

UTILIZAÇÃO DE TiO₂ MICROESTRUTURADO COM BIOCÁRVÃO PARA DESINFECÇÃO SOLAR CATALÍTICA DE EFLUENTES CONTAMINADOS POR MICROORGANISMOS

Daphne FERRO¹, Paloma KOTANI², Laura PAVARIN³, Regina AFFONSO⁴,
Nilce ORTIZ⁵

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo,
daphnemontesuma@gmail.com

¹ palomakotani@usp.com

² laurapavarintavares@gmail.com

³ reginaffonso.ra@gmail.com

⁴ nortizbr@gmail.com⁵

RESUMO

No Brasil, o Novo Marco Legal do Saneamento Básico demanda que 99% dos cidadãos brasileiros devem ter acesso à água potável até 2033. Neste sentido, muitos processos de tratamento de água estão sendo desenvolvidos empregando diversas tecnologias, incluindo a fotocatalise, a radiação solar e a ultravioleta. Estes processos de tratamento e desinfecção solar são favoráveis principalmente considerando a localização geográfica brasileira empregando a luz solar que causa danos severos no DNA de patógenos. O semiconductor escolhido para a fotocatalise heterogênea foi o dióxido de titânio, que apresenta baixa toxicidade e possui reservas abundantes no Brasil. Este composto é um dos mais empregados em fotocatalise porque promove eficientemente a produção de sítios oxidantes e redutores na superfície, facilitando o surgimento de radicais HO• e H•. No entanto, para a utilização como catalisador é necessário que o dióxido de titânio possua a estrutura cristalina anatase e microestruturas estáveis que conferem elevados valores de área superficial e porosidade. A estrutura catalítica porosa foi obtida com a adição do biocarvão de eucalipto reflorestado como biotemplate, na moldagem do dióxido de titânio no processo de síntese sol-gel e resultou em uma estrutura de elevada porosidade. Desta forma, foi obtido os sítios de adsorção e interação, com significativo aumento do efeito sinérgico para a fotodesinfecção. A eficiência do processo de fotodesinfecção foi avaliada por meio da contagem do número de colônias da bactéria *Escherichia coli*, sendo essa onipresente nos efluentes domésticos. Processos de fotodesinfecção realizados com água de lavagem contendo esta bactéria se mostram promissores, com o emprego de 0,05g de dióxido de titânio microestruturado com biocarvão a porcentagem de redução no número de colônias de bactérias foi acima de 80% em uma hora de exposição. A otimização do processo de fotodesinfecção pode viabilizar uma nova alternativa aos métodos de desinfecção utilizados no país.

1. INTRODUÇÃO

Diversos estudos têm sido realizados utilizando a energia do sol como indutor de reações químicas endotérmicas. Um método desenvolvido para o tratamento de águas contaminadas é o de desinfecção por meio da luz solar, considerando que a luz visível pode causar danos severos no DNA de patógenos, isto pode ser associado à utilização de aditivos químicos que catalisem a inativação de bactérias (SHIMIZU *et al*, 2019).

A desinfecção dos efluentes por meio de fotocatalise tem como princípio os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que utilizam os radicais hidroxila (HO•) e hidrogênio (H•) para promover a oxidação de poluentes (NASCIMENTO, 2020) ou a inativação de micro-organismos pelo estresse oxidativo que rompe as ligações de macromoléculas de sua superfície (KHATAEE e MANSOORI, 2012). No procedimento em estudo será realizada a fotocatalise heterogênea, onde o semicondutor sólido será excitado pela radiação ultravioleta solar, catalisando a produção de dois principais radicais livres (Eq 1) (SHAH, 2020).



O semicondutor escolhido para a fotocatalise heterogênea é o dióxido de titânio. Esta molécula apresenta baixa toxicidade para os organismos vivos e quando em processo fotocatalítico promove sítios oxidantes e redutores em sua superfície, facilitando o surgimento de radicais como HO• e H• com bastante eficiência (MESONES *et al*, 2020).

O TiO₂ pode ter três estruturas cristalinas diferentes: Anatase, Rutilo e Bruquita. Para sua aplicação como catalisador é necessário que ele possua estrutura mais favorável para a adsorção do composto de interesse, e entre as três a melhor forma é a Anatase (OHAMA e GEMERT, 2011). Essa estrutura faz com que o semicondutor, quando exposto à luz solar, absorva fótons com energia superior à energia de band-gap, promovendo um elétron da banda de valência para a banda de condução; uma lacuna é formada na banda de valência e ela pode se recombinar com o elétron, interagindo com os radicais eletrófilos e nucleófilos adsorvidos na superfície do dióxido de titânio (D`ALESIO, 2013).

Para garantir que o TiO₂ apresente a estrutura desejada em maior quantidade é realizado um processo de síntese com aditivos estruturantes como leveduras, fibras, diatomito (KHATAEE e MANSOORI, 2012), e no caso do presente trabalho biocarvão. Biocarvão é um material feito a partir da queima de biomassa em um processo chamado pirólise, onde ocorre a degradação térmica da biomassa em ambiente com pouco ou nenhum oxigênio; biocarvão possui grande quantidade de carbono e diversos grupos funcionais em sua estrutura, ele pode ser direcionado a geração de energia e ao beneficiamento do solo e água (GUILHEN, 2018).

Quando o biocarvão está na sua forma micronizada ele apresenta maior área superficial, se tornando um bom “gabarito” para a moldagem do dióxido de titânio. Então ele atua como aditivo microestrutural no processo de hidrólise de síntese do semiconductor. O biocarvão atua na obtenção de mais sítios de adsorção e interação com o composto de interesse, ocasionando significativo efeito sinérgico para a fotodecomposição e conseqüentemente melhores resultados no procedimento da fotodesinfecção (MESONES *et al*, 2020).

Uma das bactérias patogênicas mais estudadas em águas residuais é a *Escherichia coli*, sendo essa onipresente nos efluentes domésticos e industriais, por esse motivo diversos trabalhos publicados sobre fotodecomposição aplicada à desinfecção utilizaram essa espécie. Ensaios exploratórios com esta bactéria foram realizados com o intuito de verificar a eficiência do procedimento de fotodesinfecção com o dióxido de titânio microestruturado. Após a confirmação da eficácia, o procedimento pôde seguir para a etapa de fotodesinfecção de efluentes contaminados com micro-organismos principalmente bactérias, para esse estudo foi escolhida a água proveniente da lavagem de roupas (água de lavagem) coletada a partir do enxágue do ciclo de lavagem de máquina doméstica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O preparo do TiO₂ microestruturado ocorre pelo método sol-gel, a partir do isopropóxido de titânio, um alcóxido, submetido a hidrólise ácida. O procedimento utiliza os seguintes reagentes: 300 mL de água destilada, 5 mL de ácido acético glacial, 10 mL de isopropóxido de titânio e 0,0500 g de biocarvão. A mistura será levada ao agitador magnético por 2 horas, será decantada, filtrada e o sólido resultante passará por secagem na estufa, por 1 dia a 100°C. Após a secagem o pó é peneirado e armazenado em um recipiente.

A realização dos ensaios com a água de lavagem possibilitou a verificação do êxito do processo com um efluente doméstico utilizado como amostra. A fotodesinfecção foi executada utilizando 10 mL de água de lavagem, 0,0500 g de TiO₂ microestruturado, essa solução foi completada com solução salina a 0,9% até a medida de 100 mL em um erlenmeyer previamente esterilizado e o sistema foi fechado com uma boneca. A solução foi levada a uma câmara de luz solar durante o período de 60 minutos sob agitação.

Alíquotas de 20 uL foram colhidas a cada 20 minutos e para cada uma foi adicionado 20 uL de solução salina a 0,9%; essa quantidade que totaliza 40 uL é a necessária para o espalhamento nas placas de petri contendo o meio de cultura Luria-Bertani com ágar. Após a coleta de alíquotas nos minutos 0, 20, 40 e 60 de exposição à luz solar, as placas são levadas a uma estufa a 37°C por 16 horas. As placas de petri representam o meio mais eficaz para realizar a contagem de bactérias remanescentes do processo; elas são fotografadas em uma mesa de luz e a foto editada no programa de computador GIMP para aumentar a sua resolução. A foto é direcionada ao software de contagem de bactérias OpenCFU, que realiza a contagem das colônias de bactérias presentes nas placas de petri.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O dióxido de titânio microestruturado com biocarvão apresentou resultados promissores em seus ensaios exploratórios. O material sintetizado foi direcionado para ensaios com as amostras de água de lavagem, que são amostras reais de efluentes domésticos. Ao longo do procedimento foi observado que o catalisador obteve sucesso ao promover radicais livres para a inativação bacteriana, pois ao analisar as imagens das placas de petri que representam os tempos iniciais e finais de coleta das alíquotas vemos diferença na quantidade de colônias de bactérias.

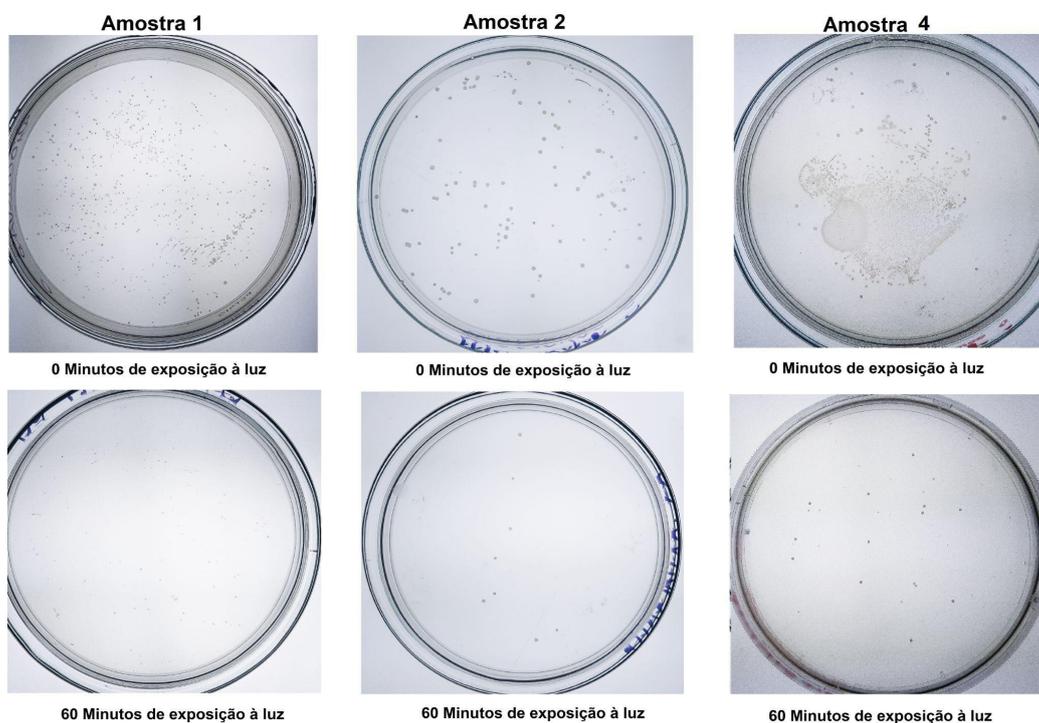


Fig. 1. Placas de petri referentes às coletas inicial e final das amostras 1, 2 e 4.

Com as imagens das placas de petri foi possível realizar a análise desses resultados por meio do software OpenCFU, este apresentou os números de colônias presentes em cada placa, a concentração das unidades formadoras de colônia (UFC) e a porcentagem de remoção (inativação bacteriana) ao comparar a quantidade de colônias presente no início e final do ensaio.

O modelo de Chick (Eq 2) verifica os parâmetros cinéticos de inativação microbiana, evidenciando se a velocidade relativa da reação é compatível com a desinfecção. O cálculo apresenta a constante de decaimento **-K**, observada na tabela abaixo.

$$\ln(N_t/N_0) = -kt$$

[Eq 2]

Tabela 1. Contagem de Colônias de Bactérias das Amostras 1, 2, 3, 4, 5 e 6.

AMOSTRA	NÚMERO INICIAL DE COLÔNIAS (N)	CONCENTRAÇÃO INICIAL (UFC)	CONSTANTE DE DECAIMENTO (-K) TEMPO 0	NÚMERO FINAL DE COLÔNIAS (N)	CONSTANTE DE DECAIMENTO (-K) TEMPO 40	REMOÇÃO%
1	732	$7,32 \cdot 10^4$	-2,3762	68	-0,18407	90,71
2	156	$1,56 \cdot 10^4$	-2,9704	8	-0,034657	94,87
3	986	$9,86 \cdot 10^4$	-1,9238	174	-0,015074	82,35
4	1696	$8,48 \cdot 10^5$	-12,487	64	-0,035988	96,22
5	281	$1,41 \cdot 10^5$	-2,8693	16	-0,019569	94,30
6	818	$4,09 \cdot 10^5$	-3,9342	16	-0,042332	98,04

As remoções referentes aos 6 ensaios escolhidos foram superiores a 80%, chegando a 98,04%, indicando o sucesso do procedimento em apenas uma hora de exposição à lâmpada solar.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos ao longo do projeto demonstram o caráter promissor da utilização do dióxido de titânio microestruturado com biocarvão em ensaios de fotodesinfecção. As etapas concluídas que envolvem a síntese do semiconductor e ensaios exploratórios apresentaram resultados positivos, indicando que o material feito em laboratório promove a formação de radicais livres quando em contato com a luz solar provocando a inativação das bactérias *Escherichia coli*.

Após a realização de ensaios com amostras reais (água de enxágue) observou-se o mesmo sucesso, confirmando que o material sintetizado apresentou características favoráveis para aplicação na fotodesinfecção; nos próximos meses a caracterização físico-química será feita para observar as propriedades do dióxido de titânio microestruturado.

A medição das colônias de bactérias por meio das placas de Petri se mostrou o método mais eficiente para o controle do trabalho, a utilização das placas é uma prova visual de que a fotodesinfecção está sendo bem sucedida. A contagem das colônias para análise dos dados foi feita pelo software Open CFU, apresentando resultados acima dos 80% de remoção. A partir disso os cálculos cinéticos poderão ser desenvolvidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

D'ALESIO, Hugo Alejandro (2013). Sínteses de Óxido de Titânio Nanoestruturado. 2013. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/122593>. Acesso em: 29 nov. 2020.

GUILHEN, S. N. (2018). Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas. 2018. 324 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-13092018-144036/pt-br.php>. Acesso em: 24 de abril de 2021.

KHATAEE, Ali Reza; MANSOORI, G. Ali (2012). Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications. Londres: World Scientific, 2012. 205 p.

MESONES, Sandra; MENA, Esperanza; LÓPEZ-MUÑOZ, María José; ADÁN, Cristina; MARUGÁN, Javier (2020). Synergistic and antagonistic effects in the photoelectrocatalytic disinfection of water with TiO₂ supported on activated carbon as a bipolar electrode in a novel 3D photoelectrochemical reactor. Separation and Purification Technology, [S.L.], v. 247, p. 117-127, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117002>.

NASCIMENTO, Kleby Soares do (2020). Processos Oxidativos Avançados Aplicados ao Tratamento de Água Produzida. 2020. 58 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/handle/11422/12379>. Acesso em: 6 dez. 2020.

OHAMA, Yoshihiko; VAN GEMERT, Dionys (2011). Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials: state-of-the-art report of the rilem technical committee. 5. ed. Londres: Springer Science, 2011. 48 p.

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

SHIMIZU, Yuta *et al* (2019). Disinfection mechanism of E. coli by CNT-TiO₂ composites: photocatalytic inactivation vs. physical separation. Chemosphere, Londres, v. 235, p. 1041-1049, 2019.