

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

MAYKON ANDRÉ MONTANHERA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MICROTUBOS DE TiO₂-Ag EM
ÁGUAS CONTAMINADAS POR COLIFORMES TOTAIS E *E. coli***

Ilha Solteira
2022

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

MAYKON ANDRÉ MONTANHERA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MICROTUBOS DE TiO₂-Ag EM
ÁGUAS CONTAMINADAS POR COLIFORMES TOTAIS E *E. coli***

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências dos Materiais.

Prof. Dr. Fernando Rogério de Paula
Orientador

Ilha Solteira
2022

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Montanhera, Maykon André.

M764s Síntese, caracterização e aplicação de microtubos de TiO₂-Ag em
águas contaminadas por coliformes totais e E. coli/ Maykon André
Montanhera. -- Ilha
Solteira: [s.n.], 2022

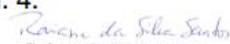
144 f.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da
Matéria Condensada, 2022

Orientador: Fernando Rogério de Paula

Inclui bibliografia

1. TiO₂. 2. Microtubos de TiO₂. 3. Coliformes totais e E. coli. 4.
Dióxido de titânio. 5. Incorporação de Ag ao TiO₂


Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Síntese, caracterizações e aplicações de microtubos de TiO₂-Ag em águas contaminadas por coliformes totais e E. coli

AUTOR: MAYKON ANDRÉ MONTANHERA

ORIENTADOR: FERNANDO ROGERIO DE PAULA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA (Participação Virtual)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Profa. Dra. MARIA ANGELA DE MORAES CORDEIRO (Participação Virtual)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. HAROLDO NAOYUKI NAGASHIMA (Participação Virtual)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Profa. Dra. VERA LUCIA MORES RALL (Participação Virtual)
BB- Unesp Botucatu / Unesp- Botucatu

Prof. Dr. RENATO GARCIA DE FREITAS SOBRINHO (Participação Virtual)
ICET/ Departamento de Química / Universidade Federal de Mato Grosso- Cuiabá

Ilha Solteira, 04 de março de 2022

DEDICO

Ao meu pai Luiz (*in memoriam*) e minha mãe Rosemeire, por todo amor e educação que recebi ao longo da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Deus, por iluminar minha caminhada, por todas as oportunidades a mim concedidas e por possibilitar a conclusão de mais uma etapa em minha vida.

Agradeço ao orientador Fernando Rogério de Paula por todos os anos de orientação, desde a iniciação científica, mestrado e por fim o doutorado. Sou grato por todos os momentos de conversas, contribuições, orientações e ensinamentos que influenciaram em minha formação academia desde o período de graduação até a finalização do doutorado.

Agradeço a toda minha família pelo apoio, e por todos os momentos descontração e, principalmente, por sempre fortalecerem a busca pelos objetivos, até nos momentos mais difíceis. Agradeço em especial, minha namorada Juliana, pelo companheirismo, paciência e todo o apoio durante o período de desenvolvimento do presente trabalho.

Agradeço principalmente a minha mãe e ao meu falecido pai, que não mediram esforços para me educar e possibilitar a busca dos meus sonhos e meus objetivos. Muito obrigado, mãe, por todo apoio e carinho que fortaleceram a caminhada para o desenvolvimento desse trabalho e para minha formação. Ao meu pai só tenho a agradecer, pelo exemplo de vida, luta, superação e ao legado que nos deixou.

Agradeço aos técnicos, professores e companheiros de grupo (GPOL) que contribuíram para o meu desenvolvimento. Em especial quero agradecer aos amigos do DFQ que me acompanharam, apoiaram e ajudaram em todos esses anos de pesquisa e desenvolvimento desse trabalho. Agradeço também ao Laboratório de Análises de Águas pela parceria no desenvolvimento do trabalho. Muito obrigado!

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, a Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira e ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoas de Nível Superior – Brasil (CAPES).

Agradeço de maneira geral a todos os amigos, professores e familiares que, sem dúvida alguma, contribuíram com o meu desenvolvimento pessoal e acadêmico.

RESUMO

Com o crescimento da população mundial e da indústria, houve um expressivo aumento no nível de poluição em geral. Grande parte dessa poluição está relacionada ao descarte incorreto de efluentes que poluem as águas de rios, lagos, etc. A demanda por técnicas que possam minimizar tais problemas tem sido crescente nos últimos anos. Uma dessas técnicas envolve as Espécies Reativas de Oxigênio (EROs), que possuem o potencial para degradar contaminantes orgânicos e eliminar bactérias, como os coliformes totais e a *Escherichia coli* (*E. coli*). Um dos materiais mais utilizados na produção de EROs é o dióxido de titânio (TiO_2), material semicondutor que se destaca devido à sua propriedade fotocatalítica. Quando este material é fotoativado por luz ultravioleta, ocorre a formação dos EROs, permitindo a eliminação de contaminantes orgânicos. Neste trabalho, o TiO_2 foi utilizado no desenvolvimento de um sistema de filtro fotocatalítico que possibilitou a eliminação de bactérias presentes em água contaminada por coliformes totais e *E. coli*. O TiO_2 foi sintetizado por uma rota sintética envolvendo oxisulfato de titânio dissolvido em água deionizada e peróxido de hidrogênio. Na síntese, foi avaliada a influência da temperatura na eficiência fotocatalítica e na morfologia do TiO_2 . Verificou-se que, a síntese a 36 °C proporcionou a formação de microtubos de TiO_2 com heterojunção das fases anatase/rutilo, o que promoveu um aumento na eficiência fotocatalítica com a mistura de fase. Um aumento da eficiência fotocatalítica também foi alcançado com a incorporação de prata (Ag) na superfície dos microtubos de TiO_2 . A otimização da atividade fotocatalítica foi alcançada com incorporação de aproximadamente 0,9% de Ag em relação à massa de TiO_2 . Os filtros fotocatalíticos obtidos com a incorporação de microtubos de TiO_2 mostraram alta eficiência na formação de EROs. A eficiência foi avaliada utilizando o corante Rodamina-B e água contaminada com coliformes totais e a *E. coli*. Os resultados mostraram uma grande redução no número de bactérias e na degradação do corante. Com a utilização do sistema de filtração duplo com incorporação de microtubos de TiO_2 -Ag, houve a erradicação total dos coliformes totais e *E. coli* com apenas uma passagem da água contaminada pelo sistema com um fluxo máximo de 264 litros por hora. Em síntese, os resultados obtidos neste trabalho demonstram que os filtros fotocatalíticos desenvolvidos se mostraram eficientes para a descontaminação de águas contaminadas com micro-organismos como os coliformes totais e a *E. coli*.

ABSTRACT

In face of the world population and industry growth, there has been a huge increase in the level of pollution in general. A large part of this pollution is related to the incorrect disposal of effluents that pollute the waters of rivers, lakes, etc. The demand for techniques that can minimize such problems has been increasing in recent years. One of these techniques involves Reactive Oxygen Species (ROS), which have the potential to degrade organic contaminants and eliminate bacteria, such as total coliforms and *Escherichia coli* (*E. coli*). One of the most used materials in the production of ROS is titanium dioxide (TiO₂), a semiconductor material that stands out due to its photocatalytic property. When this material is photoactivated by ultraviolet light, the formation of ROS occurs, which allows the elimination of organic contaminants. In this research, TiO₂ was used in the development of a photocatalytic filter system that allowed the elimination of bacteria present in water that was contaminated by total coliforms and *E. coli*. TiO₂ was synthesized by a synthetic route involving titanium oxysulfate dissolved in deionized water and hydrogen peroxide. In the synthesis, the influence of temperature on the photocatalytic efficiency and the morphology of TiO₂ was evaluated. It was found that, when the synthesis occurs at 36 °C, it provides the formation of TiO₂ microtubes with heterojunction of the anatase/rutile phases, which promoted an increase in photocatalytic efficiency with the phase mixture. An increase in photocatalytic efficiency was also achieved with the incorporation of silver (Ag) on the surface of the TiO₂ microtubes. The optimization of the photocatalytic activity was achieved with the incorporation of approximately 0.9% of Ag concerning the mass of TiO₂. The photocatalytic filters obtained with the incorporation of TiO₂ microtubes showed high efficiency in the formation of ROS. Efficiency was evaluated using Rhodamine-B dye and water contaminated with total coliforms and *E. coli*. The results showed reduction in the number of bacteria and the degradation of the dye. With the use of the double filtration system with the incorporation of TiO₂-Ag microtubes, the total eradication of total coliforms and *E. coli* was observed with only one passage of contaminated water through the system with a maximum flow of 264 liters per hour. In short, the results obtained in this work showed that the photocatalytic filters developed proved to be efficient for the decontamination of water contaminated with microorganisms such as total coliforms and *E. coli*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Projeção da população do Brasil.....	18
Figura 2 - Perfil dos usuários de água subterrânea no Brasil.....	20
Figura 3 - Destinação do esgoto urbano no Brasil	21
Figura 4 - Contaminação do lençol freático	22
Figura 5 - Ciclo de transmissão da <i>E. coli</i>	23
Figura 6 - Estrutura cristalográfica do TiO ₂ nas fases bruquita (ortorrômbica), anatase (tetragonal) e rutilo (tetragonal)	26
Figura 7 - Cristalinidade e área superficial do TiO ₂ em função do tratamento térmico	27
Figura 8 - Representação esquemática da fotoativação do semicondutor e geração dos radicais	29
Figura 9 - Representação esquemática da recombinação do par elétron-buraco em materiais com gap direto (a) e indireto (b).....	31
Figura 10 - Ilustração esquemática da heterojunção das fases anatase e rutilo do TiO ₂	33
Figura 11 - Representação esquemática da transferência eletrônica entre TiO ₂ -Ag.....	35
Figura 12 - Estrutura molecular da Rodamina-B	35
Figura 13 - Espectro de absorção da Rodamina-B	36
Figura 14 - Ilustração esquemática da composição da parede celular das bactérias Gram negativa e Gram positiva.....	37
Figura 15 - Ilustração do mecanismo plausível da atividade antimicrobiana na presença do fotocatalisador TiO ₂ na fase anatase.....	38
Figura 16 - Processo de síntese do TiO ₂	40
Figura 17 – Processo de incorporação de Ag ao TiO ₂	43
Figura 18 - Representação esquemática da fotorredução das nanopartículas de Ag na superfície dos microtubos de TiO ₂	44
Figura 19 - Reator fotocatalítico composto por uma lâmpada de 250 W de vapor de mercúrio sem o bulbo e um agitador magnético.....	46
Figura 20 – Pré-filtro Purificador Fit 230.....	47
Figura 21 - Adaptação do sistema de filtração	48
Figura 22 - Ilustração esquemática do sistema de filtração fotocatalítico	49
Figura 23 - Peças para fixação da lâmpada e vedação no refil.....	49

Figura 24 - Incorporação do fotocatalisador ao filtro	50
Figura 25 – Sistema de filtração fotocatalítica	51
Figura 26 - Ensaio fotocatalítico do sistema de filtração com o corante RhB.....	52
Figura 27 - Frascos utilizados para a realização dos testes e flaconetes COLItest ..	53
Figura 28 - Sistema de filtração fotocatalítico utilizado para os testes com flaconetes da COLItest	54
Figura 29 - Amostras com o flaconete COLItest.....	55
Figura 30 - Chromocult do fabricante Sartorius.....	58
Figura 31 - Procedimento de utilização do conjunto de Pads Nutritivos.....	59
Figura 32 - Placa de petri com filtro de membrana sobre o Pad Nutrivo	60
Figura 33 - Crescimento de colônias de coliformes totais e E. coli	60
Figura 34 - Sistema de filtração com dois filtros fotocatalíticos em série	64
Figura 35 - Sistema de filtração com dois filtros fotocatalíticos e um terceiro de carvão ativado.....	66
Figura 36 - Imagens de MEV do precursor $TiOSO_4$	68
Figura 37 – Imagens de MEV das amostras de TiO_2 sintetizadas à diferentes temperaturas: 5, 23, 35, 50 e 65 °C	69
Figura 38 - Imagens de MEV para as amostras de TiO_2 sintetizadas a 35 °C com períodos distintos de agitação: 6, 12 e 48 horas.....	70
Figura 39 – Proposta para o processo de dissolução do $TiOSO_4$ para formação da morfologia tubular.....	71
Figura 40 - Diagrama de raios-X referentes as amostras de TiO_2 sintetizadas à diferentes temperaturas e tratadas termicamente a 600 °C	72
Figura 41 - Degradação da RhB em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta das amostras sintetizadas a diferentes temperaturas.....	73
Figura 42 - Cinética de degradação da RhB para as amostras sintetizadas em diferentes temperaturas	74
Figura 43 - Constante de degradação da RhB para as amostras sintetizadas a diferentes temperaturas	75
Figura 44 - Difractogramas de raios-X das amostras de TiO_2 sintetizadas a 5 °C e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	77
Figura 45 – Degradação da RhB em função do tempo para as amostras de TiO_2 com diferentes percentuais de fase rutilo.....	78

Figura 46 - Cinética de degradação da RhB para as amostras de TiO ₂ com diferentes percentuais de fase rutilo	79
Figura 47 - Constante de degradação da RhB para as amostras com diferentes percentuais de fase rutilo	80
Figura 48 - Cinética de degradação da RhB para as amostras de TiO ₂ tratadas termicamente em diferentes temperaturas	81
Figura 49 - Degradação da RhB em função do tempo de exposição a luz UV para as amostras de TiO ₂ tratadas a diferentes temperaturas	82
Figura 50 - Constante de degradação (k) da RhB para as amostras submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico	83
Figura 51 - Difractogramas de raios-X das amostras de TiO ₂ submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico	84
Figura 52 - Refinamento Rietveld para as amostras de TiO ₂ tratadas em diferentes temperaturas: 600, 700, 740, 800 e 1000 °C	86
Figura 53 - Tamanho médio do cristalito em função da temperatura de tratamento térmico	88
Figura 54 - Mapas de densidade eletrônica de Fourier das amostras tratadas a diferentes temperaturas a) 600 °C, b) 700 °C, c) 740 °C e d) 800 °C.	89
Figura 55 – Mudança na coloração da solução com TiO ₂ durante o processo de fotorredução da Ag.....	90
Figura 56 - Difractogramas de raios-X referente a amostra de TiO ₂ puro e com diferentes concentrações de AgNO ₃	91
Figura 57 - Imagens de MEV da amostra de TiO ₂ puro e com diferentes concentrações de AgNO ₃ , após o processo de fotorredução	93
Figura 58 – EDX das amostras de TiO ₂ com diferentes concentrações de AgNO ₃ obtidas após fotorredução	94
Figura 59 - Degradação fotocatalítica da RhB em função do tempo para as amostras de TiO ₂ com diferentes concentrações de Ag	96
Figura 60 - Degradação da RhB em função do tempo de exposição a luz UV para amostras de TiO ₂ com diferentes concentrações de Ag	97
Figura 61 - Constantes de degradação (k) da RhB para as amostras de TiO ₂ com diferentes percentuais de Ag.....	98
Figura 62 – Degradação da RhB em função do tempo de filtração fotocatalítico nos filtros com diferentes concentrações de TiO ₂ Degussa P25.....	101

Figura 63 - Degradação da RhB em função do tempo de filtração com diferentes concentrações de TiO ₂ Degussa P25.....	102
Figura 64 - Coeficiente de degradação em função da massa de TiO ₂ P25 incorporada nos filtros	103
Figura 65 - Água submetida ao processo de filtração fotocatalítica com filtro incorporado com TiO ₂ Degussa P25	104
Figura 66 - Imagem de MEV do (a)TiO ₂ Degussa P25 e (b)Filtro de Polipropileno.	105
Figura 67 - Microtubos de TiO ₂ aderidos no filtro de polipropileno.....	106
Figura 68 - Degradação fotocatalítica da RhB em função do tempo de filtração para os filtros com diferentes massas de MtTiO ₂	107
Figura 69 - Degradação da RhB em função do tempo de filtração com diferentes massas de MtTiO ₂	108
Figura 70 - Coeficiente de degradação em função da massa de microtubos de TiO ₂ incorporado nos filtros	109
Figura 71 - Água submetida ao processo de filtração fotocatalítica com filtros incorporados com TiO ₂ Degussa P25 e microtubos de TiO ₂	110
Figura 72 - Amostra A1: água retirada do poço semi-artesiano após o período de incubação.....	111
Figura 73 - Ensaios para detecção de coliformes totais nas amostras de água com meio de cultura COLIttest com diferentes tempos de passagem no filtro fotocatalítico	113
Figura 74 – Imagens após o período de incubação com meio de cultura COLIttest da amostra de água coletada (A8) e amostras submetidas ao sistema de filtração com incorporação de MtTiO ₂ (A9 – A13)	114
Figura 75 - Imagens após o período de incubação com meio de cultura COLIttest da amostra de água coletada (A14) e as amostras de água submetidas ao sistema de filtração com a incorporação de MtTiO ₂ -Ag (A15 – A20).....	116
Figura 76 - Amostra de água retirada do poço sem nenhum tipo de tratamento ou diluição	118
Figura 77 - Colônias após 24 horas de incubação para a amostra retirada do poço e diluída 1/10 (B1).....	118
Figura 78 – Meio de cultura (Chromocult) de coliformes totais e E. coli após o processo de filtração com diferentes períodos de tempo (15, 30, 45 e 60 minutos) com o filtro de MtTiO ₂	119

Figura 79 – Meio de cultura (Chromocult) de coliformes totais e E. coli após o processo de filtração com diferentes períodos de tempo (5, 10, 15 e 20 minutos) com o filtro de MtTiO ₂ -Ag	120
Figura 80 – Meio de cultura (Chromocult) de coliformes totais e E. coli após o processo de filtração fotocatalítico com o filtro de MtTiO ₂ -Ag em diferentes fluxos: V1 (30 l/h), V2 (102 l/h) e V3 (264 l/h)	122
Figura 81 – Meio de cultura (Chromocult) de coliformes totais e E. coli para a amostra retirada do poço antes das atividades na propriedade rural.....	123
Figura 82 - Meio de cultura (Chromocult) de coliformes totais e E. coli da amostra diluída (C), e amostras após o processo de filtração com filtro de MtTiO ₂ (C1), MtTiO ₂ -Ag (C2) e MtTiO ₂ -Ag sem luz UV (C3).....	124
Figura 83 - Meio de cultura (Chromocult) de coliformes totais e E. coli após o processo de filtração com o filtro de MtTiO ₂ -Ag em diferentes fluxos: 264 (C2), 102 (C4) e 30 (C5) litros por hora.....	125
Figura 84 – Meio de cultura (Chromocult) de coliformes totais e E. coli para a amostra coletada no poço e sem tratamento prévio.....	127
Figura 85 - Cultivo de coliformes totais e E. coli para amostra diluída retirada do poço (D0) e após o processo de filtração dupla nos filtros com MtTiO ₂ -Ag com diferentes fluxos: 264 (D1), 102 (D2) e 30 (D3) litros por hora.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrão bacteriológico da água para consumo humano	24
Tabela 2 - Descrição das amostras de água analisadas com o COLItest	54
Tabela 3 - Descrição da amostra coletada no poço (A8) e as amostras submetidas ao sistema de filtração com o filtro incorporado com MtTiO ₂	56
Tabela 4 - Descrição da amostra coletada no poço (A14) e das amostras submetidas ao sistema de filtração com o filtro incorporado com MtTiO ₂ -Ag.....	57
Tabela 5 - Descrição da amostra coletada no poço (B0), diluída (B1) e as submetidas ao sistema de filtração fotocatalítico com diferentes tempos de circulação	61
Tabela 6 - Descrição da amostra coletada no poço (B0) e submetidas a filtração fotocatalítica com diferentes fluxos de passagem da água contaminada.....	62
Tabela 7 - Amostras de água submetidas a análise detecção de coliformes totais e E. coli	63
Tabela 8 - Descrição da amostra de água coletada no poço (C) e submetidas ao sistema de filtração com diferentes fluxos.....	64
Tabela 9 - Descrição da amostra coletada no poço (D), diluída (D0) e submetidas ao sistema de filtração com dois filtros fotocatalíticos em série em diferentes fluxos	65
Tabela 10 - Rendimento das amostras de TiO ₂ sintetizadas em diferentes temperaturas	67
Tabela 11 - Tamanho médio do cristalito para as amostras de TiO ₂ sintetizadas a diferentes temperaturas e tratadas a 600 °C.....	72
Tabela 12 - Constante de degradação da RhB para as amostras sintetizadas em diferentes temperaturas	75
Tabela 13 - Percentual de fase das amostras de TiO ₂ sintetizadas a 5 °C e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	77
Tabela 14 - Coeficiente de degradação das amostras com diferentes percentuais de fase rutilo.....	79
Tabela 15 - Constantes de degradação da RhB para as amostras de TiO ₂ submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	83
Tabela 16 - Percentual de fase e tamanho do cristalito em função da temperatura de tratamento térmico	87

Tabela 17 - Tamanho médio do cristalito obtido pela Eq. de Scherrer para as amostras de TiO ₂ com diferentes concentrações de AgNO ₃	92
Tabela 18 – Percentual de AgNO ₃ utilizado e a Ag obtida no processo de fotorredução em relação a massa de TiO ₂ de acordo com o EDX.....	95
Tabela 19 - Constantes de degradação da RhB para as amostras submetidas a diferentes concentrações de Ag.....	97
Tabela 20 - Coeficiente de degradação dos filtros com diferentes massas de TiO ₂ Degussa P25.....	103
Tabela 21 - Coeficiente de degradação da RhB para os filtros com diferentes massas de microtubos de TiO ₂	108
Tabela 22 - Descrição da amostra de água coletada do poço (A1) e submetidas ao sistema de filtração com MtTiO ₂ e MtTiO ₂ -Ag.....	112
Tabela 23 - Descrição da amostra de água coletada (A8) e submetidas ao sistema de filtração com MtTiO ₂	115
Tabela 24 - Descrição da amostra de água coletada (A14) e das amostras de água submetidas ao sistema de filtração fotocatalítico com incorporação de MtTiO ₂ -Ag.....	116
Tabela 25 – Descrição da amostra de água coletada (B1) e amostras água submetidas ao sistema de filtração fotocatalítico com incorporação de MtTiO ₂	120
Tabela 26 - Descrição da amostra coletada (B1) e amostras submetidas ao sistema de filtração fotocatalítico com incorporação de MtTiO ₂ -Ag.....	121
Tabela 27 - Descrição da amostra de água coletada (B1) e amostras águas submetidas ao sistema de filtração com MtTiO ₂ -Ag em diferente fluxos.....	122
Tabela 28 - Descrição da amostra coletada do poço (C) e amostras submetidas ao sistema de filtração com diferentes filtros.....	124
Tabela 29 - Descrição da amostra diluída (C) e amostras submetidas ao sistema de filtração com o filtro de MtTiO ₂ -Ag em diferentes fluxos.....	126
Tabela 30 – Descrição da amostra diluída (D0) e amostras submetidas ao sistema de filtração fotocatalítico com dois filtros de MtTiO ₂ -Ag em série.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
OMS	Organização Mundial da Saúde
TiO ₂	Dióxido de titânio
Ag	Prata
MtTiO ₂	Microtubos de dióxido de titânio
MtTiO ₂ -Ag	Microtubos de dióxido de titânio com incorporação de prata
ONU	Organização das Nações Unidas
BEN	Balanço Energético Nacional
SUS	Sistema Único de Saúde
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
EROs	Espécies reativas de oxigênio
ANA	Agência Nacional de Água
H ₂ O ₂	Peroxido de hidrogênio
TiOSO ₄	Oxisulfato de titânio
AgNO ₃	Nitrato de prata
e ⁻	Elétron
h ⁺	Buraco
OH [•]	Radical hidroxilo
<i>v</i>	Frequência
<i>h</i>	Constante de Planck
RhB	Rodamina-B
UV	Ultravioleta
UFC	Unidade Formadora de Colônia
UV-vis	Espectroscopia de UV-vis
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

SUMÁRIO

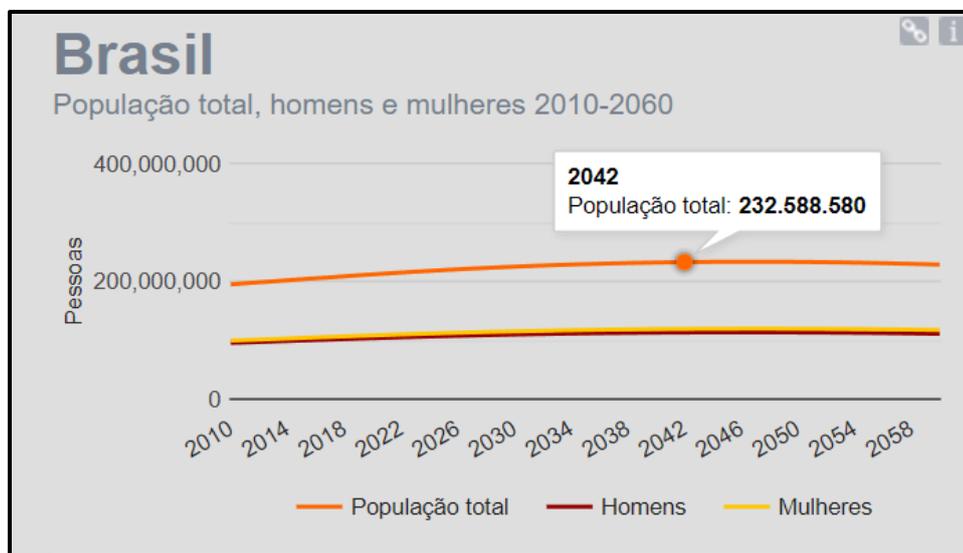
1 - INTRODUÇÃO	18
2 - OBJETIVOS	25
2.1 – Objetivo geral	25
2.2 – Objetivos específicos	25
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1 – Dióxido de titânio (TiO₂)	26
3.1.1 – <i>Atividade fotocatalítica</i>	28
3.2 – Incorporação de prata ao TiO₂	34
3.3 - Rodamina-B	35
3.4 – Coliformes totais e <i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>)	37
4 - MATERIAL E MÉTODO	40
4.1 - Variação na temperatura de síntese do TiO₂	40
4.2 – Variação na temperatura de tratamento térmico	41
4.2.1 – <i>Síntese a temperatura de 5 °C</i>	42
4.2.2 – <i>Síntese a temperatura de 35 °C</i>	42
4.3 - Incorporação de nanopartículas de Ag ao TiO₂	42
4.4 – Caracterizações	44
4.4.1 – <i>Difração de raios-X</i>	44
4.4.2 – <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	45
4.4.3 – <i>Ensaio fotocatalítico</i>	45
4.5 – Aplicação do TiO₂ no filtro	47
4.5.1 - <i>Adaptação do filtro para a aplicação do TiO₂</i>	47
4.5.2 – <i>Ensaio fotocatalítico com o indicador Rodamina-B</i>	51
4.5.3 – <i>Ensaio bactericidas com coliformes totais e E. coli</i>	52
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1 – Variação na temperatura de síntese do pó de TiO₂	67
5.2 – Variação na temperatura de tratamento térmico	76
5.2.1 – <i>Variação na temperatura de tratamento térmico para as amostras sintetizadas a 5 °C</i>	76
5.2.2 – <i>Variação na temperatura de tratamento térmico para as amostras sintetizadas a 35 °C</i>	81
5.3 - Incorporação de nanopartículas de Ag ao TiO₂	90

6 – APLICAÇÕES	100
6.1 - Degradação do contaminante Rodamina-B	100
6.1.1 – Sistema de filtração com TiO_2 Degussa P25.....	100
6.1.2 – Sistema de filtração com microtubos de TiO_2	105
6.2 – Ensaios bactericidas com coliformes totais e <i>E. coli</i>	110
6.2.1 - Detecção de coliformes totais com COLItest.....	111
6.2.2 - Detecção de coliformes totais e <i>E. coli</i> com Chromocult.....	117
7 – CONCLUSÃO	129
8 – IMPACTO/RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL	131
9 – REFERÊNCIAS	132
10 - ANEXOS	140
Anexo A – Relatório de análises da amostra coletada no poço semi-artesiano..	140
Anexo B - Relatório de análises da amostra submetida ao sistema de filtração fotocatalítico com incorporação de TiO_2 -Ag.....	141

1 - INTRODUÇÃO

Atualmente, a população mundial é de aproximadamente 7,8 bilhões de pessoas e de acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU) estima-se que em 2050 a tendência é que esse número alcance 9,7 bilhões¹. Neste contexto, o Brasil vem seguindo a tendência mundial, apresentando crescimento populacional. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a população brasileira é de aproximadamente 213,7 milhões e estima-se que em 2042 seja de aproximadamente 232,6 milhões, como apresentado na Figura 1².

Figura 1 - Projeção da população do Brasil



Fonte: IBGE²

Com o crescimento populacional, também há o aumento na necessidade da disponibilidade de recursos, tais como nos setores energéticos, industriais e tecnológicos. Como consequência, acaba acarretando alguns problemas, principalmente os voltados a questões ambientais. Por exemplo, segundo o Balanço Energético Nacional (BEN), 65,2% da energia elétrica no Brasil é gerada por meio das usinas hidroelétricas³, portanto, em períodos de estiagem, se faz necessário a utilização de usinas termoelétricas que usam combustíveis fósseis e assim emitindo gases poluentes na atmosfera. O setor industrial também contribui para os impactos ambientais, liberando gases poluentes e descartando seus efluentes em rios e lagos sem os devidos tratamentos^{4,5}.

Normalmente, a população menos favorecida é a que mais sofre pelo aumento da poluição, na sua maioria não tem acesso à água em condições ideais de uso, o que influencia diretamente na qualidade de vida^{6,7}.

O consumo de água fora das condições ideais está relacionado as más condições de saneamento básico, fator esse que ocasiona doenças advindas de micro-organismos patogênicos⁸.

As doenças contraídas pela falta de saneamento básico, tais como, cólera, hepatite A, febre tifoide, a ancilostomíase (amarelão), a ascaridíase (lombriga), esquistossomose, geram um gasto expressivo para o Sistema Único de Saúde (SUS). Uma pesquisa realizada pela Organização Mundial da Saúde (OMS) afirma que a cada U\$ 1,00 gasto com tratamento com esgoto, são economizados U\$ 4,00 em atendimento hospitalares⁹. Infelizmente, as crianças são as mais atingidas pelas doenças contraídas pela falta de saneamento básico, sendo os casos de diarreia os mais recorrentes nos internamentos em hospitais. Esta realidade poderia ser minimizada com mecanismos que possibilitassem a remoção de bactérias presentes na água, como a *Escherichia coli* (*E. coli*).

No Brasil, os serviços públicos de abastecimento são os responsáveis por fornecer água nas cidades e são regulamentados de acordo com a portaria do Ministério da Saúde GM/MS nº 888, de 4 maio de 2021. O documento apresenta os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade¹⁰. No entanto, em propriedades rurais os procedimentos de controle, normalmente, não se aplicam, uma vez que é comum o uso de águas subterrâneas por meio de poços cacimba, semi-artesiano ou artesianos.

Os poços artesianos são perfurados nos solos até atingirem um lençol aquífero, captando água subterrânea. Esses poços são caracterizados por possuírem pequeno diâmetro, em média 20 centímetros e profundidade superior a 40 metros. Alguns poços não necessitam de bomba para que a água chegue até a superfície, mas os semi-artesianos que apresentam profundidade de, aproximadamente, 20 a 60 metros, necessitam de processos de bombeamento para levar água até a superfície¹¹.

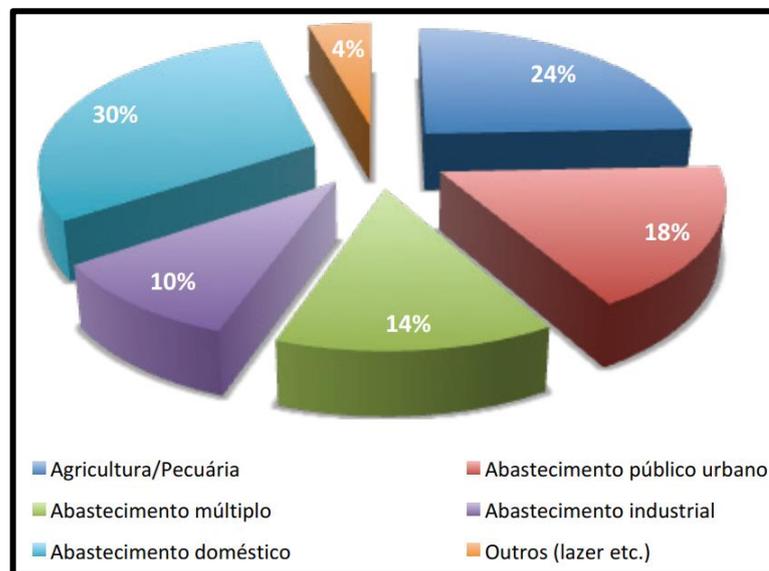
Estima-se que no Brasil existem mais de 2,5 milhões de poços tubulares, fazendo com que a água subterrânea seja o recurso natural mais extraído do solo brasileiro. Em cidades de menor porte e regiões periféricas de grandes cidades,

normalmente, as águas subterrâneas são essenciais para os abastecimentos, mesmo as que apresentam rede pública. Estes poços contribuem na redução de problemas recorrente as estiagens, assim evitando o colapso no abastecimento urbano¹².

De acordo com Hirata *et al.* (2019), o número de pessoas que faz uso de água subterrânea é muito maior do que as estatísticas apresentam, uma vez que são utilizados por quem não tem acesso ao serviço público de água e usuários de poços privados em centros urbanos¹².

A Figura 2 apresenta o perfil dos usuários de águas subterrâneas no Brasil. Podemos observar que 30% da água é utilizada para suprir demandas do atendimento doméstico e 18% para o abastecimento público urbano, assim é possível constatar a grande dependência dos recursos hídricos subterrâneos. Do percentual apresentado para a utilização em abastecimento doméstico, milhares de pessoas utilizam águas subterrâneas sem serem submetidas a testes de qualidade, como análises físico-química e microbiológicas, que avaliam potabilidade¹².

Figura 2 - Perfil dos usuários de água subterrânea no Brasil



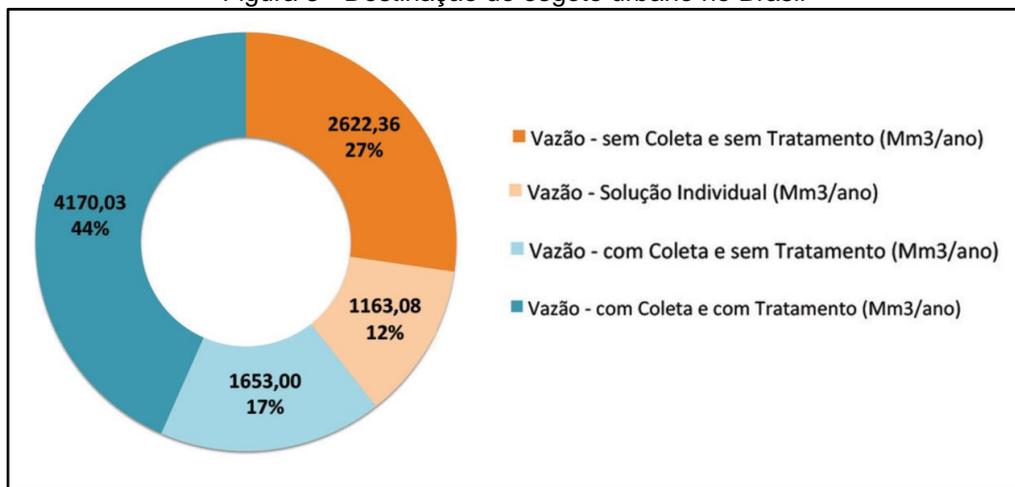
Fonte: Hirata *et al.* (2019)¹²

Como ressaltado na Figura 2, os recursos das águas subterrâneas são muito utilizados nos diversos setores, como abastecimento industrial, agricultura, domésticos, entre outros. Com a extração de água subterrânea pode-se obter água de excelente qualidade, como as consideradas minerais, que são naturalmente potáveis. Mas com a ampla gama de perfurações de poços, algumas situações

acabam acarretando problemas na qualidade da água obtida, principalmente devido a contaminação advinda da falta de rede de esgoto sanitário ou pelas precárias condições devido a falhas nos projetos ou até mesmo pela falta de manutenção¹³.

De acordo com a Agência Nacional de Água (ANA) e a Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, no Brasil, cerca de 12% do esgoto não é coletado, mas é submetido a sistemas individuais de tratamento *in situ*. Como apresentado na Figura 3, 27% do esgoto não é coletado e tampouco passa por algum tipo de tratamento, totalizando 39% que não é coletado, e sendo apenas 44% coletado e tratado^{12,14}.

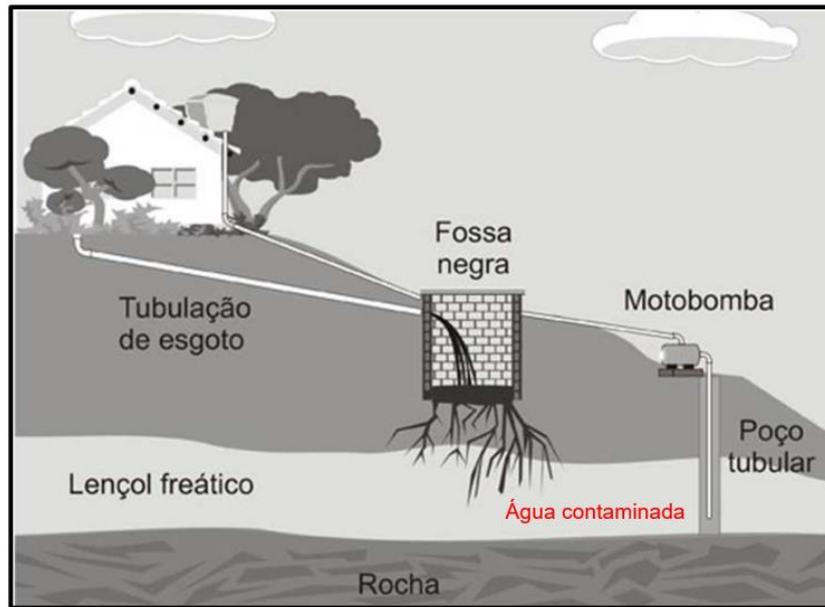
Figura 3 - Destinação do esgoto urbano no Brasil



Fonte: Hirata et al. (2019)¹²

Com a falta de tratamento adequado, grande parte do esgoto é descartado no solo por meio de fossas negras. Esse problema é acentuado em regiões como favelas, assentamentos e residências rurais, onde na maioria das vezes não há acesso a saneamento e/ou água encanada¹⁵. Como alternativa, acabam recorrendo às fossas sépticas e fossas negras, que podem contaminar águas subterrâneas (Figura 4) que, posteriormente, poderão ser utilizadas e levar à problemas graves de saúde^{16,17}.

Figura 4 - Contaminação do lençol freático

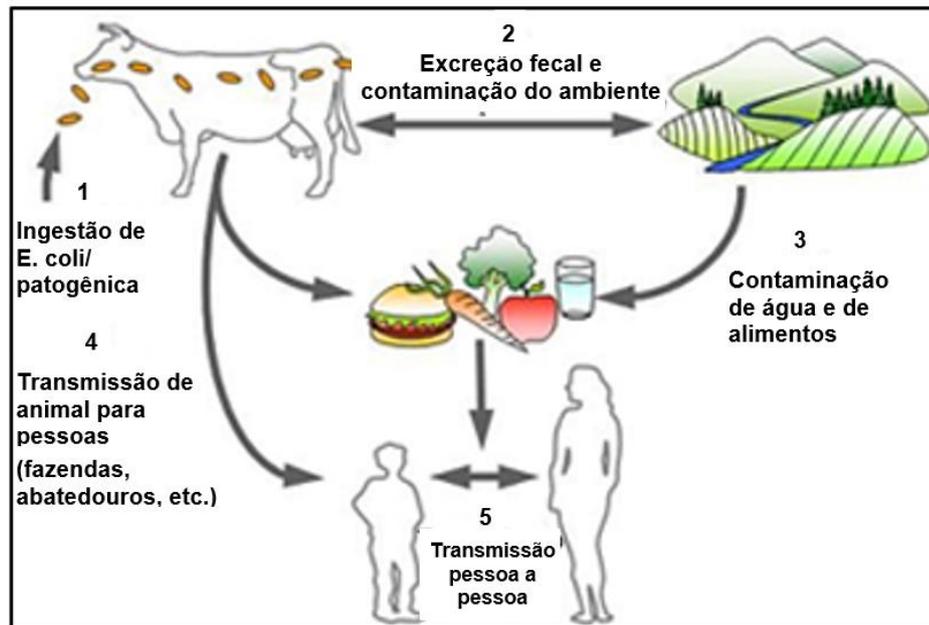


Fonte: Ribeiro (2014)¹⁸

A relação entre fossas sépticas e contaminação de águas em lençóis freáticos foi descrito pelo trabalho de Guimarães *et al.* (2010) e Castro (2011). Os resultados apontam para uma provável causa da contaminação por coliformes totais e *E. coli* dos poços nas propriedades rurais, sendo a falta de manutenção e adequação dos poços, assim como a perfuração dos mesmos próximos a fossas negras^{19,20}.

Em estudos sobre a qualidade da água utilizada por meio de poços artesianos, Ferreira e Oliveira (2018) analisaram a qualidade da água em escolas localizadas em um assentamento no estado de Mato Grosso. Os resultados das análises microbiológicas identificaram a presença de coliformes totais. Os autores do trabalho acreditam que a contaminação da água pode ser devido a localização dos poços serem próximos as fossas sépticas²¹.

Além do processo de contaminação de seres humanos por *E. coli* através de águas contaminadas provenientes de lençóis freáticos, pode ocorrer por meio da contaminação do ambiente como apresentado na Figura 5. Neste processo de contaminação, a transmissão da *E. coli* ocorre via animais que, com seus dejetos, pode contaminar o ambiente. Estes dejetos contaminados podem ser levados para rios, lagos, que são utilizados, por exemplo, no cultivo de alimentos que serão ingeridos por outros animais e pelos seres humanos^{19,20}.

Figura 5 - Ciclo de transmissão da *E. coli*

Fonte: Homero (2006)²²

De acordo com os padrões apresentados na portaria GM/MS nº 888, de 4 maio de 2021, a água para consumo humano deve apresentar a ausência de *E. coli*, como apresentado na Tabela 1. Sendo assim, os resultados obtidos por Ferreira e Oliveira (2018), mostram que a água retirada dos poços estudados não segue os padrões exigidos para o consumo humano²².

Tabela 1 - Padrão bacteriológico da água para consumo humano

Formas de abastecimento		Parâmetro		VMP(1)
SAI		<i>Escherichia coli</i> (2)		Ausência em 100 ml
SAA e SAC	Na saída do tratamento	Coliformes totais (3)		Ausência em 100 ml
	Sistema de distribuição e pontos de consumo	<i>Escherichia coli</i> (2)		Ausência em 100 ml
		Coliformes totais (4)	Sistemas ou soluções alternativas coletivas que abastecem menos de 20.000 habitantes	Apenas uma amostra entre as amostras examinadas no mês pelo responsável pelo sistema ou por solução alternativa coletiva de abastecimento de água, poderá apresentar resultado positivo.
			Sistemas ou soluções alternativas coletivas que abastecem a partir de 20.000 habitantes	Ausência em 100 ml em 95% das amostras examinadas no mês pelo responsável pelo sistema ou por solução alternativa coletiva de abastecimento de água.

NOTAS:

- (1) Valor Máximo Permitido
- (2) Indicador de contaminação fecal
- (3) Indicador de eficiência de tratamento
- (4) Indicador da condição de operação e manutenção do sistema de distribuição de SAA e pontos de consumo e reservatório de SAC em que a qualidade da água produzida pelos processos de tratamento seja preservada (indicador de integridade).

Fonte: Brasil (2021)¹⁰.

Portanto, a busca por técnicas que possam reduzir ou mesmo eliminar bactérias como os coliformes totais e *E. coli* em locais onde o saneamento básico é precário, não oferecendo água tratada adequada, se torna necessário. Dentre as técnicas, tem-se as espécies reativas de oxigênio (EROs) que podem matar micro-organismos em água ou diferentes superfícies sem afetar a saúde humana^{24,25}. A formação dos EROs pode ser por meio de materiais semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO₂), que se destaca devido a sua alta atividade fotocatalítica²⁶⁻³³.

Dessa maneira, o presente trabalho busca sintetizar e otimizar a atividade fotocatalítica do TiO₂, através da alteração da morfologia, misturas de fases cristalográficas e incorporação de prata (Ag). Com a maior atividade fotocatalítica, busca-se a eliminação, com maior eficiência, de bactérias como coliformes totais e *E. coli* em águas provenientes de poços por meio de um sistema de filtração composto por um filtro de polipropileno com a incorporação de microtubos de TiO₂-Ag sob radiação ultravioleta, de forma que a água, na presença de bactérias, possa ser descontaminada através da formação dos EROs e assim melhorar sua qualidade, tornando-se própria para o consumo humano e animal.

2 - OBJETIVOS

2.1 – Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar, caracterizar e aplicar microtubos de TiO_2 puro e com incorporação de prata em sistemas de filtragem para verificar a eficiência em águas contaminadas com corantes e micro-organismos como os coliformes totais e *E. coli*.

2.2 – Objetivos específicos

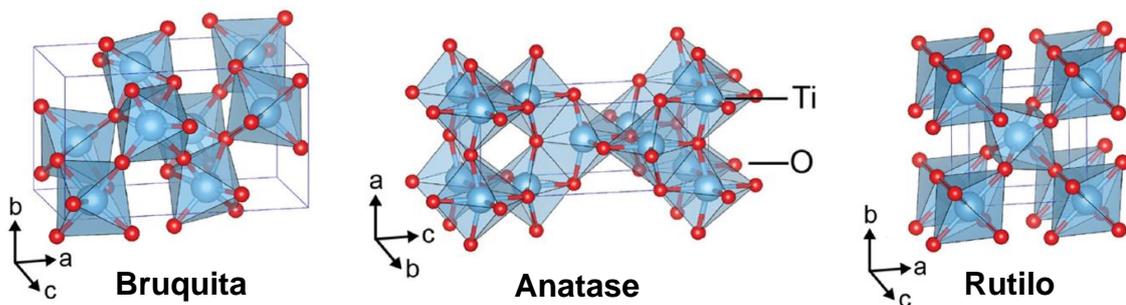
- Sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica do TiO_2 em função da temperatura de síntese.
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos microtubos de TiO_2 com incorporação de prata.
- Desenvolver um filtro fotocatalítico que tem o potencial de eliminar micro-organismos como coliformes totais e *E. coli*.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Dióxido de titânio (TiO₂)

O TiO₂ é um material semicondutor que possui aplicabilidade em diversas áreas, tais como nos setores energéticos, biológicos, ambientais, entre outros^{34–38}. Uma das características que proporcionam essa vasta possibilidade de aplicação é devido ao TiO₂ apresentar polimorfismo, ou seja, possui diferentes fases cristalográficas, sendo as mais estudadas: bruquita, anatase e rutilo. Estas estruturas cristalográficas estão apresentadas na Figura 6^{38–40}.

Figura 6 - Estrutura cristalográfica do TiO₂ nas fases bruquita (ortorrômbica), anatase (tetragonal) e rutilo (tetragonal)



Fonte: Haggerty, J. E. S. *et al.* (2017)³⁹

As diferentes fases cristalográficas do TiO₂ apresentam características distintas, sendo uma das mais importantes o *bandgap*, ou seja, a energia necessária para que um elétron seja excitado da banda de valência para a banda de condução do material. De acordo com Lee Eng Oi *et al.* (2016), o *bandgap* da fase anatase é de 3,2 eV, já o da fase rutilo é de 3,0 eV, assim apresentando absorção de energia em diferentes comprimentos de onda. Outros fatores que influenciam em sua aplicação é a área superficial, tempo de vida do par elétron/buraco foto gerados e índice de refração^{41,42}.

Dentre as fases do TiO₂, a rutilo é a fase estável termicamente, já a anatase e bruquita são metaestáveis. Dentre as três fases, a bruquita é a mais difícil de ser obtida devido à sua instabilidade térmica⁴³.

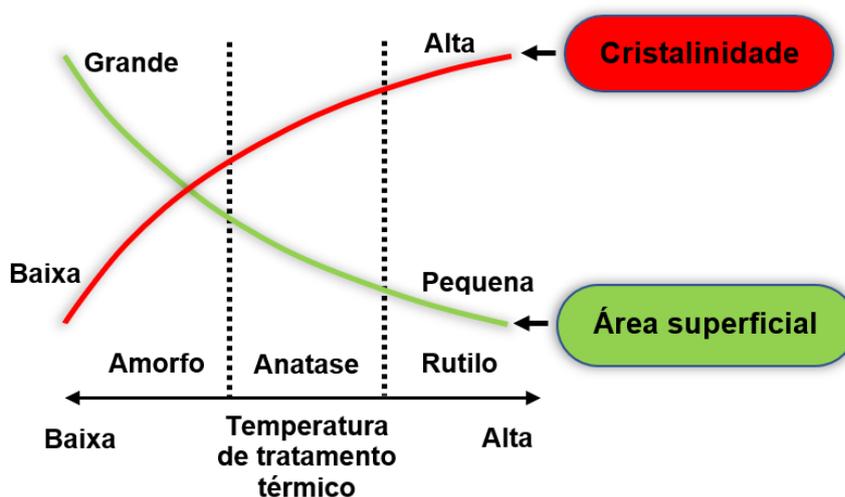
Das diferentes rotas de síntese para obtenção do TiO₂, na rota utilizada por Spada *et al.* (2017), inicialmente, é obtido um precipitado amorfo e quando tratado

termicamente a 600 °C o TiO₂ se apresenta na fase anatase. Com o contínuo aumento da temperatura, acima de 600 °C, faz com que a estrutura anatase se transforme em rutilo e a 1000 °C apresente apenas a fase rutilo⁴⁴. Portanto, a anatase é uma fase metaestável, podendo ser transformada em rutilo. Essa transformação é irreversível, ou seja, uma vez obtida a fase rutilo não é possível retornar a fase anatase⁴⁵.

A temperatura de transição de fases pode variar de acordo com o processo de síntese, fase de partida para o tratamento térmico, tamanho do cristalito inicial, impurezas, atmosfera de gás, taxa de aquecimento e tempo de permanência na temperatura estabelecida^{28,32-34}.

Para determinadas aplicações, o tratamento térmico desempenha um papel fundamental na obtenção do TiO₂, pois influencia em diversos parâmetros como na cristalinidade, tamanho do cristalito e área superficial. De acordo com Kudo e Miseki (2009), com o aumento da temperatura de tratamento térmico é obtido uma maior cristalinidade no material, mas esse acréscimo acarreta na redução da área superficial como apresentado na Figura 7, influenciando diretamente em suas possíveis aplicações⁴⁹.

Figura 7 - Cristalinidade e área superficial do TiO₂ em função do tratamento térmico



Fonte: Adaptado⁴⁹.

Devido às características de seus polimorfos, como por exemplo, na fase rutilo o TiO₂ possui um *bandgap* de 3,0 eV e assim podendo absorver radiação UV, o que possibilita sua aplicabilidade no setor de cosméticos, como em protetor solar.

Como esta fase possui um alto índice de refração, também é aplicado em tinturas, como opacificante, principalmente em pigmentos brancos⁴⁷. Já a fase anatase tem uma grande aplicabilidade em setores ambientais, como na purificação do ar e da água devido a sua atividade fotocatalítica, assim como bactericidas, possibilitando a morte de bactérias presentes em meios aquosos. Mesmo a anatase apresentando maior atividade fotocatalítica em comparação com a rutilo e bruquita, trabalhos presentes na literatura mostram que o TiO₂ sintetizado e obtido com mistura de fase anatase/rutilo podem apresentar uma maior eficiência fotocatalítica^{50,51}, o mesmo ocorre com a incorporação de metais nobres⁵²⁻⁵⁶.

Posteriormente, serão abordados com maior ênfase, as propriedades da fase anatase que possibilitam uma maior atividade fotocatalítica e também, como pode ocorrer a sinergia entre as fases anatase e rutilo.

3.1.1 – Atividade fotocatalítica

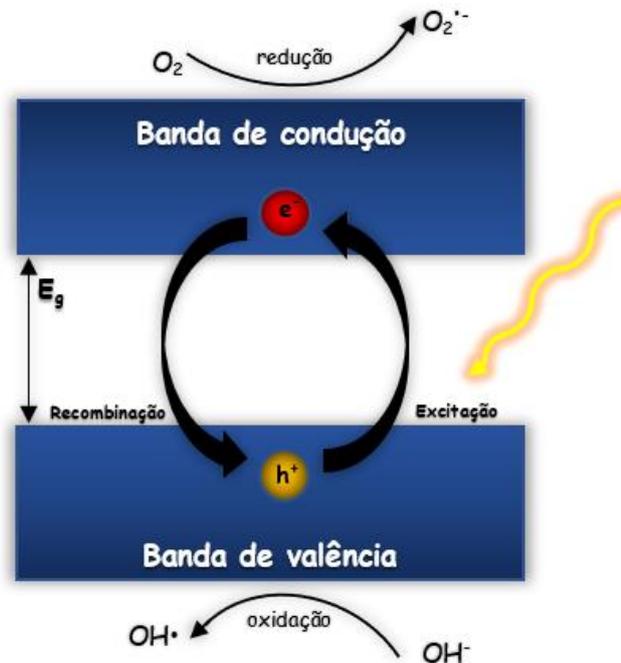
A atividade fotocatalítica é uma das propriedades do TiO₂ que desperta grande interesse por ter potencial de degradar diversos poluentes orgânicos e, além disso, eliminar bactérias que possam estar presentes na água ou até mesmo no ar⁵⁷⁻⁵⁹.

Como o TiO₂ é um material semicondutor, possui duas regiões energéticas que podem ser ocupadas por elétrons, conhecidas como bandas. Entre as bandas encontra-se uma região que não possui níveis energéticos disponíveis para que seja ocupada, essa região é conhecida como zona proibida ou *bandgap*. A região de mais baixa energia, que pode ser ocupada por elétrons é conhecida como banda de valência, e na temperatura absoluta seus níveis estão completamente ocupados, ou seja, os elétrons permanecem em níveis de menor energia. Se o material absorver uma energia específica, energia essa maior ou igual ao seu *bandgap*, os elétrons são excitados da banda de valência para a região de maior energia, a banda de condução. Com a excitação de um elétron (e⁻) da banda de valência para a banda de condução ocorre a geração de um buraco (h⁺) na banda de valência, podendo iniciar a reação fotocatalítica⁶⁰⁻⁶².

Na Figura 8 é apresentado um esquema da absorção do fóton e a geração do par elétron-buraco, os quais podem iniciar a degradação de contaminantes

adsorvidos na superfície do material. Essa interação do contaminante com os portadores de cargas fotoexcitados (e^- , h^+) é conhecida como fotocatalise direta.

Figura 8 - Representação esquemática da fotoativação do semicondutor e geração dos radicais

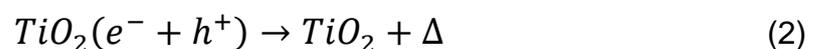


Fonte: Adaptado⁶³.

O mecanismo da formação do par elétron-buraco, mostrado na Figura 8, é apresentado na Equação 1, onde descreve a absorção de um fóton de frequência correspondente a energia de *bandgap* do material.



Após a formação do par elétron-buraco, existe uma probabilidade que ocorra a recombinação do par de portadores de cargas fotogerados, impedindo que aconteça o processo fotocatalítico. O processo de recombinação é apresentado na Equação 2, neste processo, a energia absorvida pelo material é liberada na forma de calor.



Desse modo, existe uma relação direta entre a eficiência fotocatalítica e o tempo de vida dos portadores de cargas fotogerados. Quanto menor a taxa de recombinação, maior o tempo de vida do par elétron-buraco, assim aumentando o tempo que os portadores de carga permanecerão disponíveis para a interação com as moléculas adsorvidas na superfície do material.

Portanto, a redução na taxa de recombinação acarreta em uma maior atividade fotocatalítica. Neste sentido, com o objetivo de reduzir a taxa de recombinação do par elétron-buraco e, conseqüentemente, aumentar a eficiência fotocatalítica, é realizado alguns procedimentos, como a mistura de fase anatase/rutilo e a incorporação de materiais metálicos ao TiO_2 ^{50,64}.

Como já relatado, quando os contaminantes interagem diretamente com os portadores de cargas fotogerados (e^- , h^+), o processo é conhecido como fotocatalise direta, no entanto, quando o TiO_2 está presente em solução aquosa, pode ocorrer o processo fotocatalítico conhecido como fotocatalise indireta. Neste processo, os buracos (h^+) podem interagir com as moléculas de água adsorvidas na superfície do material ou de íons hidroxila, podendo ocorrer a formação de radicais (EROs) $\text{HO}\cdot$ como apresentado na Equação 3 e Equação 4.



Os radicais (EROs) $\text{HO}\cdot$ possuem alto potencial de oxidação, podendo degradar contaminantes orgânicos e inibir o crescimento de bactérias^{27,65}. Com a fotoexcitação dos elétrons, pode ocorrer a formação de radicais derivados do oxigênio por meio da interação com os elétrons que foram excitados, como apresentado na Equação 5 e Equação 6.

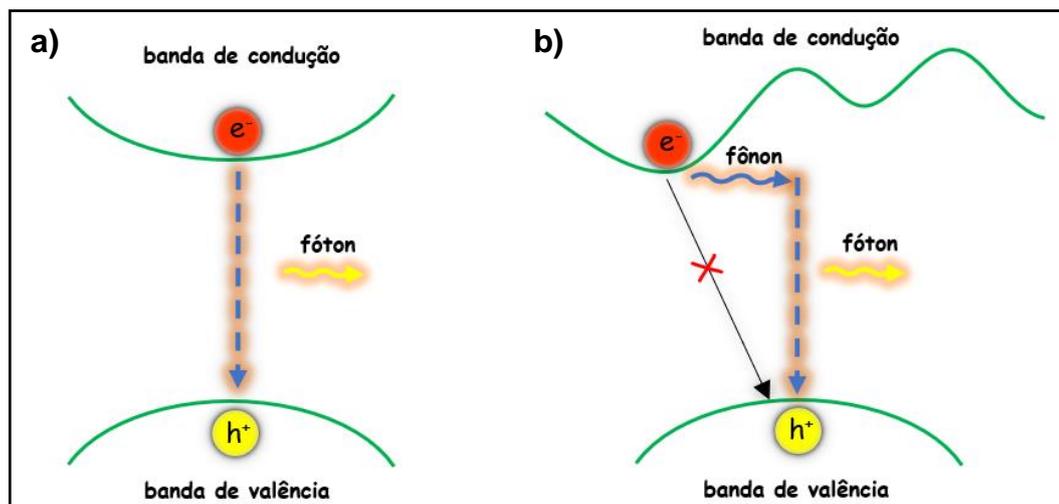


Para a avaliação da formação dos radicais por meio da interação com os fotocatalisadores, é utilizada algumas moléculas orgânicas, como a Rodamina-B (RhB)⁶⁶⁻⁶⁹.

Como já apresentado, a atividade fotocatalítica depende diretamente de alguns fatores, como o tempo de vida dos portadores de cargas foto gerados e área superficial. Nesses aspectos, a fase anatase se destaca, uma vez que o par elétron-buraco permanece maior tempo disponível. De acordo com Xu *et al.* (2011), o tempo de vida de um elétron foto gerado no TiO₂ composto pela fase anatase é de 10 nanosegundos, já para o rutilo é de, aproximadamente, 1 nanosegundo. Assim, o maior tempo de vida do par elétron-buraco resulta em uma maior atividade fotocatalítica^{70,71}.

A maior taxa de recombinação da fase rutilo é devido ao seu *bandgap* direto, uma vez que para ocorrer a recombinação dos portadores de cargas foto gerados, é necessário apenas a emissão de um fóton, como mostrado na representação esquemática da Figura 9a. Já para a anatase que possui um *bandgap* indireto, não é possível a recombinação com apenas a emissão de um fóton, mas é necessário o auxílio de um fônon (Figura 9b), assim, o par elétron-buraco foto gerado não pode recombinar facilmente, conseqüentemente apresentando um maior tempo de vida^{43,71}.

Figura 9 - Representação esquemática da recombinação do par elétron-buraco em materiais com gap direto (a) e indireto (b)



Fonte: Adaptado⁷².

Além de apresentar maior tempo de vida dos portadores de cargas fotogerados, a anatase apresenta uma maior área superficial em comparação com as demais fases. Esta característica possibilita uma maior capacidade de adsorver moléculas de contaminantes em sua superfície, conseqüentemente uma maior possibilidade de interação das moléculas com o TiO_2 ⁷³.

Para que os elétrons fotogerados no interior do material do TiO_2 cheguem na superfície e interajam com as moléculas adsorvidas na superfície, é necessário uma alta mobilidade para que não ocorra a recombinação antes da interação. Assim, quanto menor o tamanho da partícula do TiO_2 , maior a probabilidade do elétron atingir a superfície e então, participar das ações fotocatalíticas⁷¹.

Segundo Zhang *et al.* (2014), os elétrons fotogerados na anatase apresentam uma maior taxa de transferência dos portadores em comparação com a fase rutilo, uma vez que existe uma relação inversamente proporcional entre a massa efetiva do material e mobilidade dos portadores de carga, ou seja, quanto maior a massa efetiva, menor é a taxa de transferência das cargas. Dessa maneira, os resultados obtidos por Zhang *et al.* (2014) demonstram uma menor massa efetiva dos elétrons gerados na fase anatase em comparação com a rutilo, resultando em uma maior mobilidade de seus portadores de cargas⁴³.

O TiO_2 apresenta diferentes fases cristalográficas e suas aplicações, normalmente, são restritas a fases puras, mas buscando otimizar algumas propriedades, a mistura de fase se mostrou mais eficiente. Alguns autores como Wang *et al.* (2016) mostraram que, quando obtido o TiO_2 com uma mistura de fase anatase/rutilo, ocorre um acréscimo na eficiência fotocatalítica^{50,74}.

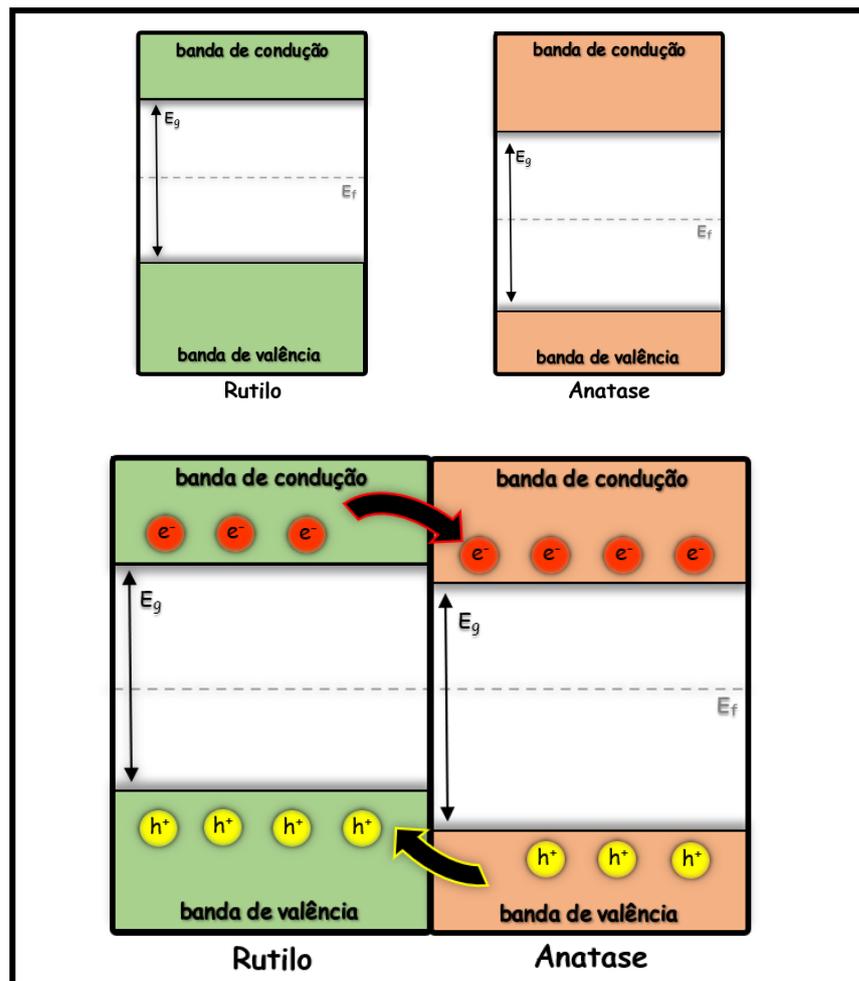
Neste sentido, a escolha dos processos de síntese do TiO_2 é importante, pois permite obter fases puras, assim como mistura de fase. Alguns destes processos podem permitir a obtenção da heterojunção entre as fases, criando uma sinergia entre elas, de maneira que possa propiciar o movimento dos portadores de cargas fotoexcitados entre as fases anatase/rutilo. A criação da sinergia pode proporcionar uma redução na taxa de recombinação do par elétron-buraco, resultando em um potencial acréscimo na atividade fotocatalítica do semiconductor.

Entretanto, para a obtenção da sinergia entre as fases, não é possível lograr êxito apenas sintetizando as fases separadamente e realizando a mistura posteriormente, neste caso há dependência do processo de síntese. No entanto, mesmo com a obtenção de fases mistas no processo de síntese, não

necessariamente proporcionará uma interação entre as duas fases, reduzindo assim a atividade fotocatalítica com a presença de fase rutilo^{44,75}.

A Figura 10 apresenta uma ilustração esquemática do processo que ocorre na formação da interface de interação entre as duas fases, proporcionando a troca de portadores de cargas foto gerados^{50,76}.

Figura 10 - Ilustração esquemática da heterojunção das fases anatase e rutilo do TiO₂



Fonte: Adaptado⁵⁰.

Como apresentado na Figura 10, ocorrendo a formação da interface, elétrons fotoexcitados na banda de condução da fase rutilo migram para a banda de condução da anatase, devido a anatase apresentar uma maior afinidade eletrônica. Já os buracos, migram no sentido contrário, partindo da anatase para o rutilo. Esse processo de transferência de portadores de carga dificulta a recombinação do par elétron-buraco, acarretando em uma redução na taxa de recombinação^{76,77}.

Portanto, quando a síntese possibilita a heterojunção anatase/rutilo, ocorre a otimização na atividade fotocatalítica do TiO_2 , uma vez que há a redução da taxa de recombinação do par elétron-buraco⁵⁰.

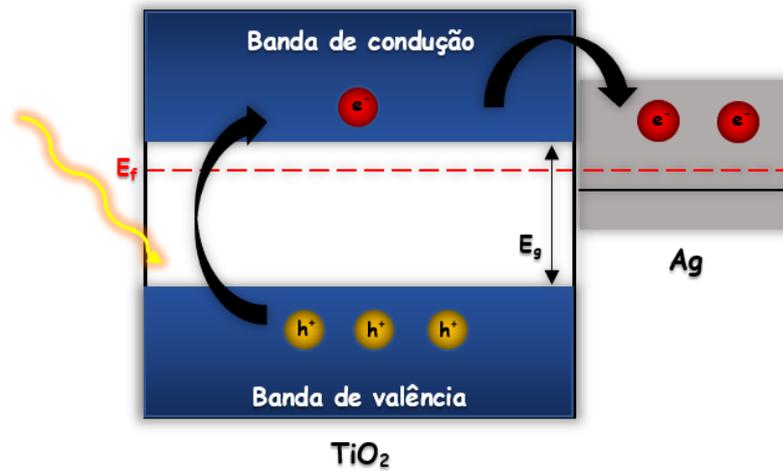
3.2 – Incorporação de prata ao TiO_2

A utilização do TiO_2 em questões ambientais e microbiológicas se deve à sua atividade fotocatalítica, no entanto, há alguns fatores que limitam sua aplicação e eficiência. Por exemplo, a ativação do fotocatalisador ocorre sob radiação de comprimentos de onda na faixa do ultravioleta e a taxa de recombinação do par elétron-buraco⁵⁷⁻⁵⁹. Desse modo, na busca de minimizar esses fatores, é incorporado alguns metais ao TiO_2 , como o ouro (Au), platina (Pt), prata (Ag), com o objetivo de deslocar para o espectro visível a ativação do fotocatalisador. A incorporação de metais também pode reduzir a taxa de recombinação do par elétron-buraco, atuando como “armadilhas” de elétrons, assim aumentando a eficiência fotocatalítica⁸⁰⁻⁸⁴.

A prata é um metal nobre, atraente para otimizar a atividade fotocatalítica do TiO_2 , uma vez que em comparação com os demais metais nobres, é relativamente atóxico quando utilizado em pequena quantidade e de baixo custo⁸². Quando incorporado ao TiO_2 , a Ag age como uma armadilha de elétrons, assim possibilitando a captura e, conseqüentemente, reduzindo a taxa de recombinação dos portadores de cargas fotoexcitados^{81,85}.

Na Figura 11 é apresentado uma ilustração esquemática do aprisionamento dos elétrons no processo de transferência eletrônica interfacial. O elétron fotogerado no TiO_2 pode ser transferido para a Ag. Esta transferência eletrônica entre o semicondutor e o metal acarreta no prolongamento do tempo de vida dos pares elétrons-buraco. Dessa maneira, os buracos e elétrons permanecem disponíveis por um maior período de tempo, com elevado potencial oxidativo^{53,86}.

Figura 11 - Representação esquemática da transferência eletrônica entre TiO₂-Ag

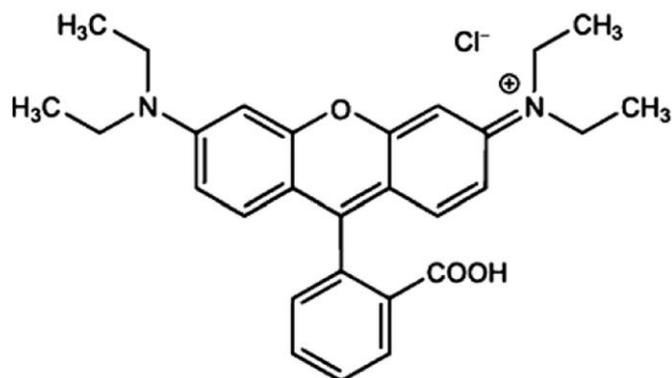


Fonte: Adaptado⁵³.

3.3 - Rodamina-B

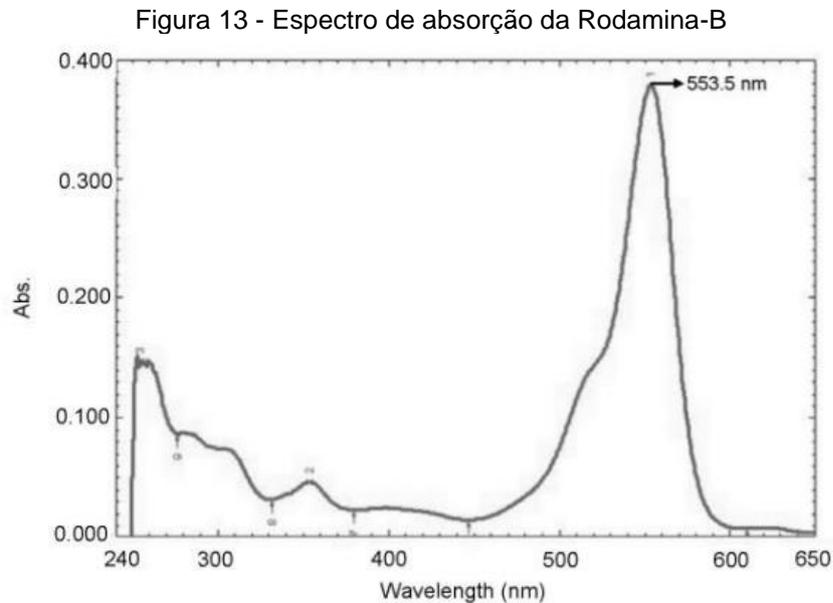
A Rodamina-B (RhB) é um composto químico orgânico da família dos fluoronas, com fórmula molecular C₂₈H₃₁ClN₂O₃. Esse composto tem ampla aplicação em alguns setores industriais, sendo utilizado como corante de materiais têxteis, couros, plásticos e tintas. A RhB (Figura 12) também é utilizada como contaminante para a avaliação da atividade fotocatalítica de alguns materiais, como apresentado por Aliabadi e Sagharigar (2011), que analisou a degradação do corante em função do tempo de exposição à radiação UV na presença do fotocatalisador⁸⁷.

Figura 12 - Estrutura molecular da Rodamina-B



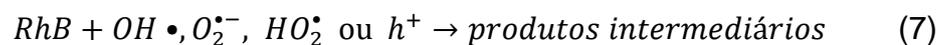
Fonte: Qi et al. (2014)⁸⁸.

Para avaliar a degradação do corante RhB é realizado a análise do espectro de absorção UV-vis, a qual apresenta um pico de absorção característico em um comprimento de onda de 553,5 nm, como apresentado na Figura 13.

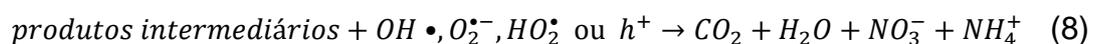


Fonte: Samian *et al.* (2016)⁸⁹.

No processo de degradação da RhB ocorre a interação da molécula do corante com os agentes oxidantes gerados durante a atividade fotocatalítica do semicondutor, resultando em produtos intermediários como apresentado na Equação 7⁶⁰.



Na sequência, com a continuidade do processo fotocatalítico, os agentes oxidativos continuam interagindo com os produtos intermediários, levando até a degradação total do corante, resultando em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+), como exposto na Equação 8.

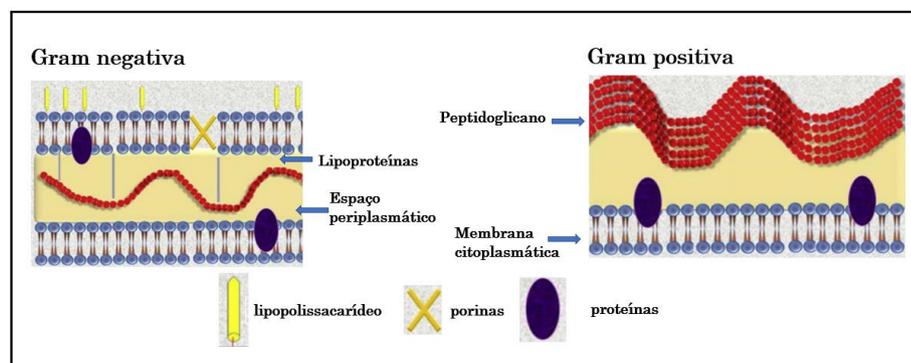


3.4 – Coliformes totais e *Escherichia coli* (*E. coli*)

Dentre os diferentes tipos de bactérias, o grupo dos coliformes recebem atenção especial, uma vez que são utilizadas em larga escala para a identificação microbiológicas em testes de qualidade da água e alimentos que são consumidos, tendo em vista que são indicadores sanitários. A presença de *E. coli* na água pode indicar a contaminação por fezes ou a vulnerabilidade a contaminação fecal^{23,90}.

As bactérias são classificadas de acordo com a composição da parede celular, sendo classificadas como Gram negativas ou Gram positivas, como apresentado na Figura 14. As Gram positivas são caracterizadas por apresentarem espessa camada de peptidoglicano, que é responsável por cerca de 80% da composição da parede celular, o restante é constituído de lipídios. A espessura da parede celular varia entre 20 e 80 nm. Já as bactérias Gram negativas possuem uma parede celular constituída com apenas 10% de peptidoglicano e são compostas por duas camadas de fosfolipídios e uma camada de lipopolissacarídeo^{91,92}.

Figura 14 - Ilustração esquemática da composição da parede celular das bactérias Gram negativa e Gram positiva



Fonte: Ganguly *et al.* (2018)⁹²

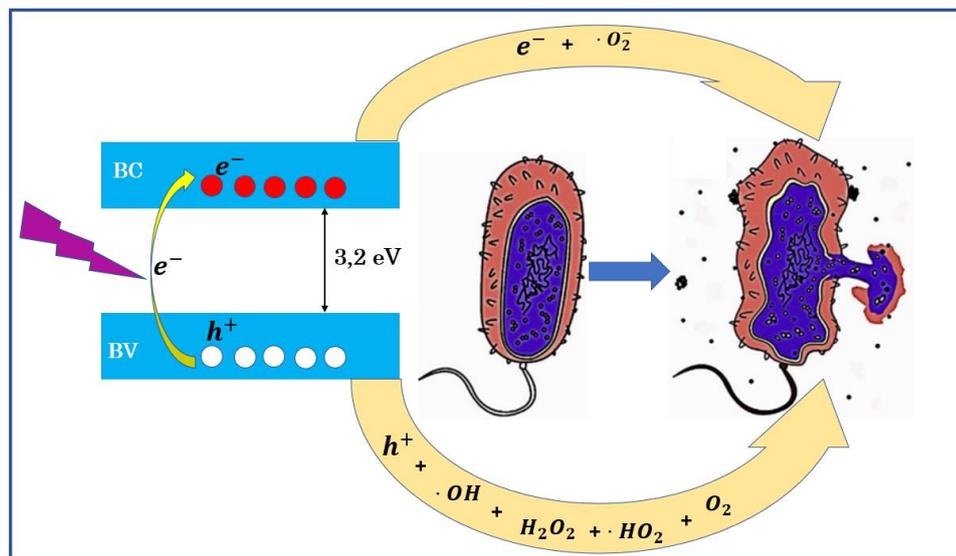
Dentre as bactérias, os coliformes são divididos em dois tipos, os totais e termotolerantes. Os coliformes totais compõem o grupo das bactérias Gram negativas, podendo ser aeróbicas ou anaeróbicas facultativas, não originam esporos e fermentam a lactose, produzindo ácido e gás a 37 °C em até 48 horas. Já os coliformes termotolerantes são conhecidos por suportarem temperaturas superiores a 40 °C.

Os coliformes termotolerantes convivem em simbiose com humanos, gatos, bois, porcos e outros animais de sangue quente. Essas bactérias são excretadas em grande quantidade nas fezes e nesse grupo de bactérias está presente a Gram negativa *Escherichia coli* (*E. coli*)²³.

A *E. coli* é um patógeno potencial e uma bactéria indicadora higiênico-sanitário. Essa bactéria pode contaminar água e alimentos através das fezes que chegam até a água por meio do tratamento incorreto de esgoto. A *E. coli* é uma bactéria que habita naturalmente no intestino dos seres humanos e de alguns animais, sem que ocorra qualquer sinal de doença. No entanto, a ingestão de água e o consumo de alimentos contaminados com a *E. coli* podem causar gastroenterite com diarreia intensa e infecção urinária^{23,93}.

A inibição do crescimento das bactérias, ou mesmo a sua morte, pode ocorrer por meio da interação delas com os EROs, radicais formados na atividade fotocatalítica do semicondutor, como o TiO_2 . Os radicais formados possuem alto potencial oxidativo, o que pode destruir a membrana celular (Figura 15). Uma vez que a membrana foi corrompida, ocorre rapidamente a morte das células^{27,94-96}.

Figura 15 - Ilustração do mecanismo plausível da atividade antimicrobiana na presença do fotocatalisador TiO_2 na fase anatase.



Fonte: Próprio autor.

No processo mostrado na Figura 15, ocorre em um primeiro momento a interação entre os radicais provenientes da atividade fotocatalítica com a parede celular da bactéria, danificando-as. Devido essa ruptura, os próximos danos

oxidativos ocorrem na membrana citoplasmática subjacentes. Com os sucessivos danos, ocorre um acréscimo na ação de degradação, uma vez que com o aumento na permeabilidade celular, possibilita o fluxo intracelular de radicais oxidativos, assim levando a morte celular^{27,95,97}.

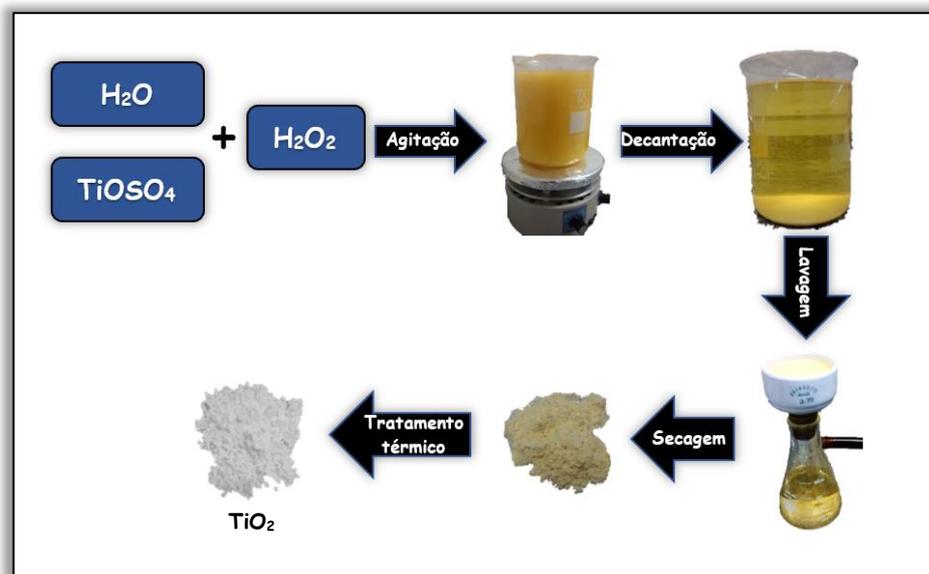
4 - MATERIAL E MÉTODO

Nesse capítulo serão apresentados os procedimentos para a síntese do pó de TiO_2 , as incorporações realizadas e o processo de desenvolvimento do sistema de filtração, assim como as técnicas de caracterizações, ensaios fotocatalíticos e bactericidas.

4.1 - Variação na temperatura de síntese do TiO_2

No processo de síntese do pó de TiO_2 , ocorreu a variação de alguns parâmetros, mas todos seguiram o mesmo procedimento na rota química para a síntese do material como apresentado na Figura 16. A rota desenvolvida utiliza oxisulfato de titânio (TiOSO_4), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e água deionizada (H_2O).

Figura 16 - Processo de síntese do TiO_2

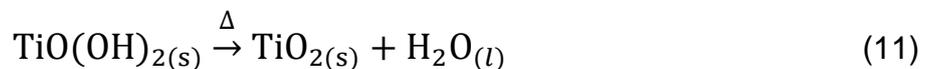
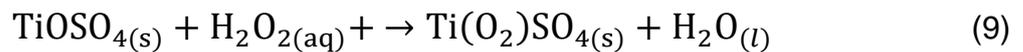


Fonte: Próprio autor

Inicialmente, 6,4 g de TiOSO_4 foi dissolvido em 2 litros de água deionizada sob agitação magnética, após 20 minutos foi adicionado 0,392 mols por litros de H_2O_2 . A solução permaneceu sob agitação durante 48 horas e, em seguida, a solução obtida ficou em repouso para decantação por mais 48 horas. O precipitado obtido foi filtrado e levado a estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ para secagem.

Todas as amostras seguiram os mesmos procedimentos apresentados na Figura 16, mas durante os processos de agitação e decantação, as diferentes amostras permaneceram em temperaturas distintas, ou seja, cada amostra foi agitada e decantada em diferentes temperaturas, sendo elas: 5, 23, 35, 50 e 65 °C.

O precipitado obtido após a decantação em diferentes temperaturas foi lavado, filtrado e levado para a estufa a uma temperatura de 60 °C para secagem. Em seguida, o pó obtido foi tratado termicamente a 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e permanência de 4 horas para obtenção da cristalinidade do TiO₂. Após o tratamento térmico, as amostras foram caracterizadas e submetidas a ensaios fotocatalíticos. As equações das reações químicas para a obtenção do dióxido de titânio estão apresentadas nas equações 9 – 11 a seguir⁹⁸⁻¹⁰⁰.



4.2 – Variação na temperatura de tratamento térmico

As amostras submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico passaram pelo mesmo processo de síntese apresentado no tópico “4.1 – Variação na temperatura de síntese do TiO₂”. Porém, para a realização da investigação da atividade fotocatalítica em função do tratamento térmico, foram sintetizadas nas temperaturas de 5 °C e 35 °C. A descrição dos diferentes tratamentos térmicos está apresentada nos tópicos a seguir.

4.2.1 – Síntese a temperatura de 5 °C

As amostras sintetizadas a 5 °C seguiram os mesmos procedimentos já citados, entretanto, foram submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico, sendo elas 600, 750 e 800 °C, com uma rampa de aquecimento de 3 °C por minuto e permanência de 4 horas. Em seguida, as amostras obtidas foram caracterizadas e submetidas a ensaios fotocatalíticos para a avaliação da dependência com a temperatura de tratamento térmico.

4.2.2 – Síntese a temperatura de 35 °C

Já as amostras agitadas e decantadas a 35 °C também seguiram os mesmos procedimentos, mas foram submetidas a tratamento térmico a temperaturas de 600, 700, 740, 800 e 1000 °C, seguindo com uma taxa de aquecimento de 3 °C por minuto e permanência de 4 horas. Assim, as amostras obtidas foram caracterizadas e avaliada a atividade fotocatalítica em função da temperatura de tratamento térmico.

4.3 - Incorporação de nanopartículas de Ag ao TiO₂

Para a incorporação de prata ao TiO₂, inicialmente foi sintetizado o TiO₂, seguindo a rota de síntese apresentada no tópico “4.2.2 – Síntese a temperatura de 35 °C”. Após o processo de síntese, o pó obtido foi tratado termicamente com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min, permanecendo a 600 °C durante 4 horas.

Para realizar o estudo da incorporação da prata (Ag), foi adicionada a massa desejada de nitrato de prata (AgNO₃) em água deionizada e agitada até que o material fosse totalmente dissolvido, após esse processo foi adicionado o TiO₂, como apresentado na Figura 17.

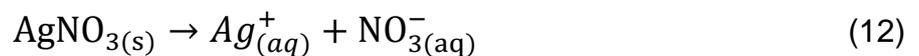
Figura 17 – Processo de incorporação de Ag ao TiO₂

Fonte: Próprio autor.

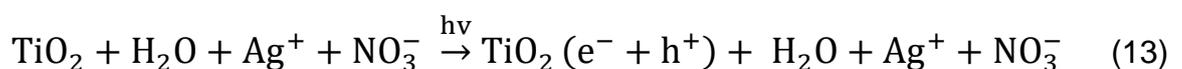
A solução ficou sob agitação magnética por 5 minutos no escuro e em seguida irradiada com ultravioleta durante um período de 4 horas. Seguidamente, o precipitado foi lavado com água deionizada, centrifugado e levado a estufa a uma temperatura de 60 °C para a secagem. O material obtido foi submetido a tratamento térmico a uma temperatura de 450 °C, com permanência de 2 horas e uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Foram sintetizadas amostras com diferentes proporções de AgNO₃, sendo 0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% em relação à massa de TiO₂.

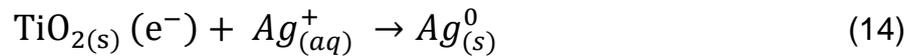
No processo de fotorredução, inicialmente ocorre a dissociação iônica do AgNO₃ quando dissolvido em água, como apresentado a Equação 12.



Logo em seguida, na solução contendo íon Ag⁺, foi adicionado o TiO₂, e posteriormente, acionado a luz UV, para a fotoexcitação do par elétron-buraco como exposto na Equação 13.

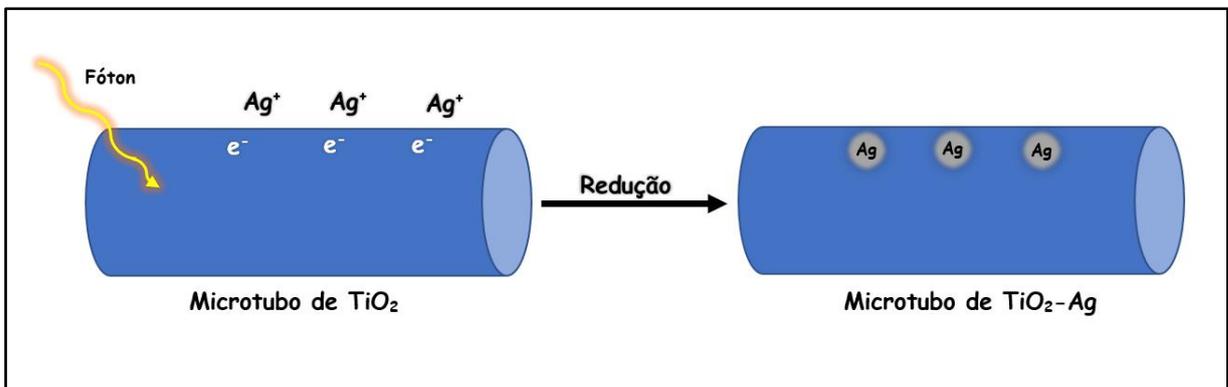


O elétron fotoexcitado no TiO_2 pode interagir com o íon Ag^+ reduzindo-o a Ag^0 , como mostra a Equação 14⁵⁴.



Na Figura 18 é apresentando uma ilustração esquemática do processo de fotorredução das nanopartículas de Ag na superfície do microtubo de TiO_2 .

Figura 18 - Representação esquemática da fotorredução das nanopartículas de Ag na superfície dos microtubos de TiO_2



Fonte: Adaptado⁷⁹.

4.4 – Caracterizações

4.4.1 – Difração de raios-X

As difratometrias de raios-X foram realizadas com um equipamento da fabricante Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $K\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

Para estimar o percentual de mistura de fase para as amostras que não foram submetidas ao Refinamento Rietveld, foi utilizado a Equação 15 que possibilita estimar o percentual de cada fase analisando o difratograma de raios-X^{46,101}.

$$W_R = \frac{I_R}{0,884I_A + I_R} \quad (15)$$

Nesta equação, W_R é o percentual de fase rutilo presente na amostra, I_R e I_A correspondem as intensidades dos picos de difração característicos da fase rutilo e anatase, respectivamente.

Já para realizar a estimativa do tamanho médio dos cristalitos por meio dos difratogramas de raios-X, foi utilizado a equação de Scherrer¹⁰¹.

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (16)$$

Em que k é uma constante que depende da forma das partículas, λ é o comprimento de onda dos raios-X ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), B é a largura do meio pico e θ o ângulo de interferência.

4.4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Para avaliar a morfologia dos materiais sintetizados, foi utilizado a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em que possibilitou a ampliação das imagens em até 15000 vezes. O equipamento utilizado foi do fabricante ZEISS, modelo EVO LS15. Para a realização das medidas, as amostras foram metalizadas por deposição utilizando uma metalizadora Quarum, modelo Q150TE. A camada de ouro depositada foi de aproximadamente 5 nm.

4.4.3 – Ensaio fotocatalítico

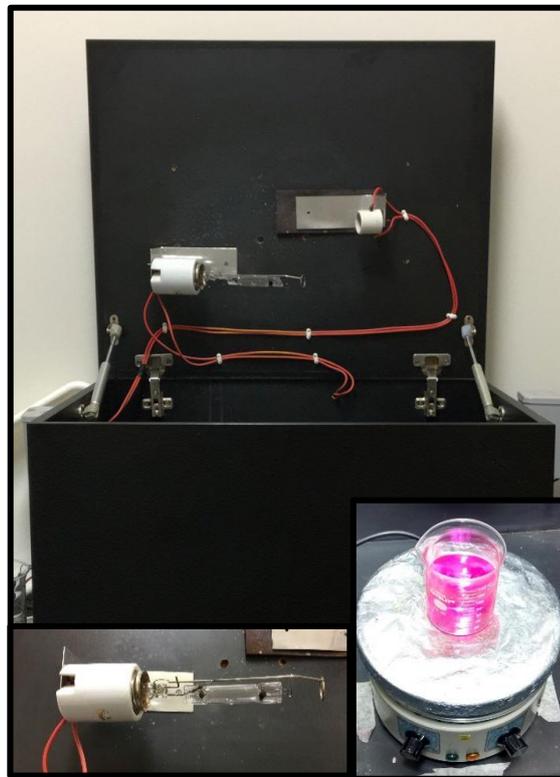
Para a avaliação da atividade fotocatalítica das amostras de TiO_2 sintetizadas e com a incorporação de Ag, foram realizados ensaios fotocatalíticos utilizando o corante Rodamina-B (RhB) como indicador, com uma concentração de 10 mg/L. Neste processo de análise, foi verificada a degradação do corante em função do tempo de exposição à radiação UV com o fotocatalisador. Esta análise ocorreu por meio da Espectroscopia de UV-vis, analisando a banda de absorção da

RhB, que corresponde ao comprimento de onda de aproximadamente 553,5 nm⁶⁰. Inicialmente, foi analisada a absorbância do contaminante sem exposição à radiação UV, e em seguida adicionado o fotocatalisador, o qual ficou em agitação magnética por 30 minutos no escuro. Na sequência, foi acionada a luz UV, e assim retiradas alíquotas em tempos pré-determinados.

As alíquotas foram levadas a centrifugação para a retirada do fotocatalisador e a solução resultante foi analisada pela absorção de UV-vis, possibilitando a avaliação da degradação do contaminante em função do tempo de exposição à radiação UV.

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados no reator apresentado na Figura 19. O reator é composto por um agitador magnético e uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W, a qual foi retirado o bulbo com o intuito de que a radiação UV emitida pela lâmpada não interagisse com o material à base de fósforo presente no bulbo, que tem a finalidade de absorver a radiação UV e emitir na faixa do visível.

Figura 19 - Reator fotocatalítico composto por uma lâmpada de 250 W de vapor de mercúrio sem o bulbo e um agitador magnético



Fonte: Próprio autor

4.5 – Aplicação do TiO₂ no filtro

Como relatado anteriormente, o TiO₂ possui uma ampla gama de aplicação, dentre elas temos as aplicações voltadas a sua propriedade fotocatalítica, a qual possibilita a degradação de contaminantes, assim como a eliminação de bactérias. Mas, um problema muito frequente é a dificuldade de retirar o fotocatalisador da solução que foi submetida ao processo fotocatalítico. Visando uma possível solução para esse problema, é proposto a adaptação de um filtro como suporte para a aplicação do TiO₂ em situações de degradação do corante RhB e eliminação de bactérias como os coliformes totais e a *E. coli*.

O processo de adaptação do filtro para a aplicação do TiO₂, ensaios fotocatalíticos e as bactericidas, serão apresentados nos tópicos a seguir.

4.5.1 - Adaptação do filtro para a aplicação do TiO₂

Para o desenvolvimento do filtro fotocatalítico, foi necessário criar um sistema que possibilitasse inserir uma lâmpada UV no interior de um filtro. O sistema de filtração foi iniciado por meio de um pré-filtro Purificador Fit 230 do fabricante Purific, apresentado na Figura 20.

Figura 20 – Pré-filtro Purificador Fit 230



Fonte: Próprio autor

Para a adaptação do pré-filtro mostrado na Figura 20, foi desenvolvido um sistema para a fixação da lâmpada de maneira que não ocorresse vazamento de água e nem prejudicasse o processo de filtração. Assim, o filtro original foi usinado e confeccionado novas peças para a fixação da lâmpada e a vedação por meio de Orings, como apresentado na Figura 21.

Figura 21 - Adaptação do sistema de filtração

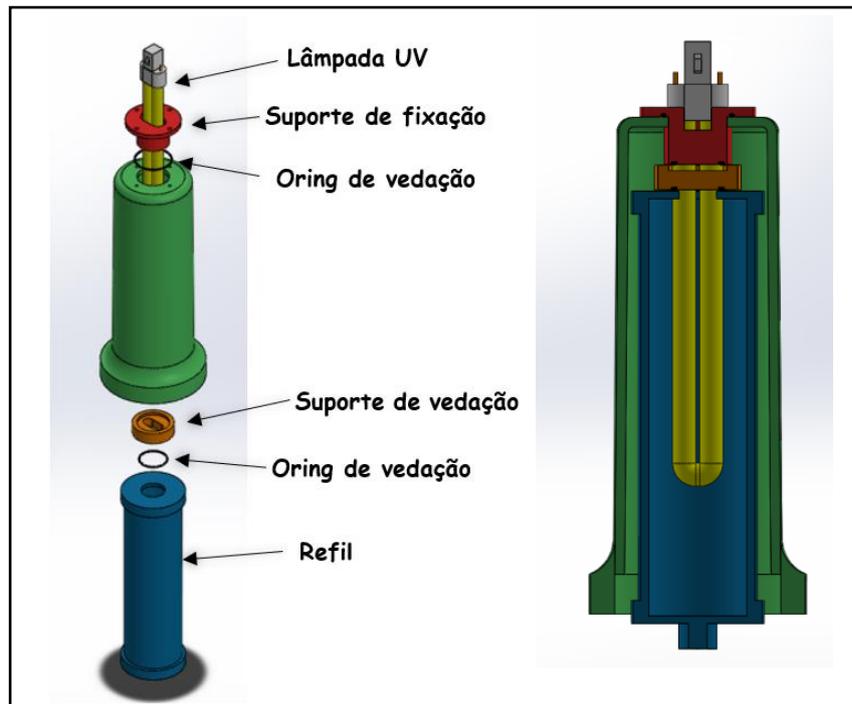


Fonte: Próprio autor

A lâmpada utilizada para a adaptação foi a UV-C do tipo TUV com potência de 11 W e emissão no comprimento de onda de 253,7 nm do fabricante Philips¹⁰².

No processo de usinagem foi confeccionada uma peça para a fixação da lâmpada no interior do filtro como apresenta a Figura 22, uma vez que o fotocatalisador é incorporado na parte interna do refil de filtração composto de polipropileno.

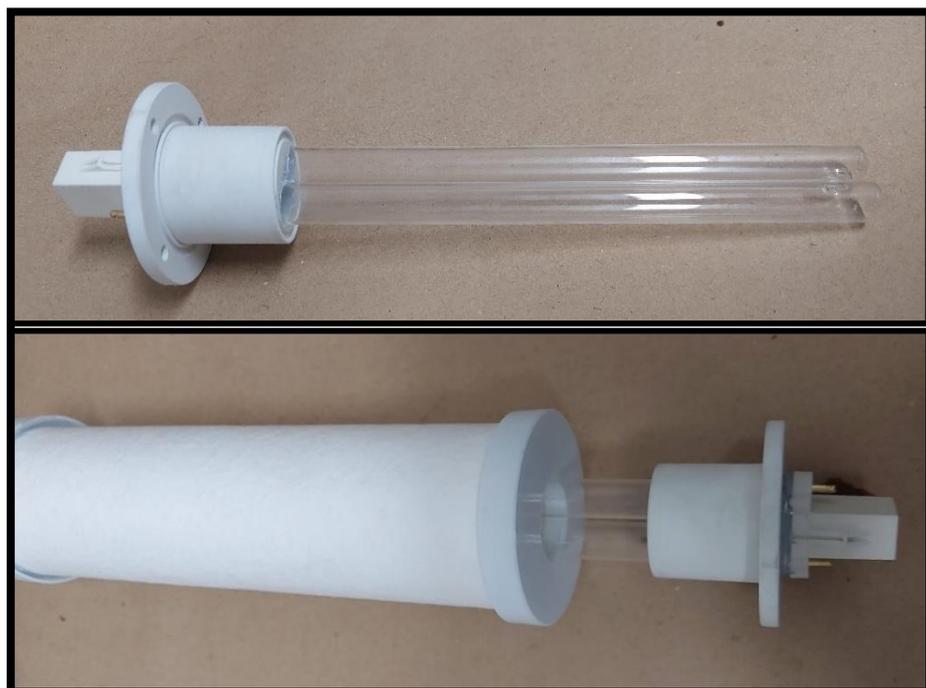
Figura 22 - Ilustração esquemática do sistema de filtração fotocatalítico



Fonte: Próprio autor

Para realizar a inclusão da lâmpada dentro do refil foi necessário a abertura de um orifício no qual viesse dar o encaixe adequado à vedação (Figura 23), fazendo com que não ocorresse o vazamento de solução.

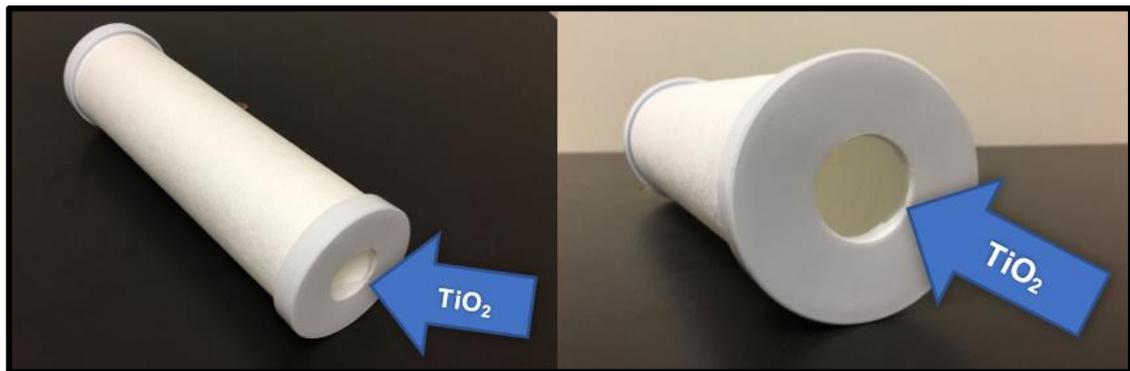
Figura 23 - Peças para fixação da lâmpada e vedação no refil



Fonte: Próprio autor

O TiO_2 foi incorporado na parte interna do filtro, como apresentado na Figura 24, possibilitando a absorção de luz UV pelo fotocatalisador e interagindo com a solução submetida ao processo de filtração fotocatalítica. O fluxo de solução no sistema foi estabelecido de forma que o líquido pressione o fotocatalisador contra o filtro, de maneira a contribuir para a sua incorporação.

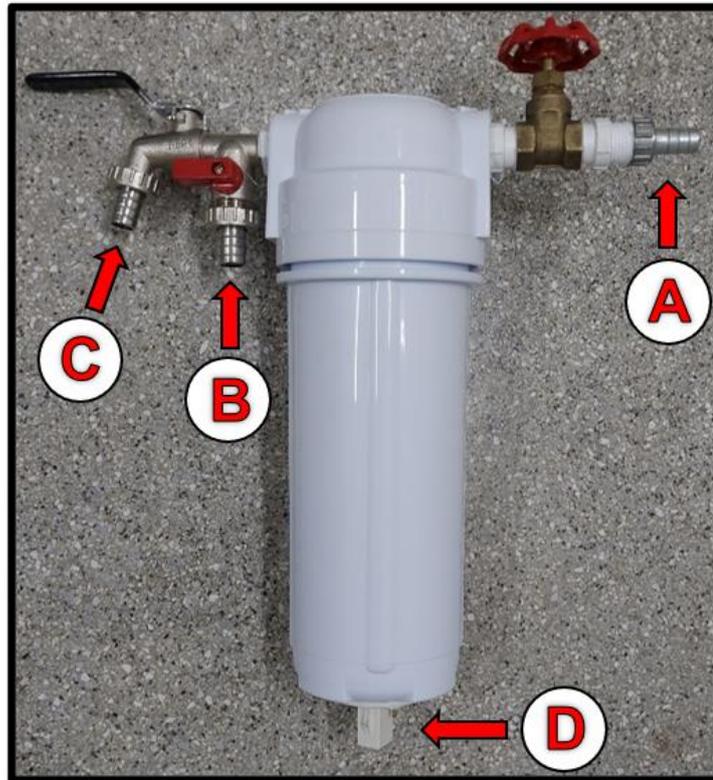
Figura 24 - Incorporação do fotocatalisador ao filtro



Fonte: Próprio autor

Podemos observar na Figura 25, a estrutura completa do filtro fotocatalítico com as peças e a lâmpada UV fixada no sistema. No bico A deve ser conectado a entrada de líquido que passará pela filtração fotocatalítica. Já o bico B é utilizado para a retirada de alíquotas que serão submetidas as análises. No bico C ocorre a saída do líquido do sistema de filtragem. Por fim, no plug (D) deve ser ligado o conector elétrico para o acionamento da lâmpada.

Figura 25 – Sistema de filtração fotocatalítica



Fonte: Próprio autor

4.5.2 – Ensaio fotocatalítico com o indicador Rodamina-B

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados utilizando o corante Rodamina-B (RhB) com indicador, e o sistema aplicado foi o filtro descrito na sessão “4.5.1 – Adaptação do filtro para a aplicação do TiO_2 ”.

Nos ensaios fotocatalíticos, foi utilizada uma concentração de 10 mg/L de RhB para investigação da atividade fotocatalítica do sistema de filtração com as incorporações de TiO_2 . Para cada ensaio, foi utilizado 2 litros da solução contendo o contaminante e por meio de uma bomba o líquido foi injetado no sistema de filtração fotocatalítico, como apresentado na Figura 26.

Figura 26 - Ensaio fotocatalítico do sistema de filtração com o corante RhB



Fonte: Próprio autor.

Com o acionamento da bomba o líquido circula pelo sistema e em seguida é acionada a lâmpada UV. Para avaliar a degradação da RhB, foi analisada a banda de absorção do contaminante por meio da espectroscopia de UV-vis, a qual corresponde a um comprimento de onda de 553,5 nm, aproximadamente. Inicialmente, foi analisada a absorbância do corante puro, ou seja, sem passar pelo sistema de filtração. Em seguida, com o sistema de filtração fotocatalítico acionado e a solução circulando pelo sistema, é retirado alíquotas a cada 10 minutos, e submetidas a técnica de espectroscopia de UV-vis para avaliar a degradação do corante em função do tempo de circulação no filtro fotocatalítico.

4.5.3 – Ensaios bactericidas com coliformes totais e *E. coli*

Na realização dos testes bactericidas foi utilizado o sistema de filtração descrito na seção “4.5.1 – Adaptação do filtro para a aplicação do TiO_2 ”. Os ensaios para análise da eficiência bactericida do sistema desenvolvido foram realizados com amostras de água coletada em um poço semi-artesiano de propriedade rural no

município de Ilha Solteira, o qual apresentava histórico de contaminação por coliformes totais e *E. coli*.

Os procedimentos para a verificação da eficiência na atividade bactericida foram divididos em dois processos. Inicialmente, foi utilizado o “*Teste para detecção de coliformes totais*” do fabricante *COLItest* para verificação da presença ou ausência de coliformes totais. Uma vez identificada a presença de bactérias e o comportamento do sistema de filtração desenvolvido, foi utilizado o *Chromocult*, que permite não apenas identificar a presença ou ausência das bactérias, mas contar as unidades formadoras de colônias (UFC) presentes na água, possibilitando uma análise quantitativa.

4.4.3.1 – Detecção de coliformes totais com *COLItest*

Como descrito anteriormente, as análises foram iniciadas utilizando o “*teste de detecção de coliformes totais*” do fabricante *COLItest*, que verifica a presença ou ausência de coliformes totais. Para a realização dos testes foram utilizados frascos esterilizados, com capacidade de 100 ml, apresentado na Figura 27.

Figura 27 - Frascos utilizados para a realização dos testes e flaconetes *COLItest*



Fonte: Próprio autor.

Para a realização dos ensaios, foi montado o sistema apresentado na Figura 28, em que a água é bombeada para o filtro fotocatalítico e retorna para o reservatório (béquer de 1 litro), assim estabelecendo um fluxo em sistema fechado.

Figura 28 - Sistema de filtração fotocatalítico utilizado para os testes com flaconetes da *COLItest*



Fonte: Próprio autor.

As análises foram realizadas para três tipos de filtros distintos, como apresentado na Tabela 2. Inicialmente foi utilizado o filtro original sem a adição de nenhum fotocatalisador, em seguida com a presença de microtubos de TiO_2 (MtTiO_2) e por fim, o filtro com microtubos de TiO_2 incorporado com prata ($\text{MtTiO}_2\text{-Ag}$).

Tabela 2 - Descrição das amostras de água analisadas com o *COLItest*

Amostra	Descrição da amostra		
	Filtro utilizado	Luz UV acionada	Tempo de circulação
A1	-	-	-
A2	Original	Não	30 min
A3	Original	Sim	30 min
A4	Original	Sim	60 min
A5	Incorporado com MtTiO_2	Sim	30 min
A6	Incorporado com MtTiO_2	Sim	60 min
A7	Incorporado com $\text{MtTiO}_2\text{-Ag}$	Sim	30 min

Fonte: Próprio autor.

A princípio, foi retirada uma alíquota de 100 ml da água coletada no poço semi-artesiano (A1) para a verificação da contaminação. Em seguida, foi adicionado um volume de 2,5 litros dessa mesma água no sistema contendo apenas o filtro original, sem a adição de fotocatalisador, a qual permaneceu circulando por um período de 30 minutos em um fluxo de 107 litros por hora e novamente foi retirada uma alíquota de 100 ml para a análise, amostra A2.

Na sequência, foi acionada a lâmpada UV, localizada no interior do filtro, e permaneceu por mais 30 minutos (A3), e em seguida, por mais 30 minutos, totalizando 60 minutos (amostra A4) para a retirada de alíquota. Para a próxima retirada de alíquota, foi adicionado o filtro com presença de $MtTiO_2$ e retirada duas alíquotas, com 30 e 60 minutos de permanência no sistema de filtração sob luz UV, amostras A5 e A6, respectivamente.

Por fim, para o filtro incorporado com $MtTiO_2-Ag$, a água circulou por um período de mais 30 minutos no sistema com a lâmpada UV acionada. Seguindo o procedimento anterior, após a circulação por mais 30 minutos, a amostra de água nomeada como A7, foi coletada.

Cada alíquota coletada nos frascos foram identificadas e adicionado o flaconete da *COLtest* para a determinação da presença ou ausência de coliformes totais. Ao adicionar o flaconete, a amostra apresenta uma coloração púrpura como mostrado na Figura 29.

Figura 29 - Amostras com o flaconete *COLtest*



Fonte: Próprio autor.

As amostras permaneceram por um período de 24 horas na estufa a uma temperatura de 36 °C, como determina o fabricante do flaconete. Após o período de

incubação foi avaliado a presença ou ausência de coliformes totais por meio da cor da solução. Se a solução permanecer com a coloração inicial, corresponde a ausência de coliformes totais. No entanto, alterando para amarelo, indica a presença.

Novas análises foram realizadas para determinar o tempo mínimo necessário de circulação da água contaminada pelo sistema de filtração fotocatalítico para extinção dos coliformes, sendo utilizado para este fim o fluxo de 107 litros por hora. Inicialmente, foram realizados ensaios com o filtro de polipropileno incorporado com $MtTiO_2$ como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Descrição da amostra coletada no poço (A8) e as amostras submetidas ao sistema de filtração com o filtro incorporado com $MtTiO_2$

Nome	Descrição		
	Filtro utilizado	Luz UV acionada	Tempo de circulação
A8	-	-	-
A9	Incorporado com $MtTiO_2$	Sim	30 min
A10	Incorporado com $MtTiO_2$	Sim	45 min
A11	Incorporado com $MtTiO_2$	Sim	60 min
A12	Incorporado com $MtTiO_2$	Sim	75 min
A13	Incorporado com $MtTiO_2$	Sim	90 min

Fonte: Próprio autor.

Para evitar a estocagem de grande quantidade de amostras, que poderia ser alterada com o tempo, optou-se por analisar cada amostra coletada quanto a presença de micro-organismos antes de cada ensaio no sistema de filtração.

Dessa maneira, foi coletada água do poço para a análise referente a água contaminada e sem tratamento, a qual foi nomeada como A8. Um volume de 2,5 litros de água contaminada foi adicionada no sistema de filtração fotocatalítico apresentado na Figura 28 com o filtro incorporado com $MtTiO_2$. A água adicionada circulou pelo sistema com luz UV num tempo total de 90 minutos e, a partir de 30 minutos de circulação, foi iniciada a retirada de alíquotas de 100 ml, que ocorreram a cada 15 minutos para a análise da presença ou ausência de coliformes totais. As amostras foram nomeadas de acordo com a Tabela 3.

Para o filtro de polipropileno com incorporação de $MtTiO_2-Ag$, foi realizado o mesmo procedimento, mas a retirada de alíquotas foi iniciada com 15 minutos da água circulando pelo sistema. As amostras coletadas foram nomeadas de acordo com o mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Descrição da amostra coletada no poço (A14) e das amostras submetidas ao sistema de filtração com o filtro incorporado com $MtTiO_2-Ag$

Nome	Descrição		
	Filtro utilizado	Luz UV acionada	Tempo de circulação
A14	-	-	-
A15	Incorporado com $MtTiO_2-Ag$	Sim	15 min
A16	Incorporado com $MtTiO_2-Ag$	Sim	30 min
A17	Incorporado com $MtTiO_2-Ag$	Sim	45 min
A18	Incorporado com $MtTiO_2-Ag$	Sim	60 min
A19	Incorporado com $MtTiO_2-Ag$	Sim	75 min
A20	Incorporado com $MtTiO_2-Ag$	Sim	90 min

Fonte: Próprio autor.

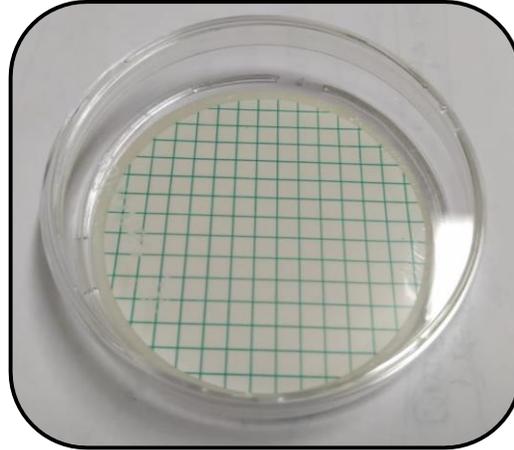
Após a coleta das alíquotas, foi adicionado o flaconete de detecção de coliformes totais e as amostras permaneceram por um período de incubação de 24 horas na estufa a uma temperatura de 36 °C, para posterior análise da ausência ou presença de coliformes totais.

4.4.3.2 – Detecção de coliformes totais e *E. coli* com Chromocult

Através das análises qualitativas de presença ou ausência de coliformes totais, observou-se a necessidade da realização de análises quantitativas, para um levantamento do comportamento do sistema de filtração fotocatalítico, com a variação de alguns parâmetros, tais como o tempo de circulação da água e o fluxo de passagem da água pelo sistema. E por fim, avaliar a eficiência do filtro com incorporação de $MtTiO_2$ e $MtTiO_2-Ag$.

Para as análises quantitativas, foi utilizado o *Chromocult*, o qual é composto por um conjunto de Pad Nutritivos e uma membrana filtrante (0,45 µm) como apresentado na Figura 30.

Figura 30 - *Chromocult* do fabricante *Sartorius*

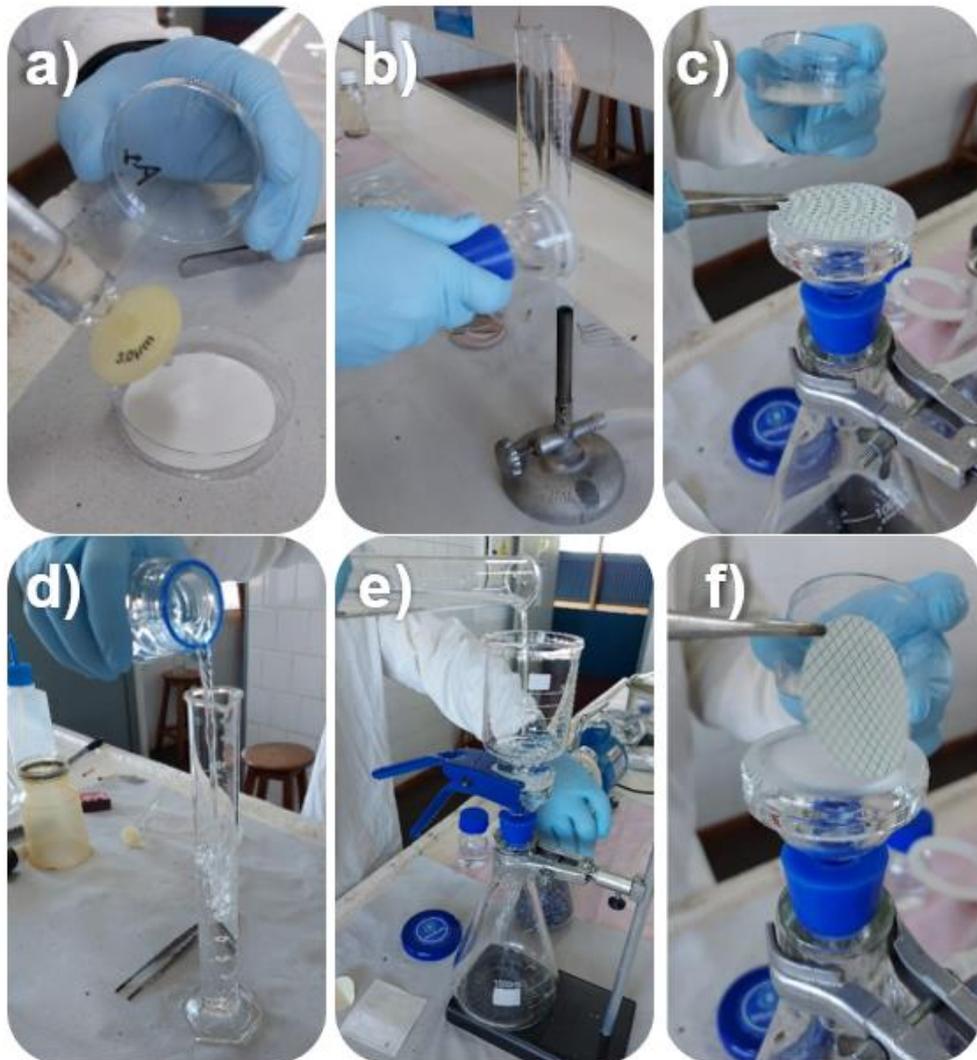


Fonte: Próprio autor.

Para a realização das análises, foi seguido os procedimentos apresentados pelo fabricante, em que os aparatos experimentais devem ser lavados com detergente alcalino clorado e durante os procedimentos devem ser flambados¹⁰³.

Seguida da passagem pelo sistema de filtração fotocatalítico, as amostras foram coletadas em frascos autoclavados à temperatura de 121 °C por 30 minutos. Após a coleta, a amostra foi submetida ao ensaio microbiológico, pelo método da membrana filtrante. Os procedimentos seguidos estão apresentados na Figura 31, o qual se inicia com a adição de 3,5 ml de água deionizada estéril no Pad Nutritivo, Figura 31a. Na sequência, é flambado cuidadosamente o suporte de filtro (Figura 31b) e todo aparato que entrará em contato com a amostra e a membrana filtrante, como por exemplo, a pinça, é flambada em todos os momentos de utilização. Logo após, é adicionado o filtro de membrana no suporte de filtro (Figura 31c) e o funil.

Figura 31 - Procedimento de utilização do conjunto de Pads Nutritivos

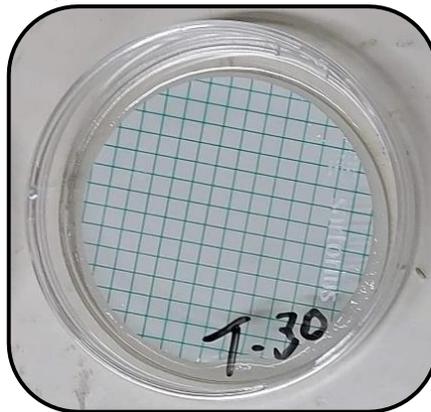


Fonte: Próprio autor.

Como apresentado na Figura 31d, a amostra que estava armazenada no frasco (100 ml) é adicionada em uma proveta esterilizada, e filtrada a vácuo (Figura 31e). Neste processo, a solução passa pela membrana filtrante e após o término é retirada do suporte de filtro (Figura 31f) e inserida no Pad Nutritivo.

A placa de petri com o filtro de membrana sobre o Pad Nutritivo e, devidamente identificado, conforme mostrado Figura 32, é levado à incubação por 24 horas a 36 °C.

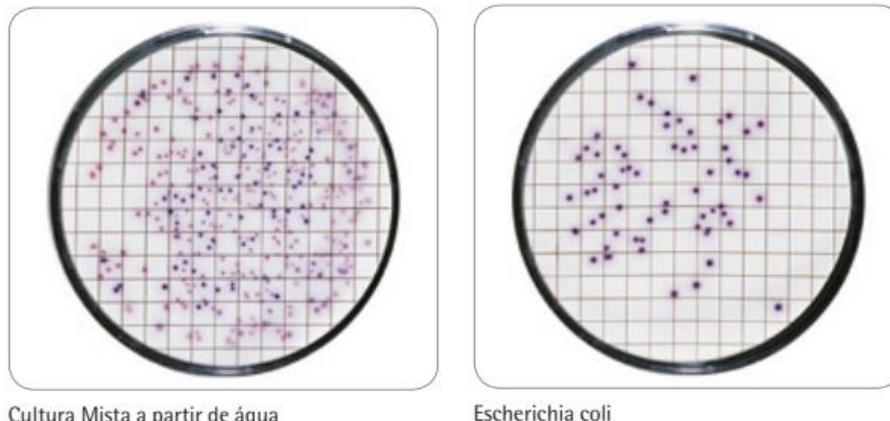
Figura 32 - Placa de petri com filtro de membrana sobre o Pad Nutrivo



Fonte: Próprio autor.

De acordo com o fabricante, após o período de incubação, é possível identificar e quantificar o número de colônias de coliformes totais e *E. coli*, como apresentado na Figura 33. As colônias azul-escuras à violeta são referentes a *E. coli*, já os coliformes totais são identificados como as colônias vermelhas à rosa¹⁰³.

Figura 33 - Crescimento de colônias de coliformes totais e *E. coli*



Cultura Mista a partir de água

Escherichia coli

Fonte: Sartorius¹⁰³.

Para avaliar a atividade bactericida do sistema de filtração fotocatalítico desenvolvido com os MtTiO_2 e $\text{MtTiO}_2\text{-Ag}$, foram repetidas as análises realizadas com o flaconete *COLtest*. Seguindo o mesmo padrão das medidas anteriores, foi executada análises em função do tempo de circulação da água no sistema de filtração desenvolvido.

Inicialmente, foi coletada a amostra do poço semi-artesiano e submetida a análise para detecção de coliformes totais e *E. coli*, nomeada como B0. Com a alta contaminação da amostra, verificou-se a necessidade de realizar uma diluição para

possibilitar a contagem das colônias, dessa maneira, para a amostra B1 foi utilizado 10 ml da água coletada e 90 ml de água estéril. No entanto, este procedimento não foi adotado no processo de filtração fotocatalítico, a água utilizada foi a coletada do poço, sem nenhum tratamento prévio ou diluição. Logo, as análises partiram da contaminação apresentada pela amostra B0.

No processo de análise, a amostra coletada no poço foi submetida ao sistema de filtração com o filtro fotocatalítico composto de $MtTiO_2$. Nos testes foram utilizados diferentes tempos de circulação da água contaminada no filtro em circuito fechado, com um fluxo de 107 litros por hora. As alíquotas de 100 ml foram retiradas em intervalos de 15 minutos, totalizando 60 minutos, amostra essa nomeada como T60. Em seguida, o filtro de $MtTiO_2$ foi substituído pelo de $MtTiO_2$ -Ag e os procedimentos foram repetidos, com coletas realizadas em intervalos de 5 minutos, sendo 5, 10, 15 e 20 minutos. Neste procedimento as amostras foram nomeadas como P05, P10, P15 e P20, respectivamente. A nomenclatura e a descrição das amostras coletadas estão apresentadas na Tabela 5, de acordo com o fotocatalisador incorporado ao filtro e o tempo de circulação da água contaminada no sistema.

Tabela 5 - Descrição da amostra coletada no poço (B0), diluída (B1) e as submetidas ao sistema de filtração fotocatalítico com diferentes tempos de circulação

Nome	Descrição		
	Filtro utilizado	Luz UV acionada	Tempo de circulação
B0	-	-	-
B1	-	-	-
T15	Incorporado com $MtTiO_2$	Sim	15 min
T30	Incorporado com $MtTiO_2$	Sim	30 min
T45	Incorporado com $MtTiO_2$	Sim	45 min
T60	Incorporado com $MtTiO_2$	Sim	60 min
P05	Incorporado com $MtTiO_2$ -Ag	Sim	5 min
P10	Incorporado com $MtTiO_2$ -Ag	Sim	10 min
P15	Incorporado com $MtTiO_2$ -Ag	Sim	15 min
P20	Incorporado com $MtTiO_2$ -Ag	Sim	20 min

Fonte: Próprio autor.

Foram realizados ensaios para avaliar a influência do fluxo de passagem da água em relação ao número de colônias de coliformes totais e *E. coli*, mas para essa análise houve uma alteração no sistema, foi estabelecido apenas uma passagem da água no sistema de filtração, ou seja, a amostra não permaneceu circulando em um sistema fechado, ela percorreu o sistema uma única vez.

A água coletada no poço foi submetida ao sistema de filtração com três fluxos distintos de passagem, V1, V2 e V3, sendo 30, 102 e 264 litros por hora, respectivamente. As análises foram realizadas utilizando o filtro incorporado com MtTiO₂-Ag e a lâmpada UV acionada, como apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Descrição da amostra coletada no poço (B0) e submetidas a filtração fotocatalítica com diferentes fluxos de passagem da água contaminada

Nome	Descrição		
	Filtro utilizado	Luz UV acionada	Fluxo (litros/hora)
B0	-	-	-
V1	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	Sim	30
V2	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	Sim	102
V3	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	Sim	264

Fonte: Próprio autor.

Para avaliar a atividade bactericida do sistema desenvolvido, foi realizada novas coletas de água no poço semi-artesiano com histórico de contaminação para a obtenção de uma amostra com taxa elevada de contaminação, possibilitando a análise do sistema de filtração fotocatalítico em águas com alta concentração de micro-organismos. Alguns parâmetros foram avaliados, como o fotocatalisador incorporado ao filtro e o acionamento da lâmpada UV, a descrição das amostras está exposta na Tabela 7. Nessas análises, o fluxo de água foi mantido constante em 264 litros/hora e a retirada de alíquota foi realizada com o sistema aberto, ou seja, a amostra passou uma única vez pelo sistema de filtração, foi coletada e submetida ao processo de detecção de coliformes totais e *E. coli*, como apresentado na Figura 31.

Tabela 7 - Amostras de água submetidas a análise detecção de coliformes totais e *E. coli*

Nome	Descrição		
	Filtro utilizado	Fotocatalisador incorporado	Luz UV acionada
C0	-	-	-
C1	Polipropileno	MtTiO ₂	Sim
C2	Polipropileno	MtTiO ₂ -Ag	Sim
C3	Polipropileno	MtTiO ₂ -Ag	Não

Fonte: Próprio autor.

Como exposto a Tabela 7, a princípio, foi realizado o teste de crescimento bactericida na água retirada do poço semi-artesiano sem passar pelo sistema de filtração, a qual foi nomeada como amostra C. Na amostra C0, foi realizada a diluição, ou seja, foi utilizado 10 ml de água retirada do poço e 90 ml de água estéril, diluição essa que possibilita a contagem do número de colônias.

Para avaliar a atividade bactericida do filtro contendo microtubos de TiO₂ puro sob radiação UV, foi realizado o ensaio e a amostra foi nomeada como C1. O mesmo procedimento foi feito para o filtro incorporado com microtubos de TiO₂-Ag, mas foram preparados dois sistemas distintos, o primeiro com o filtro na presença de luz UV (amostra C2) e o segundo foi realizado com a luz UV apagada (amostra C3), com o intuito de verificar a atividade bactericida da prata incorporada na superfície dos microtubos de TiO₂, uma vez que o TiO₂ é ativado apenas na presença de radiação UV.

Após a análise da influência dos materiais que constituem os filtros, foi realizado o ensaio verificando a influência do fluxo de água na atividade bactericida com o sistema de filtração com a incorporação de MtTiO₂-Ag. As amostras que foram coletadas após uma passagem pelo filtro fotocatalítico em diferentes fluxos, estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8 - Descrição da amostra de água coletada no poço (C) e submetidas ao sistema de filtração com diferentes fluxos

Nome	Descrição		
	Filtro utilizado	Luz UV acionada	Fluxo (Litros/Hora)
C0	-	-	-
C2	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	Sim	264
C4	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	Sim	102
C5	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	Sim	30

Fonte: Próprio autor.

Como apresentado na Tabela 8, as amostras nomeadas como C2, C4 e C5 foram coletadas após a passagem pelo filtro contendo MtTiO₂-Ag e na presença de luz UV, de acordo com o fluxo de vazão da água.

Neste trabalho também foi utilizado um sistema contendo dois filtros fotocatalíticos em série, como apresentado na Figura 34, para analisar o aumento na eficiência bactericida. A princípio, foi realizado uma nova coleta no poço e executado os ensaios de detecção dos coliformes totais e *E. coli* com a água extraída, amostra D. Novamente, a água coletada no poço foi diluída 1/10 com água estéril para possibilitar a contagem das colônias, amostra D0.

Figura 34 - Sistema de filtração com dois filtros fotocatalíticos em série



Fonte: Próprio autor.

Após análise da amostra de água retirada do poço e confirmado a contaminação, a mesma foi submetida ao sistema duplo de filtração fotocatalítica, composto por filtros com $MtTiO_2-Ag$ sob radiação UV. Foram coletadas três amostras de acordo com o fluxo de passagem da água pelo sistema, a descrição e especificação das amostras estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Descrição da amostra coletada no poço (D), diluída (D0) e submetidas ao sistema de filtração com dois filtros fotocatalíticos em série em diferentes fluxos

Nome	Descrição	Fluxo (litros/hora)
D	Água retirada do poço semi-artesiano	-
D0	Água retirada do poço semi-artesiano (diluída)	-
D1	Sistema de filtração com 2 filtros incorporados com $MtTiO_2-Ag$	264
D2	Sistema de filtração com 2 filtros incorporados com $MtTiO_2-Ag$	102
D3	Sistema de filtração com 2 filtros incorporados com $MtTiO_2-Ag$	30

Fonte: Próprio autor.

Os fluxos foram variados em 264, 102, 30 litros por hora, sendo nomeados como D1, D2 e D3, respectivamente. Posteriormente, as amostras foram submetidas aos testes de crescimento de coliformes totais e *E. coli*.

Por fim, visando uma maior segurança, foi adicionado um terceiro filtro composto apenas com um refil de carvão ativado, como mostrado na Figura 35, com o intuito de reter algum particulado proveniente dos filtros anteriores. Assim, a água contaminada será submetida a um sistema de filtração fotocatalítico duplo para a eliminação de micro-organismos, e um terceiro filtro para a retenção de possíveis particulados.

Figura 35 - Sistema de filtração com dois filtros fotocatalíticos e um terceiro de carvão ativado



Fonte: Próprio autor.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Variação na temperatura de síntese do pó de TiO₂

Como descrito em “4.1 – Variação na temperatura de síntese do TiO₂”, as amostras abordadas nesse capítulo seguiram a mesma rota de síntese para a obtenção do pó de TiO₂, porém, ficaram submetidas a diferentes temperaturas durante o processo de agitação e decantação, sendo elas, 5, 23, 35, 50 e 65 °C.

As amostras sintetizadas em diferentes temperaturas foram submetidas ao tratamento térmico a uma temperatura de 600 °C, em seguida foi determinada a massa de cada amostra para avaliar o rendimento da síntese. Os valores obtidos para as massas estão expostos na Tabela 10.

Tabela 10 - Rendimento das amostras de TiO₂ sintetizadas em diferentes temperaturas

Nome	Temperatura de síntese (°C)	Rendimento (%)
Amostra 1	5	5,3
Amostra 2	23	18,7
Amostra 3	35	20,0
Amostra 4	50	18,4
Amostra 5	65	18,1

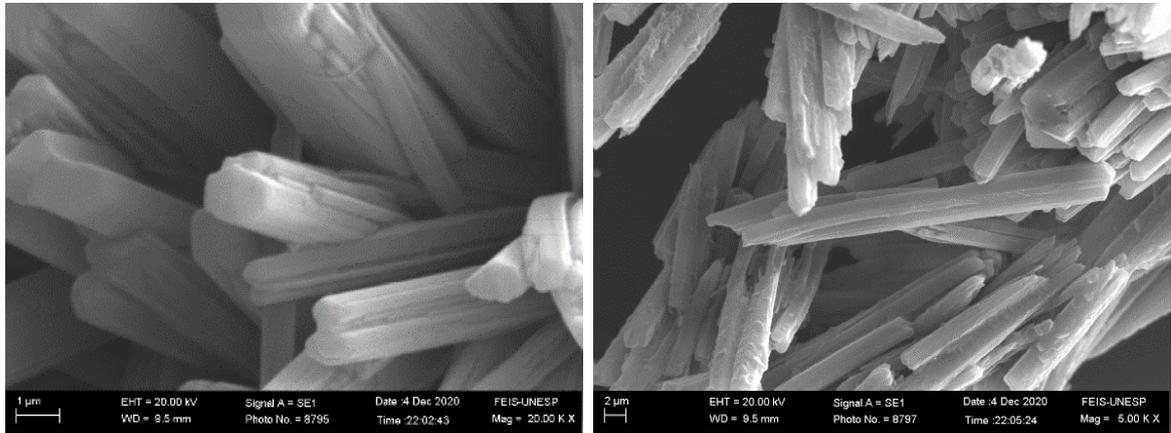
Fonte: Próprio autor

Por meio dos dados apresentados na Tabela 10, é possível observar uma variação expressiva no rendimento de acordo com a temperatura de síntese. A amostra sintetizada a 5 °C, apresentou um rendimento de 5,3%, quantidade significativamente inferior em comparação com as demais. A variação na temperatura de agitação e decantação não influenciou significativamente no rendimento das amostras quando os procedimentos foram realizados entre 23 e 65 °C.

Para investigar a influência da variação da temperatura no processo de síntese, foi analisado a morfologia do material utilizado como precursor para

obtenção do TiO_2 , o oxissulfato de titânio (TiOSO_4). As imagens obtidas pelo MEV estão expostas na Figura 36.

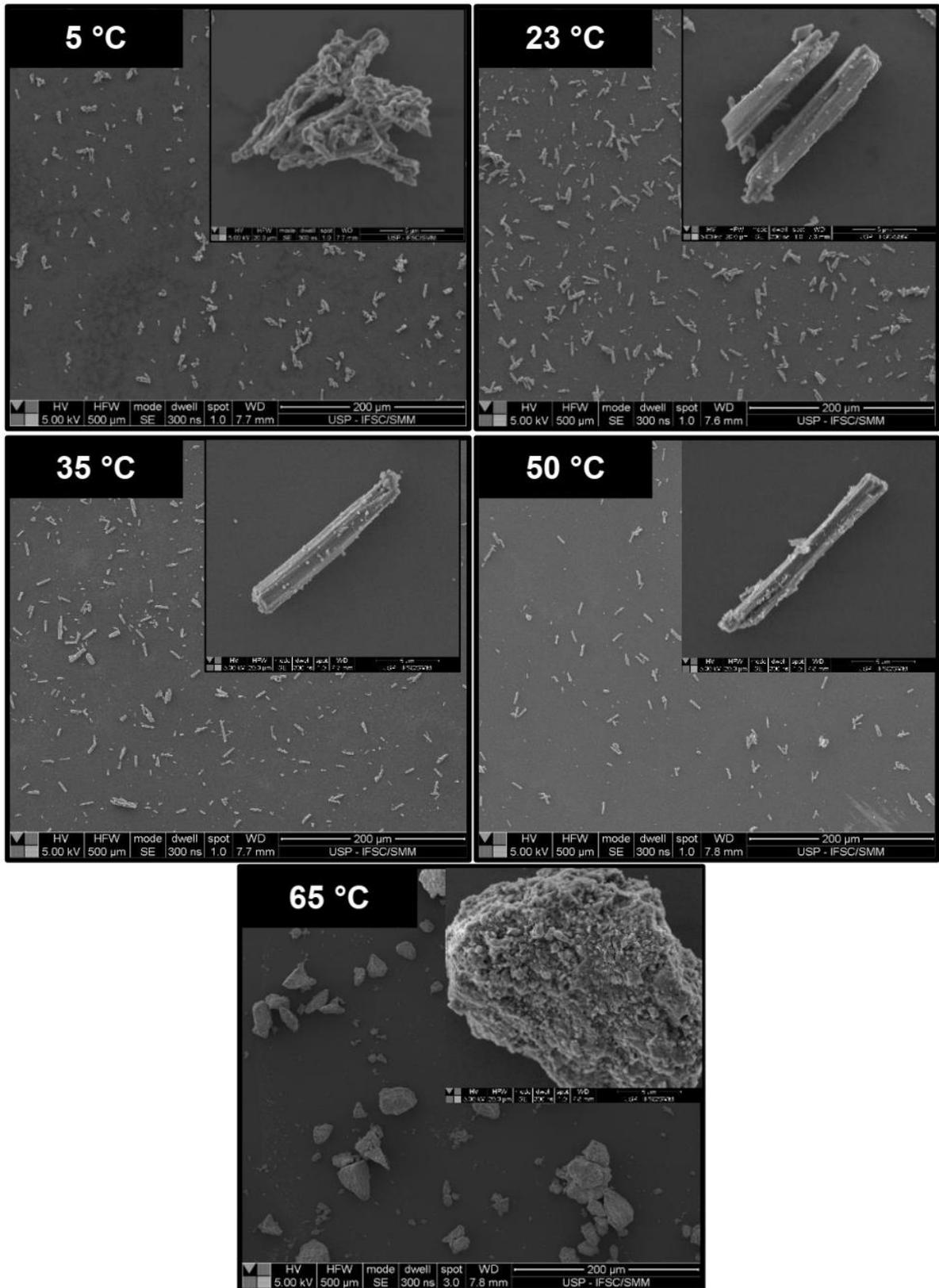
Figura 36 - Imagens de MEV do precursor TiOSO_4



Fonte: Próprio autor.

As imagens de MEV (Figura 36) nos revelou que o precursor TiOSO_4 apresentava uma morfologia de bastonete, com diâmetro médio de 2,3 µm e comprimento aproximado de 13,0 µm. As amostras obtidas por meio do processo de síntese desenvolvido em diferentes temperaturas de agitação e decantação também tiveram sua morfologia analisada. As imagens de MEV estão expostas na Figura 37.

Figura 37 – Imagens de MEV das amostras de TiO_2 sintetizadas à diferentes temperaturas: 5, 23, 35, 50 e 65 °C

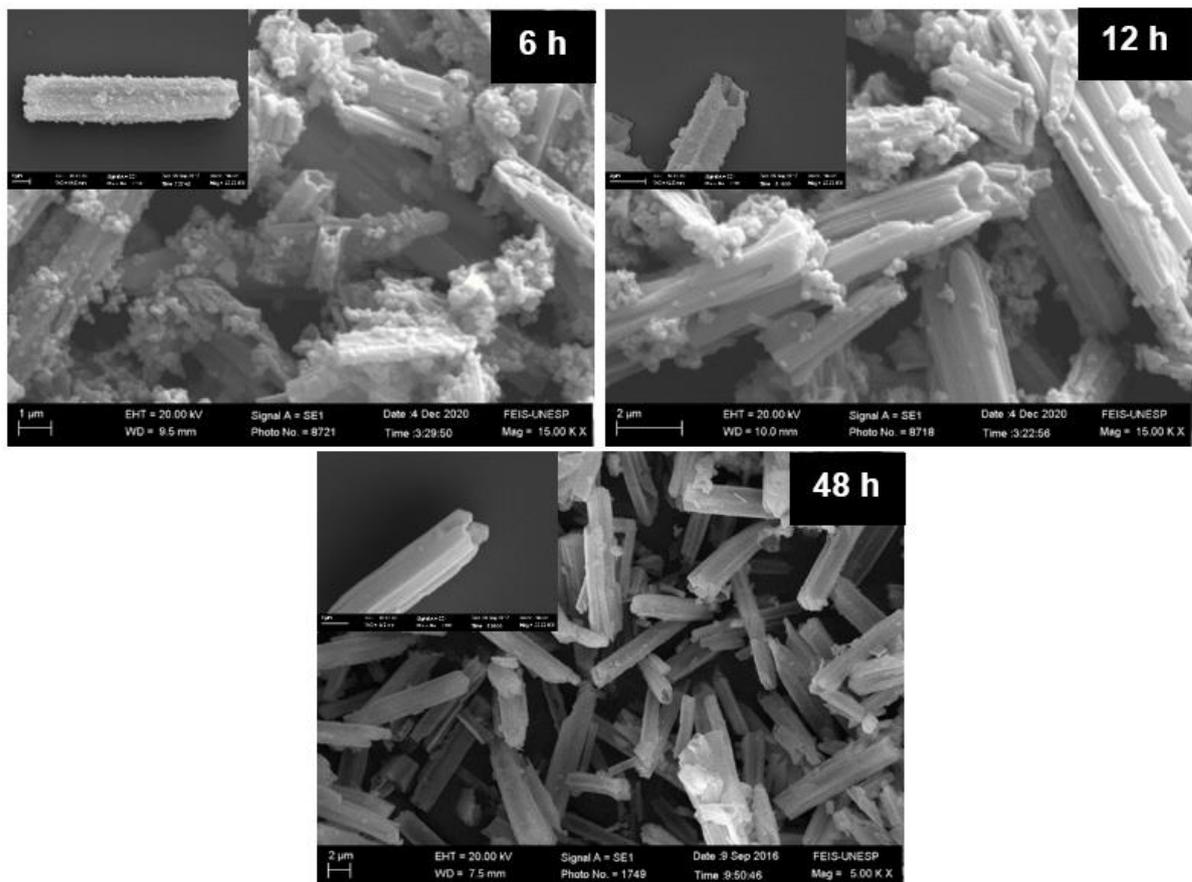


Fonte: Próprio autor.

As imagens mostram a influência da temperatura no procedimento de síntese do pó de TiO_2 . A amostra sintetizada a 5°C apresenta aglomerados com uma morfologia não muito bem definida. À medida que a temperatura de agitação e decantação são elevadas, as amostras apresentam uma estrutura de bastonetes até ficarem bem definidos a 35°C . Também é observado a formação de microtubos com diâmetros médios de $1,9\ \mu\text{m}$ e comprimento aproximado de $11,5\ \mu\text{m}$. Já a 65°C o TiO_2 sofreu uma grande alteração morfológica, não tendo a formação de bastonetes ou microtubos, mas a presença de grandes aglomerados.

Para avaliar a evolução da morfologia tubular obtida, foi realizada a síntese e analisada a morfologia das amostras com períodos distintos de agitação a 35°C , sendo 6, 12 e 48 horas. Após a agitação, as amostras foram filtradas, secadas em estufa a 60°C e submetidas ao MEV. As imagens obtidas estão apresentadas na Figura 38.

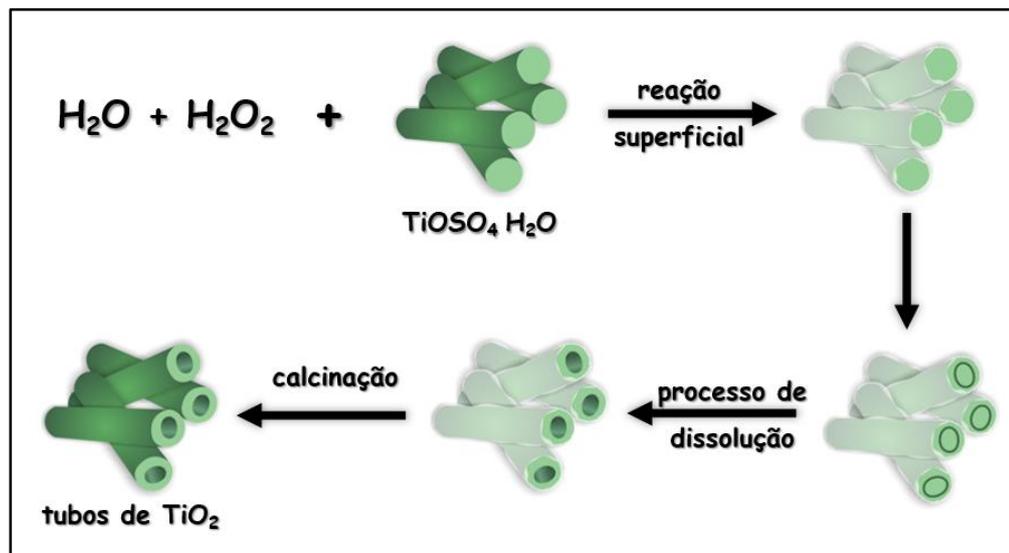
Figura 38 - Imagens de MEV para as amostras de TiO_2 sintetizadas a 35°C com períodos distintos de agitação: 6, 12 e 48 horas



Fonte: Próprio autor.

Como observado na Figura 38, os bastonetes evoluíram em sua maioria para uma estrutura tubular e, com o aumento do tempo de agitação é possível notar que os tubos apresentam uma superfície lisa e redução no número de agregados. Uma proposta para a evolução da morfologia para a formação da estrutura tubular está apresentada na Figura 39.

Figura 39 – Proposta para o processo de dissolução do TiOSO_4 para formação da morfologia tubular



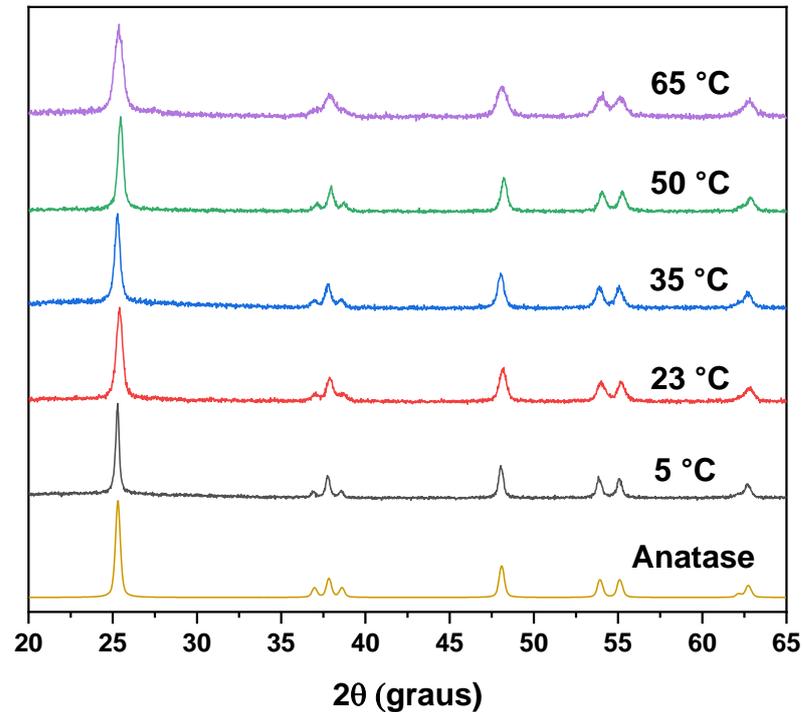
Fonte: Próprio autor.

Durante o processo de síntese, o TiOSO_4 é homogeneizado em água deionizada e em seguida é adicionado H_2O_2 , obtendo o complexo peróxido, o qual possui uma coloração amarelada. A solução produz um gel amarelo insolúvel em água, o oxi-hidróxido de titânio, o qual permanece em agitação magnética à temperatura ambiente. O oxi-hidróxido é formado geralmente na superfície dos bastonetes, em que o precursor tem maior contato com a solução¹⁰⁴.

Com o tempo de agitação, a parte central dos bastonetes do TiOSO_4 não reagiram com o H_2O_2 , ou seja, não permaneceram insolúveis em água, assim com a presença de água a parte central dos bastonetes foi dissolvida, resultando na formação de um espaço vazio no interior dos bastonetes^{105,106}.

Após a obtenção e tratamento térmico a $600\text{ }^\circ\text{C}$ com uma rampa de aquecimento de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e permanência de 4 horas, a cristalinidade das amostras foi avaliada pela técnica de DRX. Os difratogramas obtidos estão expostos na Figura 40.

Figura 40 - Diagrama de raios-X referentes as amostras de TiO₂ sintetizadas à diferentes temperaturas e tratadas termicamente a 600 °C



Fonte: Próprio autor.

Os difratogramas mostraram que todas as amostras sintetizadas em diferentes temperaturas e tratadas termicamente a 600 °C, apresentaram a fase cristalográfica anatase, como é possível observar na Figura 40 em comparação com a carta de referência ICDD 00-021-1272.

Para realizar uma estimativa do tamanho de cristalito, foi utilizada a equação de Scherrer (Eq. 16), e os valores obtidos para cada amostra estão expostos na Tabela 11.

Tabela 11 - Tamanho médio do cristalito para as amostras de TiO₂ sintetizadas a diferentes temperaturas e tratadas a 600 °C

Temperatura de síntese (°C)	Tamanho do cristalito (nm)
5	30,9
23	20,8
35	21,3
50	20,9
65	13,7

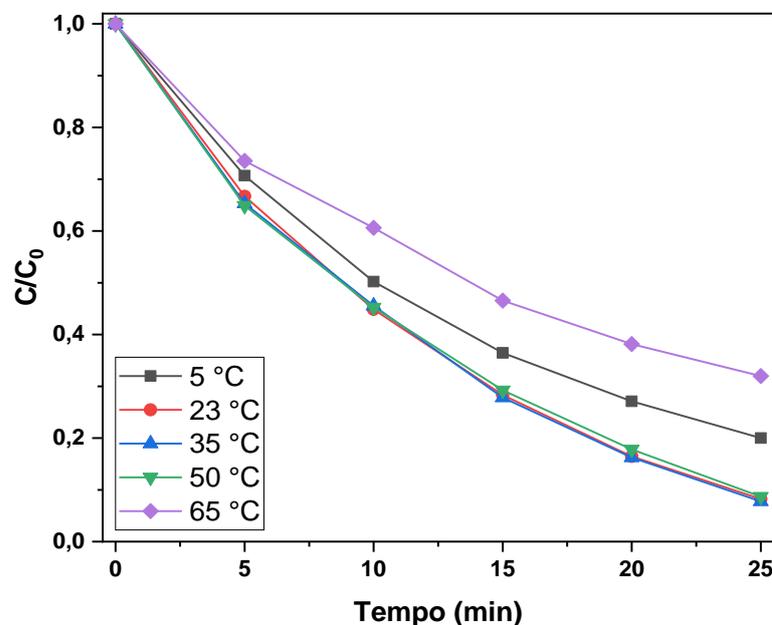
Fonte: Próprio autor.

Como apresentado na Tabela 11, com o aumento na temperatura de tratamento térmico de 5 °C para 23 °C, ocorreu a redução no tamanho médio do cristalito. Por outro lado, é notório que as amostras sintetizadas entre 23 e 50 °C não apresentaram uma variação significativa. Mas com a elevação da temperatura de síntese a 65 °C, houve uma redução no tamanho médio do cristalito.

Com a variação na temperatura de síntese, deu-se a mudança de alguns parâmetros, como por exemplo, a morfologia do TiO₂ e o tamanho de cristalito. Essas alterações podem acarretar modificações na eficiência fotocatalítica do TiO₂ obtido. Portanto, para avaliar qual a influência da variação da temperatura de síntese na atividade fotocatalítica, foram realizados ensaios fotocatalíticos.

Na Figura 41 é apresentado o gráfico referente a cinética de degradação da RhB em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta para as amostras sintetizadas à diferentes temperaturas, em que C é a concentração de RhB em determinado instante de tempo (t), e C₀ a concentração inicial.

Figura 41 - Degradação da RhB em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta das amostras sintetizadas a diferentes temperaturas.



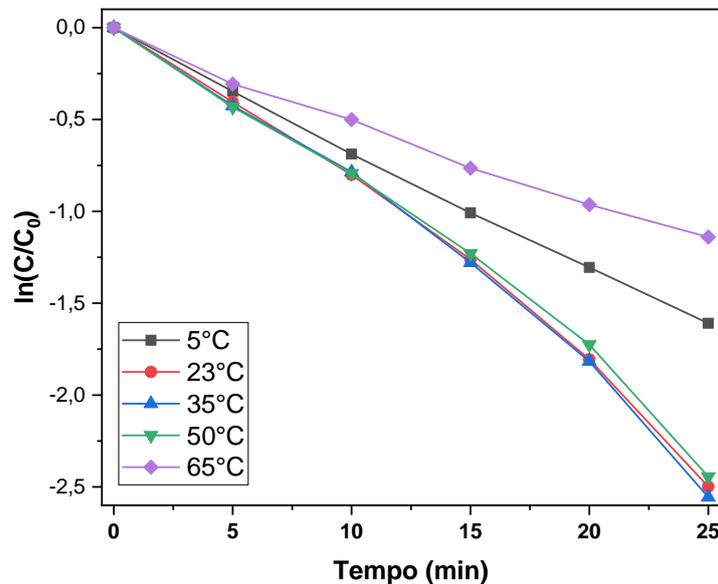
Fonte: Próprio autor.

É possível observar que as amostras sintetizadas a 5 e 65 °C degradaram aproximadamente, 80% e 68% do corante em 25 minutos de exposição à luz UV, respectivamente. Já as amostras que passaram pelo processo de agitação e

decantação a 23, 35 e 50 °C, apresentaram maior atividade fotocatalítica, degradando aproximadamente 92% do contaminante no mesmo período.

Para investigar a cinética de degradação da RhB com as amostras de TiO₂, foi aplicado aos resultados apresentados na Figura 41, um modelo de pseudo-primeira ordem, expresso pela equação $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt$, em que C é a concentração de RhB em um instante t , C_0 a concentração inicial, k a constante de degradação e t o tempo de exposição à radiação. O resultado obtido com a aplicação desse modelo está apresentado na Figura 42.

Figura 42 - Cinética de degradação da RhB para as amostras sintetizadas em diferentes temperaturas



Fonte: Próprio autor.

Por meio da aplicação do modelo, foi possível obter a constante de degradação (k) para as diferentes amostras que estão apresentados na Tabela 12. O coeficiente de determinação (R^2) com valor próximo do valor 1, indica um ajuste ao modelo.

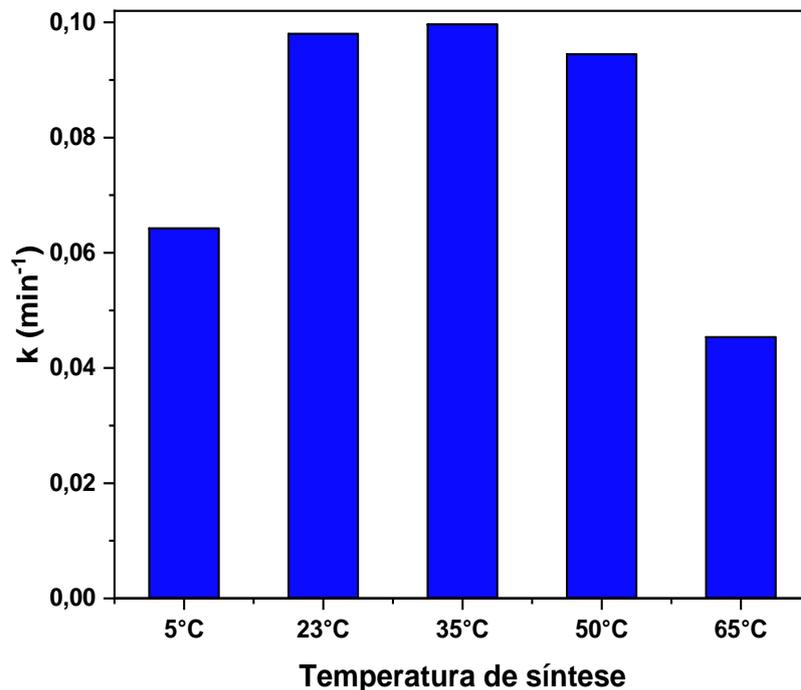
Tabela 12 - Constante de degradação da RhB para as amostras sintetizadas em diferentes temperaturas

Nome	Temperatura de síntese (°C)	k (min ⁻¹)	R ²
Amostra 1	5	0,0646	0,9992
Amostra 2	23	0,1091	0,9770
Amostra 3	35	0,1148	0,9646
Amostra 4	50	0,1063	0,9728
Amostra 5	65	0,0452	0,9955

Fonte: Próprio autor.

Para melhor visualização, a Figura 43 apresenta um gráfico em colunas com os valores obtidos para as constantes de degradação.

Figura 43 - Constante de degradação da RhB para as amostras sintetizadas a diferentes temperaturas



Fonte: Próprio autor.

Como observado na Figura 43, a amostra sintetizada a 35 °C apresentou maior atividade fotocatalítica, no entanto, pouco significativa em comparação com as amostras sinterizadas a 23 °C e 50 °C, uma vez que apresentaram aproximadamente a mesma cinética de degradação. Este resultado evidencia que, a

formação dos microtubos de TiO_2 (Mt TiO_2) contribuíram para um acréscimo na atividade fotocatalítica em comparação com as demais morfologias obtidas com a variação da temperatura no processo de síntese do TiO_2 , como apresentado no tópico “4.1 – *Variação na temperatura de síntese do TiO_2* ”. O melhor desempenho pode ser atribuído principalmente à morfologia tubular apresentar uma alta taxa de geração de cargas fotogeradas e maior área superficial, possibilitando, assim, uma maior adsorção e interação da solução com o fotocatalisador^{107–111}.

5.2 – Variação na temperatura de tratamento térmico

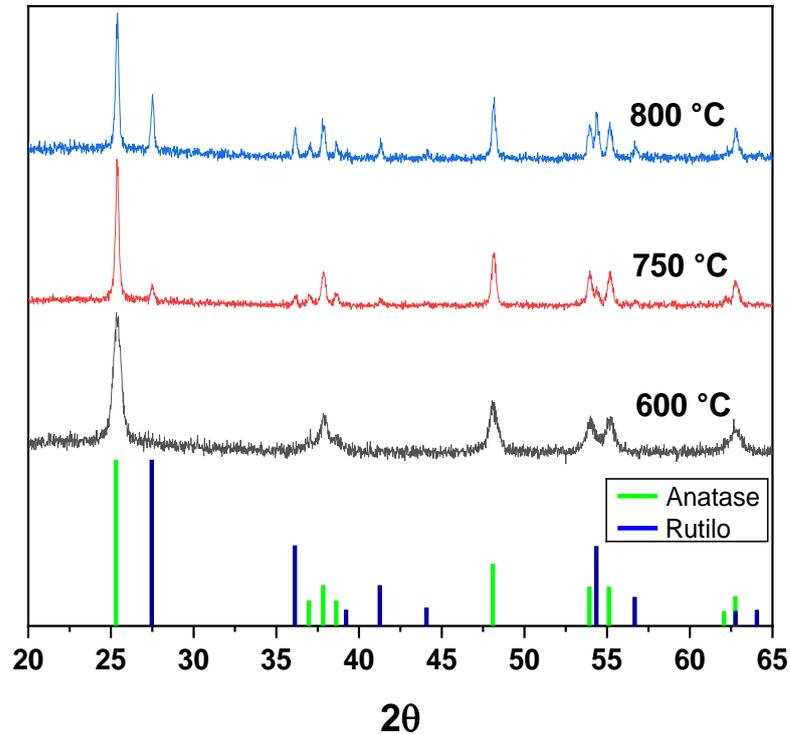
Como descrito em “4.2 – *Variação na temperatura de tratamento térmico*”, as amostras passaram pelo mesmo processo de síntese, porém, foram submetidas a tratamento térmico com diferentes temperaturas, com o intuito de avaliar a influência da mistura de fases cristalográficas na eficiência fotocatalítica.

Visando atingir uma maior eficiência fotocatalítica, as amostras utilizadas para o estudo referente a mistura de fase anatase/rutilo foram as sintetizadas a 5 °C e 35 °C, uma vez que apresentaram morfologias distintas e uma melhor atividade fotocatalítica em comparação a amostra sintetizada a 65 °C.

5.2.1 – Variação na temperatura de tratamento térmico para as amostras sintetizadas a 5 °C

No início, as amostras sintetizadas a 5 °C foram submetidas ao tratamento térmico a temperaturas de 600, 750 e 800 °C para obtenção da fase cristalográfica anatase pura e diferentes percentuais de fase anatase/rutilo. As amostras obtidas foram submetidas à difração de raios-X para a análise de suas características cristalinas, os difratogramas obtidos estão expostos na Figura 44. Posteriormente, a influência na atividade fotocatalítica foi avaliada.

Figura 44 - Difratogramas de raios-X das amostras de TiO₂ sintetizadas a 5 °C e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico



Fonte: Próprio autor.

Por meio dos difratogramas de raios-X foi possível observar que a amostra submetida ao tratamento térmico de 600 °C apresentaram picos de difração referentes a fase anatase, cujo pico característico principal foi localizado em $2\theta = 25,4^\circ$. Já nas amostras tratadas às temperaturas superiores foi possível notar o pico característico da fase rutilo ficando mais evidente com o aumento da temperatura, localizado em $2\theta = 27,3^\circ$. Através da Equação 15 foi estimado o percentual de cada fase nas amostras, os quais estão apresentados na Tabela 13.

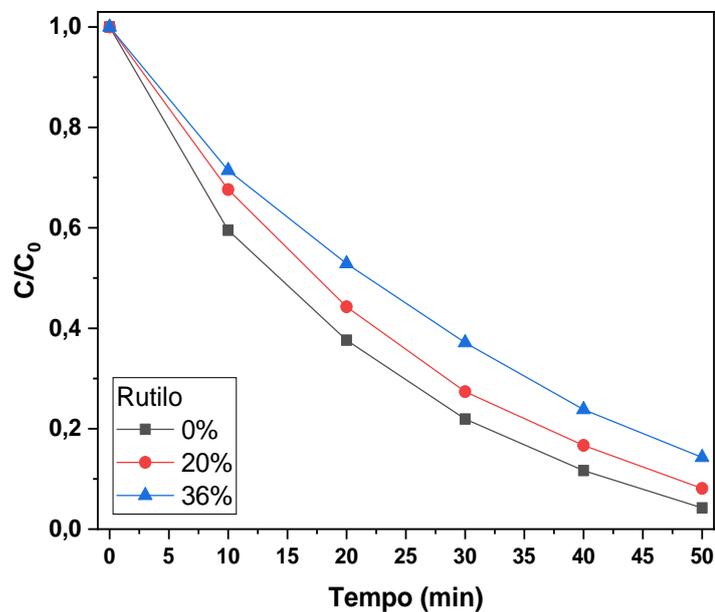
Tabela 13 - Percentual de fase das amostras de TiO₂ sintetizadas a 5 °C e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico

Temperatura de tratamento térmico (°C)	Percentual de fase (%)	
	Anatase	Rutilo
600	100	0
750	80	20
800	64	36

Fonte: Próprio autor.

Dessa maneira, com a rota sintética desenvolvida no processo de síntese, foi possível obter diferentes percentuais de fase, como apresentado por Spada *et al.* (2017)⁴⁴. Buscando avaliar a influência da mistura de fase na atividade fotocatalítica, as amostras tratadas à diferentes temperaturas foram submetidas a ensaios fotocatalíticos por meio da degradação do corante RhB, os resultados obtidos estão expostos na Figura 45.

Figura 45 – Degradação da RhB em função do tempo para as amostras de TiO₂ com diferentes percentuais de fase rutilo

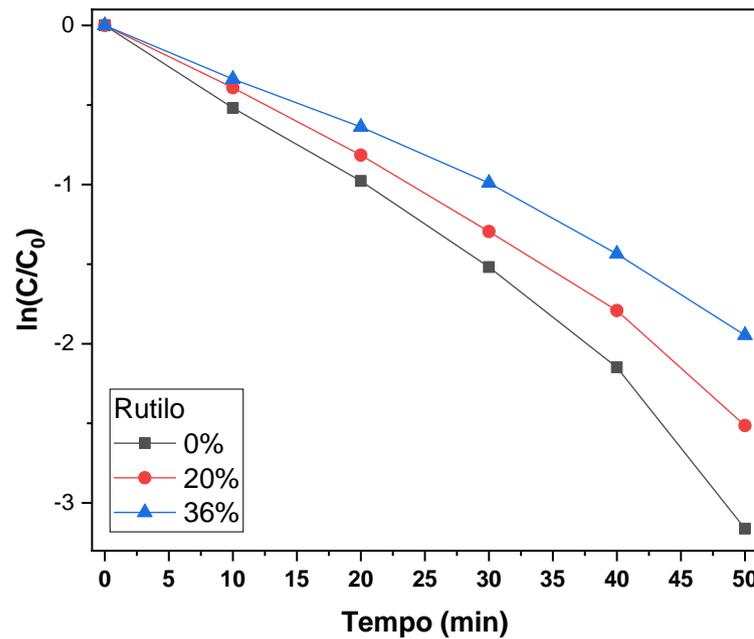


Fonte: Próprio autor.

Por meio dos resultados obtidos, observou-se que a amostra com fase pura anatase degradou aproximadamente 95% do contaminante em 50 minutos, já com o acréscimo de rutilo ocorreu uma redução na atividade fotocatalítica, degradando no mesmo período, aproximadamente 91% e 85%, para as amostras com 20 e 36% de rutilo, respectivamente.

Para a obtenção do coeficiente de degradação foi realizado o $\ln(C/C_0)$ em função do tempo de exposição à radiação UV, e o gráfico obtido está apresentado na Figura 46.

Figura 46 - Cinética de degradação da RhB para as amostras de TiO₂ com diferentes percentuais de fase rutilo



Fonte: Próprio autor.

Por meio dos resultados mostrados na Figura 46, foi obtido os valores para os coeficientes de degradação do corante em contato com as amostras tratadas a diferentes temperaturas. Os dados estão apresentados na Tabela 14.

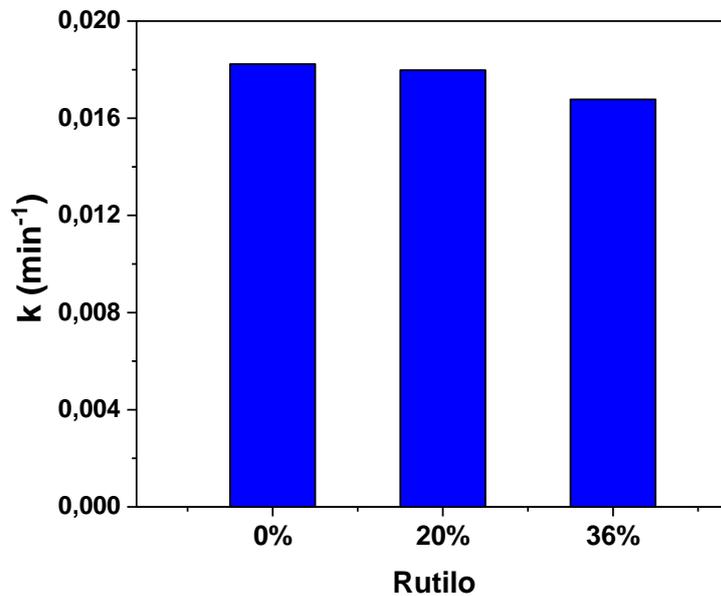
Tabela 14 - Coeficiente de degradação das amostras com diferentes percentuais de fase rutilo

Percentual de rutilo (%)	k (min ⁻¹)	R ²
0	0,01823	0,910
20	0,01798	0,942
36	0,01678	0,966

Fonte: Próprio autor.

Para melhor visualização da cinética de degradação, foi confeccionado um gráfico em barras referente ao coeficiente de degradação (k) de cada amostra, o resultado está exposto na Figura 47.

Figura 47 - Constante de degradação da RhB para as amostras com diferentes percentuais de fase rutilo



Fonte: Próprio autor.

Com o acréscimo de rutilo nas amostras, ocorre uma redução na atividade fotocatalítica em comparação com a amostra contendo anatase pura. Com anatase pura, o TiO₂ apresentou um coeficiente de degradação da RhB de 0,01823 min⁻¹, e com 20% e 36% de mistura de fase rutilo, o valor obtido foi de 0,01798 min⁻¹ e 0,01678 min⁻¹, respectivamente.

Na literatura, alguns trabalhos como de Wang *et al.* (2016) e Su *et al.* (2011) demonstram que a mistura de fases anatase/rutilo pode apresentar uma maior atividade fotocatalítica em comparação com as amostras de TiO₂ com anatase pura. Esse acréscimo foi devido a sinergia entre as duas fases, anatase e rutilo, que proporciona um “aprisionamento” dos elétrons foto gerados e conseqüentemente permitindo um maior tempo de vida do par elétron-buraco^{50,51}.

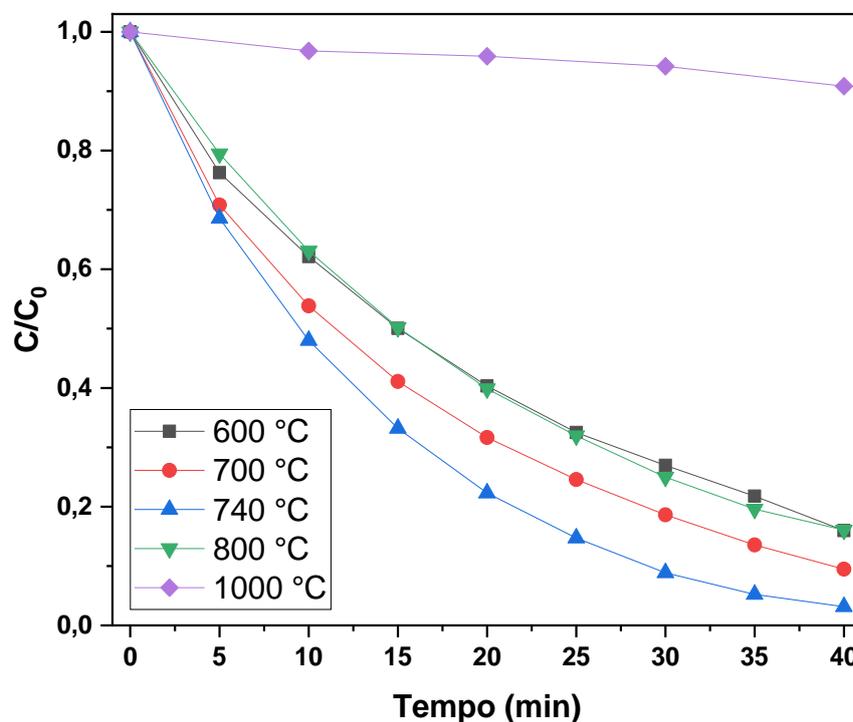
Portanto, para obtenção da otimização na atividade fotocatalítica foi necessária uma síntese que proporcione a sinergia entre as fases anatase e rutilo. Como observado nos ensaios fotocatalíticos, as amostras com morfologia de aglomerados que passaram pelo processo de síntese a uma temperatura de 5 °C, não proporcionaram a sinergia anatase/rutilo, uma vez que com a presença de rutilo ocorreu o decréscimo na atividade fotocatalítica.

5.2.2 – Variação na temperatura de tratamento térmico para as amostras sintetizadas a 35 °C

Com os resultados apresentados no tópico “5.1 – Variação na temperatura de síntese do pó de TiO_2 ”, observou-se que a amostra tratada termicamente a 35 °C apresentou maior atividade fotocatalítica em comparação com as demais, provavelmente atribuído a sua estrutura tubular, assim como as amostras sintetizadas a 23 e 50 °C. Para a avaliação da atividade fotocatalítica, as amostras de TiO_2 com morfologia tubular ($MtTiO_2$) foram submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico e realizado os ensaios fotocatalíticos.

Na Figura 48 é apresentado o gráfico referente a cinética de degradação da RhB em função do tempo de exposição à radiação UV para os $MtTiO_2$ submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Figura 48 - Cinética de degradação da RhB para as amostras de TiO_2 tratadas termicamente em diferentes temperaturas



Fonte: Próprio autor.

Por meio dos dados obtidos, foi possível avaliar que a amostra tratada a 600 °C degradou, aproximadamente, 84% da RhB em 40 minutos. Com a elevação da temperatura de tratamento térmico foi observado uma melhora na atividade

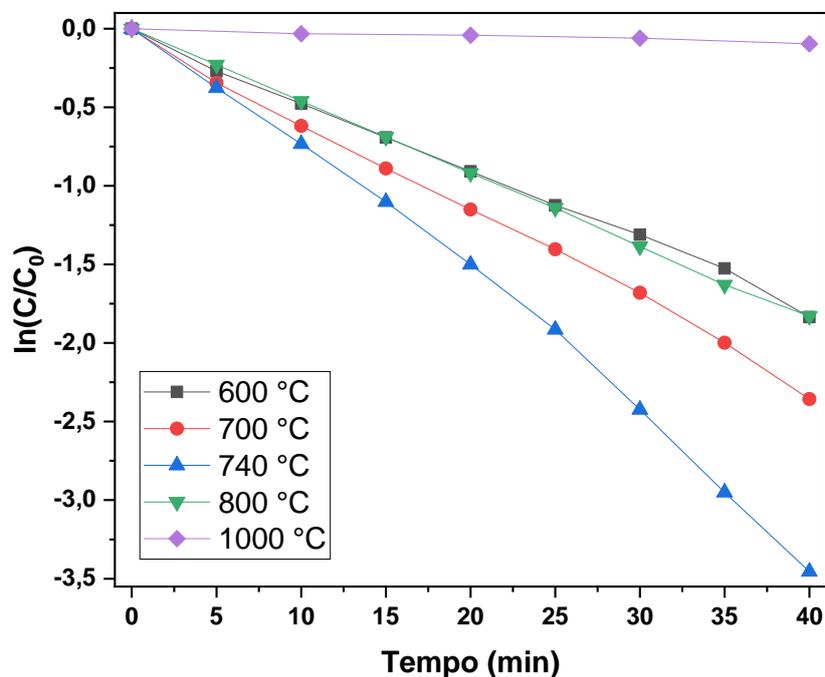
fotocatalítica para as amostras tratadas a 700 e 740 °C, degradando, aproximadamente, 90 e 97% do corante RhB em 40 minutos, respectivamente.

Os resultados mostram que com a elevação da temperatura até 740 °C ocorre um acréscimo na eficiência fotocatalítica, entretanto, para a temperatura de 800 °C foi observado uma redução na atividade fotocatalítica, uma vez que a degradação da RhB foi de, aproximadamente, 84% em 40 minutos.

Elevando a temperatura de tratamento térmico dos MtTiO_2 para 1000 °C os ensaios fotocatalíticos mostraram que não ocorreu uma degradação significativa do corante, sendo que em 40 minutos de exposição à radiação UV ocorreu uma redução de apenas 9,2% da RhB.

Com os dados obtidos para a cinética de degradação (Figura 48), foi construído um gráfico $\ln(C/C_0)$ em função do tempo de permanência sob radiação UV, apresentado na Figura 49, para obtenção da constante de degradação (k).

Figura 49 - Degradação da RhB em função do tempo de exposição a luz UV para as amostras de TiO_2 tratadas a diferentes temperaturas



Fonte: Próprio autor

Os resultados obtidos para a constante de degradação para as diferentes amostras estão expostos na Tabela 15 e, novamente, mostraram uma cinética de

pseudo-primeira ordem, uma vez que os valores para o coeficiente de determinação se aproximaram de 1.

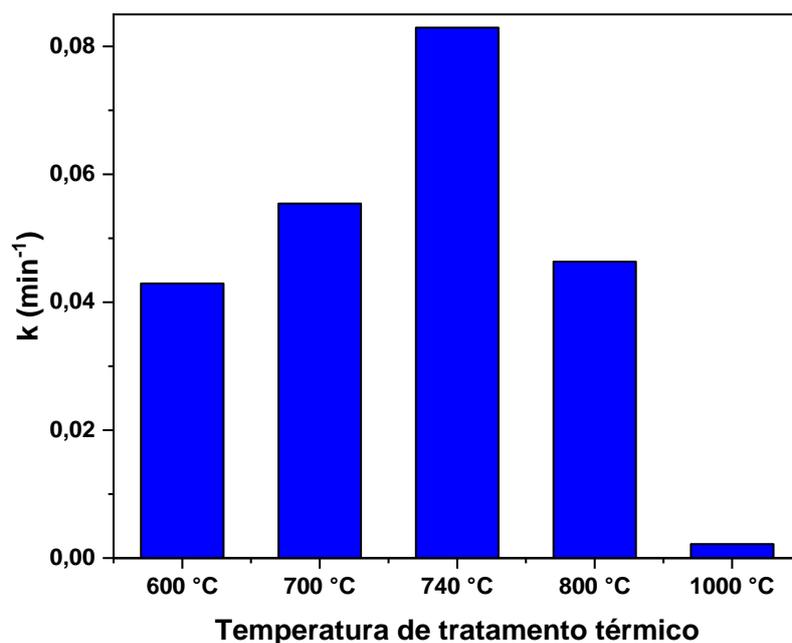
Tabela 15 - Constantes de degradação da RhB para as amostras de TiO₂ submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico

Temperatura de tratamento térmico (°C)	k (min ⁻¹)	R ²
600	0,0429	0,998
700	0,0554	0,998
740	0,0829	0,993
800	0,0463	0,999
1000	0,0022	0,947

Fonte: Próprio autor.

Com os valores obtidos para a constante de degradação (k) foi construído um gráfico em barras para melhor visualização da atividade fotocatalítica em função das diferentes temperaturas de tratamento térmico, mostrado na Figura 50.

Figura 50 - Constante de degradação (k) da RhB para as amostras submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico

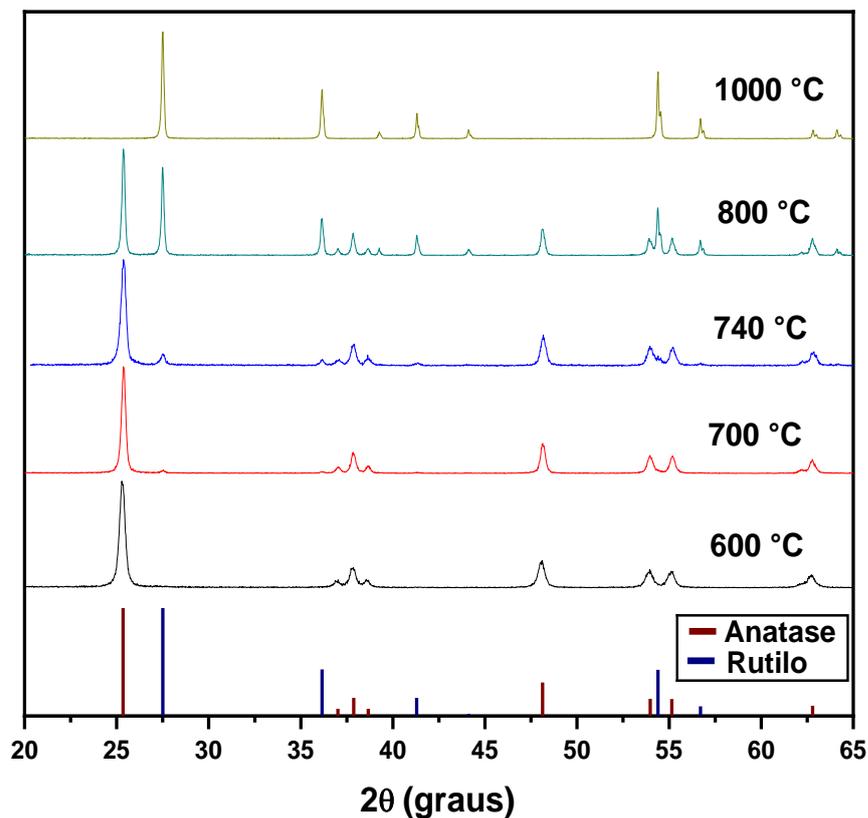


Fonte: Próprio autor.

Como apresentado na Figura 50, com o acréscimo da temperatura de tratamento térmico até 740 °C foi observado uma melhora na eficiência fotocatalítica, diferentemente das amostras sintetizadas a 5 °C que, com a elevação da temperatura, apresentaram uma redução de eficiência.

Para avaliar a influência da temperatura de tratamento térmico nas amostras de MtTiO_2 e quais parâmetros acarretaram no acréscimo da eficiência fotocatalítica, as amostras foram submetidas a difração de raios-X para analisar as características estruturais do material. Os difratogramas obtidos estão apresentados na Figura 51.

Figura 51 - Difratogramas de raios-X das amostras de TiO_2 submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico



Fonte: Próprio autor

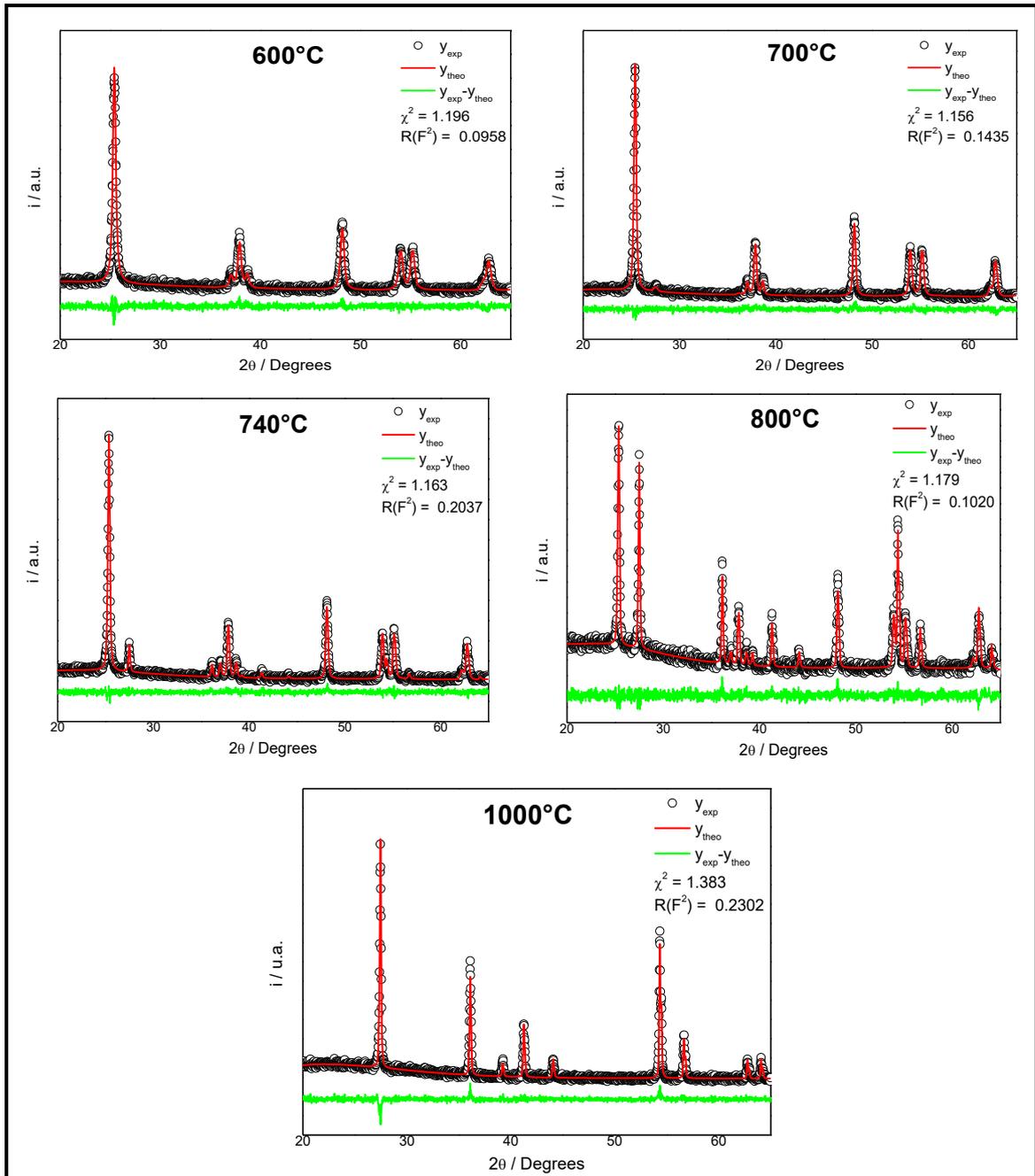
Os picos referentes aos polimorfos anatase e rutilo foram obtidos das referências ICDD 00-021-1272 e ICDD 01-076-0317, respectivamente. Por meio dos difratogramas foi possível observar que a amostra tratada a 600 °C apresenta picos característicos apenas da fase anatase, mas com o acréscimo da temperatura de

tratamento térmico, as amostras submetidas a 700 °C e 740 °C permaneceram com a fase anatase predominante, mas com um pequeno percentual de fase rutilo.

À medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico da amostra, ocorreu um aumento significativo do pico característico da fase rutilo, localizado em $2\theta = 27,3^\circ$, evidenciando que a 800 °C a presença de fase rutilo foi próximo a 50% e a 1000 °C, 100%.

Os dados obtidos por meio da difração de raios-X das amostras tratadas a diferentes temperaturas foram submetidos ao refinamento Rietveld e estão expostos na Figura 52.

Figura 52 - Refinamento Rietveld para as amostras de TiO₂ tratadas em diferentes temperaturas: 600, 700, 740, 800 e 1000 °C



Fonte: Próprio autor.

A partir do refinamento Rietveld, foi estimado o tamanho médio do cristalito e o percentual de fase para cada amostra submetidas às temperaturas distintas de tratamento térmico. Os valores estimados estão expostos na Tabela 16.

Tabela 16 - Percentual de fase e tamanho do cristalito em função da temperatura de tratamento térmico

Temperatura de tratamento térmico (°C)	Percentual de fase (%)		Tamanho do cristalito (nm)	
	Anatase	Rutilo	Anatase	Rutilo
600	100,00	-	34,69	-
700	94,11	5,88	66,57	33,27
740	87,98	12,01	96,26	129,24
800	49,64	50,35	198,42	210,14
1000	-	100,00	-	354,28

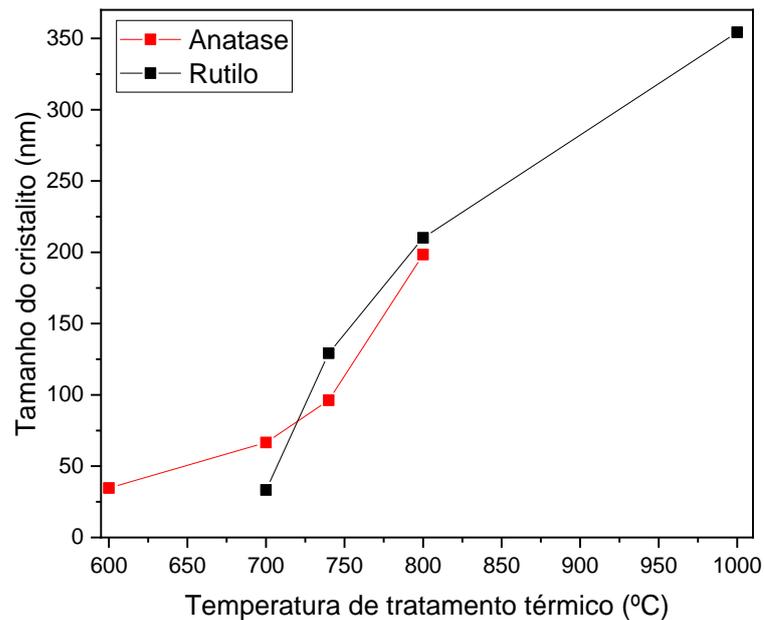
Fonte: Próprio autor.

Como apresentado na Tabela 16 e observado nos difratogramas de raios-X, com o acréscimo na temperatura de tratamento térmico, ocorreu um aumento no percentual de fase rutilo nas amostras, possibilitando obter uma mistura de fase desejada por meio da variação na temperatura de tratamento térmico.

Portanto, a amostra tratada a 600 °C permaneceu apenas com a presença da fase anatase e, à medida que a temperatura foi elevada, se obteve fases mistas anatase/rutilo, até que a 1000 °C apresenta 100% de rutilo.

A Tabela 16 mostra também o tamanho médio do cristalito para as diferentes amostras obtidos no refinamento Rietveld. É possível observar um aumento no tamanho do cristalito com a elevação da temperatura de tratamento térmico, como apresentado no gráfico do tamanho do cristalito em função da temperatura de tratamento térmico, exposto na Figura 53. Tal fato ocorreu devido ao processo de nucleação, acarretando a formação de cristalitos maiores¹¹².

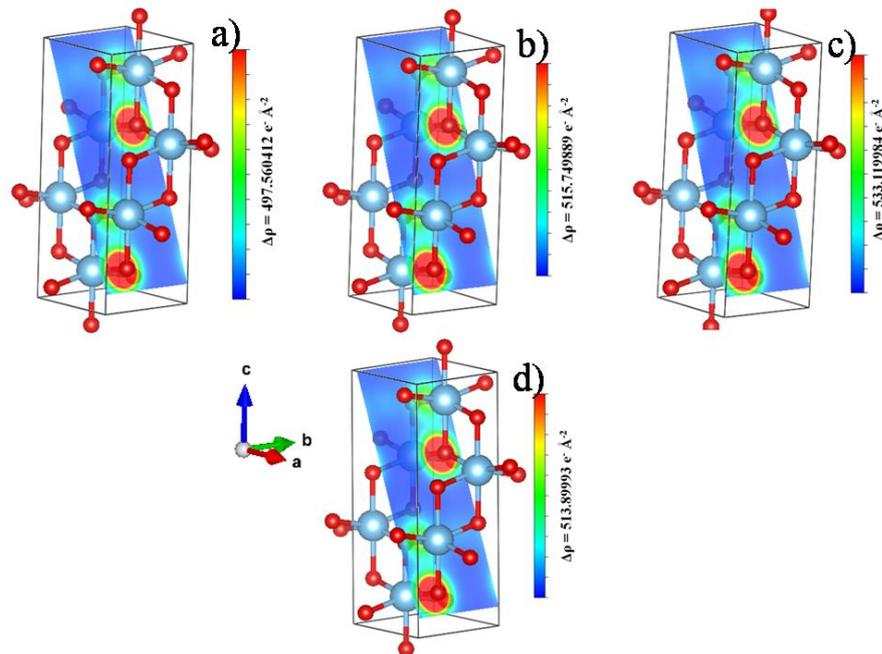
Figura 53 - Tamanho médio do cristalito em função da temperatura de tratamento térmico



Fonte: Próprio autor.

Como relatado, os resultados obtidos com a degradação da RhB mostraram que a amostra com maior atividade fotocatalítica foi a tratada a 740 °C, e de acordo com os dados da Tabela 16, a essa temperatura há uma mistura fase anatase/rutilo, evidenciando que com aproximadamente 12% de rutilo, a amostra apresentou uma maior eficiência fotocatalítica, em comparação com a amostra contendo anatase pura, tratada a 600 °C. Para investigar a possibilidade da formação da heterojunção anatase/rutilo, que provavelmente contribuiu para a maior atividade fotocatalítica na amostra com mistura de fase, foi realizado a análise da densidade eletrônica das amostras de MtTiO_2 tratadas termicamente à diferentes temperaturas. Com as análises de refinamento Rietveld, foi possível obter informações referentes a estrutura eletrônica. Foi obtido a densidade eletrônica de Fourier e os mapas de densidade eletrônica estão apresentados na Figura 54.

Figura 54 - Mapas de densidade eletrônica de Fourier das amostras tratadas a diferentes temperaturas a) 600 °C, b) 700 °C, c) 740 °C e d) 800 °C.



Fonte: Próprio autor.

Por meio da Figura 54 foi possível observar que, com o aumento da temperatura de tratamento, ocorre um acréscimo na densidade eletrônica. A amostra submetida a 600 °C apresenta uma densidade de 497,56 e \AA^{-2} , já as amostras tratadas a 700 °C e 740 °C, 515,75 e \AA^{-2} e 533,10 e \AA^{-2} , respectivamente.

Como descrito anteriormente, a 600 °C a amostra possui apenas anatase, mas com a elevação da temperatura de tratamento térmico até 740 °C, observou-se uma mistura de fase anatase/rutilo com um pequeno percentual de rutilo. Já as amostras submetidas a 800 °C ocorreu um aumento no percentual de rutilo e uma redução na densidade eletrônica para 513,90 e \AA^{-2} .

Por meio dos resultados obtidos, foi possível observar que a amostra submetida ao tratamento de 740 °C e com aproximadamente 12% de rutilo, apresentou maior densidade eletrônica em comparação com as demais, assim como maior atividade fotocatalítica. Provavelmente, a maior densidade eletrônica está relacionada com a formação da heterojunção das fases anatase/rutilo, conseqüentemente, apresentando uma maior atividade fotocatalítica. Tal melhora na eficiência fotocatalítica pode ser devido ao fato de que o processo de síntese dos microtubos de TiO₂ proporcionou uma interface anatase/rutilo que possibilitou o movimento de portadores de cargas entre os dois polimorfos.

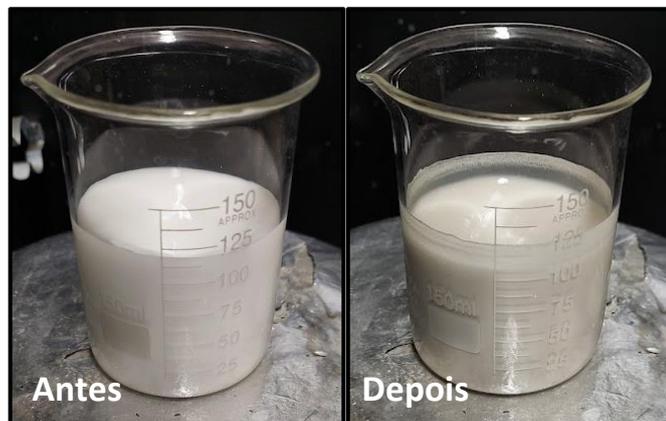
Dessa maneira, os elétrons fotoexcitados na fase rutilo podem migrar para a anatase, uma vez que a anatase apresenta maior afinidade eletrônica. O movimento dos portadores de cargas entres os polimorfos acarreta na redução da taxa de recombinação do par elétron-buraco, possuindo assim um maior tempo de vida, aumentando a possibilidade de iniciar uma reação com as moléculas adsorvidas na superfície do material (Figura 10).

Com percentuais superiores de rutilo, há um decréscimo na eficiência fotocatalítica. O aumento da quantidade de rutilo reduz a área exposta de anatase, prejudicando a atividade fotocatalítica, uma vez que a fase anatase apresenta maior eficiência em comparação com a rutilo.

5.3 - Incorporação de nanopartículas de Ag ao TiO₂

As amostras de TiO₂, sintetizadas e tratadas termicamente a 600 °C, foram submetidas ao processo de fotorredução para a incorporação de Ag na superfície do TiO₂. Como descrito no tópico “4.3 – Incorporação de nanopartículas de Ag ao TiO₂”, foi realizada a incorporação com diferentes concentrações de AgNO₃ e, durante o processo de fotorredução por irradiação de luz UV, a coloração branca do TiO₂ se altera com o tempo de exposição à radiação UV, atingindo a coloração cinza claro após alguns minutos (Figura 55). Como relatado por Jizhen Ma *et. al* (2011), a mudança na coloração indica a redução dos íons Ag⁺ para a formação de nanopartículas de Ag metálico na superfície do TiO₂⁸⁶.

Figura 55 – Mudança na coloração da solução com TiO₂ durante o processo de fotorredução da Ag

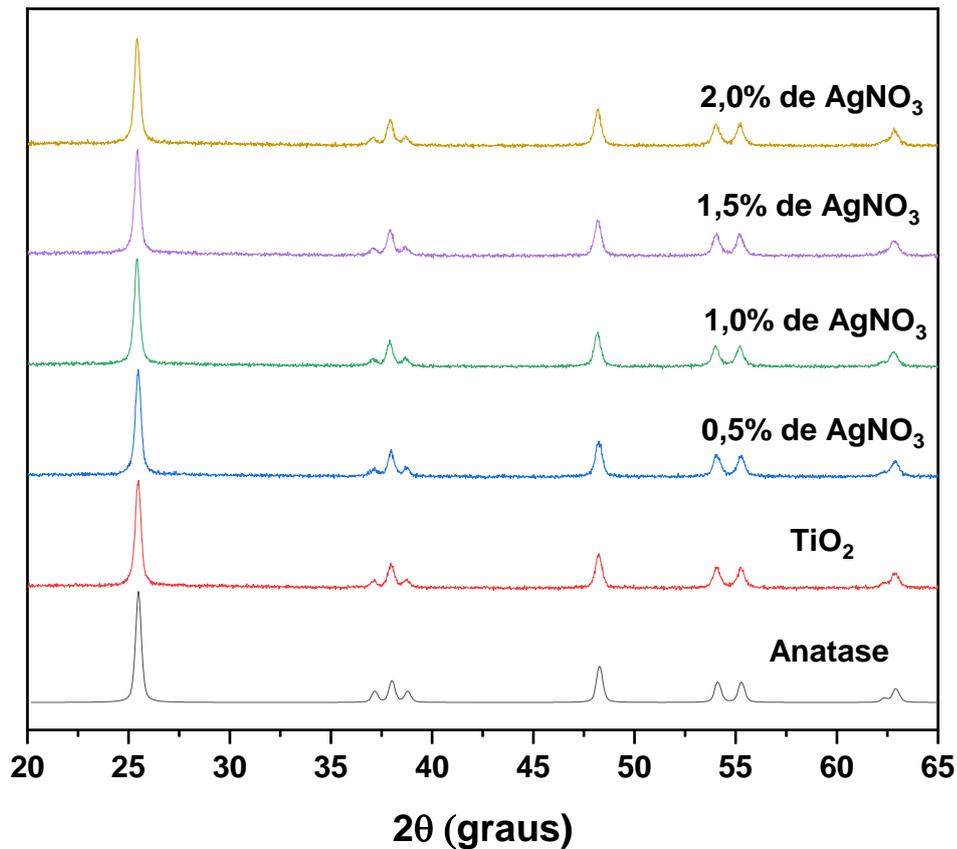


Fonte: Próprio autor

Após o processo de fotorredução, as amostras foram lavadas, centrifugadas e secas em estufa a 60 °C. Logo após, as amostras foram tratadas termicamente a uma temperatura de 450 °C por 2 horas e, posteriormente caracterizadas.

Os resultados obtidos utilizando a técnica de difração de raios-X são mostradas na Figura 56.

Figura 56 - Difratomogramas de raios-X referente a amostra de TiO_2 puro e com diferentes concentrações de AgNO_3



Fonte: Próprio autor

Os difratogramas de raios-X de todas as amostras mostram apenas picos referentes à fase cristalográfica anatase do TiO_2 em comparação com a carta de referência ICDD 00-021-1272, não sendo evidente os picos referentes a Ag metálica ou mesmo do carbonato de prata. A ausência dos picos se deu devido, provavelmente, à baixa concentração de incorporação de Ag na superfície dos microtubos de TiO_2 ou a uma elevada dispersão das nanopartículas de prata, como apresentado por Durango-Giraldo *et al.* (2019)⁹⁶. Os difratogramas mostraram que a adição de Ag não alterou a fase cristalográfica do TiO_2 , mesmo com a variação na concentração de Ag, todas as amostras permaneceram na fase anatase.

Para avaliar a cristalinidade dos microtubos de TiO_2 , foi utilizada a equação de Scherrer (Eq. 16). Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 - Tamanho médio do cristalito obtido pela Eq. de Scherrer para as amostras de TiO_2 com diferentes concentrações de AgNO_3

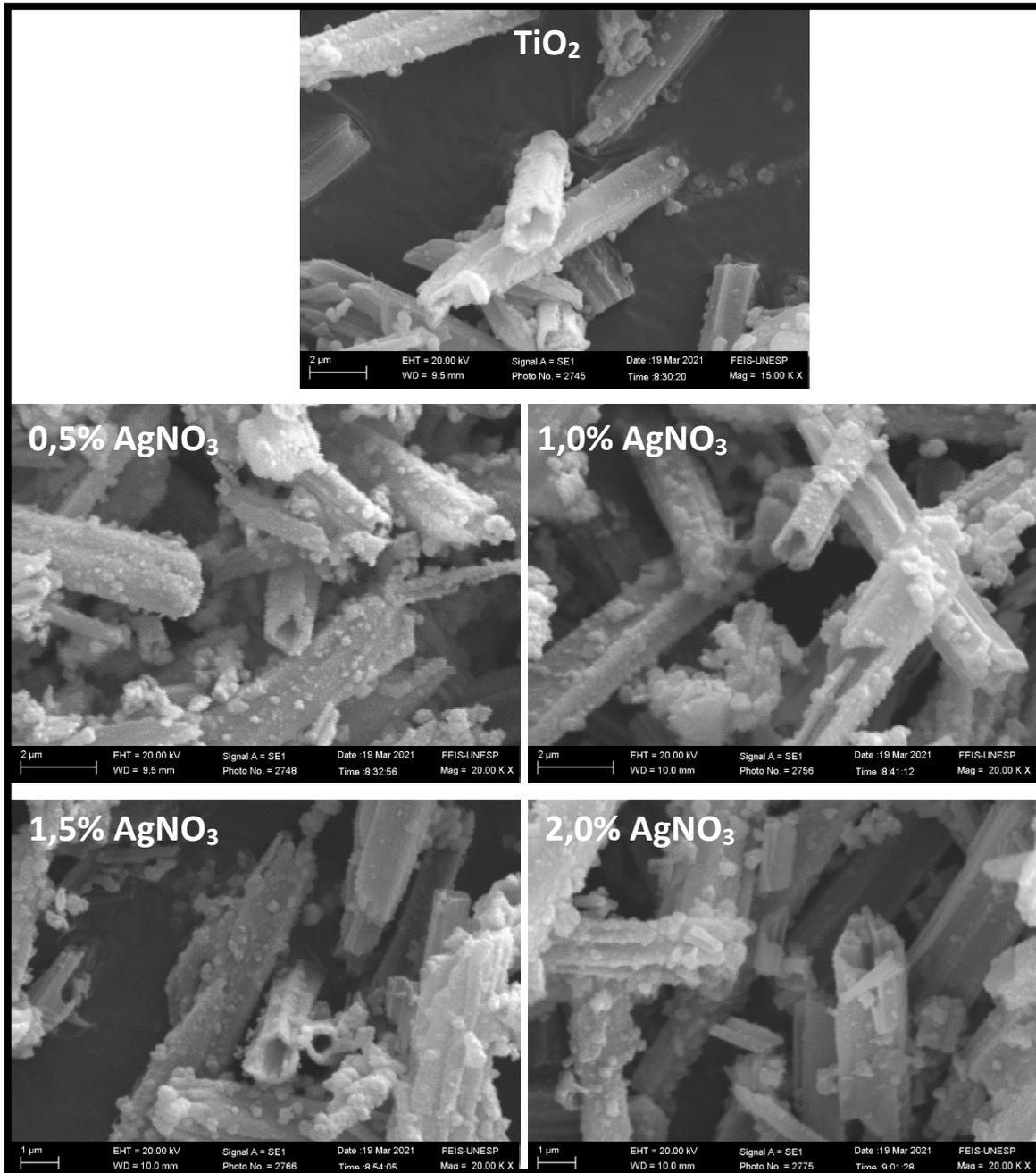
Concentração de AgNO_3 (%)	Tamanho médio dos cristalitos (nm)
0,0	23,33
0,5	24,43
1,0	24,98
1,5	24,50
2,0	23,62

Fonte: Próprio autor.

Os resultados apresentados na Tabela 17 mostram que a variação da concentração de Ag não alterou significativamente o tamanho médio do cristalito do TiO_2 , permanecendo próximo a 24 nm⁸⁵.

Visando avaliar a morfologia dos microtubos após o processo da fotorredução, as amostras foram analisadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As imagens obtidas para a amostra pura de TiO_2 e as submetidas ao processo de incorporação com diferentes concentrações de AgNO_3 são mostradas na Figura 57.

Figura 57 - Imagens de MEV da amostra de TiO_2 puro e com diferentes concentrações de AgNO_3 , após o processo de fotorredução

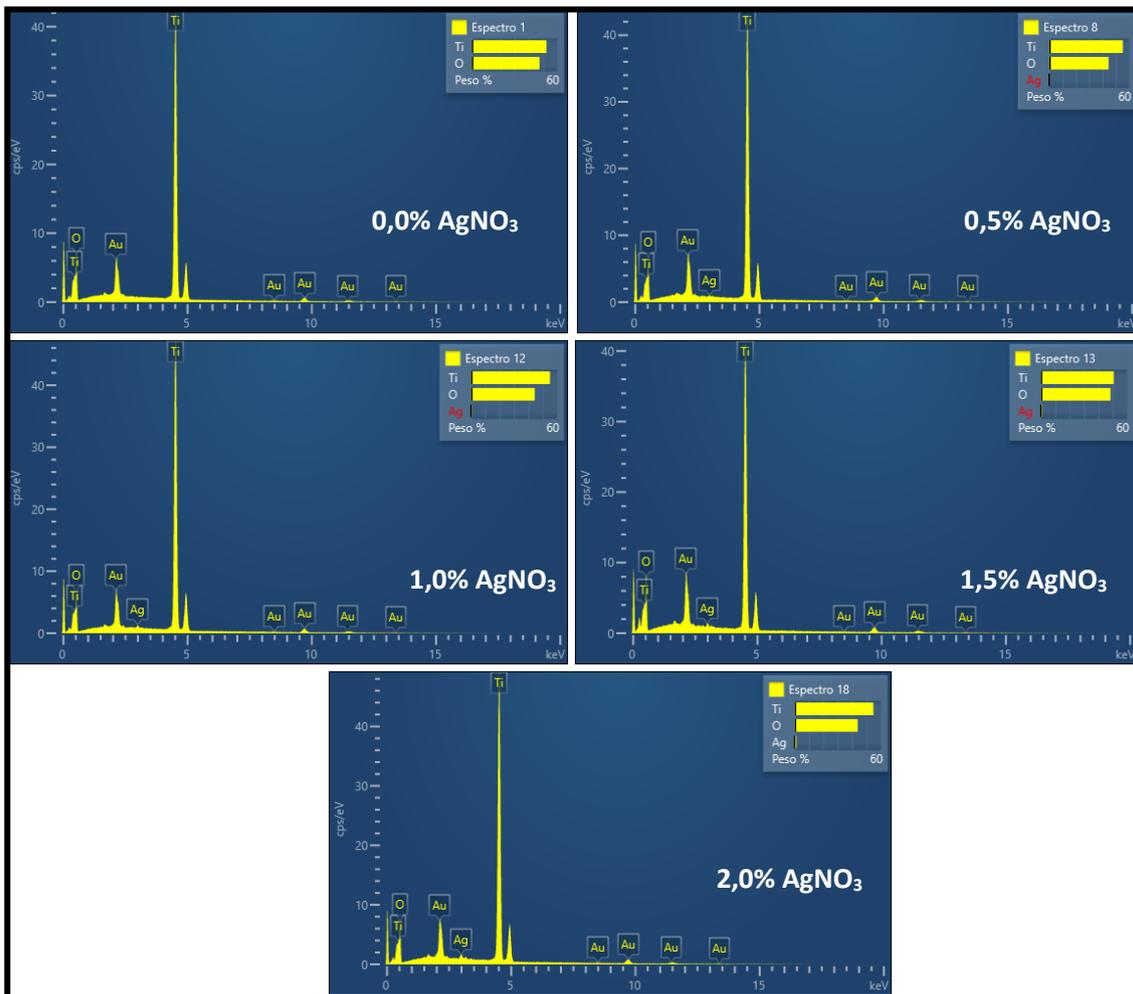


Fonte: Próprio autor.

A Figura 57 mostra que, após o processo de incorporação das nanopartículas de Ag, os microtubos permaneceram com a sua morfologia original, estrutura tubular. O mesmo resultado foi relatado por Viet et. al (2018), em que a incorporação de Ag por meio da fotorredução não alterou a morfologia dos nanotubos de TiO_2 obtidos originalmente⁸¹.

Visando avaliar a composição química, as amostras de TiO_2 utilizadas no processo de fotorredução com diferentes concentrações de AgNO_3 , foram analisadas por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) com o intuito de quantificar os elementos químicos presentes em cada amostra. Os espectros de EDX obtidos estão expostos na Figura 58 e confirmam a incorporação de Ag ao TiO_2 por meio do processo de fotorredução^{96,113}.

Figura 58 – EDX das amostras de TiO_2 com diferentes concentrações de AgNO_3 obtidas após fotorredução



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 58 identificamos a presença de picos característicos do titânio e oxigênio, correspondentes ao TiO_2 e um pequeno percentual de Ag resultante do processo de fotorredução da solução $\text{TiO}_2/\text{AgNO}_3$. Para melhor visualização, os resultados mostrados na Figura 58 estão expostos na Tabela 18. Os picos referentes ao ouro (Au) presente nos espectros é devido a metalização das

amostras para a realização das imagens de MEV. Os resultados mostram que uma maior quantidade de Ag é obtida com o aumento da concentração de AgNO_3 .

Tabela 18 – Percentual de AgNO_3 utilizado e a Ag obtida no processo de fotorredução em relação a massa de TiO_2 de acordo com o EDX

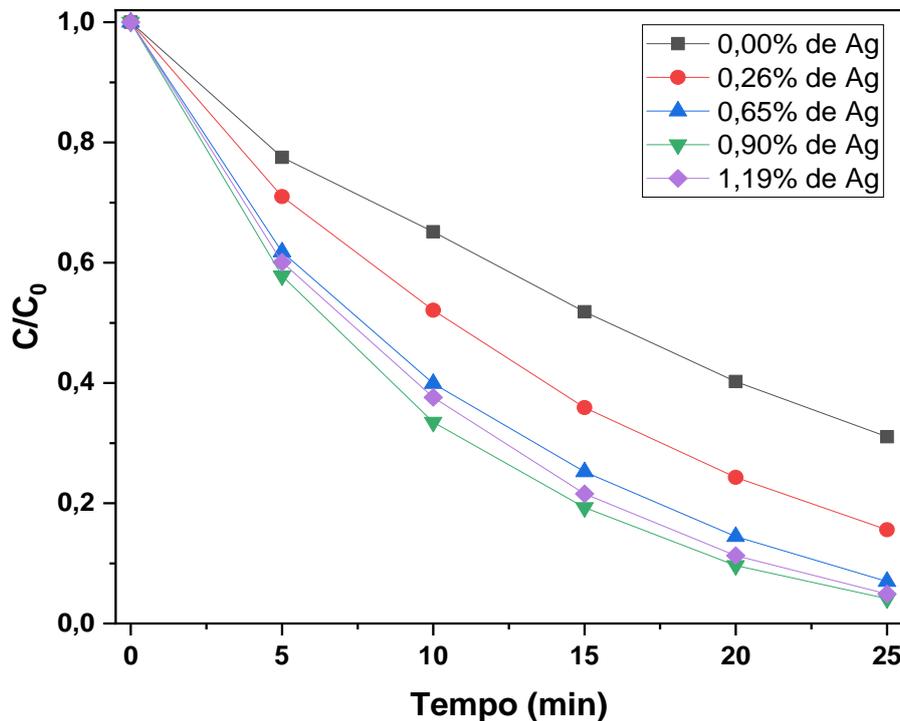
Concentração de AgNO_3 (%)	Concentração de Ag (%)
0,0	0,00
0,5	0,26
1,0	0,65
1,5	0,90
2,0	1,19

Fonte: Próprio autor.

A atividade fotocatalítica das amostras com incorporação de diferentes concentrações de Ag foi avaliada por meio da degradação do corante RhB como descrito na seção “4.4.3 – *Ensaio fotocatalítico*”.

A Figura 59 apresenta o gráfico da cinética de degradação da RhB em função do tempo de exposição à luz UV, para as amostras de TiO_2 -Ag obtidas com diferentes concentrações de Ag.

Figura 59 - Degradação fotocatalítica da RhB em função do tempo para as amostras de TiO₂ com diferentes concentrações de Ag

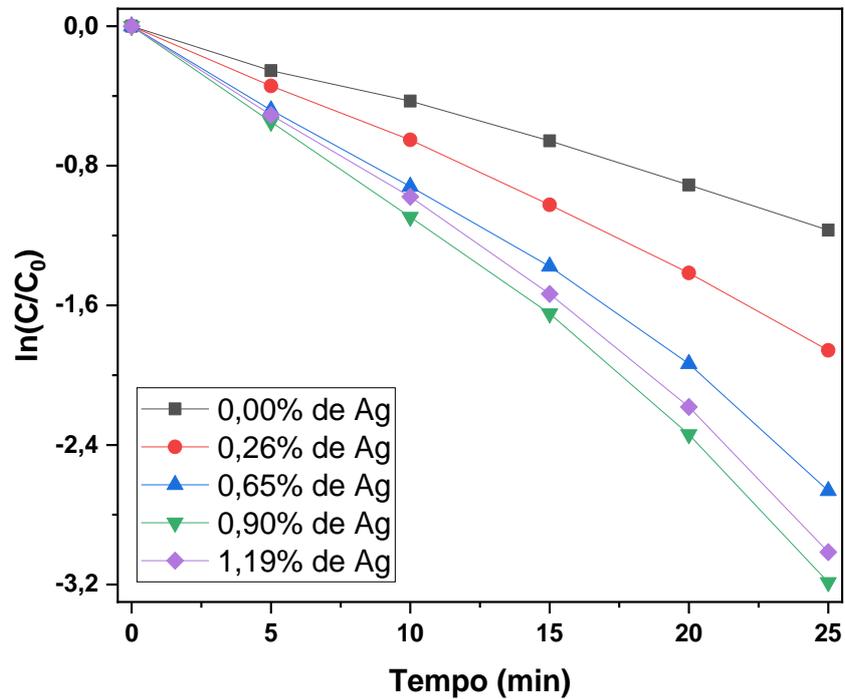


Fonte: Próprio autor.

Por intermédio dos ensaios fotocatalíticos foi possível notar que a amostra contendo TiO₂ puro degradou aproximadamente 70% da RhB no intervalo de 25 minutos sob irradiação de luz UV. Já com a incorporação de Ag ocorreu um acréscimo na eficiência fotocatalítica, a amostra com 0,26% de Ag apresentou uma degradação de, aproximadamente, 85% no mesmo intervalo de tempo dos resultados obtidos com a amostra contendo TiO₂ puro. Com o aumento da concentração de Ag para 0,65% e 0,90%, a degradação do contaminante foi de 93% e 96%, respectivamente. No entanto, com o aumento da quantidade de Ag para 1,19%, ocorreu uma redução da atividade fotocatalítica em comparação com a amostra de 0,9%, degradando 95% do corante no mesmo intervalo de tempo.

Para uma melhor visualização da atividade fotocatalítica das amostras e determinação da constante de degradação (k), a Figura 60 mostra o gráfico de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo de exposição à radiação UV.

Figura 60 - Degradação da RhB em função do tempo de exposição a luz UV para amostras de TiO₂ com diferentes concentrações de Ag



Fonte: Próprio autor.

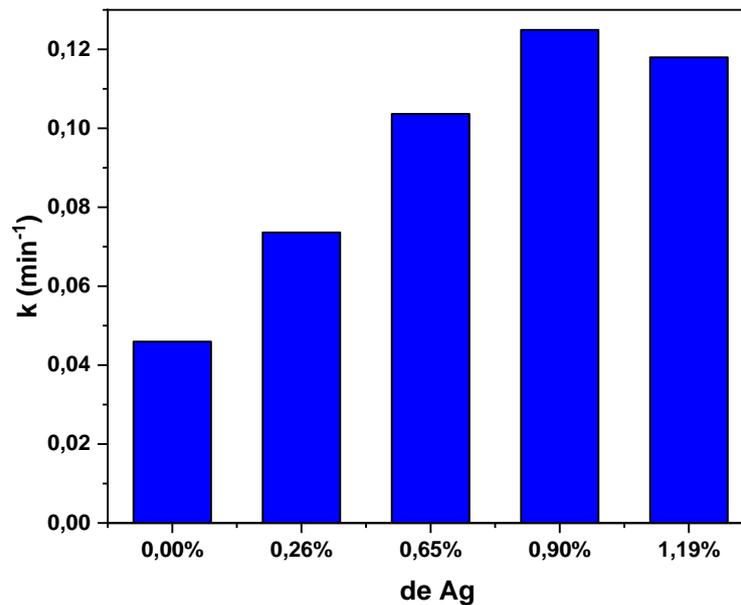
Os valores para a constante de degradação das amostras de TiO₂-Ag com diferentes concentrações de Ag obtidos por meio da Figura 60 estão apresentados na Tabela 19. Para uma melhor visualização, foi plotado um gráfico em forma de colunas (Figura 61), em que está apresentado as constantes obtidas para as diferentes amostras.

Tabela 19 - Constantes de degradação da RhB para as amostras submetidas a diferentes concentrações de Ag

Percentual de Ag (%)	k (min ⁻¹)	R ²
0,00	0,04596	0,9967
0,26	0,07359	0,9962
0,65	0,10362	0,9906
0,90	0,12494	0,9913
1,19	0,11797	0,9883

Fonte: Próprio autor.

Figura 61 - Constantes de degradação (k) da RhB para as amostras de TiO₂ com diferentes percentuais de Ag



Fonte: Próprio autor.

As constantes de degradação das amostras expostas na Figura 61, mostraram que o acréscimo de incorporação de Ag levou a um aumento significativo na atividade fotocatalítica em comparação com o TiO₂ puro, entretanto, existe um limite de incorporação. Como pode ser observado, a maior eficiência foi atingida com a incorporação de 0,9% de Ag e reduz com a adição de 1,19% de Ag.

O aumento na eficiência fotocatalítica foi devido a interface criada entre o TiO₂ e a Ag, que proporcionou a transferência dos elétrons foto gerados no semicondutor para o material metálico, deste modo, reduzindo a taxa de recombinação do par elétron-buraco no TiO₂ (Figura 11). Com a migração dos elétrons do TiO₂ para a Ag, os portadores de cargas foto induzidos permaneceram disponíveis por um período maior, favorecendo os processos oxidativos e redutivos, assim, proporcionando um acréscimo na atividade fotocatalítica^{81,113}.

Já a redução da atividade fotocatalítica em função do aumento da concentração de Ag na superfície do TiO₂, pode estar relacionada a redução da área superficial com o acréscimo de Ag, assim existindo uma competição entre o armadilhamento de elétrons, reduzindo a taxa de recombinação do par elétron-buraco, e a redução na área superficial de incidência de luz UV sobre os microtubos, crucial para o processo fotocatalítico⁸².

As influências da concentração de Ag no TiO₂ também foram observadas em outros experimentos por diferentes autores. Jizhen Ma *et. al* (2011) realizaram a incorporação de Ag ao TiO₂ para a inativação de bactérias por meio da atividade fotocatalítica e seus resultados também mostram, um valor limite no aumento da atividade biocida com o aumento da concentração de Ag⁸⁶.

6 – APLICAÇÕES

Como já discutido, o TiO_2 é um material que possui uma vasta gama de aplicações, dentre elas, a fotocatalítica tem grande destaque, uma vez que possibilita a degradação de contaminantes orgânicos e a eliminação de bactérias.

Na aplicação como redutor de contaminantes em águas, o grande problema da utilização de qualquer fotocatalisador em pó é a sua recuperação e possível reutilização. Visando resolver estes problemas, neste trabalho, foi desenvolvido um filtro fotocatalítico. O filtro, composto por fibras poliméricas com tramas de aproximadamente $5 \mu\text{m}^{14}$, foi utilizado como “suporte” para o TiO_2 . A presença do filtro permitiu a retenção dos microtubos de TiO_2 , e, portanto, a sua utilização em um sistema de fluxo contínuo sem perdas significativas de eficiência.

Inicialmente, foi incorporado no filtro nanopartículas de TiO_2 comercial Degussa P25 para a avaliação de alguns parâmetros, como a massa adequada de fotocatalisador para a aplicação no sistema de filtração fotocatalítico e, em seguida, foi realizado o mesmo procedimento com os microtubos de TiO_2 (MtTiO_2) sintetizado como descrito no “4.2.2 – Síntese a temperatura de 35 °C”.

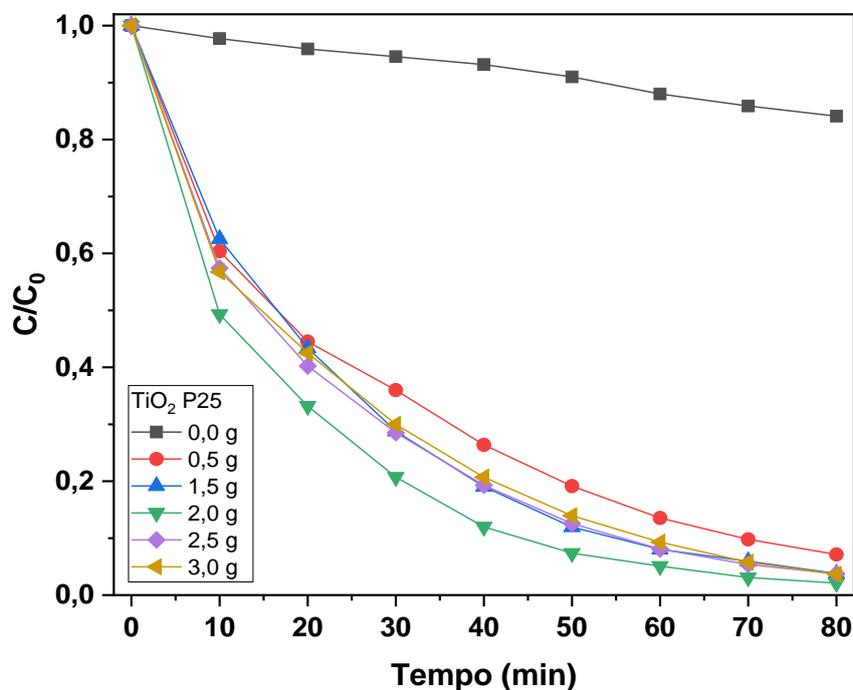
6.1 - Degradação do contaminante Rodamina-B

6.1.1 – Sistema de filtração com TiO_2 Degussa P25

Como descrito nos procedimentos, após o desenvolvimento do sistema de filtração, foi incorporado no refil de polipropileno o TiO_2 comercial Degussa P25. A incorporação ocorreu variando a concentração de P25 de 0,0 a 3,0 g no interior do filtro. Após as inserções, o sistema foi submetido a ensaios fotocatalíticos para avaliar a dependência da atividade fotocatalítica com as diferentes massas de P25 incorporadas. Para a realização dos ensaios, foi utilizado o corante RhB como contaminante, com um fluxo de 86 litros por hora da solução circulando no sistema, e a cada 10 minutos foram retiradas alíquotas para avaliação da concentração do contaminante.

A Figura 62 mostra o gráfico referente a cinética de degradação da RhB em função do tempo de filtragem fotocatalítica com as diferentes massas de P25.

Figura 62 – Degradação da RhB em função do tempo de filtração fotocatalítica nos filtros com diferentes concentrações de TiO₂ Degussa P25



Fonte: Próprio autor

Por meio da cinética de degradação foi possível avaliar que, o filtro sem a presença de TiO₂ P25 não apresentou uma degradação significativa da RhB, reduzindo-a em 16% no período de 80 minutos de filtragem e exposição a luz ultravioleta. Esta redução pode estar relacionada à degradação da RhB devido a presença da luz UV e/ou pela aderência na superfície das fibras do filtro fotocatalítico.

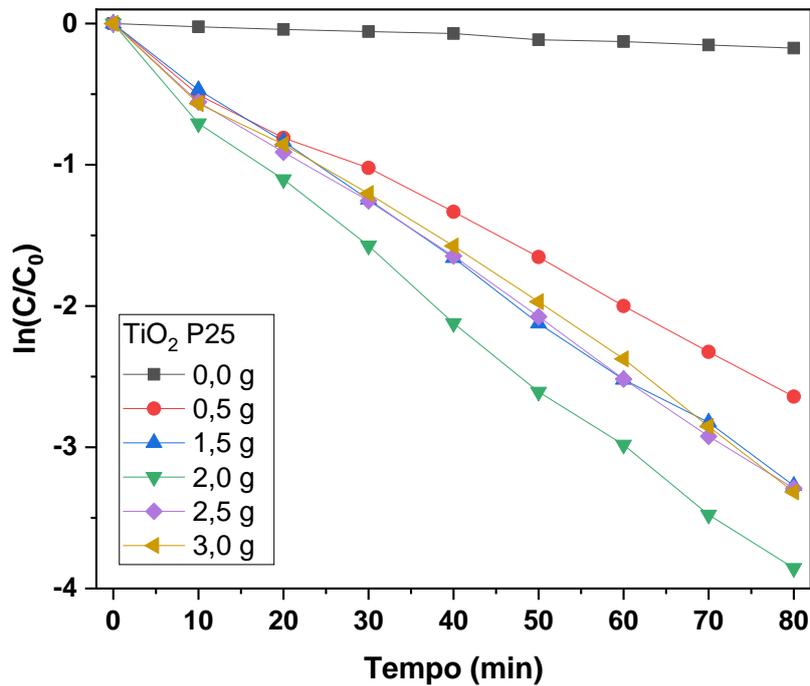
Já com a incorporação de 0,5 g do P25 foi possível observar um acréscimo na degradação do corante, sendo de 92% no mesmo período de tempo. Com o aumento da concentração de P25 no interior do filtro para 1,5; 2,5 e 3,0 g houve um acréscimo na eficiência fotocatalítica, ambas concentrações degradaram por volta de 96% do contaminante. Por outro lado, o filtro contendo 2,0 g apresentou maior eficiência em comparação com os demais, atingindo uma degradação de 98% em 80 minutos.

Desse modo, foi possível observar que com o aumento da incorporação do fotocatalisador, ocorreu um acréscimo na atividade fotocatalítica do filtro. Já com a incorporação de 2,5 g e 3,0 g de fotocatalisador P25 foi observado uma perda na

eficiência fotocatalítica. Este resultado mostrou que existe uma quantidade máxima de incorporação, o que torna inviável a preparação de filtros com altas concentrações de fotocatalisador.

Para melhor análise dos resultados apresentados na Figura 62, foi realizada a linearização da curva e plotado o gráfico de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo de filtragem (Figura 63).

Figura 63 - Degradação da RhB em função do tempo de filtração com diferentes concentrações de TiO_2 Degussa P25



Fonte: Próprio autor

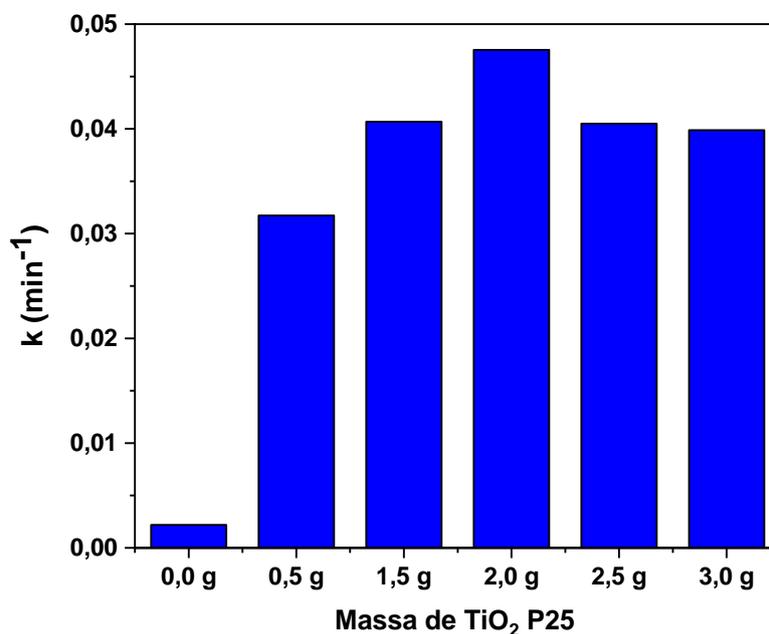
Por meio da linearização foi obtido o coeficiente de degradação dos filtros com diferentes massas de TiO_2 Degussa P25 que estão expostos na Tabela 20.

Tabela 20 - Coeficiente de degradação dos filtros com diferentes massas de TiO₂ Degussa P25

Massa de P25 (g)	k (min ⁻¹)	R ²
0,0	0,00218	0,988
0,5	0,03173	0,995
1,5	0,04068	0,998
2,0	0,04755	0,996
2,5	0,04050	0,998
3,0	0,03988	0,996

Fonte: Próprio autor

Com os dados apresentados na Tabela 20, foi produzido o gráfico do coeficiente de degradação (k) em função da massa de TiO₂ P25, exposto na Figura 64.

Figura 64 - Coeficiente de degradação em função da massa de TiO₂ P25 incorporada nos filtros

Fonte: Próprio autor

Os resultados obtidos demonstraram que o filtro sem a incorporação de TiO₂ não apresentou uma cinética de degradação significativa. Já com a adição do P25 foi evidente o acréscimo na degradação do contaminante, o que ressaltou a atividade fotocatalítica do TiO₂ P25. O maior coeficiente de degradação foi obtido

com adição de 2,0 g no interior do filtro, no entanto, como também foi observado para maiores concentrações de P25, há uma redução na degradação do contaminante. Tal decréscimo pode ser devido à grande concentração de fotocatalisador causar uma turbidez na solução presente no interior do filtro, de maneira que dificulte a propagação da luz UV no interior do sistema, prejudicando assim a absorção de radiação pelo TiO_2 , como apresentado por Kim *et al.* (2003)¹¹⁵.

Conforme descrito no tópico “4.5.2 – *Ensaio fotocatalítico com o indicador Rodamina-B*” os ensaios foram realizados em um sistema fechado, ou seja, a solução com RhB circulou pelo sistema, possibilitando sua degradação em aproximadamente 80 minutos. Durante os ensaios fotocatalíticos que utilizaram os filtros com incorporação de nanopartículas de fotocatalisador Degussa P25, foi observado a presença de uma coloração esbranquiçada na solução, como apresentado na Figura 65. A mudança de coloração ocorreu devido a presença de TiO_2 na solução. Este resultado mostra que os microporos do filtro utilizado não estavam retendo as nanopartículas de P25.

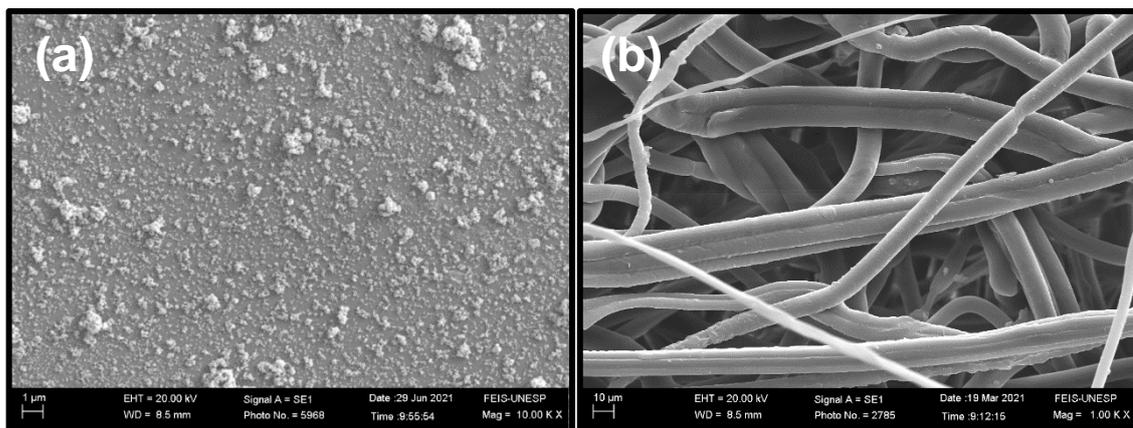
Figura 65 - Água submetida ao processo de filtração fotocatalítica com filtro incorporado com TiO_2 Degussa P25



Fonte: Próprio autor.

Para verificar a causa das nanopartículas de P25 passarem pelo filtro, foi realizado o MEV para análise da morfologia do TiO_2 Degussa P25 e do filtro de polipropileno utilizado no sistema de filtração. As imagens de MEV estão apresentadas na Figura 66.

Figura 66 - Imagem de MEV do (a)TiO₂ Degussa P25 e (b)Filtro de Polipropileno



Fonte: Próprio autor

Na Figura 66a, observou-se que o P25 apresentou aglomerados de baixa e alta granulometria, variando de nano a micrometros. Por outro lado, a Figura 66b, mostra que o filtro de polipropileno utilizado no sistema de filtração apresentou espaçamentos entre as fibras superiores a 10 μm . Portanto, devido a disparidade entre a ordem de grandeza das nanopartículas de TiO₂ P25 e os espaçamentos entre as fibras de polipropileno, existe uma grande probabilidade do fotocatalisador não ser retido no filtro e ser liberado na solução que passou pelo sistema de filtração.

Como descrito, com concentrações superiores a 2,0 g de P25, houve a redução na atividade fotocatalítica, fato esse que pode ter a contribuição das nanopartículas do fotocatalisador não serem retidas no interior do filtro. Com a saída das nanopartículas responsáveis pela atividade fotocatalítica, houve uma menor concentração de fotocatalisador, reduzindo a eficiência fotocatalítica.

Portanto, para a aplicação do TiO₂ no sistema de filtração, se torna necessário que o fotocatalisador possua dimensões maiores que as tramas do filtro e que mantenha a alta atividade fotocatalítica obtidas com os materiais de dimensões menores.

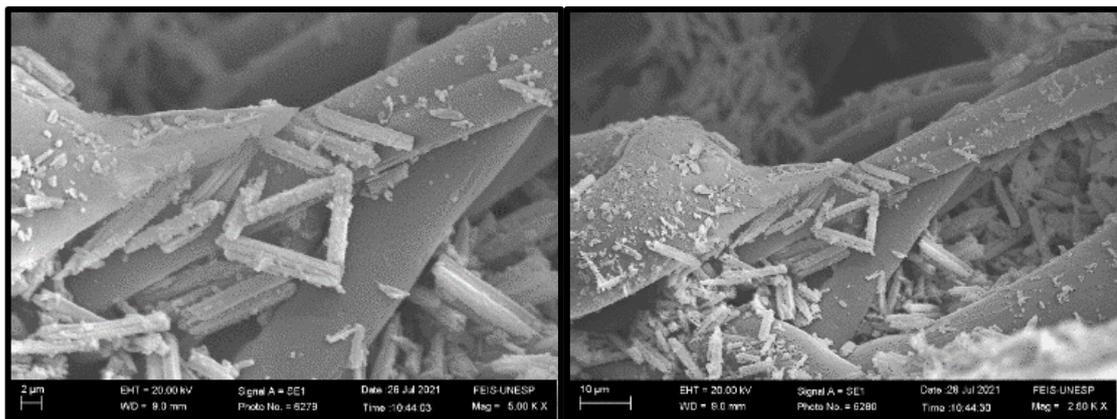
6.1.2 – Sistema de filtração com microtubos de TiO₂

Inicialmente, foi realizado a incorporação do P25 para estabelecimento de parâmetros iniciais, como o fluxo de 86 litros por hora da solução circulando no

sistema e o volume de solução utilizado e assim, verificar a aplicabilidade do fotocatalisador nos filtros de polipropileno desenvolvido. Após identificar a massa de P25 que apresenta maior atividade fotocatalítica, foi realizado o mesmo procedimento, mas utilizando os microtubos de TiO_2 (MtTiO_2) sintetizados de acordo com a rota apresentada no “4.2.2 – Síntese a temperatura de 35 °C”.

As imagens de MEV apresentadas na Figura 67 mostram uma morfologia tubular de diâmetro de 2 μm e comprimento de 12 μm , aproximadamente. Com as dimensões apresentadas pelos microtubos, há uma menor probabilidade de perdas durante o uso do filtro. Esta característica morfológica, quando comparada com o uso do Degussa P25, se torna mais viável, sendo, portanto, promissores para a aplicação no sistema de filtração fotocatalítico desenvolvido.

Figura 67 - Microtubos de TiO_2 aderidos no filtro de polipropileno

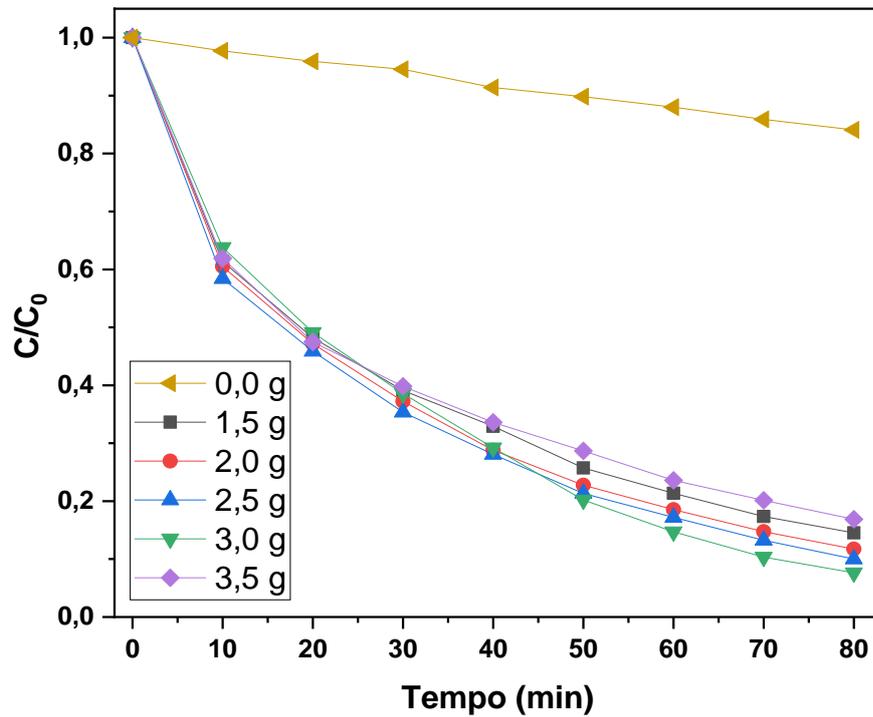


Fonte: Próprio autor

Para avaliar a efetiva aplicação fotocatalítica, os microtubos foram incorporados ao filtro de polipropileno e submetidos a ensaios fotocatalíticos por meio da degradação do corante RhB.

A solução contendo o contaminante circulou pelo sistema de filtração incorporado com diferentes massas de MtTiO_2 sob radiação UV, e em intervalos de 10 minutos foram retiradas alíquotas e submetidas a espectroscopia de UV-vis para verificação da absorbância do contaminante. Na Figura 68, é apresentado o gráfico da cinética de degradação da RhB em função do tempo de circulação no filtro com MtTiO_2 .

Figura 68 - Degradação fotocatalítica da RhB em função do tempo de filtração para os filtros com diferentes massas de MtTiO₂

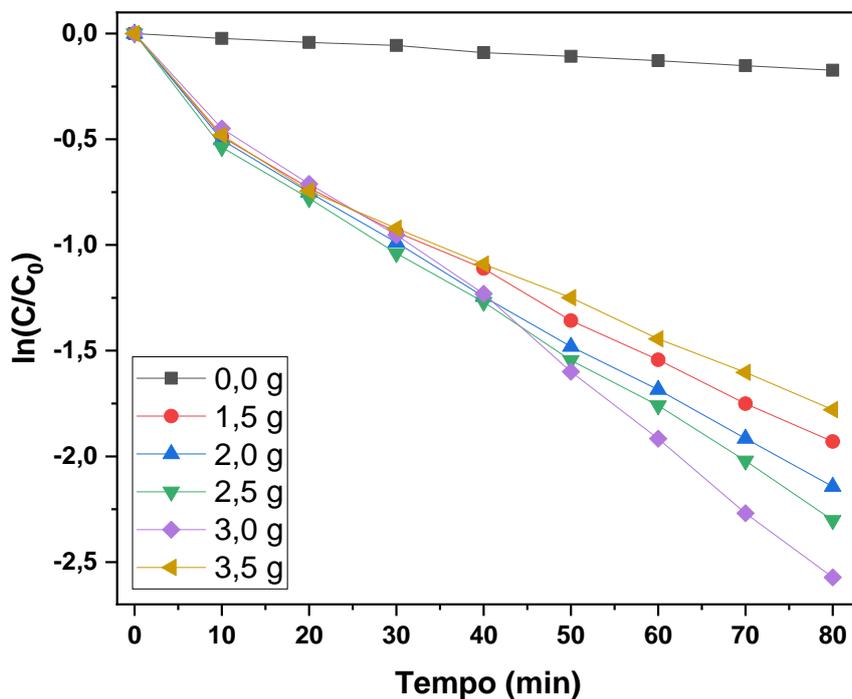


Fonte: Próprio autor

Com os resultados mostrados na Figura 68, é possível observar que a incorporação de MtTiO₂ apresentou um desempenho favorável na degradação do contaminante, uma vez que o filtro com a incorporação de 1,5 g de TiO₂ apresentou uma degradação de 86% em 80 minutos.

Com o aumento na quantidade de MtTiO₂ incorporada no interior do filtro para 2,0; 2,5 e 3,0 g, ocorreu um acréscimo na atividade fotocatalítica para 88, 90 e 92%, respectivamente. Já com a incorporação de 3,5 g de MtTiO₂, ocorreu a redução da eficiência fotocatalítica, degradando o contaminante em aproximadamente 83% no mesmo período.

Para melhor visualização da eficiência na degradação do contaminante em função das diferentes concentrações de MtTiO₂ incorporado no sistema de filtração e determinar o coeficiente de degradação (k), foi construído um gráfico $\ln(C/C_0)$ em função do tempo de circulação no filtro fotocatalítico, Figura 69.

Figura 69 - Degradação da RhB em função do tempo de filtração com diferentes massas de MtTiO₂

Fonte: Próprio autor

Os resultados obtidos para os filtros com diferentes quantidades de MtTiO₂ estão apresentados na Tabela 21 e, novamente mostraram uma cinética de pseudo-primeira ordem, uma vez que os valores para o coeficiente de degradação (R^2) se aproximam de 1.

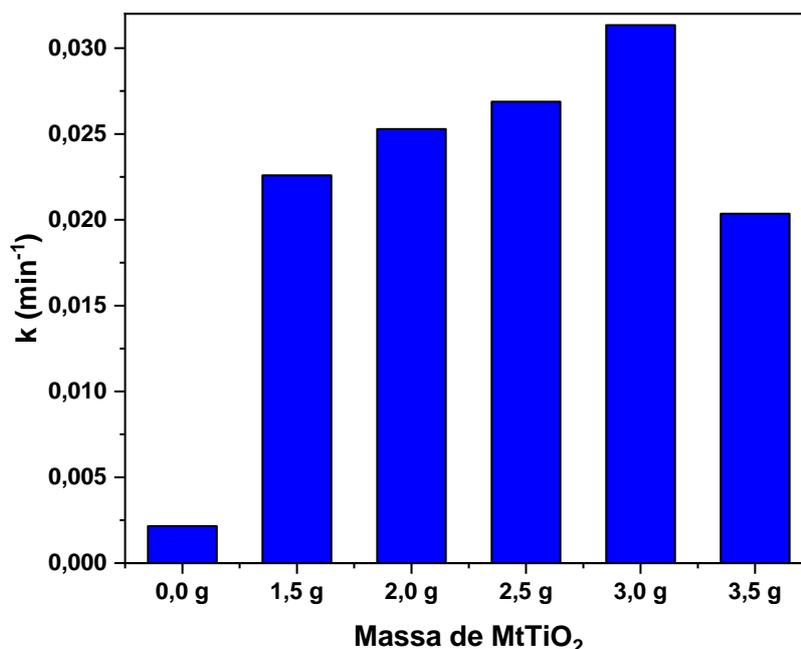
Tabela 21 - Coeficiente de degradação da RhB para os filtros com diferentes massas de microtubos de TiO₂

Massa de MtTiO ₂ (g)	k (min ⁻¹)	R ²
0,0	0,00215	0,99627
1,5	0,02259	0,97766
2,0	0,02528	0,98441
2,5	0,02688	0,98671
3,0	0,03134	0,99633
3,5	0,02035	0,96289

Fonte: Próprio autor

Com os dados obtidos por meio da Figura 69, foram determinadas as constantes de degradação (k) para cada sistema de filtração contendo diferentes quantidades de $MtTiO_2$, e estão expostos na Figura 70.

Figura 70 - Coeficiente de degradação em função da massa de microtubos de TiO_2 incorporado nos filtros

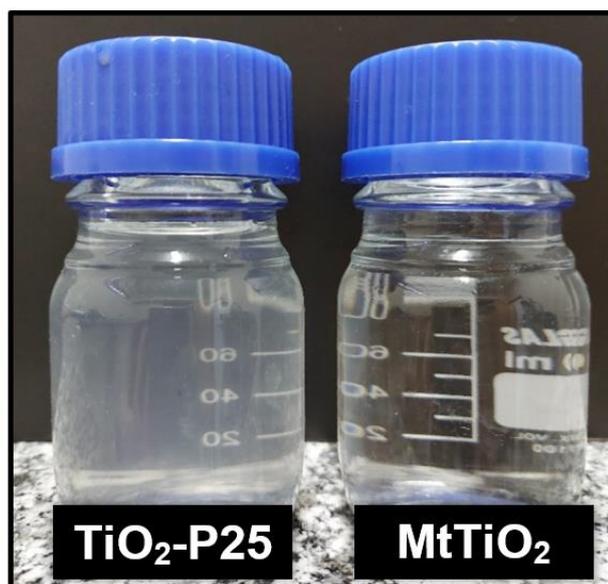


Fonte: Próprio autor

Como apresentado na Figura 70, com a incorporação de $MtTiO_2$ ocorreu um acréscimo significativo na degradação do corante RhB, tal acréscimo foi atribuído à atividade fotocatalítica desempenhada pelos microtubos de TiO_2 sintetizados. Com o aumento na massa de $MtTiO_2$ incorporado no filtro fotocatalítico houve o acréscimo na degradação do contaminante, uma vez que a maior quantidade de fotocatalisador deve proporcionar a maior geração de radicais. No entanto, os resultados mostraram, que a otimização do processo de degradação ocorreu para o filtro contendo 3,0 g de $MtTiO_2$ e em seguida houve uma redução significativa, com a incorporação de 3,5 g. O decréscimo na atividade fotocatalítica pode estar relacionado com o fato de que com o excesso de $MtTiO_2$, eles se sobrepõem no interior do filtro, de maneira que os microtubos excedentes fiquem sobre os demais, assim prejudicando a absorção da radiação UV dos $MtTiO_2$ situados mais internamente no filtro.

Na Figura 71 é exibido dois frascos com água que passaram pelos sistemas de filtração fotocatalítico. O primeiro é referente ao filtro com TiO_2 Degussa P25 como já apresentado na Figura 65, em que é possível notar a solução esbranquiçada, evidenciando a presença de nanopartículas do fotocatalisador na água. Já o frasco da direita é referente ao sistema de filtração com MtTiO_2 , não sendo evidente a presença do fotocatalisador na água.

Figura 71 - Água submetida ao processo de filtração fotocatalítica com filtros incorporados com TiO_2 Degussa P25 e microtubos de TiO_2



Fonte: Próprio autor.

6.2 – Ensaio bactericidas com *coliformes totais* e *E. coli*

Inicialmente, as análises da eficiência do sistema de filtração fotocatalítico foram realizadas por meio da degradação do corante RhB. Dessa maneira, foram efetuados testes para a otimização do sistema, tais como a definição da morfologia tubular do fotocatalisador para incorporação ao filtro e a concentração de MtTiO_2 . Em seguida, o sistema de filtração foi submetido a testes de eliminação de bactérias como os coliformes totais e *E. coli*. Os resultados obtidos para os testes bactericidas serão apresentados nos tópicos seguintes.

6.2.1 - Detecção de coliformes totais com COLtest

Como descrito no tópico “4.4.3.1 – Detecção de coliformes totais com *COLtest*”, para os primeiros testes com o filtro fotocatalítico foi utilizado o sistema de detecção *COLtest*, o qual possibilita identificar a presença ou ausência de bactérias como os coliformes totais pela mudança na coloração da água após o período de incubação. O primeiro teste foi realizado visando observar as condições de contorno que deveriam ser adotadas para o desenvolvimento dos ensaios com o filtro contendo $MtTiO_2$ e em seguida o $MtTiO_2-Ag$.

A água utilizada para os testes foi retirada de um poço semi-artesiano de uma propriedade rural na cidade de Ilha Solteira. Para análise, a amostra foi submetida ao teste de detecção de coliformes totais. Para isso, em um frasco esterilizado, foi colocado 100 ml da amostra A1 (água coletada do poço) e em seguida foi adicionado o flaconete do *COLtest*. A solução que adquiriu uma coloração púrpura com a adição do flaconete, foi colocada em uma estufa a uma temperatura de 36 °C durante 24 horas. Após o período de incubação, a amostra A1 foi analisada e o resultado está exposto na Figura 72.

Figura 72 - Amostra A1: água retirada do poço semi-artesiano após o período de incubação



Fonte: Próprio autor.

A Figura 72 mostra que a coloração inicial da solução foi alterada, passando de purpura para uma coloração amarelada, indicando a presença de coliformes totais.

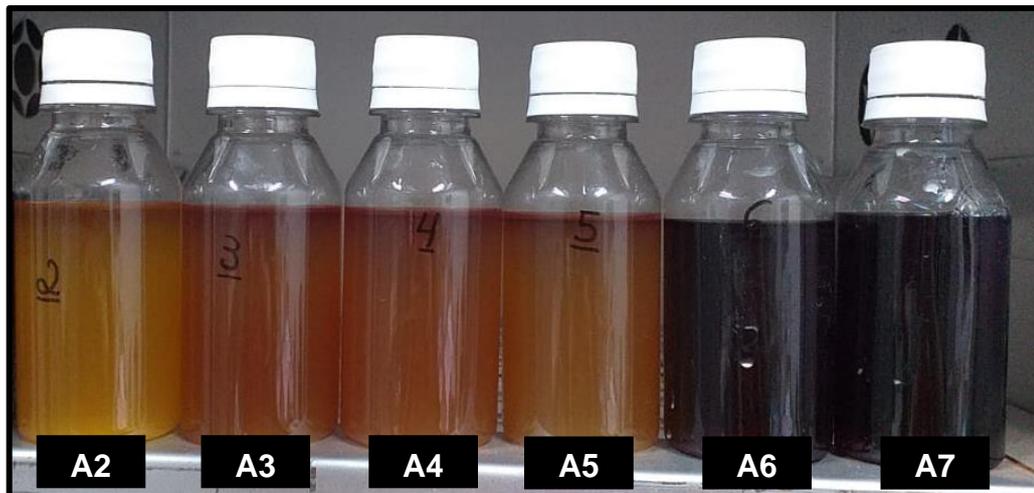
Com a confirmação da presença de coliformes totais na amostra coletada do poço, as amostras foram submetidas ao sistema de filtração fotocatalítico, e retirado alíquotas de 100 ml para o teste de detecção de coliformes totais em diferentes tempos de passagem e configurações do sistema de filtração. A descrição das amostras e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 22. As imagens das amostras após o período de incubação estão expostas na Figura 73.

Tabela 22 - Descrição da amostra de água coletada do poço (A1) e submetidas ao sistema de filtração com $MtTiO_2$ e $MtTiO_2-Ag$

Nome	Descrição da amostra			Coliformes totais
	Filtro utilizado	Luz UV acionada	Tempo de circulação	
A1	-	-	-	Presente
A2	Original	Não	30 min	Presente
A3	Original	Sim	30 min	Presente
A4	Original	Sim	60 min	Presente
A5	Incorporado com $MtTiO_2$	Sim	30 min	Presente
A6	Incorporado com $MtTiO_2$	Sim	60 min	Ausente
A7	Incorporado com $MtTiO_2-Ag$	Sim	30 min	Ausente

Fonte: Próprio autor

Figura 73 - Ensaio para detecção de coliformes totais nas amostras de água com meio de cultura COLItest com diferentes tempos de passagem no filtro fotocatalítico



Fonte: Próprio autor

Como apresentado na Figura 73, a amostra (A2), que permaneceu circulando por 30 minutos pelo filtro original sem a incorporação de $MtTiO_2$ e sem o acionamento da lâmpada UV, apresentou a presença de coliformes totais. Com a luz acionada, a amostra A3 circulou por mais 30 minutos pelo filtro original (sem $MtTiO_2$), e mesmo assim mostrou a presença de coliformes totais. O mesmo ocorreu com a amostra A4 que permaneceu 60 minutos no sistema de filtração (sem $MtTiO_2$) com a luz UV acionada.

Para a amostra A5, foi utilizado o sistema de filtração com a incorporação de $MtTiO_2$ e a solução permaneceu circulando por 30 minutos no sistema. Após esse período de circulação no sistema, a amostra ainda apresentou uma coloração amarela depois do período de incubação, indicando a presença de coliformes totais. Por outro lado, quando a água permaneceu circulando por mais 30 minutos no sistema (A6), totalizando 60 minutos, não ocorreu a mudança de coloração, permanecendo purpura mesmo após 24 horas de incubação, indicando a ausência de coliformes totais. O mesmo resultado foi observado para a amostra A7 que foi submetida a filtração por 30 minutos com o filtro contendo $MtTiO_2-Ag$.

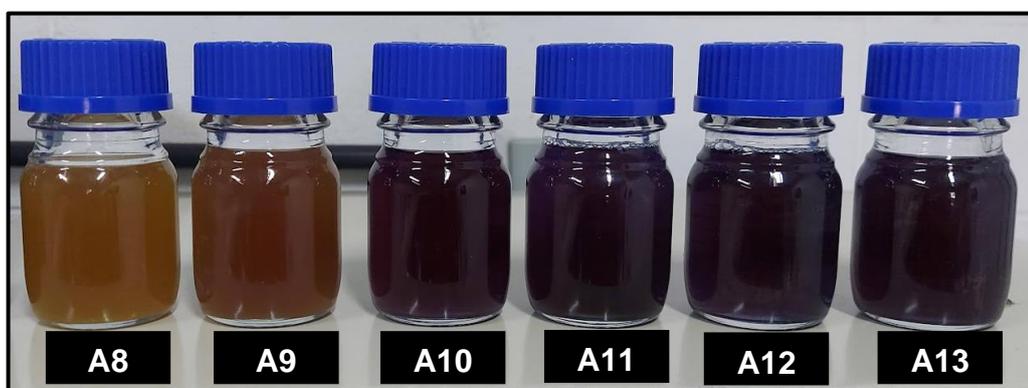
Os resultados mostraram que apenas o filtro sem a incorporação do fotocatalisador não apresentou eficiência como microbicida. Mesmo na presença de luz UV, foi verificado que não houve a descontaminação da amostra. Por outro lado, quando a água contaminada com coliformes totais circulou no sistema de filtração

fotocatalítico com $MtTiO_2$ por um período de 60 minutos, não houve a presença de coliformes totais.

Com os resultados apresentados na Tabela 22, nota-se que o sistema de filtração fotocatalítico desenvolvido se mostrou promissor para a eliminação de coliformes totais. Com o intuito de avaliar o tempo necessário de circulação da água contaminada no sistema de filtração para a eliminação dos coliformes totais, novos testes foram realizados com o filtro fotocatalítico com incorporação de $MtTiO_2$.

Para o início dos testes, novamente, foi realizada a análise da água coletada no poço que mostrou a presença de coliformes totais, como exposto na Figura 74, amostra A8. As demais amostras foram submetidas ao sistema fotocatalítico com incorporação de $MtTiO_2$. Após um período de 30 minutos de passagem da água, foi retirado uma alíquota de 100 ml e o processo se repetiu a cada 15 minutos. Após o processo de filtragem, todas as amostras foram submetidas a análises para avaliar a presença ou ausência de coliformes totais. A descrição das amostras e os resultados obtidos estão expostos na Tabela 23.

Figura 74 – Imagens após o período de incubação com meio de cultura *COLItest* da amostra de água coletada (A8) e amostras submetidas ao sistema de filtração com incorporação de $MtTiO_2$ (A9 – A13)



Fonte: Próprio autor

Tabela 23 - Descrição da amostra de água coletada (A8) e submetidas ao sistema de filtração com MtTiO₂

Nome	Descrição			Coliformes totais
	Filtro utilizado	Luz UV acionada	Tempo de circulação	
A8	-	-	-	Presente
A9	Incorporado com MtTiO ₂	Sim	30 min	Presente
A10	Incorporado com MtTiO ₂	Sim	45 min	Ausente
A11	Incorporado com MtTiO ₂	Sim	60 min	Ausente
A12	Incorporado com MtTiO ₂	Sim	75 min	Ausente
A13	Incorporado com MtTiO ₂	Sim	90 min	Ausente

Fonte: Próprio autor

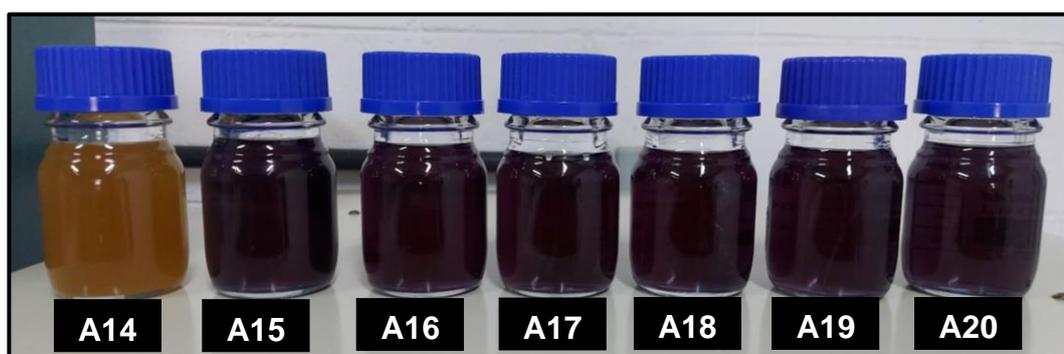
De acordo com os dados apresentados na Tabela 23 e nas imagens dos resultados mostrados na Figura 74, nota-se que, com 30 minutos de circulação da água contaminada com coliformes totais não é suficiente para a eliminação das bactérias. Entretanto, com o tempo de tratamento da água no filtro fotocatalítico com MtTiO₂ superiores a 45 minutos, não é detectado a presença dos coliformes totais, evidenciando a propriedade bactericida do sistema de filtração desenvolvido.

A eliminação dos coliformes totais ocorreu devido à atividade fotocatalítica dos microtubos de TiO₂ incorporados no filtro, portanto, quando irradiado pela luz UV presente no interior do filtro, o MtTiO₂ iniciou o processo fotocatalítico, assim os radicais formados (EROs) puderam interagir com as bactérias danificando as paredes celulares e causando a sua morte.

Após a realização dos testes com o filtro com MtTiO₂, novos testes foram feitos utilizando o filtro com a incorporação de MtTiO₂-Ag. Novamente, uma nova análise foi efetuada na amostra de água retirada do poço semi-artesiano antes da passagem pelo filtro fotocatalítico (amostra A14). A Figura 75 mostra os resultados obtidos com a amostra retirada do poço (A14) e as amostras que passaram pelo filtro fotocatalítico com incorporação de MtTiO₂-Ag. A amostra A14, como esperado, apresentou uma coloração amarela, indicando a presença de coliformes totais.

No entanto, as amostras (A15 – A20) que passaram pelo filtro mostraram ausência de coliformes totais. No processo de análise, as alíquotas de 100 ml foram retiradas em intervalos de 15 minutos de circulação, iniciando com a amostra A15 até a amostra A20 que permaneceu circulando no sistema durante 90 minutos. A Figura 75 apresenta as amostras após o período de incubação de 24 horas para a obtenção dos resultados da detecção de coliformes totais. Uma descrição das amostras submetidas ao sistema de filtração com $MtTiO_2-Ag$ também é mostrada na Tabela 24.

Figura 75 - Imagens após o período de incubação com meio de cultura *COLtest* da amostra de água coletada (A14) e as amostras de água submetidas ao sistema de filtração com a incorporação de $MtTiO_2-Ag$ (A15 – A20)



Fonte: Próprio autor

Tabela 24 - Descrição da amostra de água coletada (A14) e das amostras de água submetidas ao sistema de filtração fotocatalítico com incorporação de $MtTiO_2-Ag$

Nome	Descrição			Coliformes totais
	Filtro utilizado	Luz UV acionada	Tempo de circulação	
A14	-	-	-	Presente
A15	Incorporado com $MtTiO_2-Ag$	Sim	15 min	Ausente
A16	Incorporado com $MtTiO_2-Ag$	Sim	30 min	Ausente
A17	Incorporado com $MtTiO_2-Ag$	Sim	45 min	Ausente
A18	Incorporado com $MtTiO_2-Ag$	Sim	60 min	Ausente
A19	Incorporado com $MtTiO_2-Ag$	Sim	75 min	Ausente
A20	Incorporado com $MtTiO_2-Ag$	Sim	90 min	Ausente

Fonte: Próprio autor

Conforme descrito na Tabela 24, os testes realizados para todas as amostras que passaram pelo sistema de filtração fotocatalítico, indicaram a ausência para coliformes totais após 15 minutos, evidenciando a maior eficiência do filtro com incorporação de MtTiO₂-Ag em comparação com o sistema incorporado apenas com MtTiO₂.

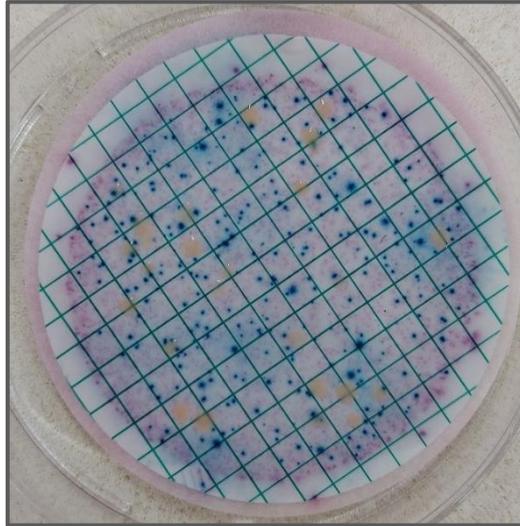
A atividade bactericida observada no sistema fotocatalítico desenvolvido se dá pela atividade fotocatalítica dos MtTiO₂-Ag. Os microtubos presentes no interior do filtro, quando irradiados com a luz UV iniciam a reação, excitando um elétron da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, gerando um par elétron-buraco. Os portadores de carga fotogerados podem reagir com as moléculas de água adsorvidas em sua superfície, originando os radicais com alto potencial oxidativo (EROs) capazes de danificarem as membranas celulares das bactérias, inibindo o seu desenvolvimento.

6.2.2 - Detecção de coliformes totais e *E. coli* com Chromocult

Com os ensaios realizados para a identificação da presença ou ausência de coliformes totais utilizando o processo qualitativo *COLtest*, observou-se a necessidade de quantificar as unidades formadoras de colônias (UFC) presentes nas amostras, assim identificando o número de colônias de coliformes totais e *E. coli*. A análise quantitativa, permite a obtenção de resultados que aponte a influência de cada componente do filtro na eliminação das bactérias.

Com este objetivo, em um primeiro momento, foi avaliado novamente o tempo de circulação da água no sistema de filtração fotocatalítico necessário para a eliminação dos coliformes totais e *E. coli*. Neste processo, foi utilizado o sistema de detecção *Chromocult*, que possibilita a quantificação das UFC dos microorganismos. Preliminarmente, para a realização dos ensaios, foi analisada a água retirada do poço sem nenhum tipo de tratamento. O resultado obtido, após o período de incubação para o crescimento das bactérias, é apresentado na Figura 76.

Figura 76 - Amostra de água retirada do poço sem nenhum tipo de tratamento ou diluição



Fonte: Próprio autor.

O resultado mostrou um grande número de pontos rosa, o que indica UFC de coliformes totais. Já os pontos azuis são referentes as colônias de *E. coli*. Como o resultado exibiu um grande número de colônias na amostra de água retirada do poço, não foi possível realizar a quantificação dos UFC, sendo classificadas como incontáveis. Para possibilitar a quantificação foi realizada a diluição da amostra, utilizando 10 ml de água retirada do poço e 90 ml de água estéril. Com a amostra diluída (B1) e após as 24 horas de incubação para o cultivo das colônias foi obtido o resultado, apresentado na Figura 77.

Figura 77 - Colônias após 24 horas de incubação para a amostra retirada do poço e diluída 1/10 (B1)

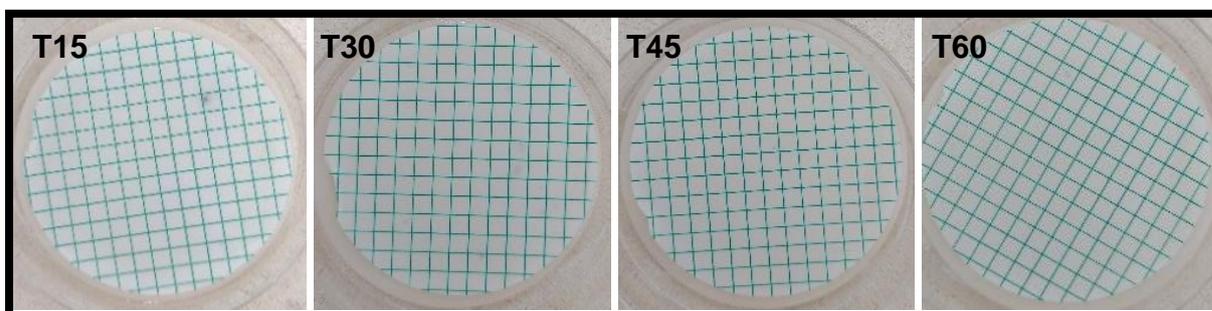


Fonte: Próprio autor.

Como apresentado na Figura 77, a diluição da amostra possibilitou a contagem das UFC, assim, a quantidade de colônias observadas deve ser multiplicada por 10 para a obtenção do valor estimado presente na água que será utilizada para as análises posteriores. Com esta metodologia experimental, a concentração inicial de coliformes totais na água retirada do poço foi de aproximadamente 2150 UFC/100 ml, já para a *E. coli* observou-se entorno de 1520 UFC/100 ml.

Para verificar a eficiência do processo de filtração com o filtro fotocatalítico composto com $MtTiO_2$, foram realizados testes com diferentes tempos de circulação da água contaminada sem diluição em um circuito fechado, com um fluxo de 107 litros por hora. As alíquotas de 100 ml foram retiradas em intervalos de 15 minutos, totalizando 60 minutos. Na Figura 78 é apresentado as imagens das amostras após serem submetidas a incubação por um período de 24 horas a uma temperatura de 36 °C, como especificado pelo fabricante do *Chromocult*¹⁰³.

Figura 78 – Meio de cultura (*Chromocult*) de coliformes totais e *E. coli* após o processo de filtração com diferentes períodos de tempo (15, 30, 45 e 60 minutos) com o filtro de $MtTiO_2$



Fonte: Próprio autor.

Como mostrado na Figura 78, não há evidências significativas do crescimento de colônias de *E. coli* mesmo com 15 minutos de circulação no sistema de filtração da água retirada do poço sem diluição. O resultado mostra apenas 1 UFC/100 ml de coliformes totais para a amostra T15, no entanto não é observado nenhuma UFC relacionada a *E. coli*. Para a filtração com tempos superiores a 15 minutos, não foi observada nenhuma colônia referente aos coliformes totais e *E. coli*. A descrição das amostras e os resultados obtidos para os diferentes tempos de filtração no filtro fotocatalítico composto com $MtTiO_2$ estão expostos na Tabela 25.

Tabela 25 – Descrição da amostra de água coletada (B1) e amostras água submetidas ao sistema de filtração fotocatalítico com incorporação de $MtTiO_2$

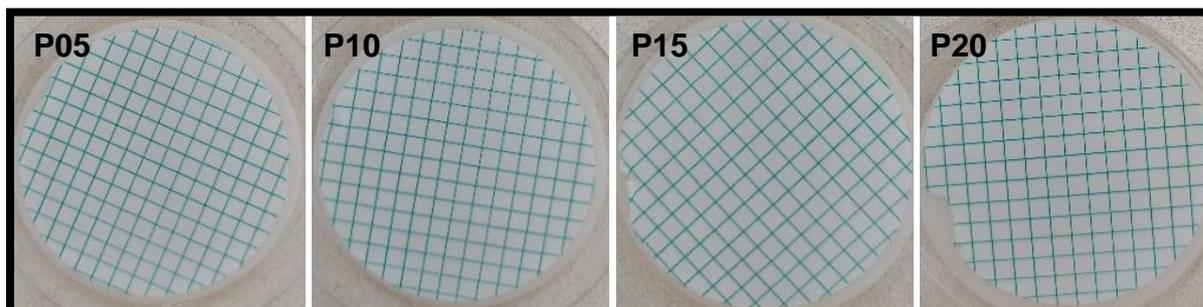
Amostra	Descrição		Coliformes totais	<i>E. coli</i>
	Filtro utilizado	Tempo (min)	UFC/100 ml	UFC/100 ml
B1	-	-	2150	1520
T15	Incorporado com $MtTiO_2$	15	1	-
T30	Incorporado com $MtTiO_2$	30	-	-
T45	Incorporado com $MtTiO_2$	45	-	-
T60	Incorporado com $MtTiO_2$	60	-	-

Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos para o filtro com incorporação de $MtTiO_2$ mostraram ser eficientes, uma vez que após 30 minutos de circulação da água contaminada no sistema de filtração fotocatalítico não foi detectado a presença de coliformes totais e *E. coli*, corroborando com os resultados obtidos com o meio de cultura *COLItest*.

Foi avaliado também o filtro com incorporação de $MtTiO_2$ -Ag. Nesta análise, o sistema permaneceu em circuito fechado e novamente foi utilizada água retirada do poço e sem diluição. Para o filtro com $MtTiO_2$ -Ag as alíquotas de 100 ml foram retiradas em intervalos de 5 minutos de circulação da água, sendo 5, 10, 15 e 20 minutos. Os resultados obtidos após o período de incubação estão apresentados na Figura 79.

Figura 79 – Meio de cultura (*Chromocult*) de coliformes totais e *E. coli* após o processo de filtração com diferentes períodos de tempo (5, 10, 15 e 20 minutos) com o filtro de $MtTiO_2$ -Ag



Fonte: Próprio autor.

Os resultados mostram que, com apenas 5 minutos de circulação da água contaminada no sistema de filtração com MtTiO₂-Ag foi suficiente para não ser detectada a presença de nenhuma colônia de coliformes totais e *E. coli* no meio de cultura. Na Tabela 26 estão expostos os resultados obtidos com a filtração fotocatalítica com incorporação de MtTiO₂-Ag.

Tabela 26 - Descrição da amostra coletada (B1) e amostras submetidas ao sistema de filtração fotocatalítico com incorporação de MtTiO₂-Ag

Amostra	Descrição		Coliformes totais	<i>E. coli</i>
	Filtro utilizado	Tempo (min)	UFC/100 ml	UFC/100 ml
B1	-	-	2150	1520
P05	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	5	-	-
P10	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	10	-	-
P15	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	15	-	-
P20	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	20	-	-

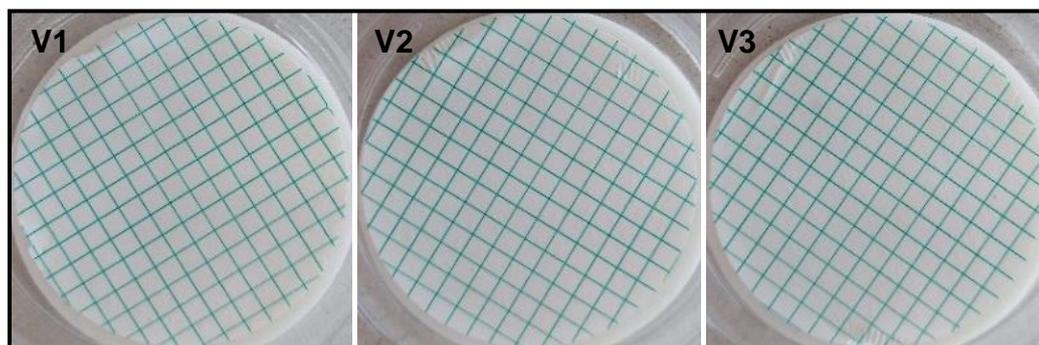
Fonte: Próprio autor.

O sistema de filtração com MtTiO₂-Ag se mostrou mais eficiente em comparação com o filtro com MtTiO₂, uma vez que em apenas 5 minutos de filtração no sistema fotocatalítico com MtTiO₂-Ag não apresentou nenhuma UFC em 100 ml de água (Tabela 26). Já com MtTiO₂, foram necessários 30 minutos para a eliminação dos coliformes totais e *E. coli*. A maior eficiência do sistema com MtTiO₂-Ag é atribuída a maior atividade fotocatalítica em comparação com os microtubos de TiO₂ puro, assim podendo gerar uma maior quantidade de radicais (EROs) com alto potencial de eliminação das bactérias.

Após os resultados obtidos com o sistema fechado, passou-se a avaliar a eficiência do filtro fotocatalítico com o sistema aberto, ou seja, a passagem da água contaminada uma única vez pelo sistema de filtração. Para avaliar a eficiência do sistema aberto, foram estabelecidos três fluxos distintos para a realização das análises, sendo 30, 102 e 264 litros por hora. Na Figura 80, é mostrado as imagens do meio de cultura das bactérias após a passagem pelo sistema de filtração

incorporado com MtTiO₂-Ag em diferentes fluxos e posteriormente submetidos a incubação por 24 horas.

Figura 80 – Meio de cultura (*Chromocult*) de coliformes totais e *E. coli* após o processo de filtração fotocatalítico com o filtro de MtTiO₂-Ag em diferentes fluxos: V1 (30 l/h), V2 (102 l/h) e V3 (264 l/h)



Fonte: Próprio autor.

Os resultados mostram que mesmo com apenas uma passagem no sistema de filtração, com o fluxo de 264 litros por hora, não foi observado nenhuma UFC para coliformes totais, assim como para *E. coli*, ressaltando a alta eficiência do sistema de filtração fotocatalítico desenvolvido. Na Tabela 27 é exposto a descrição e os resultados obtidos para os diferentes fluxos.

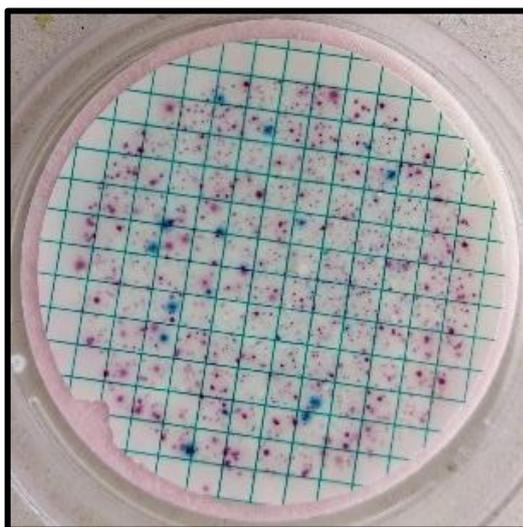
Tabela 27 - Descrição da amostra de água coletada (B1) e amostras águas submetidas ao sistema de filtração com MtTiO₂-Ag em diferente fluxos

Amostra	Descrição		Coliformes totais	<i>E. coli</i>
	Filtro utilizado	Fluxo (litros/hora)	UFC/100 ml	UFC/100 ml
B1	-	-	2150	1520
V1	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	30	-	-
V2	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	102	-	-
V3	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	264	-	-

Fonte: Próprio autor.

Como apresentado na Tabela 27, o sistema de filtração fotocatalítico composto com $MtTiO_2-Ag$ foi eficiente na erradicação de coliformes totais e *E. coli* para os três fluxos analisados. Estes resultados ressaltam que o sistema de filtração fotocatalítico desenvolvido possui propriedades biocidas eficiente, possibilitando sua aplicação para a purificação de água contaminada por bactérias como coliformes totais e *E. coli*. Todavia, os resultados obtidos dependem da taxa de contaminação das amostras, neste sentido, uma nova amostra, que possui uma maior taxa de contaminação (Figura 81) foi avaliada. Esta amostra foi retirada do poço semi-artesiano no início da manhã, antes das atividades na propriedade rural, haja vista que o momento de coleta influencia na taxa de contaminação, como pode ser verificado no resultado mostrado na Figura 81.

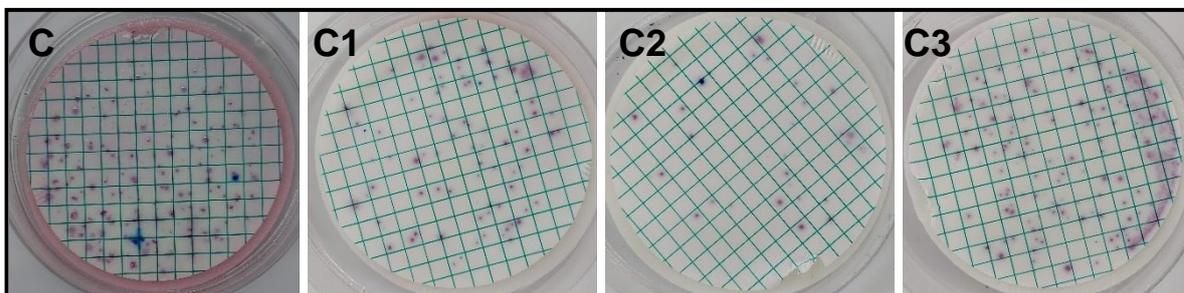
Figura 81 – Meio de cultura (*Chromocult*) de coliformes totais e *E. coli* para a amostra retirada do poço antes das atividades na propriedade rural



Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos da eficiência dos filtros utilizando a amostra com maior concentração de bactérias é mostrado na Figura 82. A amostra C é referente a água retirada do poço e diluída 1/10 para assim possibilitar a contagem das UFC de coliformes totais e *E. coli*. Na Tabela 28 é exposto a descrição e os resultados obtidos para a amostra diluída e as amostras submetidas ao processo de filtração com o filtro incorporado com $MtTiO_2$ (amostra C1), $MtTiO_2-Ag$ (amostra C2) e $MtTiO_2-Ag$ sem o acionamento da luz UV (amostra C3).

Figura 82 - Meio de cultura (*Chromocult*) de coliformes totais e *E. coli* da amostra diluída (C), e amostras após o processo de filtração com filtro de MtTiO₂ (C1), MtTiO₂-Ag (C2) e MtTiO₂-Ag sem luz UV (C3)



Fonte: Próprio autor.

Tabela 28 - Descrição da amostra coletada do poço (C) e amostras submetidas ao sistema de filtração com diferentes filtros

Amostra	Descrição		Coliformes totais	<i>E. coli</i>
	Filtro utilizado	Luz UV acionada	UFC/100 ml	UFC/100 ml
C	-	-	1980	70
C1	Polipropileno com MtTiO ₂	Sim	72	3
C2	Polipropileno com MtTiO ₂ -Ag	Sim	32	4
C3	Polipropileno com MtTiO ₂ -Ag	Não	176	2

Fonte: Próprio autor.

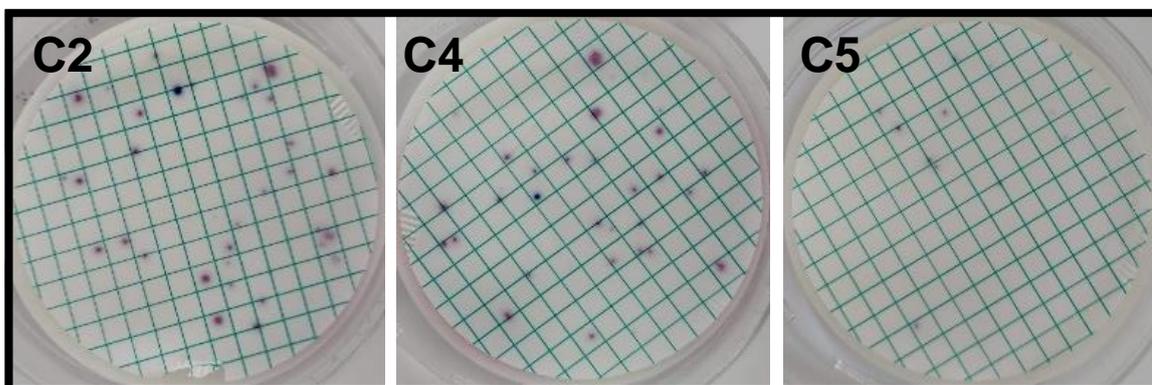
A amostra C1 foi obtida com um fluxo de vazão de 264 litros por hora, passando pelo sistema de filtração fotocatalítico com incorporação de MtTiO₂, e foi observado uma redução significativa nas UFC para coliformes totais e *E. coli*, neste caso houve a eliminação de aproximadamente 96%.

A mesma amostra sem diluição também foi analisada utilizando o sistema de filtração com a incorporação de MtTiO₂-Ag (C2). Como observado, o filtro mostrou-se mais eficiente, uma vez que com o mesmo fluxo, matou aproximadamente 56% a mais de coliformes totais. A melhor eficiência na eliminação dos micro-organismos é devido a maior atividade fotocatalítica dos MtTiO₂-Ag em comparação com os MtTiO₂, gerando uma maior quantidade de radicais (EROs) que atuam na eliminação das bactérias.

Para se verificar a influência exclusiva da fotocatalise no processo biocida e não a presença da prata adsorvida na superfície dos microtubos de TiO_2 , a amostra de água contaminada passou pelo sistema de filtração com incorporação de $\text{MtTiO}_2\text{-Ag}$ na ausência da luz UV. A amostra de água submetida a esse processo de filtração (C3) apresentou um elevado número de colônias de coliformes totais e *E. coli*, evidenciando que a prata presente nos microtubos não desempenhou uma atividade bactericida, concluindo que o processo responsável pela morte das bactérias está diretamente relacionado com o processo fotocatalítico desempenhado pelo TiO_2 .

Na Figura 83 é mostrado o meio de cultura das amostras após a filtração fotocatalítica para um fluxo de água de 102 (C4) e 30 (C5) litros por hora, utilizando o sistema de filtração fotocatalítico com a incorporação de $\text{MtTiO}_2\text{-Ag}$. Também é exposto na figura, para comparação, o resultado obtido para o fluxo máximo de 264 (C2) litros por hora. Na Tabela 29, há a descrição e o número de UFC/100 ml obtido para cada amostra.

Figura 83 - Meio de cultura (*Chromocult*) de coliformes totais e *E. coli* após o processo de filtração com o filtro de $\text{MtTiO}_2\text{-Ag}$ em diferentes fluxos: 264 (C2), 102 (C4) e 30 (C5) litros por hora



Fonte: Próprio autor.

Tabela 29 - Descrição da amostra diluída (C) e amostras submetidas ao sistema de filtração com o filtro de MtTiO₂-Ag em diferentes fluxos

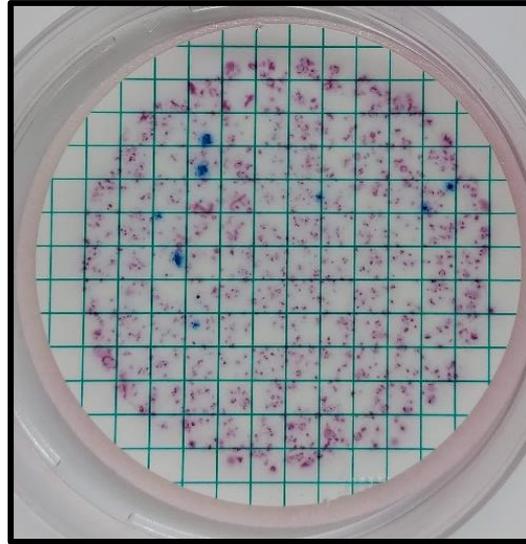
Amostra	Descrição		Coliformes totais	<i>E. coli</i>
	Filtro utilizado	Fluxo (litros/hora)	UFC/100 ml	UFC/100 ml
C	-	-	1980	70
C2	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	264	32	4
C4	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	102	28	1
C5	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	30	8	0

Fonte: Próprio autor.

Como observado na Tabela 29, com a redução do fluxo de passagem da água no sistema de filtração, ocorre um acréscimo na morte dos micro-organismos. Se verifica que, para o fluxo de 30 litros por hora, em comparação com o fluxo máximo (264 litros por hora), houve a redução de, aproximadamente, 75% das UFC de coliformes totais e 100% das UFC referente a *E. coli*.

Buscando aumentar a eficiência do processo de erradicação da presença de coliformes totais e *E. coli* dos filtros e mantendo o fluxo máximo de água contaminada, foi desenvolvido um sistema de filtração composto por dois filtros fotocatalíticos com incorporação de MtTiO₂-Ag em série. Para este novo procedimento, novamente, foi coletada água do poço e em seguida realizada a cultura dos coliformes totais e *E. coli*. Na Figura 84 é exibido o meio de cultura obtido para a água coletada e sem qualquer tipo de tratamento ou diluição.

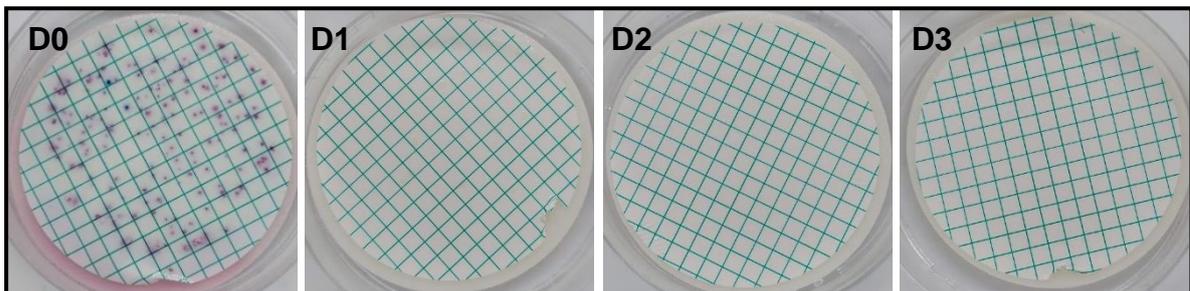
Figura 84 – Meio de cultura (*Chromocult*) de coliformes totais e *E. coli* para a amostra coletada no poço e sem tratamento prévio



Fonte: Próprio autor.

A Figura 85, mostra que a amostra D0 (diluída 1/10) apresenta contaminação, é observado a presença de 184 UFC/100 ml de coliformes e 5 UFC/100 ml de *E. coli*. O valor estimado de colônias para a amostra diluída e com a passagem no sistema de filtração fotocatalítico duplo com diferentes fluxos estão expostos na Tabela 30.

Figura 85 - Cultivo de coliformes totais e *E. coli* para amostra diluída retirada do poço (D0) e após o processo de filtração dupla nos filtros com $\text{MtTiO}_2\text{-Ag}$ com diferentes fluxos: 264 (D1), 102 (D2) e 30 (D3) litros por hora



Fonte: Próprio autor.

Tabela 30 – Descrição da amostra diluída (D0) e amostras submetidas ao sistema de filtração fotocatalítico com dois filtros de MtTiO₂-Ag em série

Amostra	Descrição		Coliformes totais	<i>E. coli</i>
	Filtro utilizado	Fluxo (litros/hora)	UFC/100 ml	UFC/100 ml
D0	-	-	1890	50
D1	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	264	0	0
D2	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	102	0	0
D3	Incorporado com MtTiO ₂ -Ag	30	0	0

Fonte: Próprio autor.

Os resultados presentes na Tabela 30 confirmam a eficiência do sistema duplo de filtração fotocatalítico com a morte total dos coliformes totais e *E. coli*. O sistema possibilita uma maior eficiência nos três fluxos analisados, uma vez que as bactérias que não foram totalmente inativadas na passagem pelo primeiro filtro, são eliminadas assim que interagem no segundo filtro, resultando em uma água sem a presença de *E. coli* como estabelece a portaria do Ministério da Saúde.

No desenvolvimento dos testes bactericidas não foi observado nenhum resquício do material fotocatalítico na água coletada após passar pelo sistema de filtração, como apresentado na análise físico-química (ANEXO B), mas visando uma maior segurança, foi adicionado um terceiro filtro ao sistema. O filtro adicionado é composto apenas de carvão ativado e possui a função única de reter possíveis particulados que possam ter passado pelo sistema.

Os resultados obtidos com os ensaios biocidas mostraram a alta eficiência do sistema de filtração fotocatalítico desenvolvido, uma vez que com apenas uma passagem da água contaminada pelo sistema, reduziu drasticamente a presença de micro-organismos na água e com a utilização do sistema de filtração fotocatalítico duplo apresentou a eliminação total dos coliformes totais e *E. coli*.

7 – CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram que a rota sintética desenvolvida com TiOSO_4 , H_2O_2 e H_2O se mostrou eficiente na obtenção do TiO_2 em diferentes morfologias, de acordo com a temperatura de síntese. Com a síntese ocorrendo a $5\text{ }^\circ\text{C}$ observou-se a formação de aglomerados com formas indefinidas. Quando tratada termicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$, os resultados de difração de raios-X mostraram a presença da fase anatase pura e com o acréscimo da temperatura de tratamento térmico ocorre a coexistência de fase anatase/rutilo. Os ensaios fotocatalíticos expuseram que, à medida que ocorre o acréscimo da fase rutilo na amostra, há uma redução na atividade fotocatalítica.

Por outro lado, as amostras sintetizadas a $35\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram uma morfologia de estrutura tubular e com o tratamento térmico a $600\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou fase anatase pura e, com o acréscimo da temperatura de tratamento térmico para $740\text{ }^\circ\text{C}$, há mistura de fase anatase/rutilo, com aproximadamente 12% de rutilo. Os resultados dos ensaios fotocatalíticos mostraram que a mistura de fase proporcionou uma maior atividade fotocatalítica em comparação com as demais, evidenciando a sinergia entre as fases anatase/rutilo, o que pode ser devido a morfologia tubular obtida no processo de síntese desenvolvido no presente trabalho.

O processo de incorporação de Ag na superfície dos microtubos de TiO_2 por meio da fotorredução de AgNO_3 em solução aquosa na presença do TiO_2 foi bem sucedida, uma vez que, com a adição de 1,5% de AgNO_3 em relação a massa de TiO_2 , foi obtido aproximadamente 0,9% de Ag na superfície dos microtubos de TiO_2 . Os resultados referentes a difração de raios-X evidenciaram que a incorporação de Ag ao TiO_2 não influenciou na cristalinidade do material, tendo em vista que as amostras tratadas termicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram fase anatase e sem variação significativa no tamanho médio do cristalito. A morfologia tubular do TiO_2 também não sofreu variações de acordo com as imagens obtidas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura. Já os ensaios fotocatalíticos, mostraram que, com a incorporação de Ag aos microtubos de TiO_2 , houve uma melhora na eficiência fotocatalítica em comparação com a amostra de TiO_2 puro. A amostra contendo aproximadamente 0,9% de Ag em relação a massa de TiO_2 apresentou a maior atividade fotocatalítica. Desta maneira, os microtubos de TiO_2 com a incorporação de Ag se mostraram mais promissores na degradação de contaminantes orgânicos.

O desenvolvimento do filtro fotocatalítico se mostrou eficiente para a degradação de corantes como a Rodamina-B. A degradação total ocorreu em aproximadamente 80 minutos de circulação no sistema utilizando filtros com a incorporação de nanopartículas de TiO_2 Degussa P25 e microtubos de TiO_2 sintetizados.

O TiO_2 comercial P25 aplicado na preparação dos filtros fotocatalíticos não demonstrou ser a melhor opção, pois suas nanopartículas apresentam dimensões inferiores as tramas do filtro de polipropileno, não permanecendo aderidas ao filtro, sendo removidas do sistema de filtração à medida que ocorre a circulação da solução. Já os microtubos de TiO_2 se mostraram mais promissores na aderência aos filtros, pois apresentam dimensões da ordem de grandeza das tramas.

Os ensaios bactericidas mostraram que o sistema de filtração fotocatalítico desenvolvido é eficiente na eliminação de coliformes totais e *E. coli* presentes em águas contaminadas. Com os ensaios verificou se que, apenas na presença da lâmpada UV no interior do filtro, não houve a eliminação dos micro-organismos, assim como os filtros originais sem nenhuma incorporação de fotocatalisador. No entanto, com a incorporação de microtubos de TiO_2 puro no filtro ocorreu uma redução significativa no número de colônias de coliformes totais e *E. coli* na água analisada, mas o filtro com microtubos de TiO_2 -Ag apresentou uma maior eficiência na eliminação das bactérias em comparação com o filtro de TiO_2 puro. A eliminação dos micro-organismos é atribuída à atividade fotocatalítica desenvolvida pelo TiO_2 , o que proporcionou a geração dos EROs, os quais são responsáveis pela morte das bactérias.

Com o sistema de filtração fotocatalítico duplo, ocorreu a erradicação total dos coliformes totais e da *E. coli* presente na amostra, mesmo com o maior fluxo de solução. Portanto, mesmo que as bactérias não sejam totalmente eliminadas durante a passagem pelo primeiro filtro, as que permaneceram vivas, podem ser eliminadas na interação com o segundo filtro fotocatalítico, o que o torna favorável para a aplicação em locais que a população não tem acesso a água tratada, permitindo a eliminação de micro-organismo que possam estar presentes em águas contaminadas.

8 – IMPACTO/RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL

O desenvolvimento de projetos que possam contribuir para minimizar os prejuízos causados pelo homem ao meio ambiente é sem dúvida um aspecto positivo, podendo gerar praticidade para a sociedade e evitar uma possível crise socioambiental. O presente trabalho desenvolveu uma rota de síntese verde para a produção de um dos materiais mais utilizados na sociedade devido a sua propriedade fotocatalítica. Esta propriedade propicia a degradação de contaminantes presentes no ar em águas contaminadas.

É sabido que uma grande parcela da população brasileira não possui saneamento básico. Dentre essa parcela, nota-se um descuido com os moradores de zonas rurais, como sítiantes e moradores de assentamentos, que não recebem as orientações necessárias para a perfuração de seus poços, que será extraída a água para o seu próprio consumo. Por consequência, acabam consumindo água fora dos padrões de qualidade exigidos, contendo a presença de bactérias nocivas à saúde humana.

Em resumo, no presente trabalho foi desenvolvido um sistema de filtração fotocatalítico que se mostrou promissor na eliminação de bactérias como os coliformes totais e *Escherichia coli* (*E. coli*), sistema esse que pode ser utilizado principalmente em regiões que não tem acesso à água tratada.

9 – REFERÊNCIAS

1. Population Matters. Population: The Numbers. Disponível em: <<https://populationmatters.org/population-numbers>>. Acesso em: 21 nov. 2021.
2. IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Projeção da população do Brasil e das Unidades da Federação. *Projeção da população* Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/apps/populacao/projecao/index.html>>. Acesso em: 11 nov. 2021.
3. Brasil - Ministério de Minas e Energia - MME. *Balanço Energético Nacional - BEN 2021. Relatório Final*. Disponível em: <www.epe.gov.br>. Acesso em: 21 nov. 2021.
4. Tera Ambiental. Efluentes industriais: entenda o impacto do descarte sem o tratamento correto. 1–10 <https://www.teraambiental.com.br/blog-da-tera-ambiental/efluentes-industriais-o-impacto-do-descarte-sem-tratamento-correto> (2019).
5. Zanoni, M. V. B. & Carneiro, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje* **29**, 61–64 (2001).
6. Geneva: World Health Organization. Compendium of WHO and other UN guidance on health and environment. **2021**, 194 (2021).
7. Huang, J. *et al.* Performance of ceramic disk filter coated with nano ZnO for removing Escherichia coli from water in small rural and remote communities of developing regions. *Environ. Pollut.* **238**, 52–62 (2018).
8. Conte, D., Colombo, M., Zanrosso, A. & Salvador, M. Qualidade microbiológica de águas tratadas e não tratadas na região nordeste do Rio Grande do Sul. *Microbiol.* 2003–2004 (2004).
9. Organization, W. H. UN reveals major gaps in water and sanitation – especially in rural areas. <https://www.who.int/news/item/19-11-2014-un-reveals-major-gaps-in-water-and-sanitation-especially-in-rural-areas> (2014).
10. Brasil. Ministério da Saúde. *Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potab.* 127 (Diário Oficial da União, 2021).
11. Peixoto, S. C., Merlugo, C. D., Maciel, A. & Solner, T. B. Potabilidade da água de poços artesianos: diagnóstico de amostras dos municípios do Rio Grande do Sul. *Ciência e Nat.* **41**, 1 (2019).
12. Hirata, R., Suhogusoff, A. V., Marcellini, S. S. & VILLAR, P. C. M. *A revolução silenciosa das águas subterrâneas no Brasil: uma análise da importância do recurso e os riscos pela falta de saneamento.* (2019).
13. An, C. J. *et al.* Multi-soil-layering systems for wastewater treatment in small and remote communities. *J. Environ. Informatics* **27**, 131–144 (2016).
14. ANA. Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. *Atlas Esgotos - Despoluição de bacias hidrográficas.* (2017).
15. Serviço Nacional de Aprendizagem Rural - Senar. *Saúde: saneamento rural.*

- (2019).
16. Hirata, R. *As águas subterrâneas e sua importância ambiental e econômica para o Brasil*. doi:10.11606/9788563124074.
 17. Grumicker, M. G. *et al.* Qualidade Da Água De Poços Artesianos Em Um Assentamento Do Município De Mundo Novo, Mato Grosso Do Sul. *Rev. Gestão Sustentabilidade Ambient.* **7**, 807 (2018).
 18. Ribeiro, C. G. Tratamento e captação de água no campo. 1–3 <https://www.cpt.com.br/artigos/tratamento-e-captacao-de-agua-no-campo> (2014).
 19. Guimarães, J. R., Santos, L. U. dos, Assalin, M. R. & Figueiredo, R. F. de. Inativação de Escherichia Coli Por Fotólise e Fotocatálise Heterogênea. *Rev. DAE* **58**, 35–42 (2010).
 20. Castro, R. P. T. de. Avaliação das condições construtivas das captações de água do assentamento canudos em goiás. (Universidade Federal de Goiás, 2011).
 21. Ferreira, J. R. dos S. & Oliveira, J. R. de. Caracterização microbiológica da água de poços artesianos em escolas do assentamento antônio conselheiro – MT. (Anais do IX Seminário Regional de Extensão Universitária da Região Centro Oeste, 2018).
 22. Homero, V. E. coli patogênica em rebanhos é risco mundial de saúde pública. <http://www.faperj.br/?id=830.2.9> (2006).
 23. Burgos, T. das N., Schuroff, P. A., Marim, A. L., Lima, N. & Pelayo, J. Água de consumo humano proveniente de poços rasos como fator de risco de doenças de veiculação hídrica. *Rev. Ciência Saúde* **16**, 34–38 (2014).
 24. LI, Y., MA, M., WANG, X. & WANG, X. Inactivated properties of activated carbon-supported TiO₂ nanoparticles for bacteria and kinetic study. *J. Environ. Sci.* **20**, 1527–1533 (2008).
 25. Wang, N., Zhang, X., Wang, Y., Yu, W. & Chan, H. L. W. Microfluidic reactors for photocatalytic water purification. *Lab Chip* **14**, 1074–1082 (2014).
 26. Foster, H. A., Ditta, I. B., Varghese, S. & Steele, A. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: Spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **90**, 1847–1868 (2011).
 27. Coleman, H. M., Marquis, C. P., Scott, J. A., Chin, S. S. & Amal, R. Bactericidal effects of titanium dioxide-based photocatalysts. *Chem. Eng. J.* **113**, 55–63 (2005).
 28. Gupta, K., Singh, R. P., Pandey, A. & Pandey, A. Photocatalytic antibacterial performance of TiO₂ and Ag-doped TiO₂ against *S. Aureus*, *P. Aeruginosa* and *E. Coli*. *Beilstein J. Nanotechnol.* **4**, 345–351 (2013).
 29. Sharon, M. *et al.* Photocatalysis-assisted water filtration: Using TiO₂-coated vertically aligned multi-walled carbon nanotube array for removal of Escherichia coli O157:H7. *Mater. Sci. Eng. C* **33**, 4392–4400 (2013).
 30. Le, T. S., Dao, T. H., Nguyen, D. C., Nguyen, H. C. & Balikhin, I. L. Air purification equipment combining a filter coated by silver nanoparticles with a nano-TiO₂ photocatalyst for use in hospitals. *Adv. Nat. Sci. Nanosci.*

- Nanotechnol.* **6**, (2015).
31. Ochiai, T. *et al.* Fabrication of a TiO₂ nanoparticles impregnated titanium mesh filter and its application for environmental purification. *Catal. Sci. Technol.* **1**, 1324–1327 (2011).
 32. Xu, C., Xie, W., Si, X., Zhang, J. & Yang, J. Photocatalytic degradation of cooking fume on a TiO₂-coated carbon nanotubes composite filter. *Environ. Res.* **166**, 167–174 (2018).
 33. Joost, U. *et al.* Photocatalytic antibacterial activity of nano-TiO₂ (anatase)-based thin films: Effects on Escherichia coli cells and fatty acids. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **142**, 178–185 (2015).
 34. Amado, C. M., Minahk, C. J., Cilli, E., Oliveira, G. & Dupuy, F. G. Jo ur I P re. *BBA - Biomembr.* 183135 (2019) doi:10.1016/j.bbamem.2019.183135.
 35. Pierpaoli, M. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of transparent carbon nanowall/TiO₂ heterostructures. *Mater. Lett.* **262**, 127155 (2020).
 36. Mahyad, B. Biomedical Applications of TiO₂ Nanostructures: Recent Advances. 3447–3470 (2020).
 37. Ram Kumar, R., Jaya Suthahar, S. T., Sakthivel, C., Vijayan, V. & Yokeshwaran, R. Performance analysis of solar water heater by using TiO₂ nanofluids. *Mater. Today Proc.* **21**, 817–819 (2020).
 38. Ali, I., Suhail, M., Alothman, Z. A. & Alwarthan, A. Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures. *RSC Adv.* **8**, 30125–30147 (2018).
 39. Haggerty, J. E. S. *et al.* High-fraction brookite films from amorphous precursors. *Sci. Rep.* **7**, 1–11 (2017).
 40. Morais, L. H. *et al.* The structural and electronic properties of TiO₂ polymorphs towards water splitting reaction. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29**, 18282–18289 (2018).
 41. Oi, L. E. *et al.* Recent advances of titanium dioxide (TiO₂) for green organic synthesis. *RSC Adv.* **6**, 108741–108754 (2016).
 42. Hanaor, D. A. H. & Sorrell, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.* **46**, 855–874 (2011).
 43. Zhang, J., Zhou, P., Liu, J. & Yu, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 20382–20386 (2014).
 44. Spada, E. R. *et al.* Preparation, characterization and application of phase-pure anatase and rutile TiO₂ nanoparticles by new green route. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28**, 16932–16938 (2017).
 45. Satoh, N., Nakashima, T. & Yamamoto, K. Metastability of anatase: Size dependent and irreversible anatase-rutile phase transition in atomic-level precise titania. *Sci. Rep.* **3**, 3–8 (2013).
 46. Li, W., Ni, C., Lin, H., Huang, C. P. & Shah, S. I. Size dependence of thermal stability of TiO₂ nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **96**, 6663–6668 (2004).
 47. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53–229

- (2003).
48. Gupta, S. M. & Tripathi, M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Sci. Bull.* **56**, 1639–1657 (2011).
 49. Kudo, A. & Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253–278 (2009).
 50. Wang, W. K. *et al.* Self-induced synthesis of phase-junction TiO₂ with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature. *Sci. Rep.* **6**, 1–10 (2016).
 51. Su, R. *et al.* How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO₂. *J. Phys. Chem. C* **115**, 24287–24292 (2011).
 52. She, H. *et al.* Photocatalytic H₂ production activity of TiO₂ modified by inexpensive Cu(OH)₂ cocatalyst. *J. Alloys Compd.* **821**, (2020).
 53. Bian, Z., Tachikawa, T., Kim, W., Choi, W. & Majima, T. Superior electron transport and photocatalytic abilities of metal-nanoparticle-loaded TiO₂ superstructures. *J. Phys. Chem. C* **116**, 25444–25453 (2012).
 54. Yang, X. H. *et al.* Synthesis of silver-titanium dioxide nanocomposites for antimicrobial applications. *J. Nanoparticle Res.* **16**, (2014).
 55. Sobana, N., Muruganadham, M. & Swaminathan, M. Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of Direct azo dyes. *J. Mol. Catal. A Chem.* **258**, 124–132 (2006).
 56. Leyland, N. S. *et al.* Highly Efficient F, Cu doped TiO₂ anti-bacterial visible light active photocatalytic coatings to combat hospital-acquired infections. *Sci. Rep.* **6**, 1–10 (2016).
 57. Herrmann, J. M. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Top. Catal.* **34**, 49–65 (2005).
 58. Ahmadi, Y., Bhardwaj, N., Kim, K. H. & Kumar, S. Recent advances in photocatalytic removal of airborne pathogens in air. *Sci. Total Environ.* **794**, 148477 (2021).
 59. Regmi, C., Joshi, B., Ray, S. K., Gyawali, G. & Pandey, R. P. Understanding Mechanism of Photocatalytic Microbial Decontamination of Environmental Wastewater. *Front. Chem.* **6**, 1–6 (2018).
 60. Natarajan, T. S., Thomas, M., Natarajan, K., Bajaj, H. C. & Tayade, R. J. Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye. *Chem. Eng. J.* **169**, 126–134 (2011).
 61. Wilhelm, P. & Stephan, D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **185**, 19–25 (2007).
 62. Gao, M., Zhu, L., Ong, W. L., Wang, J. & Ho, G. W. Structural design of TiO₂-based photocatalyst for H₂ production and degradation applications. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 4703–4726 (2015).
 63. Nogueira, R. F. P. & Jardim, W. F. A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL Raquel F. P. Nogueira e Wilson F. Jardim. *Quim. Nova* **2**, 69–72 (1998).

64. Skorb, E. V. *et al.* Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-modified TiO₂ and TiO₂:In₂O₃ nanocomposite. *Appl. Catal. B Environ.* **84**, 94–99 (2008).
65. Ribao, P., Corredor, J., Rivero, M. J. & Ortiz, I. Role of reactive oxygen species on the activity of noble metal-doped TiO₂ photocatalysts. *J. Hazard. Mater.* 45–51 (2019) doi:10.1016/j.jhazmat.2018.05.026.
66. Sun, M. *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of calcium antimony oxide hydroxide for the degradation of dyes in water. *J. Phys. Chem. C* **113**, 13825–13831 (2009).
67. Yu, K. *et al.* Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B over NaBiO₃: Pathways and mechanism. *J. Phys. Chem. A* **113**, 10024–10032 (2009).
68. He, Z. *et al.* Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi₂WO₆ with electron accepting agent under microwave irradiation: Mechanism and pathway. *J. Hazard. Mater.* **162**, 1477–1486 (2009).
69. Horikoshi, S., Saitou, A., Hidaka, H. & Serpone, N. Environmental Remediation by an Integrated Microwave/UV Illumination Method. V. Thermal and Nonthermal Effects of Microwave Radiation on the Photocatalyst and on the Photodegradation of Rhodamine-B under UV/Vis Radiation. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 5813–5822 (2003).
70. Xu, M. *et al.* Photocatalytic activity of bulk TiO₂ anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 1–4 (2011).
71. Luttrell, T. *et al.* Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Sci. Rep.* **4**, 1–8 (2015).
72. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics. Physics Bulletin* vol. 8 (2005).
73. Odling, G. & Robertson, N. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? the importance of free hydroxyl radicals. *ChemSusChem* **8**, 1838–1840 (2015).
74. Ding, L. *et al.* TiO₂ nanobelts with anatase/rutile heterophase junctions for highly efficient photocatalytic overall water splitting. *J. Colloid Interface Sci.* **567**, 181–189 (2020).
75. Bojinova, A., Kralchevska, R., Poullos, I. & Dushkin, C. Anatase/rutile TiO₂ composites: Influence of the mixing ratio on the photocatalytic degradation of Malachite Green and Orange II in slurry. *Mater. Chem. Phys.* **106**, 187–192 (2007).
76. Scanlon, D. O. *et al.* Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nat. Mater.* **12**, 798–801 (2013).
77. Deák, P., Aradi, B. & Frauenheim, T. Band lineup and charge carrier separation in mixed rutile-anatase systems. *J. Phys. Chem. C* **115**, 3443–3446 (2011).
78. Silva, W. L. da, Lansarin, N. A. & Moro, C. C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. *Quim. Nova* **36**, 382–386 (2013).
79. Albitar, E. *et al.* A comparative study of photo-assisted deposition of silver

- nanoparticles on TiO₂. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **13**, 4943–4948 (2013).
80. Bahadur, J., Agrawal, S., Panwar, V., Parveen, A. & Pal, K. Antibacterial properties of silver doped TiO₂ nanoparticles synthesized via sol-gel technique. *Macromol. Res.* **24**, 488–493 (2016).
 81. Viet, P. Van *et al.* Silver nanoparticle loaded TiO₂ nanotubes with high photocatalytic and antibacterial activity synthesized by photoreduction method. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **352**, 106–112 (2018).
 82. Mandari, K. K., Kwak, B. S., Police, A. K. R. & Kang, M. In-situ photo-reduction of silver particles and their SPR effect in enhancing the photocatalytic water splitting of Ag₂O/TiO₂ photocatalysts under solar light irradiation: A case study. *Mater. Res. Bull.* **95**, 515–524 (2017).
 83. Albiter, E., Valenzuela, M. A., Alfaro, S., Valverde-Aguilar, G. & Martínez-Pallares, F. M. Photocatalytic deposition of Ag nanoparticles on TiO₂: Metal precursor effect on the structural and photoactivity properties. *J. Saudi Chem. Soc.* **19**, 563–573 (2015).
 84. Janczarek, M. & Kowalska, E. On the origin of enhanced photocatalytic activity of copper-modified titania in the oxidative reaction systems. *Catalysts* **7**, (2017).
 85. Behnajady, M. A., Modirshahla, N., Shokri, M. & Rad, B. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by Silver doping: Photodeposition versus liquid impregnation methods. *Glob. Nest J.* **10**, 1–7 (2008).
 86. Ma, J., Xiong, Z., David Waite, T., Ng, W. J. & Zhao, X. S. Enhanced inactivation of bacteria with silver-modified mesoporous TiO₂ under weak ultraviolet irradiation. *Microporous Mesoporous Mater.* **144**, 97–104 (2011).
 87. Aliabadi, M. & Sagharigar, T. Photocatalytic removal of Rhodamine B from aqueous solutions using TiO₂ nanocatalyst. *J. Appl. Environ. Biol. Sci* **1**, 620–626 (2011).
 88. Qi, P. *et al.* Development of a rapid, simple and sensitive HPLC-FLD method for determination of rhodamine B in chili-containing products. *Food Chem.* **164**, 98–103 (2014).
 89. Samian, Zaidan, A. H., Anggraeni, M. P., Yasin, M. & Supadi. Detection of Rhodamine B levels in distilled water based on displacement sensor using fiber coupler and concave mirror. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **18**, 988–992 (2016).
 90. Messner, M. J., Berger, P. & Javier, J. Total coliform and E. coli in public water systems using undisinfected ground water in the United States. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **220**, 736–743 (2017).
 91. Daub, N. A. *et al.* A Mini Review on Parameters Affecting the Semiconducting Oxide Photocatalytic Microbial Disinfection. *Water. Air. Soil Pollut.* **231**, 81310 (2020).
 92. Ganguly, P., Byrne, C., Breen, A. & Pillai, S. C. Antimicrobial activity of photocatalysts: Fundamentals, mechanisms, kinetics and recent advances. *Appl. Catal. B Environ.* **225**, 51–75 (2018).
 93. Khezerlou, A., Alizadeh-Sani, M., Azizi-Lalabadi, M. & Ehsani, A. *Nanoparticles and their antimicrobial properties against pathogens including bacteria, fungi,*

- parasites and viruses. Microbial Pathogenesis* vol. 123 (Elsevier Ltd, 2018).
94. Teodoro, A., Boncz, M. Á., Paulo, P. L. & Junior, A. M. Desinfecção de água cinza por fotocatalise heterogênea. *Eng. Sanit. e Ambient.* **22**, 1017–1026 (2017).
 95. Huang, Z. *et al.* Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **130**, 163–170 (2000).
 96. Durango-Giraldo, G., Cardona, A., Zapata, J. F., Santa, J. F. & Buitrago-Sierra, R. Titanium dioxide modified with silver by two methods for bactericidal applications. *Heliyon* **5**, e01608 (2019).
 97. Pasquale, I. De *et al.* Photocatalytic TiO₂-Based Nanostructured Materials for Microbial Inactivation. *Catalysts* (2020).
 98. Natarajan, C. & Nogami, G. Cathodic Electrodeposition of Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1547–1550 (1996).
 99. Maijenburg, A. W. *et al.* Electrochemical synthesis of coaxial TiO₂-Ag nanowires and their application in photocatalytic water splitting. *J. Mater. Chem. A* **2**, 2648–2656 (2014).
 100. Karuppuchamy, S., Nonomura, K., Yoshida, T., Sugiura, T. & Minoura, H. Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells. *Solid State Ionics* **151**, 19–27 (2002).
 101. Choudhury, B. & Choudhury, A. Local structure modification and phase transformation of TiO₂ nanoparticles initiated by oxygen defects, grain size, and annealing temperature. *Int. Nano Lett.* **3**, 1–9 (2013).
 102. PHILIPS Lighting. TUV PL-S 11W/2P 1CT/6X10BOX A. 16–17 https://www.lighting.philips.com.br/prof/lampadas-e-tubos-convencionais/special-lamps/purificationwater-and-air/residential-water-and-air/tuv-pl-s/927902304007_EU/product (2021).
 103. Sartorius. Ensaio Microbiológico de Alimentos, Bebidas, Água Potável e Produtos Farmacêuticos. (2014).
 104. Boulares, A., Dhouibi, L., Berçot, P. & Rezrazi, E. M. Analytical Studies Of Titanium Oxyhydroxide/Manganese Oxide Elaborated on Pure Copper Electrode: Influence of the Composite on the Electrochemical Behavior of the Substrate in 3% NaCl Medium. *Chem. Africa* **1**, 127–144 (2018).
 105. Montanhera, M. A., Venancio, R. H. D. & Alves, É. Synthesis of TiO₂ Tubes Via Dissolution of TiOSO₄ Rod Using H₂O₂. *Mater. Res.* **24**, (2021).
 106. Tian, G. *et al.* Controlled synthesis of thorny anatase TiO₂ tubes for construction of Ag-AgBr/TiO₂ composites as highly efficient simulated solar-light photocatalyst. *J. Mater. Chem.* **22**, 2081–2088 (2012).
 107. Shao, C. *et al.* Fabrication of large-diameter tube-like mesoporous TiO₂ via homogeneous precipitation and photocatalytic decomposition of papermaking wastewater. *Chem. Eng. J.* **230**, 227–235 (2013).
 108. Zeng, L., Song, W. & Xie, C. Fabrication of TiO₂ rod in tube nanostructure with enhanced photocatalytic activity: Investigation of the effect of the states of the precursor on morphology. *RSC Adv.* **4**, 36708–36712 (2014).

109. Wong, C. L., Tan, Y. N. & Mohamed, A. R. A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment. *J. Environ. Manage.* **92**, 1669–1680 (2011).
110. Macak, J. M., Zlamal, M., Krysa, J. & Schmuki, P. Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts. *Small* **3**, 300–304 (2007).
111. Lee, S. Y. & Park, S. J. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *J. Ind. Eng. Chem.* **19**, 1761–1769 (2013).
112. Zarhri, Z. *et al.* Synthesis, structural and crystal size effect on the optical properties of sprayed TiO₂ thin films: Experiment and DFT TB-mbj. *J. Alloys Compd.* **819**, (2020).
113. Hussain, M. *et al.* Ag–TiO₂ nanocomposite for environmental and sensing applications. *Mater. Chem. Phys.* **181**, 194–203 (2016).
114. FILTRAÇÃO, B. ELEMENTO POLIPROPILENO 9.3/4" ROSCA. 950 <https://bbifiltracao.com.br/produto/elemento-polipropileno-934-rosca/#revendedor>.
115. Kim, B., Kim, D., Cho, D. & Cho, S. Bactericidal effect of TiO₂ photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria. *Chemosphere* **52**, 277–281 (2003).

10 - ANEXOS

Anexo A – Relatório de análises da amostra coletada no poço semi-artesiano



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química
RELATÓRIO DE ANÁLISES Nº 16/2021

DADOS REFERENTES AO CLIENTE			
Cliente Solicitante	Maykon André Montanhera RG. 48.418.698-X SSP-SP CPF. 357.414.938-74	Tel:	18 99125 0564
		Email	m.montanhera@gmail.com
Endereço	Avenida José Carlos Rossi, Gleba G2, Cinturão Verde, CEP. 15.385-000, Ilha Solteira, SP		

DADOS REFERENTES À AMOSTRA			
Código da Amostra:	16	Tipo de Amostra:	Água profunda
Identificação do Ponto:	Poço semi artesiano		
Coletor:	o mesmo		
Data da Coleta:	07/07/2021	Hora:	12:45
Data da Análise:	07/07/2021	Hora:	16:00

RESULTADOS ANALÍTICOS

Portaria de Consolidação nº 5 – Tabela 1 – Microbiologia		
Parâmetro	VMP	Resultado
Escherichia Coli ou Coliformes termotolerantes:	Ausente	Ausente
Coliformes Totais:	Ausente	Presente

Portaria de Consolidação nº 5 – Tabela 2 – Físico-Química				
Parâmetro	Unidade	VMP	Método	Resultado
Temperatura da água	(°C)	NC	Físico	-
pH	---	6 – 9,5	pHmetro	6,69±0,1
Aspecto	-	-	Sensorial	Límpido
Odor	-	-	Sensorial	Nenhum
Cor Aparente	mg Pt-Co/L	15	Espectrofotométrico	0,5±0,5
Turbidez	NTU	5	Espectrofotométrico	0,0±0,5
Dureza	mg/L CaCO ₃	500	Titulométrico	222,0±0,5
Alcalinidade	mg/L CaCO ₃	NC	Titulométrico	443,9±0,5
Ferro	mg/L	0,3	Espectrofotométrico	0,00±0,5
Cloreto	mg/L	250	Titulométrico	8,0±0,5
Nitrato	mg/L	10	Espectrofotométrico	8,0±0,4
Nitrito	mg/L	1	Espectrofotométrico	0,061±0,003
Sólidos totais	mg/L	500	Gravimétrico	250,0±12,5
Condutividade	µS/cm	500	Eletrométrico	323,0±16,2

Legenda: VMP - Valor Máximo Permitido; NC - Não Consta; UT - Unidade de Turbidez; Uh - Unidade de Hazen mg Pt-Co/L.

CONCLUSÃO DO RELATÓRIO

Os resultados dos parâmetros não estão de acordo com os limites da Portaria de Consolidação nº 5, de 25 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde, anexo XX, devido à presença de coliformes totais.

INFORMAÇÕES GERAIS

- Os resultados deste Relatório de Análise se restringem à amostra analisada.
- Todas as informações do cliente, referente a este trabalho estão protegidas.
- As metodologias analíticas para a determinação dos parâmetros físicos, químicos e microbiológicos estão de acordo com a Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

RESULTADO CONFERIDO E LIBERADO POR:

Prof. Dra. Maria Angela de Moraes Cordeiro
CRQ04108994 - Químico Responsável

Anexo B - Relatório de análises da amostra submetida ao sistema de filtração fotocatalítico com incorporação de TiO₂-Ag



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Departamento de Física e Química

RELATÓRIO DE ANÁLISES N° 17/2021

DADOS REFERENTES AO CLIENTE			
Cliente Solicitante	Maykon André Montanhera RG. 48.418.698-X SSP-SP CPF. 357.414.938-74	Tel:	18 99125 0564
		Email	m.montanhera@gmail.com
Endereço	Avenida José Carlos Rossi, Gleba G2, Cinturão Verde, CEP. 15.385-000, Ilha Solteira, SP		

DADOS REFERENTES À AMOSTRA			
Código da Amostra:	17	Tipo de Amostra:	Água profunda
Identificação do Ponto:	Água tratada no sistema de filtração com TiO ₂		
Coletor:	o mesmo		
Data da Coleta:	07/07/2021	Hora:	12:45
Data da Análise:	07/07/2021	Hora:	16:00

RESULTADOS ANALÍTICOS

Portaria de Consolidação n° 5 – Tabela 1 – Microbiologia		
Parâmetro	VMP	Resultado
Escherichia Coli ou Coliformes termotolerantes:	Ausente	Ausente
Coliformes Totais:	Ausente	Ausente

Portaria de Consolidação n° 5 – Tabela 2 – Físico-Química				
Parâmetro	Unidade	VMP	Método	Resultado
Temperatura da água	(°C)	NC	Físico	-
pH	---	6 – 9,5	pHmetro	7,03±0,1
Aspecto	-	-	Sensorial	Límpido
Odor	-	-	Sensorial	Nenhum
Cor Aparente	mg Pt-Co/L	15	Espectrofotométrico	0,0±0,5
Turbidez	NTU	5	Espectrofotométrico	0,0±0,5
Dureza	mg/L CaCO ₃	500	Titulométrico	248,0±0,5
Alcalinidade	mg/L CaCO ₃	NC	Titulométrico	394,6±0,5
Ferro	mg/L	0,3	Espectrofotométrico	0,00±0,5
Cloreto	mg/L	250	Titulométrico	10,0±0,5
Nitrato	mg/L	10	Espectrofotométrico	8,9±0,4
Nitrito	mg/L	1	Espectrofotométrico	0,042±0,002
Sólidos totais	mg/L	500	Gravimétrico	330,0±16,5
Condutividade	µS/cm	500	Eletrométrico	325,0±16,3

Legenda: VMP - Valor Máximo Permitido; NC - Não Consta; UT - Unidade de Turbidez; Uh - Unidade de Hazen mg Pt-Co/L.

CONCLUSÃO DO RELATÓRIO

Os resultados dos parâmetros estão de acordo com os limites da Portaria de Consolidação n° 5, de 25 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde, anexo XX.

INFORMAÇÕES GERAIS

- Os resultados deste Relatório de Análise se restringem à amostra analisada.
- Todas as informações do cliente, referente a este trabalho estão protegidas.
- As metodologias analíticas para a determinação dos parâmetros físicos, químicos e microbiológicos estão de acordo com a Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

RESULTADO CONFERIDO E LIBERADO POR:

Prof. Dra. Maria Angela de Moraes Cordeiro
CRQ4108994 - Químico Responsável

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Cursos: Agronomia, Ciências Biológicas, Eng. Civil, Eng. Elétrica, Eng. Mecânica, Física, Matemática e Zootecnia.
Avenida Brasil Centro, 56 Caixa Postal 31 CEP 15385-000 Ilha Solteira São Paulo Brasil
pabx (18) 3743 1000 fax (18) 3742 2735 scom@adm.feis.unesp.br www.feis.unesp.br