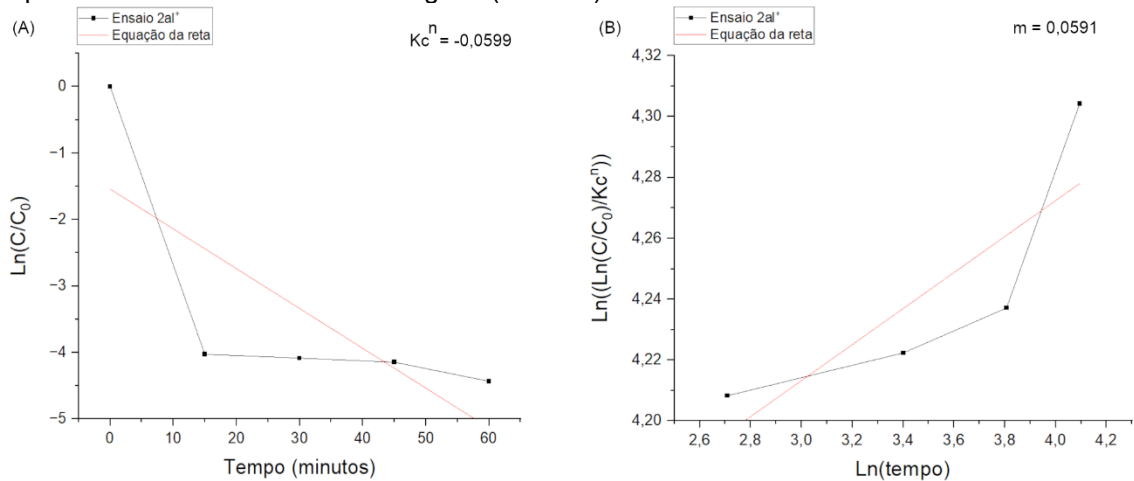
Tabela 15. Número de colônias (N) e concentração de microrganismos (C) em cada tempo (t) do ensaio 2a1⁺ e os respectivos valores de C/C_0 .

t (minutos)	N (UFC)	C (UFC/mL)	C/C_0 (UFC/mL)
0	1.009	1,01E+00	1,000
15	18	1,80E-02	0,018
30	17	1,70E-02	0,017
45	16	1,60E-02	0,016
60	12	1,20E-02	0,012

Fonte: A autora, 2023.

Os gráficos cinéticos do ensaio 2al⁺, apresentados na Figura 34, evidenciam a elevada taxa de inativação bacteriana já observada pela diferença do número de colônias antes da exposição à radiação (tempo 0) e após 15 min.

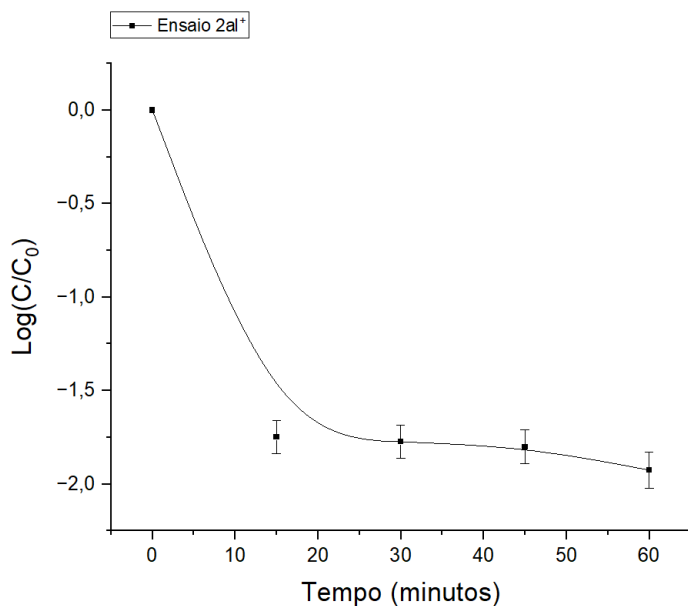
Figura 34. Gráfico cinético da equação Chick-Watson (A) e Hom (B) do ensaio 2al⁺ com os respectivos valores do coeficiente angular (Kc^n e m).



Fonte: A autora, 2023.

O ensaio 2al⁺ apresentou uma regressão significativa em 15 min de exposição à radiação solar, e permaneceu constante até o final do experimento (60 min). O gráfico da equação de Hom (Figura 34 – B) apresenta o valor de $m = 0,05914$, indicando a presença de uma cauda, que se apresenta aos 15 min (Figura 35).

Figura 35. Gráfico de $\text{Log}(C/C_0)$ por tempo do ensaio 2al⁺, com respectivas barras de erro (5%) para cada valor e linha de tendência.



Fonte: A autora, 2023.

A curva cinética apresentada na Figura 35 evidencia graficamente a presença da cauda a partir de 15 min, que permaneceu até o final do experimento (60 min), indicando a elevada taxa de inativação bacteriana apenas na primeira coleta (15 min).

A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos no Ensaio 3al⁺, o número de colônias (N) em cada tempo (t) indicou 98,05% de inativação bacteriana.

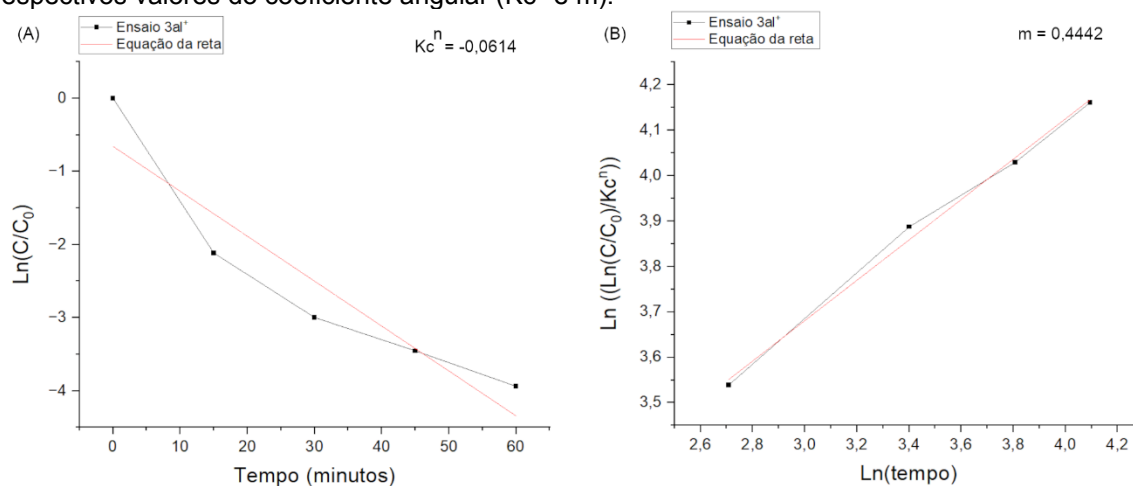
Tabela 16. Número de colônias (N) e concentração de microrganismos (C) em cada tempo (t) do ensaio 3al⁺ e os respectivos valores de C/C_0 .

t (minutos)	N (UFC)	C (UFC/mL)	C/C_0 (UFC/mL)
0	820	8,20E-01	1,000
15	99	9,90E-02	0,121
30	41	4,10E-02	0,050
45	26	2,60E-02	0,032
60	16	1,60E-02	0,020

Fonte: A autora, 2023.

Os gráficos do ensaio 3al⁺, gerados de acordo com as equações de Chick-Watson e Hom, estão apresentados na Figura 36 com os respectivos valores do coeficiente angular de cada equação.

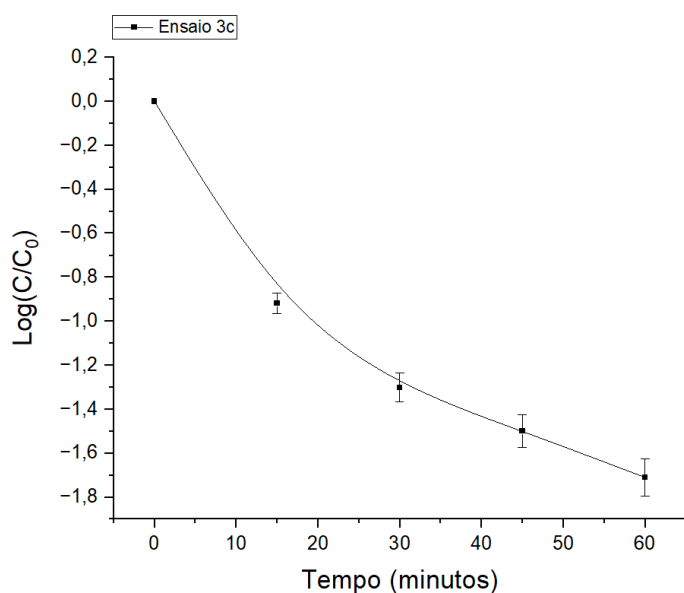
Figura 36. Gráfico cinético da equação Chick-Watson (A) e Hom (B) do ensaio 3al⁺ com os respectivos valores do coeficiente angular (Kc^n e m).



Fonte: A autora, 2023.

O ensaio 3al⁺ apresentou uma inativação bacteriana significativa em 15 min de exposição à radiação, e permaneceu com uma taxa de desinfecção constante em cada tempo. O valor do parâmetro $m = 0,4442$ indica a presença de cauda ao final do experimento. Esta cauda é evidenciada pela curva cinética apresentada na Figura 37.

Figura 37. Gráfico de $\text{Log}(C/C_0)$ por tempo do ensaio 3al⁺, com respectivas barras de erro (5%) para cada valor e linha de tendência.



Fonte: A autora, 2023.

A curva cinética confirma a presença de uma cauda nos últimos tempos de coleta, porém a inativação continua em uma regressão próxima à linear. A Tabela 16 apresenta o resumo dos ensaios realizados na área externa sob exposição à radiação do Sol.

Tabela 17. Resumo dos resultados de fotodesinfecção obtidos nos ensaios 1al⁺, 2al⁺ e 3al⁺.

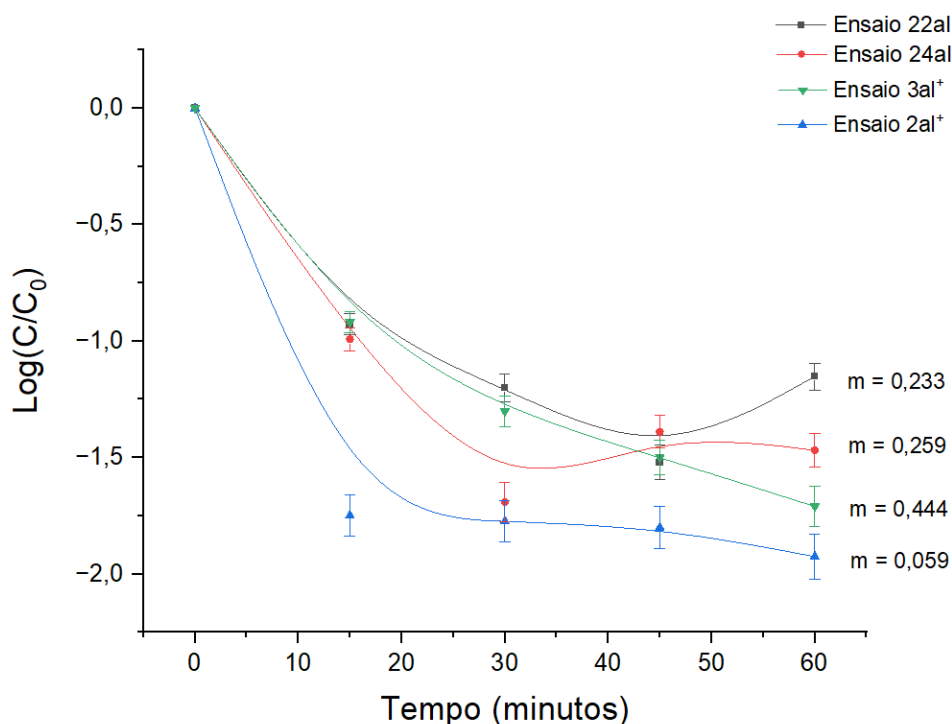
Ensaio	Porcentagem de remoção (%)	m
1al⁺	98,97	1,22349
2al⁺	98,80	0,05914
3al⁺	98,05	0,44419

Fonte: A autora, 2023.

A presença da cauda nos ensaios apresentados pode estar relacionada a grande quantidade de microrganismos presentes no início da amostra. Após os primeiros minutos das amostras expostas à radiação, grande quantidade de microrganismos são inativados e continuam presentes no meio, podendo afetar a turbidez da solução, e conseqüentemente, na quantidade de radiação recebida.

Os ensaios realizados sob exposição à radiação do Sol (1al⁺, 2al⁺, e 3al⁺) não apresentaram diferença em relação aos expostos à radiação da lâmpada LED (22al, 23al, e 24al). Dentre os 6 ensaios realizados, 4 deles (22al, 24al, 2al⁺ e 3al⁺) apresentaram correlação com parâmetro $m < 1$, confirmando a presença de cauda na curva do gráfico cinético (Figura 38).

Figura 38. Gráfico de $\text{Log}(C/C_0)$ por tempo dos ensaios 22al (preto), 24al (vermelho), 2al⁺ (azul) e 3al⁺ (verde), com respectivas barras de erro (5%), linha de tendência, e valor do parâmetro m de cada ensaio.

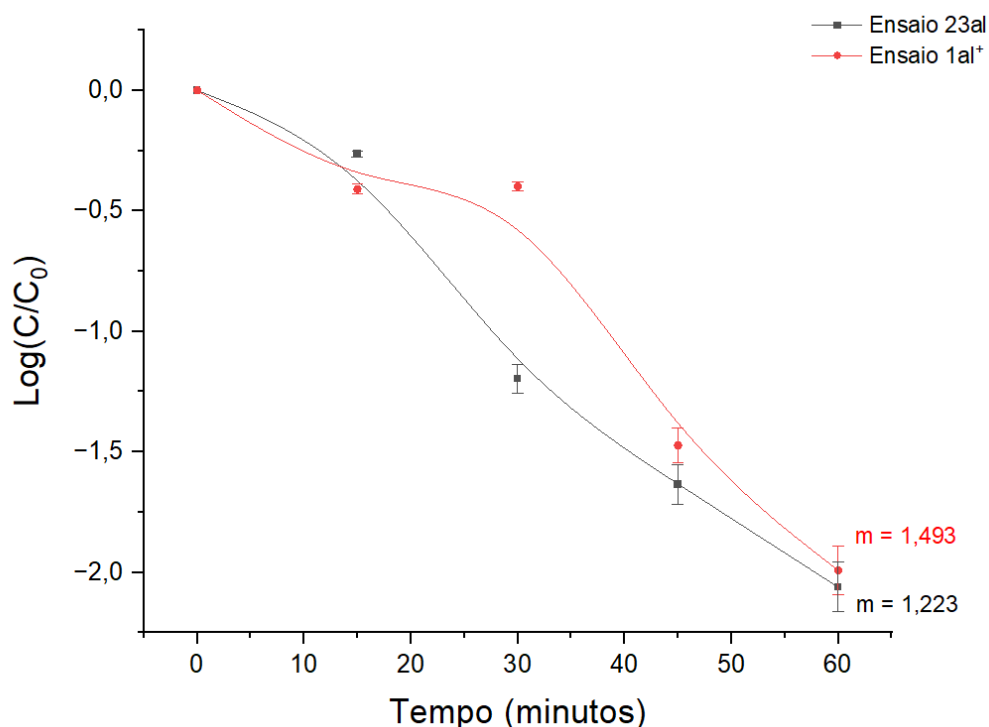


Fonte: A autora, 2023.

Os ensaios apresentaram curvas cinéticas semelhantes, com elevada taxa de inativação entre 15 e 30 min, que permaneceu estável até o final do processo de fotodesinfecção (60 min). O ensaio 3al⁺ (Figura 38 – verde) apresentou o maior valor de m, indicando uma aproximação ao modelo Chick-Watson, com uma cinética retilínea. Enquanto o ensaio 2al⁺ (Figura 38 – azul) apresentou o menor valor de m, comprovando sua cinética curvilínea do modelo Hom, com uma cauda definida a partir de 15 min.

Os ensaios 23al e 1al⁺ apresentaram correlação cinética, com a presença de um ombro no começo do processo de fotodesinfecção. A Figura 39 apresenta o gráfico da curva cinética dos ensaios.

Figura 39. Gráfico de $\text{Log}(C/C_0)$ por tempo dos ensaios 23al (preto) e 1al⁺ (vermelho), com respectivas barras de erro (5%), linha de tendência, e valor do parâmetro m de cada ensaio.



Fonte: A autora, 2023.

O ensaio 1al⁺ apresentou o maior valor de m, evidenciando a presença de um ombro definido no início do processo (Figura 39 - vermelho). Enquanto o ensaio 23al⁺ apresentou um menor valor de m, próximo a 1. Observando o gráfico (Figura 39 – preto) é verificada a presença de um ombro não muito definido no início, e após 15 min o processo apresenta uma aproximação ao modelo Chick-Watson, com uma cinética retilínea.

Os valores de Kc^n da equação de Chick-Watson estão resumidos na Tabela 17. Devido à concentração do fotocatalizador ($\text{TiO}_2\text{-Dt}$) se manter constante durante todo o processo, foi considerado $Kc^n = K$, referente à constante cinética do processo de fotodesinfecção.

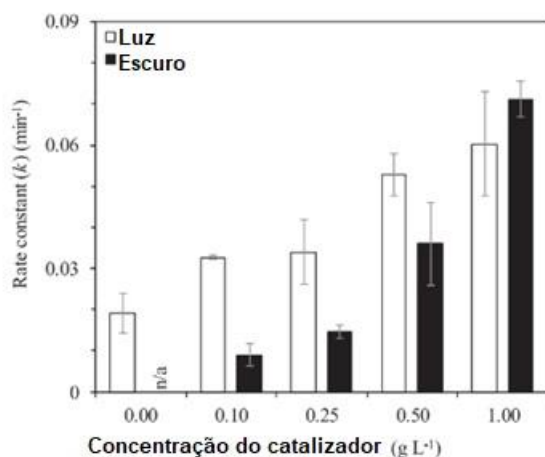
Tabela 18. Constante cinética de primeira-ordem (K) dos ensaios 22b, 23b, 24b, 1c, 2c e 3c.

Número de referência	K (UFC.mL ⁻¹ .min ⁻¹)
22b	0,0445
23b	0,0843
24b	0,0512
1c	0,0774
2c	0,0599
3c	0,0614

Fonte: A autora, 2023.

Os valores da constante cinética (K) de todos os ensaios apresentaram semelhança, variando entre 0,045 a 0,084. Alguns autores apresentam valores de K similares, indicando uma favorável velocidade de reação (SHIMIZU et al., 2019; MARUGÁN et al., 2008).

O estudo feito por Shimizu et al (2019) apresentou o aumento da constante K ao aumentar a concentração do catalizador (Nanotubos de carbono (MCNT) – TiO₂). A Figura 40 apresenta que a constante cinética K aumenta com o aumento da concentração do catalisador. Porém, à medida que aumenta a concentração, o experimento no escuro apresenta um aumento do K semelhante ao experimento realizado na luz.

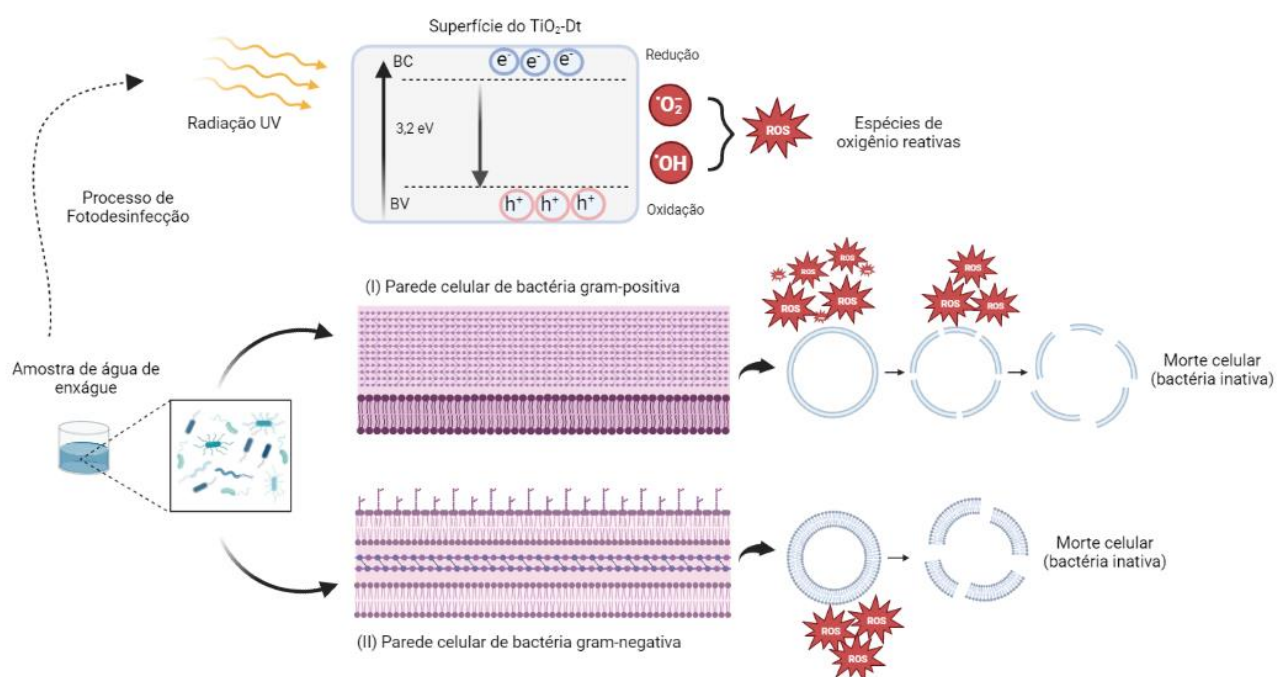
Figura 40. Relação entre a constante cinética de primeira-ordem (K) em diferentes concentrações do catalisador (MCNT-TiO₂), comparando experimentos na luz e escuro.

Fonte: traduzido de SHIMIZU et al., 2019.

Pesquisadores acreditam que a turbidez causada pela alta concentração do catalizador diminui a quantidade de radiação recebida pela solução, ao mesmo tempo que o aumento da concentração promove mais sítios de adsorção (SHIMIZU et al., 2019).

O esquema da Figura 41 apresenta o processo de fotodesinfecção, propondo o mecanismo da morte celular de bactérias gram-positivas (I) e gram-negativas (II), que influenciam na cinética do processo.

Figura 41. Processo de fotodesinfecção em amostras de água de enxágue com $\text{TiO}_2\text{-Dt}$, exemplificando diferentes mecanismos de morte celular em bactérias gram-positivas (I) e gram-negativas (II).



Fonte: A autora, 2023.

A parede celular de bactérias gram-positivas é mais espessa que a de bactérias gram-negativas, por conterem grande quantidade de peptidoglicano, que as tornam rígida. Bactérias gram-negativas possuem apenas uma camada de peptidoglicano, que facilita o seu rompimento.

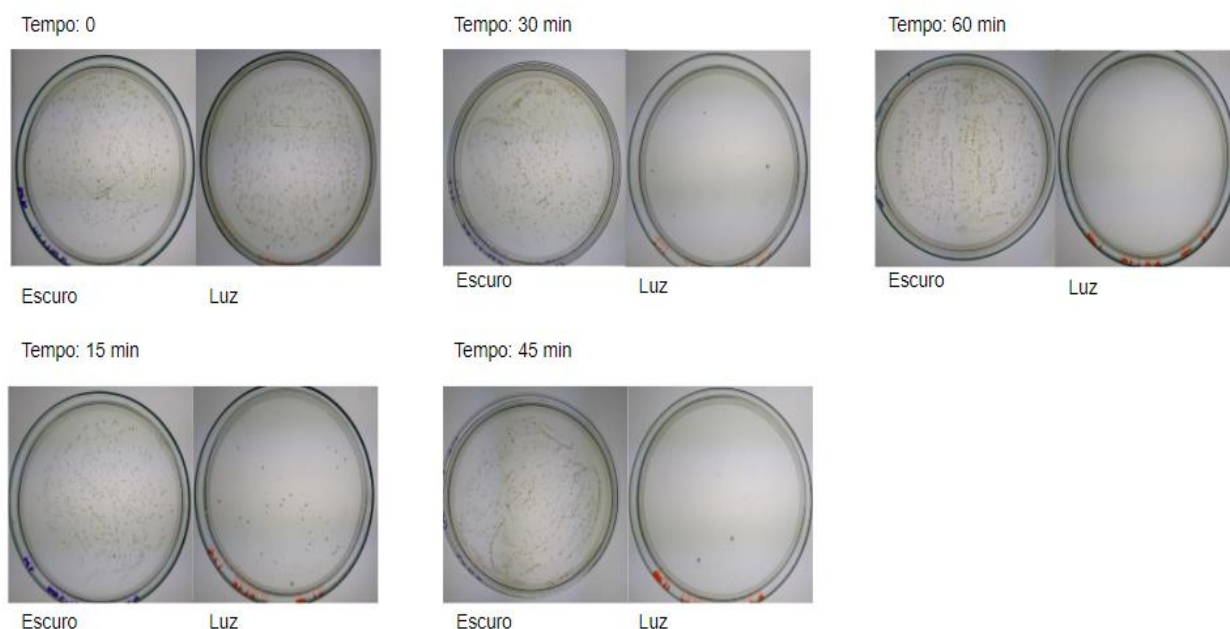
Desta forma, a heterogeneidade de amostras de água de lavagem, com bactérias gram-positivas e gram-negativas, justifica as diferenças nas curvas cinéticas observadas. A inativação de bactérias gram-positivas é mais demorada, sendo necessário maior número de ataques de ROS para inativarem,

prevalencendo a formação de um ombro no início do processo. Enquanto a inativação de bactérias gram-negativas é facilitada, ocorrendo a morte celular de muitas bactérias com poucas ROS.

Os ensaios realizados sem radiação incidente durante todo o processo, confirmaram a ação desinfetante do material com influência da radiação, por meio de geração de radicais livres. Em todos os ensaios realizados no escuro (3aI⁻ e 1aI⁻ - I e II) não ocorreu inativação bacteriana.

A Figura 42 apresenta as fotos das placas de Petri referentes ao ensaio 3aI⁻, e os parâmetros foram descritos nos Materiais e Métodos. A amostra de água de lavagem (enxágue) foi adicionada em um reator com 0,05 g de TiO₂-Dt no escuro (sem radiação) e em outro na luz, com os mesmos parâmetros.

Figura 42. Ensaio 3aI⁻ comparando experimento no escuro (3aI⁻) e na luz (3aI⁺), em cada coleta no tempo (t) em minutos.



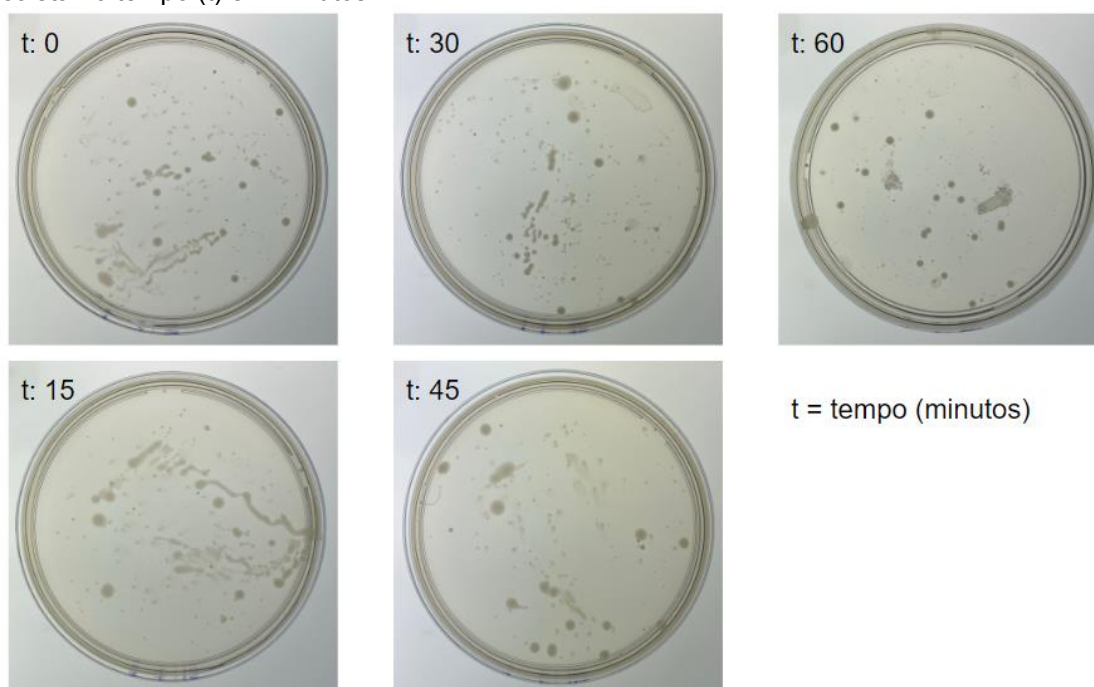
Fonte: A autora, 2022.

Durante o ensaio realizado no escuro, não foi observada nenhuma redução no número de colônias bacterianas. Por outro lado, no ensaio realizado sob radiação solar, houve eficiência na fotodesinfecção a partir de 15 minutos de exposição, que apresenta total desinfecção ao final do processo (60 min).

Foram realizados mais 2 ensaios para avaliar a reprodutividade dos resultados. Os ensaios foram realizados com a adição de 0,05 g de $\text{TiO}_2\text{-Dt}$ e os parâmetros estão descritos em Materiais e Métodos (Tabela 6).

As Figuras 43 e 44 apresentam o resultado do ensaio 1aI com a mesma amostra realizada em paralelo em dois reatores (I) e (II), respectivamente, na câmara solar sem radiação durante todo o processo.

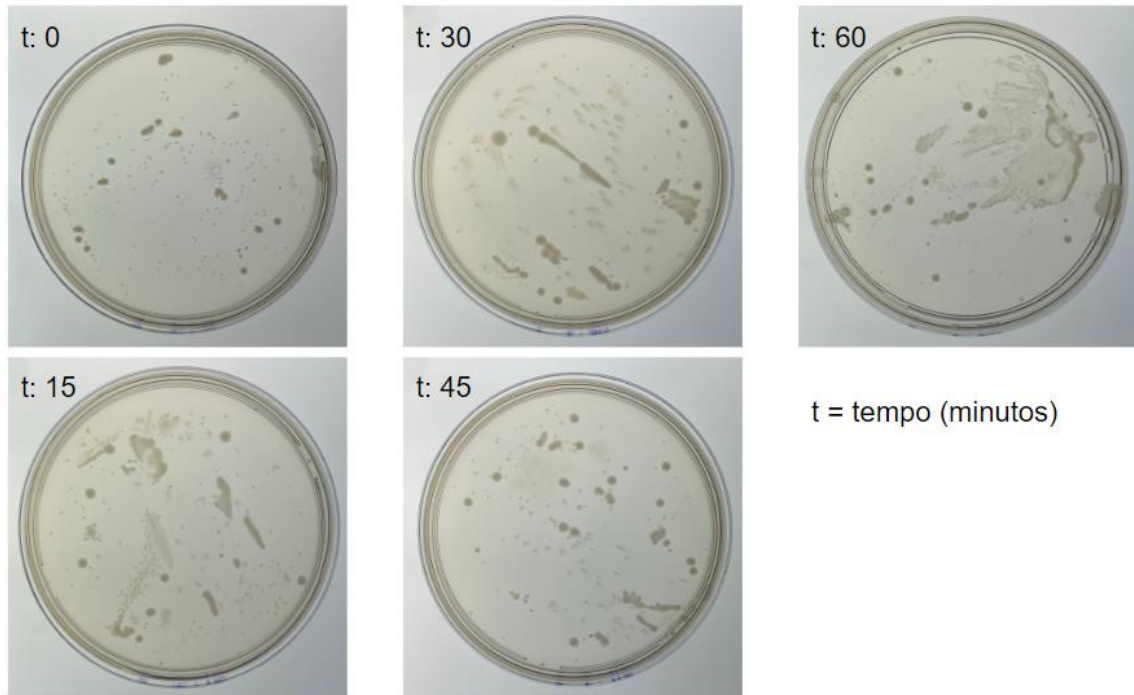
Figura 43. Fotos do crescimento bacteriano em placas de Petri do ensaio 1aI (I) no escuro, em cada coleta no tempo (t) em minutos.



Fonte: A autora, 2023.

O ensaio 1aI apresentou elevado crescimento bacteriano em todo o período do processo, indicando que não ocorreu desinfecção nos dois reatores (Figura 43 – I e Figura 44 – II).

Figura 44. Fotos do crescimento bacteriano em placas de Petri do ensaio 1aI (II) no escuro, em cada coleta no tempo (t) em minutos.



Fonte: A autora, 2023.

Estes resultados confirmam que o fotocatalizador não apresentou um comportamento tóxico, sem morte bacteriana durante todo o processo. Desta forma, a redução no número de colônias de bactérias é dependente de radiação (luz), confirmando que o radical hidroxila é o agente desinfetante fotogerado.

6 CONCLUSÕES

Conforme os resultados apresentados, foi possível observar que a utilização de TiO_2 , preparado a partir da hidrólise do isopropóxido de titânio, microestruturado com diatomito, resultou em um material com excelentes propriedades para ser empregado como semicondutor em processos de fotodesinfecção solar.

A caracterização química do material TiO_2 -Dt apresentou propriedades fotocatalíticas. Na análise pelo DRX foi comprovada a fase anatase do TiO_2 , o MEV apresentou o material com grande quantidade de poros homogêneos e definidos, a análise TGA/DTG indicou uma estrutura estável até $900\text{ }^\circ\text{C}$, o resultado do BET apresentou elevada área superficial, e o potencial zeta indicou que o material possui carga negativa.

A análise realizada com inóculo de *E. coli*, sugeriu a importância da quantidade de Dt no processo de síntese do TiO_2 microestruturado. Os resultados foram promissores nos ensaios com 0,05 g de Dt, em relação aos ensaios com 0,025 g de Dt. Como o Dt apresenta uma significativa área superficial e volume de poros, o seu uso como biotemplate e seus sítios catalíticos no TiO_2 -Dt apresentam propriedades adsorptivas favoráveis ao desenvolvimento do processo de fotodesinfecção.

Os experimentos realizados com amostras de água de lavagem apresentaram resultados favoráveis, com diminuição significativa no número de colônias de bactérias a partir de 15 minutos de exposição à radiação, com inativação bacteriana acima de 98%.

Os cálculos cinéticos apresentaram correlação com o modelo Hom, apresentando cauda (ensaios 22al, 24al, 2al⁺ e 3al⁺) ou ombro (23al e 1al⁺) na curva cinética. Em todos os ensaios que apresentaram cauda, foi verificada a diminuição da taxa de inativação bacteriana ao final do processo de fotodesinfecção.

O fenômeno da cauda na curva cinética pode estar relacionado ao aumento da turbidez da solução pela elevada presença de bactérias inativas no

meio, já no início do processo (15 – 30 min), diminuindo a incidência de radiação, e conseqüentemente, de produção de radicais hidroxila.

Os ensaios que apresentaram a presença de ombro na curva indicam um atraso na inativação bacteriana, esse comportamento é relacionado à heterogeneidade das amostras coletadas, e à alta concentração de microrganismos no meio.

Os experimentos realizados no escuro apresentaram pouca ação desinfetante, confirmando a importância da radiação solar no processo para a geração de espécies reativas de oxigênio, além da pureza e baixa toxicidade do material $\text{TiO}_2\text{-Dt}$.

Novos estudos devem ser realizados para uma melhor compreensão da cinética, mas o material $\text{TiO}_2\text{-Dt}$ apresentou ótimas propriedades como agente fotodesinfetante em amostras de águas contaminadas com bactérias. Este estudo viabiliza o uso de fonte renovável (Sol) abundante no Brasil, para desinfecção de efluentes contaminados, utilizando um material acessível com baixa toxicidade, e com uma cinética favorável.

Trabalhos futuros visam a otimização de parâmetros de processo para a aplicação da fotodesinfecção de corpos d'água contaminados, utilizando um sistema autônomo com placas solares. Serão realizados ensaios em colunas seriadas com fluxo contínuo de amostra contaminada, com filtro para barragem do material $\text{TiO}_2\text{-Dt}$ em solução, podendo ser reutilizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, A.C.S., **Dessulfurização oxidativa da mistura dibenzotiofenolisoctano**. 2007. 104 f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Pernambuco, Recife, PE, 2007.
- AHN, Y. U.; KIM, E. J.; KIM, H.T.; HAHN, S. H.; Variation of structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films with catalyst, **Materials Letters**, v. 57, p. 4660, 2003.
- ALBARICI, V. C.; **Síntese e caracterização de pós de Li₂TiSiO₅ e Na₂TiSiO₅**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2004.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A.; DURAN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v.27, n.5, p. 818- 824, 2004.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 17th., American Public Health Association, Washington DC, 1989.
- AN, N., ZHANG, W., YUAN, X., PAN, B., LIU, G., JIA, M., YAN, W., & ZHANG, W. Catalytic oxidation of formaldehyde over different silica supported platinum catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 215, p. 1-6, 2013.
- APEL, K., HIRT, H. Reactive oxygen species: Metabolism, oxidative stress, and signal transduction. **Annual Review of Plant Biology**, v. 55, pp. 373-399, 2004.
- ARAÚJO, A.B., **Degradação de poluentes orgânicos utilizando filmes de TiO₂ modificados com íons prata**. 2006. 72 f. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista-UNESP, Araraquara – SP, 2006.
- ARMBRUST, E.; BERGES, J.; BOWLER, C.; GREEN, B.; MARTINEZ, D.; PUTNAM, N.; ZHOU, S.; ALLEN, A.; ROKHSAR. The Genome of the Diatom *Thalassiosira Pseudonana*: **Ecology, Evolution, and Metabolism**. Science. Vol. 306, p. 78-86, Out, 2004.
- ASSALIN, M. R. **Aplicação da fotólise e fotocatalise heterogênea na desinfecção de águas contaminadas com E.coli**. Dissertação (Engenharia civil – Saneamento Meio Ambiente) - Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2001.

BAGHERI, S.; BEE ABD HAMID, B.; RAMIMOGHADAM, D. Biotemplated Synthesis of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles via Lignocellulosic Waste Material. **BioMed Research International**. 2014.

BEKBÖLET, M.; ARAZ, C. V. Inactivation of *Escherichia coli* by photocatalytic oxidation. **Chemosphere**, v.32, n.5, p.959-65, 1996.

BIANCHI, C.L.; PIROLA, C.; GALLI, F.; STUCCHI, M.; MORANDI, S.; CERRATO, G.; CAPUCCI, V. Nano and micro TiO₂ for the photodegradation of ethanol: experimental data and kinetic modelling. **Royal Society of chemistry** – RSC adv, v.5, p. 53419–53425. 2015.

BLACK, J. G. **Microbiologia: Fundamentos e Perspectivas**. 4. ed. Rio de Janeiro, 2002.

BOMBARDI, F. M. DE L. **Sensoriamento ótico da dinâmica de crescimento de colônias de *Escherichia coli* em ambiente hídrico**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

BRASIL. Portaria MS n.º 518/2004. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Série E. **Legislação em Saúde**. Brasília (DF): Editora do Ministério da Saúde, 2005. 28 p.

BRASIL. FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE (FUNASA). **Manual de Saneamento**. 3 ed. Rev. Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2004. 408p.

BRINKLER, C. J.; SCHERER, G.W.; **The physics and chemistry of sol-gel processing**, 1st. ed. P. 908. San Diego: Harcourt Brace Javanovich, 1990.

BYRNE, J.A., DUNLOP, P.S.M., MANGA, N., EGGINS, B.R. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** V. 148 p. 355–363, 2002.

CALLEWAERT, C.; VAN, S. N.; KERCKHOF, F-M.; GRANITSIOTIS, M. S.; BOON, N. Exchange in Household Washing Machines. **Frontiers in Microbiology**. V. 6. P. 1381, 2015.

CATALKAYA, E.C.; KARGI, F. TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study, **Journal of Hazardous Materials**. v. 139, p. 244-253, 2007.

CHEN, J.; OLLIS, D. F.; RULKENS, W. H.; BRUNING, H. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (II): photocatalytic mechanisms. **Water Research**, v.33, n.3, p.669-76. 1999.

CHEN, Y.; LIU, K. Preparation and characterization of nitrogen doped TiO₂/diatomite integrated photocatalytic pellet for the adsorption-degradation of tetracycline hydrochloride using visible light. **Chem Eng J** v. 302. p. 682–696, 2016.

CHEN, Y.; WU, Q.; WANG, J. et al. Visible-light-driven elimination of oxytetracycline and Escherichia coli using magnetic La-doped TiO₂/copper ferrite/diatomite composite. **Environ Sci Pollut Res** v. 26. p. 26593–26604, 2019.

CICERI, M. E. F., **Estudo da inativação da bactéria Salmonella sp. por fotólise e fotocátalise usando filmes de TiO₂ obtidos eletroquimicamente**. 2015. 41 f. Monografia (Curso de Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Pato Branco - PR, 2015.

COHN, A., NUNES, E., JACOB, P.R., KARSCH, U.S.; **A Saúde como Direito e com Serviço**. 2ed., São Paulo., Cortez, 1999.

COLEMAN, H.M.; MARQUIS, C.P.; SCOTT, J.A.; CHIN, S.S.; AMAL, R. Bactericidal effects of titanium dioxide based photocatalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 113, p. 55-63, 2005.

CORDEIRO, A. C. S; LEITE, S. G. F.; DEZOTTI, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de Escherichia coli e Pseudomonas sp.. **Química Nova**. vol.27, n.5, pp.689-694, 2004.

DEL CARMEN, H-E., AURIOLES-LOPEZ, V., RAMIREZ, I., SÁNCHEZ-SALAS, J. L., BANDALA, E. R. Photocatalytic inactivation of highly resistant microorganisms in water: a kinetic approach. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 337, p. 132-139, 2017.

DIONYSIO, D.D.; KHODADOUST, A.P.; KERN, A.M.; SUIDAN, M.T.; BAUDIN, I.; LAÏNE, J.M. Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a bench-scale TiO₂ rotating disk reactor. **Applied Catalysis**, v.24, n,3/4, p. 139-155, 2000.

EL-SEESY, I.; KAMEL, M.; KHATTAB, N.; HASSAN, S. **Solar Disinfection of Drinking Water with Polyethylene Terephthalate Bottles Coated with Nano-Titanium Dioxide**. V. 3. P. 2349-6495, 2016.

ESCHERICH, T. Die darmbakterien des säuglings und ihre beziehungen zur physiologie der Verdauung. **Fortschritte der Medicin**, 3, No. 16 und 17, S. 515-522 und 547-554, 1885.

FELTRIN, J, SARTOR, M. N, DE NONI JR, A, BERNARDIN, A. M, HOTZA, D, LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos.

Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica** (São Paulo. Impresso), v.59, p.620 - 632, 2013.

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 2005. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

FREIRE, I.V.L.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v.23, n.4, p. 504-511, 2000.

GATTLEN, J., AMBERG, C., ZINN, M., MAUCLAIRE, L. Biofilms isolated from washing machines from three continents and their tolerance to a standard detergent. **Biofouling** 26, 873–882, 2010.

GEISSMANN, Q. OpenCFU, a new free and open-source software to count cell colonies and other circular objects. **PLoS One**.; v. 8(2). 2013.

GENENA, A.K. **Tratamento de efluente agroindustrial contendo compostos persistentes por meio dos processos de coagulação- floculação, fenton, foto-fenton, foto-peroxidação e ozonização**. 2009. 139 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

GIROLETTI, C.L. **Processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ aplicado como pós-tratamento de águas residuárias da indústria de papel de celulose**. 2017. 111 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, Florianópolis - SC, 2017.

GODBERT, N.; MASTROPIETRO, T.; POERIO, T. (2018). Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art. **IntechOpen**. Titanium Dioxide: Material for a Sustainable Environment v.3, p.57-80, 2018.

GUIMARÃES, J. R.; BARRETO, A. S. Photocatalytic inactivation of *Clostridium perfringens* and coliphages in water. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.20, n.4, p.403-11, 2003.

GYÜRÉK, L.L., FINCH, G.R., Modeling water treatment chemical disinfection kinetics, **Journal of Environmental Engineering**. V. 124, p. 783–793. 1998.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; Sol-gel process - Physicochemical aspects. **Química Nova**, São Paulo, v.18, n.2, p.171-180, 1995.

HUANG, Z.; MANESS, P-C.; BLAKE, D. M.; WOLFRUM, E. J.; SMOLINSKI, S. L. S.; JACOBY, W. A. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.130, n.2-3, p.163-70. Jan, 2000.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). Synthesis report of the IPCC sixth assessment report (AR6). 2023. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/>> Acesso em 09 de julho de 2023.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). Disponível em: <<https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes/A701>> Acesso em 13 de fevereiro de 2023.

IRELAND, J. C.; KLOSTERMANN, P.; RICE, E. W.; CLARK, R. M. Inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide photocatalytic oxidation. ***Applied and Environmental Microbiology***, v.59, n.5, p.1668-70, 1993.

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***, 32 (17), pp. 2650 – 2653, 1998.

JIA, Y.; HAN, W.; XIONG, G.; YANG, W. Layer-by-layer assembly of TiO colloids onto diatomite to build hierarchical porous materials. ***Journal of Colloid and Interface Science***, V. 323, Issue 2, 2008.

JING, L.; SUN, X.; CAI, W.; XU, Z.; DU, Y.; FU, H. The preparation and characterization of nanoparticle TiO₂/Ti films and their photocatalytic activity. ***Journal of Physics and Chemistry of Solids***, v. 64, p. 615-623, 2003.

KAPER, J.B.; NATARO, J.P.; MOBLEY, H.L. Pathogenic *Escherichia coli*. ***Nat. Rev. Microbiol.***, v. 2, p. 123-140, 2004.

KÜHN, K. P.; CHABERNY, I. F.; MASSHOLDER, K.; STICHLER, M.; BENZ, V. W.; SONNTAG, H-G.; ERDINGER, L. Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light. ***Chemosphere***, v.53, p.71-77, 2003.

LI, X. Z; ZHANG, M.; CHUA, H. Disinfection of municipal wastewater by sensitized photooxidation. ***Water Science and Technology***, v.33, n.3, p.111-18, 1996.

LI, Y., SU, J., LV, X., LONG, Y., WEN, Y. Yeast bio-template synthesis of porous anatase TiO₂ and potential application as an anode for sodium-ion batteries. ***Revista Electrochimica Acta***, V.182, p. 596-603, 2015.

LOURENÇÃO, J. ***Avaliação da resistência de microrganismos patogênicos à desinfecção sequencial com ozônio-radiação ultravioleta e cloro-radiação ultravioleta***. 2009. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, University of São Paulo, São Carlos.

MADIGAN, M. T. ***Microbiologia de BROCK***. 10. ed. São Paulo: Person Prentice Hall. 2004.

MANESS, P.C., SMOLINSKI, S., BLAKE, D.M., HUANG, Z., WOLFRUM, E.J., JACOBY, W.A. Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism, *Appl. Environ. Microbiol.* 65. P. 4094–4098, 1999.

MARCELINO, R. B. P.; QUEIROZ, M. T. A.; AMORIM, C. C. Solar energy for wastewater treatment: review of international technologies and their applicability in Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, p. 762-773, 2015.

MARUGÁN, J., GRIEKEN, R. V., PABLOS, C., SATUF, L. M., CASSANO, A. E., ALFANO, O. M., Rigorous kinetic modelling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic inactivation of bacteria in water using suspended titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 102, Issues 3–4, P. 404-416, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337310005436>> Acesso em 10 janeiro 2023.

MATTHEWS, R. W. Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Water Research*, v.20, n.5, p.569-78, 1986.

MATSUNAGA, T.; TOMODA, R.; NAKAJIMA, T.; WAKE, H.; Inactivation of Escherichia coli and Pseudomonas sp, *FEMS Microbiol. Lett.* V. 29 .P. 211, 1985.

MATSUNAGA, T., TOMODA, R., NAKAJIMA, T., WAKE, H. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders, *FEMS Microbiology Letters*, V. 29, Issues 1–2, P. 211-214, 1985. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378109785903003>> Acesso em 20 setembro 2022.

MELIÁN, J. A. H. et al. The photocatalytic disinfection of urban waste waters. *Chemosphere*, v.41, p. 323-27, 2000.

MICHAEL-KORDATOU, I; KARAOLIA, P.; FATTA-KASSINOS, D. The role of operating parameters and oxidative damage mechanisms of advanced chemical oxidation processes in the combat against antibiotic-resistant bacteria and resistant genes present in urban wastewater. *Water Research*. V. 129, p. 208-230, 2018.

MILLS, A.; HILL, G.; BHOPAL, S.; PARKIN, I. P.; NEILL, S. A. O.; Influence of Pretreatment of Titanium Substrate on Long-Term Stability of TiO₂ Film. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 160, p. 185, 2003.

MISHRA, S. e DAS, A. P. Treatment of the Wastewater Polluted with Synthetic Microfiber Released from Washing Machine. Recent Developments in Sustainable

Infrastructure. **Lecture Notes in Civil Engineering**, vol 207. Springer, Singapore, 2022.

MISHRA, S.; SINGH, R. P.; RATH, C.; DAS, A. P. Synthetic microfibers: Source, transport and their remediation. **Journal of Water Process Engineering**. Volume 38, 2020. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714420304906> Acesso em 10 de julho de 2023.

MOHAN D.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **J Hazard Mater**. V. 137. P. 762–811, 2006.

MUNK, J. S., JOHANSEN, C., STAHNKE, S. H., JENS, A. N. Microbial survival and odor in laundry. **J. Surfactants Deterg**. 4, 385–394, 2001.

MURRAY, P. R.; ROSENTHAL, K. S.; KOBAYASHI, G. S.; PFALLER, M. A.; **Microbiologia Médica**, 4 Ed. Editora Guanabara Koogan S.A., 2004.

NAJM, I. An alternative interpretation of disinfection kinetics. **Journal-American Water Works Association**, v. 98, n. 10, p. 93-101, 2006.

NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. *Ciência e Cultura*. **Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science**, v.49, n.1-2, p. 14-24, 1997.

NOMURA, T., BANDO, M., KONISHI, Y. Facile fabrication of hollow titania microparticles using wet yeast cells as templates. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, V. 487, P. 215-220, 2015.

OLIVEIRA, P. L.; ARAÚJO, D. S.; COSTA, A. C. F. M.; OLIVEIRA, L. S. C. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. 22o CBECiMat – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CINÊNCIA DOS MATERIAIS. 2016 - Natal, RN, Brasil.

OMATOYO, D. K., STEFANAKOS, E., TROTZ, M. A., GOSWAMI, D. Y. A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection. **Applied Catalysis B: Environmental**, V. 98, Issues 1–2, p. 27-38, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337310001918> Acesso em: 12 fevereiro 2023.

ORTEGA-GÓMEZ, E., GARCÍA, B. E., MARTÍN, B. M. M., IBÁÑEZ, F. P., SÁNCHEZ, P. J.A. Inactivation of *Enterococcus faecalis* in simulated wastewater treatment plant effluent by solar photo-Fenton at initial neutral pH. **Catalysis Today**, V. 209, P. 195-200, 2013. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586113000795>> Acesso em 15 outubro 2022.

ORTIZ, N.; SILVA, A.; LIMA, G. N. S.; HYPOLITO, F. P. Using Solar-TiO₂ and Biocarbon to Decompose and Adsorb Amoxicillin from Polluted Waters. **International Journal of Chemistry**; Vol. 10, No. 1; 2018.

O'TOOLE, J., SINCLAIR, M., LEDER, K. Transfer rates of enteric microorganisms in recycled water during machine clothes washing. **Appl. Environ. Microbiol.** 75, 1256–1263, 2009.

OTURAN, M.A.; AARON, J.J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. **Critical Reviews Environmental Science and Technology**, v.44, Londres, 2014.

PELCZAR, M. J. JR; CHAN, E. C. S.; KRIEG N. R. **Microbiologia Conceitos e Aplicações**. 2. v. São Paulo: Makron books, 1996.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BANOS, M.; GIMENÈZ, J.; ESPULGAS, S. Degradation of chlorofenols by means of Advanced process: a general review. **Applies Catalysis B: Environmental**, v.47, p. 219-256, 2004.

PIGEOT-RÉMY, S., SIMONET, F., ERRAZURIZ-CERDA, E., LAZZARONI, J.C., ATLAN, D., GUILLARD, C., Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets, **Applied Catalysis B: Environmental**, V. 104, Issues 3–4, P. 390-398, 2011. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337311001044>> Acesso em 15 agosto 2021.

Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2017. Special focus on inequalities. New York: United Nations Children's Fund (UNICEF) and World Health Organization, 2019.

Progress on household drinking water, sanitation and hygiene | 2000-2020: Five years into the SDGs. United Nations Children's Fund (UNICEF) and World Health Organization, 2021.

ROMA, J. C. Os objetivos de desenvolvimento do milênio e sua transição para os objetivos de desenvolvimento sustentável. **Cienc. Cult.**, São Paulo, v. 71, n. 1, p. 33-39, Jan. 2019. Disponível em:
<http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S00096725201900100011&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 10 março 2023.

SAITO, T., IWASE, T., HORIE, J., MORIOKA, T. Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on mutants streptococci, **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, V. 14, Issue 4, P.

369-3790, 1992. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092702489285115B>> Acesso em: 14 janeiro 2023.

SANKAPAL, B. R.; LUX-STEINER, M. CH.; ENNAOI, A.; Comparative studies on p-type CuI grown on glass and copper substrate by SILAR method. **Applied Surface Science**, v. 239, n. 2, p. 165, 2005.

SARAIVA, G. K. V. **Caracterização de copolímeros e efeito da estrutura em sistemas biomiméticos**. 2015. Tese (Doutorado em Bioquímica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SHIMIZU, Y.; ATEIA, M.; WANG, M.; AWFA, D.; YOSHIMURA, C. Disinfection mechanism of E. coli by CNT-TiO₂ composites: Photocatalytic inactivation vs. physical separation. **Chemosphere**. v. 235. p. 1041-1049, 2019.

SILVESTRI, S. **Obtenção de placas fotocatalíticas de TiO₂ a partir de estruturas biomórficas**. 2015. 124 p. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SPICER, W. J.; **Clinical Bacteriology, Mycology and Parasitology, An Illustrated Colour Text**, 1st ed., Harcourt Publishers Limited 2000 – Traduzida por Editora Guanabara Koogan S.A., 2002.

SRINIVASAN, C.; SOMASUNDARAM, N. Bactericidal and detoxification effects of irradiated semiconductor catalyst, TiO₂ (Review), **Current Science**, v. 85 p.1431-1438, 2003.

SUN, Z.; Bai, CHUNHUA, B.; ZHENG, S.; YANG, X.; FROST, R. L. A comparative study of different porous amorphous silica minerals supported TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 458, pp. 103-110, 2013.

SUNADA, K., WATANABE, T., HASHIMOTO, K.. Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 156, n. 1-3, p. 227-233, 2003.

TAI, C.; GU, X.X.; ZOU, H.; GUO, Q.H. A new simple and sensitive fluorometric method for the determination of hydroxyl radical and its application. **Talanta**, v. 58, p. 661-667, 2002.

TORTORA, G. J.; CASE, C. L.; FUNKE, B. R. **Microbiologia**. 12. ed. Porto Alegre: Artmed, 2016.

UNICEF, SIWI, THE WORLD BANK. **The key role of Water, Sanitation and Hygiene Promotion in the response to Covid-19 in Brazil**.

<<https://www.unicef.org/brazil/media/9746/file/policy-brief-wash-in-response-to-covid-19.pdf>> Acesso em 10 fevereiro de 2023.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA).

Alternative Disinfectants and Oxidants. Guidance Manual. 815-R-99-014. Apr, 1999.

VALENTE, J.P.S.; ARAÚJO, A.B.; BOZANO, D.F.; PADILHA, P.M.; FLORENTINO, A. O. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. ***Eclética Química***, v. 30, n. 4, p. 7-12, 2005.

VALENTE, J. P. S.; TRAFICANTE, D.P.; SILVA, R. F. B. ***Qualidade da Água – Água e Vida: nos caminhos da Educação Ambiental.*** cap.5. Botucatu (SP): Gráfica Editora Lar Análise Franco, 2008.

VAZZOLER, A. ***Cálculo de reatores catalíticos gás-sólido.*** V. 1, 1. ed. Vitória, 2019.

WANG, B.; DE GODOI, F. C.; SUN, Z.; ZENG, Q.; ZHENG, S.; FROST, R. L. Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: natural porous diatomite supported titania nanoparticles. ***J Colloid Interface Sci*** v. 438. p. 204–211, 2015.

WANG, B., ZHANG, G., LENG, X., SUN, Z., ZHENG, S. Characterization and improved solar light activity of vanadium doped TiO₂/diatomite hybrid catalysts, ***Journal of Hazardous Materials***, V. 285, p. 212-220, 2015.

WATSON, H.E. A note on the variation of the rate of disinfection with change in the concentration of the disinfectant. ***J. Hyg.*** Londres v.8. p. 536–542, 1908.

WATTS, R. J.; KONG, S.; ORR, M. P.; MILLER, G. C.; HENRY, B. E. Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent. ***Water Research***, v.29, n.1, p.95-100, 1995.

WEF. Water Environment Federation. ***Wastewater Disinfection: Manual of Practice.*** FD-10 19-59, 1996.

WIDDEL, F. Theory and Mensurament of Bacterial Growth. ***Grundpraktikum Mikrobiologie***, Universität Bremen, 2007.

WU, Y.; LI, X. M.; YANG, Q.; WANG, D. B.; XU, Q. X.; YAO, F. B.; CHEN, F.; TAO, Z. L. T.; HUANG, X. D. Hydrated lanthanum oxide-modified diatomite as highly efficient adsorbent for low-concentration phosphate removal from secondary effluents. ***J Environ Manag*** v. 231. p. 370–379, 2019.

YANG, J.; HAO, J. Y.; XU, S. Y.; DAI, J.; WANG, Y.; PANG, X. C. Visible-light-driven photocatalytic degradation of 4-CP and the synergistic reduction of Cr(VI) on one-pot synthesized amorphous Nb₂O₅ nanorods/graphene heterostructured composites. **Chem Eng J.** v. 353. p. 100–114, 2018.

YANG, L., ZHANG, W., NIU, J., CHEN, Y. Mechanism of Photogenerated Reactive Oxygen Species and Correlation with the Antibacterial Properties of Engineered Metal-Oxide Nanoparticles. **ACS Nano.** 6 (6), p. 5164-5173. 2012.

YUAN, P.; WU, D. Q.; HE, H. P.; LIN, Z. Y. The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study. **Applied surface Science** 227:30-39, 2004.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v.21, n.3, p.319-25, 1998.

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

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