

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Raquel Santos Leite**

**UTILIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE ÓXIDO DE TITÂNIO (TiO<sub>2</sub>) PARA  
TRATAMENTO DE ÁGUA**

Campina Grande – PB

2019

**Raquel Santos Leite**

**UTILIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE ÓXIDO DE TITÂNIO (TiO<sub>2</sub>) PARA  
TRATAMENTO DE ÁGUA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.**

**Orientador:** Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

**Orientador:** Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande-PB

2019

L533u Leite, Raquel Santos.  
Utilização de nanofibras de óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) para tratamento de água / Raquel Santos Leite. – Campina Grande, 2019.  
125 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes, Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira".

Referências.

1. Tratamento de Água – Dióxido de Titânio. 2. Nanofibras de Óxido de Titânio. 3. Fotodegradação. 4. Atividade Antibacteriana. 5. Solution Blow Spinning. I. Menezes, Romualdo Rodrigues. II. Lira, Hélio de Lucena. III. Título.

CDU 628.16:661.882.22-14(043)

## **VITAE DO CANDIDATO**

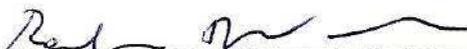
- Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG (2012).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG (2014).

RAQUEL SANTOS LEITE

UTILIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE ÓXIDO DE TITÂNIO (TiO<sub>2</sub>) PARA  
TRATAMENTO DE ÁGUA

Tese apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de Doutor em Ciência  
e Engenharia de Materiais.

Aprovado em: 28/02/2019



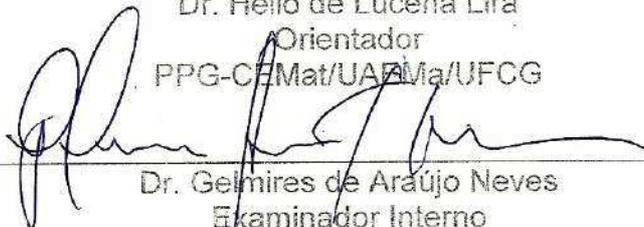
Dr. Romualdo Rodrigues Menezes  
Orientador

PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Helio de Lucena Lira  
Orientador

PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



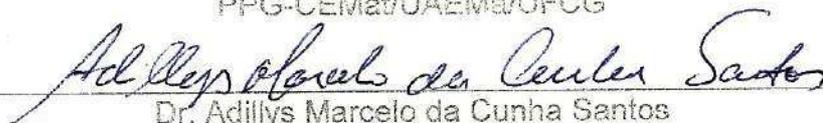
Dr. Gelmires de Araújo Neves  
Examinador Interno

PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.ª Lisiane Navarro de Lima Santana  
Examinadora Interna

PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Adillys Marcelo da Cunha Santos  
Examinador Externo

UAEMA/PNPd/CAPES/UFCG



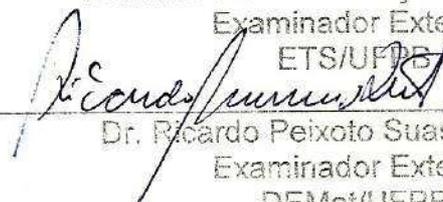
Dr. Daniel Araújo de Macedo  
Examinador Externo

DEMat/UFPB



Dr. Lúcio Roberto Cançado Castellano  
Examinador Externo

ETS/UFPB



Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra  
Examinador Externo

DEMat/UFPB

*Aos meus pais **Roberto e Maria José**, ao  
meu esposo **Filipe Tenório** e aos meus irmãos,  
por todo apoio, compreensão e incentivo.*

*Eu dedico este trabalho*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por tantas graças que ele derrama em minha vida, por seu amor por mim, por me capacitar para chegar ao término de mais uma importante etapa na minha carreira. A minha Mãe Santíssima, minha Mãe Aparecida, por sempre interceder por mim, me protegendo e me livrando de todo mal.

A minha família, em especial a minha mãe, Maria José, que fez tudo o que pode para que eu pudesse alcançar meus objetivos, por sempre me encorajar, por acreditar em mim, por sempre ter as palavras de fé e amor. Ao meu pai, Roberto, meus irmãos, Nivaldo, Amancio, Rafaella e aos meus amados sobrinhos, Lucas e Pedro, por fazerem do meu sonho o sonho de toda família. Por me apoiarem e me motivarem.

Ao meu amado esposo, Filipe, pelo amor e companheirismo, por acreditar em mim, ser meu suporte, por me motivar, incentivar, apoiar as minhas decisões e me encorajar nos momentos em que nada parecia dar certo, por ser minha válvula de escape, por aceitar minha ausência no nosso lar, por aceitar as minhas renúncias ao longo desses 4 anos. Ao meu filho Luís Filipe, que carrego no ventre, que em tão pouco tempo me motiva tanto. Família, essa conquista é nossa!

As minhas queridas amigas Tamires, Luana, Larissa e Mayara, por sempre se preocuparem comigo e me incentivarem.

As amigas que a Engenharia me deu, Caline e Imarally, por sempre me incentivarem e compartilharem comigo momentos de diversão e estresse.

As amigas que fiz no LTM, Edvania, Aluska, Rosi e Danúbia por me ensinarem as práticas laboratoriais, por sempre estarem dispostas a tirar dúvidas e pelos ótimos momentos de convivência.

As meninas de fibra, Deborah e Mariaugusta, pelas conversas compartilhadas, ótimos momentos de descontração, por me incentivarem e sempre estarem dispostas a me ajudar.

Ao meu amigo Adillys, que no momento mais crítico da pesquisa, em que nada parecia dar certo, chegou para me ajudar. Pelos ensinamentos, por sempre tirar minhas dúvidas, me ajudar nos momentos de estresse, me incentivar e pelos momentos de descontração.

A Lucas, por tamanha ajuda na parte experimental, principalmente na realização dos ensaios de fotodegradação.

A João, pelo auxílio nos ensaios de fotodegradação.

Aos amigos do grupo LTM, por tornarem os dias mais leves e divertidos, em especial aos que compõem o grupo de fibras (Hellen, Emanuel, Eudes, Samara) pela troca de conhecimento, ajuda e amizade durante esses 4 anos.

Ao professor Dr. Romualdo Menezes, por ter me aceitado como sua aluna em um grande momento de indecisão na minha vida, pela orientação, ensinamentos e confiança.

Ao professor Dr. Hélio Lira, pela orientação e ensinamentos desde a graduação.

Ao Laboratório de Tecnologia de Materiais -LTM pelo uso de suas instalações físicas.

A todos os funcionários do LTM e da coordenação da Pós Graduação.

Ao LACEC-UFPB e ao LAMAB-UFPB pelo uso das instalações para realização de ensaios laboratoriais.

Aos examinadores externos e internos pelo aceite em participar da banca.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

## RESUMO

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) tem sido sintetizado na forma de nanofibras para aplicações em fotocatalise, fotodegradação e tratamento de águas. O uso de nanopartículas de prata, potencializa o efeito catalítico do  $\text{TiO}_2$ , favorecendo a degradação de poluentes orgânicos e a ação antibacteriana. Assim, este trabalho objetivou a produção de nanofibras de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  incorporadas com nanopartículas de prata para aplicação em tratamento de água. As nanofibras de  $\text{TiO}_2$  foram produzidas utilizando o isopropóxido de titânio (TTIP) como precursor inorgânico e os polímeros polivinilpirrolidona (PVP) e poliacetado de vinila (PVAc) como agentes de fiação. Para as nanofibras de  $\text{TiO}_2$  incorporadas com prata, foi utilizado o nitrato de prata. As nanofibras foram produzidas pela técnica *solution blow spinning* (SBS), calcinadas nas temperaturas de 550, 600 e 700°C e caracterizadas quanto ao seu comportamento térmico, morfológico e cristalográfico. A *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* foram utilizadas no teste antibacteriano, o ensaio foi realizado com e sem exposição a luz UV-A/9W ( $\lambda = 315\text{-}400\text{ nm}$ ) nos tempos de 1 e 6 horas. Os ensaios de fotodegradação foram realizados com os corantes rodamina B (RB) e azul de metileno (AM), alterando o tempo de contato e o pH da solução sob exposição a luz UV-A/9W. As variáveis concentração de TTIP, pressão e taxa de ejeção não apresentaram influência estatisticamente significativa sobre o diâmetro médio das fibras e que o uso combinado de baixa pressão, taxa de ejeção e alto teor de TTIP (12%v) promoveram a obtenção de fibras com diâmetro reduzido. As nanofibras com 1,9% Ag inibiram o crescimento das colônias de *E.coli* e *S. aureus* mesmo sem irradiação da luz UV, as nanofibras de  $\text{TiO}_2$  submetidas a luz UV-A inativaram a *E. coli* e *S. aureus*. As nanofibras de  $\text{TiO}_2$  foram eficientes na decomposição dos corantes AM e RB sob a luz UV-A, com remoção de 100% nos tempos de 4 e 8 horas, respectivamente, sendo o melhor desempenho para o AM. As nanofibras de  $\text{TiO}_2$  com prata degradaram os corantes AM e RB no tempo de 2 horas. As nanofibras estudadas apresentaram excelentes atividades antibacterianas e um bom desempenho de fotodegradação, exibindo inativação para *E. coli* e *S. aureus*, sendo indicadas para estudo com tratamento de água.

**Palavras-chave:** Dióxido de titânio. Nanofibras. Fotodegradação. Atividade antibacteriana. Solution blow spinning.

## ABSTRACT

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) has been synthesized in the form of nanofibers for photocatalysis, photodegradation and water treatment applications. The use of silver nanoparticles, potentiates the catalytic effect of  $\text{TiO}_2$ , favoring the degradation of organic pollutants and the antibacterial action. Thus, this work aimed at the production of nanofibers of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  with silver nanoparticles for application in water treatment.  $\text{TiO}_2$  nanofibers were produced using titanium isopropoxide (TTIP) as an inorganic precursor and polyvinylpyrrolidone (PVP) and polyvinylacetate (PVAc) polymers as spinning agents. For  $\text{TiO}_2$  nanofibers with silver, silver nitrate was used. The nanofibers were produced by the solution blow spinning technique (SBS), calcined at temperatures of 550, 600 and 700°C and characterized by their thermal, morphological and crystallographic behavior. *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* were used in the antibacterial test, the assay was performed with and without exposure to UV-A / 9W light ( $\lambda = 315\text{-}400\text{ nm}$ ) at times of 1 and 6 hours. The photodegradation tests were performed with the rhodamine B (RB) and methylene blue (AM) dyes, altering the contact time and pH of the solution under UV-A / 9W light exposure. The variables TTIP concentration, pressure and ejection rate did not present a statistically significant influence on the mean diameter of the fibers and that the combined use of low pressure, ejection rate and high TTIP content (12% v) promoted the production of fibers with reduced diameter. Nanofibers with 1.9% Ag inhibited the growth of colonies of *E.coli* and *S. aureus* even without irradiation of UV light,  $\text{TiO}_2$  nanofibers subjected to UV-A light inactivated *E. coli* and *S. aureus*.  $\text{TiO}_2$  nanofibers were efficient in the decomposition of AM and RB dyes under UV-A light, with 100% removal at the 4 and 8 hour times, respectively, being the best performance for the AM.  $\text{TiO}_2$  nanofibers with silver degraded the AM and RB dyes in the time of 2 hours. The studied nanofibers presented excellent antibacterial activities and a good photodegradation performance, exhibiting inactivation for *E. coli* and *S. aureus*, being indicated for study with water treatment.

**Keywords:** Titanium dioxide. Nanofibers. Photodegradation. Antibacterial activity. Solution Blow Spinnig.

## PUBLICAÇÕES

COSTA, D. L., **LEITE, R. S.**, NEVES, G. A., SANTANA, L. N. L., MEDEIROS, E. S., MENEZES, R. R. Synthesis of TiO<sub>2</sub> and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning. **Materials Letters**, v. 183, p. 109-113, 2016.

COSTA, D. L., **LEITE, R. S.**, FARIAS, R. M. C., MENEZES, R. R., MEDEIROS, E. S., NEVES, G. A. **Obtenção de nanofibras de ferrita NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica (61º CBC). Gramado - RS, 2017.

**LEITE, R. S.**, COSTA, D. L., FARIAS, R. M. C., MENEZES, R. R., LIRA, H. L. **Influência da Concentração de Isopropóxido de Titânio IV na Obtenção de Fibras de TiO<sub>2</sub>**. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica (61º CBC). Gramado - RS, 2017.

SANTOS, A.M.C., MOTA, M.F., **LEITE, R.S.**, NEVES, G.A., MEDEIROS, E.S., MENEZES, R.R. Solution blow spun titania nanofibers from solutions of high inorganic/organic precursor ratio. **Ceramics International**, v. 44, p. 1681-1689, 2018.

COSTA, D.L., **LEITE, R.S.**, MENEZES, R.R., NEVES, G.A. **Use of the solution blow spinning technique to obtain ZnO nanofibers**. In: 7th International Congress on Ceramics (ICC 7). Foz do Iguaçu – PR, 2018.

**LEITE, R.S.**, COSTA, D.L., FARIAS, R.M., MENEZES, R.R., LIRA, H.L. **Application of the experimental design in the study of the variables of the process of obtaining nano and submicron fibers of TiO<sub>2</sub> by the method of solution blow spinning**. In: 7th International Congress on Ceramics (ICC 7). Foz do Iguaçu – PR, 2018.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Desenho esquemático do aparelho utilizado na técnica SBS: (1) reservatório do gás, (2) bomba de injeção, (3) matriz de fiação, (4) distância de trabalho e (5) coletor (Medeiros <i>et al.</i> , 2009).....	25
Figura 2 - Sistema de bicos concêntricos utilizado na técnica SBS (Medeiros <i>et al.</i> , 2009).....	26
Figura 3 - Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: (a) anatásio, (b) bruquita e (c) rutilo (Stengl <i>et al.</i> , 2007). ....	30
Figura 4 - Mecanismo de fotoexcitação do fotocatalisador de dióxido de titânio (Adaptado Han <i>et al.</i> , 2016). ....	33
Figura 5 - Reações degradativas da rodamina B sob radiação (Wilhelm e Stephan, 2007).....	42
Figura 6 - Reações degradativas da rodamina B sob radiação (Wilhelm e Stephan, 2007).....	43
Figura 7 - Fluxograma com as etapas do desenvolvimento da pesquisa.....	49
Figura 8 – Sistema utilizado na técnica SBS com o forno tubular horizontal.....	53
Figura 9 - Sistema utilizado na técnica SBS a temperatura ambiente.....	53
Figura 10 - Diagrama de Pareto com nível de significância de 5% para as fibras (a) DM_PVP600 e (b) DM_PVP700.....	61
Figura 11 - Superfícies de resposta fixando a taxa de ejeção em 4,4 mL/h para as fibras (a) DM_PVP600 e (b) DM_PVP700.....	62
Figura 12 - Superfícies de resposta fixando a taxa de ejeção em 10,0 mL/h para as fibras (a) DM_PVP600 e (b) DM_PVP700.....	62
Figura 13 - Superfícies de resposta fixando a pressão em 50 psi para as fibras (a) DM_PVP600 e (b) DM_PVP700.....	63
Figura 14 - Superfícies de resposta fixando a pressão em 70 psi para as fibras (a) DM_PVP600 e (b) DM_PVP700.....	63
Figura 15 - Superfícies de resposta fixando a concentração de isopropóxido de titânio em 12% para as fibras (a) DM_PVP600 e (b) DM_PVP700.....	64
Figura 16 - Superfícies de resposta fixando a concentração de isopropóxido de titânio em 12% para as fibras (a) DM_PVP600 e (b) DM_PVP700.....	65

Figura 17 - Fotografias das nanofibras de Ti/PVP: (a) antes do tratamento térmico e (b) após o tratamento térmico. ....	66
Figura 18 - Micrografias das fibras obtidas (a) Am2_600, (b) Am2_700, (c) Am4_600 e (d) Am4_700.....	67
Figura 19 - Histograma representativo da distribuição dos diâmetros das fibras: (a) Am2_600, (b) Am2_700, (c) Am4_600 e (d) Am4_700. ....	67
Figura 20 - Micrografias das fibras obtidas (a) Am6_600, (b) Am6_700, (c) Am8_600 e (d) Am8_700.....	69
Figura 21 - Histograma representativo da distribuição dos diâmetros fibras: (a) Am6_600, (b) Am6_700, (c) Am8_600 e (d) Am8_700. ....	70
Figura 22 - Fotomicrografias de MET das nanofibras Ti/PVP. ....	71
Figura 23 - Curvas TG e DTG das fibras de óxido de titânio com PVP. ....	72
Figura 24 - Difratoformas de raios X das fibras com (a) 4% de isopropóxido de titânio, pressão de 50 psi, taxa de 4,4 mL/h e (b) 12% de isopropóxido de titânio, pressão de 50 psi e taxa de 4,4 mL/h. ....	73
Figura 25 - Difratoformas de raios X das fibras com (a) 4% de isopropóxido de titânio, pressão de 70 psi, taxa de 4,4 mL/h e (b) 12% de isopropóxido de titânio, pressão de 70 psi e taxa de 4,4 mL/h. ....	73
Figura 26 - Difratoformas de raios X das fibras com (a) 4% de isopropóxido de titânio, pressão de 50 psi, taxa de 10,0 mL/h e (b) 12% de isopropóxido de titânio, pressão de 50 psi, taxa de 10,0 mL/h. ....	74
Figura 27 - Difratoformas de raios X das fibras com (a) 4% de isopropóxido de titânio, pressão de 70 psi, taxa de 10,0 mL/h e (b) 12% de isopropóxido de titânio, pressão de 70 psi, taxa de 10,0 mL/h. ....	74
Figura 28 - (a) Micrografia da fibra de Am4_550 e (b) histograma representativo da distribuição dos diâmetros da fibra Am4_550.....	75
Figura 29 – Difratoforma de raios X da fibra Am4_550. ....	75
Figura 30 - Fotografias das nanofibras de Ti/PVAc: (a) antes do tratamento térmico e (b) após o tratamento térmico (550 °C). ....	77
Figura 31 - Fotografias das nanofibras de Ti/PVAc/Ag: (a) antes do tratamento térmico e (b) após o tratamento térmico (700 °C).....	77
Figura 32 - Curvas TG das fibras de Ti/PVAc e Ti/PVAc/Ag. ....	78

Figura 33 - Curvas DTG das fibras de Ti/PVAc e Ti/PVAc/Ag.....	78
Figura 34 - (a) Micrografia da fibra de Ti/PVAc e (b) histograma representativo da distribuição dos diâmetros da fibra Ti/PVAc. ....	79
Figura 35 - Micrografia da fibra e histograma representativo da distribuição dos diâmetros das fibras: (a) e (b) Ti/PVAc/Ag10; (c) e (d) Ti/PVAc/Ag30; (e) e (f) Ti/PVAc/Ag50, respectivamente.....	80
Figura 36 – Micrografias de MET das nanofibras de Ti/PVAc/Ag10.....	81
Figura 37 - Micrografias de MET das nanofibras de Ti/PVAc/Ag50. ....	82
Figura 38 – Histogramas da distribuição de tamanho das partículas de prata, sendo: (a) Ti/PVAc/Ag10 e (b) Ti/PVAc/Ag50. ....	82
Figura 39 – Difratogramas de raios X das fibras: (a) Ti/PVAc e (b) Ti/PVAc/Ag. ....	83
Figura 40 - Espectro de FT-IR das nanofibras: (a) Ti/PVAc e (b) incorporadas com prata-Ti/PVAc/10, Ti/PVAc/Ag30, Ti/PVAc/Ag50.....	84
Figura 41 - Soluções analisadas com o inóculo. ....	85
Figura 42 - Avaliação da atividade antibacteriana das nanofibras contra <i>E. coli</i> sem irradiação da luz UV-A. Sendo: A1- Ti/PVAc/Ag10, A2- Ti/PVAc/Ag30, A3- Ti/PVAc/Ag50, A4- Ti/PVAc, A5- Controle positivo e A6-Controle negativo.....	86
Figura 43 - Fotografias de Placa de Petri das colônias de sobrevivência no ágar no tempo de 1 hora, sem irradiação da luz UV, contendo: (a) Ti/PVAc/Ag10, (b) Ti/PVAc/Ag30, (c) Ti/PVAc/Ag50, (d) Ti/PVAc, (e) <i>E. coli</i> e (f) Ti/PVAc. ....	87
Figura 44 - Fotografias de Placa de Petri das colônias de sobrevivência no ágar no tempo de 6 horas, sem irradiação da luz UV, contendo: (a) Ti/PVAc/Ag10, (b) Ti/PVAc/Ag30, (c) Ti/PVAc/Ag50, (d) Ti/PVAc, (e) <i>E. coli</i> e (f) Ti/PVAc. ....	88
Figura 45 - Avaliação da atividade antibacteriana das nanofibras contra <i>E. coli</i> sob irradiação da luz UV-A. Sendo: A1-Ti/PVAc/Ag10, A2-Ti/PVAc/Ag30, A3-Ti/Ag/PVAc50, A4-Ti/PVAc, A5- Controle positivo e A6-Controle negativo.....	89
Figura 46 - Fotografias de Placa de Petri das colônias de sobrevivência no ágar no tempo de 1 hora, após irradiação da dispersão com luz UV-A, contendo: (a) Ti/PVAc/Ag10, (b) Ti/PVAc/Ag30, (c) Ti/PVAc/Ag50, (d) Ti/PVAc, (e) <i>E. coli</i> e (f) Ti/PVAc. ....	89
Figura 47 - Fotografias de Placa de Petri das colônias de sobrevivência no ágar no tempo de 6 horas após irradiação da dispersão com luz UV-A, contendo: (a)	

Ti/PVAc/Ag10, (b) Ti/PVAc/Ag30, (c) Ti/PVAc/Ag50, (d) Ti/PVAc, (e) <i>E. coli</i> e (f) Ti/PVAc. ....	90
Figura 48 - Avaliação da atividade antibacteriana das nanofibras contra <i>S. aureus</i> sem irradiação da dispersão com a luz UV-A. Sendo: A1-Ti/PVAc/Ag10, A2-Ti/PVAc/Ag30, A3-Ti/PVAc/Ag50, A4-Ti/PVAc, A5- Controle positivo e A6-Controle negativo.....	91
Figura 49 - Fotografias de Placa de Petri das colônias de sobrevivência no ágar no tempo de 1 hora, sem irradiação a luz UV, contendo: (a) Ti/PVAc/Ag10, (b) Ti/PVAc/Ag30, (c) Ti/PVAc/Ag50, (d) Ti/PVAc, (e) <i>S. aureus</i> e (f) Ti/PVAc.....	92
Figura 50 - Fotografias de Placa de Petri das colônias de sobrevivência no ágar no tempo de 6 horas, sem irradiação a luz UV, contendo: ((a) Ti/PVAc/Ag10, (b) Ti/PVAc/Ag30, (c) Ti/PVAc/Ag50, (d) Ti/PVAc, (e) <i>S. aureus</i> e (f) Ti/PVAc.....	93
Figura 51 - Avaliação da atividade antibacteriana das nanofibras contra <i>S. aureus</i> após irradiação da dispersão com luz UV-A. Sendo: A1-Ti/PVAc/Ag10, A2-Ti/PVAc/Ag30, A3-Ti/PVAc/Ag50, A4-Ti/PVAc, A5- Controle positivo e A6-Controle negativo.....	94
Figura 52 - Fotografias de Placa de Petri das colônias de sobrevivência no ágar no tempo de 1 hora após irradiação da dispersão com luz UV-A, contendo: (a) Ti/PVAc/Ag10, (b) Ti/PVAc/Ag30, (c) Ti/PVAc/Ag50, (d) Ti/PVAc, (e) <i>S. aureus</i> e (f) Ti/PVAc. ....	95
Figura 53 - Fotografias de Placa de Petri das colônias de sobrevivência no ágar no tempo de 6 horas após irradiação da dispersão com luz UV-A, contendo: (a) (a) Ti/PVAc/Ag10, (b) Ti/PVAc/Ag30, (c) Ti/PVAc/Ag50, (d) Ti/PVAc, (e) <i>S. aureus</i> e (f) Ti/PVAc. ....	95
Figura 54 - Espectros de absorção molecular dos corantes: (a) Rodamina B e (b) azul de metileno. ....	96
Figura 55 - Espectros de absorção molecular de soluções contendo nanofibras Ti/PVAc (10mg por 10ml de solução com 5 mg/L de corante) em função do tempo de irradiação UV corresponde a: (a) rodamina B e (b) azul de metileno.....	98
Figura 56 - Efeito do tempo de contato na fotodegradação dos corantes rodamina B e azul de metileno com as nanofibras Ti/PVAc. ....	99

Figura 57 - Fotografias das soluções nos tempos de exposição a luz UV, contendo: (a) RB + nanofibras Ti/PVAc e RB e (b) AM e AM + nanofibras Ti/PVAc.....	100
Figura 58 - Efeito do pH nas nanofibras Ti/PVAc para a rodamina B e azul de metileno no tempo de 8 e 4 horas, respectivamente. ....	102
Figura 59 - Fotografias da variação do pH no tempo de 8 horas nas soluções (a) Rodamina B e (b) Rodamina B + nanofibras Ti/PVAc.....	103
Figura 60 - Fotografias da variação do pH no tempo de 4 horas nas soluções (a) Azul de metileno e (b) Azul de metileno + nanofibras Ti/PVAc.....	103
Figura 61 - Efeito do tempo de contato na fotodegradação dos corantes rodamina B e azul de metileno com as nanofibras Ti/PVAc/Ag.....	104
Figura 62 - Fotografias das soluções nos tempos de exposição a luz UV, contendo: (a) RB e RB + nanofibras Ti/PVAc/Ag e (b) AM e AM + nanofibras Ti/PVAc/Ag. ....	105
Figura 63 - Efeito do pH nas nanofibras Ti/PVAc/Ag para a rodamina B e azul de metileno.....	106
Figura 64 - Fotografias da variação do pH no tempo de 2 horas nas soluções (a) Rodamina B e (b) Rodamina B + nanofibras Ti/PVAc/Ag.....	107
Figura 65 - Fotografias da variação do pH no tempo de 2 horas nas soluções (a) Azul de metileno e (b) Azul de metileno + nanofibras Ti/PVAc/Ag. ....	107
Figura 66 - Pseudo-primeira ordem para as interações das nanofibras Ti/PVAc com (a) rodamina B e (b) azul de metileno. ....	108
Figura 67 - Pseudo-primeira ordem para as interações das nanofibras Ti/PVAc/Ag com (a) rodamina B e (b) azul de metileno.....	108

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas de rutilo, anatásio e bruquita.....	29
Tabela 2 - Reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. ....	47
Tabela 3 - Níveis codificados e valores reais das variáveis de entrada do planejamento experimental para as fibras de TiO <sub>2</sub> produzidas com PVP. ....	50
Tabela 4 - Matriz de planejamento experimental.....	50
Tabela 5 - Nomenclatura das nanofibras contendo nanopartículas de prata. ....	52
Tabela 6 - Parâmetros utilizados no processo de fiação.....	53
Tabela 7 - Nomenclatura das amostras de fibras de TiO <sub>2</sub> produzidas com auxílio do PVP.....	54
Tabela 8 - Diâmetros mínimos, máximos, médios e desvios padrão das fibras de TiO <sub>2</sub> com PVP. ....	59
Tabela 9 - Coeficiente de correlação, % de variação explicada, teste F e os modelos matemáticos codificados dos diâmetros médios das fibras para o planejamento experimental estudado. ....	60
Tabela 10 - Valores dos parâmetros cinéticos do modelo pseudo-primeira ordem. ....	109

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM – Azul de metileno

CMC – Compósitos de matriz cerâmica

DM – Diâmetro médio

DMF- Dimetilformamida

DRX – Difração de raios X

FTIR - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

JCPDS – *International Centre of Powder Diffraction Standards*

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

PAN - Poliacrilonitrila

PS – Poliestireno

PVAc – Poliacetato de vinila

PVDF - Polifluoreto de vinilideno

PVP – Polivinilpirrolidona

RB – Rodamina B

SBS - *Solution blow spinning*

TTIP - Isopropóxido de titânio

UFC – Unidade Formadora de Colônia

UV - Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>21</b>
2.1	Fibras cerâmicas .....	21
2.2	Fiação por sopro em solução .....	24
2.3	Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) .....	28
2.3.1	<i>Dióxido de Titânio incorporado com partículas de Prata (Ag)</i> .....	33
2.4	Tratamento de águas por fotocatalise .....	35
2.4.1	<i>Descontaminação de água contendo bactérias</i> .....	36
2.4.2	<i>Descontaminação de água contendo poluentes orgânicos</i> .....	41
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>46</b>
3.1	Materiais.....	46
3.2	Metodologia.....	48
3.2.1	<i>Planejamento experimental</i> .....	49
3.2.2	<i>Preparação das soluções</i> .....	51
3.2.3	<i>Fiação por sopro em solução</i> .....	52
3.2.4	<i>Tratamento térmico</i> .....	54
3.2.5	<i>Caracterização das nanofibras</i> .....	55
3.2.6	<i>Teste de atividade antibacteriana</i> .....	56
3.2.7	<i>Ensaio de fotodegradação</i> .....	56
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>59</b>
4.1	Influência dos parâmetros de processo.....	59
4.2	Caracterização morfológica e cristalográfica.....	65
4.3	Obtenção e caracterização das fibras de Ti/PVAc e Ti/PVAc/Ag .....	76
4.4	Atividade antibacteriana .....	85
4.5	Atividade fotodegradativa .....	96
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>110</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>112</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>113</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o avanço da nanotecnologia, o desenvolvimento de fibras cerâmicas com diâmetros em escalas nanométricas e submicrométricas tem desencadeado uma gama de interesses científicos e tecnológicos. Uma vez que reduzindo as dimensões das fibras, tornam-se elevadas a relação área superficial/volume e a razão de aspecto, formando mais ligações funcionais, sítios ativos intensificando-se a reatividade superficial e em alguns casos sendo obtidas novas propriedades.

Muitas pesquisas têm sido voltadas para aplicações das nanofibras de óxidos cerâmicos em virtude destas apresentarem elevado desempenho mecânico, funcionalidade e reatividade superficial em relação a outras nanofibras. Pode-se destacar seu uso em: catalisadores, sensores, aplicações em filtros, compósitos estruturais e sistemas de liberação controlada.

Entre as aplicações potenciais das nanofibras de óxidos cerâmicos está o tratamento de águas contaminadas. A problemática ambiental de contaminação dos corpos d'água tem se tornado uma das questões mais desafiadora da sociedade moderna, seja pela importância vital da água, seja pela necessidade de desenvolvimento de tecnologias eficientes para seu tratamento a um custo que permita que seja acessível economicamente a grande parcela da população mundial. Estima-se que mais da metade da população mundial irá se deparar com estresse hídrico ou sérios problemas de escassez de água nas próximas décadas, destacando-se assim, a enorme importância, social, econômica e tecnológica da busca por alternativas mais eficientes e economicamente mais acessíveis para o tratamento e a purificação da água.

Assim, a demanda por tecnologias que envolvam tratamento, purificação e reaproveitamento da água aumentou muito nos últimos anos, voltando-se para a utilização da nanotecnologia, com destaque para o uso de nanofibras cerâmicas em sistemas adsortivos e filtrantes. O uso de nanofibras em processos de filtração reduz a queda de pressão durante a operação, reduz os problemas com entupimento, aumenta a eficiência do processo, além de possibilitar uma maior capacidade de adsorção superficial e vida útil ao elemento filtrante do sistema de tratamento de água. Deste modo, os estudos e pesquisas abordando essa temática intensificaram-

se na última década, destacando o enorme potencial tecnológico desses materiais para uso na tecnologia de membranas.

Nesse sentido, acredita-se que a utilização de nanofibras de óxido de titânio, produzidas pela técnica de fiação por sopro em solução, SBS, para fins de tratamento e purificação de águas possui uma enorme capacidade para o desenvolvimento de tecnologia, redução de custos de produção e aumento de produtividade haja vista a elevada produtividade da técnica de SBS, o caráter enovelado de suas fibras e as características do óxido de titânio.

O óxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ , é um material cerâmico que apresenta baixa toxicidade, boa estabilidade química, fotosensibilidade e é muito utilizado como fotocatalisador. Apresenta eficiência no controle de poluição aquosa, modificando, degradando ou mineralizando compostos orgânicos, atuando como agente bactericida, principalmente quando nanoestruturado e tendo ação antibacteriano quando da exposição à radiação UV. Assim, o dióxido de titânio tem várias aplicações visando o tratamento de águas.

O uso de nanopartículas de metais, como a prata, em conjunto com o óxido de titânio (na forma de filmes, membranas ou arcabouços porosos) potencializa o efeito catalítico do óxido de titânio, contribuindo para sua ação antimicrobiana e de degradação de compostos orgânicos.

Nesse cenário, em que se observa o potencial tecnológico das nanofibras de óxido de titânio e da lacuna de estudos envolvendo sua utilização para o tratamento de águas, acredita-se que a utilização dessas nanofibras, obtidas com a técnica de fiação por sopro em solução, para fins de tratamento e purificação de águas possui um potencial inovador, econômico e social, atendendo uma importante demanda atual da sociedade e do setor industrial, a busca por desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e de menor custo para o tratamento de águas.

Assim, este trabalho objetiva a produção de nanofibras de dióxido de titânio para aplicação em tratamento de água. Para tanto, foram analisadas a influência das variáveis de processo, concentração de solvente e do precursor cerâmico e o tipo de polímero, nas características das nanofibras produzidas; foram produzidas nanofibras de  $\text{TiO}_2$  e nanofibras de  $\text{TiO}_2$  dopadas com nanopartículas de prata; foram analisadas a capacidade fotodegradante no tratamento de águas

contaminadas com corantes e a atividade antibacteriana das nanofibras na purificação de água.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Fibras cerâmicas**

Com o avanço da tecnologia, tem-se aumentado a procura por novos usos dos materiais cerâmicos, nas mais variadas formas e aplicações, que na maioria dessas vezes são em setores tecnológicos que requerem propriedades desafiadoras e no limite do desempenho desses materiais. Esses materiais são utilizados em diferentes formas, conforme as exigências, podendo ser na forma de pó, densa, porosa e fibrosa (Mohanty *et al.*, 2012).

As fibras cerâmicas podem ser agrupadas em fibras formadas por óxidos ou não óxidos, podendo apresentar estrutura policristalina, semicristalina ou amorfa (Schawaller *et al.*, 2012). Entretanto, a tecnologia das nanofibras de óxidos cerâmicos ainda é incipiente, comparativamente a dos não óxidos, particularmente as fibras de carbono, requerendo ainda muita pesquisa para o seu desenvolvimento pleno.

As primeiras fibras cerâmicas foram produzidas no início do ano de 1970 para utilização em isolamento térmico a altas temperaturas, tipicamente acima de 1600°C. Estas fibras foram desenvolvidas pela Fibra *Saffil* com diâmetros de 3 µm. As mesmas foram feitas por extrusão-sopro de uma solução coloidal e consistiu de  $\gamma$ -alumina com 3% de SiO<sub>2</sub> (Bunsell e Berger, 2000).

No entanto, com o passar dos anos as fibras cerâmicas de pequeno diâmetro sofreram grandes mudanças desde seu desenvolvimento inicial, principalmente devido à necessidade de reforço em compósitos de matriz cerâmica (CMC) (Bunsell e Berger, 2000). As alterações sofridas resultaram na redução do diâmetro das fibras e no desenvolvimento das nanofibras. Observou-se que as tecnologias desenvolvidas poderiam ser aplicadas na produção de nanofibras e fibras submicrométricas de vários materiais cerâmicos. Alargando enormemente o campo de atuação das fibras cerâmicas.

A tecnologia de produção de nanofibras ganhou amplo interesse devido às características diferenciadas que esses materiais apresentaram, como, elevada área superficial, alta razão de aspecto, flexibilidade, pequenos diâmetros, simplicidade de processamento, características anisotrópicas e capacidade de serem porosas, possibilitando às nanofibras cerâmicas propriedades especiais que proporcionam alto desempenho nas aplicações as quais são atribuídas (Song *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2012; Esfahani *et al.*, 2017)

As nanoestruturas de óxidos cerâmicos são conhecidas por sua estabilidade química e por possuírem diversas aplicações técnicas. Os materiais cerâmicos nanoestruturados podem ser usados em diversas aplicações tais como: catálise, células de combustível, células solares, membranas, baterias para armazenamento de hidrogênio, aplicações estruturais que requerem elevada resistência mecânica, engenharia de tecidos, máquinas biomoleculares e biossensores. Além disso, os óxidos cerâmicos nanoestruturados têm aplicações potenciais em nanoeletrônica, óptica, sensores, e dispositivos ópticos e magneto eletrônicos, devido às propriedades físicas destes materiais em função de sua estrutura eletrônica (Ramaseshan, 2007).

Por outro lado, as aplicações estruturais ou funcionais das nanofibras cerâmicas estão limitadas ao seu alto custo de produção. O elevado custo de produção das nanofibras esta relacionado aos seus processos de produção sofisticados e complexos (Mohanty *et al.*, 2012).

As fibras cerâmicas podem ser produzidas a partir de processos diretos ou indiretos. Nos processos ditos indiretos as fibras ou fibras precursoras de materiais cerâmicos não são obtidas por processos de fiação direta, mas sim, pelo recobrimento/infiltração de outros materiais (fibras ou superfícies) e a fibra é então formada por queima da matriz orgânica. Nesse grupo pode-se colocar a deposição química por vapor (CVD), processos de réplica, processos eletroquímicos e de decomposição térmica. Pode-se inserir neste grupo também as técnicas que englobam os processos químicos propriamente ditos, em que há o crescimento de nanofibras a partir de sementes (nanométricas) em solução, utilizando em geral tratamentos hidrotermais, solvotermicos, desidratações, etc.

Já no processo direto, os precursores inorgânicos são diretamente fiados e chamados de "fibras verdes", em alguns casos são utilizados aditivos poliméricos orgânicos (Schawaller *et al.*, 2012). Neste caso, o processo de produção passa por uma etapa de produção de fibras poliméricas ou híbridas e se utiliza de técnicas usualmente empregadas para a produção de micro e nanofibras poliméricas. Assim, as fibras cerâmicas obtidas por fiação assistida pela adição/uso de polímeros podem ser produzidas pelas técnicas de fiação de fundido ("melt spinning"), fiação por sopro ("solution spinning"), fiação por sopro de fundido ("melt blowing") e eletrofiação ("electrospinning").

O processo de fiação de fundido envolve a aspiração de fios extrudados de polímero fundido para reduzir o diâmetro da fibra e induzir a orientação das cadeias poliméricas. Uma das limitações desse processo é que está restrito a materiais viscoelásticos que podem suportar as tensões desenvolvidas durante o processo. As fibras produzidas por esta técnica apresentam diâmetro superior a 2  $\mu\text{m}$  (Medeiros *et al.*, 2009).

O processo de fiação por sopro de fundido envolve a extrusão de polímero fundido através de um orifício estreito sob um fluxo de ar quente a alta velocidade. O diâmetro das fibras produzidas por esse processo variam entre 1 e 50  $\mu\text{m}$ . Este processo está limitado a polímeros termoplásticos e não podem produzir fibras com mesma faixa de diâmetros que as fibras eletrofiadas (Medeiros *et al.*, 2009).

Desta forma, os métodos mencionados não são aplicáveis quando o objetivo é produzir fibras com diâmetros abaixo de 1  $\mu\text{m}$ . Por outro lado, a eletrofiação é uma técnica que permite a produção de micro e nanofibras através da aplicação de uma alta tensão a uma solução de polímero, possibilitando a redução de diâmetros e se mostrando como um método efetivo para a produção de nanofibras (Leindecker *et al.*, 2013). A eletrofiação foi utilizada na década de 1990 para a produção de nanofibras poliméricas e, em seguida, em 2002 e 2003 trabalhos abordaram sua utilização para a produção de fibras cerâmicas submicrométricas (Dai *et al.*, 2002) e nanométricas (Li *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2003). Ela tem sido utilizada para produzir diferentes tipos de fibras cerâmicas, através da utilização de precursores químicos misturados à solução de polímero que são removidos após tratamento térmico das fibras resultantes (Mouthuy *et al.*, 2013).

Várias nanofibras de óxidos cerâmicos podem ser sintetizadas pelo uso da técnica de eletrospinning, tais como: óxido de zinco (ZnO), óxido de cobre (CuO), óxido de níquel (NiO), dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), sílica (SiO<sub>2</sub>), óxido de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>), óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de lítio-cobalto (LiCoO<sub>2</sub>), titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub>), ferrita de níquel (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e fosfato de ferro-lítio (LiFePO<sub>4</sub>) (Wu *et al.*, 2012). Yang *et al.* (2005), Zhang *et al.* (2007), Sahoo e Panda (2012) e Tang e Yun (2015), produziram também fibras de óxido de cério, óxido de índio, titanato de bário e alumina, respectivamente.

No entanto, a eletrospinning possui algumas limitações, como a baixa taxa de produção das fibras, o alto consumo energético e a necessidade de uma condutividade elétrica adequada para formar um jato de polímero, o que reduz a disponibilidade de solventes e polímeros que podem ser usados no processo, aumentando seu custo e complexidade (Abdal-hay *et al.*, 2013).

Nos últimos anos, uma técnica alternativa foi desenvolvida para a produção de nanofibras denominada spinning por sopro em solução, que utiliza conceitos da eletrospinning e spinning de fundido para produção de fibras micro e nanométricas com diâmetros de fibras similares aos produzidos por eletrospinning (Medeiros *et al.*, 2009).

## 2.2 Fiação por sopro em solução

Medeiros e colaboradores (2009) desenvolveram a técnica denominada spinning por sopro em solução ou do inglês *Solution Blow Spinning (SBS)* utilizando os conceitos da eletrospinning e spinning convencional a partir do polímero fundido ou em solução. Ela usa uma matriz de spinning composta por canais concêntricos com uma geometria que permite a produção de nanofibras de modo análogo à eletrospinning. A principal diferença entre as duas é que na SBS a força motriz do processo é gerada pelo gás pressurizado (nitrogênio, argônio ou ar), enquanto que na eletrospinning são usadas as forças elétricas. Dentre as suas vantagens estão a não necessidade de uso de campo elétrico, alta taxa de produtividade e maior variabilidade de solventes possíveis, fatores que potencializam seu uso na produção de nanofibras em escala comercial.

Na Figura 1 está ilustrado o aparato utilizado na fiação por sopro em solução. A configuração do sistema consiste de uma fonte de gás pressurizado, medidor de pressão, bomba de injeção, uma matriz de fiação com bicos concêntricos e um coletor.

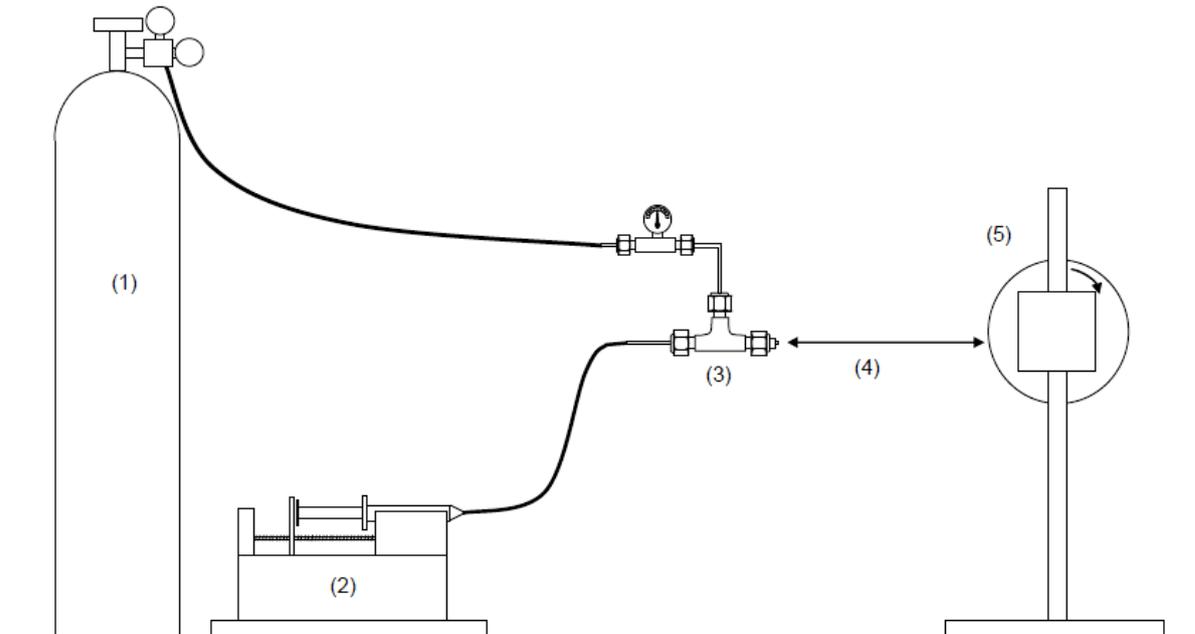


Figura 1 - Desenho esquemático do aparelho utilizado na técnica SBS: (1) reservatório do gás, (2) bomba de injeção, (3) matriz de fiação, (4) distância de trabalho e (5) coletor (Medeiros *et al.*, 2009).

Durante o processamento, a solução é colocada em uma seringa e bombeada em uma taxa de ejeção pré-determinada e constante, resultando na formação de uma gota na ponta do bico interno. Simultaneamente, o fluxo de gás pressurizado atravessa o bico externo, pressionando e arrastando a solução, de modo a formar na ponta do bico algo similar ao cone de Taylor observado na eletrofiação, denominado jato de formação das fibras (Figura 2). Em seguida, o solvente evapora entre a matriz de fiação e o coletor, formando as fibras (Medeiros *et al.*, 2009).

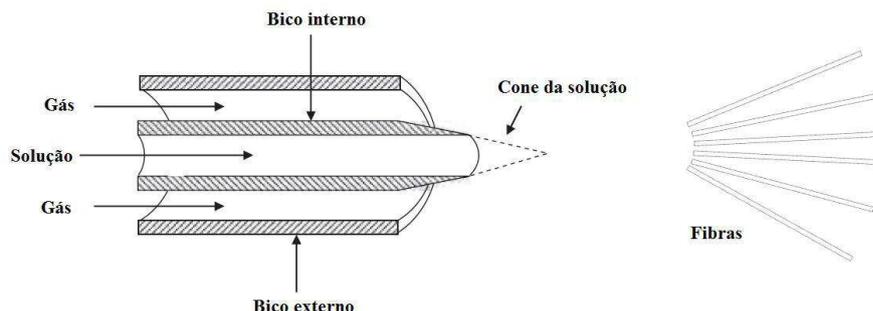


Figura 2 - Sistema de bicos concêntricos utilizado na técnica SBS (Medeiros *et al.*, 2009).

Segundo Oliveira e colaboradores (2011), a concentração da solução tem um papel importante na formação das fibras, uma vez que, se a mesma for muito diluída as moléculas em excesso do solvente tendem a ficar aglomeradas, podendo gerar defeitos conhecidos como contas, do inglês “*beads*”. Quando a concentração é aumentada e as tensões de superfície são baixas, as moléculas do solvente têm melhor interação com as cadeias poliméricas diminuindo a aglomeração das moléculas do solvente e reduzindo a formação de “*beads*”.

Parâmetros de operação como a taxa de injeção e pressão do ar influenciam na formação e morfologia das fibras obtidas. À medida que o material polimérico é expelido da ponta da agulha, este deve ser repostado na mesma taxa para que não haja interrupção do jato. A taxa de injeção não pode ser muito elevada, pois deve possibilitar a evaporação do solvente contido na fibra enquanto esta se desloca até o coletor. O diâmetro final da fibra está diretamente relacionado à taxa de injeção, menores diâmetros são obtidos a taxas mais baixas. A taxa de injeção é considerada ótima quando o diâmetro obtido é reduzido com uma distribuição estreita, este valor ótimo é afetado principalmente pela viscosidade que por sua vez depende da concentração e peso molecular do polímero (Oliveira *et al.*, 2011).

A pressão do ar é um parâmetro importante na formação das fibras, quando as pressões são muito baixas, as fibras perdem velocidade e muitas vezes não tem força suficiente para atingir o coletor. Por outro lado, valores de pressão elevados implicam em gás a alta velocidade passando pela agulha, o que pode ocasionar uma evaporação mais acentuada no solvente e assim menor diâmetro de fibra (Oliveira *et al.*, 2011). A elevação da pressão do ar pode ocasionar a formação de contas ao

longo das fibras. No entanto, ao manter a pressão constante e elevar a taxa de injeção, fibras lisas e sem contas podem ser obtidas (Medeiros *et al.*, 2009) .

Parâmetros ambientais como a umidade relativa do ar e a temperatura ambiente também podem influenciar na formação e morfologia das nanofibras. Controlando a umidade relativa do ambiente onde as fibras estão sendo formadas e a concentração do polímero, é possível, por exemplo, produzir fibras porosas (Medeiros *et al.*, 2009), com macro, meso e microporosidade.

A técnica de SBS vem produzindo com sucesso diversas nanofibras poliméricas (Medeiros *et al.*, 2009; Santos, *et al.*, 2016; Benito *et al.*, 2017) se consolidado como uma técnica muito eficiente pra esse fim. Entretanto, ainda é pouco reportado na literatura trabalhos envolvendo a produção de nanofibras cerâmicas. Sinha-Ray e colaboradores (2010) produziram nanotubos de carbono através da técnica de fiação SBS pela carbonização de nanofibras casca-núcleo (core-shell). Cheng *et al.* (2014) e Li *et al.* (2015) produziram fibras de dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) e alumina ( $Al_2O_3$ ), respectivamente, utilizando a técnica SBS, no entanto, as fibras obtidas apresentaram diâmetros micrométricos. As fibras de  $ZrO_2$  apresentaram diâmetro médio entre 8 e 20  $\mu m$ , enquanto que as fibras de alumina apresentaram diâmetro médio variando entre 1 e 3  $\mu m$ .

O primeiro trabalho abordando a síntese de fibras de óxidos cerâmicos com diâmetro médio inferior a 1  $\mu m$  utilizando SBS foi desenvolvido por Farias *et al.* (2015), em que produziram fibras de mulita submicrométricas. Segundo os autores, a nova metodologia foi bem sucedida na produção de fibras de mulita com diâmetro médio de cerca de 800 nm, após queima a 1000°C, e área superficial de 24  $m^2/g$ . Em seguida, Rotta *et al.* (2016) produziram nanofibras cerâmicas de YBCO por SBS, utilizando soluções precursoras com características de sol-gel. Os autores obtiveram nanofibras com diâmetros médios de 359 e 375 nm.

Abrego *et al.* (2016) publicaram o primeiro trabalho de fibras de  $TiO_2$  por SBS. Os autores produziram fibras mesoporosas de  $TiO_2$  com diâmetros médios em torno de 125 nm. Segundo os autores, SBS é um método simples para preparar nanofibras de  $TiO_2$  mesoporosas similares as que são obtidas por eletrofiação.

Costa *et al.* (2016) produziram fibras nanométricas e submicrométricas de  $TiO_2$  e ZnO. Os autores obtiveram fibras de  $TiO_2$  e de ZnO livres de trincas e com

diâmetros médios variando de 300 nm a 600 nm e de 200 nm a 550 nm, respectivamente.

Cena *et al.* (2017) produziram fibras supercondutoras de BSCCO utilizando a técnica de SBS. A solução de precursor cerâmico foi sintetizada usando uma composição estequiométrica de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ . Os autores conseguiram fibras predominantemente macias, morfologia homogênea e apenas com alguns defeitos, como *beads*. Foram obtidas fibras com diâmetro médio estimado em 568 nm.

Farias *et al.* (2018) produziram fibras nano e submicrométrica de sílica e ferrita do tipo espinélio utilizando o método de SBS. As fibras de sílica obtidas pelos autores foram de morfologia uniforme, homogênea e apresentam diâmetros médios variando de 280 nm a 640 nm, enquanto as fibras de ferrita-espinélio apresentaram diâmetros médios estimados em 180 nm.

Santos *et al.* (2018), envolvendo dados relacionados ao doutoramento desta discente, produziram nanofibras de  $\text{TiO}_2$  com polímeros hidrofílicos e hidrofóbicos como agentes de fiação pelo método SBS. Segundo os autores, foram obtidas nanofibras com sucesso e estas apresentaram diâmetros médios variando de 206 a 270 nm.

Assim, observa-se que ainda são poucos os trabalhos reportados na literatura envolvendo a produção de nanofibras de óxidos cerâmicos por SBS, especificamente o  $\text{TiO}_2$ , apesar da grande importância tecnológica que esse óxido apresenta.

### 2.3 Dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ )

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) ou óxido de titânio é um material que pode apresentar características semicondutoras e que é muito utilizado em diversos setores industriais. Ele pode ser encontrado em três diferentes formas cristalinas (Figura 3): anatásio, rutilo e bruquita. O anatásio e bruquita são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para a fase estável rutilo (Wattanaarun *et al.*, 2006; Saleiro *et al.*, 2010). A fase termodinamicamente estável tem relação com o tamanho do cristalito: anatásio é estável para tamanhos de cristalito inferiores a 11 nm, bruquita entre 11 e 35 nm e rutilo, para tamanhos

superiores a 35 nm (Chen *et al.*, 2007; Zhang e Banfield, 2000). A transformação da fase anatásio para a fase rutilo não ocorre em uma temperatura de transição definida, ocorre sobre uma extensa faixa de temperatura compreendida entre 450 °C e 1175 °C (Luis *et al.*, 2011). As diferenças de estrutura e arranjo cristalino resultam num conjunto de propriedades distintas para cada fase que está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físicas de rutilo, anatásio e bruquita.

Propriedades Físicas	Anatásio	Rutilo	Bruquita
Estrutura Cristalina	tetragonal	Tetragonal	ortorrômbica
Densidade específica (g/cm <sup>3</sup> )	3,79	4,13	3,99
Dureza (Mohs)	5	6,5	5,75
Volume/ Molécula (Å <sup>3</sup> )	34.061	31.2160	32.172
Energia do <i>band gap</i> (eV)	3,20	3,02	2,96

Fonte: Chen *et al.* (2007); Gupta e Tripathi (2011); Feltrin *et al.* (2013).

A transformação de anatásio para rutilo depende do tamanho dos nanocristais, impurezas, atmosfera de reação e condições de síntese (Kordouli *et al.*, 2015). Após o aquecimento, que geralmente é acompanhado por um acúmulo dos cristais, o crescimento do cristal leva a alterações da estabilidade da fase e, finalmente, a transformação do anatásio ou da bruquita em rutilo (Kandiel *et al.*, 2013). Dados calorimétricos para as entalpias de transformação de anatásio para rutilo e de bruquita para rutilo, sugerem que a fase estável termodinamicamente para os três polimorfos é rutilo > bruquita > anatásio. Conseqüentemente, a fase anatásio pode se transformar diretamente em rutilo, ou inicialmente para bruquita e depois em rutilo (Ranade *et al.*, 2002).

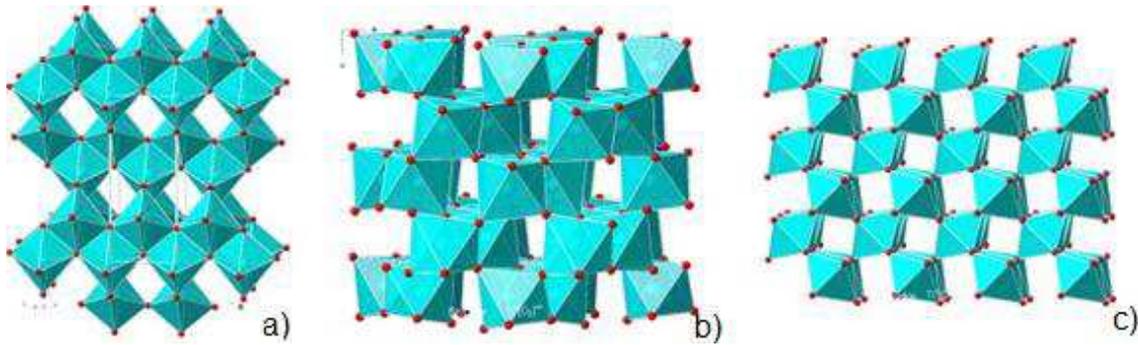


Figura 3 - Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: (a) anatásio, (b) bruquita e (c) rutilo (Stengl *et al.*, 2007).

Dependendo das fases cristalográficas do material, as aplicações do  $\text{TiO}_2$  podem sofrer variações, uma vez que as propriedades físicas e químicas variam de acordo com a fase obtida (Pereira, 2014). Dentre a gama de aplicações do  $\text{TiO}_2$  pode-se destacar seu uso em: catálise heterogênea, fotocatalisador, células solares para a produção de hidrogênio e energia elétrica, como sensor de gás, como pigmento branco (em tintas e cosméticos), como revestimento à corrosão protetora, como revestimento óptico, cerâmica e dispositivos elétricos (Diebold, 2003).

Atualmente, sabe-se que o  $\text{TiO}_2$  é o semicondutor mais utilizado como fotocatalisador por apresentar características físicas e químicas adequadas, como baixa toxicidade, boa estabilidade química, fotosensibilidade e fotoestabilidade. Sua ação fotocatalítica pode ser aplicada em diversos campos como purificação do ar, da água, como fungicida, bactericida e viricida e como agente esterilizador. Tornando-se eficiente e versátil no controle da poluição aquosa, modificando, degradando ou mineralizando compostos orgânicos (Hussain *et al.*, 2010; Seabra *et al.*, 2011). Além disso, o  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor com outras propriedades interessantes, como a transparência à luz visível, um alto índice de refração.

A fotocatalise é baseada na ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Semicondutores tais como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), peróxido de estrôncio ( $\text{SrO}_2$ ), dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), óxido de ferro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e óxido de cério (IV) ( $\text{CeO}_2$ ) vêm sendo muito estudados devido às suas propriedades catalíticas e fotocatalíticas potenciais para degradação de contaminantes (Scott-Emuakpor *et al.*, 2012; Fan *et al.*, 2014; Augugliaro *et al.*, 2015).

O  $\text{TiO}_2$  é fotoativo quando da exposição a radiação UV devido ao seu *gap* de energia, de 3,0 a 3,2 eV. A atividade impulsionada por UV inibe em grande parte sua eficiência quando sob irradiação de luz solar natural, que consiste em 5% de UV (intervalos de comprimento de onda de 300 a 400 nm), 43% visível (o comprimento de onda varia de 400 para 700 nm) e 52% infravermelho (intervalo de onda varia de 700 para 2500 nm) da intensidade de luz total (Zheng *et al.*, 2015). Tanto anatásio como rutilo absorvem a radiação na faixa dos raios ultravioletas, sendo o valor do *gap* de 3,0 eV para o rutilo e 3,2 eV para o anatásio (Gupta e Tripathi, 2011). A absorção dos raios ultravioletas ocorre com um comprimento de onda de 388 nm ou menor, como 254 nm, que tem um nível maior de energia.

Deve-se destacar que radiações UV de alta intensidade também podem ter ação na degradação de compostos orgânicos ou germicida, podendo, entretanto, ser nociva a saúde humana. A radiação UV também é absorvida pelo DNA de organismos vivos formando dímeros de pirimidina, danificando assim o seu DNA (Fujishima *et al.*, 2000).

O anatásio é a fase mais fotoativa devido à sua baixa velocidade de recombinação das cargas fotogeradas em sua estrutura eletrônica. Portanto, esta fase do  $\text{TiO}_2$  tem uma vasta aplicabilidade como sensores, células solares, dispositivos optoeletrônicos e dispositivos catalíticos, que têm um papel importante em aplicações de desinfecção e tratamento de água. A fase rutilo, devido a sua baixa atividade fotocatalítica, pode ser utilizada na área de cosméticos (Caratão *et al.*, 2014).

A fase rutilo pode absorver os raios que estão ligeiramente mais próximos à faixa de luz visível, e supostamente seria mais adequado para uso como fotocatalisador. No entanto, a fase anatásio apresenta maior atividade fotocatalítica, devido a mesma apresentar área superficial elevada, uma alta densidade de sítios ativos de adsorção, além de uma recombinação mais lenta e maior mobilidade dos elétrons (Feltrin *et al.*, 2013). O rutilo apresenta baixa capacidade de adsorção de  $\text{O}_2$  e com um menor *band gap*, tem uma foto-resposta que se estende um pouco para a região da luz visível, mas tende a mostrar altas taxas de recombinação das cargas.

Normalmente, a recombinação de portadores de carga eletrônica (elétrons e buracos) compete com os processos de criação e transferência de carga e,

conseqüentemente, limita a eficiência quântica dos processos fotocatalíticos (Li *et al.*, 2007).

A fase brookita é complexa, tem um volume maior de células (a célula unitária é composta por 8 unidades de  $\text{TiO}_2$ ) é a forma menos densa das três (Gupta e Tripathi, 2011) e também a fase mais difícil de ser sintetizada (Hanaor e Sorrell, 2011), por isso é a fase menos estudada dentre as três. Mesmo assim, pode ser aplicada em baterias de íons de lítio, por causa de sua maior densidade de energia volumétrica, além de mostrar uma maior atividade de evolução de hidrogênio fotocatalítico do que nano partículas de anatase pura (Mardare e Rusu, 2004).

Devido o  $\text{TiO}_2$  possuir atividade fotoestável, tem havido nos últimos anos, como mencionado anteriormente, grande interesse no seu uso em oxidação catalítica, com potencial de aplicação na destruição de poluentes em soluções aquosas. O  $\text{TiO}_2$  favorece através de oxidações direta e indireta, mecanismos de mineralização total de compostos orgânicos considerados de risco para o meio ambiente. A rigor tem-se que o  $\text{TiO}_2$  quando em contato íntimo com uma solução aquosa de poluentes tende a desenvolver um ambiente redox capaz de transformá-los em substâncias não tóxicas (Chatterjee *et al.*, 2001).

Após irradiação UV, o  $\text{TiO}_2$  em meio aquoso provoca a geração de espécies de oxigênio reativo (ROS), tais como radicais hidroxila (HO), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e aniôn superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) que podem decompor poluentes inorgânicos e orgânicos e inativar microorganismos, bactérias, fungos e vírus (Verdier *et al.*, 2014). Essa atividade fotocatalítica ocorre quando o  $\text{TiO}_2$  absorve a luz e esta atinge uma radiação em um nível de energia maior ou igual à do seu “*gap*” de energia (“*bandgap*”) e seus elétrons saltam para a banda de condução criando buracos positivos na banda de valência (Figura 4). Os buracos fotogerados, agentes oxidantes, são capazes de gerar radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), oxidando moléculas de água ( $-\text{OH}$ ) previamente adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem, conseqüentemente, oxidar contaminantes orgânicos (Gupta e Tripathi, 2011; Lalley *et al.*, 2014; Santana *et al.*, 2003).

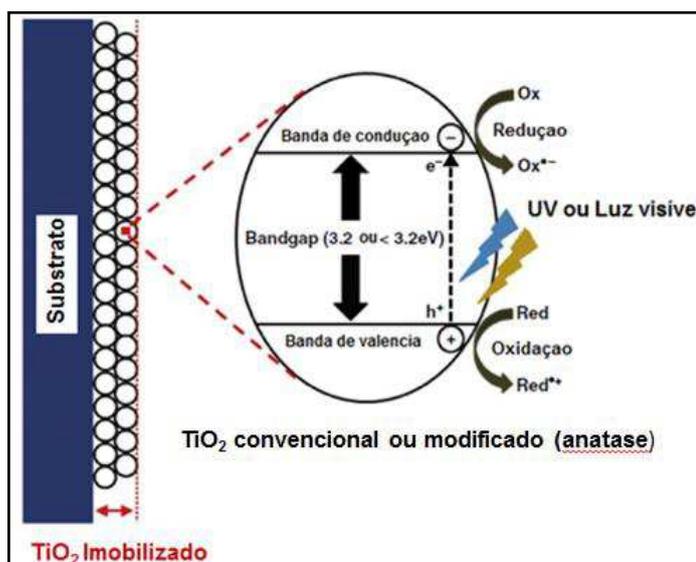


Figura 4 - Mecanismo de fotoexcitação do fotocatalisador de dióxido de titânio (Adaptado Han *et al.*, 2016).

### 2.3.1 Dióxido de Titânio incorporado com partículas de Prata (Ag)

Uma maneira de reduzir a recombinação de elétrons-buracos, é melhorar a eficiência fotocatalítica através da modificação do catalisador  $\text{TiO}_2$  com nanopartículas de metais como Sn, Au, Pt e Ag (Wang e Lewis, 2006). Descobriu-se que esses metais promovem eficientemente a separação entre os elétrons e os buracos, formando uma barreira de *Schottky* na interface entre os catalisadores e os fotocatalisadores. A prata é de particular interesse no desenvolvimento do fotocatalisador, e tem sido citada devido às suas vantagens quando depositada ou incorporada à estrutura cristalina de um óxido (Hsieh *et al.*, 2012).

Nos compósitos  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  acredita-se que as nanopartículas de prata aumentem a atividade da fotoativação de  $\text{TiO}_2$  diminuindo a taxa de recombinação de carreadores de carga fotoextrativada atuando como armadilhas eletrônicas. A prata metálica pode atuar como um sítio de aprisionamento de elétrons para prevenir a recombinação devido à formação da barreira *Schottky*, ocasionando o estreitamento do gap (Page *et al.*, 2007). A presença da prata também pode induzir a absorção de luz visível através do efeito de ressonância plasmônica de superfície e subsequente transferência de elétrons para  $\text{TiO}_2$ , resultando em separação de carga (Awazu *et al.*, 2008; Seery *et al.*, 2007).

O efeito de aprisionamento de elétrons da prata no  $\text{TiO}_2$  foi confirmado por estudos de fotoluminescência de vários materiais, incluindo partículas preparadas pela síntese de sol-gel (Li *et al.*, 2009) e fotodeposição (Chen *et al.*, 2007), bem como nanofibras de dióxido de titânio incorporadas com nanopartículas de prata (Srisitthiratkul *et al.*, 2011), e verificou-se que a prata na superfície do  $\text{TiO}_2$  diminuiu a recombinação de elétrons-furos aumentando o número de heterojunções.

Os fotocatalisadores modificados com prata também podem possuir vantagens distintas quando usados para aplicações antibacterianas. A prata é um agente antibacteriano bem conhecido na ausência de luz e a nanoprata é comercializada como agente antibacteriano em diversas aplicações, incluindo o uso em produtos de consumo como roupas, respiradores, cosméticos, detergentes, meias, sapatos, telefones celulares, entre outros. O modo de ação antibacteriana tem sido proposto como decorrente da sorção de íons de prata na parede celular bacteriana carregada negativamente, causando a desativação de enzimas celulares, rompimento da permeabilidade da membrana, ocasionando uma eventual *lise* celular e sua morte (Sambhy *et al.*, 2006). A toxicidade dos íons de prata, em concentrações sub-micromolares, também tem sido associada à interação com enzimas na reação em cadeia respiratória, resultando no desacoplamento da respiração a partir da síntese de ATP (Holt e Bard, 2005).

A incorporação de prata em  $\text{TiO}_2$  pode melhorar a eficiência da ação bactericida fotocatalítica. Por exemplo, verificou-se que o uso de 1% em peso de Ag em  $\text{TiO}_2$  reduziu o tempo de reação necessário para inativar completamente  $10^7$  unidades formadoras de colônias (UFC)/mL de *E. coli* de 65 min para 16 min sob luz UV (Reddy *et al.*, 2007).

Os métodos Sol-gel (Arabatzis *et al.*, 2003), deposição químico de vapor (Brook *et al.*, 2007) e deposição física de vapor (Yu *et al.*, 2004) podem ser empregados para preparar estruturas de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ .

Na literatura tem sido reportado trabalhos envolvendo a produção de nanofibras de  $\text{TiO}_2$  dopadas com prata por eletrofiação (Kanjwal *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2011; He *et al.*, 2017; Rajaei *et al.*, 2018), no entanto, ainda não existem trabalhos abordando o desenvolvimento desses materiais por SBS.

## 2.4 Tratamento de águas por fotocatalise

Nos dias atuais a disponibilidade de água tornou-se menor devido à queda de chuvas e à mudança climática. Por outro lado, até mesmo a água disponível não é segura para beber devido a várias contaminações. Os contaminantes químicos e biológicos são considerados os maiores poluentes na água, causando severos riscos para a saúde da população. O elevado nível de contaminação das águas tem feito com que esta questão seja tratada em todo mundo como uma preocupação para a saúde pública (Tahira *et al.*, 2016).

Nesse sentido, uma das principais preocupações mundiais da atualidade é o crescimento da poluição de água por compostos orgânicos decorrentes de atividades humanas, industriais, agrícolas e urbanas. Esses resíduos líquidos podem ser muito tóxicos para os seres humanos, bem como para o meio ambiente. Além disso, as cores desses poluentes orgânicos podem ser facilmente observadas em águas naturais, mesmo em concentrações muito baixas, tornando-os altamente indesejáveis. A grande maioria desses compostos são poluentes orgânicos persistentes, devido à sua resistência a tratamentos convencionais, como coagulação, oxidação biológica, adsorção, permuta iônica e oxidação química. Isso constitui um grave problema tecnológico, além de saúde e ambiental, principalmente devido à sua toxicidade e potenciais efeitos perigosos para a saúde (carcinogenicidade, mutagenicidade e bactericida) em organismos vivos, incluindo seres humanos (Moreira *et al.*, 2017).

A desinfecção da água é um processo significativo para tratamento de água potável, uma vez que está diretamente relacionado à redução de doenças transmitidas pela água causadas por microrganismos patogênicos (Ramírez-Castillo *et al.*, 2015). Os processos de desinfecção da água têm limitações que geram preocupações quanto à sua adequação para aplicação em larga escala. Por outro lado, a fotocatalise é considerada uma técnica promissora para a purificação de água comparação com outros métodos. Esta técnica de tratamento pode ser explorada para a eliminação de uma ampla gama de poluentes de águas residuais (Panthi *et al.*, 2015).

Entretanto, para sua aplicação de forma mais eficiente a fotocatalise necessita do uso de fotocatalisadores. Materiais que irão interagir com a radiação e provocar fenômenos químicos na água efetivando uma ação de desinfecção nas águas residuais. Dentre esses fotocatalisadores, destaca-se, como mencionado anteriormente, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) no emprego da descontaminação de águas contendo bactérias e de águas contendo poluentes orgânicos, notadamente corantes.

#### **2.4.1 Descontaminação de água contendo bactérias**

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) vem sendo estudado e usado para inativar muitos microorganismos (Verdier *et al.*, 2014). Além de ser utilizado em aplicações como a purificação de água e do ar, bem como a remediação de águas subterrâneas e do solo (Han *et al.*, 2016).

Cordeiro *et al.* (2004) avaliaram o desempenho de  $\text{TiO}_2$  empregado na fotocatalise para descontaminação de águas contendo *Escherichia coli* e *Pseudomonas sp.* Diferentes concentrações de bactérias foram submetidas à variação do teor do catalisador de  $\text{TiO}_2$ , em diferentes intensidades luminosas e tempos de exposição à irradiação UV. A irradiação por luz UV foi realizada por uma lâmpada germicida Toshiba GL 30W e por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W Philips HPL-N. A avaliação foi feita baseada na porcentagem de sobrevivência destas espécies, antes e após o tratamento. Os autores observaram que a taxa de sobrevivência das espécies bacterianas estudadas diminuiu quando se reduziu a concentração celular inicial de  $10^9$  UFC mL (UFC- número de Unidades Formadoras de Colônias por mL da amostra) para  $10^6$  UFC mL, ou aumentou-se se a intensidade luminosa, o tempo de exposição à irradiação UV ou a dosagem de  $\text{TiO}_2$  até a concentração de 1 mg/mL. Foi detectada maior resistência para *Escherichia coli* em relação à *Pseudomonas sp.* O desempenho do processo de fotodegradação com  $\text{TiO}_2$ , mostrou-se eficiente na descontaminação de água, com os autores concluindo que pode ser um método viável no tratamento de água.

Alrousan *et al.* (2009) investigaram o efeito de constituintes químicos da água superficial natural na taxa de desinfecção fotocatalítica e fotolítica em um foto

reator de tanque utilizando filmes espessos de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  imobilizadas. O reator foi irradiado com duas lâmpadas UV-A Philips PL-S 9W (370 nm). Os autores observaram que, as taxas de inativação fotocatalíticas e fotolíticas de *Escherichia coli* utilizando filmes de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  imobilizadas foram significativamente menores nas amostras de água superficial em comparação com a água destilada. A presença de ânions de nitrato e sulfato adicionados na água destilada resultou em uma diminuição na taxa de desinfecção fotocatalítica. Verificou-se que a presença de ácido húmico, na concentração encontrada nas águas superficiais, teve um efeito mais pronunciado, diminuindo significativamente a taxa de desinfecção.

Liu *et al.* (2012) produziram membranas de nanofibras de  $\text{Ag/TiO}_2$  obtidas por eletrofição. As fibras obtidas apresentaram diâmetro médio entre 150-200 nm, com nanopartículas de prata em torno de 50 nm e 4,65% de prata. A membrana de nanofibras apresentou capacidade de inativação de 99% para *E. coli* com 30 minutos de exposição a luz solar. Os autores sugerem que a membrana de nanofibras de  $\text{Ag/TiO}_2$  seja capaz de realizar filtração e desinfecção fotocatalítica sob irradiação solar, podendo ser, segundo os autores, aplicada para purificação de água.

Bonetta *et al.* (2013), avaliaram a atividade antibacteriana fotoativada de superfícies revestidas com pó de  $\text{TiO}_2$ . A inativação bacteriana foi avaliada utilizando placas de Petri revestidas com  $\text{TiO}_2$ . As condições experimentais otimizadas com placas de Petri foram utilizados para testar o efeito antibacteriano de telhas cerâmicas revestidas com  $\text{TiO}_2$ . A atividade fotocatalítica de superfícies revestidas com  $\text{TiO}_2$  foi verificada pela medição da taxa de degradação do azul de metileno (MB) em água sob exposição a UV-A/9W (350–380 nm) e a relação com a atividade antibacteriana foi avaliada. Os autores concluíram que o melhor efeito antibacteriano com placas de Petri foi observado aos 180, 60, 30 e 20 minutos de exposição para *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas putida* e *Listeria innocua*, respectivamente. Os resultados obtidos indicam que as superfícies revestidas com  $\text{TiO}_2$  mostraram um efeito bactericida fotoativado com todos bactérias testadas, destacando que o titânio poderia ser usado na indústria de cerâmica e construção

para a produção de superfícies revestidas para serem colocadas em ambientes microbiologicamente sensíveis, como a indústria hospitalar e alimentar.

Rizzo *et al.* (2014), avaliaram o efeito da fotocatalise de  $\text{TiO}_2$  em pó na inativação de uma cepa de *Escherichia coli* resistente a vários fármacos, selecionada de um efluente da planta de tratamento de águas residuais urbanas, sob diferentes condições de irradiação (usando luz artificial e solar) e carregamentos de fotocatalisadores. Os autores observaram que a maior eficiência (inativação bacteriana total após 10 minutos de irradiação) foi obtida quando as águas residuais foram irradiadas usando uma lâmpada de 250 W. Na presença de  $\text{TiO}_2$ , ocorreu uma diminuição na tendência da inativação (99,76% e 72,22% de inativação após 10 min de irradiação a 0,10 e 2,00g de  $\text{TiO}_2 \text{ L}^{-1}$ , respectivamente). Sob condições de simulação solar, a maior eficiência de inativação (93,17%) após 10 minutos de irradiação foi obtida no carregamento de fotocatalisador com 0,05 g de  $\text{TiO}_2 \text{ L}^{-1}$ .

Santos *et al.* (2017) avaliaram a eficiência de oxidação fotocatalítica (somente radiação UV-A) e da fotocatalise assistida eletroquimicamente utilizando eletrodos de  $\text{Ti/TiO}_2$  dopados com prata sob irradiação UV-A em amostras de água contendo *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. A irradiação foi realizada utilizando duas lâmpadas UV-A/ 8 W com comprimento de onda de 365 nm. Os autores observaram que a atividade fotocatalítica assistida eletroquimicamente mostrou ser altamente eficaz para o tratamento de água contaminada com bactérias gram-negativas e gram-positivas em comparação com fotólise, a inativação mais eficiente ocorreu com o eletrodo térmico  $\text{Ti/TiO}_2$  dopado 1,7%  $\text{AgNO}_3$  inativando completamente a população microbiana após 10 minutos para a *E. coli* e 60 minutos para *S. aureus*. O melhor desempenho para os eletrodos não dopados atingiu taxas de inativação de 52,74% (*E. coli*) e 44,09% (*S. aureus*) após 60 min. Os autores sugerem que fotocatalise assistida eletroquimicamente usando eletrodos  $\text{Ti/TiO}_2$  dopados com prata pode ser considerado altamente promissor e comercialmente viável alternativa para o tratamento de água contaminada com microorganismos.

Teodoro *et al.* (2017), testaram o  $\text{TiO}_2$  suportado em microtubos para desinfetar águas residuais por meio da fotocatalise heterogênea, visando o reuso hídrico em bacia sanitária. Os autores observaram que a fixação de uma camada homogênea de  $\text{TiO}_2$  nos pequenos tubos de vidro Pyrex, com espessura média de

35,3  $\mu\text{m}$ , foi capaz de promover um incremento na desinfecção de águas residuais, se comparado com o processo de fotólise (uso de radiação UV apenas). O tratamento da água residual apenas com radiação UV (125 W/ 300 nm) não foi capaz de inativar significativamente os microrganismos utilizados nos testes. Sem recirculação de águas residuais o processo UV/TiO<sub>2</sub> apresentou melhorias para inativação de coliformes totais e *Pseudomonas aeruginosa*.

Sethi e Sakthivel (2017), sintetizaram o composto ZnO/TiO<sub>2</sub> com concentração variável de ZnO (6%, 13%, 24%, 35% e 50%) em titânio para conhecer seu desempenho fotocatalítico de destruição de *E. coli* na água. A irradiação do reator consistiu em um lâmpada UV (8 W) e uma luz visível (Philips 8W). Os autores observaram que, embora o titânio mostre o efeito fotocatalítico para a inativação de *E. coli* sob a luz ultravioleta, o efeito é significativamente melhorado com modificações de ZnO sob UV e UV-visível. Com o aumento da concentração de carga de ZnO (6%, 13%, 24%, 35% e 50%) em titânio, a inativação fotocatalítica de *E. coli* e o radical OH formado durante a fotocatalise também aumentaram. Segundo os autores, o radical OH desempenhou um papel importante na inativação de células bacterianas. Portanto, o sistema ZnO / TiO<sub>2</sub> pode ser, segundo os autores, uma boa escolha e alternativa para inativar *E. coli* na água sob irradiação UV-visível.

Nagalakshmi *et al.* (2017) sintetizaram nanofibras de TiO<sub>2</sub> por eletrofição para aplicações fotocatalíticas e antimicrobianas. O efeito antibacteriano das nanofibras de TiO<sub>2</sub> foi analisado pelo método de difusão de disco usando bactérias gram positivas *Bacillus cereus* e bactérias gram negativas *Klebsiella pneumoniae*. De acordo com os autores, as fibras sintetizadas degradaram com sucesso o corante azul de metileno sob irradiação UV (6 W/ 254 nm) e exibiram uma eficiência de remoção de 87,36% com 0,05g de TiO<sub>2</sub>. A zona máxima de inibição (25 mm) foi observada por *Klebsiella pneumoniae* para 60 $\mu\text{L}$  de solução de TiO<sub>2</sub>. Os autores concluíram que as nanofibras poderiam atuar como materiais promissores para uma taxa fotocatalítica eficiente e um bom agente antibacteriano.

Wang *et al.* (2017) produziram nanofibras compósitas de PAN/Ag/TiO<sub>2</sub> com 2% de prata por eletrofição. A caracterização morfológica e cristalina revelou nanofibras uniformes e lisas com diâmetro médio variando de 160 a 260 nm. As propriedades antibacterianas das nanofibras de PAN/Ag/TiO<sub>2</sub> foram testados contra

*Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* com radiação UV por 2 horas. As nanofibras compósitas exibiram uma excelente atividade antibacteriana com 95% de inativação de *E. coli* e 99% de inativação de *S. aureus*. De acordo com os autores, as fortes propriedades catalíticas das nanofibras estudadas propõem suas aplicações potenciais na remediação ambiental para tratamento de água residual e ar de forma econômica e ecologicamente correta.

Shahini e Ashkarran (2017) obtiveram êxito na produção de nanocompósitos de nanofibras de  $\text{TiO}_2$  através da eletrofiação, com modificação de superfície das fibras com óxido de grafeno (RGO) e prata, na presença e ausência de luz visível (LED – 40 W) para a fotodegradação de rodamina B e para inativação de colônias de *E. coli*. O RGO é um material que também possui propriedade antibacteriana devido ao estresse oxidativo que é responsável pela quebra da parede celular e oxidação da membrana acarretando a morte celular. De acordo com os resultados obtidos, os resultados das nanofibras de  $\text{TiO}_2$  foram insignificantes quando comparado aos das nanofibras dopadas com grafeno e prata, até uma concentração ótima para a eficiência fotocatalítica que para este estudo foi de 50 mL do compósito RGO/Ag em 10 mg de nanofibras de  $\text{TiO}_2$ . Com relação às propriedades antibacterianas, o compósito  $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Ag}$ , mostrou-se eficiente na inativação de *E. coli* sob a presença de luz visível.

He *et al.* (2017) utilizaram nanofibras de  $\text{TiO}_2/\text{PAN}$  produzidas através da técnica de eletrofiação, que foram submersas em soluções com diferentes concentrações de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) sob radiação ultravioleta (UV). As nanopartículas de pratas (AgNPs) foram incorporadas para combater/inibir o crescimento de colônias de bactérias gram-negativa (*Escherichia coli*) e gram-positiva (*Staphylococcus aureus*). Apenas as amostras dopadas com nanopartículas de prata ( $\text{TiO}_2/\text{PAN}/\text{AgNPs}$ ) obtiveram inibição do crescimento das colônias de bactérias, quando comparado com os materiais sem a presença da prata ( $\text{TiO}_2/\text{PAN}$  e PAN).

Shalaby *et al.* (2018) avaliaram o efeito antibacteriano de membranas de nanofibras de poliacrilonitrila (PAN) com nanopartículas de Ag, CuO e ZnO. Os compósitos híbridos de nanofibras foram produzidos pela técnica de eletrofiação e sua atividade antibacteriana foi avaliada contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia*

*coli*. A atividade antibacteriana foi estimada utilizando o teste de difusão e modelos cinéticos de crescimento. De acordo com os resultados obtidos, os autores sugerem que a inibição do crescimento bacteriano por membranas de nanofibras de PAN carregadas com nanopartículas de Ag, ZnO e CuO podem ser utilizadas potencialmente como membranas antibacterianas eficazes para filtração e desinfecção da água.

#### **2.4.2 Descontaminação de água contendo poluentes orgânicos**

A contaminação da água gerada por corantes originários das indústrias têxteis é um problema crescente, uma vez que esses poluentes geralmente mostram cor e toxicidade, mesmo em baixas concentrações (Brites *et al.*, 2011; Prado *et al.*, 2008). Diversos processos têm sido utilizados para promover a descontaminação da água, dentre eles processos físicos e químicos. Processos físicos incluindo adsorção, coagulação e floculação (Xu *et al.*, 2013; Gupta *et al.*, 2012), permitem a remoção de poluentes do meio ambiente, mas não promovem sua degradação. Por outro lado, processos químicos podem ser usados para promover o tratamento da água pela oxidação de moléculas orgânicas (poluentes). Entre eles, a fotocatalise vem se mostrando a técnica mais efetiva (Gonçalves *et al.*, 2017).

As reações fotocatalíticas envolvendo a degradação dos corantes na presença do TiO<sub>2</sub>, são facilitados pela presença de radicais adsorvidos (do ar ou da água) na superfície do TiO<sub>2</sub>. Estes radicais, que são espécies atômicas na forma de um elétron não-pareado livre, são formadas após a reação de uma molécula adsorvida (como O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O) com um transportador de carga (elétrons ou buracos eletrônicos) quando o TiO<sub>2</sub> é exposto a radiação excedendo seu “*gap*” de energia. Esta radiação normalmente está na região do comprimento de onda UV (290-380 nm). Esses pares de elétrons-buracos são formados quando um elétron é elevado da banda de valência para a banda de condução, deixando para trás um buraco de elétrons (Mitoraj *et al.*, 2007).

Dentre as soluções comumente utilizadas para fotodegradação, as soluções aquosas a base de corantes apresentam-se como parâmetros de comparação em trabalhos na literatura relacionados à fotodegradação. A rodamina B (RB), apresenta

um comportamento degradativo sob radiação e na presença de oxigênio, através das reações ilustradas na Figura 5. De acordo com Wu e Zhang (2004), a excitação de RB (Eq. (1)) e irradiação com visível luz / raios UV é seguido pela redução de  $O_2$  para  $O_2^{\cdot-}$  por  $RB^*$  (Eq. (2)). O  $O_2^{\cdot-}$  reage com um próton (da autoprotólise da água do solvente) para  $OOH^{\cdot}$  (Eq. (3)). No total, o radical catiônico do corante é degradado em dióxido de carbono, água e minerais ácidos, via produtos intermediários (Eq. (4)).

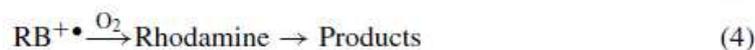


Figura 5 - Reações degradativas da rodamina B sob radiação (Wilhelm e Stephan, 2007).

No entanto, na degradação direta do poluente muitas ligações não podem ser diretamente quebradas devido o comprimento de onda emitido pela fonte de radiação não alcançar a energia de ligação do material alvo. Assim, o processo de degradação com UV depende da adição de óxidos semicondutores, como o  $TiO_2$ , para gerar radicais ativos e oxidar poluentes orgânicos (Feng et al., 2006).

Na presença de  $TiO_2$  e com incidência de radiação, outras reações adicionais podem ocorrer, conforme mostra a Figura 6. O dióxido de titânio pode ser excitado direta ou indiretamente através da rodamina B. Quando excitada indiretamente, a reação com o oxigênio leva à formação de  $O_2^{\cdot-}$  (Eq. (6)). De reações subsequentes após a formação do íon superóxido (Eqs. (7) - (9)), formando radicais hidroxila. A excitação direta do óxido de titânio através dos raios UV também leva ao radical corante catiônico  $RB^{+\cdot}$  e  $OH^{\cdot}$  (Eqs. (10) - (12)).

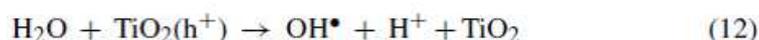
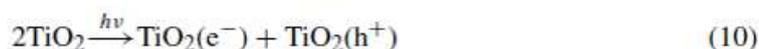
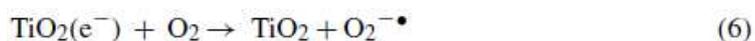
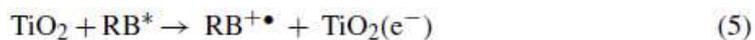


Figura 6 - Reações degradativas da rodamina B sob radiação (Wilhelm e Stephan, 2007).

Wilhelm e Stephan (2007), sintetizaram nanocompósitos com nanoesferas de  $\text{SiO}_2$  recobertas com filme a base de  $\text{TiO}_2$ , para fotodegradação de rodamina B, sob a radiação de luz solar artificial (550 W) e sem agitação, para que fosse avaliado o efeito do tamanho de partícula (esfera) no processo fotodegradativo. Os autores observaram que o corante se degradou cerca de 10%, sem a presença do nanocompósito, nos tempos analisados. Quando se utilizou as nanoesferas de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , em 3 horas, a concentração de carbono orgânico reduziu 70% da concentração inicial, indicando que nenhuma molécula de rodamina B é deixada na mistura de reação e conseqüentemente um descoloramento da solução do corante.

Kanjwal *et al.* (2010) produziram nanofibras de óxido de titânio dopadas com prata pela técnica de eletrofiação. A capacidade fotocatalítica das fibras foi avaliada com dois corantes: vermelho de metila e azul de metileno, de acordo com os resultados obtidos, os autores observaram que as nanofibras de óxido de titânio dopadas com 20% de prata eliminaram 92% do corante azul de metileno em 10 minutos. No caso de vermelho de metila, o corante decaiu 93% em 3 horas.

Pascariu *et al.* (2016), verificaram o potencial fotodegradativo de nanofibras de  $\text{ZnO-SnO}_2$ , produzidas pela técnica de eletrofiação, utilizando o corante rodamina B, sob radiação com lâmpada de tungstênio (100 W), variando a proporção de  $\text{Sn/Zn}$ . Observou-se que a proporção molar de 0,03 foi a que mostrou maior eficiência na degradação do corante, em um tempo de 360 minutos (6 horas).

Mohamed *et al.* (2016) desenvolveram nanofibras compósitas de poliacrilonitrila (PAN) com nanotubos de carbono (NTC) funcionalizadas com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  para degradação fotocatalítica de corantes orgânicos a partir da água contaminada. As fibras foram obtidas por eletrofiação e foi avaliado o desempenho fotocatalítico das nanofibras compósitas para a degradação das moléculas de azul de metileno e índigo carmim, sob irradiação de luz UV (100 W/ 320-400 nm) em soluções aquosas. Os autores concluíram que as nanofibras compósitas exibiram excelentes atividades fotocatalíticas, como também uma elevada estabilidade e propriedades de reciclagem para a degradação de ambos os corantes sob irradiação de luz UV.

Yar *et al.* (2017) desenvolveram nanofibras híbridas de  $\text{TiO}_2$  /  $\text{ZnO}$  / PAN por eletrofiação. A atividade fotocatalítica das nanofibras híbridas foi realizada por meio da degradação do corante verde malaquita sob irradiação de luz UV-C (254 nm). As nanofibras híbridas fabricadas mostraram excelente eficiência fotocatalítica com taxas de reação pelo menos duas vezes maiores em comparação com as nanofibras de PAN, além de apresentarem uma alta área superficial. Os autores sugerem que as nanofibras híbridas podem ser aplicadas para remoção de poluentes orgânicos e tratamento de água devido às características fotocatalíticas com baixo consumo de energia e natureza flexível.

Shahini e Ashkarran (2018) produziram um fotocatalizador heteroestruturado incluindo prata metálica (Ag), ouro (Au) na forma de nanopartículas (NPs) e nanofibras de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) usando as técnicas de fotodeposição e eletrofiação. As partículas de prata apresentaram tamanho de 20 nm. De acordo com os resultados obtidos pelos autores, existe uma quantidade molar ótima de Ag para Au nos compósitos finais para melhorar fortemente as atividades fotocatalíticas. Entre todas as nanofibras de Ag-Au/ $\text{TiO}_2$  obtidas, as amostras com razão molar 3:2 de Ag e Au, respectivamente, apresentaram melhores desempenhos fotocatalíticos para degradação de Rodamina B.

Tuyen *et al.* (2018) analisaram a eficácia de nanocompósitos de  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  obtidos pelo método hidrotermal na forma de nanotubos na fotocatalise do azul de metileno, sob irradiação de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão (250 W). De

acordo com os autores, a degradação do corante foi de 93,4% no tempo de 120 minutos.

Magnone *et al.* (2019) verificaram o potencial de fibras micrométricas ocas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , as quais foram dopadas com nanopartículas em pó de  $\text{TiO}_2$ , com um ligante a base de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), na fotodegradação de azul de metileno sob radiação UV (8 W). As fibras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram obtidas pela técnica de inversão de fases. A taxa de degradação e a quantidade de corante foram maiores quando se utilizou o ligante, já que a adesão do pó passou a ser mais eficiente quando comparado com as fibras sem o ligante. A porcentagem de azul de metileno passou de 25% (sem ligante) para 65% (com ligante) em um tempo de 65 minutos.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados precursor de titânia, polímeros e solventes como descritos a seguir:

- Polivinil pirrolidona (PVP)

O PVP da *Sigma Aldrich Chemistry* apresenta massa molar ponderal média ( $M_w$ ) igual a  $1,3 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>. O PVP é um polímero que tem a estrutura química básica  $[C_6H_9NO]_n$  e foi utilizado como polímero auxiliar de fiação por apresentar compatibilidade com os precursores cerâmicos utilizados neste trabalho..

- Poliacetato de vinila (PVAc)

O PVAc da *Sigma Aldrich Chemistry*, apresenta massa molar ponderal média ( $M_w$ ) igual a  $5 \times 10^5$  g.mol<sup>-1</sup>. O PVAc foi escolhido como polímero auxiliar de fiação, pelas mesmas razões inerentes ao PVP.

- Álcool etílico (EtOH)

O álcool etílico, utilizado como solvente, tem pureza de 98% da marca Cinética. A fórmula química do etanol é  $CH_3CH_2OH$ .

- Ácido Acético Glacial (HAc)

O ácido acético glacial utilizado foi da marca *VWR Chemicals* de pureza analítica (P.A) e massa molar de 60,05 g.mol<sup>-1</sup>. A fórmula química do ácido acético é  $CH_3COOH$ . O ácido acético foi utilizado a fim de estabilizar as soluções.

- Dimetilformamida (DMF)

O dimetilformamida utilizado nesta pesquisa da marca Nuclear tem pureza analítica (P.A) e massa molar de 73,09 g.mol<sup>-1</sup>. O DMF foi utilizado como solvente na dissolução do nitrato de prata.

- Isopropóxido de titânio (TTIP)

O isopropóxido de titânio IV da marca *Sigma Aldrich Chemistry* com pureza superior a 97%, massa molar de  $284,22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , líquido em temperatura ambiente e possui a fórmula química  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ . O mesmo foi utilizado como precursor de titânia.

- Nitrato de Prata ( $\text{AgNO}_3$ )

O nitrato de prata da marca *Sigma Aldrich Chemistry* com pureza superior a 99%, massa molar de  $169,87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . O nitrato de prata foi utilizado como precursor das nanopartículas de prata.

- Azul de metileno (AM)

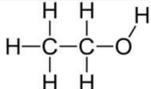
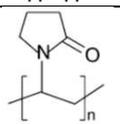
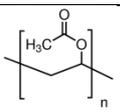
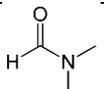
O corante azul de metileno da marca *Merck Millipore* com massa molar de  $319,86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , foi utilizado nos ensaios de fotodegradação.

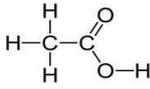
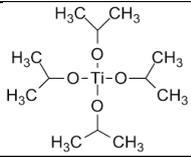
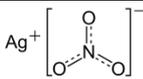
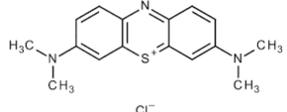
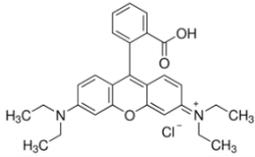
- Rodamina B (RB)

O corante Rodamina B da marca *Sigma Aldrich* com massa molar de  $479,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , foi utilizado nos ensaios de fotodegradação.

Na Tabela 2 estão apresentadas as fórmulas químicas e estruturais dos materiais utilizados na pesquisa.

Tabela 2 - Reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

Reagente	Formula química molecular	Formula química estrutural
EtOH	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	
PVP	$[\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}]_n$	
PVAc	$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}_2\text{CCH}_3)]_n$	
DMF	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	

HAc	$C_2H_4O_2$	
TTIP	$Ti_4$	
Nitrato de prata	$AgNO_3$	
Azul de metileno	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	
Rodamina B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	

- Ensaios microbiológicos

As cepas de referência (ATCC - *American Type Culture Collection*) utilizadas para avaliação do potencial antibacteriano foram a *Escherichia coli* (ATCC 25922) e a *Staphylococcus aureus* (ATCC 15656) semeada em meio de cultura de Infusão de Cérebro e Coração (BHI) (*Brain Heart Infusion Broth – HiMedia Laboratories Pvt Ltd*).

Foi preparada uma suspensão em BHI para as cepas bacterianas com uma densidade óptica igual a 0,5 McFarland (108 Unidades Formadoras de Colônia (UFC)/ mL) (CLSI, 2012). Foram utilizadas diluições apropriadas e uma concentração de  $1 \times 10^5$  UFC/ mL. Em seguida, as suspensões foram incubadas em estufa bacteriológica a 37 °C por 24 horas, em aerobiose, para crescimento do microorganismo.

### 3.2 Metodologia

Na Figura 7 está apresentado o fluxograma que ilustra as etapas e a sequência de desenvolvimento desta pesquisa.

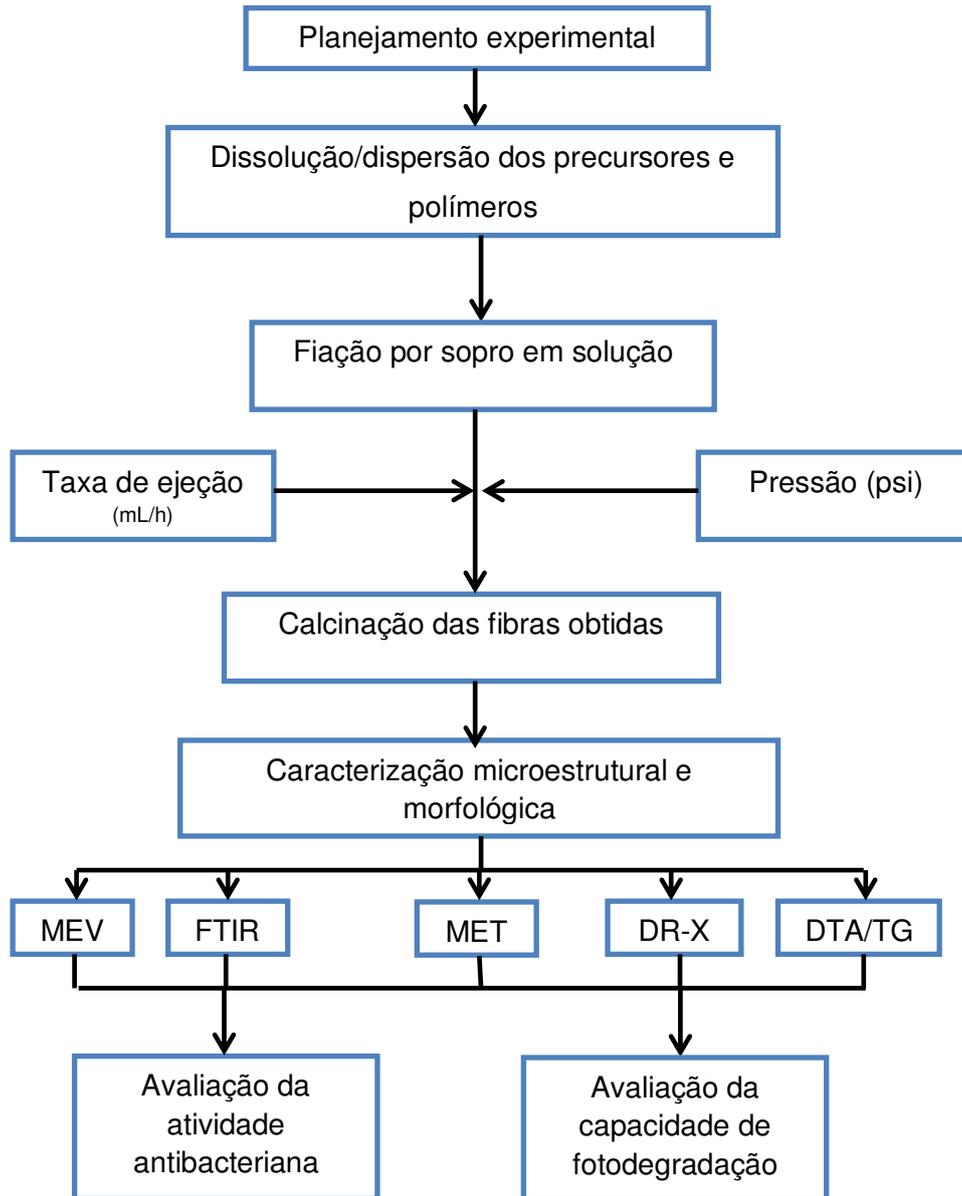


Figura 7 - Fluxograma com as etapas do desenvolvimento da pesquisa.

### 3.2.1 Planejamento experimental

Para analisar a influência das variáveis concentração de isopropóxido de titânio, pressão e taxa de ejeção, sobre o diâmetro médio das fibras de  $\text{TiO}_2$  foi proposto um planejamento experimental. Foi utilizado um planejamento experimental do tipo fatorial  $2^3$  com três experimentos no ponto central, totalizando 11 experimentos. A regressão dos dados experimentais foi realizada utilizando o software *Statistic*, versão 7.0 (Statsoft, 2004). Os níveis codificados e os valores

reais das variáveis de entrada empregados no planejamento para as fibras de  $\text{TiO}_2$  obtidas utilizando o polímero PVP como auxiliar de fiação encontra-se na Tabela 3. Na Tabela 4 está apresentada a matriz de planejamento experimental. A escolha dos parâmetros utilizados neste estudo se deu com base em estudos preliminares realizados no grupo de pesquisa.

Tabela 3 - Níveis codificados e valores reais das variáveis de entrada do planejamento experimental para as fibras de  $\text{TiO}_2$  produzidas com PVP.

Variáveis de entrada	Níveis codificados		
	-1	0	+1
Concentração de Isopropóxido de titânio (%v)	4	8	12
Pressão do ar (psi)	50	60	70
Taxa de ejeção (mL/h)	4,4	7,2	10

Tabela 4 - Matriz de planejamento experimental.

Experimentos	Concentração de Isopropóxido de titânio	Pressão do ar	Taxa de ejeção
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

### **3.2.2 Preparação das soluções**

- Solução para obtenção das nanofibras de titânio/PVP (Ti/PVP)

Para produção de fibras de óxido de titânio foram preparadas, simultaneamente, duas soluções: na primeira, dissolveu-se 1 g de PVP em 10 mL de etanol, o sistema permaneceu em agitação até completa dissolução do polímero. Na segunda, o isopropóxido de titânio foi misturado com 50 µl de ácido acético, o mesmo permaneceu em agitação por 15 minutos. Por fim, as duas soluções foram misturadas e mantidas em agitação constante por 30 minutos.

- Solução para obtenção das nanofibras de titânio/PVAc (Ti/PVAc)

Para produção das nanofibras de óxido de titânio utilizando PVAc, 0,3 g de PVAc foi dissolvido em uma mistura com 3,0 mL de etanol e 2,0 mL de ácido acético sob agitação constante a temperatura de 60 °C, após a completa dissolução do polímero, foi adicionada a solução, 1,2 mL de isopropóxido de titânio (TTIP) (concentração definida com base no planejamento experimental). Após a mistura, a solução permaneceu em agitação constante por 1 hora a temperatura ambiente.

- Solução para obtenção das nanofibras de titânio/prata (Ti/PVAc/Ag)

Foram preparadas duas soluções simultaneamente: na primeira, 0,3 g de PVAc foi dissolvido em uma solução contendo, 1,5 mL de etanol e 2,0 mL de ácido acético a 60 °C sob agitação constante até completa dissolução do PVAc, em seguida, 1,2 mL de TTIP foi adicionado a solução que permaneceu em agitação por 1 hora a temperatura ambiente. Na segunda: o nitrato de prata (10, 30 e 50 mg) foi adicionado na solução contendo 1,5 mL de etanol e 100 µL de DMF, a solução permaneceu em agitação por 40 minutos a temperatura ambiente. Em seguida, as duas soluções foram misturadas e mantidas sob agitação constante por 30 minutos à temperatura ambiente. A Tabela 5 apresenta a nomenclatura das amostras

produzidas contendo prata, as quantidades utilizadas de nitrato de prata e as quantidades de prata contidas nas nanofibras.

Tabela 5 - Nomenclatura das nanofibras contendo nanopartículas de prata.

Amostras	AgNO <sub>3</sub> (mg)	Ag (% mássica na fibra)	Temperatura de queima (°C)
Ti/PVAc/Ag10	10	1,9	700
Ti/PVAc/Ag30	30	5,6	700
Ti/PVAc/Ag50	50	9,0	700

### 3.2.3 Fiação por sopro em solução

Após a completa dissolução das soluções, as mesmas foram submetidas ao processo de fiação por SBS. O processo de fiação foi realizado sob aquecimento e a temperatura ambiente (sem aquecimento), utilizando os sistemas apresentados nas Figuras 8 e 9, respectivamente. A solução foi colocada em uma seringa, que foi inserida na bomba de ejeção e a solução ejetada a uma taxa pré-fixada e constante, de acordo com os parâmetros experimentais estudados. Durante a ejeção a solução flui até chegar ao bico interno da matriz de fiação. Simultaneamente, o ar comprimido que foi utilizado como força-motriz, entra na matriz de fiação através do bico externo, favorecendo o estiramento da solução, formação e secagem das fibras.

As soluções contendo PVP (higroscópico) foram fiadas com aquecimento utilizando um forno tubular horizontal à temperatura de 300 °C, conforme ilustrado na Figura 8. Por outro lado, as soluções contendo o segundo agente de fiação PVAc (hidrofóbico) foram fiadas convencionalmente a temperatura ambiente, uma vez que a combinação deste polímero com o precursor inorgânico e maiores quantidades de ácido, de acordo com testes preliminares, permitiu um processo fiação mais estável e de maior produtividade.

Na Tabela 6 estão apresentados os parâmetros de processamento utilizados na fiação.

Tabela 6 - Parâmetros utilizados no processo de fiação.

Parâmetros	Nanofibras		
	Ti/PVP	Ti/PVAc	Ti/PVAc/Ag
Taxa de injeção (mL.h <sup>-1</sup> )	4,4/7,2/10	6	6
Pressão do gás (psi)	50/60/70	30	30
Distância de trabalho (cm)	80	35	35
Protrusão (cm)	2,0	1,7	1,7
Natureza do gás comprimido	Ar	Ar	Ar

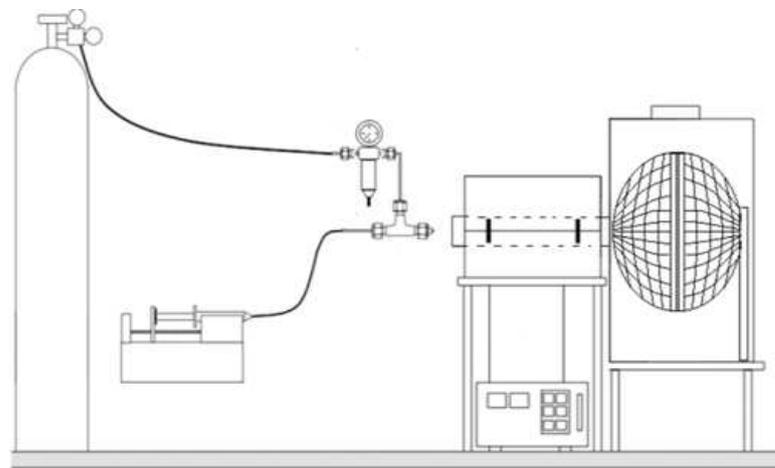


Figura 8 – Sistema utilizado na técnica SBS com o forno tubular horizontal.

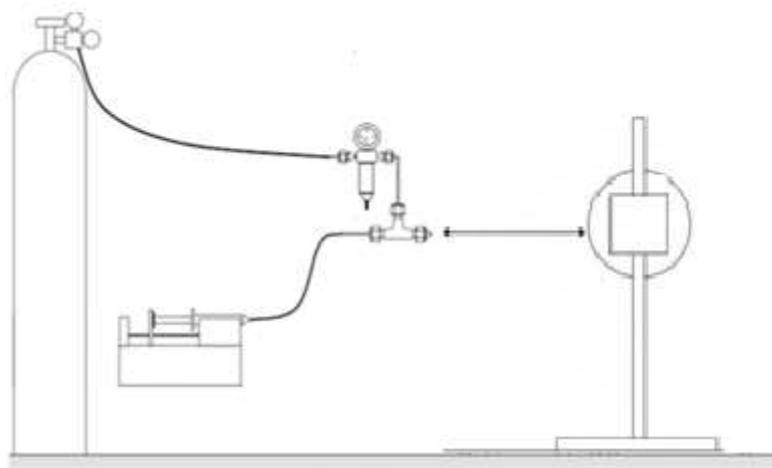


Figura 9 - Sistema utilizado na técnica SBS a temperatura ambiente.

### 3.2.4 Tratamento térmico

Após a fiação, as fibras obtidas foram calcinadas para remoção dos compostos orgânicos e para a formação das fases desejadas. As fibras foram calcinadas em forno tipo mufla, em temperaturas de 550, 600 e 700°C, com taxa de 5°C/min e patamar de queima de 2h. As amostras produzidas utilizando o PVP como auxiliar de fiação foram calcinadas a 550, 600 e 700°C, as amostras utilizando o PVAc como auxiliar de fiação foram calcinadas a 550°C e as amostras utilizando o PVAc e o nitrato de prata foram calcinadas a 700°C. As temperaturas de queima foram determinadas com base em estudos preliminares.

Na Tabela 7 está apresentada a nomenclatura das amostras utilizadas no estudo e sua relação com as variáveis de processo estudadas na síntese das fibras de TiO<sub>2</sub> produzidas com auxílio do PVP.

Tabela 7 - Nomenclatura das amostras de fibras de TiO<sub>2</sub> produzidas com auxílio do PVP.

Amostras	Concentração de isopropóxido de titânio (%)	Pressão do ar (psi)	Taxa de ejeção (mL/h)	Temperatura de queima (°C)
Am1_600	4	50	4,4	600
Am1_700				700
Am2_600	12	50	4,4	600
Am2_700				700
Am3_600	4	70	4,4	600
Am3_700				700
Am4_600	12	70	4,4	600
Am4_700				700
Am5_600	4	50	10	600
Am5_700				700
Am6_600	12	50	10	600
Am6_700				700
Am7_600	4	70	10	600
Am7_700				700
Am8_600	12	70	10	600
Am8_700				700
Am9_600	8	60	7,2	600
Am9_700				700
Am10_600	8	60	7,2	600
Am10_700				700
Am11_600	8	60	7,2	600
Am11_700				700

### **3.2.5 Caracterização das nanofibras**

- **Análise Térmica**

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um equipamento modelo DTG-60H da Shimadzu em atmosfera inerte (ar comprimido), a uma taxa de aquecimento constante de 5°C/min, da temperatura ambiente até 800°C.

- **Difração de raios X (DRX)**

As nanofibras obtidas foram avaliadas por difratometria de raios X para a determinação das fases formadas. A análise de DRX foi realizada em aparelho XRD-6000 da Shimadzu, utilizando-se radiação K $\alpha$  do cobre, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura entre 20 a 70° e velocidade de varredura de 2°/min.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Foram realizadas análise de microscopia eletrônica nas fibras produzidas visando sua caracterização morfológica. As análises foram realizadas nos equipamentos: LEO 1430, Tescan VEGA 3. As amostras foram preparadas em um porta amostras metálico e previamente recobertas com uma camada condutora nanométrica de ouro por “*sputtering*”. Os diâmetros das fibras foram medidos através de um software da *National Institutes of Health USA*, *ImageJ*. Para cada amostra, foram medidos o diâmetro de 100 fibras aleatórias.

- **Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão, (FEI TECNAI, G2 F20). As amostras foram dispersas em álcool, colocadas em um porta amostra recoberto com filme de carbono amorfo e o ensaio foi realizado com tensão de operação de 200kV.

- **Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier foram obtidos a fim de determinar a presença dos grupos funcionais das amostras após o tratamento térmico. Foi utilizado um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1. Os espectros de infravermelho foram registrados na faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando pastilhas de KBr com 0,6% de amostra.

### **3.2.6 Teste de atividade antibacteriana**

As características antibacterianas das nanofibras de Ti/PVAc e Ti/PVAc/Ag contra uma bactéria gram negativa (*Escherichia coli*) e gram positiva (*Staphylococcus aureus*) foram realizados pelo método de contagem em placas. Inicialmente, 15 mg da nanofibra foi colocada em uma solução contendo 10 mL de água deionizada e 10  $\mu\text{L}$  de inóculo. Em seguida, o sistema foi mantido em agitação constante durante os tempos de 1 e 6 horas. O ensaio foi realizado com e sem exposição de luz UV-A/ 9 W (315-400 nm). Após os tempos de exposição, alíquotas de 10  $\mu\text{L}$  da suspensão foram semeadas pelo método de espalhamento em placas de petri contendo meio BHI ágar, após diluição seriada ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  e  $10^{-4}$ ). Em seguida, as placas foram incubadas em estufa bacteriológica a 37 °C por 24 horas. O controle de crescimento foi realizado inoculando a suspensão bacteriana na mesma concentração e mesmas condições do ensaio. As contagens de UFCs foram realizadas após o tempo 24 horas de incubação e os resultados foram expressos em UFC / mL. Os testes foram realizados em triplicata.

### **3.2.7 Ensaios de fotodegradação**

As soluções estoque dos corantes foram preparadas em balão de fundo chato (1L) com concentração de 1000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . As soluções utilizadas nos ensaios de

fotodegradação foram diluídas para as concentrações de 5 mg/L dos corantes Rodamina B (RB) e Azul de Metileno (AM) a partir da solução estoque. Então, 10 mL da solução com corante foi colocado em frascos de vidro contendo 10 mg das nanofibras. Os ensaios foram realizados sob radiação ultravioleta com potência de 9W (315-400 nm). As bateladas foram feitas em duplicata para minimização de erros experimentais.

A concentração das soluções após irradiação com a luz UV foram determinadas utilizando um espectrofotômetro de UV-Vis modelo UV-1800 *Spectrophotometer* da SHIMADZU. Os espectros foram obtidos pela varredura dentro da faixa espectral de 400 nm a 800 nm a partir de soluções dos corantes com concentração de 5 mg/L.

- **Efeito do tempo de contato**

O tempo de contato foi estudado a fim de avaliar o tempo de remoção do corante nos sistemas fibras/corantes. O estudo foi realizado em soluções com concentração de 5 mg/L. Adicionou-se 10mg de nanofibra a 10mL da solução em agitação magnética, sob radiação da luz UV-A. de 150rpm, pH natural da solução (pH 7) e temperatura de 25°C. O ensaio foi realizado nos tempos de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 16 e 24 horas. Após os intervalos de agitação, as amostras foram colocadas na centrífuga (FANEM® *Baby Centrifuge* modelo 206) por 5 minutos na velocidade de 3.600 rpm.

- **Efeito do pH das soluções**

Após a determinação do tempo mínimo de fotodegradação dos corantes AM e RB, o efeito do pH foi analisado no processo, para tanto, os sistemas fibras/corantes foram submetidos a agitação magnética nos tempos de 4 e 8 horas para AM e RB, respectivamente. O pH do meio foi fixado em 1, 3, 5, 9, 11 e 13.

- **Cinética de Fotodegradação**

Para uma análise quantitativa da velocidade de degradação das soluções, sendo que alguns processos ocorrem de maneira mais rápida do que outros, se faz necessário um estudo da cinética das reações. A cinética de redução de compostos orgânicos em soluções aquosas pode ser de primeira ordem ou ordem zero, dependendo apenas de sua concentração (Silva *et al.*, 2008). A cinética será de ordem zero se houver linearidade do gráfico da concentração em função do tempo e de primeira ordem se o logaritmo da concentração diminuir linearmente com o tempo, conforme a Equação 1, sendo:  $C_t$  a concentração de corante em um tempo qualquer de amostragem;  $C_0$  é a concentração inicial de corante;  $k$  é a constante cinética de velocidade de primeira ordem para o processo estudado.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt \quad (1)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Influência dos parâmetros de processo

Na Tabela 8 estão apresentados os diâmetros mínimos, máximos, médios e desvios padrão para as fibras de TiO<sub>2</sub> produzidas utilizando PVP, respectivamente. De acordo com os resultados apresentados, pode-se observar uma grande variação nos valores dos diâmetros das fibras obtidas, sendo o mínimo de 139 nm e máximo de 2193 nm.

Tabela 8 - Diâmetros mínimos, máximos, médios e desvios padrão das fibras de TiO<sub>2</sub> com PVP.

Amostras	Diâmetros Medidos			
	Mínimo (nm)	Máximo (nm)	Médio (nm)	Desvio Padrão (nm)
Am1_600	443	2193	951	366
Am1_700	253	975	490	155
Am2_600	172	903	406	158
Am2_700	154	732	393	126
Am3_600	195	980	482	154
Am3_700	191	970	444	165
Am4_600	273	1565	604	192
Am4_700	185	1026	448	160
Am5_600	282	1224	582	169
Am5_700	228	1491	617	242
Am6_600	309	1418	658	220
Am6_700	195	1246	480	211
Am7_600	210	960	520	156
Am7_700	230	1109	550	194
Am8_600	255	1239	608	211
Am8_700	139	1061	473	160
Am9_600	141	1031	479	202
Am9_700	237	855	426	135
Am10_600	229	711	413	128
Am10_700	250	1342	527	206
Am11_600	168	886	458	140
Am11_700	158	969	414	166

Para avaliar a influência estatística dos parâmetros de fiação (concentração de titânio, pressão e taxa de ejeção) sobre o diâmetro médio das fibras, foi utilizado um planejamento experimental. Na Tabela 9 estão apresentados o coeficiente de correlação, % de variação explicada, teste F e os modelos matemáticos codificados

(equação de regressão) dos diâmetros médios das fibras obtidas de acordo com o planejamento experimental contido na Tabela 4.

Tabela 9 - Coeficiente de correlação, % de variação explicada, teste F e os modelos matemáticos codificados dos diâmetros médios das fibras para o planejamento experimental estudado.

	Fonte de variação				
	Coeficiente de correlação (R)	% de variação explicada*	F <sub>calculado</sub> / F <sub>tabelado</sub>	F (falta de ajuste)	p-valor
<b>DM_PVP600</b>	0,744	55,35	0,13	45,5	0,02
<b>DM_PVP700</b>	0,876	76,74	0,36	0,30	0,76

Modelos matemáticos codificados

$$DM\_PVP600 = (560 \pm 49,05)^{**} - (32,37CT \pm 57,52) - (47,87P \pm 57,52) - (9,37T \pm 57,52) + (84,87CT.P \pm 57,52) + (73,37CT.T \pm 57,52) + (19,87P.T \pm 66,37)$$

$$DM\_PVP700 = (478,36 \pm 15,10)^{**} - (38,37CT \pm 17,71) - (8,12P \pm 17,71) + (43,13T \pm 17,71) + (20,12CT.P \pm 17,71) - (15,13CT.T \pm 17,71) - (10,37P.T \pm 17,71)$$

Sendo: CT = Concentração de isopropóxido de titânio, P = pressão, T = taxa de ejeção e DM= diâmetro médio.

\* $R^2 = \left(\frac{SQ_R}{SQ_T}\right) \times 100$ , sendo  $SQ_R$  a soma quadrática da regressão,  $SQ_T$  a soma quadrática total.

\*\* Estatisticamente significativo ao nível de 95% de confiança

O coeficiente de determinação ou explicação ( $R^2$ ) quantifica a qualidade do ajustamento, pois fornece uma medida da proporção da variação explicada pela equação de regressão em relação à variação total das respostas, variando de 0 a 100% (Rodrigues, 2010). Com base na Tabela 9, a análise de significância estatística mostrou que os coeficientes de correlação (R) e os coeficientes de variação explicada ( $R^2$ ) dos resultados experimentais para os diâmetros médios das DM\_PVP700 foram satisfatórios, com valores superiores a 0,87 e 76%, respectivamente. Sendo assim, os modelos matemáticos apresentados têm mais de 76% das variações obtidas explicadas pelo modelo. Para DM\_PVP600 os valores dos coeficientes de correlação (R) e de variação explicada ( $R^2$ ) foram superiores a 0,74 e 55%, sendo mais de 55% das variações obtidas explicadas pelo modelo.

O teste F apresenta a razão entre o  $F_{\text{calculado}}$  e o  $F_{\text{tabelado}}$ , sempre que esta relação for maior que 1, a regressão é estatisticamente significativa, ou seja, há relação entre as variáveis independentes e dependentes (Rodrigues, 2010). No entanto, de acordo com a Tabela 9 nenhum dos Testes F obtidos foram superiores a 1, indicando que não houve relação entre as variáveis independentes e dependente estudadas.

Na Figura 10 estão apresentados os Diagramas de Pareto para avaliar o efeito dos parâmetros envolvidos no estudo do processo.

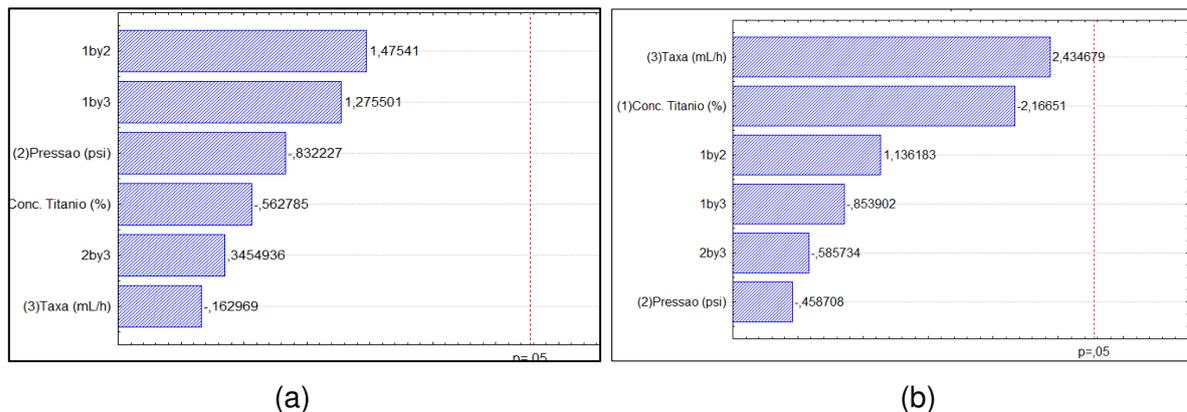


Figura 10 - Diagrama de Pareto com nível de significância de 5% para as fibras (a) DM\_PVP600 e (b) DM\_PVP700.

Pode-se observar, através da análise da Figura 10 que nenhum dos efeitos estudados, na faixa de valores investigada, influenciou de maneira estatisticamente significativa o diâmetro médio das fibras de óxido de titânio com PVP em um nível de significância de 5 %.

Nas Figuras 11, 12, 13, 14, 15 e 16 estão apresentadas as superfícies de resposta obtidas a partir dos modelos matemáticos codificados apresentados na Tabela 9, fixando a taxa de ejeção em 4,4 e 7,2 mL/h, pressão em 50 e 70 psi e a concentração de isopropóxido de titânio em 4 e 12%, respectivamente.

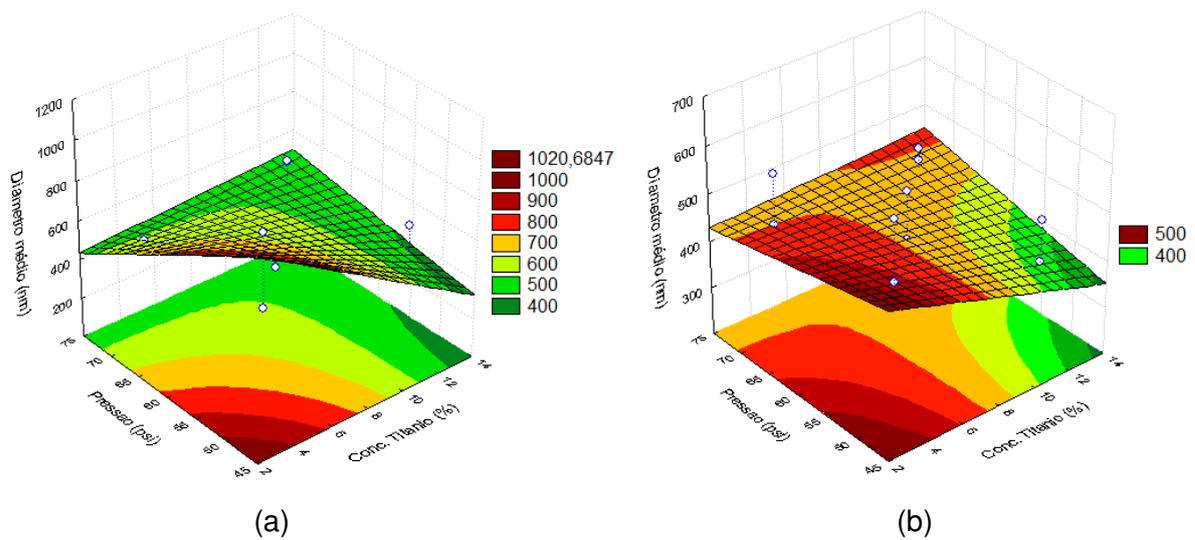


Figura 11 - Superfícies de resposta fixando a taxa de ejeção em 4,4 mL/h para as fibras (a) DM\_PVP600 e (b) DM\_PVP700.

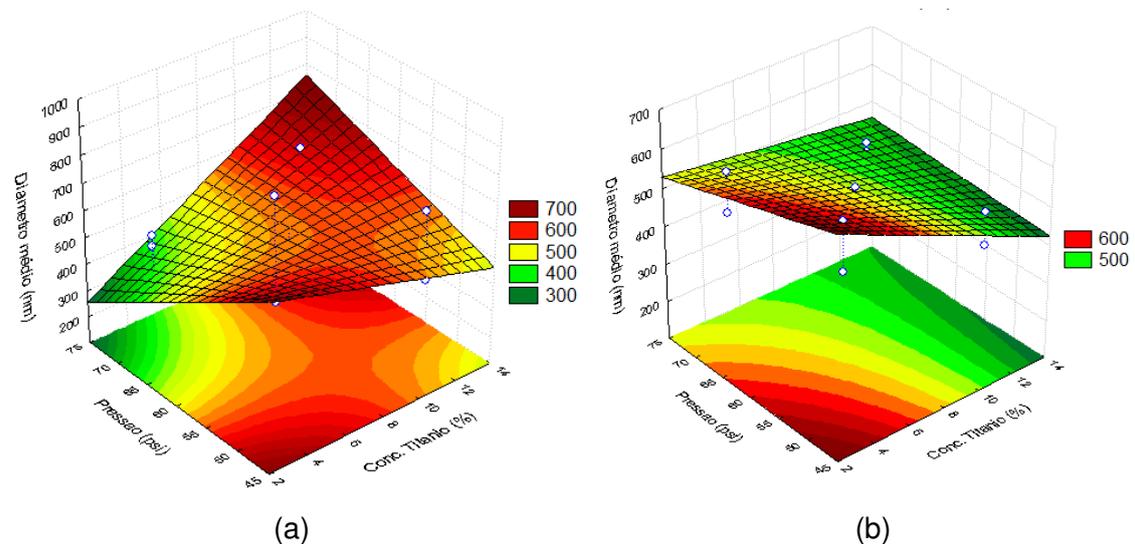


Figura 12 - Superfícies de resposta fixando a taxa de ejeção em 10,0 mL/h para as fibras (a) DM\_PVP600 e (b) DM\_PVP700.

Através da análise das Figuras 11 (a), 11 (b) e 12 (b), observou-se que maiores concentrações de isopropóxido de titânio contribuem positivamente para menores valores de diâmetro das fibras. Para a Figura 12 (b), observou-se que menores diâmetros das fibras são obtidos com o uso de maior pressão e maior concentração de isopropóxido de titânio e/ou menor pressão e maior concentração de isopropóxido de titânio. Em altas pressões, a taxa de evaporação do solvente é aumentada, promovendo a diminuição do diâmetro das fibras (Oliveira, 2011). O

diâmetro das fibras é afetado pela taxa de ejeção. A taxa torna-se ideal quando é equivalente a taxa do jato que transporta a solução, fazendo com que o diâmetro da fibra seja reduzido e tenha-se uma distribuição estreita (Oliveira, 2011). Este valor ideal é afetado principalmente pela viscosidade da solução que depende do peso molecular e concentração do material da solução, como fontes de polímero, solvente e TTIP.

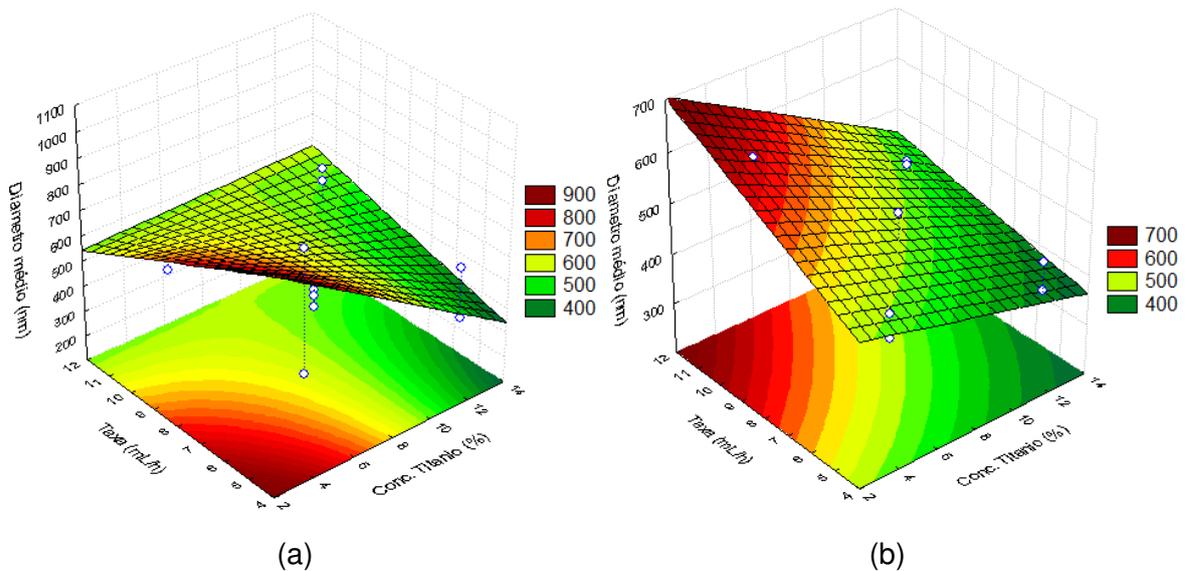


Figura 13 - Superfícies de resposta fixando a pressão em 50 psi para as fibras (a) DM\_PVP600 e (b) DM\_PVP700.

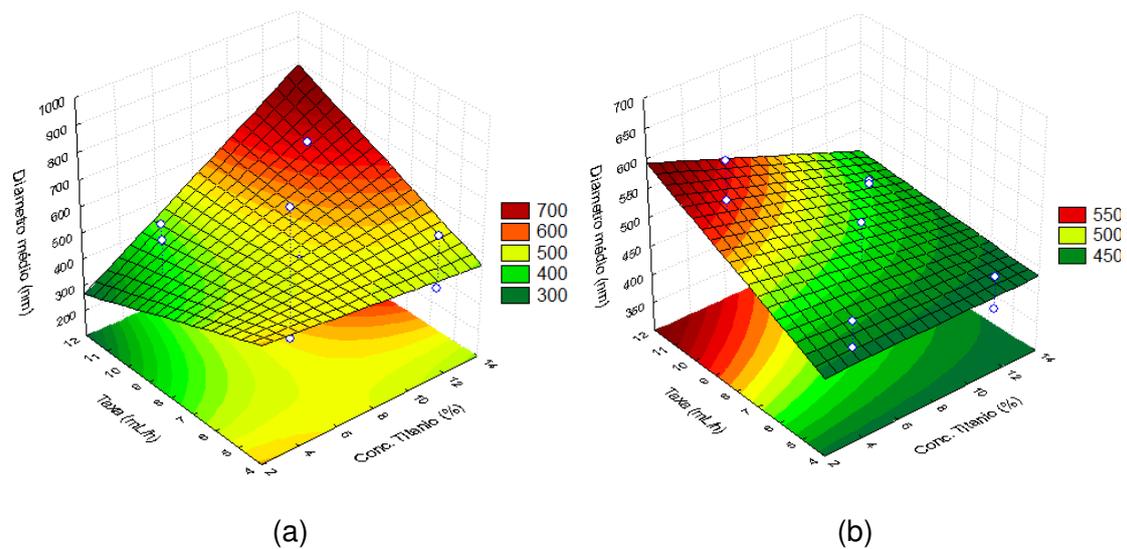


Figura 14 - Superfícies de resposta fixando a pressão em 70 psi para as fibras (a) DM\_PVP600 e (b) DM\_PVP700.

Por meio da análise das Figuras 13 (b) e 14 (b), foi observado que as maiores concentrações de isopropóxido de titânio juntamente com menores taxas de ejeção contribuíram positivamente para a redução do diâmetro das fibras. Para a Figura 14 (a), observou-se que maiores taxas e menores concentrações de isopropóxido de titânio promovem a obtenção de fibras com menores diâmetros. O efeito da pressão é relativo a outras restrições físicas envolvidas no processo; a baixas pressões, não há alongamento da solução suficiente e assim fibras mais grossas são produzidas. No entanto, quando a pressão é muito alta ocorre a instabilidade do jato da solução na saída do bico da matriz de fiação, fazendo com os diâmetros das fibras variem de muito baixo a muito alto.

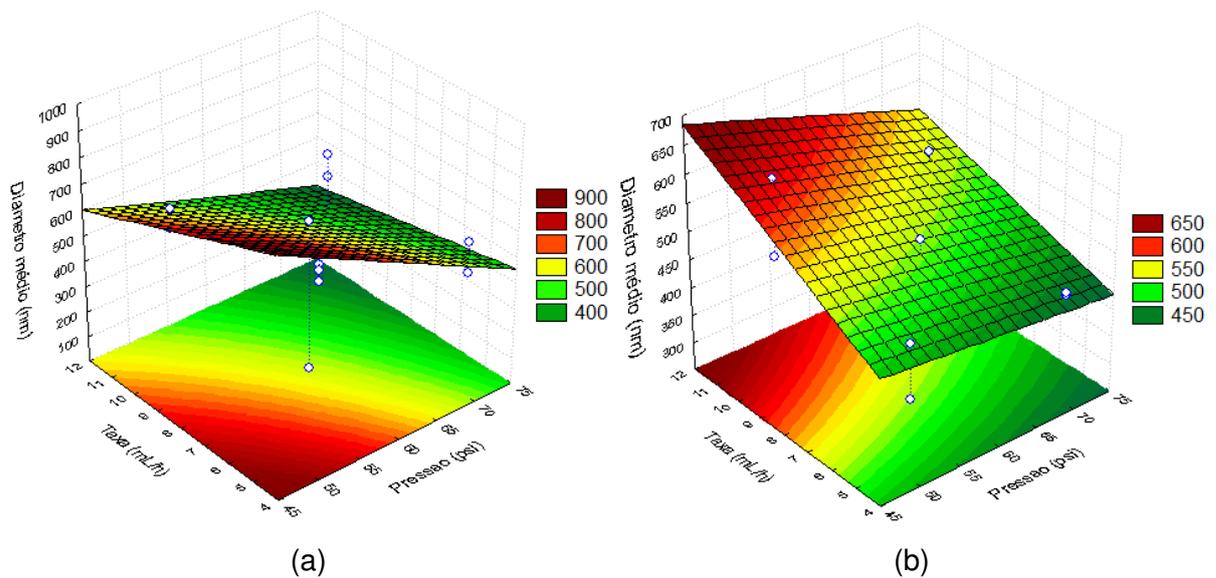


Figura 15 - Superfícies de resposta fixando a concentração de isopropóxido de titânio em 12% para as fibras (a) DM\_PVP600 e (b) DM\_PVP700.

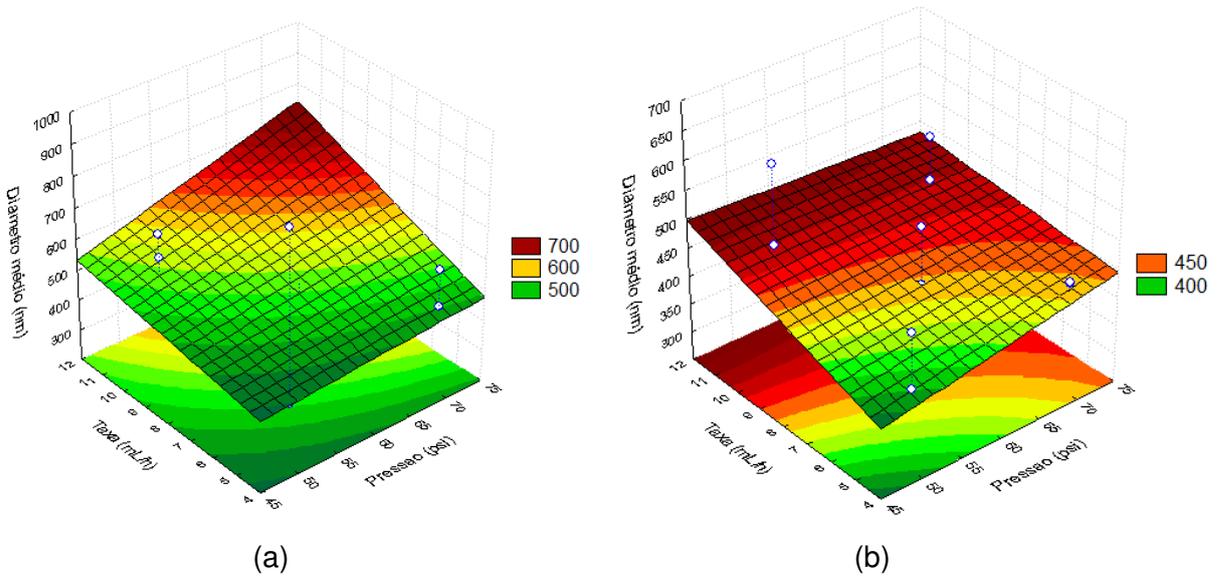


Figura 16 - Superfícies de resposta fixando a concentração de isopropóxido de titânio em 12% para as fibras (a) DM\_PVP600 e (b) DM\_PVP700.

Por meio das Figuras 15 (a) e (b), em que foi fixada a concentração de isopropóxido de titânio em 4%, foi observado que menores diâmetros de fibras são obtidos quando do uso de maiores pressões e taxas de ejeção. Foi observado através das Figuras 16 (a) e (b) que menores valores de diâmetros de fibras são obtidos quando do uso de menores taxas de ejeção juntamente com menores pressões.

## 4.2 Caracterização morfológica e cristalográfica

Com base nos resultados obtidos com o planejamento experimental e com as equações apresentadas na Tabela 9, verifica-se que há uma relação inversamente proporcional entre diâmetro e concentração do TTIP. Assim, foram selecionadas as micrografias de algumas amostras das fibras de  $\text{TiO}_2$  produzidas utilizando PVP para apresentação nessa secção. No entanto, deve-se destacar que foi feita a análise morfológica de todos os pontos utilizados no planejamento experimental.

Na Figura 17 estão apresentadas as imagens típicas das fibras de Ti/PVP obtidas antes e após a calcinação. As soluções de dióxido de titânio com PVP formaram fibras com estrutura semelhante à lã de algodão, macias e não

quebradiças, no entanto, após a calcinação, houve uma redução no volume das fibras, devido à eliminação de materiais orgânicos, obtendo-se fibras quebradiças.

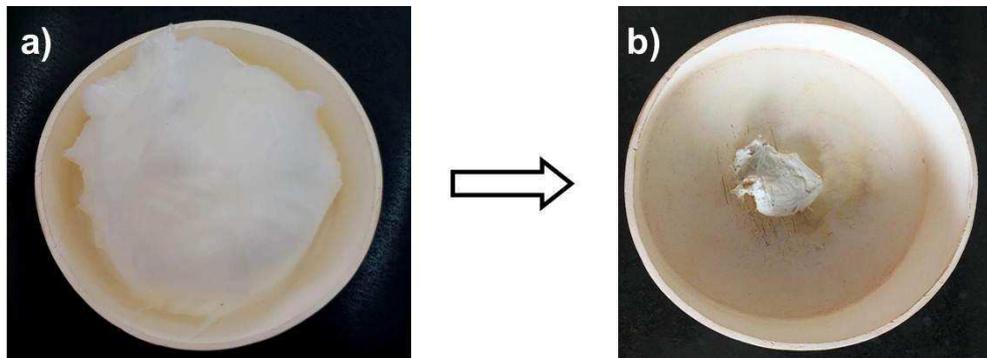
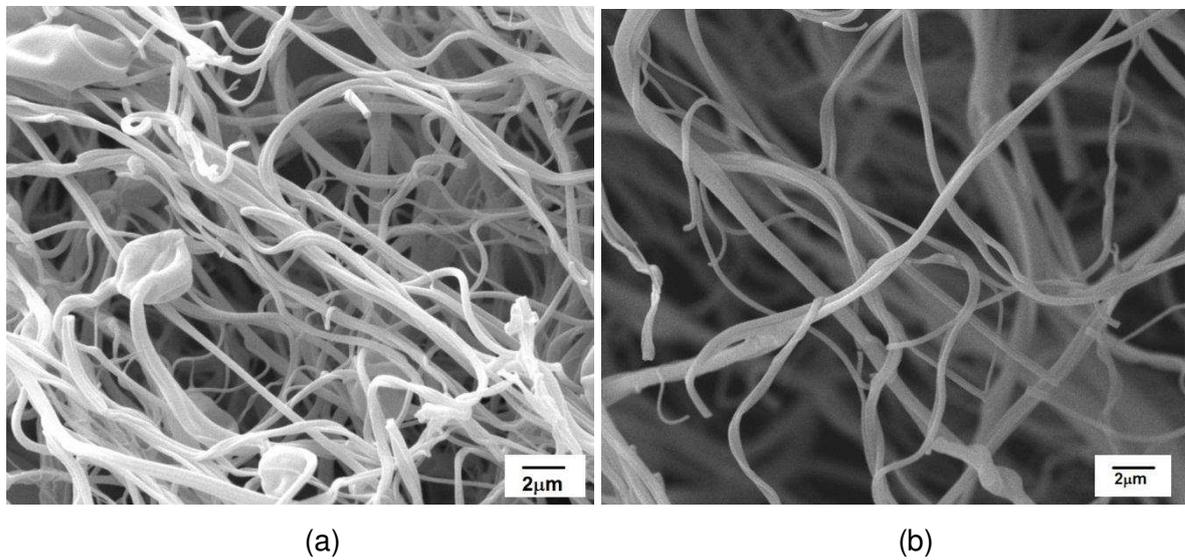
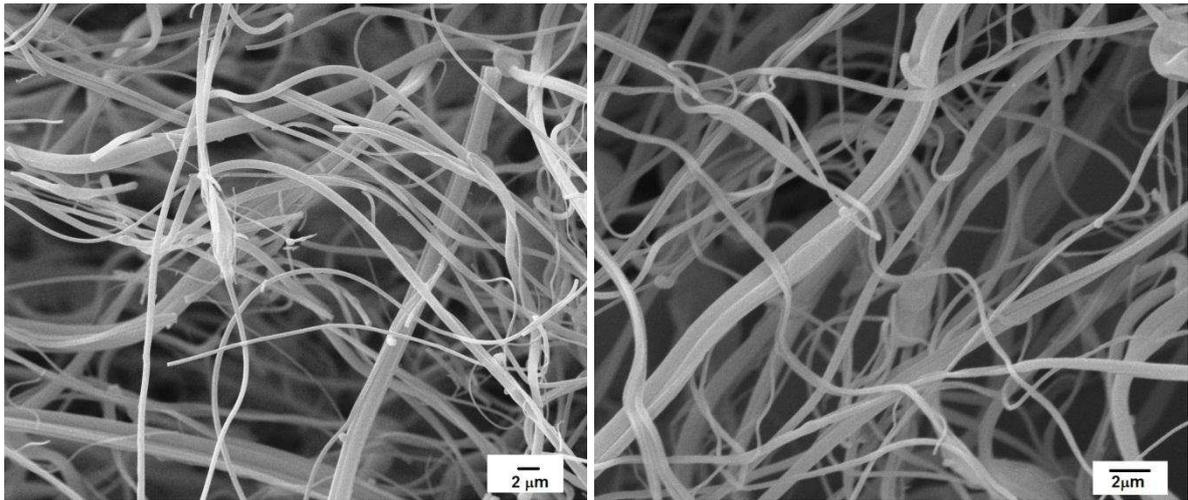


Figura 17 - Fotografias das nanofibras de Ti/PVP: (a) antes do tratamento térmico e (b) após o tratamento térmico a 700 °C.

Nas Figuras 18 e 19 estão apresentados as micrografias e os histogramas da distribuição de diâmetro para as fibras obtidas com maior concentração de TTIP (12%), respectivamente, das amostras de Am2 (4,4 mL/h, 50 psi) e Am4 (4,4 mL/h, 70 psi).

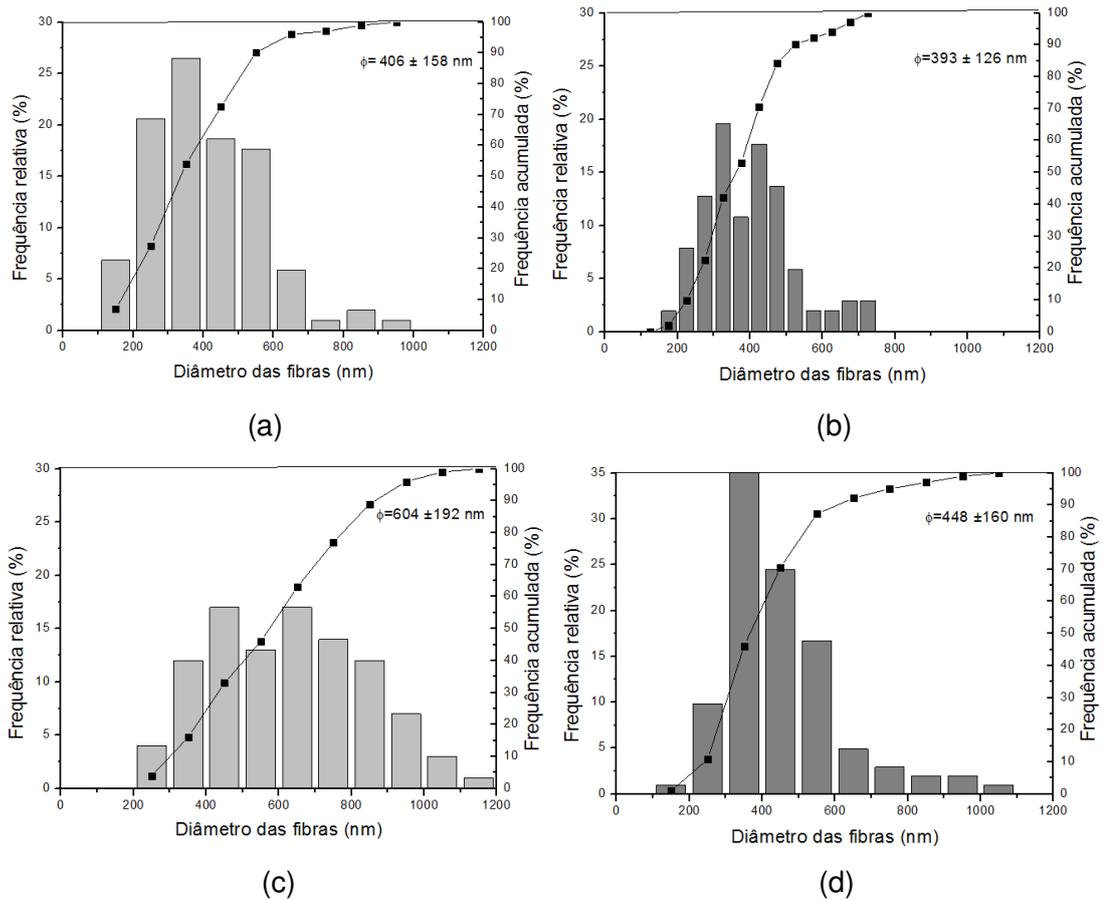




(c)

(d)

Figura 18 - Micrografias das fibras obtidas (a) Am2\_600, (b) Am2\_700, (c) Am4\_600 e (d) Am4\_700.



(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 19 - Histograma representativo da distribuição dos diâmetros das fibras: (a) Am2\_600, (b) Am2\_700, (c) Am4\_600 e (d) Am4\_700.

Por meio da análise das Figuras 18 e 19, pode-se observar que as amostras submetidas a temperatura de calcinação de 600°C apresentaram fibras mais grossas (test *t*,  $p < 0,001 \times 10^{-10}$ ), com diâmetro médio igual a 406 nm e 604 nm, para as amostras Am2\_600 e Am4\_700, respectivamente. As fibras calcinadas a 700°C apresentaram-se mais estiradas e com menores diâmetros (test *t*,  $p < 0,02$ ), com 75% deles apresentando diâmetro inferior a 441 nm (Figura 19 (b)) e 447 nm (Figura 19 (d)). No entanto, foi realizado o teste *Mann-Whitney* ( $p=0,76$ ) para a distribuição de diâmetros e foi verificado que a distribuição de tamanho das fibras Am2\_600 e Am2\_700 não são estatisticamente diferentes. Para a distribuição de diâmetros das fibras Am4\_600 e Am4\_700 o mesmo teste foi realizado e foi observado que as distribuições são estatisticamente diferentes ( $p < 0,001 \times 10^{-7}$ ).

As fibras apresentadas na Figura 18 (a) exibiram a presença de “beads”. Os “beads” caracterizam estruturas esféricas que se assemelham a contas de um colar e que se formam nas fibras devido à instabilidade da solução resultante da baixa viscosidade da solução, elevadas tensões superficiais e baixas taxas de evaporação do solvente (Oliveira *et al.*, 2011; Daristotle *et al.*, 2016; Santibenchakul *et al.*, 2016). Em ambas as temperaturas de calcinação foram obtidas fibras com aspecto liso. A amostra Am2\_700 apresentou menor diâmetro, no entanto, a fibra obtida após calcinação apresentou maior rugosidade superficial que às fibras Am2\_600 e Am4\_600.

Nas Figuras 20 e 21 estão apresentados as micrografias e os histogramas da distribuição de diâmetro para as fibras obtidas com maior concentração de TTIP (12%), respectivamente, das amostras de Am6 (10,0 mL/h, 50 psi) e Am8 (10,0 mL/h, 70 psi).

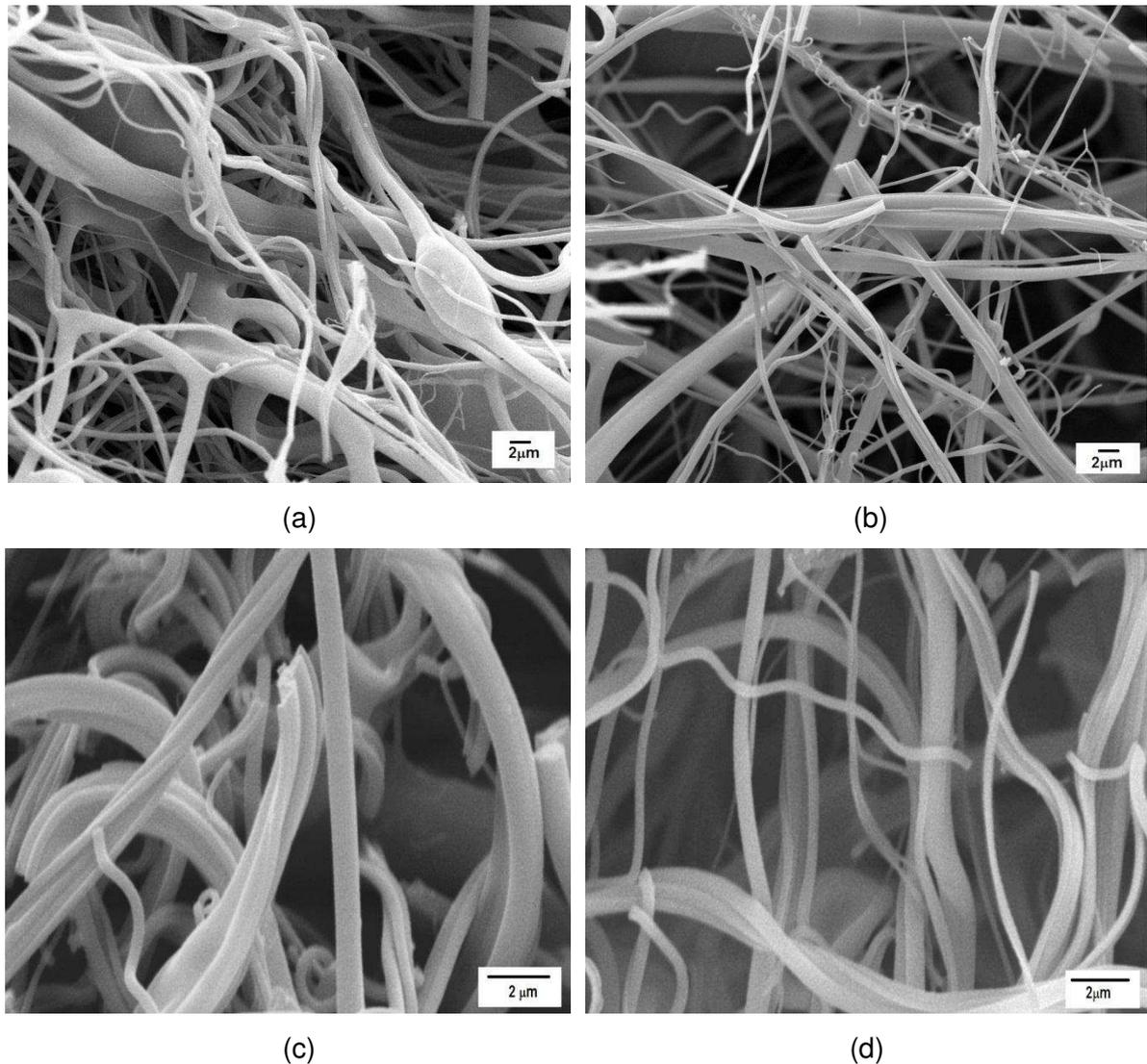


Figura 20 - Micrografias das fibras obtidas (a) Am6\_600, (b) Am6\_700, (c) Am8\_600 e (d) Am8\_700.

Nas Figuras 20 e 21, foi observado que as fibras obtidas com as amostras Am8\_600 (Figura 20 (c)) e Am8\_700 (Figura 20 (d)) se mostraram enroladas, finas e aderidas entre si. Segundo Santos *et al.*, 2018, a adesão umas às outras das fibras, deve-se a incompleta evaporação dos solventes. Para ambas as temperaturas, não foram obtidas fibras alinhadas. Foi observado também que o aumento da temperatura de 600°C para 700°C promoveu uma redução no diâmetro médio das fibras de 658 nm para 480 nm (teste *t*,  $p < 0,001 \times 10^{-5}$ ) para as fibras Am6\_600 e Am6\_700, respectivamente. Isto significa que, para o nível de significância de 95%, os diâmetros médios das fibras obtidas são diferentes. O teste de Mann-Whitney

resultou em um p-valor de  $0,003 \times 10^{-7}$  e  $0,003 \times 10^{-3}$  para as fibras Am6\_600 e Am6\_700; e Am8\_600 e Am8\_700, respectivamente, indicando que as distribuições dos diâmetros significativamente diferentes para um nível de significância avaliado.

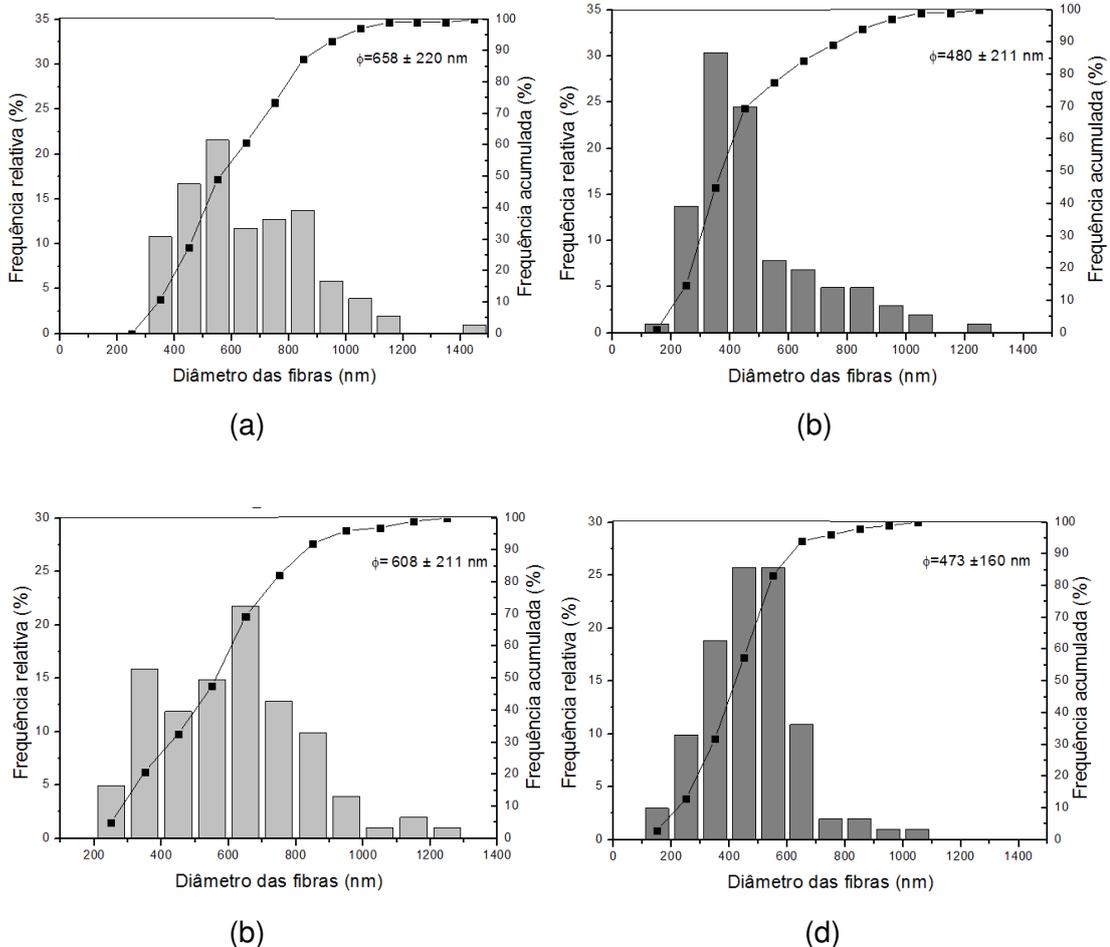


Figura 21 - Histograma representativo da distribuição dos diâmetros fibras: (a) Am6\_600, (b) Am6\_700, (c) Am8\_600 e (d) Am8\_700.

Com o aumento da temperatura de 600 para 700°C ocorreu à retração as fibras, sendo obtidas fibras com menores diâmetros médios. O aumento da temperatura de calcinação leva à remoção de componentes orgânicos de PVP, etanol e ácido acético (Hu *et al.*, 2013).

A morfologia das nanofibras de Ti/PVP foi investigada através do MET, conforme está apresentado na Figura 22. Pode-se observar que as fibras apresentam uma morfologia cilíndrica e uma aparência áspera, devido às pequenas

partículas que as compõem. As nanofibras foram contituidas por partículas com diâmetro médio de 55 nm. A análise de EDS confirma que as fibras foram compostas apenas por  $\text{TiO}_2$ . As fibras apresentaram uma área superficial (BET) de  $31,97 \text{ m}^2/\text{g}$  e poro médio igual a 14 nm.

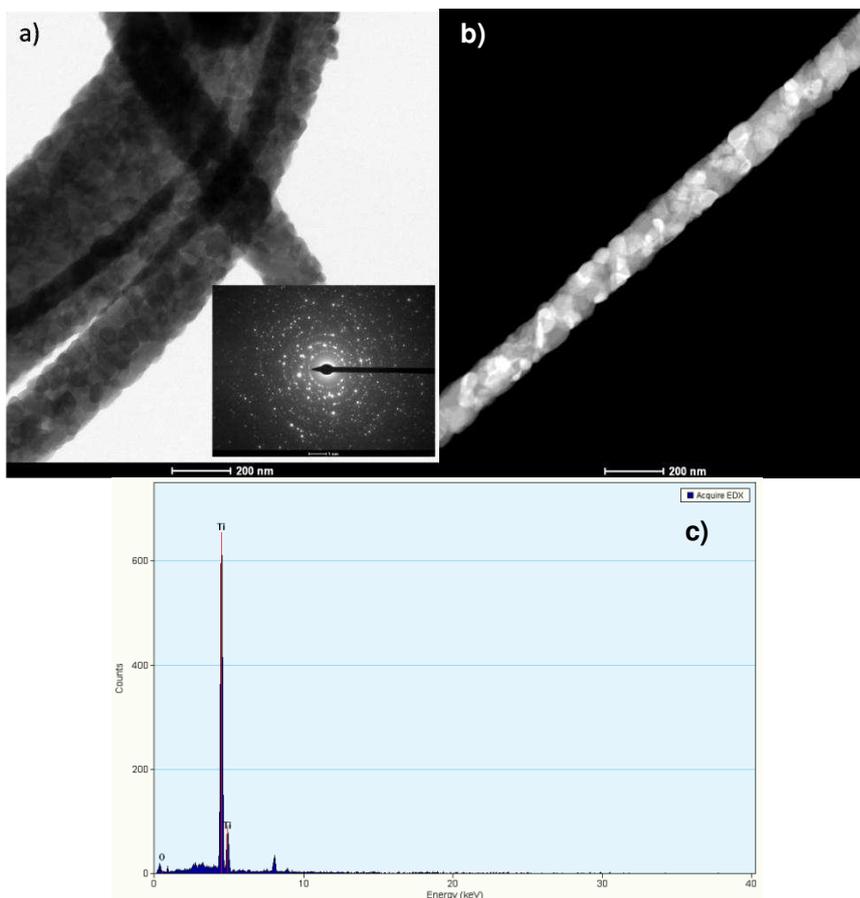


Figura 22 - Fotomicrografias de MET das nanofibras Ti/PVP.

A Figura 23 apresenta a curva de TG e a DTG das fibras de óxido de titânio com PVP. A curva de TG apresenta cinco etapas de perda de massa e algumas dessas etapas encontram-se sobrepostas, sendo identificadas somente com o auxílio da curva DTG (derivada da curva TG). A primeira perda de massa entre a faixa de temperatura entre 27 e 132 °C pode ser atribuída à eliminação de solventes (etanol e ácido acético). A perda de massa para essa etapa é de cerca de 12%. Entre 182 e 253 °C, a perda de massa pode ser atribuída à perda de água de hidroxilas adsorvidas ao titânio e/ou de solvente residual presente nas fibras. A decomposição do isopropóxido de titânio em conjunto com o início da desidratação

do PVP, através da decomposição das cadeias laterais do polímero (Nuansing *et al.*, 2006), tem início em 278 °C e se estende até 359 °C, resultando em uma perda de massa de 14%. Na quarta etapa, a perda que começou em torno 382 °C se estendeu até 437 °C ocorreu devido a decomposição da cadeia principal do PVP. Entre 437 °C e 507 °C, a perda pode ser atribuída a formação de cristais de anatase (Santos *et al.*, 2018), deixando um resíduo em torno de 15,37%.

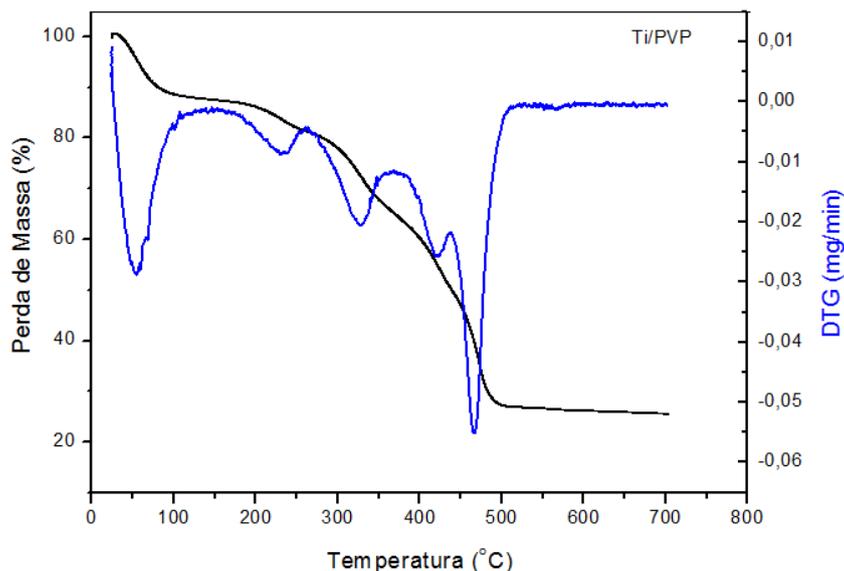


Figura 23 - Curvas TG e DTG das fibras de óxido de titânio com PVP.

Nas Figuras 24, 25, 26 e 27 estão apresentados os difratogramas das fibras de  $\text{TiO}_2$  produzidas utilizando o PVP. Foi observado a formação de duas fases, rutilo e anatásio, sendo os picos da fase rutilo mais intensos. Os picos da fase rutilo foram identificados com base na ficha JCPDS 21-1276, caracterizados pela presença de picos nas distâncias de 3,24 Å, 2,48 Å, 2,17 Å, 2,04 Å, 1,68 Å, 1,62 Å, 1,47 Å e 1,35 Å. Também foi observado que quando a temperatura de calcinação é aumentada, os picos correspondentes a fase rutilo tornam-se mais intensos, enquanto que a fase anatásio é atenuada. Indicando assim, a transformação de fase de anatásio para rutilo (Khatim *et al.*, 2013).

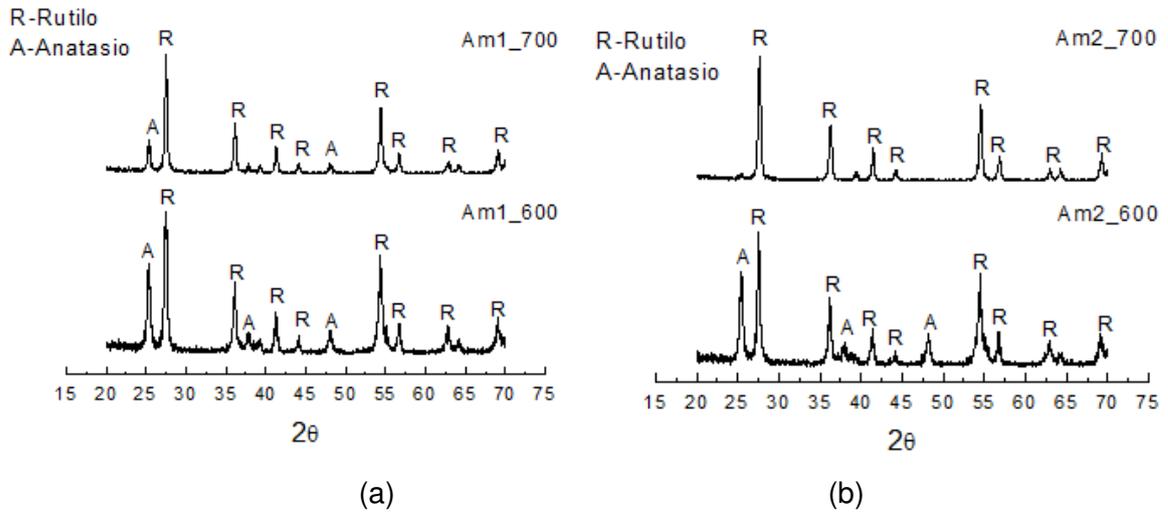


Figura 24 - Difratogramas de raios X das fibras com (a) 4% de isopropóxido de titânio, pressão de 50 psi, taxa de 4,4 mL/h e (b) 12% de isopropóxido de titânio, pressão de 50 psi e taxa de 4,4 mL/h.

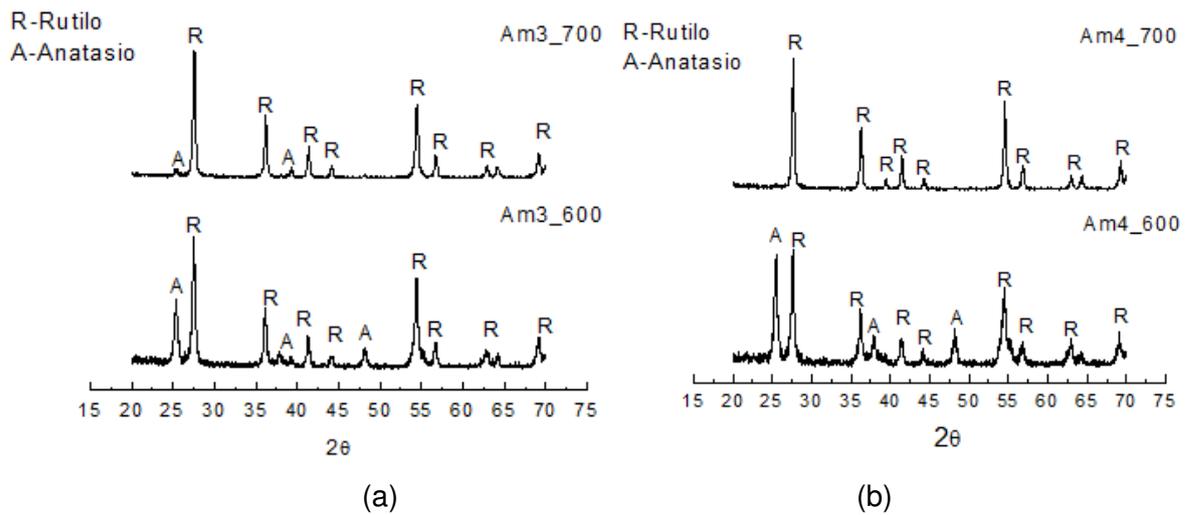


Figura 25 - Difratogramas de raios X das fibras com (a) 4% de isopropóxido de titânio, pressão de 70 psi, taxa de 4,4 mL/h e (b) 12% de isopropóxido de titânio, pressão de 70 psi e taxa de 4,4 mL/h.

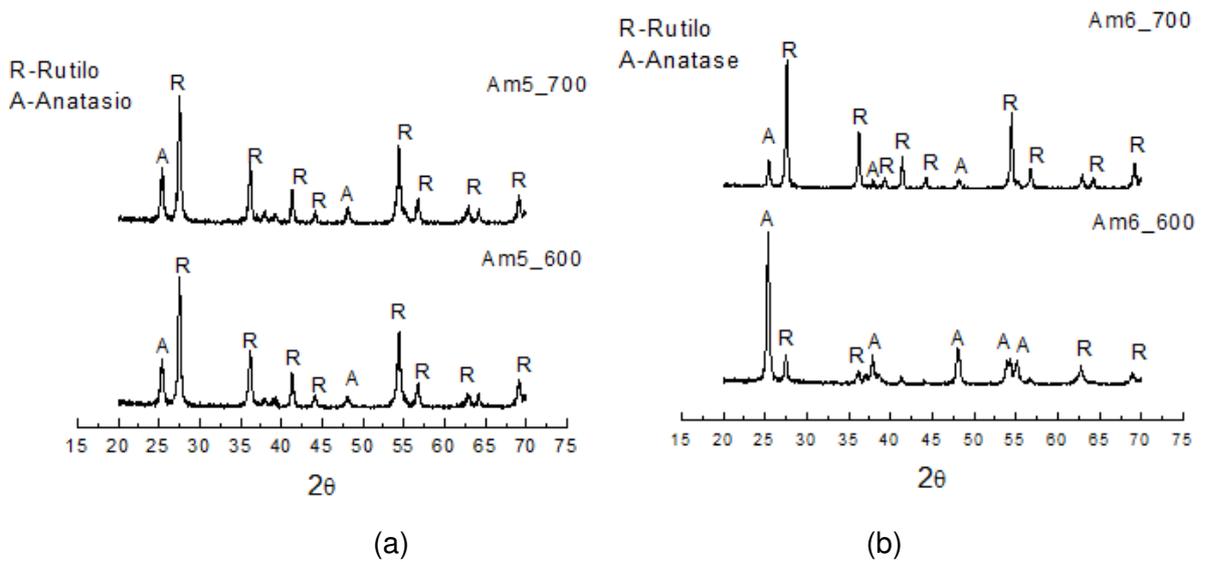


Figura 26 - Difratoqramas de raios X das fibras com (a) 4% de isopropóxido de titânio, pressão de 50 psi, taxa de 10,0 mL/h e (b) 12% de isopropóxido de titânio, pressão de 50 psi, taxa de 10,0 mL/h.

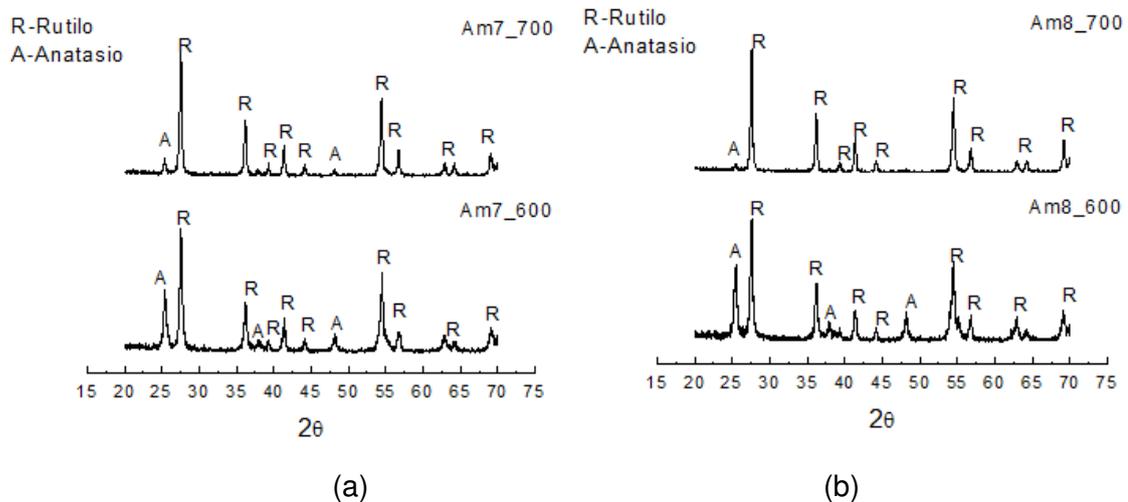


Figura 27 - Difratoqramas de raios X das fibras com (a) 4% de isopropóxido de titânio, pressão de 70 psi, taxa de 10,0 mL/h e (b) 12% de isopropóxido de titânio, pressão de 70 psi, taxa de 10,0 mL/h.

Como a fase de interesse é a anatásio, devido a mesma apresentar uma maior atividade fotocatalítica, a temperatura de calcinação foi diminuída para 550 °C com base em dados reportados na literatura (Alves *et al.*, 2009; Chun e Jo, 2014; Feng *et al.*, 2015). Devido as fibras produzida com 12% de isopropóxido de  $\text{TiO}_2$  apresentarem menores diâmetros médios, a amostra Am4, obtida com taxa de 10,0

mL/h e pressão de 70 psi, esta concentração foi selecionada para realização dos testes a temperatura de calcinação de 550 °C.

Na Figura 28 estão apresentados a micrografia e o histograma da distribuição de diâmetro da fibra de Am4 calcinada a 550°C (Am4\_550). Através da análise da Figura 28 foi observado que foram obtidas fibras alongadas e contínuas com uma larga faixa de distribuição de diâmetro, sendo 75% dos diâmetros inferiores a 685 nm. O diâmetro médio obtido foi de  $681 \pm 271$  nm.

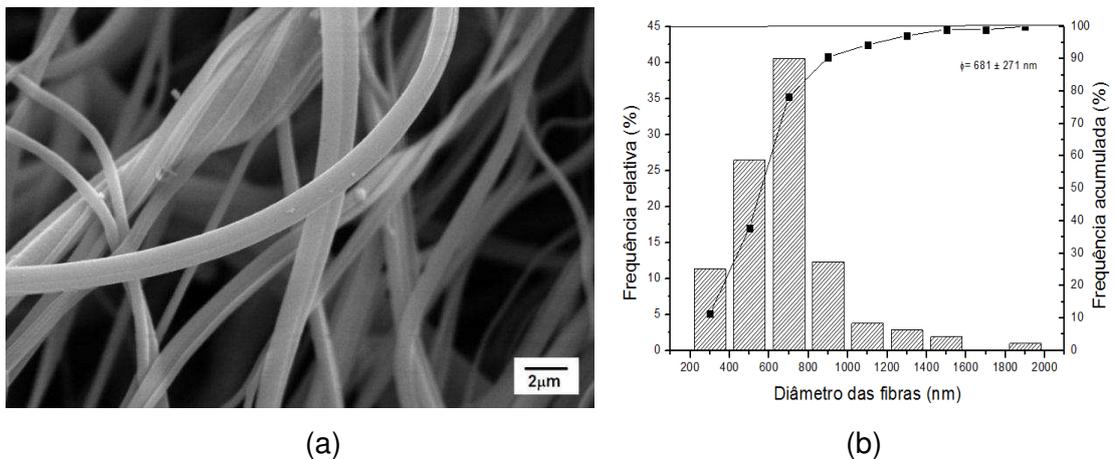


Figura 28 - (a) Micrografia da fibra de Am4\_550 e (b) histograma representativo da distribuição dos diâmetros da fibra Am4\_550.

Na Figura 29 está apresentado o difratograma de raios X da amostra Am4\_550. Com base na Figura 29, foi observado que após calcinação na temperatura de 550°C ocorreu a formação de 100% da fase cristalina de interesse, anatásio, caracterizada pela presença de picos nas distâncias de 3,50 Å, 2,36 Å, 1,90 Å, 1,70 Å, 1,66 Å, 1,48 Å e 1,36 Å.

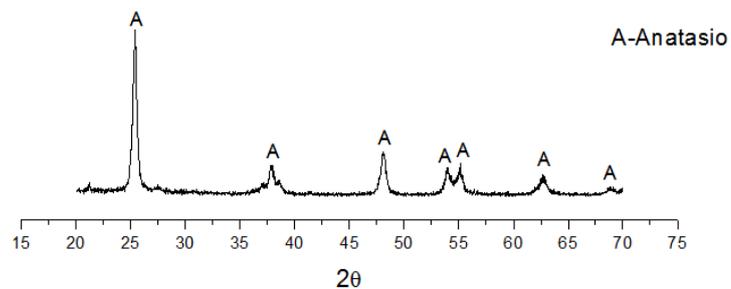


Figura 29 – Difratograma de raios X da fibra Am4\_550.

Visando aumentar o rendimento da fiação (quantidade de material – fibras - após queima) aumentou-se a concentração de isopropóxido de titânio na solução de fiação. Entretanto, mesmo utilizando as melhores condições de fiação indicadas no planejamento experimental não foi possível fiação por questões de entupimento do bico de fiação e/ou viscosidade inapropriada que não possibilitava a obtenção de fibras.

Assim, buscando alternativas para a produção de soluções com maiores concentrações de isopropóxido de titânio e adequadas para fiação foram testados outros polímeros como aditivos de fiação, chegando-se ao PVAc como um polímero com potencial para a fiação. Com base nos conhecimentos obtidos com a primeira parte da pesquisa, que soluções com elevada concentração de isopropóxido de titânio deveriam ser fiadas preferencialmente com menores pressões e menores taxas de ejeção para se obter fibras com menores diâmetros avaliou-se as menores taxas de ejeção e de pressões possíveis para a adequada fiação do processo, chegando-se as condições de fiação apresentadas na Tabela 6.

#### **4.3 Obtenção e caracterização das fibras de Ti/PVAc e Ti/PVAc/Ag**

Nas Figuras 30 e 31 estão apresentadas as imagens típicas das fibras Ti/PVAc e Ti/PVAc/Ag antes e após a calcinação. As soluções de dióxido de titânio com PVAc e de dióxido de titânio com prata formaram fibras com estrutura semelhante à lã de algodão, macias e não quebradiças. Após a calcinação, houve uma redução no volume das fibras, devido à eliminação de materiais orgânicos. As fibras de Ti/PVAc/Ag apresentaram uma coloração acinzentada após a calcinação (Figura 31 (b)).

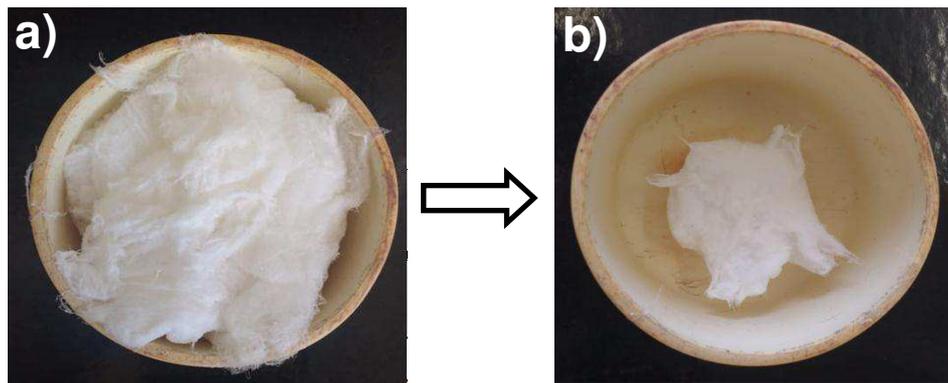


Figura 30 - Fotografias das nanofibras de Ti/PVAc: (a) antes do tratamento térmico e (b) após o tratamento térmico (550 °C).

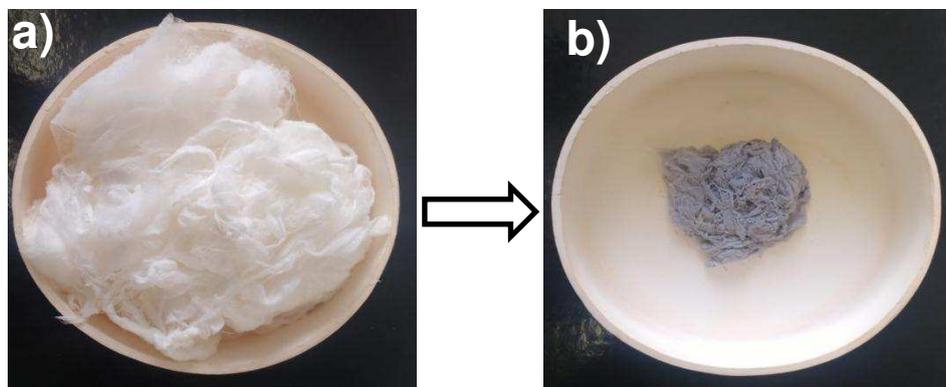


Figura 31 - Fotografias das nanofibras de Ti/PVAc/Ag: (a) antes do tratamento térmico e (b) após o tratamento térmico (700 °C).

Nas Figuras 32 e 33 estão representados o comportamento térmico das nanofibras de dióxido de titânio com PVAc e das nanofibras de titânio com PVAc e partículas de prata, para as três variações da quantidade de nitrato de prata. As quatro curvas apresentaram comportamento semelhante. Inicialmente, um perda de massa entre 24 e 112°C, referente a evaporação de compostos voláteis como solventes e água presente na estrutura, resultando em uma perda de massa de 8%. Entre 200 e 300°C, ocorreu outra perda de massa próxima a 30%, essa perda está relacionada a decomposição do nitrato de prata e do isopropóxido de titânio (kanjwal *et al.*, 2010; Amna *et al.*, 2012). A terceira perda, em torno de 450°C esta relacionada a decomposição do PVAc. O PVAc despolimeriza-se através de um processo autocatalítico de desacetilação em qual ácido acético é liberado, isto é, devido à degradação das cadeias laterais de PVAc (Santos *et al.*, 2018). Foi observado

também que praticamente não houve mudança com relação à massa residual das amostras contendo as partículas de prata (Ti/PVAc/Ag10, Ti/PVAc/Ag30, Ti/PVAc/Ag50), uma vez que apresentaram resíduo em torno de 27%. Para a nanofibra Ti/PVAc foi obtido um resíduo final em torno de 35%.

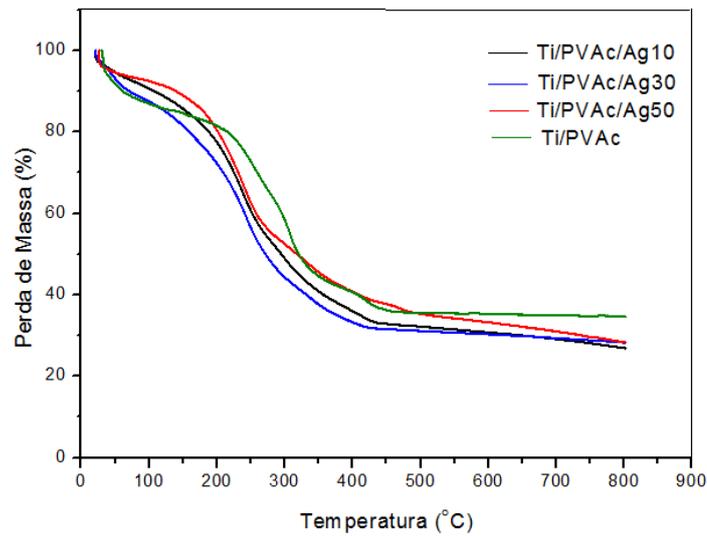


Figura 32 - Curvas TG das fibras de Ti/PVAc e Ti/PVAc/Ag.

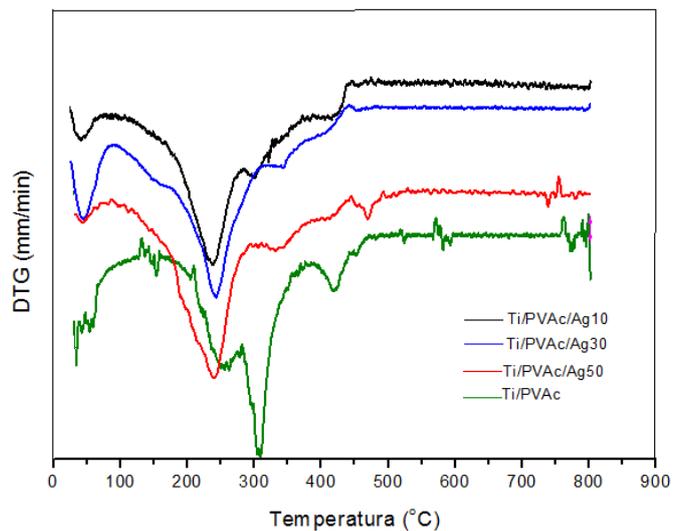


Figura 33 - Curvas DTG das fibras de Ti/PVAc e Ti/PVAc/Ag.

Na Figura 34 estão apresentados a micrografia e o histograma da distribuição de diâmetros da fibra de Ti/PVAc. As fibras obtidas apresentam-se

contínuas, lisas e sem “beads” e uma larga distribuição de diâmetros, com diâmetro médio de 463nm.

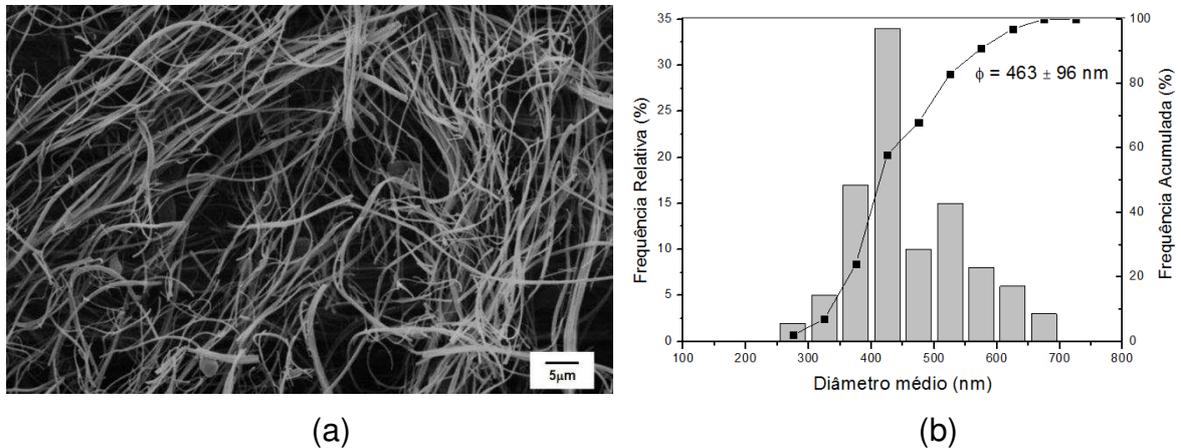


Figura 34 - (a) Micrografia da fibra de Ti/PVAc e (b) histograma representativo da distribuição dos diâmetros da fibra Ti/PVAc.

Na Figura 35 estão apresentados a micrografia e o histograma da distribuição de diâmetro da fibra de Ti/PVAc/Ag. Pode-se observar que as fibras de dióxido de titânio dopadas com prata apresentaram morfologia semelhante, com fibras contínuas, alongada e lisas, independente da concentração de nitrato de prata. As fibras com menor concentração de nitrato de prata (Figura 35 (b)) apresentaram menor diâmetro médio (teste  $t$ ,  $p < 0,003 \times 10^{-2}$ ), igual a 366 nm. Como o  $p$ -valor do teste  $t$  foi inferior a 0,05, os diâmetros médios são significativamente diferentes. O teste de Mann-Whitney, por sua vez, mostrou um  $p$ -valor  $< 0,004 \times 10^{-2}$ , indicando que, para uma significância de 0,05, as distribuições dos diâmetros médios das fibras também são significativamente diferentes.

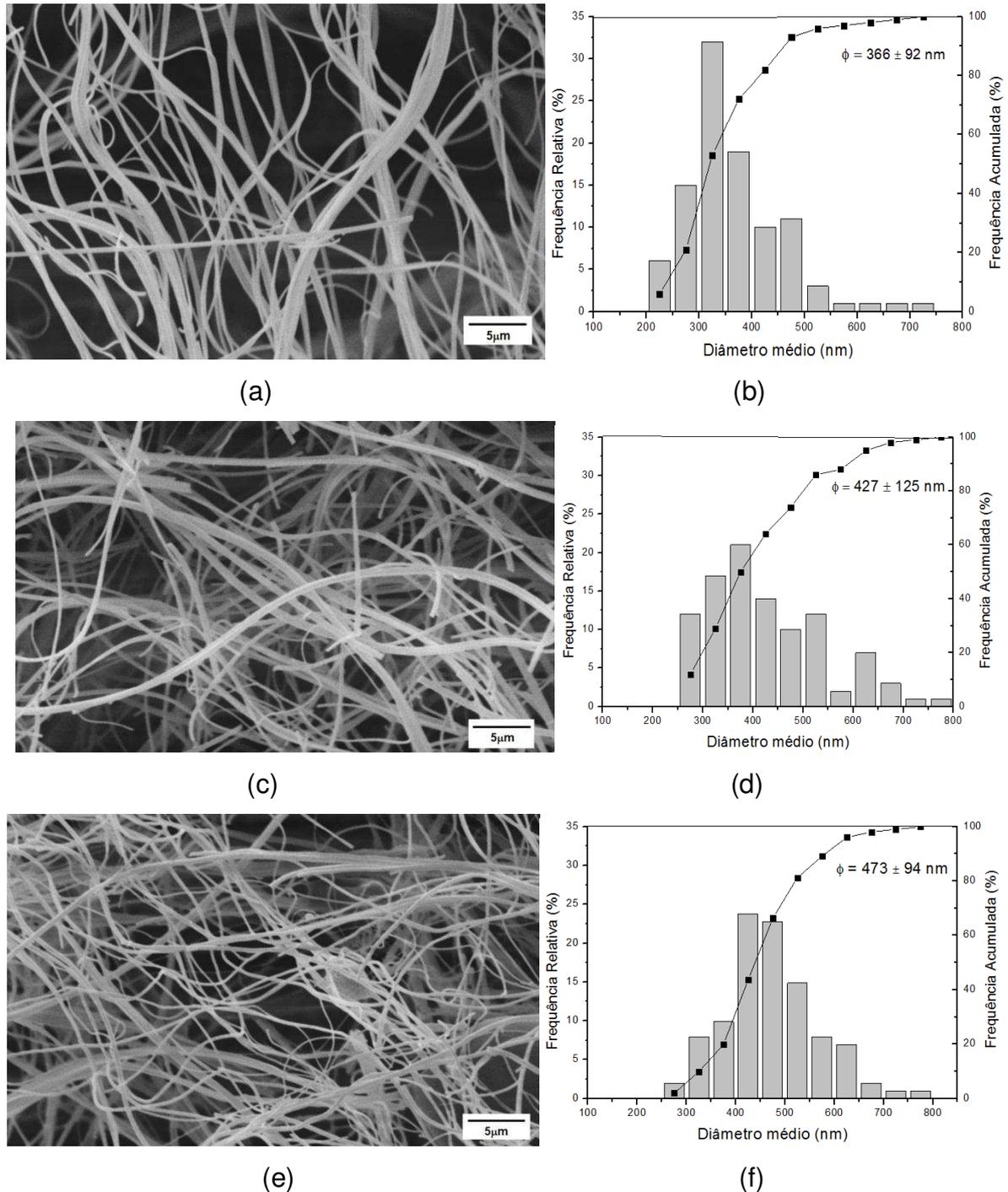


Figura 35 - Micrografia da fibra e histograma representativo da distribuição dos diâmetros das fibras: (a) e (b) Ti/PVAc/Ag10; (c) e (d) Ti/PVAc/Ag30; (e) e (f) Ti/PVAc/Ag50, respectivamente.

A morfologia das nanofibras de Ti/PVAc/Ag e nanopartículas de prata incorporadas às nanofibras foi investigado através da microscopia eletrônica de transmissão (MET), conforme está apresentado nas Figuras 36 e 37. Pode-se observar em ambas as Figuras, partículas esféricas de prata distribuídas ao longo

das nanofibras de dióxido de titânio. As fibras Ti/PVAc/Ag10 (Figura 36) apresentaram nanopartículas de prata com diâmetro médio de 17 nm e as fibras Ti/PVAc/Ag50 (Figura 37) apresentaram nanopartículas de prata com diâmetro médio de 12 nm. As análises EDS (Figuras 36 (e) e 37 (e)) mostram picos de Ag confirmando a presença das nanopartículas de prata presentes nas nanofibras, observou-se ainda a presença de picos de Si, que pode ser atribuído a impurezas contidas durante o processo de produção das nanofibras.

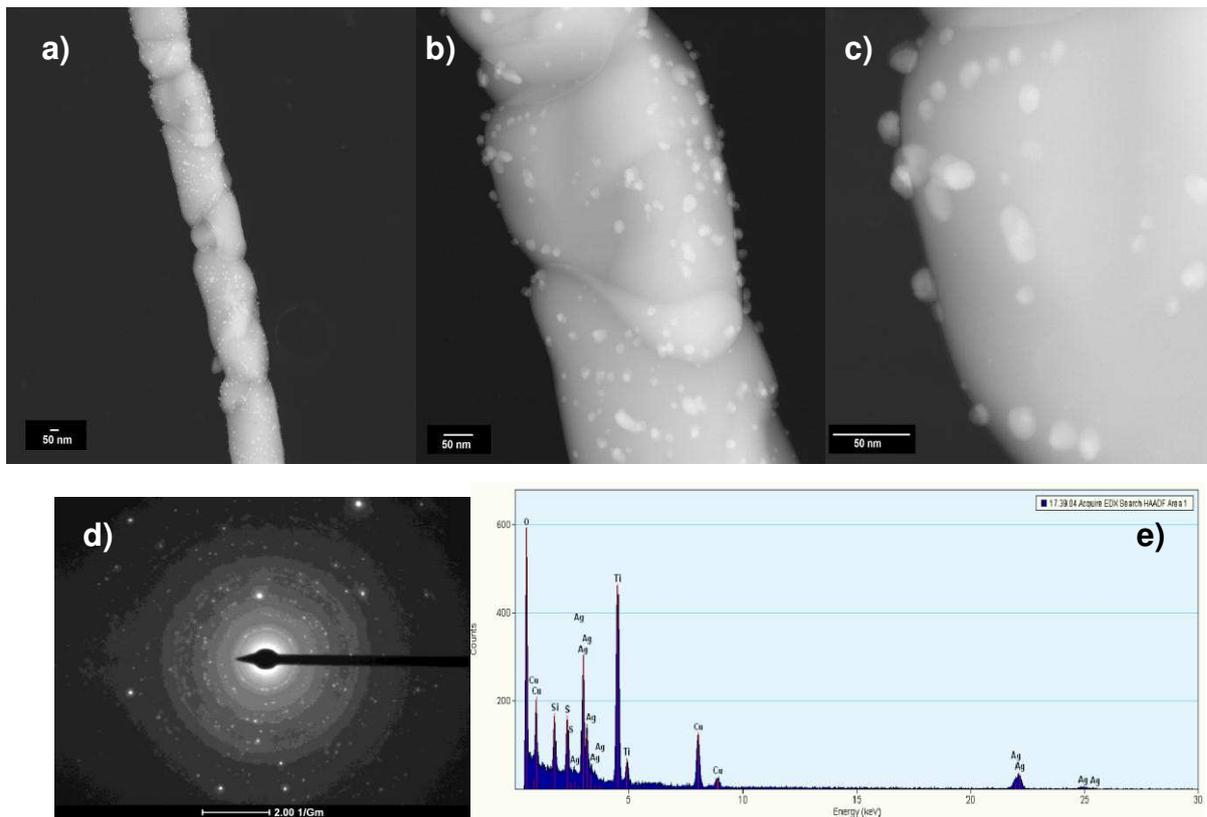


Figura 36 – Micrografias de MET das nanofibras de Ti/PVAc/Ag10.

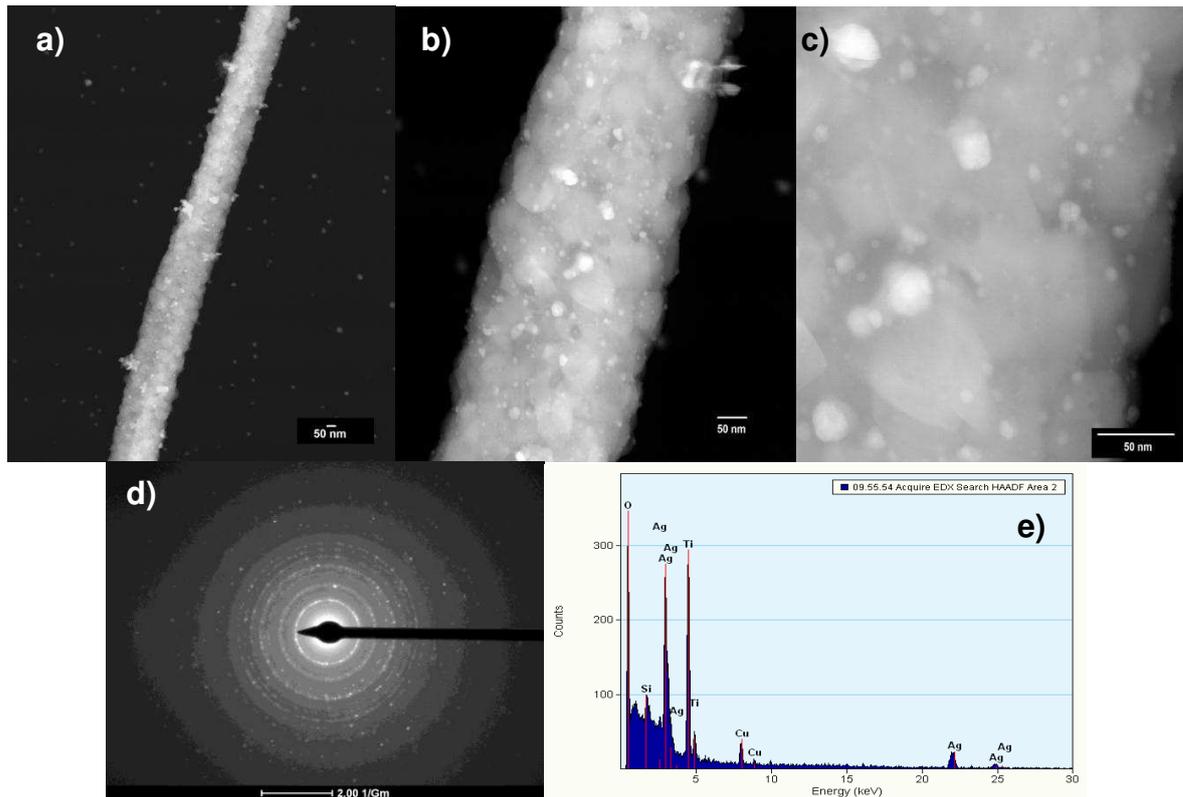


Figura 37 - Micrografias de MET das nanofibras de Ti/PVAc/Ag50.

Na Figura 38 estão apresentados os histogramas de distribuição de tamanho das partículas de prata. Foi observado que as nanofibras de Ti/PVAc/Ag10 (Figura 38 (a)) apresentaram uma distribuição de partículas de prata mais larga, indicando que esta fibra contém maiores partículas de prata, uma vez que as maiores concentrações encontram-se na faixa de 15 a 20 nm.

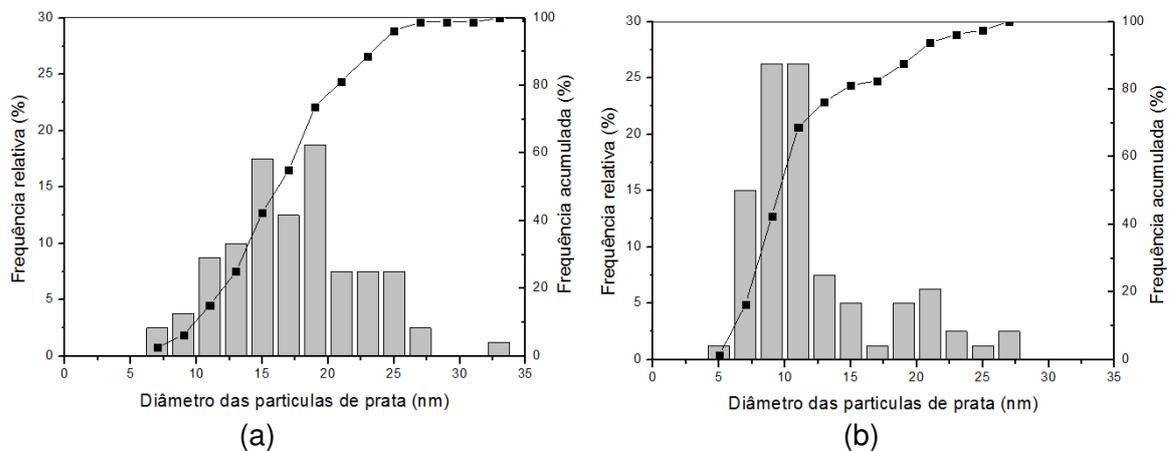


Figura 38 – Histogramas da distribuição de tamanho das partículas de prata, sendo: (a) Ti/PVAc/Ag10 e (b) Ti/PVAc/Ag50.

Na Figura 39 está apresentado o difratograma de raios X das fibras Ti/PVAc, Ti/PVAc/Ag10, Ti/PVAc/Ag30 e Ti/PVAc/Ag50. Com base na Figura 39 (a), foi observado que ocorreu a formação de 100% da fase cristalina anatásio. Os picos da fase anatásio foram identificados com base na ficha JCPDS 21-1272, caracterizados pela presença de picos nas distâncias de 3,50 Å, 2,36 Å, 1,90 Å, 1,70 Å, 1,66 Å, 1,48 Å e 1,36 Å. Na Figura 39 (b) foi observado que além da formação de picos característicos e intensos da fase anatásio, ocorreu a formação de picos da fase rutilo e prata metálica, nas distâncias de 3,23 Å, 2,49 Å, 2,17 Å, 1,69 Å, 1,48 Å, 1,36 Å e 2,37 Å, 2,04 Å e 1,45 Å, respectivamente. Os picos da prata metálica foram identificados com base na ficha JCPDS 89-3722.

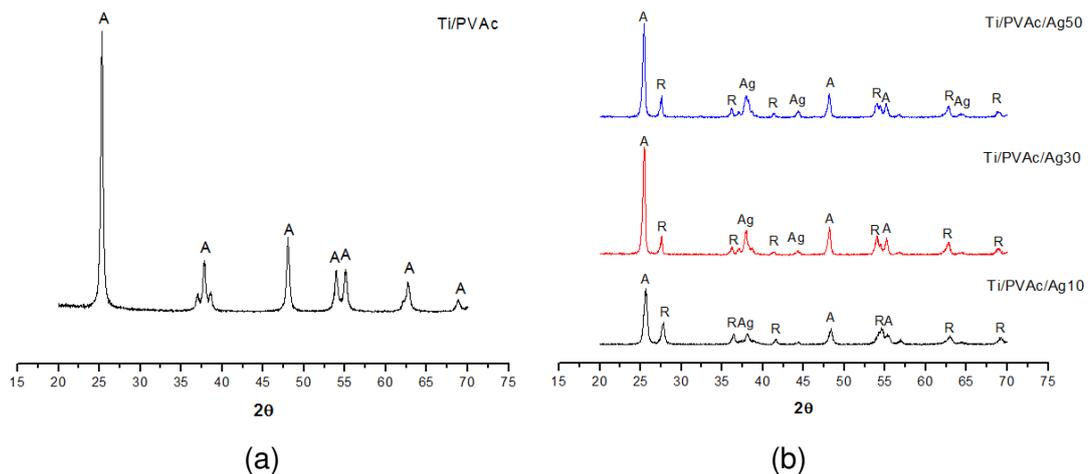
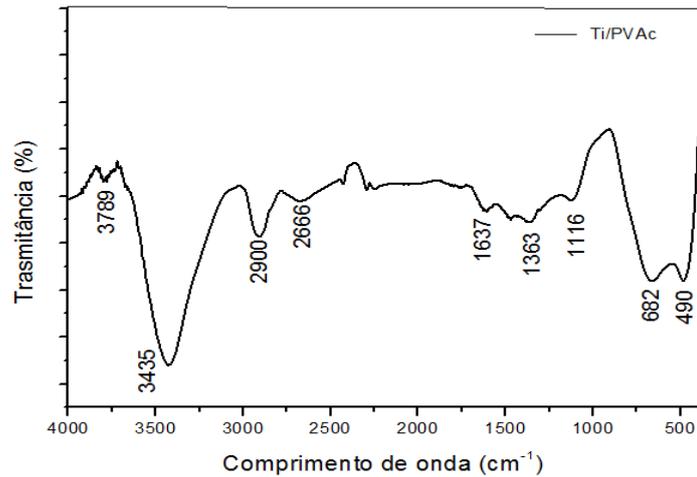


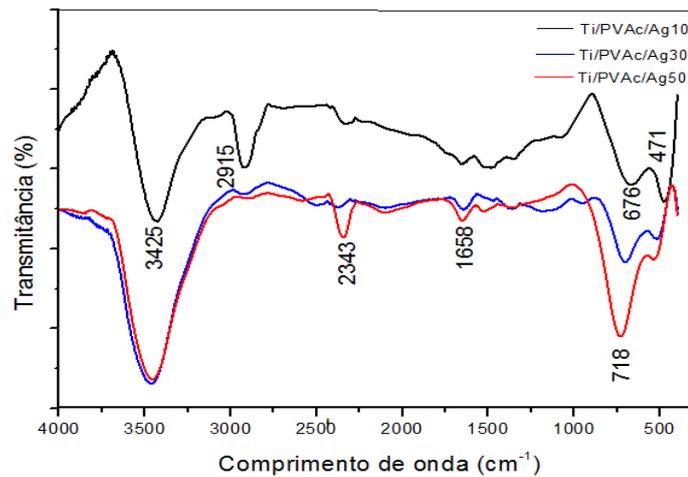
Figura 39 – Difratogramas de raios X das fibras: (a) Ti/PVAc e (b) Ti/PVAc/Ag.

Na Figura 40 é possível visualizar os espectros de FTIR das amostras Ti/PVAc e Ti/PVAc/Ag. Os picos característicos localizados entre de 490 e 682  $\text{cm}^{-1}$  no espectro das nanofibras estudadas podem ser atribuídos à vibração de estiramento das ligações Ti-O e ligações Ti-O-Ti. Além disso, os dois picos ainda permanecem nas nanofibras incorporadas com prata (Figura 40 (a)), mas ligeiramente deslocados, indicando forte interação entre as nanopartículas de prata e o dióxido de titânio (Tong *et al.*, 2015; Saud *et al.*, 2016). O pico em 2343  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 39 (a)) corresponde a ligação C-N, que pode provavelmente ser um resíduo da reação entre o nitrato e polímero (Shalaby *et al.*, 2018). Em geral, podem ser

observada nos espectros de todas as amostras acentuada banda de absorção em torno de 3425 e 1637  $\text{cm}^{-1}$  que podem estar associadas a estiramentos e vibrações de dobramento de grupos hidroxila, respectivamente. Estas bandas são provenientes da água fisicamente adsorvida na superfície do  $\text{TiO}_2$  (Lee *et al.*, 2016). A absorção localizada na região de 2900  $\text{cm}^{-1}$  são características de vibrações simétricas e assimétricas de grupos metilas (-CH<sub>3</sub>) (Shalaby *et al.*, 2018).



(a)



(b)

Figura 40 - Espectro de FT-IR das nanofibras: (a) Ti/PVAc e (b) incorporadas com prata-Ti/PVAc/10, Ti/PVAc/Ag30, Ti/PVAc/Ag50.

#### 4.4 Atividade antibacteriana

Na Figura 41 estão ilustradas dispersões contendo as nanofibras de Ti/PVAc ou Ti/PVAc/Ag e bactérias (*E. coli*). Foi utilizada a seguinte nomenclatura para este ensaio: dispersões A1, A2, A3 e A4, que se referem as dispersões contendo a solução com bactérias e as nanofibras Ti/PVAc/Ag10, Ti/PVAc/Ag30, Ti/PVAc/Ag50 e Ti/PVAc, respectivamente. A dispersão A5 foi o controle positivo, uma solução apenas com as bactérias; e a dispersão A6 foi o controle negativo, uma solução apenas com água destilada e nanofibras Ti/PVAc sem a adição de bactérias.

Pode-se observar que ao variar a concentração de  $\text{AgNO}_3$  (10; 30 e 50 mg) ocorreu alteração da coloração da solução. A utilização da prata se deve ao fato da mesma ser um material capaz de exibir uma forte toxicidade contra um amplo espectro de microorganismos, com o mínimo de perturbação de células humanas normais (Braga et al., 2017).

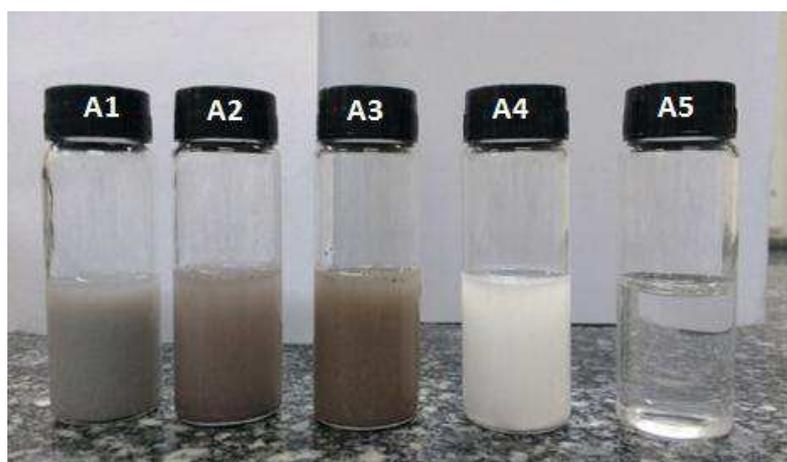


Figura 41 - Soluções analisadas com o inóculo.

As propriedades antibacterianas das fibras foram realizadas com uma bactéria gram-negativa (*E. coli*) e gram-positiva (*S. aureus*). Bactérias gram-positivas têm uma membrana citoplasmática e parede grossa composta de multicamadas de peptidoglicano. Bactérias gram-negativas têm uma estrutura de parede celular mais complexa com uma camada de lipopolissacarídeo (LPS) entre a membrana externa e a membrana citoplasmática (Amna et al., 2012). Na Figura 42 está apresentado o crescimento das colônias de bactérias (*E. coli*) obtidas nos diferentes tempos de

exposição sem irradiação da luz UV-A. O controle positivo foi realizado utilizando a solução de água com a *E. coli* e no controle negativo foi utilizado a solução de água com a nanofibra Ti/PVAc (sem bactérias). De acordo com os resultados apresentados na Figura 42, pode-se observar que as nanofibras de óxido de titânio e prata apresentaram excelente atividade antibacteriana, inibindo o crescimento das bactérias nos tempos estudados.

Foi observado também que o aumento do teor de prata nas nanofibras não apresentou influência na atividade antibacteriana, a menor quantidade de prata (1,9% Ag) utilizada já se mostrou eficiente para inibir o crescimento das colônias de bactérias. Segundo Zapata *et al.* (2016) a ação biocida das nanofibras de prata estão associadas à liberação de íons de  $Ag^+$ . Os íons de prata são absorvidos na parede celular bacteriana carregada negativamente, causando a desativação de enzimas celulares, rompimento da permeabilidade da membrana, ocasionando uma eventual *lise* celular e sua morte (Sambhy *et al.*, 2006).

Pode-se observar ainda que, com as nanofibras de Ti/PVAc ocorreu pouco crescimento das colônias ao comparar com o controle positivo (A5). Com o aumento do tempo de ensaio, de 1 para 6 horas, foi observado que praticamente não ocorreu variação de crescimento de colônias para as soluções com as nanofibras de Ti/PVAc. Para o controle positivo, com o aumento do tempo de ensaio, ocorreu mais formação de colônias.

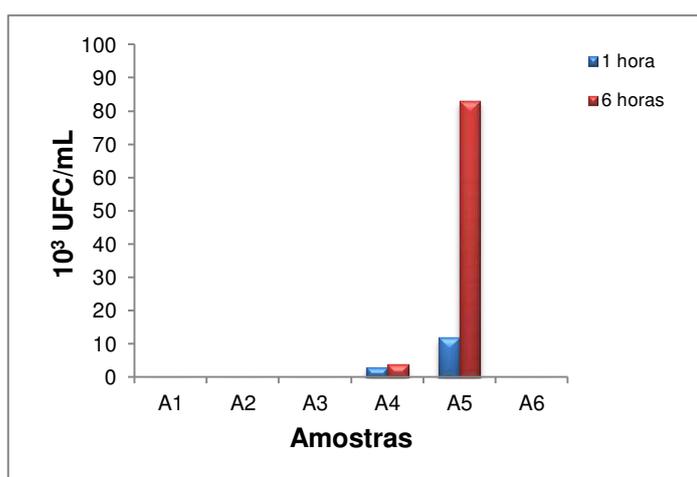


Figura 42 - Avaliação da atividade antibacteriana das nanofibras contra *E. coli* sem irradiação da luz UV-A. Sendo: A1- Ti/PVAc/Ag10, A2- Ti/PVAc/Ag30, A3- Ti/PVAc/Ag50, A4- Ti/PVAc, A5- Controle positivo e A6- Controle negativo.

Nas Figuras 43 e 44 estão apresentadas as fotografias das Placas de Petri das colônias de sobrevivência nos tempos de 1 hora e 6 horas, respectivamente. Como mencionado anteriormente, nenhuma colônia foi encontrada para as composições contendo prata, como pode ser verificado nas Figuras 43 (a), (b) e (c) e 44 (a), (b) e (c).

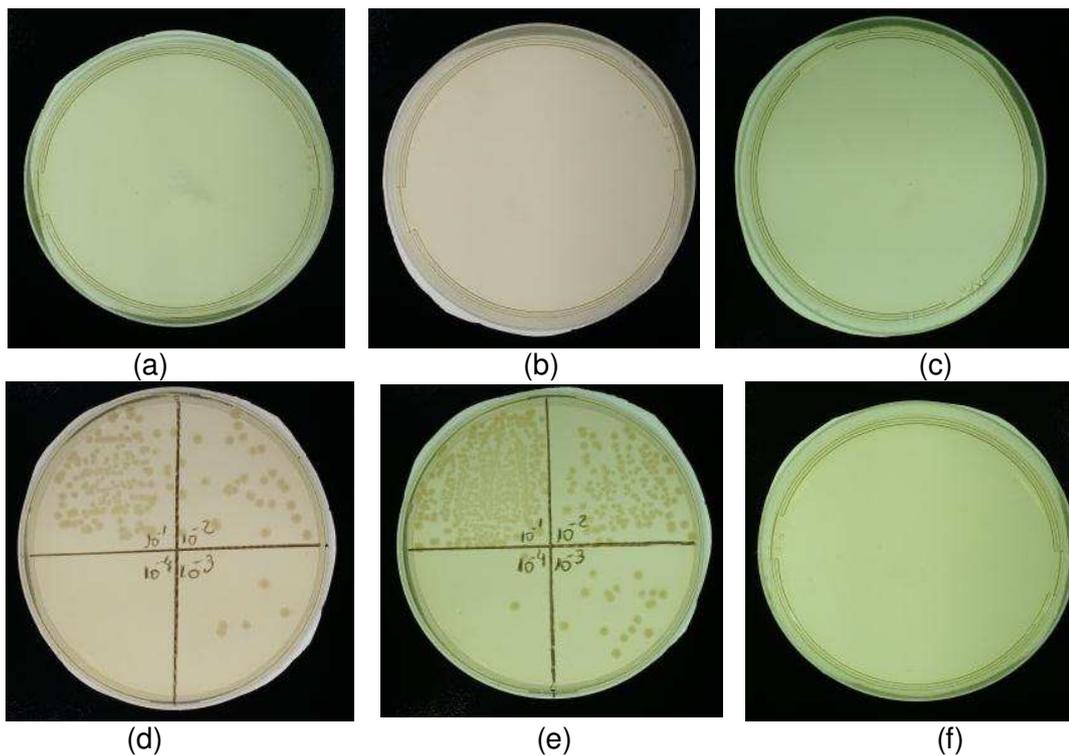


Figura 43 - Fotografias de Placa de Petri das colônias de sobrevivência no ágar no tempo de 1 hora, sem irradiação da luz UV, contendo: (a) Ti/PVAc/Ag10, (b) Ti/PVAc/Ag30, (c) Ti/PVAc/Ag50, (d) Ti/PVAc, (e) *E. coli* e (f) Ti/PVAc.

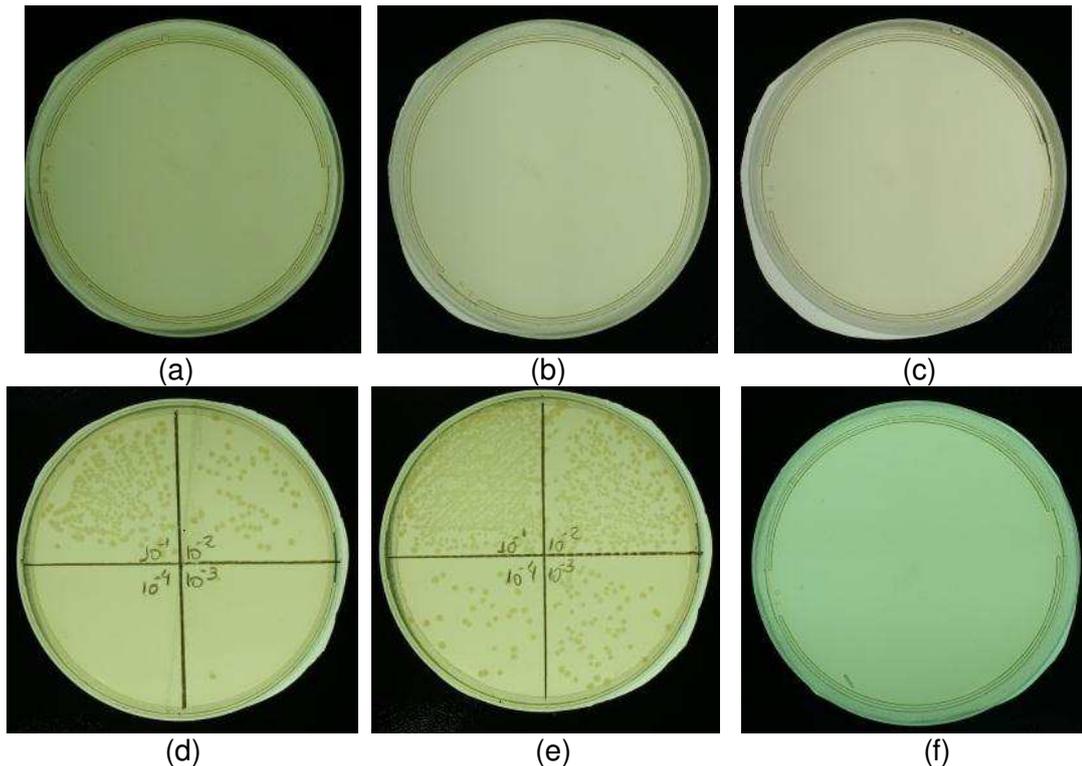


Figura 44 - Fotografias de Placa de Petri das colônias de sobrevivência no ágar no tempo de 6 horas, sem irradiação da luz UV, contendo: (a) Ti/PVAc/Ag10, (b) Ti/PVAc/Ag30, (c) Ti/PVAc/Ag50, (d) Ti/PVAc, (e) *E. coli* e (f) Ti/PVAc.

Na Figura 45 está apresentado o crescimento das colônias de bactérias (*E. coli*) obtidas nos diferentes tempos de exposição com irradiação da luz UV-A. De acordo com a Figura 45, foi observado que a luz UV-A apresentou influência no controle de crescimento das colônias para as nanofibras de Ti/PVAc, uma vez que, as amostras que foram submetidas a exposição da luz UV-A exibiram excelente atividades antibacteriana, inibindo de forma eficaz o crescimento das colônias. Para as nanofibras de óxido de titânio com prata, foi observado que a utilização da luz UV-A não apresentou efeito para inibição do crescimento, mesmo sem a exposição a luz-UV, a prata mostrou inativação da *E. coli*.

Segundo Ribeiro (2005), o efeito bactericida ocorre devido à produção de radicais hidroxila. Quando as partículas de dióxido de titânio são iluminadas por ultravioleta, os elétrons se movem da banda de valência para a banda de condução. Em sua superfície, são criados pares elétron/lacuna. As lacunas carregadas positivamente levam à oxidação da água, produzindo radicais hidroxila, altamente oxidantes.

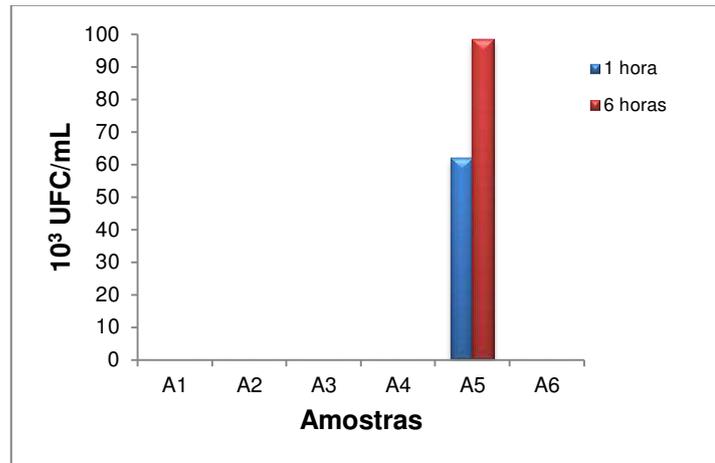


Figura 45 - Avaliação da atividade antibacteriana das nanofibras contra *E. coli* sob irradiação da luz UV-A. Sendo: A1-Ti/PVAc/Ag10, A2-Ti/PVAc/Ag30, A3-Ti/Ag/PVAc50, A4-Ti/PVAc, A5- Controle positivo e A6-Controle negativo.

Nas Figuras 46 e 47 estão apresentadas as fotografias das Placas de Petri das colônias de sobrevivência submetidas a luz-UV nos tempos de 1 hora e 6 horas, respectivamente.

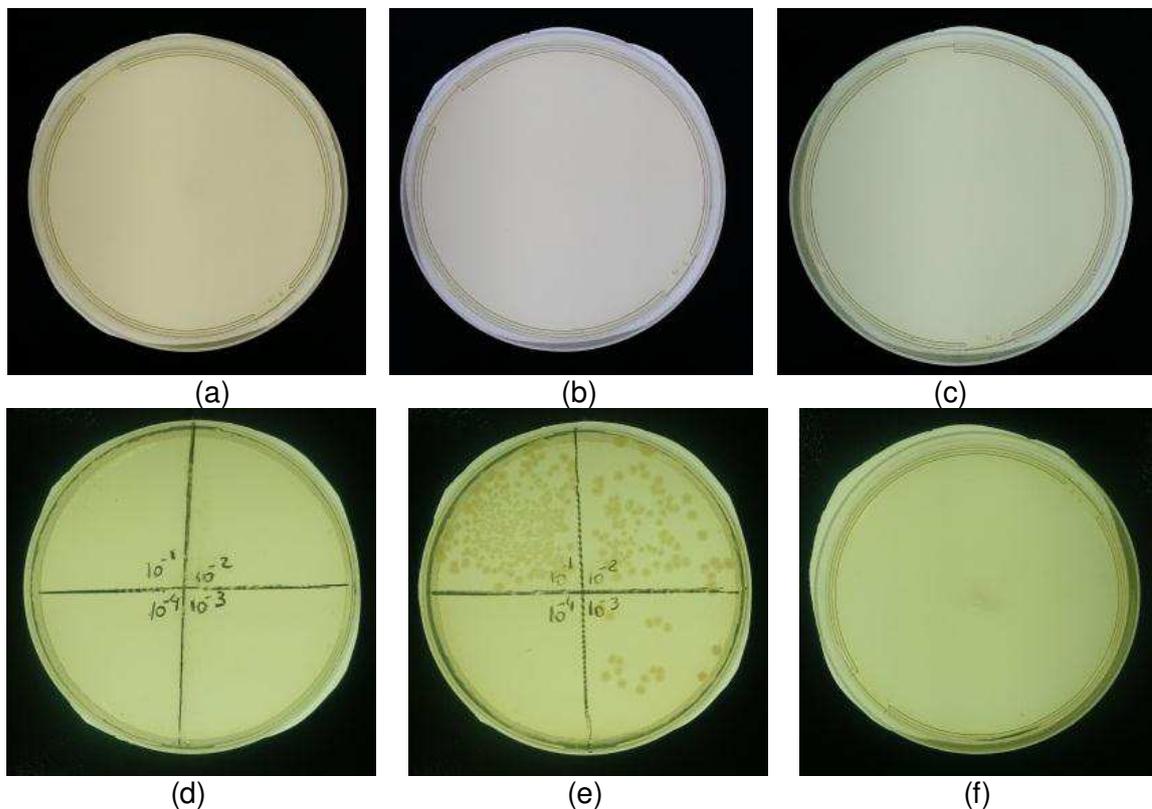


Figura 46 - Fotografias de Placa de Petri das colônias de sobrevivência no ágar no tempo de 1 hora, após irradiação da dispersão com luz UV-A, contendo: (a) Ti/PVAc/Ag10, (b) Ti/PVAc/Ag30, (c) Ti/PVAc/Ag50, (d) Ti/PVAc, (e) *E. coli* e (f) Ti/PVAc.

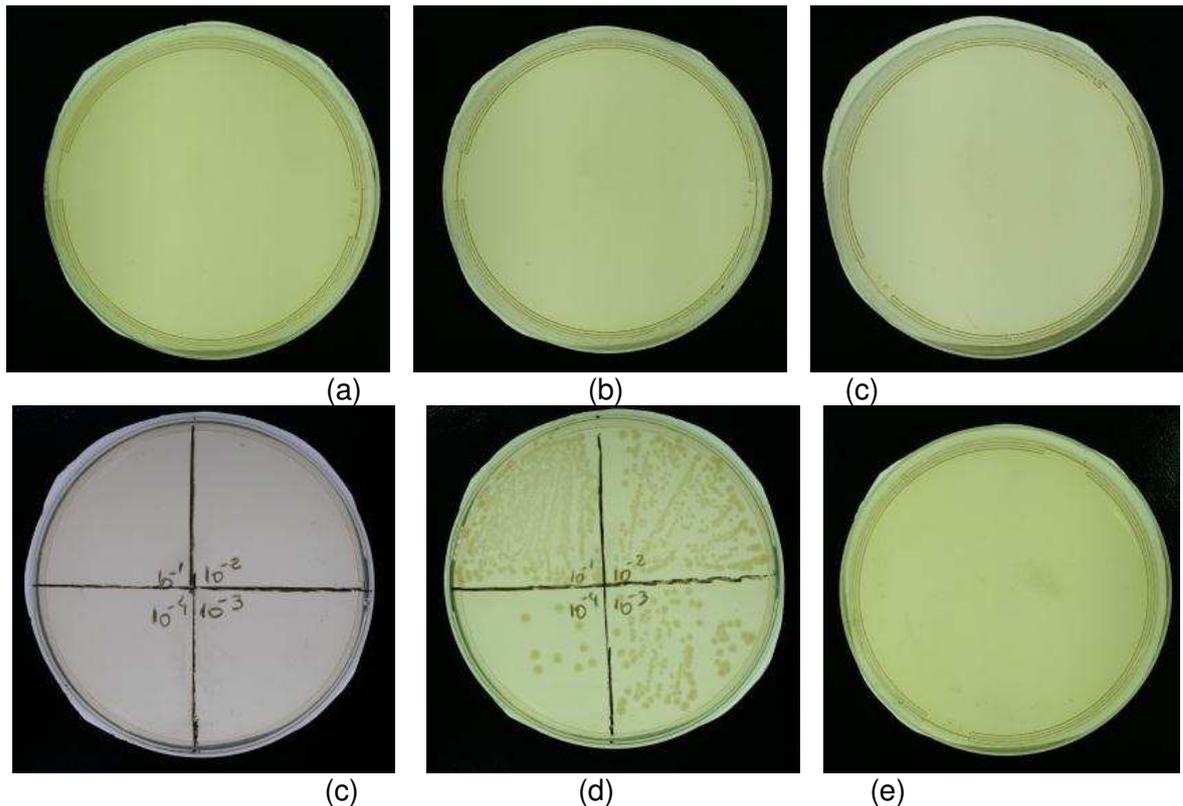


Figura 47 - Fotografias de Placa de Petri das colônias de sobrevivência no ágar no tempo de 6 horas após irradiação da dispersão com luz UV-A, contendo: (a) Ti/PVAc/Ag10, (b) Ti/PVAc/Ag30, (c) Ti/PVAc/Ag50, (d) Ti/PVAc, (e) *E. coli* e (f) Ti/PVAc.

Foi observado que em ambos os tempos, a utilização da luz-UV se mostrou efetiva para as nanofibras de Ti/PVAc, não sendo observado nenhuma colônia nas placas de petri. Também foi observado que a luz-UV sozinha não exibiu influência para a atividade antibacteriana, uma vez que o controle positivo cresceu nos dois tempos de estudo. Assim, as nanofibras estudadas apresentaram excelentes atividades antibacterianas, exibindo inativação para *E. coli*, sendo desta forma indicadas para estudo com tratamento de água.

Na Figura 48 está apresentado o crescimento das colônias de bactérias (*S. aureus*) obtidas nos diferentes tempos de exposição sem irradiação da luz UV-A. Foi observado através da Figura 48 que as nanofibras de dióxido de titânio incorporadas com prata apresentaram atividade antibacteriana, inibindo o crescimento das bactérias nos tempos de 1 e 6 horas. As nanofibras de Ti/PVAc apresentaram crescimento de colônias semelhante ao controle positivo (A5), para o tempo de 1 hora. No entanto, com o aumento do tempo de contato, de 1 para 6 horas, das nanofibras de Ti/PVAc com as bactérias, ocorreu uma menor quantidade de

formação de colônias quando comparado com o controle positivo. Indicando também certo caráter antibacteriano, com a diminuição da proliferação das bactérias.

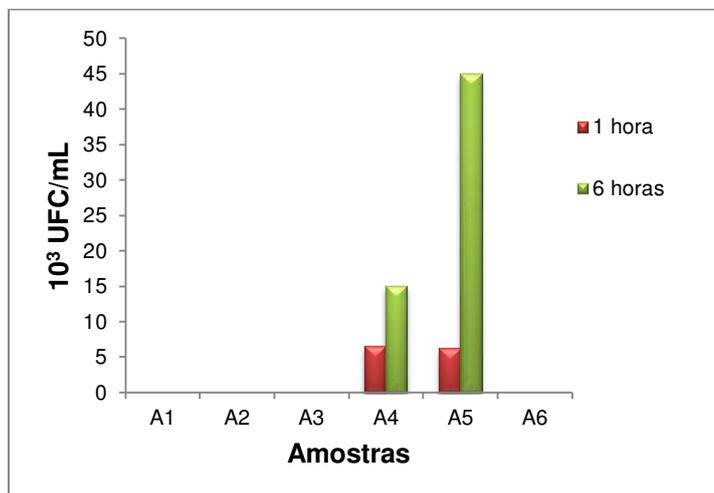


Figura 48 - Avaliação da atividade antibacteriana das nanofibras contra *S. aureus* sem irradiação da dispersão com a luz UV-A. Sendo: A1-Ti/PVAc/Ag10, A2-Ti/PVAc/Ag30, A3-Ti/PVAc/Ag50, A4-Ti/PVAc, A5- Controle positivo e A6-Controle negativo.

Para o controle positivo, com o aumento do tempo de ensaio, ocorreu mais formação de colônias. Foi observado também, que o aumento do teor de prata, de 0,01g para 0,05g AgNO<sub>3</sub>, nas nanofibras não apresentou influência na atividade antibacteriana, portanto, as menores quantidades de prata utilizadas já se mostraram eficientes para inibir o crescimento das colônias de bactérias.

Kim *et al.* (2007) sugerem que a atividade antimicrobiana de nanopartículas de prata pode ser resultado da formação de radicais livres e da subsequente lesão da membrana, induzida por radicais livres. Mesmo a *S. aureus* possuindo parede constituída por várias camadas de peptidoglicano, os íons Ag<sup>+</sup> danificaram a parede celular e organelas celulares causando a morte celular, ou seja, inativando o crescimento das colônias.

Nas Figuras 49 e 50 estão apresentadas as fotografias das Placas de Petri das colônias de sobrevivência de *S. aureus* nos tempos de 1 hora e 6 horas, respectivamente. Como mencionado anteriormente, nenhuma colônia foi encontrada para as composições contendo prata, como pode ser verificado nas Figuras 49 (a),

(b) e (c) e 50 (a), (b) e (c). Nas Figuras 49 (d) e 50 (d), foi observado a existência de colônias de *S. aureus* nas placas de Petri.

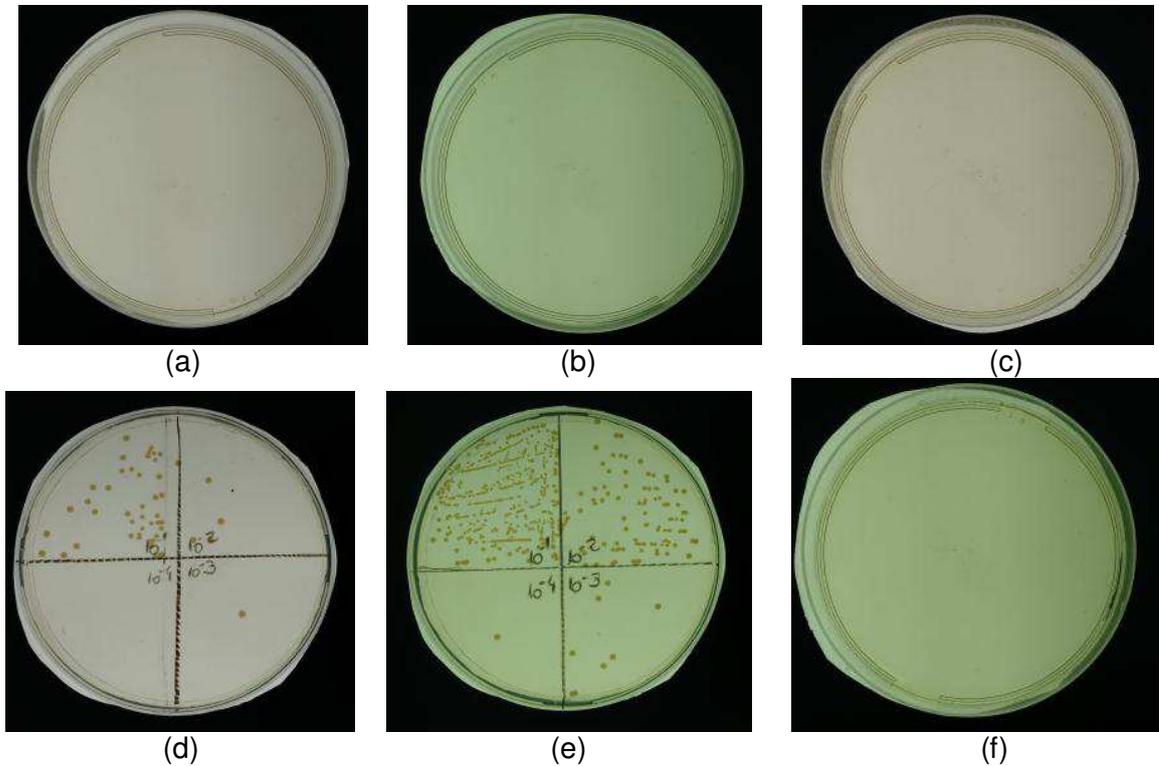


Figura 49 - Fotografias de Placa de Petri das colônias de sobrevivência no ágar no tempo de 1 hora, sem irradiação a luz UV, contendo: (a) Ti/PVAc/Ag10, (b) Ti/PVAc/Ag30, (c) Ti/PVAc/Ag50, (d) Ti/PVAc, (e) *S. aureus* e (f) Ti/PVAc.

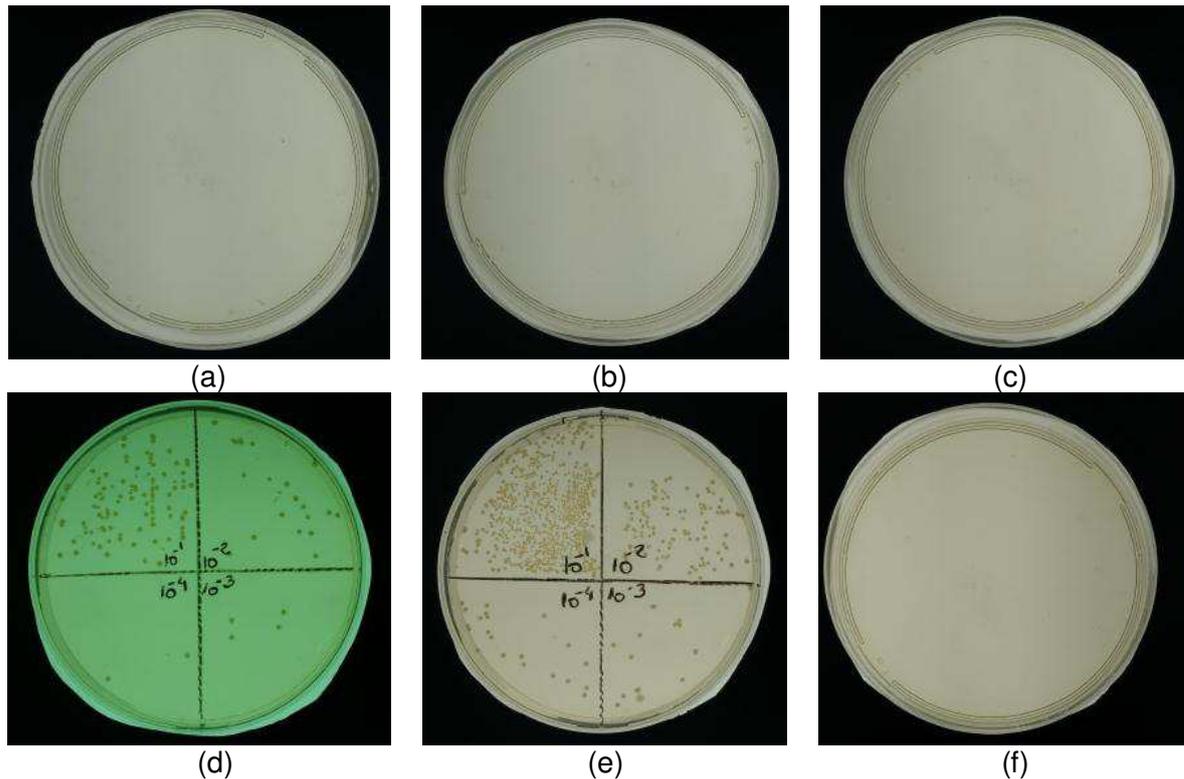


Figura 50 - Fotografias de Placa de Petri das colônias de sobrevivência no ágar no tempo de 6 horas, sem irradiação a luz UV, contendo: ((a) Ti/PVAc/Ag10, (b) Ti/PVAc/Ag30, (c) Ti/PVAc/Ag50, (d) Ti/PVAc, (e) *S. aureus* e (f) Ti/PVAc.

Na Figura 51 está apresentado o crescimento das colônias de bactérias (*S. aureus*) obtidas nos diferentes tempos de exposição com irradiação da luz UV-A. Foi observado que a luz UV-A apresentou influência no controle de crescimento das colônias para as nanofibras de Ti/PVAc, uma vez que, as amostras que foram submetidas a exposição da luz UV-A exibiram excelente atividades antibacteriana, inibindo de forma eficaz o crescimento das colônias de *S. aureus*. Em relação as nanofibras de dióxido de titânio incorporadas com prata, foi observado que a utilização da luz UV-A não apresentou influência para inibição do crescimento das colônias, uma vez que, mesmo sem a exposição a luz-UV a prata já mostrou inativação da *S. aureus*.

Segundo Mamonova *et al.* (2015) as nanopartículas de prata têm capacidade de produzir alto estresse oxidativo devido aos radicais livres que degradam a parede celular, proteína, lipídios, aminoácidos, carboidratos e DNA. Além disso, o  $\text{Ag}^+$  liberados na superfície e no interior das bactérias danificam a parede celular e organelas celulares causando a morte celular. A atividade antibacteriana segue os diversos processos, como o esgotamento do peptidoglicano,

membrana citoplasmática, perda de força motriz da proteína e desintegração da replicação do DNA.

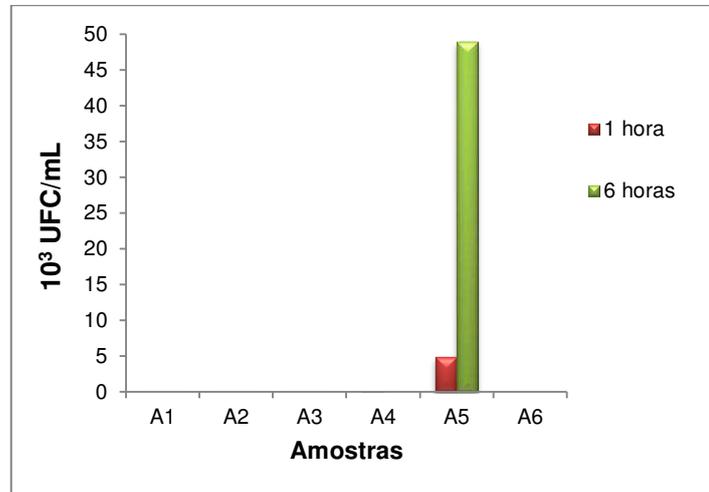


Figura 51 - Avaliação da atividade antibacteriana das nanofibras contra *S. aureus* após irradiação da dispersão com luz UV-A. Sendo: A1-Ti/PVAc/Ag10, A2-Ti/PVAc/Ag30, A3-Ti/PVAc/Ag50, A4-Ti/PVAc, A5- Controle positivo e A6-Controle negativo.

Nas Figuras 52 e 53 estão apresentadas as fotografias das Placas de Petri das colônias de sobrevivência nos tempos de 1 hora e 6 horas submetidas a luz-UV, respectivamente. Pode-se observar que em ambos os tempos estudados, a utilização da luz-UV se mostrou eficiente para as nanofibras de Ti/PVAc, não sendo observado nenhuma colônia nas Placas de Petri. Também foi observado que a luz-UV sozinha não exibiu influência para a atividade antibacteriana, uma vez que o controle positivo cresceu nos dois tempos de estudo.

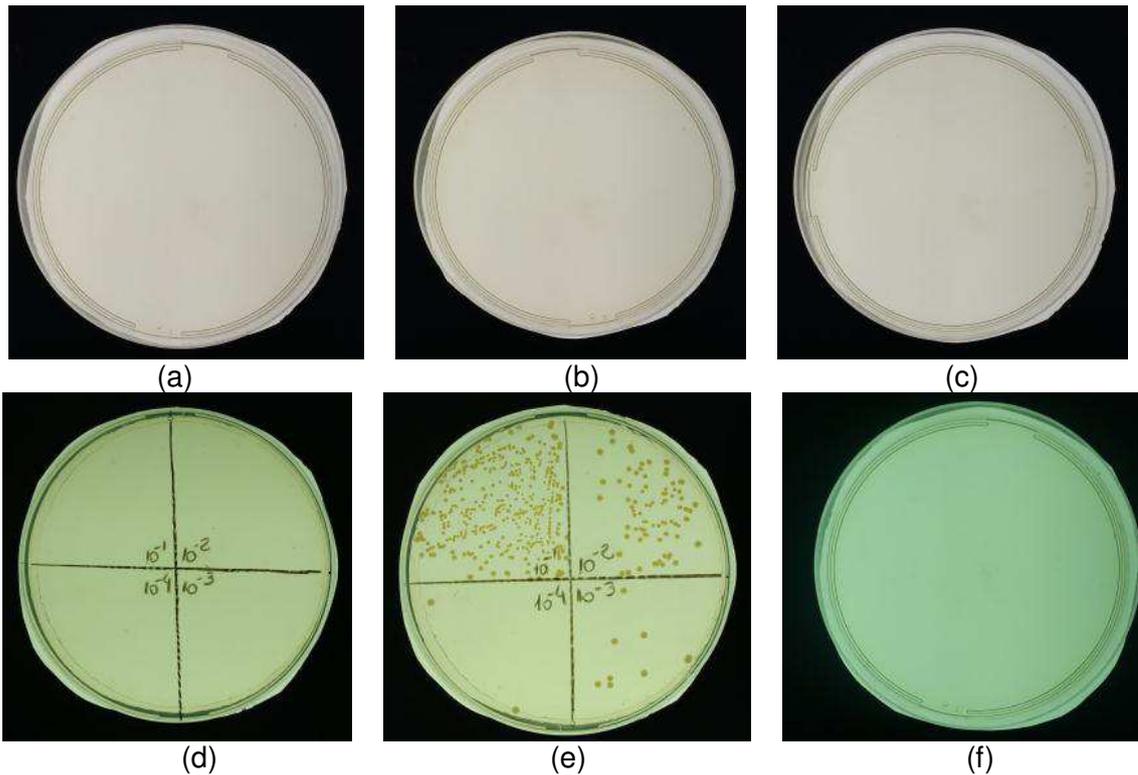


Figura 52 - Fotografias de Placa de Petri das colônias de sobrevivência no ágar no tempo de 1 hora após irradiação da dispersão com luz UV-A, contendo: (a) Ti/PVAc/Ag10, (b) Ti/PVAc/Ag30, (c) Ti/PVAc/Ag50, (d) Ti/PVAc, (e) *S. aureus* e (f) Ti/PVAc.

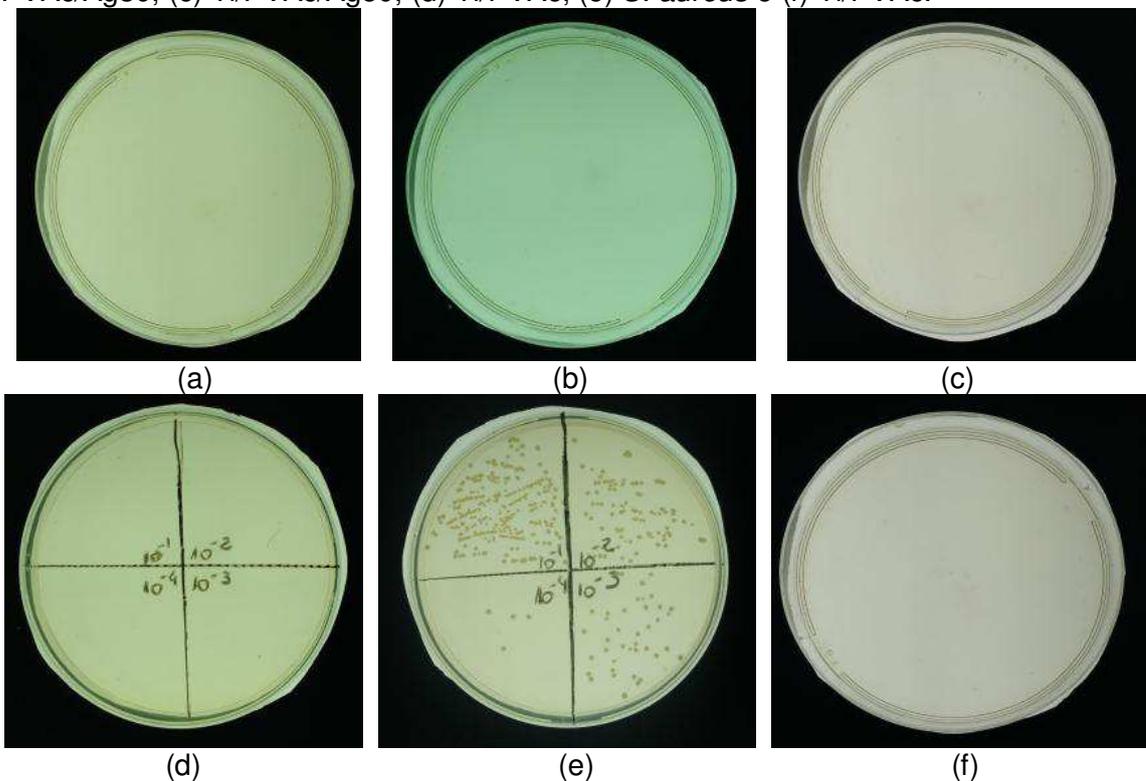
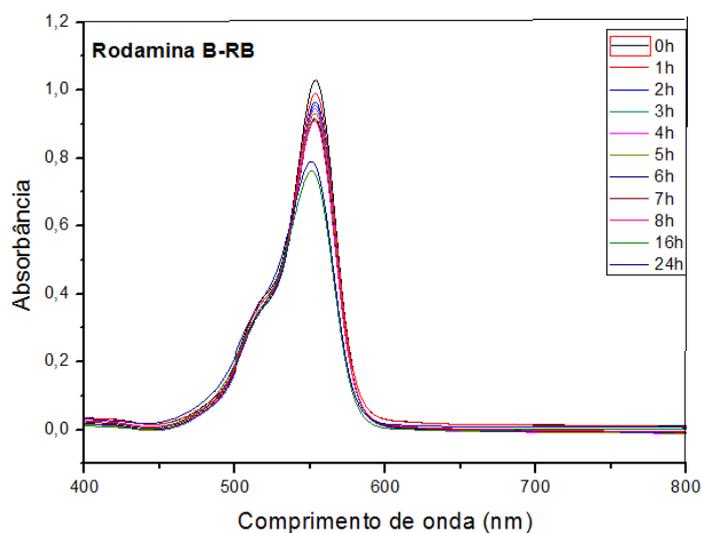


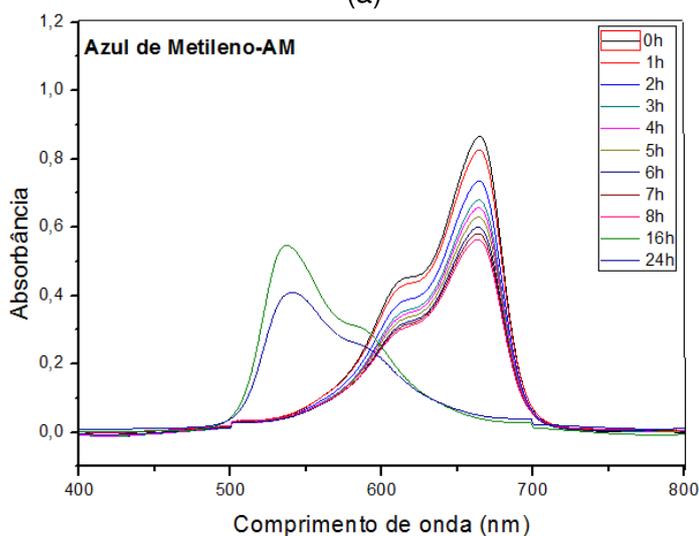
Figura 53 - Fotografias de Placa de Petri das colônias de sobrevivência no ágar no tempo de 6 horas após irradiação da dispersão com luz UV-A, contendo: (a) Ti/PVAc/Ag10, (b) Ti/PVAc/Ag30, (c) Ti/PVAc/Ag50, (d) Ti/PVAc, (e) *S. aureus* e (f) Ti/PVAc.

#### 4.5 Atividade fotodegradativa

A Figura 54 apresenta os espectros visíveis de absorção molecular dos corantes rodamina B (RB) e azul de metileno (AM), na concentração de 5 mg/L, em diferentes tempos de exposição a luz UV. Os espectros correspondentes a rodamina B apresentaram um pico em 553 nm (Figura 54 (a)), enquanto para o azul de metileno o pico foi em 664 nm (Figura 54 (b)). Para o AM, foi observado que nos tempos de 16 e 24 horas a banda de absorção foi deslocada, apresentando um pico em 537 nm.



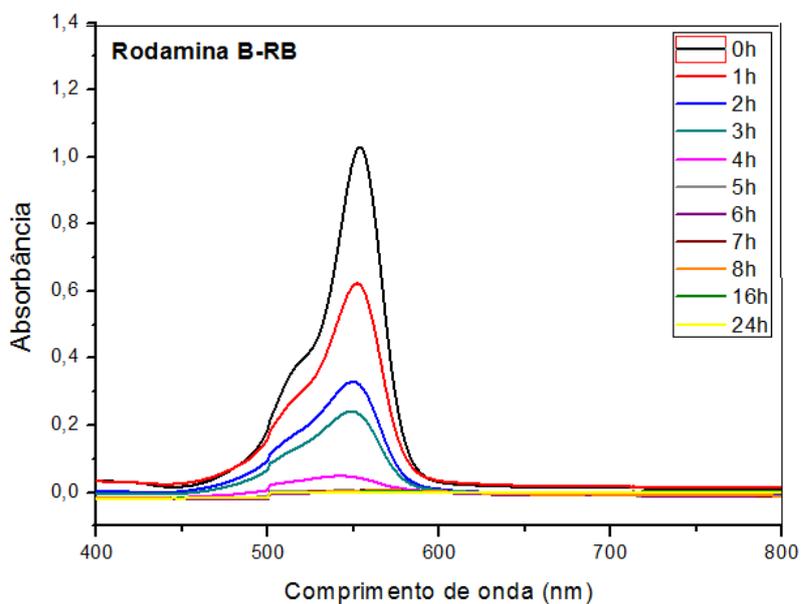
(a)



(b)

Figura 54 - Espectros de absorção molecular dos corantes: (a) Rodamina B e (b) azul de metileno.

Na Figura 55 estão apresentados os espectros de absorção molecular das soluções contendo as nanofibras TiPVAc e os corantes rodamina B (RB\_Ti/PVAc) e azul de metileno (AM\_Ti/PVAc) submetidos a diferentes tempos de exposição a luz UV. Os espectros correspondentes a rodamina B apresentaram um pico em 553 nm (Figura 55 (a)), enquanto para o azul de metileno o pico foi em 664 nm (Figura 55 (b)). De acordo com a Figura 55, os picos de absorção diminuíram gradualmente com um valor próximo a zero com o aumento do tempo de irradiação. Durante todo o processo não houve o surgimento de nenhuma nova banda de absorção na região do visível ou mesmo na ultravioleta, o que mostra que o processo de descoloração aconteceu sem a formação de subprodutos (Khataee et al., 2009).



(a)

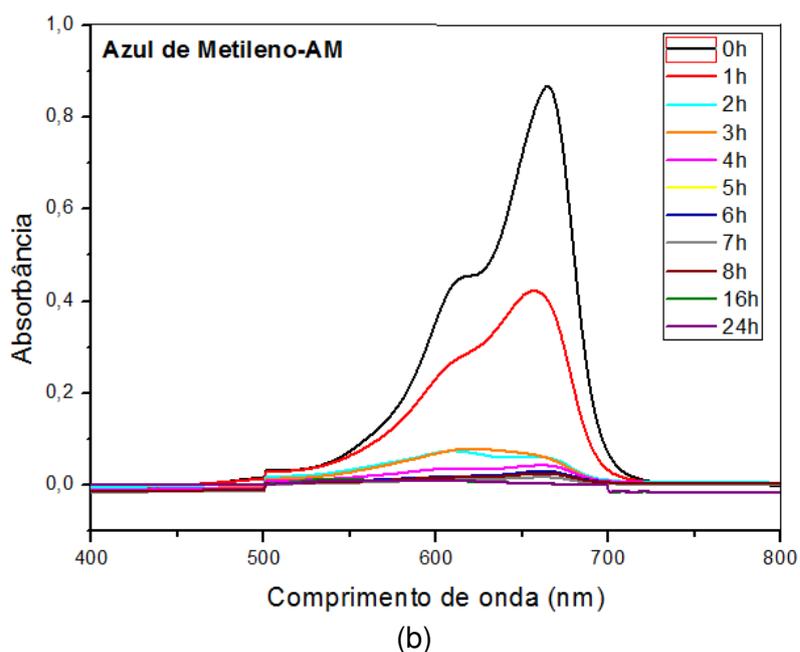


Figura 55 - Espectros de absorção molecular de soluções contendo nanofibras Ti/PVAc (10mg por 10ml de solução com 5 mg/L de corante) em função do tempo de irradiação UV corresponde a: (a) rodamina B e (b) azul de metileno.

O comportamento da fotodegradação em função do tempo de irradiação UV dos corantes estudados, na concentração de 5 mg/L, está apresentado na Figura 56. Foi observado que a taxa de decomposição dos corantes ocorre de forma semelhante ao longo do tempo de irradiação UV, com uma diminuição acentuada da presença dos corantes nas primeiras horas de irradiação. A irradiação UV das soluções com corantes mostrou ser efetiva na decomposição dos corantes analisados, entretando, menos eficiente e com uma menor taxa nas primeiras horas de irradiação que quando do uso de nanofibras Ti/PVAc, indicando que estas atuaram de forma efetiva como fotocatalisadores. A relação  $C/C_0$  representa a quantidade degradada, sendo  $C$  a concentração do corante no tempo estudado e  $C_0$  a concentração inicial do corante.

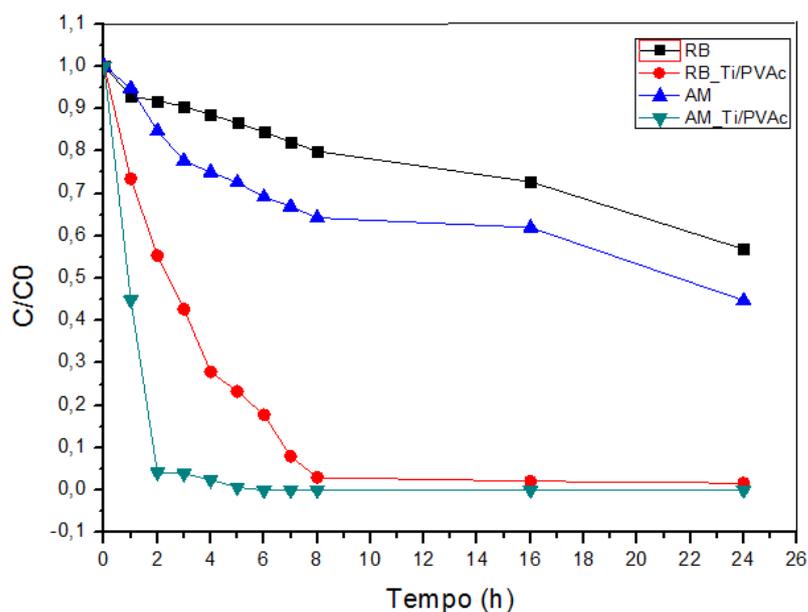
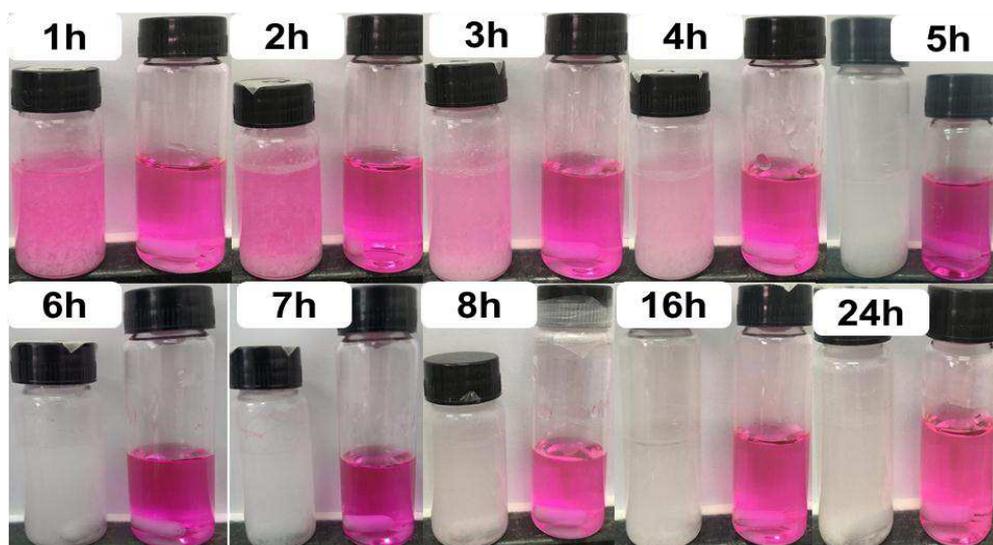


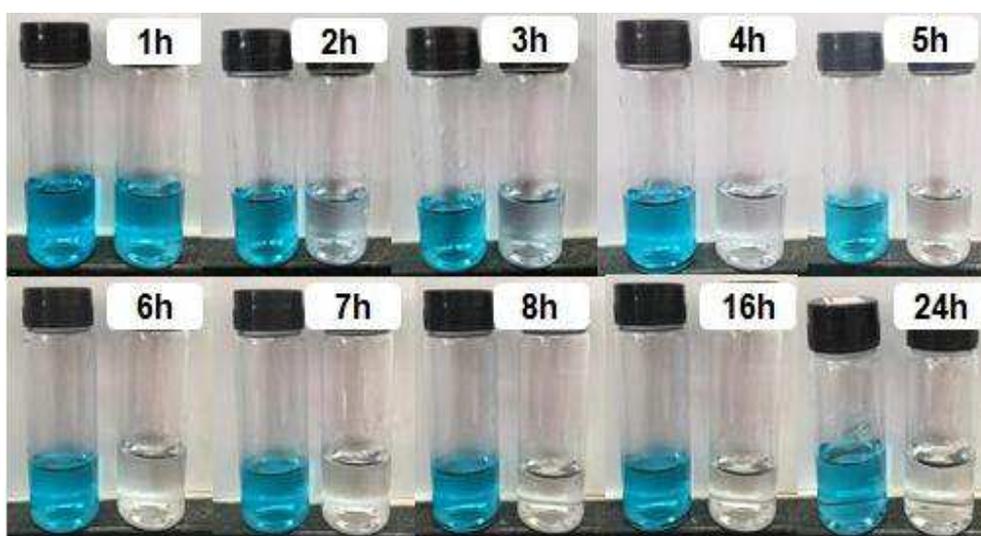
Figura 56 - Efeito do tempo de contato na fotodegradação dos corantes rodamina B e azul de metileno com as nanofibras Ti/PVAc.

Pode-se observar também que a taxa de decomposição para o azul de metileno ocorreu de forma mais rápida, no tempo de 2 horas houve decomposição de quase 95%, enquanto a rodamina B apresentou uma remoção de 45% no mesmo tempo analisado. Essa rápida decomposição do azul de metileno em tempos curtos, provavelmente está relacionada à elevada quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície das nanofibras, atraindo facilmente as moléculas do corante (Banerjee *et al.*, 2015). Foi observado ainda que no tempo 4 horas, a nanofibra degradou quase que 100% do corante azul de metileno, para a RB, foi necessário um tempo maior de exposição à luz UV, de aproximadamente 8 horas. Este fato se deve, provavelmente, a diferença nas estruturas moleculares dos dois corantes, tendo em vista que a quebra das ligações no corante rodamina B acontece de forma mais lenta por possuir uma estrutura molecular mais complexa.

Na Figura 57 estão apresentadas as imagens com as soluções contendo apenas corante e contendo corante e nanofibras Ti/PVAc/Ag antes e após o tempo de irradiação a luz UV.



(a)



(b)

Figura 57 - Fotografias das soluções nos tempos de exposição a luz UV, contendo: (a) RB + nanofibras Ti/PVAc e RB e (b) AM e AM + nanofibras Ti/PVAc.

Foi observado que nas amostras contendo apenas corante a coloração da solução se manteve constante ao longo do tempo de exposição à luz. Para as amostras com nanofibras, observou-se que com o aumento do tempo de exposição à luz as soluções foram se tornando brancas/transparentes. Para o corante RB foi verificado que no tempo de 5 horas a solução de corante e nanofibra começou a tornar-se branca (Figura 57 (a)). Para o corante AM, o processo de descoloração aconteceu de forma mais rápida, no tempo de 4 horas já foi possível verificar que a solução com nanofibra tornou-se transparente (Figura 57 (b)).

A eficiência de fotodegradação de corantes é afetada pelo pH do solução. Com base nos tempos em que se obteve a máxima remoção dos corantes, que foram 4 e 8 horas para o AM e RB, respectivamente, variou-se o pH das soluções. A Figura 58 ilustra os gráficos que representam o efeito do pH inicial na fotodegradação das soluções de rodamina B e azul de metileno, os quais foram analisados variando o pH de 1 a 13.

Foi observado que a RB apresentou comportamento semelhante tanto na presença como na ausência das nanofibras de Ti/PVAc, no entanto, a degradação apresentou-se mais eficiente na presença das nanofibras, com decomposição média de 95% de RB, sendo as maiores decomposições para pHs alcalinos. A fotodegradação da rodamina B pode ser devido a atração eletrostática entre as suas moléculas catiônicas e a carga superficial negativa das nanofibras (Hayeeye *et al.*, 2017).

A variação do pH da solução altera a carga superficial de partículas de  $\text{TiO}_2$  e desloca reações catalíticas potenciais. Como resultado, a adsorção do corante na superfície é alterada, causando mudança na taxa de reação (Rauf *et al.*, 2011). Sob condições ácidas ou alcalinas a superfície do óxido de titânio pode ser protonada ou desprotonada. Assim, a superfície do óxido de titânio permanecerá carregada positivamente em meio ácido e negativamente em meio alcalino (Lachheb *et al.*, 2002).

Para o AM foi observado que o aumento do pH promoveu aumento da decomposição do corante, mesmo na ausência das nanofibras Ti/PVAc. Com a presença das nanofibras Ti/PVAc, a partir do pH 5, a quantidade de corante fotodegradado aumentou, obtendo-se uma degradação de 100% com o pH 9. De acordo com a Figura 58, a quantidade decomposta é dependente do pH inicial da solução e a quantidade máxima adsorvida ocorre em pH básico para todas as amostras com azul de metileno.

Em condições alcalinas, as moléculas de azul de metileno tornam-se cátions e cargas negativas (ânions  $\text{OH}^-$ ) são distribuídas na superfície do adsorvente, promovendo uma forte atração eletrostática entre as moléculas de corante e a superfície das fibras, aumentando a capacidade de adsorção (Mouni *et al.*, 2018). Em pH ácido, devido às elevadas concentrações de íons  $\text{H}^+$ , cargas positivas

podem ser distribuídas na superfície do adsorvente e, dado que as moléculas de corante possuem carga positiva, uma repulsão eletrostática causa a diminuição da capacidade de adsorção (Guo *et al.*, 2018).

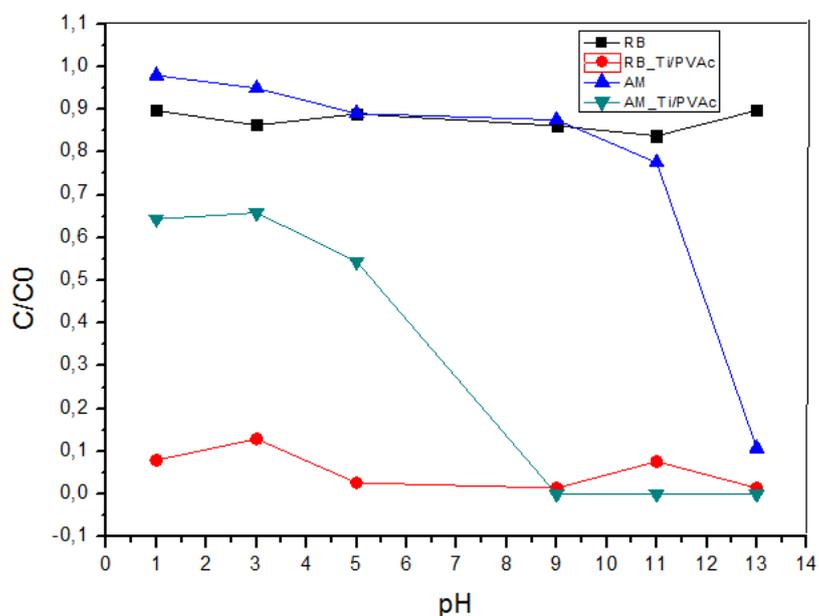


Figura 58 - Efeito do pH nas nanofibras Ti/PVAc para a rodamina B e azul de metileno no tempo de 8 e 4 horas, respectivamente.

Nas Figuras 59 e 60 estão apresentadas as imagens com as soluções contendo apenas corante e contendo corante e nanofibras Ti/PVAc/Ag antes e após o tempo de irradiação UV. Foi observado que em pH 5 a nanofibra Ti/PVAc degradou a rodamina B, sendo comprovado pela coloração da solução que se tornou branca. Para o AM foi observado que em pH 9 a solução com corante se tornou transparente, comprovando o efeito do pH na degradação desse corante.

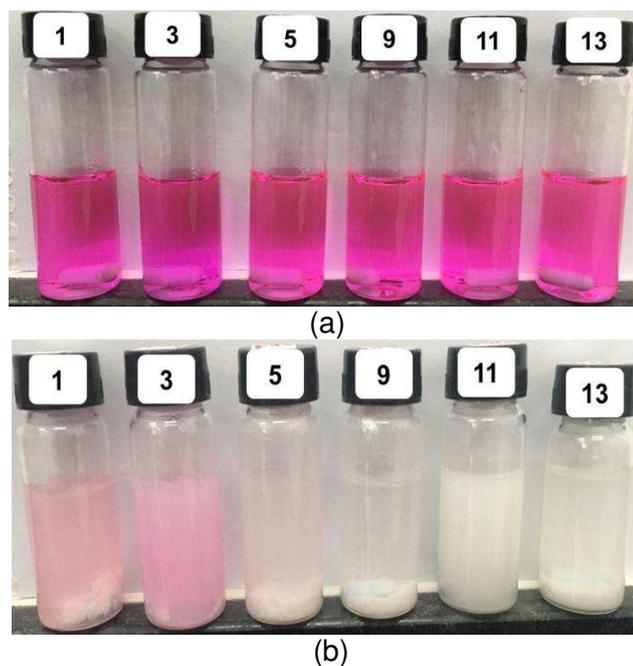


Figura 59 - Fotografias da variação do pH no tempo de 8 horas nas soluções (a) Rodamina B e (b) Rodamina B + nanofibras Ti/PVAc.

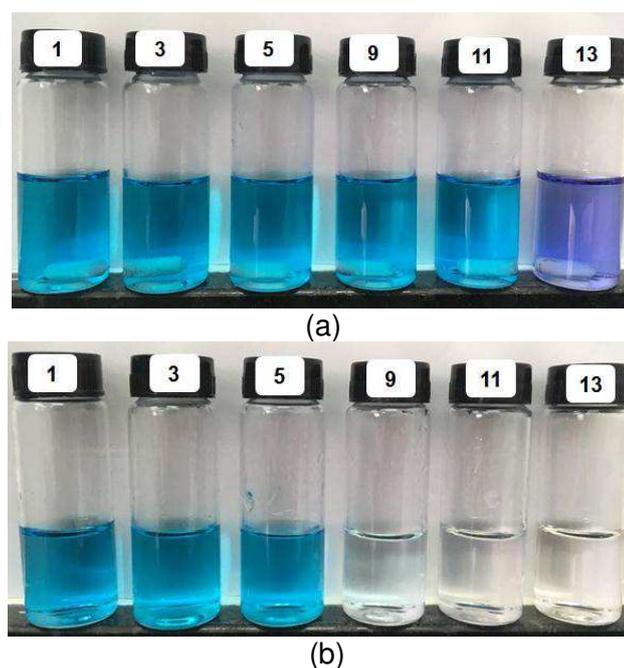


Figura 60 - Fotografias da variação do pH no tempo de 4 horas nas soluções (a) Azul de metileno e (b) Azul de metileno + nanofibras Ti/PVAc.

De acordo com os resultados da atividade antibacteriana obtidos, o menor teor de prata já foi eficiente, desta forma, as fibras com menor teor de nitrato de prata (10 mg) foram escolhidas para realização dos testes fotodegradativos. Na

Figura 61 está apresentado o comportamento de fotodegradação em função do tempo de irradiação UV dos corantes azul de metileno e rodamina B com as nanofibras Ti/PVAc/Ag. Foi observado que a taxa de decomposição dos corantes ocorreu de forma semelhante ao longo do tempo de irradiação UV e que as soluções contendo as nanofibras e corantes (RB\_Ti/PVAc/Ag e AM\_Ti/PVAc/Ag) apresentaram o mesmo comportamento, com total decomposição dos corantes RB e AM no tempo de 2 horas.

A incorporação de prata a estrutura cristalina ou superfície do dióxido de titânio diminui a recombinação de pares elétrons/buracos fazendo com que aumente a eficiência da atividade fotocatalítica (Nogueira e Jardim, 1998). A rápida decomposição dos corantes no tempo de 2 horas pode ser atribuída, muito provavelmente, a criação de níveis energéticos no intervalo das bandas do dióxido de titânio.

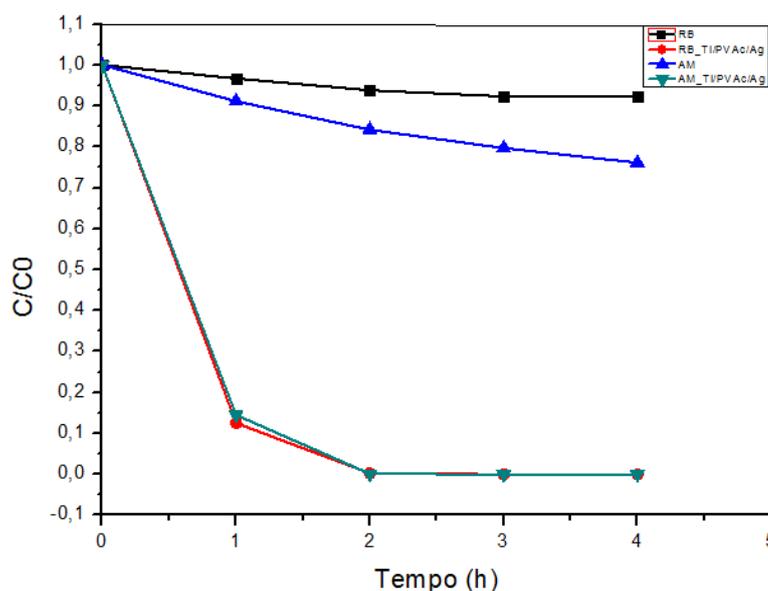


Figura 61 - Efeito do tempo de contato na fotodegradação dos corantes rodamina B e azul de metileno com as nanofibras Ti/PVAc/Ag.

Na Figura 62 estão apresentadas as imagens com as soluções contendo apenas corante e contendo corante e nanofibras Ti/PVAc/Ag antes e após o tempo de irradiação a luz UV.

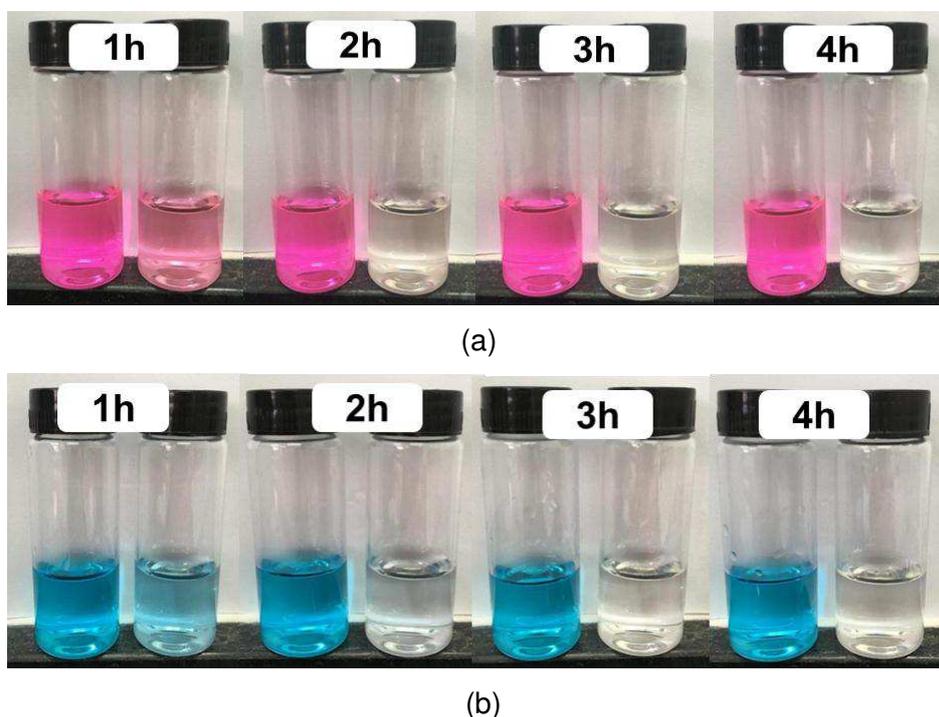


Figura 62 - Fotografias das soluções nos tempos de exposição a luz UV, contendo: (a) RB e RB + nanofibras Ti/PVAc/Ag e (b) AM e AM + nanofibras Ti/PVAc/Ag.

Foi observado através da Figura 62 que nas amostras contendo apenas corante a coloração da solução se manteve constante ao longo do tempo de exposição à luz UV. Para as amostras com nanofibras Ti/PVAc/Ag, observou-se que com o aumento do tempo de exposição à luz as soluções foram se tornando transparentes. Para ambos os corantes foi verificado que no tempo de 2 horas a solução de corante e nanofibra tornou-se transparente.

A Figura 63 ilustra os gráficos que representam o efeito do pH inicial na fotodegradação das soluções de rodamina B e azul de metileno, os quais foram analisados variando o pH de 1 a 13. Com base nos tempos em que se obteve a máxima remoção dos corantes, que foi o tempo de 2 horas, para ambos os corantes, variou-se o pH das soluções.

Foi observado que a RB apresentou comportamento semelhante tanto na presença como na ausência das nanofibras de Ti/PVAc/Ag, no entanto, a

degradação apresentou-se mais eficiente na presença das nanofibras, com decomposição média de 100% de RB em pH 5.

Para o AM foi observado que o aumento do pH promoveu aumento da decomposição do corante, mesmo na ausência das nanofibras Ti/PVAc/Ag. Com a presença das nanofibras Ti/PVAc/Ag, a partir do pH 3, a quantidade de corante fotodegradado aumentou, obtendo-se uma degradação de 100%.

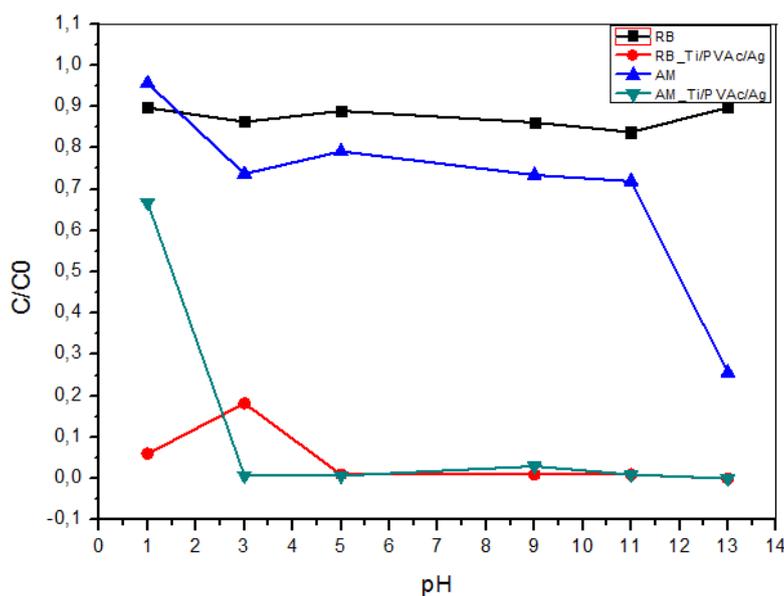
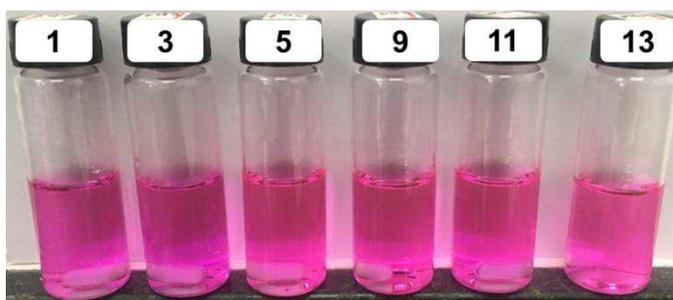
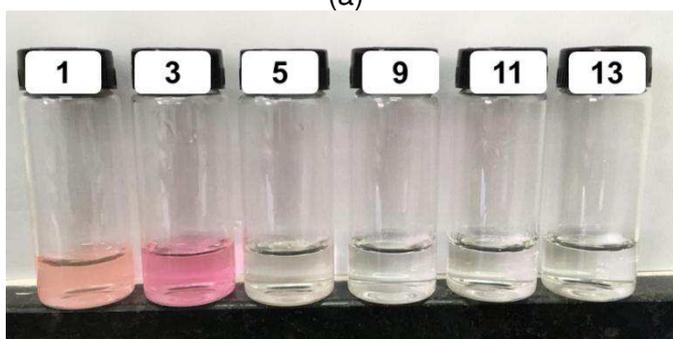


Figura 63 - Efeito do pH nas nanofibras Ti/PVAc/Ag para a rodamina B e azul de metileno.

Nas Figuras 63 e 64 estão apresentadas as imagens com as soluções contendo apenas corante e contendo corante e nanofibras Ti/PVAc/Ag antes e após o tempo de irradiação a luz UV. Foi observado que em pH 5 a nanofibra Ti/PVAc/Ag degradou a rodamina B, sendo comprovado pela coloração da solução que se tornou branca. Para o AM, foi observado que em pH 3 a solução com corante se tornou transparente, comprovando o efeito do pH na degradação desse corante.

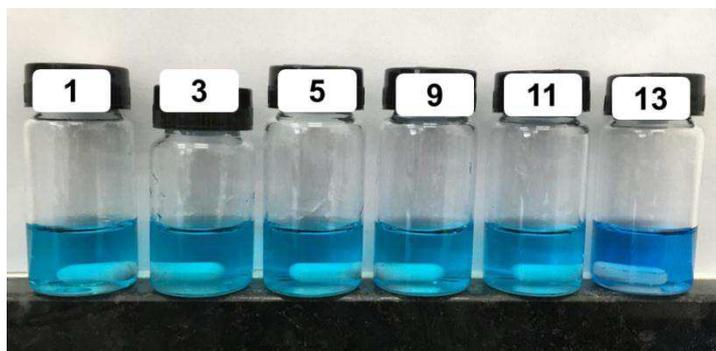


(a)

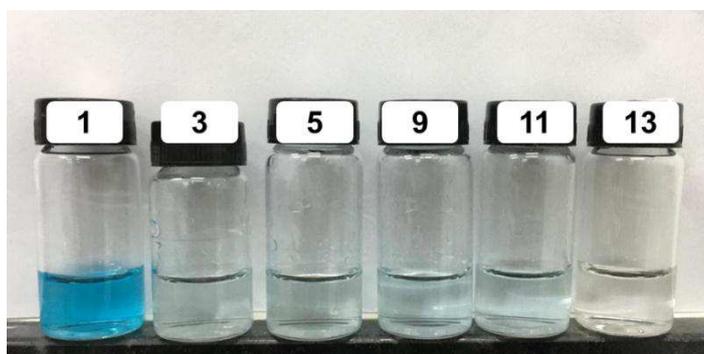


(b)

Figura 64 - Fotografias da variação do pH no tempo de 2 horas nas soluções (a) Rodamina B e (b) Rodamina B + nanofibras Ti/PVAc/Ag.



(a)



(b)

Figura 65 - Fotografias da variação do pH no tempo de 2 horas nas soluções (a) Azul de metileno e (b) Azul de metileno + nanofibras Ti/PVAc/Ag.

As cinéticas de fotodegradação foram descritas pelo modelo de pseudo-primeira ordem. Os ajustes dos dados do processo de fotodegradação da Rodamina B e do azul de metileno, ao modelo cinético, são mostrados nas Figuras 66 e 67. Os parâmetros cinéticos foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos e estão apresentados na Tabela 10.

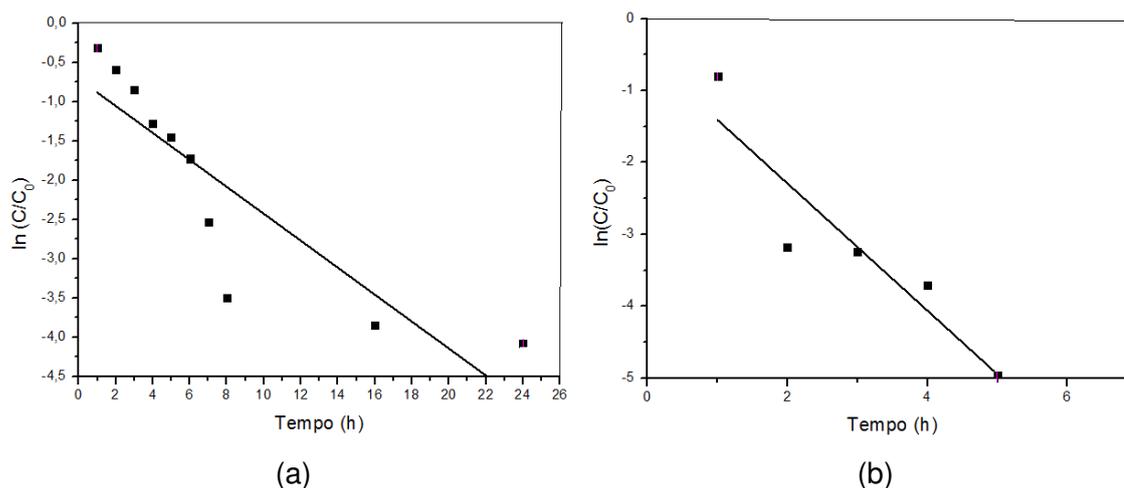


Figura 66 - Pseudo-primeira ordem para as interações das nanofibras Ti/PVAc com (a) rodamina B e (b) azul de metileno.

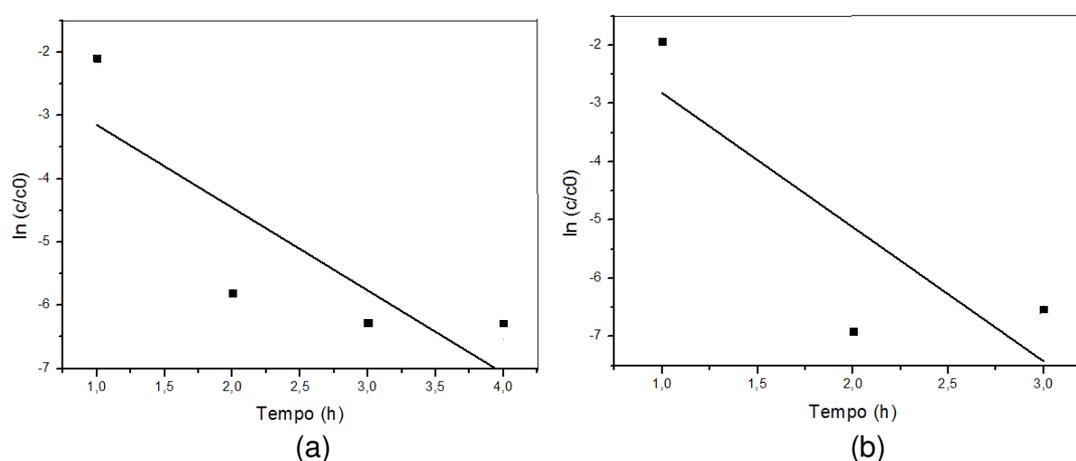


Figura 67 - Pseudo-primeira ordem para as interações das nanofibras Ti/PVAc/Ag com (a) rodamina B e (b) azul de metileno.

A Tabela 10 apresenta os dados do modelo cinético de pseudo-primeira ordem, os valores de  $K_1$  foram obtidos a partir da inclinação da reta (*slop*) dos gráficos das Figuras 66 e 67.

Tabela 10 - Valores dos parâmetros cinéticos do modelo pseudo-primeira ordem.

<b>Fibras-Corantes</b>	<b><math>K_1</math> (hora<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>R^2</math></b>
Ti/PVAc - Rodamina B	0,17	0,752
Ti/PVAc - Azul de metileno	0,88	0,812
Ti/PVAc/Ag - Rodamina B	1,30	0,532
Ti/PVAc/Ag – Azul de metileno	2,30	0,379

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada através dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ). Observou-se pelos dados da Tabela 10 que os valores obtidos de  $R^2$  para os corantes com as fibras de Ti/PVAc são mais próximos da unidade, indicando que o modelo de pseudo-primeira ordem está ajustado para os corantes estudados. Para as os corantes com as fibras Ti/PVAc/Ag foi observado que os valores de  $R^2$  obtidos não são próximos a unidade, sugerindo que o modelo pseudo-primeira ordem não está ajustado.

## 5 CONCLUSÃO

Com o desenvolvimento desta pesquisa, foi possível concluir que:

- As variáveis concentração de isopróxido de titânio, pressão de fiação e taxa de ejeção no intervalo de valores estudado não apresentaram influência estatisticamente significativa sobre o diâmetro médio das fibras estudadas;

- O uso combinado de baixa pressão de fiação e taxa de ejeção, no intervalo estudado, foram as melhores condições de fiação para a obtenção de fibras com os menores diâmetros quando da fiação de soluções com alto teor de isopropóxido de titânio;

- A presença de prata nas nanofibras de  $\text{TiO}_2$  induziu/acelerou a transformação anatasio em rutilo.

- As nanofibras incorporadas com prata apresentaram ação bactericida, inibindo crescimento das colônias da *E.coli* e da *S. aureus*;

- As nanofibras de  $\text{TiO}_2$  submetidas a luz UV-A atuaram de forma eficiente para inativação da *E.coli* e *S. aureus*.

- As nanofibras de  $\text{TiO}_2$  atuaram de forma efetiva na fotodegradação dos corantes azul de metileno e rodamina B.

- As nanofibras de  $\text{TiO}_2$  apresentaram melhor desempenho de fotodegradação do corante azul de metileno. No tempo de 4 horas, 100% do azul de metileno já havia sido degradado, enquanto para rodamina B foi necessário um tempo de 8 horas.

- As nanofibras de  $\text{TiO}_2$  apresentaram maior capacidade de fotodegradação em condições alcalinas.

- As nanofibras incorporadas com prata atuaram de forma efetiva na fotodegradação dos corantes azul de metileno e rodamina B, degradando ambos os corantes no tempo de 2 horas;

- As nanofibras incorporadas com prata aumentou a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio.

Desta forma, pode-se concluir que as nanofibras estudadas apresentaram excelentes atividades antibacterianas, exibindo inativação para *E. coli* e *S. aureus*, sendo desta forma indicadas para estudo com tratamento de água. E ainda, exibiram

um bom desempenho de fotodegradação, sendo indicadas como uma boa alternativa para remoção dos corantes de azul de metileno e rodamina B presentes em meio aquoso.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Avaliar o efeito das nanofibras contra fungos e vírus.
- Preparar uma membrana com as nanofibras e realizar ensaios de filtração.
- Produzir, caracterizar e avaliar a atividade antibacteriana de nanofibras de dióxido de titânio incorporadas com zinco e cobre.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDAL-HAY, A.; SHEIKH, F. A.; LIM, J. K. Air jet spinning of hydroxyapatite/poly(lactic acid) hybrid nanocomposite membrane mats for bone tissue engineering. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 102, p. 635-643, 2013.

ABREGO, M. G.; GRANADOS, A. H.; BERMEA, S. G.; CRUZ, A. M.; GUTIERREZ, D. G.; GUZMAN, S. S.; SILVA, R. C. Mesoporous titania nanofibers by solution blow spinning. **Journal of Sol-gel Science and Technology**, v. 81, p. 468-474, 2016.

ALROUSAN, D. M. A.; DUNLOP, P. S. M.; MCMURRAY, T. A.; BYRNE, J. A. Photocatalytic inactivation of *E. coli* in surface water using immobilised nanoparticle TiO<sub>2</sub> films. **Water Research**, v. 43, p. 47-54, 2009.

ALVES, A. K.; BERUTTI, F. A.; CLEMENS, F. J.; GRAULE, T.; BERGMAN, C.P. Photocatalytic activity of titania fibers obtained by electrospinning. **Materials Research Bulletin**, v. 44, p. 312-317, 2009.

AMNA, T.; HASSAN, M.S.; BARAKAT, N.A.M.; PANDEYA, D.R.; HONG, T.S.; KHIL, M.S.; KIM, H.Y. Antibacterial activity and interaction mechanism of electrospun zincdoped titania nanofibers, **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 93, p. 743–751, 2012.

ARABATZIS, I.M.; STERGIOPOULOS, T.; BERNARD, M.C.; LABOU, D.; NEOPHYTIDES, S.G.; FALARAS, P. Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange, **Applied Catalysis B**, v. 42, p. 187–201, 2003.

AUGUGLIARO, V.; CAMERA-RODA, G.; LODDO, V.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; SORIA, J.; YURDAKAL, S. Heterogeneous photocatalysis and photoelectrocatalysis: from unselective abatement of Noxious species to selective production of high value chemicals. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, p.1968-1981, 2015.

AWAZU, K.; FUJIMAKI, M.; ROCKSTUHL, C.; TOMINAGA, J.; MURAKAMI, H.; OHKI, Y.; YOSHIDA, N.; WATANABE, T. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide. **Journal of American Chemical Society**, v. 130, p. 1676–1680, 2008.

BANERJEE, S.; GAUTAM, R. K.; JAISWAL, A.; CHATTOPADHYAYA, M. C.; SHARMA, Y. C. Rapid scavenging of methylene blue dye from a liquid phase by adsorption on alumina nanoparticles. **The Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 14425–14440, 2015.

BENITO, J.G.; TENO, J.; TORRES, D.; DÍAZ, M. Solution blow spinning and obtaining submicrometric fibers of different polymers. **International Journal of Nanoparticles and Nanotechnology**, v.3, p.1-10, 2017.

BONETTA, S.; BONETTA, S.; MOTTA, F.; STRINI, A.; CARRARO, E. Photocatalytic bacterial inactivation by TiO<sub>2</sub>-coated surfaces. **AMB Express**, v. 3, 2013.

BRAGA, A. N. S., SANTOS, V. B., GOMES, D. S., SIMÕES, V. N., NEVES, G. A., MENEZES, R. R. Obtenção e avaliação da atividade antimicrobiana de nanofibras de sílica dopada com prata pelo método de fiação por sopro em solução (SBS). In: 61<sup>º</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC). Gramado, 2017.

BRITES, F. F.; SANTANA, V. S.; MACHADO, N. R. C. F., Effect of support on the photocatalytic degradation of textile effluents using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and ZnO: photocatalytic degradation of textile dye. **Topics in Catalysis**, v. 54, p.264-269, 2011.

BROOK, L.A.; EVANS, P.; FOSTER, H.A.; PEMBLE, M.E.; STEELE, A.; SHEEL, D.W.; YATES, H.M. Highly bioactive silver and silver/titania composite films grown by chemical vapour deposition. **Journal Photochemistry Photobiology A**, v. 187, p. 53–63, 2007.

BUNSELL, A.R.; BERGER, M.H. Fine diameter ceramic fibers. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 20, p. 2249-2260, 2000.

CARATÃO, B.; CARNEIRO, E.; SÁ, P.; ALMEIDA, B.; CARVALHO, S. Properties of Electrospun TiO<sub>2</sub> Nanofibers. **Journal of Nanotechnology**. v. 2014, p. 1-5, 2014,

CENA, C. R.; TORSONI, G. B.; ZADOROSNY, L.; MALMONGE, L. F.; CARVALHO, C. L.; MALMONGE, J. A. BSCCO superconductor micro/nanofibers produced by solution blow-spinning technique. **Ceramics International**, v. 43, n. 10, p. 7663-7667, 2017.

CHATTERJEE, D.; RUJ, B.; MAHATA, A. Adsorption and photocatalysis of colour removal from waste water using flyash and sunlight. **Catalysis Communications**, v. 2, p.113-117, 2001.

CHEN, H. W.; KU, Y.; KUO, Y. L. Photodegradation of o-cresol with Ag deposited on TiO<sub>2</sub> under visible and UV light irradiation. **Chemical Engineer Technology**, v. 30, p. 1242–1247, 2007.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2891–2959, 2007.

CHENG, B.; TAO, X. X.; SHI, L.; YAN, G.; ZHUANG, X. Fabrication of ZrO<sub>2</sub> ceramic fiber mats by solution blowing process. **Ceramics International**, v. 40, p. 15013-15018, 2014.

CHUN, H. H.; JO, W. K. Polymer material-supported titania nanofibers with different polyvinylpyrrolidone to TiO<sub>2</sub> ratios for degradation of vaporous trichloroethylene. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 1010-1015, 2014.

CLSI. Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically ; Approved Standard — Ninth Edition. CLSI document M07-A9. **Clinical and Laboratory Standards Institute**, v. 32, n. 2, p. 1–68, 2012.

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

COSTA, D. L.; LEITE, R. S.; NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. D. L.; MEDEIROS, E. S.; MENEZES, R. R. Synthesis of TiO<sub>2</sub> and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning. **Materials Letters**, v. 183, p. 109-113, 2016.

DAI, H., GONG, J., KIM, H., LEE, D. A novel method for preparing ultra-fine alumina-borate oxide fibres via an electrospinning technique. **Nanotechnology**, v. 13, p. 674–677, 2002.

DARISTOTLE, J. L.; BEHRENS, A. M.; SANDLER, A. D.; KOFINAS, P. A review of the fundamental principles and applications of solution blow spinning. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 51, p. 34951-34963, 2016.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, p.53-229, 2003.

ESFAHANI, H.; JOSE, R.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun ceramic nanofiber mats today: Synthesis, properties, and applications. **Materials**, v.10, p.2-43, 2017.

FAN, M.; YANG, C.; PU, W.; ZHANG, J. Liquid phase deposition of ZnO film for **photoelectrocatalytic degradation of p-nitrophenol**. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 17, p. 104-109, 2014.

FARIAS, R. M. C.; MENEZES, R. R.; OLIVEIRA, J. E.; MEDEIROS, E. S. Production of submicrometric fibers of mullite by solution blow spinning (SBS). **Materials Letters**, v. 149, p. 47-49, 2015.

FARIAS, R. M. D. C.; SEVERO, L. L.; DA COSTA, D. L.; DE MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; DE LIMA SANTATA, L. N.; DE ARAÚJO NEVES, G.; ALIAGA KIMINAMI, R. H. G.; MENEZES, R. R. Solution blow spun spinel ferrite and highly porous silica nanofibers. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10984-10989, 2018.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; NONI JR, A. D.; BERNARDIN, A. M.; HOTZ D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, p.620-632, 2013.

FENG, Y.; HART, J. N.; PATTERSON, R. J.; LOWE, A. Electrospinning of TiO<sub>2</sub> nanofibers: the influence of Li and Ca doping and vacuum calcination. **Materials Letters**, v. 139, p. 31-34, 2015.

FENG, X.; ZHU, S.; HOU, H. Investigation of 207 nm UV radiation for degradation of

organic dye in water. **Water SA**, 2006. v. 32, p. 43–48, 2006.

FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK, D.A. Titanium Dioxide Photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, p. 1-21, 2000.

GONÇALVES, P.; BERTHOLDO, R.; DIASB, J. A.; MAESTRELLI, S. C.; GIRALDI, T. R., Evaluation of the photocatalytic potential of TiO<sub>2</sub> and ZnO obtained by different wet chemical methods. **Materials Research**, v. 20, p. 181-189, 2017.

GUO, S.; XU, H.; ZHANG, F.; ZHU, X.; LI, X. Preparation and adsorption properties of nano magnetite silica gel for methylene blue from aqueous solution. **Colloids and Surfaces A**, v.546, p.244-253, 2018.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, p. 1639-1657, 2011.

GUPTA, V. K.; ALI, I.; SALEH, T. A.; NAYAK, A.; AGARWAL, S., Chemical treatment technologies for waste-water recycling – an overview. **RSC Advances**, v. 45, p. 6380-6388, 2012.

HAN, C.; LALLEY, J.; NAMBOODIRI, D.; CROMER, K.;NADAGOUDA, M. N. Titanium dioxide-based antibacterial surfaces for water treatment. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v.11, p. 46-51, 2016.

HAYEYE, F.; SATTAR, M.; CHINPA, W.; SIRICHOTE, O. Kinetics and thermodynamics of rhodamine B adsorption bygelatin/activated carbon composite beads. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineer Aspects**, v.513, p.259-266, 2017.

HE, Y.; ZHOU, B.; LIANG, H.; WANG, L.; LI, J.; LI, B. Silver nanoparticles on flower-like TiO<sub>2</sub> - coated polyacrylonitrile nanofibers: Catalytic and antibacterial applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 529, p. 380-386, 2017.

HOLT, K.; BARD, A. Interaction of silver (I) ions with the respiratory chain of Escherichia coli: an electrochemical and scanning electrochemical study of the antimicrobial mechanism of micromolar Ag. **Biochemistry**, v. 44, p. 13214–13223, 2005.

HOOVER, L. A; SCHIFFMAN, J. D.; ELIMELECH, M. Nanofibers in thin-film composite membrane support layers: Enabling expanded application of forward and pressure retarded osmosis. **Desalination**, v. 308, p. 73-81, 2013.

HSIEH, J.H.; YU, R.B.; CHANG, Y.K.; LI, C. Structural analysis of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-Agthin films and their antibacterial behaviours. **Journal Physics: Conference Series**, v. 339, 2012.

HU, M.L.; FANG, M.H.; TANG, C. YANG, T. HUANG, Z.H.; LIU, Y.G.; WU, X.W.; MIN, X. The effects of atmosphere and calcined temperature on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanofibers prepared by electrospinning. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, p. 1-9, 2013.

HUSSAIN R.; CECCARELLI D. L.; MARCHISIO F.D., FINO, D.; RUSSO, N.; GEOBALDO, F. Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 45-51, 2010.

KANJWAL, M. A.; BARAKAT, N. A. M.; SHEIKH, F. A.; KHIL, M. S.; KIM, H. Y. Functionalization of Electrospun Titanium Oxide Nanofibers with Silver Nanoparticles: Strongly Effective Photocatalyst. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 7, p. E54-E63, 2009.

KANJWAL, M.A.; BARAKAT, N. A. M.; SHEIKH, F. A.; KHIL, M. S.; KIM, H. Y. Functionalization of Electrospun Titanium Oxide Nanofibers with Silver Nanoparticles: Strongly Effective Photocatalyst. **Journal Applied Ceramic Technology**, v.7, p. E54-E63, 2010.

KHATAEE, A.; VATANPOUR, V.; GHADIM, A. A. Decolorization of C.I. acid blue 9 solution by UV/Nano-TiO<sub>2</sub>, fenton, fenton-like, electro-fenton and electrocoagulation processes: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, 2009. v. 161, p. 1225–1233, 2009.

KHATIM, O.; AMAMRA, M.; CHHOR, K.; BELL, A.M.T.; NOVIKOV, D.; VREL, D.; KANAIEV, A. Amorphous–anatase phase transition in single immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, v. 558, p. 53-56, 2013.

KIM, J.S.; KUK, E.; YU, K.N.; KIM, J.H.; PARK, S.J.; LEE, H.J.; KIM, S.H.; PARK, Y.K.; PARK, Y.H.; HWANG, C.Y.; KIM, Y.K.; LEE, Y.S.; JEONG, D.H.; CHO, M.H. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. **Nanomed. Nanotechnol.**, v. 3, p. 95-101, 2007.

KORDOULI, E.; DRACOPOULOS, V.; VAIMAKIS, T.; BOURIKAS, K.; LYCOURGHOTIS, A., KORDULIS, C. Comparative study of phase transition and textural changes upon calcination of two commercial titania samples: A pure anatase and a mixed anatase-rutile. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 232, p. 42-49, 2015.

LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 75-90, 2002.

LEE, E. J.; AN, A. K.; HE, T.; WOO, Y. C.; SHON, H. K. Electrospun nanofiber membranes incorporating fluorosilane-coated TiO<sub>2</sub> nanocomposite for direct contact membrane distillation, **Journal of Membrane Science**, v. 520, p. 145-154, 2016.

LEINDECKER, G. C.; ALVES, A. A.; BERGMANN, C. P. Obtenção por electrospinning e caracterização de fibras de pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v.9, n.2, p. 102-110, 2013.

LI, D., HERRICKS, T., XIA, Y. Magnetic nanofibers of nickel ferrite prepared by electrospinning. **Applied Physics Letters**, v. 83, p. 4586-4588, 2003.

LI, D., WANG, Y., XIA, Y. Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays. **Nano Letters**, v. 8, p. 1167-1171, 2003.

LI, D.; YULIANG, W.; XIA, Y. Electrospinning nanofibers as uniaxially aligned arrays and layer-by-layer stacked films. **Advanced Materials**, v.16, p. 361-366, 2006.

LI, G.; CHEN, L.; GRAHAM, M. E.; GRAY, K, A. A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid–solid interface. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 275, p. 30-35, 2007.

LI, J.; CHEN, X.; AI, N.; HAO, J.; CHEN, Q.; STRAUF, S.; SHI, Y. Silver nanoparticle doped  $\text{TiO}_2$  nanofiber dye sensitized solar cells. **Chemical Physics Letters**, v. 514, n. 1-3, p. 141-145, 2011.

LI, J.; XU, J.; DAI, W. L.; FAN, K. Dependence of Ag deposition methods on the photocatalytic activity and surface state of  $\text{TiO}_2$  with twist like helix structure. **Journal Physical Chemistry C**, v. 113, p. 8343–8349, 2009.

LI, L.; KANG, W.; ZHAO, Y.; LI, Y., SHI, J.; CHENG, B. Preparation of flexible ultra-fine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fiber mats via the solution blowing method. **Ceramics International**, v. 41, p. 409–415, 2015.

LIU, L.; LIU, Z.; BAI, H.; SUN, D. D. Concurrent filtration and solar photocatalytic disinfection/degradation using high-performance Ag/ $\text{TiO}_2$  nanofiber membrane. **Water Res**, v. 46, n. 4, p. 1101-12, 2012.

LUIS, A. M.; NEVES, M.C.; MENDONÇA, M.H., MONTEIRO, O. C. Influence of calcination parameters on the  $\text{TiO}_2$  photocatalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, p. 20–25, 2011.

MATSUNAGA, T.; TOMODA, R.; NAKAJIMA, T.; WAKE, H. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. **FEMS Microbiology Letters**, v. 29, p.211-214, 1985.

MAGNONE, E.; KIM, M. K.; LEE, H. J.; PARK, J. H., Testing and substantial improvement of  $\text{TiO}_2$ /UV photocatalysts in the degradation of Methylene Blue. **Ceramics International**, v. 45, p. 3359-3367, 2019.

MAMONOVA, I.A.; BABUSHKINA, I.V.; NORKIN, I.A.; GLADKOVA, E.V.; MATASOV, M.D.; PUCHIN'YAN, D.M. Biological activity of metal nanoparticles and their oxides

and their effect on bacterial cells. **Nanotechnologies in Russia**, v. 10, p. 128-134, 2015.

MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Solution blow spinning: a new method to produce micro - and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v.113, p.2322-2330, 2009.

MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Solution Blow Spinning, **US Patent**, 0062.08, 2010.

MITORAJ, D.; JANCZYK, A.; STRUS, M.; KISCH, H.; STOCHEL, G.; HECZKO, P. B.; MACYK, W., Visible light inactivation of bacteria and fungi by modified titanium dioxide. **Photochemistry Photobiology Science**, v. 6, p. 642, 2007.

MOHAMED, A.; EL-SAYED, R.; OSMAN, T. A.; TOPRAK, M. S.; MUHAMMED, M.; UHEIDA, M. Composite nanofibers for highly efficient photocatalytic degradation of organic dyes from contaminated water. **Environmental Research**, v. 145, p. 18-25, 2016.

MOHANTY, S.; RAMESHBABU, A. P.; DHARA, S.  $\alpha$ -alumina fiber with platelet morphology through wet spinning. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, p. 1234–1240, 2012.

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2017.

MOUNI, L.; BELKHIRI, L.; BOLLINGER, J.C.; BOUZAZA, A.; ASSADI, A.; TIRRI, A.; DAHMOUNE, F.; MADANI, K.; REMINI, H. Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v.153, p.38-45, 2018.

MOUTHUY, P. A.; CROSSLEY, A.; YE, H. Fabrication of calcium phosphate fibres through electrospinning and sintering of hydroxyapatite nanoparticles. **Materials Letters**, v. 106, p. 145-150, 2013.

NAGALAKSHMI, M.; KARTHIKEYAN, C.; ANUSUYA, N.; BRUNDHA, C.; JOTHI BASU, M.; KARUPPUCHAMY, S. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanofiber for photocatalytic and antibacterial applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 21, 2017.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

NUANSING, W.; NINMUANG, S.; JARERNBOON, W.; MAENSIRI, S.; SERAPHIN, S. Structural characterization and morphology of electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers, **Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.**, v. 131, p. 147–155, 2006.

OLIVEIRA, J. E.; MORAES, E. A.; COSTA, R. G. F.; AFONSO, A.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS, W. J.; MEDEIROS, E. S. Nano and submicrometric fibers of poly(D,L-Lactide) obtained by solution blow spinning: process and solution variables. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, p.3396-3405, 2011.

PAGE, K.; PALGRAVE, R.G.; PARKIN, I.P.; WILSON, M.; SAVIN, S.L.P.; CHADWICK, A.V. Titania and silver-titania composite films on glass – potent antimicrobial coatings. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 95–104, 2007.

PANTHI, G.; PARK, M.; KIM, H. Y.; LEE, S. Y.; PARK, S. J. Electrospun ZnO hybrid nanofibers for photodegradation of wastewater containing organic dyes: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.21, p. 26–35, 2015.

PASCARIU, P.; AIRINEI, A.; OLARU, N.; OLARU, L.; NICA, V., Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using ZnO-SnO<sub>2</sub> electrospun ceramic nanofibers. **Ceramics International**, v. 42, p. 6775-6781, 2016.

PEREIRA, E. A. **Estudo do desempenho de filmes de tio2 como acceptor de elétrons e obtenção de fases puras de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>: anatase e rutila, sintetizado por uma nova rota química.** 2014. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira- São Paulo.

PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L., Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, p.219-224, 2008.

RAJAEI, E.; HOSSEINI RAVANDI, S. A.; VALIPOURI, A. Electrochemical and photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells based on Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanorods. **Optik**, v. 158, p. 514-521, 2018.

RAMASESHAN, R.; SUNDARRAJAN, S.; JOSE, R.; RAMAKRISHNA, S. Nanostructured ceramics by electrospinning. **Journal of Applied Physics**, v. 102, 2007.

RAMÍREZ-CASTILLO, F. Y.; LOERA-MURO, A.; JACQUES, M.; GARNEAU, P.; AVELAR-GONZÁLEZ, F. J.; HAREL, J.; GUERRERO-BARRERA, A. L. Waterborne Pathogens: Detection Methods and Challenges. **Pathogens**, v. 4, p. 307–334, 2015.

RANADE, M. R.; NAVROTSKY, A.; ZHANG, H. Z.; BANFIELD, J. F.; ELDER, S. H.; ZABAN, A.; BORSE, P. H.; KULKARNI, S. K.; DORAN, G. S.; WHITFIELD, H. J. Energetics of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 99, p. 6476–6481, 2002.

RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals. **Desalination**, v. 276, p. 13-27, 2011.

REDDY, M. P.; VENUGOPAL, A.; SUBRAHMANYAM, M. Hydroxyapatite-supported Ag-TiO<sub>2</sub> as Escherichia coli disinfection photocatalyst. **Water Research**, v. 41, p. 379-386, 2007.

RIBEIRO, M. A. **Avaliação da atividade fotocatalítica sobre a inativação de *escherichia coli*, *staphylococcus aureus* e *saccharomyces cerevisiae* utilizando dióxido de titânio, para aplicação em desinfecção de águas**. 2005. 64f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas). Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Rio Claro-SP.

RIZZO, L.; SALA, A. D.; FIORENTINO, A.; PUMA, G. L. Disinfection of urban wastewater by solar driven and UV lamp-TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Effect on a multi drug resistant Escherichia coli strain. **Water Research**, v. 53, p. 145-152, 2014.

RODRIGUES, M.I.; IEMA, A.F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Campinas: Cárita, 2010.

ROTTA, M.; ZADOROSNY, L.; CARVALHO, C. L.; MALMONGE, J. A.; MALMONGE, L. F.; ZADOROSNY, R. YBCO ceramic nanofibers obtained by the new technique of solution blow spinning. **Ceramics International**, v. 42, p. 16230-16234, 2016.

SAHOO, B.; PANDA, P. Preparation and characterization of barium titanate nanofibers by electrospinning. **Ceramics International**, v. 38, p. 5189-5193, 2012.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 162-167, 2010.

SAMBHY, V.; MACBRIDE, M.M.; PETERSON, B.R. Silver bromide nanoparticle/polymer composites: dual action tunable antimicrobial materials. **Journal of America Chemical Society**, v. 128, p. 9798-9808, 2006.

SANTANA, H.; BONANCÊA, C. E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Química Nova**, v. 26, p. 807-811, 2003.

SANTIBENCHAKUL, S.; CHAIYASITH, S.; PECHARAPA, W. Sb/F-codoped SnO<sub>2</sub> nanofibers synthesized by electrospinning. **J Nanoscience Nanotechnology**, v. 16, n. 12, p. 13001-13006, 2016.

SANTOS, A. B. K.; CLARO, E. M. T.; MONTAGNOLLI, R. N.; CRUZ, J. M.; LOPES, P. R. M.; BIDOIA, E. D. Electrochemically assisted photocatalysis: Highly efficient

treatment using thermal titanium oxides doped and non-doped electrodes for water disinfection. **Journal of Environmental Management**, v. 204, p. 255-263, 2017.

SANTOS, A.M.C.; MEDEIROS, E.L.G.; BLAKER, J.J.; MEDEIROS, E.S. Aqueous solution blow spinning of poly (vinyl alcohol) micro - and nano fibers. **Materials Letters**, v. 176, p. 122-126, 2016.

SANTOS, A. M. C.; MOTA, M. F.; LEITE, R. S.; NEVES, G. A.; MEDEIROS, E. S.; MENEZES, R. R. Solution blow spun titania nanofibers from solutions of high inorganic/organic precursor ratio. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p. 1681-1689, 2018.

SAUD, P. S.; PANT, B.; TWARI, A. P.; GHOURI, Z. K.; PARK, M.; KIM, H. Y. Effective photocatalytic efficacy of hydrothermally synthesized silver phosphate decorated titanium dioxide nanocomposite fibers, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 465, p. 225–232, 2016.

SCHAWALLER, D.; CLAUB, B.; BUCHMEISER, M. R. Ceramic filament fibers – A Review. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 297, p.502-522, 2012.

SCOTT-EMUAKPOR, E.O.; KRUTH, A.; TODD, M.J.; RAAB, A.; PATON, G.I.; MACPHEE, D.E. Remediation of 2,4-dichlorophenol contaminated water by visible light-enhanced WO<sub>3</sub> photoelectrocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123-124, p. 433-439, 2012.

SEABRA, M. P.; PIRES, R. R.; LABRINCHA, J.A. Ceramic tiles for photodegradation of Orange II solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 692-702, 2011.

SEERY, M.K.; GEORGE, R.; FLORIS, P.; PILLAI, S.C. Silver doped titanium dioxide nano-materials for enhanced visible light photocatalysis. **Journal Photochemistry Photobiology A**, v. 189, p. 258–263, 2007.

SETHI, D.; SAKTHIVEL, R. ZnO/TiO<sub>2</sub> composites for photocatalytic inactivation of Escherichia coli. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**, v. 168, p. 117–123, 2017.

SHAHINI, P.; ASHKARRAN, A. A. TiO<sub>2</sub> nanofibers assembled on graphene-silver platform as a visible-light photo and bio-active nanostructure. **Ceramics International**, v. 43, n. 12, p. 8655-8663, 2017.

SHAHINI, P.; ASHKARRAN, A. A. Immobilization of plasmonic Ag-Au NPs on the TiO<sub>2</sub> nanofibers as an efficient visible-light photocatalyst. **Colloids and Surfaces A**, v. 537, p. 155-162, 2018.

SHALABY, T.; HAMAD, H.; IBRAHIM, E.; MAHMOUD, O.; AL-OUFY, A. Electrospun nanofibers hybrid composites membranes for highly efficient antibacterial activity. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 162, p. 354-364, 2018.

SILVA, C.; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; STÜLP, S. Avaliação da degradação do corante vermelho bordeaux através de processo fotoquímico. **Engenharia sanitária e ambiental**, v.13, p. 73-77. 2008.

SINHA-RAY, S.; YARIN, A. L.; POURDEYHIMI, B. The production of 100/400 nm inner/outer diameter carbon tubes by solution blowing and carbonization of core-shell nanofibers. **Carbon**, v. 48, p. 3575-3578, 2010.

SONG F.; SHEN, X.; LIU, M.; XIANG, J. Microstructure, magnetic properties and exchange-coupling interactions for one-dimensional hard/soft ferrite nanofibers. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 185, p. 31-36, 2012.

SRISITTHIRATKUL, C.; PONGSORRARITH, V.; INTASANTA, N. The potential use of nanosilver-decorated titanium dioxide nanofibers for toxin decomposition with antimicrobial and self-cleaning properties. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 8850-8856, 2011.

STATSOFT, Inc. **STATISTICA for Windows**, version 7.0, 2004, 1 CD.

STENGL, V.; BAKARDJEVA, S.; MURAFI, N.; MESTANKOVA, H.; JIRKOVSKY, J. Preparation, characterization and photocatalytic activity of optically transparent titanium dioxide particles. **Materials Chemistry and Physics**, v.105, p.38-46, 2007.

TAHIRA, K.; NAZIRB, S.; AHMADA, A.; LI, B.; ASIM, S.; SHAHA, A.; KHANA, A.U.; MAJID KHAND, G.; KHANA, Q.U.; HAQ KHAN, Z.U.; KHAN, F.U. Biodirected synthesis of palladium nanoparticles using Phoenix dactylifera leaves extract and their size dependent biomedical and catalytic applications. **RSC Advances**, v.6, p. 85903-85916, 2016.

TANG, X.; YUN, Y. Electrospinning preparation and characterization of alumina nanofibers with high aspect ratio. **Ceramics International**, v.41, p. 9232-9238, 2015.

TEODORO, A.; BONCZ, M. A.; PAULO, P. L.; MACHULEK JUNIOR, A. Desinfecção de água cinza por fotocatalise heterogênea. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, p. 1077-1026, 2017.

TONG, Z.W.; YANG, D.; SUN, Y.Y.; TIAN, Y.; JIANG, Z.Y. In situ fabrication of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$  nanotube heterojunctions with enhanced visible-light photocatalytic activity, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.17, p. 12199-12206, 2015.

TUYEN, L. T. T.; QUANG, D. A.; TOAN, T. T. T.; TUNG, T. Q.; HOA, T. T.; MAU, T. X.; KHIEU, D. Q., Synthesis of  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  nanotubes and heterogeneous photocatalytic degradation of methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 5999-6011, 2018.

VERDIER, T.; COUTAND, M.; BERTRON, A.; ROQUES, C. Antibacterial Activity of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Alone or in Coatings on E. coli: The Influence of Methodological Aspects. **Coatings**, v. 4, n. 3, p. 670-686, 2014.

WANG, L.; ALI, J.; ZHANG, C.; MAILHOT, G.; PAN, G. Simultaneously enhanced photocatalytic and antibacterial activities of TiO<sub>2</sub>/Ag composite nanofibers for wastewater purification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2017.

WANG, H.; LEWIS, J. P. Second-generation photocatalytic materials: anion-doped TiO<sub>2</sub>. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, p. 421-434, 2006.

WATTHANAARUN, J.; PAVARAJARN, V.; SUPAPHOL, P. Titanium (IV) oxide nanofibers by combined sol-gel and electrospinning techniques: preliminary report on effects of preparation conditions and secondary metal dopant. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 6, p. 240-245, 2005.

WILHELM, P.; STEPHAN, D., Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nano-spheres. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, p. 19-25, 2007.

WU, H.; PAN, W.; LIN, D.; LI, H. Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications. **Journal of Advanced Ceramics**, v.1, p. 2-23, 2012.

WU, J. M.; ZHANG, T. W., Photodegradation of rhodamine B in water assisted by titania films prepared through a novel procedure. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, p. 171-177, 2004.

XU, H.; ZHANG, Y.; JIANG, Q.; REDDY, N.; YANG, Y., Biodegradable hollow zein nanoparticles for removal of reactive dyes from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 125, p. 33-40, 2013.

YANG, X.; SHAO, C.; LIU, Y.; MU, R.; GUAN, H. Nanofibers of CeO<sub>2</sub> via an electrospinning technique. **Thin Solid Films**, v. 478, p. 228-231, 2005.

YAR, A.; HASPULAT, B.; USTUN, T.; ESKIZEYBEK, V.; AVCI, A.; KAMIS, H.; ACHOUR, S., Electrospun TiO<sub>2</sub>/ZnO/PAN hybrid nanofiber membranes with efficient photocatalytic activity. **RSC Advances**, v.7, p. 29806-29814, 2017.

YU, S.W.; KIM, E.J.; KO, S.K.; HAHN, S.H. Effect of calcinations on the structural and optical properties of M/TiO<sub>2</sub> thin films by RF magnetron co-sputtering. **Materials Letter**, v. 58, p. 582-592, 2004.

ZAPATA, P. A.; LARREA, M.; TAMAYO, L.; RABAGLIATI, F. M.; AZÓCAR, M. I., PÁEZ, M. **Polyethylene/silver-nanofiber composites: A material for antibacterial films**, Materials Science and Engineering C, v. 69, p. 1282-1289, 2016.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO<sub>2</sub>. **Journal of Physical Chemistry**, v. 104, p. 3481-3487, 2000.

ZHANG, Y.; LI, J.; LI, Q.; ZHU, L.; LIU, X.; ZHONG, X.; MENG, J.; CAO, X. Preparation of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic nanofibers by electrospinning and their optical properties. **Scripta Materialia**, v. 56, p. 409-412, 2007.

ZHENG, B.; GUO, Q.; WANG, D.; ZHANG, H.; ZHU, Y.; ZHOU, S. Energy-transfer modulation for enhanced photocatalytic activity of near-infrared up conversion photocatalyst. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 98, 136–140, 2015.