



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102014024705-0 A2

(22) Data do Depósito: 03/10/2014

(43) Data da Publicação: 26/04/2016
(RPI 2364)



(54) Título: MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS APLICADOS AO CONTROLE E ELIMINAÇÃO DAS LARVAS DO MOSQUITO AEDES AEGYPTI

(51) Int. Cl.: A01N 59/16; A01N 25/22

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO, UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

(72) Inventor(es): MÔNICA FREIRE BELIAN, HELIANA CAROLINE BATISTA DO NASCIMENTO, NAYARA CELY FERREIRA DA SILVA, DANIELA MARIA DO AMARAL FERRAZ NAVARRO, JÉSSICA DA SILVA NASCIMENTO, MIRELA ARAÚJO GOMES DOS SANTOS

(57) Resumo: MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS APLICADOS AO CONTROLE E ELIMINAÇÃO DAS LARVAS DO MOSQUITO AEDES AEGYPTI. A presente invenção aplica-se à área de saúde, particularmente ao controle e eliminação de vetores promotores de enfermidades. Destina-se à produção de novos materiais fotocatalíticos que atuem como larvicida, abrangendo tanto o processo produtivo quanto à aplicação através da construção de suporte para comercialização, capazes de garantir menores resíduos em águas de consumo humano, e, conseqüentemente, uma melhor qualidade de vida aos seres humanos. O estudo da melhor proporção entre titânia e sílica (90:10; 80:20; 70:30; 60:40 e 50:50, respectivamente), demonstrou que os materiais contendo até 20% de sílica apresentaram maior atividade larvicida. A inclusão de íons prata(I) em proporções diferentes (1-15%) favorecem o aumento da atividade larvicida. A atividade dos materiais dopados com prata foi entre 90-100% em apenas 20 minutos de exposição à radiação solar. A presente invenção apresenta claramente a possibilidade de aplicação destes materiais no controle e eliminação das larvas do mosquito Aedes aegypti.

"MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS APLICADOS AO CONTROLE E ELIMINAÇÃO DAS LARVAS DO MOSQUITO AEDES AEGYPTI".

Campo de Invenção

[001] A presente invenção aplica-se à área de saúde, particularmente ao controle e eliminação de vetores promotores de enfermidades. Destina-se à produção de novos materiais fotocatalíticos que atuem como larvicida, abrangendo tanto o processo produtivo quanto à aplicação através da construção de suporte para comercialização, capazes de garantir menores resíduos em águas de consumo humano, e, conseqüentemente, uma melhor qualidade de vida aos seres humanos.

Sumário

[002] A presente invenção consiste em utilização de materiais fotocatalíticos aplicados como larvicidas, cujos componentes consistem em titânia, sílica e íons prata (I) agindo como larvicida. Em uma faixa de concentração (0,1-10 g L⁻¹) utilizada por volume de meio de crescimento de larvas, verificou-se atividade larvicida percentual acima de 90%, em apenas 20 minutos de exposição à radiação solar.

Anterioridades

[003] A dengue é uma doença infecciosa causada por um *arbovírus*, que ocorre principalmente em áreas tropicais e subtropicais do mundo, inclusive no Brasil. As epidemias geralmente ocorrem no verão, durante ou imediatamente após períodos chuvosos. O problema tem se expandido rapidamente, e espera-se que nos próximos anos a transmissão aumente significativamente no Brasil,

sendo um dos principais problemas de saúde pública. O principal mecanismo de disseminação da doença se dá a partir de efluentes, onde as fêmeas do *Aedes aegypti* depositam os ovos na superfície da água, ficando estes aderidos à parede interna dos recipientes. Após este processo, inicia-se o período de incubação, que em condições favoráveis podem durar de 2 a 3 dias, quando estarão prontos para eclodir. Esta fase constitui a de maior resistência de seu biociclo. Posteriormente, a esta fase, os ovos eclodem dando origem as larvas.

[004] As larvas são providas de grande mobilidade e têm como função primária o crescimento, por isso alimentam-se de substâncias orgânicas, bactérias, fungos e protozoários existentes na água. Devido à alimentação acelerada, as larvas não selecionam alimentos, o que facilita a ação dos larvicidas. Diante deste contexto, a fotocatalise heterogênea pode ser inserida na tentativa de controle endêmico da doença, através da eliminação das larvas na água.

[005] O termo fotocatalise (fotoquímica+catalise) pode ser definido como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador. A fotocatalise heterogênea é um processo onde é usado um catalisador óxido ou um sistema metal-óxido que, quando irradiado com radiação ultravioleta ou solar, gera radicais altamente reativos, que transformam matéria orgânica em formas não tóxicas (CO_2 e H_2O). Os fotocatalisadores mais utilizados são: TiO_2 , WO_3 , CdS , ZnS , SrTiO_3 , e Fe_2O_3 , sendo o TiO_2 mais ativo nos testes de degradação de compostos orgânicos (Peralta-Zamora, 2003).

[006] A fotocatalise heterogênea pode ser resumida como um processo de excitação eletrônica do semicondutor para a obtenção de sítios oxidativos e

redutivos em sua superfície. Os semicondutores apresentam em sua estrutura eletrônica as bandas de valência (BV) e condução (BC), sendo espaçadas por uma diferença de energia conhecida na literatura como “band gap” (E_g).

[007] Quando um fóton de energia maior ou igual à E_g interage com o semicondutor, é gerado uma vacância na BV (h^+_{BV}) e um excesso de elétrons na banda de condução (e^-_{BC}) (ZIOLLI; JARDIM, 1998). Dessa forma, o processo de excitação eletrônica desencadeia na formação de um par do tipo e^-_{BC}/h^+_{BV} , o qual pode reduzir ou oxidar diretamente compostos alvos a partir da geração de radicais hidroxilas (em meio aquoso). Além do processo de formação de radicais altamente oxidantes, o par pode iniciar a recombinação, contribuindo para a inativação do processo de geração dos radicais, ou seja, a contribuição da recombinação é negativa no processo fotocatalítico desejado.

[008] Em resumo, é possível dividir o processo fotocatalítico em quatro passos: (i) transferência do reagente, na geração do radical hidroxila da fase para a superfície do semicondutor; (ii) reação na fase adsorvida (área superficial); (iii) dessorção dos produtos (baixa porosidade) e (iv) remoção dos produtos na região de interface. O mecanismo de oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos podem ser via radicais em solução ou via direta sobre a superfície do catalisador, isto depende do substrato e principalmente das condições reacionais. Segundo alguns relatos da literatura, o que ocorre é uma simultaneidade entre os dois mecanismos propostos, na maioria dos casos, com uma predominância dependente das condições reacionais (CHEN et al, 1999). O processo de ativação do TiO_2 necessita de energia da ordem de 3,2

eV, que corresponde à radiação ultravioleta cujo comprimento de onda é menor que 386 nm. Assim como os demais processos oxidativos avançados, o princípio ativo se dá por intermédio de um catalisador em combinação com uma fonte de energia, que ao entrar em contato com o efluente promove reações, as quais degradam os compostos de interesse.

[009] Os processos oxidativos avançados, no qual se insere a fotocátalise heterogênea, foram iniciados em concomitância com a descoberta da ação fotocatalítica da titânia (TiO_2). No processo estudado a titânia era utilizada como catalisador de conversão foto-eletroquímica de energia solar. Após diversos estudos este processo ficou conhecido como fotocátalise ambiental.

[010] Os primeiros relatos na literatura acerca do efeito fotocatalítico na dissociação da água através do uso de um eletrodo de TiO_2 foi feito em 1972 por Fujishima e Honda. Após isso, a fotocátalise foi desenvolvida amplamente, principalmente no que tange os estudos de “mineralização” de espécies orgânicas nocivas ao meio ambiente e ao homem. Em 1977, Frank e Bard utilizaram o TiO_2 para remover cianeto da água (Fujishima, Rao, & Tryk, 2000; Chong, Jin, Chow, & Saint, 2010). A partir deste trabalho, a escolha do fotocatalisador tornou-se um importante parâmetro para se obter um processo fotocatalítico eficaz e uma boa relação entre o custo e o benefício. Nos sistemas fotocatalíticos as características mais requisitadas são foto-atividade, a capacidade de utilizarem radiação visível e/ou próximo do ultravioleta, não serem afetados por agentes corrosivos ambientais, serem biologicamente e quimicamente inertes, atóxicos e de baixo custo (Rizzo, 2011).

[011] Neste contexto, o dióxido de titânio (TiO_2) é inserido, pois apresenta as características supracitadas, além de ser o semicondutor mais fotoativo conhecido (Molinari et al., 2006; Ho, Vigneswaran, & Ngo, 2010; Gondal et al., 2012; Lei et al., 2012).

Problemas e Limitações do Estado da Técnica

[012] A Fotocatálise com TiO_2 é um processo com diversas vantagens em relação a outros processos. O processo ocorre à temperatura ambiente e à pressão atmosférica (Malato et al., 2009), permite a degradação completa de compostos orgânicos até CO_2 e H_2O (Malato et al., 2009). No entanto, este processo também apresenta algumas desvantagens. A absorção de radiação é um dos fatores que limitam sua utilização, além das condições naturais ambientais que podem interferir no processo fotocatalítico. Condições naturais adversas ao processo são períodos de chuva, baixa radiação solar e turbidez do meio a ser catalisado. Uma alternativa para estes problemas é a dopagem do TiO_2 com íons que tenham a capacidade de diminuir a diferença energética entre a banda de valência e de condução, além de evitar os processos de recombinação. Devido a isto, o material aplicado neste trabalho foi dopado com íons Ag(I) . Quanto a baixa capacidade de absorver radiação, a utilização de materiais inertes com SiO_2 combinados a titânia, favorecem uma maior absorção de radiação, aumentando assim, a capacidade fotocatalítica do material. A utilização de sílica também apresenta a vantagem em minimizar os custos de produção dos materiais fotocatalíticos.

[013] Há duas formas de utilizar o catalisador, em suspensão na solução ou fixo a uma matriz inerte (Malato et al., 2009), nas duas formas apresentadas podem ter vantagens e desvantagens. No caso da utilização da suspensão as vantagens são a otimização do processo fotocatalítico e a diminuição da pressão quando utilizado reatores. A principal desvantagem é a recuperação do sólido suspenso em água, através do processo de filtração. Do ponto de vista econômico, os custos de reaproveitamento por filtração aumentam até 5%. Quanto a desvantagem em utilizar os fotocatalisadores em substratos é a minimização da atividade fotocatalítica.

Objetivos da Invenção

[014] O objetivo da presente invenção é apresentar uma nova metodologia para o controle e eliminação das larvas do mosquito *Aedes aegypti*, que é o vetor de proliferação da dengue; resolvendo assim, problemas de saúde pública através de uma resolução ecologicamente viável, limpa e atóxica.

Solução

[015] A presente invenção consiste na utilização de materiais a base de titânia contendo sílica e íons prata (I), cujos constituintes nunca foram usados conjuntamente para esta finalidade, que é o controle e a eliminação das larvas do mosquito *Aedes aegypti*. Inicialmente, foi estudada qual a melhor proporção entre titânia e sílica (90:10; 80:20; 70:30; 60:40 e 50:50, respectivamente), através da avaliação do potencial fotocatalítico dos materiais frente ao padrão azul de metileno (solução do padrão na concentração de 10^{-5} mol L⁻¹). Depois deste estudo, foi feita a dopagem com íons prata(I) em proporções diferentes

(0,1–15%), e o potencial fotocatalítico foi testado seguindo o modelo do padrão de azul de metileno. Os materiais que apresentaram melhor relação entre o custo e o benefício (potencial fotocatalítico) foram aplicados às larvas. Os materiais tiveram potencial larvicida entre 90-100% em apenas 20 minutos de exposição à radiação solar.

Vantagens

[016] Comparados aos métodos utilizados no controle e eliminação das larvas do mosquito *Aedes aegypti*, que na atualidade consistem muito mais em medidas preventivas domésticas, os resultados apresentados pelos materiais testados se mostraram promissores do ponto de vista de eliminar o vetor promotor da dengue.

Descrição Detalhada

[017] A invenção refere-se a materiais a base de titânia e sílica, contendo como dopante íons prata(I); atuando no final como um potencial larvicida contra as larvas do mosquito *Aedes aegypti*, havendo um controle e eliminação efetivo do vetor responsável pela epidemia da dengue.

[018] Os materiais obtidos foram sintetizados através do processo sol-gel, em que se utilizaram os precursores isopropóxido de titânio e tetraetilortosilicato nas proporções molares de 90:10; 80:20; 70:30; 60:40 e 50:50, respectivamente; para a composição básica de titânia e sílica. Os materiais contendo titânia e sílica, foram avaliados (potencial fotocatalítico) frente ao padrão de azul de metileno (10^{-5} mol L⁻¹); e após a completa caracterização, foram adicionadas as proporções na faixa de 0,1-15% de prata(I). Os materiais

finais dopados com prata foram testados frente ao padrão de azul de metileno, obtendo resultados espectroscópicos que confirmam a completa mineralização do corante, cujos tempos variaram de 10 minutos a 2 horas, com concentrações de 0,1 - 1 g L⁻¹.

[019] Os testes larvicida foram realizados com amostras de TiO₂, TiO₂:SiO₂ (90:10; 80:20; 70:30; 60:40; 50:50) e TiO₂:SiO₂:Ag(I) (dopagem de 0,1–15%); na faixa de concentração de 0,1 - 1 g L⁻¹. Todos os ensaios foram feitos em quintuplicata, onde em cada recipiente foram adicionadas 20 larvas do mosquito *Aedes aegypti*, pertencentes ao estágio 3 de desenvolvimento. Após a preparação dos ensaios, os mesmos foram expostos à radiação solar em tempos que variaram de 10 minutos a 2 horas. Na Tabela 1 são apresentados alguns resultados obtidos para os materiais: TiO₂, TiO₂:SiO₂ e TiO₂:SiO₂:Ag(I).

[020] Tabela 1. Percentual de larvas mortas (total de 20 para cada ensaio) durante o teste larvicida em 20 minutos, com amostras de TiO₂, TiO₂:SiO₂ e TiO₂:SiO₂:Ag(I).

Amostra	Número de larvas	Percentual de larvas
TiO ₂	4	20%
TiO ₂ :SiO ₂ (80:20)	4	20%
TiO ₂ :SiO ₂ (50:50) – Ag(I) 1%	18	90%
TiO ₂ :SiO ₂ (60:40)– Ag(I) 1%	19	95%
TiO ₂ :SiO ₂ (80:20)– Ag(I) 1%	20	100%

[001] A presente invenção apresenta claramente a possibilidade de aplicação destes materiais no controle e eliminação das larvas do mosquito *Aedes*

aegypti. Os materiais mais promissores tem em sua constituição íons prata(I), pois apresentam eficácia maior que 90%, em apenas 20 minutos. O material $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$ (80:20)– Ag(I) 1% apresentou potencial larvicida de 100%, em apenas 15 minutos de exposição à radiação solar. Outro aspecto relevante na presente invenção consiste em uma diminuição dos custos de 20%, nos materiais com o aumento do percentual de SiO_2 , isto sem perder a atividade larvicida, como pode ser observado pela Tabela 1.

[021] Na presente invenção foi utilizado o meio em suspensão e não houve desvantagem na recuperação do sólido suspenso. Neste caso a recuperação se deu através do processo de filtração, e o sólido recuperado, em até cinco vezes consecutivas, apresentou a mesma atividade larvicida.

REIVINDICAÇÕES

1. "MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS APLICADOS AO CONTROLE E ELIMINAÇÃO DAS LARVAS DO MOSQUITO AEDES AEGYPTI" caracterizado por materiais a base de titânia e sílica, contendo Ag(I) como dopante, a serem utilizados como larvicidas.
2. "MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS APLICADOS AO CONTROLE E ELIMINAÇÃO DAS LARVAS DO MOSQUITO AEDES AEGYPTI" caracterizado por materiais de titânia e sílica, produzidos através do processo sol-gel; seguindo de decantação, lavagens sucessivas (5 vezes) e calcinadas a 500 °C, por fim adicionadas percentuais de prata (I) que variam de 0,1 a 15%, sendo o conjunto re-solubilizado, estabilizado e novamente secado em mufla à 300 °C.
3. "MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS APLICADOS AO CONTROLE E ELIMINAÇÃO DAS LARVAS DO MOSQUITO AEDES AEGYPTI" conforme reivindicações 1 e 2, caracterizado pelos ditos materiais fotocatalíticos serem utilizados para a finalidade de controlar e eliminar as larvas do mosquito *Aedes aegypti*, independente de sua via sintética.
4. "MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS APLICADOS AO CONTROLE E ELIMINAÇÃO DAS LARVAS DO MOSQUITO AEDES AEGYPTI" conforme reivindicações 3, caracterizado pelos materiais fotocatalíticos, utilizados no controle e eliminação das larvas do mosquito *Aedes aegypti*, através de irradiação solar ou artificial. Entende-se irradiação artificial como sendo fontes

que emitam radiação suficiente para ativar o processo fotocatalítico em questão.

5. “MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS APLICADOS AO CONTROLE E ELIMINAÇÃO DAS LARVAS DO MOSQUITO AEDES AEGYPTI” conforme reivindicações 3 e 4, caracterizado pelos materiais fotocatalíticos , utilizados no controle e eliminação das larvas do mosquito *Aedes aegypti*, na faixa de concentração de 0,1 a 1 g L⁻¹, cujos tempos de exposição variam de 0 à 1 hora.

6. “MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS APLICADOS AO CONTROLE E ELIMINAÇÃO DAS LARVAS DO MOSQUITO AEDES AEGYPTI” conforme reivindicação 1, caracterizado pelos materiais serem formados por titânia e sílica nas proporções de 90:10; 80:20; 70:30; 60:40; 50:50, respectivamente; e posteriormente incorporado íons metálicos que favoreçam o aumento do potencial fotocatalítico, a fim de serem aplicados no controle e eliminação das larvas do mosquito *Aedes aegypti*.

RESUMO

“MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS APLICADOS AO CONTROLE E ELIMINAÇÃO DAS LARVAS DO MOSQUITO Aedes Aegypti”

A presente invenção aplica-se à área de saúde, particularmente ao controle e eliminação de vetores promotores de enfermidades. Destina-se à produção de novos materiais fotocatalíticos que atuem como larvicida, abrangendo tanto o processo produtivo quanto à aplicação através da construção de suporte para comercialização, capazes de garantir menores resíduos em águas de consumo humano, e, conseqüentemente, uma melhor qualidade de vida aos seres humanos. O estudo da melhor proporção entre titânia e sílica (90:10; 80:20; 70:30; 60:40 e 50:50, respectivamente), demonstrou que os materiais contendo até 20% de sílica apresentaram maior atividade larvicida. A inclusão de íons prata(I) em proporções diferentes (1–15%) favorecem o aumento da atividade larvicida. A atividade dos materiais dopados com prata foi entre 90-100% em apenas 20 minutos de exposição à radiação solar. A presente invenção apresenta claramente a possibilidade de aplicação destes materiais no controle e eliminação das larvas do mosquito *Aedes aegypti*.