

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

RAQUEL DA SILVA CARDOSO

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA DE VIDROS AUTOLIMPANTES**

**FLORIANÓPOLIS
2016**

Raquel da Silva Cardoso

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA DE VIDROS AUTOLIMPANTES**

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

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

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Vívian Stumpf Madeira

**Florianópolis
2016**

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

Cardoso, Raquel da Silva

Preparação, Caracterização e Atividade Fotocatalítica de Vidros Autolimpantes / Fernando de Paula Medeiros de Matos ; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ; coorientadora, Vivian Stumpf Madeira. Florianópolis, SC, 2016.

95 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Vidro autolimpante. 3. Fotocatálise. 4. Terras raras. 5. Dióxido de titâneo. I. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. II. Madeira, Vivian Stumpf. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Raquel da Silva Cardoso

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA DE VIDROS AUTOLIMPANTES**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Química

Florianópolis, 5 de dezembro de 2016

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
Coordenadora do Programa

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

Prof.^a Dr.^a Vívian Stumpf Madeira
Co-Orientadora

Banca Examinadora:

Dr.^a Vanessa Zanon Baldissarelli

Prof. Dr. Humberto Jorge José

Prof.^a Dr.^a Gláucia Maria Falcão De Aragão

Dedico:

A minha mãe, Rosangela, pela formidável força, lealdade e companheirismo, fundamentais para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

A meu pai, Pedro, pelo incentivo, companheirismo e dedicação, que me concede energia para realizar meus sonhos.

Ao meu irmão, Pedro, pela alegria e otimismo, que tornam a minha vida mais bela.

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora, Prof^a Dr^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, pelos ensinamentos, exemplos, como pessoa e profissional, assistência nos momentos de dificuldade e cooperação no desenvolvimento da pesquisa.

A minha coorientadora, Prof.^a Dr.^a Vivian Stumpf Madeira, pelas oportunidades, conselhos e ensinamentos.

A Prof.^a Gláucia Maria Falcão de Aragão pelas sugestões, oportunidade e disponibilidade em cooperar com o trabalho.

Ao Laboratório de Engenharia Bioquímica (Engebio) por ceder espaço, reagentes, materiais e equipamentos, fundamentais para o meu estudo.

A Cíntia Maia Braga por todo suporte, dedicação, conselhos e disposição durante todos os experimentos realizados no Engebio UFSC.

A meu colega Bruno Boff pela excelência profissional, cuja contribuição foi fundamental para a realização deste trabalho.

A meus amigos Mateus, Matheus e Natália pelos momentos de alegria, pela solidariedade nos momentos de dificuldade, pelo incentivo na concretização dos meus objetivos e pelo companheirismo.

A todos meus colegas do LEMA pela amizade, companhia, solidariedade e alegria fornecidas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade.

A CAPES, pela bolsa de estudos.

Só se pode alcançar um grande êxito quando nos
mantemos fiéis a nós mesmos.
(Friedrich Nietzsche)

RESUMO

Vidros autolimpantes são vidros especiais recobertos com uma fina camada de dióxido de titânio, que atua como fotocatalisador e modifica a afinidade com a água. O TiO_2 absorve radiação no comprimento de onda da região UV, produzindo a separação de cargas (e^-/h^+), que permite que uma série de reações redox ocorram em sua superfície, tais como a destruição de poluentes atmosféricos ou dissolvidos na água, a inativação de microrganismos, etc. Os vidros autolimpantes disponíveis atualmente no mercado têm um efeito fotocatalítico pequeno, uma vez que somente radiação com comprimento de onda na região do UV é absorvida pelo TiO_2 para ativá-lo. Por conseguinte, pesquisas estão sendo voltadas em aumentar a sensibilidade do catalisador para o espectro visível. Dentre as diferentes estratégias propostas para este fim, a dopagem do TiO_2 com terras raras poderia estender a absorção de luz para a região do visível. No presente trabalho, ítrio (Y) e érbio (Er) foram dopados em dióxido de titânio em diferentes proporções e aplicados na forma de filmes finos na superfície de vidro, utilizando a metodologia *dip-coating*. Os fotocatalisadores foram caracterizados na forma de pó pela determinação da estabilidade térmica e cristalinidade. A atividade fotocatalítica foi verificada pela degradação do corante azul de metileno durante a exposição à radiação ultravioleta e à radiação visível, bem como na degradação de um filme de ácido oleico depositado no vidro. As características hidrofílicas foram avaliadas pela determinação do ângulo de contato superfície/água, e a atividade bactericida foi avaliada pela morte de bactérias ácido láticas. Os resultados mostraram que todos os catalisadores, dopados ou não com ítrio ou érbio, apresentam a anatase como a única fase cristalina após a calcinação em temperaturas acima de 450°C , e são termicamente estáveis a temperaturas superiores a 600°C . Todos os vidros recobertos com filmes finos de fotocatalisadores mostraram-se ativos sob luz UV e visível, e superhidrofílicos. A amostra com 0,25% de Y foi o fotocatalisador mais ativo sob luz UV na degradação do azul de metileno, seguido do catalisador dopado com 1 % de Er. Ambas as amostras exibiram atividade fotocatalítica sob luz visível na degradação do corante azul de metileno. A degradação de uma fina camada de ácido oleico depositada sobre os vidros tratados resultou na mesma ordem de atividade daquela encontrada na degradação do azul de metileno.

Palavras-Chave: fotocatalise; terras raras; vidro autolimpante

ABSTRACT

Self-cleaning glasses are special glasses coated with a thin layer of titanium dioxide, which acts as a photocatalyst and water affinity modification agent. Titanium dioxide absorbs radiation at UV region wavelength, producing separation of charges (e^- / h^+), which allows a series of redox reactions to occur on its surface, such as the destruction of pollutants in atmosphere or dissolved in water, the inactivation of microorganisms, etc. These special glasses are already in commercial scale, but the photocatalytic effect is still small, since only wavelength in UV region is absorbed by titanium dioxide (TiO_2) to activate it. Therefore, research is focused on increasing the sensitivity of the catalyst to the visible spectrum. High expectation has being generated by some researchers with the doping of TiO_2 with rare earth, compounds that, doped with TiO_2 , could extend light absorption to visible region. In the present work, two rare earth elements, yttrium (Y) and erbium (Er), were doped in titanium dioxide in different proportions. The catalysts were produced by sol-gel synthesis route and deposited on glass surface by dip-coating method. The photocatalysts were characterized by determination of thermal stability and crystallinity. The photocatalytic activity was verified by degradation of the methylene blue dye during exposure to ultraviolet and visible radiation, as well as the degradation of a film of oleic acid deposited on the glass. The hydrophilic characteristics were evaluated by the determination of surface/water contact angle, and the bactericidal activity was evaluated in the death of lactic acid bacteria. The results showed that all catalysts, doped or not with yttrium or erbium, exhibit anatase as the only crystalline phase after calcination at temperatures above $450^\circ C$ and remain thermally stable even at temperatures above $600^\circ C$. All glasses coated with photocatalyst thin films were active in ultraviolet and visible light and superhydrophilic. The sample 0.25% Y was the best photocatalyst obtained from ultraviolet exposure among doped glasses for methylene blue degradation, followed by the 1%Er doped catalyst. Both samples exhibited remarkable performance under visible light in degradation of metilene blue dye. Degradation of acid oleic thin layer deposited on treated glass resulted in same order of activity as that found in the degradation of methylene blue.

keywords: photocatalysis; rare earth; self-cleaning glass

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema representativo da partícula de um semiconductor. ...	32
Figura 2: Esquema da deposição por meio de <i>sputtering</i>	43
Figura 3: Processo <i>dip-coating</i>	46
Figura 4: Ilustração esquemática do mecanismo de funcionamento de vidros autolimpantes.	47
Figura 5: Representação esquemática do processo autolimpante em superfícies superhidrofílicas.....	48
Figura 6: Representação esquemática de uma gota de líquido em equilíbrio em superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas.	49
Figura 7 Mecanismo proposto para a ação antimicrobiana fotocatalítica autolimpante.	50
Figura 8: Equipamento de deposição de filmes pelo método dip-coating.	53
Figura 9: Fluxograma do esquema experimental utilizado para os catalisadores não dopados.	61
Figura 10: Fluxograma do esquema experimental utilizado para os catalisadores dopados.....	62
Figura 11: TGA e DTA do sol não dopado sintetizado neste trabalho..	63
Figura 12: TGA e DTA dos nanosóis dopados: (a) 0,25% Y e (b) 1% Er.	64
Figura 13: DRX do sol em pó, seco e calcinado a diferentes temperaturas: (a) 450 °C; (b) 500 °C.	65
Figura 14:DRX dos sois: (a) 0,25% Er; (b) 0,5%Er e (c) 1% Er; (d) 0,25% Y e (e) 0,5% Y.	66
Figura 15: Cinética de degradação do azul de metileno (C/C_0) no escuro utilizando os diferentes vidros preparados neste trabalho.....	70
Figura 16 Cinética de degradação do azul de metileno (C/C_0) utilizando os diferentes vidros preparados neste trabalho sob luz UV.....	70
Figura 17: Ajuste cinético da degradação do azul de metileno com o tempo segundo a cinética de pseudo-primeira ordem sob exposição de luz ultravioleta.....	71
Figura 18: Cinética de descolorização do azul de metileno (C/C_0) no escuro utilizando os diferentes vidros.	74
Figura 19:Cinética de degradação do azul de metileno (C/C_0) utilizando os diferentes vidros sob luz visível.....	74

Figura 20: Ajuste cinético da degradação do azul de metileno com o tempo segundo a cinética de pseudo-primeira ordem para amostras expostas a luz visível.	75
Figura 21: Porcentagem de degradação do corante Azul de Metileno das amostras estudadas sob luz visível após 3 dias.	78
Figura 22: Degradação do ácido oleico em superfícies de vidro fotocatalítico.	80
Figura 23: Número de bactérias mortas após 8 h de exposição à luz UV.	84
Figura 24: TGA e DTA do nitrato de érbio (III) pentahidratado.	95
Figura 25: TGA e DTA do nitrato de ítrio (III) hexahidratado.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais trabalhos sobre o uso de TiO_2 dopado com Y ou Er em aplicações ambientais da fotocatalise reportados na literatura nos últimos 10 anos	36
Tabela 2: Relação entre os valores de ângulo de contato e o comportamento da molhabilidade.	49
Tabela 3: Denominação dos vidros utilizados neste trabalho.....	54
Tabela 4 Denominação dos vidros dopados com terra rara.....	55
Tabela 5: Vidros usados no teste de atividade fotocatalítica.....	56
Tabela 6: Amostras usadas nos experimentos de ângulo de contato e atividade bactericida.....	60
Tabela 7: Tamanho dos cristalitos do sol seco, pulverizado e calcinado a diferentes temperaturas.	69
Tabela 8: Constante de velocidade e erro padrão na degradação do corante azul de metileno de cada amostra sob luz ultravioleta.....	73
Tabela 9: Constante de velocidade e erro padrão na degradação do corante azul de metileno de cada amostra sob luz visível.	76
Tabela 10 Ângulos de contato médio dos vidros fotocatalíticos, sem recobrimento.	79
Tabela 11: Velocidade de avanço de ângulo de contato em superfícies de vidro revestidas com ácido oleico sob radiação ultravioleta.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Símbolo	Significado
POA	Processos Oxidativos Avançados
TiO ₂	Dióxido de Titânio
TR	Terras Raras
BV	Banda de Valência
h ⁺	Lacuna
Y	Ítrio
Er	Érbio
CO ₂	Dióxido de Oxigênio
PVD	Deposição Física de Vapor
DCV	Deposição Química de Vapor
UV	Ultravioleta
M	Elemento Metálico
θ	Ângulo de Contato
DRX	Difração de Raio-X
UFC	Unidades Formadoras de Colônias
TGA	Análise termogravimétrica
DTA	Análise Térmica Diferencial
C	Concentração

C_0	Concentração Inicial
k	Constante cinética
v_0	Velocidade Inicial
XPS	Espectroscopia de Fótons Excitados por Raios X
AFM	Microscopia de Força Atômica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
γ_V	Energia Interfacial Sólido-Vapor
γ_L	Energia Interfacial Sólido-Líquido
γ_{SV}	Energia Interfacial Líquido-Vapor

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	25
2. OBJETIVOS.....	29
1. 2.1.OBJETIVO GERAL	29
2. 2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
3. 3.1.PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) ..	31
4. 3.2. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	31
5. 3.3.DIÓXIDO DE TITÂNIO	33
6. 3.4. DOPAGEM DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM TERRAS RARAS.....	34
7. 3.5.DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS	41
3.5.1. DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR (CVD)	41
3.5.2. DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR (PVD)	42
3.5.3. EVAPORAÇÃO	42
3.5.4. SPUTTERING	42
3.5.5. SOL-GEL	43
3.5.5.1. DIP-COATING.....	46
8. 3.6. MOLHABILIDADE E HIDROFILICIDADE.....	47
9. 3.7. ATIVIDADE BACTERICIDA	50
4. METODOLOGIA	51
4.1.PREPARAÇÃO DO SOL	51
4.2.CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES EM PÓ..	51
4.2.1.CARACTERIZAÇÃO TERMOGRAVIMÉTRICA.....	51
4.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIO X	52
4.3.DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS EM VIDRO	52

4.4. FOTOCATALISADORES DOPADOS COM TERRAS RARAS	54
4.5. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS VIDROS REVESTIDOS.....	55
4.6. DETERMINAÇÃO DA HIDROFILICIDADE E DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ÁCIDO OLEICO EM SUPERFÍCIE DE VIDROS REVESTIDOS COM FOTOCATALISADORES DOPADOS E NÃO DOPADOS.	57
4.6.1. HIDROFILICIDADE	57
4.6.2. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ÁCIDO OLEICO.....	57
4.7. ATIVIDADE BACTERICIDA.....	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES EM PÓ.....	63
5.1.1. CARACTERIZAÇÃO TERMOGRAVIMÉTRICA	63
5.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIO X.....	65
5.2. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS VIDROS – DOPADOS E NÃO DOPADOS- PELA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO SOB LUZ UV E VISÍVEL	69
5.3. HIDROFILICIDADE.....	78
5.4. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ÁCIDO OLEICO SOB LUZ UV.....	79
5.5. ATIVIDADE BACTERICIDA.....	83
6. CONCLUSÕES.....	85
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
APÊNDICE A - DTA e TGA dos nitratos de terra rara.....	95

1. INTRODUÇÃO

Entre os processos de descontaminação ambiental, os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo. Esses processos são baseados na oxidação pelo radical hidroxila, que é um agente altamente oxidante. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea se destaca pela possibilidade de ser aplicada na descontaminação ambiental pela ação da luz solar e não requerer a adição de qualquer outro oxidante, exceto o oxigênio do ar, na presença de um semicondutor (fotocatalisador).

O semicondutor mais amplamente utilizado e reconhecido nessa área é o dióxido de titânio (TiO_2). Sua grande contribuição na fotocatalise vem de sua capacidade em produzir fenômenos fotoinduzidos. Esta característica permitiu que este composto se tornasse um excelente fotocatalisador na degradação de compostos orgânicos, vírus, bactérias, fungos, algas e células cancerígenas, que podem ser totalmente degradadas e mineralizadas a dióxido de carbono e água, principalmente. Este desempenho é atribuído às vacâncias eletrônicas e aos radicais hidroxilas, produzidos durante o processo fotocatalítico, que têm elevados potenciais oxidantes e são conhecidos como agentes oxidantes não seletivos (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

O número de estudos do TiO_2 como fotocatalisador no tratamento de água supera ao de suas aplicações no tratamento do ar atmosférico, embora a grande parte das aplicações que se encontram em escala comercial sejam destinadas ao tratamento e despoluição do ar atmosférico. De acordo com a literatura, a produção científica sobre TiO_2 para superfícies autolimpantes é bastante inferior às outras áreas, sendo a área de tratamento de água o maior foco da produção científica (PAZ, 2010).

A característica autolimpante dos vidros é consequência das reações fotocatalíticas mediadas por uma película fina de dióxido de titânio depositada em sua superfície. No entanto, para que estas reações aconteçam, este filme deve ser ativado através da emissão de luz em comprimento de onda adequado, em que o TiO_2 reage com moléculas de oxigênio e de água no ar e produz radicais livres que levam a formação de espécies oxidativas (MIDTDAL, 2012).

Além do elevado poder de degradação de compostos orgânicos, superfícies autolimpantes revestidas com TiO_2 também são superfícies hidrofílicas, ou seja, apresentam afinidade com água. Isto faz com que seu poder de limpeza vá além da degradação da sujeira depositada, podendo também remover dessas impurezas através de lavagem pelo contato com a água (MIDTDAL, 2012).

Por serem capazes de degradar moléculas orgânicas, vidros autolimpantes também são auto-esterilizantes, sendo capazes, portanto, de matar bactérias disposta na sua superfície, o que teria aplicação útil em hospitais e outras áreas públicas em que o controle de bactérias e vírus é importante (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

Um dos maiores desafios enfrentados pela comunidade científica é aumentar a sensibilidade espectral de fotocatalisadores à luz visível (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2007). A elevada *bandgap* do TiO_2 restringe sua ativação para radiação UV, de alta energia, que corresponde menos de 5% da luz solar e menos de 0,1% da iluminação interior (DAOUD; BINGHAM, 2011). Dessa forma, o futuro das superfícies autolimpantes é dependente de quão eficientemente o fotocatalisador permite a ativação pela luz solar (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2007). Dentre as diferentes estratégias para ampliar a faixa de comprimento de onda para a região da luz visível capaz de ativar o TiO_2 , a dopagem com metais ou não-metais têm produzidos resultados promissores (PELAEZ *et al.*, 2012).

As terras raras (TR) constituem todos os elementos do bloco dos lantanídeos, mais os elementos ítrio e escândio. O elevado estado de oxidação destes compostos os tornam excelentes receptores de elétrons, o que aumenta sua atividade fotocatalítica. De fato, os íons das terras raras, que têm orbital 4f incompleto e o orbital 5d vazio, podem formar complexo com várias bases de Lewis e concentrar o substrato na superfície do dióxido de titânio (RESZCZYNSKA, 2015; RICCI, 2013). A dopagem de algumas terras raras, como o lantânio, ítrio ou neodímio, no TiO_2 tem demonstrado que a faixa de luz espectral necessária para ativação do fotocatalisador pode ser alargada para a faixa do visível. Os filmes finos de TiO_2 dopado com essas terras raras tornam-se mais hidrofílicos e fotorreativos (JUN, 2015). Entretanto, ainda não existe um consenso sobre a melhor forma de deposição dos filmes finos, tais como a deposição química de vapor, a deposição em fase

líquida, *sputtering* magnético, ou processo sol gel. Entre esses métodos, o processo sol gel é um dos mais simples devido às condições amenas de preparação, mas frequentemente produz filmes de baixa cristalinidade (XIE *et al.*, 2016).

Visto a necessidade do desenvolvimento de superfícies fotocatalíticas sensíveis à luz visível, que contribuam para a descontaminação ambiental e proteção da saúde humana, este trabalho terá como objetivo desenvolver vidros autolimpantes preparados pela deposição de filmes finos de TiO_2 dopado ou não com ítrio ou érbio.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar vidros autolimpantes através do revestimento de fotocatalisadores de TiO_2 dopados com ítrio e érbio preparados pelo método sol-gel.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir as melhores condições de síntese para a produção de vidros revestidos com dióxido de titânio através da avaliação da atividade fotocatalítica pela degradação do corante azul de metileno sob luz ultravioleta;
- Determinar a melhor concentração de cada terra rara dopada e comparar seu desempenho com o vidro não dopado através do estudo da atividade fotocatalítica pela degradação do corante azul de metileno sob luz ultravioleta;
- Estudar a atividade fotocatalítica das melhores proporções estabelecidas de cada terra rara sob luz visível e compará-las com a do vidro sem dopante exposto a mesma radiação através da degradação corante azul de metileno;
- Determinar a hidrofobicidade dos vidros sintetizados;
- Comparar a atividade fotocatalítica da degradação do ácido oleico com a da degradação do corante azul de metileno sob luz ultravioleta;
- Estudar a atividade bactericida dos vidros sob luz ultravioleta e visível.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) é um laboratório de pesquisa localizado na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) voltado para o estudo e desenvolvimento de processos de descontaminação ambiental. Dentre estes processos, a fotocatalise heterogênea vem se destacando por permitir a produção de materiais autolimpantes capazes de destruir poluentes, sujeira e microorganismos.

Esta Revisão Bibliográfica terá como finalidade fornecer o conteúdo teórico necessário para a compreensão do princípio de funcionamento e de produção de vidros autolimpantes.

3.1. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm se destacando entre processos de descontaminação ambiental por serem mais sustentáveis a longo prazo. Os POA podem ser divididos em dois sistemas:

- homogêneos: utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio e decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação Fenton ou foto-Fenton);
- heterogêneos: semicondutores, como o dióxido de titânio (fotocatalise heterogênea)

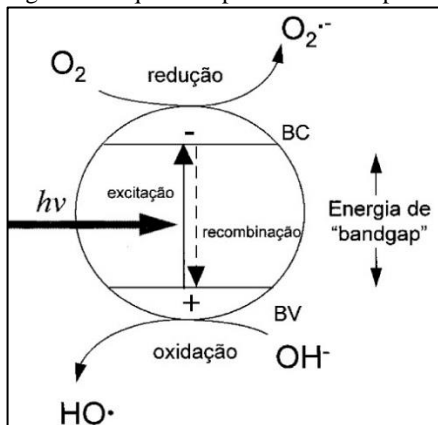
Em ambos os sistemas, existe a formação de um agente altamente oxidante, os radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) que, devido a sua alta reatividade ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$), podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como CO_2 e água (NOGUEIRA; JARDIM, 1997).

3.2. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

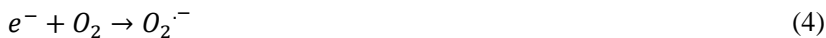
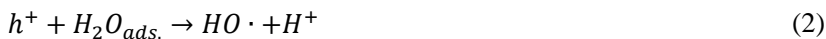
O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por uma fonte luminosa. O semicondutor absorve os fótons dessa fonte luminosa com energia superior ao seu *bandgap*, ou seja, superior a diferença de energia entre a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV), provocando a migração de um elétron de BV para BC (Equação 1) (NOGUEIRA; JARDIM, 1997; PAC, 1996). A lacuna formada na banda de valência (h^+) apresenta potencial bastante positivo, na faixa de +2,0 a +3,5 V, capaz de oxidar a água adsorvida na superfície do semicondutor e originar radicais hidroxilas, poderosos agentes oxidantes (Equação 2).

Além disso, o elétron da banda de condução pode reduzir o oxigênio e formar espécies radicalares com poder degradativo (Equações 4 e 5). Uma representação esquemática da partícula do semiconductor é mostrada na Figura 1 (NOGUEIRA; JARDIM, 1997).

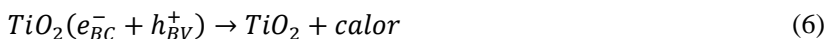
Figura 1: Esquema representativo da partícula de um semiconductor.



Fonte: (NOGUEIRA; JARDIM, 1997).



A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (Equação 6) (NOGUEIRA; JARDIM, 1997):



3.3. DIÓXIDO DE TITÂNIO

Devido às suas excelentes propriedades químicas e físicas, dióxido de titânio tem sido um grande sucesso nas aplicações ambientais. Em 1972, Fujishima e Honda foram os primeiros a propor a quebra fotocatalítica da molécula água em um eletrodo de TiO_2 . Desde essa descoberta, TiO_2 tornou-se o semicondutor mais adequado e trabalhos de pesquisa cada vez mais focados estão sendo desenvolvidos ao longo dos anos para aumentar sua eficiência em aplicações ambientais.

A maior parte dos materiais utilizados para a degradação fotoeletrocatalítica de poluentes são o dióxido de titânio (TiO_2) e de óxido de zinco (ZnO). TiO_2 são considerados como semicondutores com um intervalo de banda larga ($E_g = 3,2$ e $3,4$ eV para TiO_2 anatase e ZnO , respectivamente). O dióxido de titânio continua a ser um dos materiais mais promissores, devido à sua elevada eficiência de oxidação, não toxicidade, elevada fotoestabilidade e inércia química. Outra vantagem do TiO_2 é seu baixo custo, devido à abundância de Ti (0,44% da crosta terrestre). Com reservas mundiais superiores a 600 milhões de toneladas, a produção anual de Ti de metal é de aproximadamente 90000 toneladas e a produção anual de TiO_2 é de cerca de 4,3 milhões de toneladas (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2013).

O TiO_2 existe em três formas alotrópicas, anatase, rutilo e bruquita, sendo as duas primeiras as mais comuns. Estes polimorfos apresentam diferentes propriedades e, conseqüentemente, diferentes performances nos processos fotocatalíticos. A anatase é uma fase metaestável, assim como a bruquita, e se transforma irreversivelmente para rutilo (fase estável), a elevadas temperaturas. Esta transformação não tem uma única temperatura e, portanto, varia de acordo com o processo (HANAOR; SORRELL, 2010).

Apesar da anatase ter um maior *bandgap* ($\approx 3,2$ eV) em comparação ao do rutilo ($\approx 3,0$ eV), seu desempenho fotocatalítico geralmente é considerado superior ao do rutilo, que é mais estável. Isso é atribuído a sua maior densidade de sítios concentrados, que aumenta a adsorção de radicais hidroxila na superfície, e de uma recombinação de cargas mais lenta, em relação à do rutilo. A maior taxa de recombinação elétron-vacância no rutilo é resultado do tamanho de seus grãos, superior à da anatase, o que reduz sua capacidade de adsorver espécies. Estes parâmetros contribuem para um melhor desempenho da fase anatase (HANAOR; SORRELL, 2010).

3.4. DOPAGEM DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM TERRAS RARAS

Apesar de o TiO_2 apresentar diversas vantagens, sua aplicação apresenta algumas limitações, especialmente quando as aplicações são dependentes da emissão da luz solar. Somente 5% da luz solar e 0,1% da luz interior tem comprimento de onda menor que 390 nm, que é necessário para ativar o dióxido de titânio. Por essa razão, inúmeros esforços vêm sendo realizados para tornar o dióxido de titânio sensível à luz visível (DAOUD; BINGHAM, 2011).

Uma forma de reduzir o tamanho do *bandgap* do TiO_2 é introduzir níveis de energia entre a banda de condução e a banda de valência, permitindo, assim, que o catalisador seja ativo a luz visível. Esta é a ideia básica de dopagem com metal/não metal (DAOUD; BINGHAM, 2011).

Terras raras constituem um total de 17 elementos, incluindo o escândio (Sc), ítrio (Y), lantânio (La) e toda a série de lantanídeo da tabela periódica. Todos os lantanídeos estão no bloco *f* da tabela periódica, enquanto que Sc, Y e La são elementos do bloco *d*. No entanto, todos eles apresentam propriedades químicas semelhantes em decorrência de sua habilidade de exibir estado de oxidação 3+. Além disso, todas as terras raras compartilham de uma aparência similar, sendo brancas, sólidas e prateadas (DAOUD; BINGHAM, 2011).

Dentre as terras raras, os mais recentes avanços na área da fotocatalise têm apontado para o uso daquelas que têm propriedades de luminescência, como o érbio, itérbio, tório, dentre outras. É largamente conhecido que alguns íons de terras raras podem converter luz de determinado comprimento de onda para ondas de menor comprimento, via um mecanismo de absorção *multi-phonon*. Este fenômeno tem aplicação na construção de lasers potentes, e em várias outras áreas como display coloridos, armazenamento ótico de dados, sensores, células de energia solar, etc, e é conhecido como *upconversion* (UC). A dopagem do dióxido de titânio com as terras raras luminescentes poderia ser uma estratégia para melhorar a atividade fotocatalítica, uma vez que o fotocatalisador poderia tornar-se ativo sob luz visível. Através da *upconversion*, os íons das terras raras absorveriam luz visível e emitiriam luz na região de mais alta energia (menor comprimento de onda), que seria então utilizada para ativar o TiO_2 (JIANBEI *et al.*, 2016).

Érbio é um elemento importante para UC da luz de comprimento de onda no infravermelho para a luz visível devido a um esquema de níveis eletrônicos favorável com estados excitados relativamente estáveis e igualmente espaçados (MAO et al., 2014). As propriedades de UC do érbio já foram exploradas na dopagem em filmes finos de TiO_2 , nanocristalitos ou vidros (MAO et al., 2014; SALHI E DESCHANVRES, 2016). Devido aos múltiplos níveis de energia uniformemente distribuídos, Er^{3+} pode absorver fótons ao redor de 980 nm (MAO et al., 2014).

Os lantanídeos são capazes de formar complexos com várias bases de Lewis, como aminas, aldeídos, álcoois e tióis, usando seus grupos funcionais e o orbital f dos lantanídeos. A presença desses íons de terras raras no dióxido de titânio geralmente produz capacidade adsorviva elevada e elevada área superficial. Se esses elementos são integrados na matriz do TiO_2 , eles podem fornecer meios para os poluentes se adsorverem na superfície do semi-condutor e aumentar a atividade fotocatalítica dos semicondutores. Esta propriedade pode elevar o comportamento fotocatalítico do TiO_2 , visto que a adsorção é uma etapa essencial na catálise heterogênea. No caso do escândio e do ítrio, que não possuem orbitais f , essa propriedade não foi reportada (DAOUD; BINGHAM, 2011).

Ainda que a dopagem do TiO_2 com Sc ou Y não resulte em capacidade de adsorção aumentada, os fotocatalisadores dopados com Sc ou Y podem ter seu *bandgap* reduzido devido à presença dos orbitais d vazios, que introduzem novos níveis de energia ao semicondutor, de forma semelhante ao que ocorre com os demais lantanídeos que apresentam os orbitais f vazios (DAOUD; BINGHAM, 2011).

A Tabela 1 exhibe algumas das pesquisas realizadas nos últimos dez anos com a dopagem de algumas das terras raras em TiO_2 .

Tabela 1: Principais trabalhos sobre o uso de TiO_2 dopado com Y ou Er em aplicações ambientais da fotocatalise reportados na literatura nos últimos 10 anos.

Terra Rara	Poluente	Método de Síntese	Tipo de aplicação	Autores	Principais conclusões
Ce, Eu, La e Y	Isopropanol	Mistura mecânica seguido de calcinação	Reação Gás-sólido	TOBALDI <i>et al.</i> (2014)	<ul style="list-style-type: none"> - Investigaram a atividade fotocatalítica de amostras de TiO_2 P25 modificadas com TR a 900 e 1000 °C sob luz visível. - Todas as fases encontradas foram rutílio. - A 900 °C, a atividade fotocatalítica foi consideravelmente superior a 1000 °C - Dopagem com Y resulta em maior atividade do que o fotocatalisador comercial TiO_2 P25
Er	-----	<i>Magnetron sputtering</i>	Suportado em Cerâmica	MAO <i>et al.</i> (2014)	<ul style="list-style-type: none"> - Fase rutílio e cristais ErTi_2O_7 foram observados no DRX após calcinação a 900 °C. - ErTi_2O_7 não pode ser obtido em temperaturas inferiores a 800 °C. - Verificaram que o UC está intimamente relacionada com a existência de ErTi_2O_7. - Elevada UC pode ser alcançada com filmes de TiO_2 dopado com 1% de Er e calcinado a 900 °C. - Análises de DRX de amostras tratadas a 550 °C mostraram: fases rutílio e anatase no vidro com TiO_2 puro e fase anatase nos vidros dopados e terras raras presentes no interior da estrutura do catalisador. - A hidrofobicidade alcança seu máximo em concentrações entre 0,1 e 0,3% (m/m) TR/TiO_2. - Quanto maior a quantidade de Y presente no vidro, maior é a atividade fotocatalítica até a concentração de 0,3%. - Vidros dopados com TR obtiveram maior atividade fotocatalítica que o TiO_2 puro. - Y foi a terra rara com maior desempenho fotocatalítico.
Y, La e Nd	Azul de metileno	Sol-gel	Suportado em vidro	DU <i>et al.</i> (2015)	

Er e Yb	Fenol	Sol-gel	Suspensão aquosa	RESZCZYŃSKA <i>et. al.</i> (2015)	<ul style="list-style-type: none"> - Na análise de XPS, as terras raras, tratadas a 400 °C, coexistem na forma de óxido e dentro na estrutura do TiO₂. -As constantes cinéticas de Er-TiO₂ contendo 0,25 e 0,5% de Er exibiram maior atividade fotocatalítica que o TiO₂ sem dopante. - Estudos das propriedades luminescentes revelaram que o Er pode transferir energia para a banda de condução do TiO₂. - As concentrações escolhidas foram de 0,25% e 0,5% TR/TiO₂ - Dopagem com Y forneceu o melhor desempenho fotocatalítico, apesar de não ser luminescente - O DRX e os estudos de luminescência mostraram que as TRs, tratadas a 400 °C, não foram incorporadas na estrutura do TiO₂ e estavam na presença de óxidos. - Pelo XPS, constatou-se uma maior presença de óxidos de TR na superfície pelo método sol-gel que pelo hidrotérmico, - Comparando-se as constantes cinéticas, verificou-se que as terras raras exibiram maior atividade catalítica que o TiO₂ P25 sob luz visível e que as amostras dopadas preparadas pelo método sol-gel tiveram desempenho inferior ao TiO₂ puro sob radiação UV. - Na análise BET, notou-se que o método hidrotérmico resultou em maior área superficial e menor tamanho de partícula comparado com o método sol-gel.
Y, Pr, Er e Eu	Fenol	Sol-gel e hidrotérmico	Suspensão aquosa	RESZCZYŃSKA <i>et. al.</i> (2016)	<ul style="list-style-type: none"> - Verificou-se no DRX que a dopagem inibiu o crescimento do tamanho do cristal e conferiu estabilidade térmica da fase anatase, para amostras calcinadas a 500 °C. -Análise de DRX e BET mostraram que a dopagem reduziu o tamanho do cristalito e
Y	Alaranjado de metila	Sol-gel	Suspensão aquosa	XINSHU <i>et al.</i> (2011)	

				<p>aumentou a área superficial das amostras dopadas em relação a não dopada.</p> <ul style="list-style-type: none"> - No estudo cinético, o TiO₂ dopado com Y aumentou consideravelmente a atividade fotocatalítica sob luz UV em relação ao TiO₂ não dopado. - A concentração ótima de Y no estudo de atividade fotocatalítica foi de 1,5%. <p>- Por DRX, foram identificadas as fases rutilo e anatase para temperaturas de calcinação de 550 °C. O Er dopado foi encontrado na forma Er₂Ti₂O₇ e seu tamanho de partícula foi seis vezes maior TiO₂ não dopado.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Os materiais dopados demonstraram a presença de Nd e Er no espectro luminescente quando excitados a 336 nm. <p>- Formação de recombinções radioativas, detectada na análise se fotoluminescência, relacionadas a diferentes centros defeituosos na estrutura de TiO₂ na presença de IR</p> <ul style="list-style-type: none"> - Os resultados da mesma análise sugeriram que na co-dopagem com N, a presença do Y contribui para a estabilidade da superfície do TiO₂, enquanto que o Pr gera centros de recombinação. - A presença de dopantes induz a emissão de bandas no visível, a exceção do Y. - Fase anatase foi predominantemente encontrada, mas uma minoria de brookite também foi observada na análise de DRX para temperaturas de calcinação de 400 °C <p>- Análises de DRX verificaram que quanto maior a concentração de IR, mais alta será a temperatura de mudança de fase de anatase para rutilo. Suas altas temperaturas de mudança de fase, entre 910 e 950 °C, sugerem a formação de filmes finos de anatase de elevada</p>
Er e Nd	-----	Spray-pirólise	-----	YILDIRIM <i>et al.</i> (2016)
Y e Pr	-----	Sol-gel	-----	RICCI <i>et al.</i> (2013)
Eu e Er	-----	Sol-gel	-----	BORLAF <i>et al.</i> (2014)

Er	Laranja I	Sol-gel	Suspensão aquosa	LIANG <i>et al.</i> (2006)	<p>estabilidade térmica. Dessa forma, a estabilidade térmica aumenta com a quantidade de TRs presentes no filme.</p> <p>- O aumento da concentração de Er no catalisador, calcinado a 500 °C, reduziu o tamanho dos cristalitos</p> <p>- As constantes cinéticas para a degradação do corante foram maiores sob luz UV que visível e seu maior valor foi obtido para concentração de dopante de 1,5% de Er</p> <p>- Imagens AFM revelaram filmes de superfícies lisas com formação de estrutura granular porosa onde vales, montanhas e aglomerados de ilhas se tornam maiores a medida que a concentração de erbium aumenta.</p>
Er	-----	Sol-gel	Supportado em Vidro	GÓMES-VARELA <i>et al.</i> (2015)	<p>- Observou-se na análise de elipsometria espectroscópica que o índice de refração diminuiu com o aumento da concentração de Er e permaneceu abaixo da amostra não dopada, para filmes de espessura na faixa 230-300 nm. Também foi observado filmes mais porosos para maiores concentrações de Er.</p>

Como mostrado da Tabela 1, muitos estudos envolvendo a atividade fotocatalítica de catalisadores dopados com as terras raras Y e Er têm sido reportados. Entretanto, ainda não há consenso do melhor método de preparação dos fotocatalisadores e da importância da luminescência na ativação do fotocatalisador sob luz.

A propriedade luminescência está presente na maioria das terras raras e tem sido associada com a ativação dos catalisadores a luz visível (ENGELMANN, 2012). Em compostos trivalentes, esta propriedade é decorrente de transições entre os orbitais $f-f$, sendo possíveis também transições ópticas entre os orbitais $4f-5d$, que originam bandas largas, porém mais intensas que as transições $f-f$ (MARTINS, 2005). RESZCZYŃSKA *et. al.* (2015), MAO *et al.* (2014) e YILDIRIM *et al.* (2016), por exemplo, já verificaram que o Er apresenta características luminescentes e, de acordo com os estudos exibidos na Tabela 1, o mesmo apresentou atividade fotocatalítica na presença de radiação UV e visível. Contudo, o mesmo não foi observado na dopagem com ítrio, que apresenta considerável atividade fotocatalítica comparado às outras terras raras e não é luminescente (RESZCZYŃSKA *et. al.*, 2016; RICCI *et al.*, 2013).

Os estudos de Difração de Raio-X mostraram que na dopagem com Y ou érbio, essas terras raras podem se encontrar na forma de óxidos na superfície do catalisador ou inseridos na estrutura do mesmo. MAO *et al.* (2014) verificaram que a formação de $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ está relacionada com o aumento do *upconversion* e, portanto, a existência de Er no interior da estrutura cristalina pode aumentar a sensibilidade do catalisador a luz visível, caso a luminescência esteja associada à atividade fotocatalítica nesta radiação. No mesmo estudo, foi encontrado que $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ não é formado a temperaturas abaixo de 800°C , mostrando que a inserção de Er no interior do catalisador ocorre em temperaturas mais altas. No entanto, em temperaturas altas, a fase rutilo, menos fotoativa que a anatase, esteve presente.

Na Tabela 1, constatou-se que o processo sol-gel foi o mais utilizado na produção dos catalisadores e este método vem sendo cada vez mais explorado por produzir catalisadores de elevada pureza e a temperatura de tratamento é relativamente baixa. Além disso, é possível controlar de forma mais precisa as relações mássicas entre os reagentes, produzindo compósitos mais homogêneos (RESZCZYŃSKA *et. al.*, 2016).

Quando se trata do componente orgânico utilizado para avaliar a atividade fotocatalítica, ainda não existe consenso entre os

pesquisadores, embora exista a norma ISO 10678, que propõe o uso do corante azul de metileno como composto orgânico modelo. No entanto, de acordo com OHTANI (2008), corantes não são recomendados como modelo de componentes devido à sua larga absorção, especialmente na faixa do visível, largo coeficiente de fotoabsorção e complicado mecanismo de degradação (apud. RESZCZYŃSKA *et. al.*, 2015).

3.5. DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

As propriedades dos filmes finos depositados podem variar de acordo com a técnica empregada na sua deposição. Assim, é de fundamental importância o conhecimento da técnica usada para a formação dos filmes.

Basicamente existem três técnicas empregadas para deposição de filmes finos, são elas:

- Deposição física de vapor
- Deposição química de vapor
- Sol-gel

3.5.1. DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR (CVD)

A deposição química de vapor é um processo químico que se dá pela reação de um composto volátil do material de origem com outros gases, produzindo um sólido não volátil que é depositado atomicamente sobre um substrato (OHRING, 1992).

Entre as razões para a crescente adoção de métodos de CVD é a capacidade para produzir uma grande variedade de películas e revestimentos de metais, semicondutores e compostos tanto em uma forma cristalina ou vítrea, possuindo elevada pureza e propriedades desejáveis. Além disso, a capacidade de criar controladamente películas com variada estequiometria faz o método único entre as técnicas de deposição. Outras vantagens incluem custos relativamente baixos das despesas de equipamento e de funcionamento, para a adequação de lotes e o funcionamento semicontínuo e para a compatibilidade com outros passos de processamento (OHRING, 1992).

3.5.2. DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR (PVD)

Método caracterizado pela transferência controlada de átomos a partir de uma fonte para um substrato em que a formação da película e o crescimento prossigam atomisticamente. Ele é formado por duas técnicas, evaporação e *sputtering* (ou pulverização catódica). Na primeira, os átomos são removidos a partir da fonte por meio térmico, enquanto, no segundo, a remoção é feita por choque de íons gasosos (OHRING, 1992).

Alguns fatores que distinguem PVD por CVD são:

- A dependência de fontes sólidas;
- mecanismos físicos pelo qual os átomos de origem entram na fase gasosa;
- ambiente de pressão reduzida, através do qual as espécies gasosas são transportados;
- ausência geral de reações químicas em fase gasosa e na superfície do substrato (processos PVD reativas são exceções) (OHRING, 1992).

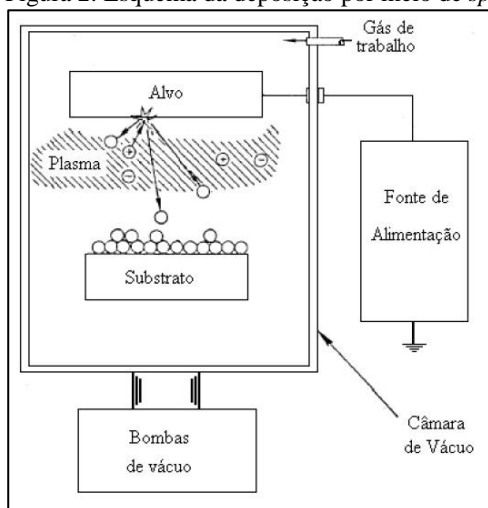
3.5.3. EVAPORAÇÃO

Este método de deposição consiste no aquecimento de um material de partida (fonte), onde os átomos são liberados por vaporização e projetados, em um meio de baixa pressão, para a superfície do substrato, praticamente sem colisões (SOUZA, 2005).

3.5.4. SPUTTERING

Neste método uma descarga luminescente provoca a conversão de um gás inerte em íons positivos que bombardeiam uma fonte de potencial negativo e ejetam os átomos da sua superfície para enfim serem depositados na superfície do substrato (SOUZA, 2005). A Figura 2 ilustra este método.

Figura 2: Esquema da deposição por meio de *sputtering*.



Fonte: (SOUZA, 2005).

3.5.5. SOL-GEL

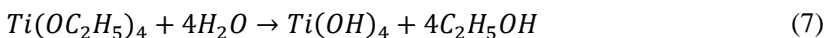
Sol-gel é uma das técnicas mais simples para a produção de filmes finos. Neste método, o precursor (composto inicial) é submetido a várias formas de reações de hidrólise e de policondensação de forma que o sol evolui no sentido da formação de um sistema bifásico de tipo gel, contendo ambas as fases líquidas e sólidas cuja morfologia varia de partículas discretas para redes de polímero contínuas (TSENG, 2010).

A remoção da fase líquida remanescente (solvente), exige um processo de secagem, o que é tipicamente acompanhada de uma quantidade significativa de encolhimento e de densificação. A microestrutura final será fortemente influenciado por mudanças impostas ao modelo estrutural, durante esta fase de processamento. Em seguida, um tratamento térmico é também necessário a fim de favorecer ainda mais poli-condensação e para melhorar as propriedades mecânicas e estabilidade estrutural por meio de sinterização final, densificação e crescimento de grãos (TSENG, 2010).

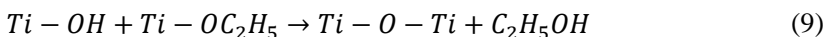
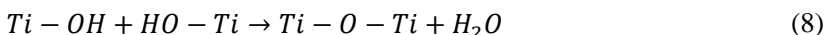
Sol-gel é uma técnica de baixa temperatura e barata, que controla finamente a composição química do produto. Mesmo pequenas quantidades de dopantes, como corantes orgânicos e elementos de terras raras, podem ser introduzidas no sol e acabam uniformemente dispersa no produto final (TSENG, 2010).

Alcóxidos são compostos que apresentam hidrocarboneto unido a um oxigênio, o qual está ligado a um elemento metálico (M). Eles são precursores ideais para a síntese sol-gel, pois reagem rapidamente com água. Na hidrólise, o alcóxido se transforma em óxido, tendo grupos hidroxilas como intermediário. Após sua formação, a reação de condensação se inicia, que consiste em duas reações que ocorrem simultaneamente. Um exemplo bastante comum são as reações para a produção de dióxido de titânio. D'alesio (2013) sintetizou dióxido de titânio utilizando o alcóxido Etóxido de Titânio, $Ti(OC_2H_5)_4$, seu álcool correspondente Etanol, C_2H_5OH , (solvente) e água, H_2O . Abaixo seguem as reações para as etapas de hidrólise e condensação:

Hidrólise:



Condensação:



A continuação deste processo de condensação conduzem a polimerização das moléculas, originando cadeias cada vez maiores e/ou mais ramificadas que geram a gelificação da solução (D'ALESIO, 2013).

Para a fabricação de filmes finos, o método sol-gel oferece diversas vantagens em relação das técnicas tradicionais, tais como (ATTIA, 2002):

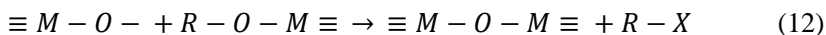
- Baixa temperatura de processamento;
- fácil revestimento de superfícies largas;
- espessura reduzida;
- elevada qualidade ótica;
- elevada pureza.

A química envolvida no sol-gel aquoso é bastante complexa, principalmente devido à elevada reatividade dos precursores de óxido de metal e ao duplo papel de água como ligante e solvente. Em muitos casos, os três tipos de reação (hidrólise, condensação, e agregação)

ocorrem quase simultaneamente (e são difíceis de controlar individualmente), de modo que pequenas mudanças nas condições experimentais resultam em morfologias de partículas alteradas, um grave problema para a reprodutibilidade de um protocolo de síntese. Além disso, os óxidos de metal sintetizados são frequentemente amorfos e é difícil de se manter o controle total sobre o processo de cristalização durante qualquer passo de recozimento adicional (NIEDERBERGER, 2007).

A rota sol-gel para a síntese de nanopartículas de óxido de metais em solventes orgânicos, sem a presença de água, tem se tornado uma alternativa versátil. Em comparação a química complexa aquosa, processos não-aquosos oferecem a possibilidade de uma melhor compreensão e controle dos caminhos das reações em nível molecular, permitindo a síntese de nanomateriais com alta cristalinidade e com morfologia bem definida e uniforme (NIEDERBERGER, 2007).

As etapas da reação de condensação mais encontradas na formação do metal-oxigênio-metal são resumidas nas equações (10), (11) e (12) abaixo (NIEDERBERGER, 2007).



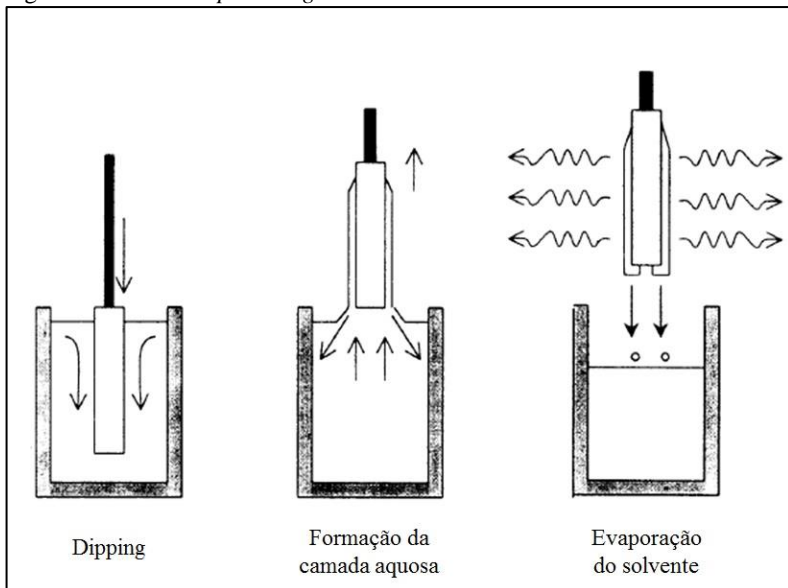
A Equação 10 exhibe a reação de condensação entre haleto metálico e alcóxido metálico (formada a partir da reação de haleto metálico e álcool) com a liberação de haletos de aquila. Já, a Equação 11 apresenta a condensação de dois alcóxidos metálicos com a eliminação de éter e a formação da ligação M-O-M. Além disso, eliminação de éster é observada na Equação 12 em razão de reações entre carboxilatos metálicos e alcóxidos metálicos. No caso de cetonas como solventes, a liberação de oxigênio geralmente envolve condensação aldólica, em que dois compostos carbonílicos reagem entre si eliminando (formalmente) água, que agirá como agente fornecedor de oxigênio para a formação de um óxido metálico. (NIEDERBERGER, 2007)

Após a preparação da solução sol, a deposição em superfície sólida pode ocorrer por uma das técnicas de deposição de filmes finos: *dip-coating*.

3.5.5.1. DIP-COATING

O substrato a ser revestido é imerso em um líquido e depois emergido a uma velocidade pré-definida sob temperatura e condições atmosféricas controladas. A Figura 3 ilustra o processo de *dip-coating* (ATTIA, 2002).

Figura 3: Processo *dip-coating*.



Fonte: (ATTIA, 2002).

Durante a evaporação do solvente, os sols se desestabilizam e gelificam originando um filme transparente com partículas de sol de ordem nanométrica. A evaporação do solvente pode ser controlada a partir das condições da atmosfera (ATTIA, 2002).

A espessura do filme é definida principalmente pela velocidade de emersão, pela composição sólida e pela viscosidade do líquido. Existem seis forças atuando no revestimento durante a emersão do substrato do líquido (ATTIA, 2002):

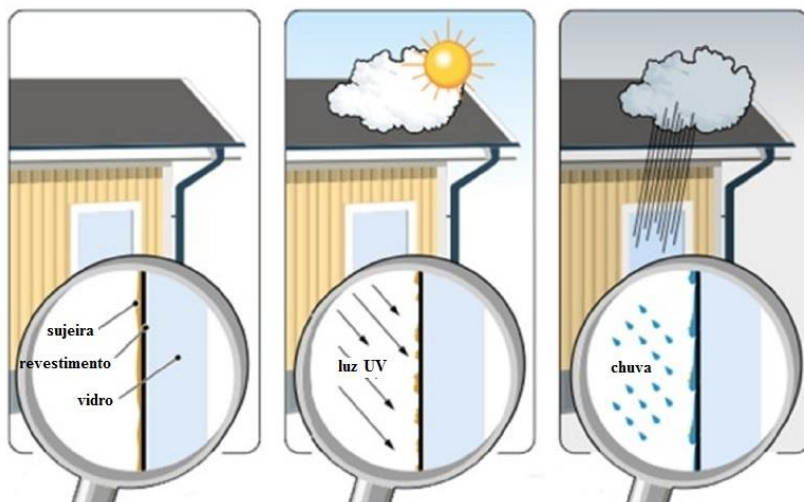
- Arrastamento viscoso ascendente sobre o líquido devido ao deslocamento do substratos.
- força da gravidade
- força resultante da tensão superficial no menisco de forma côncava;

- força inercial do líquido da camada fronteira próxima a região de deposição
- gradiente da tensão superficial;
- pressão de contato.

3.6. MOLHABILIDADE E HIDROFILICIDADE

A modificação de materiais cerâmicos e vidros através da deposição de filmes finos transparentes de TiO_2 tem sido usados para construção de materiais de edificação com propriedades fotocatalíticas autolimpantes. Esta propriedade pode ser alcançada pelo processo fotocatalítico utilizando irradiação solar, como ilustrado na Figura 9. O processo se dá através das seguintes etapas, nesta ordem: acumulação de poluentes na superfície, ativação do catalisador pela luz UV, degradação fotocatalítica dos poluentes orgânicos e, finalmente, a lavagem do material decomposto pela água da chuva. (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

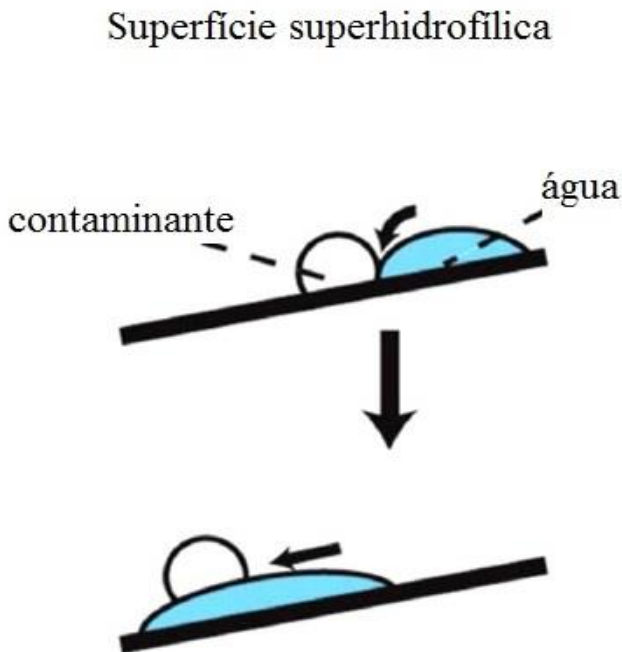
Figura 4: Ilustração esquemática do mecanismo de funcionamento de vidros autolimpantes.



Fonte: (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

As superfícies autolimpantes podem ser divididas em duas categorias: superfícies hidrofílicas e superfícies hidrofóbicas. No caso das superfícies hidrofílicas, as gotas de água se espalham sobre a superfície, formando um filme de água. Durante esse processo de espalhamento da água, os contaminantes que se encontravam na superfície são lavados para fora da mesma, deixando a superfície limpa. (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015). A Figura 8 demonstra como ocorre o processo autolimpante em superfícies. Adicionalmente, revestimento superhidrofílico, usando óxidos metálicos adequados, tem uma propriedade adicional de quebrar quimicamente o complexo de sujeira depositado através de mecanismos de limpeza assistido pela luz solar (fotocatálise). (GANESH *et al*, 2012).

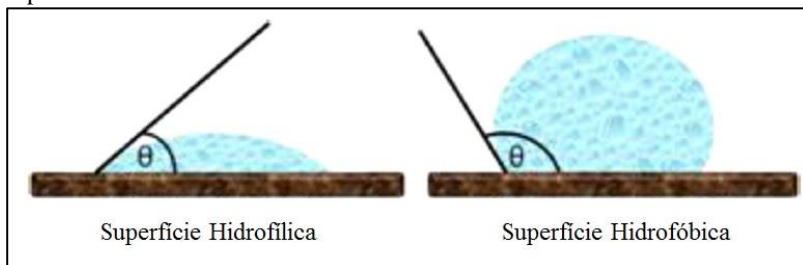
Figura 5: Representação esquemática do processo autolimpante em superfícies superhidrofílicas.



Fonte: (RSC Adv. 3, 2013 apud BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

A molhabilidade de uma superfície pode ser determinada pela medida do ângulo de contato (θ) da gota do água sobre a superfície do sólido e é definida como o ângulo formado entre a superfície do sólido e a tangente desenhada na superfície da gota, como mostrado na Figura 10. (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

Figura 6: Representação esquemática de uma gota de líquido em equilíbrio em superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas.



Fonte: (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

Em condições de equilíbrio termodinâmico entre as fases sólida, líquida e vapor, a relação entre as energias interfaciais por unidade de área é dada pela relação de Young. (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

$$\gamma_V = \gamma_L - \gamma_{LV} \cos \theta$$

Onde γ_V , γ_L e γ_{SV} representam a energia interfacial por unidade de área das interfaces sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, respectivamente, e θ é o ângulo de contato.

A relação entre a molhabilidade e o ângulo de contato é dada pela Tabela. 2. (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

Tabela 2: Relação entre os valores de ângulo de contato e o comportamento da molhabilidade.

Ângulo de Contato	Molhabilidade
$150^\circ > \theta > 90^\circ$	Hidrofóbica
$\theta > 150^\circ$	Superhidrofóbica
$10^\circ < \theta < 90^\circ$	Hidrofílica
$\theta < 10^\circ$	Superhidrofílica

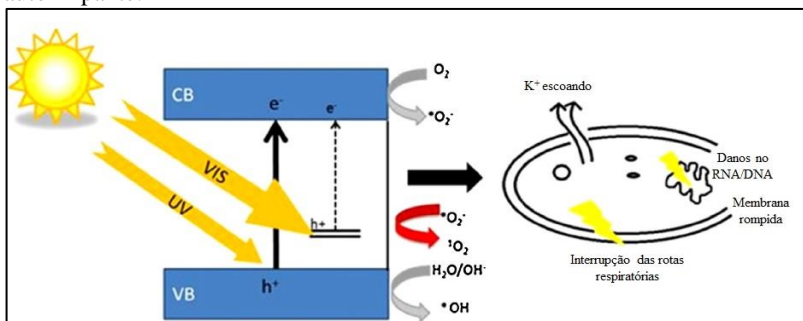
Fonte: (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

3.7. ATIVIDADE BACTERICIDA

Nos últimos anos, fotocatalisadores de TiO_2 têm ganhado uma atenção significativa para o desenvolvimento de materiais bactericidas autolimpantes. (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015). Na presença de luz ultravioleta, TiO_2 na forma anatase é capaz de decompor compostos orgânicos e microrganismos na sua superfície e, devido a esta habilidade, ele tem apresentado elevado potencial em diversos campos de aplicação, como na medicina, na arquitetura e na purificação de água e ar. Até agora, o cloro é o agente mais comum na desinfecção de água e a inibição de bactéria por este composto é muito rápida e eficiente. No entanto, o cloro reage com materiais orgânicos formando compostos de cloro orgânicos, como os trihalometanos, que são considerados cancerígenos. Isto leva o desenvolvimento de métodos alternativos para tratamento de água baseados na interação do fotocatalisador com a luz UV. (KRÝSHA; MUSILOVÁ; ZITA, 2011).

Diversos mecanismos têm sido propostos para explicar a atividade bactericida do TiO_2 . Diante da iluminação com luz adequada no fotocatalisador, diversas espécies de oxigênio reativo, como o radical hidroxila, peróxido de hidrogênio e superóxidos, são geradas, podendo ser potencialmente fatais para o microrganismo. A irradiação do TiO_2 pode destruir a parede e a membrana celular da bactéria presente na superfície. A Figura 11 expõe este mecanismo proposto. (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

Figura 7 Mecanismo proposto para a ação antimicrobiana fotocatalítica autolimpante.



Fonte: (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

4. METODOLOGIA

Este capítulo descreverá o procedimento utilizado na síntese dos vidros fotocatalíticos, o método usado na avaliação de sua atividade fotocatalítica, de sua atividade bactericida e de sua molhabilidade, bem como sua caracterização. Duas amostras de vidro comercialmente disponíveis no mercado brasileiro, denominadas neste trabalho “Comercial 1” e “Comercial 2”, foram também avaliadas quanto às suas propriedades fotocatalíticas e autolimpantes.

4.1. PREPARAÇÃO DO SOL

Para a síntese do sol, foi utilizada uma rota não aquosa de acordo com a proposta por ANDERSON, 2015, na qual as reações de hidrólise são lentas e controladas, tendo-se maior domínio do produto formado.

No procedimento de síntese, 0,61 mL do agente estabilizante acetilacetona (Sigma Aldrich) foi adicionado em 69 mL de isopropanol para controlar as reações de hidrólise e, conseqüentemente, as reações de condensação. Em seguida, 6mL do agente precursor de alcóxidos de titânio, tetraisopropóxido de titânio (TTIP) (Sigma Aldrich) foi introduzido na mesma mistura, deixando-a agitar por 30 minutos. Posteriormente, 6,86 mL de ácido acético foi incorporado à solução anterior e deixou-a agitar por mais 30 minutos.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES EM PÓ

O sol sintetizado foi seco a 100 °C durante 24 h e o pó produzido foi submetido a análise termogravimétrica e de difração de raio X.

4.2.1. CARACTERIZAÇÃO TERMOGRAVIMÉTRICA

A fim de verificar a temperatura em que ocorre a mudança de fase de anatase para rutilo, o pó do sol, seco e não calcinado, foi submetido a análise termogravimétrica.

O instrumento utilizado foi o analisador Shimadzu DSC/TG 60 no LEMA – Laboratório de Energia e Meio Ambiente, localizado no Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. O procedimento foi realizado sob atmosfera de N₂ com vazão de 50 mL min⁻¹ e varredura de temperatura de 20 °C a 700 °C.

4.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises de difração de raios X (DRX) dos fotocatalisadores dopados e não dopados em pó, secos e calcinados, foram realizadas em difratômetro de raios X Philips X' Pert equipado com radiação $\text{Cu K}\alpha$ a 40 kV e 30 mA, geometria $\theta - 2\theta$ e $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, com velocidade de varredura de 2θ , de 0° a 80° , passo de $0,05^\circ$ localizado no LABMAT – Laboratório de Materiais, presente no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

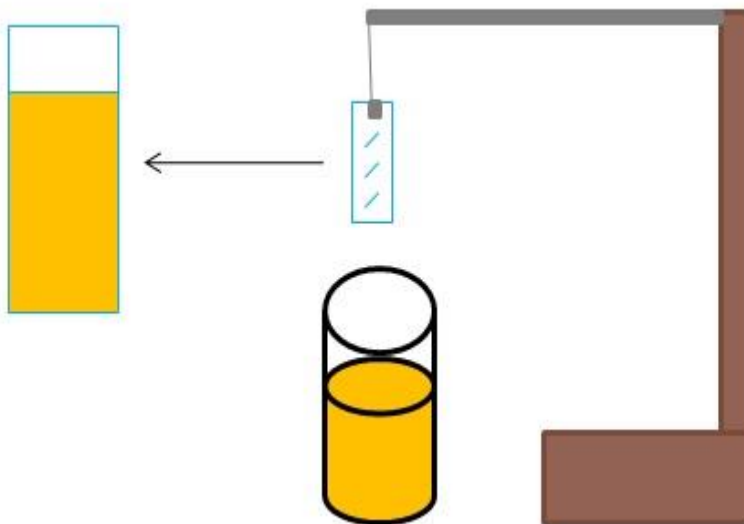
O material a ter sua estrutura cristalina avaliada foi obtido a partir do pó do sol, seco a 100°C , calcinado a 450°C e peneirado. Os pós a serem analisados correspondem às seguintes amostras: $\text{T}_{450}\text{V}_1\text{C}_3$, Y 0,25% e Er 1%.

4.3. DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS EM VIDRO

Os vidros foram produzidos pela deposição de uma fina camada de catalisador na superfície de uma lâmina de vidro de microscopia de dimensões $26 \times 76 \text{ mm}$. Os filmes eram depositados através da inserção de cada lâmina no sol sintetizado e de sua remoção a uma velocidade pré-estabelecida num equipamento específico para processos *dip-coating*. Entre cada camada de filme depositada, a lâmina de vidro era seca em uma estufa a 100°C durante 30 min. Em seguida, a mesma era calcinada durante 15 min a temperatura de 450 ou 500°C (estas temperaturas foram comparadas), com uma taxa de aumento de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em forno de aquecimento.

A Figura 8 exibe o equipamento onde a deposição do filme é realizada, pelo método *dip-coating*. O vidro preso em uma haste metálica se desloca em movimento descendente a uma velocidade pré-estabelecida no equipamento até ser totalmente imerso no sol. Em seguida, o mesmo é suspenso a velocidade idêntica à da sua imersão até ser totalmente emergido do sol.

Figura 8: Equipamento de deposição de filmes pelo método *dip-coating*.



Após a deposição dos filmes finos, os vidros eram tratados termicamente em diferentes temperaturas (450 °C ou 500 °C).

As condições estudadas foram:

- Velocidade de remoção do vidro da solução de sol: 2,1 mm/s (mínima permitida pelo equipamento), 10 mm/s (frequentemente utilizada na literatura) e 18,47 mm/s (máxima permitida pelo equipamento);
- Número de camadas depositadas: 1, 2 ou 3 camadas
- Temperatura de calcinação: 450 °C e 500 °C.

A Tabela 3 resume a denominação adotada para os vidros que apresentaram um revestimento uniforme.

Tabela 3: Denominação dos vidros utilizados neste trabalho.

Denominação	Descrição
$T_{450}V_1C_1$	Calcinado à temperatura de 450 °C Removido a uma velocidade de 2,1 mm/s Revestido com 1 camada
$T_{450}V_1C_2$	Calcinado à temperatura de 450 °C Removido a uma velocidade de 2,1 mm/s Revestido com 2 camadas
$T_{450}V_1C_3$	Calcinado à temperatura de 450 °C Removido a uma velocidade de 2,1 mm/s Revestido com 3 camadas
$T_{500}V_1C_1$	Calcinado à temperatura de 500 °C Removido a uma velocidade de 2,1 mm/s Revestido com 1 camada
$T_{500}V_1C_2$	Calcinado à temperatura de 450°C Removido a uma velocidade de 2,1mm/s Revestido com 1 camada
$T_{500}V_1C_3$	Calcinado à temperatura de 450 °C Removido a uma velocidade de 2,1 mm/s Revestido com 1 camada

4.4. FOTOCATALISADORES DOPADOS COM TERRAS RARAS

Após a definição das melhores condições de obtenção dos filmes de TiO_2 depositados no vidro (temperatura de calcinação, velocidade e número de camadas depositadas), os fotocatalisadores dopados foram sintetizados acrescentando-se a dopagem da solução no final do procedimento descrito no item 4.1. A dopagem foi realizada dissolvendo-se nitrato de érbio (III) pentahidratado ou nitrato de ítrio (III) hexahidratado em água destilada e transferindo-se o conjunto para solução de sol sintetizada. O procedimento de revestimento no *dip-coating* é idêntico ao do item 4.3.

As terras raras (TR) selecionadas para o estudo foram ítrio (Y) e érbio (Er) e as proporções TR/ TiO_2 escolhidas foram 0,25%; 0,5% e 1%. A Tabela 4 informa a denominação adotada para os vidros dopados com terras raras.

Tabela 4 Denominação dos vidros dopados com terra rara.

Denominação	Descrição
0,25% Y	Dopagem com Y na proporção Y/TTIP 0,25
0,5% Y	Dopagem com Y na proporção Y/TTIP 0,5
1% Y	Dopagem com Y na proporção Y/TTIP 1
0,25% Er	Dopagem com Er na proporção Er/TTIP 0,25
0,5% Er	Dopagem com Er na proporção Er/TTIP 0,5
1% Er	Dopagem com Er na proporção Er/TTIP 1

4.5. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS VIDROS REVESTIDOS

A atividade fotocatalítica de vidros revestido com fotocatalisadores foi realizada de acordo com a norma padrão ISO 10648, onde a capacidade de fotodegradação do material estudado foi analisado pela degradação do corante azul de metileno sob luz ultravioleta.

Antes dos testes para determinar a atividade fotocatalítica, os vidros revestidos foram mantidos sob luz UV por mais de 24 h para remover qualquer substância presente na superfície. Em seguida, as peças foram mergulhadas em um béquer de 50 mL contendo 35 mL de solução aquosa de azul de metileno (6,4 mg/L) e mantidos ao abrigo da luz por mais de 12 h, para promover a adsorção do azul de metileno. Os períodos de exposição a luz UV e em solução no escuro foram superiores aos mínimos mencionados na norma ISO 10648.

Após a adsorção, cada peça de vidro foi inserida em outro Becker de 50 mL contendo 35 mL de outra solução aquosa de azul de metileno (3,2 mg/L). Peças idênticas foram expostas a condições diferentes: sob irradiação UV (lâmpada UV-A, 8W, GENERIC), posicionada a 8,7 cm acima da superfície do vidro inserido; e ao abrigo da luz. A fotólise da solução do azul de metileno também foi monitorada, além do teste em branco, ou seja, com o vidro não-tratado inserido na solução de azul de metileno. As medidas de concentração das soluções de azul de metileno foram verificadas em intervalos de tempos não regulares por um espectrofotômetro. (Shimadzu UV-1650PC). As medidas de concentração foram obtidas através de uma curva de calibração que relacionava a absorbância medida no equipamento com a concentração correspondente.

A intensidade da luz UV foi determinada por um radiômetro de UV (UV-Int 150+) e seu valor correspondeu a 3,15 W/m².

Como o objetivo do trabalho era obter vidros capazes de degradar compostos orgânicos na presença de luz visível, o procedimento adotado acima também foi utilizado para estudar a capacidade fotocatalítica dos vidros revestidos na presença de luz visível. A fotodegradação do azul de metileno, então, foi realizada na presença de uma lâmpada Led (LED AquariumLamp SL-300) localizada a mesma altura do procedimento anterior.

A Tabela 5 apresenta os vidros estudados nos teste de atividade fotocatalítica na presença de luz UV e visível. Além dos vidros citados nos itens 4.2.2 e 4.2.3, vidros comercializados pelas empresas 1 e 2 (comercial 1 e comercial 2, respectivamente), pastilha comercial sem catalisador (comercial_branco) e vidro de microscopia sem catalisador (branco) também foram estudados. A degradação do azul de metileno pela ação exclusiva da luz (fotólise), UV e visível, sem vidro, foi avaliada em conjunto as amostras anteriores.

Tabela 5: Vidros usados no teste de atividade fotocatalítica.

TESTES SOB LUZ UV	TESTES SOB LUZ VISÍVEL
T ₄₅₀ V ₁ C ₁	T ₄₅₀ V ₁ C ₃
T ₄₅₀ V ₁ C ₂	0,25% Y
T ₄₅₀ V ₁ C ₃	1% Er
T ₅₀₀ V ₁ C ₁	Branco
T ₅₀₀ V ₁ C ₂	Comercial 1
T ₅₀₀ V ₁ C ₃	Comercial 2
0,25% Y	Comercial_branco
0,5% Y	Fotólise
1% Y	
0,25% Er	
0,5% Er	
1% Er	
Branco	
Comercial 1	
Comercial 2	
Comercial_branco	
Fotólise	

4.6. DETERMINAÇÃO DA HIDROFILICIDADE E DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ÁCIDO OLEICO EM SUPERFÍCIE DE VIDROS REVESTIDOS COM FOTOCATALISADORES DOPADOS E NÃO DOPADOS.

4.6.1. HIDROFILICIDADE

A hidrofiliabilidade de um material pode ser avaliada através da medida do ângulo de contato formado entre superfície deste substrato e da gota de água depositada em sua superfície. Como mencionado no item 3.4, esta propriedade está relacionada com a capacidade autolimpante dos materiais e, portanto, a medida do ângulo de contato se torna uma importante ferramenta para avaliar a performance de materiais fotocatalíticos.

A medida do ângulo de contato da água na superfície dos vidros foi realizada num goniômetro Ramé-Hart Inst. Co. 250-F1, após a superfície do vidro ser limpa com álcool isopropílico.

4.6.2. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ÁCIDO OLEICO

Como forma alternativa de avaliar a atividade fotocatalítica, a mudança do ângulo de contato na superfície fotocatalítica revestida por ácido oleico foi avaliada com o tempo. Como o ácido oleico é decomposto fotocataliticamente, o ângulo de contato da água com a superfície recoberta com o ácido oleico deve diminuir ao longo do tempo de exposição.

A degradação fotocatalítica do ácido oleico foi realizada de acordo com a ISO 27448, que é um procedimento padrão para verificar a variação do ângulo de contato da água numa superfície fotocatalítica recoberta com ácido oleico sob luz UV.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas em seis peças idênticas para cada uma das condições estudadas. Inicialmente, antes do experimento em si, foi realizado um pré-tratamento, onde as 6 peças foram expostas à radiação ultravioleta, por mais de 24 h, para remoção de qualquer substância orgânica (ácido oleico) que possa estar presente na amostra. Em seguida, certa quantidade de ácido oleico, proporcional a área das amostras, foi aplicado em toda a superfície de 5 das 6 peças analisadas, formando uma fina e uniforme camada gordurosa sobre as mesmas. A peça que não teve ácido oleico depositada em sua superfície

é denominada “limpo” e se diferencia das outras amostras pela ausência de ácido oleico sobre a mesma.

Após ligar a luz ultravioleta, as 6 peças tiveram seus ângulos de contato mensurados por um Ramé-Hart Inst. Co. 250-F1, equipamento responsável por medir o ângulo de contato entre a gota e a superfície onde a mesma foi depositada. Foram realizadas, então, cinco medidas em cinco pontos diferentes em cada peça em intervalos de tempos não regulares, durante 100 h. No instante em que as medidas foram realizadas, a média dos cinco valores obtidos foi calculada para obter o valor do ângulo de contato médio correspondente àquele instante de medição. A quantidade de ácido oleico depositado nas amostras de lâminas de vidro revestidas, de área $13,75 \text{ cm}^2$, foi 0,3 mg.

Além do estudo dos vidros preparados neste trabalho, duas amostras de vidro comercial (denominados Comercial 1 e Comercial 2, com áreas de $4,84 \text{ cm}^2$ e $29,2 \text{ cm}^2$, respectivamente, receberam uma quantidade de ácido oleico de 0,1 e 0,6 mg, respectivamente e foram submetidas à avaliação da atividade fotocatalítica para degradar o ácido oleico.

A intensidade de radiação ultravioleta utilizada neste experimento foi $20,38 \text{ W/m}^2$.

4.7. ATIVIDADE BACTERICIDA

Para verificar a atividade bactericida dos fotocatalisadores sintetizados, utilizou-se a bactéria ácido láctica, grupo de bactérias gram-positivas, não patogênicas, que tem ácido láctico como principal produto metabólico e são frequentemente usadas na fermentação de alimentos. (PAULA, 2014) A razão de sua escolha decorre da ausência de risco à saúde humana e da facilidade de obtenção.

A bactéria ácido láctica *Weissella viridescens*, (CCT 5843 ATCC 12706) foi adquirida na Fundação Tropical de Culturas André Tosello (Campinas, Brasil). A cepa foi reidratada conforme indicação, cultivada em meio de cultivo Man, Rogosa e Sharpe (MRS) –*Lactobacillus* (Difco) e estocada em microtubos de polipropileno com meio MRS contendo 20% (v/v) de glicerol a -24°C , até a utilização.

Para o pré-cultivo foi utilizado 160 mL do caldo MRS a concentração $52,2 \text{ g/L}$, em um erlenmeyer de 250 mL. A cepa congelada a -24°C em glicerol foi reativada no meio MRS sintetizado ($52,2\text{g/L}$) a 30°C por 18 h. O tempo de incubação foi designado a partir de estudos prévios realizados no ENGEPIO por Camargo (2015), que apontavam que neste tempo a bactéria se encontraria na fase estacionária de,

aproximadamente, 10^9 UFC/mL (unidades formadoras de colônia/mililitros de solução).

Após as 18 h, diluiu-se o caldo de 10^9 a 10^8 UFC/mL para a contagem em $t=0$ e para o experimento de atividade bactericida dos vidros revestidos. Para a contagem em $t=0$, inoculou-se 0,2 mL de caldo a 10^8 UFC/mL e ressuspendeu-o em 9 mL de água peptonada a 0,1% (v/v). Realizou-se, então, a contagem em placas Petri estéreis descartáveis (Dist, Florianópolis, Brasil) com dupla camada de Agar MRS (67,3g/L) e incubadas a 30 °C por 48 h em estufa. A contagem foi realizada para placas com 30 a 300 colônias e expressas em UFC/mL. Para o experimento da atividade bactericida, foi retirado 0,2 mL do caldo a 10^8 UFC/mL e depositado em cada lâmina de vidro a ser estudada. Essas lâminas, confinadas dentro de placas Petri, foram expostas a radiação ultravioleta de intensidade $1,23 \text{ W/m}^2$ durante 8 h. Amostras semelhantes às expostas a radiação UV, foram mantidas no escuro durante o mesmo intervalo de tempo. As lâminas foram usadas em duplicata para ambas as condições experimentais, exposição a UV e em escuro. Após as 8 h, cada lâmina foi ressuspensa em 20 mL de água peptonada (0,1% v/v) e, da mesma forma que em $t=0$, a contagem foi realizada para cada lâmina estudada em placas Petris estéreis descartáveis, com dupla camada de Agar MRS (67,3 g/L) e incubadas a 30 °C por 48 h em estufa para placas com 30 a 300 colônias.

A Tabela 6 exhibe as amostras que foram usadas no experimento de ângulo de contato e de atividade bactericida.

Tabela 6: Amostras usadas nos experimentos de ângulo de contato e atividade bactericida.

Ângulo de Contato	Atividade Bactericida
$T_{450}V_1C_1$	$T_{450}V_1C_3$
$T_{450}V_1C_2$	0,25% Y
$T_{450}V_1C_3$	1% Er
$T_{500}V_1C_1$	Fotólise
$T_{500}V_1C_2$	
$T_{500}V_1C_3$	
0,25% Y	
0,5% Y	
1% Y	
0,25% Er	
0,5% Er	
1% Er	
branco	
Comercial 1	
Comercial 2	

As Figuras 9 e 10 exibem o fluxograma que resumem os experimentos para os catalisadores não dopados e dopados, respectivamente.

Figura 9: Fluxograma do esquema experimental utilizado para os catalisadores não dopados.

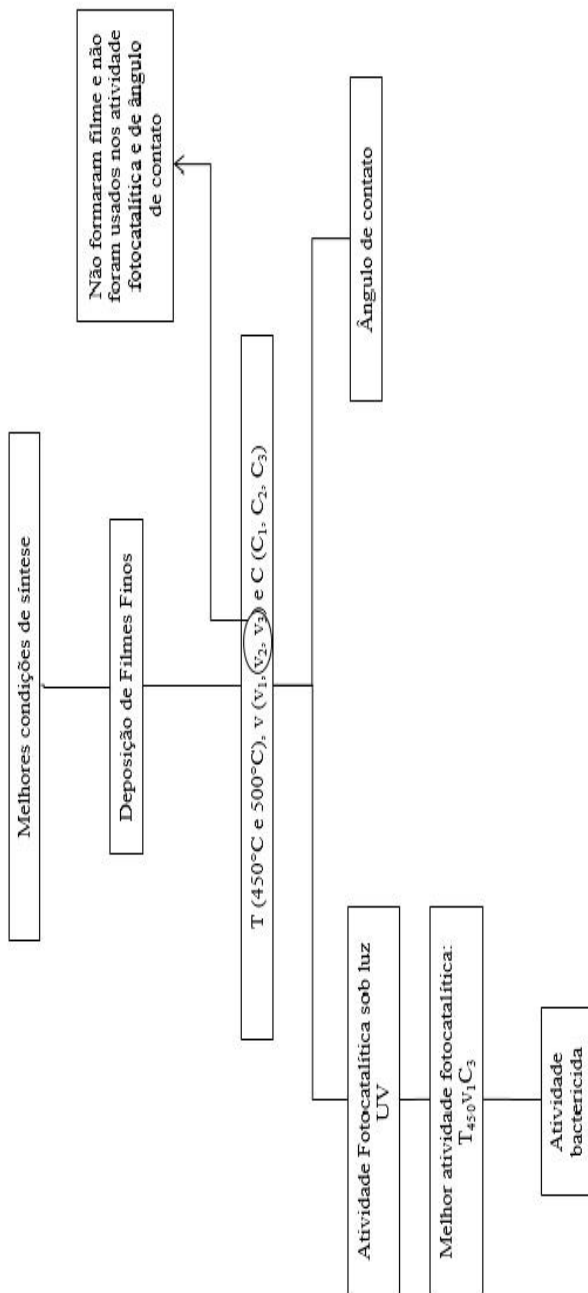
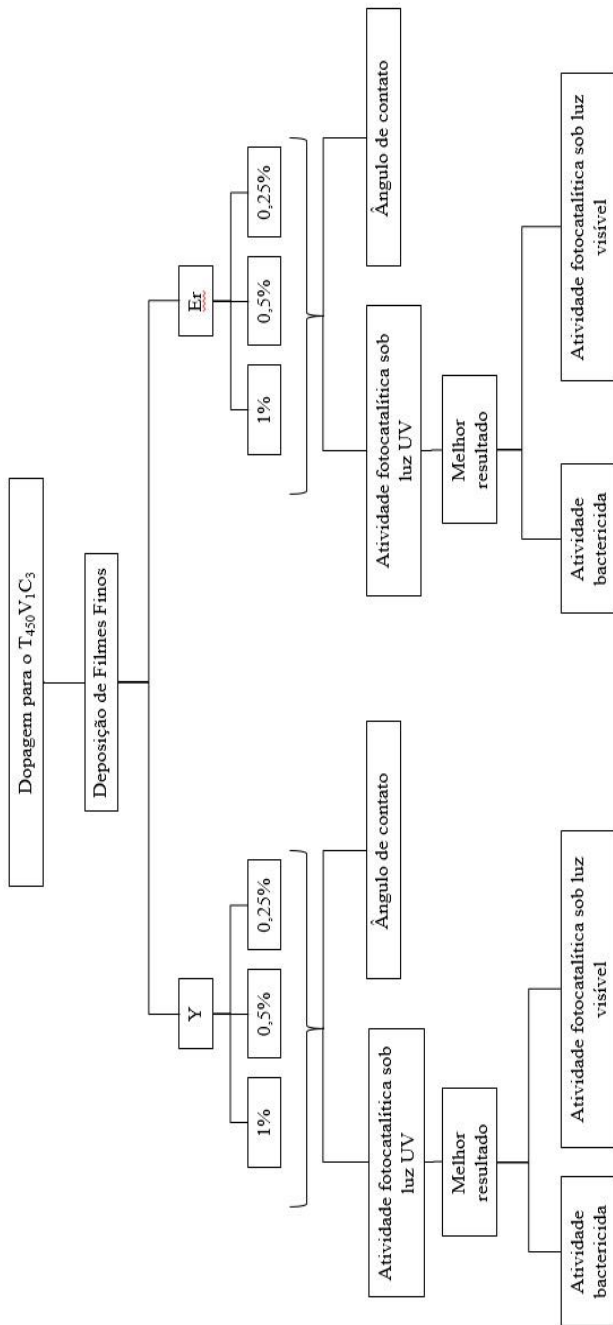


Figura 10: Fluxograma do esquema experimental utilizado para os catalisadores dopados.



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

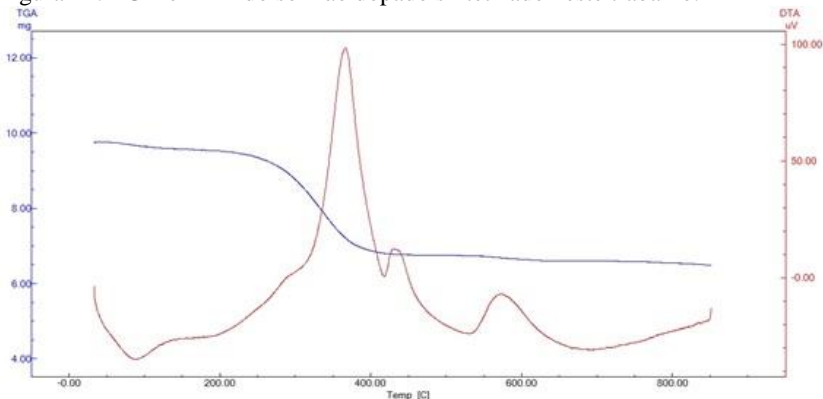
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES EM PÓ

5.1.1. CARACTERIZAÇÃO TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica do pó produzido a partir do sol não dopado é mostrada na Figura 11, e as análises termogravimétricas dos nitratos de érbio e ítrio são mostradas no Apêndice A.

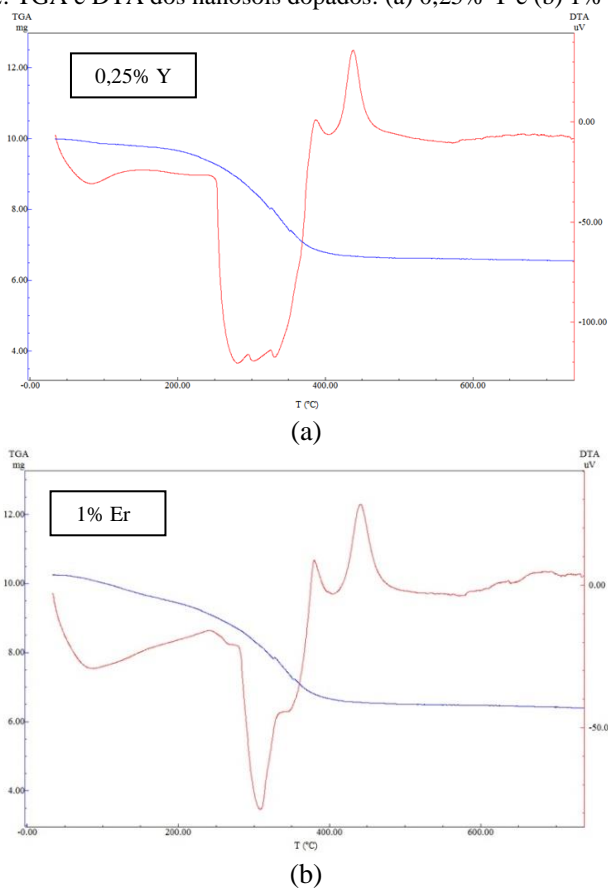
A perda de massa na faixa de temperatura 250 – 450 °C é atribuída à combustão de ligantes isopropóxidos não-hidrolizados e outras substâncias orgânicas ligadas às partículas de titânia (SEGOTA *et al.*, 2011). Assim, temperaturas iguais ou acima de 450 °C são necessárias para que compostos de dióxido de titânio (TiO₂) sejam encontrados no gel formado. Em temperatura próxima a 600 °C ocorre a transição de fase, sem perda de massa, entre as fases anatase e rutilo (SANSIVIERO; FARIA, 2015). Essa mudança de fase cristalina pode ser também observada na Figura 11 na curva de DTA pelo pico exotérmico que se inicia em, aproximadamente, 550 °C. Sabendo-se que a fase anatase é mais fotoativa que a fase rutilo (HENDERSON, 2011), temperaturas abaixo dos 550 °C são desejadas. Assim, para se obter bom desempenho fotocatalítico, as temperaturas de 450 e 500 °C foram escolhidas já que nessa faixa se encontra dióxido de titânio na fase anatase.

Figura 11: TGA e DTA do sol não dopado sintetizado neste trabalho.



As melhores proporções de terras raras obtidas pelo teste de atividade fotocatalítica foram analisadas termicamente. A Figura 12 exibe o resultado da análise termogravimétrica dessas terras raras: 0,25% Y (a) e 1% Er (b). Assim como na Figura 12, a perda de massa entre as temperaturas 250 – 450 °C é decorrente da combustão de ligantes isopropóxidos não hidrolisados e outras substâncias orgânicas ligadas as partículas de titânia, e decomposição térmica do nitrato de ítrio (MELNIKOV *et al.*, 2013) ou nitrato de érbio (WENDLANDT; BEAR, 1960) (Apêndice A).

Figura 12: TGA e DTA dos nanosóis dopados: (a) 0,25% Y e (b) 1% Er.



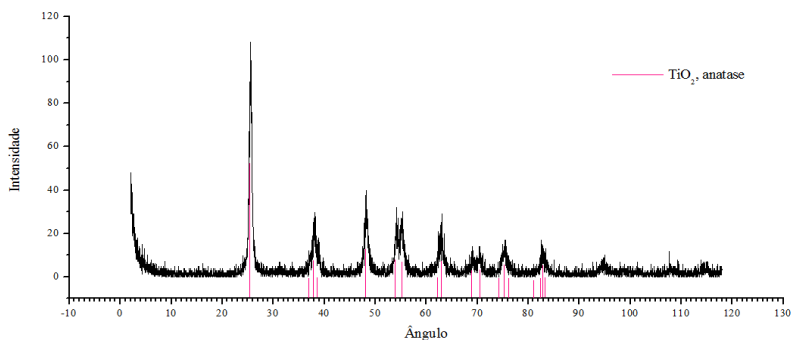
Nos fotocatalisadores dopados, o pico endotérmico da transição de fase anatase- rutilo, que ocorre a temperatura próxima de 600°C na

amostra não dopada, não foi observado indicando que essas terras raras estabilizam termicamente os cristalitos do TiO_2 . (LIN et al., 1998).

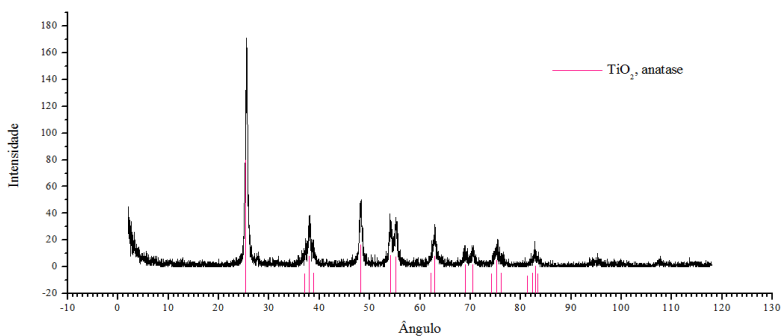
5.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 13 mostra os difratogramas do sol seco, pulverizado, calcinado e sem dopante em temperaturas de $450\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3a) e $550\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3b). Em ambas as amostras, a única fase cristalina encontrada nesses materiais é a anatase, concordando com o resultado da análise termogravimétrica que indicou que a transformação de fase ocorreria na calcinação a temperaturas superiores a $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 13: DRX do sol em pó, seco e calcinado a diferentes temperaturas: (a) $450\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $500\text{ }^\circ\text{C}$.



(a)



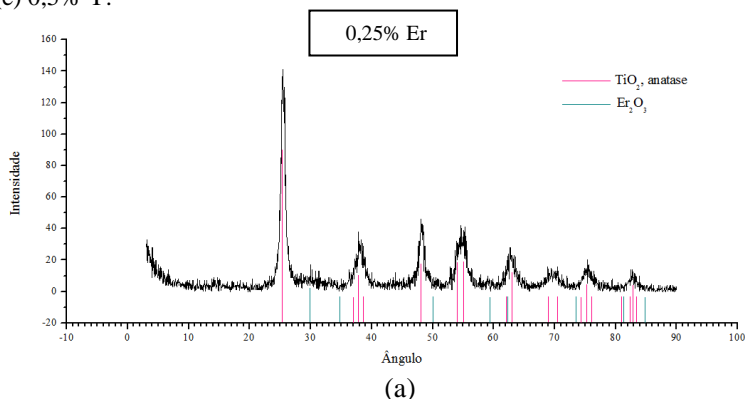
(b)

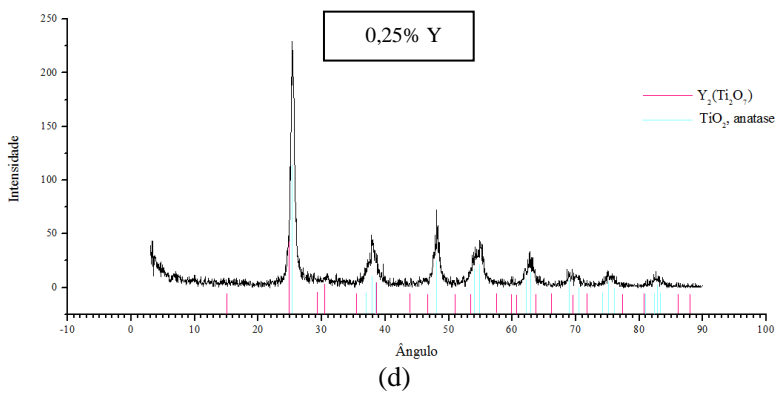
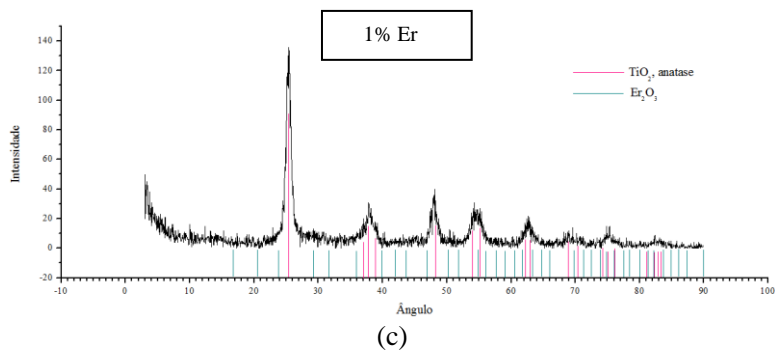
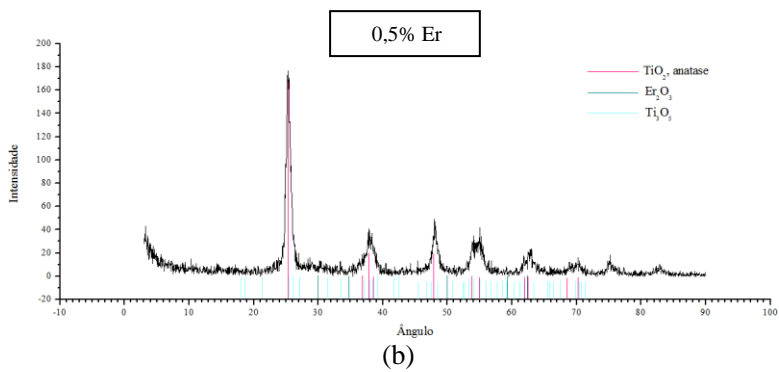
Na Figura 14, estão representados os difratogramas dos sois contendo diferentes percentuais mássicos de érbio ou ítrio. Em todos, dióxido de titânio encontra-se na forma anatase, como esperado a partir da análise das Figuras 8 e 9.

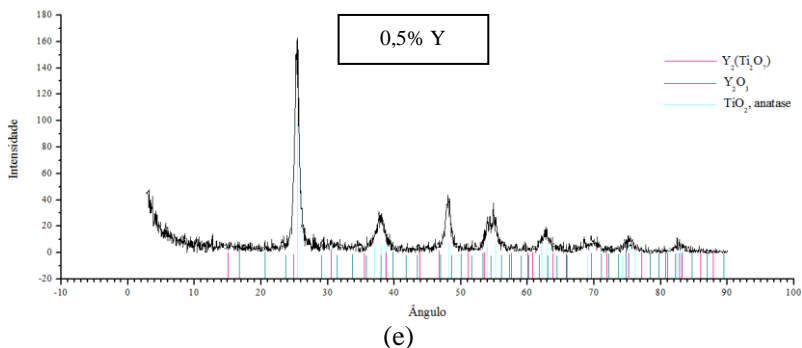
Óxidos de terras raras são observados nos difratogramas de 0,25% Er; 0,5% Er; 1% Er e 0,5% Y. Entretanto, ao contrário do observado por MAO *et al.* (2014), não foi detectada a presença de uma fase $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, que deveria surgir em 2 tetra igual a 32°C , possivelmente formada a temperaturas mais elevadas do que as utilizadas neste trabalho, pois RESZCYNKA *et al.* (2015) e SAKHI *et al.* (2016) também não identificaram a fase $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ em seus catalisadores calcinados a 400°C ou 500°C , respectivamente.

A existência de cristalitos de $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ é o fator chave para a *upconversion*. Neste caso, os íons de Er^{3+} poderiam ser distribuídos uniformemente nos filmes finos quando existem os cristalitos ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) porque os átomos vizinhos de Er^{3+} mantêm-se mais distantes (Ti- O- Er) do que nos óxidos e o efeito *quenching* é minimizado (MAO *et al.*, 2014).

Figura 14: DRX dos sois: (a) 0,25% Er; (b) 0,5%Er e (c) 1% Er; (d) 0,25% Y e (e) 0,5% Y.







A incorporação do íon Y^{3+} no cristal de TiO_2 deve provocar uma expansão no cristal, uma vez que o raio iônico do ítrio (93 pm) é maior do que o do Ti^{4+} (61 pm) (RESCZYNSKA *et al.*, 2016), como confirmado na Tabela 7, que mostra o tamanho médio dos cristalitos.

Verifica-se que os sois dopados apresentam um tamanho de cristalito inferior aos dos sois puros e que o aumento da concentração de terras raras inibe o crescimento dos cristalitos. Tem sido reportado que a atividade fotocatalítica do TiO_2 é inversamente proporcional ao tamanho dos cristalitos, sendo que sólidos que exibem alta relação superfície/volume favorecem a adsorção dos poluentes na superfície do catalisador e reduzem a recombinação das cargas fotogeradas (STRAUSS *et al.*, 2014).

Tabela 7: Tamanho dos cristalitos do sol seco, pulverizado e calcinado a diferentes temperaturas.

Amostras	Tamanho médio dos cristalitos (Å)	Erro Padrão
0,25% Y	110,57	14,26
0,5% Y	109,57	5,19
0,25% Er	89,44	13,56
0,5% Er	98,83	9,10
1% Er	81,17	9,673
TiO ₂ não dopado calcinado a 450°C	161,00	12,00
TiO ₂ não dopado calcinado a 550°C	190,00	17,00

5.2. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS VIDROS – DOPADOS E NÃO DOPADOS- PELA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO SOB LUZ UV E VISÍVEL

O desempenho fotocatalítico é avaliado, entre outros métodos, pela capacidade do fotocatalisador de degradar substâncias orgânicas e embora não exista um método universalmente aplicado, a degradação do azul de metileno pode ser usado como um indicador da atividade fotocatalítica (ISO 10678:2015).

Os resultados mostrados na Figuras 15 e 16 indicam que não há descolorização na ausência de luz, indicando que, para exibir atividade fotocatalítica, é essencial a presença de luz e que os vidros exibem baixa ou nenhuma capacidade de adsorção.

Figura 15: Cinética de degradação do azul de metileno (C/C_0) no escuro utilizando os diferentes vidros preparados neste trabalho

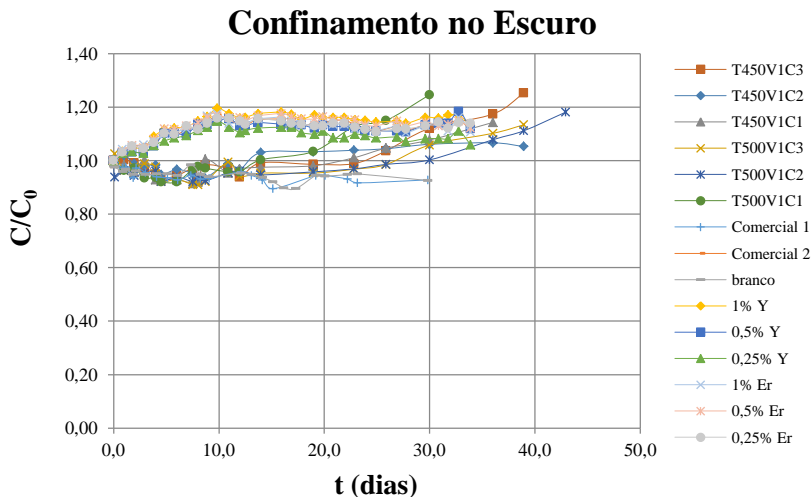
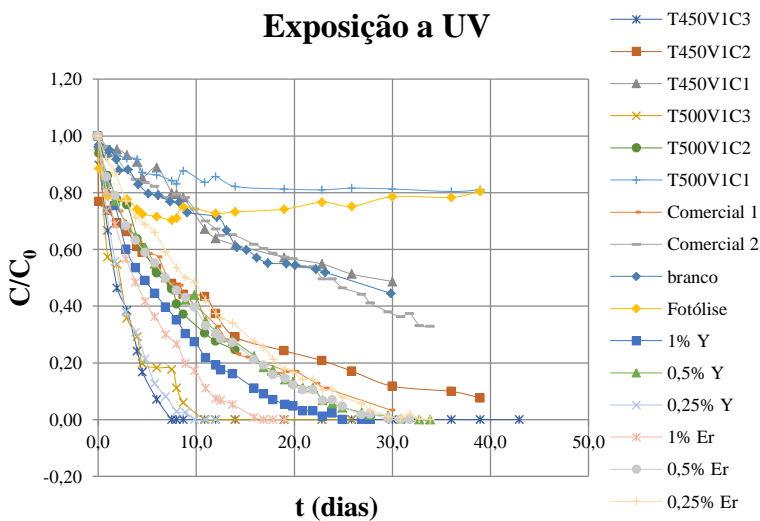


Figura 16 Cinética de degradação do azul de metileno (C/C_0) utilizando os diferentes vidros preparados neste trabalho sob luz UV.

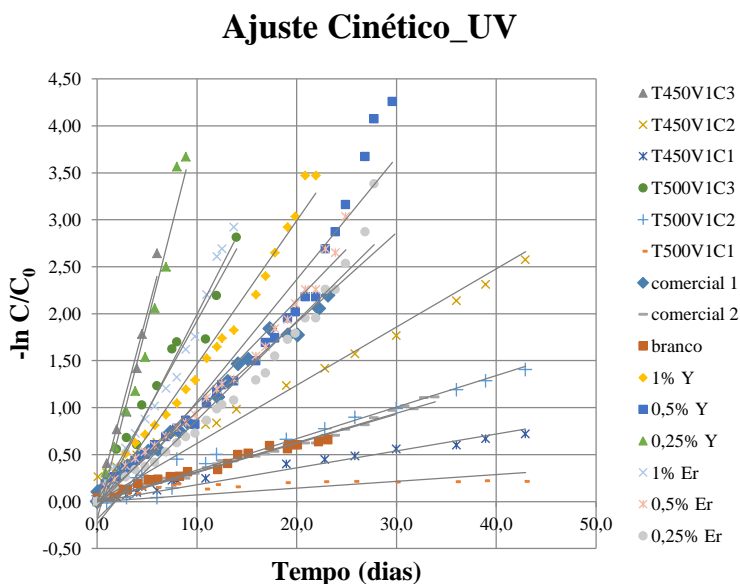


O estudo cinético demonstrou que a degradação do azul de metileno de todas as amostras que contém vidro fotocatalítico segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, dada pela equação abaixo:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (13)$$

onde $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ é o logaritmo natural da razão da concentração medida no tempo t (C) e a concentração inicial (C_0) e k é a constante cinética de velocidade. (LEVENSPIEL, 2000). A constante cinética, k , foi obtida pelo coeficiente angular da reta ajustada de $-\ln(C/C_0)$ versus tempo (Figura 17).

Figura 17: Ajuste cinético da degradação do azul de metileno com o tempo segundo a cinética de pseudo-primeira ordem sob exposição de luz ultravioleta.



A Tabela 8 exibe os valores das constantes cinéticas das amostras estudadas para a degradação do corante azul de metileno de acordo com uma cinética de primeira ordem.

A melhor condição de síntese, e o melhor fotocatalisador, foi dada pela amostra que apresentou maior valor de constante cinética na degradação do corante azul de metileno. A amostra $T_{450}V_1C_3$ exibiu um

valor superior aos outros catalisadores ($T_{450}V_1C_2$, $T_{450}V_1C_1$, $T_{500}V_1C_3$, $T_{500}V_1C_3$, $T_{500}V_1C_2$ e $T_{500}V_1C_1$) ultrapassando, inclusive, a constante das amostras comerciais. Assim, as melhores condições de síntese foram:

- Temperatura de calcinação de 450°C
- Velocidade de deposição de 2,1mm/s
- Número de camadas igual a 3

Com relação à temperatura de calcinação, os vidros de 450 °C são mais reativos do que aqueles produzidos a 500 °C e este efeito pode ser relacionado ao menor tamanho dos cristalitos obtidos à 450 °C (Tabela 7), já que em ambas as temperaturas a mesma fase anatase é encontrada nos sólidos.

No caso das velocidades de remoção das lâminas do sol, as lâminas removidas a velocidades de 18,5 mm/s (v_3) e 10 mm/s (v_2) tiveram um revestimento não uniforme e não transparente. Apenas as lâminas removidas a velocidades de 2,1mm/s tiveram resultados desejáveis, formando filmes totalmente transparentes. Tem sido relatado (FANG *et al.*, 2008) que, sob alta velocidade de imersão/remoção, as forças gravitacionais forçariam o escoamento do líquido aderido a lâmina em direção ao sol antes dos solventes terem evaporado, gerando, assim, filmes não uniformes. Dessa forma, os resultados apresentados constaram apenas os filmes que tiveram velocidade de 2,1 mm/s (v_1).

A velocidade da degradação do azul de metileno sob luz UV aumentou com o número de camadas depositadas no vidro, tanto nas amostras calcinadas a 450 °C como em 500 °C, uma vez que quanto maior o número de camadas, mais espessa é a camada de TiO_2 depositado e a disponibilidade de sítios ativos para reação.

Tabela 8: Constante de velocidade e erro padrão na degradação do corante azul de metileno de cada amostra sob luz ultravioleta.

Amostras	Constante de velocidade de degradação do Azul de Metileno, k (dia⁻¹)
T₄₅₀V₁C₃	0,4173 ± 0,0156
T₄₅₀V₁C₂	0,0620 ± 0,0021
T₄₅₀V₁C₁	0,0180 ± 0,0006
T₅₀₀V₁C₃	0,1924 ± 0,0063
T₅₀₀V₁C₂	0,0336 ± 0,0010
T₅₀₀V₁C₁	0,0072 ± 0,0008
0,25%Y	0,3873 ± 0,0150
0,5%Y	0,1178 ± 0,0037
1,0%Y	0,1483 ± 0,0024
0,25%Er	0,0953 ± 0,0025
0,5%Er	0,1067 ± 0,0017
1,0%Er	0,1988 ± 0,0048
Comercial 1	0,0953 ± 0,0014
Comercial 2	0,0310 ± 0,0014
Fotólise	0,00
Branco	0,0310 ± 0,0007

As melhores condições de síntese foram obtidas pelo catalisador revestido com três camadas de TiO₂, emergidos do sol a uma velocidade mínima e calcinadas a 450 °C (T₄₅₀V₁C₃). Foram nessas condições em que a dopagem foi realizada sob luz UV e visível.

A grande dificuldade encontrada no uso de TiO₂ em processos fotocatalíticos é sua baixa atividade quando exposto a luz visível. Uma possível solução para este empecilho é a dopagem com terras raras, que origina um catalisador TiO₂-TR capaz de absorver comprimentos de luz na faixa 420 a 450 nm, situada no espectro visível. Além do mais,

Para o teste na luz visível, todas as amostras apresentaram valor zero de concentração no final do período de tempo estudado, o que demonstra que todo azul de metileno presente foi totalmente degradado, a taxas superiores àsquelas encontradas sob luz UV. De fato, a fotólise do azul de metileno utilizando as fontes de radiação visível (LED) foram responsáveis, em parte, pela degradação do corante. Sob luz visível, cinética de degradação do azul de metileno obedeceu um modelo de pseudo-primeira ordem (Figura 20) com constantes cinéticas expostas na Tabela 9.

Figura 20: Ajuste cinético da degradação do azul de metileno com o tempo segundo a cinética de pseudo-primeira ordem para amostras expostas a luz visível.

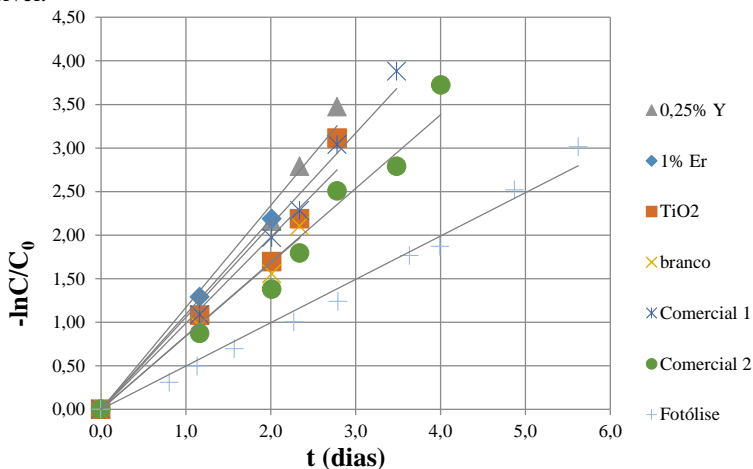


Tabela 9: Constante de velocidade e erro padrão na degradação do corante azul de metileno de cada amostra sob luz visível.

Amostras	Constante de velocidade de degradação do Azul de Metileno, k (dia⁻¹)
TiO₂	0,9885 ± 0,0568
0,25%Y	1,1706 ± 0,0457
0,5%Y	NR
1,0%Y	NR
0,25%Er	NR
0,5%Er	NR
1,0%Er	1,0896 ± 0,0061
Comercial 1	1,0571 ± 0,0294
Comercial 2	0,8449 ± 0,0334
Fotólise	0,4973 ± 0,0120
Branco	0,8402 ± 0,0334

Na degradação de azul de metileno sob luz visível, a fotólise, foi identificada pela presença de uma cinética de reação, fenômeno também explícito pela diferença entre as constantes cinéticas das amostras “branco” sob diferentes radiações. Apesar de notável, a fotólise não foi um fenômeno exclusivo, já que existe uma diferença entre os valores das amostras com catalisador e o branco para a luz visível. Assim, a degradação do corante sob esta radiação foi atribuída a fotólise e a fotocatalise, sendo o primeiro mais pronunciado que o segundo.

Sob luz UV, todas as amostras, com exceção do 0,25% Y, revelaram constantes cinéticas notavelmente inferiores à melhor condição de TiO₂ puro (T₄₅₀V₁C₃), ou seja, dopar provocou prejuízo cinético e, conseqüentemente, um desempenho fotocatalítico inferior ao catalisador não dopado. RESZCZYNSKA *et al.* (2016) afirmam que, sob luz UV, TiO₂ é excitado, tem suas cargas separadas e os óxidos de terras raras presentes atuam como centros de recombinação, prejudicando o desempenho do fotocatalisador, que passa a ter uma performance inferior ao catalisador não dopado. Sob luz visível, essa

disparidade de valores entre a constante cinética do TiO_2 e das amostras dopadas é amenizada.

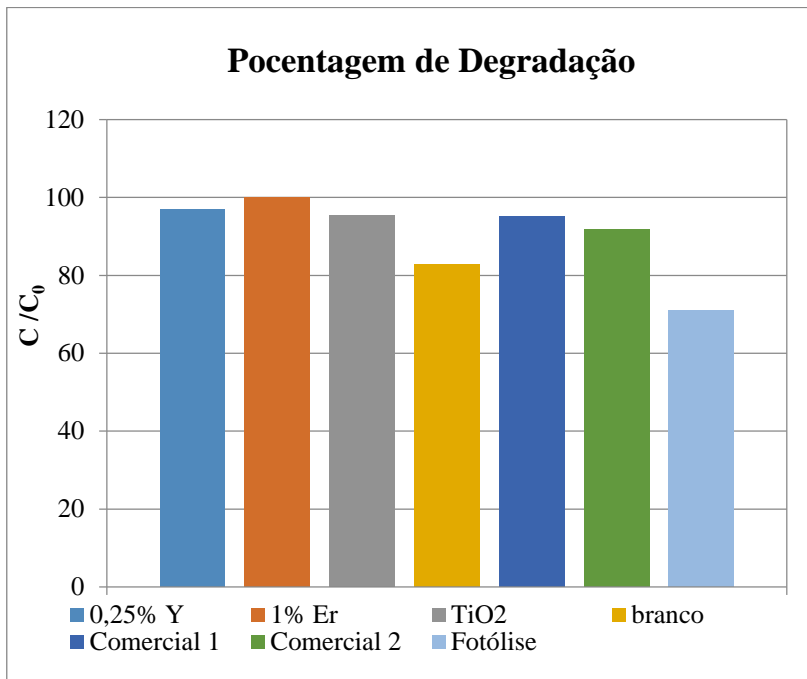
Uma explicação para a pronunciada diferença entre os valores de constante cinética entre o 0,25% Y e as outras amostras dopadas pode ser identificada no DRX. Nesta análise, o 0,25% Y foi a única a amostra que apresentou Y inserido na estrutura cristalina do TiO_2 . A inserção de terras raras na estrutura do catalisador origina vacâncias de oxigênio e deformações na superfície capazes de aprisionar elétrons, acelerando a separação de cargas e retardando a recombinação, o termina por acelerar a atividade fotocatalítica, enquanto que óxidos de terras raras atuam como centro de recombinação e prejudicam a atividade fotocatalítica. (RESZCZYNSKA *et al.*, 2016; DAOUD; BINGHAM, 2011)

Nota-se também que a menor concentração de Y foi a que obteve melhor desempenho cinético. A razão para tal comportamento foi revelada por NIU *et al.* (2011), que informou que em dosagens muito altas de Y^{3+} , a terra rara atuaria como centro de recombinação do par elétron-vacância, reduzindo a atividade catalítica. Dessa forma, o aumento da concentração pode, em certos casos, prejudicar a performance do catalisador. Assim, concentrações acima de 0,25% de Y trazem prejuízo cinético ao processo. Para o érbio, observou-se que quanto maior a concentração de Er, maior a velocidade da reação.

Comparando-se as amostras comerciais com as produzidas neste trabalho, verificou-se que as últimas apresentaram um comportamento fotocatalítico consideravelmente superior às primeiras quando submetidas a radiação ultravioleta, o que não foi observado sob luz visível.

A Figura 21 mostra a degradação de cada uma das soluções estudadas para o tempo de 6 dias de exposição a luz visível. Comparando-se a coluna fotólise com as demais, observa-se que a luz visível é responsável por boa parte da degradação do corante. Ainda, relacionando-se as colunas fotólise e branco, conclui-se que existe adsorção do azul de metileno no vidro e, portando, na coluna branco, a redução da concentração de azul de metileno é dada pela ação da fotólise em conjunto com a adsorção. Com essa informação, deduz-se que o excedente das colunas das amostras 0,25% Y, 1% Er, TiO_2 , Comercial 1 e Comercial 2 são referentes ao fenômeno fotocatalítico.

Figura 21: Porcentagem de degradação do corante Azul de Metileno das amostras estudadas sob luz visível após 3 dias.



5.3. HIDROFILICIDADE

A característica hidrofiliçidade é de extrema importância para a análise de materiais autolimpantes, pois regula a interação da sujeira com sua superfície do substrato. Superfícies hidrofílicas têm forte interação com a água e a umidade do ar, gerando um filme aquoso fino e transparente que se espalha completamente sobre a superfície capaz de remover a sujeira e conferir propriedade de anti-embaçamento. O ângulo de contato (θ) é a medida usada para verificar a hidrofiliçidade dos materiais.

A Tabela 8 exibe os valores médios dos ângulos de contato dos vidros fotocatalíticos sem recobrimento de ácido oleico em todo intervalo de medição.

Tabela 10 Ângulos de contato médio dos vidros fotocatalíticos, sem recobrimento.

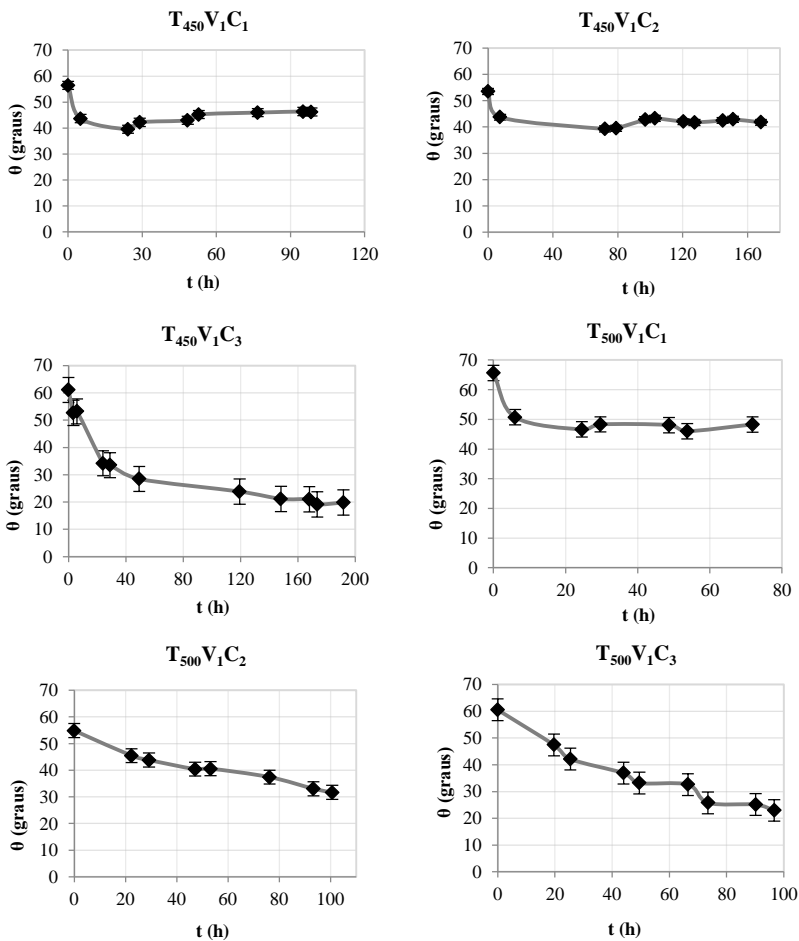
Vidro	θ (°)	Vidro	θ (°)
T ₄₅₀ V ₁ C ₁	0,00	1% Y	0,00
T ₄₅₀ V ₁ C ₂	0,00	0,25% Er	0,00
T ₄₅₀ V ₁ C ₃	0,00	0,5% Er	0,00
T ₅₀₀ V ₁ C ₁	24,60	1% Er	0,00
T ₅₀₀ V ₁ C ₂	0,00	Comercial 1	34,74
T ₅₀₀ V ₁ C ₃	0,00	Comercial 2	49,08
0,25% Y	0,00	branco	36,57
0,5% Y	0,00		

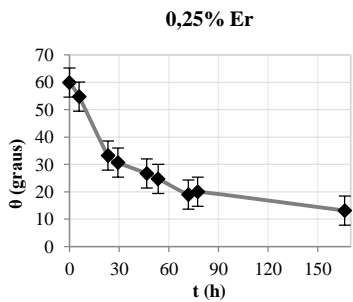
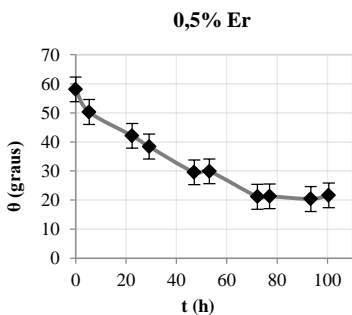
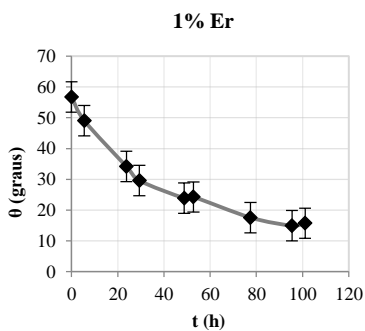
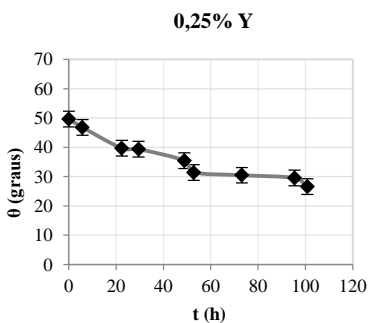
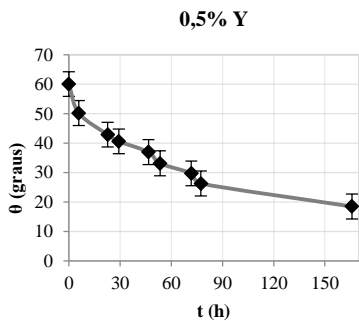
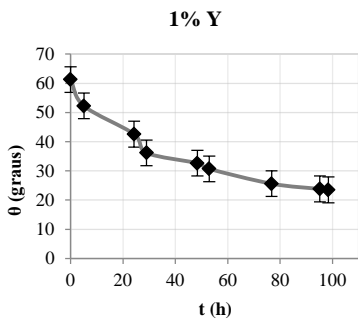
Pela Tabela 2, sabe-se que superfícies superhidrofílicas apresentam ângulos de contato abaixo de 10°, enquanto que superfícies hidrofílicas exibem ângulos entre 10 e 90°. No presente estudo, vidros superhidrofílicos foram obtidos. As amostras comerciais e a amostra branco, sem catalisador, demonstraram valores superiores de ângulos de contato, característicos de superfícies hidrofílicas. Assim, todos os vidros revestidos, dopados e não dopados, exibiram hidrofílicidade superior aos vidros comerciais e ao vidro não revestido.

5.4. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ÁCIDO OLEICO SOB LUZ UV

A atividade fotocatalítica também foi verificada pela degradação do ácido oleico ao ser exposto a radiação ultravioleta e a velocidade inicial de mudança de ângulo de contato foi usada para comparar a atividade fotocatalítica das amostras estudadas. A Figura 22 exibe os gráficos dos valores médios dos ângulos de contato e a Tabela 10 os valores da velocidade inicial de alteração dos ângulos de contato da superfície dos vidros recoberta com uma fina camada de ácido oleico e exposta à luz UV por diferentes tempos.

Figura 22: Degradação do ácido oleico em superfícies de vidro fotocatalítico.





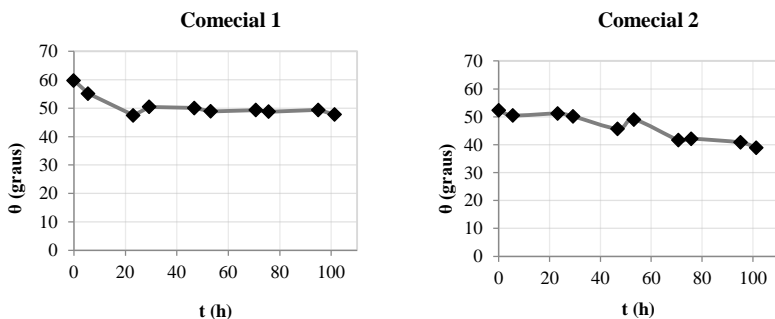


Tabela 11: Velocidade de avanço de ângulo de contato em superfícies de vidro revestidas com ácido oleico sob radiação ultravioleta.

Amostras	Velocidade inicial de avanço do ângulo de contato, graus/h
TiO₂	0,0072 ± 0,0018
0,25%Y	0,9200 ± 0,0033
0,5%Y	0,8400 ± 0,0019
1,0%Y	0,500 ± 0,0001
0,25%Er	1,2500 ± 0,0005
0,5%Er	0,8100 ± 0,0013
1,0%Er	1,4400 ± 0,0023
Comercial 1	0,6100 ± 0,0010
Comercial 2	0,0700 ± 0,0012
Fotólise	0,00
Branco	0,0040 ± 0,0016

A degradação fotocatalítica do ácido oleico foi verificada em todas as amostras. No entanto, as amostras branco e TiO₂, por apresentarem valores consideravelmente inferiores de velocidades iniciais as demais amostras, podem ser consideradas pouco, ou mesmo não,

fotoativas.

Os maiores valores de velocidades iniciais de avanço de ângulo de contato foram atribuídas ao 1%Er e ao 0,25% Y, maiores constantes cinéticas dentre as amostras dopadas, confirmando, assim, o desempenho superior de ambas amostras.

Os resultados das velocidades iniciais de degradação do ácido oleico tornam-se atraentes por terem sido obtidos sob condições atmosféricas, ambiente em que o vidro autolimpante estaria exposto em condição real. A degradação do corante azul de metileno, apesar de ser adotada como modelo, é realizada em meio aquoso, o dificulta o transporte de massa do corante a superfície do vidro, podendo ocultar o verdadeiro desempenho do material.

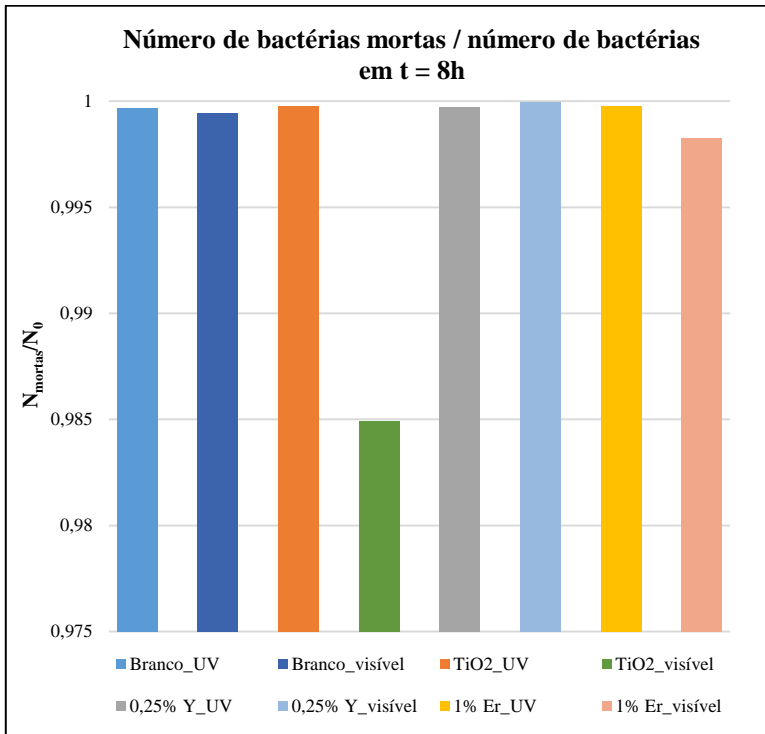
É importante ressaltar que todos os vidros sintetizados neste trabalho mostraram maior atividade fotocatalítica do que os 2 vidros comerciais vendidos no Brasil.

5.5. ATIVIDADE BACTERICIDA

As bactérias de maior interesse de estudo são as patogênicas, o que requer certa destreza em sua manipulação já que o menor descuido pode provocar risco à saúde humana. Por segurança, selecionaram-se bactérias lácticas para testar a atividade dos vidros produzidos.

A Figura 23 apresenta o gráfico de colunas do número bactérias mortas nos vidros: TiO₂, 0,25% Y, 1% Er e branco após 8 h de exposição de luz UV e de luz visível. Como observado, as mortes na amostra “branco”, em que o catalisador encontra-se ausente, foi quase que completa o que indica que tanto a luz UV quanto a luz visível são letais para a bactéria selecionada. O pequeno excedente nas mortes nas outras amostras é supostamente decorrente da atividade fotocatalítica. Assim, os vidros revestidos não apresentam atividade bactericida notável para as bactérias lácticas. Uma informação peculiar retirada no gráfico é a pequena morte observada no vidro TiO₂ sob luz visível. Comparando-se as duas peças idênticas de vidro de TiO₂ sob luz visível, os valores quase não divergiram, e as duas estavam posicionadas a mesma distância da fonte luminosa, acredita-se que as amostras não receberam radiação suficiente que provocasse a morte das bactérias, seja pelo efeito exclusivo da luz, seja pela atividade fotocatalítica.

Figura 23: Número de bactérias mortas após 8 h de exposição à luz UV.



6. CONCLUSÕES

Vidros autolimpantes foram produzidos através do recobrimento de lâminas de vidro com filmes finos de TiO_2 dopados (com ítrio ou érbio), ou não dopados, sintetizados pelo método sol-gel e revestidos pelo método de *dip-coating*. Os vidros mostram-se superhidrofílicos e ativos a luz visível.

- A melhor condição de síntese para o vidro não dopado foi da amostra $\text{T}_{450}\text{V}_1\text{C}_3$, de temperatura de calcinação de $450\text{ }^\circ\text{C}$, velocidade de remoção do filme de $2,1\text{ mm/s}$ e número de camadas depositadas igual a 3 de acordo com um estudo cinético realizado.
- As concentrações de terras raras com melhores desempenhos fotocatalíticos foram obtidas pelo estudo cinético da degradação do corante azul de metileno sob exposição de luz ultravioleta, são elas: $0,25\%$ Y e 1% Er. Todas as amostras dopadas exibiram atividade fotocatalítica inferior ao vidro recoberto com TiO_2 não dopado, com exceção do $0,25\%$ Y, que resultou em atividade fotocatalítica igual à do fotocatalisador não dopado. Esse comportamento foi atribuído ao efeito recombinante que as terras raras apresentam quando expostas a esta radiação, prejudicando a atuação do TiO_2 .
- Determinadas as melhores condições de síntese e melhores concentrações de cada terra rara, o teste fotocatalítico foi conduzido sob luz visível e um estudo cinético de degradação do corante azul de metileno revelou que o vidro com $0,25\%$ Y foi o que apresentou a maior constante cinética, porém seu valor foi semelhante ao vidro não dopado e do 1% Er.
- Através de medidas de ângulo de contato foi possível classificar os vidros produzidos neste trabalho como superhidrofílicos e com hidrofiliidade superior às amostras comerciais estudadas;
- As velocidades iniciais de avanço de ângulo de contato do ácido oleico na superfície do vidro fotocatalítico mostraram que as maiores velocidades iniciais foram das amostras dopadas com $0,25\%$ Y e 1% Er, que também apresentaram melhores constantes cinéticas no teste de degradação fotocatalítica de azul de metileno sob luz ultravioleta.

- Os vidros sintetizados, dopados e não dopados, apresentaram uma baixa atividade bactericida, porém as bactérias estudadas morreram em grande parte pela emissão de luz, tanto pela UV quanto pela visível.

Neste trabalho o melhor catalisador sintetizado foi 0,25% Y que apresentou a maior atividade fotocatalítica sob luz visível. A possível razão para seu desempenho superior pode ser verificada pela análise de DRX onde todo o Y encontra-se inserido na estrutura cristalina do TiO_2 , o que pode ter favorecido a atividade fotocatalítica.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos futuros são:

- Otimizar a dopagem com érbio, avaliando o efeito fotocatalítico de catalisadores dopados com concentração de Er acima de 1% e tratados termicamente a temperaturas acima de 800 °C, onde o *upconversion* pode ser explorado.
- Com vistas à obtenção de filmes finos mais transparentes, explorar o revestimento do vidro com técnicas que permitam a obtenção de filmes mais finos e mais uniformes, tais como o *spin coating* ou *sputtering* magnético.
- Verificar a atividade bactericida para bactérias patogênicas.
- Avaliar a atividade fotocatalítica na degradação do ácido oleico sob luz visível.
- Avaliar a atividade fotocatalítica sob condições de radiação solar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, A.; BINIONS, R. The effect of Brij surfactants in sol-gel processing for the production of TiO₂ thin films. **Polyhedron**. London, p. 83-92. 2015.

ATTIA, S. M. *et al.* Review on Sol-Gel Derived Coatings: Process, Techniques and Optical Applications. **Journal of Materials Science and Technology**. Shanghai, p. 211-218. 2002.

AVCI, Nursen *et al.* Characterization of TiO₂ powders and thin films prepared by non-aqueous sol-gel techniques. **Journal of Sol-gel Science and Technology**. Ghent, p. 424-431. 2009.

BANERJEE, Swagata; DIONYSIOU, Dionysios D.; PILLAI, Suresh C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**. Dublin, p. 396-428. 2015.

BOLARF, Mario *et al.* Rare earth-doped TiO₂ nanocrystalline thin films: Preparation and thermal stability. **Journal of The European Ceramic Society**. Madrid, p. 4457-4462. 2014.

CARP, O.; HUISMAN, C.I.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**. Bucharest, p. 33-177. 2004.

D`ALESIO, Hugo Alejandro. **SÍNTESE DE ÓXIDO DE TITÂNIO NANOESTRUTURADO**. 2013. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

DAGHRIR, Rimeh; DROGUI, Patrick; ROBERT, Didier. Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Quebec, p. 3581-3599. 2013.

DAOUD, Walid A.; BINGHAM, Sonny. Recent advances in making nano-sized TiO₂ visible-light active through rare-earth metal doping. **Journal of Materials Chemistry**. Churchill, p. 2041-2050. 2011.

DU, Jun, *et al.* Effect of hydroxyl groups on hydrophilic and photocatalytic activities of rare earth doped titanium dioxide thin films. **Journal of Rare Earths**. Nanchang, p. 148-153. 2015.

ENGELMANN, Klaus. **Síntese de nanomarcadores luminescentes contendo íons terras raras para aplicação em testes de diagnósticos para doença de chagas**. 2012. 157 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2012.

FANG, Hsu-wei et al. Dip coating assisted polylactic acid deposition on steel surface: Film thickness affected by drag force and gravity. **Materials Letters**. Taipei, p. 3739-3741. 2008.

FUJISHIMA, Akira; ZHANG, Xintong; TRYK, Donald A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**. Takatsu-ku, p. 515-582. 2008.

FUJISHIMA, Akira; ZHANG, Xintong; TRYK, Donald. A. **Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup**. **International Journal of Hydrogen Energy**. Takatsu-ku, p. 2664-2672. 2007.

GANESH, V. Anand et al. Photocatalytic superhydrophilic TiO₂ coating on glass by electrospinning. **The Royal Society of Chemistry**. Singapore, p. 2067-2072. 2012.

GÓMEZ-VARELA, Ana I. *et al.* Synthesis and characterization of erbium-doped- SiO₂-TiO₂ thin films prepared by sol-gel and dip-coating techniques onto commercial glass substrates as a route for obtaining active GRadient-INdex materials. **Thin Solid Films**. Santiago de Compostela, p. 115-121. 2015.

HANAOR, Dorian A. H.; SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**. Sydney, p. 855-874. 2011.

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

ISO 10678:2010 (E). Fine Ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Determination of photocatalytic activity of surfaces in a aqueous medium by degradation of metilene blue

ISO 27448:2010 (E). Fine Ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test method for self-cleaning performance of semiconducting photocatalytic materials – Measurement of water contact angle.

J. LIN AND J. C. YU, An investigation on photocatalytic activities of mixed TiO₂-rare earth oxides for the oxidation of acetone in air, **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, p. 63–67. 1998.

JIANBEI, Qiu et al. Recent progress on upconversion luminescence enhancement in rare-earth doped transparent glass-ceramics. **Journal of Rare Earths**. Kunming, p. 341-366. abr. 2016.

JUN, DU *et al.* Effect of hydroxyl groups on hydrophilic and photocatalytic activities of rare earth doped titanium dioxide thin films. **Journal of Rare Earths**. Nanchang, p. 148-153. 2015.

KRÝSHA, J.; Musilová, E.; Zita, J. Critical assessment of suitable methods used for determination of antibacterial properties at photocatalytic surfaces. **Journal of Hazardous Materials**. Prague, p. 100-106. 2011.

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das Reações Químicas**. 3. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 2000. 584 p.

LIANG, Chun-hua *et al.* The effect of erbium on the adsorption and photodegradation of orange I in aqueous Er³⁺-TiO₂suspension.**Journal of Hazardous Materials**. Shaanxi, p. 471-478. 2006.

MAO, Xinguang *et al.* Up-conversion fluorescence characteristics and mechanism of Er³⁺-doped TiO₂ thin films. **Vacuum**. Shanghai, p. 38-42. 2014.

MARTINS, Tereza S.; ISOLANI, Paulo Celso. TERRAS RARAS: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p.111-117, 2005. FapUNIFESP (SciELO).
<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422005000100020>.

MELNIKOV, P. *et al.* Mechanism of thermal decomposition of yttrium nitrate hexahydrate, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ and modeling of intermediate oxynitrates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. Budapest, p. 115-119. 2013.

MIDTDAL, Krister. **Self-Cleaning Glazing Products: A State-of-the-Art Review and Future Research Pathways**. 2012. 39 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Civil And Environmental Engineering, Department Of Civil And Transport Engineering, Norwegian University Of Science And Technology, Trondheim, 2012.

NIEDERBERGER, Markus. Nonaqueous Sol–Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles. **Accounts of Chemical Research**. Zürich, p. 793-800. 2007.

NIU, Xinchu *et al.* Preparation, characterization of Y^{+3} - doped TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activities for methyl orange degradation. **Journal of Rare Earth**. Xinxiang, p. 225-229. 2011.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F. A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Química Nova**. Campinas, p. 69-72. 1998.

OHRING, Milton. **The Materials Science of Thin Films**. San Diego: Academic Press, 1992. 689 p.

PAC, GLOSSARY OF TERMS USED IN PHOTOCHEMISTRY (IUPAC RECOMMENDATIONS 1996), 1996.

PAULA, Mariana Camargos de. **AVALIAÇÃO DO RISCO DA OCORRÊNCIA DE RESISTÊNCIA A ANTIBIÓTICOS E/OU BACTEREMIA CAUSADAS POR BACTERIAS ÁCIDO LÁCTICAS: uma revisão sistemática**. 2014. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Alimentos e Nutrição, Departamento de

Alimentos e Nutrição, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

PAZ, Yaron. Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview. **Applied Catalysis B: Environmental**. Haifa, p. 448-460. 2010.

PELAEZ, Miguel *et al.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**. Cincinnati, p. 331-249. 2012.

RESZCZYŃSKA, Joanna *et al.* Photocatalytic activity and luminescence properties of RE³⁺-TiO₂ nanocrystals prepared by sol-gel and hydrothermal methods. **Applied Catalysis B: Environmental**, Gdansk, 181, p.825-837, fev. 2016. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.001>.

RESZCZYŃSKA, Joanna *et al.* Visible light activity of rare earth metal doped (Er³⁺, Yb³⁺ or Er³⁺/Yb³⁺) titaniaphotocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. Gdansk, p. 40-49. 2015.

RICCI, P.C. et al. Structure and photoluminescence of TiO₂ nanocrystals doped and co-doped with N and rare earths (Y³⁺, Pr³⁺). **Journal of Alloys and Compounds**. Monserrato, p. 109-113. 2013

SALHI, Rached; DESCHANVRES, Jean-luc. Efficient green and red up-conversion emissions in Er/Yb co-doped TiO₂ nanopowders prepared by hydrothermal-assisted sol-gel process. **Journal of Luminescence**. Sfax, p. 250-259. 2016.

SANSIVIERO, Maria Terezinha C.; FARIA, Dalva Lúcia A. de. Influência do tratamento térmico no nano compósito fotocatalisador ZnO/TiO₂. **Química Nova**. São Paulo, p. 55-59. 2015.

SEGOTA, Suzana *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ films. **Ceramics International**. Zagreb, p. 1153-1160. 2010.

SERRA, Osvaldo Antonio; LIMA, Juliana F. de; SOUSA FILHO, Paulo Cesar de. A Luz e as Terras Raras. **Revista Virtual de Química**, Ribeirão Preto, v. 7, n. 1, p.242-266, 2015.

SOUZA, Josemar de. **Filmes Finos de Óxido de Cério Depositados por Spray-prirólise**.2005. 87 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campo dos Goytacazes, 2005.

STRAUSS, Mathias et al. Singular effect of crystallite size on the charge carrier generation and photocatalytic activity of nano-TiO₂. **Applied Surface Science**. Campinas, p. 151-157. 2014.

TOBALDI, D. M. *et al.*, J. A. Visible light activated photocatalytic behaviour of rare Earth modified comercial TiO₂, **Materials Research Bulletin**. p. 183-190. 2014.

TSENG, Ting Ke *et al.* A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal. **International Journal of Molecular Sciences**. Tainan, p. 2336-2361. 2010.

WENDLANDT, W. W.; BEAR, J. L. Thermal decomposition of the heavier rare-earth metal nitrate hydrates: Thermobalance and differential thermal analysis studies. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**. Lubbock, p. 276-280. 1960.

XIE, Huan; LIU, Baoshun; ZHAO, Xiujian. Facile process to greatly improve the photocatalytic activity of the TiO₂ thin film on window glass for the photodegradation of acetone and benzene. **Chemical Engineering Journal**. Hubei Province, p. 1156-1164. 2016.

YILDIRIM, Serdar *et al.* Structural and luminescence properties of undoped, Nd³⁺ and Er³⁺ doped TiO₂ nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis method. **Ceramics International**. Izmir, p. 10579-10586. 2016.

APÊNDICE A - DTA e TGA dos nitratos de terra rara

Seguem abaixo as análises termogravimétricas do nitrato de érbio (III) pentahidratado (Figura 24) e nitrato de ítrio (III) hexahidratado.

Figura 24: TGA e DTA do nitrato de érbio (III) pentahidratado.

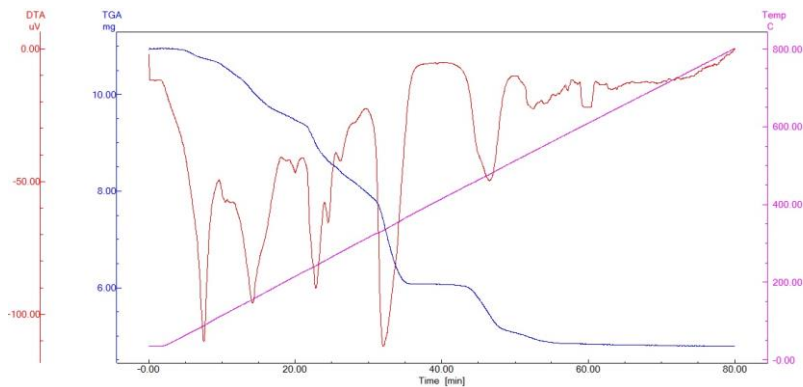


Figura 25: TGA e DTA do nitrato de ítrio (III) hexahidratado.

