

# Molhabilidade de filmes de TiO<sub>2</sub> depositados sobre substratos de vidro soda-lime

## Wettability of TiO<sub>2</sub> films deposited on soda-lime glass substrates

Maria Elisa Philippsen<sup>1,2</sup>, Masahiro Tomiyama<sup>1</sup>, Dianclen do Rosario Irala<sup>2</sup>, Joel Stryhalski<sup>3</sup>, Luis César Fontana<sup>1</sup>

### RESUMO

Filmes de TiO<sub>2</sub>, com gradiente de espessura, foram obtidos a partir de um alvo de titânio (99,5% pureza) através de deposição reativa, utilizando o sistema Triodo Magnetron Sputtering. Os filmes foram depositados sobre substrato de vidro e caracterizados pelas seguintes técnicas: difração de raios-X (DRX), ângulo de contato e perfilometria. Após a deposição do filme, um conjunto de amostras foi tratado termicamente, em atmosfera e pressão ambiente, em temperatura de 500°C, durante uma hora, com posterior resfriamento lento em condições atmosféricas. Observa-se que o filme torna-se transparente na região mais fina, os resultados indicam que o ângulo de contato entre a gota d'água e o filme de TiO<sub>2</sub> diminui após o tratamento térmico. Além disso, observa-se que a incidência de radiação ultravioleta na superfície do filme reduz o ângulo de contato, que é característico do TiO<sub>2</sub>.

**Palavras-chave:** Óxido de titânio; Hidrofilicidade; Fotocatálise.

### ABSTRACT

Titanium oxide films with thickness gradient were obtained from titanium target (purity 99.5%) by reactive deposition, using triode magnetron sputtering technique. The films were deposited on glass substrate and characterized by the following techniques: X-ray diffraction (XRD), water drop contact angle measurements (before and after UV radiation) and profilometer. After the film deposition, a set of samples were oxidized in atmosphere air at 500 °C, during one hour. It is notice that the film becomes transparent at thinner region. Results indicate that the contact angle, between water drop and TiO<sub>2</sub> films, reduces after post oxidation. Moreover, UV irradiation on film surface also reduces the contact angle, that is a well-known characteristic of TiO<sub>2</sub>.

**Keywords:** Titanium Oxide; Hydrophilicity; Photocatalysis.

<sup>1</sup>Universidade do Estado de Santa Catarina – Centro de Ciências Tecnológicas (CCT) – UDESC – Laboratório de Plasma – Joinville (SC) – Brasil

<sup>2</sup>Centro Universitário Católica de Santa Catarina – Campus Joinville – Departamento de Engenharia – Joinville (SC) – Brasil

<sup>3</sup>Instituto Federal de Santa Catarina – Jaraguá do Sul (SC) – Brasil

**Autor correspondente:** Maria Elisa Philippsen – Universidade do Estado de Santa Catarina – Centro de Ciências Tecnológicas (CCT) – UDESC – Laboratório de Plasma – endereço postal – Joinville (SC) – Brasil – E-mail: lisa.ph10@gmail.com

**Recebido:** 04/08/2016 **Aprovado:** 21/12/2016

## INTRODUÇÃO

O interesse para aplicação de fotocatalisadores com a finalidade de acelerar as reações químicas e degradar poluentes está em evidência nos últimos anos. Pode ser utilizado em várias finalidades como, por exemplo, na limpeza e tratamentos de água e de odores<sup>(1)</sup>. Uma das técnicas para alterar as propriedades superficiais, como a rugosidade e a composição química, é através de recobrimentos com filmes finos.

Em filmes finos de TiO<sub>2</sub> a fotocatalise e a hidrofiliçidade podem ocorrer simultaneamente embora estes mecanismos ocorrem por meios diferentes, estas propriedades permitem que o recobrimento seja autolimpante<sup>(2)</sup>.

Segundo Serpone (2002), a fotocatalise é o aumento na velocidade de uma fotoreação devido à ação de um catalisador. Esta reação química é causada pela absorção de radiação. Existem dois tipos de fotocatalise: homogênea o catalisador encontra-se dissolvido na solução e na heterogênea o catalisador encontra-se no estado sólido<sup>(4,5,6)</sup>. A hidrofiliçidade é a capacidade da superfície de espalhar um líquido formando uma película, favorecendo assim a limpeza da superfície por arraste das partículas de pó<sup>(7)</sup>.

Neste trabalho, filmes de TiO<sub>2</sub> foram obtidos com objetivo de investigar o efeito da espessura do filme na transparência do sistema filme mais vidro e a molhabilidade com e sem tratamento térmico, antes e após a exposição à radiação ultravioleta tipo "C" (UVC). A molhabilidade é comumente utilizada para acessar informações como hidrofiliçidade e fotocatalise.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes foram depositados através da técnica de *triodo magnetron sputtering*, por meio da pulverização de átomos de Ti (99,5% pureza) de um alvo sólido usando um plasma de Ar + O<sub>2</sub>. Os filmes foram depositados sobre substrato de vidro durante 10 minutos. A pulverização do Ti ocorre na proporção das áreas expostas ao bombardeamento das espécies do plasma, formando um filme com gradiente de espessura, sendo mais espesso na região diretamente abaixo do centro do alvo, conforme ilustrado na Fig. 1.

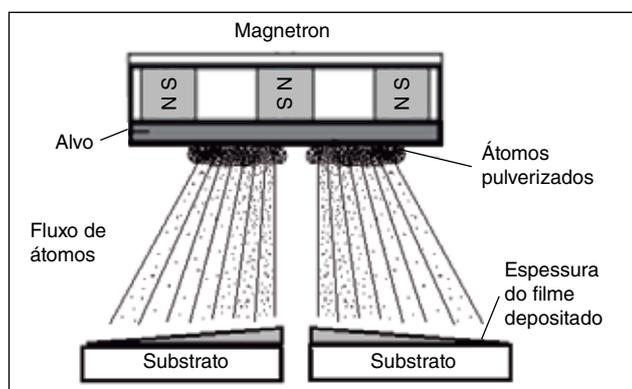


Figura 1: Diagrama esquemático da pulverização catódica.

Na Tabela 1 estão os parâmetros do plasma, padronizados para todos os ensaios. Essas condições são as que apresentaram melhor estabilidade do plasma e propriedades dos filmes, como aderência.

Tabela 1: Parâmetros utilizados na deposição.

Polarização do substrato			Polarização do magnetron		
Tensão (V)	Frequência (kHz)	T. pulso (ms)	Potência (W)	Frequência (kHz)	T. pulso (ms)
-100	150	2,60	470	20,0	2,00

Foi utilizada atmosfera de argônio (99,9%) e oxigênio (99,9%) com fluxos de 2,7 sccm de 2,4 sccm respectivamente, de forma que o filme depositado seja TiO<sub>2</sub>.

A câmara de deposição possui geometria cilíndrica e construída em aço inoxidável com diâmetro de 28,0 cm, altura de 24,0 cm. A Fig. 2 ilustra a câmara de deposição. Acima está localizado o *magnetron*, com resfriamento a água, abaixo as amostras. A grade na câmara de deposição de plasma é usada para capturar os elétrons com menor energia e aumentar a taxa de ionização do gás na descarga e é o terceiro eletrodo, o que caracteriza o *triodo magnetron*<sup>(8, 9, 10)</sup>.

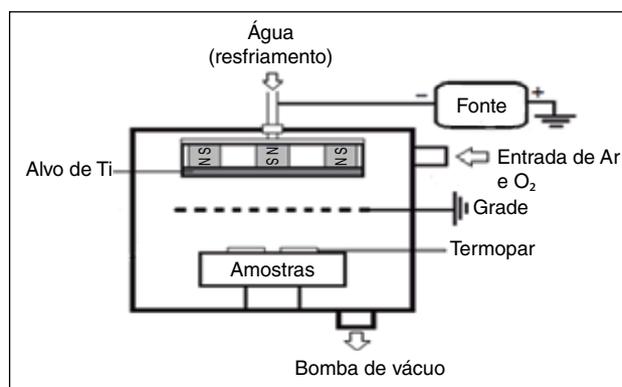
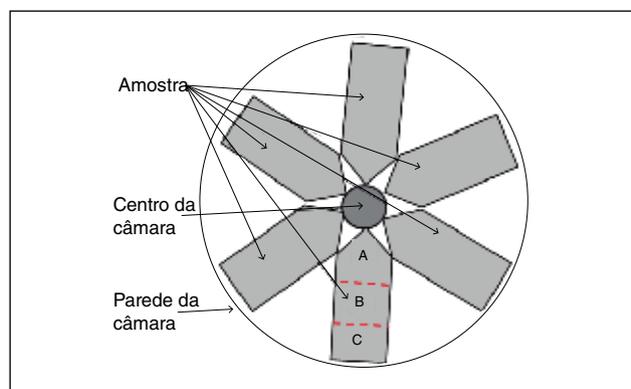


Figura 2: Diagrama esquemático da câmara de deposição.

As amostras são de vidro soda-lime de 4 mm de espessura, também conhecido como vidro comum. Cada amostra foi dividida em três regiões para melhor análise do filme em função da espessura, sendo a região "A" mais próxima do centro da câmara e a região "C" mais afastada do centro, conforme Fig. 3.

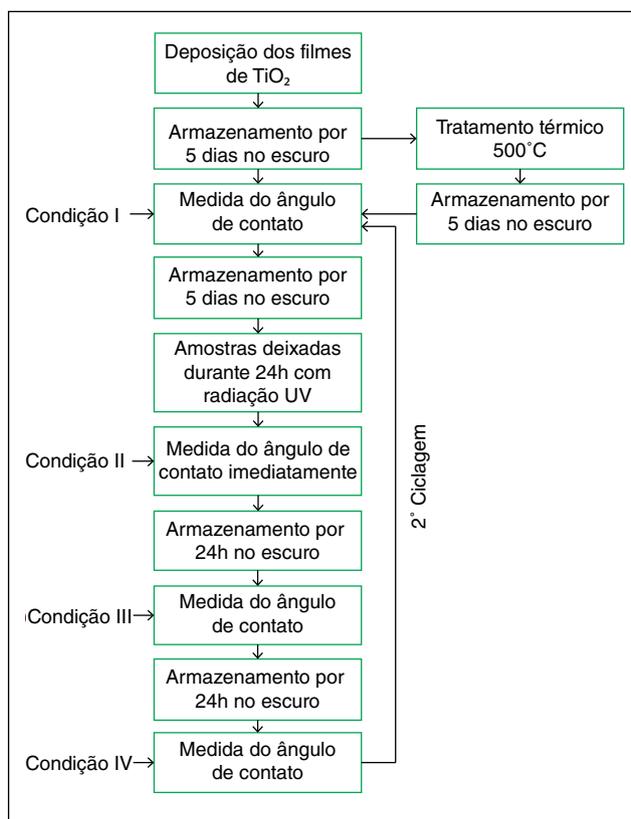
Após posicionar as amostras e fechar a câmara, inicia-se o processo de bombeamento (vácuo primário) até atingir 50.10<sup>-3</sup> Torr (6,0 Pa). Na sequência aciona-se uma bomba turbomolecular, de modo que a pressão base na câmara atinge pressão de 10<sup>-6</sup> Torr (10<sup>-4</sup> Pa). Após esse procedimento liga-se o sistema de aquecimento para que as amostras atinjam a temperatura de 310°C para então produzir os filmes.

Os filmes foram caracterizados por: Difração de raios-X (DRX), molhabilidade por meio do ângulo de contato de uma gota líquida e também foram analisados por perfilometria.



**Figura 3:** Posição das lâminas de vidro soda-lime na câmara de plasma.

Os ângulos de contato sobre as amostras recobertas com os filmes de TiO<sub>2</sub> foram medidos em quatro diferentes condições, conforme ilustrado no organograma da Fig. 4.



**Figura 4:** Organograma da medição dos ângulos de contato sobre as amostras recobertas com os filmes de TiO<sub>2</sub> medidos em quatro diferentes condições.

Condição I – após a deposição do filme e armazenamento das amostras por 5 dias em câmara escura (para evitar interferência da luz); após tratamento térmico e armazenamento por 5 dias em câmara escura.

Condição II – Após armazenamento em câmara escura por 5 dias e em seguida deixadas expostas à radiação UVC (255 nm) por 24h, e medidas feitas imediatamente após a exposição ao UVC.

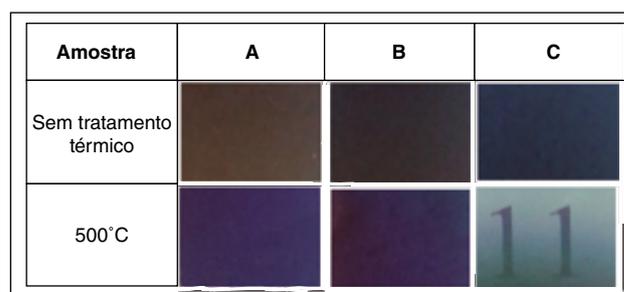
Condição III – Após armazenamento em câmara escura por 24h.

Condição IV – Após armazenamento em câmara escura por mais por 24h.

Um novo conjunto de medidas de I a IV foram realizadas após 2 semanas com as amostras armazenadas no escuro (2º ciclagem).

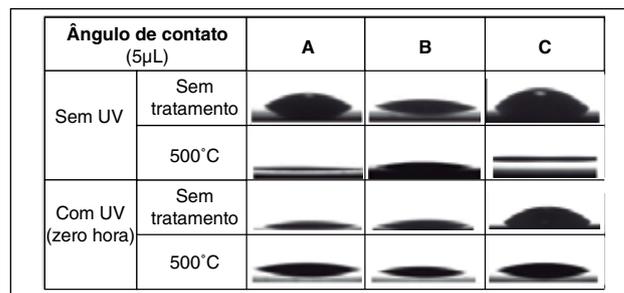
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a deposição dos filmes, todas as amostras ficaram opacas, ou seja, não ficaram transparentes. Somente foi obtida transparência após o tratamento térmico a 500 °C, na posição C, mais afastada do centro do reator, conforme pode ser visto na Fig.5, onde aparece o número “11” sob essa região.



**Figura 5:** Imagens das amostras nas posições: A, B e C com e sem tratamento térmico.

Para analisar a molhabilidade da superfície um ensaio bastante utilizado é a medida do ângulo de contato. Por definição, uma superfície super-hidrofílica é aquela com alta energia superficial. Ela se caracteriza por apresentar um ângulo de contato menor que 10° entre a gota de água e a superfície<sup>(11,12)</sup>. Para as amostras com tratamento térmico em 500 °C a gota da água deionizada (5 µl) espalha-se mais sobre a superfície do vidro (Fig. 6) nas regiões A e B. Além disso, após a exposição ao UVC, houve redução do ângulo de contato. Isso pode ter ocorrido devido à produção de pares elétrons – buracos<sup>(9)</sup>. Os elétrons tendem a reduzir cátions do estado Ti<sup>4+</sup> para Ti<sup>3+</sup> e os buracos oxidam ânions O<sup>2-</sup>. Neste processo, dessorção de átomos de oxigênio podem ocorrer, causando vacâncias de oxigênio. Moléculas de água podem, então, serem adsorvidas, produzindo radicais OH,



**Figura 6:** Comparação das amostras nas posições A, B e C com e sem tratamento térmico de 500°C, e também, amostras com e sem UVC.

o que pode deixar a superfície mais reativa que tendem a tornar a superfície mais hidrofílica. Assim, quando uma molécula de H<sub>2</sub>O é colocada sobre a superfície da amostra, o titânio com deficiência de oxigênio pode interagir com a molécula de água, espalhando mais a gota.

Na Fig. 7 é possível visualizar os valores de ângulos de contato encontrados para os filmes nas condições I, II, III e IV (no primeiro ciclo), de acordo com a Fig. 4. Nota-se que as amostras na condição I no gráfico têm ângulo de contato similar à condição II. Isto sugere que o processo de deposição deixa a superfície ativada e, com o passar do tempo, a energia livre da superfície vai diminuindo, tornando-a menos hidrofílica, ilustrado pelo crescimento do ângulo de contato até a condição IV.

O mesmo ensaio foi repetido para verificar a confiabilidade e a reprodutibilidade dos resultados. Para tal as amostras foram mantidas no escuro por duas semanas e o resultado está ilustrado na Fig. 8 em que é possível confirmar que o processo de deposição tem efeito similar ao da exposição ao UV e que com o passar do tempo o ângulo de contato tende a aumentar, o que pode ser revertido com exposição ao UV, tornando a amostra novamente reativa.

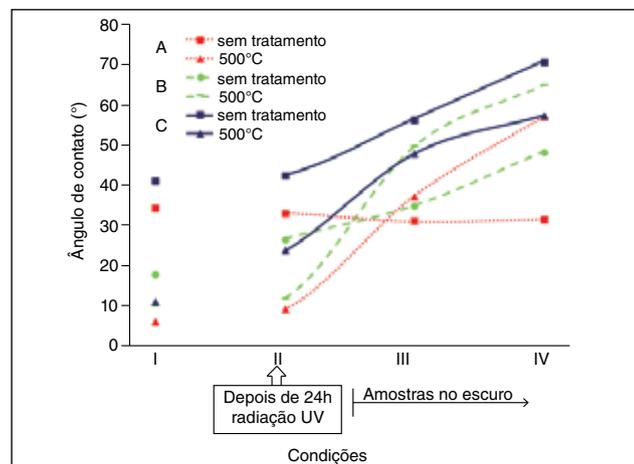


Figura 7: Medidas de ângulo de contato das posições A, B e C.

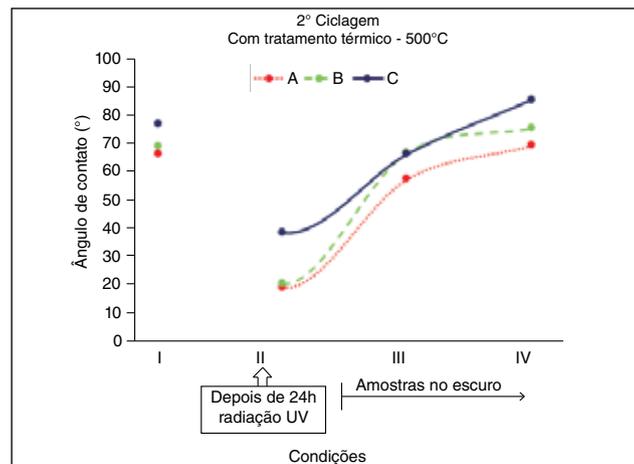


Figura 8: Repetição das medidas de ângulo de contato nas posições A, B e C.

Na Fig. 9 é possível verificar as espessuras diferentes nas posições A, B e C para as amostras sem tratamento térmico. Na posição A, a espessura do filme é maior porque a razão de deposição no centro do alvo é maior. Isso forma um gradiente de espessura, como comentado anteriormente.

Na Fig. 10 apresentamos os difratogramas de raios-X de filmes depositados com e sem tratamento térmico. As amostras foram analisadas somente na posição C por apresentarem maior transparência. As amostras de TiO<sub>2</sub> sem tratamento apresentaram a fase rutilo com textura formada pelos seguintes planos cristalinos: (110), (101), (111), (211) e (220) (localizados respectivamente a 27,0, 36,1, 42,5, 54,3 e 57,0 graus)<sup>(12, 13, 14)</sup>. Esta fase cristalina que pode ter sido favorecida pela energia fornecida ao filme durante seu crescimento, principalmente pelo bombardeamento de espécies energéticas e pela temperatura em que o substrato foi mantido durante o crescimento dos filmes<sup>(15)</sup>. Após o tratamento térmico, a amostra tornou-se amorfa. Isso pode ter sido ocasionado pela geração de vacâncias de oxigênio, transformando a fase rutilo (TiO<sub>2</sub>) em fases subestequiométricas.

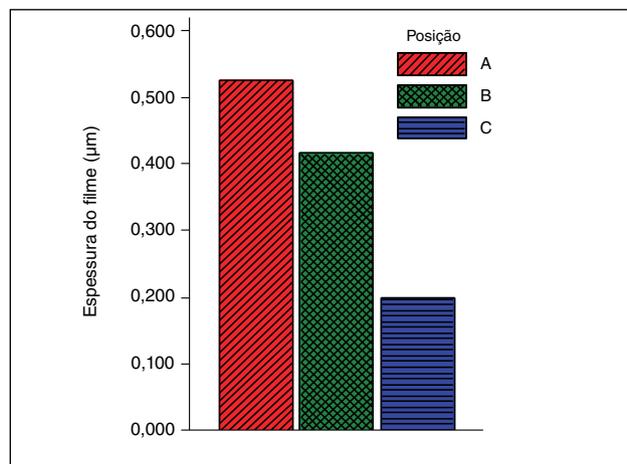


Figura 9: Medidas da espessura dos filmes sem tratamento térmico.

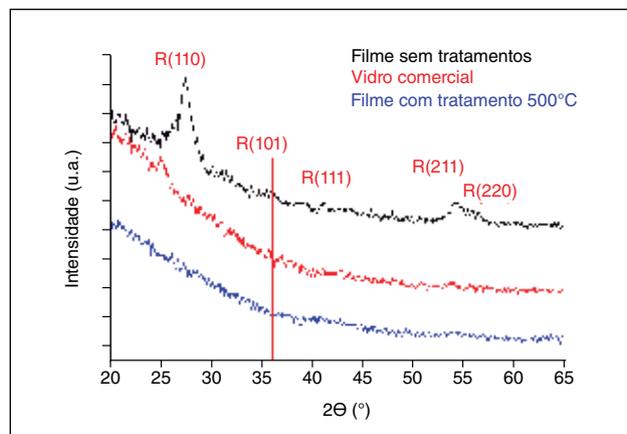


Figura 10: Difratogramas de raios-X dos filmes depositados com e sem tratamento térmico sobre vidro comum.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho, filmes de TiO<sub>2</sub> foram obtidos com objetivo de investigar o efeito da espessura na transparência do sistema filme mais vidro e a molhabilidade com e sem tratamento térmico, antes e após a exposição ao UVC. A transparência do filme é função da espessura do filme: filmes mais finos tornam a amostra mais transparente depois do tratamento térmico de recozimento (em condições atmosféricas, por uma hora a 500°C), enquanto os filmes Ti mais espessos (posição A) continuam opacos, indicando que podem ter regiões com propriedades metálicas ao longo da espessura. Foi observado que, depois do tratamento de recozimento, é possível reduzir o ângulo de contato para valores abaixo de 10° formando superfícies super-hidrofílicas. Resultados de DRX mostram que é possível obter filmes finos de TiO<sub>2</sub> sobre substrato de vidro, por deposição reativa. Observou-se que, após o tratamento térmico, os filmes tornaram-se transparentes, porém amorfos. Entretanto, observa-se também que os filmes amorfos não perdem as propriedades de hidroflicidade.

## AGRADECIMENTOS

A FINEP e CAPES pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. CHEN, J., KOU, S., POON, C., Photocatalytic cement-based materials: Comparison of nitrogen oxides and toluene removal potentials and evaluation of self-cleaning performance. *Building and Environment* 46, 2011: 1827 e 1833.
2. GHAN, K., Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> films. *Surface & Coatings Technology* 191, 2005: 155– 160.
3. SERPONE, N., EMELINE, A. V., Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *International Journal of Photoenergy*,4: 91, 2002.
4. HOFFMAN, R. M. et al , Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*,95: 69,1995.
5. BAUAER, R., FALLMANN, H., The Photo-Fenton oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method. *Research on chemical intermediates*: 23, 341-354, 1997.
6. NOGUEIRA, R.F.P., JARDIM, W.F. A., Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, n. 1. p. 69-72, 1998.
7. OTTEN, A., HERMINGHAUS, S., How plants keep dry: a physicist's point of view. *Langmuir*, v. 20, p. 2405-2408, 2004.
8. IRALA, D. DO R., Obtenção de filmes de TiO<sub>2</sub> com Propriedades Fotoinduzidas sobre Aço AISI 1015 Utilizando Tecnologias de Plasma, São José dos Campos, 2013.
9. STRYHALSKI, J., Propriedades óticas e elétricas de filmes finos de óxido de titânio dopados com nióbio, Tese de Doutorado, Joinville-SC, 2015.
10. FONTANA, L.C., Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado Triodo-Magnetron-Sputtering. Tese de Doutorado, Florianópolis - SC: UFSC, 1997.
11. FUJISHIMA, A., ZHANG, X., TRYK, D.A., TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, p.1-21, 2000.
12. LIN, Z. A., LU, W. C., WU, C.Y., CHANG, K. S., Facile fabrication and turning of TiO<sub>2</sub> nanoarchitected morphology using magnetron sputtering and its applications to photocatalysis. *Ceramics International* 40: 2014.
13. SRIDHAR, S., VENKATESWARLU, K., RAMESHBABU, N., PARTHASARATHI, N. L., Enhanced visible light photocatalytic activity of P-block elements (C, N and F) doped porous TiO<sub>2</sub> coatings on Cp-Ti by micro-arc oxidation. Published online, Springer Science Business Media New York, 2015.
14. MOHAMMADIZADEH, M.R., BAGHERI, M., AGHABAGHERI, S., ABDI, Y., Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films by hydrogen DC plasma. *Applied Surface Science* 350, 2015: 43–49.
15. SÉRIO, S., JORGE, M.E., MADEIRA, M. J. P., NUNES, Y., Influence of O<sub>2</sub> partial pressure on the growth of nanostructured anatase phase TiO<sub>2</sub> thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Materials Chemistry and Physics* 126. 2011: 73–81