

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**MARIA EUGENIA FACCHIN CICERI**

**ESTUDO DA INATIVAÇÃO DA BACTÉRIA SALMONELLA sp. POR  
FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE USANDO FILMES DE TiO<sub>2</sub> OBTIDOS  
ELETROQUIMICAMENTE**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO**

**2015**

MARIA EUGÊNIA FACCHIN CICERI

**ESTUDO DA INATIVAÇÃO DA BACTÉRIA SALMONELLA sp. POR  
FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE USANDO FILMES DE TiO<sub>2</sub> OBTIDOS  
ELETROQUIMICAMENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
como requisito parcial para a conclusão do Curso  
Bacharelado em Química – habilitação  
bacharelado da UTFPR – Campus Pato Branco.

Professora Orientadora: Dra. Mariana de Souza  
Sikora

Pato Branco, 2015

## TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado Estudo Da Inativação Da Bactéria *Salmonella* sp. Por Fotólise e Fotocatálise Usando Filmes De  $\text{TiO}_2$  Obtidos Eletroquimicamente foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° **3.2.2015-B** de 2015.

Fizeram parte da banca os professores:

Mariana de Souza Sikora

Vanderlei de Lima Aparecido

Andressa Pilonetto

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer primeiramente à professora doutora Mariana de Souza Sikora, por ter sido a melhor orientadora que eu poderia ter tido, sempre muito atenciosa e disposta a saciar quaisquer dúvidas que surgiram ao longo desse processo, e ao professor doutor Vanderlei Aparecido de Lima por ter passado ensinamento sobre as práticas sem hesitar e com muita paciência.

Devo agradecer muito aos meus colegas e amigos Fernando Massarotti e Jéssica Eliane Neves, por terem passado momentos me ajudando em laboratório, sem ter nenhuma relação com o trabalho, apenas pelo companheirismo e amizade.

Expresso minha gratidão também por todos os estagiários da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), por estarem sempre dispostos a ajudar quando precisei.

A todos meus amigos, namorado e aos meus pais pelo apoio constante para executar e terminar esse trabalho com maestria, e não somente agora nessa reta final, mas durante todo o curso, com todos os altos e baixos que a vida tem, não me deixaram desistir.

## RESUMO

CICERI, Maria Eugênia Facchin. Estudo Da Inativação Da Bactéria *Salmonella* sp. Por Fotólise E Fotocatálise Usando Filmes De  $TiO_2$  Obtidos Eletroquimicamente. 2015. 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

Desde os primórdios, seres humanos são alvos fáceis de doenças transmitidas através de alimentos e águas contaminadas. Nos dias de hoje, há uma facilidade muito grande com os novos recursos tecnológicos para a eliminação dessas bactérias patogênicas. No presente trabalho, foi realizada a inibição da bactéria *Salmonella* sp. por fotocatalise, utilizando o dióxido de titânio como fotocatalisador, puro e com superfície modificada por  $AgNO_3$  e  $NH_4OH$ , sob incidência de luz ultravioleta sob 2 horas, com agitação constante. Com a utilização desse fotocatalisador, o crescimento desse microrganismo teve um decréscimo muito grande nos primeiros 30 minutos de reação comparado com a fotólise. Esse resultado demonstra que o  $TiO_2$  teve um bom desempenho como fotocatalisador, sendo que os filmes modificados obtiveram melhores resultados, devido a dopagem e a área superficial. Esse resultado leva a acreditar que esse processo seria viável para remoção de bactérias patogênicas de efluentes e águas residuais, com baixo custo.

**Palavras-chave:** Dopagem. Fotocatálise. Nanotubos de Dióxido de Titânio. *Salmonella* sp.

## ABSTRACT

CICERI, Maria Eugênia Facchin. Inactivation Analysis of *Salmonella* sp. By photolysis and photocatalysis using TiO<sub>2</sub> films obtained electrochemically. 2015. 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

Since the beginning of mankind, human being are an easy target for diseases transmitted by food and contaminated waters. Nowadays, with new technologies, there are many ways to eliminate these pathogenic bacteria. This thesis brings a study about the inhibition of the *Salmonella* sp. by photocatalysis, using titanium dioxide pure and modified with AgNO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>OH, as photocatalyst, under UV light for 2 hours, constant stirring. When compared with photolysis, the use of this photocatalyst has implied in drastic decrease of the microorganism growth during the first 30 minutes. The results show that TiO<sub>2</sub> performed well as photocatalyst, wherein the modified films obtained the better results, due to doping and superficial area. That results leads to believe the process could be viable to remove pathogenic bacteria from effluents and residual waters.

**Keywords:** Doping, Photocatalysis. *Salmonella* sp. Titanium dioxide nanotubes.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – PROCESSOS ENVOLVIDOS NA FOTOATIVAÇÃO DO TiO <sub>2</sub> .....	18
FIGURA 2 – ESQUEMA DE UM SEMICONDUTOR INTRÍNSECO.....	20
FIGURA 3 – ESQUEMA DE UM SEMICONDUTOR EXTRÍNSECO.....	21
FIGURA 4 – FASE CRISTALINA ANATASE DO TiO <sub>2</sub> .....	23
FIGURA 5 – ESQUEMA DO REATOR UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS DE FOTOCATÁLISE.....	26
FIGURA 6 – MORFOLOGIA DOS FILMES SINTETIZADOS POR ANODIZAÇÃO POSTENCIOSTÁTICA APLICANDO-SE 20 V DURANTE 1 H. (A) FILME PURO, (B) FILME MODIFICADO COM NH <sub>4</sub> OH E (C) FILME MODIFICADO COM PRATA.....	27
FIGURA 7 – MORFOLOGIA DO FILME PURO SINTETIZADO APLICANDO-SE 20 V EM MEIO NH <sub>4</sub> F+H <sub>2</sub> O+ETILENOGLICOL. (A) QUANTIFICAÇÃO DO DIÂMETRO DOS TUBOS E (B) QUANTIFICAÇÃO DO COMPRIMENTO DOS TUBOS.....	27
FIGURA 8 – MORFOLOGIA DO FILME MODIFICADO COM PRATA.....	28
FIGURA 9 – DIFRATOGRAMAS DOS FILMES SINTETIZADOS ELETROQUIMICAMENTE E SUBMETIDOS A UM TRATAMENTO TÉRMICO.....	28
TABELA 1 – ELEMENTOS PRESENTES EM CADA AMOSTRA E QUANTIDADES RELATIVAS DOS ELEMENTOS.....	29
FIGURA 10 – PLACAS DA FÓTOLISE CONTENDO <i>SALMONELLA</i> SP. NAS DILUIÇÕES (A) 10 <sup>-4</sup> EM T=0 E (B) 10 <sup>-5</sup> EM T= 30 MINUTOS DE REAÇÃO.....	30
FIGURA 11 – PLACAS DA FOTOCATÁLISE UTILIZANDO FILME PURO DE TiO <sub>2</sub> NAS DILUIÇÕES (A) 10 <sup>-4</sup> EM T=0 E (B) 10 <sup>-3</sup> EM T=90 MINUTOS DE REAÇÃO.....	31
FIGURA 12 – PLACAS DA FOTOCATÁLISE UTILIZANDO FILME MODIFICADO COM AgNO <sub>3</sub> NAS DILUIÇÕES (A) 10 <sup>-4</sup> EM T=0 E (B) 10 <sup>-3</sup> EM T=90 MINUTOS DE REAÇÃO.....	31

FIGURA 13 – PLACAS DA FOTOCATÁLISE UTILIZANDO FILME MODIFICADO COM NH <sub>4</sub> OH NAS DILUIÇÕES (A) 10 <sup>-4</sup> EM T=30 E (B) 10 <sup>-3</sup> EM T=60 MINUTOS DE REAÇÃO.....	32
FIGURA 14 – PLACAS DA REAÇÃO NO ESCURO NAS DILUIÇÕES (A) 10 <sup>-4</sup> EM T=30 E (B) 10 <sup>-4</sup> EM T=120 MINUTOS DE REAÇÃO.....	32
FIGURA 15 – VARIAÇÃO DAS UNIDADES FORMADORAS DE COLÔNIA POR TEMPO DE INIBIÇÃO.....	33
FIGURA 16 – (A) ln DA VARIAÇÃO DAS UNIDADES FORMADORAS DE COLÔNIA POR TEMPO DE INIBIÇÃO POR FOTÓLISE E (B) ln DA VARIAÇÃO DAS UNIDADES FORMADORAS DE COLÔNIA POR TEMPO DE INIBIÇÃO POR FOTOCATÁLISE.....	34
FIGURA 17 – ANÁLISE DA CINÉTICA DE SEGUNDA ORDEM PARA A INATIVAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA <i>SALMONELLA</i> SP.....	35



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2 DELIMITAÇÃO DO TEMA.....</b>	<b>11</b>
<b>3 HIPÓTESE .....</b>	<b>13</b>
<b>4 OBJETIVOS.....</b>	<b>14</b>
<b>4.1 Objetivos Gerais .....</b>	<b>14</b>
<b>4.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>14</b>
<b>5 REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>15</b>
<b>5.1 <i>Salmonella</i> sp.....</b>	<b>15</b>
<b>5.2 Processos Oxidativos Avançados (POA) .....</b>	<b>16</b>
<b>5.2.1 Processos Homogêneos .....</b>	<b>16</b>
<b>5.2.2 Processos Heterogêneos .....</b>	<b>17</b>
<b>5.3 Semicondutores.....</b>	<b>19</b>
<b>5.3.1 Intrínsecos .....</b>	<b>19</b>
<b>5.3.2 Dopagem (Semicondutor extrínseco).....</b>	<b>20</b>
<b>5.4 Dióxido de titânio.....</b>	<b>21</b>
<b>5.5 Modificação de Materiais .....</b>	<b>22</b>
<b>5.6 Prata.....</b>	<b>23</b>
<b>6 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>24</b>
<b>6.1 Síntese de filmes puros.....</b>	<b>24</b>
<b>6.2 Síntese dos filmes modificados .....</b>	<b>25</b>
<b>6.3 Ensaios fotocatalíticos.....</b>	<b>25</b>
<b>7 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>26</b>
<b>8 CONCLUSÃO .....</b>	<b>36</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>38</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente aumenta a cada dia. Isto se deve a uma conscientização global por uma série de estudos e campanhas realizadas principalmente por organizações não governamentais. Estimativas mostram que a produção anual de lixo em todo o planeta é de 400 milhões de toneladas. Estes indicativos representam um valor absurdamente grande, considerando que menos de 50% dessa quantidade de lixo passa pelo processo de reciclagem, resultando em um gasto extra de R\$ 4,6 bilhões (Ambiente Brasil; Spitzcovsky).

Quando se fala de rejeitos industriais, os valores apresentados são enormes. Muito se ouve falar sobre despejo de resíduos em água fluviais, causando inúmeros problemas ambientais como, por exemplo, a eutrofização das águas, que causa a proliferação de algas e cianobactérias e conseqüentemente a mortalidade de peixes e outros organismos aquáticos.

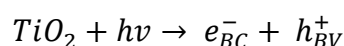
Sem dúvida, os principais poluentes das águas industriais são os rejeitos orgânicos, principalmente compostos aromáticos, fenólicos e organoclorados. Diferentes metodologias têm sido empregadas para a oxidação destas substâncias orgânicas, dentre as quais pode-se citar a eletroxidação (Carneiro, Fugivara, Maysa, & Zanoni, 2005; Zaggout & Ghalwa, 2008), a catálise (Serra, Docal, & Gonsalves, 2005; Zhang et al, 2006) e a fotocatalise (Jiang, Wang, Huang, & Cao, 2004; Teixeira & Jardim, 2004). Dentre os métodos apresentados, o último apresenta vantagens em relação aos primeiros, visto que, na eletroxidação geralmente são utilizados eletrodos de elevado custo, além do gasto energético com energia elétrica. O segundo método seria ideal se não fosse o elevado tempo gasto no processo, desta forma, a fotocatalise, apesar de utilizar uma fonte de iluminação, é mais rápida que a catálise e mais econômica que a eletroxidação.

A fotocatalise é o aumento da velocidade de uma reação por ação da luz ou energia radiante. Neste trabalho, foi investigada a inibição fotocatalítica da bactéria patogênica *Salmonella* sp., por meio de filmes porosos de TiO<sub>2</sub> obtidos por anodização potencioestática do titânio metálico. Foram investigados filmes puros e modificados com nitrato de prata e hidróxido de amônio, com o objetivo de verificar um

melhoramento das propriedades fotocatalíticas do material com a introdução de um íon dopante à estrutura cristalina do dióxido de titânio.

## 2 DELIMITAÇÃO DO TEMA

A propriedade fotocatalítica do  $TiO_2$  está relacionada à capacidade deste semicondutor em gerar espécies intermediárias, do tipo radicais livres sob irradiação luminosa. Tais espécies são altamente oxidantes e capazes de mineralizar praticamente qualquer substância orgânica, levando à formação de espécies inócuas, como,  $CO_2$  e água, o que caracteriza um Processo Oxidativo Avançado (POA). Para isto, é necessário apenas que o óxido seja irradiado com luz de comprimento de onda de mesma ordem de seu *bandgap* ( $E_{gTiO_2} = 3,2$  eV), o que corresponde a radiação ultravioleta do espectro eletromagnético. Os fótons absorvidos excitam os elétrons da banda de valência que acabam passando para a banda de condução. Neste processo, há a geração de lacunas ( $h^+$ ) na banda de valência. O processo pode ser representado pela equação abaixo (Teixeira & Jardim, 2004):



As duas espécies que são produtos da absorção do fóton podem migrar para a superfície do material. As lacunas reagem com grupos hidroxilas ou moléculas de água adsorvidas na interface produzindo radicais hidroxilas ( $*OH$ ) (Zioli & Jardim, 1998) que são os responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos. Os elétrons, por sua vez, ao migrarem para a superfície do óxido atuam como sítios redutores, podendo reduzir espécies em solução, como cátions metálicos ou  $O_2$ .

No processo de absorção do fóton, alguns pares  $e^-/h^+$  gerados, sofrem recombinações numa escala de tempo extremamente curta, da ordem de nanosegundos. Por isso, no instante da absorção do fóton é extremamente importante que as moléculas doadoras ou receptoras de elétrons estejam adsorvidas na

superfície do fotocatalisador para que o processo de recombinação não possa inibir a atividade fotocatalítica do material (Mills & Hunte, 1997; Teixeira & Jardim, 2004).

As propriedades fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$  são consequência de sua estrutura, e vem sendo estudada há algumas décadas. São conhecidos três tipos de estruturas naturais do dióxido de titânio: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbico) (Posnyak & et al, 2005). O  $\text{TiO}_2$  rutilo absorve luz em uma faixa mais ampla do espectro eletromagnético do que o tipo anatase, entretanto, a anatase apresenta melhores resultados em aplicações fotocatalíticas (Sikora, Rosario, Pereira, & Paiva-Santos, 2011).

O uso do  $\text{TiO}_2$  como catalisador tem impulsionado a pesquisa na direção da obtenção de materiais com maior porosidade, visto que, em termos cinéticos, a área superficial influencia a absorção de fótons e, conseqüentemente a velocidade de reação. Sendo assim, a síntese do óxido deve envolver métodos que permitam a obtenção de materiais com grande área superficial. Dentre as diversas metodologias utilizadas podem-se citar os métodos por via úmida e, dentre estes destacam-se a deposição em templates de alumina anódica (Raja, Misra, & Paramguru, 2005), técnica de microemulsão (Chavadej & et al, 2008), os métodos hidrotérmicos (Stengl & et al, 2007) e a anodização (Mor & et al, 2006; Zang, Yoshida, Furuta, & Minora, 2004). Além destes existem os métodos de preparação por via seca, como: deposição por vapor químico de organo-metálicos (Turkevych & et al, 2008), e o método da oxidação por vapor de etanol (Chavadej & et al, 2008). Tais métodos tornam possíveis a obtenção de duas arquiteturas distintas do  $\text{TiO}_2$ : pó e filme.

É importante ressaltar que as propriedades desejadas do  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado se devem à característica do alto ordenamento. Dentre os métodos descritos acima, a maioria não fornece um material altamente ordenado. Uma exceção é o método eletroquímico, que consiste no crescimento de um filme de óxido sobre o substrato metálico pela oxidação deste último (Posnyak & et al, 2005). Esta característica torna o método eletroquímico extremamente vantajoso para a síntese de nanomateriais.

No presente trabalho foi investigada a atividade fotocatalítica de filmes nanoporosos de  $\text{TiO}_2$  na reação de inativação da bactéria *Salmonella sp.* e sua correlação com as propriedades morfológicas e microestruturais dos filmes sintetizados. Foram estudados três tipos de filme: (i) puros, obtidos através da anodização do titânio puro em meio de etilenoglicol e fluoreto de amônio, (ii) filmes modificados com prata e (iii) com solução de hidróxido de amônio. O objetivo da

dopagem é a diminuição do *bandgap* do material de forma que este aumente sua atividade fotocatalítica em relação ao filme puro.

### 3 HIPÓTESE

O  $\text{TiO}_2$  vem sendo estudado amplamente para aplicações em fotocatalise de diversas compostos, como moléculas orgânicas, carbonos totais dissolvidos, e seres vivos como bactérias e algumas algas prejudiciais ao meio ambiente. Sendo assim, existe uma ampla gama de trabalhos já publicados sobre o tema. A maioria dos trabalhos na área de fotocatalise estão focados no estudo da atividade fotocatalítica do material nanoparticulado, o que torna difícil a remoção e reutilização do material após o tratamento de resíduos. Sendo assim, muitos trabalhos vêm mostrando a imobilização do  $\text{TiO}_2$  em matrizes rígidas, de forma que o material possa ser retirado facilmente do reator e reutilizado inúmeras vezes devido à sua grande estabilidade. Neste trabalho, grandes vantagens são apresentadas em relação ao material nanoparticulado, uma delas é a facilidade e o custo da síntese, pois são necessários somente uma fonte de tensão e um eletrólito contendo íons fluoreto. Outra vantagem é que o material é naturalmente imobilizado na estrutura do substrato de titânio.

De uma forma geral, fotocatalisadores a base de  $\text{TiO}_2$  apresentam uma desvantagem para aplicação em grande escala devido à sua região da ação, o ultravioleta. Uma alternativa para aumentar ou deslocar a área de atuação do fotocatalisador é a dopagem do material com outro metal de forma a gerar algum *stress* na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  e diminuir o *bandgap* do mesmo, tornando-o assim um fotocatalisador na região do visível. Para verificar esta possibilidade, neste trabalho investigou-se as propriedades fotocatalíticas de materiais modificados e também de filmes puros já preparados em trabalhos anteriores, de modo a comparar os resultados obtidos. Todos os filmes já foram caracterizados quanto à sua morfologia por meio de microscopia eletrônica de varredura e suas composições químicas foram analisadas através de EDS (energia dispersiva de raio X). A

microestrutura dos filmes também já foi investigada através da difratometria de raios-X.

## **4 OBJETIVOS**

### **4.1 Objetivos Gerais**

Investigar as propriedades fotocatalíticas de filmes de TiO<sub>2</sub> puros e modificados e relacioná-las com as propriedades morfológicas e microestruturais destes filmes.

### **4.2 Objetivos Específicos**

- Obtenção dos filmes puro e modificados com nitrato de prata e hidróxido de amônio
- Estudar a cinética de degradação do microrganismo *Salmonella* sp. através da contagem de unidades formadoras de colônia (UFC)
- Comparar os materiais puro e dopados e correlacionar os resultados obtidos com as propriedades morfológicas e microestruturais de cada filme.

## 5 REFERENCIAL TEÓRICO

### 5.1 *Salmonella* sp.

Alimentos e águas contaminadas sempre foram alvo de muito estudo, pois geralmente, não conseguimos identificar bactérias patogênicas no alimento e/ou água por simples inspeção a olho nú. Entende-se por bactérias patogênicas as causadoras de doenças, e nitrificantes as não causadoras. *Salmonella* sp. é um microrganismo patogênico, Gram-negativo da família *Enterobacteriaceae* (Murray, Rosenthal, & Pfaller, 2006), e é a maior causadora de doenças transmitidas por alimentos no mundo, só nos EUA são cerca de 1 milhão de pessoas infectadas por ano. Bactérias Gram-negativas possuem parede celular formada por uma fina camada de peptidoglicano e uma membrana externa contendo lipopolissacarídeos, fosfolipídios e proteínas (Centers for Disease Control and Prevention). Os sintomas dessa doença são dores abdominais, febre, diarreia, náusea e vômito e aparecem no período de 12 a 72 horas após infecção, durando de 4 a 7 dias. Alimentos de origem animal, hortaliças adubadas com fezes de aves e cama de aviário são os maiores meios de se contrair essa doença. Porém, pesquisas mostram que é encontrada em águas de rios, que são muitas vezes usados para recreação e pesca local (Costa & Sassi, 2007). A fotodegradação desses microrganismos patogênicos seria uma solução simples, barata e eficiente para a eliminação dessas bactérias patogênicas, por isso foi estudada a inativação desta bactéria por fotocatalise usando filmes de  $\text{TiO}_2$  a fim de propor um método alternativo para a purificação de águas contaminadas.

## 5.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Reações de fotocatalise deste trabalho, são um exemplo de Processos Oxidativos Avançados. Esses processos são caracterizados por degradar matéria orgânica e microrganismos em moléculas menores, como  $\text{CO}_2$  e água. Essa conversão ocorre devido a produção de radicais livres, geralmente radicais hidroxila, que possuem alto grau de oxidação. Esses radicais podem ser gerados a partir de diversos compostos, mas os principais são  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com ou sem presença de catalisador. Os radicais formados, interagem com compostos orgânicos, rompendo ligações, devido ao seu alto poder oxidativo, porém os pares elétrons/lacunas podem sofrer recombinação interna, impossibilitando a interação entre os radicais livres e compostos orgânicos (Teixeira & Jardim, 2004).

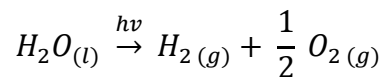
Catalisadores são espécies que são utilizadas para aumentar a velocidade de uma reação química. O mecanismo de ação de um catalisador está associado à diminuição da energia de ativação da reação, tornando-a mais rápida. O catalisador utilizado em um determinado processo pode ou não estar na mesma fase dos demais componentes da reação. Quando estão todos na mesma fase, o processo é dito homogêneo, e quando o catalisador está em uma fase diferente dos outros componentes, diz-se que é um processo heterogêneo (Teixeira & Jardim, 2004). Neste trabalho, como utilizaram-se filmes de  $\text{TiO}_2$  para a inativação de bactérias em solução aquosa, diz-se que o processo é uma catálise heterogênea. Em tais processos, após a geração das espécies portadoras de carga há a formação dos radicais livres na interface filme/solução.

### 5.2.1 Processos Homogêneos

São processos oxidativos sem presença de um catalisador sólido (Teixeira & Jardim, 2004). Esse processo, quando é realizado para inibição do crescimento de



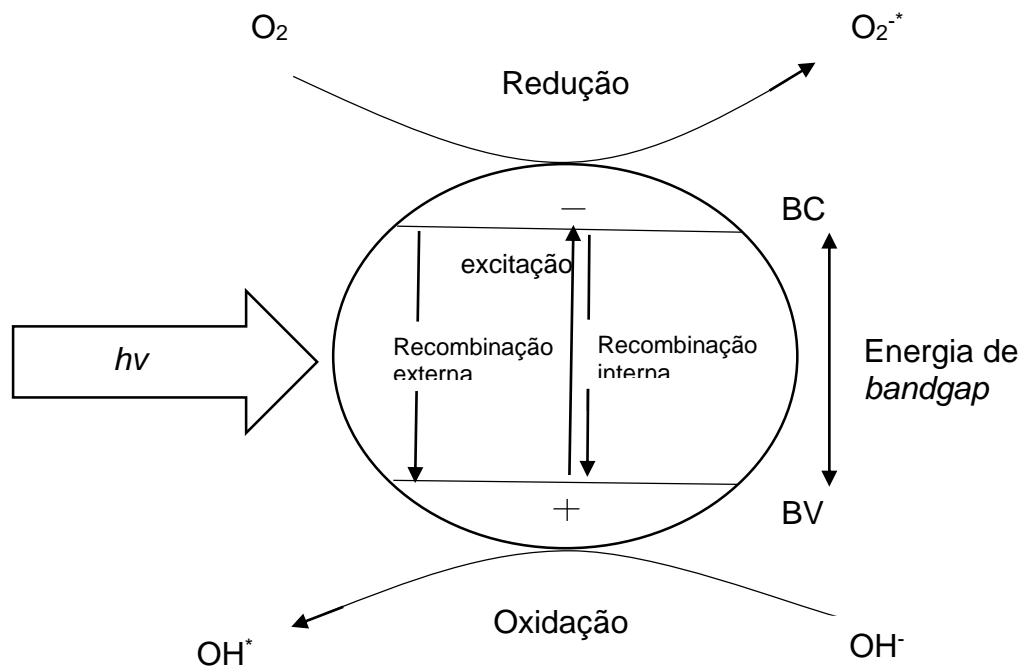
microrganismos, causa alterações na estrutura do DNA e na membrana plasmática da bactéria, impedindo-a de se reproduzir (Murray et al., 2006). Esse processo por si só, geralmente tem baixa eficiência quanto a destruição de poluentes, mas pode ser eficiente quanto a desinfecção de água (Teixeira & Jardim, 2004). Segue abaixo a reação de fotólise da água:



Equação 1: Fotólise da água

### 5.2.2 Processos Heterogêneos

A utilização do TiO<sub>2</sub> em solução aquosa é caracterizada por um processo heterogêneo no qual os radicais livres são gerados na interface sólido/líquido após a incidência de luz com energia igual ou superior do que o valor de *bandgap* do TiO<sub>2</sub> (Teixeira & Jardim, 2004). Essas reações são denominadas de fotocatalise, ou reações fotocatalíticas. Materiais semicondutores, como o TiO<sub>2</sub> são ativados por luz UV, visível ou infravermelha. O TiO<sub>2</sub>, absorve radiação UV, fazendo com que um elétron da banda de valência (BV) vá para a banda de condução (BC), onde formará pares de elétron/lacuna (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>), estes por sua vez poderão migrar para a superfície, ou sofrer recombinação interna, ou seja, o elétron que está na camada de condução retornar para a lacuna na banda de valência. Os que estiverem na superfície podem degradar matéria orgânica ou sofrer recombinação externa, que consiste na recombinação com impurezas e outros compostos, Figura 1, devido ao grande número de sítios ativos na superfície (Zeghbrock, 2011). Os que não sofrerem recombinação, serão oxidados, no caso das moléculas de O<sub>2</sub>, ou reduzidos, como o caso da água ou OH<sup>-</sup> (Teixeira & Jardim, 2004). O mesmo deve ocorrer com o composto dopado e modificado, porém a região de ativação da propriedade semicondutora poderá ser na luz visível (Teixeira & Jardim, 2004). Segue o esquema dos processos fotocatalíticos que podem ocorrer em uma partícula de TiO<sub>2</sub>:



**Figura 1:** Processos envolvidos na fotoativação do  $\text{TiO}_2$ .

O processo de recombinação interna e externa mostrados na Figura 1, é definido pela associação dos elétrons ( $e^-$ ) a uma lacuna ( $h^+$ ), formando novamente a ligação covalente, e liberando energia. Esses processos levam esse nome pois um ocorre 'dentro' da molécula, ou seja, o elétron que foi excitado volta para a lacuna da mesma molécula, por isso é chamado recombinação interna, enquanto a recombinação externa, o elétron se liga à lacuna de outra molécula, mas não à compostos orgânicos.

A reação que ocorre na superfície do  $\text{TiO}_2$  é a do oxigênio com a banda de condução ( $e^-$ ), que formará radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) e a oxidação é reação da banda de valência com hidroxila (ou água) formando radical hidroxila ( $\text{OH}^{\cdot}$ ). O radical superóxido também pode se tornar radical hidroxila (Teixeira & Jardim, 2004), e assim reagir com a matéria orgânica, a fim de degradá-la. Neste estudo foi investigada a cinética de inativação da bactéria patogênica *Salmonella* sp. por fotólise e fotocatalise em meio salino, usando filmes nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$  como catalisador.

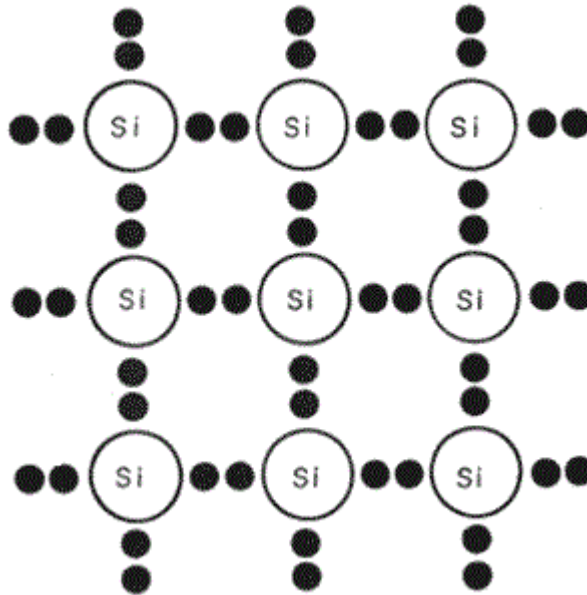
### 5.3 Semicondutores

O material estudado nesse trabalho é o  $\text{TiO}_2$ , que é um semicondutor (Foll). Semicondutores são materiais que intermediam entre condutores e isolantes: maior resistividade elétrica que um condutor, e menor que um isolante. A temperatura ambiente, geralmente possuem baixa condutividade elétrica. Com o aumento da temperatura, ligações covalentes são rompidas e um elétron livre é produzido, na banda de condução e uma lacuna na camada de valência, o que pode ser chamado também de formação de um elétron-lacuna. O elétron ( $e^-$ ) é portador de carga negativa, enquanto a lacuna ( $h^+$ ) é carregada positivamente (Wang & Zhiqun, 2008).

Os semicondutores de uma forma geral, podem ser intrínsecos ou extrínsecos, que é quando o material semicondutor não tem excesso de portadores de carga ou quando o material apresenta excesso de lacunas ou elétrons, respectivamente. O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor tipo n, o que significa que este apresenta um excesso de portadores negativos (elétrons) não contrabalanceados pelos portadores positivos (lacunas). Devido à esta característica, o  $\text{TiO}_2$  apresenta uma alta fotoatividade, pois os elétrons podem ser facilmente excitados da banda de valência para a banda de condução (Mills & Hunte, 1997).

#### 5.3.1 Semicondutores Intrínsecos

Como mencionado acima, existem dois possíveis tipos de semicondutores: intrínsecos e extrínsecos. Elementos que possuem a capacidade de conduzir uma quantidade de energia na sua forma natural são semicondutores intrínsecos, e são geralmente puros, ou contêm apenas 1 ppb (parte por bilhão) de qualquer outro material, sendo que este não está presente intencionalmente e não interfere nas características do mesmo. Exemplos de semicondutores intrínsecos são cristais de silício e germânio (Daothong, Songmee, & Thongtem, 2007).

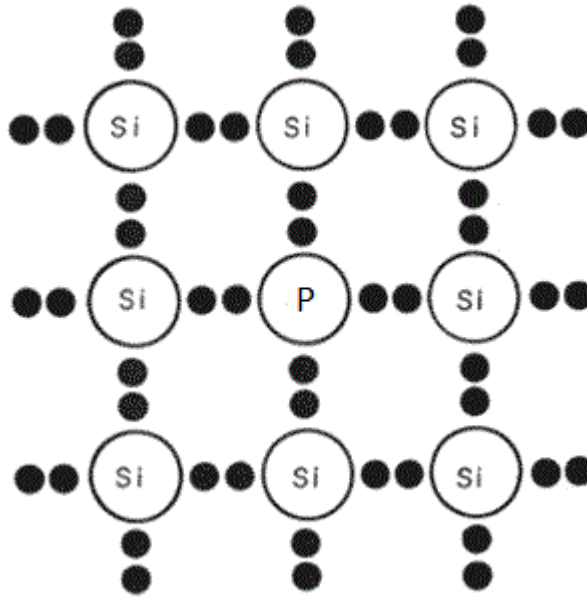


**Figura 2:** Esquema de um semicondutor intrínseco.

### 5.3.2 Dopagem (Semicondutor extrínseco)

Algumas vezes, esses semicondutores intrínsecos não são suficientemente fortes ou não possuem as características desejadas. Para esses casos é possível a adição de qualquer outro elemento no semicondutor a fim de mudar essas características, para melhor atender aos objetivos da utilização do material. A esse processo chama-se dopagem. Quando um semicondutor puro é dopado, ele adquire as características do dopante, sem perder as próprias, e assim tem-se um semicondutor extrínseco. O processo de dopagem é muito utilizado quando o material em temperatura ambiente é isolante, necessitando de calor para se tornar semicondutor, e com a adição de um agente “estranho”, tem-se essa característica sem precisar aumentar a temperatura. Uma dopagem muito utilizada é a do silício com fósforo, que faz com que o material puro, que é muito isolante, se torne condutor (Varuzza). No caso do  $\text{TiO}_2$ , o material deveria ser isolante pelo preenchimento da camada 2p do oxigênio por todos os elétrons da camada superposta 3d-4s do titânio,

deixando as bandas do oxigênio completas e as do titânio vazias, porém devido a desvios na estequiometria do composto, lacunas podem aparecer na banda do O e elétrons de condução no Ti, fazendo com que o  $\text{TiO}_2$  seja um semicondutor extrínseco (Lucas, Maran, & Mora, 2010).



**Figura 3:** Esquema de um semicondutor extrínseco.

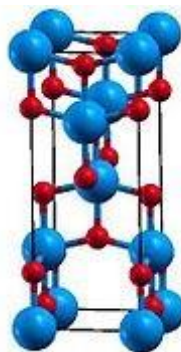
#### 5.4 Dióxido de titânio

O titânio foi descoberto por William Justin Gregor (Carvalho, Pescarolo, & Simmioni, 2013) a partir de um isolamento de ilmetita, e posteriormente Martin Heinrich isolou através do mineral rutilo. O dióxido de titânio, que é o semicondutor a ser estudado neste trabalho, é um sólido cristalino estável, anfótero e polimorfo, possuindo três estruturas fundamentais: rutilo tetragonal, anatase tetragonal ou brookita ortorrômbica (Posnyak & et al, 2005). É um material com excelente atividade fotocatalítica, por isso é amplamente utilizado para a degradação de compostos orgânicos e microrganismos (Stengl & et al, 2007), sendo utilizado também em grande escala para remoção de gases e purificação de água. É um semicondutor que em

contato com luz UV é ativado, excitando um elétron da camada de valência para a camada de condução (*bandgap*) e gera portadores elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ ). Essa condição do  $TiO_2$  é altamente oxidativa e forma radicais livres que degradam a matéria orgânica e microrganismos. Sabe-se dessa propriedade do  $TiO_2$  desde 1972 quando Honda e Fujishima (Carvalho et al., 2013) descobriram que quando exposto ao sol, o dióxido de titânio era capaz de promover a dissociação fotocatalítica da água. Isso ocorreu pela pequena absorção de luz UV que o sol emite, que já foi suficiente para uma reação de oxidação. Contudo, apesar de a luz solar emitir uma certa quantidade de radiação UV, cerca de 4%, não é suficiente para fazer o material se tornar um ótimo fotocatalisador, por isso foi estudada a possibilidade da modificação do mesmo com prata e a mudança na superfície com outros elementos, que pode fazer com que ocorra a diminuição do *bandgap*, com isso o material terá uma região de absorção de luz maior e conseqüentemente esse processo gerará mais radicais livres, tendo uma taxa de inibição maior da bactéria.

## 5.5 Modificação de Materiais

Neste trabalho foram estudados dois tipos de modificação de materiais diferentes, a fim de se obter melhores características para o dióxido de titânio como fotocatalisador para inativação da bactéria *Salmonella* sp. As características esperadas com a modificação de superfície é a formação de nanotubos, que são estruturas tridimensionais com dimensões menores que 100 nm na direção paralela ao substrato e da ordem de micrômetros perpendicularmente ao substrato (Trivinho-Strixino et al.). Buscou-se também um aumento na cristalinidade do material, neste caso, um aumento da fase cristalina anatase, que está representada na figura abaixo:



**Figura 4:** Fase cristalina anatase do TiO<sub>2</sub>

Filmes de dióxido de titânio têm sido sintetizados principalmente pela técnica eletroquímica, pois os filmes crescidos por essa técnica apresentam as melhores características para as aplicações em fotocatalise, dispositivos fotoelétricos e fotovoltaicos, sensores, entre outros (Trivinho-Strixino et al.)

Os filmes sintetizados nesse trabalho foram modificados com prata, silício, alumínio e níquel, que foram inseridos na microestrutura do TiO<sub>2</sub> por métodos químicos que serão descritos nas seções seguintes.

## 5.6 Prata

A dopagem com íons prata tem como propósito o melhoramento na atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> na inibição de microrganismos. Este elemento é encontrado na natureza juntamente com chumbo, estanho e cobre, na forma de grãos (Souza, Rodrigues, Silva, & Guerra, 2013). Tem diversas aplicações, porém a que chamou atenção para que fosse utilizado como dopante do dióxido de titânio, é a sua atividade antimicrobiana e antifúngica (Cavalcante, 2014). Os íons de prata agem na membrana citoplasmática do microrganismo, desnaturando-o, pois esse elemento tem afinidade com enxofre e fósforo, que estão presentes na membrana celular das bactérias, e também tem ação bacteriostática residual (Cavalcante, 2014; Souza et al., 2013). Visto essas propriedades, no estudo fotocatalítico para inibição de microrganismos

patogênicos, a prata pode ser um ótimo dopante, pois pode atribuir ao dióxido de titânio essa característica antimicrobiana.

## 6 MATERIAIS E MÉTODOS

### 6.1 Síntese de filmes puros

Para obtenção dos filmes de dióxido de titânio puro utilizados neste trabalho, foram reutilizadas placas de titânio, que após polidas foram submetidas ao processo de anodização potencioestática. A conversão do titânio metálico ao óxido se deu pela aplicação de 20 V DC por 1 hora usando uma fonte de tensão MINIPA (MPC-303D), em solução de etilenoglicol com 10% de água e fluoreto de amônio 5% em massa. Como contra-elétrons usou-se um par de eletrodos de platina dispostos simetricamente e paralelamente ao eletrodo de titânio.

Após a síntese eletroquímica os filmes foram submetidos a um tratamento térmico, também chamado de “*annealing*” em um mufla EDGCON 3P. O tratamento térmico consistiu no aquecimento da amostra até a temperatura de 450 °C por 2 h usando uma rampa de aquecimento/resfriamento de 2 °C/min. O tratamento térmico é uma etapa importante na síntese de catalisadores de TiO<sub>2</sub> pois é nesta etapa que há a conversão do óxido amorfo para sua fase cristalina responsável pela resposta fotocatalítica do material.



## 6.2 Síntese dos filmes modificados

Os filmes com a superfície modificada, foram sintetizados da mesma maneira que os puros, sendo que após a síntese eletroquímica estes passaram por diferentes etapas de modificação. O filme modificado com prata (TiO<sub>2</sub>NT/Ag), foi sintetizado a partir da imersão dos filmes puros em solução de AgNO<sub>3</sub> 1mol.L<sup>-1</sup> por 5 minutos. Em seguida realizou-se o tratamento térmico a 120 °C por 48 h, após esse tempo, aqueceu-se os filmes a 450 °C por 2 h, em ambos os casos usou-se uma rampa de aquecimento/resfriamento de 2 °C/min.

O segundo processo de modificação da superfície consistiu na imersão dos filmes puros em solução de NH<sub>4</sub>OH 1mol.L<sup>-1</sup> por 10 h (TiO<sub>2</sub>NT/N). Em seguida, realizou-se o mesmo tratamento térmico utilizado para os filmes puros. Todos os filmes sintetizados, puros e modificados, foram caracterizados pela técnica de difração de raios-X, EDS e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## 6.3 Ensaios fotocatalíticos

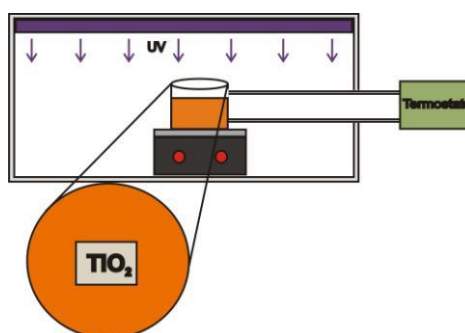
Antes dos ensaios fotocatalíticos foi realizada a inoculação da *Salmonella* sp. em meio nutriente. O meio de cultivo para a inoculação dessa bactéria foi o *Brain Heart Infusion Broth* (caldo BHI) que foi preparado de acordo com instruções do fabricante. A inoculação do microrganismo foi realizada durante, aproximadamente, 24 h mantendo-se a temperatura constante de 37 °C com agitação de 160 rpm.

Para padronização da quantidade inicial de microrganismos a ser utilizada em cada experimento fotocatalítico foi utilizada a espectrometria UV-Vis. A absorbância da solução inicial foi ajustada para 0,5 e em seguida mantendo-se as proporções de inóculo e solução salina ajustou-se o volume total do reator para 55 mL.

Para os ensaios fotocatalíticos foi utilizada um célula, na qual o filme foi fixado deixando 0,5 cm<sup>2</sup> de área exposta, que representa apenas um lado do filme. A inibição

foi realizada em fluxo laminar com luz UV, como mostrado na Figura 5. Dentro do béquer contendo o filme, foram adicionados 55 mL da solução contendo o microrganismo e solução salina para impedir o crescimento das bactérias. O sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos para homogeneização da adsorção da bactéria na estrutura porosa dos filmes. Após esse tempo, foram retiradas alíquotas em diferentes tempos, as quais foram analisadas quanto a inibição da bactéria por meio do método de *spread plate* para contagem de unidades formadoras de colônia (UFC/mL).

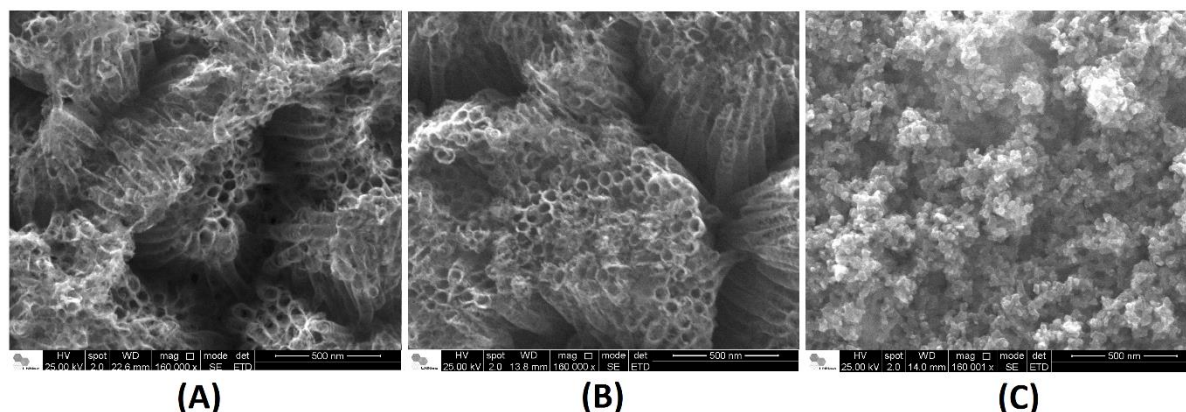
A cinética de inativação da bactéria foi investigada por fotólise, onde o efeito da luz UV sem a presença de um catalisador foi investigado, por fotocatalise na presença dos filmes sintetizados e como referência realizou-se a contagem das bactérias mantidas em meio salino e no escuro, pelo mesmo tempo do experimento de inativação.



**Figura 5:** Esquema do reator utilizado nos experimentos de fotocatalise.

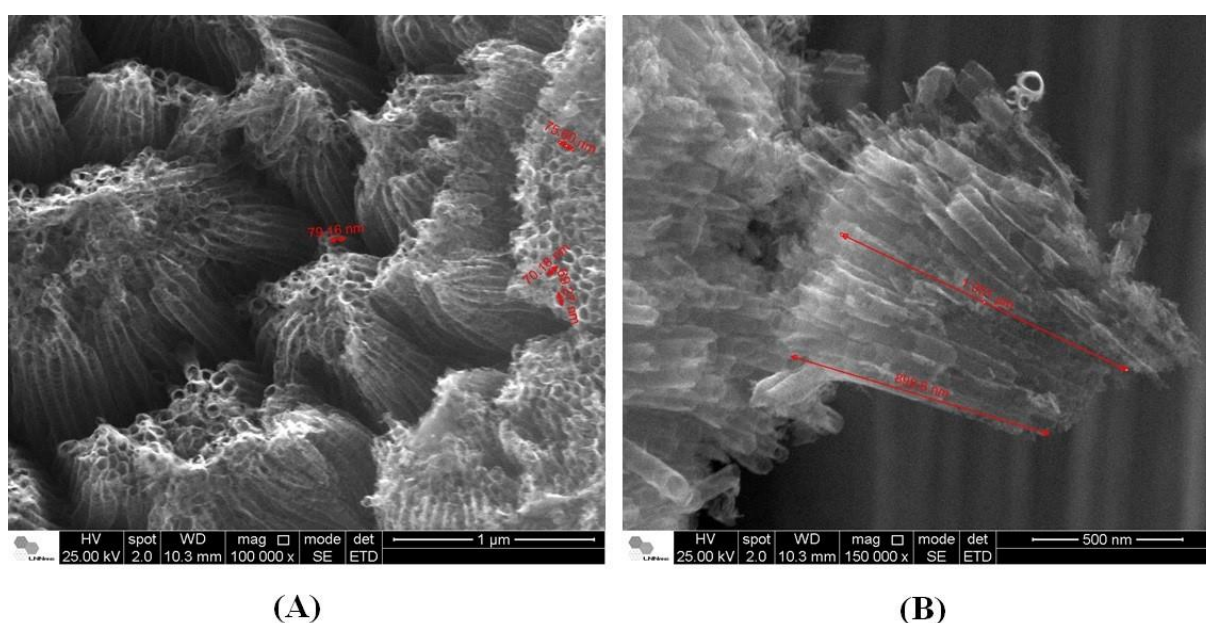
## 7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes sintetizados, puros e modificados, foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise da morfologia desses filmes demonstrou que todos os filmes apresentam uma morfologia de alta porosidade, Figura 6.



**Figura 6** – Morfologia dos filmes sintetizados por anodização postenciosstática aplicando-se 20 V durante 1 h. (a) Filme puro, (b) Filme modificado com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e (c) Filme modificado com prata.

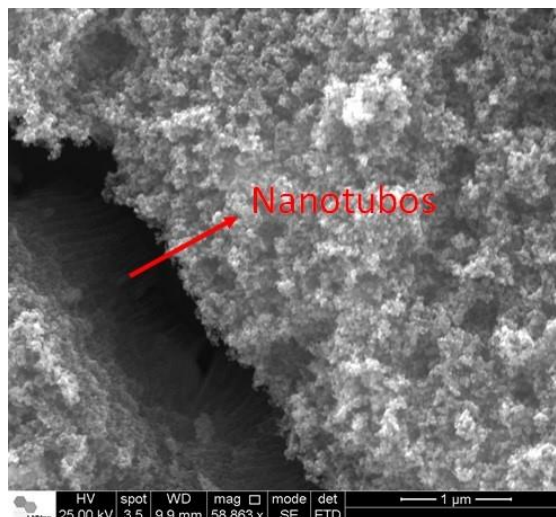
A formação de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  é evidente para os filmes puro e modificado com  $\text{NH}_4\text{OH}$ , o que promove um grande aumento da área superficial destes filmes. Em termos cinéticos esse aumento na área superficial pode significar uma evolução na taxa de inativação das bactérias. Uma análise do comprimento e diâmetro dos tubos também foi realizado, Figura 7.



**Figura 7:** Morfologia do filme puro sintetizado aplicando-se 20 V em meio  $\text{NH}_4\text{F}+\text{H}_2\text{O}+\text{etilenoglicol}$ . (a) quantificação do diâmetro dos tubos e (b) quantificação do comprimento dos tubos. As setas mostradas na figura representam as dimensões dos nanotubos.

As medidas das estruturas nas imagens mostraram que o diâmetro de poro está num intervalo de 70-80 nm, aproximadamente, e o comprimento dos nanotubos está na ordem de 1  $\mu\text{m}$  para os filmes puro e modificado com  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Apesar de à primeira vista não se observar nanotubos no filme modificado com prata, uma análise

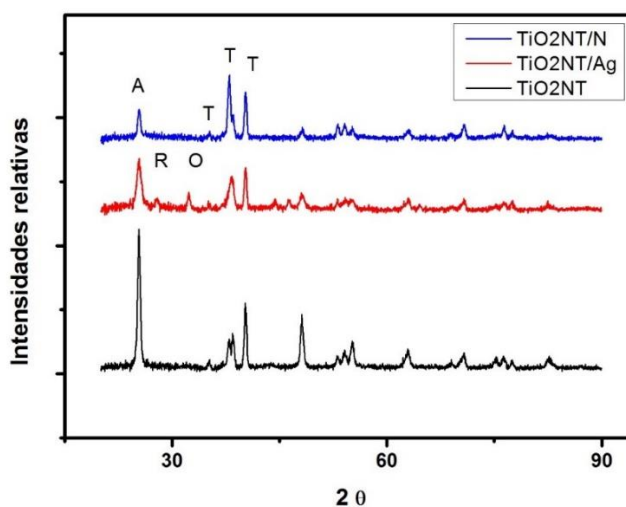
mais minuciosa mostrou que eles estão presentes no material, Figura 8, porém não da melhor forma possível:



**Figura 8:** Morfologia do filme modificado com prata.

Este resultado mostra que os nanotubos crescidos inicialmente sofreram um colapso devido ao tratamento térmico. Isto se deve provavelmente à inserção da prata na estrutura cristalina do óxido promovendo a destruição de quase toda a estrutura nanotubular.

Os filmes sintetizados também foram submetidos à caracterização microestrutural através da técnica de difração de raios-X. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 9.



**Figura 9:** Difratogramas dos filmes sintetizados eletroquimicamente e submetidos a um tratamento térmico.

Na Figura 9, o pico identificado pela letra “A” corresponde à fase cristalina anatase, o pico identificado por “R” corresponde a fase cristalina rutilo, “T” corresponde ao titânio metálico referente ao substrato metálico utilizado e “O” refere-se ao pentóxido de titânio III ( $Ti_3O_5$ ).

Pela análise conjunta da morfologia e da microestrutura é possível se observar que para os filmes em que a estrutura nanotubular é observada, apenas a fase cristalina anatase está presente após o tratamento térmico do material. O filme puro é o que apresenta maior quantidade de anatase, dada a intensidade do pico referente à esta fase quando comparado às outras amostras.

O filme modificado com  $NH_4OH$  apresenta uma menor quantidade de fase cristalina anatase e não apresenta outros polimorfos do  $TiO_2$ . Já o filme dopado com prata, apresenta 3 fases cristalinas: a anatase, o rutilo e o pentóxido de titânio III. Este resultado sugere que a inserção de prata promove a nucleação das fases rutilo e de pentóxido de titânio III, o que seria o fator responsável pela destruição da estrutura nanotubular existente antes da etapa de modificação com prata. O difratograma do filme dopado com prata não apresenta nenhuma fase referente à prata metálica ou compostos de prata, o que sugere que o material foi efetivamente dopado, ou seja, íons de  $Ag^+$  passaram a ocupar o lugar do íon  $Ti^{+4}$  na estrutura cristalina do óxido. O filme modificado com  $NH_4OH$  também não apresente nenhum pico referente a quaisquer outros materiais em forma metálica ou oxidada, portanto, todos os elementos presentes no filme foram devidamente incorporados a estrutura do filme.

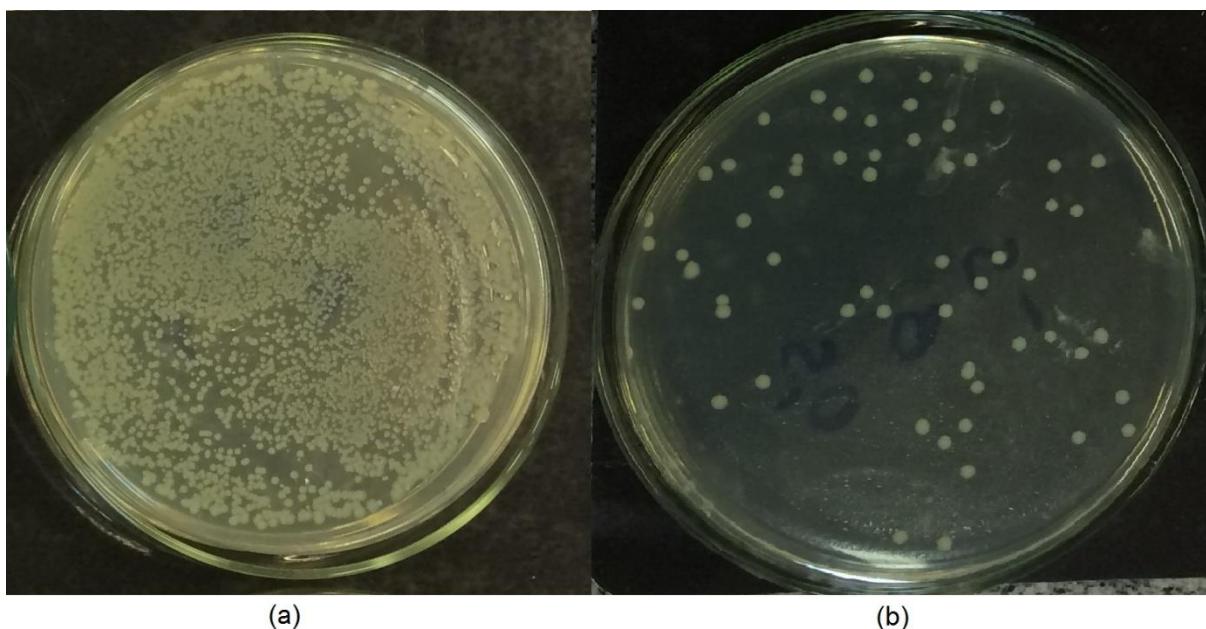
Além da microscopia eletrônica de varredura e da difração de raios-X utilizou-se a técnica de análise elementar EDS acoplada ao MEV para fazer a caracterização e a quantificação química dos filmes sintetizados. A Tabela 1 apresenta os elementos presentes em cada amostra, bem como teores relativos:

Elementos presentes (% mássica)	$TiO_2NT$	$TiO_2NT/Ag$	$TiO_2NT/N$
Carbono	3,16	2,76	1,49
Oxigênio	41,87	40,12	33,79
Silício	-	-	0,20
Titânio	54,74	49,54	64,30
Níquel	-	-	0,23
Alumínio	0,23	-	-
Cloro	-	0,84	-
Prata	-	6,75	-

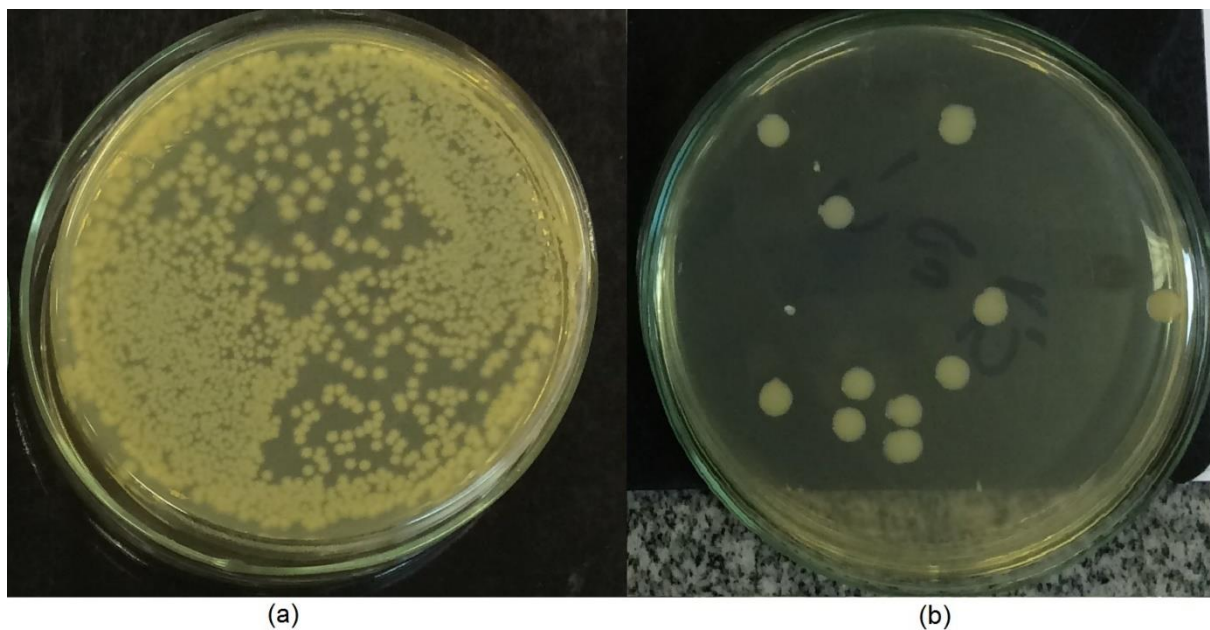
**Tabela 1:** Elementos presentes em cada amostra e quantidades relativas dos elementos.

Os filmes que foram submetidos a modificação da superfície, tiveram outros elementos, que não os esperados, adicionados a sua estrutura. O TiO<sub>2</sub>NT/Ag apresentou cloro na estrutura e o TiO<sub>2</sub>NT/N apresentou silício e níquel, o que pode ter influenciado na atividade fotocatalítica de ambos os filmes.

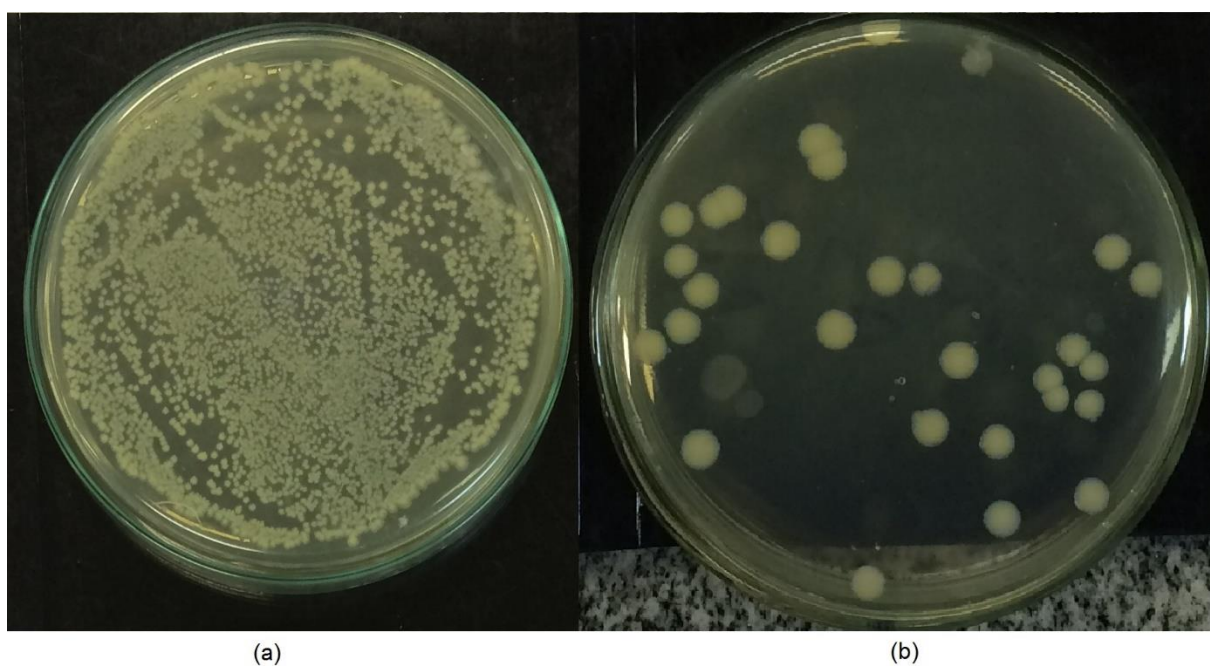
Os resultados obtidos com os estudos da inibição da bactéria *Salmonella* sp., são demonstrados abaixo. A inibição foi realizada pela contagem de unidades formadoras de colônia, onde antes de qualquer fonte luminosa entrar em contato com a solução, uma alíquota foi retirada e então foi realizado o método de spread plate para que no dia seguinte fosse feita a contagem. Em uma primeira visualização já era possível observar diminuição no número de UFC, Figura 10, Figura 11, Figura 12 e Figura 13, tanto para a fotólise quanto para a fotocatalise:



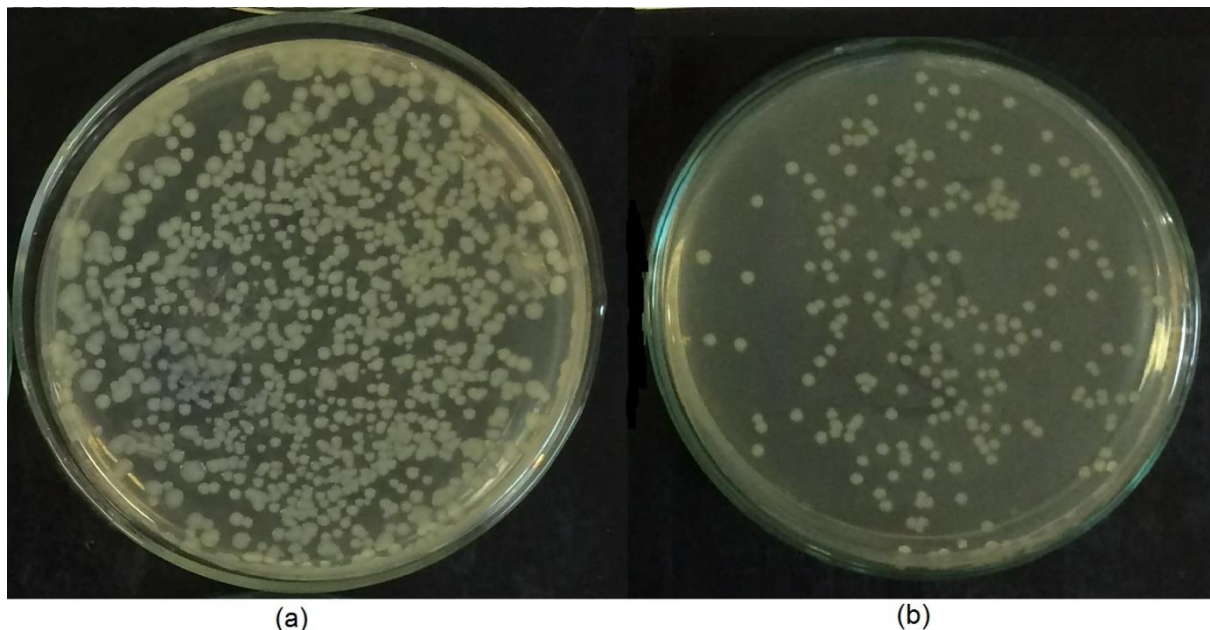
**Figura 10:** Placas da fótólise contendo *Salmonella* sp. nas diluições (a)  $10^{-4}$  em  $t=0$  e (b)  $10^{-5}$  em  $t= 30$  minutos de reação.



**Figura 11:** Placas da fotocatalise utilizando filme puro de  $\text{TiO}_2$  nas diluições (a)  $10^{-4}$  em  $t=0$  e (b)  $10^{-3}$  em  $t=90$  minutos de reação.

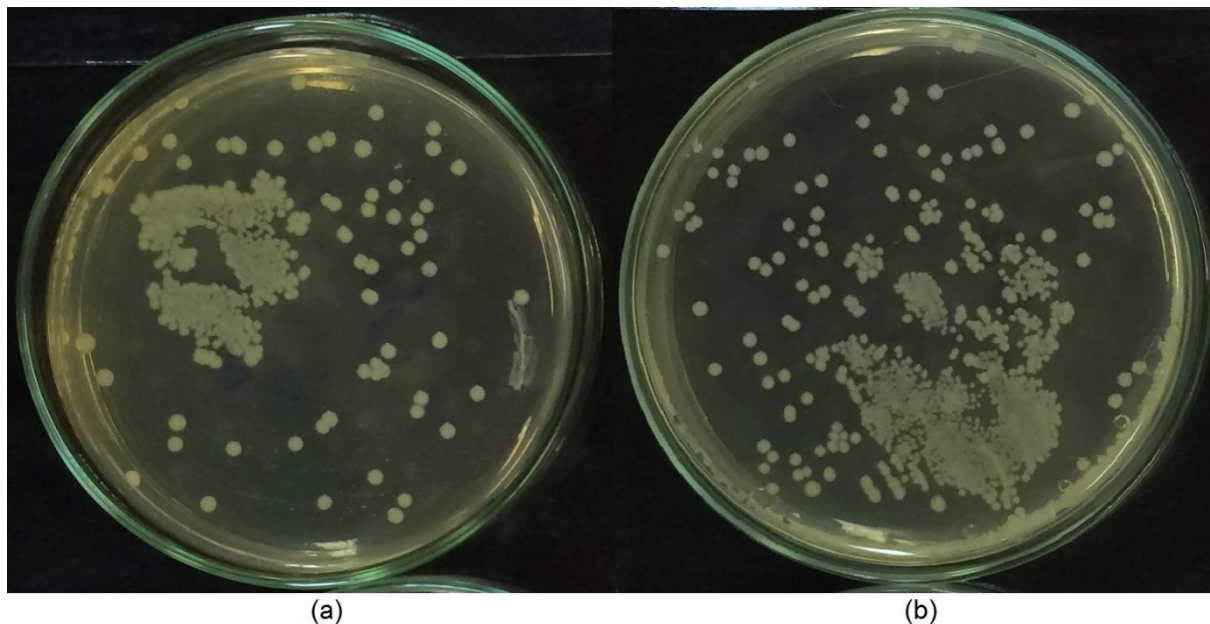


**Figura 12:** Placas da fotocatalise utilizando filme modificado com  $\text{AgNO}_3$  nas diluições (a)  $10^{-4}$  em  $t=0$  e (b)  $10^{-3}$  em  $t=90$  minutos de reação.



**Figura 13:** Placas da fotocatalise utilizando filme modificado com  $\text{NH}_4\text{OH}$  nas diluições (a)  $10^{-4}$  em  $t=30$  e (b)  $10^{-3}$  em  $t=60$  minutos de reação.

Como é observado pela diminuição das UFC nas imagens, a fotocatalise e a fotólise tiveram resultados positivos na inibição da bactéria. Para o ensaio no escuro, Figura 14, tanto em  $t=30$  e  $t=120$  minutos, não há mudança significativa nas UFC:

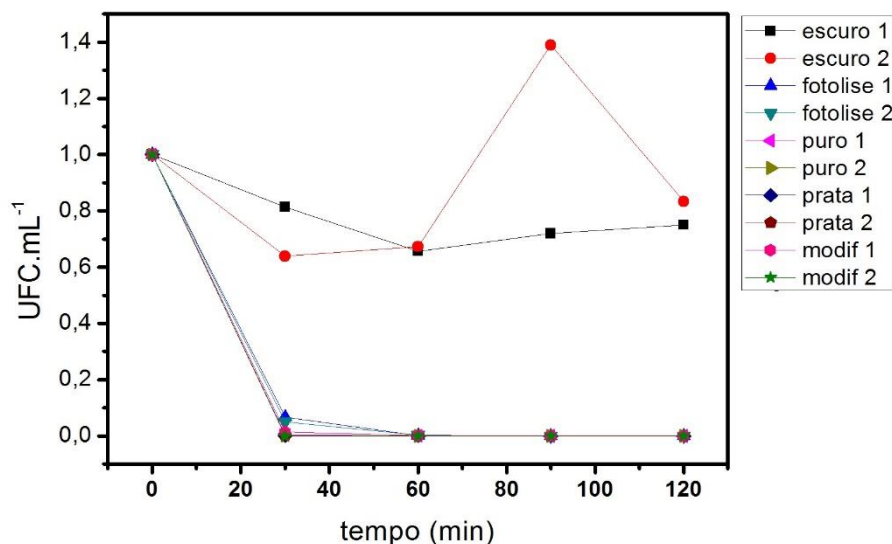


**Figura 14:** Placas da reação no escuro nas diluições (a)  $10^{-6}$  em  $t=30$  e (b)  $10^{-6}$  em  $t=120$  minutos de reação.

Na Figura 15 apresenta-se a variação da UFC/mL em função do tempo de reação de inativação da *Salmonella* sp, em duplicatas representadas pelos números



1 e 2 da legenda, onde é possível observar que a reação não segue uma pseudo-ordem zero, pois não se observa a formação de uma reta:

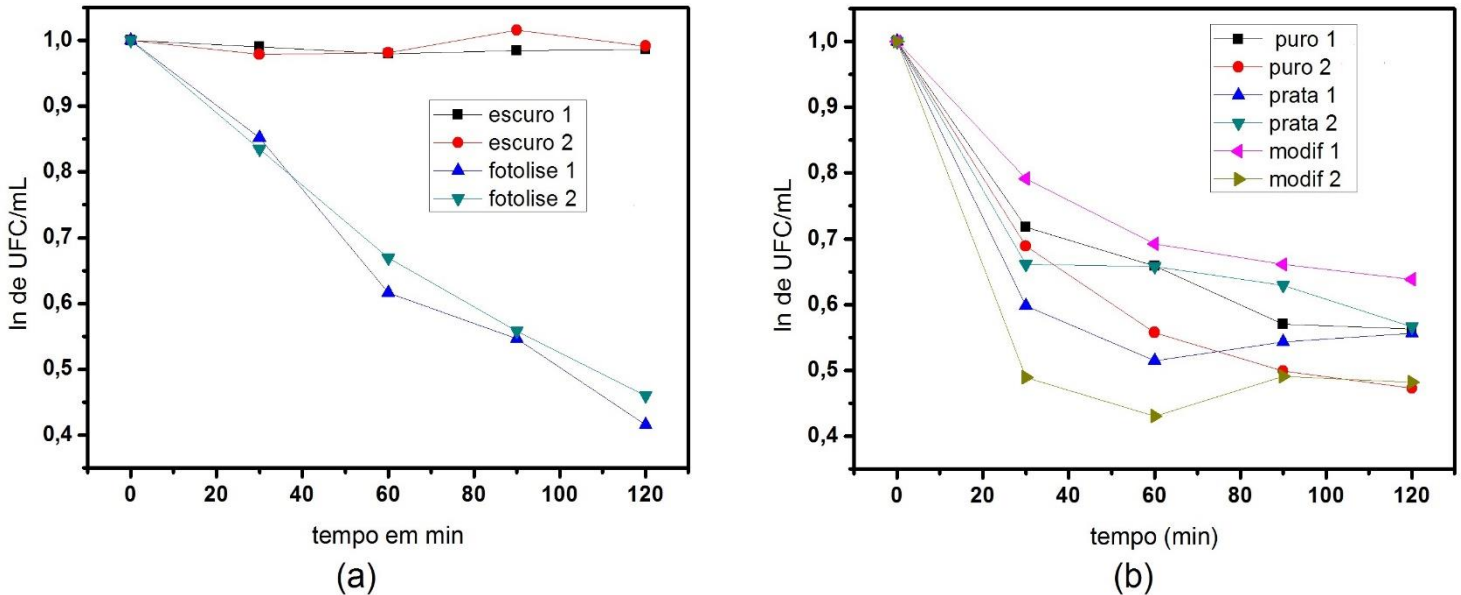


**Figura 15:** Variação das Unidades Formadoras de Colônia por tempo de inibição.

Observa-se por essa figura que o processo de inibição por UV é muito eficiente, já que o valor de UFC/mL tende a um valor muito baixo a partir de 30 minutos de reação. Para o ensaio no escuro, quase não se observa inativação da bactéria, pois não há nenhuma fonte luminosa incidindo sobre a solução, nem nenhum tipo de interação com quaisquer ambientes que possa inibir ou aumentar o crescimento microbiano. Assim, para os outros ensaios, é possível dizer que o que inibiu o crescimento foi a presença de um fotocatalisador e uma fonte luminosa.

Os dados obtidos também foram avaliados em relação a cinética de primeira ordem, Figura 16. Em (a) observa-se que a taxa de inativação por fotólise seguem uma cinética de primeira ordem. Já as reações de fotocatalise usando os filmes de  $\text{TiO}_2$ , mostradas em (b), não seguem uma cinética de primeira ordem, uma vez que o perfil da curva é diferente de uma reta. Era esperado que para a fotólise e para o ensaio no escuro a cinética seguiria uma ordem 1, pois para a fotólise apenas a luz UV influencia a inibição da *Salmonella* sp., e como o meio utilizado não era nutriente, não era possível que o microrganismo se multiplicasse ao longo do experimento. Para o escuro, como não havia interação da solução com nenhum agente externo, o meio era salino, e o tempo de experimento não era suficiente para a morte natural do

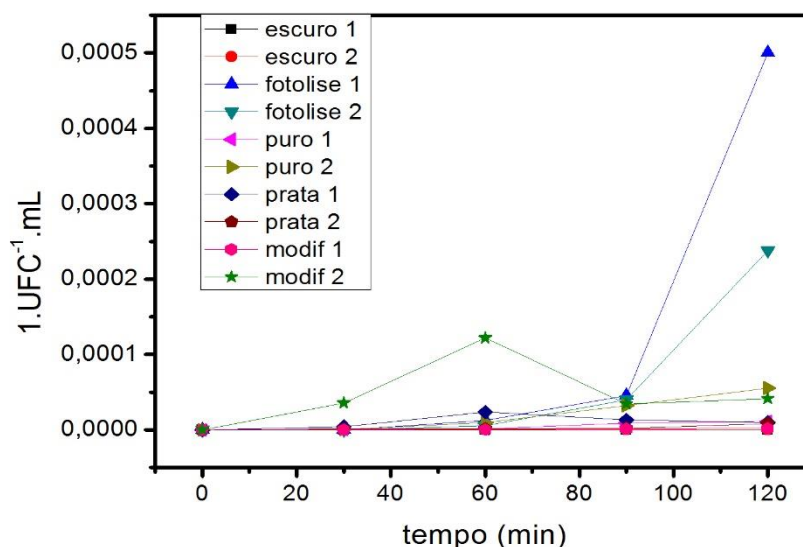
microrganismo, a quantidade de UFC foi quase igual para todos os pontos, contando com erros possíveis de manejo durante o plaqueamento.



**Figura 16:** (a) ln da variação das Unidades Formadoras de Colônia por tempo de inibição por fotólise e (b) ln da variação das Unidades Formadoras de Colônia por tempo de inibição por fotocatalise.

Na Figura 15 (b) observa-se uma grande variação na UFC/mL no início do experimento de fotocatalise que com o passar do tempo de reação tende a um valor estacionário. Isso se dá porque uma série de fatores influenciam a reação nesse experimento, como por exemplo, a recombinação interna dos elétrons/lacuna que pode acontecer no  $\text{TiO}_2$ , que podem utilizar a luz UV para isso, impedindo que a mesma iniba por si só os microrganismos; a saturação da superfície do filme com os microrganismos ali adsorvidos; ou a recombinação externa dos radicais gerados com outras moléculas, também fazendo uso da luz UV para a ocorrência desse fenômeno.

A Figura 17 mostra que a reação de inibição também não segue uma ordem 2, pois o perfil da curva não é linear. Com isso, acredita-se que a fotocatalise segue uma cinética mista, devido aos inúmeros fatores que influenciam a reação.



**Figura 17:** Análise da cinética de segunda ordem para a inativação fotocatalítica da *Salmonella* sp.

De acordo com medidas realizadas por raio-X e MEV é possível visualizar a estrutura nanotubular nos filmes puro e modificados, além da fase anatase, enquanto nos filmes dopados com prata os nanotubos foram rompidos pelo tratamento térmico, e a microestrutura que apareceu, além da anatase, foi rutilo e pentóxido de titânio III.

Pode-se concluir que a fase anatase não é o fator mais importante quanto a atividade fotocatalítica em relação a inibição da bactéria, porque se esse fosse um fator determinante, o filme puro teria sido o que mais inibiu o crescimento microbiano, pois é o filme que apresentou maior pico de fase anatase no difratograma. O fator de maior influência foi a área superficial devido à formação de nanotubos, além da presença de dopantes.

Para o caso do filme dopado com prata, não há presença de nanotubos, mas a prata tem a característica de ser bactericida, e por isso é possível observar que um dos melhores resultados para a inibição da *Salmonella* sp. é a do filme dopado com prata. O melhor resultado é para o filme modificado, e é possível explicar esse resultado devido a presença de silício na estrutura do filme, o que nos leva a pensar que esse elemento pode ter diminuído o *bandgap*, pois é um ótimo semicondutor, aumentando a velocidade do processo de fotocatalise.

Em comparação a outros estudos, é possível observar que a atividade fotocatalítica não depende apenas do fotocatalisador, e sim do microrganismo que está sendo inibido (Robertson, J. Robertson, & Lawton, 2005). É possível observar

nesse estudo que a bactéria *E. Coli* teve uma maior inibição quando submetida a fotocátalise e a bactéria *Ps. aeruginosa* à fotólise.

A diferença entre as duplicatas do filme modificado pode ser explicada pelo tempo de incubação do microrganismo. Como o filme utilizado foi o mesmo, o experimento foi realizado em diferentes dias, um deles com tempo de incubação do microrganismo de 20 h e outro de 48 h. Estudos mostram que o tempo de incubação do microrganismo tem diferença quando utilizado para estudos fotocatalíticos, sendo que quando a bactéria é crescida mais tempo e submetida a reação de fotocátalise, a inibição da mesma é muito maior (Cushnie et al., 2009). Isso também é observado para uma das curvas do filme puro, que teve o mesmo microrganismo crescido por 48 h utilizado, além da presença de nanotubos.

Os resultados mostram que tanto a fotólise quanto a fotocátalise são métodos bastante eficazes na inativação da *Salmonella* sp. Entretanto, resultados melhores poderiam ser obtidos para a inativação fotocatalítica se filmes com maior área geométrica fossem utilizados. Neste caso utilizou-se uma área geométrica de 0,5 cm<sup>2</sup>, e filmes de maior área aumentariam significativamente a taxa de inativação da bactéria.

## 8 CONCLUSÃO

A obtenção de nanotubos para a utilização de filmes na inibição de microrganismos teve importante papel neste trabalho. Foi possível concluir que dopagens com alguns elementos podem quase destruir os nanotubos, e dependendo da finalidade do filme, não é um resultado positivo. No caso desse estudo, os filmes dopados com prata apresentaram um colapso da estrutura nanotubular, o que promoveu uma diminuição significativa da área superficial. Em relação a inibição microbiana, a prata teve um resultado positivo, apesar da destruição dos nanotubos do filme, isto se deve às propriedades antimicrobianas já conhecidas de materiais dopados com prata.

Neste estudo também foi possível determinar que a bactéria *Salmonella* sp. pode ser inativada tanto pelo processo de fotólise quanto pelo processo de fotocatalise. Com os ensaios de fotólise e fotocatalise e a análise microestrutural e morfológica dos filmes de  $\text{TiO}_2$ , pode-se concluir que o fator determinante para inativação de microrganismos patogênicos não é somente a quantidade de fase anatase, mas também a área superficial (devido a presença de nanotubos) e as características do material dopante (característica antimicrobiana da prata).

## REFERÊNCIAS

AMBIENTE BRASIL. **Resíduos » Estatísticas de Reciclagem - Lixo.**

Carneiro, P. A., Fugivara, M. E. O. N. B., Maysa, F., & Zanoni, M. V. B. Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in of aqueous solution. **Chemosphere**, vol. 59, n. 3, p. 431–439, 2005.

Carvalho, A. C., Pescarolo, A., & Simmioni, A. C.. **Uso de Argamassa cimentícia com Adição de Dióxido de Titânio para Remoção de SO<sub>2</sub> do Ar.** 2013. 47f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Civil) Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

Cavalcante, N. B. **Atividade Antibacteriana e Antifúngica de Nanopartículas de Prata Produzidas por *Curvularia inaequalis* (Shear) Boedijn.** 2014. 78 f. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Recursos Naturais do Semi-árido) Universidade Federal do Vale do São Francisco. Petrolina, 2014.

Centers for Disease Control and Prevention. **Salmonella Homepage | CDC.**

Chavadej, S., & et al. Photocatalytic degradation of 2-propanol by using Pt/TiO<sub>2</sub> prepared by microemulsion technique. **Chemical Engineering Journal**, vol. 137, n. 3, p. 489–495, 2008.

Costa, C. F. S. da, & Sassi, R. A. M. Identificação de Patogênicos Humanos nas Águas que Margeiam a Cidade do Rio Grande/RS. **Revista Baiana de Saude Publica**, vol. 31, n. 2, p. 201–211, 2007.

Cushnie, T. P. T., Robertson, P. K. J., Officer, S., Pollard, P. M., McCullagh, C., & Robertson, J. M. C. Variables to be considered when assessing the photocatalytic destruction of bacterial pathogens. **Chemosphere**, vol. 74, n. 10, p. 1374–8, 2009.

Daothong, S., Songmee, N., & Thongtem, S. Size controlled growth of TiO<sub>2</sub> nanowires by oxidation of titanium substrates in the presence of ethanol vapor. **Scripta Materialia**, vol. 57, n. 7, p. 567–570, 2007.

Foll, P. D. H. **Semiconductors I**. Disponível em: <[http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semi\\_en/index.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semi_en/index.html)>. Acesso em 29 out 2015.

Jiang, Z., Wang, H., Huang, H., & Cao, C. Photocatalysis enhancement by electric field: TiO<sub>2</sub> thin film for degradation of dye X-3B. **Chemosphere**, vol. 56, n. 5, p. 503–508, 2004.

Lucas, J. F. R., Maran, M. A., & Mora, P. N. D. **Apostila de Materiais elétricos**. 2010.

Mills, A., & Hunte, S. Le. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 108, n. 1, p. 1–35, 1997.

Mor, G. K., & et al.. A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties and solar energy. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, vol. 90, n.14, p. 2011–2075, 2006.

Murray, P. R., Rosenthal, K. S., & Pfaller, M. A.. **Microbiologia Médica**. 5. ed. [s.l.] Mosby Elsevier, 2006.

Podporska-Carroll, J., Panaitescu, E., Quilty, B., Wang, L., Menon, L., & Pillai, S. C. Antimicrobial properties of highly efficient photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanotubes. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 176-177, p. 70–75, 2015

Posnyak, S. K., & et al. Electrochemical oxidation of titanium by pulsed discharge in electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 579, n. 2, p. 299–310, 2005.

Raja, K. S., Misra, M., & Paramguru, K. Formation of self-ordered nano-tubular structure of anodic oxide layer on titanium. **Electrochimica Acta**, vol. 51, n. 1, p. 154–165, 2005.

Robertson, J. M. C., J. Robertson, P. K., & Lawton, L. A. A comparison of the effectiveness of TiO<sub>2</sub> photocatalysis and UVA photolysis for the destruction of three pathogenic micro-organisms. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 175, n. 1, p. 51–56, 2005.

Serra, A. C., Docal, C., & Gonsalves, R. Efficient azo dye degradation by hydrogen peroxide oxidation with metalloporphyrins as catalysts. **Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical**, vol. 238, n. 1-), p. 192–198, 2005.

Sikora, M. de S., Rosario, A. V., Pereira, E. C., & Paiva-Santos, C. O. Influence of the morphology and microstructure on the photocatalytic properties of titanium oxide films obtained by sparking anodization in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **Electrochimica Acta**, vol. 56, n. 9, p. 3122–3127, 2011

Souza, G. D. de, Rodrigues, M. A., Silva, P. P., & Guerra, W. Prata: Breve histórico, propriedades e aplicações. **Educación química**, vol.24, n. 1, p. 14–16, 2013.

Spitzcovsky, D. **Produção de lixo cresce seis vezes mais do que população.**

Stengl, V., & et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of optically transparent titanium dioxide particles. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 105, n. 1, p. 38–46, 2007.

Teixeira, C. P. de A. B., & Jardim, W. de F. Processos Oxidativos Avançados. **Caderno Temático**, vol. 3, 2004.

Trivinho-Strixino, F., Santos, J. S., Sikora, M. de S. Síntese eletroquímica de materiais nanoestruturados. In: **Nanoestruturas**. [s.l: s.n.] p. 65-120.

Turkeyvck, I., & et al. Photocatalytic properties of titanium dioxide sputtered on a nanostructured substrate. **Thin Solid Films**, vol. 516, n. 9, p. 2387–2391, 2008.

Varuzza, L. **Aula 25**. Disponível em: < <http://plato.if.usp.br/1-2007/fnc0376n/marcos/Aula25.pdf>>. Acesso em 28 out 2015.

Wang, J., & Zhiqun, L. Freestanding TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with ultrahigh aspect ratio via electrochemical anodization. **Chemistry os Materials**, vol. 20, n. 4, p. 1257–1261, 2008.

Zaggout, F. R., & Ghalwa, N. A. Removal of o-nitrofenol from water by electrochemical degradation using a lead oxide/titanium modified electrochemically. **Journal of Environmental Management**, vol. 86, n. 1, p. 291–296, 2008.

Zang, D., Yoshida, T., Furuta, K., & Minora, H. Hydrothermal preparation of porous nano-crystalline TiO<sub>2</sub> electrodes for flexible solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 164, n. 1-3, p. 159–166, 2004.



Zeghbroeck, B. Van. **Carrier recombination and generation**. 2011

Zhang, G., & et al. Photocatalytic degradation of azo dye acid red G by  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  and the role of potassium in the photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, vol. 123, n.1-2, p. 59–64, 2006.

Ziulli, R. L., & Jardim, W. F. Mecanismo de Fotodegradação de composto orgânicos catalisada por  $\text{TiO}_2$ . **Química Nova**, p. 319–325, 1998