



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DARLIANE CRISTINA SOARES DE SOUZA

DESENVOLVIMENTO DE AGENTE MULTIFUNCIONAL FOTOCATALÍTICO À
BASE DE PARTÍCULAS DE TiO_2 PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS DE USO
HOSPITALAR

FLORIANÓPOLIS

2021

Darliane Cristina Soares de Souza

DESENVOLVIMENTO DE AGENTE MULTIFUNCIONAL FOTOCATALÍTICO À
BASE DE PARTÍCULAS DE TiO₂ PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS DE USO
HOSPITALAR

Dissertação submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química da Universidade
Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Regina de Fátima
Peralta Muniz Moreira

Coorientadora: Dr.^a Suélen Maria de Amorim

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Souza, Darliane Cristina Soares de
DESENVOLVIMENTO DE AGENTE MULTIFUNCIONAL FOTOCATALÍTICO
À BASE DE PARTÍCULAS DE TiO₂ PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS DE
USO HOSPITALAR / Darliane Cristina Soares de Souza ;
orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira,
coorientadora, Suellen Maria de Amorin, 2021.
80 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Dióxido de titânio. 3.
Hidrossol. 4. Coronavírus Murino. 5. Adenovírus Humano. I.
Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. II. Amorin,
Suellen Maria de. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
IV. Título.

Darlíane Cristina Soares de Souza

DESENVOLVIMENTO DE AGENTE MULTIFUNCIONAL FOTOCATALÍTICO À
BASE DE PARTÍCULAS DE TiO₂ PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS DE USO
HOSPITALAR

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.^a, Dr.^a Giane Gonçalves Lenzi
UFTPR

Prof. Dr. Sérgio Yesid Gómez González
UFSC

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof.(a), Dr.(a) Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Orientadora

Dr.^a Suélen Maria de Amorim
Coorientadora

Florianópolis, 2021.

Dedico este trabalho ao meu pai, Jesus Nascimento de Souza (*in memoriam*), que sempre apoiou meus estudos e que estaria orgulhoso neste momento.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha família, Sandra Soares (mãe), Daniele e Diana Souza (irmãs) e Adam e Agnes (sobrinhos), por serem meu motivo maior nessa vida.

À Fran Costa, Mikael Lima e Caio Gouveia, por serem a família que eu pude escolher. Pelo imenso amor e apoio que recebo destes.

À professora e orientadora Dr.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, pela paciência, compreensão, disposição e ajuda. Tornou minha experiência na Pós melhor e por ter se tornado meu maior exemplo na área acadêmica.

À Dr.^a Suélen Maria Amorim, coorientadora, pela imensa ajuda e por todos os ensinamentos acadêmicos. Também se tornou um dos meus maiores exemplos na área acadêmica.

À professora Dr.^a Gislaire pela parceria e imensa ajuda com a parte microbiologia, e que sem ela este projeto não sairia do papel.

Aos colegas do LEMA, Daniela, Eloise, Flávio, Gabriel, Mariana, Fernanda, Leticia, Bernardo e Alysson que me receberam como parte do grupo desde o primeiro dia e que ajudaram muito nessa caminhada.

À Marcelo Cefas e Alex Albert, do Out of the abyss da vida real, que me ajudaram a manter a sanidade na pandemia com rpg e calls sem fim.

À Evandro Melo, por tudo que fez por mim durante minha estadia na ilha da magia.

Ao meu amigo, Marcos Vinícius, por todo apoio e sempre estar disposto a me ajudar em diversos momentos.

À Aline Estevam e Richelly Lima, amigas que a graduação me deu, que mesmo em caminhos diferentes, me apoiam até hoje.

Aos lindos, Kewen, Breno e Fernando, por me fazerem sorrir e me apoiarem. E também Wilton pelos cafés e ajuda.

As lindas, Edwiges, Leid, Gabi e Anna, por serem as mulheres da minha vida.

Aos técnicos que tiveram papel super importante no desenvolvimento deste trabalho, e aos respectivos laboratórios, em especial ao Leandro (Central de Análises do EQA), Susane (LCME) e Emanuelle (LINDEN).

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realização do Mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro prestado.

Por fim, quero agradecer a todos que colaboraram de algum modo para a concretização deste trabalho.

“É preciso ter um caos dentro de si para dar à luz uma estrela cintilante.”

Friedrich Nietzsche

RESUMO

O trabalho a seguir, tem por objetivo o desenvolvimento de um agente multifuncional fotocatalítico à base de dióxido de titânio (TiO_2), para aplicação em materiais de uso hospitalar. Dois hidrossóis foram obtidos pelo método sol-gel com duas quantidades diferentes do precursor de Ti (Hidrossol TiO_2 -A1 > Hidrossol TiO_2 -A2). As soluções de hidrossol de TiO_2 foram aplicadas em tecido de algodão e tecido não tecido (TNT) para avaliar o efeito virucida sobre o Coronavírus Murino (MHV-3) e Adenovírus Humano (HAdV-5) nas condições de luz ambiente e no escuro. Os pós de TiO_2 obtidos a partir dos hidrossóis (TiO_2 -A1 e TiO_2 -A2) foram caracterizados (área superficial, DRX, DLS, DRS, FTIR, TGA/DTA, Raman e MEV-EDS). As partículas de TiO_2 anatase apresentaram tamanho micrométrico (284 nm para TiO_2 -A1 e 263 nm para TiO_2 -A2), mesoporos (43,87 Å para TiO_2 -A1 e 37,29 Å para TiO_2 -A2) e alta área superficial (293 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para TiO_2 -A1 e 342 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para TiO_2 -A2). Os tecidos tratados foram caracterizados por análise de ângulo de contato e todas as amostras se mostraram hidrofóbicas. Os resultados dos testes virucidas mostram redução de 90% de HAdV-5 e até 99% de MHV-3 em tecido de algodão e TNT resultantes da aplicação do TiO_2 -A1 e 90% de redução de MHV-3 e nenhuma redução de HAdV-5 em tecido de algodão e TNT tratados com TiO_2 -A2. A característica hidrofóbica dos tecidos tratados e a alta área superficial das partículas de TiO_2 favorecem a interação com o vírus, principalmente MHV-3, pois este é um vírus envelopado rodeado por uma bicamada lipídica. Este resultado mostra a alta eficiência do tecido não tecido desenvolvido com TiO_2 no combate ao MHV-3 e HAdV-5.

Palavras-chave: Hidrossol de Dióxido de Titânio, Coronavírus e Adenovírus Humano, Efeito Virucida.

ABSTRACT

The following work aims to develop a multifunctional photocatalytic agent based on titanium dioxide (TiO_2), for application in materials for hospital use. Two hydrosols were obtained by the sol-gel method with two different amounts of Ti precursor (Hydrosol TiO_2 - A1 > Hydrosol TiO_2 -A2). TiO_2 hydrosol solutions were applied to cotton fabric and non-woven fabric (NWF) to evaluate the virucidal effect on Murine Coronavirus (MHV-3) and Human Adenovirus (HAdV-5) under ambient light and dark conditions. TiO_2 powders obtained from hydrosols (TiO_2 -A1 and TiO_2 -A2) were characterized (surface area, DRX, DLS, ERD, FTIR, TGA/DTA, Raman and MEV-EDS). TiO_2 anatase particles had micrometric size (284 nm for TiO_2 -A1 and 263 nm for TiO_2 -A2), mesopores (43.87 Å for TiO_2 -A1 and 37.29 Å for TiO_2 -A2) and high surface area (293 m² g⁻¹ for TiO_2 -A1 and 342 m² g⁻¹ for TiO_2 -A2). The treated tissues were characterized by contact angle analysis and all samples proved to be hydrophobic. The virucidal test results show 90% reduction of HAdV-5 and up to 99% of MHV-3 in cotton and NWF fabric resulting from the application of TiO_2 -A1 and 90% reduction of MHV-3 and no reduction of HAdV-5 in cotton fabric and TNT treated with TiO_2 -A2. The hydrophobic characteristic of the treated tissues and the high surface area of the TiO_2 particles favor interaction with the virus, especially MHV-3, as this is an enveloped virus surrounded by a lipid bilayer. This result shows the high efficiency of non-woven tissue developed with TiO_2 in combating MHV-3 and HAdV-5.

Keywords: Titanium Dioxide Hydrosol, Coronavirus and Human Adenovirus, Virucidal Effect.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estruturas cristalinas do TiO ₂ : (a) rutilo, (b) anatase e (c) bruquita.	19
Figura 2- Diferentes etapas realizadas juntamente com o processo sol-gel para controlar a morfologia final do produto.	23
Figura 3- Diagrama esquemático do processo de fotocatalise.	26
Figura 4 - Representação das reações envolvidas nos processos de fotocatalise heterogênea.	28
Figura 5- Ilustração esquemática da inativação fotocatalítica do HCoV-NL63.	30
Figura 6 - Fluxograma da metodologia experimental.	32
Figura 7- Espectro de emissão de luz pelas lâmpadas LED utilizadas neste trabalho (6000K, eu verde).	38
Figura 8- Análise térmica do TiO ₂ -A1.	40
Figura 9 - Análise térmica do TiO ₂ -A2.	40
Figura 10 - Difratoograma das amostras de TiO ₂ -A1 e TiO ₂ -A2.	41
Figura 11 - Espectros de reflectância difusa UV-Vis das amostras TiO ₂ -A1 e TiO ₂ -A2.	42
Figura 12 - Energia de band gap para TiO ₂ -A1.	43
Figura 13 - Energia de band gap para TiO ₂ -A2.	44
Figura 14 - Espectros de absorvância de FTIR de hidrossol das amostras TiO ₂ -A1 e TiO ₂ -A2.	44
Figura 15 - Espectros Raman dos pós de TiO ₂ -A1 e TiO ₂ -A2.	46
Figura 16 - Distribuição do tamanho de partícula de (a) TiO ₂ -A1 e (b) TiO ₂ -A2 disperso em água destilada. [TiO ₂] = 0,1 mg mL ⁻¹	47
Figura 17 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ do TiO ₂ -A1 (a) e TiO ₂ -A2 (b). ...	48
Figura 18 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a 77k: a) Algodão e TNT não revestido; b) TiO ₂ -A1-algodão e TiO ₂ -A1-TNT; c) TiO ₂ -A2-algodão e TiO ₂ -A2-TNT(símbolos fechados: adsorção; símbolos abertos: dessorção).	49
Figura 19 - Imagens da análise de MEV das amostras em pó de TiO ₂	53
Figura 20 - Imagens da análise de MEV das amostras de algodão.	54
Figura 21 - Imagens da análise de MEV das amostras de TNT.	55
Figura 22 - Imagens de gotículas de água nas amostras de tecido: (a) Algodão sem tratamento, (b) TNT sem tratamento, (c) Algodão-TiO ₂ -A1 (sob luz ambiente), (d) TNT-TiO ₂ -A1 (luz), (e) Algodão-TiO ₂ -A2 (luz), (f) TNT-TiO ₂ -A2 (luz), (g) Algodão-TiO ₂ -A1 (no	

escuro), (h) TNT-TiO₂-A1 (escuro), (i) Algodão-TiO₂-A2 (escuro), e (j) TNT-TiO₂-A2 (escuro).....57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Visão geral de diferentes aplicações de TiO ₂ na fotocatalise.....	21
Tabela 2- Métodos de síntese de TiO ₂	24
Tabela 3- Quantidade de TiO ₂ nas amostras.	33
Tabela 4- Área de superfície específica (S _{BET}), diâmetro médio de poros, volume de poros e tamanho médio de partículas para amostras de TiO ₂	50
Tabela 5- Análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras.	56
Tabela 6- Redução de vírus em superfícies têxteis tratadas com hidrossóis (TiO ₂ -A1 e TiO ₂ -A2) sob luz interna e no escuro.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X
EQA	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
ERD	Espectroscopia de Reflectância Difusa
ERO	Espécies Reativas de Oxigênio
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
HAdV	Adenovírus Humano
LEMA	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
MEV	Miscroscopia Eletrônica de Varredura
MHV	Coronavírus Murino
NPs	Nanopartículas
TGA	Análise Termogravimétrica
Ti	Titânio
TiO ₂	Dióxido de Titânio
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UFP	Unidade Formadora de Placas
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

BV Banda de valência

BC Banda de condução

Eg Band gap

h^+ Lacuna

eV Elétron-volt

•OH Radical hidroxila

•O₂⁻ Radical superóxido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVOS GERAIS	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1	DIÓXIDO DE TITÂNIO	19
3.1.1	Aplicações do TiO ₂	20
3.1.2	Síntese de TiO ₂ e compósitos	21
3.2	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA A PROCESSOS DE DESINFECÇÃO	26
3.2.1	Fotocatálise heterogênea	26
3.2.2	Desinfecção Fotocatalítica	28
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	32
4.1	SÍNTESE DO HIDROSSOL DE DIÓXIDO DE TITÂNIO	32
4.2	CARACTERIZAÇÃO	34
4.2.1	Análises Térmicas	34
4.2.2	Difração de Raios-X	34
4.2.3	Espectroscopia de Refletância Difusa	34
4.2.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	35
4.2.5	Espectroscopia Raman	35
4.2.6	Caracterização Textural	35
4.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura	36
4.2.8	Espectroscopia por Dispersão de Energia	36
4.2.9	Espalhamento Dinâmico de Luz	36
4.2.10	Ângulo de Contato	37
4.3	ATIVIDADE ANTIVIRAL	37

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	39
5.1.1	Análises térmicas.....	39
5.1.2	Difração de Raios-X.....	41
5.1.3	Espectroscopia de Refletância Difusa	42
5.1.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	44
5.1.5	Espectroscopia Raman	45
5.1.6	Espalhamento Dinâmico de Luz	46
5.1.7	Caracterização Textural.....	48
5.1.8	Espectroscopia por Dispersão de Energia	55
5.1.9	Ângulo de contato.....	56
5.2	ATIVIDADE VIRUCIDA.....	59
6	CONCLUSÃO.....	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

O trabalho pioneiro de Matsunaga e colaboradores em 1985 é considerado a primeira demonstração de propriedades biocidas do dióxido de titânio (MATSUNAGA et al., 1985), quando foi demonstrada a esterilização fotocatalítica da levedura *Saccharomyces cerevisiae* usando TiO_2 dopado com platina. Desde então, as propriedades bactericidas e virucidas deste semicondutor têm sido demonstradas. Recentemente, Rodriguez-Gonzalez e colaboradores (2020) publicaram um artigo de revisão tratando do mecanismo de ação das nanopartículas de dióxido de titânio em microrganismos para controle de processos infecciosos. Segundo os autores, a inativação depende das características de cada microrganismo, do tempo de exposição e das características das nanopartículas do TiO_2 , entre outros aspectos.

Encontra-se na literatura uma variedade significativa de trabalhos e revisões sobre as aplicações de técnicas fotocatalíticas com foco na área de desinfecção como, por exemplo, os reportados nos trabalhos de Zhang et al. (2019); Picher, Vival e Fuentes (2019) e na revisão de Ateia et al. (2020). Estes estudos mostram potencial positivo para a inativação de algumas bactérias. No entanto, a busca contínua na área da ciência com a finalidade de melhorias nesses processos é de extrema relevância, visto que muitos microrganismos, como vírus e bactérias, apresentam resistência aos métodos convencionais de desinfecção, ou podem ocasionar problemas sérios à saúde em decorrência de subprodutos indesejados. Dentre eles, estão os subprodutos mutagênicos do processo de desinfecção com cloro, que é o agente desinfetante mais utilizado em todo mundo (REGLI, 1992).

O controle passivo de infecção utilizando o dióxido de titânio é uma tecnologia reconhecida, com várias patentes e publicações e alguns produtos comercialmente disponíveis. Entretanto, a disseminação desta tecnologia não é ampla, pois as reações são geralmente mais lentas do que outros processos de oxidação. Há também que se notar que o controle preventivo de infecções é muitas vezes subestimado, como reportado por Rodriguez-Gonzalez et al. (2020). A prevenção, em vez da erradicação, é uma estratégia importante para regular e parar as infecções causadas aos seres humanos. Dessa forma, os revestimentos de TiO_2 podem ajudar a impedir a proliferação de microrganismos nas condições atmosféricas, bem como a evolução dos microrganismos (GIANNAKIS, 2018; MONCAYO-LASSO et al, 2012).

Normalmente, a maioria das aplicações de nanopartículas de TiO_2 são preparadas na forma de filmes em substratos de suporte, porém, a agregação de nanopartículas de TiO_2 diminui sua atividade fotocatalítica. Além de que a separação e recuperação de nanopartículas

de TiO_2 do meio de reação é difícil, o que aumenta o custo de subsequentes aplicações comerciais. E para aplicação em materiais têxteis, a resistência à lavagem é um requisito importante, o que torna necessário o uso de um polímero aglutinante na formulação, que serve para fixar mais fortemente as nanopartículas de dióxido de titânio à superfície da fibra ou material polimérico. Entretanto, isso geralmente também reduz o desempenho fotocatalítico, reduz a resistência à abrasão, maciez e outras propriedades importantes. (WANG et al., 2018).

O uso do hidrossol tem se mostrado mais adequado, pois não tem os inconvenientes listados acima, é mais ambientalmente amigável, não requer o uso de temperaturas elevadas, tem custo mais baixo e a produção em larga escala tem se mostrado mais promissora. Assim, os materiais baseados em TiO_2 podem ser uma boa alternativa para prevenir e diminuir a resistência antimicrobiana (WANG et al., 2018).

Sob o contexto da situação sanitária mundial, provocada pelo SARS-COV2 em 2020, é de suma importância a contribuição do meio acadêmico afim de buscar possíveis soluções para esse momento atípico. Com isso, utilizou-se dos conhecimentos adquiridos na literatura a respeito do TiO_2 com objetivo de desenvolver um agente desinfetante como aliado contra infecções virais. Embora o TiO_2 tenha seu efeito virucida comprovado sob luz, esta comprovação tem sido feita preponderantemente com o uso do material na forma de pó. Outros aspectos importantes na avaliação da performance sob condições reais de aplicação envolvem o estudo do efeito fotocatalítico que se pode atingir quando o fotocatalisador é aplicado em diferentes tecidos ou mesmo qual a eficiência que se pode alcançar quando o material é exposto à ação da luz de ambientes internos hospitalares.

Desta forma, o presente trabalho pretende desenvolver um hidrossol estável contendo material particulado fotocatalítico a base de TiO_2 que possa ser utilizado em tecidos e ambientes hospitalares, objetivando a prevenção de infecções por vírus.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral da dissertação é desenvolver um hidrossol de dióxido (TiO_2) para aplicação em materiais têxteis de uso hospitalar e avaliar o seu efeito na inativação de vírus.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver formulações de hidrossol que contenham partículas de dióxido de titânio;
- Avaliar as características da cobertura dos tecidos de algodão e materiais poliméricos revestidos com o hidrossol;
- Avaliar a atividade virucida dos materiais recobertos frente ao adenovírus humano tipo 5 (HAdV-5) e o coronavírus murino (MHV-3);
- Desenvolver protocolos para validação da tecnologia de hidrossol contendo partículas de TiO_2 para aplicação em EPIs e materiais hospitalares.

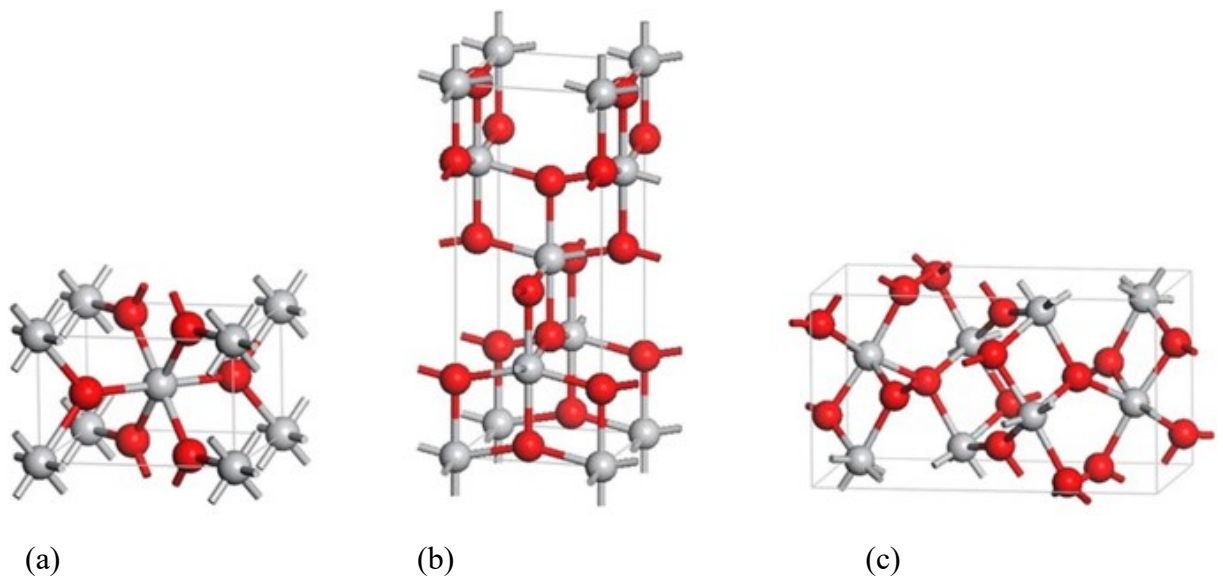
3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio ou titânia, como também é conhecido, é um semicondutor amplamente utilizado na área de fotocatalise. Além de ser um material abundante e não tóxico, apresenta características interessantes, como por exemplo, a resistência a corrosão, inércia química e biológica e o TiO_2 pode ser facilmente aplicado em temperatura e pressão ambiente (FANG et al., 2017; SCHENEIDER et al., 2014; COELHO, 2017; PAN et al., 2015; YASMINA et al., 2014).

Este material pode ser encontrado em três fases cristalinas, que são: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbico) (SOARES; BERGMANN; ALVES, 2014). Uma maior atividade fotocatalítica pode ser verificada na fase anatase, onde pode ser observada uma recombinação mais lenta de elétrons e uma alta densidade de sítios ativos de adsorção quando comparada as outras fases (FELTRIN et al., 2013). Em sua fase rutilo, este material se mostra mais estável. Nas demais conformações (anatase e brookita) são meta-estáveis e se aquecidos, se transformam em rutilo em temperatura aproximada de 700 °C. São estruturas que despertam bastante interesse na área de materiais nanoestruturados (YANQING et al., 2000). Pode-se observar as respectivas estruturas cristalinas abaixo, na Figura 1.

Figura 1- Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) rutilo, (b) anatase e (c) bruquita.



Fonte: Baranowska-Wójcik et al., 2019.

Na fase anatase, o dióxido de titânio apresenta energia de *band gap* em torno de 3,2 eV e na fase rutilo esse valor de *band gap* é aproximadamente 3,0 eV. A fase bruquita, por sua vez, não apresenta propriedades fotocatalíticas (COELHO, 2017; SILVA; MAGALHÃES; SANSIVIERO, 2010).

3.1.1 Aplicações do TiO₂

As mais diversas aplicações do dióxido de titânio dependem diretamente das suas características físico-químicas, tais como tamanho e forma das partículas, fases cristalinas presentes, área superficial específica, porosidade, *band gap*, dentre outros. Pigmentos para tintas de cor branca, corantes alimentícios e cosméticos fazem parte das gama de aplicações deste material, essas aplicações são resultado do alto índice de refração das fases anatase e rutilo (OHAMA; VAN GEMERT, 2011).

A utilização mais comum do TiO₂ para descontaminação fotocatalítica é a exclusão de bactérias em sistemas aquosos (XU et al., 2020). O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) decompõe poluentes orgânicos em pequenas moléculas não tóxicas a partir do tratamento fotocatalítico e também elimina os íons de metais pesados. Outra aplicação ecológica é o revestimento de TiO₂, com a técnica sol-gel, em materiais têxteis (algodão, poliéster, etc), que limpam e removem microorganismos patogênicos (MAHMOOD; MILITKY; PECHO; WIENER, 2021).

Diversos estudos comprovam a eficiência da utilização do dióxido de titânio na desinfecção fotocatalítica (GUERRINI, 2021; ZANG et al., 2019; HAIDER, 2019; GOMES et al., 2019; REN et al., 2017; FOSTER et al., 2011). Apresenta atividade antimicrobiana significativa e, normalmente, a desinfecção usando o óxido de titânio é mais eficiente do que a realizada com cloro e ozônio (HAIDER, 2019). Também observa-se aplicações em materiais de construção, antimicrobianos e autolimpantes, no tratamento de águas e efluentes líquidos, e na remoção de poluentes gasosos, que podem contribuir diretamente na qualidade de vida como disposto na Tabela 1. (HAIDER, 2019; KASAP, 2002; KAIDASEHEV et al., 2003; RINCÓN; PULGARIN, 2005).

Tabela 1- Visão geral de diferentes aplicações de TiO₂ na fotocatalise.

Aplicações	Exemplos
Tratamento de água	Purificação da água de rio, lençol freático, lagos, etc; Tanques de armazenamento; Tanques de alimentação de peixes, drenagem de água industrial e esgoto.
Purificador de ar	Filtros de ar; Condicionadores de ar equipados com fotocatalisador.
Atividade antimicrobiana	Bactérias, vírus, fungos e algas.
Atividade antitumor	Terapias contra o câncer.
Autoesterilizante	Azulejos de hospitais.
Autolimpante	Azulejos e construção; Revestimentos de lâmpadas; Materiais para estrada e paredes; Cobertura de vidro e plástico; Roupas hospitalares e uniformes; Tintas.

Fonte: Adaptado de Haider et al. (2019).

Quando este material atinge uma escala nanométrica, novas propriedades surgem para agregar valor na área da nanociência e nanotecnologia. O tamanho e a geometria do TiO₂ alteram a velocidade de transporte dos fótons e o movimento de elétrons e lacunas geradas pelo material semicondutor. (SEYAMA et al., 1996; CIRERA, 2000). Por consequência de sua ampla disponibilidade, biocompatibilidade, baixo custo e não toxicidade e alta estabilidade química o dióxido de titânio é um dos materiais nanométricos mais populares e disponíveis comercialmente (GNANASEKAR; RAMBALU, 2002).

3.1.2 Síntese de TiO₂ e compósitos

Partículas de TiO₂ podem ser obtidas por meio de várias rotas sintéticas, onde pode-se obter o material em forma de pó, cristais, filmes/nanofilmes, nanotubos entre outros (AHMADI et al., 2015; DONG et al., 2015; BENETTI et al., 2016). Os materiais semicondutores a base de titânio são aplicados na fotocatalise por suas propriedades significativas, como a estrutura cristalina, tamanho de partícula, área superficial específica, volume e estrutura de poros. Portanto, é de extrema relevância o estudo de métodos de síntese para a obtenção desses

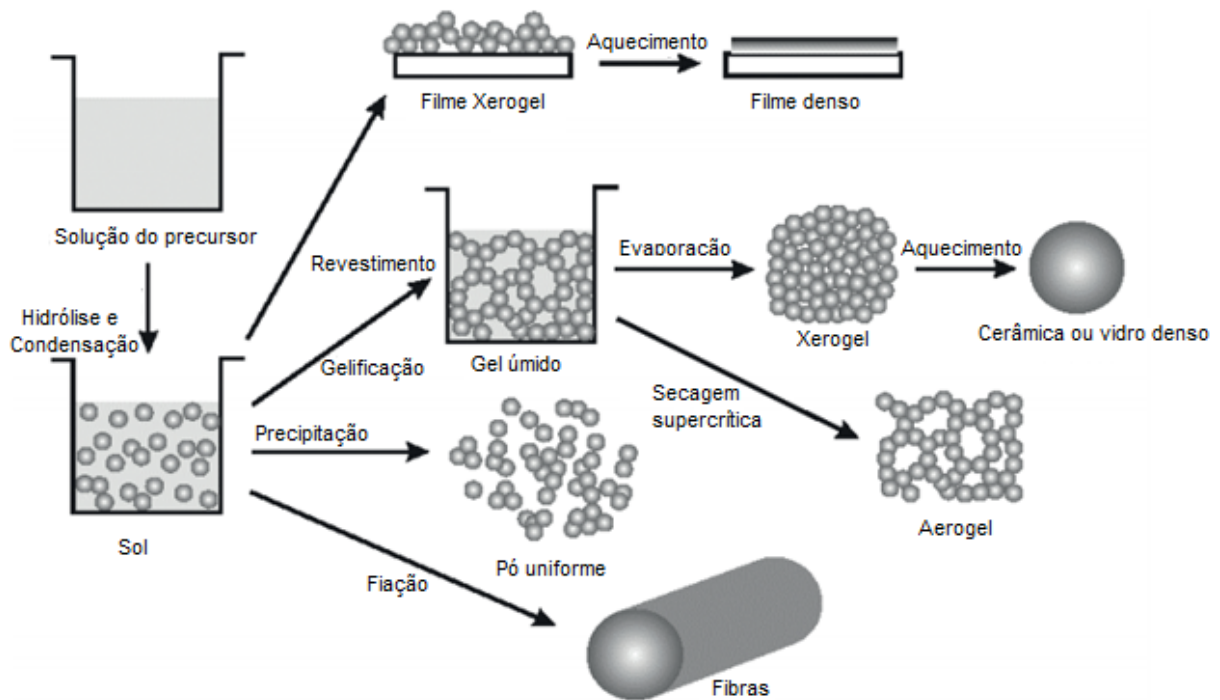
materiais e a formação de diferentes morfologias com o objetivo de otimizar as propriedades do material (NAKATA & FUJISHIMA, 2012).

São reportados três aspectos principais sobre a preparação de partículas de TiO_2 : a síntese, a modificação da superfície com metais e a aplicação das partículas. (ANTON; BRAGA, 2015). De acordo com a fase em que é feita a síntese, as mais diversas formas de obtenção do TiO_2 são encontradas. Através da fase gasosa, o método mais comum é o CVD (Chemical Vapour Deposition) e oxidação em chama (XINGWANG et al., 2005; AKURATI, 2008; SCHAEFER et al., 2013).

Na fase líquida, os métodos de síntese sol-gel, microemulsão, precursores poliméricos e precipitação homogênea são descritos na literatura, mediante dos quais pode-se obter pós e/ou filmes com a vantagem do controle estequiométrico dos reagentes utilizados na síntese e também garantindo um maior controle da morfologia (ZIELINSKA et al., 2010; CHOI et al., 2006; GONDAL, et al., 2013; SUGIMOTO & KOJIMA, 2008).

O método sol-gel consiste em reações de hidrólise e condensação envolvendo o precursor e permite a formação de partículas coloidais (sol) e a formação de redes tridimensionais (gel), que garantem uma homogeneização para o produto da reação e que em geral, formam fases metaestáveis, podendo ou não serem amorfas (MUTUMA, et al., 2015). As condições e etapas deste método podem ser aplicadas para controlar a morfologia final de acordo com Mehrotra e Singh (1997) mostrado na Figura 2.

Figura 2- Diferentes etapas realizadas juntamente com o processo sol-gel para controlar a morfologia final do produto.



Fonte: Mehrotra e Singh, 1997.

Dentre as principais vantagens do processo sol-gel podem ser citadas: (i) uso de baixas temperaturas durante a preparação, (ii) controle fácil e eficaz do tamanho, forma e propriedades das partículas, (iii) melhor homogeneidade das matérias-primas, (iv) possibilidade de projetar a estrutura e propriedades do material por meio do sistema adequado (TING et al., 2010; NYAMUKAMBA et al, 2018). Como desvantagem, pode-se citar a contração do material no processo de secagem e densificação e o tempo necessário para a conclusão do processo. As condições de reação, tais como a concentração e tipo de precursor, solvente, pH, temperatura, devem ser ajustadas cuidadosamente, pois afetam as propriedades do TiO_2 produzido (NYAMUKAMBA et al., 2018).

Rotas sintéticas de preparação de TiO_2 tem sido descritas na literatura com propriedades antimicrobianas fotocatalíticas. As síntese diretamente no substrato ou superfície pode ser realizada por abordagens químicas úmidas, como o método sol-gel e consequente obtenção de hidrossóis, métodos hidrotérmicos e solvotérmicos ou métodos assistidos por vapor ou plasma, conforme demonstrados na Tabela 2.

Tabela 2- Métodos de síntese de TiO₂.

Síntese	Mecanismo
Sol-gel	Ocorre uma conversão de monômeros em uma solução coloidal (sol) que atua como o precursor de uma rede integrada (gel) de qualquer uma das partículas discretas. Resume-se em duas etapas principais: hidrólise e policondensação.
Hidrotermal	Conduzida em autoclave (vasos de pressão de aço) sob temperatura e pressão controlada com reação em soluções aquosas. A temperatura pode ser elevada acima do ponto de ebulição da água, atingindo a pressão do vapor de saturação. Amplamente utilizado para a produção de pequenas partículas na indústria cerâmica.
Solvotermal	Análogo ao método hidrotérmico, porém, utiliza-se solvente não aquoso. A temperatura pode ser mais elevada do que no método hidrotérmico, pois uma variedade de solventes orgânicos com alto ponto de ebulição podem ser utilizados. O método solvotérmico dispõe de maior controle do tamanho, distribuições de formas e da cristalinidade das partículas de TiO ₂ .
PVD	Os métodos de deposição física de vapor permitem a deposição de um material que, a partir de uma fase condensada é convertido em um vapor e, em seguida, condensa-se novamente formando um revestimento na superfície do substrato. Os processos mais comuns são pulverização catódica, evaporação e deposição de camada pulsada.
CVD	O método de deposição química de vapor é qualquer processo em que materiais em estado de vapor são condensados para formar um material em fase sólida. Técnica comumente utilizada para deposição de filme de óxido de metal. Pode ser aplicado em combinação com PVD para obter revestimentos compostos. Em CVD, o substrato é exposto, sob vácuo, a precursores voláteis que reagem levando a um produto não volátil em sua superfície.
Eletrodeposição	Método que consiste em produzir revestimentos metálicos em uma superfície decorrente de uma ação de redução no cátodo. O substrato a ser revestido é usado como cátodo e imerso em uma solução que contém um sal de metal a ser depositado. Os íons metálicos são atraídos pelo cátodo e reduzidos a metal.

(continua)

Tabela 2 -

Métodos de síntese de TiO₂. (continuação)

ALD	A deposição de camada atômica é uma técnica de revestimento de fase gasosa baseada em reações químicas de superfície autolimitadas e sequenciais. Sua utilização é apropriada para o crescimento de filmes uniformes em grandes áreas e em superfícies perfiladas com controle preciso de espessura, pois o filme é formado como resultado de reações superficiais subsequentes.
Deposição de plasma matéria-prima líquida	Basea-se na interação do plasma com vapores de precursores. A deposição de plasma também pode ser alcançada por interação com uma matéria-prima líquida. Geralmente a técnica é baseada no uso de um aerossol do precursor líquido que é diretamente introduzido na zona de plasma.
Pulverização de chamas	Consiste na propulsão de uma matéria-prima em um substrato onde a combustão é obtida usando um gás combustível, como acetileno e oxigênio. Esta técnica permite atingir altas temperaturas, desta forma não é possível a utilização de substratos sensíveis à temperatura. Pode-se cobrir grandes áreas e operar à pressão atmosférica. A matéria-prima pode ser em pó ou uma suspensão em líquido.
Método Sonoquímico	Esse método inclui metais de transição de alta área de superfície, ligas, carbonetos, óxidos e coloides. O efeito químico do ultrassom não vem de uma interação com espécies moleculares. O método sonoquímico surge da cavitação acústica: formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas em um líquido. O método tem sido muito útil na síntese de uma ampla gama de materiais nanoestruturados.
Método de micro-ondas	Um material dielétrico pode ser processado com energia na forma de ondas eletromagnéticas de alta frequência. As frequências principais de aquecimento por micro-ondas estão entre 900 e 2450 MHz. A radiação de microondas é aplicada para preparar variadas nanoestruturas de TiO ₂ .

Fonte: Dell'Edera et al. (2021); Byranvand et al. (2013).

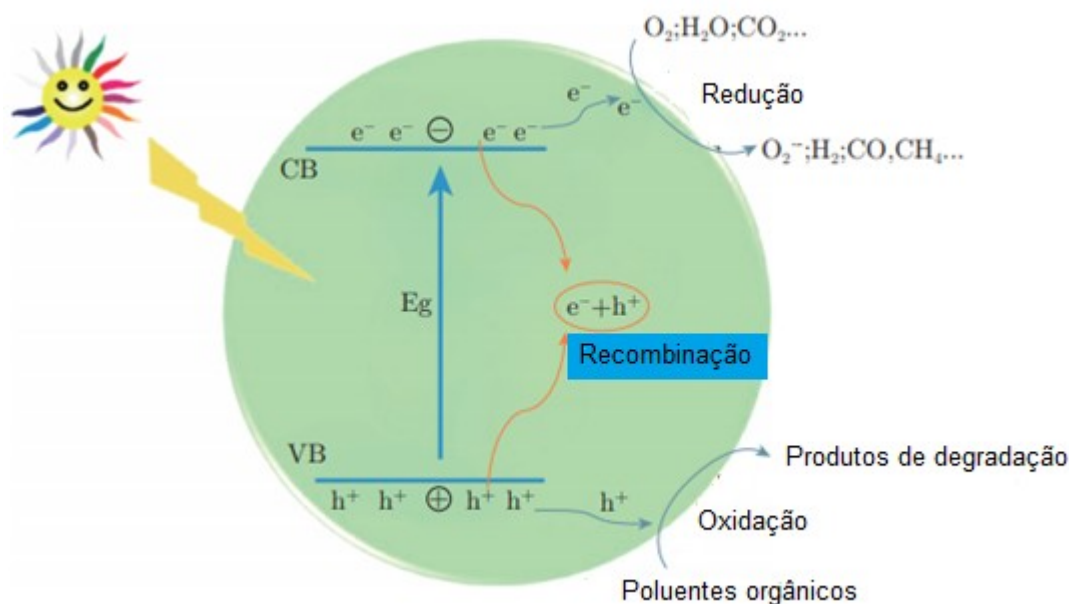
3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA A PROCESSOS DE DESINFECÇÃO

3.2.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado caracterizado pelo uso de um semicondutor que, sob a ação de luz, produz a separação de cargas, movendo elétrons de sua banda de valência para a banda de condução. No caso do dióxido de titânio, fótons com energia superior ao *band gap* ($\sim 3,2$ eV) produzem lacunas com elevado potencial redox, capaz de oxidar a água e gerar radicais livres altamente oxidantes, como o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$) ($E = 2,8$ V). Os radicais hidroxila não são seletivos e oxidam inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos (NAN, et al., 2010; NOGUEIRA, 1998; ZIOLLI, 1998).

As espécies reativas de oxigênio (ERO) destroem os poluentes orgânicos, bactérias e vírus e convertem a matéria orgânica em CO_2 e H_2O . A Figura 3 mostra o mecanismo de formação de espécies reativas de oxigênio quando o TiO_2 é excitado pela ação de luz UV (MAHMOOD; MILITKY; PECHO; WIENER, 2021; NAN et al, 2010).

Figura 3- Diagrama esquemático do processo de fotocatalise.



Fonte: Mahmood; Militky; Pecho; Wiener, 2021.

O processo de fotocatalise do dióxido de titânio deve-se a um conjunto de reações com várias etapas elementares, conduzidas por fótons, entretanto a caracterização desses processos é difícil (HENDERSON, 2011). A partir da absorção de fótons na superfície do dióxido de

titânio (Figura 3) com energia maior ou igual ao seu *band gap* (E_g), os elétrons na banda de valência (VB) serão excitados para a banda de condução (CB), formando um par elétron-lacuna. O valor de E_g e as posições das bandas de valência e de condução determinam a propriedade de absorção de luz e a capacidade redox dos fotocatalisadores de TiO_2 , respectivamente (GUO et al. 2019).

A geração do par elétron-lacuna para fotocatalise do TiO_2 pode ser descrita na Equação 1. Além disso o conjunto de equações abaixo, descrevem o mecanismo de formação de radicais livres quando o dióxido de titânio é irradiado na presença de água e oxigênio (GUO et al. 2019; FERREIRA, 2005; DANIEL et al., 2001; TEXEIRA; JARDIM, 2004).

Fotoativação da partícula de semiconductor:



Reação entre a lacuna fotogerada e a água adsorvida:



Reação entre a lacuna fotogerada e os grupos OH^- na superfície da partícula do TiO_2 :



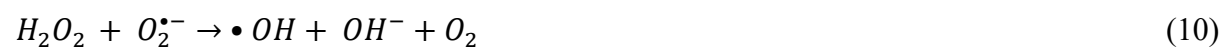
Formação de íon radical superóxido:



Formação de peróxido de hidrogênio:



Geração de radicais hidroxila pela quebra do peróxido de hidrogênio:



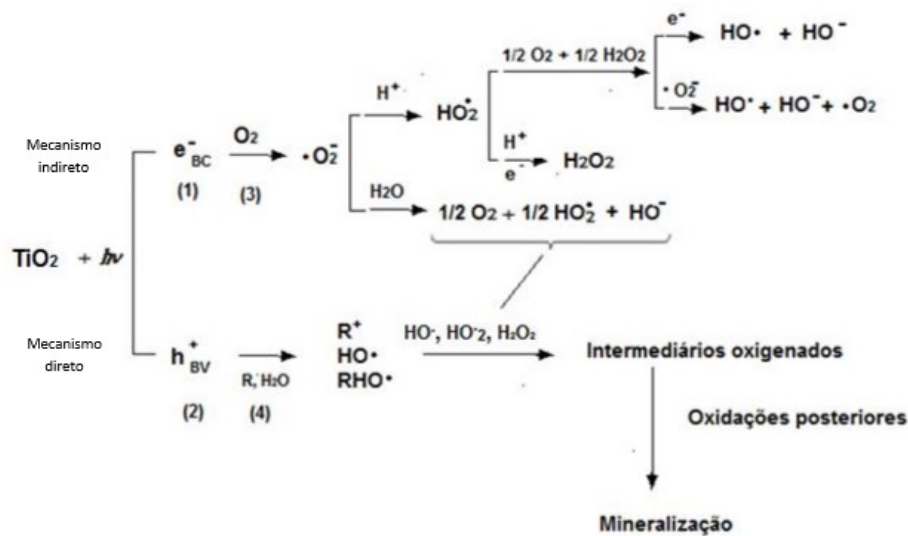
Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio sob irradiação (fotólise) com produção de radicais hidroxila:



Após a separação do par elétron-lacuna, somente os elétrons ou buracos separados que migram para a superfície têm oportunidades de conduzir as reações de redução ou oxidação. Durante o processo de migração, a maioria dos elétrons e lacunas se recombina na superfície do fotocatalisador, e a energia dos portadores de carga é convertida em energia vibracional de átomos da rede fônons ou fótons. Os locais de defeito servem, geralmente, como centros de recombinação, reduzindo assim, a eficiência da fotocatalise de TiO_2 (HENDERSON, 2011; GUO et al. 2019).

A etapa de iniciação do processo oxidativo ocorre por meio de lacunas fotogeradas, levando a posterior reação com doadores de elétrons que produzirão outros radicais livres (Figura 4). As espécies de oxigênio ou ânion de superóxido também podem ser iniciadores dos processos fotocatalíticos (ZIOLLI; JARDIM, 1998; HOFFMAN, 1995; NOGUEIRA, 1998).

Figura 4 - Representação das reações envolvidas nos processos de fotocatalise heterogênea.



Fonte: ZIOLLI & JARDIM, 1998.

3.2.2 Desinfecção Fotocatalítica

A desinfecção por meio da utilização de TiO_2 , baseado no método fotocatalítico vem sendo estudada por pesquisadores como uma possibilidade de substituir os métodos convencionais de desinfecção já existentes. Em virtude da sua habilidade de desativar uma grande variedade de microrganismos, a fotocatalise está sendo amplamente utilizada para desinfecionar matrizes

de água, ar e também há pesquisas a respeito de superfícies sólidas que consigam obter a característica “auto-desinfetante”. Esta característica se mostra bastante atrativa quando utilizada de forma a auxiliar no controle de proliferação de microrganismos (YOGO; ISHIKAWA, 2000).

Métodos eficazes de fotocatalise permitem ainda uma solução viável e aplicável em diversas áreas, incluindo a área da saúde. A limpeza de ambientes internos pode ser conduzida por materiais com propriedades fotocatalíticas afim de obter a eliminação de compostos orgânicos voláteis (TOMPKINS, 2005). A ação bactericida desses materiais catalíticos pode estar relacionada a um mecanismo que combina um ataque oxidativo aos componentes celulares associado ao dano causado à membrana celular, como será discutido em detalhes, a seguir (SUNADA; WATANABE; HASHIMOTO, 2003).

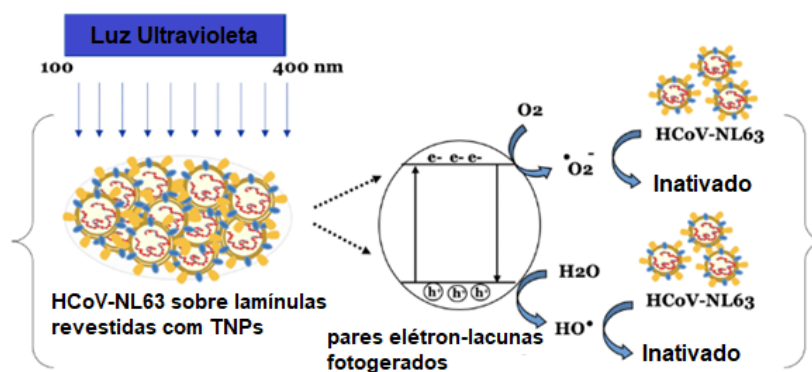
De forma geral, os efeitos antimicrobianos das nanopartículas ainda estão sendo investigados, sabe-se que existem duas possibilidades de mecanismo: i) toxicidade de íons de metal livre decorrente da dissolução de metais da superfície das NPs e ii) o estresse oxidativo via geração de espécies reativas de oxigênio na superfície das nanopartículas. O comportamento antiviral das nanopartículas de TiO_2 é, no entanto, menos documentado do que suas propriedades antibacterianas (KHEZERLOU, et al., 2018).

Em particular, a avaliação antiviral de TiO_2 foi investigada com o vírus influenza (H3N2) e certos bacteriófagos, como MS2, PRD1 ou ϕX174 (SYNGOUNA, 2017; MAZURKOVA et al., 2010). A maioria dos estudos experimentais foi realizada em solução aquosa, investigando a exposição do vírus em suspensões aquosas de TiO_2 , tanto no escuro quanto sob diferentes condições de irradiação, visto que o vírus é capaz de interagir tanto com as nanopartículas de TiO_2 dispersas quanto imobilizadas em um substrato (ZHANG et al., 2019).

No entanto, a crescente preocupação com doenças virais epidêmicas e pandêmicas tem chamado a atenção de muitos cientistas para o desenvolvimento de nanotecnologias fotocatalíticas em ambientes hospitalares. Assim, recentemente, Khaiboullina et al. (2020) relataram que superfícies revestidas com dióxido de titânio, uma camada fina e não tóxica aplicada como tinta, podem melhorar a desinfecção da superfície de coronavírus humanos, sob luz ultravioleta. Os autores concluíram que a ação antiviral é resultado da formação de ERO que provocam danos oxidativos nos vírus sob radiação UVC.

A Figura 5 representa o modelo proposto por Khaiboullina e colaboradores (2020) para representar o mecanismo envolvido na inativação fotocatalítica de HCoV-NL63. Sob a ação de luz UVC, ocorre a formação de espécies reativas de oxigênio, tais como os radicais hidroxila e superóxido na superfície das partículas.

Figura 5- Ilustração esquemática da inativação fotocatalítica do HCoV-NL63.



Fonte: Khaiboullina et al (2020).

De forma semelhante, Moon et al. (2020) demonstraram que as partículas virais de HuNoVs podem ser eficientemente inativadas em TNT recoberto com nanopartículas de Cu/TiO₂ sob UVA-LED. Neste trabalho, os autores concluíram que a desinfecção fotocatalítica ocorre por meio de três etapas: (1) distorção da forma dos vírus na superfície das nanopartículas, (2) oxidação da proteína viral e (3) vazamento ou dano do seu material genético. Na primeira etapa, a adsorção de um vírus na superfície do fotocatalisador poderia distorcer a forma do vírus (MOON et al., 2020; LI et al., 2016) causando a ruptura das proteínas do capsídeo viral e, possivelmente, levando ao fluxo gênico. A oxidação de proteínas por espécies reativas de oxigênio, como •OH, •O₂⁻, h⁺, e HO₂•, produzidas pelo fotocatalisador TiO₂ sob irradiação de luz (RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ et al., 2020) também seria capaz de destruir o envelope externo do vírus e a proteína do capsídeo do vírus, resultando na liberação de seu material genético (SYNGOUNA et al., 2017; MOON et al., 2020; KUMAR; DEVI, 2011). E, finalmente, a inativação viral também poderia ser resultante da toxicidade induzida por íons metálicos em fotocatalisadores contendo metal, como Ag/TiO₂, Cu-TiO₂, Pt-WO₃, C60-magnetita, Mn-TiO₂, Co-TiO₂, entre outros (ZHANG et al., 2019; MOHAN et al., 2021; KUMAR; DEVI, 2011).

Entretanto, há que se salientar que a inativação fotocatalítica de microrganismos depende das características de cada microrganismo, do tempo de exposição e das características das partículas de TiO₂, entre outros aspectos (RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ et al., 2020). As

diferenças de resistência do vírus à inativação na fotocatalise dependem de seus tamanhos, formas, estruturas ou composições (LIU et al., 2021) bem como da estrutura cristalina do fotocatalisador, tamanho e formato das partículas (KHEZERLOU et al., 2018).

Para melhorar a eficiência fotocatalítica, vários métodos poderiam ser propostos, com base nos estudos anteriores. Se a deformação viral é importante para a inativação durante a adsorção superficial, como proposto por Moon et al. (2020), estudos mais aprofundados na síntese de materiais com características texturais adequadas poderiam resultar no aumento da área de superfície do TiO_2 , na adequação do tamanho de partícula e distribuição do tamanho de poros, geração de estruturas defeituosas para induzir a separação de carga espacial por meio de dopantes metálicos e também a modificação da superfície do TiO_2 com um metal ou outro semicondutor (KHEZERLOU et al., 2018).

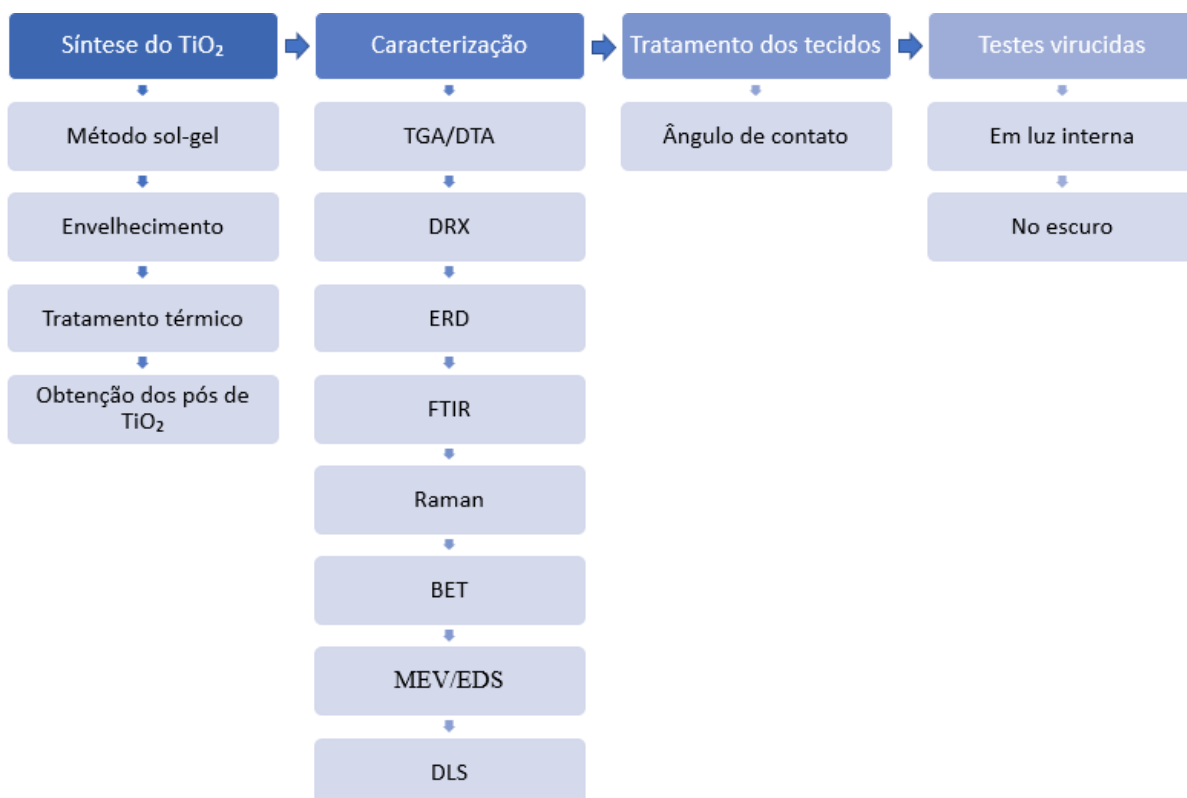
Para reações fotocatalíticas, a irradiação de luz é essencial para aumentar a taxa de inativação do vírus (ZHANG, et al., 2019). No entanto, o efeito germicida também foi observado no escuro sem irradiação de luz ambiente (SYNGOUNA et al., 2017; ERDEN et al., 2015). Nesse caso, os mecanismos responsáveis pelo efeito virucida no escuro não foram completamente elucidados (SYNGOUNA et al., 2017). O TiO_2 puro e o TiO_2 dopado com metal exibiram um efeito germicida na ausência de luz ultravioleta e essa atividade germicida foi relacionada à sua propriedade umectante (LIU et al., 2007) e/ou propriedades adsorptivas (LIU et al., 2021; PASQUALE et al., 2020). No entanto, o efeito virucida de partículas de TiO_2 imobilizadas em superfícies sólidas expostas ao ar e à luz em ambientes internos não foi completamente investigado.

No geral, a revisão da literatura sobre a inativação de vírus por fotocatalise heterogênea destacou uma falta de compreensão do impacto das características do revestimento de TiO_2 , como morfologia, microestrutura, área de superfície ou a qualidade da iluminação interna e as condições ambientais.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O procedimento experimental realizado consistiu na síntese de hidrossóis de dióxido de titânio, caracterização, aplicação dos mesmos em tecidos seguidos pelos testes com vírus. As etapas estão representadas pelo fluxograma da Figura 6.

Figura 6 - Fluxograma da metodologia experimental.



4.1 SÍNTESE DO HIDROSSOL DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Os reagentes utilizados para a síntese do hidrossol do dióxido de titânio foram ácido acético, etanol, água deionizada e butóxido de titânio [Ti (OBU)₄], conforme metodologia proposta por Wang et al. (2018). Inicialmente, 5,54 mL de butóxido de titânio (97%, Aldrich) e 2,46 mL de etanol (99,8%, Neon) foram adicionados a um béquer e agitados por 1 h (solução 1). Posteriormente, 5,72 mL de ácido acético (99,5%, Lafan) e 36,14 mL de água desionizada (solução 2) foram adicionados a outro béquer e o pH foi medido (pH ~ 1,96). A solução 1 foi adicionada gota a gota à solução 2 e agitada durante 3 h. A solução de hidrossol resultante

(Hidrossol TiO₂-A1), concentração de sólidos 33,02 mg L⁻¹) foi armazenada em temperatura ambiente por 10 dias.

Outro hidrossol de TiO₂ (Hidrossol TiO₂-A2), com concentração de sólidos de 17,28 mg L⁻¹, foi preparado usando o mesmo procedimento, porém, com metade da quantidade de precursor, [Ti (OBU)₄], ou seja, 2,77 mL. Após a preparação das soluções 1 e 2, o hidrossol final também foi armazenado por 10 dias.

Foram obtidos hidrossóis coloidais translúcidos branco-amarelados. Após a preparação dos hidrossóis, os tecidos de algodão e TNT (polipropileno) (2 x 2 cm) foram submersos por 5 min nos hidrossóis de TiO₂ e, posteriormente, os tecidos impregnados foram curados em um forno a uma temperatura de 100 ° C por aproximadamente 12 h. A quantidade de TiO₂ por centímetro quadrado impregnado em cada amostra de tecido foi calculada pelo balanço de massa.

Amostras de tecido não tratadas (sem deposição de TiO₂) também foram submetidas ao mesmo protocolo de secagem e posteriormente utilizadas nos testes fotocatalíticos, como controles. As amostras de tecido foram designadas como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3- Quantidade de TiO₂ nas amostras.

Tecido	Impregnação	TiO₂ (mg cm⁻²)
Tecido de algodão	-	0,0
Tecido não tecido (TNT)	-	0,0
TiO₂-A1-algodão	TiO ₂ hidrossol-A1	1,40
TiO₂-A1-TNT	TiO ₂ hidrossol-A1	1,07
TiO₂-A2-algodão	TiO ₂ hidrossol-A2	1,03
TiO₂-A2-TNT	TiO ₂ hidrossol-A2	1,04

Para algumas análises de caracterização foram utilizadas as amostras em pó obtidas a partir da secagem (100 °C durante 12 h) dos hidrossóis que foram denominadas como TiO₂-A1 e TiO₂-A2.

4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Análises Térmicas

O comportamento térmico da amostra de TiO_2 , foi avaliado através da análise termogravimétrica (TGA) e da análise térmica diferencial (DTA). A análise de TGA mensura a perda ou o ganho de massa em função da variação da temperatura. Essa variação de massa pode ocorrer devido a fenômenos de oxidação, combustão, desidratação, decomposição, evaporação de elementos voláteis, como por exemplo a água. Já o DTA fornece informações sobre a absorção ou liberação de energia que pode ocorrer na amostra em decorrência de algum dos fenômenos citados. Para observar essas informações, é gerado um gráfico de massa e energia em função da temperatura gerando as curvas de TGA e DTA, respectivamente (IONASHIRO, 2004).

A análise de TGA/DTA, foi realizada no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) em equipamento de análise termogravimétrica (Shimadzu, modelo DTG60/60H), a uma taxa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, iniciada na temperatura de $35\text{ }^\circ\text{C}$ até $900\text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de $100\text{ mL}/\text{min}$ de nitrogênio.

4.2.2 Difração de Raios-X

A caracterização da estrutura cristalina da amostra foi realizada pela análise de difração de raios-X (DRX). A análise foi conduzida no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) da UFSC utilizando o equipamento Rigaku MiniFlex600 DRX. As condições da análise foram temperatura ambiente, o intervalo de medida foi de (2θ) 10° a 80° , sob uma velocidade de varredura de $10^\circ/\text{min}$ e tamanho de passo de $0,05^\circ$.

4.2.3 Espectroscopia de Refletância Difusa

Através da análise de espectroscopia de refletância difusa (ERD) foi possível determinar a energia de *band gap* das amostras de fotocatalisador obtidas a partir dos hidrossóis de TiO_2 . A mesma foi realizada no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia (LABINC) do Departamento de Química da UFSC. A energia de *band gap* das amostras foi estimada através dos dados obtidos em um espectrômetro PerkinElmer UV/Vis/NIR Lambda 750, equipado com uma esfera integradora de 60 mm .

4.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A avaliação das características superficiais das amostras de TiO₂, foram obtidas através da análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Esta análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da UFSC. Os resultados foram coletados a partir da utilização do equipamento de espectrômetro Cary 660 Series (Agilent Technologies). As amostras foram analisadas diretamente com o cristal (ZnSe, 45°) por reflexão total atenuada (ATR) na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹.

4.2.5 Espectroscopia Raman

Quando uma onda eletromagnética atinge a superfície de um meio, uma fração dessa luz é refletida e o restante dela é transmitida para dentro do material. Da parcela transmitida da superfície do meio para o interior do material, uma fração é absorvida, podendo transformar-se em calor, e outra é reemitida na forma de luz emitida (fluorescência) e luz espalhada (espalhamento). É chamado de espalhamento Raman o fenômeno em que, a luz emergente pode apresentar uma pequena parte composta de frequências diferentes daquela luz incidente (RODRIGUES, 2012).

É uma análise química para identificação de substâncias, onde observa-se a interação da radiação eletromagnética com a matéria. A região espectral em que as transições são observadas depende do tipo de níveis de energia envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Através dessa espectroscopia, pode-se determinar os níveis de energia de átomos ou moléculas, a estrutura molecular e as ligações químicas (SALA, 1995). O espalhamento Raman, pode ser de dois tipos: Stokes e anti-Stokes (FERRARO & NAKAMOTO, 1994).

A análise das amostras foi conduzida no espectrômetro Anton Paar Cora 5200 Raman da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da UFSC. Os dados foram obtidos no comprimento de onda de 785 nm e na faixa de 100 cm⁻¹ ~ 2300 cm⁻¹.

4.2.6 Caracterização Textural

A área de superfície de Brunauer – Emmett – Teller (BET), o volume de poro de Barrett – Joyner – Halenda (BJH) e as distribuições de tamanho de poro das amostras de TiO₂ em pó e dos tecidos foram determinadas por meio de medição de isoterma de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K (Quantachrome Instrument, EUA) após a desgaseificação a 300 °C por 2 h. Essa análise

foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da UFSC.

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), tem sido amplamente utilizada na observação da superfície de microestruturas de materiais orgânicos e inorgânicos, como metais, polímeros, vidros, cerâmicos e alimentos. Na análise de microscopia eletrônica de varredura, a região analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons onde uma série de radiações são emitidas, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc (FALCONE et al., 2006).

Um total de oito amostras foram submetidas a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) afim de observar as características morfológicas das partículas de TiO_2 obtidas a partir dos hidrossóis ($\text{TiO}_2\text{-A1}$ e $\text{TiO}_2\text{-A2}$) e também dos tecidos impregnados com TiO_2 . A preparação das amostras consistiu na sua fixação ao suporte usando fita de carbono seguido pela deposição de uma fina película de ouro.

A análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC no microscópio JEOL JSM-6390LV. Foram realizadas quatro ampliações de diferentes magnitudes (x1.000, 2.000, 5.000, 10.000).

4.2.8 Espectroscopia por Dispersão de Energia

A espectroscopia por dispersão de energia (EDS) é uma análise feita de forma simultânea à microscopia eletrônica de varredura (MEV) e resultado fornece a identificação de elementos químicos de uma amostra (DEDAVID et al., 2007). O EDS foi realizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) usando o microscópio JEOL JSM-6390LV acoplado com espectroscopia por dispersão de energia de raios-X.

4.2.9 Espalhamento Dinâmico de Luz

A distribuição do tamanho de partículas foi obtida pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) usando um analisador de tamanho de partícula MALVERN (Zetasizer Nanosizer) do Laboratório Interdisciplinar para o desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) da UFSC. Antes da análise, as amostras de TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-A1}$ e $\text{TiO}_2\text{-A2}$) foram dispersas em água destilada ($0,1 \text{ mg mL}^{-1}$) em banho de ultrassom por 1 h.

4.2.10 Ângulo de Contato

A hidrofilicidade da superfície é uma característica importante para garantir o contato eficaz entre as partículas de TiO_2 e os vírus. Como o TiO_2 normalmente tem uma morfologia hemisférica, o efeito de virulência por dano mecânico devido ao contato está relacionado ao tamanho das partículas que são capazes de permear a parede celular ou cobri-la (WANG et al., 2020). Esta propriedade pode ter efeitos diferentes no adenovírus humano tipo 5 (HAdV-5) e na cepa MHV-3 de coronavírus murino (MHV-3), devido às diferenças na estrutura dos vírus.

As medidas foram realizadas em triplicata e os ângulos determinados pela média dos valores obtidos. Nessas análises, gotas de $3\mu\text{L}$ de água deionizada à temperatura ambiente foram depositadas sobre cada amostra de tecido. Os ensaios foram realizados de acordo com a metodologia citada acima em duas condições diferentes, no claro e em amostras mantidas no escuro após 24 horas na ausência de luz.

O ângulo de contato entre as superfícies líquida e sólida dos tecidos foi determinado com um Goniômetro modelo Ramé-Hart 250, da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da UFSC.

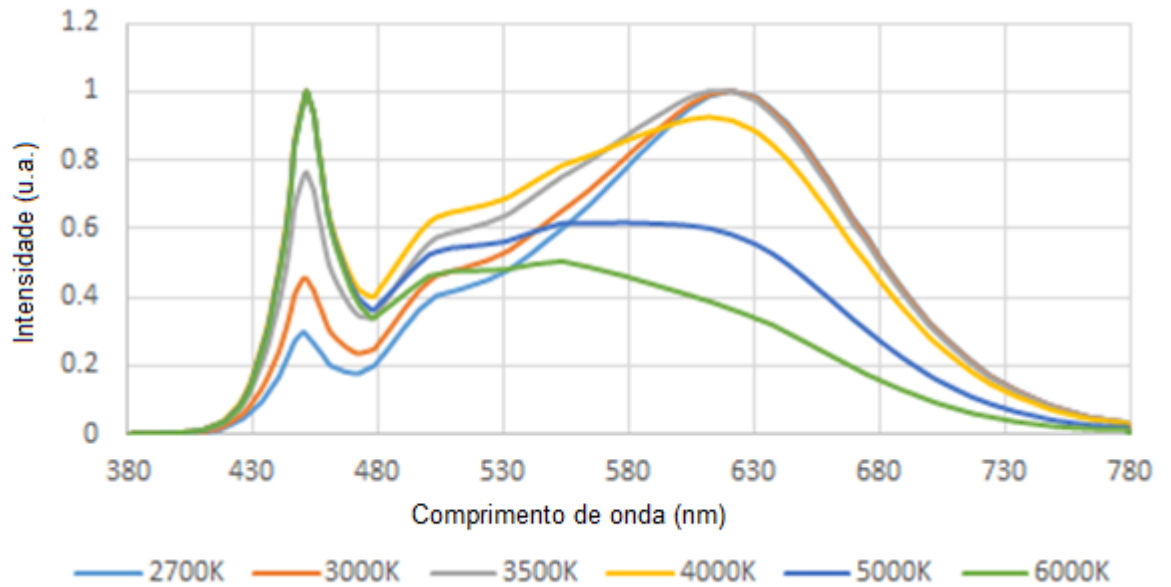
4.3 ATIVIDADE ANTIVIRAL

A atividade virucida dos tecidos foi avaliada de acordo com o método padrão ISO 18184: 2019 para determinação da atividade antiviral de produtos têxteis. Este método mede a concentração de 10^5 unidades formadoras de placa (UFP) de adenovírus humano tipo 5 (HAdV-5) ou cepa MHV-3 de coronavírus murino (MHV-3), previamente propagadas em linhas celulares A549 (carcinoma de pulmão humano - CL185) e L929 (fibroblastos murinos - CCL-1), respectivamente.

Os testes foram realizados com 30 min de exposição viral contra as superfícies dos tecidos impregnados e os tecidos controle a $25\text{ }^\circ\text{C}$ sob irradiação de luz em ambiente interno. Outro teste na mesmas condições foi realizado na ausência de luz (no escuro). Após 5-7 dias de infecção *in vitro* com os respectivos vírus testados, a quantidade de UFP foi quantificada e a porcentagem de redução viral calculada. Foram realizados experimentos em triplicata para todos os ensaios.

A sala onde os ensaios foram realizados era iluminada por lâmpadas LED (SMD 3030), 100 W, com área de 4,5 m². O fluxo de iluminação era de 138 lm/W, e o espectro de emissão de cor da luz é mostrado na Figura 7.

Figura 7- Espectro de emissão de luz pelas lâmpadas LED utilizadas neste trabalho (6000K, eu verde).



Fonte: <https://lightglasslighting.com/products/#tuning-and-dimming>

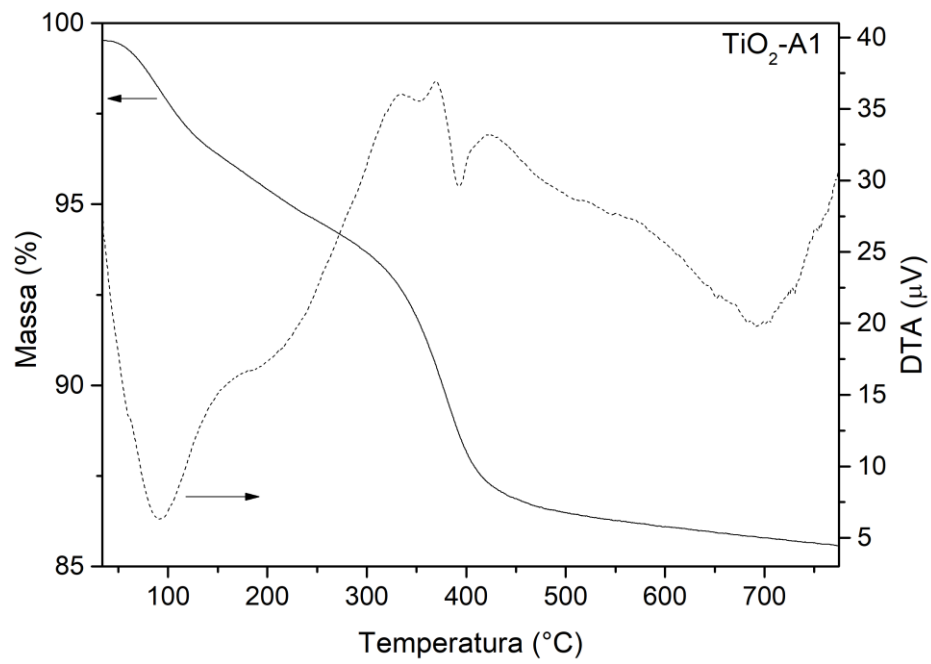
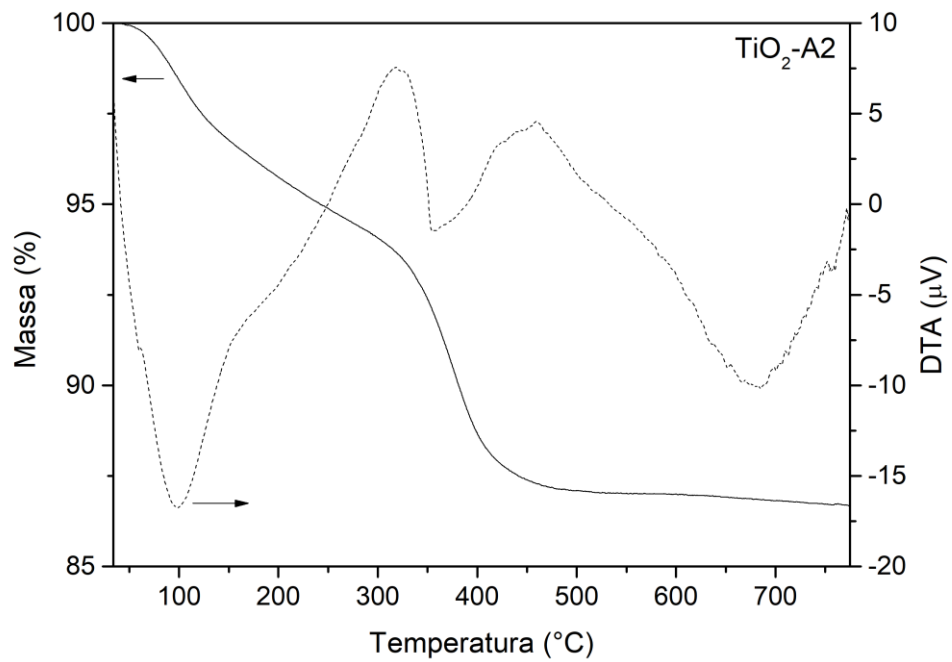
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Por meio dos procedimentos experimentais foram obtidos por meio da síntese sol-gel, dois hidrossóis de TiO_2 . Os materiais em pó (TiO_2 -A1 e TiO_2 -A2) e os tecidos impregnados (algodão e TNT) com os hidrossóis foram caracterizados e analisados sendo a discussão apresentada a seguir.

5.1.1 Análises térmicas

Para entender as propriedades térmicas das amostras TiO_2 -A1 e TiO_2 -A2, análises de TGA/DTA foram realizadas e as curvas obtidas são mostradas na Figura 8 e 9, respectivamente. Os perfis de %Massa e DTA são muito semelhantes para as duas amostras. A curva de % Massa exibe três perdas de massa associadas a eventos endotérmicos na curva DTA. A perda de massa total para TiO_2 -A1 e TiO_2 -A2 até 800 °C foi de aproximadamente 14% e 13%, respectivamente. Os eventos endotérmicos a 30-320 °C (6,9 e 6,4% em massa de perda para TiO_2 -A1 e TiO_2 -A2, respectivamente) e 320-450 °C (6,5 e 6,2% em peso de perda para TiO_2 -A1 e TiO_2 -A2, respectivamente) são devido à eliminação da água adsorvida e volatilização da água de hidratação, além de espécies orgânicas remanescentes (IONASHIRO, 2004; CORCIONE; FRIGIONE, 2012; ALAMGIR et al., 2015; ANTON; BRAGA, 2015). Nas curvas DTA, há ainda outro pico a 700 °C que ocorre associado a um evento endotérmico com pequena perda de massa, e que pode estar associado à transformação da titânia da fase anatase para a fase rutilo (KALAIVANI; ANILKUMAR, 2018; MAHLAMBI et al., 2012).

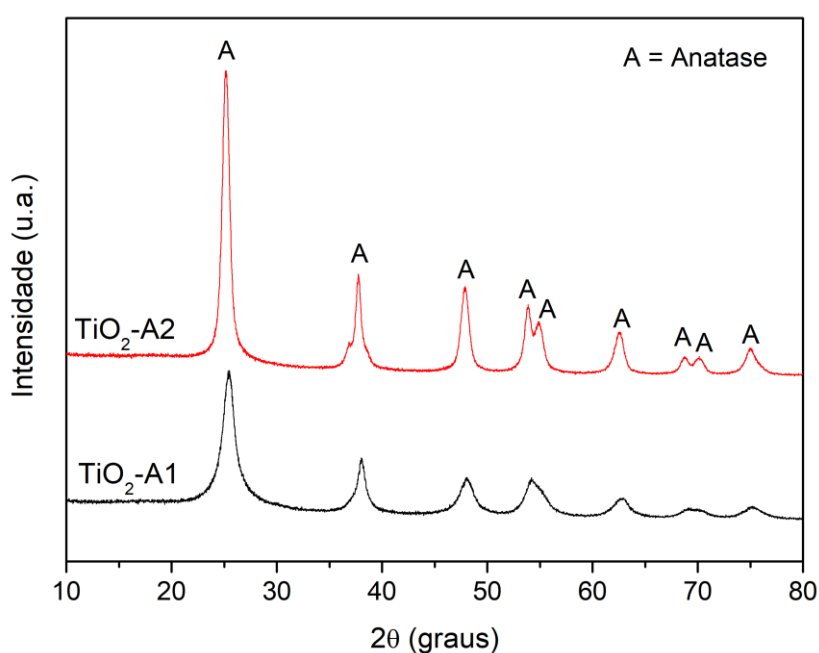
Figura 8- Análise térmica do TiO₂-A1.Figura 9 - Análise térmica do TiO₂-A2.

5.1.2 Difração de Raios-X

Baseado na análise de difração de raios-X (DRX), foram identificadas as estruturas e as composições cristalinas das amostras em pó (TiO₂-A1 e TiO₂-A2) dos hidrossóis. Todos os picos dos difratogramas apresentados na Figura 10 são característicos do TiO₂ na fase anatase (TiO₂ – JCPDS 01-078-2486) (AMORIM, 2017; ARAÚJO, 2018).

O pico de maior intensidade, está localizado no ponto de 25,5° também observado no trabalho de Pereira e colaboradores (2014). A formação de uma variedade de fases de polimorfos de TiO₂ está ligado as características físico-químicas do sistema, e um fator de grande importância são os precursores das amostras, temperatura e tempo de tratamento (LI *et al*, 2007).

Figura 10 - Difratograma das amostras de TiO₂-A1 e TiO₂-A2.



Os tamanhos de cristalito, com base na média de todos os picos em cada curva de DRX, foram calculados usando a equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (12)$$

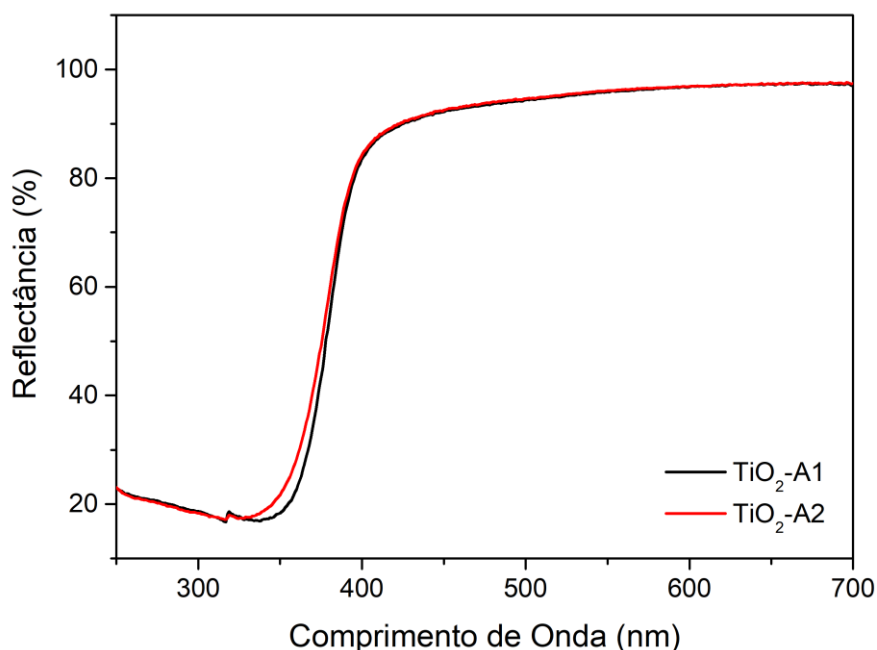
sendo D o tamanho dos cristalitos, K a constante de Scherrer (com valor de 0,9), λ o comprimento de onda da radiação usada (0,15406 nm), β a largura total na metade do máximo

(FWHM) do pico selecionado e θ o ângulo de Bragg de difração para o pico. Os valores dos tamanhos de cristalito de TiO₂-A1 (7,0 nm) e TiO₂-A2 (9,0 nm) foram semelhantes e abaixo da faixa de 10 nm (Tabela 4).

5.1.3 Espectroscopia de Refletância Difusa

As propriedades ópticas das amostras de TiO₂ foram estudadas a partir da análise de espectroscopia de refletância difusa (EDS), Figura 11. Os materiais semicondutores em geral, apresentam alta absorção de luz na região do UV-Visível, promovendo a transferência de elétrons da banda de valência para a de condução como é o caso do TiO₂ (ENRIQUEZ, 2008). No caso das amostras sintetizadas, ambas mostraram alta absorção de energia na região UV (200-400 nm), caracterizada pelos baixos valores de refletância na Figura 10 (AMORIM, 2017; CARIOCA et al., 2011; MORAWSKI et al., 2017).

Figura 11 - Espectros de refletância difusa UV-Vis das amostras TiO₂-A1 e TiO₂-A2.



As energias do *band gap* foram estimadas a partir dos dados dos espectros UV-Vis EDS usando o método de Tauc (ALMASHHORI et al., 2020; SOUZA et al., 2018) e a função Kubelka-Munk, $F(R)$. Considerando que o dióxido de titânio tem uma transição eletrônica do tipo indireta permitida (ESTRADA-FLORES et al., 2020), a função de Kubelka-Munk assume a seguinte forma:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (13)$$

Sendo R a refletância. Além disso, é necessário calcular a energia de fóton emitido ($h\nu$) para cada comprimento de onda:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (14)$$

sendo que h representa a constante de Planck ($6,64 \times 10^{-34}$ J s), c a velocidade da luz ($3,0 \times 10^8$ m s⁻¹) e λ o comprimento de onda incidente sobre a amostra.

As Figura 12 e 13 apresentam o gráfico de Tauc, $(F(R)*h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$, para as amostras TiO₂-A1 e TiO₂-A2, respectivamente, e as energias de *band gap* estimadas foram de 3,16 e 3,17 eV, respectivamente. Esses valores se aproximam do valor atribuído ao *band gap* indireto da fase anatase (3,20 eV) (LIN et al., 2006; LÓPEZ; GÓMEZ, 2012).

Figura 12 - Energia de *band gap* para TiO₂-A1.

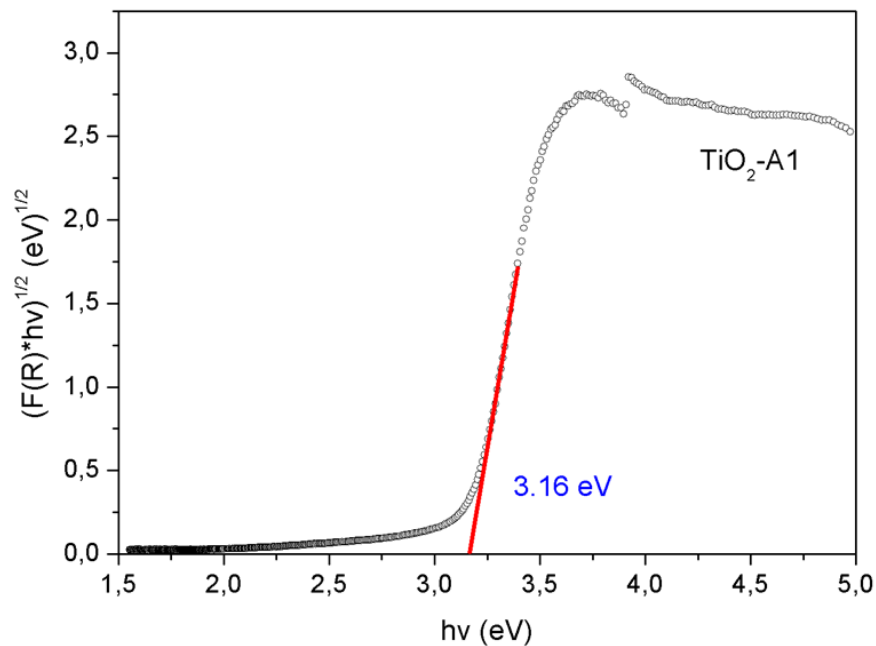
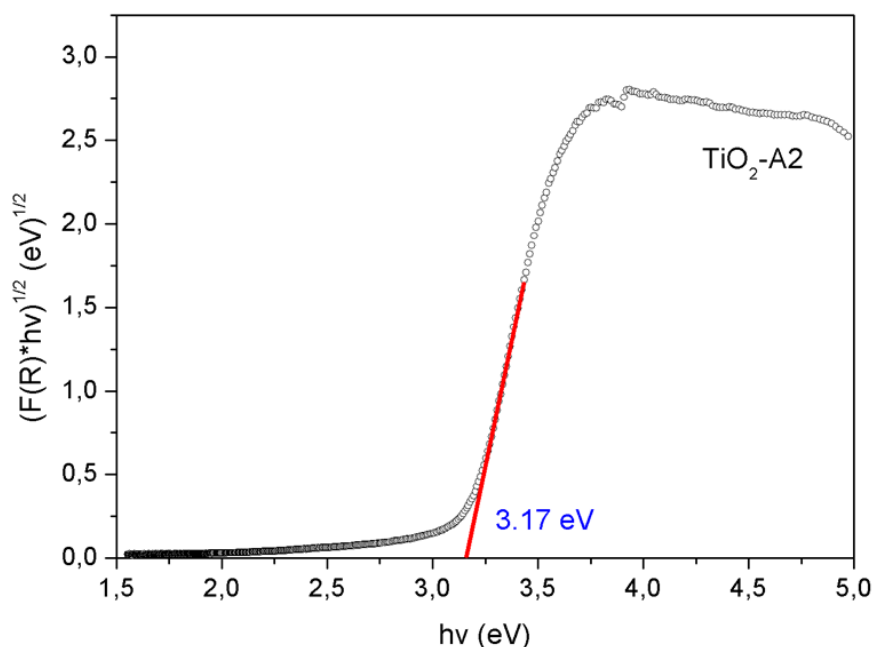


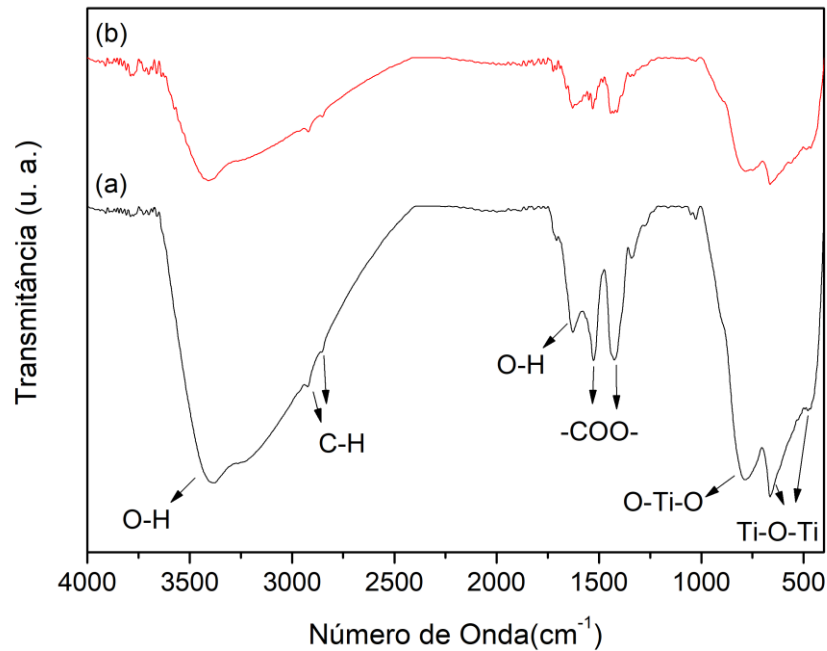
Figura 13 - Energia de band gap para TiO₂-A2.



5.1.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR obtidos para as amostras TiO₂-A1 e TiO₂-A2 (Figura 14) são muito semelhantes e têm as mesmas bandas de absorção em 3384, 2920, 1625, 1527, 1427, 790, 663 e 484 cm⁻¹. A banda larga centrada em 3384 cm⁻¹ e outra banda em 1630 cm⁻¹ estão relacionadas às vibrações O–H e mostram a presença de água fisicamente ligada à superfície das amostras (Wang et al., 2020). Além disso, picos característicos das ligações O–Ti–O e Ti–O–Ti aparecem em torno de 790, 663 e 484 cm⁻¹ (Wang et al., 2020). As bandas observadas em 1427 e 1527 cm⁻¹ podem estar relacionadas ao alongamento anti-simétrico e simétrico –COO–, respectivamente (Liao et al., 2001; Wang et al., 2020). Essas bandas são atribuídas aos grupos carboxila remanescentes na superfície das amostras de TiO₂ e provenientes do ácido acético usado na síntese do hidrossol (Liao et al., 2001). Os espectros ainda apresentam pequenos picos centrados em 2930 e 2850 cm⁻¹ que podem ser atribuídos às vibrações de alongamento assimétrico do C – H alifático, das espécies orgânicas remanescentes como o ácido acético.

Figura 14 - Espectros de absorbância de FTIR de hidrossol das amostras TiO₂-A1 e TiO₂-A2.

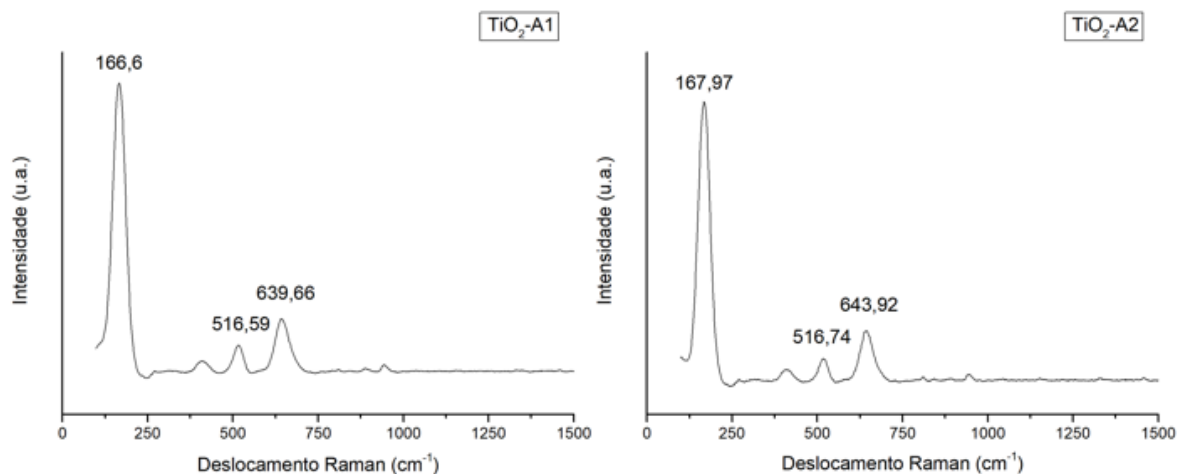


5.1.5 Espectroscopia Raman

A fase anatase do dióxido de titânio tem seis modos ativos Raman $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$, e identificados no espectro Raman de primeira ordem de TiO_2 de cristal único por Ohsaka (1980), que são: em 144 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 399 cm^{-1} , 516 cm^{-1} e 639 cm^{-1} (ILIE et al., 2017; MA; LU; ZHANG, 1998; OHSAKA, 1980).

Os gráficos da Figura 15, mostram picos característicos para TiO_2 na fase anatase. Pode-se observar também melhor cristalinidade no modo vibracional nos pontos $166,6$ e $167,97\text{ cm}^{-1}$ para o $TiO_2\text{-A1}$ e $TiO_2\text{-A2}$, respectivamente (DUBEY, 2018; MA, LU, ZHANG, 1998; ULYANOVA et al., 2020; ARGUELLES-LUCHO et al., 2020).

Figura 15 - Espectros Raman dos pós de TiO₂-A1 e TiO₂-A2.



Os resultados obtidos pela espectroscopia Raman confirmam a presença do dióxido de titânio na fase anatase (Figura 15), com picos de 166,6; 516,59 e 639,66 cm^{-1} para os pós do TiO₂-A1 e de 167, 97; 516,74 e 643,92 cm^{-1} para os pós de TiO₂-A2, corroborando o que foi observado na análises de DRX (DUBEY, 2018; MA, LU, ZHANG, 1998; ULYANOVA et al., 2020; ARGUELLES-LUCHO et al., 2020).

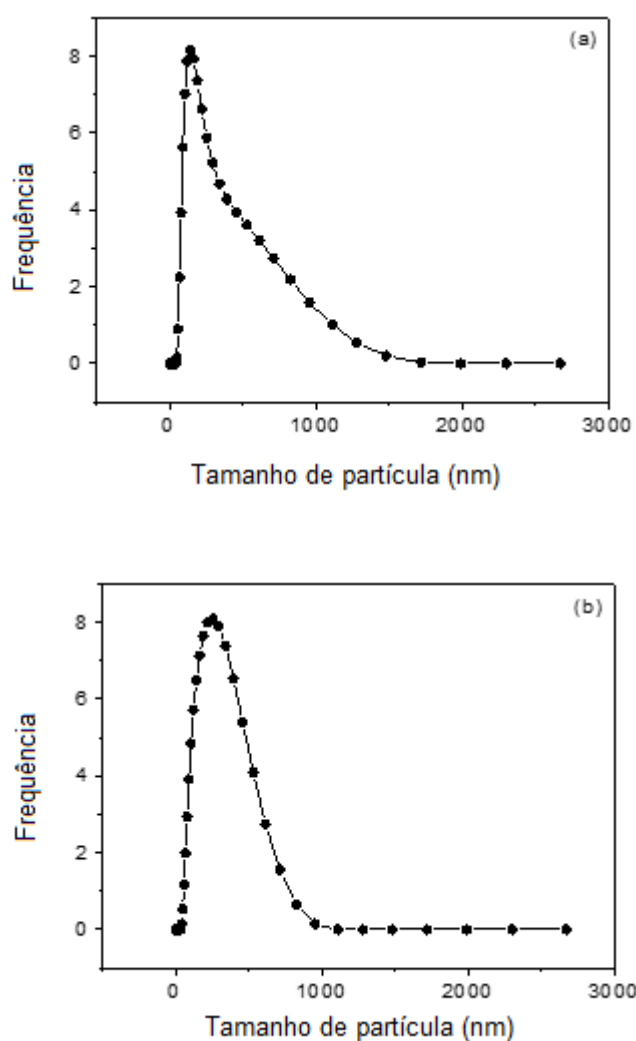
As mudanças e o alargamento dos modos Raman são atribuídos aos efeitos da diminuição do tamanho das partículas nas constantes de força e amplitudes vibracionais das ligações vizinhas mais próximas, confinamento de fônons e defeitos estruturais. (ILIE et al., 2017). O modo mais forte das nanopartículas de anatase de TiO₂ é a banda de fônons de baixa frequência 144 cm^{-1} (Eg) da anatase que tem sido amplamente estudada para determinar o efeito da temperatura em nanopartículas de TiO₂ e a dimensão das nanopartículas (ILIE et al., 2017; TURKOVIC et al., 1997)., porém, observa-se que o pico mais intenso nas amostras se encontra por volta 166-167 cm^{-1} para as amostras.

5.1.6 Espalhamento Dinâmico de Luz

A distribuição de tamanho de partícula de TiO₂-A1 se mostrou não uniforme e variou de 50 a 1700 nm com um pico máximo em 142 nm, um segundo pico com um máximo em 532 nm (Figura 16 (a)) e tamanho médio de partícula de 284 nm. Em contraste, TiO₂-A2 apresentou uma distribuição de tamanho de partículas uniforme (Figura 16 (b)), mas na faixa de 300 a

1000 nm com um pico máximo em 255 nm, e tamanho médio de partículas de 263 nm. Como amplamente conhecido, o tamanho da partícula aumenta com o aumento da concentração do precursor devido à coagulação e sinterização aprimoradas, resultante da grande concentração de núcleos de TiO_2 gerados em altas concentrações do precursor de Ti (NYAMUKAMBA et al., 2018; WONG et al., 2014). De acordo com as análises, as amostras apresentam distribuições de tamanho na faixa característica de partículas micrométricas, ou seja, 100 nm - 100 μm .

Figura 16 - Distribuição do tamanho de partícula de (a) $\text{TiO}_2\text{-A1}$ e (b) $\text{TiO}_2\text{-A2}$ disperso em água destilada. $[\text{TiO}_2] = 0,1 \text{ mg mL}^{-1}$.



5.1.7 Caracterização Textural

Os tamanhos médios dos poros calculados pelo método BJH foram 43,87 e 37,29 nm para TiO₂-A1 e TiO₂-A2, respectivamente, o que confirma a característica mesoporosa das amostras de TiO₂ sintetizadas (BURWELL, 1977). As superfícies específicas das partículas de TiO₂-A1 e TiO₂-A2 foram 293 e 342 m² g⁻¹, respectivamente (Figura 17). As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K sobre os tecidos tratados e não tratados são apresentadas na Figura 18 e os respectivos parâmetros de caracterização textural estão relacionados na Tabela 4.

Figura 17 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77K sobre TiO₂-A1 (a) e TiO₂-A2 (b).

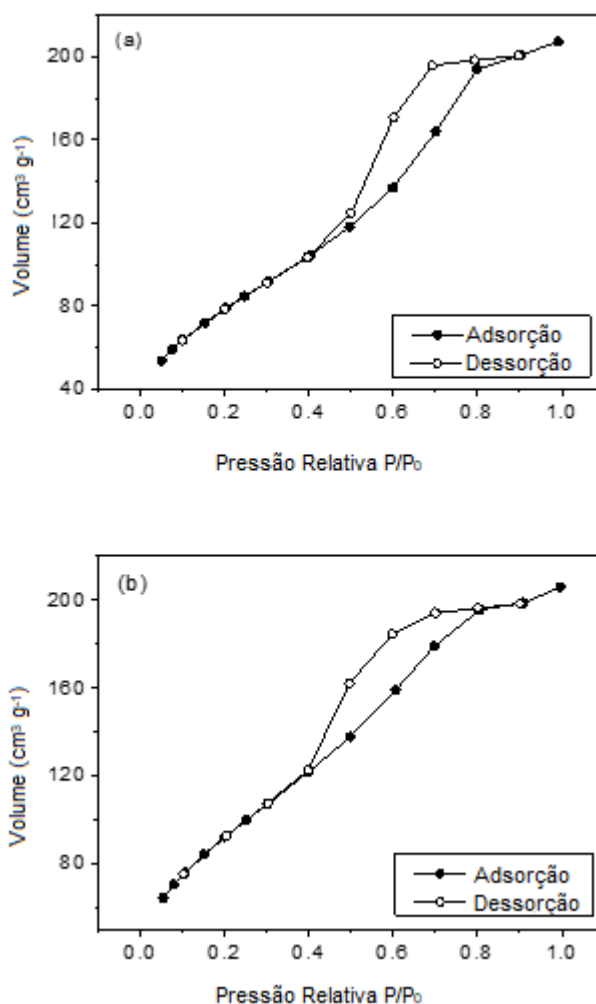
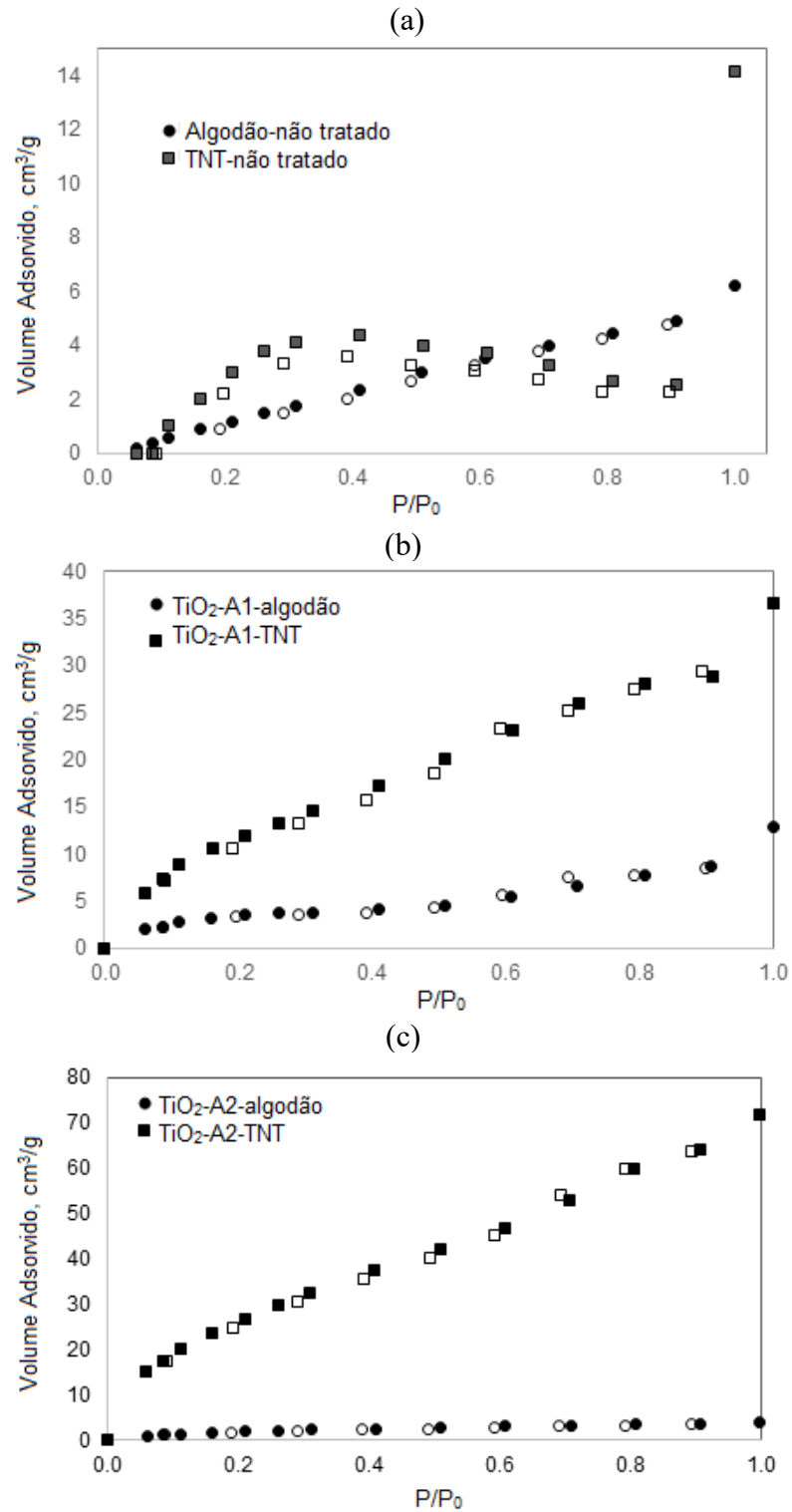


Figura 18 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77K: a) Algodão e TNT não revestido; b) TiO₂-A1-algodão e TiO₂-A1-TNT; c) TiO₂-A2-algodão e TiO₂-A2-TNT (símbolos fechados: adsorção; símbolos abertos: dessorção).



Considerando as partículas sólidas TiO₂-A1 e TiO₂-A2, observou-se que a área superficial aumentou e o tamanho dos poros diminuiu devido à redução do tamanho das partículas, o que é esperado quando uma menor quantidade de precursor de Ti é usado na síntese de TiO₂-A2 em relação a TiO₂-A1 (NYAMUKAMBA et al., 2018). Quando os hidrossóis foram depositados nos tecidos, a área de superfície específica dos materiais revestidos aumentou de uma (algodão) a duas (TNT) ordens de magnitude devido à presença de partículas de TiO₂ de alta área superficial (Tabela 4).

Tabela 4- Área de superfície específica (S_{BET}), diâmetro médio de poros, volume de poros e tamanho médio de partículas para amostras de TiO₂.

Amostras	Tamanho do cristalito (nm)	Energia <i>band gap</i> (eV)	S_{BET} (m² g⁻¹)	Tamanho médio dos poros (Å)	Volume de poro (cm³ g⁻¹)	Tamanho médio de partícula (nm)
TiO₂-A1	7,0	3,16	293,1	43,87	0,3292	284
TiO₂-A2	9,0	3,17	342,4	37,29	0,3221	263
Algodão sem tratamento	*	*	<< 1	*	0,010	*
TNT sem tratamento	*	*	0.9	938	0,021	*
TiO₂-A1- algodão	*	*	10	60	0,020	*
TiO₂-A1-TNT	*	*	51	44	0,057	*
TiO₂-A2- algodão	*	*	9	29	0,006	*
TiO₂-A2-TNT	*	*	110	40	0,111	*

*Não mensurado

5.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas com os pós obtidos após secagem dos hidrossóis e com as amostras de tecidos de algodão e TNT tratados e não tratados com os hidrossóis. As imagens foram feitas com quatro variações de magnitudes afim de uma melhor visualização da morfologia de superfície das amostras (Figuras 19, 20 e 21).

As imagens da Figura 19 mostram que os pós obtidos após secagem dos hidrossóis de TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-A1}$ e $\text{TiO}_2\text{-A2}$) apresentam morfologias semelhantes entre si e não uniformes, apresentando-se em pequenos aglomerados heterogêneos. Tanto as partículas de $\text{TiO}_2\text{-A1}$ quanto $\text{TiO}_2\text{-A2}$ são densas e poliédricas com formato irregular e diferentes tamanhos, onde as partículas apresentaram faixas de tamanho de 50-1700 nm e 300- 1000 nm para as amostras de $\text{TiO}_2\text{-A1}$ e $\text{TiO}_2\text{-A2}$ respectivamente (Seção 5.1.6).

As Figuras 20 e 21 representam imagens dos tecidos não tratados (Branco) e tecidos de algodão e TNT tratados com hidrossóis de TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-A1}$ e $\text{TiO}_2\text{-A2}$). Nas imagens do algodão sem tratamento (Figura 20) as fibras características desse material ficam bem evidentes. Para os tecidos de algodão com $\text{TiO}_2\text{-A1}$ e $\text{TiO}_2\text{-A2}$ é possível observar a formação de uma película lisa com partículas de TiO_2 sobre as fibras de ambas as amostras. Em vários pontos também verifica-se a presença de vários aglomerados. A presença do TiO_2 promoveu um aumento da área superficial do tecido de algodão recoberto na ordem de 10 vezes ($10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $\text{TiO}_2\text{-A1}$ -algodão e $9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $\text{TiO}_2\text{-A2}$ -algodão) em relação ao algodão sem tratamento ($\ll 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Similarmente, a presença do TiO_2 é verificada como um filme uniformemente distribuído sobre as fibras do TNT (Figura 21). O recobrimento do TNT com as partículas de TiO_2 ocasionou um aumento mais significativo na área superficial dessas amostras de tecido ($51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $\text{TiO}_2\text{-A1-TNT}$; $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $\text{TiO}_2\text{-A2-TNT}$ e $0,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para TNT sem tratamento). As imagens mostram que as partículas de TiO_2 encontram-se mais homogeneamente distribuídas nas fibras do TNT do que no algodão, com menor ou quase ausência formação de aglomerados, o que pode ter contribuído pelo maior aumento da área superficial do TNT tratado com TiO_2 do que o tecido de algodão.

Embora as quantidades de partículas de $\text{TiO}_2\text{-A1}$ e $\text{TiO}_2\text{-A2}$ depositadas nos tecidos semelhantes, as atividades virucidas no tecido TNT foram maiores do que aquelas medidas no tecido de algodão (Seção 5.2), devido à distribuição mais uniforme das partículas de TiO_2 no sólido na superfície do tecido TNT, como pode ser visualizado nas imagens de MEV (Figuras

20 e 21). Desta forma, o contato de partículas virais poderia ser mais eficiente no TNT tratado com TiO_2 do que o algodão tratado com TiO_2 . Esses resultados poderiam indicar que as partículas virais de HAdV-5 e MHV-3 seriam mais eficientemente inativadas com o uso do TNT tratado.

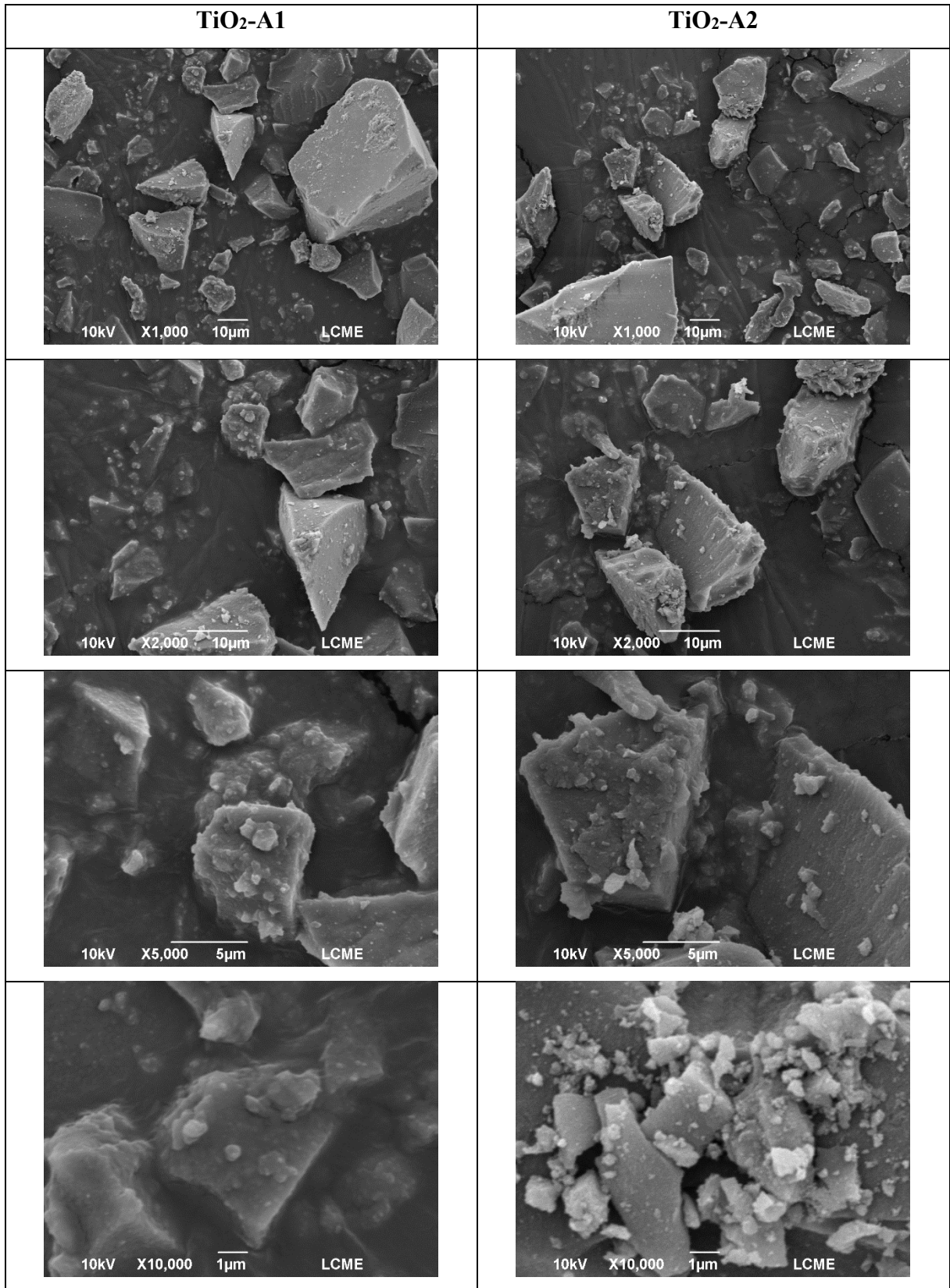
Figura 19 - Imagens da análise de MEV das amostras em pó de TiO_2 .

Figura 20 - Imagens da análise de MEV das amostras de algodão.

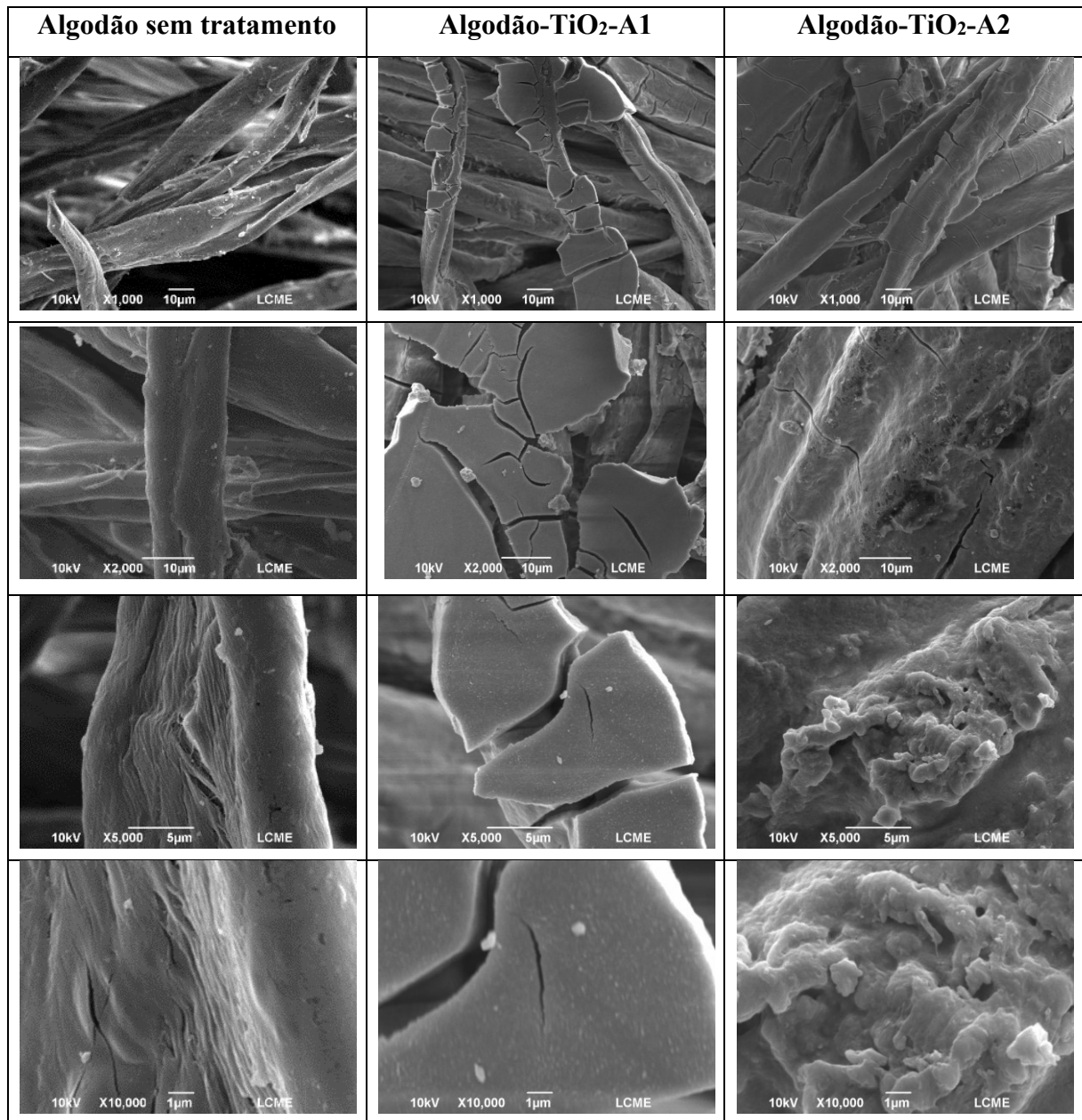
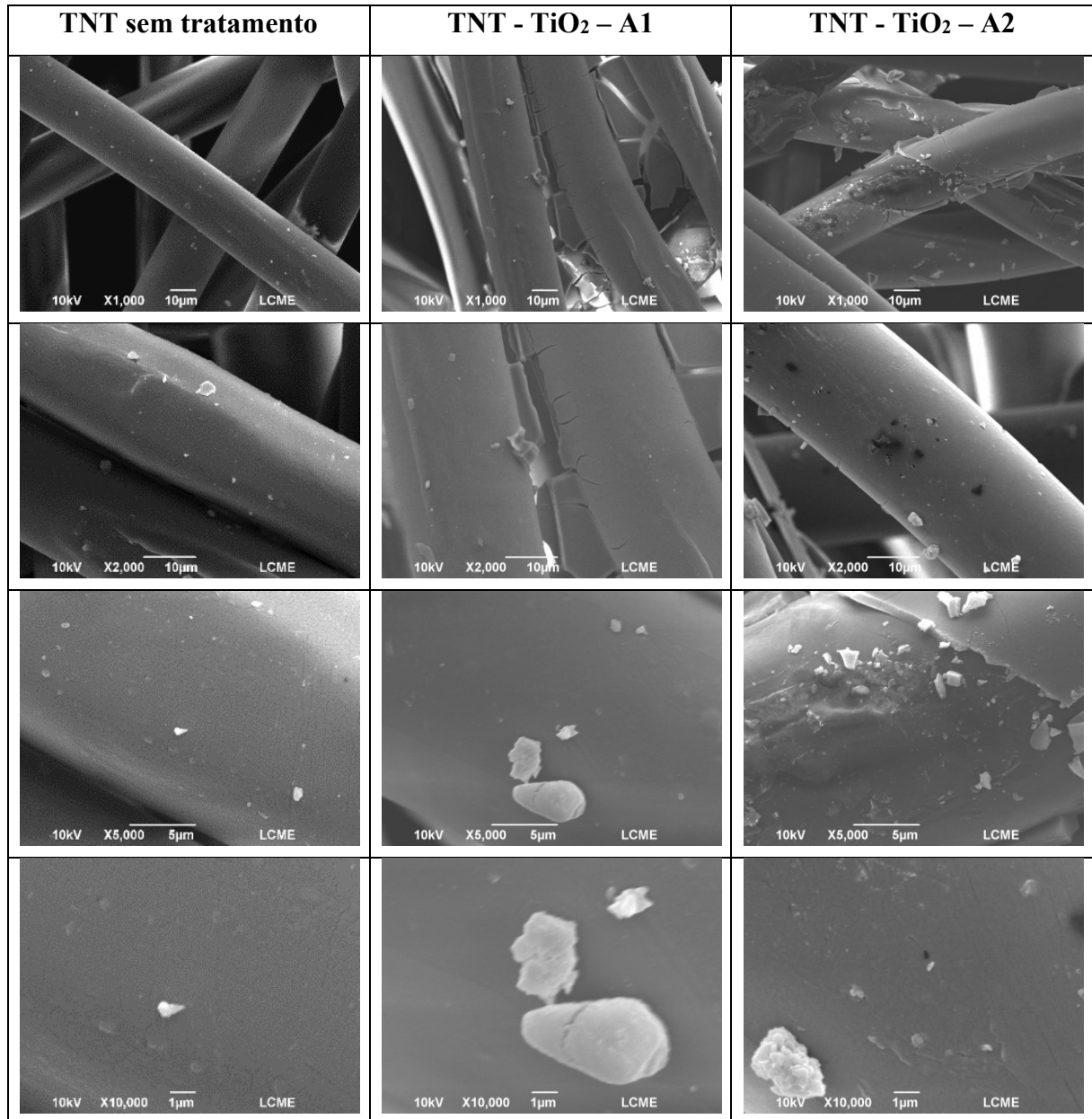


Figura 21 - Imagens da análise de MEV das amostras de TNT.



5.1.8 Espectroscopia por Dispersão de Energia

Para identificar a presença de titânio e outros elementos químicos nas amostras em pó do TiO₂, nos tecidos de algodão e TNT impregnados e não impregnados com hidrossóis de TiO₂, foi realizada a análise de EDS. Observou-se principalmente, a presença dos elementos: titânio, carbono e oxigênio e outros elementos em quantidade mássica bem inferior que podem ser resultado de contaminação e erros da análise, observados na Tabela 5. Como é sabido, o EDS é uma análise pontual e semi-quantitativa.

Tabela 5- Análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras.

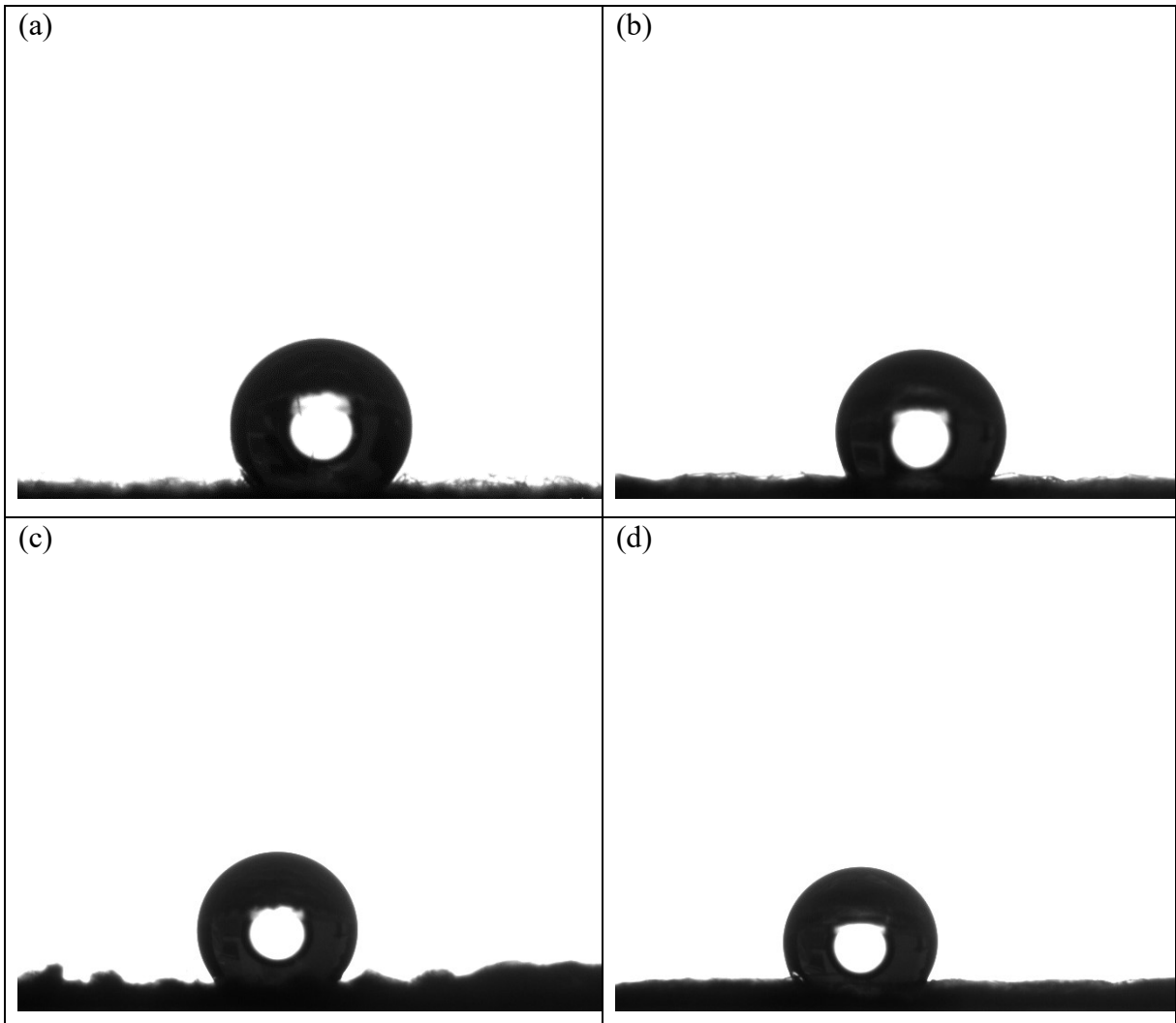
Amostras	Elementos (% massa)			
	Ti	C	O	Outros
TiO ₂ -A1	33,41	11,95	52,93	1,71
TiO ₂ -A2	47,44	14,08	38,48	-
Algodão (branco)	-	61,60	33,60	4,79
TNT (branco)	-	100	-	-
Algodão TiO ₂ -A1	32,60	33,08	30,17	4,15
TNT TiO ₂ -A1	39,49	55,68	4,83	-
Algodão TiO ₂ -A2	21,09	43,52	32,51	2,88
TNT TiO ₂ -A2	24,81	70,67	4,52	-

5.1.9 Ângulo de contato

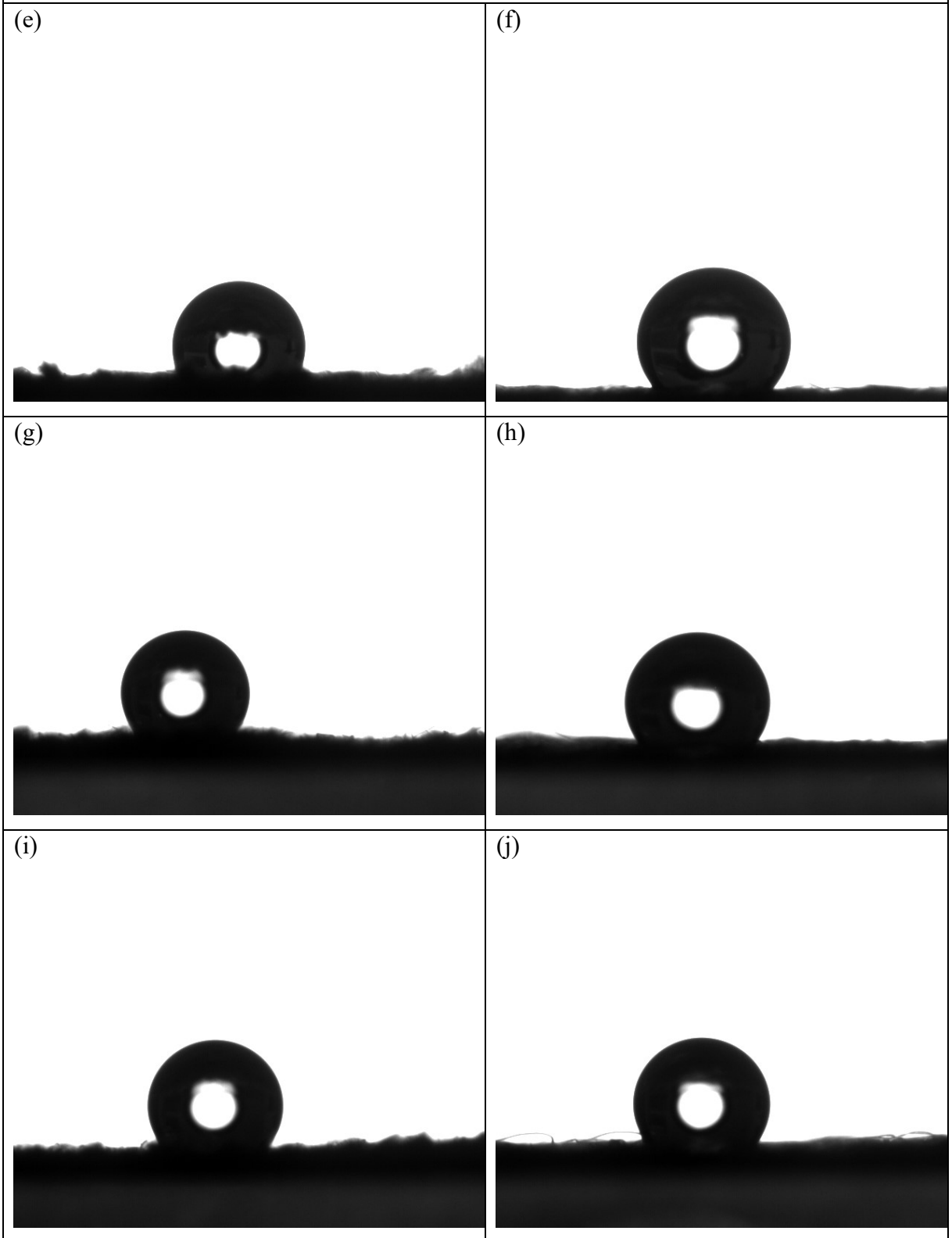
Pode-se observar a partir da Figura 22, que todos os tecidos revestidos são hidrofóbicos. Os valores de ângulo de contato sob iluminação interna são de 123,66°, 122,32°, 114,55° e 129,39° para TiO₂-A1-algodão, TiO₂-A2-algodão, TiO₂-A1-TNT e TiO₂-A2-TNT, respectivamente. Na ausência de luz, os valores de ângulo de contato são muito semelhantes, sendo 123,78°, 121,87°, 122,91° e 119,330°, para TiO₂-A1-algodão, TiO₂-A2-algodão, TiO₂-A1-TNT e TiO₂-A2-TNT, respectivamente. Este comportamento indica que a superhidrofilicidade observada para partículas de TiO₂ sob iluminação não foi desenvolvida, como tem sido reportado na literatura. Porém, as superfícies de TiO₂ também podem ser super-hidrofóbicas, desde a superfície de TiO₂ seja suficientemente rugosa, modificada com uma monocamada hidrofóbica, ou ainda que a superfície seja preparada com uma morfologia especial, por exemplo, semelhante à folha de lótus (ZHANG et al., 2007).

As imagens abaixo (Figura 22) não apresentam mudanças nas formas das gotas de água quando as amostras estão no escuro ou em condições de irradiação de luz interna. Com base nestes resultados, pode-se dizer que, as superfícies irradiadas com luz interna não geram pares elétron-lacuna em quantidade suficiente para aumentar a hidrofilicidade dos tecidos revestidos, e elétrons e lacunas não produzem radicais hidroxila e de oxigênio extras sob a luz interna.

Figura 22 - Imagens de gotículas de água nas amostras de tecido: (a) Algodão sem tratamento, (b) TNT sem tratamento, (c) Algodão-TiO₂-A1 (sob luz ambiente), (d) TNT-TiO₂-A1 (luz), (e) Algodão-TiO₂-A2 (luz), (f) TNT-TiO₂-A2 (luz), (g) Algodão-TiO₂-A1 (no escuro), (h) TNT-TiO₂-A1 (escuro), (i) Algodão-TiO₂-A2 (escuro), e (j) TNT-TiO₂-A2 (escuro).



(continua na próxima página)

Figura 21 - Continuação

5.2 ATIVIDADE VIRUCIDA

A atividade virucida dos tecidos tratados sob luz interna mostra maior inativação de MHV-3 em comparação com HAdV-5, enquanto os tecidos não revestidos não apresentaram atividade (Tabela 6). Uma possível razão para esses resultados pode ser atribuída às interações hidrofóbicas que estão envolvidas na adsorção dos vírus na superfície dos tecidos revestidos, causando distorção da forma viral (MOON et al., 2020; LI et al., 2016) e conseqüentemente induzindo a inativação. Este efeito de superfície é especialmente importante para as amostras revestidas com TiO₂-A2, uma vez que atividade virucida significativa também foi observada no escuro (ALONSO-PADILLA et al., 2016). Na verdade, as partículas de HAdV-5 têm um capsídeo icosaédrico (~ 90 nm de diâmetro) formado por proteínas (BELOUZARD et al., 2012), enquanto os MHV-3 são vírus envelopados, esféricos ou pleiomórficos, com tamanhos típicos variando de 80 a 120 nm (NAKANO et al., 2013).

Tabela 6- Redução de vírus em superfícies têxteis tratadas com hidrossóis (TiO₂-A1 e TiO₂-A2) sob luz interna e no escuro.

Amostras	HAdV-5 UFP/cm ²	MHV-3 UFP/cm ²	Sob luz interna		No escuro	
			Redução (%)	Redução (%)	Redução (%)	Redução (%)
			HAdV-5	MHV-3	HAdV-5	MHV-3
TiO₂-A1- algodão	1,5×10 ⁵ ± 1,1×10 ¹	1,5×10 ⁴ ± 1,1×10 ¹	SR	97,69 ± 0,16	*	*
TiO₂-A2- algodão	1,4×10 ⁵ ± 2,3×10 ¹	2,8×10 ⁴ ± 2,3×10 ¹	SR	95,69 ± 0,34	*	*
TiO₂-A1- TNT	1,1×10 ⁴ ± 1,2×10 ¹	1,1×10 ² ± 1,2×10 ¹	90,83 ± 1,00	99,98 ± 0,19	SR	SR
TiO₂-A2- TNT	1,1×10 ⁴ ± 1,2×10 ¹	3,2×10 ² ± 1,2×10 ¹	90,83 ± 1,00	99,94 ± 0,19	90,00 ± 1,00	90,00 ± 1,00
Algodão	1,5×10 ⁵ ± 2,0×10 ¹	6,5×10 ⁵ ± 2,0×10 ¹	SR	SR	*	*
TNT	1,2×10 ⁵ ± 1,3×10 ¹	6,2×10 ⁵ ± 1,3×10 ¹	SR	SR	*	*

SR = Sem Redução; * = Sem medidas

A inativação viral na fotocatalise apresenta três mecanismos principais de acordo com a literatura: (i) a oxidação química por espécies reativas de oxigênio e lacunas (h^+) produzidos por irradiação de fotocatalisadores, (ii) a toxicidade de íons metálicos liberados de fotocatalisadores contendo metal e (iii) danos morfológicos dos vírus ocasionados por arestas presentes nas nanoestruturas bidimensionais de fotocatalisadores (MOON et al., 2020). O mecanismo de inativação deve-se a decomposição da proteína do capsídio do vírus e/ou partícula viral, resultando na liberação de materiais genéticos, minerais e proteínas virais decorrente da geração de ERO. Desta forma, observou-se que a desinfecção viral fotocatalítica ocorre principalmente por oxidação química devido a ação de espécies de oxigênio altamente reativas (KUMAR et al., 2011; MOON et al., 2020).

Diferentemente do HAdV-5, o vírus MHV-3 tem um envelope que contém pelo menos três proteínas virais e o genoma é empacotado em um nucleocapsídeo helicoidal rodeado por uma bicamada lipídica derivada do hospedeiro. Portanto, pode-se esperar que o vírus MHV-3 interaja em uma faixa maior com superfícies hidrofóbicas do que o HAdV-5, causando uma desativação viral mais eficaz.

De acordo com Tong e colaboradores (2021), que testaram os efeitos de um nanomaterial de TiO_2 em patógenos virais sob baixa irradiação, o TiO_2 inibe eficientemente a infecção pelo vírus da hepatite C sob intensidade fraca de luz interna onde os radicais $\bullet OH$ induzidos por TiO_2 fotoativado atacam os ácidos nucleicos do genoma do patógeno, independentemente de suas estruturas virion. Além disso, mostraram que o TiO_2 iluminado por luz solar natural também podem inativar o vírus.

A atividade virucida foi mais significativa nos tecidos de TNT revestidos com TiO_2 -A2 em vez de TiO_2 -A1 sob condições escuras e semelhante sob iluminação interna. Considerando que ambos os revestimentos apresentaram propriedades de absorção de luz e *band gap* semelhantes, atribuímos isso ao efeito combinado da maior área de superfície da amostra TNT- TiO_2 -A2 do que TNT- TiO_2 -A1, como foi observado nas análises de área superficial.

Assim, os vírus podem ser inativados pela ruptura de sua membrana causada pela distorção da forma viral ao ser adsorvida na superfície do fotocatalisador (MOHAN et al., 2021; KUMAR et al., 2011). De acordo com Tong et al., (2021), a maioria dos vírus é vulnerável no ambiente acelular e sua capacidade de infectar células hospedeiras pode ser facilmente perdida quando as proteínas virais ou genomas são submetidos a pequenos danos ou modificações,

danos estes causados por espécies reativas de oxigênio como o radical superóxido ($\bullet\text{O}_2$) e radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) gerados por fotocatalisadores.

Além disso, um catalisador com uma alta área de superfície específica permite um maior número de sítios ativos, onde os vírus podem ser adsorvidos, distorcidos e atacados por ERO fotogerados (ZHANG et al., 2019; NAKANO et al., 2013; ISHIGURO et al., 2011), que desenvolvem um efeito importante sob iluminação interna.

Nakano e colaboradores (2013) relataram que a atividade virucida de inativação fotocatalítica também depende do envelope viral, uma vez que os vírus sem envelope são mais resistentes à inativação do que os vírus com envelope (JAFRI, LIGA e LI, 2011; BEEKS et al., 2004). Isso poderia explicar porque o vírus MHV-3 é inativado com eficiência maior do que o HAdV-5. Supõe-se que a ação fotocatalítica do TiO_2 promoveria a peroxidação dos componentes fosfolipídeos da membrana envolvida, causando danos à membrana e posterior inativação do vírus (RUTALA et al., 2008; BEEKS et al., 2004). Mesmo sob irradiação UV, a inativação viral seria causada pelo distúrbio da proteína externa e não pela redução do RNA (HAJKOVA et al., 2007; ISHIGURO et al., 2011) ocasionada por espécies reativas de oxigênio produzidas durante a irradiação de TiO_2 . Além disso, a atividade fotocatalítica também depende da adsorção do vírus na superfície sólida (JAFRI, LIGA & LI, 2011), que aumentaria com a área de superfície do fotocatalisador.

Com base nos estudos realizados, os resultados apresentados revelam o mecanismo de inativação fotocatalítica de HAdV-5 e MHV-3 por TiO_2 sob irradiação de luz interna. A alta área de superfície do TiO_2 e a hidrofobicidade dos tecidos revestidos podem contribuir para as propriedades antivirais. A oxidação de proteínas por espécies reativas de oxigênio formadas sob irradiação de luz interna também contribui para a inativação do vírus, embora a interação de MHV-3 e HAdV-5 em tecidos revestidos com $\text{TiO}_2\text{-A2}$ fosse suficiente para alguma inativação do vírus. A característica hidrofóbica dos tecidos tratados e a alta área superficial de partículas de TiO_2 favorecem a interação com o vírus, principalmente o MHV-3.

6 CONCLUSÕES

Partículas de TiO_2 de alta área superficial e mesoporosas foram preparadas com sucesso usando o método sol-gel, produzindo partículas com área BET próximas a $340 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e tamanho médio de poros próximos a 40 nm. Observou-se que a área superficial das partículas de dióxido de titânio e o tamanho das partículas diminuiu a medida que a quantidade do precursor orgânico utilizado na síntese diminuiu. Quando o hidrossol foi depositado nos tecidos de algodão ou TNT, a área superficial do tecido recoberto aumentou devido à presença das partículas de alta área BET.

Após o revestimento dos tecidos com as partículas de TiO_2 , o tecido de algodão e o TNT apresentaram características hidrofóbicas sob condições de iluminação do ambiente de realização do trabalho.

Este estudo demonstrou que o tecido não tecido (TNT) revestido com partículas de TiO_2 de alta área de superfície exibiu notável efeito virucida no adenovírus humano tipo 5 (HAdV-5) e na cepa de coronavírus murino MHV-3, sob luz de ambiente interno e temperatura ambiente. O coronavírus murino (MHV-3), um vírus com envelope de bicamada lipídica, é inativado com eficiência superior à medida para HAdV-5. O efeito virucida aumentou conforme a área de superfície das partículas aumentou e o tamanho médio diminuiu, indicando que as interações hidrofóbicas com as partículas de TiO_2 e/ou adsorção nas partículas imobilizadas de TiO_2 são importantes para definir sua eficácia.

O hidrossol de TiO_2 é, portanto, identificado como um catalisador eficaz para a produção de tecidos virucidas e é mais eficaz quando aplicado em tecido não tecido (TNT) do que em algodão.

REFERÊNCIAS

AHMADI, K.; ZIABARI, A. A.; MIRABBASZADEH, K.; SHAL, A. A. Synthesis and characterization of ZnO/TiO₂ composite core/shell nanorod arrays by sol-gel method for organic solar cell applications. **Bulletin of Materials Science**, v. 38, n. 3, p. 617-623, 2015.

AKURATI, K. K., VITAL, A., DELLEMANN, J. P., MICHALOW, K., GRAULE, T., FETTI, D. E., BAIKER, A. Flame-made WO₃/TiO₂ nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B Environmental**, v. 79, n. 1-2, p. 53-62, 2008.

ALAMGIR; KHAN, W.; AHMAD, S.; AHAMMED, N.; NAQVI, A. H. Thermal analysis and temperature dependent dielectric responses of Co doped anatase TiO₂ nanoparticles. **Proceedings of the International Conference on Condensed Matter Physics 2014 (Iccmp 2014)**, v. 1661, 2015.

ALMASHHORI, K.; ALI, T. T.; SAEED, A.; ALWAFI, R.; ALY, M.; AL-HAZMI, F. E. Antibacterial and photocatalytic activities of controllable (anatase/rutile) mixed phase TiO₂ nanophotocatalysts synthesized via a microwave-assisted sol-gel method. **New J. Chem.** 44, 562–570. 2020.

ALONSO-PADILLA, J.; PAPP, T.; KAJÁN, G. L.; BENKO, M.; HAVENGA, M.; LEMCKERT, A.; HARRACH, B.; BAKER, A. H. Development of novel adenoviral vectors to overcome challenges observed with HAdV-5-based constructs, **Mol. Ther.** 24 (2016) 6–16.

AMORIM, Suélen M. DESENVOLVIMENTO DE TINTAS FOTOCATALÍTICAS COM ESTABILIDADE AUMENTADA UTILIZANDO FOTOCATALISADORES À BASE DE MICROESFERAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO. **Tese de doutorado**. Universidade Federal de Santa Catarina. 2017.

ANTON, L. B.; BRAGA, N. A. Nanopartículas de TiO₂: Síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização. **Scientia Amazonia**, v. 4, n. 2, p. 36-59, 2015.

ARAUJO, D.S.; DINIZ, V.C.S.; TORQUATO, R.A.; COSTA, A. C. F. M. Evaluation of the optical gap of TiO₂ obtained by Pechini method: influence of the variation of the anatase-rutile phases. **Revista Matéria**, 2018.

ARGÜELLES-LUCHO, P.; PÉRES-CUAPIO, R.; WOO-GARCIA, R. M.; GARCÍA-GONZALLES, L.; PACIO, M.; LÓPEZ-HUERTA, F. TiO₂ Synthesis Anatase Phase with The Sol-gel Process at Room Temperature IOP Conf. Ser.: **Mater. Sci. Eng.** 908 012003. 2010.

ATEIA, M., GARLALM, M., AWFA, D. JOHNSON, M. S., YOSHIMURA, C., Modeling the degradation and disintegration of water pollutants by photocatalysts and composites: A critical review. **Science of The Total Environment.** v 698. 2020.

BARANOWSKA-WÓJCIK, E.; SZWAJGIER, D.; OLESZCZUK, P.; WINIARSKA-MIECZAN, A. Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles Exposure on Human Health—a Review. **Biological Trace Element Research** (2020) 193:118–129, 2019.

BEEKS, M.; MIELKE, M.; PAULI, G.; BAIER, M.; KURTH, R. Aspects of risk assessment and risk management of nosocomial transmission of classical and variant Creutzfeldt-Jakob disease with special attention to german regulations, in: **Prions**, 2004: pp. 117–135

BELOUZARD, S.; MILLET, J. K.; LICITRA, B.N.; WHITTAKER, G. R. Mechanisms of coronavirus cell entry mediated by the viral spike protein, **Viruses.** 4 (2012) 1011–1033.

BENETTI, D.; DEMBELE, K. T.; BENAVIDES, J.; ZHAO, H.; CLOUTIER, S.; CONCINA, I.; VOMIERO, A.; ROSEI, F. Functionalized multi-wall carbon nanotubes/TiO₂ composites as efficient photoanodes for dye sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 16, p. 3555-3562, 2016.

BURWELL, R. L. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units—Appendix II Heterogeneous catalysis, **Adv. Catal.** 26 (1977) 351–392.

BYRANVANDA, M. M.; KHARAT, N.; FATHOLAH, L.; MALEKSHAHI, BEIRANVAND, Z. M. A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods. **Journal of Nanostructures.** JNS 3, 1-9. 2013.

CARIOCA, A. C.; COSTA, G. M.; BARRÓN, V.; FERREIRA, C. M.; TORRENT, J.. Aplicação da espectroscopia de reflectância difusa na quantificação dos constituintes de bauxita e de minério de ferro. **Revista Escola de Minas**, v. 64, n. 2, p.199-204, 2011.

CHOI, Y. S.; KIM, B.W. Photocatalytic disinfection of *E. coli* in a UV/TiO₂-immobilised optical-fibre reactor. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 75, no. 12, p. 1145–1150, 2000.

CHOI, H.; STATHATOS, E.; DIONYSIOU, D. D. Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 63, n. 1-2, p. 60-67, 2006.

CIRERA, A. New technologies and their characterization for nanostructured TiO₂ gas sensor devices. PhD. Thesis, Universitat de Barcelona, Barcelona (2000).

COELHO, L. L. Incorporação de lantânio e óxido de grafeno para modular fotoatividade em nanopartículas de TiO₂. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química). UFSC. Florianópolis, 2017.

CORCIONE, C. E.; FRIGIONE, M. Characterization of nanocomposites by thermal analysis. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2960-2980, 2012.

CUSHNIE, T. P. T.; ROBERTSON, P. K. J.; OFFICER, S.; POLLARD, P. M.; MCCULLAGH, C.; ROBERTSON, J. M. C. Variables to be considered when assessing the photocatalytic destruction of bacterial pathogens. **Chemosphere**, v. 74, n. 10, p. 1374–1378, 2009.

DANIEL, L. A. Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável: RiMA, ABES, 2001.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostras – materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DELL'EDERA, M. LO PORTO, C.; DE PASQUALE, I.; PETRONELLA, CURRI, M. L.; AGOSTIANO, A.; COMPARELLI, R. TiO₂-based coatings for environmental applications. **Catalysis Today**. 2021.

DE PASQUALE, I.; LO PORTO, C.; DELL'EDERA, M.; PETRONELLA, F. AGOSTIANO, A.; CURRI, M. L.; COMPARELLI, R. Photocatalytic TiO₂-based nanostructured materials for microbial inactivation, **Catalysts**. 10 (2020) 1382.

DONG, W. B.; PAN, F.; XU, L. L.; ZHENG, M. R.; SOW, C. H.; WU, K.; XU, G. Q.; CHEN, W. Facile synthesis of CdS-TiO₂ core-shell nanorods with controllable shell thickness and enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 279-286, 2015.

DUBEY, R.S. Temperature-dependent phase transformation of TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method. **Materials Letters**. 215 (312-317). 2018.

ENRÍQUEZ, H. J. M.; SERRANO, G. L. A.; SOARES, Z. B. H.; ALAMIDA, G.; RESENDIZ, Z. B. B.; SÁNCHEZ, T. D. A.; HERNÁNDEZ, A. C. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂. Anatasa. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. **Superficies y Vacío**. 21(4). 2008.

ERDEM, A.; METZLER, D.; CHA, D.; HUANG, C. P. Inhibition of bacteria by photocatalytic nano-TiO₂ particles in the absence of light, **Int. J. Environ. Sci. Technol.** 12 (2015) 2987–2996.

ESTRADA-FLORES, S.; MARTÍNEZ-LUÉVANOS, A.; PEREZ-BERUMEN, C. M.; GARCÍA-CERDA, L. A.; FLORES-GUIA, T. E. Relationship between morphology, porosity, and the photocatalytic activity of TiO₂ obtained by sol–gel method assisted with ionic and nonionic surfactants. **Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.** 59, 209–218. 2020.

MDHA, Maira AJ, Martinez-Arias A, Fernandez-Garcia M, Conesa JC, Soria J. Visible light-activated nanosized doped-TiO₂ photocatalysts. **Chem Commun** 2001.

FALCONE, R.; SOMMARIVA, G.; VERITÀ, M. WDXRF, EPMA and SEM/EDX Quantitative Chemical Analyses of Small Glass Samples. **Microchimica Acta**, n. 155, p. 137-140, 2006.

FELTRIN, J. et al. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, vol.59, n.352, p.620-632. Dez. 2013.

FERRARO, J. R. and NAKAMOTO, K. Introductory Raman Spectroscopy. **Academic Press, Inc.**, EUA, 1994.

FERREIRA, I. V. L. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Tese de doutorado**. São Carlo, USP, 2005.

FENG, W.; XING, M.; ZENG, J. Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. V. 32, p 21-39, 2017.

FUJISHIMA, X.; ZHANG, C. R. Titanium dioxide photocatalysis: Present situation and future approaches. **Chimie** 2006; 9: 750-760.

GERRITY, D.; RYU, H.; CRITTENDEN, J.; ABBASZADEGAN, M. Photocatalytic inactivation of viruses using titanium dioxide nanoparticles and low-pressure UV light, *J. Environ. Sci. Heal. Part A*. 43 (2008) 1261–1270.

GIANNAKIS, S., Analogies and differences among bacterial and viral disinfection by the photo-Fenton process at neutral pH: a mini review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, p. 27676, 2018.

GOMES, J.; MATOS, A.; GMUREK, M.; QUINTA-FERREIRA, R.; MARTINS, R. Ozone and photocatalytic processes for pathogens removal from water: A review. *Catalysts*, 2019, 9, 46.

GONDAL, M. A.; RASHID, S. G.; DASTAGEER, M. A.; ZUBAIR, S. M.; ALI, M. A.; LIENHARD, J. H.; MCKINLEY, G. H.; VARANASI, K. K. Sol-Gel Synthesis of Au/CuTiO₂ Nanocomposite and Their Morphological and Optical Properties. *Ieee Photonics Journal*, v. 5, n. 3, 2013.

GOSWAMI, D. Y. A review of engineering developments of aqueous phase solar photocatalytic detoxification and disinfection processes. *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, vol. 119, no. 2, p. 101–107, 1997.

GUO, Q.; ZHOU, C.; MA, Z.; YANG, X. Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials*. 2019.

HAIDER, A. J; JAMEEL, Z. N; AL-HUSSAINI, I. H. M. Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia*. v 157, p 17-29, 2019.

HAJKOVA, P.; SPATENKA, P.; HORSKY, J.; HORSKA, I.; KOLOUCH, A. Photocatalytic effect of TiO₂ films on viruses and bacteria, Plasma Process. *Polym.* S397–S401. 2007.

HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports*. V. 66 p. 185-297. 2011.

IHARA, T.; MIYOSHI, M.; ANDO, M.; SUGIHARA, S.; IRIYAMA, Y. Preparation of a visible-light-active TiO₂ photocatalyst by RF plasma treatment. *J Mater Sci* 2001; 4201-4207.

International Organization for Standardization, ISO 18184:2019 Textiles — Determination of antiviral activity of textile products, (2019) 1–41

IONASHIRO, M. Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial. **Araraquara**: 2004.

ISHIGURO, H.; NAKANO, R.; YAO, Y.; KAJIOKA, J.; FUJISHINA, A.; SUNADA, K.; MINOSHIMA, M.; HASHIMOTO, K.; KUBOTA, Y. Photocatalytic inactivation of bacteriophages by TiO₂-coated glass plates under low-intensity, long-wavelength UV irradiation, *Photochem. Photobiol. Sci.* 10 (2011) 1825.

JAFRY, H. R.; LIGA, M. V.; LI, Q.; BARRON, A. R. Simple route to enhanced photocatalytic activity of P25 titanium dioxide nanoparticles by silica addition, **Environ. Sci. Technol.** 45 (2011) 1563–1568.

JEONG, E.; PARK, H. Y.; LEE, J.; KIM, H.-E.; LEE, C.; KIM, E.-J.; HONG, S. W. Long-term and stable antimicrobial properties of immobilized Ni/TiO₂ nanocomposites against Escherichia coli, Legionella thermalis, and MS2 bacteriophage. **Environmental Research**, 194, art. no. 110657, 2021.

KAIDASHEV, E. M; LORENZ, M; VON WENCKENSTERN, H; RAHM, A; SEMMELHACK, H. C. High Electron Mobility of Epitaxial TiO₂ Thin Films on cPlane Sapphire Grown by Multistep Pulsed – Laser Deposition”, **Appl. Phys. Lett.** 82, p3901, 2003.

KASAP, S. O. Principles of Electronic Materials and Devices , second edition , McGraw Hill 557, 2002.

KALAIVANI, T.; ANILKUMAR, P. Role of temperature on the phase modification of TiO₂ nanoparticles synthesized by the precipitation method. **Silicon** 10, 1679–1686. 2018.

KHAIBOULLINA, S.; UPPAL, T.; DHABARDE, N.; SUBRAMANIAN, V. R.; VERMA, S. *In vitro* inactivation of human coronavirus by titania nanoparticle coatings and UVC radiation: Throwing light on SARS-CoV-2. **Viruses**. 2020.

KHEZERLOU, A.; ALIZADEH-SANI, M.; AZIZI-LALABADI, M.; EHSANI, A. Nanoparticles and their antimicrobial properties against pathogens including bacteria, fungi, parasites and viruses, **Microb. Pathog.** 123 (2018) 505–526.

KUMAR, S.G. and DEVI, L.G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics, **J. Phys. Chem. A.** 115 (2011).

LJUBAS, D. Solar photocatalysis: A possible step in drinking water treatment. **Energy**, vol. 30, no. 10, pp. 1699–1710, 2005.

LI, J.; ZENG, H. C. Hollowing Sn-Doped TiO₂ Nanospheres via Ostwald Ripening. **Journal of the American Chemical Society** v. 129, n. 51, p. 15839-15847, 2007.

LI, Y.; ZHANG, C.; SHUAI, D.; NARAGINTI, S.; WANG, D.; ZHANG, W. Visible-light-driven photocatalytic inactivation of MS2 by metal-free g-C₃N₄: Virucidal performance and mechanism, **Water Res.** V. 106, p. 249-258. 2016.

LI, J. G.; ISHIGAKI, T.; SUN, X. D. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: Phase-selective synthesis and physicochemical properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 13, p. 4969- 4976, 2007.

LI, H.; GAO, Y.; WU, X.; LEE, P. H.; SHIH, K. Fabrication of heterostructured g-C₃N₄/Ag-TiO₂ hybrid photocatalyst with enhanced performance in photocatalytic conversion of CO₂ under simulated sunlight irradiation. **Appl. Surf. Sci.** 402, p. 198-207, 2017.

LI, G.; AN, T.; NIE, X. Mutagenicity assessment of produced water during photoelectrocatalytic degradation. **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 26, no. 3, pp. 416–423, 2007.

LIN, H.; HUANG, C.; LI, W.; NI, C.; SHAH, S.; TSENG, Y. Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. **Appl. Catal. B Environ.** 68, 1–11. 2006.

LIAO, L. F.; LIEN, C. F.; LIN, C.F. FTIR study of adsorption and photoreactions of acetic acid on TiO₂. Department of Chemistry, National Cheng Kung University. **Republic of China. Advance Article**, 2001.

LIGHTGLASS, disponível em: <<https://lightglasslighting.com/products/#tuning-and-dimming>>. Acesso em: 14 de setembro de 2021.

LINIC, S.; CHRISTOPHER, P.; INGRAM, D. B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. **Nat. Mater.** v. 10 p. 911-921, 2011.

LINSEBIGLER, A. L.; GUANGQUAN, L.; YATES, J. T. J. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chem. Rev.** v 95, p. 735-758. 1995.

LIU, L.; JOHN, B.; YEUNG, K. L.; SI, G. Non-UV based germicidal activity of metal-doped TiO₂ coating on solid surfaces, **J. Environ. Sci.** 19 (2007) 745–750.

LIU, Y.; HUANG, J.; FENG, X.; LI, H. Thermal-sprayed photocatalytic coatings for biocidal applications: A review, *J. Therm. Spray Technol.* 30 (2021) 1–24.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61, 1–7. 2012.

MA, W.; LU, Z.; ZHANG, M. Investigation of structural transformations in nanophase titaniumdioxide by Raman spectroscopy. *Applied Physics A.* 66, 621-627. 1998.

MAGALÃES, P.; ANDRADE, L.; NUNES, O.; MENDES, A. Titanium dioxide photocatalysis: **Fundamentals and application on photoinactivation.** *Adv. Sci.* 51. 91-129, 2017.

MAHMOOD, A.; MILITKY, J.; PECHO, M.; WIENER, J. TiO₂ Based Photo-Catalysis for Virus Disinfection. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics* 14, P. 53-66. 2021.

MAHLAMBI, M. M.; MISHRA, A. K.; MISHRA, S. B.; KRAUSE, R. W.; MAMBA, B. B. RAICHUR, A. M. Comparison of rhodamine B degradation under UV irradiation by two phases of titania nano-photocatalyst. *J. Therm. Anal. Calorim.* 110, 847–855. 2012.

MASSCHELIN, W. J. Ultraviolet Light in Water and Wastewater Sanitation. **Lewis, Boca Raton, Fla, USA, 2002.**

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

MAZURKOVA, N. A.; SPITSYNA, Y. E.; SHIKINA, N. V.; ISMAGILOV, Z. R.; ZAGREBEL'NYI, S. N.; RYABCHIKOVA, E. I. Interaction of titanium dioxide nanoparticles with influenza virus. *Nanotechnologies Russ.* 5 (2010) 417–420.

MEHROTRA, R. C.; SINGH, A. Recent trends in metal alkoxide chemistry. *Inorganic Chemistry.* v. 46 p.239-454, 1997.

MOHAN, S.V.; HEMALATHA, M.; KOPPERI, H.; RANJITH, I.; KUMAR, A. K. SARS-CoV-2 in environmental perspective: Occurrence, persistence, surveillance, inactivation and challenges. *Chem. Eng. J.* 405 (2021) 126893.

MONCAYO-LASSO, A.; MORA-ARISMENDI, L.E.; RENGIFO-HERRERA, J.A.; SANABRIA, J.; BENÍTEZ, N.; PULGARIN, C., **Photochemical and Photobiology Sciences**, v.11, p. 821, 2012.

MOON, E.W.; LEE, H.-W.; ROK, J.H.; HA, J.-H. Photocatalytic inactivation of viral particles of human norovirus by Cu-doped TiO₂ non-woven fabric under UVA-LED wavelengths. **Sci. Total Environ.** 749 (2020) 141574.

MORAWSKI, A.W.; KUSIAK-NEJMAN, E.; WANAG, A.; KAPIOCA-KOZAR, J.; WRÓBEL, R. J.; OHTANI, B.; AKSIENIONEK, M.; LIPINSKA, L.. Photocatalytic degradation of acetic acid in the presence of visible light-active TiO₂-reduced graphene oxide photocatalysts. **Catalysis Today**, v. 280, p.108-113, 2017.

MUTUMA, B. K.; SHAO, G. N.; KIM, W. D.; KIM, H. T. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 442, p. 1-7, 2015.

NAKANO, R.; MARA, M.; ISHIGURO, H.; YAO, Y.; OCHIAI, T.; NAKATA, K.; MURAKAMI, T.; KAJIOTA, J.; SUNADA, K.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.; KUBOTA, Y. Broad spectrum microbicidal activity of photocatalysis by TiO₂, **Catalysts**. V. 3 p. 310-323. 2013.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 13, p. 169-189, 2012.
NAN, M.; JIN, B.; CHOW, C. W. K., et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Res.** 44: 2997-3027. 2010.

NYAMUKAMBA, P.; OKOH, O.; MUNGONDORI, H.; TAZIWA, R.; ZINYA, S. Synthetic methods for titanium dioxide nanoparticles: A review, in: *Titan. Dioxide - Mater. a Sustain. Environ.*, 2018.

OHAMA, Yoshihiko; VAN GEMERT, Dionys. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials. **Springer**, p. 48, 2011.

PAN, L.; ZHANG, X.; WANG, L.; ZOU, J. Controlling surface and interface of TiO₂ toward highly efficient photocatalysis. **Materials Letters**, v. 460, p. 576–580, 2015.

PEREIRA, A.; MONTANHEIRA, M. A.; SPADA, E. R.; PAULA, F. R. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TIO₂ NAS FASES

ANATASE E RUTILA POR UMA NOVA ROTA QUÍMICA. 29° CBECIMAT - **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Cuiabá, MT, Brasil, 2014.

PICHEL, N.; VIVAR, M.; FUENTES, M. The problem of drinking water access: A review of disinfection technologies with an emphasis on solar treatment methods. **Chemosphere**, v. 218, p. 1014-1030, 2019.

PIEWNUAN C. et al. Preparation of TiO₂/(TiO₂-V₂O₅)/polypyrrole nanocomposites and a study on catalytic activities of the hybrid materials under UV/Visible light and in the dark. *Superlattices and Microstructures*. Vol. 75, p.105–117. Nov. 2014.

REGLI, S. “Disinfection requirements to control for microbial contamination,” in *Regulating Drinking Water Quality*. **Calabrese, Eds., Lewis, Mich**, USA, 1992.

REN, H.; KOSHY, P.; CHEN, W. F.; QI, S.; SORRELL, C. C. Photocatalytic materials and technologies for air purification. **J. Hazard. Mater.** 2017, 325, 340-366.

RINCÓN A.-G.; PULGARIN, C. Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO₂ photo-assisted treatment of mixed *E. coli* and *Bacillus sp.* and bacterial community present in wastewater. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3-4, p. 331–344, 2005.

RODRIGUEZ-GONZALEZ, V.; OBREGÓND, S.; PATRÓN-SOBERANOC, O. A.; TERASHIMA, C.; FUJISHIMA, A. An approach to the photocatalytic mechanism in the TiO₂-nanomaterials microorganism interface for the control os infectious processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 270, 2020.

RODRIGUES, A. D. G., GALZERANI, J. C., Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades, Departamento de Física, **Universidade Federal de São Carlos**, 2012.

RUTALA, W. A.; WEBER, D. J. Healthcare infection control practices advisory committee (HICPAC), in: *Guidel. Disinfect. Steriliz. Healthc. Facil.*, **Centrs for disease control and prevention** (CDC), Atlanta, USA, 2008.

SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. São Paulo: Editora da UNESP, 1995.

SANTOS, L. M. Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea. **Tese de doutorado**. Universidade Federal de Uberlândia. 2017.

SANTOS, Silvanice Aparecida Lopes dos. Fotocatalisadores de dióxido de titânio obtidos pelo método sol-gel. 2010. 46 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Naviraí / Ms, 2010.

SANTOS, Reginaldo da Silva. TiO₂ e TiO₂ dopado com ferro: efeitos da inserção do dopante e da segregação de Hematita nas propriedades e na atividade fotocatalítica para conversão de energia solar. 2011. 135 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Físico-química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SCHAEFER, A.; RAGAZZON, D.; WALLE, L. E.; FARSTAD, M. H.; WICHMANN, A.; BAUMER, M.; BORGC, A.; SANDELL, A. Controlled modification of nanoporous gold: Chemical vapor deposition of TiO₂ in ultrahigh vacuum. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 439-443, 2013.

SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M.; BAHNEMANN, D.W. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials, **Chem. Rev.** 114 (2014).

SEITAMA, T. A; KATO, A; FUJISISHI, K; NAGATONI, M. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. **Analytical Chemistry**, v 34, p 1052.,1992.

SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂ - Testes fotocatalíticos. **Química Nova**. v. 33, n.1, p. 85–89, 2010.

SOARES, C. P.; BERGMANN, A. K.; ALVES, L. G. Análise da atividade fotocatalítica de nanofilmes de TiO₂ puro e dopados com tungstênio. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Laboratório de Materiais Cerâmicos Av. Osvaldo Aranha 99 sala 705, Porto Alegre-RS, Brasil, 2014.

SOUZA, D. H. P.; GUIMARÃES, R. R.; CORRERA, T. C.; ZAMARION, V. M. Investigation of the photocatalytic activity of titanium dioxide films under visible light measured by electrospray mass spectrometry. **New J. Chem.** 42, 18259–18268. 2018.

SYNGOUNA, V. I.; CHRYSIKOPOULOS, C. V. Inactivation of MS2 bacteriophage by titanium dioxide nanoparticles in the presence of quartz sand with and without ambient light, **J. Colloid Interface Sci.** v. p. 117-125. 2017.

SUGIMOTO, T.; KOJIMA, T. Formation mechanism of amorphous TiO₂ Spheres in organic solvents. 3- Effects of water, temperature and solvent composition. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 18445-18454, 2008.

SUNADA, K; WATANABE, T; HASHIMOTO, K. Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, vol. 156, no. 1–3, pp. 227–233, 2003.

TAKEUCHI, K; NAKAMURA, I; MATSUMOTO, O; SUGIHARA, S; ANDO, M; IHARA, T. Preparation of visible-light-responsive titanium oxide photocatalysts by plasma treatment. **Chem Lett.**, 29, 1354-1355. 2000.

TEXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno Temático v. 3. Laboratório de Química Ambiental. Universidade Estadual de Campinas. 2004.

TING, K. T.; YI, S. L.; YI, J. C.; HSIN, C. A. Review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal. **International Journal of Molecular Sciences**. v. 11 p. 2336-2361, 2010.

TOMPKINS, D. T.; ZEITNER, W. A.; LAWNICKI, B. J.; ANDERSON, M. A. Evaluation of photocatalysis for gas-phase air cleanin—part 1: process, technical, and sizing considerations. **ASHRAE Transactions**. vol. 111, no. 2, pp. 60–84, 2005.

TREVISANI, Lisianne Fernandes. Estudo da síntese, caracterização e desempenho de fotocatalisadores de Nb₂O₅. 2013. 65 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química Tecnológica Com ênfase Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

TONG, Y.; SHI, G.; HU, G. HU, X.; HAN, L.; XIE, X.; XU, Y.; ZHANG, R.; SUN, J.; ZHONG, J. Photo-catalyzed TiO₂ inactivates pathogenic viruses by attacking viral genome. **Chemical Engineering Journal**. v 414. 2021.

TONG, Z. W.; YANG, D.; SUN, Y. Y.; JIANG, Z. Y. Biomimetic synthesis of C₃N₄/TiO₂/Ag nanosheet composites with high visible-light photocatalytic performance. **RSC Adv**. 5. 2015.

ULYANOVA, E. S.; ZAMYATIN, Z. A.; MURZAKAEV, A. M.; YUSHKOV, A. A.; KOZHEVNIKOVA, N. S.; GORBUNOVA, T. I.; VOROKH, A. S.; ENYASHIN, A. N.;

SHALAEVA, E. V. Local environment of CdS nanoparticles incorporated into anatase/brookitematrix via sol-gel route: HRTEM, Raman spectroscopy and MD simulation. **Materials Today Communication**. 25-101465. 2020.

YANQING, Z., ERWEI, S.; SUXIAM, C.; WENJUN, L.; XINGFANG, H. Hydrothermal preparation and characterization of brookite-type TiO₂ nanocrystallites. **J. Mater. Sci. Lett.** v. 19, p.1445-1448, 2000.

YASMINA, M.; MOURAD, K.; MOHAMMED, S. H.; KHAOULA, C. Treatment heterogeneous photocatalysis ; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. **Energy Procedia**, v. 50, p. 559–566, 2014.

YOGO, K. and IHIKAWA, M. Recent progress in environmental catalytic technology. **Catalysis Surveys from Japan**, vol. 4, no. 1, pp. 83–90, 2000.

XINGWANG, Z.; ZHOU, M.; LEI, L. C. Preparation of anatase TiO₂ supported on alumina by different metal organic chemical vapor deposition methods. **Applied Catalysis A: General**, v. 282, p. 285-293, 2005.

XU, T.; ZHAO, H.; ZENG, H.; et al. Atomically Pt implanted nanoporous TiO₂ film for photocatalytic degradation of trace organic pollutants in water. **Chem Eng**. 385: 123832, 2020.

WANG, P.; DONG, Y.; LI, B.; LI, Z.; BIAN, L. A sustainable and cost effective surface functionalization of cotton fabric using TiO₂ hydrosol produced in a pilot scale: Condition optimization, sunlight-driven photocatalytic activity and practical applications. **Industrial Crops and Products**. v 123, p 197-207, 2018.

WANG, Z.; YU, Q.; GAUVIN, F.; FENG, P.; QIANPING, P. Nanodispersed TiO₂ hydrosol modified Portland cement paste: The underlying role of hydration on self-cleaning mechanisms. **Cement and Concrete Research**. 136. 2020.

WEIR, A.; WESTERHOFF, P.; FABRICIUS, L.; HRISTOVSKI, K.; VON GOETZ, N. Titanium dioxide nanoparticles in food and personal careproducts. **Environ. Sci. Technol.** V. 46, p. 2242–2250, 2012.

WONG, A.; DAOUD, W. A.; LIANG, H.; SZETO, Y. S. The effect of aging and precursor concentration on room-temperature synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂. **Materials Letters**. v. 117, p. 82-85, 2014.

ZALESKA, Adriana. Doped-TiO₂. Department of Chemical Technology, Gdansk University of Technology, 80-952-Gdansk, Poland, 2008.

ZHANG, X.; JIN, M.; LIU, Z.; TRYK, D. A.; NISHIMOTO, S.; MURAKAMI, T.; FUJISHIMA, A. Superhydrophobic TiO₂ Surfaces: Preparation, Photocatalytic Wettability Conversion, and Superhydrophobic–Superhydrophilic Patterning. *The Journal of Physical Chemistry C*. 111 (39), 14521-14529, 2007.

ZHANG, C.; LI, Y.; SHUAI, D.; SHEN, Y.; WANG, D. Progress and challenges in photocatalytic disinfection of waterborne Viruses: A review to fill current knowledge gaps. ***Chemical Engineering Journal***. v. 355, p. 399-415, 2019.

ZHANG, C.; LI, Y.; SHUAI, D.; SHEN, Y.; XIONG, W.; WANG, L. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for water disinfection and microbial control: A review. ***Chemosphere***, 2019, 214, 462-479.

ZIELINSKA, A.; KOWALSKA, E.; SOBCZAK, J. W.; LACKA, I.; GAZDA, M.; OHTANI, B.; HUPKA, J.; ZALESKA, A. Silver-doped TiO₂ prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity. ***Separation and Purification Technology***, v. 72, n. 3, p. 309-318, 2010.