

Molhabilidade e atividade fotocatalítica de filmes finos de TiO_x depositados por *magnetron sputtering* em diferentes pressões parciais de O_2

Wettability and photocatalytic activity of TiO_x thin films deposited by magnetron sputtering at different partial pressures of O_2

Rafael Bona¹, Sthefany Selhorst¹, Julio César Sagás¹, Luís César Fontana¹, Abel André Cândido Recco¹

RESUMO

Filmes finos de TiO_x ($x \leq 2$) foram depositados por triodo magnetron sputtering variando a pressão parcial de 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. Medidas de difratometria de raios-X mostram que filmes depositados em baixa pressão parcial de O_2 ($< 1,3 \cdot 10^{-2}$ 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 hidrofiliçidade fotoinduzida é praticamente ausente quando se usa uma solução “azul de metileno” ao invés da água. Os testes de atividade fotocatalítica mostram maior degradação da solução “azul de metileno” para as amostras depositadas em maiores pressões parciais de oxigênio.

Palavras-chaves: Atividade fotocatalítica; Dióxido de titânio; Triodo *magnetron sputtering*

ABSTRACT

Thin films of TiO_x ($x \leq 2$) were deposited by triode magnetron sputtering varying the partial pressure of O_2 in the atmosphere of the discharge ($\text{Ar} + \text{O}_2$) to evaluate the effect of suboxides on photocatalytic activity and wettability of the films. X-ray diffraction measurements show that films deposited at low partial pressure of 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 “methylene blue” for the samples deposited in higher partial pressures of oxygen.

Keywords: Photocatalytic activity; titanium dioxide; triode magnetron sputtering

¹Universidade do Estado de Santa Catarina – Centro de Ciências Tecnológicas – Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies – Joinville (SC) – Brazil

Autor correspondente: Julio César Sagás – Universidade do Estado de Santa Catarina– Centro de Ciências Tecnológicas – Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies – Rua Paulo Malschitzki, 200 - Zona Industrial Norte - CEP: 89219-710, Joinville (SC) – Brazil
E-mail: julio.sagas@udesc.br

Recebido: 15/02/2017 **Aprovado:** 17/04/2017

INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO₂) é um material não tóxico, resistente à corrosão e estável quimicamente⁽¹⁾, tendo energia livre de Gibbs em torno de $-2,0 \times 10^{-2}$ kJ/mol para as fases anatase e rutilo⁽²⁾. Por ser um semiconductor com a largura da banda proibida (*band gap*) na faixa do ultravioleta (UV), este material é utilizado para promover reações de fotocatalise heterogênea, podendo ser aplicado na mineralização de compostos orgânicos⁽³⁾, na geração de hidrogênio⁽⁴⁾ ou para fins bactericidas⁽⁵⁾. Para tais aplicações o dióxido de titânio pode ser utilizado na forma de pó ou de filme fino. A opção por filmes permite o revestimento de superfícies onde haja a necessidade de promover reações químicas, sem a necessidade de grandes alterações nos sistemas, além de servir como camada protetora.

Dentre as fases do TiO₂, a anatase é a mais utilizada em processos fotocatalíticos⁽⁶⁾. Entretanto, a maior atividade fotocatalítica é observada em materiais que contenham proporções das fases anatase e rutilo, como o Degusa P25^R que contém 70% de anatase e 30% de rutilo⁽⁷⁾. Como a fotocatalise heterogênea é baseada na geração de pares elétron-lacuna, a estrutura eletrônica do filme é fator primordial para o desempenho destes revestimentos. A estrutura eletrônica pode ser alterada pela deficiência de oxigênio. Além disto, as vacâncias de oxigênio na superfície desempenham papel relevante na fotocatalise em soluções aquosas, uma vez que moléculas de água podem ser dissociadas nestas vacâncias^(6,8). A concentração de oxigênio no filme pode ser controlada através da pressão parcial de O₂ durante o processo de deposição por *magnetron sputtering*, em atmosfera de Ar+O₂, permitindo obter diferentes filmes de TiO_x.

Como teste padrão para o estudo da atividade fotocatalítica se mede a degradação de soluções de azul de metileno (AM) em contato com a superfície fotocatalítica⁽⁹⁾. Com a incidência de radiação UV sobre o filme, pode ocorrer a excitação de um elétron para a banda de condução, que pode então ser capturado pelo O₂ dissolvido na solução de azul de metileno, formando o superóxido (O₂⁻). Os reagentes (H₂O e OH⁻) presentes na solução de azul de metileno se oxidam através da transferência de seus elétrons para o preenchimento da lacuna na banda de valência e, desta forma, formam o radical hidroxila. 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. O composto tem sua cadeia diminuída de tamanho até formar água, gás carbônico e ácidos minerais⁽³⁾.

Neste trabalho, filmes finos de TiO_x foram depositados por *magnetron sputtering* sobre substratos de aço inoxidável, variando a pressão parcial de O₂, com o objetivo de investigar o efeito da estequiometria do filme na decomposição fotocatalítica do corante de azul de metileno.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes foram depositados sobre substratos de aço inoxidável eletropolados comercialmente. Antes da deposição as amostras foram limpas com álcool isopropílico em ultrassom. Os filmes foram depositados em um sistema dc triodo *magnetron sputtering*^(9,10). A câmara de deposição foi evacuada até uma pressão base em torno de 2.10^{-5} Torr 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 (O₂) foram controladas através de medidores de vazão térmicos, permitindo assim o controle da pressão parcial de O₂. 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 estimada em 0,15 µm, com objetivo de melhorar a aderência do filme ao substrato. A Fig. 1 ilustra a câmara de deposição.

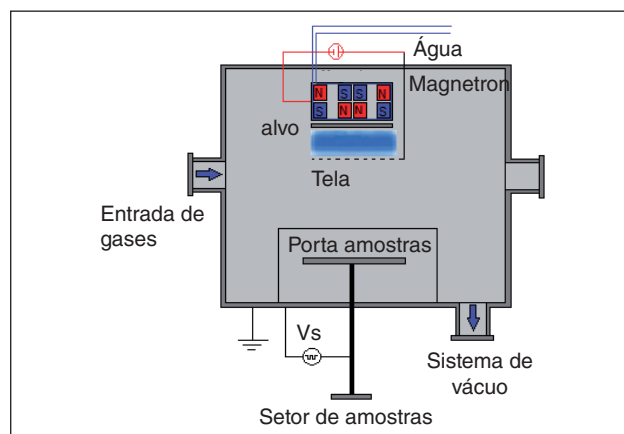


Figura 1: Esquema do equipamento utilizado para a deposição dos filmes.

Para as deposições foram fixadas: a potência da descarga (470W), 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 ms.

Para cada condição foram realizadas três deposições, sendo que em cada deposição foram colocadas três amostras, uma retangular 40 × 80 × 10 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 (também com 20 mm de diâmetro e 10 mm de espessura) utilizada para os demais testes.

Antes das deposições foi construída uma curva de histerese⁽¹¹⁾, como no exemplo ilustrado na Fig. 2, esta curva serviu como um indicativo para a realização das deposições nas pressões parciais de 0 (aprox.), 27, 50, 67 e 100%.

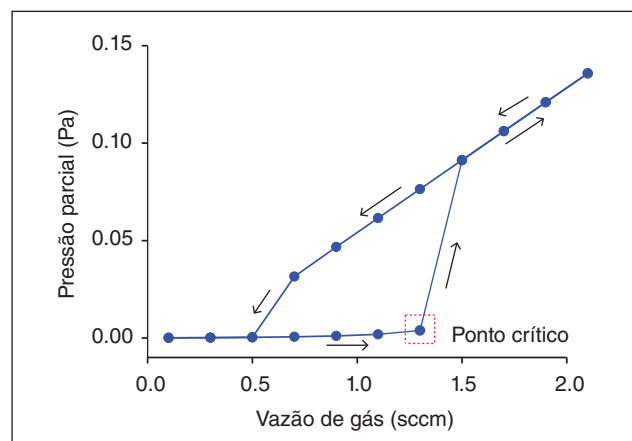


Figura 2: Curva de histerese ilustrando a variação da pressão de parcial de gás reativo no reator em função da vazão de gás reativo. As flechas indicam o aumento ou a diminuição da vazão.

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 pelas bombas de vácuo, isto é, não há átomos de oxigênio na forma gasosa suficientes para aumentar a pressão na câmara de deposição. 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 1 indica as vazões de oxigênio e argônio, correspondentes às respectivas pressões parciais dos gases. A deposição em 0% significa que a pressão parcial de O_2 é menor do que a resolução do medidor, ou seja, menor que $0,1 \text{ mTorr}$ ($1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$). Esta condição equivale às proximidades do primeiro ponto crítico da curva de histerese⁽¹²⁾, ponto em destaque na Fig. 2, onde (quase) todo o O_2 inserido no reator reage com o Ti depositado nas superfícies.

As demais condições correspondem a pontos na volta da curva de histerese. Importante notar que como, neste trabalho,

Tabela 1: Vazões de Ar e 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.

Pressão parcial O_2 (%)	Vazão de Ar (sccm)	Vazão de O_2 (sccm)	Pressão parcial de Ar (mTorr)	Pressão parcial de O_2 (mTorr)
0	$2,0 \pm 0,5$	$5,3 \pm 0,4$	3,0	0,0
27	$1,2 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,3$	2,2	0,8
50	$0,6 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,4$	1,5	1,5
67	$0,3 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,3$	1,0	2,0
100	0,0	$2,5 \pm 0,6$	0,0	3,0

a pressão total foi mantida constante, as diferentes condições não correspondem a uma mesma curva de histerese, uma vez que a pressão total varia ao longo desta curva.

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. As espessuras dos filmes foram medidas por perfilometria, sendo os resultados de um conjunto de ao menos dez medidas em cada amostra (30 medidas por condição). Os dados de espessura, tempo e taxa de deposição estão listados na Tabela 2.

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 μm . A deposição perto do primeiro ponto crítico é instável, o que torna o controle da espessura mais difícil.

A estrutura cristalina foi analisada por difração de raios-X de ângulo rasante com comprimento de onda de 1,5418 Å, velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$ e ângulo de incidência de 1° . 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⁽¹³⁻¹⁷⁾.

O ângulo de contato e a energia de superfície dos filmes foram obtidos através de medidas de goniometria. O ângulo de contato foi medido com água deionizada e com a solução de azul de metileno. A energia de superfície foi obtida pelo método de multi-líquidos⁽¹⁸⁾, usando água deionizada (as componentes polar e dispersiva são $51,0 \text{ mJ/m}^2$ e $21,8 \text{ mJ/m}^2$, respectivamente), glicerina (as componentes polar e dispersiva são $30,0 \text{ mJ/m}^2$ e $34,0 \text{ mJ/m}^2$, respectivamente) (19) e diodometano (as componentes polar e dispersiva são $0,0 \text{ mJ/m}^2$ e $50,8 \text{ mJ/m}^2$, respectivamente)⁽²⁰⁾. As gotas utilizadas tinham volume de 1,0 μl . Foram realizadas medidas em três pontos diferentes para cada uma das três amostras com filmes depositados sob a mesma condição de pressão parcial, sendo que o equipamento realiza dez medidas em cada ponto com intervalo de 1 s entre as medidas. Os resultados aqui 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 foi estudado expondo as amostras à radiação UV por 24h em uma câmara escura com uma lâmpada de mercúrio de 4 W com emissão no comprimento de onda de 254 nm.

Tabela 2: 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 ± 200	14,5	66,6
27	465 ± 243	38,5	12,1
50	442 ± 242	45,0	9,8
67	462 ± 159	70,0	6,6
100	372 ± 229	50,0	7,4

Para verificar a atividade fotocatalítica dos filmes, foi usado um reator onde uma solução de azul de metileno (C₁₆H₁₈ClN₃S) flui pela superfície de três amostras retangulares ao mesmo tempo em que raios UV incidem 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 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. Mais detalhes desse sistema são apresentados por Irala et al.⁽⁹⁾.

As amostras, com área total de 96 cm², 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). A análise foi realizada durante 90 min, sendo que era feita uma medida da absorbância a cada 15 min. A água destilada foi utilizada como referência, ou seja, para calibrar a condição de “zero” absorbância.

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.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Difração de raios-X

Os resultados da difração de raios-X estão apresentados na figura 3, 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 O₂ apresentam picos nos difratogramas característicos de anatase (004), Ti₉O₁₇ (21⁻9), Ti₂O₃ (113) e Ti₄O₇ (1⁻27). Os filmes obtidos nas condições de 27%, 50% e 67% de pressão parcial de O₂ não apresentaram diferenças significativas, sendo o maior pico de anatase (004). Os filmes depositados com 100% de pressão parcial de O₂ mostraram o surgimento da fase rutile (110). Logo, quanto maior a pressão parcial de O₂, menor é a presença de subóxidos. A Tabela 3 apresenta identificação das fases cristalinas correspondentes aos difratogramas apresentados na Fig. 3.

Na Tabela também são mostrados os picos de Ti puro, próximos dos picos experimentais, uma vez que a camada intermediária pode contribuir para o espectro. Embora possa haver contribuição do Ti para os picos D, F e H, não há

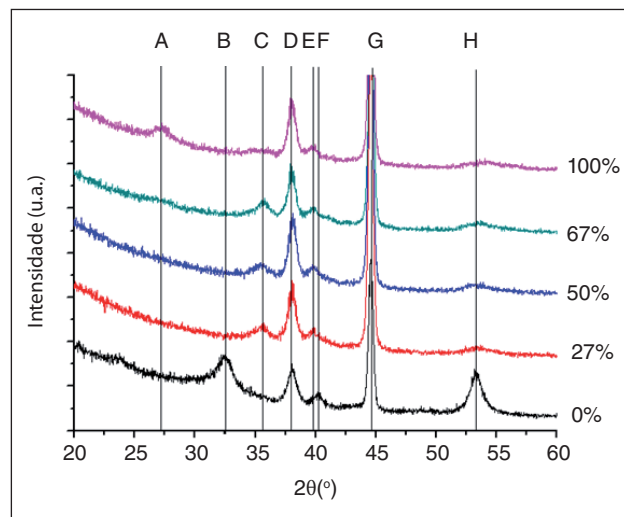


Figura 3: Difratograma de raios X de filmes obtidos com diferentes pressões parciais de oxigênio no gás de trabalho.

Tabela 3: Identificação das fases cristalinas de TiO_x obtidos nos difratogramas da Fig. 3.

Pico	Fase cristalina	Plano cristalino	2θ referência	2θ Experimental
A	Rutile	(110)	27,26°	27,26°
B	Ti ₉ O ₁₇	(21 ⁻ 9)	32,50°	32,60°
	Ti ₅ O ₉	(2 ⁻ 11)	32,29°	
C	Rutile	(101)	35,77°	35,66°
	Ti ₁₀ O ₁₈	(102)	35,76°	
	Ti ₅ O ₉	(102)	35,71°	
D	Anatase	(004)	37,79°	37,96°
	Ti ₅ O ₉	(200)	38,13°	
	Ti ₉ O ₁₇	(020)	38,20°	
	Ti	(002)	38,44°	
E	Ti ₄ O ₇	(035)	39,94°	39,96°
	Ti ₉ O ₁₇	(0 3 13)	39,91°	
	Ti ₅ O ₉	(03 ⁻ 1)	40,07°	
F	Ti ₂ O ₃	(113)	40,18°	40,08°
	Ti ₉ O ₁₇	(0 3 15)	40,26°	
	Ti ₅ O ₉	(1 ⁻ 23)	40,17°	
	Ti ₅ O ₉	(03 ⁻ 1)	40,07°	
G	Ti ₅ O ₉	(101)	40,19°	44,52°
	Substrato	—	—	
H	Ti ₄ O ₇	(1 ⁻ 27)	53,24°	53,20°
	Ti ₁₀ O ₁₈	(3 ⁻ 23)	53,24°	
	Ti	(102)	53,06°	

indícios de que algum pico possa ser atribuído diretamente ao Ti.

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 Fig. 4 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_2 , antes e após exposição ao UV por 24 h. Conforme a pressão de O_2 aumenta o ângulo de contato também aumenta. Além disto, é possível observar que todas as amostras têm comportamento hidrofílico (ângulo de contato menor que 90°).

A exposição ao UV provoca o efeito de hidrofiliçidade fotoinduzida, reduzindo o ângulo de contato. Tal redução é mais acentuada nas amostras depositadas com 0% e 100% de O_2 .

Além de medidas de ângulo de contato utilizando água deionizada, também foram realizados testes com azul de metileno, cujos resultados são apresentados na Fig. 5. Neste gráfico apresenta-se uma comparação dos resultados dos ângulos

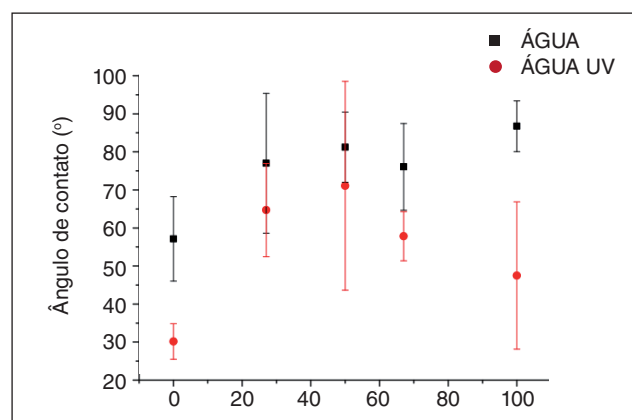


Figura 4: Medida do ângulo de contato em filmes de TiO_x obtidos através de deposições reativas com diferentes pressões parciais de O_2 . Os valores apresentados são a média de todas as medidas realizadas nas três amostras produzidas em cada condição. São cerca de 300 medidas para cada condição (100 por amostra) antes da exposição ao UV e 90 medidas (30 por amostra) para cada condição após a exposição ao UV. A barra de erro representa o desvio padrão destas medidas.

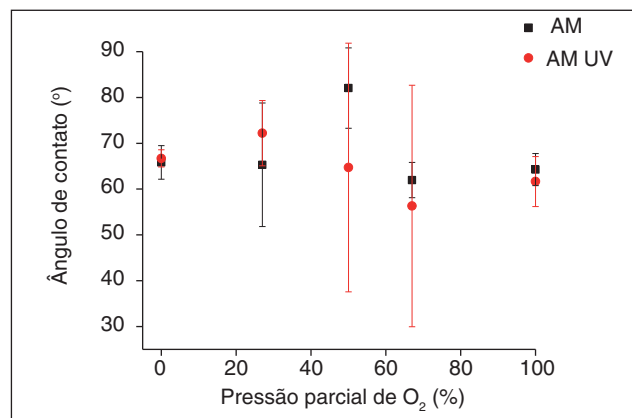


Figura 5: Comparação entre o ângulo de contato para a solução azul de metileno antes e após as amostras ficarem 24h sob radiação UV, para os cinco conjuntos de amostras. Foram realizadas cerca de 90 medidas para cada condição (30 por amostra).

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 muito menor do que para a 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_2 na atmosfera.

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 Fig. 6 mostra a relação entre a energia de superfície dos filmes e a pressão parcial de O_2 sem exposição ao UV.

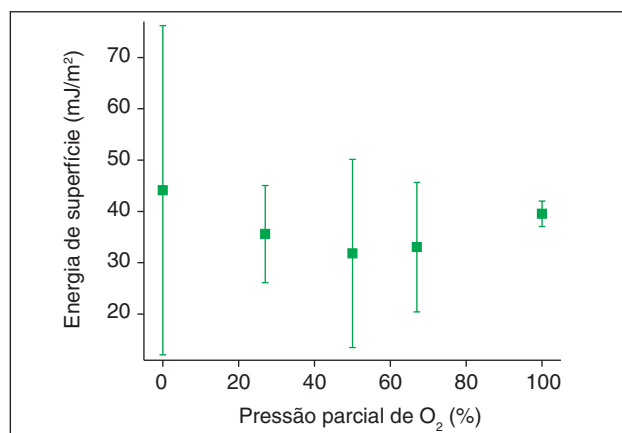


Figura 6: Relação entre a energia de superfície dos filmes e a pressão parcial de O_2 . As barras de erro são obtidas a partir da regressão linear da Eq. 1 e do método de erro propagado. Para obter a energia de superfície para cada condição de pressão parcial foram utilizadas 300 medidas com água, 90 medidas com glicerina e 90 medidas com diiodometano.

A energia de superfície (sem exposição ao UV) foi calculada através da linearização da Eq. 1, onde γ_L é a energia de superfície de cada líquido, γ_L^d e γ_L^p são as componentes dispersiva e polar, respectivamente e θ é o ângulo de contato. Os termos γ_s^d e γ_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.

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

Observa-se que a energia de superfície é maior para os filmes com 0% de O_2 , decaindo com o aumento da pressão parcial de O_2 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_2 .

A Fig. 7 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 O₂ 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 O₂ não permita uma análise mais profunda.

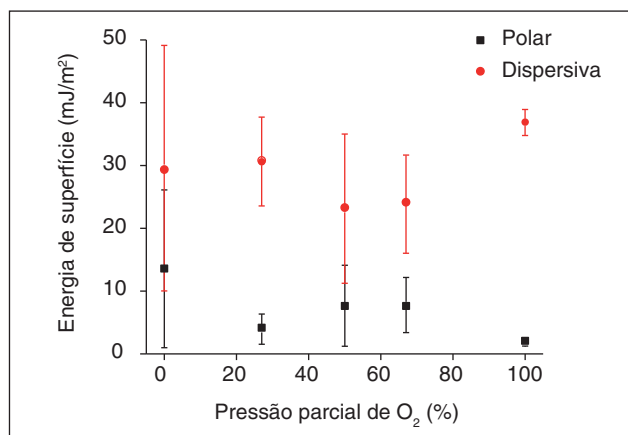


Figura 7: Componentes polar e dispersiva da energia de superfície em relação a pressão parcial de O₂.

Fotocatálise

Foram realizados três testes diferentes: fotólise (sem amostra, apenas UV), 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 na Fig. 8. Para pressão parcial de 0% (Fig. 8a), obteve-se maior degradação na fotocatalise “normal” (sem a exposição prévia ao UV), seguido da fotólise e da fotocatalise com irradiação prévia. Para 27% (Fig. 8b), o resultado foi similar, com praticamente nenhuma degradação para as amostras previamente irradiadas. Para 50% de pressão parcial de O₂ (Fig. 8c), não houve diferenças apreciáveis entre os três testes.

O resultado mais expressivo ocorreu para 67% de pressão parcial de O₂ (Fig. 8d) onde a degradação foi maior na seguinte ordem: fotólise, fotocatalise e fotocatalise com irradiação prévia. Por fim, para 100% (Fig. 8e), a fotólise foi a que teve menor degradação seguida das duas fotocatalises (que não apresentaram diferenças significativas entre elas).

A Fig. 9 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 O₂.

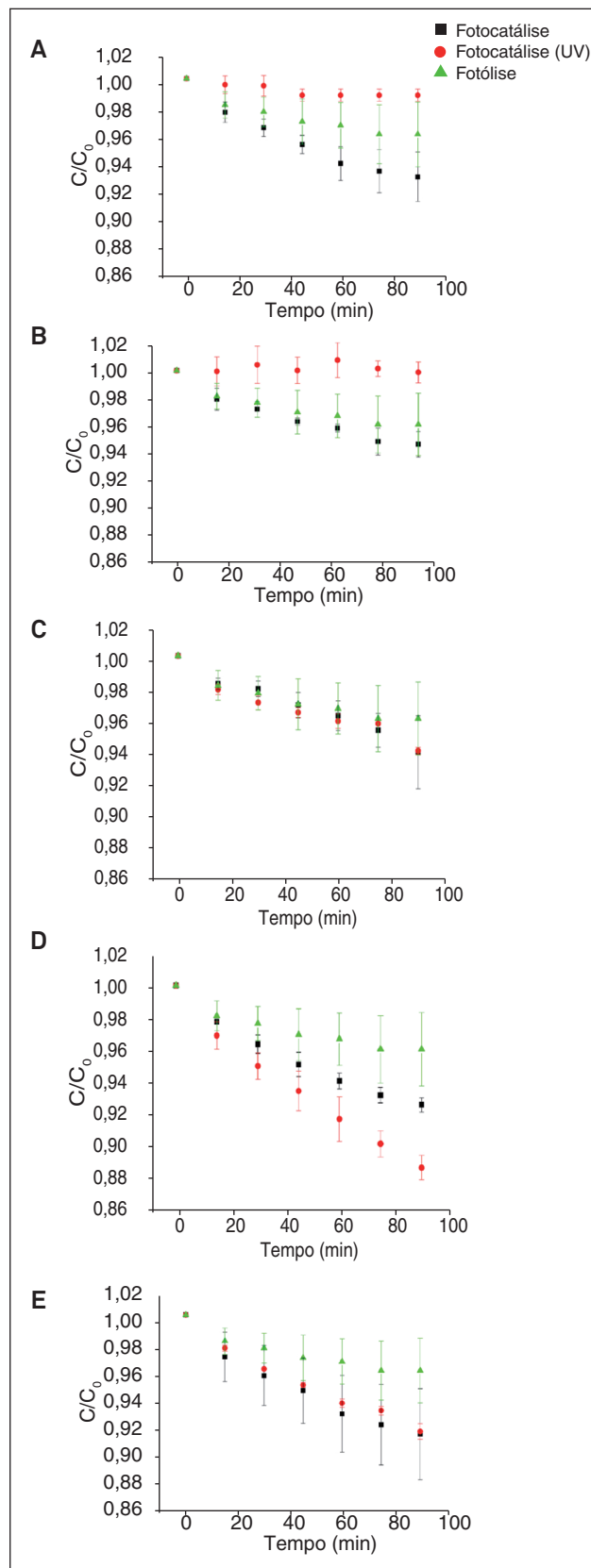


Figura 8: Comparativo entre a fotólise, fotocatalise e fotocatalise após as amostras serem submetidas à 24h de UV, para os conjuntos de amostras com 0%, 27%, 50%, 67% e 100% de pressão parcial de O₂, representados nos gráficos A, B, C, D e E respectivamente.

Ainda assim, para 0% o comportamento é bastante próximo de para 67%.

A Fig. 10 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.

Cabe ressaltar que o percentual de degradação é baixo se comparado a outros resultados da literatura^(9,21,22), o que pode estar relacionado tanto à construção do reator quanto à presença de subóxidos e a outras características das amostras. Uma análise por microscopia de força atômica (MFA) mostra diversas falhas nas superfícies das amostras. A rugosidade média (R_a) para os conjuntos de amostras depositados em atmosfera com 0% 27% 50% e 67% de O_2 são 4,90 nm, 4,27 nm, 5,49 nm e 4,29 nm, respectivamente, ou seja, não há grandes diferenças entre as topografias dos filmes depositados nas diferentes condições (Fig. 11).

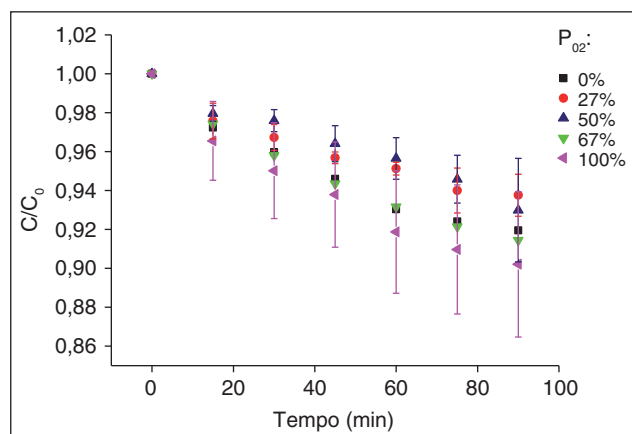


Figura 9: Degradação do azul de metileno em relação ao tempo de residência das amostras dentro do reator.

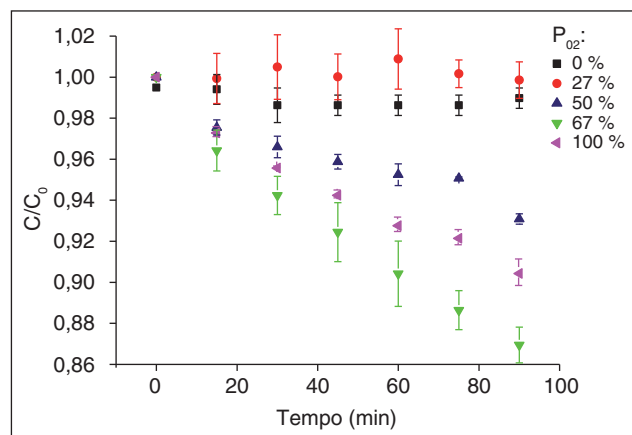


Figura 10: Degradação do azul de metileno em relação ao tempo de residência das amostras dentro do reator, após serem expostas 24 h ao UV.

Os defeitos (observados também em imagens de microscopia eletrônica) obviamente influenciam nas medidas de molhabilidade, o que pode explicar a grande dispersão em algumas medidas, assim como podem influenciar a atividade fotocatalítica.

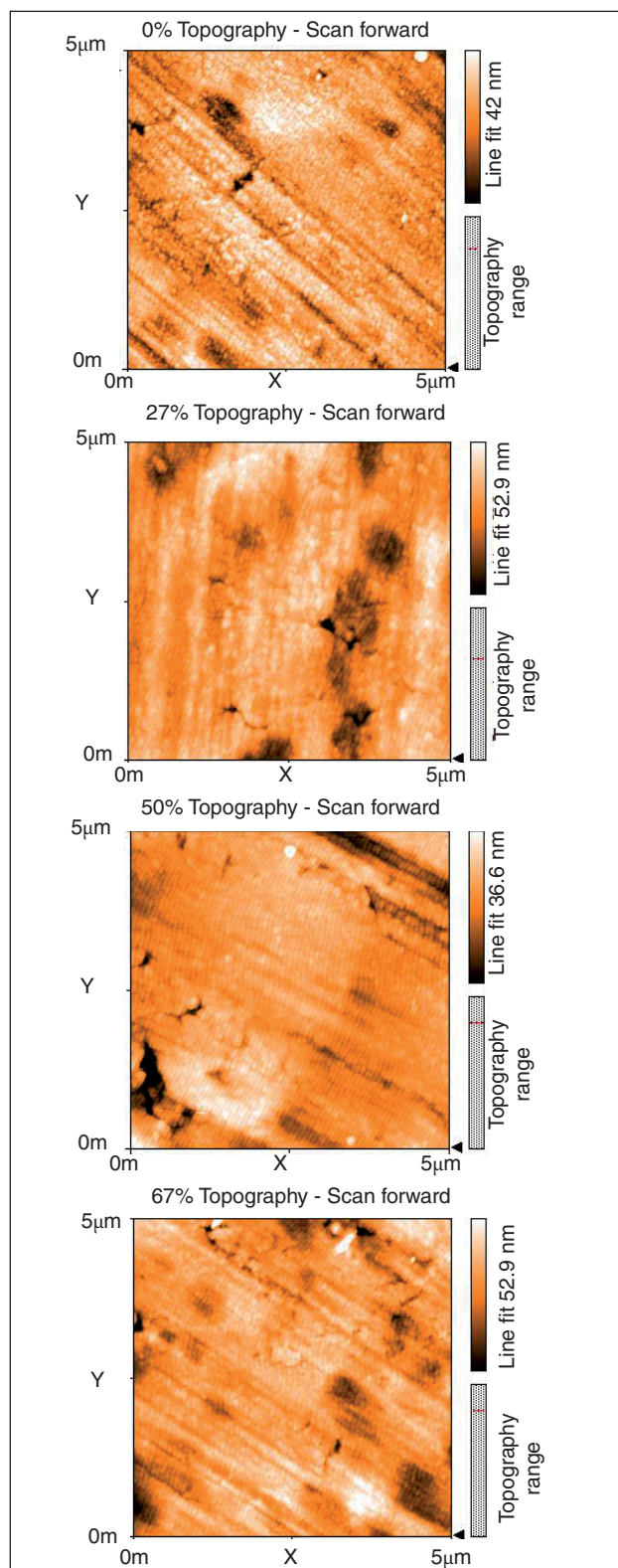


Figura 11: Imagens de MFA para amostras selecionadas de diferentes pressões parciais de oxigênio.

CONCLUSÃO

Com a variação da pressão parcial de O₂ na atmosfera de trabalho é possível depositar desde uma estrutura com acentuada presença de subóxidos (em 0 %) até uma mistura de anatase e rutile, 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 O₂.

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.

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. Os mecanismos deste fenômeno não estão claros. Como só houve aumento da atividade fotocatalítica com a irradiação prévia para a amostra depositada com 67 % de O₂ 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 %.

AGRADECIMENTOS

À PUC-PR pelas medidas de difração de raios-X.

REFERENCES

1. CHATTERJEE, Debrabata; DASGUPTA, Shimanti. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Durgapur, p. 186–205. 25 out. 2015.
2. HANAOR, Dorian A. H.; SORRELL, Charles C.. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal Of Materials Science*. Sidney, p. 855–874. fev. 2011.
3. MILLS, Andrew et al. Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst?. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry*. Londres, p. 213–224. 21 ago. 2003.
4. NI, Meng et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*. Hong Kong, p. 401–425. abr. 2007.
5. OLLIS, David F.. Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water. *Comptes Rendus de L'académie Des Sciences – Series Iic – Chemistry*. Raleigh, p. 405–411. nov. 2000.
6. FUJISHIMA, Akira; ZHANGB, Xintong; TRYK, Donald Alexander. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. Kanagawa, p. 515–582. 15 dez. 2008.
7. MACEDO, Luciana Conceição et al. Remediação de águas residuais por Fotocatálise Heterogênea: Estudo dos parâmetros experimentais aplicados a fotocatalise eletroquímica. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*. Londrina, p. 11–21. jun. 2006.
8. GUNNARSSON, Rickard; HELMERSSON, Ulf; PILCH, Iris. Synthesis of titanium-oxide nanoparticles with size and stoichiometry control. *Journal Of Nanoparticle Research*. Linköping, p. 1–11. set. 2015.
9. IRALA, Dianclen R. et al. The effects of plasma nitriding pretreatment in steel substrates on the photocatalytic activity of TiO₂ films. *Surface And Coatings Technology*. São José dos Campos, p. 154–159. 15 fev. 2014.
10. FONTANA, L. C.; MUZART, J. L. R.. Characteristics of triode magnetron sputtering: the morphology of deposited titanium films. *Surface And Coatings Technology*. Joinville, p. 24–30. 21 ago. 1998.
11. JOUAN, Pierre Yves; TRICOTEAUX, Arnaud; HORNY, Nicolas. Elaboration of nitride thin films by reactive sputtering. *Rem: Revista Escola de Minas*. Ouro Preto, p. 225–232. jun. 2006.
12. STRIUCKMANS, K; DEPLA, D.. A time-dependent model for reactive sputter deposition. *Journal Of Physics D: Applied Physics*. Krijgslaan, p. 235–302. 08 maio 2014.
13. RICE, Catherine E.; ROBINSON, William R.. Structural changes associated with the semiconductor-to-metal transition in Ti₂O₃. *Materials Research Bulletin*. Indiana, p. 1355–1359. set. 1976.
14. PARETZKIN, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, New York, USA. ICDD Grant-in-Aid, 1956.
15. SWANSON, Fuyat., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 III, 1954.
16. MEAGHER, E. P. LAGER, G. A. Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: Refinement of the crystal structure of rutile and brookite at high temperature Sample at 900 degrees C. *The Canadian Mineralogist*. Vancouver, p. 17–85, 1979.
17. HORN, M. SCHWERTFEGGER, C. F. MEAGHER, E. P. Refinement of the structure of anatase at several temperatures. *Zeitschrift für Kristallographie: Crystalline Materials*. Canada, p. 273–281, dez 1972.
18. 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*. Trento, p. 454–472. 15 mar. 2004.
19. KARDE, Vikram; GHOROI, Chinmay. Influence of surface modification on wettability and surface energy characteristics of pharmaceutical excipient powders. *International Journal Of Pharmaceutics*. Ahmedabad, p. 351–363. 20 set. 2014.
20. RULISON, Christopher. Two-component surface energy characterization as a predictor of wettability and dispersability. *KRUSS Application note AN213*. Hamburgo, p. 1–22, 2000.
21. HOUAS, Ammar et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*. Gabes, p. 145–157. 04 maio 2001.
22. SCUDERI, V. et al. Photocatalytic and antibacterial properties of titanium dioxide flat film. *Materials Science In Semiconductor Processing*. Catania, p. 32–35. fev. 2016.