

Filmes finos de  $\text{TiO}_x$  ( $x \leq 2$ ) foram depositados por triodo *magnetron sputtering* variando a pressão parcial de  $\text{O}_2$  na atmosfera da descarga ( $\text{Ar} + \text{O}_2$ ) para avaliar o efeito da presença de subóxidos na atividade fotocatalítica e na molhabilidade dos filmes. Para as diferentes deposições foram utilizadas as seguintes pressões parciais de oxigênio, 0 %, 27 %, 50 %, 67 % e 100 %. Medidas de difratometria de raios-X mostram que filmes depositados em baixa pressão parcial de  $\text{O}_2$  ( $< 1,3 \times 10^{-2}$  Pa) apresentam picos de subóxidos com diferentes estequiometrias. As medidas de molhabilidade realizadas antes e após a exposição dos filmes à radiação ultravioleta mostram que o efeito de hidrofobicidade fotoinduzida é praticamente ausente quando se usa uma solução de azul de metileno ao invés de água.

Orientador: Prof. Dr. Luís César Fontana

Coorientador: Prof. Dr. Julio César Sagás

Joinville, 2017

ANO  
2017

RAFAEL BONA | MOLHABILIDADE E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE FILMES FINOS  
DE  $\text{TiO}_x$  DEPOSITADOS POR TRIODO MAGNETRON SPUTTERING EM DIFERENTES  
PRESSÕES PARCIAIS DE  $\text{O}_2$



**UDESC**

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC  
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS– CCT  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MOLHABILIDADE E ATIVIDADE  
FOTOCATALÍTICA DE FILMES FINOS DE  
 $\text{TiO}_x$  DEPOSITADOS POR TRIODO  
MAGNETRON SPUTTERING EM  
DIFERENTES PRESSÕES PARCIAIS DE  $\text{O}_2$**

Rafael Bona

Joinville, 2017

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA CENTRO DE CIÊNCIAS  
TECNOLÓGICAS – CCT UDESC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS - PGCEM**

**RAFAEL BONA**

**MOLHABILIDADE E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA  
DE FILMES FINOS DE  $\text{TiO}_x$  DEPOSITADOS POR  
TRIODO MAGNETRON SPUTTERING EM  
DIFERENTES PRESSÕES PARCIAIS DE  $\text{O}_2$**

JOINVILLE, 2017



**RAFAEL BONA**

**MOLHABILIDADE E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE FILMES FINOS DE  
TiO<sub>x</sub> DEPOSITADOS POR TRIODO MAGNETRON SPUTTERING EM  
DIFERENTES PRESSÕES PARCIAIS DE O<sub>2</sub>**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais, no Centro de Ciências  
Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa  
Catarina, como requisito parcial, para a obtenção do grau  
de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luís César Fontana

Coorientador: Prof. Dr. Julio César Sagás

JOINVILLE, 2017

B697m

Bona, Rafael

Molhabilidade e atividade fotocatalítica de filmes finos de  $\text{TiO}_x$  depositados por triodo magnetron sputtering em diferentes pressões parciais de  $\text{O}_2$  / Rafael Bona. – 2017.

81 p. : il. ; 21 cm

Orientador: Luís César Fontana

Coorientador: Julio César Sagás

Bibliografia: p. 77-81

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Joinville, 2017.

1. Ciências dos materiais. 2. Triodo Magnetron sputtering. 3. Óxido de titânio. 4. Atividade Fotocatalítica. 5. Fases de Magnéli. I. Fontana, Luís César. II. Sagás, Julio César. III. Universidade do Estado Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais. IV. Título.

CDD 620.11– 23.ed.

**Molhabilidade e Atividade Fotocatalítica de Filmes Finos de  $\text{TiO}_x$  Depositados  
por Triodo Magnetron Sputtering em Diferentes Pressões Parciais de  $\text{O}_2$**

por

**Rafael Bona**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

**MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Área de concentração em "Metais"  
e aprovada em sua forma final pelo

CURSO DE MESTRADO ACADÊMICO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS DA  
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Julio César Sagás  
CCT/UDESC  
(Coorientador/Presidente)



Profa. Dra. Daniela Becker  
CCT/UDESC



Prof. Dr. Dianclen do Rosário Irala  
Católica -SC

**Joinville, SC, 31 de março de 2017.**



## **AGRADECIMENTOS**

A minha esposa Larissa Quirino do Prado pelo carinho, apoio e pela compreensão de minha ausência durante os meus estudos.

A minha mãe Tânia Mara Costa e ao meu padrasto Antonio Marcilio Alves por todo apoio moral e incentivo.

Ao meu irmão Israel Bona pelos conselhos e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Julio César Sagás pelo apoio, compreensão, prontidão, auxílio e por todo o seu conhecimento repassado ao longo do curso.

Ao Prof. Dr. Luís César Fontana pela orientação desta dissertação.

Ao meu amigo Paulo Vinícius dos Santos pelo apoio moral e principalmente pela sua amizade.

Ao professor Francisco Alfaro por me mostrar o caminho da academia.

A Sthefany Selhorst por toda a ajuda no estudo prático e teórico sobre atividade fotocatalítica.

A Thais Macedo Vieira pelo auxílio na realização dos testes de microscopia de força atômica e goniometria.

Ao Prof. Dr Abel André Cândido Recco pelo auxílio na realização dos testes de microscopia de força atômica.

A CAPES pela auxilio financeiro concedido.

A PUC/PR pela disponibilização do equipamento de Difração de Raios-X.

Ao Raul Seixas pelas músicas inspiradoras.





## RESUMO

Filmes finos de  $\text{TiO}_x$  ( $x \leq 2$ ) foram depositados por triodo *magnetron sputtering* variando a pressão parcial de  $\text{O}_2$  na atmosfera da descarga ( $\text{Ar} + \text{O}_2$ ) para avaliar o efeito da presença de subóxidos na atividade fotocatalítica e na molhabilidade dos filmes. Para as diferentes deposições foram utilizadas as seguintes pressões parciais de oxigênio, 0 %, 27 %, 50 %, 67 % e 100 %. A potência do plasma foi fixada em 470 W, assim como a temperatura do substrato (400 °C) e a pressão total (0,40 Pa). Durante a deposição dos filmes, as amostras foram polarizadas com uma fonte pulsada bipolar assimétrica (tensão reversa positiva em torno de 10% da tensão negativa) com -200 V, frequência de 5 kHz e tempo reverso de 4,0  $\mu\text{s}$ . Medidas de difratometria de raios-X mostram que filmes depositados em baixa pressão parcial de  $\text{O}_2$  ( $< 1,3 \times 10^{-2}$  Pa) apresentam picos de subóxidos com diferentes estequiometrias. O aumento da pressão parcial leva a uma redução na presença dos subóxidos. As medidas de molhabilidade realizadas antes e após a exposição dos filmes à radiação ultravioleta mostram que o efeito de hidrofiliabilidade fotoinduzida é praticamente ausente quando se usa uma solução de azul de metileno ao invés de água. Os testes de atividade fotocatalítica mostram maior degradação da solução para as amostras depositadas em maiores pressões parciais de oxigênio. Quando as amostras são irradiadas por 24 h antes do teste de atividade fotocatalítica, nota-se que há uma acentuada redução na degradação da solução com as amostras depositadas com 0 % e 27 % de  $\text{O}_2$ .

**Palavras-Chaves:** Triodo *Magnetron sputtering*. Óxido de titânio. Atividade Fotocatalítica. Fases de Magnéli.



## ABSTRACT

Thin films of  $\text{TiO}_x$  ( $x \leq 2$ ) were deposited by triode magnetron sputtering by varying the partial pressure of  $\text{O}_2$  in the discharge ( $\text{Ar} + \text{O}_2$ ) to evaluate the effect of the presence of suboxides on the photocatalytic activity and the wettability of the films. For the different depositions the following partial pressures of oxygen were used, 0%, 27%, 50%, 67% and 100%. The plasma power was set at 470 W, as well the substrate temperature ( $400^\circ\text{C}$ ) and the total pressure (0.40 Pa). During the deposition of the films, the samples were biased with an asymmetrical bipolar pulsed source (positive reverse voltage around 10% of the negative voltage) with -200 V, frequency of 5 kHz and reverse time of 4,0  $\mu\text{s}$ . X-ray diffraction measurements show that films deposited at low partial pressure of  $\text{O}_2$  ( $<1.3 \cdot 10^{-2}$  Pa) present peaks of suboxides with different stoichiometries. The increase in partial pressure leads to a reduction in the presence of suboxides. The wettability measurements performed before and after exposure of the films to ultraviolet radiation show that the effect of photoinduced hydrophilicity is practically absent when using a methylene blue solution instead of water. The tests of photocatalytic activity show greater degradation of the solution for the samples deposited in higher partial pressures of oxygen. When the samples are irradiated during 24 h before the photocatalytic tests, there is a strong reduction in the solution degradation with the samples deposited at 0% and 27% of  $\text{O}_2$ .

**Keywords:** Triode Magnetron sputtering. Titanium oxide. Photocatalytic activity. Magnéli phases.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - RELAÇÃO ENTRE TENSÃO E CORRENTE NA GERAÇÃO DO PLASMA.....	24
FIGURA 2 - DISTRIBUIÇÃO DO POTENCIAL NUMA DESCARGA DC.....	25
FIGURA 3 - SPUTTERING CONVENCIONAL (A) E MAGNETRON SPUTTERING (B). ....	26
FIGURA 4 - TRIODO MAGNETRON SPUTTERING. ....	27
FIGURA 5 - VARIAÇÃO DA PRESSÃO DE O <sub>2</sub> NO REATOR EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE O <sub>2</sub> PARA O MAGNETRON SPUTTERING. OS CÍRCULOS INDICAM O COMPORTAMENTO AUMENTANDO A VAZÃO DE O <sub>2</sub> , ENQUANTO OS QUADRADOS INDICAM O COMPORTAMENTO DIMINUINDO A VAZÃO DE O <sub>2</sub> . ....	28
FIGURA 6 - CÉLULA UNITÁRIA DAS ESTRUTURAS RUTILE E ANATASE. ....	29
FIGURA 7 - DIAGRAMA DE FASES Ti-O. ....	31
FIGURA 8 - ESTRUTURA QUÍMICA DO CORANTE AZUL DE METILENO. ....	32
FIGURA 9 - ESQUEMA DA FOTOATIVAÇÃO DO CATALISADOR. ....	33
FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DO MOLHAMENTO (A) ANTES DO CONTATO LÍQUIDO-SÓLIDO (B) DEPOIS DO CONTATO LÍQUIDO-SÓLIDO.....	36
FIGURA 11 - PROCESSO DE HIDROFILICIDADE FOTOINDUZIDA. ....	37
FIGURA 12 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SUBSTRATO.....	39
FIGURA 13 - ESQUEMA DO EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA A DEPOSIÇÃO DOS FILMES. ....	40
FIGURA 14 - ILUSTRAÇÃO DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NOS DIFERENTES TESTES. ....	41
FIGURA 15 - CURVA DE HISTERESE PARA O OXIGÊNIO.....	41
FIGURA 16 - DEGRAU PARA A MEDIÇÃO DA ESPESURA NO PERFILÔMETRO.....	43
FIGURA 17 - POSIÇÃO DAS AMOSTRAS NA CÂMARA DE EXPOSIÇÃO AO UV.....	46
FIGURA 18 - ESQUEMA DO REATOR DE ANÁLISE FOTOCATALÍTICA. ....	48
FIGURA 19 - PRINCÍPIO DA MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA. ....	50
FIGURA 20 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE FILMES OBTIDOS COM DIFERENTES PRESSÕES PARCIAIS DE OXIGÊNIO NO GÁS DE TRABALHO.....	51
FIGURA 21 - MEDIDA DO ÂNGULO DE CONTATO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA TODAS AS AMOSTRAS. ....	53
FIGURA 22 - MEDIDA DO ÂNGULO DE CONTATO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS DIFERENTES POSIÇÕES DAS AMOSTRAS DENTRO DA CÂMARA DE EXPOSIÇÃO AO UV, CONSIDERADO APENAS AS AMOSTRAS COM FILMES DEPOSITADOS COM 0 % DE PRESSÃO PARCIAL DE O <sub>2</sub> . ....	54
FIGURA 23 - MEDIDA DO ÂNGULO DE CONTATO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS DIFERENTES POSIÇÕES DAS AMOSTRAS DENTRO DA CÂMARA DE EXPOSIÇÃO AO UV, CONSIDERADO APENAS AS AMOSTRAS COM FILMES DEPOSITADOS COM 27 % DE PRESSÃO PARCIAL DE O <sub>2</sub> . ....	55
FIGURA 24 - MEDIDA DO ÂNGULO DE CONTATO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS DIFERENTES POSIÇÕES DAS AMOSTRAS DENTRO DA CÂMARA DE EXPOSIÇÃO AO UV, CONSIDERADO APENAS AS AMOSTRAS COM FILMES DEPOSITADOS COM 50 % DE PRESSÃO PARCIAL DE O <sub>2</sub> . ....	56
FIGURA 25 - MEDIDA DO ÂNGULO DE CONTATO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS DIFERENTES POSIÇÕES DAS AMOSTRAS DENTRO DA CÂMARA DE EXPOSIÇÃO AO UV, CONSIDERADO APENAS AS AMOSTRAS COM FILMES DEPOSITADOS COM 67 % DE PRESSÃO PARCIAL DE O <sub>2</sub> . ....	57
FIGURA 26 - MEDIDA DO ÂNGULO DE CONTATO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS DIFERENTES POSIÇÕES DAS AMOSTRAS DENTRO DA CÂMARA DE EXPOSIÇÃO AO UV, CONSIDERADO APENAS AS AMOSTRAS COM FILMES DEPOSITADOS COM 100 % DE PRESSÃO PARCIAL DE O <sub>2</sub> . ....	58
FIGURA 27 - MEDIDA DO ÂNGULO DE CONTATO EM FILMES DE TiO <sub>x</sub> OBTIDOS ATRAVÉS DE DEPOSIÇÕES REATIVAS COM DIFERENTES PRESSÕES PARCIAIS DE O <sub>2</sub> . OS VALORES APRESENTADOS SÃO A MÉDIA DE TODAS AS MEDIDAS REALIZADAS NAS TRÊS AMOSTRAS PRODUZIDAS EM CADA CONDIÇÃO. ....	59
FIGURA 28 - COMPARAÇÃO ENTRE O ÂNGULO DE CONTATO PARA A SOLUÇÃO AZUL DE METILENO ANTES E APÓS AS AMOSTRAS FICAREM 24H SOB RADIAÇÃO UV, PARA OS CINCO CONJUNTOS DE AMOSTRAS. FORAM REALIZADAS CERCA DE 90 MEDIDAS PARA CADA CONDIÇÃO (30 POR AMOSTRA).....	60

FIGURA 29 - RELAÇÃO ENTRE A ENERGIA DE SUPERFÍCIE DOS FILMES E A PRESSÃO PARCIAL DE O <sub>2</sub> . AS BARRAS DE ERRO SÃO OBTIDAS A PARTIR DA REGRESSÃO LINEAR DA EQUAÇÃO (2.11) E DO MÉTODO DE ERRO PROPAGADO.....	61
FIGURA 30 - COMPONENTES POLAR E DISPERSIVA DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE EM RELAÇÃO À PRESSÃO PARCIAL DE O <sub>2</sub> . .....	62
FIGURA 31 - LINEARIZAÇÃO DA EQUAÇÃO 2.11 PARA A PRESSÃO PARCIAL 0 % O <sub>2</sub> .....	63
FIGURA 32 - LINEARIZAÇÃO DA EQUAÇÃO 2.11 PARA A PRESSÃO PARCIAL DE 100% DE O <sub>2</sub> . .....	63
FIGURA 33 - COMPARATIVO ENTRE A FOTÓLISE, FOTOCATÁLISE E FOTOCATÁLISE APÓS AS AMOSTRAS SEREM SUBMETIDAS À 24H DE UV, PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS COM 0 % DE PRESSÃO PARCIAL DE O <sub>2</sub> . .....	64
FIGURA 34 - COMPARATIVO ENTRE A FOTÓLISE, FOTOCATÁLISE E FOTOCATÁLISE APÓS AS AMOSTRAS SEREM SUBMETIDAS À 24H DE UV, PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS COM 27 % DE PRESSÃO PARCIAL DE O <sub>2</sub> . .....	65
FIGURA 35 - COMPARATIVO ENTRE A FOTÓLISE, FOTOCATÁLISE E FOTOCATÁLISE APÓS AS AMOSTRAS SEREM SUBMETIDAS À 24H DE UV, PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS COM 50 % DE PRESSÃO PARCIAL DE O <sub>2</sub> . .....	65
FIGURA 36 - COMPARATIVO ENTRE A FOTÓLISE, FOTOCATÁLISE E FOTOCATÁLISE APÓS AS AMOSTRAS SEREM SUBMETIDAS À 24H DE UV, PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS COM 67 % DE PRESSÃO PARCIAL DE O <sub>2</sub> . .....	66
FIGURA 37 - COMPARATIVO ENTRE A FOTÓLISE, FOTOCATÁLISE E FOTOCATÁLISE APÓS AS AMOSTRAS SEREM SUBMETIDAS À 24H DE UV, PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS COM 100 % DE PRESSÃO PARCIAL DE O <sub>2</sub> . .....	66
FIGURA 38 - DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO EM RELAÇÃO AO TEMPO DE RESIDÊNCIA DAS AMOSTRAS DENTRO DO REATOR.....	67
FIGURA 39 - DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO EM RELAÇÃO AO TEMPO DE RESIDÊNCIA DAS AMOSTRAS DENTRO DO REATOR, APÓS SEREM EXPOSTAS 24 H AO UV. ....	68
FIGURA 40 - IMAGENS DE AFM PARA AMOSTRAS SELECIONADAS DE DIFERENTES PRESSÕES PARCIAIS DE OXIGÊNIO. ....	70
FIGURA 41 - IMAGENS DE AFM NAS REGIÕES COM GRÃOS MAIORES, PARA AMOSTRAS SELECIONADAS DE DIFERENTES PRESSÕES PARCIAIS DE OXIGÊNIO.....	71
FIGURA 42 - IMAGENS DE FEG-MEV PARA ALGUMAS AMOSTRAS DE DIFERENTES PRESSÕES PARCIAIS DE OXIGÊNIO. ....	72

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS DO $\text{TiO}_2$ NAS FASES RUTILE E ANATASE. ....	30
TABELA 2 - VAZÕES DE AR E $\text{O}_2$ PARA AS SUAS RESPECTIVAS PRESSÕES PARCIAIS. AS VAZÕES INDICADAS SÃO UMA MÉDIA E OS ERROS O RESPECTIVO DESVIO PADRÃO, UMA VEZ QUE HÁ UMA LEVE DIFERENÇA NAS VAZÕES ENTRE AS DIFERENTES DEPOSIÇÕES PARA MANTER AS MESMAS PRESSÕES PARCIAIS. ....	42
TABELA 3 - ESPESSURA, TEMPO DE DEPOSIÇÃO E TAXA DE DEPOSIÇÃO E PARA AS RESPECTIVAS PRESSÕES PARCIAIS DE OXIGÊNIO. ....	44
TABELA 4 - IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS DE $\text{TiO}_x$ OBTIDOS NOS DIFRATOGRAMAS DA FIGURA 19. ....	52





## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

H <sub>2</sub> O	Água
C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S	Azul de metileno
LaAlO <sub>3</sub>	Aluminato de lantânio
$\theta$	Ângulo
A	Ampere
Ab	Absorbância
Ar	Argônio
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
b	Coefficiente linear da reta
a	Coefficiente angular da reta
C	Concentração da solução
$\varepsilon$	Constante de proporcionalidade
$\gamma_{Ld}$	Componentes dispersiva da energia de superfície do líquido
$\gamma_{Lp}$	Componentes polar da energia de superfície do líquido
$\gamma_{Sd}$	Componentes dispersiva da energia de superfície do sólido
$\gamma_{Sp}$	Componentes polar da energia de superfície do sólido
$\lambda$	Comprimento de onda
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
DC	Direct current (corrente contínua)
d	Distância entre os planos cristalográficos
eV	Elétron volt
$\gamma_L$	Energia de superfície de cada líquido
$\gamma_{lg}$	Energia de interface líquido-gás
$\gamma_{sg}$	Energia de interface sólido-gás
$\gamma_{sl}$	Energia de interface sólido-líquido

$E_c$	Espessura da cubeta
$E$	Espessura média do filme
$e^-$	Fotoelétron
$h^+$	Fotolacuna
$h_{bv}^+$	Fotolacuna na banda de valência
$^{\circ}C$	Graus Celsius
$\Delta b$	Incerteza do coeficiente linear
$\Delta a$	Incerteza do coeficiente angular
$A_{lg}$	Interface líquido-gás
$A_{sg}$	Interface sólido-gás
$A_{sl}$	Interface sólido-líquido
$OH^-$	íon hidroxila
K	Kelvin
$\Delta$	Liberação de energia
l	Litro
m	Metro
$\mu l$	Microlitro
mJ	Milijoule
ml	Mililitro
mTorr	MiliTorr
min	Minuto
nm	Nanometro
O	Oxigênio
$O_2$	Oxigênio molecular
$V_p$	Potencial de plasma
$P_{O_2}$	Pressão parcial de $O_2$
$OH^{\bullet}$	Radical hidroxila (hidróxido de hidrogênio)
$Ti_2O_3$	Subóxido de titânio
$Ti_9O_{17}$	Subóxido de titânio

$\text{Ti}_4\text{O}_7$	Subóxido de titânio
$\text{Ti}_5\text{O}_9$	Subóxido de titânio
$\text{Ti}_{10}\text{O}_{18}$	Subóxido de titânio
$\text{O}_2^{\cdot -}$	Superóxido
sccm	standard cubic centimeters per minute (centímetros cúbicos padrão por minuto)
$T_a$	Taxa de deposição
t	Tempo
$t_d$	Tempo de deposição
V	Tensão elétrica
Ti	Titânio
Torr	Torr
UV	Ultra-violeta
$\Delta G$	Variação da energia livre
W	Watt



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
1.1 OBJETIVOS.....	22
1.1.1 Objetivo Geral.....	22
1.1.2 Objetivos Específicos.....	22
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>23</b>
2.1 PLASMA.....	23
2.1.1 Geração de Plasma.....	23
2.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES POR SPUTTERING.....	25
2.2.2 Deposição Reativa por Sputtering.....	27
2.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO <sub>2</sub> ).....	29
2.3.1 Estrutura cristalina e subóxidos.....	29
2.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	32
2.4.1 Parâmetros da Fotocatálise.....	34
2.5 MOLHABILIDADE.....	35
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>39</b>
3.1 DEPOSIÇÃO.....	39
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	42
3.2.1 Perfilometria.....	42
3.2.2 Difração de Raios-X.....	44
3.2.3 Goniômetro (Ângulo de Contato).....	45
3.2.4 Fotocatálise.....	47
3.2.5 Microscopia de força Atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura por canhão de emissão de campo (FEG).....	49
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>51</b>
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	51
4.2 ÂNGULO DE CONTATO.....	53
4.3 FOTOCATÁLISE.....	64
4.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA/MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	69
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>73</b>
<b>6 TRABALHO FUTUROS.....</b>	<b>75</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>77</b>







## 1 INTRODUÇÃO

Filmes de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) vêm sendo largamente estudados pela comunidade científica devido as suas propriedades físicas e químicas (MOHAMAD et al., 2015; BORGES et al., 2016). Estas propriedades, por exemplo, a capacidade de degradação por fotoradiação, permite que este material seja utilizado em células fotovoltaicas, dispositivos para purificação, películas autolimpantes e outras aplicações que envolvem a fotocatalise heterogênea, que consiste na capacidade que um composto tem de acelerar uma reação química sem ser consumido quando irradiado (BURWELL, 1975; FUJISHIMA, 1999). No entanto, não apenas o  $\text{TiO}_2$ , mas diversos subóxidos de titânio são de interesse científico e tecnológico, em particular, as chamadas fases de Magnéli, caracterizados pela fórmula  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ , com  $4 \leq n \leq 10$  (SMITH; WALSH e CLARKE, 1998).

Todas as propriedades de interesse do  $\text{TiO}_2$  decorrem do fato de ser um semicondutor com energia da banda proibida na faixa do ultravioleta (3,0-3,2 eV). Logo, a atividade fotocatalítica é dependente da estrutura de bandas do material (FUJISHIMA, 2000). A deficiência de oxigênio na rede cristalina, por sua vez, altera a estrutura eletrônica do dióxido de titânio (GUNNARSSON, 2015), resultando em mudanças nas propriedades físico-químicas. Atualmente existem vários métodos para deposição de filmes finos, sendo um dos mais usados a pulverização catódica (*magnetron sputtering*). Tal técnica integra o grupo de processos conhecido como deposição física a vapor e funciona pela deposição de átomos previamente ejetados da superfície de um cátodo (alvo) pelo bombardeamento de íons positivos gerados em um plasma magneticamente confinado.

Diversas variantes deste sistema são conhecidas, caracterizadas geralmente por mudanças na geometria dos eletrodos. Dentre estas variantes, se pode destacar o triodo *magnetron sputtering*, que utiliza uma tela posicionada entre o alvo e o substrato como ânodo. Tal configuração de eletrodos confina o plasma entre o alvo e a tela, aumentando a estabilidade da descarga (FONTANA e MUZART 1998).

No presente projeto filmes de  $\text{TiO}_x$  foram depositados sobre substratos de aço inoxidável pela técnica de triodo *magnetron sputtering*. A molhabilidade destes filmes foi estudada e a atividade fotocatalítica foi avaliada por meio da degradação de uma solução de azul de metileno quando em contato com as amostras e sob o efeito de radiação UV. Assim, objetivou-se responder o seguinte problema de pesquisa:

Qual é o efeito que a deficiência de oxigênio na estrutura dos filmes de  $\text{TiO}_2$  tem na molhabilidade e na atividade fotocatalítica?

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Obtenção e caracterização de filmes de óxidos de titânio (com diferente teor de oxigênio) para avaliar a molhabilidade e a atividade fotocatalítica destes revestimentos.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Analisar a influência que a concentração de oxigênio no plasma tem sobre a estequiometria, a morfologia e a estrutura cristalina do filme.
- Verificar a relação entre o ângulo de contato da água e de uma solução de azul de metileno e a estrutura cristalina do filme.
- Verificar a relação entre a energia de superfície e a estrutura cristalina do filme.
- Relacionar a atividade fotocatalítica dos filmes com as condições de deposição.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PLASMA

A técnica de *magnetron sputtering* é uma técnica a plasma, logo é importante revisar alguns tópicos sobre o assunto. O plasma é um gás parcialmente ou totalmente ionizado. Portanto, para a formação do plasma se deve fornecer energia suficiente para a ionização e manutenção do plasma, uma vez que existem processos de perda de carga, como a recombinação e difusão para as paredes.

Para manter as densidades de elétrons e de íons estáveis, a recombinação e a perda de carga para as paredes e os eletrodos devem ser balanceadas pelo processo de ionização, para isso uma fonte externa de energia é necessária. Na prática, a energia é transferida através de um campo elétrico, o qual pode agir diretamente sobre as partículas carregadas. (CHAPMAN, 1980).

#### 2.1.1 Geração de Plasma

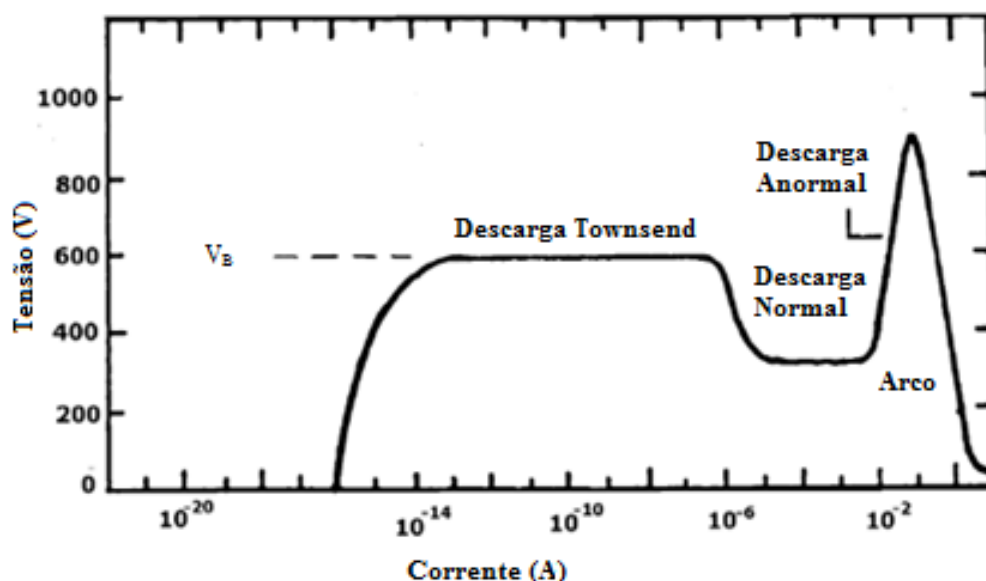
O plasma para experimentos de laboratório e aplicações tecnológicas deve ser produzido artificialmente, ou seja, não é produzido pela natureza e sim por alguma técnica. Devido a alguns átomos possuírem baixas energias de ionização (como por exemplo, 4,343 eV para o potássio), os plasmas podem ser produzidos a partir da aplicação direta de calor e temperatura, por volta de 3000 K. Porém, na maioria dos gases, para que qualquer grau significativo de ionização seja alcançado, temperaturas de 10.000 K são necessárias (KELLEY; LILEY e POTTER, 2015).

Como todas as substâncias fundem bem abaixo desta temperatura (10.000 K), ainda não existem recipientes que possam resistir a essa aplicação extrema e necessária para formar o plasma, portanto, a energia deve ser fornecida de outra maneira. A técnica mais usual é aplicar um campo elétrico no meio em que o gás está inserido para acelerar os elétrons livres gerados principalmente por radiação cósmica, assim transferindo energia para os átomos do gás a ser ionizado. Como a massa do elétron é muito menor, há pouca perda de energia em colisões elásticas envolvendo elétrons e outras espécies presentes, consequentemente os elétrons podem ter a temperatura muito mais elevada do que as partículas pesadas, especialmente para plasmas gerados em baixa pressão, onde a frequência de colisões é muito

menor do que em pressão atmosférica. Para a formação de plasma, um campo elétrico suficientemente alto deve ser aplicado; seu valor exato depende da geometria e da pressão do gás. (KELLEY; LILEY e POTTER, 2015).

Um aspecto importante na geração de plasmas em baixa pressão é a relação entre a corrente e a tensão, que pode ser observada na Figura 1. Ao se aplicar um campo surge uma pequena corrente devido aos íons e elétrons pré-existentes no gás. Com o aumento da tensão, os elétrons podem produzir mais partículas carregadas através de colisões inelásticas com partículas neutras do gás, assim, a corrente é aumentada em algumas ordens de grandeza. A região em que a tensão é aproximadamente constante é chamada de descarga *Townsend*. A transição de gás para plasma ocorre durante a descarga *Townsend*. A região da curva conhecida como descarga normal inicia quando o número de elétrons gerados é suficiente para que a descarga seja autossustentada, tornando o gás luminescente. Ainda nesta região, a tensão cai devido à maior densidade de cargas. Conforme a área por onde flui corrente no eletrodo aumenta, a corrente cresce, até que o plasma ocupe toda a superfície do cátodo, quando isso ocorre a região passa a ser chamada de descarga anormal (é nesta região em que os processos de *sputtering* são realizados). A última região do gráfico é chamada de descarga em arco. Nesta região ocorrem arcos voltaicos devido a alguma instabilidade (aquecimento localizado ou partículas isolantes na superfície do eletrodo), fazendo com que o plasma fique concentrado em uma pequena região do cátodo, assim a corrente aumenta e a tensão diminui. (CHAPMAN, 1980).

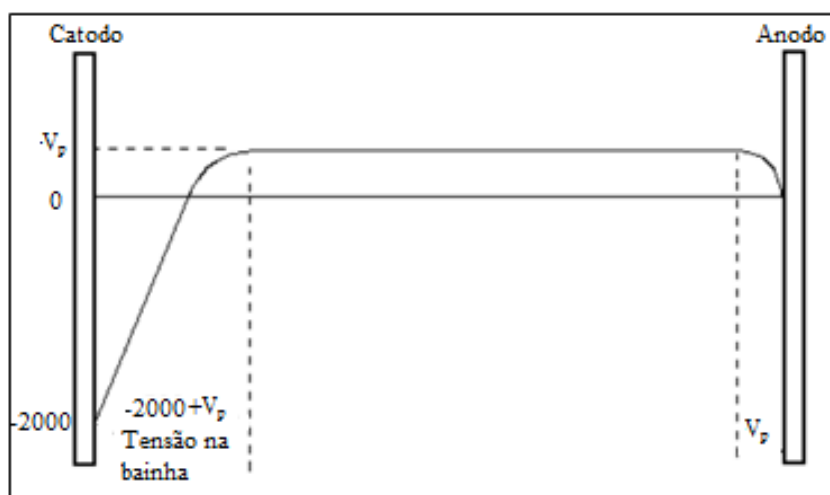
Figura 1 - Relação entre tensão e corrente na geração do plasma.



Fonte: Adaptado de CHAPMAN, 1980.

Outra característica importante é a distribuição de potencial entre os eletrodos. A Figura 2 representa a distribuição típica em uma descarga dc luminescente anormal. Na região luminescente, o gás ionizado é uma mistura aproximadamente neutra de cargas (íons positivos e elétrons) e partículas neutras. Esta é a região com o potencial  $V_p$  (potencial de plasma) que é da ordem de 10 V para descargas típicas. Próximo ao cátodo e ao ânodo, o campo elétrico é mais intenso. Estas regiões são conhecidas respectivamente como bainha catódica e bainha anódica. A bainha catódica, devido ao seu grande potencial negativo é bem mais extensa que a bainha anódica. Na bainha anódica, o potencial decresce de  $V_p$  até zero (se o ânodo estiver aterrado). Na bainha catódica, o potencial decresce de  $V_p$  até o potencial negativo do cátodo ( $V$ ), dado pela fonte. (CHAPMAN, 1980).

Figura 2 - Distribuição do potencial numa descarga dc.



Fonte: CHAPMAN, 1980.

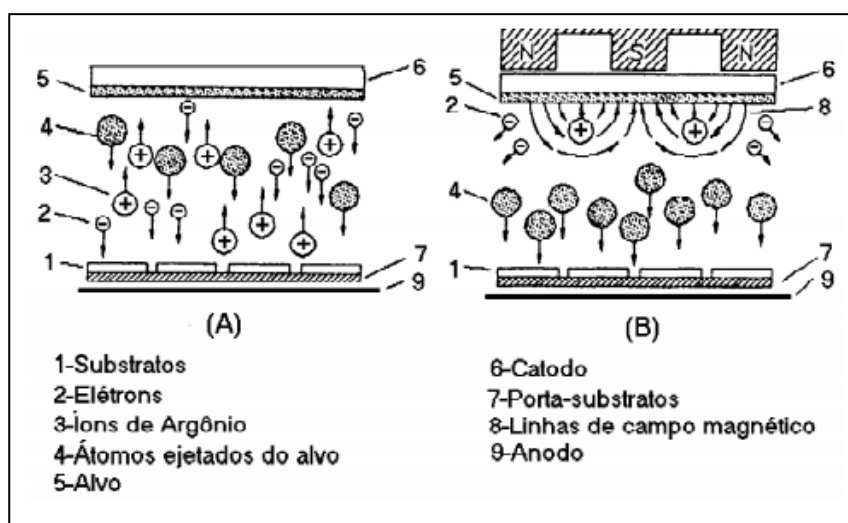
Devido à grande queda de potencial na bainha catódica, os íons positivos gerados no plasma são acelerados em direção ao cátodo (alvo), transferindo sua energia e podendo causar a ejeção de átomos no fenômeno denominado *sputtering*.

## 2.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES POR SPUTTERING

Os processos de deposição podem ser classificados em duas grandes áreas, métodos químicos, nos quais o filme se forma através de reações químicas na superfície do substrato; e métodos físicos, nos quais os átomos são transportados de uma fonte até o substrato, onde são

depositados. Na deposição de filmes por *magnetron sputtering*, que faz parte dos métodos físicos, o plasma é necessário para quebrar ligações químicas através da interação com a superfície do cátodo. (FONTANA e MUZART, 1998) (TATSCH, 2016). Algumas das diferentes formas de realizar a deposição por pulverização catódica estão representadas na Figura 3.

Figura 3 - Sputtering convencional (A) e magnetron sputtering (B).



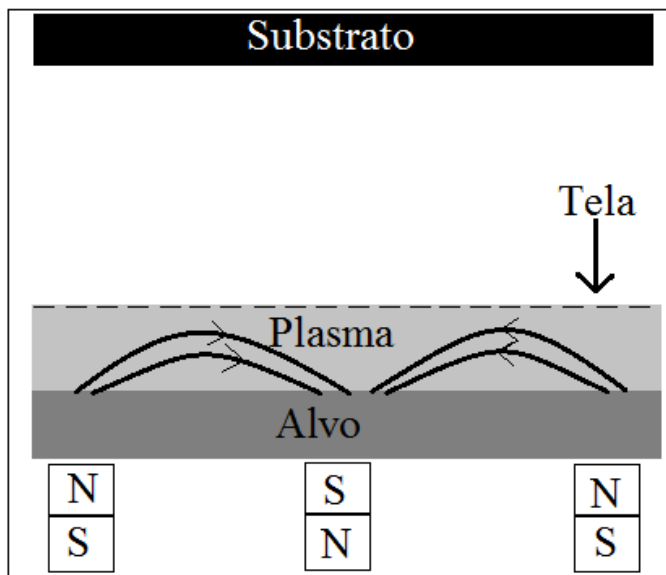
Fonte: FONTANA, 1997.

Os íons gerados no plasma são atraídos pelo alvo (cátodo) onde podem retirar átomos deste, por causa das colisões geradas. Estes átomos pulverizados do alvo podem atingir o substrato e formar o filme.

O *magnetron sputtering* possui ímãs que geram um campo magnético não-uniforme em frente ao alvo, com o intuito de confinar o plasma na região próxima ao cátodo. Tal confinamento obriga os elétrons, incluindo os secundários (elétrons arrancados do alvo por impacto iônico), a permanecerem próximos ao cátodo, devido às interações eletromagnéticas existentes entre uma partícula carregada e um campo magnético. O resultado é um aumento na taxa de ionização, e consequente aumento da taxa de *sputtering*.

É importante para este trabalho explicar a variante conhecida como triodo *magnetron sputtering*, ilustrado de forma esquemática na Figura 4. A diferença entre o *magnetron sputtering* e triodo *magnetron sputtering* é a presença de uma tela situada em frente ao *magnetron*.

Figura 4 - Triodo magnetron sputtering.



Fonte: RECCO, 2008.

Algumas mudanças com a utilização da tela são observadas. Dentre elas se destacam a ampliação na faixa de operação das variáveis como corrente e tensão. Em deposições reativas, ocorre a diminuição ou até eliminação da histerese (FONTANA e MUZART 1999) (SAGÁS et al, 2011). Outra mudança está na alteração da faixa de pressões. (FONTANA e MUZART 1999) (DUARTE et al., 2009).

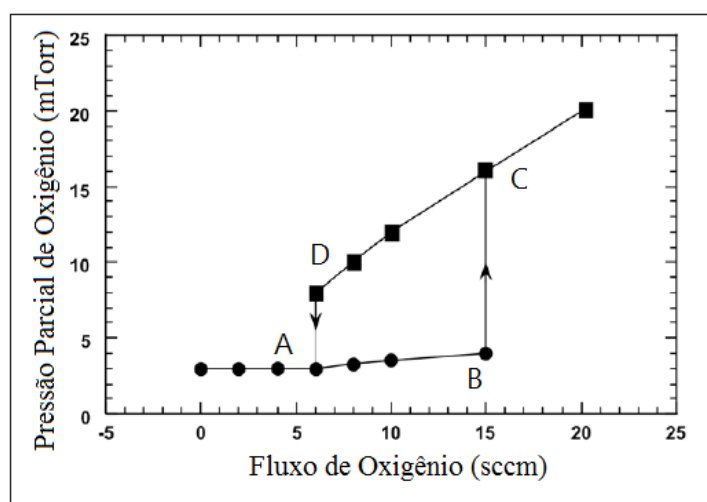
### 2.2.2 Deposição Reativa por *Sputtering*

Quando a deposição por *sputtering* (*sputtering* convencional, *magnetron sputtering* ou triodo *magnetron sputtering*) ocorre com um gás reativo introduzido no sistema, o processo de *sputtering* é chamado de *sputtering* reativo. Gases como nitrogênio, oxigênio e metano são gases reativos. O gás reativo na atmosfera do sistema permite alterar e controlar as propriedades do filme depositado. A reação ocorre no cátodo e nas demais superfícies durante a deposição do filme, conforme a variação da pressão do gás reativo. Com a variação da quantidade de gás reativo, ou a proporção entre os gases reativos e inertes na descarga, é possível alterar a composição do filme. (KELLY e ARNEL, 2000).

Conforme o gás reativo é inserido no reator, é possível observar o ciclo de histerese característico de sistemas *magnetron sputtering*. A Figura 5 apresenta um ciclo de histerese para o oxigênio (O<sub>2</sub>), que mostra a relação entre a pressão parcial de oxigênio e a vazão deste

gás, onde é possível observar que para baixas vazões a pressão parcial é constante. Isto se deve ao fato de que todo gás que é injetado dentro do reator é consumido por reações com o material do alvo, tanto nas superfícies onde o material se deposita quanto na própria superfície do alvo; ou é retirado da câmara pelo sistema de bombeamento. Conforme a quantidade de gás reativo injetado no reator aumenta, a taxa de deposição decresce e a pressão sobe abruptamente (ponto B, conhecido como primeiro ponto crítico), devido ao “envenenamento do alvo”. O envenenamento de alvo consiste na formação de uma grande fração de composto na superfície do mesmo, causando uma redução na taxa de deposição, devido à alta energia de ligação entre os átomos metálicos do alvo e os átomos de gás reativo. Neste ponto, as superfícies internas estão recobertas com o composto formado pela reação do oxigênio com o metal, de modo que o excesso de gás inserido no reator fica na forma gasosa, levando ao aumento abrupto de pressão. A partir do ponto C a pressão aumenta de forma linear com relação à vazão. Essa linearidade permanece com a redução da vazão de oxigênio até o ponto D (segundo ponto crítico), em que ocorre o “desenvenenamento” do alvo por conta da remoção dos átomos de gás reativo da superfície do alvo por *sputtering*. (JOUAN; TRICOTEAUX e HORNY, 2006) (TAKAMURA; ABE e SASAKI, 2004) (BERG e NYBERG, 2005).

Figura 5 - Variação da pressão de O<sub>2</sub> no reator em função da vazão de O<sub>2</sub> para o *magnetron sputtering*. Os círculos indicam o comportamento aumentando a vazão de O<sub>2</sub>, enquanto os quadrados indicam o comportamento diminuindo a vazão de O<sub>2</sub>.



Fonte: JOUAN; TRICOTEAUX e HORNY, 2006.



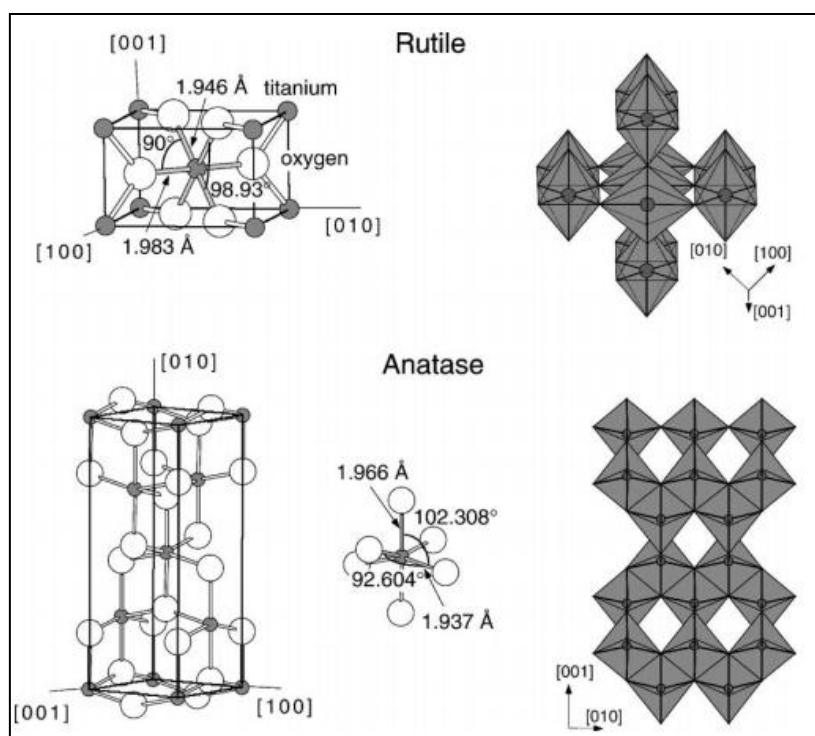
## 2.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO<sub>2</sub>)

O TiO<sub>2</sub> é um material abundante, não tóxico, resistente à corrosão e estável quimicamente. É um semicondutor e isso o torna excelente para a fotocatalise, devido a sua largura de banda proibida (*band gap*), que é ideal para gerar pares elétron-lacuna, ao absorver radiação ultravioleta (UV). (CHATTERJEE e DASGUPTA, 2005).

### 2.3.1 Estrutura cristalina e subóxidos

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) apresenta três estruturas principais: rutilo, anatase e brookite. Contudo são as fases rutilo e anatase que tem maior estabilidade e aplicações tecnológicas, para essas duas estruturas cada átomo de titânio possui seis átomos de oxigênio cercando-os e suas células unitárias ficam como octaedros distorcidos, como ilustrado na Figura 6 (DIEBOLD, 2003).

Figura 6 - Célula unitária das estruturas rutilo e anatase.



Fonte: DIEBOLD, 2003.

A transformação de anatase para rutilo ocorre em temperaturas de 700-1000 °C, dependendo do tamanho da região cristalina e do teor de impurezas (CHATTERJEE e

DASGUPTA, 2005). Em temperatura ambiente a taxa de transformação da anatase em rutilo é tão baixa que se pode considerar que ela não ocorre, ou seja, em baixas temperaturas a fase anatase é a mais estável (CARP; HOUISMA e RELLER, 2004). Dentre as fases do  $\text{TiO}_2$ , a anatase é a que apresenta maior atividade fotocatalítica. (FUJISHIMA; ZHANGB e TRYK, 2008). Entretanto, a maior atividade fotocatalítica é observada em materiais que contenham proporções das fases anatase e rutilo, como o Degusa P25<sup>R</sup> que contém 70% de anatase e 30% de rutilo. (MACEDO, 2006). Algumas das características das fases rutilo e anatase estão representadas na Tabela 1.

O diagrama de fases Ti-O, ilustrado na Figura 7, mostra outras fases da relação O/Ti, como por exemplo, os vários subóxidos de titânio. Como é possível observar nesta figura, o início da formação de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  se dá aproximadamente com a razão O/Ti acima de 1,2 (com a temperatura abaixo de 1800 °C), que é quando se tem a proporção suficiente de oxigênio para que isso ocorra. Quando a razão O/Ti alcança valores maiores que 1,7 se inicia a formação das fases de Magnéli ( $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ , com  $4 \leq n \leq 10$ ), que são uma gama de subóxidos de titânio com alta estabilidade química e alta condutividade elétrica, estes materiais são usados em galvanoplastia e oxidação de resíduos orgânicos (SMITH; WALSH e CLARKE, 1998). Mesmo para uma razão O/Ti de 2,0, há presença destes subóxidos para temperaturas acima de 1800 °C.

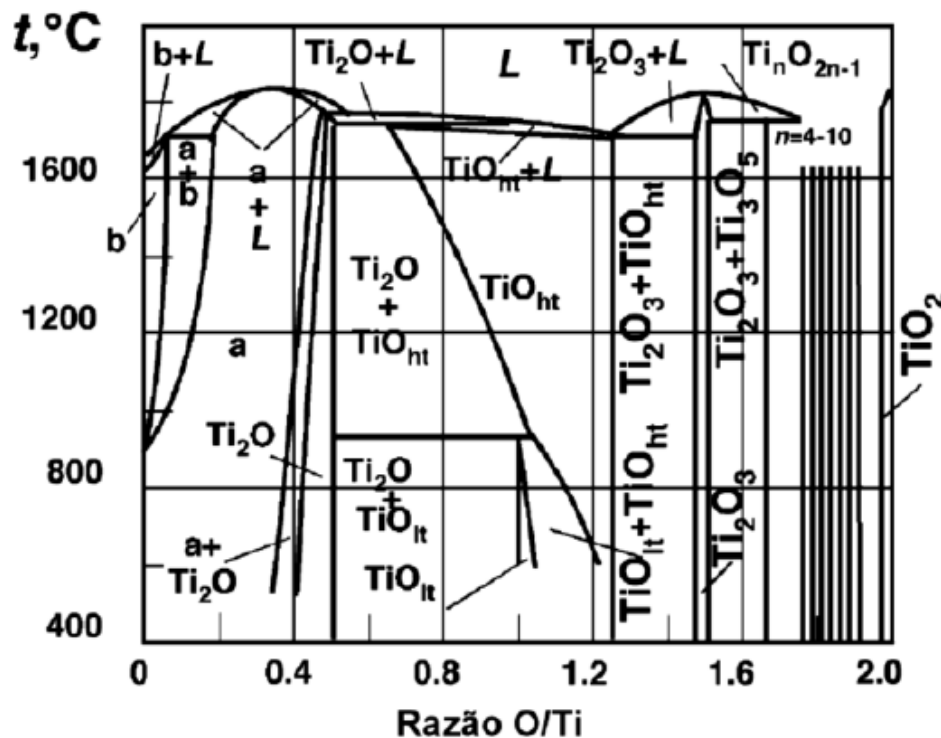
Tabela 1 - Características do  $\text{TiO}_2$  nas fases rutilo e anatase.

Características	Anatase		Rutilo	
	// ao plano	⊥ ao plano	// ao plano	⊥ ao plano
	[010]	[010]	[010]	[010]
<b>Estrutura</b>	Tetragonal		Tetragonal	
<b>Densidade (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	3,89		4,25	
<b>Dureza (GPa)</b>	8		17	
<b>Módulo de Elasticidade (GPa)</b>	170		260	
<b>Índice de refração</b>	2,48	2,55	2,89	2,60
<b>Constante dielétrica</b>	48	31	173	89
<b>Band-gap (eV)</b>	3,46	3,42	3,05	3,04

Fonte: IRALA, apud TOKU, 2013.

As fases de Magnéli podem ser descritas como o resultado de um arranjo regular de planos cristalográficos de cisalhamento a partir de uma estrutura de rutilo com deficiência de oxigênio (CIANCIO et al apud MAGNÉLI, 2012). Estas estruturas, como mostra o diagrama de equilíbrio, são estáveis entre o  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  e o  $\text{TiO}_2$  quando o valor de  $x$  na fórmula  $\text{TiO}_{2-x}$  é maior que  $10^{-4}$ . Para  $x < 10^{-4}$ , as vacâncias de oxigênio formam defeitos isolados (afetando a estrutura eletrônica do material). Com o aumento na deficiência de oxigênio, as vacâncias se rearranjam, levando às fases de Magnéli (CIANCIO et al, 2012). A presença de estruturas análogas em filmes epitaxiais de anatase com deficiência de oxigênio depositados sobre  $\text{LaAlO}_3$  (aluminato de lantânio) também já foi observada (CIANCIO et al, 2012). Cabe ainda dizer que as fases de Magnéli surgem não apenas nos casos de Ti, mas caracterizam qualquer estrutura com fórmula  $\text{M}_n\text{O}_{An-B}$  formada a partir da deficiência de oxigênio em uma estrutura do tipo rutilo. Como exemplo, pode-se citar os óxidos de vanádio  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ . Portanto, de maneira mais precisa, pode-se denominar estes subóxidos de Ti como fases de Magnéli do Ti.

Figura 7 - Diagrama de fases Ti-O.



Fonte: DIEBOLD, 2003.

Trabalhos de simulação (NIU et al, 2015) mostram que a deficiência de oxigênio das fases de Magnéli do Ti leva a injeção de elétrons diretamente na banda de condução, o que

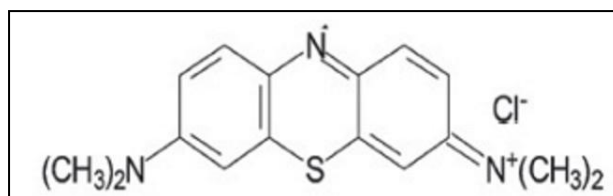
explica sua alta condutividade elétrica em comparação ao  $\text{TiO}_2$ . No entanto, estes “elétrons livres” podem funcionar como centros de recombinação, reduzindo o número de pares elétron-lacuna (NIU et al., 2015), (ZHANG et al, 2010). Uma das soluções propostas é a dopagem com nitrogênio formando estruturas do tipo  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-3}\text{N}_2$  (NIU et al, 2015).

Uma das aplicações do  $\text{TiO}_2$  é a sua utilização como fotocatalisador, podendo ser usado para mineralizar substâncias orgânicas presentes nos efluentes industriais, e assim reduzir os subprodutos e a cor destes efluentes (CLAUSEN e TAKASHIMA, 2007). Outra aplicação são as superfícies autolimpantes e autoesterilizantes impregnadas com fotocatalisadores que enquanto estiverem submetidas à radiação o efeito bactericida deve se manter. Nesta área, superfícies de azulejos, janelas, vidros de automóveis e espelhos retrovisores são onde camadas ultrafinas de  $\text{TiO}_2$  são utilizadas (OLLIS, 2000).

## 2.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

O termo fotocatalise, catálise ativada por luz, pode ser definido como a aceleração de uma reação pela presença de radiação. A reação, para este trabalho, é a degradação de um composto chamado azul de metileno, cuja estrutura está representada na Figura 8. Uma das divisões da fotocatalise é a fotocatalise heterogênea, o nome “heterogêneo” é dado por conta da presença de um catalisador sólido. Um dos catalisadores mais estudados é o  $\text{TiO}_2$ , quando esse semicondutor é iluminado com um fóton de energia maior ou igual à energia de *band-gap*, fotoelétrons ( $e^-$ ) e fotolacunas ( $h^+$ ) são gerados (FUJISHIMA, 1999).

Figura 8 - Estrutura química do corante azul de metileno.

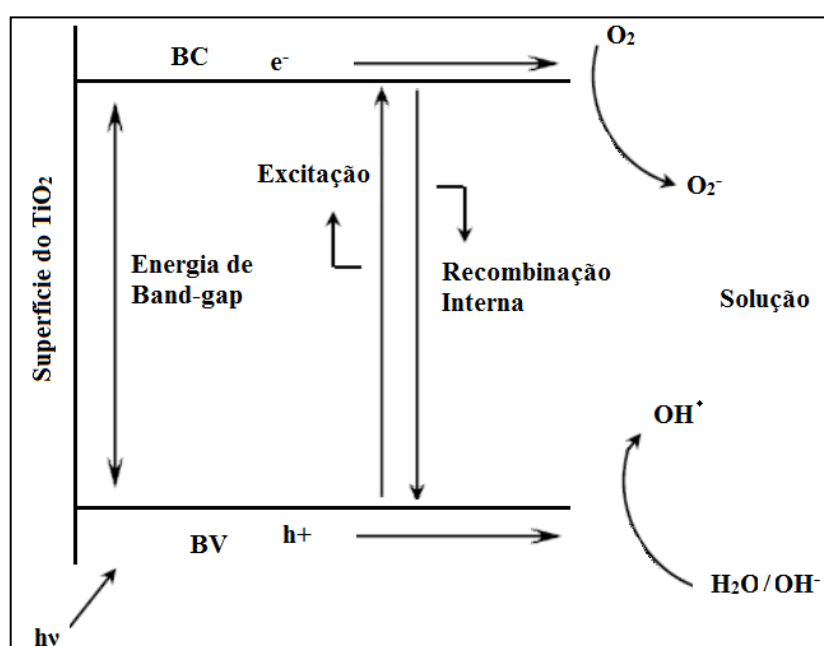


Fonte: MORENO; FIGUEROA e HORMAZA, 2004.

Com a excitação do elétron ocorre a transferência do elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). O  $\text{O}_2$  dissolvido na solução de azul de metileno pode capturá-lo e se reduzir para  $\text{O}_2^{\cdot-}$  (superóxido). Como o elétron saiu da banda de valência, essa banda ficou com uma lacuna, ou seja, com um elétron faltando. Os outros reagentes, água

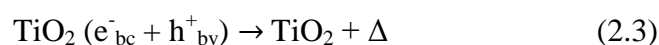
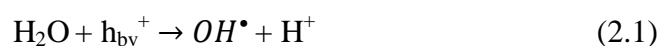
(H<sub>2</sub>O) e íon hidroxila (OH<sup>-</sup>), presentes na solução de azul de metileno podem se oxidar através da transferência de seus elétrons para o preenchimento da lacuna na banda de valência, desta forma, os reagentes H<sub>2</sub>O e OH<sup>-</sup> se oxidam em OH<sup>•</sup> (radical hidroxila). Com a formação do superóxido O<sub>2</sub><sup>•-</sup> e do radical hidroxila OH<sup>•</sup> é possível realizar a degradação dos compostos orgânicos presentes na solução aquosa de azul de metileno. Estes compostos orgânicos são degradados em água, dióxido de carbono e sais. A Figura 9 ilustra a oxirredução para o TiO<sub>2</sub>.

Figura 9 - Esquema da fotoativação do catalisador.



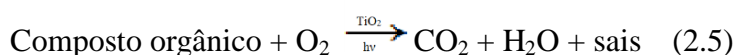
Fonte: Adaptado de UMAR e AZIZ, 2013.

Algumas reações que podem ocorrer na superfície do catalisador estão equacionadas a seguir:



Para que as reações descritas anteriormente ocorram é necessário que exista oxigênio dissolvido e água, pois sem a água seria impossível formar os radicais hidroxila. A reação da água com a lacuna da banda de valência forma o radical hidroxila através das Equações (2.1) e (2.2), onde  $\text{OH}^-$  representa o íon hidroxila e o  $\text{OH}^\bullet$  representa um radical livre. A Equação (2.3) descreve a recombinação elétron-buraco, onde  $\Delta$  representa a energia liberada. A Equação (2.4) descreve a interação do oxigênio com o elétron, em que o oxigênio captura o elétron na banda de condução e forma o superóxido  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , desta forma é possível diminuir a probabilidade do processo de recombinação elétron-lacuna.

O radical hidroxila e o superóxido, por serem reativos, ao entrarem em contato com substâncias orgânicas, rapidamente reagem e quebram as ligações químicas destas moléculas. A oxidação das moléculas orgânicas diretamente pela lacuna também é possível. A Equação (2.5) representa a quebra dos compostos orgânicos (MILLS et al., 2003).



#### 2.4.1 Parâmetros da Fotocatálise

Existem vários aspectos que influenciam a reação fotocatalítica heterogênea como a temperatura, a concentração inicial do azul de metileno, oxigênio dissolvido, pH da solução, intensidade luminosa, o comprimento de onda, área do catalisador, modelo do reator e a forma de utilização do catalisador. O sistema da fotocatalise deve ser operado em baixas temperaturas, pois, a adsorção é favorecida. A faixa de temperatura ideal para esta operação é de 20 °C a 80 °C. Em temperaturas elevadas a taxa de adsorção dos reagentes é prejudicada e reduz a taxa de reação (GOGATE e PANDIT, 2004).

A taxa de degradação aumenta conforme a concentração inicial do reagente aumenta (este parâmetro só é valido para catalisadores em partículas), no entanto, isto é válido até certo ponto a partir do qual ocorre a independência da taxa de degradação em relação à concentração inicial (HERRMANN, 1999).

A massa do catalisador é outro parâmetro que deve ser levado em consideração ao utilizar catalisador em partícula. O uso de catalisador em excesso reduz a quantidade de fótons transferida ao meio de reação devido a opacidade criada pelas partículas de catalisador

(GOGAT e PANDIT, 2004). Sendo assim, é fácil ver que existe um ponto ótimo entre a velocidade de degradação e a concentração de catalisador.

O oxigênio dissolvido é um parâmetro que diminui a taxa de recombinação dos elétrons foto-gerados, atua como receptor de elétrons e permite a formação de radicais superóxidos  $O_2^{\cdot-}$  (CHONG et. al., 2010).

O pH da solução é um importante fator que afeta a eficiência fotocatalítica, com a solução em pH básico pode ocorrer maior formação de radicais hidroxila, devido a grande concentração de íons hidroxila (AL-SHAMALI, 2013).

## 2.5 MOLHABILIDADE

O estudo da molhabilidade é feita pelo ângulo de contato. A molhabilidade depende do balanço das energias interfaciais sólido-líquido-vapor do sistema (LUZ; RIBEIRO e PANDOLFELLI, 2008).

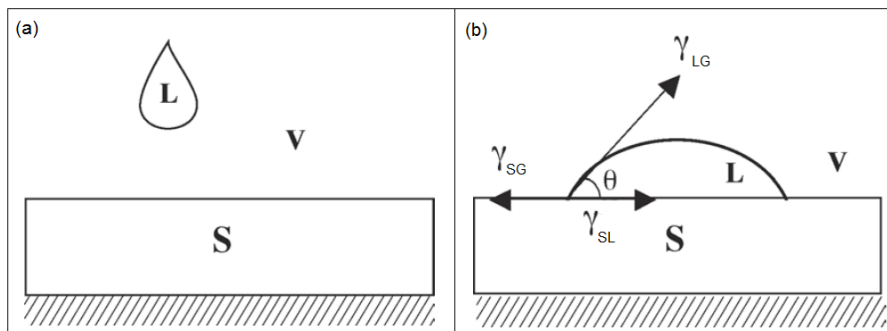
Existe sempre mais energia na superfície de um sistema do que no seu interior, por conta dos átomos superficiais possuírem maior energia quando comparado aos internos, que estão rodeados por átomos vizinhos. A energia de superfície ( $\gamma$ ) é dada pelo aumento da energia livre no sistema ( $\Delta G$ ) por unidade de área superficial (ou simplesmente interface) ( $dA$ ), a Equação (2.6) descreve este conceito (GINDL et al., 2001).

$$-\Delta G = \gamma \cdot dA \quad (2.6)$$

De acordo com a Figura (10), as interfaces sólido-gás ( $A_{sg}$ ) e líquido-gás ( $A_{lg}$ ) estão associadas com as energias  $\gamma_{sg}$  (energia de interface sólido-gás) e  $\gamma_{lg}$  (energia de interface líquido-gás), respectivamente. Quando a gota adere ao sólido surge a interface sólido-líquido ( $A_{sl}$ ) com a energia  $\gamma_{sl}$  (energia de interface sólido-líquido). Agora é a Equação (2.7) que descreve a energia livre do sistema (MOTTA et al., 2004.)

$$G = A_{sg} \gamma_{sg} + A_{lg} \gamma_{lg} + A_{sl} \gamma_{sl} \quad (2.7)$$

Figura 10 - Representação do molhamento (a) antes do contato líquido-sólido (b) depois do contato líquido-sólido.



Fonte: MOTTA et al., 2004.

Em uma situação de equilíbrio, a energia sólido-líquido pode ser calculada pela equação de Young (Equação 2.8), onde  $\theta$  representa o ângulo de contato entre o sólido e o líquido (LUZ; RIBEIRO e PANDOLFELLI, 2008).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (2.8)$$

As tensões formam um ângulo de contato de equilíbrio do molhamento, ou seja, a área superficial da gota se deformará de acordo com os valores das tensões interfaciais, até chegar a um estado de equilíbrio, onde a gota não se deformará mais, caso a pressão e a temperatura sejam constantes. O ângulo  $\theta$  fornece, portanto, uma medida da molhabilidade da superfície, pois quanto menor o ângulo de contato, maior será o espalhamento da gota sobre a superfície. Quando o ângulo de contato é menor que  $90^\circ$  a superfície é dita hidrofílica (GAO e MCCARTHY, 2009), enquanto para valores maiores é dita hidrofóbica. A molhabilidade e a degradação de compostos orgânicos em soluções aquosas estão intimamente ligadas, pois o processo de degradação depende da interação entre o líquido e a superfície.

O dióxido de titânio apresenta o fenômeno conhecido como hidroflicidade fotoinduzida, em que uma redução do ângulo de contato é observada quando a superfície é irradiada com luz ultravioleta. A incidência de UV promove os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Esses elétrons da banda de valência estavam ligados à valência dos átomos de oxigênio, assim, a ligação química dos átomos de oxigênio, na estrutura do material, é quebrada. Dessa maneira, criam-se vacâncias de oxigênio na superfície. Essas vacâncias apresentam potenciais positivos devido às lacunas ali deixadas ( $h^+$ ) (FUJISHIMA;

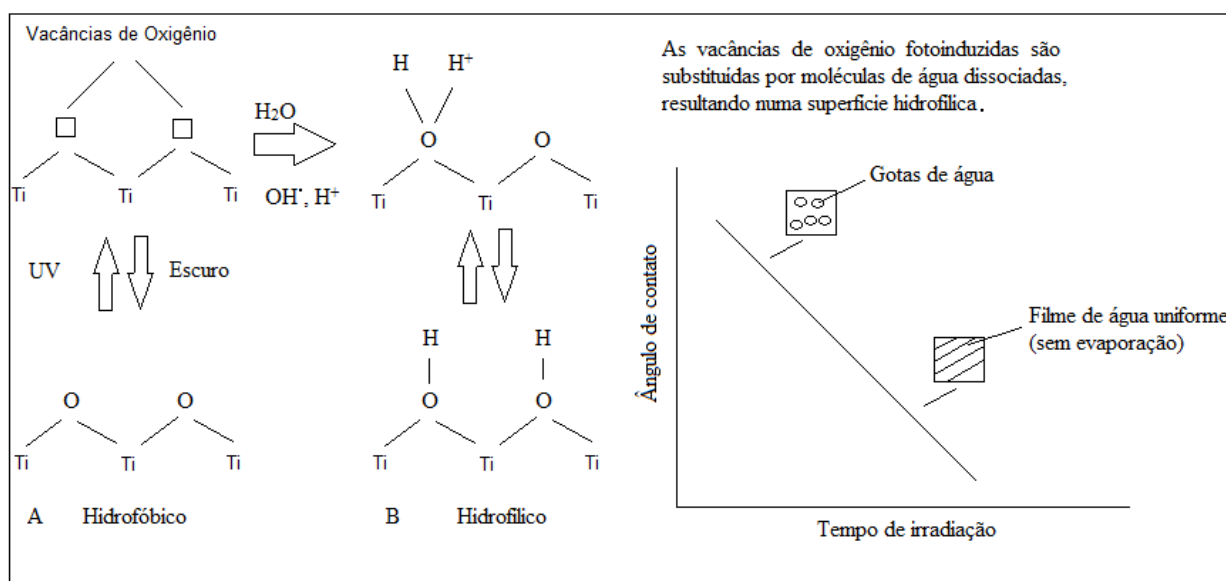


RAO e TRYK, 2000). Essas lacunas reagem com a molécula de água gerando a adsorção química de radicais hidroxilas nas vacâncias de oxigênio (Figura 11), como mostrado na equação (2.9).



O termo "ads." significa adsorvido.

Figura 11 - Processo de hidrofiliicidade fotoinduzida.



Fonte: FUJISHIMA; RAO e TRYK, 2000.

O hidrogênio desses radicais consegue se ligar com as demais moléculas de água, fazendo com que essas moléculas não quebradas se espalhem mais facilmente, ou seja, deixando a superfície mais hidrofílica. Quanto maior a produção de lacunas, maior será a energia livre da superfície. Consequentemente, mais radicais serão formados e a superfície se tornará gradativamente mais hidrofílica (FUJISHIMA; RAO e TRYK, 2000).

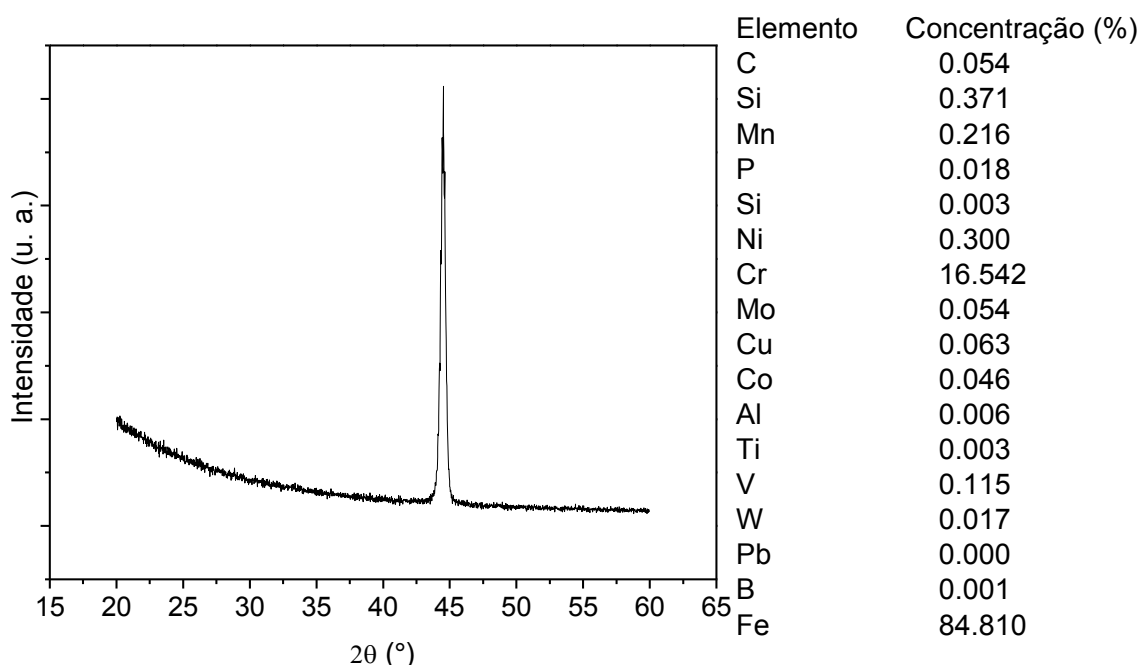


### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 DEPOSIÇÃO

Os filmes foram depositados sobre substratos de aço inoxidável polidos comercialmente. A composição química obtida por EDS e o difratograma de raios-X do substrato podem ser vistos na Figura 12. O pico apresentado neste difratograma tem valor de  $2\theta$  igual a  $44,52^\circ$  que corresponde fase austenita (111) (SPOMBERG, 2010).

Figura 12 - Difratograma de raios-X e composição química do substrato.



Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

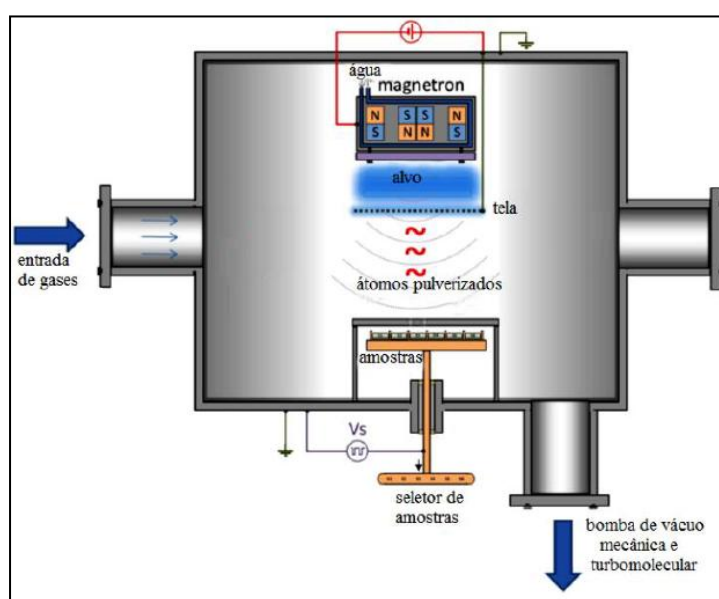
Antes da deposição as amostras foram limpas com álcool isopropílico em ultrassom. Os filmes foram depositados em um sistema de triodo *magnetron sputtering*. A deposição foi realizada na UDESC no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies, o equipamento utilizado está representado de forma esquemática na Figura 13.

A câmara de deposição foi evacuada até uma pressão base em torno de  $2,0 \cdot 10^{-5}$  Torr ( $2,7 \cdot 10^{-3}$  Pa) através de um sistema de vácuo constituído de uma bomba mecânica e uma bomba turbomolecular. O alvo de Ti (99,5 %), usado neste trabalho, foi um disco de 100 mm de diâmetro. Dentro da câmara, o *magnetron* e o porta amostra foram posicionados face-a-

face, separados por uma distância de 6,0 cm. A pressão de trabalho foi monitorada através de um medidor capacitivo, enquanto as vazões de argônio (Ar) e oxigênio (O<sub>2</sub>) foram controladas através de medidores de vazão térmicos, permitindo assim o controle da pressão parcial de O<sub>2</sub>.

Antes de cada deposição o alvo de Ti foi limpo através de pulverização em atmosfera de Ar. Posteriormente, entre o substrato e o filme foi depositada uma camada de Ti puro com espessura de 0,15 µm, com objetivo de melhorar a aderência do filme ao substrato.

Figura 13 - Esquema do Equipamento Utilizado para a Deposição dos Filmes.



Fonte: STRYHALSKI, 2015.

Para as deposições foram fixadas: a potência da descarga (470 W), a temperatura do substrato (400 °C), a pressão total (3,0 mTorr - 0,40 Pa) e a distância tela-alvo (2,0 cm). Em todas as deposições, as amostras foram polarizadas com uma fonte pulsada bipolar assimétrica (tensão reversa positiva em torno de 10% da tensão negativa) com -200 V, frequência de 5 kHz e tempo reverso de 4,0 µs, esses valores foram fixados com base nos resultados apresentados em STRYHALSKI et al., 2012. A pressão parcial de oxigênio foi variada para verificar o efeito nas fases formadas e nas propriedades dos filmes.

Para cada condição foram realizadas três deposições, sendo que em cada deposição três amostras foram colocadas no reator, uma retangular 40x80x10 mm para os testes de fotocatalise, uma circular com 20 mm de diâmetro e 10 mm de espessura, sobre a qual foi sobreposta uma máscara com o objetivo de produzir um degrau para a medição da espessura

do filme, e outra circular com as mesmas dimensões para os demais testes, a Figura 14 ilustra essas amostras.

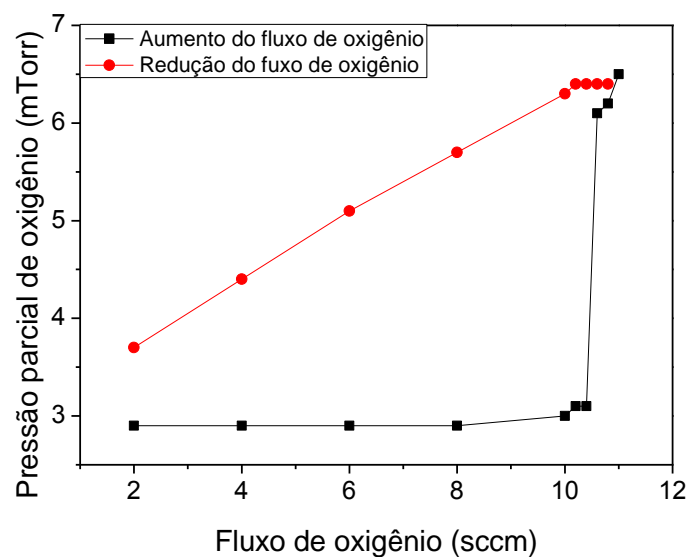
Figura 14 - Ilustração das amostras utilizadas nos diferentes testes.



Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

Antes das deposições foi construída uma curva de histerese, apresentada na Figura 15, que serviu como um indicativo para a realização das deposições nas pressões parciais de 0 % (aprox), 27 %, 50 %, 67 % e 100 %.

Figura 15 - Curva de histerese para o oxigênio.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

A pressão parcial de oxigênio correspondente a 0% indica que todo o oxigênio introduzido na câmara foi consumido em reações com os átomos de titânio pulverizados do

cátodo, ou adsorvido na superfície do alvo ou bombeado pelo sistema de vácuo, isto é, não há átomos de oxigênio na forma gasosa suficientes para aumentar a pressão na câmara de deposição. Rigorosamente, a deposição em 0% significa que a pressão parcial de O<sub>2</sub> é menor do que a resolução do medidor, ou seja, menor que 0,1 mTorr ( $1,3 \cdot 10^{-2}$  Pa). Por outro lado, quando a pressão parcial de oxigênio é maior que zero, significa que há oxigênio na forma gasosa dentro da câmara. A Tabela 2 indica as vazões de oxigênio e argônio, medidas em sccm (*standard cubic centimeters per minute* ou centímetros cúbicos padrão por minuto), correspondentes às respectivas pressões parciais dos gases.

Tabela 2 - Vazões de Ar e O<sub>2</sub> para as suas respectivas pressões parciais. As vazões indicadas são uma média e os erros o respectivo desvio padrão, uma vez que há uma leve diferença nas vazões entre as diferentes deposições para manter as mesmas pressões parciais.

Pressão parcial O <sub>2</sub> (%)	Vazão de Ar (sccm)	Vazão de O <sub>2</sub> (sccm)	Pressão parcial de Ar (mTorr (Pa))	Pressão parcial de O <sub>2</sub> (mTorr (Pa))
0	2,0 ± 0,5	5,3 ± 0,4	3,0 (0,40)	0,0
27	1,2 ± 0,2	1,0 ± 0,3	2,2 (0,29)	0,8 (0,11)
50	0,6 ± 0,1	1,4 ± 0,4	1,5 (0,20)	1,5 (0,20)
67	0,3 ± 0,1	1,6 ± 0,3	1,0 (0,13)	2,0 (0,27)
100	0	2,5 ± 0,6	0,0	3,0 (0,40)

Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A caracterização das amostras foi feita com a utilização do goniômetro (para verificar o ângulo de contato), da difração de raios-X, da microscopia de força atômica (AFM), da perfilometria e da fotocatálise.

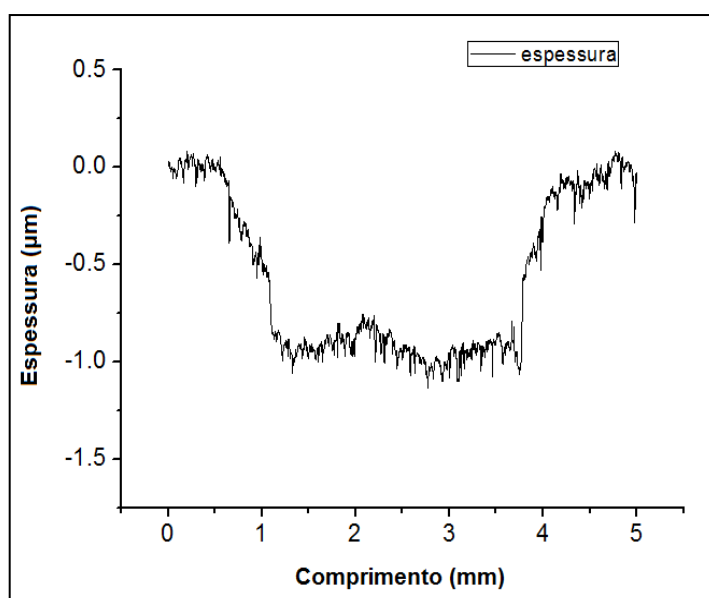
#### 3.2.1 Perfilometria

O perfilômetro é usado para medir a profundidade e as dimensões das estruturas, neste projeto foi usado para medir a espessura dos filmes. O perfilômetro utilizado é da marca

Bruker modelo DektakXT e está instalado no Laboratório de Filmes Finos do Centro de Ciências Tecnológicas (CCT) da UDESC. Este equipamento funciona pela movimentação do porta-amostra, em que uma ponteira sofre movimentos verticais, ao passar pela superfície da amostra, conforme a rugosidade da superfície.

Para realizar a medida da espessura do filme, uma pequena lâmina de silício (Si) foi colocada na superfície do substrato antes da deposição, isso, para deixar uma determinada área sem o filme, sendo possível medir a espessura do filme pelo degrau, de acordo com a Figura 16.

Figura 16 - Degrau para a medição da espessura no perfilômetro.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Como a taxa de deposição é diferente para cada condição, diferentes tempos de deposição foram utilizados com o objetivo de conseguir espessuras próximas. Os tempos foram escolhidos de acordo com um estudo prévio, em que foi realizada a deposição dos cinco conjuntos de amostras com o mesmo tempo, desta forma obteve-se a taxa de deposição para cada condição de deposição. Posteriormente foram realizadas as deposições dos filmes estudados nesta dissertação. Os valores de espessura obtidos através das medidas de perfilometria são uma média de dez medidas em cada amostra (30 medidas por condição). Os dados de espessura, tempo e taxa de deposição estão listados na Tabela 3.

A espessura dos filmes ficou em torno de 500 nm (incluindo a camada de Ti), exceto o filme para 0 %, cuja espessura ficou em torno de 1,0  $\mu\text{m}$ . A deposição perto do primeiro ponto crítico é instável, o que torna o controle da espessura mais difícil.

Tabela 3 - Espessura, tempo de deposição e taxa de deposição e para as respectivas pressões parciais de oxigênio.

Pressão parcial de oxigênio (%)	Espessura (nm)	Tempo de deposição (min)	Taxa de deposição (nm/min)
0	$966 \pm 200$	14,5	66,6
27	$465 \pm 243$	38,5	12,1
50	$442 \pm 242$	45,0	9,8
67	$462 \pm 159$	70,0	6,6
100	$372 \pm 229$	50,0	7,4

Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

A grande variação na espessura para uma mesma condição é consequência da não-uniformidade dos filmes. A deposição por *magnetron sputtering*, para a distância alvo-substrato utilizada, apresenta grande variação de espessura ao longo do porta-amostra. Devido a necessidade de amostras de grande área para os testes de fotocatalise, as amostras apresentam a grande variação de espessura observada na tabela acima.

### 3.2.2 Difração de Raios-X

A difração de raios-X foi utilizada no estudo da estrutura. Este processo mede a distância entre os planos paralelos do reticulado cristalino. Quando um feixe de raios-X incide sobre o sólido cristalino, é difratado e captado por um detector que registra o ângulo entre o plano atômico e os feixes incidente e difratado. Esta relação é expressa pela lei de Bragg, Equação (2.10), que relaciona o comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda$ ), a distância entre os planos cristalográficos ( $d$ ) e o ângulo de incidência do feixe ( $\theta$ ).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.10)$$



Onde  $n$  é um número inteiro, correspondente à ordem de difração. Como resultado dessa relação, um difratograma é gerado, o qual apresenta a intensidade do sinal em função de  $2\theta$ . Os picos gerados no difratograma são característicos para cada fase cristalina de cada material, devido à distância interplanar também ser, para os materiais e suas fases (BLEICHER e SASAKI, 2000).

Para tal análise foi utilizado um alvo (componente que produz um espectro característico de raios-X) de cobre e foi utilizado um ângulo rasante de  $1^\circ$  com velocidade de  $0,5^\circ/\text{min}$ . As medidas foram realizadas na Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUC-PR). A identificação das fases cristalinas foi feita pela comparação com as fichas de padrões de difração ICDD (International Centre of Diffraction Data) e com outras tabelas na literatura (RICE e ROBINSON, 1976; PARETZKIN, 1956; SWANSON, 1954; MEAGHER e LAGER, 1979; HORN, SCHWERDTFEGER e MEAGHER, 1972).

Com esta técnica foi avaliada a formação de  $\text{TiO}_2$  e subóxidos tornando possível estudar como a variação da pressão parcial de oxigênio nas deposições afeta a estrutura cristalina dos filmes.

### 3.2.3 Goniômetro (Ângulo de Contato)

A energia da superfície dos filmes e a hidrofiliabilidade são informações obtidas através das medidas de ângulo de contato. Para obter tal informação foi utilizado o equipamento Ramé-Hart Modelo 590 *Automated Goniometer/Tensiometer*, que por meio de uma imagem gerada por uma câmera mede o ângulo de contato entre uma gota e a superfície do filme. As medições foram realizadas no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies da UDESC em Joinville-SC.

As medidas de ângulo de contato foram feitas com gotas com volume de  $1,0 \mu\text{l}$ . Foram feitas medidas com água deionizada, glicerina, diiodometano e uma solução de azul de metileno. Em cada amostra (três por condição) foram feitas medidas em, pelo menos, três pontos diferentes, sendo que o equipamento realiza dez medidas em cada ponto com intervalo de  $1,0 \text{ s}$  entre as medidas. Os resultados apresentados são a média e o desvio padrão do conjunto de medidas realizadas nos três filmes produzidos para cada pressão parcial. O efeito da incidência de UV no ângulo de contato (com água deionizada e azul de metileno) foi estudado expondo as amostras à radiação UV por 24 h em uma câmara escura com uma lâmpada de mercúrio de 4 W com emissão principal no comprimento de onda de 254 nm. A posição das amostras dentro

da câmara de exposição ao UV está apresentada na Figura 17, as amostras com nomenclatura 1, 2, 3, 4 e 5 são as amostras depositadas com 0 %, 27%, 50 %, 67 % e 100 % de pressão parcial de O<sub>2</sub>, respectivamente. As amostras com índice 1 representam a fileira 1, as com índice 2 a fileira 2 e as com índice 3 a fileira 3, por exemplo, a amostra 1.1 representa a amostra com 0% de pressão parcial de O<sub>2</sub> na fileira 1.

Figura 17 - Posição das amostras na câmara de exposição ao UV.



Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

Uma das aplicações da medição do ângulo de contato é a avaliação da energia de superfície. Neste trabalho, a energia de superfície foi obtida pelo método de multi-líquidos (SIBONI et al.,2004), usando água deionizada (as componentes polar e dispersiva são 51,0 mJ/m<sup>2</sup> e 21,8 mJ/m<sup>2</sup>, respectivamente), glicerina (as componentes polar e dispersiva são 30,0 mJ/m<sup>2</sup> e 34,0 mJ/m<sup>2</sup>, respectivamente) (KARDE e GHOROI, 2014) e diodometano (as componentes polar e dispersiva são 0,0 mJ/m<sup>2</sup> e 50,8 mJ/m<sup>2</sup>, respectivamente) (RULISON, 2000).

Por este método, a energia de superfície é calculada através da linearização da Equação (2.11), onde  $\gamma_L$  é a energia de superfície de cada líquido,  $\gamma_L^d$  e  $\gamma_L^p$  são as componentes dispersiva e polar, respectivamente e  $\theta$  é o ângulo de contato. Os termos  $\gamma_s^d$  e  $\gamma_s^p$  são as respectivas componentes dispersiva e polar do sólido, neste caso, o filme. A energia de superfície total do sólido é a soma de suas componentes polar e dispersiva.

$$(1 + \cos\theta) \frac{\gamma_L}{2(\gamma_L^d)^{1/2}} = (\gamma_S^d)^{1/2} + (\gamma_S^p)^{1/2} \left( \frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

Considerando o lado esquerdo da equação (2.11) é possível construir um gráfico linear em função de  $(\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d})^{1/2}$ , cujo coeficiente angular da reta é dado por  $(\gamma_S^p)^{1/2}$ , enquanto o coeficiente linear é dado por  $(\gamma_S^d)^{1/2}$ . Com o erro fornecido pelo programa de linearização na estimativa dos coeficientes angular e linear da reta e usando a teoria de propagação de erros, temos que os erros nas componentes polar e dispersiva da energia de superfície são dados pelas Equações (2.12) e (2.13), respectivamente.

$$\Delta\gamma_S^p = 2a\Delta a \quad (2.12)$$

$$\Delta\gamma_S^d = 2b\Delta b \quad (2.13)$$

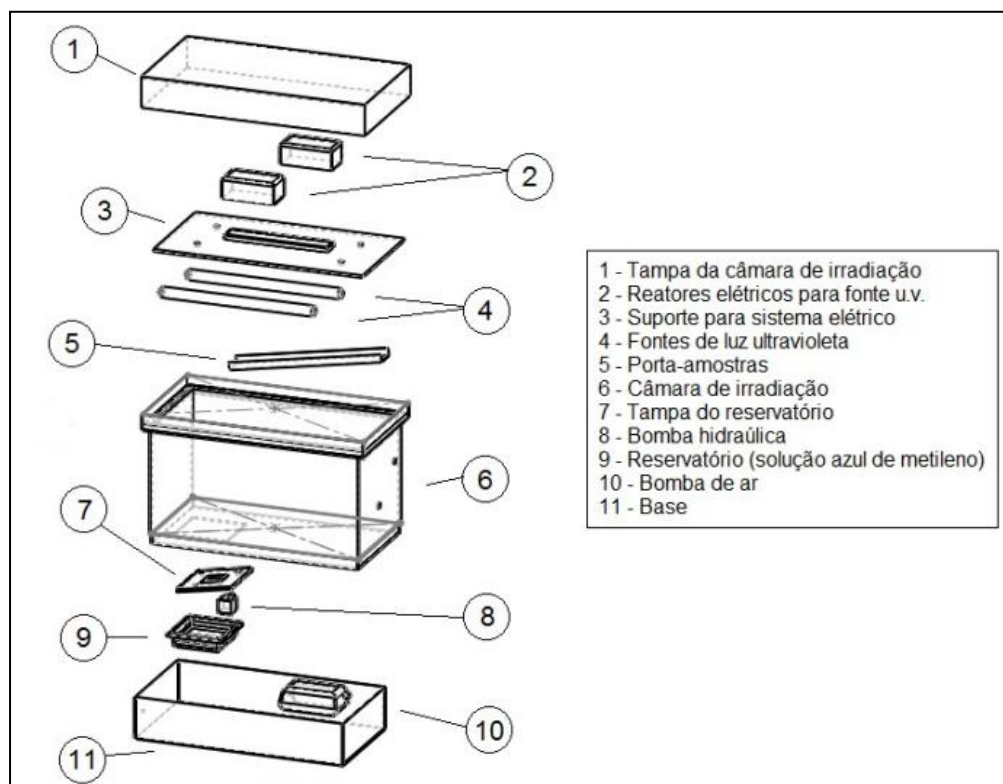
Onde  $a$  e  $b$  são os coeficientes angular e linear da reta, respectivamente e  $\Delta a$  e  $\Delta b$  são os seus respectivos erros conforme fornecido pelo programa de linearização. Logo, o erro na energia de superfície total é calculado pela Equação (2.14).

$$\Delta\gamma^S = \Delta\gamma_S^p + \Delta\gamma_S^d \quad (2.14)$$

### 3.2.4 Fotocatálise

Para verificar a atividade fotocatalítica dos filmes foi usado um reator onde uma solução de azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) passa pela superfície de três amostras retangulares ao mesmo tempo em que radiação UV incide sobre os filmes. O reator consiste de um reservatório com capacidade de 350 ml e duas lâmpadas de mercúrio de 8 W e comprimento de onda principal de 254 nm com distância aproximada de 5,0 cm da superfície do filme. Foi usada uma bomba SB import AD150 com vazão de 2,5 l/min para produzir a circulação da solução, e a bomba BOYU ACQ-001 com vazão de 25 l/min para a oxigenação da solução. O reator está ilustrado de forma esquemática na Figura 18. Mais detalhes desse sistema são apresentados por IRALA et al., 2014.

Figura 18 - Esquema do Reator de Análise Fotocatalítica.



Fonte: Adaptado de IRALA, 2013.

As amostras, com área total de 96 cm<sup>2</sup>, foram imersas em uma solução com concentração inicial de aproximadamente 2 µg/l de azul de metileno e água destilada. Para cada conjunto de amostras foram realizados três testes de fotocatalise sem exposição prévia das amostras ao ultravioleta e dois testes após 24 horas de exposição contínua ao UV na câmara escura.

Para determinar a degradação do composto azul de metileno foi medida a absorbância da solução ao longo do tempo em um espectrofotômetro (marca Logen Scientific modelo SF-325NM) usando o comprimento de onda de 664 nm (máxima absorbância da solução de azul de metileno) (SCUDERI et al., 2016). O feixe de luz emitido atravessou a coluna de solução, de modo que parte da radiação foi absorvida pelo líquido e a parte transmitida alcançou o sensor do equipamento. Um aspecto importante na análise da degradação é a relação entre a concentração da solução e a absorbância, que é dada pela equação de Lambert-Beer (Equação 2.15).

$$A_b = \epsilon E_c C \quad (2.15)$$

Onde  $A_b$  representa a absorvância,  $\varepsilon$  é a constante de proporcionalidade,  $E_c$  a espessura da cubeta e  $C$  a concentração da solução. Então, a absorvância da amostra é diretamente proporcional a concentração da substância.

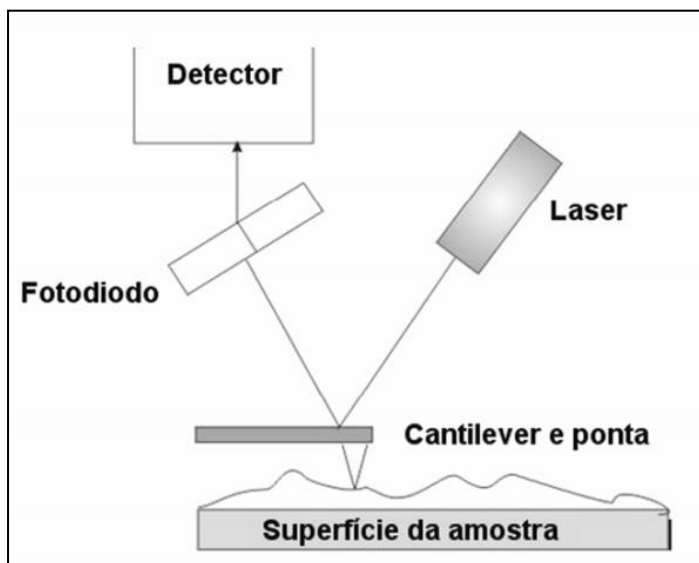
A análise foi realizada durante 90 min, sendo que era feita uma medida da absorvância a cada 15 min. A água destilada foi utilizada como referência, ou seja, para calibrar a condição de zero absorvância.

### **3.2.5 Microscopia de força Atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura por canhão de emissão de campo (FEG)**

As imagens de topografia de cada revestimento juntamente com seus parâmetros de superfície foram obtidos utilizando um equipamento de Microscopia de Força Atômica NanoSurf, modelo Nanite B, utilizando a modalidade de contato com ponta de Si, instalado no Centro de Ciências Tecnológicas da UDESC. Esta técnica utiliza uma ponta fixa em um suporte (*cantilever*) sensível as forças de interação com a superfície. Conforme a varredura é feita, deflexões são sofridas no *cantilever* devido aos picos e vales existentes na superfície. Nesta técnica de caracterização alguns fatores podem influenciar nos resultados (devido às interações do *cantilever* com a superfície) como o material da amostra, o material e a geometria do *cantilever* e qualquer contaminação na superfície da amostra.

As variações de altura são convertidas por um detector em sinais elétricos e vão para o sistema de realimentação. No modo de força constante este sistema de realimentação tenta manter uma força fixa entre a ponta e a amostra, para que durante a varredura a ponta acompanhe os relevos. Como a presença de vales e picos causa deflexão momentânea do *cantilever*, o feixe de luz é desviado conforme os aspectos morfológicos são detectados (GAUGLITZ, 2016), de acordo com a Figura 19.

Figura 19 - Princípio da Microscopia de Força Atômica.



Fonte: GAUGLITZ, 2016.

O microscópio eletrônico de varredura por canhão de emissão de campo (FEG) tem como princípio de funcionamento, para a geração de imagens, a criação de elétrons primários, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger e catodoluminescência sob condição de vácuo. Esses elétrons são coletados por detectores e convertidos em sinal de vídeo. Os elétrons primários são obtidos por efeito termiônico ou por emissão por efeito de campo (como no equipamento utilizado neste trabalho), estes são atraídos para a superfície da amostra por diferença de potencial e ao atingir a amostra arrancam elétrons e geram catodoluminescência e raios-X (VALADARES, 1992).

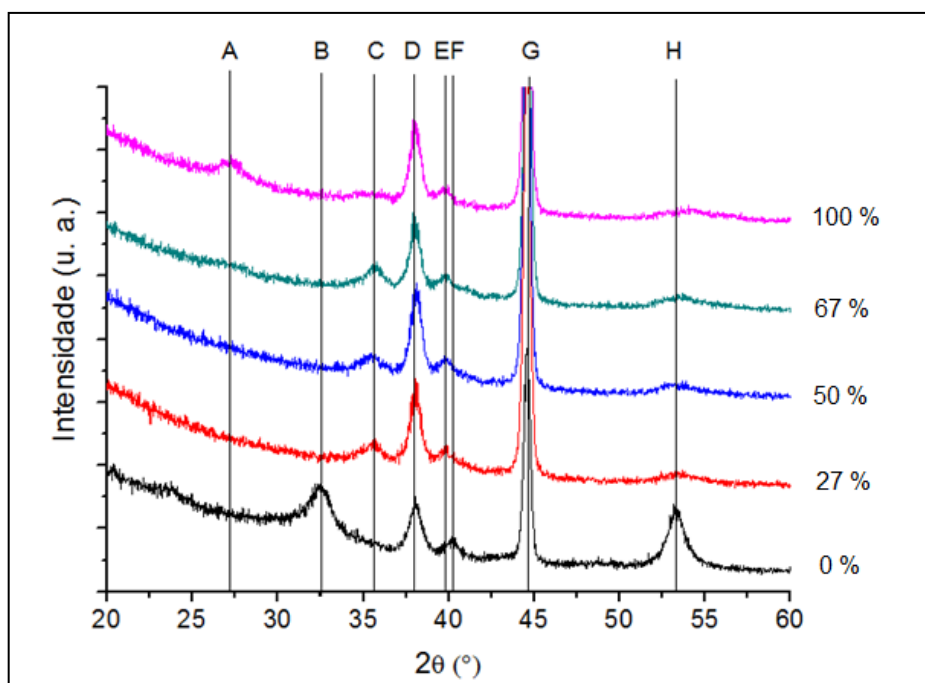
Para convergir os elétrons primários sobre a amostra é necessário que exista um conjunto de lentes eletromagnéticas, caso contrário, os elétrons primários divergiriam e se chocariam com as paredes do instrumento. O sistema de lentes eletromagnéticas é um conjunto de bobinas onde uma corrente elétrica circula com intensidade controlada pelo operador. A corrente dá origem a um campo magnético que afeta o movimento dos elétrons. Ao se obter uma geometria adequada para as bobinas e ajustar a sua intensidade de corrente é possível ter o controle preciso do direcionamento do feixe de elétrons que possui diâmetro na faixa de 50 a 100 Å (VALADARES, 1992).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os resultados da difração de raios-X estão apresentados na Figura 20, em que é possível observar as diferenças na estrutura dos filmes depositados com diferentes pressões parciais. Os filmes depositados na condição de 0% de pressão parcial de  $O_2$  apresentam picos nos difratogramas característicos de anatase (004) (D),  $Ti_9O_{17}$  ( $2\bar{1}9$ ) (B),  $Ti_2O_3$  (113) (F) e  $Ti_4O_7$  ( $\bar{1}27$ ) (H). Os filmes obtidos nas condições de 27%, 50% e 67% de pressão parcial de  $O_2$  não apresentaram diferenças significativas entre si, sendo o maior pico em anatase (004), possivelmente convoluído por picos de subóxidos. Os filmes depositados com 100% de pressão parcial de  $O_2$  mostraram o surgimento da fase rutilo (110). Logo, quanto maior a pressão parcial de  $O_2$ , menor é a presença de subóxidos. A Tabela 4 apresenta identificação das fases cristalinas correspondentes aos difratogramas apresentados na Figura 20.

Figura 20 - Difratograma de raios X de filmes obtidos com diferentes pressões parciais de oxigênio no gás de trabalho.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Tabela 4 - Identificação das fases cristalinas de  $\text{TiO}_x$  obtidos nos difratogramas da Figura 20.

Pico	Fase cristalina	Plano cristalino	$2\theta$ Referência *	$2\theta$ Experimental
A	Rutile	(110)	27,26°	27,26°
B	$\text{Ti}_9\text{O}_{17}$	(2 $\bar{1}$ 9)	32,50°	32,60°
	$\text{Ti}_5\text{O}_9$	( $\bar{2}$ 11)	32,29°	
C	Rutile	(101)	35,77°	35,66°
	$\text{Ti}_{10}\text{O}_{18}$	(102)	35,76°	
	$\text{Ti}_5\text{O}_9$	(102)	35,71°	
D	Anatase	(004)	37,79°	37,96°
	$\text{Ti}_5\text{O}_9$	(200)	38,13°	
	$\text{Ti}_9\text{O}_{17}$	(020)	38,20°	
	Ti	(002)	38,44°	
E	$\text{Ti}_4\text{O}_7$	(035)	39,94°	39,96°
	$\text{Ti}_9\text{O}_{17}$	(0 3 13)	39,91°	
	$\text{Ti}_5\text{O}_9$	(0 $\bar{3}$ 1)	40,07°	
F	$\text{Ti}_2\text{O}_3$	(113)	40,18°	40,08°
	$\text{Ti}_9\text{O}_{17}$	(0 3 15)	40,26°	
	$\text{Ti}_5\text{O}_9$	( $\bar{1}$ $\bar{2}$ 3)	40,17°	
	$\text{Ti}_5\text{O}_9$	(0 $\bar{3}$ 1)	40,07°	
	Ti	(101)	40,19°	
G	Substrato	---	---	44,52°
H	$\text{Ti}_4\text{O}_7$	( $\bar{1}$ 27)	53,24°	53,20°
	$\text{Ti}_{10}\text{O}_{18}$	( $\bar{3}$ 23)	53,24°	
	Ti	(102)	53,06°	

\*Valores retirados das fichas de padrões de difração ICDD.

Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Na tabela também são mostrados os picos de Ti puro, próximos dos picos experimentais, uma vez que a camada intermediária de Ti (entre o filme de óxido e o substrato) pode contribuir para o espectro. Embora, possa haver contribuição do Ti para os picos D, F e H, não há indícios de que algum pico possa ser atribuído diretamente ao Ti.

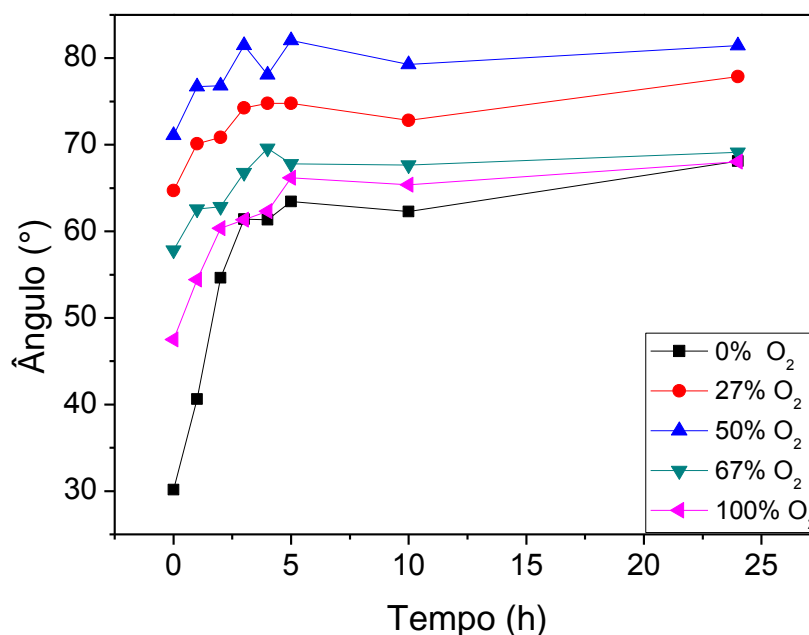


## 4.2 ÂNGULO DE CONTATO

O processo de fotocatalise depende da adsorção do líquido na superfície do filme, o que torna o estudo da molhabilidade complementar ao da fotocatalise. A Figura 21 apresenta as mudanças no ângulo de contato em função do tempo necessário para reestabelecer as propriedades originais do filme, que foram alteradas por conta da hidrofilicidade fotoinduzida. Após 24 h de exposição ao UV os filmes ficaram no escuro e o ângulo de contato foi medido de hora em hora, até seis horas depois da exposição, depois de 10 h e depois de 24 h da exposição ao UV. Para todos os filmes o ângulo de contato foi reestabelecido após cerca de 5 horas.

Os filmes com 0 % e 100 % tiveram a maior redução do ângulo de contato (cerca de 46 % para esses dois conjuntos de amostras) e todos os outros conjuntos de amostras tiveram redução do ângulo de contato entre 10 % e 24 %. A variação na redução do ângulo de contato pode ter ocorrido devido ao posicionamento das amostras dentro da câmara de exposição aos raios UV, ou, devido às fases presentes na estrutura do filme, já que os filmes com maior presença de subóxidos tiveram a maior redução no ângulo de contato.

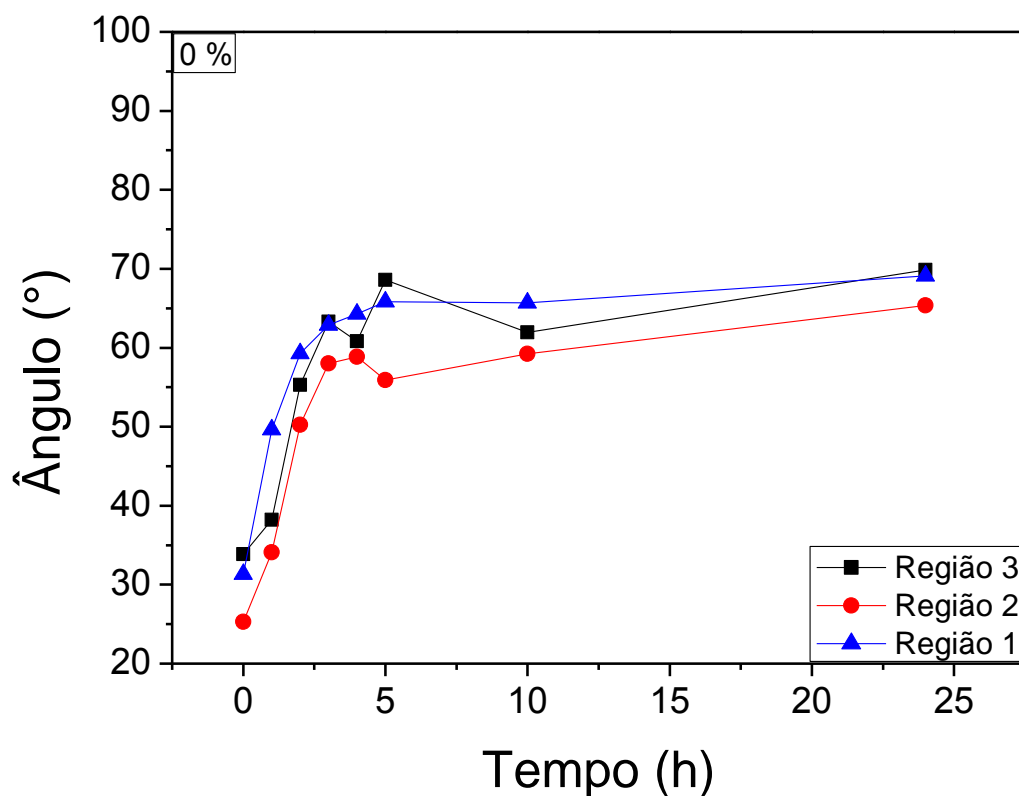
Figura 21 - Medida do ângulo de contato em função do tempo para todas as amostras.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

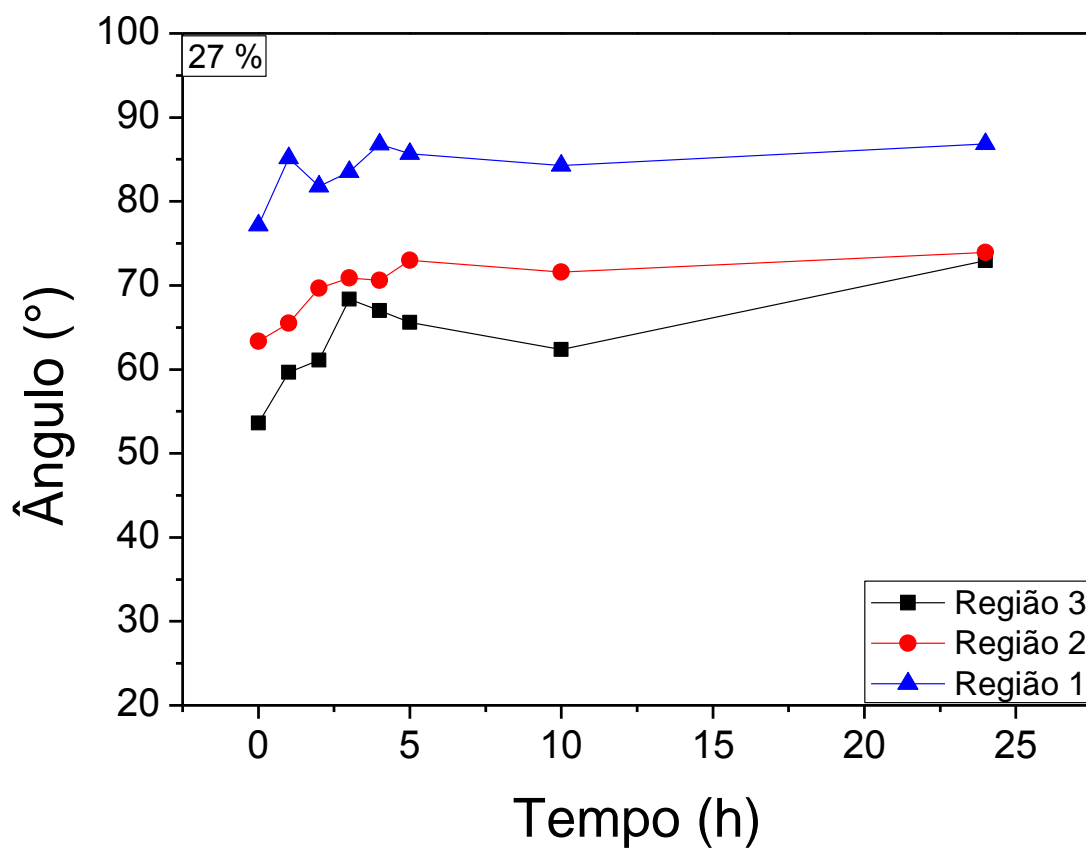
As Figuras 22, 23, 24, 25 e 26 apresentam o ângulo de contato em função do tempo para as amostras depositadas com atmosfera de 0 %, 27 %, 50 %, 67 % e 100% de O<sub>2</sub>, respectivamente. Estes gráficos ilustram esta variação do ângulo de contato para as posições das amostras dentro da câmara de exposição ao UV, as amostras denominadas como região 1, região 2 e região 3 são aquelas que representam as fileiras 1, 2 e 3, respectivamente (Figura 17).

Figura 22 - Medida do ângulo de contato em função do tempo para as diferentes posições das amostras dentro da câmara de exposição ao UV, considerado apenas as amostras com filmes depositados com 0 % de pressão parcial de O<sub>2</sub>.



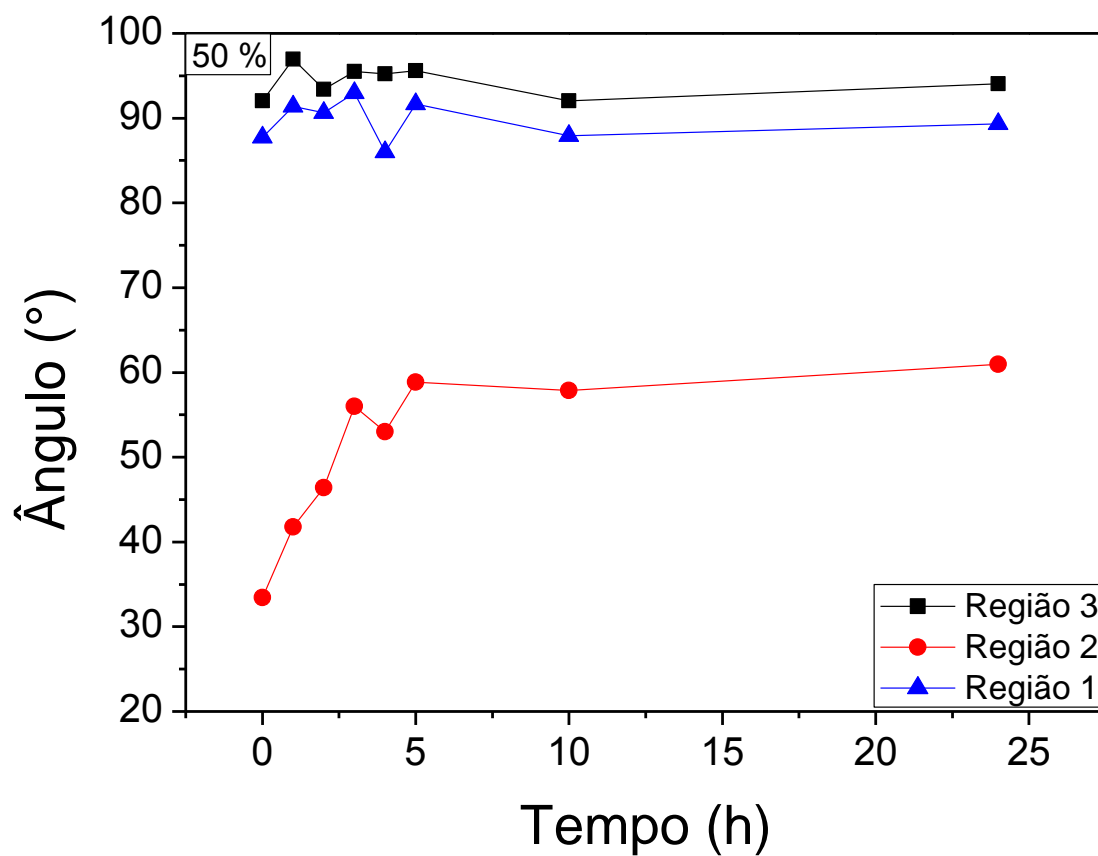
Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Figura 23 - Medida do ângulo de contato em função do tempo para as diferentes posições das amostras dentro da câmara de exposição ao UV, considerado apenas as amostras com filmes depositados com 27 % de pressão parcial de  $O_2$ .



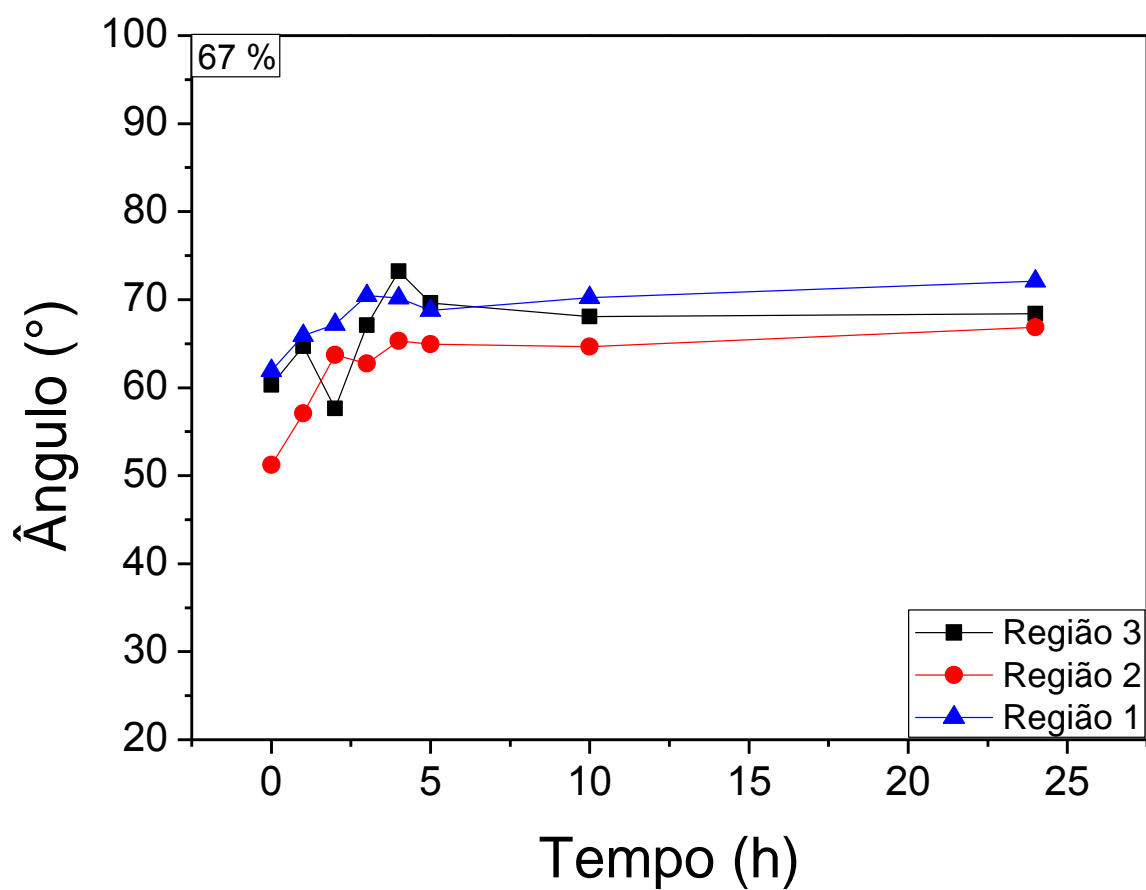
Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Figura 24 - Medida do ângulo de contato em função do tempo para as diferentes posições das amostras dentro da câmara de exposição ao UV, considerado apenas as amostras com filmes depositados com 50 % de pressão parcial de O<sub>2</sub>.



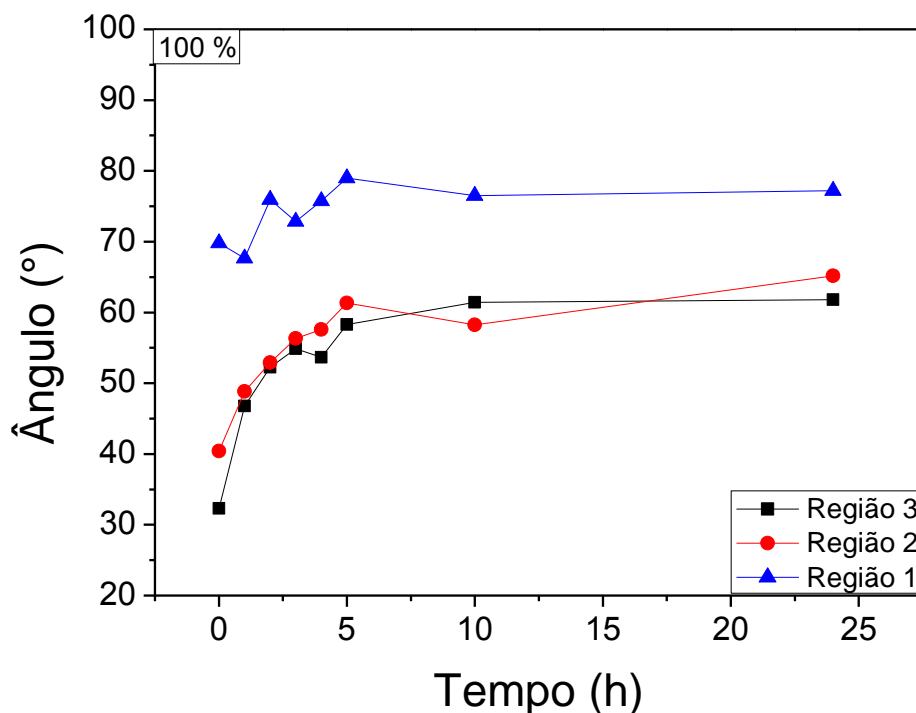
Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Figura 25 - Medida do ângulo de contato em função do tempo para as diferentes posições das amostras dentro da câmara de exposição ao UV, considerado apenas as amostras com filmes depositados com 67 % de pressão parcial de  $O_2$ .



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

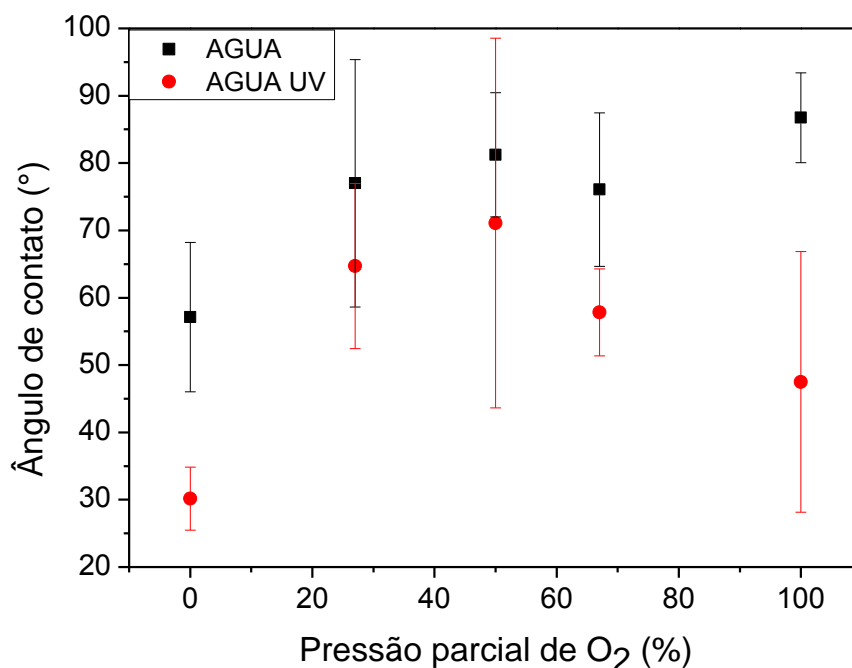
Figura 26 - Medida do ângulo de contato em função do tempo para as diferentes posições das amostras dentro da câmara de exposição ao UV, considerado apenas as amostras com filmes depositados com 100 % de pressão parcial de O<sub>2</sub>.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Apesar da variação observada, nota-se que não há uma relação com a posição da amostra dentro da câmara de exposição ao UV, indicando que as variações são decorrentes dos filmes em si ou do acondicionamento das amostras e/ou do processo de medida. A Figura 27 mostra a variação do ângulo de contato de uma gota de água deionizada e a superfície do filme em função da pressão parcial de O<sub>2</sub>, antes e após exposição ao UV por 24 h. Conforme a pressão de O<sub>2</sub> aumenta o ângulo de contato também aumenta. Além disso, é possível observar que todas as amostras têm comportamento hidrofílico (ângulo de contato menor que 90°). Para a construção deste gráfico foram feitas cerca de 300 medidas para cada condição (100 por amostra) antes da exposição ao UV e 90 medidas (30 por amostra) para cada condição após a exposição ao UV.

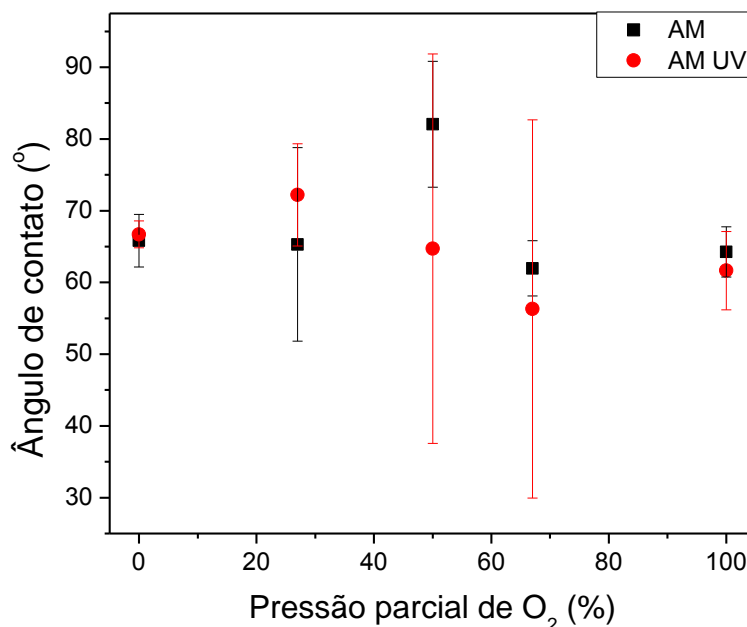
Figura 27 - Medida do ângulo de contato em filmes de TiO<sub>x</sub> obtidos através de deposições reativas com diferentes pressões parciais de O<sub>2</sub>. Os valores apresentados são a média de todas as medidas realizadas nas três amostras produzidas em cada condição.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

A exposição ao UV provoca o efeito de hidroflicidade fotoinduzida, reduzindo o ângulo de contato. Além de medidas de ângulo de contato utilizando água deionizada, também foram realizados testes com azul de metileno, cujos resultados são apresentados na Figura 28. Neste gráfico apresenta-se uma comparação dos resultados dos ângulos de contato ao se utilizar gotas de azul de metileno antes e após irradiação com UV por 24 h. Nota-se que após a irradiação, a variação do ângulo de contato é menor do que aquele visto no gráfico 27 (usando água), não havendo diferença significativa ao se considerar o desvio padrão das medidas. No entanto, observa-se um aumento considerável da dispersão para as amostras depositadas com 50 % e 67 % de O<sub>2</sub> na atmosfera.

Figura 28 - Comparação entre o ângulo de contato para a solução azul de metileno antes e após as amostras ficarem 24h sob radiação UV, para os cinco conjuntos de amostras. Foram realizadas cerca de 90 medidas para cada condição (30 por amostra).



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

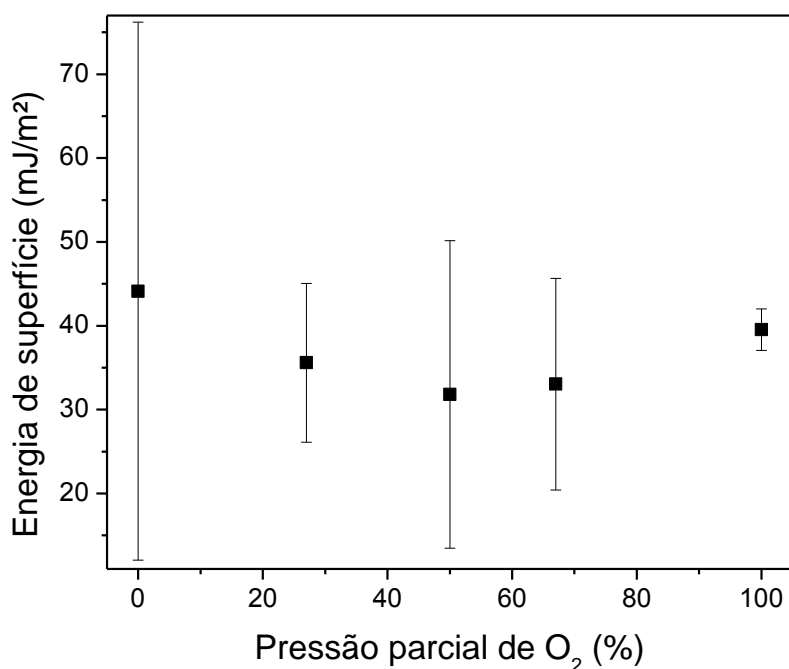
Uma vez que o fenômeno de hidrofiliçidade fotoinduzida é decorrente da geração de vacâncias e posterior adsorção de água na superfície, pode-se sugerir como hipótese que estas vacâncias estão sendo preenchidas por compostos oriundos do azul de metileno (ou pelo próprio), o que acaba por reduzir a intensidade deste fenômeno.

Para melhor compreender os resultados obtidos e as diferenças de comportamento do ângulo de contato para água e para azul de metileno é elucidativo olhar para a energia de superfície. A Figura 29 mostra a relação entre a energia de superfície dos filmes e a pressão parcial de O<sub>2</sub> sem exposição ao UV. Para obter a energia de superfície para cada condição de pressão parcial foram utilizadas 300 medidas com água, 90 medidas com glicerina e 90 medidas com diodometano.

Observa-se que a energia de superfície é maior para os filmes com 0% de O<sub>2</sub>, decaindo com o aumento da pressão parcial de O<sub>2</sub> até 50% e aumentando posteriormente, embora todas as variações estejam dentro das barras de erro. Devido a esta grande dispersão das medidas, não se pode verificar nenhuma variação significativa na energia de superfície dos filmes com a mudança na pressão parcial de O<sub>2</sub>.



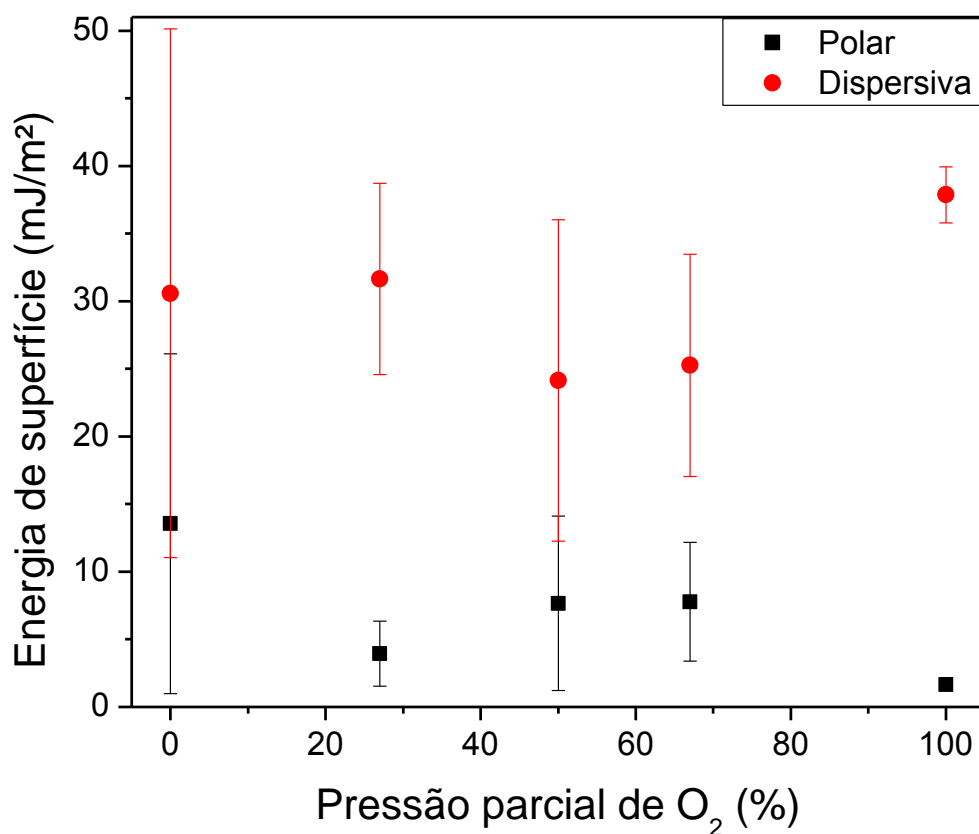
Figura 29 - Relação entre a energia de superfície dos filmes e a pressão parcial de O<sub>2</sub>. As barras de erro são obtidas a partir da regressão linear da equação (2.11) e do método de erro propagado.



Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

A Figura 30 apresenta a componente polar e dispersiva para a energia de superfície dos cinco conjuntos de amostras. É possível ver que a componente polar da energia de superfície para todos os conjuntos de amostras é menor que a componente dispersiva. Observa-se um decréscimo inicial da componente polar quando a pressão parcial de O<sub>2</sub> aumenta de 0 % para 27 %. Há pouca diferença nas componentes para 50 % e 67 %, sendo a componente polar (dispersiva) maior (menor) do que para 27 %. Para os filmes depositados em descarga de oxigênio puro, há um aumento na componente dispersiva acompanhado de uma redução na componente polar. A presença de subóxidos parece aumentar a relevância da componente polar, provavelmente por conta da deficiência de oxigênio, embora a grande dispersão para os filmes depositados com 0% de pressão parcial de O<sub>2</sub> não permita uma análise mais profunda.

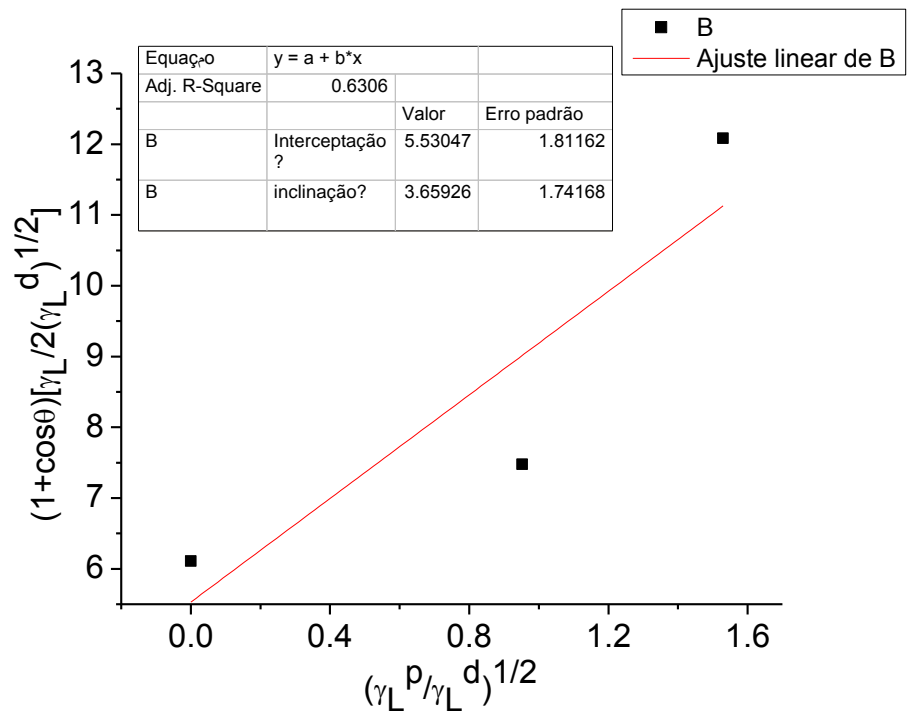
Figura 30 - Componentes polar e dispersiva da energia de superfície em relação à pressão parcial de O<sub>2</sub>.



Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

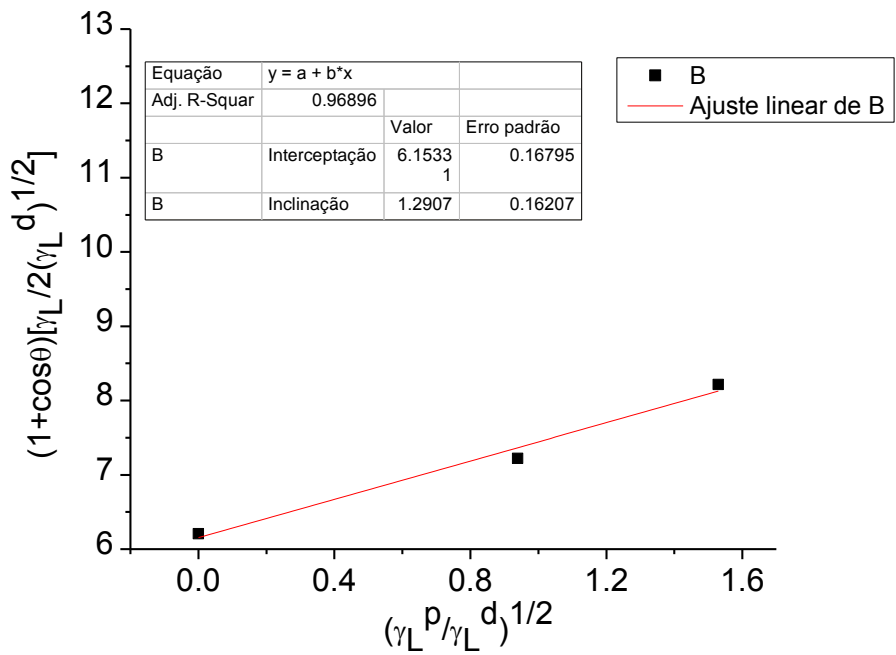
As Figuras 31 e 32 mostram a linearização da equação 2.11, usada para determinar as energias de superfície, para as pressões parciais de 0 % e 100 %. Por estes gráficos, é fácil de ver que o motivo da grande barra de erro para 0 % de pressão parcial de O<sub>2</sub> decorre do grande desvio na linearidade. Isto pode indicar problemas de medida ou ainda uma grande falta de uniformidade nas amostras. Por outro lado, para as amostras depositadas em descarga de oxigênio puro o comportamento linear é claramente observado.

Figura 31 - Linearização da equação 2.11 para a pressão parcial 0 % O<sub>2</sub>.



Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

Figura 32 - Linearização da equação 2.11 para a pressão parcial de 100% de O<sub>2</sub>.



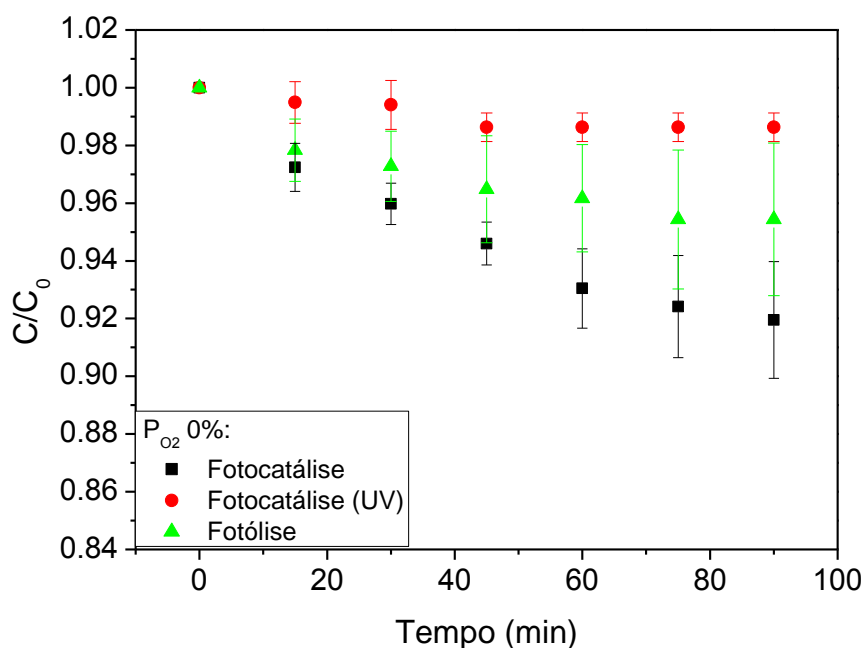
Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

### 4.3 FOTOCATÁLISE

Foram realizados três testes diferentes: fotólise (sem amostra, apenas radiação), fotocatalise (repetido três vezes para cada condição) e fotocatalise com irradiação prévia com UV durante 24 h na câmara escura (foram feitas duas repetições para cada condição).

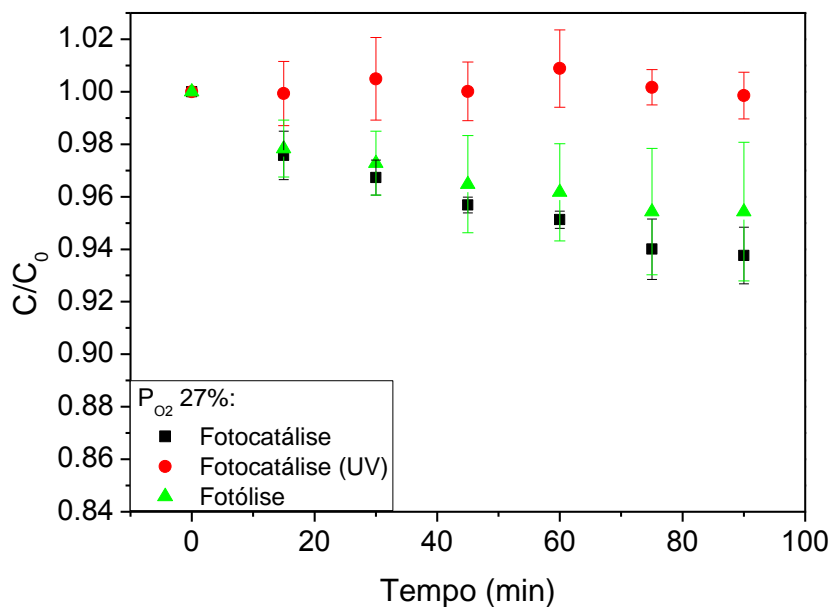
Os resultados em termos da razão da concentração pela concentração inicial ( $C/C_0$ ) são mostrados nas Figuras 33, 34, 35, 36 e 37, para as pressões parciais de 0 %, 27 %, 50 %, 67 % e 100 %, respectivamente. Para pressão parcial de 0% (Figura 33), obteve-se maior degradação na fotocatalise “normal” (sem a exposição prévia ao UV), seguido da fotólise e da fotocatalise com irradiação prévia. Para 27% (Figura 34), o resultado foi similar, com praticamente nenhuma degradação para as amostras previamente irradiadas. Para 50% de pressão parcial de  $O_2$  (Figura 35), não houve diferenças apreciáveis entre os três testes.

Figura 33 - Comparativo entre a fotólise, fotocatalise e fotocatalise após as amostras serem submetidas à 24h de UV, para o conjunto de amostras com 0 % de pressão parcial de  $O_2$ .



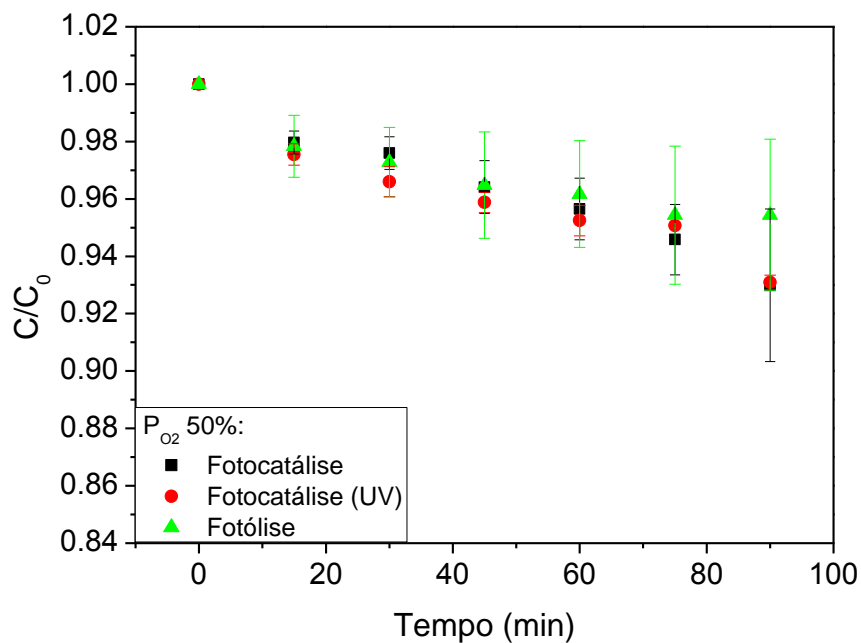
Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Figura 34 - Comparativo entre a fotólise, fotocatalise e fotocatalise após as amostras serem submetidas à 24h de UV, para o conjunto de amostras com 27 % de pressão parcial de O<sub>2</sub>.



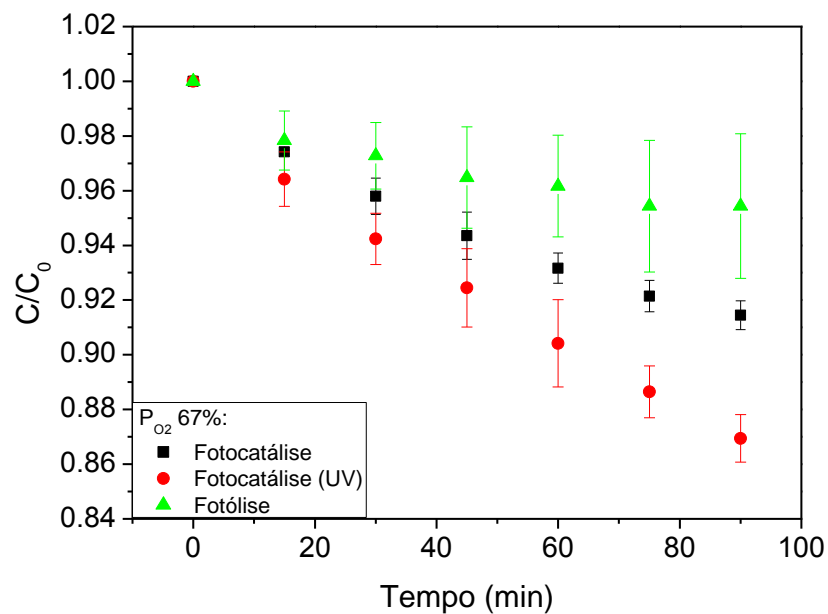
Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Figura 35 - Comparativo entre a fotólise, fotocatalise e fotocatalise após as amostras serem submetidas à 24h de UV, para o conjunto de amostras com 50 % de pressão parcial de O<sub>2</sub>.



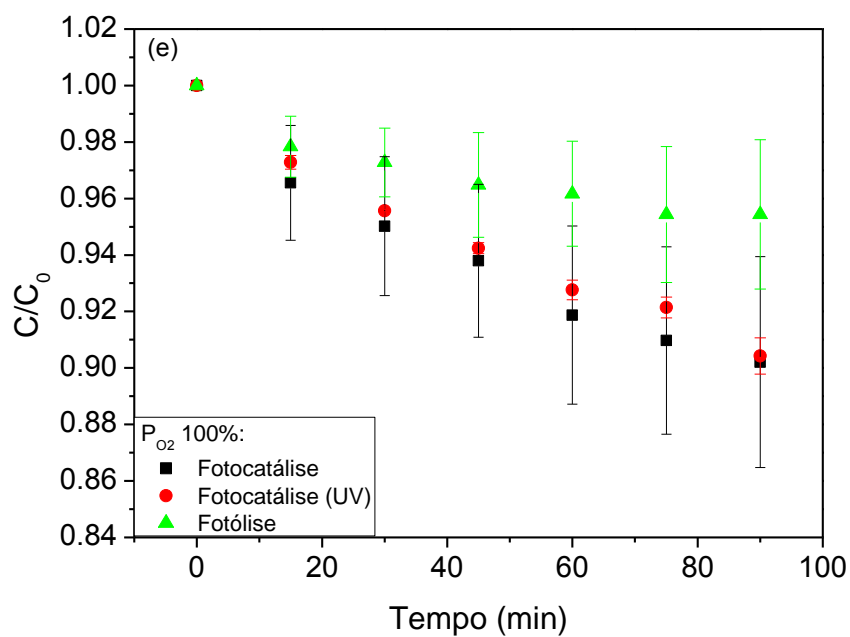
Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Figura 36 - Comparativo entre a fotólise, fotocatalise e fotocatalise após as amostras serem submetidas à 24h de UV, para o conjunto de amostras com 67 % de pressão parcial de O<sub>2</sub>.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Figura 37 - Comparativo entre a fotólise, fotocatalise e fotocatalise após as amostras serem submetidas à 24h de UV, para o conjunto de amostras com 100 % de pressão parcial de O<sub>2</sub>.

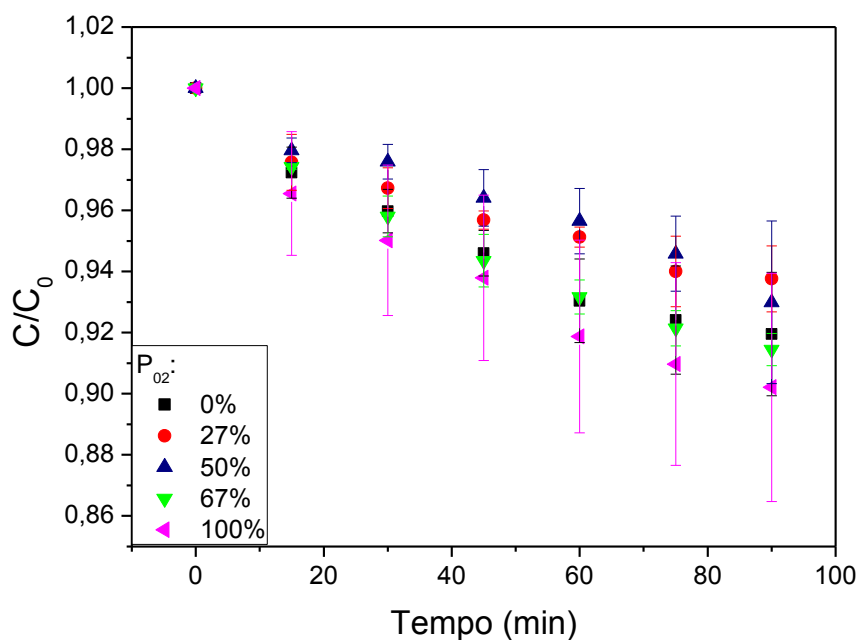


Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

O resultado mais expressivo ocorreu para 67 % de pressão parcial de  $O_2$  (Figura 36) onde a degradação foi crescente na seguinte ordem: fotólise, fotocatalise e fotocatalise com irradiação prévia. Por fim, para 100 % (Figura 37), a fotólise foi a que teve menor degradação seguida das duas fotocatalises (que não apresentaram diferenças significativas entre elas).

A Figura 38 compara os resultados da fotocatalise dos cinco conjuntos de amostras. Neste gráfico é possível observar que há pouca diferença entre as diferentes condições, embora as maiores degradações ocorram para as maiores pressões parciais de  $O_2$ . Ainda assim, para 0 % o comportamento é bastante próximo de para 67 %.

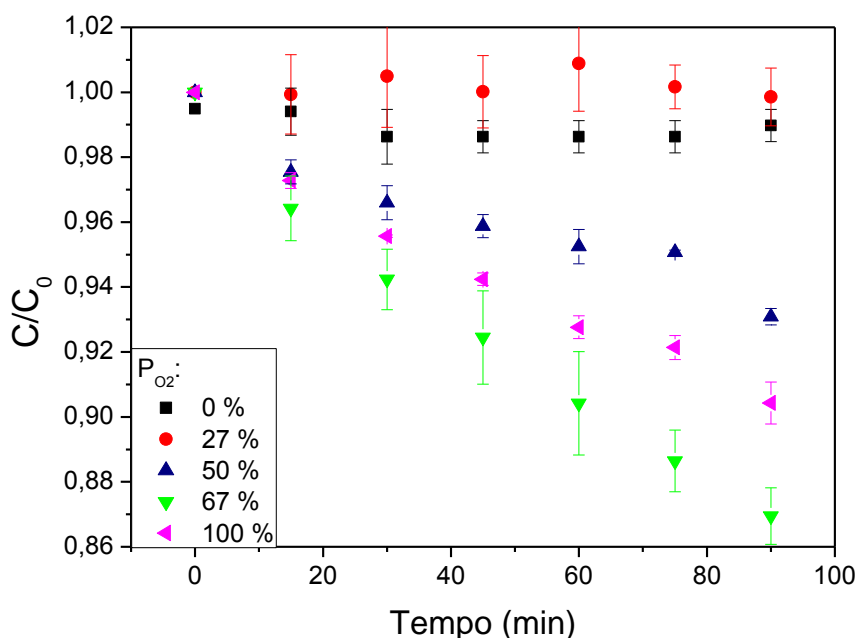
Figura 38 - Degradação do azul de metileno em relação ao tempo de residência das amostras dentro do reator.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

A Figura 39 apresenta os resultados da atividade fotocatalítica com irradiação prévia por UV durante 24 h para os cinco conjuntos de amostras. Como é possível observar nesta figura, há maior diferença entre os resultados para cada condição. Para 67 % de pressão parcial de  $O_2$  obtém-se a maior degradação dentre todas as amostras, seguida das amostras depositadas com 100 % e 50 % de  $O_2$  na atmosfera, respectivamente. Como já discutido antes, as amostras para 0 % e 27 % praticamente não apresentaram degradação com a irradiação prévia.

Figura 39 - Degradação do azul de metileno em relação ao tempo de residência das amostras dentro do reator, após serem expostas 24 h ao UV.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Cabe ressaltar que o percentual de degradação é baixo se comparado a outros resultados da literatura (IRALA et al., 2014) (HOUAS, et al., 2001) (SCUDERI et al., 2016) o que pode estar relacionado tanto à construção do reator quanto à presença de subóxidos e a outras características das amostras.

Chama a atenção os resultados obtidos para 0 % e 27 % com irradiação prévia, em que os resultados obtidos foram piores do que na própria fotólise, em termos de degradação do azul de metileno. Embora os mecanismos deste fenômeno não estejam claros, é possível que a irradiação prévia leve a adsorção de moléculas de água nas vacâncias de oxigênio na superfície dos filmes. O preenchimento destas vacâncias pode atrapalhar o processo de fotocatalise. Esta explicação parece atraente especialmente para a amostra depositada em 0 %, onde a difração de raios-X mostra claramente a presença de subóxidos, sendo ainda que tal amostra mostrou um bom resultado de fotocatalise sem irradiação prévia. Obviamente, no presente trabalho, não há dados suficientes que corroborem esta possibilidade, levando a necessidade de estudos mais detalhados da superfície do filmes, incluindo análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e levando em conta todo o processo de acondicionamento e limpeza das amostras. Cabe lembrar ainda que nas fases de

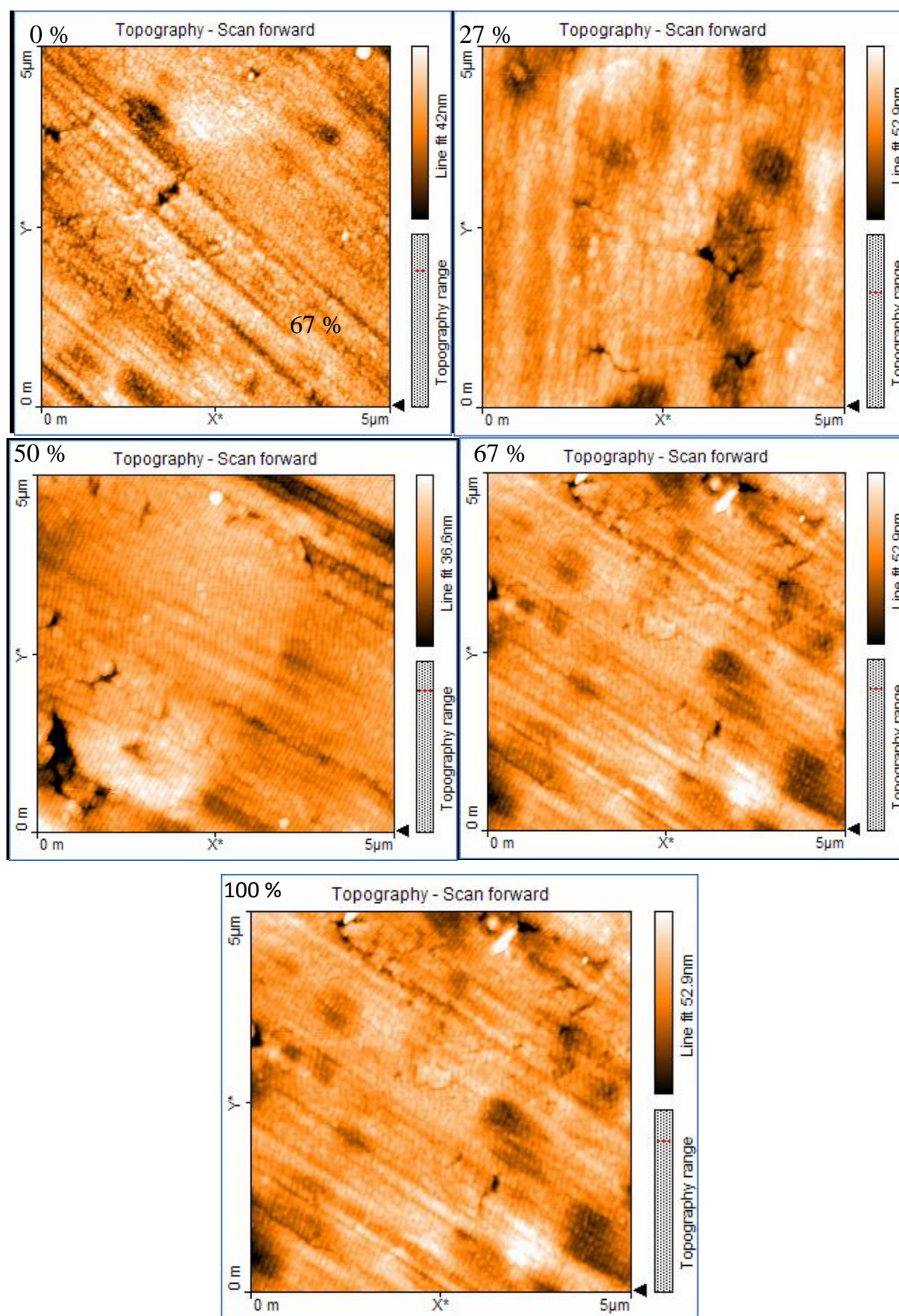


Magnéli (observada especialmente para 0%), os “elétrons livres” da banda de condução podem atuar como centros de recombinação, reduzindo o número de pares elétron-lacuna (NIU et al, 2015). Como as lacunas exercem papel primordial na oxidação dos compostos orgânicos, isto deve afetar a atividade fotocatalítica.

#### 4.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA/MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA

Uma análise por microscopia de força atômica (MFA) mostra diversas falhas nas superfícies das amostras. Não há grandes diferenças entre as topografias dos filmes depositados nas diferentes condições (Figura 40).

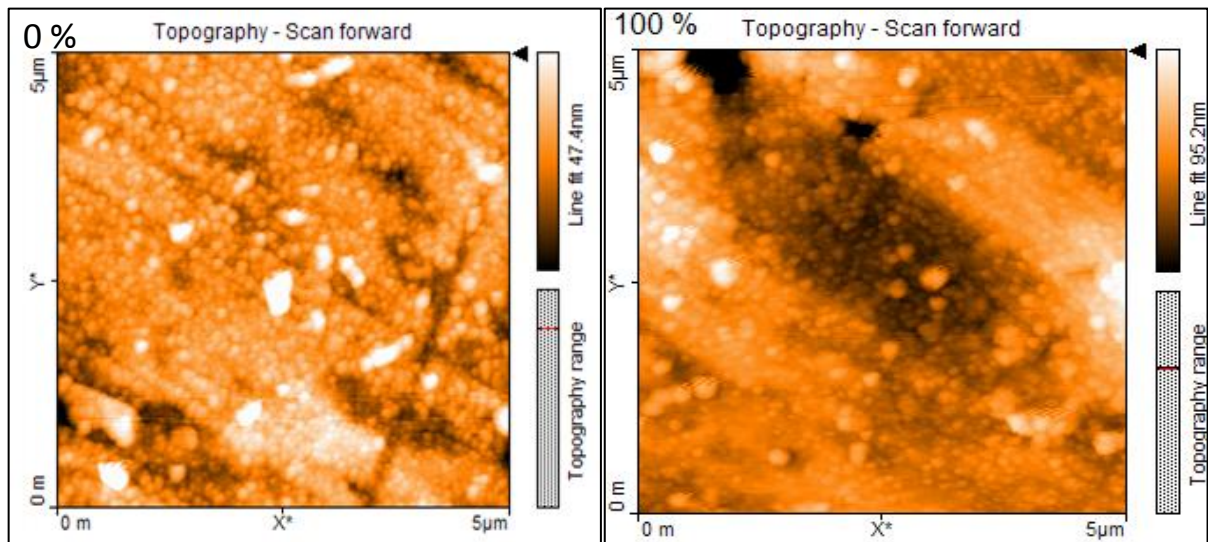
Figura 40 - Imagens de AFM para amostras seleccionadas de diferentes pressões parciais de oxigênio.



Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

Vale salientar que em algumas regiões das amostras, os “grãos” são maiores, conforme pode ser visto nas imagens abaixo (Figura 41). Isto indica uma variação morfológica ao longo das amostras.

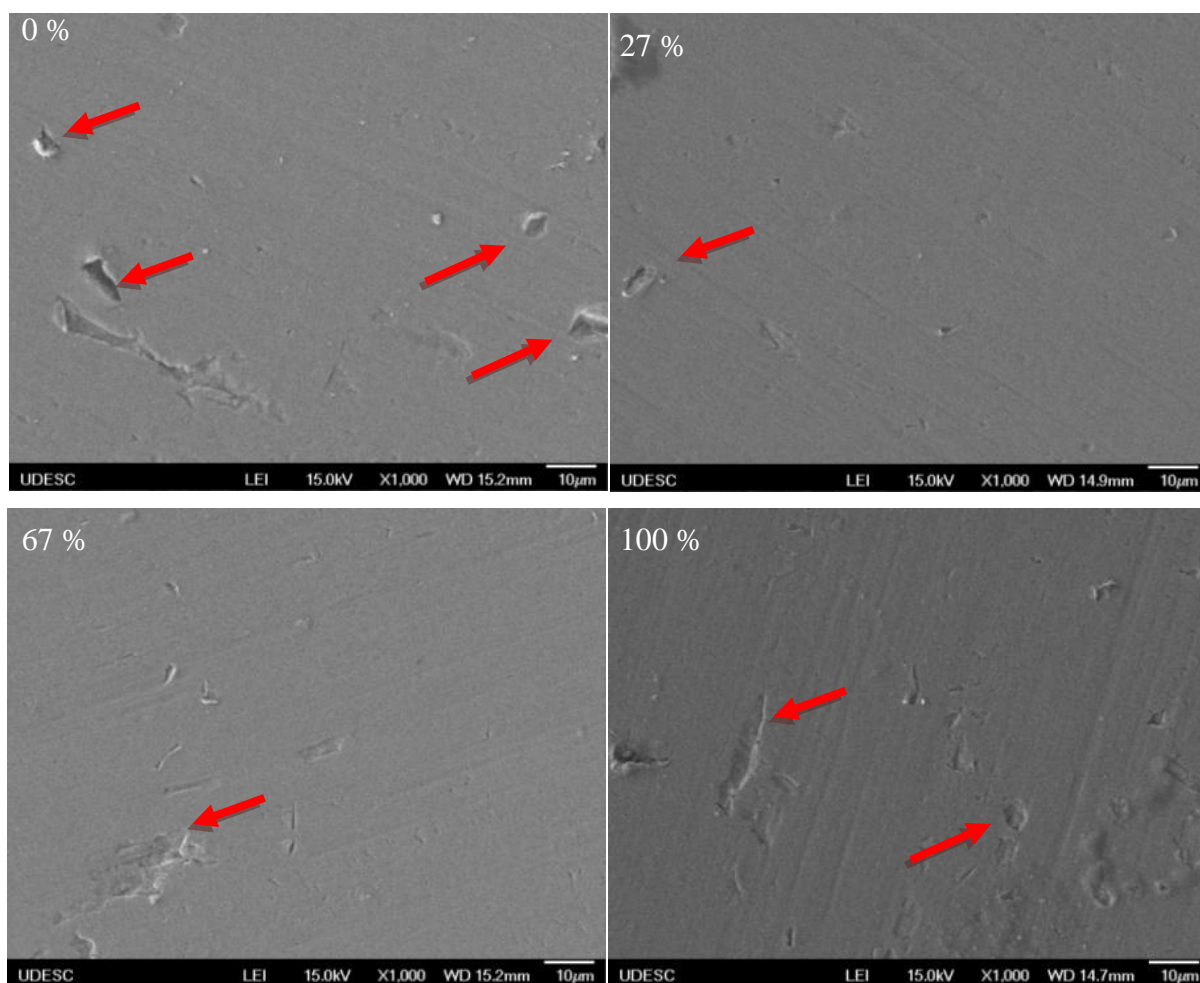
Figura 41 - Imagens de AFM nas regiões com grãos maiores, para amostras selecionadas de diferentes pressões parciais de oxigênio.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Uma análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com emissão por efeito de campo (*Field Emission Gun* – FEG) mostra diversas falhas nas superfícies das amostras (Figura 42). Os defeitos podem influenciar as medidas de molhabilidade, o que poderia explicar a grande dispersão em algumas medidas.

Figura 42 - Imagens de FEG-MEV para algumas amostras de diferentes pressões parciais de oxigênio.



Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

Como pode ser observado nas imagens geradas por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura com emissão por efeito de campo não existem diferenças na topografia das amostras que sejam significativas para os objetivos deste trabalho, ou seja, a morfologia das amostras não influenciou os resultados obtidos para molhabilidade e fotocatalise.

## 5 CONCLUSÕES

Com a variação da pressão parcial de  $O_2$  na atmosfera de trabalho é possível modificar a estrutura cristalina e a estequiometria dos filmes de  $TiO_x$ , partindo de uma estrutura com acentuada presença de subóxidos (em 0 %) até uma mistura de anatase e rutilo, com baixa presença de subóxidos (em 100 %). No entanto, é preciso notar que diferenças significativas só são observadas nestes extremos, não havendo nenhuma diferença estrutural apreciável para os filmes depositados com 27 %, 50 % e 67 % de pressão parcial de  $O_2$ . Isto mostra que, dentro das condições experimentais utilizadas neste trabalho, a pressão parcial de  $O_2$  não permite um controle fino da estrutura cristalina dos filmes, embora uma presença acentuada de subóxidos seja possível apenas para pressões parciais muito baixas. As análises com microscopia de força atômica não mostraram diferenças morfológicas significativas entre os filmes depositados em diferentes condições.

Os resultados de goniometria mostram que a radiação UV não possui efeito discernível sobre a molhabilidade com a solução de azul de metileno, ao contrário do observado com água deionizada. Embora não esteja claro de que maneira as moléculas de azul de metileno inibem o efeito de hidrofobicidade fotoinduzida, é possível afirmar que a degradação desta solução não é auxiliada pelo espalhamento do líquido na superfície das amostras. Ainda assim, a grande variação nos valores de ângulo de contato após a irradiação com UV torna necessária a realização de estudos mais detalhados acerca deste ponto. Para o caso da água deionizada, a redução no ângulo de contato com a radiação UV foi maior para 0 % e 100 % de  $O_2$ , exatamente os filmes com estruturas mais diferentes.

Embora a grande dispersão nas medidas de energia de superfície não permita fazer afirmações categóricas, os resultados dão indícios de que a presença de subóxidos na estrutura dos filmes promove um aumento da componente polar da energia de superfície em relação à componente dispersiva.

Da análise dos resultados de atividade fotocatalítica chama a atenção o comportamento das amostras depositadas com pressões parciais de 0 % e 27% que, quando irradiadas previamente com UV, apresentaram um resultado pior de degradação do que a própria fotólise. Como só houve aumento da atividade fotocatalítica com a irradiação prévia para a amostra depositada com 67 % de  $O_2$  na atmosfera de deposição, se pode afirmar que o procedimento de irradiação prévia (dentro das condições estudadas neste trabalho) não auxilia no processo de degradação do azul de metileno. O resultado para 67 % mostra que detalhes

mais sutis da superfície do filme, como a presença de vacâncias, devem desempenhar papel preponderante, uma vez que não há diferenças estruturais relevantes (nem em termos de molhabilidade) destes filmes para os depositados em 27 % e 50 %.

## **6 TRABALHOS FUTUROS**

Para trabalhos futuros, há a necessidade de ampliar os estudos das configurações de deposição dos filmes, a fim de verificar a mudança das características de molhabilidade e atividade fotocatalítica. É sugerida a alteração do substrato, a deposição dos filmes no substrato sem a camada intermediária de Ti e a alteração da área de deposição para se obter filmes com maior uniformidade de espessura.





## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-SHAMALI, S. S. Photocatalytic degradation of methylene blue in the presence of TiO<sub>2</sub> catalyst assisted solar radiation. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 7, n. 4, p. 172-176, 2013.
- BERG, S.; NYBERG, T.. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. **Thin solid films**, v. 476, n. 2, p. 215-230, 2005.
- BLEICHER, L.; SASAKI, José Marcos. INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO DE RAIOS-X em CRISTAIS. **Universidade Federal do Ceará**, p. 1-20, 2000
- BORGES, S. S. et al. IMMOBILIZED TITANIUM DIOXIDE (TiO<sub>2</sub>) IN DIFFERENT SUPPORT MATERIALS TO USE IN HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS. **Química Nova**, v. 39, n. 7, p. 836-844, 2016
- BURWELL, R. L. Jr. MANUAL OF SYMBOLS AND TERMINOLOGY FOR PHYSICOCHEMICAL QUANTITIES AND UNITS—APPENDIX II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. **International Union of Pure and Applied Chemistry**. part ii: heterogeneous catalysis. Vol 46, pp. 71—90, 1975.
- CARP, O. HOUISMA, C. L. RELLER, A. **Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide**. Progress in Solid State Chemistry, 2004.
- CHAPMAN, B.. **Glow Discharge Processes**: Sputtering and plasma etching. Estados Unidos: John Wiley & Sons, 1980.
- CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, n. 2, p. 186-205, 2005.
- CHONG, M. N., et. al. **Recent developments in photocatalytic water treatment technology**: A review water research, v. 44, p.2997-3027, 2010.
- CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K.. Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1896, 2007.
- DIEBOLD, U. The Surface Science of Titanium Dioxide. **Surface Science Reports**, 2003.
- DUARTE, D. A. et al. EFEITOS DO CONFINAMENTO ELETROMAGNÉTICO DO PLASMA NO BOMBARDEAMENTO DO SUBSTRATO EM UM SISTEMA TRIODO MAGNETRON SPUTTERING. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27, n. 2, p. 91-95, 2009.

FONTANA, L. C. **Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado triodo-magnetron-sputtering**. 121 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

FONTANA, L. C.; MUZART, J. L. R.. Characteristics of triode magnetron sputtering: he morphology of deposited titanium films. **Surface And Coatings Technology**. Joinville, p. 24-30. 21 ago. 1998.

FONTANA, L. C.; MUZART, J. L. R. Triode magnetron sputtering TiN film deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 114, n. 1, p. 7-12, 1999.

FUJISHIMA, A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

FUJISHIMA, P. A., RAO, T. N., TRYK J. D. A. **Photochemistry and Photobiology**. C: Photochemistry Reviews. Titanium dioxide photocatalysis. Rev. 1 (2000).

FUJISHIMA, P. A., TRYK J. D. A. **Photoelectrochemical Conversion**, in: K. Honda (Ed.), Functionality of Molecular Systems, Vol. 2, Springer, Tokyo, pp. 196–224, 1999.

FUJISHIMA, A.; ZHANGB, X.; TRYK, D. A. **TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena**. Surface Science Reports. 63, 515 – 582, 2008.

GAO, L.; MCCARTHY, T. J. Wetting and Superhydrophobicity. Langmuir PP. 14100– 14104, 2009.

GAUGLITZ. Raster Kraft Mikroskopie (AFM). Disponível em:

<<http://barolo.ipc.unituebingen.de/oberflaechen.php?lang=de&show=2>>. Acesso em: 24 Out. 2016.

GINDL, M. et al. A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 181, n. 1, p. 279-287, 2001.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation Technologies at ambient conditions**. Advences in Environmental Research, v. 8, p.501-551, 2004.

GUNNARSSON, R.; HELMERSSON, U.; PILCH, I. Synthesis of titanium-oxide nanoparticles with size and stoichiometry control. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 17, n. 9, p. 1-11, (2015).

HORN, M. SCHWERDTFEGER, C. F. MEAGHER, E. P. Refinement of the structure of anatase at several temperatures Sample: T=25 C Locality: legenbach quarry, Binnatal, Switzerland, Zeitschrift fur Kristallographie 136, 273-281, 1972.

HOUAS, A. et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p. 145-157, 2001.

IRALA, D. R. **Obtenção de filmes de TiO<sub>2</sub> com propriedades fotoinduzidas sobre aço AISI 1015 utilizando tecnologias de plasma**. 2013. 121f. Tese (Doutorado em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2013.

IRALA, D. R. et al. The effects of plasma nitriding pretreatment in steel substrates on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films. **Surface And Coatings Technology**. São José dos Campos, p. 154-159. 15 fev. 2014.

JOUAN, P. Y.; TRICOTEAUX, Arnaud; HORNY, Nicolas. Elaboration of nitride thin films by reactive sputtering. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 2, p. 225-232, 2006.

KARDE, V.; GHOROI, C.. Influence of surface modification on wettability and surface energy characteristics of pharmaceutical excipient powders. **International journal of pharmaceutics**, v. 475, n. 1, p. 351-363, 2014.

KELLEY, M. C.; LILEY, B. S.; POTTER, S.. **Plasma**. Encyclopaedia Britannica. Britannica Academic. 2015. Disponível em: < <http://academic.eb.com/EBchecked/topic/463509/plasma>>. Acesso em: 19 ago. 2016.

KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p. 159-172, 2000.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 174-183, 2008.

MACEDO, Luciana Conceição et al. Remediação de águas residuais por Fotocatálise Heterogênea: Estudo dos parâmetros experimentais aplicados a fotocatálise eletroquímica. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 27, n. 1, p. 11-21, 2006

MEAGHER, E. P. LAGER, G. A. Polyhedral thermal expansion in the TiO<sub>2</sub> polymorphs: Refinement of the crystal structure of rutile and brookite at high temperature Sample at 900 degrees C. 17, 17-85, 1979.

MILLS, A. et al. Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst?. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 160, n. 3, p. 213-224, 2003.

MOHAMAD, M. et al. A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 31, p. 405-414, 2015.

MORENO, A.; FIGUEROA, D.; HORMAZA, A. Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz. **Producción+ Limpia**, v. 7, n. 1, p. 9-18, 2012.

MOTTA, F. V. et al. Wetting behaviour of SiC ceramics: Part I. E<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive system. **Materials Letters**, v. 58, n. 22, p. 2805-2809, 2004.

NIU, M. et al. Bandgap engineering of Magnéli phase Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>: Electron-hole self-compensation. **The Journal of chemical physics**, v. 143, n. 5, p. 054701, 2015.

OLLIS, D. F. **Photocatalytic Purification and Remediation of Contaminated Air and Water**. Académie de Sciences. Paris, série IIC, chimie/chemistry 3, 2000.

PARETZKIN, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, New York, USA. ICDD Grant-in-Aid, 1956.

RECCO, A. A. C. **Estudo da Obtenção e das Propriedades do Filmes de TiN e TiC Depositados Sobre Aços Ferramentas AISI H13 e D2 Nitretados e não Nitretados**. 2008. 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

RICE, C. E. ROBINSON, W. R. Mater. Res. Bull., volume 11. p. 1355, 1976.

RULISON, C.. Two-component surface energy characterization as a predictor of wettability and dispersability. **KRUSS Application note AN213**, p. 1-22, 2000.

SCUDERI, V. et al. Photocatalytic and antibacterial properties of titanium dioxide flat film. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 32-35, 2016.

SIBONI, S. et al. The solid surface free energy calculation: II. The limits of the Zisman and of the “equation-of-state” approaches. **Journal of colloid and interface science**, v. 271, n. 2, p. 454-472, 2004.

SMITH, J. R.; WALSH, F. C.; CLARKE, R. L. Electrodes based on Magnéli phase titanium oxides: the properties and applications of Ebonex® materials. **Journal of applied electrochemistry**, v. 28, n. 10, p. 1021-1033, 1998.

SPOMBERG, S. Uso de difratometria de raios-x na quantificação de ferrita e austenita em aços inoxidáveis dúplex. **Centro Universitário da FEI: São Bernardo do Campo**, 2010.

STRYHALSKI, J. **Propriedades óticas e elétricas de filmes de óxido de titânio dopados com nióbio**. 2015. 127f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2015.

STRYHALSKI, J. et. al. **Filmes de TiO<sub>2</sub>(Nb) depositados por triodo magntron sputtering usando catodo mixto de Ti e Nb**. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. Joinville, nov., 2012.

SWANSON, Fuyat., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 III, 1954.

TAKAMURA, K. ABE, Y.SASAKI, K. Influence of oxygen flow ratio on the oxidation of Ti target and the formation process of TiO<sub>2</sub> film by reactive sputtering. **Vacuum**, 74, p.397-401, 2004.

TATSCH, P. J. Deposição de Filmes Finos. V Oficina de Microeletrônica. Disponível em: <<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>> Acesso em Março de 2016.

UMAR, M.; AZIZ, H. A. **Photocatalytic degradation of organic pollutants in water**. INTECH Open Access Publisher, 2013.

VALADARES, E. C. Introdução aos Microscópios Eletrônicos de Varredura e Tunelamento. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 14, n. 2, p. 63-71, 1992.

ZHANG, J. et al. Development of modified N doped  $\text{TiO}_2$  photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 6, p. 715-726, 2010.