

ATIVIDADE FUNGICIDA DE VIDROS RECOBERTOS COM TiO₂ PURO E DOPADO COM ÍTRIO OU ÉRBIO

K. ROSA¹, R. S. CARDOSO¹, D. E. MORITZ¹, V. Z. BALDISSARELLI¹
e R. F. P. M. MOREIRA¹.

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

E-mail para contato: karinarosaeq@gmail.com

RESUMO – Vidros autolimpantes têm sido desenvolvidos por meio do revestimento com uma fina camada de dióxido de titânio que, em contato com oxigênio e água presentes no ar sob iluminação, são hidrofílicos e fotocatalíticos. Uma maneira de aumentar a eficiência e a atividade fotocatalítica é a dopagem com terras raras. Neste trabalho, foram preparados vidros autolimpantes com atividade fungicida pela deposição de um filme fino de TiO₂ puro ou dopado com ítrio ou érbio. Esse filme foi sintetizado pelo método sol-gel e os vidros foram revestidos através da técnica de *dip-coating*. Os resultados mostraram que os filmes depositados no vidro conferem características de superhidrofilicidade à superfície e não houve crescimento do fungo *Monascus ruber* sobre o vidro, pois a superfície lisa do vidro prejudica a esporulação. Entretanto, não houve formação de halo de inibição, indicando que não há difusão dos radicais livres formados na superfície do vidro.

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO₂) é utilizado em diversas aplicações, tais como: purificação da água e do ar, inativação de bactérias e produção de hidrogênio. Na presença de luz, ele é ativado e reage com as moléculas de O₂ e H₂O produzindo radicais livres. O radical hidroxila (*OH) é capaz de oxidar rapidamente, e de forma não seletiva, inúmeros poluentes tanto do ar quanto da água. Devido a essas características especiais, a deposição de filmes finos de TiO₂ em vidros têm sido explorada para a produção de vidros autolimpantes. Além de atribuir características antipoluentes, o vidro recoberto com TiO₂ adquire características superhidrofílicas, antiembaçamento e antimicrobiana (Ahmada et al., 2016).

Para aumentar a sensibilidade espectral dos fotocatalisadores para a luz visível, que compõe a maior parte da radiação solar (Fujishima, 2006), existem diferentes estratégias e, dentre elas destacam-se a dopagem com metais ou não-metais (Pelaez et al., 2012). A dopagem de semicondutores com terras raras (TR) é particularmente interessante na área da fotocatalise devido às suas propriedades fotoluminescentes (Lemos, 2015).

A dopagem de nanopartículas de TiO₂ com Érbio (Er³⁺) pode resultar na melhor separação de cargas fotogeradas e, desta forma também aumenta a eficiência fotocatalítica sob luz UV. Ao mesmo tempo, devido às propriedades luminescentes, a presença de Er³⁺ permite a conversão de fótons de menor energia (infravermelho próximo) em fótons de maior energia, o que contribui para o aumento do processo geral (Obregón et al., 2013).

A dopagem do TiO_2 com metais também pode resultar em aumento da eficiência fotocatalítica sob luz visível, quando for possível reduzir a energia do band gap. A dopagem com ítrio (Y^{3+}) tem mostrado que é possível: reduzir a energia do band gap, e com isso aumentar a eficiência sob luz visível (Hammad et al., 2009); reduzir o tamanho do cristal durante a síntese e desta forma controlar a recombinação de cargas fotogeradas; criar vacâncias de oxigênio na superfície do cristal (Atriabak et al., 2009), o que pode resultar em maior capacidade de adsorção.

Embora existam vários trabalhos reportados na literatura sobre a dopagem com Er^{3+} ou Y^{3+} , a maior parte trata dos estudos com uso de nanopartículas em suspensão aquosa. A aplicação em superfície de vidros ainda requer estudos aprofundados. Nesse sentido, este trabalho objetiva a preparação de vidros fotocatalíticos revestidos com TiO_2 puros e dopados com ítrio e érbio e a avaliação de suas propriedades autolimpantes e fungicidas.

2. METODOLOGIA

2.1. Preparação da solução sol-gel

Para preparação do sol-gel foi utilizado como base a rota proposta por Anderson e Binions (2015), que se caracteriza por não ser aquosa, o que torna mais fácil o controle dos produtos formados, pois as reações ocorrem mais lentamente.

Em um béquer de 100 mL foram adicionados 69 mL de álcool isopropílico e 0,61 mL de acetilacetona. Em seguida foram adicionados 6 mL de tetraisopropóxido de titânio e deixou-se sob agitação por 30 minutos. Após, foram adicionados 6,86 mL de ácido acético e deixou-se agitando por 30 minutos. Para a dopagem com Érbio, adicionou-se à essa solução, 0,087 g de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 2 mL de água destilada. Para a dopagem com ítrio (Y) foi utilizado 0,019 g de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ diluídos em 2 mL de água destilada.

2.2. Recobrimento do vidro com filme fino

O recobrimento do vidro se deu com a deposição do catalisador sintetizado (seção 2.1) em lâminas de vidro para microscopia com dimensões de 26 x 76 mm. Cada lâmina foi imersa no sol usando um aparelho específico para *dip-coating*. Essa técnica tem quatro etapas: imersão, emersão, deposição e evaporação. Os detalhes experimentais da deposição por *dip-coating* foram reportados por Cardoso (2016). Após a deposição de 3 camadas sobre as lâminas de vidro, fez-se o tratamento térmico a 450 °C por 45 minutos. As amostras foram denominadas de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1: Denominação das amostras de acordo com o recobrimento

| Recobrimento | Nome do Vidro |
|---------------------------------------------|----------------------|
| Vidro sem catalisador | VSC |
| Vidro recoberto com TiO_2 | V_ TiO_2 |
| Vidro recoberto com 0,25% Y/ TiO_2 | V_Y. TiO_2 |
| Vidro recoberto com 1% Er/ TiO_2 | V_Er. TiO_2 |

2.3. Determinação da hidrofiliabilidade e da degradação fotocatalítica do ácido oleico em superfícies de vidros fotocatalíticos

A determinação do ângulo de contato das superfícies dos vidros com a água foi realizada utilizando um goniômetro Ramé-Hart Inst. Co. 250-F1. Antes de cada análise, a superfície dos vidros era limpa com álcool isopropílico. Após, uma gota de água ultrapura foi depositada na superfície, utilizando uma microsseringa 1 μL e a medição do ângulo de contato era feita no escuro.

A atividade fotocatalítica dos vidros foi determinada com norma ISO 27448, que mede a velocidade de degradação de um filme fino de ácido oleico que recobre uma superfície sólida sob luz UV (Cardoso, 2016). Inicialmente, os vidros eram expostos à radiação UV (20,38 W m^{-2}) por pelo menos 24 h. Em seguida, 0,3 mg de ácido oleico era aplicado na superfície dos vidros e posicionadas sob a lâmpada UV. Cada medida do ângulo de contato representa a média dos valores medidos em 5 posições diferentes da lâmina. Após, a lâmpada UV era ligada e o ângulo de contato foi medido em diferentes intervalos de tempo sob luz UVC. À medida que o ácido oleico era fotocataliticamente degradado, o ângulo de contato diminuía, até atingir o valor correspondente à superfície livre de ácido oleico.

2.4. Atividade fungicida

Para verificar a atividade fungicida das amostras, o microrganismo utilizado nos experimentos foi *o Monascus* sp (Magro, et al., 2016). A seleção desse fungo neste trabalho está associada à termorresistência (Nielsen and Nielsen, 1995) e à formação de pigmentos vermelhos, o que facilita a visualização rápida e precisa do seu crescimento, já que ele produz uma cor muito intensa. Também, os fungos são ideais para estudar o efeito da luz, pois são haplóides, podendo uma simples mutação resultar em um fenótipo e são sensíveis a vários comprimentos de onda no espectro visível (Idnurm e Heitman, 2005).

O meio de cultivo usado para a manutenção do fungo foi o PDA (*Potato Dextrose Agar*). Feito isso, a solução foi esterilizada em autoclave a 121 $^{\circ}\text{C}$ por 15 minutos, e após, transferida para as placas de Petri e armazenada à temperatura de 4 $^{\circ}\text{C}$.

A inoculação foi realizada em meio líquido (caldo de arroz) e meio sólido (PDA). A inoculação em meio sólido foi feita com *swab*. Em seguida, os vidros (V_TiO₂, V_Er. e V_Y.TiO₂) foram assentados nas Placas de Petri. As placas foram então incubadas em estufa a 30 $^{\circ}\text{C}$ e, após esse procedimento, acompanhou-se o crescimento das colônias por 7 dias. Para o cultivo em meio líquido foi utilizada a técnica de *pour plate* (TORTORA, 2012), os vidros foram assentados da mesma forma que no meio sólido e incubados sob as mesmas condições já descritas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Hidrofilicidade

Superfícies superhidrofílicas apresentam ângulos de contato (θ) abaixo de 10 $^{\circ}$, enquanto que superfícies hidrofílicas exibem θ entre 10 e 90 $^{\circ}$ (Banerjee; Dionysiou; Pillai, 2015). A Tabela 2 exhibe os valores médios dos ângulos de contato da água com sobre os vidros fotocatalíticos limpos em todo intervalo de medição. Os resultados da Tabela 2 mostram que para os vidros V_TiO₂, V_Y.TiO₂ e V_Er.TiO₂ são superhidrofílicos. Já o vidro limpo (VSC) apresentou ângulo de contato 36,57 $^{\circ}$, sendo caracterizado como hidrofílico. Observa-se ainda que a presença do Y e do Er como dopantes não provoca variação no ângulo de contato em

relação ao TiO_2 puro, e todos os vidros preparados neste trabalho demonstraram características superhidrofílicas.

Tabela 2 – Ângulos de contato médio dos vidros fotocatalíticos sem ácido oleico.

| Amostras | θ (°) |
|----------------------|--------------|
| VSC | 36,57 |
| V_ TiO_2 | 0,0 |
| V_ Y.TiO_2 | 0,0 |
| V_ Er.TiO_2 | 0,0 |

Em superfícies superhidrofílicas, a água tende a se espalhar e o recíproco de θ é proporcional à densidade de grupos hidroxila superficiais (Chen; Poon, 2009). A energia de ligação entre os átomos de titânio e os átomos de oxigênio na estrutura cristalina é enfraquecida pela lacuna fotogerada sob irradiação UV. Logo, as moléculas de água podem romper uma ligação Ti-O-Ti para formar novas ligações Ti-OH, resultando na superhidrofilicidade. Neste trabalho, observa-se que a dopagem com ítrio ou érbio não altera essas características, e a superhidrofilicidade é mantida.

3.2. Degradação fotocatalítica do ácido oleico sob luz UV

A atividade fotocatalítica dos vidros foi avaliada pela degradação do filme de ácido oleico depositado na superfície dos vidros sob luz UV, sendo que a velocidade inicial de diminuição do ângulo de contato da água com as superfícies foi usada como medida da atividade fotocatalítica (Figura 1, Tabela 3).

Figura 1 – Degradação de ácido oleico em amostras de vidros recobertas sob luz UVC.

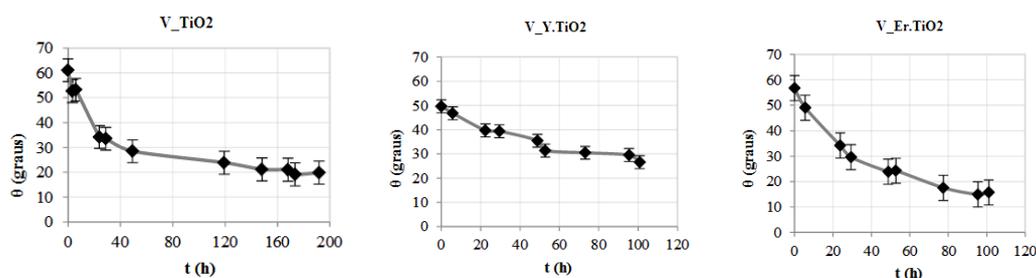


Tabela 3 – Velocidade de avanço do ângulo de contato em superfícies revestidas com ácido oleico sob radiação UV

| Amostras | Velocidade inicial de diminuição do ângulo de contato da superfície dos vidros com a água (°/h) |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| VSC | $(4,0 \pm 1,6) \cdot 10^{-3}$ |
| V_ TiO_2 | $(7,2 \pm 1,8) \cdot 10^{-3}$ |
| V_ Y.TiO_2 | $(920 \pm 3,3) \cdot 10^{-3}$ |
| V_ Er.TiO_2 | $(1440 \pm 2,3) \cdot 10^{-3}$ |

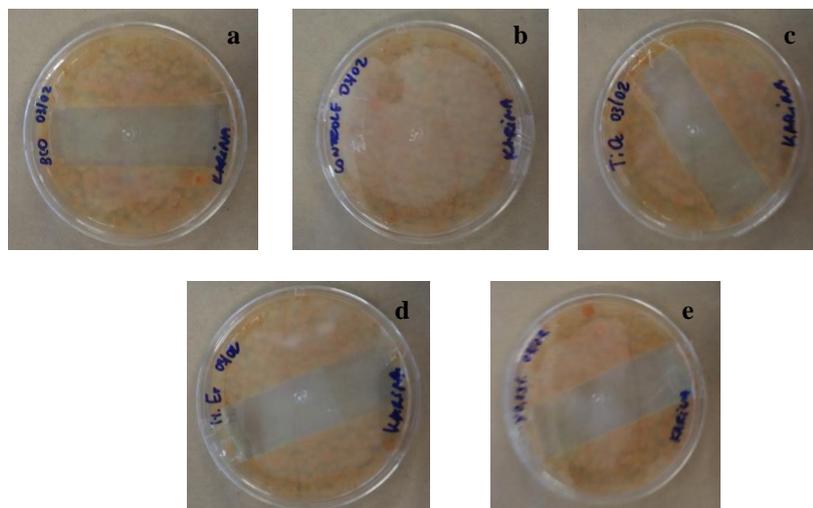
Os resultados mostram que os catalisadores dopados com terras raras exibem cinética de degradação do ácido oleico muito mais rápida do que o TiO_2 , com um desvio experimental menor que 1%, indicando que a dopagem com érbio ou ítrio possibilita o efeito da

autolimpeza em extensão praticamente 1000 vezes maior do que o fotocatalisador não dopado (Tabela 2), mantendo as características da superhidrofilicidade (Tabela 2).

3.3. Atividade fungicida

A Figura 2 mostra o crescimento das colônias pela técnica de *pour plate* (técnica que apresentou os melhores resultados) após 48 horas, em condições controladas e comparados ao controle (sem vidro), branco (VSC), três vidros recobertos (V_TiO₂, V_Y.TiO₂ e V_Er.TiO₂) sob luz visível. Nota-se que não há diferenças perceptíveis na inibição do crescimento entre amostra revestida e não revestida, o que indica que o vidro recoberto ou não recoberto tem a mesma ação fungicida para o fungo selecionado. Isso se deve ao fato do vidro ser liso e não facilitar a esporulação do fungo. O mesmo experimento foi desenvolvido sob luz UVC, no entanto, os resultados foram praticamente idênticos.

Figura 2 – Crescimento do *Monascus ruber* após 48 horas em vidros fotocatalíticos: Branco (a), VCS (b), V_TiO₂ (c), V_Er.TiO₂ (d) e V_Y.TiO₂ (e).



Em todos os casos, não se observou a formação de um halo de inibição, indicando que as espécies radiculares envolvidas nas reações fotocatalíticas não se difundem para o meio de cultivo do fungo.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com este estudo mostraram que foi possível a obtenção de vidros autolimpantes por meio do recobrimento de lâminas de vidro com filmes de TiO₂ dopados com terras raras, ou não dopados, sintetizados pelo método sol-gel e revestidos usando a técnica de *dip-coating*. Os vidros revestidos são superhidrofílicos e ativos sob luz visível para degradar o ácido oleico.

Os filmes finos de TiO₂ dopado ou não dopado com ítrio ou érbio não resultaram na formação de um halo de inibição do crescimento dos fungos, indicando que as espécies radiculares fotogeradas não se difundem para o meio de cultivo, sugerindo que as células fúngicas não interajam com a superfície tratada dos vidros. Da mesma forma, a falta de adesividade das células biológicas impede o seu crescimento.

5. REFERÊNCIAS

- AHMADA, R.; AHMADT, Z.; KHAN, A.U.; MASTOIB, N. R., ASLAMA, M.; KIMA, J. Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p.4143-4164, 2016.
- ANDERSON, A.L.; BINIONS, R.. The effect of Brij® surfactants in sol–gel processing for the production of TiO₂ thin films. **Polyhedron**, v. 85, p.83-92, 2015.
- ATRIABAK, A. B.-L., GARCIA-GARCIA, A. Role of yttrium loading in the physico-chemical properties and soot combustion activity of ceria and ceria-zirconia catalysts, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v.300, p. 103–110, 2009.
- BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D.; PILLAI, S.C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental.**, v.176-177, p. 396-428, 2015.
- CARDOSO, Raquel da Silva. **Preparação, Caracterização e Atividade Fotocatalítica de Vidros Autolimpantes**. 2016. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.
- CHEN, J.; POON, C.-S. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. **Building And Environment**, v. 44, n. 9, p.1899-1906, 2009.
- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, n. 5-6, p.750-760, 2006.
- HAMMAD, T.M., SALEM, J.K., HARRISON, R.G., Synthesis, characterization, and optical properties of Y³⁺-doped ZnO nanoparticles. **Nano**, v.4, p. 225–232, 2009.
- IDNURM, A HEITMAN, J. **Light Controls Growth and Development via a Conserved Pathway in the Fungal Kingdom**. 2005 Apr; 3(4): e95.
- LEMONS, S. C. S. **Preparação e estudo das propriedades fotoluminescentes de nanoestruturas de In₂O₃ puro e dopado com íons La³⁺ e Er³⁺**. 2015. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.
- MAGRO, M., MORITZ, D. E., BONAIUTO, et al.. Citrinin mycotoxin recognition and removal by naked magnetic Nanoparticles, *Food Chemistry* 203 (2016) 505–512.
- NIELSEN, K. B.; NIELSEN, P. V. Fungicidal effect of 15 disinfectants against fungal contaminants commonly found in bread and cheese manufacturing. *Journal of food Protection*, Ames, v.59, n.3, p.268-275, 1995) e à luz
- OBREGÓN, S.; KUBACKA, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; COLÓN, G. High-performance Er³⁺–TiO₂ system: Dual up-conversion and electronic role of the lanthanide. **Journal Of Catalysis**, v. 299, p.298-306, 2013.
- PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S.C.; SEERYC, M.K.; FALARASD, P.; KONTOS, A.G.; DUNLOPE, P.S.M.; HAMILTONE, J.W.J.; BYRNEE, J.A.; O`SHEAF, K.; ENERZARIG, M.H.; DIONYSIOS, D.D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 125, p. 331-249. 2012.
- TORTORA, GERARD J. *Microbiologia / Gerard J. Tortora, Berdell R. Funke, Christine L.* 10. ed. – Dados eletrônicos. – Porto Alegre : Artmed, 2012.