

Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Henrique Manuel Rodrigues Pizarro

**Estudo da atividade
fotocatalítica de filmes finos
de dióxido de titânio
dopados com prata**

Dissertação de Mestrado

Ciclo de Estudos Integrados
Conducentes ao Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Trabalho efetuado sob a orientação de:

Professor Doutor Carlos José Macedo Tavares

Julho de 2013

Declaração

Nome: Henrique Manuel Rodrigues Pizarro

Endereço Eletrónico: henriquemr_pizarro@hotmail.com

Telefone: 914460502

Número do Bilhete de Identidade: 13022429

Título da dissertação: **Atividade Fotocatalítica de Filmes Finos de Dióxido de Titânio dopado com Prata**

Orientador: Professor Doutor Carlos José Macedo Tavares

Ano de conclusão: 2013

Designação do Mestrado: Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais

Declaro sob compromisso de honra que a dissertação/trabalho de projeto agora entregue corresponde à que foi aprovada pelo júri constituído pela Universidade do Minho. Concordo que a minha dissertação/trabalho de projeto seja colocada no repositório da Universidade do Minho com o seguinte estatuto:

1. Disponibilidade imediata do trabalho para o acesso Universal.

Universidade do Minho, Guimarães;

Assinatura:

Agradecimentos

Só foi possível conceber este projeto através do auxílio de várias pessoas. Assim, queria primeiramente agradecer ao meu orientador, Professor Carlos Tavares, por todos os debates, dúvidas e problemas levados a bom termo, e pelo auxílio na orientação e revisão científica da presente dissertação, que permitiram a sua realização permitindo-me assim, desenvolver novas competências e novos conhecimentos.

De seguida queria agradecer aos técnicos que trabalham no Departamento de Física da Universidade do Minho, que me ajudaram sempre que precisei de algo para proceder as experiências.

Por fim, o último agradecimento será para a minha família que me deu o apoio necessário para levar esta dissertação até ao fim.

Resumo

Atualmente a área dos semicondutores fotoquímicos tem sido foco de um grande desenvolvimento, pois está relacionada com materiais fotocatalíticos que têm grande aplicabilidade em várias áreas, tais como, efluentes industriais, vestuário, células fotovoltaicas, etc. Estes semicondutores fotoquímicos são muito importantes para o bem-estar da saúde humana e do ambiente, uma vez que permitem mineralizar poluentes orgânicos através da reação redox (redução – oxidação), processo designado por fotocatalise heterogênea. O dióxido de titânio (TiO_2) é o semiconductor com melhor rendimento para o efeito fotocatalítico quando comparado com outros semicondutores (ZnO , SnO_2 , SiO_2 , ZrO_2) pois apresenta elevada área superficial específica, alta densidade de sítios reativos, baixa toxicidade, baixo custo e estabilidade química numa ampla faixa de pH. Todavia apresenta algumas limitações, tais como, elevada recombinação e^-/h^+ , hiato energético alto ($E_g \approx 3,2 \text{ eV}$) e apenas é excitado por luz UV. Assim sendo uma das soluções para colmatar as limitações do TiO_2 , será adicionar um metal nobre (Au, Pt, Pd, Ag) através da dopagem catódica, permitindo, desta forma, um melhor efeito fotocatalítico do semiconductor. O intuito de dopar o TiO_2 com um metal nobre passa por aumentar a área superficial das cristalites, diminuir a recombinação e^-/h^+ e reduzir o hiato energético do TiO_2 .

O objetivo deste trabalho é estudar a atividade fotocatalítica de filmes finos fotocatalíticos de TiO_2 dopados com prata (Ag). Para tal, iniciou-se o processo com a deposição dos filmes finos em lamelas de vidro através da Pulverização Catódica por Magnetron, variando as concentrações de Ag no revestimento de TiO_2 . De seguida, efetuou-se o tratamento térmico das amostras com o intuito de melhorar a reestruturação dos cristais e permitir uma configuração mais estável do revestimento. Após o tratamento térmico mediram-se as propriedades óticas (transmitância e refletância) e realizaram-se os testes de atividade fotocatalítica. Por fim, efetuou-se um estudo da cristalografia dos filmes finos (Raios-X).

A dopagem de Ag no revestimento de TiO_2 permite uma menor recombinação dos transportadores de carga pois há uma oxidação do metal adsorvido no catalisador através do oxigénio dissolvido gerando um aumento do radical peróxido (O_2^-). Por outro lado, o eletrão fotogerado reduz a espécie metálica oxidada impedido o consumo da lacuna ficando disponível para interagir com as moléculas de H_2O ou OH^- , gerando a formação de hidroxilo (HO^\bullet).

Verificou-se que quanto maior a percentagem atômica de Ag no TiO₂ mais intensa a cor do revestimento, não sendo o mais apropriado para o processo fotocatalítico pois a superfície do revestimento fica muito opaca.

Conclui-se, assim, que ao dopar Ag no revestimento de TiO₂ melhora substancialmente as suas propriedades fotocatalíticas, porém, a partir de uma determinada percentagem atômica de Ag (7,69 at.% Ag) o efeito fotocatalítico enfraquece.

Abstract

The field of photochemicals semiconductors has been focus of great development since it is related with photocatalytic materials that have great applicability in several areas such as industrial effluent, clothing, photovoltaic cells, etc. These photochemicals semiconductors are really important for the human health and environment well-being, because they allow the mineralization of organic pollutants through redox reaction (reduction – oxidation), a process called heterogeneous photocatalysis. Titanium dioxide (TiO_2) is the semiconductor with the best photocatalytic outcome when compared with other semiconductors (ZnO , SnO_2 , SiO_2 , ZrO_2) because it presents high specific superficial area, high density of reactive sites, low toxicity, low cost and chemical stability in a wide pH range. However, TiO_2 has some limitations such as high e^-/h^+ recombination, high band gap ($E_g \approx 3,2 \text{ eV}$) and it only is excited by UV light. Thus, one of the solutions to minimize TiO_2 limitations is the addiction of a noble metal (Au, Pt, Pd, Ag) through cathodic doping, allowing a better photocatalytic effect of the semiconductor. Doping TiO_2 with a nobel metal will increase the superficial area of crystallites, decrease the e^-/h^+ recombination and reduce the TiO_2 band gap.

Therefore, the aim of this work is to study the photacatalytic activity of TiO_2 photocatalytic thin films dopated with silver (Ag). In this regard, it was made a process consisting on the deposition of the thin films in glass coverslips through Magnetron Cathodic Sputtering, varying silver concentrations in the TiO_2 coating. Afterwards the samples were annealed in order to improve crystals restructuration and allow a more stable configuration of the coating. After annealing we measured optic properties (transmittance and reflectance) and we performed photocatalytic activity assay. Finally, we studied the crystallography of the thin films (X-Rays).

Doping Ag in the TiO_2 coating allows a lower recombination of charge transporters because there is oxidation of the adsorbed metal in the catalyst through the dissolved oxygen, generating an increase in the peroxide radical (O_2^-). On the other hand, the photogenerated electron decreases the oxidized metallic specie preventing the consumption of the gap becoming available to interact with H_2O or OH^- molecules generating hydroxyl radicals (HO^\cdot).

We verified that the higher the atomic percentage of Ag in the TiO₂ the more intense the color of the coating, what is not the best to the photocatalytic process because the coating surface stays very opaque.

Thus, although from a particular atomic percentage of Ag (7,69 at.% Ag) the photocatalytic effect gets wicker we conclude that doping Ag in TiO₂ coating slightly improves its photocatalytic properties.

Símbolos e Abreviaturas

a – Parâmetro de rede cristalina

A – Absorvância

BaSO₄ – Sulfato de bário

B. C. – Banda de condução

Bias – Voltagem de polarização do substrato

B. V. – Banda de valência

c – Parâmetro de rede cristalina

C – Concentração do composto em solução

c – Velocidade de luz no vácuo

CVD – Deposição química de vapores

D – Diâmetro médio das cristalites

e⁻ - Eletrão

E – Energia

E₀ – Estado fundamental

E₁ – Estado excitado

E_g – Hiato energético “Band Gap”

F (R_∞) – Função de Kubelka – Munk

FCC – Estrutura cristalina de face centrada

h – Constante de Planck

h⁺ - Lacuna

hν – Fotão

HO• – Radical Hidróxilo

H₂O – Água

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogénio

I₀ – Luz incidente na solução

I – Intensidade da luz que sai da solução

K – Coeficiente de absorção Kubelka - Munk

K – Constante que depende da forma da partícula (Equação de Scherrer)

K – constante de degradação

L – Percurso ótico

Log – Logaritmo

MEV – Microscopia Eletrónica de Varrimento

mA/m² – Unidade da densidade da corrente (miliampères por metro quadrado)
mbar – Unidade de pressão (milibar)
n – Índice de refração
nm – Nanómetro
O₂[·] - Radical Peróxido
OH⁻ - Hidroxilo
PLD – Deposição pulsada a laser
PO – Poluentes orgânicos
POA – Processo Oxidativo Avançado
PVD – Deposição Física de Vapores
Redox – Redução/Oxidação
R_∞ – R_{amostra}/R_{referência} (Refletância)
RT – Temperatura ambiente
S – Coeficiente de espalhamento de Kubelka - Munk
Sccm – (cm³/min)
T – Transmitância
UV – Radiação ultravioleta
UV/Visível – Radiação ultravioleta e visível
V – Velocidade de luz no meio envolvido
vs – Versus
ν – Frequência
λ – Comprimento de onda
μm – Micrómetro
ε – Coeficiente de absorvidade molecular
ΔX – Espessura do revestimento
α – Coeficiente de absorção
θ – Ângulo de difração
β (2θ) – Largura a meia altura do pico de difração (FWHM)
at.% – Percentagem atômica

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo	ii
Abstract.....	iv
Símbolos e Abreviaturas.....	vi
Índice de Figuras	x
Índice de Tabelas.....	xiii
1. Introdução	1
1.1. Corantes.....	2
1.2. Processo Oxidativos Avançados (POA).....	3
1.2.1. Sistema Homogéneo	4
1.2.2. Sistema Heterogéneo	4
1.3. Mecanismo da Fotocatálise.....	5
1.4. Variáveis que influenciam o processo da fotocatalise	7
1.5. Dióxido de Titânio (TiO ₂)	8
1.6. Dopagem do dióxido de titânio com prata.....	10
2. Descrição dos ensaios experimentais.....	11
2.1. Pulverização Catódica por Magnetração	11
2.2. Tratamento Térmico.....	14
2.3. Ensaios Fotocatalíticos (Absorvância) e Propriedades Óticas (Transmitância e Refletância).....	15
2.3.1. Lei de Beer-Lambert:.....	18
2.3.2. Refletância.....	20
2.3.3. Cálculo do Hiato Energético (Eg) do semiconductor.....	22
2.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento	24
2.5. Hidrofilicidade	27
2.6. Difração de Raios-X.....	28

3.	Procedimento Experimental	31
3.1.	Pulverização Catódica por Magnetron	31
3.2.	Tratamento Térmico	34
3.3.	Propriedades óticas (Transmitância e Refletância)	35
3.4.	Ensaio Fotocatalítico (Absorvância)	37
3.5.	Microscópio Eletrônico de Varrimento (MEV)	40
3.6.	Testes de Hidrofilicidade	41
3.7.	Difração de Raios-X	43
4.	Apresentação e Discussão de Resultados	44
4.1.	Pulverização Catódica por Magnetron	44
4.2.	Microscópio Eletrônico de Varrimento (MEV)	45
4.3.	Difração de Raios-X	49
4.3.1.	Cálculo do Tamanho Médio das cristalites	52
4.4.	Hidrofilicidade	54
4.5.	Transmitância	56
4.6.	Refletância difusa	58
4.7.	Cálculo do hiato energético (E_g)	59
4.8.	Ensaio Fotocatalítico (Absorvância)	61
5.	Conclusão	65
6.	Bibliografia	68
7.	Anexos	73

Índice de Figuras

Figura 1 - Estrutura Molecular do Corante Azul-de-Metileno	3
Figura 2 - Estrutura Molecular do Corante Azul-de-Metileno leuco.....	3
Figura 3 - Mecanismo da fotocatalise	7
Figura 4 - Estrutura cristalina do dióxido de titânio - A) Anatase, B) Rutilo, C) Brookite	9
Figura 5 - Pulverização catódica	12
Figura 6 - Pulverização Catódica por Magnetrão	13
Figura 7 - Relação entre a temperatura e o tamanho das cristalites de Ag	15
Figura 8 - Representação do espectro eletromagnético	16
Figura 9 - Transições eletrônicas na espectroscopia UV/Visível	17
Figura 10 - Relação entre % Transmitância e de Absorvância em função da concentração	18
Figura 11 - Relação entre a intensidade da luz incidida na solução e a intensidade da luz que sai da solução.....	18
Figura 12 - Mecanismo de reflexão da superfície	21
Figura 13 - Refletância difusa e especular	22
Figura 14 - Exemplo do cálculo do hiato energético	24
Figura 15 - Esquema do equipamento MEV	25
Figura 16 - Percurso do feixe de elétrons até à sua interação com a amostra	26
Figura 17 - a) Superfície hidrofílica b) Superfície hidrofóbica, c) Relação entre o ângulo de contato com o grau de molhabilidade	28
Figura 18 - Produção de raios-X a nível atômico	28
Figura 19 - Difração de raios-X.....	29
Figura 20 - Sistemas cristalinos e redes Bravais	30
Figura 21 - Pulverização catódica por magnetrão	31
Figura 22 - Interior da câmara de deposição com os respetivos magnetrons e o porta-substrato	32
Figura 23 - Esquema de funcionamento da pulverização catódica por magnetrão	33
Figura 24 - Forno de Alto Vácuo.....	34
Figura 25 - Tratamento térmico efetuado no forno de alto vácuo	35
Figura 26 - Espectrofotómetro de Absorção Shimadzu, Modelo UV-2501 PC.....	35

Figura 27 – Porta-substratos onde se colocam as amostras para o ensaio de transmitância.....	36
Figura 28 – a) Esfera de integração necessária à medição da refletância difusa, b) Referência de pó branco de sulfato de bário (BaSO ₄)	37
Figura 29 - Reator Fotocatalítico. A) Radiação UV/Visível/NIR Hamamatsu K. K. Modelo L10761; B) Espectrômetro UV/Visível Scan - Spec HR da Scansci; C) Agitador Magnético Magnetic Stirrer HI 190 M; D) Porta-Cuvete com LED UV - A ($\lambda = 365$ nm)	38
Figura 30 - Medidor de radiação UV Light Meter YK - 35 UV da Lutron	38
Figura 31 - A) Pinça; B) Marcador; C) Fita-cola (Kapton); D) Ponta de Diamante; E) Tesoura; F) Espátula	39
Figura 32 - A) Cuvete com a amostra; B) Início de ensaio; C) Corante Orgânico (Azul-de-Metileno)	40
Figura 33 - Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV).....	40
Figura 34 - Exemplo de um espectro de EDX.....	41
Figura 35 - Exemplo de uma medição do ângulo de contato da gotícula de água com a superfície da lamela de vidro.....	42
Figura 36 - Equipamento que permite medir o ângulo de contato é constituído: A) Porta-Amostras; B) Simulador Solar com lâmpada de Xénon (Oriental Corporation Stratford Connecticut, USA – Modelo 66002); C) Espelho; D) Câmara.....	42
Figura 37 - Difratoograma de Raios-X, Bruker AXS.....	43
Figura 38 - Software TOPAS	43
Figura 39 - Morfologia do filme fino de TiO ₂ /Ag, As zonas brancas correspondem à concentração de partículas de Ag.	47
Figura 40 - Microestrutura do filme fino de TiO ₂ /Ag. Depositado sobre: a) Silício; b) Vidro	47
Figura 41 – Difratoograma referente à amostra de TiO ₂ não dopado (amostra T ϕ 9 com tratamento térmico).....	49
Figura 42 - Difratoograma da estrutura cristalina das amostras TA ϕ 2, TA ϕ 3 e TA ϕ 4 com tratamento térmico	50
Figura 43 - Difratoograma da estrutura cristalina das amostras TA ϕ 5 e TA ϕ 6 com tratamento térmico	51
Figura 44 - Difratoograma da estrutura cristalina da amostra TA ϕ 8 com tratamento térmico.....	51

Figura 45 - Difratoograma da estrutura cristalina das amostras TA ϕ 10, TA ϕ 11, TA ϕ 12, variando a temperatura.....	52
Figura 46 - Exemplo de simulação do difratograma original de uma amostra com o auxílio do <i>software</i> TOPAS	54
Figura 47 - Variação do ângulo de contato das gotículas de água com a superfície ao longo do tempo	55
Figura 48 - Relação da Transmitância com o comprimento de onda das amostras sem tratamento térmico	56
Figura 49 - Relação da Transmitância com o comprimento de onda das amostras com tratamento térmico	57
Figura 50 - Relação da refletância com o comprimento de onda das amostras sem tratamento.....	58
Figura 51 - Relação da refletância com o comprimento de onda das amostras com tratamento térmico	59
Figura 52 - Variação da absorvância ao longo do tempo para as amostras sem tratamento térmico	63
Figura 53 - Variação da absorvância ao longo do tempo para as amostras com tratamento térmico	64

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Potencial de redução eletroquímica de diferentes oxidantes	4
Tabela 2 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados. Sc - Semicondutor sólido (TiO ₂ , Zn, MnO ₂)	4
Tabela 3 - Propriedades da Anatase e do Rutilo	10
Tabela 4 – Correntes dos alvos de Ti e Ag utilizadas durante a deposição dos filmes finos nas lamelas de vidro e respectivas temperaturas de substrato	34
Tabela 5 – Condições gerais de deposição	45
Tabela 6 - Espessura das amostras.....	46
Tabela 7 - Composição atômica das amostras.....	48
Tabela 8 - Parâmetros de rede referente à estrutura anatase dos revestimentos. Por comparação colocou-se a amostra não dopada (Tφ9).....	53
Tabela 9 - Parâmetros de rede referente à fase FCC de Ag	53
Tabela 10 - Relação entre a dopagem de prata (at.% Ag) e o hiato energético (Eg).....	60
Tabela 11 - Constante de degradação ao longo do tempo, das amostras com e sem tratamento térmico	61

1. Introdução

A presença de compostos orgânicos tóxicos em efluentes é um dos principais problemas no tratamento de águas residuais [1, 2]. Os compostos orgânicos são conhecidos pela sua toxicidade e classificados como produtos químicos orgânicos persistentes, tornando-se uma grande ameaça para a saúde humana. Os vários tipos de compostos orgânicos são introduzidos na água por vários meios, tais como, efluentes industriais. Todos estes contaminantes devem ser removidos das águas residuais antes de irem para o meio ambiente. Estes podem também ser encontrados em águas de superfície e subterrâneas, que necessitam de tratamento para conseguir uma qualidade de água potável desejável. Existem vários processos de tratamento convencional de água, como por exemplo a adsorção em carvão ativado, filtro de membrana e troca iónica, no entanto, estes processos geram e produzem resíduos extras durante o sistema de purificação, o que vai aumentar ainda mais o custo e tempo do processo [1]. Os métodos existentes de tratamento de águas residuais não produzem efluentes de qualidade, sendo, por isso, necessário um maior desenvolvimento destes processos. Nesse sentido, realizaram-se vários estudos com o intuito de desenvolver um processo de tratamento sustentado e rentável que possa ser eficaz na remoção ou degradação dos produtos químicos orgânicos e inorgânicos em águas residuais. Estes estudos verificaram que um dos processos alternativos poderia ser a fotocatalise heterogénea, uma vez que é um processo económico e eficaz para este efeito, estando inserida nos Processos Oxidativos Avançados (POA) [3]. Estudos recentes revelam que os compostos orgânicos podem ser mineralizados através dos POA, uma vez que estes têm como objetivo a remoção de impurezas orgânicas e são considerados uma alternativa económica e tecnológica inofensiva. Neste processo, o semiconductor será iluminado com um componente de luz do espectro de radiação eletromagnético solar com energia superior ao seu hiato energético, absorvendo um fóton que promove a formação de espécies que vão oxidar os componentes orgânicos presentes nas águas residuais. Uma vantagem que distingue a fotocatalise de outros processos oxidativos é a capacidade de utilizar a energia solar para a produção de espécies ativas, tais como, iões hidroxilo com grande poder oxidante (HO^\bullet) [4].

Nos últimos anos estudaram-se vários fotocatalisadores para a degradação de poluentes orgânicos nas águas residuais, dos quais, o dióxido de titânio (TiO_2) tem sido aquele que melhores resultados tem apresentado quando lhe é incidido radiação

ultravioleta (UV). O TiO_2 é o semicondutor com melhor efeito fotocatalítico devido à sua estrutura física, estabilidade química, baixo custo, baixa toxicidade ambiental e boas propriedades hidrofílicas. Apesar dos atributos positivos do TiO_2 , existem algumas desvantagens associadas à sua utilização, tais como, hiato de energia alto ($E_g \approx 3,2 \text{ eV}$), ser excitado apenas por luz UV ($\lambda < 388 \text{ nm}$) e uma elevada taxa de recombinação elétron/lacuna (e^-/h^+), o que diminui a sua eficiência fotocatalítica. Para colmatar essas desvantagens, uma das soluções será dopar catiõnicamente o TiO_2 com metais nobres (Pt, Au, Ag e Pd), dado que estes permitem uma diminuição do hiato energético do semicondutor (*bandgap*), minimizam a recombinação do par e^-/h^+ e promovem uma maior separação de cargas para que os mecanismos de oxidação e redução promovam o efeito autolimpante na superfície do material [5].

1.1. Corantes

Os Corantes existentes no meio ambiente provêm sobretudo da indústria têxtil e indústria do couro, que são bons exemplos de atividades produtivas responsáveis pela contaminação de águas naturais. Devido às suas especificidades, estas indústrias são responsáveis pela grande quantidade de efluentes existentes, pois realizam-se tingimentos com corantes tóxicos que contaminam os corantes hídricos. Isto torna-se um grande problema para o meio ambiente e sobretudo para a saúde humana. Os corantes existentes podem ser orgânicos ou inorgânicos, obtidos por fontes naturais ou sintetizadas. Corante, ou pigmento, é toda a substância química que absorve luz natural, seletivamente, e a reflete num determinado comprimento de onda [6].

Existem vários tipos de corantes, tais como: corante índigo de carmina, corante verde de malaquita, corante vermelho congo, corante rodamina B e azul-de-metileno.

O corante azul-de-metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) (Figura 1) é um corante básico que pertence à classe das fenotiazinas, é orgânico, aromático, heterocíclico e é solúvel em água ou álcool. É um corante muito usado na produção de papel, poliésteres e nylons. O azul-de-metileno é um resíduo difícil de tratar, pois é catiônico, tem alta reatividade e boa capacidade para reagir com qualquer substrato [6, 7].

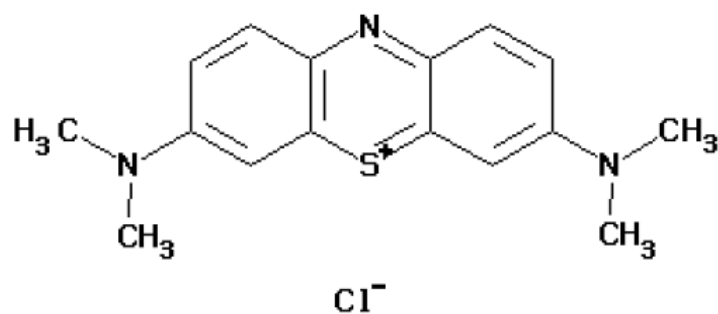


Figura 1 - Estrutura Molecular do Corante Azul-de-Metileno [6]

Com a introdução dos POA e com a utilização da fotocatalise heterogénea, descobriu-se um meio de mineralizar este corante através de um processo mais barato e económico. Assim sendo este processo permite degradar os cromóforos que o corante contém através de um catalisador.

O catalisador utilizado para a degradação do corante é o TiO₂, que recorrendo a uma reação química degrada o azul-de-metileno, passando este a ter uma cor menos intensa, a qual designamos por azul-de-metileno leuco (figura 2) [7].

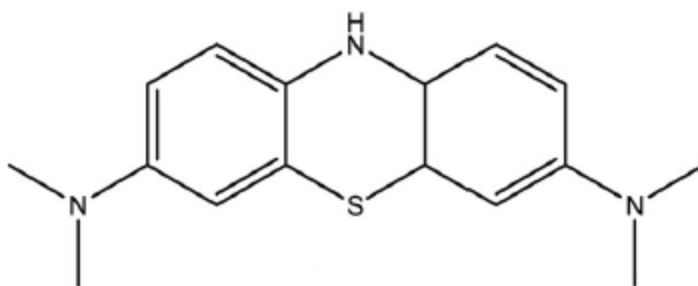


Figura 2 - Estrutura Molecular do Corante Azul-de-Metileno leuco [7]

1.2. Processo Oxidativos Avançados (POA)

Os POA têm como objetivo a descontaminação ambiental através da geração de radicais hidroxilo, que possuem um elevado potencial oxidativo. Estes radicais oxidam uma variedade de substâncias orgânicas transformando-as em CO₂ e H₂O [8].

Os POA apresentam diversas vantagens, tais como, mineralização de contaminantes sem formação de subprodutos, melhoramento das qualidades organolépticas da água tratada e a não necessidade de pós tratamento térmico. Na tabela 1 vêm representados os diferentes agentes oxidativos formados neste processo, bem como os potenciais redutores destes agentes [9].

Agente oxidante	Poder Redutor (V)
Fluor (F)	3,03
Radical Hidroxilo (HO·)	2,80
Oxigénio atómico	2,42
Ozono (O ₃)	2,07
Peróxido de Hidrogénio (H ₂ O ₂)	1,78
Radical Peridroxilo (HO ₂ ·)	1,70

Tabela 1- Potencial de redução eletroquímica de diferentes oxidantes [9]

Ao longo dos últimos anos têm sido feitos vários estudos utilizando os POAs, pois estes podem ter varias aplicações na indústria, tais como, inativação de bactérias em esgotos sanitários, tratamento de águas contaminadas em compostos orgânicos (benzeno, tolueno), degradação fotocatalítica de águas residuais urbanas, degradação do antibiótico penicilina e degradação de águas contaminadas com herbicidas provenientes da agricultura [8]. Este processo pode ser dividido em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos. Na tabela 2 temos os sistemas típicos de processos oxidativos avançados [9].

Sistemas	Tipos
Homogêneos	H ₂ O ₂ ; O ₃
Heterogêneos	H ₂ O ₂ /Sc;H ₂ O ₂ /Sc/Uv

Tabela 2 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados. Sc - Semicondutor sólido (TiO₂, Zn, MnO₂) [9]

1.2.1. Sistema Homogêneo

No sistema homogêneo não existe catalisador na forma sólida, apresentando, assim, formas diferentes quando se fala da formação de radicais hidroxilo. Este processo pode ou não ter radiação UV como excitação utilizando então os processos fenton, foto-fenton, ozonólise e H₂O₂/UV [8].

1.2.2. Sistema Heterogêneo

O sistema heterogêneo (fotocatálise heterogênea) tem sido foco de muitos estudos nas últimas décadas. As principais aplicações analisadas foram relacionadas com aplicação de luz sobre um catalisador com um determinado comprimento de onda de modo a degradar os poluentes orgânicos existentes na água [10]. A fotocatalise heterogênea tem sido intensamente estudada, dado que é um processo no qual ocorre uma reação catalítica quando incidida a luz solar ou artificial. Sabendo que a água pode

ser dividida em hidrogénio e oxigénio através deste processo, os primeiros estudos concentraram-se na produção de hidrogénio a partir da água utilizando energia solar. Estudos recentes descobriram que partículas de semicondutores irradiadas com UV podem catalisar uma grande quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos através da reação redução-oxidação [11]. Algumas das partículas de semicondutores foram encontradas por serem capazes de mineralizar completamente as substâncias orgânicas e inorgânicas que são conhecidas como poluentes ambientais. Realizaram-se vários estudos para procurar um fotocatalisador semiconductor ideal, nos quais o dióxido de titânio (TiO₂) permanece como uma referência quando comparado com os outros semicondutores (SnO₂, SiO₂, ZrO₂, ZnO, Nb₂O₃). O TiO₂ é o semiconductor que melhores resultados demonstra para efeitos fotocatalíticos, porque possui alta resistência à fotocorrosão, quimicamente inerte, tem baixa toxicidade e boas propriedades hidrofílicas [1]. Resumindo, todas estas vantagens da fotocatalise heterogénea oferecem uma alternativa barata e eficaz para o tratamento de águas residuais, beneficiando, assim, o meio ambiente.

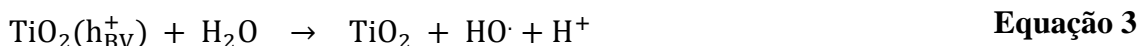
1.3. Mecanismo da Fotocatálise

O mecanismo da fotocatalise tem como principal objetivo degradar compostos orgânicos em meios aquosos através da ativação de um semiconductor quando este é irradiado luz solar ou artificial. Os semicondutores estão no estado sólido, no qual a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é pequena, sendo essa diferença designada por hiato energético. Estes semicondutores conduzem eletricidade quando alguns eletrões são excitados termicamente da banda de valência para a banda de condução [12].

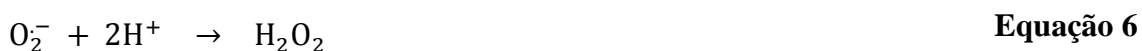
Os compostos altamente reativos formados por este processo são o radical peróxido (O₂^{•-}), radical hidroxilo (HO[•]) e peróxido de hidrogénio (H₂O₂). Estes radicais são gerados quando a superfície do semiconductor absorve fotões com energia igual ou superior à do hiato de bandas deste material, ou seja, a energia necessária para mover um eletrão da banda de valência (B.V.) para a banda de condução (B.C.), gerando lacunas (h⁺) na B.V. e eletrões livres (e⁻) na B.C. (Equação 1).



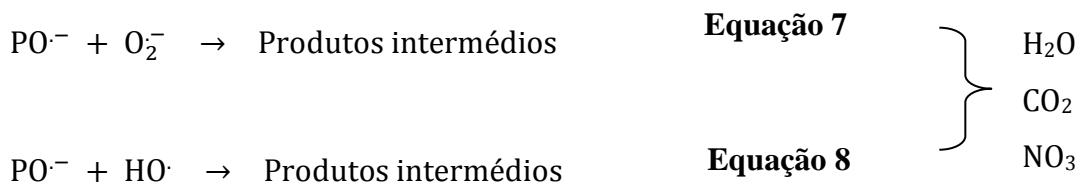
O O_2 tem uma função importante neste mecanismo, pois funciona como um isolador de elétrons na banda de condução formando radicais superóxidos $O_2^{\cdot-}$ (processo de redução) de acordo com a equação 2. Por sua vez, na banda de valência as lacunas têm carga positiva suficiente para reagir com as moléculas de H_2O e OH^- adsorvidas na superfície do semiconductor, formando os radicais hidroxilo HO^{\cdot} (processo oxidativo) (Equações 3 e 4).



Os radicais superóxido vão atacar os poluentes orgânicos de modo a formar espécies não perigosas para o ambiente. Por sua vez, estes radicais vão reagir com as moléculas de hidrogénio, formando radicais hidroxilo, peróxidos de hidrogénio e outros iões (Equações 5 e 6).



Os reagentes originados por este processo, têm como intuito mineralizar os poluentes orgânicos (PO) (equações 7 e 8) [13, 14].



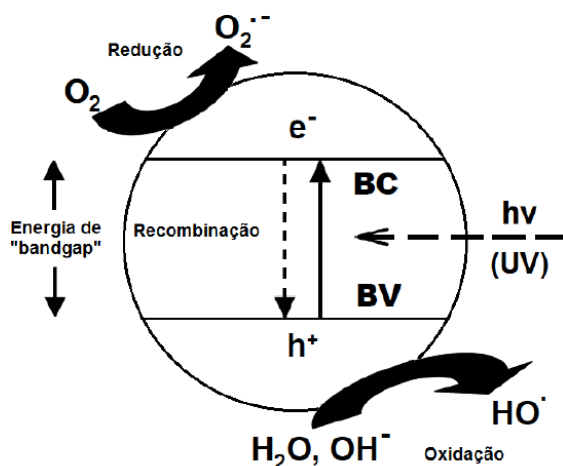


Figura 3 - Mecanismo da fotocatalise [9]

Para se entender melhor o mecanismo de fotocatalise colocou-se a figura 3, que nos demonstra o que acontece no semicondutor durante o processo fotocatalítico. O processo inicia-se quando um fóton ($h\nu$) com energia igual ou superior à do hiato energético do semicondutor incide sobre a sua superfície e faz excitar um e^- da B.V. para a B.C., originando o aparecimento de e^- na B.C. e de h^+ na B.V. Na B.C. as moléculas de O_2 reagem com o e^- formando radicais superóxidos $O_2^{\cdot-}$ (processo de redução), enquanto na B.V. a h^+ com carga positiva reage com as moléculas de H_2O e OH^- adsorvidas pelo semicondutor formando radicais hidroxila HO^\cdot (processo de oxidação).

1.4. Variáveis que influenciam o processo da fotocatalise

Existem várias variáveis que podem influenciar o processo da fotocatalise tanto em fases aquosas como em fases gasosas. As variáveis existentes são, fase mineral, nível de dopagem do fotocatalisador, porosidade dos agregados, área superficial específica ativa, pH, concentração de doadores e aceptores de elétrons, fluxo de luz irradiada, temperatura e presença de cátions e aniões. No que diz respeito à concentração de fotocatalisador, tudo depende da geometria do fotoreator e das suas condições de trabalho. A taxa inicial de degradação fotocatalítica é diretamente proporcional à quantidade de catalisador até atingir o limite máximo, ou seja, tudo depende da quantidade de TiO_2 que reveste a superfície da amostra e da quantidade de partículas de TiO_2 que são iluminadas, uma vez que isso determina a eficiência do revestimento na degradação dos poluentes orgânicos. Outro aspeto importante de referir

é a concentração inicial do poluente orgânico. É necessário ter em conta a influência da absorção de radiação pelo poluente durante o processo da fotocatalise, pois, quanto maior a absorção menos radiação estará disponível para ativar o catalisador. A concentração de O_2 é uma das variáveis que poderá influenciar o processo fotocatalítico. Este processo depende da concentração de O_2 porque está relacionado com a própria natureza redox do processo. As moléculas de O_2 tornam-se importantes para este processo pois é a espécie que recebe os elétrons gerados durante o processo da fotocatalise, podendo, na sua ausência, aumentar a recombinação dos transportadores de carga, levando assim, a uma diminuição da atividade fotocatalítica [8].

O fluxo de energia incidente e o comprimento de onda são fatores importantes no processo fotocatalítica. A taxa de reação fotocatalítica está relacionada com a magnitude do fluxo. Esta situação explica-se porque existe uma mudança de ordem do fluxo radiante na taxa de reação o que levará a uma maior recombinação das espécies fotogeradas quando existe excesso de luz no sistema, limitando assim, o aproveitamento dos fótons neste processo. O ponto isoelétrico do TiO_2 tem um $pH = 6,3$, a sua variação permitirá a formação de cargas superficiais negativas ou positivas. Estas modificações na carga superficial podem afetar a adsorção das espécies existentes no meio e como consequência levarem à separação dos transportadores de carga. O diâmetro das partículas do TiO_2 bem como os agregados formados também poderão ser influenciados pelo pH do meio.

Por fim, outra variável que influenciará o processo fotocatalítico é a presença de aniões neste processo. A presença de aniões como os cloretos, sulfatos e carbonetos retarda a taxa de fotodegradação dos poluentes orgânicos, uma vez que estes bloqueiam os sítios ativos do TiO_2 impedindo a adsorção das espécies a serem degradadas [15].

1.5. Dióxido de Titânio (TiO_2)

Existem muitos materiais semicondutores que podem ser utilizados como um fotocatalisador. Semicondutores como TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , são os adequados para iniciar um processo fotocatalítico. Os fotocatalisadores ideais necessitam ter alguns atributos para a fotocatalise heterogénea, tais como, estabilidade e fotoatividade sustentada, inócuos, baixo custo, poder de reação com uma grande variedade de substratos, alta adaptação a vários ambientes, boa adsorção em espectro solar e serem quimicamente inertes [8]. O TiO_2 é um semicondutor do tipo n e tem sido amplamente reconhecido como um fotocatalisador excelente, pelo que será foco de uma investigação

mais aprofundada devido a sua extensa utilidade. Estudos efetuados demonstram que superfícies de TiO_2 têm excelentes propriedades auto-limpantes, são anti-embaciadas e têm propriedades super-hidrofílicas. O TiO_2 tem algumas formas cristalinas, sendo as mais comuns a anatase e o rutilo [16]. A brookite é a forma mais rara devido à sua instabilidade em termos de entalpia de formação. Tanto a anatase como o rutilo contêm configurações octaédricas, podendo ser descritas como um átomo de Ti rodeado por seis átomos de oxigênio, diferindo apenas nas distorções e disposições do octaedro. No rutilo cada octaedro está em contato com dez octaedros na vizinhança e na anatase cada octaedro está em contato com oito octaedros na vizinhança (figura 4). A anatase é a forma alotrópica do TiO_2 mais importante para o processo fotocatalítico dado ter as propriedades desejadas para este processo: elevada área superficial específica, alta densidade de sítios ativos, estabilidade química numa ampla faixa de pH, baixo custo, fotoestável e biológica e quimicamente inerte. A tabela 3 apresenta as propriedades mais importantes da anatase e do rutilo [17, 14].

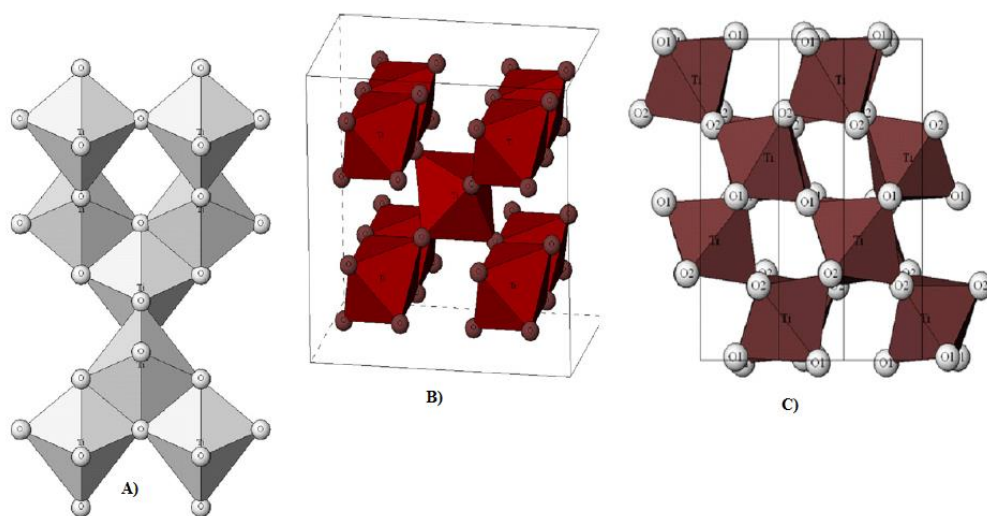


Figura 4 - Estrutura cristalina do dióxido de titânio - A) Anatase, B) Rutilo, C) Brookite [14]

<i>Propriedades</i>	<i>Anatase</i>	<i>Rutilo</i>
Peso Molecular (g/mol)	79,88	79,88
Ponto de Fusão (°C)	1825	1825
Ponto de Ebulição (°C)	2500 – 3000	2500 – 3000
Limiar de Absorção de Luz (nm)	< 390	< 415
Dureza de Mohr's	5,5	6,5 – 7
Índice de Refração	2,55	2,75
Constante Dielétrica	31	114
Estrutura Cristalina	Tetragonal corpo centrado	Tetragonal simples
Constantes de Rede (Å)	a = 3,78 / c = 9,52	a = 4,59 / c = 2,96
Densidade (g/cm ³)	3,79	4,13
Comprimento das ligações Ti – O (Å)	1,94 (4) / 1,92 (2)	1,95 (4) / 1,98 (2)

Tabela 3 - Propriedades da Anatase e do Rutilo [14]

1.6. Dopagem do dióxido de titânio com prata

A prata (Ag) é um material com aspeto brilhante e lustroso, que apresenta boa ductilidade e boa maleabilidade. É um metal com elevada condutividade elétrica e térmica, sendo estável ao ar e na água. Devido às suas propriedades antibacterianas, poderá ser aplicado em filmes finos de TiO₂ para melhorar os efeitos fotocatalíticos desse revestimento [18]. Apesar do TiO₂ ser o melhor fotocatalisador, possui algumas limitações, tais como, um hiato energético alto, elevada combinação de e⁻/h⁺ e reage apenas quando incidida luz UV ($\lambda < 388$ nm). Para tentar minorar estas limitações procedeu-se a deposição de filmes finos de TiO₂/Ag através da Pulverização Catódica por Magnetron de modo a perceber qual a melhor concentração de Ag no filme de TiO₂ para melhorar as propriedades fotocatalíticas do revestimento. A dopagem de Ag no filme fino de TiO₂ permite uma menor recombinação e⁻/h⁺, poderá alargar o espetro de absorção para a zona do visível, e aumenta a área superficial das cristalites [14]. Através da pesquisa efetuada, prevê-se que quanto maior for a concentração de Ag no filme de TiO₂, mais intensa será a cor do revestimento [18]. De todos os metais nobres existentes para a dopagem do TiO₂, Ag é a que apresenta menos potencial tóxico. Este metal pode revestir a superfície ou ser incorporado na estrutura do TiO₂ de modo a evitar a recombinação e⁻/h⁺, melhorando assim a atividade fotocatalítica do semicondutor. O mecanismo que impede a recombinação dos transportadores de carga consiste na oxidação do metal adsorvido no catalisador através do oxigénio dissolvido, gerando um

aumento de radicais O_2^- , produzindo assim radicais hidroxilo. Seguidamente, o elétron foto gerado reduz a espécie metálica oxidada e a reação do elétron com o metal impede o consumo da lacuna, ficando esta disponível para interagir com as moléculas de H_2O ou OH^- e gerar radicais hidroxilo. Estudos efetuados sobre a modificação superficial do TiO_2 relatam que a percentagem de metal dopado na superfície do semiconductor é um parâmetro importante, uma vez que as espécies metálicas atuam na captura de elétrons foto gerados durante a excitação eletrónica do semiconductor. Conclui-se que a Ag melhora a eficiência fotocatalítica do semiconductor [9, 19].

2. Descrição dos ensaios experimentais

2.1. Pulverização Catódica por Magnetron

A Pulverização Catódica é uma técnica que permite a condensação de compostos na fase gasosa para formar materiais no estado sólido. Usualmente estes materiais sólidos vêm na forma de filmes finos depositados num determinado substrato. Este processo contém um alvo (sólido) que será devastado gradualmente através do bombardeamento de iões energéticos, constituindo, assim, um plasma gasoso com baixa pressão. É um processo no qual os átomos altamente energéticos são pulverizados em condições de não equilíbrio térmico e, por isso, é utilizada como técnica industrial e também como técnica de processamento de novos materiais. Esta técnica divide-se em dois processos, o primeiro consiste na remoção de átomos ou agregados de átomos do alvo e o segundo consiste na deposição do revestimento no respetivo substrato. A remoção dos átomos ocorre sempre que a energia transferida pelos iões seja superior à energia de ligação do material. A acumulação de átomos no substrato permite formar o filme fino desejado [20].

A Pulverização Catódica realiza-se dentro de uma câmara de alto vácuo onde é introduzido um gás pesado (árgon) a baixas pressões, funcionando como um gás de trabalho. Nesta técnica o alvo é ligado ao cátodo da fonte de voltagem e o suporte do substrato forma o ânodo. Inicialmente os átomos de árgon são ionizados aplicando um campo elétrico. Por sua vez, os elétrons libertados vão chocar com os átomos de gás, ionizando-o, formando Ar^+ , estabelecendo assim, uma diferença de potencial. Quando os iões de Ar^+ são acelerados e chocam com o alvo vão libertar átomos ou agregados de átomos que posteriormente se depositam no substrato (figura 5). Normalmente, os átomos neutros removidos, como têm elevada energia cinética, acabam por se depositar

no substrato, ao passo que os elétrons secundários são acelerados podendo formar mais íons de Ar^+ devido à colisão com os átomos de argônio. Embora os íons negativos também sejam ejetados, estes, não contribuem para a deposição sobre o substrato. Não obstante, estes podem ter influência nas condições de crescimento dos filmes uma vez que são acelerados em direção ao substrato bombardeando o filme em crescimento. Para bombardear a superfície utilizam-se os íons em vez dos átomos, dado que estes atingem mais rapidamente a energia necessária para que a pulverização catódica seja efetuada da melhor forma [21].

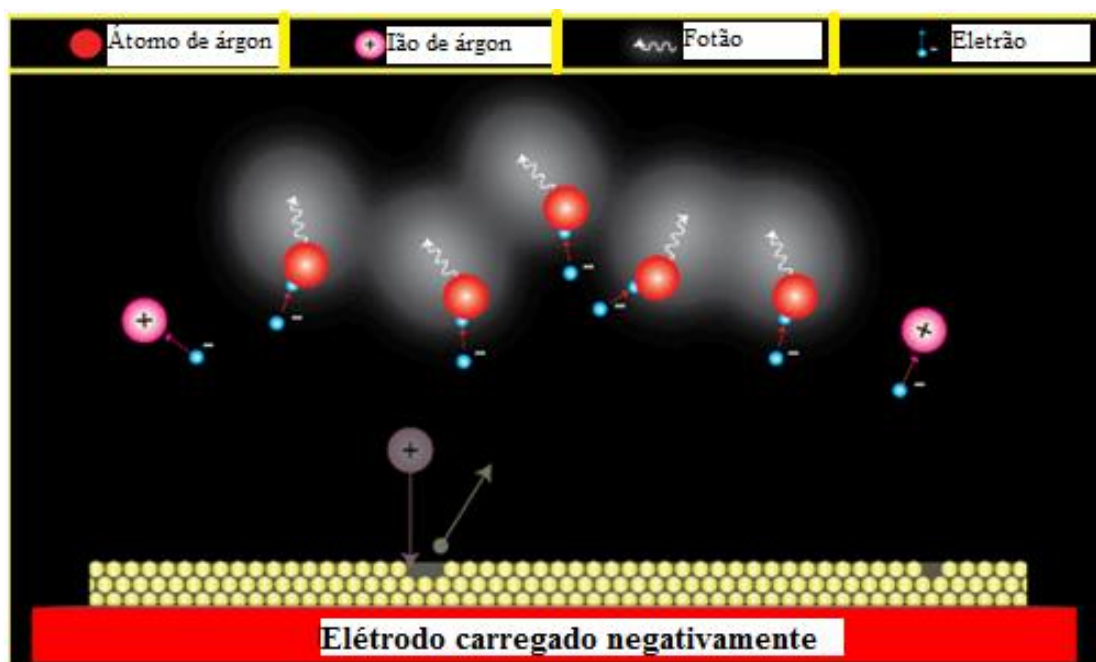


Figura 5 - Pulverização catódica [22]

O rendimento da pulverização catódica depende das características do íon incidente e da geometria dentro da câmara de deposição. Com o aumento da energia de íons a taxa de pulverização aumenta de forma linear até atingir o máximo. De seguida decresce lentamente demonstrando, assim, que o livre percurso médio das espécies existentes no plasma tem uma função muito importante neste processo [23].

Os principais problemas existentes na pulverização catódica são, por um lado a baixa pressão dentro da câmara de deposição (10^{-3} mbar), que minimiza o processo de colisão entre o átomo e o gás, e por outro, a necessidade de existir uma pressão de gás suficientemente alta para permitir o bombardeamento iónico necessário para manter o plasma. Com o intuito de colmatar estes problemas utilizou-se a técnica de pulverização catódica por magnetron que permite uma ionização mais eficiente a baixas pressões.

Esta técnica surgiu com a necessidade de obter um sistema de deposição que pudesse controlar a taxa de deposição dos átomos retirados do alvo. O método utilizado consistiu em introduzir uma configuração de ímanes debaixo do alvo, e com isso, comprovou-se que o campo magnético gerado pelos ímanes levou a um aumento da taxa de deposição [22].

A utilização dos ímanes permitiu a criação do campo magnético (Figura 6) promovendo um aumento significativo da densidade do plasma junto ao alvo, facilitando a pulverização. A presença do campo magnético é importante neste processo pois evita que os elétrons neutralizem os íons incidentes no alvo e facilita a criação dos íons através do contato existente entre os elétrons e os átomos neutros localizados perto do alvo. A técnica de pulverização catódica por magnetrão é um sistema de deposição mais seguro pois os valores dos potenciais e das pressões são mais baixos. Neste processo é necessário controlar os parâmetros de deposição porque vão influenciar diretamente as propriedades dos filmes, proporcionando uma deposição de filmes homogêneos, livres de contaminações, com boa adesão e controle da espessura. Com a aplicação dos ímanes neste processo obtém-se um plasma com baixas pressões, aumentado, desta forma, o livre percurso médio dos íons do plasma, o que por sua vez faz com que as partículas presentes incidam com maior energia sobre o alvo, aumentando o rendimento da pulverização [20, 24].

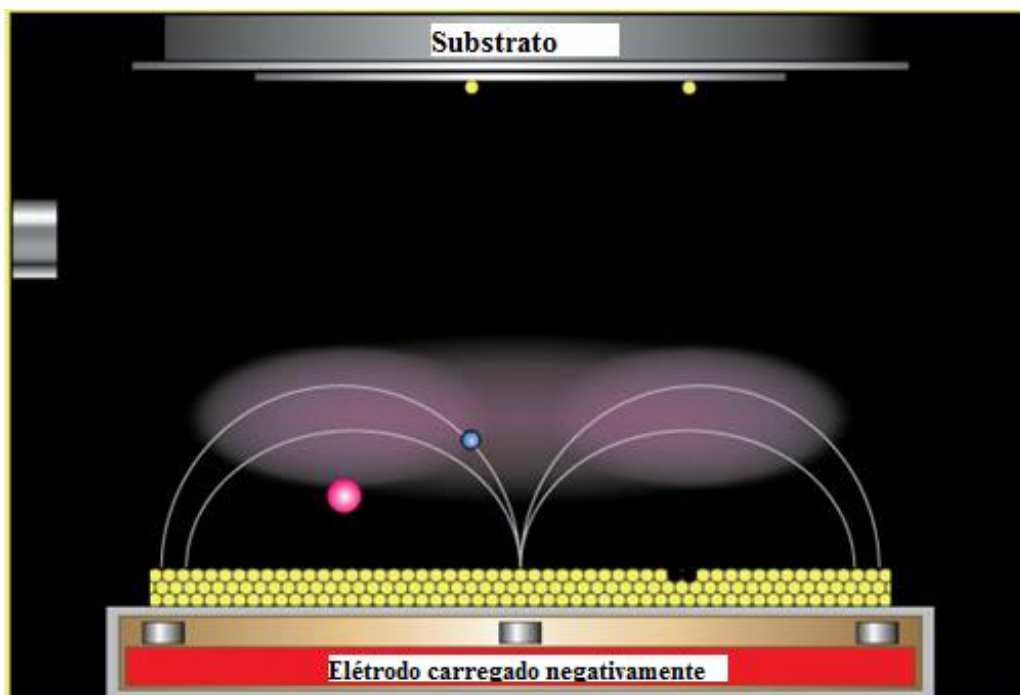


Figura 6- Pulverização Catódica por Magnetrão [22]

Por fim, através das pesquisas efetuadas na literatura verifica-se que existem diferentes processos para preparar os filmes finos de TiO_2 , de entre os quais, deposição química de vapores (CVD), deposição pulsada a laser (PLD), técnica de sol-gel e pulverização catódica por magnetron (deposição física de vapores – PVD). Embora a técnica de sol gel seja a mais utilizada comercialmente por apresentar custos mais baixos, esta gera muitos desperdícios químicos, tais como solventes e tensoativos [25]. Assim, apesar de não ser um processo barato, a pulverização catódica por magnetron, é muito utilizada na indústria, uma vez que existem diversas aplicações onde é necessário introduzir uma película fina sobre a superfície dos materiais [26]. Este processo permite obter filmes finos com boas qualidades e bom desempenho para as diferentes aplicações. Além disso, a pulverização catódica é um processo simples, que permite flexibilidade na combinação de materiais e uma boa distribuição do filme fino no substrato [27].

2.2. Tratamento Térmico

O tratamento térmico das amostras torna-se importante porque melhora as propriedades óticas, estruturais e elétricas do revestimento. Além disso, permite uma reorganização da estrutura dos cristais para uma configuração mais estável, ficando com menor grau de desorganização microestrutural devido a energia cedida [28]. Inicialmente, como depositado, o filme fino de TiO_2 está no estado amorfo, porém, quando aquecido até 600°C apresenta uma estrutura cristalina típica da anatase, e a temperaturas acima de 700°C uma estrutura cristalina associada ao rutilo. Neste trabalho, o tratamento térmico efetuado consiste em aquecer a amostra no forno durante duas horas até atingir uma temperatura de 500°C . De seguida, deixa-se estabilizar durante uma hora a essa temperatura, e por fim, a amostra arrefece no forno durante seis horas até atingir a temperatura ambiente. Os revestimentos de TiO_2 dopados com Ag sofrem alterações ao nível estrutural, quer ao nível da sua microestrutura, quer ao nível das suas propriedades óticas e físicas. A primeira observação importante é que, por promover a difusão e coalescência, o processo de tratamento térmico conduz a um aumento progressivo de aglomerados de Ag. Durante o tratamento térmico o tamanho de grão de Ag aumentará em função do aumento da temperatura (figura 7). Através da difração de raios-X verifica-se que quanto maior a temperatura, mais evidentes serão os picos de difração referentes à estrutura cristalina de face centrada da Ag.

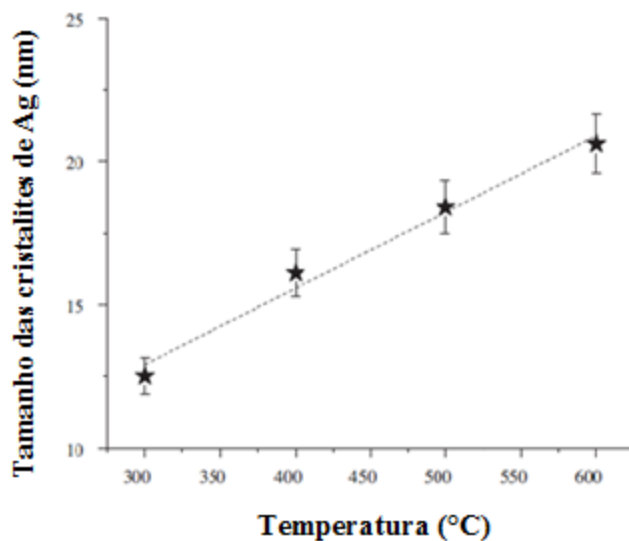


Figura 7 - Relação entre a temperatura e o tamanho das cristalites de Ag [29]

Com a pesquisa efetuada verifica-se que a Ag pode evitar a cristalização do TiO_2 quando a temperatura ronda os 300°C . A cristalização tardia está relacionada com a dispersão da Ag no TiO_2 durante o processo de pulverização, ou seja, a presença de átomos de prata aumenta a barreira de ativação para a cristalização. As partículas de Ag no revestimento TiO_2 têm uma forma irregular, dado que ocorrem agregações induzidas no processo de difusão durante o tratamento térmico efetuado às amostras. Durante o tratamento térmico as partículas difundem-se para a interface ou superfície da amostra, não sendo por isso, apropriado que a concentração de Ag seja muito elevada, caso contrário resultará em revestimentos óticamente muito opacos, o que não é benéfico para a atividade fotocatalítica [29, 30].

2.3. Ensaio Fotocatalítico (Absorvância) e Propriedades Óticas (Transmitância e Refletância)

A espectrofotometria é uma técnica que permite obter informações sobre a absorção ou transmissão de luz nos materiais, ou seja, em componentes desconhecidos de uma solução é possível identificar os seus espectros característicos quando incididos os raios ultravioletas, visível ou infravermelho. É um processo de absorção molecular muito importante para identificação de grupos funcionais nas moléculas, podendo ser aplicado na espectroscopia UV/visível para determinar quantitativamente os compostos dos grupos absorventes. A partir desta técnica é possível verificar os tipos de elementos presentes no composto, a quantidade de cada um deles e a posição tridimensional de

cada átomo. O funcionamento do espectrofotómetro inicia-se quando um feixe de radiação eletromagnética incide sobre a amostra do composto que vai absorver energia em determinados comprimentos de onda [31]. O espectro eletromagnético é um intervalo de radiação eletromagnética que vai desde a região de ondas de rádio até aos raios gama.

Posto isto, a região visível está situada na faixa dos 400 – 700 nm, a região ultravioleta está na faixa de 200 – 400 nm e a região infravermelho situa-se acima dos 700 nm (figura 8). Quando o feixe de luz monocromática atravessa uma solução com moléculas absorventes, parte dessa luz é absorvida pela solução e a restante é transmitida. Assim sendo, a absorção de luz depende da concentração das moléculas absorventes e da espessura da solução, a que podemos designar percurso ótico [32].

Os eletrões encontram-se em estados de energia baixos (estado fundamental), ficando assim, com maior capacidade para absorver energia radiante. Isto permite a passagem para estados energéticos superiores ou excitados, devendo pertencer ao espectro eletromagnético da região UV. Na interação entre a matéria e a radiação é essencial perceber que a radiação eletromagnética pode ser emitida ou absorvida em quantidades discretas (quanta ou fóton). Para cada fóton temos uma energia (E) definida que depende da frequência da radiação (ν) ($E = h \cdot \nu$, em que h corresponde à Constante de Plank ($h = 6,626 \times 10^{-34} \text{J.s}$)).

Recorrendo à seguinte equação ($E_1 - E_0 = h \cdot \nu$, em que E_1 é o estado excitado e E_0 o estado fundamental) podemos quantificar a energia necessária para promover a transição eletrónica desde o estado fundamental até ao estado excitado [31].

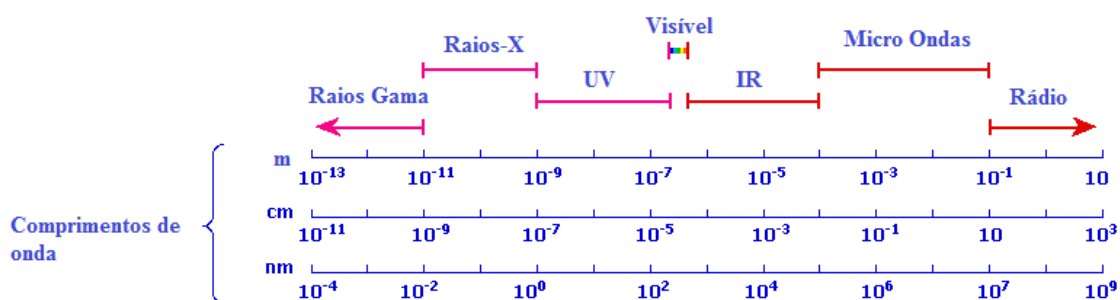


Figura 8 - Representação do espectro eletromagnético [34]

Na espectroscopia UV/visível existem transições eletrónicas, ou seja, os eletrões da banda de valência são excitados para estados de energias superiores. É necessário

que as moléculas contenham grupos funcionais insaturados ($C = C$, $C = O$) para fornecer as orbitais moleculares (π , σ). O local preferencial para a absorção da região UV/visível são os cromóforos, pois são os principais responsáveis pelas transições eletrônicas ($\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$) existentes durante o processo. Os elétrons podem ser encontrados nas seguintes orbitais, σ – orbitais ligantes simples, π – orbitais ligantes (duplas ou triplas ligações) e orbitais não – ligantes (par isolado de elétrons).

As orbitais ligantes σ têm menor energia que as orbitais ligantes π , que, por sua vez, têm menor energia que as orbitais não-ligantes. Quando a radiação eletromagnética de um determinado comprimento de onda é absorvida, ocorre uma transição destas orbitais para orbitais vazias, usualmente designada por orbital anti-ligante σ^* ou π^* (Figura 9). O espectro de absorção molecular é um espectro de bandas e não de riscas como na absorção atômica, dado que as moléculas possuem energia vibracional para qualquer estado eletrônico. As diferenças de energias entre as orbitais dependem do tipo de átomos presentes e da natureza do sistema de ligações. As bandas de absorção são caracterizadas por dois parâmetros (posição e intensidade), na qual a posição corresponde ao comprimento de onda da radiação eletromagnética originada pela transição eletrônica enquanto a intensidade irá depender da energia das orbitais moleculares e da probabilidade de existência de transições. Os espectros de absorção UV/visível apresentam bandas largas pois existe uma sobreposição de sinais provenientes de transições vibracionais e rotacionais quando comparado com os sinais que estão associados às transições eletrônicas [31, 33].

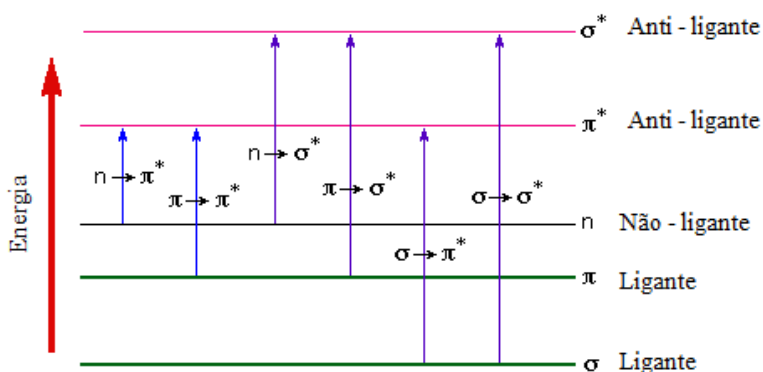


Figura 9 - Transições eletrônicas na espectroscopia UV/Visível [34]

2.3.1. Lei de Beer-Lambert:

A partir da Lei de Beer-Lambert é possível estabelecer uma relação entre a transmitância e absorvância. Esta lei diz que a concentração de uma substância é diretamente proporcional à intensidade da luz absorvida ou inversamente proporcional ao logaritmo da luz transmitida (figura 10) [35].

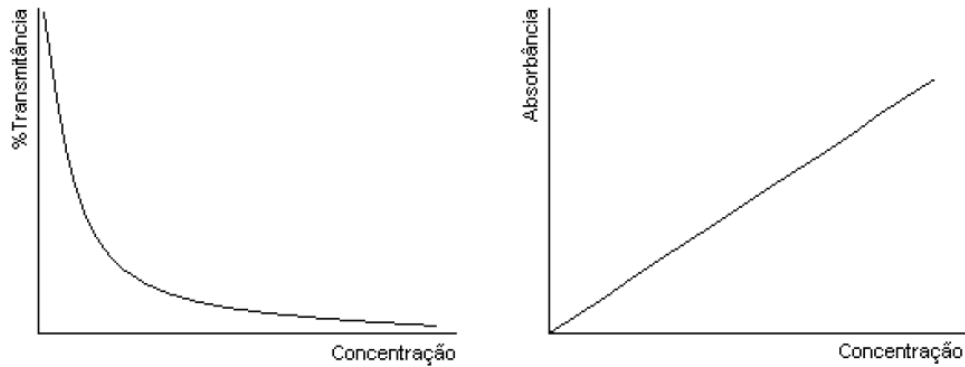


Figura 10 - Relação entre % Transmitância e de Absorvância em função da concentração [35]

Para medir a quantidade de luz que a amostra irá absorver recorre-se à Lei de Beer-Lambert, que relaciona a intensidade da luz incidida na solução (I_0) com a intensidade da luz que sai da solução (I) (figura 11) [31].

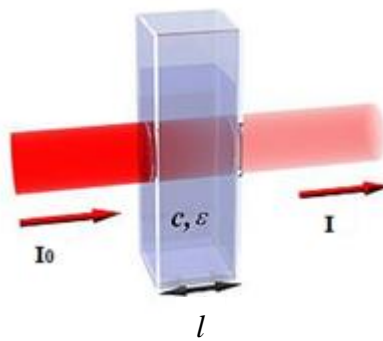


Figura 11 – Relação entre a intensidade da luz incidida na solução e a intensidade da luz que sai da solução [34]

$$A = -\text{Log} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon \cdot c \cdot l \quad \text{Equação 1}$$

Onde A é a absorvância, ϵ é o coeficiente de absorvidade molecular ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$), c é a concentração do composto em solução ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), l é a espessura das amostras através da qual a luz passa, percurso ótico (cm).

A absorvância e a transmitância (T) podem relacionar-se matematicamente, através da seguinte equação:

$$A = -\text{Log} \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\text{Log} (T) \quad \text{Equação 2}$$

Tanto o coeficiente de absorvidade molecular como o percurso ótico são constantes, sendo assim, pode-se escrever a equação 2 da seguinte forma:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{C}{C_0} \quad \text{Equação 3}$$

Onde o A_0 e C_0 correspondem à absorvância e concentração no instante zero, enquanto A e C tomam valores para um determinado tempo t . Assim se reescrevem as seguintes equações:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{Equação 4}$$

$$A = A_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{Equação 5}$$

Para se interpretar melhores os resultados obtidos, as equações 4 e 5 podem ser reescritas da seguinte forma:

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = -kt \quad \text{Equação 6}$$

$$\ln \left(\frac{A}{A_0} \right) = -kt \quad \text{Equação 7}$$

Onde t é o instante de medição de absorvância. Caso $\ln \left(\frac{C}{C_0} \right)$ esteja em função do tempo, é possível efetuar-se uma aproximação linear à constante de degradação do corante (k – constante cinética de degradação de 1ª ordem), permitindo obter a sua velocidade de degradação [36, 37].

A partir da transmitância pode-se fazer uma caracterização ótica das amostras. Assim, para interpretar os resultados obtidos nesta técnica recorre-se a um gráfico que relaciona a percentagem de radiação incidente transmitida pela amostra com o comprimento de onda da radiação que é incidida na mesma. As oscilações que se verificam nos gráficos estão diretamente relacionadas com a espessura do filme, dado que se trata de um fenómeno de interferência ótica. Com o auxílio desses gráficos é possível calcular a espessura do filme a partir da equação 8. Essa equação tem em conta os comprimentos de onda dos picos consecutivos de transmitância com maior intensidade (λ_1, λ_2) e o índice de refração ($n = 2,5$). Como será referido mais a frente, não foi possível calcular a espessura dos revestimentos através deste método, pois os gráficos obtidos tiveram poucas oscilações [38].

$$\Delta X = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2 \cdot n \cdot (\lambda_2 - \lambda_1)} \quad \text{Equação 8}$$

Onde ΔX é a espessura do filme, λ_1 e λ_2 são os comprimentos dos picos consecutivos de transmitância com maior intensidade e n é o índice de refração.

Uma das características mais importantes dos filmes finos de dióxido de titânio é o seu índice de refração (n), pois relaciona a velocidade da luz no vácuo com a velocidade da luz no meio envolvido (equação 9). Com o índice de refração obtém-se um valor qualitativo da sua densidade permitindo, assim, concluir que quanto maior o índice de refração do material, maior a sua densidade [39].

O índice de refração de um respetivo meio é calculado pela seguinte equação:

$$n = \frac{c}{v} \quad \text{Equação 9}$$

Onde n é o índice de refração, c é a velocidade da luz no vácuo (3×10^8 m/s), v é a velocidade da luz no meio envolvido.

2.3.2. Refletância

A refletância é a relação entre o fluxo radiante refletido e o fluxo radiante incidido, ou seja, é um processo caracterizado pela reflexão incidente da luz em

qualquer material (figura 12). Este processo pode ser dividido em duas componentes, a refletância difusa e refletância especular, na qual a soma destas componentes dá-nos a refletância total [40].

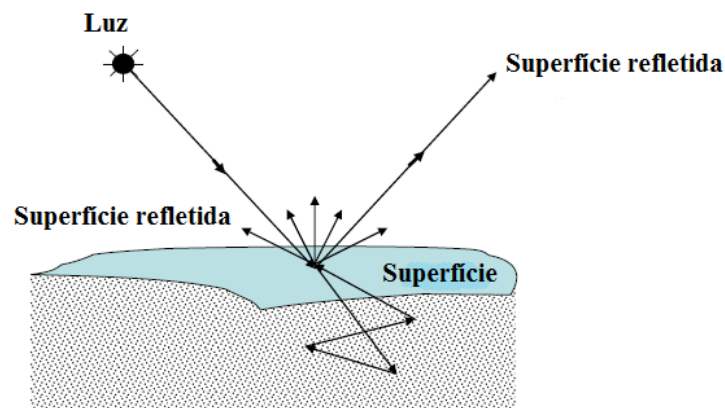


Figura 12 - Mecanismo de reflexão da superfície [41]

A refletância especular é um processo que ocorre quando a superfície lisa, polida ou coberta de um material funciona como um refletor. O ângulo de reflexão de radiação será igual ao ângulo incidente. Para compostos absorventes a fração de energia incidente que é refletida pela superfície será menor para comprimentos de onda absorvidos. O espectro de refletância em função do comprimento de onda será semelhante a um espectro de transmissão. Pode-se concluir que a refletância especular é a componente de radiação incidente que é refletida com um ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência [42]. A refletância difusa é a componente de radiação que penetra a amostra, na qual, sofre uma dispersão antes de voltar á superfície, estando, assim, relacionada com a absorvância do revestimento. A refletância da amostra obtém-se por meio de um gráfico que nos relaciona a refletância da superfície da amostra com o comprimento de onda (λ) (figura 13) [43].

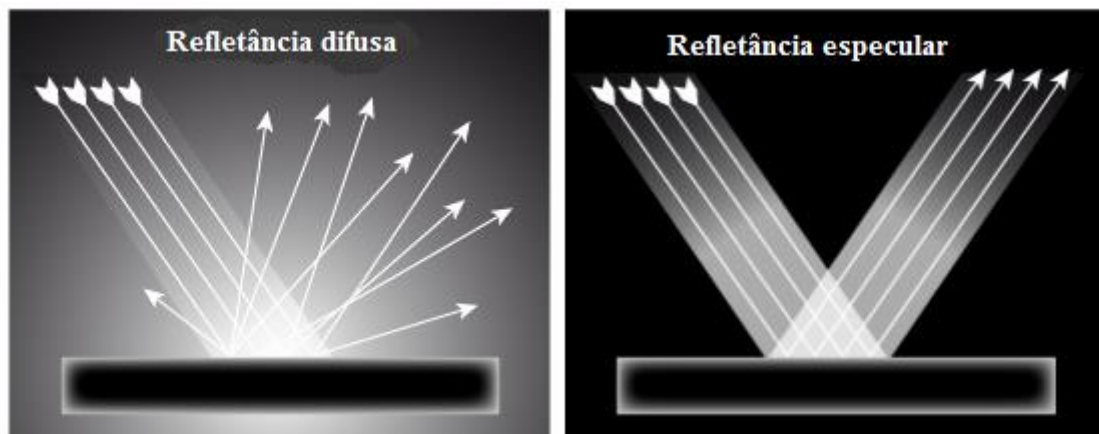


Figura 13 - Refletância difusa e especular [44]

2.3.3. Cálculo do Hiato Energético (E_g) do semicondutor

O estudo das propriedades óticas de um material tem um papel fundamental na sua caracterização. Quando esse material é um semicondutor, é através destas propriedades que é possível determinar a sua estrutura de bandas. Pode-se considerar a existência de duas bandas de energia: a banda de valência e a banda de condução. Na primeira, de menor energia, todos os estados eletrônicos estão ocupados, e caso não exista elétrons na banda de condução designa-se por material isolante. Na segunda, a partir do momento em que nela existam elétrons livres, irá ocorrer condução. Entre estas duas bandas existe uma gama de energias não acessível aos portadores de carga, sendo designada por hiato energético. Existem materiais com hiato de energia direto e indireto. No hiato energético direto o mínimo da banda de condução está alinhada com o máximo da banda de valência, portanto a transição interbanda ocorre de forma direta. No hiato energético indireto, que é o caso do TiO_2 anatase, o mínimo da banda de condução está deslocado do máximo da banda de valência, portanto a transição interbanda ocorre de forma indireta, pois necessita da assistência de um fonão que possa ser emitido ou absorvido. Este parâmetro torna-se fundamental para os semicondutores pois define as propriedades elétricas e óticas destes materiais. Com o hiato energético os elétrons excitados permanecem em níveis de energia mais elevados por tempo suficiente para serem usados consoante a aplicação desejada (como corrente elétrica, ou como corrente térmica, por exemplo). No caso de um metal, não existe esse hiato de energia, assim após serem excitados, os elétrons decaem muito rapidamente para o estado fundamental através de níveis energéticos intermédios. O cálculo do hiato energético requer um gráfico de energia, em função do momento, e neles se evidenciam os estados de energia permitidos e proibidos. Nos materiais semicondutores quando não são iluminados, a

banda de valência encontra-se cheia e a de condução vazia. No entanto, ao incidir-se um fóton com energia igual ou superior à do hiato, leva à excitação dos elétrons da B.V. para a B.C. Estes irão atravessar a zona de hiato e passar para a B.C., tornando-se num material condutor [45].

Kubelka e Munk (K-M) promoveram uma teoria que permite utilizar o espectro de refletância difusa como a medida do hiato energético. Se uma amostra for muito espessa a influência da espessura e substrato são desprezadas ($T = 0$), ou seja, toda a radiação incidente será absorvida ou dispersa. Em qualquer comprimento de onda a equação de Kubelka-Munk será expressa da seguinte forma:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad \text{Equação 10}$$

Onde K é o coeficiente de absorção de K.M., S é o coeficiente de espalhamento de K-M, R_{∞} é a $R_{\text{amostra}}/R_{\text{referência}}$ e o $F(R_{\infty})$ é a função de remissão ou função de K-M.

Para relacionar o hiato energético e o coeficiente de absorção (α) de um semiconductor recorre-se à seguinte equação:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Equação 11}$$

Onde $h\nu$ é a energia do fóton incidente, α é o coeficiente de absorção, C_1 é constante de proporcionalidade e E_g é o hiato de energético.

No caso de o material espalhar a radiação de maneira difusa, o coeficiente de absorção de K-M, K , será igual a 2α , então o coeficiente de espalhamento de K-M, S , será constante em relação à frequência, podendo integrar-se na seguinte equação [46]:

$$(F(R_{\infty})h\nu)^2 = C_2(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 12}$$

Com a estrutura cristalina anatase o TiO_2 torna-se num semiconductor de hiato indireto, o fator de potência não será de $\frac{1}{2}$ mas sim de 2, sendo reescrito da seguinte forma [47]:

$$(F(R_{\infty})h\nu)^{1/2} = C_2(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 13}$$

Com o auxílio da refletância difusa pode-se calcular o hiato energético das amostras, e para isso, traça-se um gráfico que relacione a energia do fóton com o coeficiente de absorção. Efetua-se uma extrapolação de uma linha reta até atingir o zero de absorvância, e retira-se o valor do hiato energético (figura 14) [46].

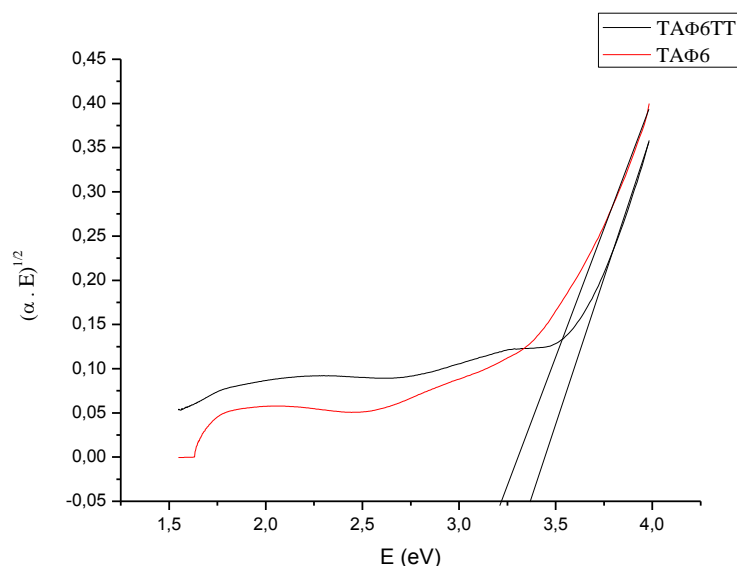


Figura 14 – Exemplo do cálculo do hiato energético

2.4. Microscopia Eletrônica de Varrimento

A Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV), é uma técnica de caracterização microestrutural que resulta do bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra permitindo obter uma definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes no filme fino, determinar a espessura do filme, identificar defeitos e impurezas. A imagem e a microanálise de materiais isolantes e hidratados utilizando o método de sonda de feixe de elétrons é limitada, pois necessita de manter as amostras sobre alto vácuo e com presença do efeito de carga. Neste caso, a amostra deve ser revestida, exceto quando o ensaio é realizado a energias muito baixas, a fim de evitar o fenômeno de carga. No MEV (pressão - 10^{-5} mbar na câmara de amostra) a qualidade da imagem e os resultados de microanálise estão relacionados com o tamanho do feixe de elétrons, com a tensão de aceleração e a natureza da amostra. Existem vários tipos de microscópico para as diferentes aplicações, tais como, varrimento ambiental, varrimento de baixo vácuo, varrimento de alta pressão e varrimento de pressão variável. O MEV permite observar e caracterizar materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica (μm) [48].

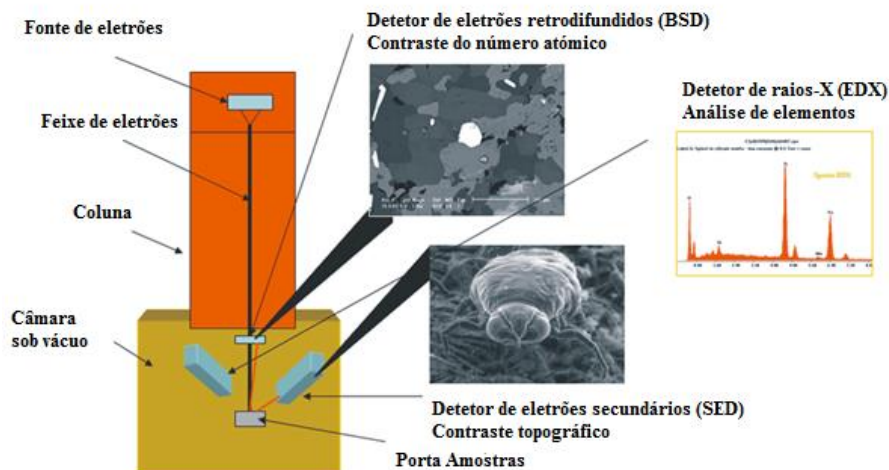


Figura 15 – Esquema do equipamento MEV [49, 50]

A popularidade desta técnica é sustentada pela sua capacidade de obter imagens tridimensionais, tais como imagens de superfícies de um grande número de materiais. O MEV é utilizado principalmente na obtenção de imagens topográficas na gama de ampliação entre 10 a 10000 X e atualmente em ultra-alta amplificação chegando às 400 000 X. No MEV a área da amostra a ser observada é irradiada com um feixe de elétrons que varre a área selecionada, formando a imagem. Os tipos de sinais produzidos pela interação entre os feixes de elétrons e a amostra incluem os elétrons secundários, os elétrons retrodifundidos, os elétrons Auger, os raios-X característicos e outros fótons de variadas energias (figura 16). Os sinais são obtidos pelo volume de emissão específico dentro da amostra e podem ser usados para examinar muitas das suas características (microestrutura, topografia da superfície, cristalografia e composição) (figura 15) [48].

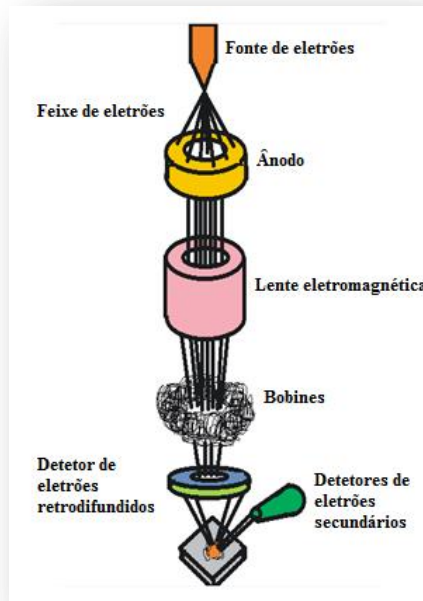


Figura 16 - Percurso do feixe de elétrons até à sua interação com a amostra [49, 50]

Os sinais mais importantes para a formação da imagem no MEV são dados pelos elétrons secundários e pelos elétrons retrodifundidos, pois estes, interagem na zona superficial da amostra, fornecendo a topografia da superfície. A emissão de elétrons secundários está destinada a uma pequena área perto da zona de impacto do feixe de elétrons, permitindo uma maior resolução da imagem que se deseja obter. A aparência tridimensional das imagens é dada pela grande profundidade de campo do MEV. Adicionalmente aos sinais anteriormente mencionados, e como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, com o MEV, também é possível gerar um sinal de raios-X característicos. A análise da radiação X característica emitida pelas amostras pode conter informação qualitativa e quantitativa, permitindo obter a composição química da amostra em causa. Esta análise pode ser realizada em toda a zona visível da amostra ou localizada num diâmetro mínimo de um μm (para o caso do detetor de Si-Li) permitindo a identificação dos elementos químicos presentes na área analisada da amostra [49, 50].

2.5. Hidrofilicidade

A hidrofilicidade é uma das propriedades mais importantes dos revestimentos de TiO_2 . A medida do ângulo de contato é o principal método para caracterizar a propriedade hidrofílica da superfície destes revestimentos, podendo estes ser hidrofóbicos ou hidrofílicos, ou seja, permite verificar a capacidade de molhabilidade de uma superfície. A água forma uma camada sobre a superfície do TiO_2 hidrofílico e à medida que escoar na superfície arrasta consigo todas as partículas poluentes existentes na superfície do revestimento [51]. A avaliação das propriedades hidrofóbicas/hidrofílicas é muito relevante, pois estão interligadas com a capacidade autolimpante deste filme que tem papel fundamental no processo fotocatalítico.

Nos revestimentos hidrofóbicos as gotas de água têm um elevado ângulo de contato com a superfície, e, por isso, não molham a superfície levando consigo a sujidade à medida que escoam. Por sua vez, nos revestimentos fotocatalíticos hidrofílicos o mecanismo autolimpante da superfície depende da radiação ultravioleta ou visível que juntamente com a fotoatividade da superfície degradam os compostos orgânicos que a superfície contém (figura 17 a) e b)). Para que uma superfície tenha propriedades hidrofílicas é necessário que o ângulo de contato entre a gota de água e a superfície seja inferior a 90° , caso contrário a superfície terá propriedades hidrofóbicas (figura 17 c)). O ângulo de contato da gota de água com a superfície é medido através de imagens retiradas por uma câmara digital com o auxílio do programa ImageJ (utilizado para o tratamento de imagens) [52]. A hidrofilicidade está relacionada com a densidade e energia da superfície e também com os radicais hidroxilo que se formam nos filmes de TiO_2 . Pois a superfície que contém radicais hidroxilo combina com as moléculas de água para formar ligações de hidrogénio permitindo assim uma boa molhabilidade [53].

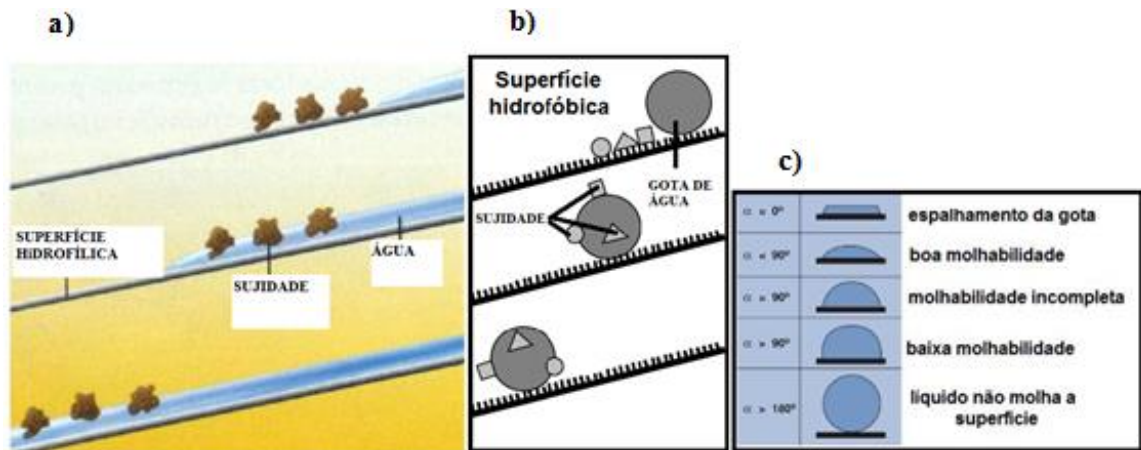


Figura 17 - a) Superfície hidrofílica [53] b) Superfície hidrofóbica, c) Relação entre o ângulo de contato com o grau de molhabilidade [54]

2.6. Difração de Raios-X

A difração de raios-X permite caracterizar os parâmetros das células unitárias dos sistemas cristalinos que constituem o filme fino. Os raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. Para se produzir raios-X faz-se com que o elétron de alta energia (gerado no cátodo) colida com um alvo metálico (ânodo) [54]. O processo de produção de raios-X inicia-se quando o elétron atinge o alvo (I), fazendo com que um elétron da camada K de um átomo do material do alvo seja libertado na forma de fotoelétrão (II), permitindo uma lacuna nessa camada. De seguida, um outro elétron de uma camada mais externa passa para a camada K (III) para ocupar o espaço deixado pelo outro elétron e, com isso, permite uma libertação de energia na forma de fóton de raios-X (IV) (figura 18).

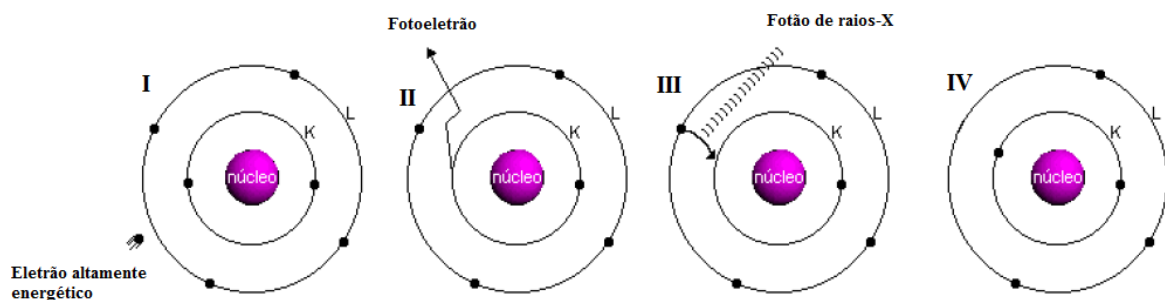


Figura 18 - Produção de raios-X a nível atômico [55]

Quando os raios-X atingem o material são espalhados elasticamente sem que haja perda de energia dos elétrons do átomo. Após a colisão com o elétron o fóton de raios-X muda de trajetória mantendo a mesma fase e energia do fóton incidente, ou seja,

a onda eletromagnética é absorvida e reemitida pelo elétron, atuando este como um centro de emissão de raios-X [55].

Na difração de raios-X existe um espalhamento do elétron, que pode ser coerente ou incoerente. No espalhamento coerente a onda espalhada tem a mesma direção, a mesma fase e a mesma energia que a onda incidente, ou seja, trata-se de uma colisão elástica. No espalhamento incoerente a onda espalhada não tem direção definida, não tem a mesma energia e não mantém a mesma fase, ou seja, temos uma colisão inelástica. Neste espalhamento existe aumento da energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada, provocando o aumento da temperatura [39].

Para perceber melhor o efeito da difração de raios-X, recorreremos à Lei de Bragg (equação 14). Esta lei diz-nos que se considerarmos dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra difração de raios-X vão depender dos diferentes caminhos percorridos pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente (Figura 19) [54].

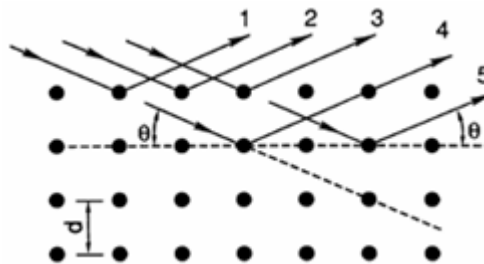


Figura 19 - Difração de raios-X [54]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta)$$

Equação 14

Onde n é o número inteiro (ordem de difração), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (Índice de Miller) da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos paralelos à superfície).

A figura 20 refere-se aos diferentes sistemas cristalinos e às redes Bravais que se podem obter a partir da técnica de difração de raios-X, nos diferentes tipos de materiais [55].

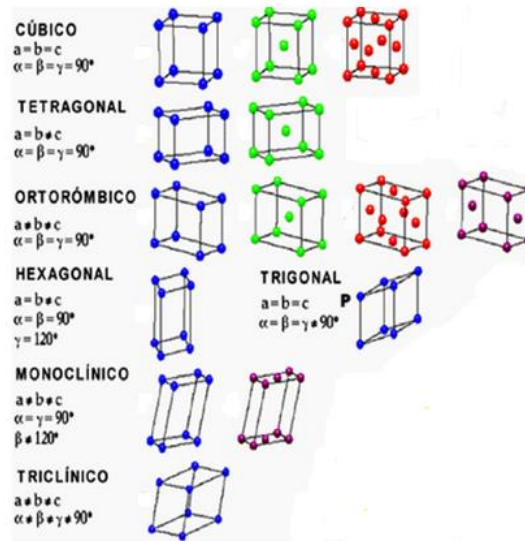


Figura 20 - Sistemas cristalinos e redes Bravais [56]

Com os dados originais retirados da difração de raios-X é possível calcular o diâmetro médio das cristalites, para isso recorre-se a Lei de Scherrer:

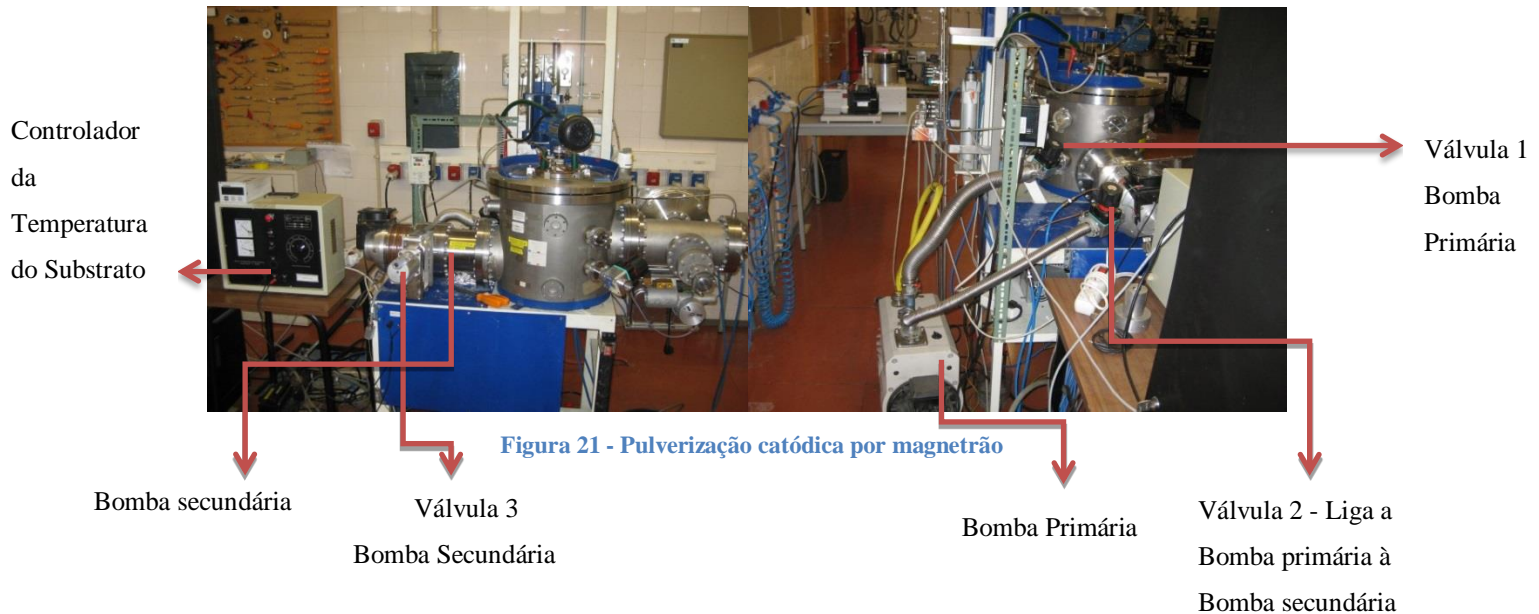
$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad \text{Equação 15}$$

Onde D é o diâmetro médio das cristalites, $K = 0,94$ – constante que depende da forma das partículas, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ é o ângulo de difração e $\beta (2\theta)$ é a largura a meia altura do pico de difração (FWHM) [57].

3. Procedimento Experimental

3.1. Pulverização Catódica por Magnetron

A deposição catódica por magnetron procedeu-se no Departamento de Física, no Laboratório de Revestimentos II, da Universidade do Minho, utilizando o equipamento ilustrado na figura 21. Inicialmente efetuou-se a limpeza por plasma de argon (*etching*) durante dez minutos com o intuito de limpar todas as impurezas e contaminações existentes no substrato. Posteriormente, iniciou-se o vácuo, que é constituído por duas bombas de vácuo, bomba primária (bomba rotatória de palheta dupla) que faz vácuo primário e a bomba turbomolecular que faz vácuo secundário. Este sistema de vácuo contém ainda um medidor de pressão do cátodo (Pirani/Penning) e um controlador de gases que são introduzidos no sistema durante a deposição.



O equipamento da pulverização catódica contém dois magnetrons (um com o alvo de Ti e outro de Ag) (figura 22 a)), permitindo assim, efetuar a deposição dos revestimentos no substrato (lamela de vidro). Contém também um porta-substratos (figura 22 b)) colocado no centro da camara para que a deposição se proceda de forma homogénea por toda a lamela de vidro.

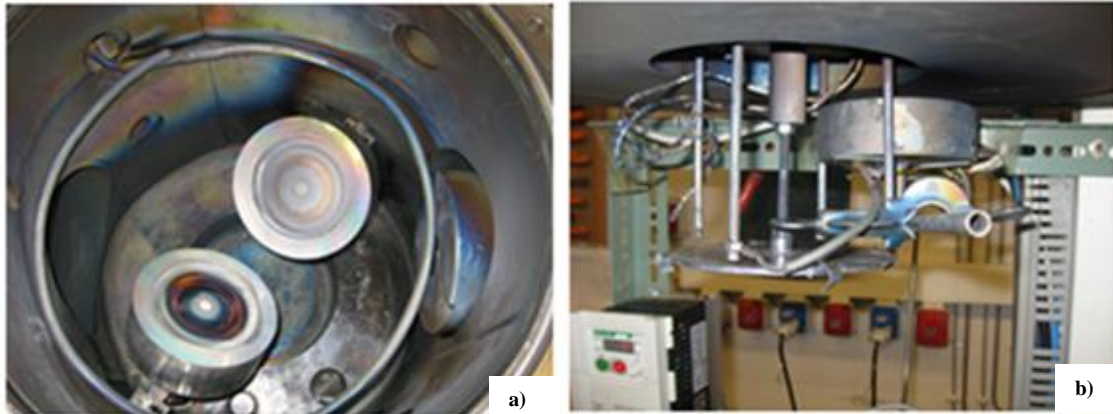


Figura 22 - Interior da câmara de deposição com os respetivos magnetrões e o porta-substrato

Na figura 23 está representado o esquema de funcionamento da pulverização catódica por magnetrão. Constituído por um porta-substrato (em rotação) ligado a uma fonte bias DC (MF *Pulsed DC Bias Power Supply*) (1). Tem uma entrada de gases (Ar e O₂) (2) e uma ligação ao sistema de vácuo constituído pela bomba secundária e primária (3). Contém dois magnetrões (um com o alvo de Ti e outro com um alvo de Ag) ligados a uma fonte DC (1,5 kVA MF *Pulsed DC Magnetron Power Supply MPS 15*) que se encontra ligada à massa (4). Por fim, temos o processo de pulverização, onde os átomos de Ar entram em contacto com os eletrões levando assim à sua ionização. Posto isto, são ejetados átomos dos alvos que posteriormente se depositam no substrato formando o filme fino (5). Todo o sistema está ligado à massa (6).

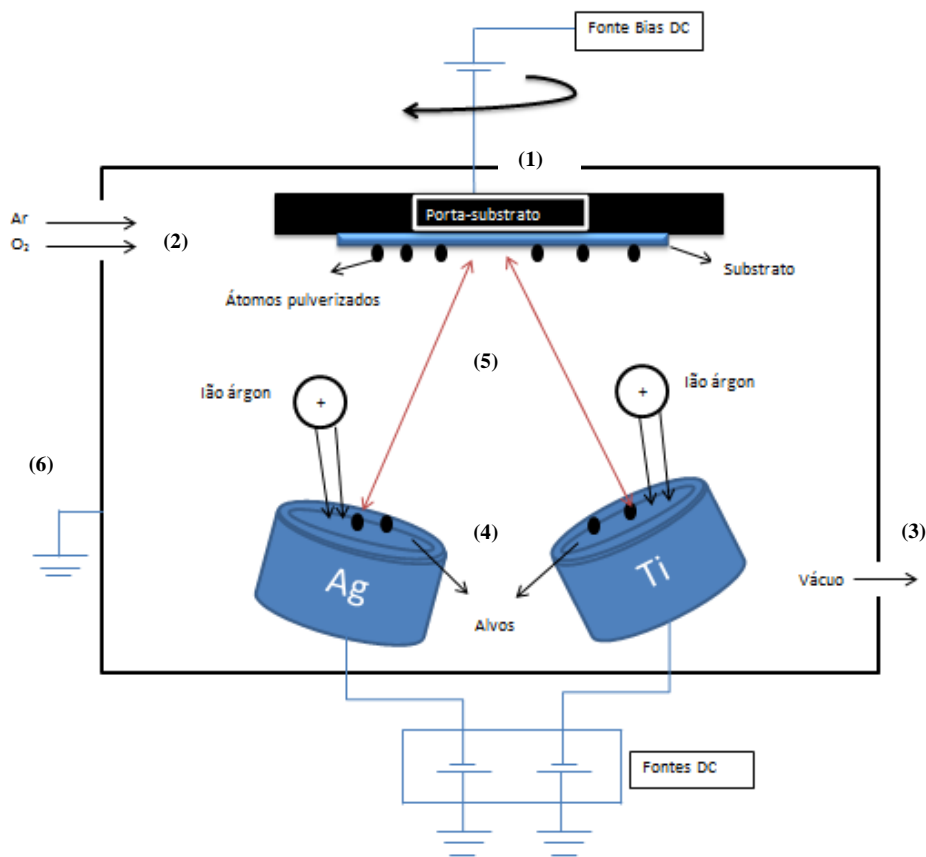


Figura 23 - Esquema de funcionamento da pulverização catódica por magnetron

O tipo de substrato utilizado foi lamelas de vidro da marca Normax (ISO 8037), com 76 mm de comprimento, 26 mm de largura, e uma espessura entre 0,95 mm e 1,05 mm. As lamelas de vidro foram previamente limpas com acetona e água destilada durante 5 minutos no equipamento de banho ultrassônico e, posteriormente, efetuou-se a deposição catódica dos revestimentos.

A primeira etapa experimental efetuada neste trabalho foi a Pulverização catódica por magnetron em lamelas de vidro. Nesta etapa pretendeu-se depositar revestimentos de TiO_2 dopados com Ag. Para isso, depositou-se sempre a mesma concentração de Ti, variando a concentração de Ag no revestimento. Na tabela 4 estão representadas as amostras (TA - amostras de TiO_2/Ag , T - amostra de TiO_2) com as respectivas correntes (I) aplicadas aos magnetrons contendo o alvo de Ti (em A), e de Ag (em mA) e a temperatura do substrato em graus celsius ($^{\circ}C$).

Amostras	I(A) Ti	I(mA) Ag	Temperatura do Substrato (°C)
TAφ1	1	5	Temp. Ambiente
TAφ2	1	5	200
TAφ3	1	10	200
TAφ4	1	12,5	200
TAφ5	1	15	200
TAφ6	1	20	200
TAφ7	1	25	200
TAφ8	1	30	200
Tφ9	1	-----	200
TAφ10	1	7,5	230
TAφ11	1	7,5	200
TAφ12	1	7,5	175

Tabela 4 – Correntes dos alvos de Ti e Ag utilizadas durante a deposição dos filmes finos nas lamelas de vidro e respetivas temperaturas de substrato

3.2. Tratamento Térmico

O Tratamento Térmico procedeu-se no Departamento de Física, no Laboratório de Revestimentos II, da Universidade do Minho, utilizando o equipamento ilustrado na figura 24.

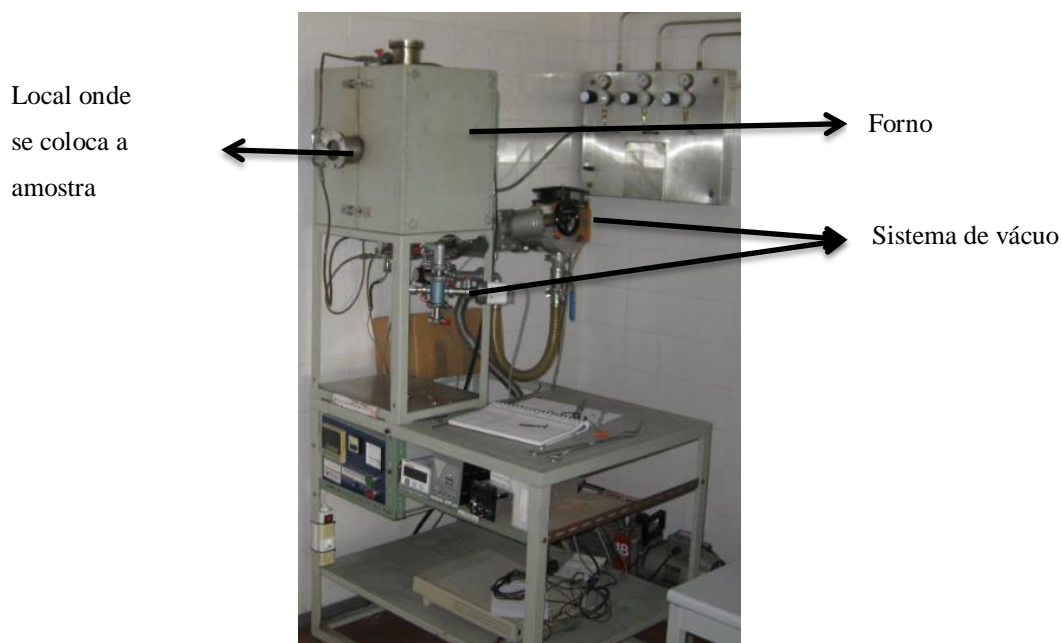


Figura 24 - Forno de Alto Vácuo

O Tratamento Térmico efetuado nas amostras tem como intuito melhorar as suas propriedades óticas, elétricas e estruturais. Este processo inicia-se com vácuo, posto isto, a amostra aquece durante duas horas atingindo a temperatura de 500°C onde estabiliza durante uma hora. Por fim, a amostra arrefece durante seis horas dentro do forno até atingir a temperatura ambiente (figura 25).

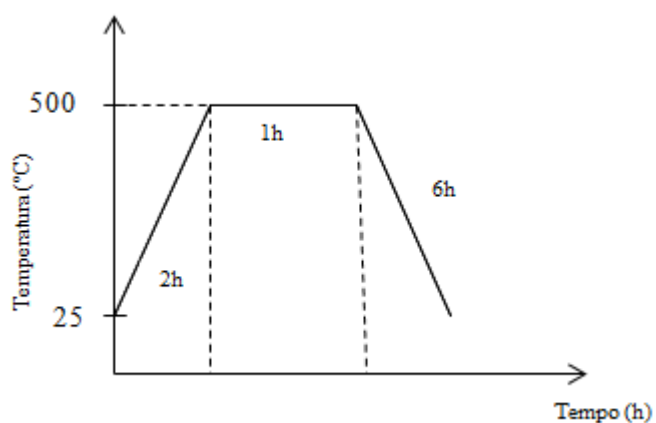


Figura 25 - Tratamento térmico efetuado no forno de alto vácuo

3.3. Propriedades óticas (Transmitância e Refletância)

Ensaio realizado no Laboratório de Investigação de Caracterização Opto-eletrónica do Departamento de Física da Universidade do Minho, através da utilização do Espectrofotómetro de Absorção Shimadzu, Modelo UV-2501 PC (figura 26).



Figura 26 - Espectrofotómetro de Absorção Shimadzu, Modelo UV-2501 PC

Utilizou-se o porta-substratos representado na figura 27 para se efetuar o ensaio de transmitância. Os resultados obtidos neste ensaio foram registados graficamente, com espectros compreendidos numa gama de comprimentos de onda entre 200 nm e 900 nm. Realizou-se este ensaio tanto para as amostras sem tratamento térmico como para as amostras com tratamento térmico.



Figura 27 – Porta-substratos onde se colocam as amostras para o ensaio de transmitância

No Espectrofotómetro de Absorção Shimadzu também é possível calcular a refletância das amostras, para isso é necessário mudar o porta-substratos de onde se coloca as amostras, representado na figura 28 a). Os resultados obtidos foram registados graficamente com espectros compreendidos numa gama de comprimentos de onda entre 200 nm e 800 nm. Realizou-se este ensaio tanto para as amostras sem tratamento térmico como para as amostras com tratamento térmico.

Como foi relatado anteriormente, o cálculo do hiato energético de uma material através da equação de Kubelka-Munk obriga a utilizar uma amostra com espessura considerável, tendo assim uma transmitância aproximadamente nula. O porta-substratos utilizado para o ensaio de refletância é constituído por uma esfera de integração, que possui duas janelas, uma destinada à amostra e outra à referência. A referência é constituída por um pó branco de sulfato de bário (BaSO_4) (figura 28 b)), pois é um difusor mais indicado para as técnicas cromatográficas.

A esfera de integração é constituída por uma câmara cujas paredes interiores são revestidas para que haja uma elevada refletância difusa, de modo que a energia na forma de radiação seja conservada no interior da camara, saindo consoante as direções definidas. Pode haver um défice na intensidade da radiação detetada pelo

fotomultiplicador à saída da esfera de integração que permite uma medida indireta da energia absorvida pela amostra.

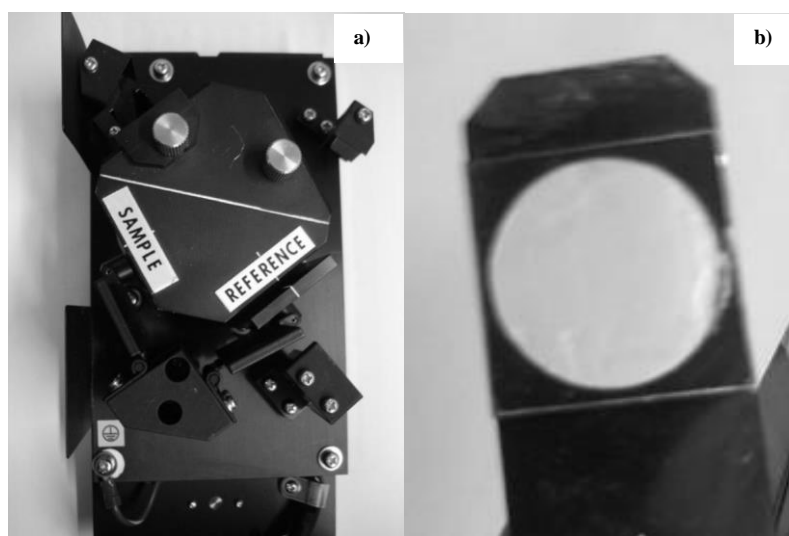


Figura 28 – a) Esfera de integração necessária à medição da refletância difusa, b) Referência de pó branco de sulfato de bário (BaSO_4)

3.4. Ensaio Fotocatalíticos (Absorvância)

Ensaio realizado no Laboratório de Investigação de Caracterização Opto-eletrónico do Departamento de Física de Universidade do Minho. O equipamento é constituído por uma fonte de radiação UV-A (LED – 365 nm THORLABS), uma fonte de excitação Hamamatsu Photonics K.K., Modelo L10761, um espectrómetro UV/Visível Scan-Spec HR da Scansci e um agitador magnético Magnetic Stirrer HI 190M (figura 29).

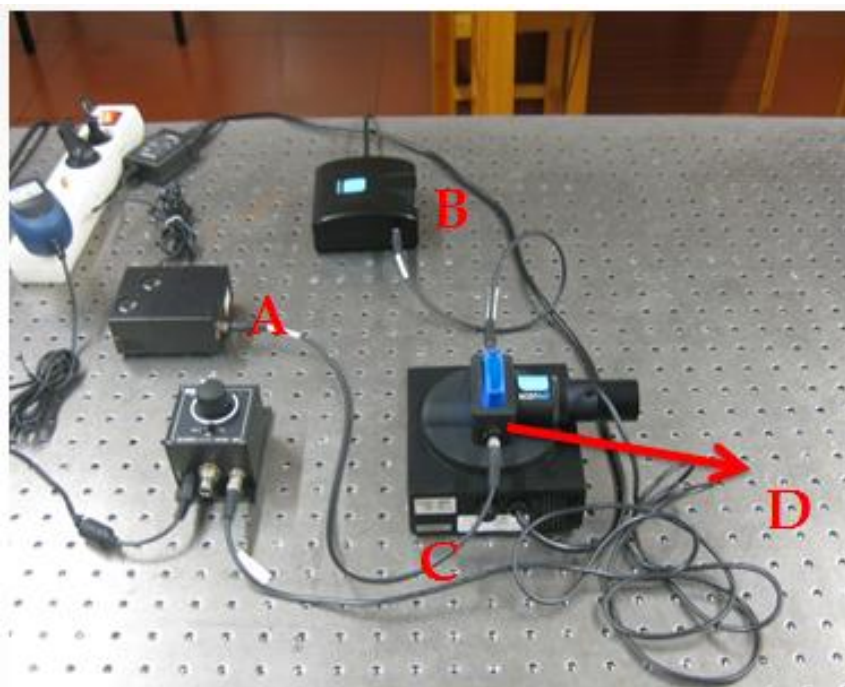


Figura 29 - Reator Fotocatalítico. A) Radiação UV/Visível/NIR Hamamatsu K. K. Modelo L10761; B) Espectrômetro UV/Visível Scan-Spec HR da Scansci; C) Agitador Magnético Magnetic Stirrer HI 190 M; D) Porta-Cuvete com LED UV-A ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

No início do processo fotocatalítico é importante medir a intensidade de irradiância do LED. Para isso, utilizou-se o medidor de irradiância UV Light Meter YK – 35 UV da Lutron (figura 30) dando um valor próximo de $3,50 \text{ mW/cm}^2$.



Figura 30 - Medidor de radiação UV Light Meter YK - 35 UV da Lutron

Recorrendo aos materiais representados na figura 31 iniciou-se o corte das amostras através de uma ferramenta de corte que contém uma ponta de diamante. Posteriormente lavou-se a célula/cuvete com água destilada e de seguida com o auxílio

da espátula colou-se a amostra com fita-cola (cola dos dois lados) a uma das faces da célula/cuvete.

Material Utilizado:

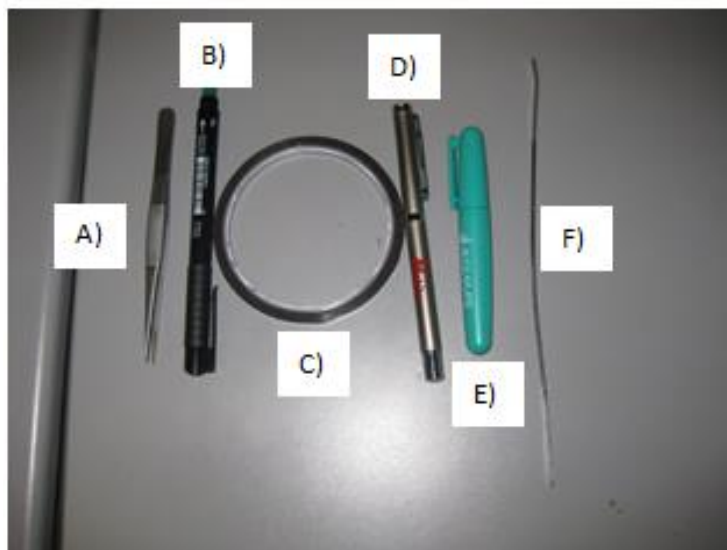


Figura 31 - A) Pinça; B) Marcador; C) Fita-cola (Kapton); D) Ponta de Diamante; E) Tesoura; F) Espátula

A gama de leituras efetuadas pelo equipamento estão compreendidas numa região abaixo de 300 nm, sendo, por isso, necessário utilizar uma célula/cuvete de quartzo (figura 32 a)) (40 mm de largura e altura e 10 mm de espessura) pois possui uma gama de aplicações entre os 170 nm e os 2600 nm, ao contrário da célula de vidro que absorve a radiação abaixo dos 300 nm.

Neste ensaio utilizou-se uma solução aquosa que consiste num corante orgânico (azul de metileno) (figura 32 c)), que foi agitado num agitador magnético para homogeneizar o corante. De seguida, verte-se o corante para dentro da célula/cuvete até cobrir na totalidade a amostra. Introduziram-se dois ímanes na célula/cuvete, ligou-se a fonte de radiação durante 30 minutos para que estabilizasse e, por fim, colocou-se a célula/cuvete na cavidade acoplada, de frente para a fonte de radiação UV (Thorlabs UV-A LED com um comprimento de onda de 365 nm).

Posto isto, deu-se início ao ensaio (figura 32 b)), que demora 6h, registando os valores de constante de degradação do corante ao longo do tempo através um espectrómetro de UV/Visível conectado ao software SpectraScan da Scansci.

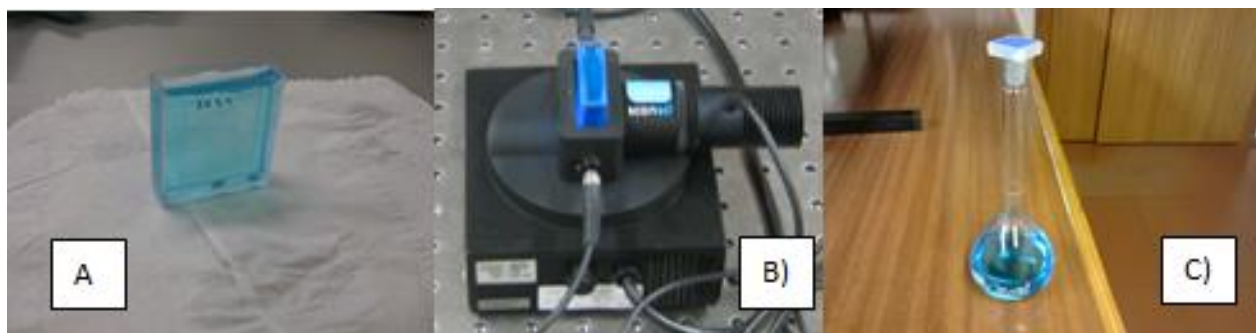


Figura 32 - A) Cuvete com a amostra; B) Início de ensaio; C) Corante Orgânico (Azul-de-Metileno)

3.5. Microscópio Eletrónico de Varrimento (MEV)

Esta técnica foi realizada no Laboratório de Investigação do SEMAT/UM (Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho), no Departamento de Física da Universidade do Minho (figura 33). Através desta técnica conseguiu-se determinar a medida de espessura do revestimento e a sua composição atómica.



Figura 33 - Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV)

Para se determinar a composição atómica no MEV recorreu-se à espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX), que permite caracterizar a composição elementar do volume da amostra através de um detetor de raios-X. O detetor consiste num semiconductor com forma de disco plano que produz um monocristal de Silício. A corrente criada no cristal de silício é proporcional à energia dos raios-X, tornando possível absorver e medir a corrente durante um período de tempo e verificar a intensidade de emissão de raios-X. Os detetores de cristais devem ser arrefecidos com azoto líquido e mantidos num ambiente limpo e de alto vácuo. O detetor de raios-X

EDX quantifica o número de raios-X emitidos em função da sua energia. Neste processo, diferentes eletrões ocupam as suas lacunas de maneiras diferentes, produzindo diferentes quantidades de energia características que, por sua vez, dá origem aos picos característicos levando a análise semi-quantitativa da amostra (figura 34) [50].

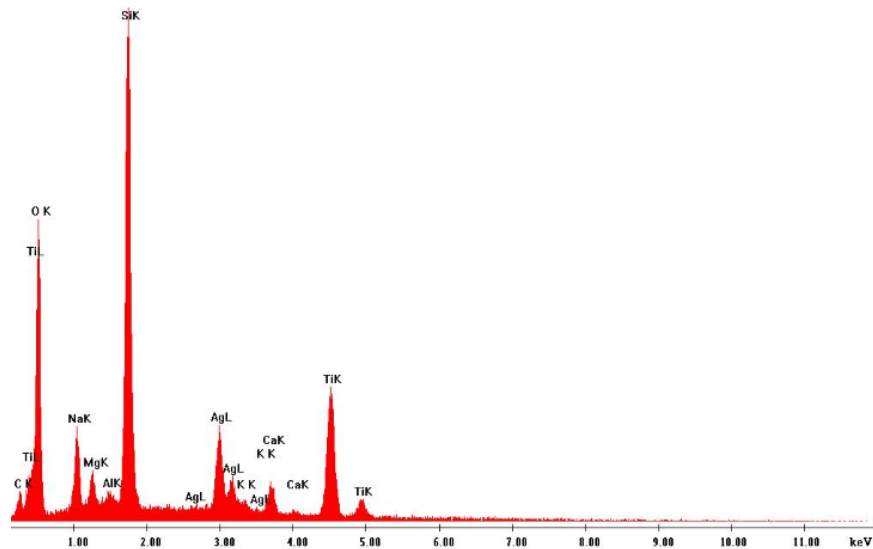


Figura 34 - Exemplo de um espectro de EDX

3.6. Testes de Hidrofilicidade

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Investigação de Caracterização Opto-eletrónico do Departamento de Física da Universidade do Minho. Consiste em colocar 4 gotas de água destilada sobre as amostras, incidir radiação UV sobre as amostras durante 15 minutos, captar a imagem das gotículas através de uma câmara fotográfica de 5 em 5 minutos e retirar os valores dos ângulos de contato que a gota de água destilada faz com a superfície da amostra. Para isso, recorreu-se ao software ImagJ onde se utilizou o algoritmo DropAnalysis – DropSnakeplugin [58] como representado na figura 35.

Ângulo de contato da esquerda
= 71,898 °; Ângulo de contato
da direita = 70,960 °

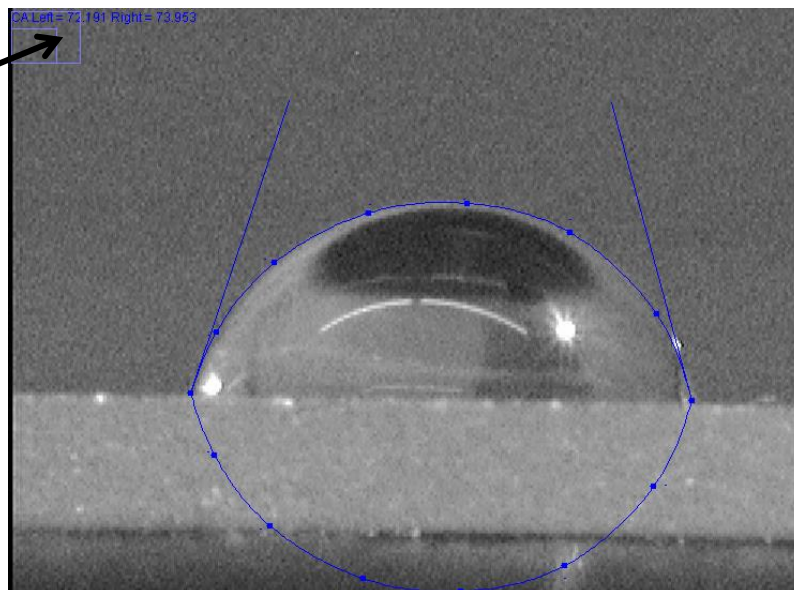


Figura 35 - Exemplo de uma medição do ângulo de contato da gotícula de água com a superfície da lamela de vidro

Pretende-se que as amostras tenham boas propriedades hidrofílicas para permitir uma superfície autolimpante na lamela de vidro. Para se efetuar os testes de hidrofiliabilidade utiliza-se o equipamento representado na figura 36.



Figura 36 - Equipamento que permite medir o ângulo de contato é constituído: A) Porta-Amostras; B) Simulador Solar com lâmpada de Xénon (Oriel Corporation Stratford Connecticut, USA – Modelo 66002); C) Espelho; D) Câmara.

3.7. Difração de Raios-X

Técnica de caracterização realizada no Laboratório de Investigação do SEMAT/UM. A partir desta técnica pretende-se obter a informação sobre a estrutura cristalina dos revestimentos e determinar o tamanho médio das cristalites (figura 37).



Figura 37 - Difratoograma de Raios-X, Bruker AXS

Para calcular o tamanho médio das cristalites e os parâmetros da célula unitária dos materiais a estudar recorreu-se ao software TOPAS (figura 38), que nos permite fazer uma simulação dos picos obtidos nos difratogramas originais, dando assim o tamanho das cristalites, parâmetros de rede e a percentagem atômica de cada componente que constitui o revestimento.

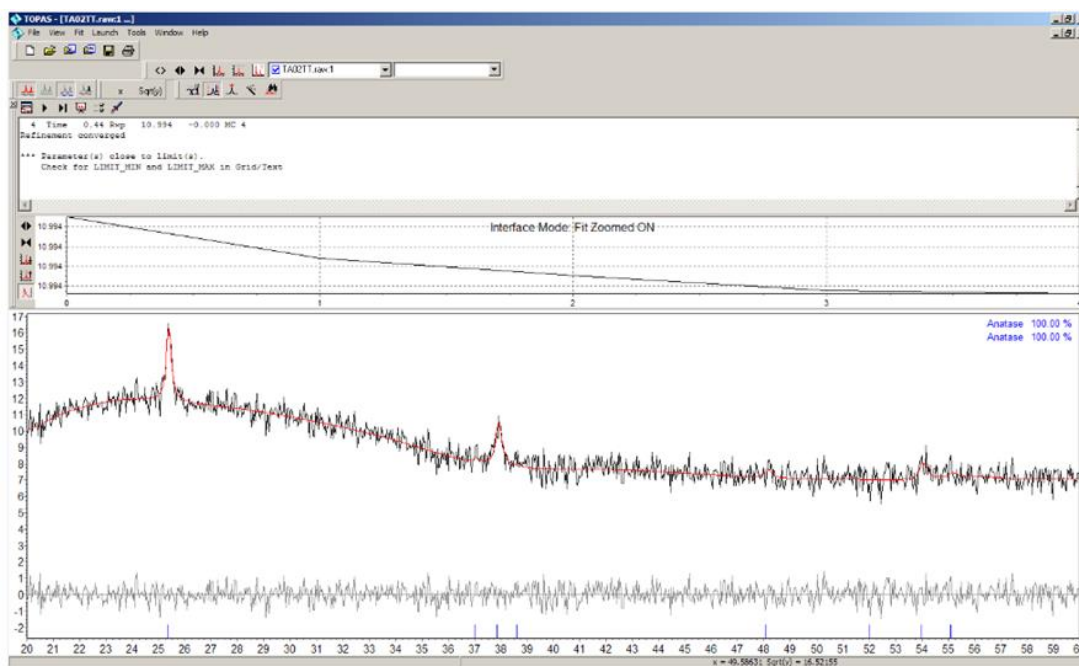


Figura 38 - Software TOPAS

4. Apresentação e Discussão de Resultados

4.1. Pulverização Catódica por Magnetron

A primeira etapa realizada neste trabalho foi a pulverização catódica por magnetron. Para a realização deste processo introduziram-se vários parâmetros de modo a produzir filmes finos homogêneos e de boa qualidade.

Na tabela 5 estão representadas as condições gerais de deposição. As amostras com TA contêm TiO_2/Ag e a amostra com T contém apenas TiO_2 . Os parâmetros introduzidos na tabela 5 foram: o tempo de deposição (minutos), a temperatura do substrato (amperes), a corrente (I) e a densidade de corrente (J) do alvo de Ti e Ag (Ti – amperes e miliamperes por metro quadrado, Ag - miliamperes e miliamperes por metro quadrado, respetivamente), voltagem de polarização do substrato bias (volts), quantidade de gases (Ar e O_2) introduzidos na camara de deposição [sccm - (cm^3/min)] e as pressões finais obtidas (Pascal).

Neste processo de deposição catódica depositou-se sempre a mesma corrente e densidades de correntes no alvo de Ti (I – 1A e J – $12,73 \text{ mA/m}^2$) variando apenas as correntes e densidades de corrente no alvo de Ag (I variou de 5 mA até 30 mA e J variou de $0,06 \text{ mA/m}^2$ até $0,38 \text{ mA/m}^2$). O processo de deposição demorou 90 minutos. A temperatura de substrato (200°C) manteve-se constante entre a amostra TA ϕ 1 e TA ϕ 9, variando apenas nas amostras TA ϕ 10, TA ϕ 11 e TA ϕ 12 (230°C , 200°C e 175°C , respetivamente) para perceber o efeito que esta tem na deposição de filmes finos. A temperatura de substrato é um parâmetro muito importante pois quanto maior a temperatura maior a mobilidade dos eletrões dentro da câmara de deposição e, consequentemente, mais denso será o filme. No entanto, temperaturas de substrato muito altas não são aconselháveis, uma vez que vai aumentar demasiado a mobilidade dos átomos/moléculas levando a um aumento da temperatura dentro da câmara de deposição e consequente aumento da pressão. As pressões finais obtidas neste processo variam entre 0,30 Pa e 0,35 Pa. A pressão utilizada durante o processo de deposição (recomendável $\approx 4 \times 10^{-6}$ mbar) é uma grandeza importante no processo. O livre percurso médio (distância percorrida pelos átomos de gás antes de colidirem) depende fortemente da pressão, uma vez que, diminui com o aumento da densidade de gases e aumenta com a secção de colisão. Este fenómeno influenciará o processo de deposição, uma vez que quando mal controlado poderá levar a filmes finos menos densos e com fraca qualidade. Os gases introduzidos na câmara de deposição foram o Ar e O_2 (8% de Ar = 40 sccm

(cm³/min) e 14% O₂ = 7 sccm (cm³/min)). Utilizou-se estas quantidades de gases no processo de deposição catódica, pois são as quantidades ideais para um bom rendimento da pulverização. O Ar é o gás mais utilizado no processo de deposição catódica por magnetron, pois durante o bombardeamento é necessário que os átomos sejam inertes e pesados de modo a reduzir a possibilidade de reação com outros íons do plasma e possuírem um maior momento linear no momento de impacto com o alvo. Para ionizar os átomos efetua-se uma descarga elétrica, a baixa pressão, entre o cátodo e o ânodo. Por fim, a polarização do substrato (Bias) de -60 V, consiste num potencial aplicado no substrato, tornando-se um parâmetro importante dado que permite melhorar a adesão das camadas dos revestimentos, a porosidade do filme e a orientação cristalina dos filmes finos.

Amostra	Tempo (min)	Temp. do Substrato (°C)	Ti	Ag	Bias (V)	Árgon (sccm)	O ₂ (sccm)	Pressão (Pa)
			I (A) /J (mA/m ²)	I (mA) /J (mA/m ²)				
TAφ1	90m	RT	1/12,73	5/0,06	-60	40	7	0,35
TAφ2	90m	200	1/12,73	5/0,06	-60	40	7	0,35
TAφ3	90m	200	1/12,73	10/0,13	-60	40	7	0,34
TAφ4	90m	200	1/12,73	12,5/0,16	-60	40	7	0,30
TAφ5	90m	200	1/12,73	15/0,19	-60	40	7	0,32
TAφ6	90m	200	1/12,73	20/0,25	-60	40	7	0,32
TAφ7	90m	200	1/12,73	25/0,32	-60	40	7	0,31
TAφ8	90m	200	1/12,73	30/0,38	-60	40	7	0,31
Tφ9	90m	200	1/12,73	-----	-60	40	7	0,31
TAφ10	90m	230	1/12,73	7,5/ 0,09	-60	40	7	0,33
TAφ11	90m	200	1/12,73	7,5/ 0,09	-60	40	7	0,32
TAφ12	90m	175	1/12,73	7,5/ 0,09	-60	40	7	0,31

Tabela 5 – Condições gerais de deposição

4.2. Microscópico Eletrónico de Varrimento (MEV)

Através da Microscopia Eletrónica de Varrimento foi possível determinar a espessura dos revestimentos e analisar a morfologia da superfície. Além disso, permitiu também verificar a quantidade atómica de Ti e Ag que compõe o revestimento. Os valores obtidos para a espessura dos revestimentos estão representados na tabela 6.

Amostras	Espessura (nm)
TAφ1	291
TAφ2	223
TAφ3	167
TAφ4	177
TAφ5	193
TAφ6	207
TAφ7	208
TAφ8	231
Tφ9	182
TAφ10	218
TAφ11	163
TAφ12	166

Tabela 6 - Espessura das amostras

Durante a deposição catódica por magnetron colocou-se os alvos e o substrato de maneira a obter filmes finos homogêneos e com espessuras uniformes. Com o aumento da percentagem atômica de Ag no revestimento de TiO₂ (amostra TAφ3 à TAφ8), verificou-se um aumento da espessura dos filmes finos (tabela 6). Por sua vez, nas amostras TAφ10, TAφ11 e TAφ12 variou-se a temperatura do substrato (230°C, 200°C e 175°C, respetivamente) com o intuito de perceber o efeito desta nas propriedades dos revestimentos. Posto isto, conclui-se que com o aumento da temperatura de substrato os revestimentos ficam mais espessos, dado que a mobilidade dos eletrões durante o processo leva a um maior rendimento na pulverização catódica. A amostra não dopada com Ag (Tφ9) obteve uma espessura de 182 nm. Sendo assim, verificou-se que, com a dopagem de Ag no revestimento de TiO₂ a espessura das amostras aumentou exceto para as amostras TAφ11 e TAφ12. No que diz respeito à amostra TAφ11 a variação da espessura poderia estar relacionada com problemas durante o processo de deposição, enquanto na amostra TAφ12 a variação de espessura deveu-se a baixa temperatura de substrato utilizada uma vez que a mobilidade dos eletrões diminui durante a deposição. De realçar que filmes com elevada espessura não são os mais aconselháveis, uma vez que, poderão conduzir a um aumento da tensão do filme levando à rutura interfacial, comprometendo a aderência dos átomos que constituem o revestimento.

Na figura 39 está representada a morfologia do revestimento que contém TiO_2/Ag . Devido a elevada percentagem atômica de Ag na amostra foi possível observar a concentração de partículas de Ag (zonas brancas).

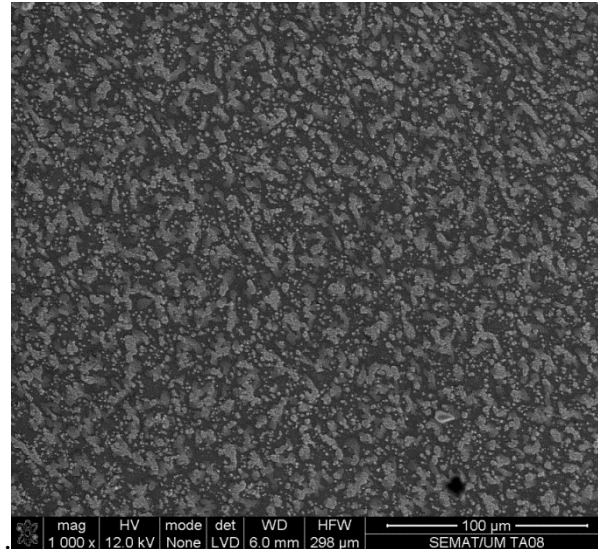


Figura 39 - Morfologia do filme fino de TiO_2/Ag . As zonas brancas correspondem à concentração de partículas de Ag.

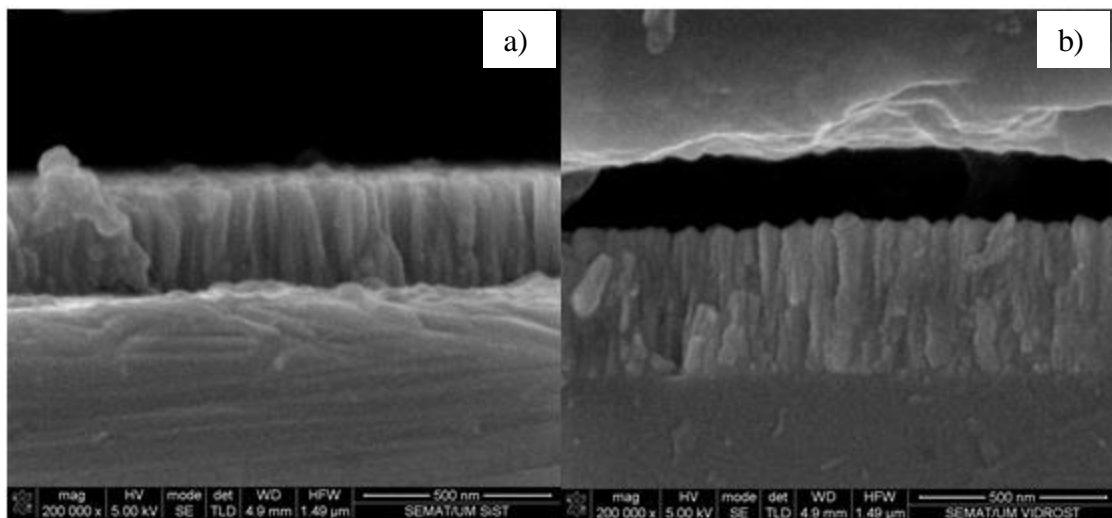


Figura 40 - Microestrutura do filme fino de TiO_2/Ag . Depositado sobre: a) Silício; b) Vidro

A figura 40 corresponde à microestrutura do filme fino depositado numa amostra de silício a) e de vidro b). Tanto na figura 40 a) como na b) verificou-se um revestimento com estrutura colunar, uma vez que, as partículas de Ag difundem-se ao longo da fronteira de grão do TiO_2 , promovendo um enriquecimento de Ag no interior e na parte externa do revestimento. Este processo de difusão de Ag no TiO_2 levou a uma maior compactação dos átomos levando ao aumento da densidade do revestimento.

O MEV permite realizar experiências de EDX para determinar a composição atômica do revestimento (tabela 7).

Elementos	Correntes (mA) / densidade correntes de Ag (mA/m ²)	% atômica		
		O	Ag	Ti
TAφ1	5/0,06	66,7	0,29	32,98
TAφ2	5/0,06	66,7	0,25	33,08
TAφ3	10/0,13	66,7	0,36	32,94
TAφ4	12,5/0,16	66,7	1,53	32,11
TAφ5	15/0,19	66,7	2,6	30,69
TAφ6	20/0,25	66,7	7,69	26,06
TAφ7	25/0,32	66,7	12,07	22,67
TAφ8	30/0,38	66,7	18,28	19,84
Tφ9	-----	66,7	-----	33,3
TAφ10	7,5/0,09	66,7	0,62	32,68
TAφ11	7,5/0,09	66,7	0,45	32,84
TAφ12	7,5/0,09	66,7	0,38	32,93

Tabela 7 - Composição atômica das amostras

Na tabela 7 estão presentes as composições atômicas das diferentes amostras, onde estão referidas as percentagens atômicas de O, Ag e Ti.

Verificou-se que, da amostra TAφ1 à TAφ9 as composições atômicas dadas pelo EDX estão em concordância com as correntes do alvo dopante (Ag). Isto é, à medida que se aumenta a corrente do alvo de Ag há um aumento da concentração de Ag no revestimento de TiO₂. Posteriormente, efetuaram-se novas deposições com o intuito de perceber a influência da variação da temperatura do substrato (230°C, 200°C e 175°C) na composição atômica dos revestimentos (amostra TAφ10, TAφ11 e TAφ12, respetivamente). Através dos resultados obtidos nestas amostras, é notório que a variação da temperatura do substrato influenciou a percentagem atômica de Ag existente no revestimento de TiO₂, uma vez que, a concentração atômica de Ag aumentou com o aumento da temperatura do substrato. Este aumento da concentração atômica de Ag deveu-se ao aumento da temperatura do substrato, que por sua vez, levou a uma maior mobilidade dos elétrons dentro da câmara de deposição, melhorando o rendimento da pulverização.

Durante o processo de pulverização catódica por magnetron é necessário ter em conta a pressão de deposição e temperatura de substrato utilizada, pois são fatores que determinam alguns parâmetros microestruturais do revestimento final. Temperaturas de substrato elevadas levam a um aumento da mobilidade dos elétrons durante o processo

de pulverização originando um aumento da pressão. Este aumento da pressão de deposição pode originar tensões residuais provocando defeitos no revestimento.

Posto isto, conclui-se que tanto a temperatura de substrato como a pressão são parâmetros muito importantes durante o processo de pulverização, sendo indispensável um controlo muito rígido sobre estes dois fatores para que possamos obter composições atômicas em concordância com as correntes utilizadas nos alvos de Ti e Ag.

4.3. Difração de Raios-X

Com a técnica de difração de raios-X foi possível identificar a estrutura cristalina dos revestimentos das amostras com tratamento térmico. Era esperado obter-se uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado para o TiO_2 anatase e uma estrutura cristalina de face centrada (FCC) para Ag, caso aparecesse de uma forma isolada, ou seja, que não resulta-se numa dopagem catiónica.

Para o TiO_2 atingir uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado referente a anatase, é necessário que se efetue um tratamento térmico até $600\text{ }^\circ\text{C}$, pois caso se exceda essa temperatura apresentaria uma estrutura cristalina associada ao rutilo.

Na figura 41, está representado o difratograma referente à amostra de TiO_2 não dopada (T ϕ 9 com tratamento térmico), que apresenta uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado referente à anatase, onde os picos que mais se evidenciam são $2\theta = 25,36^\circ$ e $2\theta = 37,85^\circ$ que corresponde aos índices de Miller de (101) e (004), respetivamente.

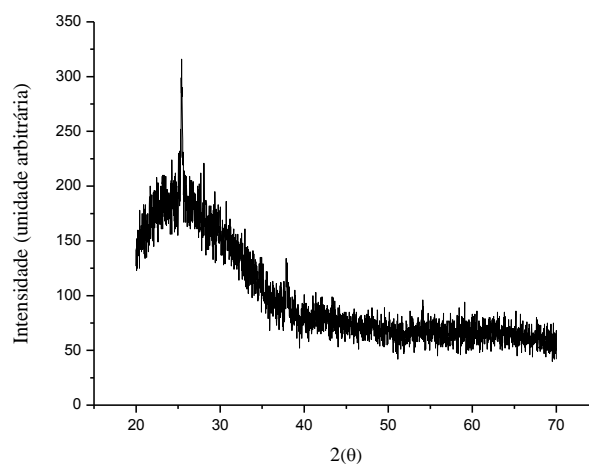


Figura 41 – Difratograma referente à amostra de TiO_2 não dopado (amostra T ϕ 9 com tratamento térmico)

Os difratogramas referentes à estrutura cristalina das amostras TA ϕ 2, TA ϕ 3 e TA ϕ 4 com tratamento térmico, estão representados na figura 42. Apesar das amostras conterem uma determinada percentagem de Ag, ainda não foi perceptível visualizar picos referentes à estrutura cristalina FCC de Ag. Os picos que mais se sobressaem estão relacionados com a estrutura cristalina anatase, $2\theta = 25,36^\circ$ e $2\theta = 37,85^\circ$ referentes aos índices de Miller de (101) e (004), respetivamente. Na amostra TA ϕ 4 o pico referente ao $2\theta = 37,85^\circ$ já não é perceptível pois amostra contém maior concentração de Ag e com o tratamento térmico as partículas de Ag difundem-se no revestimento de TiO₂ podendo levar a ligeiras transformações da rede cristalina. Pois o revestimento começa a ficar mais compacto com o aumento da concentração de Ag no TiO₂.

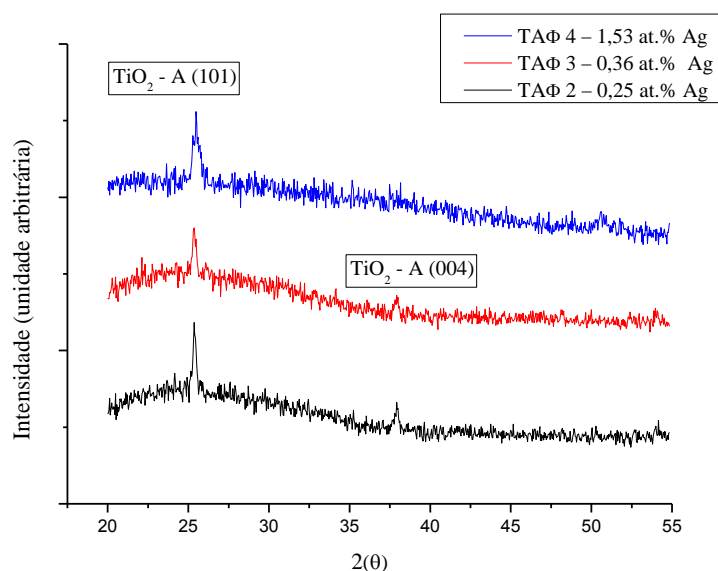


Figura 42 - Difratograma da estrutura cristalina das amostras TA ϕ 2, TA ϕ 3 e TA ϕ 4 com tratamento térmico

A partir da figura 43 estão representadas as amostras com percentagens atómicas de Ag superiores às anteriores (figura 42). Nestas amostras já se consegue visualizar picos referentes à estrutura cristalina FCC de Ag, pois as partículas de Ag difundem-se na matriz do TiO₂, deslocando-se para a superfície do revestimento, sendo mais perceptíveis que nas amostras anteriores. O pico referente à estrutura cristalina anatase é $2\theta = 25,36^\circ$ referente ao índice de Miller (101), enquanto o pico $2\theta = 38,10^\circ$ referente ao índice de Miller (111) está relacionado com a estrutura cristalina FCC de Ag.

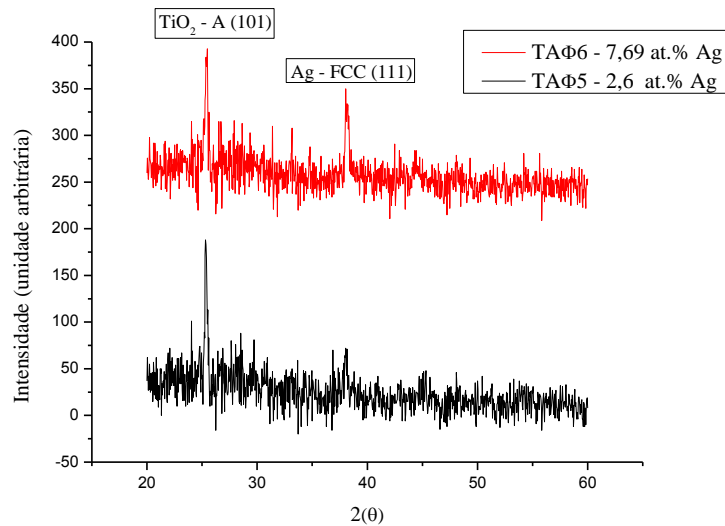


Figura 43 - Difratoograma da estrutura cristalina das amostras TAφ5 e TAφ6 com tratamento térmico

A amostra TAφ8 é aquela que contém maior percentagem atômica de Ag (figura 44) pois os picos mais notórios são referentes à estrutura cristalina FCC de Ag. Os picos que mais se evidenciam são o $2\theta = 38,10^\circ$ e $2\theta = 44,37^\circ$ que correspondem aos índices de Miller (111) e (200), respectivamente.

Nesta amostra depositou-se uma concentração atômica de Ag considerável e, por isso, os picos mais salientes são os de Ag, não sendo possível visualizar nenhum pico referente ao TiO₂. Isto acontece porque com o tratamento térmico existe uma difusão das partículas de Ag nas fronteiras de grão de TiO₂, fazendo com que estes se apoderem da superfície do revestimento, não se visualizando assim nenhum pico de TiO₂ anatase neste difratograma.

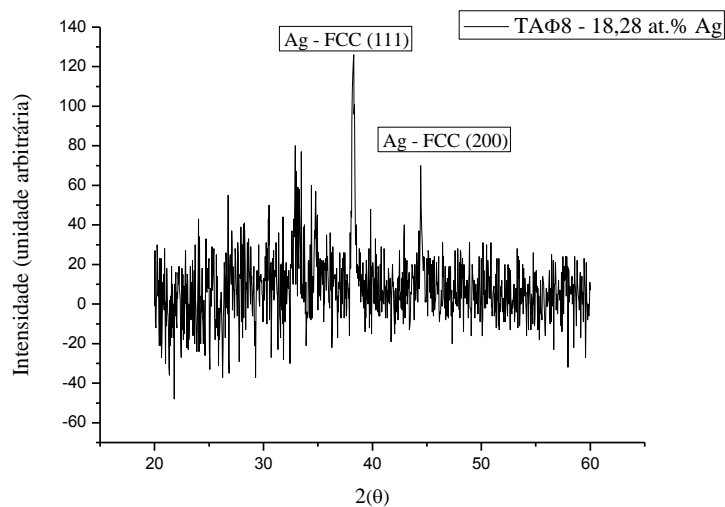


Figura 44 - Difratoograma da estrutura cristalina da amostra TAφ8 com tratamento térmico

Na figura 45 temos as amostras TA ϕ 10, TA ϕ 11 e TA ϕ 12 onde o pico mais relevante refere-se à estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado do TiO₂ anatase $2\theta = 25,36^\circ$ que corresponde a um índice de Miller (101). Durante a deposição das amostras TA ϕ 10, TA ϕ 11 e TA ϕ 12 variou-se apenas a temperatura de substrato (230°C, 200°C, 175°C, respetivamente).

A temperatura de substrato durante a deposição catódica torna-se importante, dado que, para que se consiga um revestimento cristalino é necessário que a temperatura do substrato seja relativamente alta para permitir uma maior mobilidade dos átomos e permitir assim uma revestimento mais cristalino e uniforme, o que não se verificou nestas amostras.

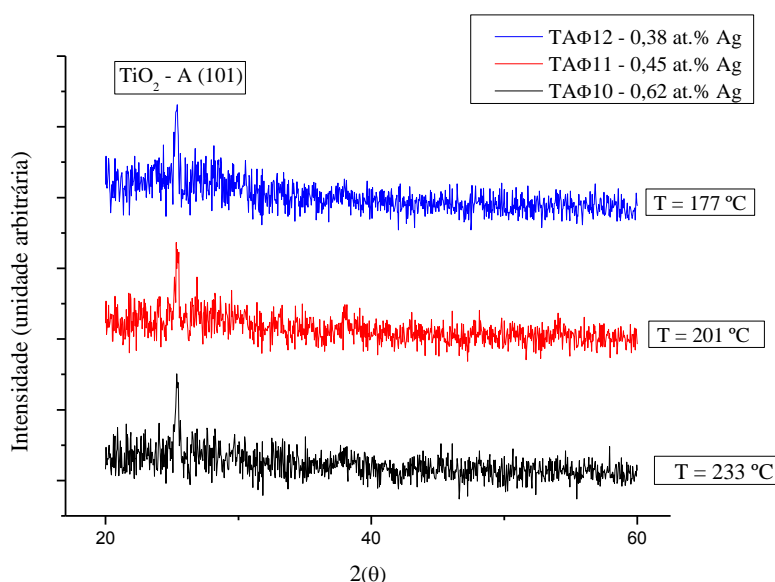


Figura 45 - Difractograma da estrutura cristalina das amostras TA ϕ 10, TA ϕ 11, TA ϕ 12, variando a temperatura

4.3.1. Cálculo do Tamanho Médio das cristalites

Com o auxílio do software TOPAS (Bruker AXS) foi possível simular os difratogramas de raios-X (anexo) de modo a determinar o tamanho médio das cristalites que compõem o revestimento e parâmetros das respetivas células unitárias. O cálculo do tamanho médio das cristalites e dos parâmetros das células unitárias de TiO₂ anatase e de Ag FCC estão representados na tabela 8 e 9, respetivamente:

Amostras	at.% Ag	a (Å)	c (Å)	Volume de Célula (Å ³)	Tamanho médio das cristalites (nm)
TAφ2	0,25	3,78	9,50	135,89	58,6
TAφ3	0,36	3,78	9,50	135,68	54,1
TAφ4	1,53	3,79	9,50	136,57	47,9
TAφ5	2,6	3,84	9,55	140,56	46,5
TAφ6	7,69	3,79	9,45	135,59	27,8
TAφ10	0,62	3,79	9,54	137,34	30,6
TAφ11	0,45	3,79	9,49	136,01	28,4
TAφ12	0,38	3,80	9,51	137,37	42,4
TAφ9	33,3 Ti	3,78	9,50	136,05	43,4

Tabela 8 - Parâmetros de rede referente à estrutura anatase dos revestimentos. Por comparação colocou-se a amostra não dopada (Tφ9)

Amostras	at.% Ag	a (Å)	Volume de Célula (Å ³)	Tamanho médio das cristalites (nm)
TAφ5	2,6	4,09	68,19	7
TAφ6	7,69	4,09	68,47	31
TAφ8	18,28	4,07	67,30	51,3

Tabela 9 - Parâmetros de rede referente à fase FCC de Ag

Os valores referentes aos parâmetros da estrutura anatase dos revestimentos que contém uma estrutura tetragonal de corpo centrado estão representados na tabela 8, enquanto na tabela 9 estão exibidos os parâmetros relativos à fase FCC de Ag. O valor teórico dos parâmetros de rede do TiO₂ anatase são $a = b = 3,78 \text{ \AA}$ e $c = 9,52 \text{ \AA}$, enquanto os valores teóricos referentes aos parâmetros de rede de Ag FCC são $a = b = c = 4,08 \text{ \AA}$. No que diz respeito aos parâmetros de rede de TiO₂ e Ag, os valores são muito próximos dos teóricos, pois fez-se uma simulação (figura 46) o mais próxima possível ao difratograma original. O volume de célula varia entre 140 e 155 Å³ nos valores referentes à estrutura cristalina de TiO₂ anatase. Por conseguinte, o tamanho de grão situa-se entre 27 nm e 58 nm. Na tabela 9, verifica-se que o volume de célula situa-se entre 68 e 69 Å³, enquanto o tamanho das cristalites varia entre 7 a 51 nm. Os resultados obtidos foram os mais próximos possíveis dos valores teóricos existentes para a estrutura cristalina anatase e para a estrutura FCC de Ag, no entanto, existem valores que se distanciam mais do que outros. Isto deve-se às mudanças físicas existentes durante o processo de pulverização catódica que podem levar a uma modificação do tamanho médio das cristalites e expansão da estrutura cristalina. Por outro lado, o tratamento térmico permite a difusão das partículas de Ag no revestimento

de TiO_2 e isso poderá levar a ligeiras distorções e expansões na rede cristalina e a um aumento do tamanho médio da cristalites.

Assim, conclui-se que tanto a pulverização catódica por magnetrão como o tratamento térmico, são processos que têm de ser bem controlados para que os resultados finais relativos aos parâmetros de rede da estrutura cristalina e ao tamanho médio das cristalites deem os valores mais próximos dos originais.

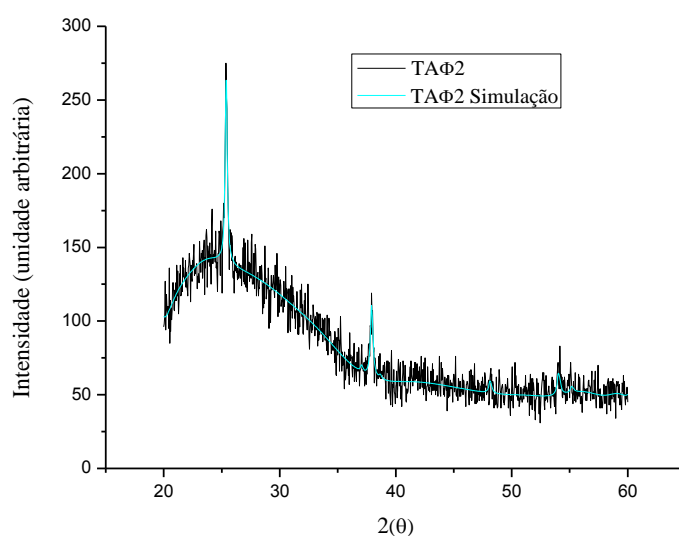


Figura 46 - Exemplo de simulação do difratograma original de uma amostra com o auxílio do software TOPAS

4.4. Hidrofilicidade

O revestimento hidrofílico é um mecanismo autolimpante da superfície, sendo ativado pela radiação UV/visível incidente que juntamente com a fotoatividade da superfície degradam os compostos orgânicos que esta contém. A hidrofilicidade está relacionada com a densidade de radicais hidroxilos presentes na superfície do TiO_2 que posteriormente se combinam com as moléculas de água para formar ligações de hidrogénio permitindo, assim, uma boa molhabilidade.

Na figura 47 está representada a variação do ângulo de contato das gotículas de água com a superfície ao longo do tempo permitindo, assim, estudar as propriedades hidrofílicas das amostras com tratamento térmico. Para se obter boas propriedades hidrofílicas é necessário que o ângulo de contato seja inferior a 90° , caso contrário, obtêm-se propriedades hidrofóbicas.

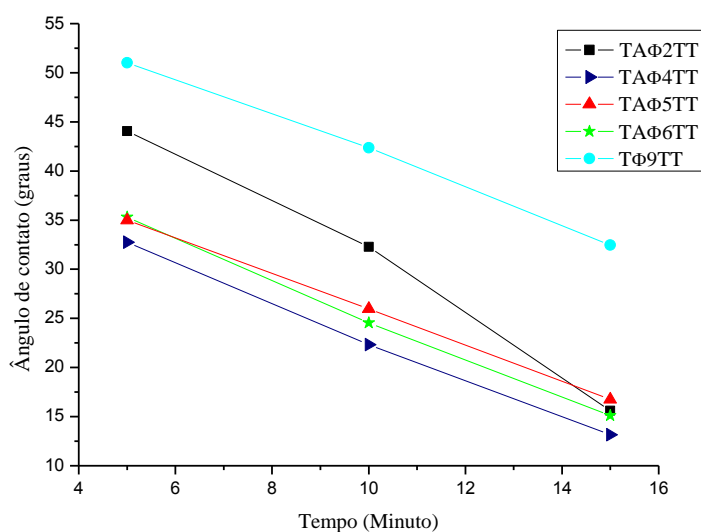


Figura 47 - Variação do ângulo de contato das gotículas de água com a superfície ao longo do tempo

Inciduiu-se radiação UV sobre a superfície das amostras, bastando apenas 15 minutos para que o ângulo de contato das gotículas de água com a superfície das amostras diminuísse.

Introduziu-se a amostra Tφ9 (não dopada) na figura 47, para a comparar com as outras amostras que incluem diferentes percentagens atômicas de Ag. Como referido anteriormente para que haja boas propriedades hidrofílicas é necessário obter um ângulo de contato entre a gotícula de água e a superfície inferior a 90°, o que é perceptível na amostra não dopada (Tφ9 – variou entre 51° e 32°). Isto revela que o revestimento de TiO₂ contém boas propriedades hidrofílicas. No entanto, ao dopar o revestimento de TiO₂ com Ag, verifica-se um aumento substancial das propriedades hidrofílicas dos revestimentos.

Relativamente às restantes amostras dopadas com Ag é necessário perceber qual o efeito da variação da percentagem atômica de Ag no revestimento de TiO₂. A amostra TAφ2 (0,25 at.% Ag) tinha inicialmente um ângulo de contato de 44° que depois decaiu até 15°. O ângulo de contato da amostra TAφ4 (1,53 at.% Ag) varia entre 32° até 15°, na amostra TAφ5 (2,6 at.% Ag) decaiu de 34° para 16°, e por fim, na amostra TAφ6 (7,69 at.% Ag) diminuiu de 35° para 15°. As amostras que apresentam melhores propriedades hidrofílicas são as TAφ4, TAφ5 e TAφ6, pois são aquelas que apresentam uma melhor molhabilidade na sua superfície, ou seja, a densidade e a energia da superfície juntamente com os radicais hidroxilo existentes no revestimento originam uma maior afinidade das moléculas de água para formar ligações de hidrogénio.

4.5. Transmitância

No ensaio de transmitância obtém-se os resultados recorrendo a um gráfico que nos dá os espectros compreendidos numa gama de comprimentos de onda entre 200 a 900 nm. Os valores de transmitância discutidos situam-se entre os 400 e 700 nm para todas as amostras (sem tratamento térmico e com tratamento térmico) pois é a zona visível (figuras 48 e 49, respetivamente).

A relação de transmitância com o comprimento de onda das amostras sem tratamento térmico está representada na figura 48, onde se colocou a amostra não dopada (T ϕ 9) e as restantes amostras dopadas com diferentes percentagens atómicas de Ag. É importante referir que a amostra não dopada (T ϕ 9) contém uma transmitância de 73%, o que se torna relevante para comparar com as outras amostras dopadas com Ag.

No que diz respeito às amostras dopadas com Ag, a amostra TA ϕ 2 (0,25 at.% Ag) apresentou uma transmitância de 72%, a amostra TA ϕ 4 (1,53 at.% Ag) de 68%, a amostra TA ϕ 5 (2,6 at.% Ag) de 73% e a amostra TA ϕ 6 (7,69 at.% Ag) de 66%. Verificou-se que quanto maior a percentagem atómica de Ag no revestimento de TiO₂ mais baixa a transmitância das amostras, exceto a amostra TA ϕ 5 que demonstrou um ligeiro aumento da transmitância.

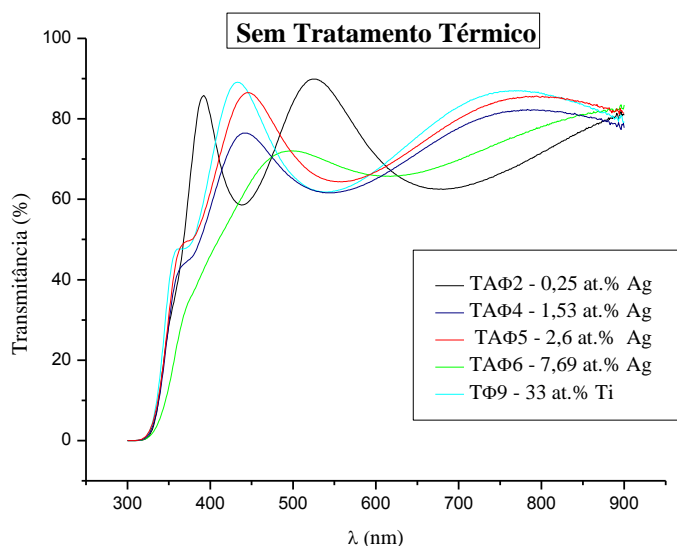


Figura 48 - Relação da Transmitância com o comprimento de onda das amostras sem tratamento térmico

Na figura 49 está representada a relação de transmitância com o comprimento de onda das amostras com tratamento térmico. Segundo a pesquisa efetuada era de esperar que com o tratamento térmico as propriedades elétricas, óticas e estruturais dos revestimentos melhorassem. No entanto, para as amostras com tratamento térmico os valores de transmitância diminuíram. A amostra não dopada ($T\phi 9$) obteve uma transmitância de 70%, enquanto as amostras dopadas obtiveram os seguintes resultados: a amostra $TA\phi 2$ (0,25 at.% Ag) obteve uma transmitância de 70%, a amostra $TA\phi 4$ (1,53 at.% Ag) de 47%, a amostra $TA\phi 5$ (2,6 at.% Ag) de 44% e a amostra $TA\phi 6$ (7,69 at.% Ag) de 41%. Com estes resultados, conclui-se que o tratamento térmico baixou a transmitância das amostras, pois durante este processo os átomos de Ag difundiram-se no revestimento de TiO_2 originando um revestimento mais compacto, não permitindo tanta transmissão de luz nas amostras. O aumento da percentagem atômica de Ag no revestimento de TiO_2 levou a uma diminuição da transmitância.

No que respeita ao limiar de absorção ótico (valor teórica de 388 nm), era de esperar que as amostras com tratamento térmico tivessem um desvio para a zona visível, ou seja, esperava-se um aumento da banda de condução para comprimentos de onda maiores para aproveitar mais a luz visível. Esse desvio para a região visível não se verificou, porque durante o tratamento térmico as partículas de Ag difundiram-se entre os átomos de TiO_2 , deslocando-se para a superfície do revestimento, o que originou um revestimento com uma superfície opaca.

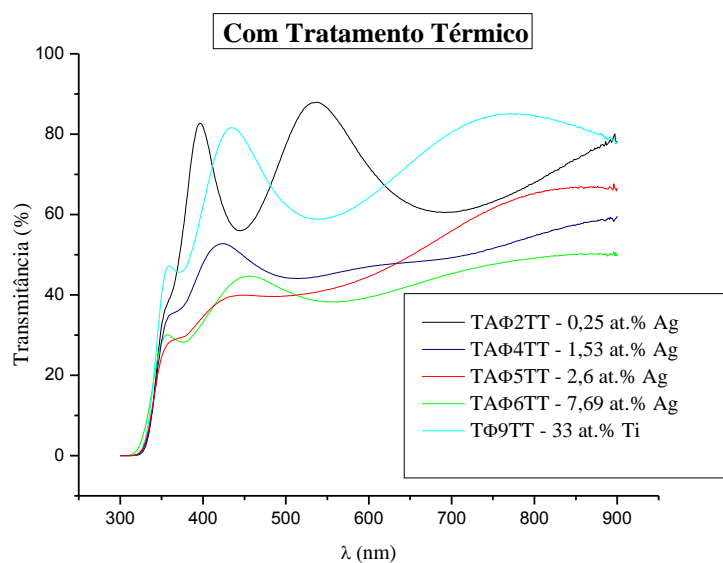


Figura 49- Relação da Transmitância com o comprimento de onda das amostras com tratamento térmico

4.6. Refletância difusa

No ensaio da refletância os resultados obtidos estão representados graficamente através de espectros compreendidos numa gama de comprimentos de onda entre 240 e 800 nm. Os valores de refletância discutidos situam-se entre os 400 e 700 nm para todas as amostras (sem tratamento térmico e com tratamento térmico), pois é a zona visível (figuras 50 e 51, respetivamente).

Através dos resultados obtidos (figura 50) pode-se concluir que as amostras TA ϕ 2 e TA ϕ 5 e T ϕ 9 (não dopada), dão valores de refletância a rondar os 5%. As amostras TA ϕ 6 e TA ϕ 4 apresentam valores de refletância de 8,5% e 9%. Os valores de refletância nas amostras TA ϕ 6 e TA ϕ 4 são maiores pois contêm maior percentagem atómica de Ag, o que permite obter um revestimento com uma superfície mais metálica, refletindo mais luz no infravermelho.

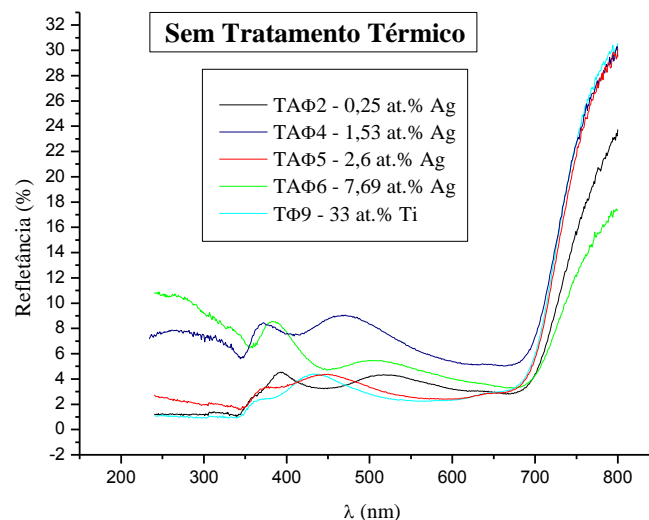


Figura 50 - Relação da refletância com o comprimento de onda das amostras sem tratamento

A relação da refletância com o comprimento de onda para as amostras com tratamento térmico está exibida na figura 51. Verifica-se que a refletância das amostras diminui, exceto na amostra TA ϕ 6 que aumenta para valores a rondar os 14%. Este aumento substancial deve-se ao fato de a amostra conter uma percentagem atómica de Ag (7,69 at.% Ag) significativa, dado que quanto maior a percentagem atómica mais opaco fica o revestimento. Sabe-se que com o tratamento térmico as partículas de Ag difundem-se no revestimento de TiO₂, permitindo uma maior compactação dos átomos que constituem o revestimento. Com a conjugação destes fatores a amostra reflete mais

quando lhe é incidida luz na sua superfície. O valor da refletância da amostra TAφ4 diminui em relação à amostra sem tratamento térmico, mas, mesmo assim, ronda um valor de 8%, devido à superfície se encontrar mais opaca. Nas amostras TAφ2, TAφ5 e Tφ9 os valores da refletância baixam para valores a rondar os 4%. A amostra TAφ2 não têm muita percentagem atômica de Ag e nem apresentam uma superfície muito opaca, por isso refletem menos luz, o que acontece com a amostra TAφ5 mesmo tendo maior percentagem atômica de Ag. No caso da amostra Tφ9 que contém apenas TiO₂ com o tratamento térmico a refletância desce ligeiramente, pois sem os átomos de Ag, que são maiores que os átomos de Ti, a superfície reflete menos luz.

Conclui-se que com o aumento da percentagem atômica de Ag existe um aumento da refletividade no infravermelho devido a excitação plasmónica dos eletrões.

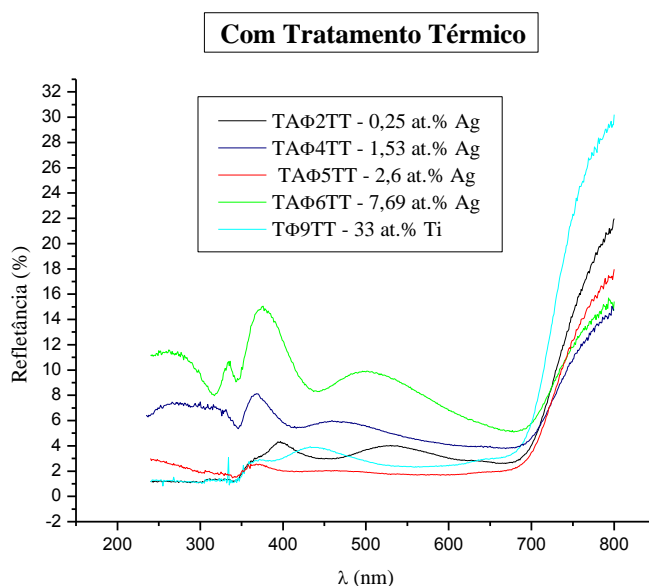


Figura 51 - Relação da refletância com o comprimento de onda das amostras com tratamento térmico

4.7. Cálculo do hiato energético (Eg)

Com o auxílio dos resultados obtidos na refletância é possível efetuar um gráfico que permite calcular o hiato energético das amostras.

Este método consiste em traçar um gráfico que relacione a energia do fóton com o coeficiente de absorção (figura 46). Posto isto, procede-se à extrapolação de uma linha reta até atingir o zero de absorvância. O cálculo afeto ao hiato energético das amostras está representado na tabela 10:

Amostras	at.% Ag	Eg (eV)
TAφ2	0,25	3,29
TAφ4	1,53	3,32
TAφ5	2,6	3,42
TAφ6	7,69	3,24
Tφ9	-----	3,32
TAφ10	0,62	3,61
TAφ11	0,45	3,37
TAφ12	0,38	3,41

Tabela 10 - Relação entre a dopagem de prata (at.% Ag) e o hiato energético (Eg)

A tabela 10 refere-se à percentagem atômica de Ag em relação ao hiato energético das amostras. O hiato energético teórico do TiO₂ é aproximadamente de 3,2 eV para a fase polimorfa da anatase.

Posto isto, o objetivo era perceber que efeito tinham as diferentes percentagens atômicas de Ag no hiato energético do revestimento de TiO₂. Era de esperar uma diminuição do hiato energético, para isso, seria necessário um aumento do comprimento de onda da banda de condução para a zona visível. Sendo assim as amostras com hiato energético mais baixo foram a TAφ2 e TAφ6.

Os resultados obtidos levam-nos a concluir que os hiatos energéticos não diminuíram, devido ao aumento da percentagem atômica de Ag no revestimento de TiO₂. Pois durante o tratamento térmico as partículas de Ag difundiram-se nos átomos de TiO₂ deslocando-se para a superfície do revestimento impedindo o desvio para região visível e consequentemente a diminuição do hiato energético.

4.8. Ensaios Fotocatalíticos (Absorvância)

Na tabela 11 estão representados os resultados referentes à constante de degradação ($(K) \text{ min}^{-1}$) (equação 7) ao longo do tempo para as amostras com e sem tratamento térmico. Para servir como referência para as restantes amostras efetuou-se à fotossensibilização (irradiação UV só com o corante na cuvete), onde se obteve um valor de $8,38 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$. Esperava-se que as amostras com tratamento térmico dessem melhores resultados que as sem tratamento térmico, no entanto, em algumas delas, isso não se verificou.

Amostras	Sem Tratamento Térmico		Com Tratamento Térmico	
	K (min^{-1})	Erro (min^{-1})	K (min^{-1})	Erro (min^{-1})
TA ϕ 1	$7,61 \times 10^{-4}$	$3,25 \times 10^{-5}$	$1,16 \times 10^{-3}$	$2,27 \times 10^{-5}$
TA ϕ 2	$1,60 \times 10^{-3}$	$2,90 \times 10^{-5}$	$3,03 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^{-4}$
TA ϕ 3	$1,21 \times 10^{-3}$	$4,27 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^{-3}$	$2,13 \times 10^{-5}$
TA ϕ 4	$3,14 \times 10^{-3}$	$9,75 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^{-3}$	$1,84 \times 10^{-5}$
TA ϕ 5	$9,48 \times 10^{-4}$	$1,56 \times 10^{-5}$	$2,55 \times 10^{-3}$	$5,56 \times 10^{-5}$
TA ϕ 6	$1,22 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-5}$	$3,07 \times 10^{-3}$	$7,83 \times 10^{-5}$
TA ϕ 7	$1,86 \times 10^{-3}$	$1,72 \times 10^{-5}$	$2,27 \times 10^{-3}$	$6,06 \times 10^{-5}$
TA ϕ 8	$2,02 \times 10^{-3}$	$5,10 \times 10^{-5}$	$8,96 \times 10^{-4}$	$1,56 \times 10^{-5}$
T ϕ 9	$6,86 \times 10^{-4}$	$3,96 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-3}$	$1,95 \times 10^{-5}$
TA ϕ 10	$1,28 \times 10^{-3}$	$1,49 \times 10^{-5}$	$1,03 \times 10^{-3}$	$1,54 \times 10^{-5}$
TA ϕ 11	$1,97 \times 10^{-3}$	$7,30 \times 10^{-5}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$7,85 \times 10^{-5}$
TA ϕ 12	$2,88 \times 10^{-3}$	$7,72 \times 10^{-5}$	$4,39 \times 10^{-4}$	$4,12 \times 10^{-5}$

Tabela 11 - Constante de degradação ao longo do tempo, das amostras com e sem tratamento térmico

O objetivo principal deste trabalho é perceber a influência que as diferentes percentagens atômicas de Ag têm no revestimento de TiO_2 . Realizou-se o ensaio fotocatalítico para a amostra não dopada (T ϕ 9) para comparar os resultados desta amostra com as restantes, que contêm diferentes concentrações de Ag. A amostra não dopada (T ϕ 9) teve bons resultados fotocatalíticos, pois com o tratamento o valor da constante de degradação aumentou substancialmente (tabela 11).

A dopagem de TiO_2 com Ag impede a recombinação dos transportadores de carga, pois existe oxidação do metal adsorvido no catalisador através do O_2 dissolvido originando a formação de radicais $\text{O}_2^{\cdot-}$, por sua vez, o eletrão fotogerado reduz a espécie metálica oxidada que impede o consumo da lacuna interagindo assim com as molécula de H_2O e OH^- , gerando radicais hidroxilo HO^{\cdot} que tem um grande poder de oxidação. Este processo melhora substancialmente as propriedades fotocatalíticas do revestimento

de TiO_2 , pois há uma maior absorção das espécies a degradar (cromóforos), aumentando a taxa de degradação do corante (azul-de metileno) ao longo das seis horas.

Sendo assim, as amostras (com tratamento térmico) que obtiveram bons resultados fotocatalíticos foram: a TA ϕ 2 com um K de $3,03 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, TA ϕ 5 com um K de $2,55 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, TA ϕ 6 com um K de $3,07 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e TA ϕ 7 com um K de $2,27 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. A amostra TA ϕ 4 evidenciou o melhor resultado fotocatalítico sem tratamento térmico (K de $3,14 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), no entanto, com o tratamento térmico (K de $1,10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) as suas propriedades fotocatalíticas diminuíram devido à opacidade da superfície. Verificou-se também que a amostra TA ϕ 8 que contém maior percentagem atômica de Ag não obteve resultados fotocatalíticos desejados. Pois o resultado fotocatalítico obtido com o tratamento térmico diminui em relação à amostra sem tratamento térmico. Isto acontece, porque a amostra possui grande percentagem atômica de Ag no revestimento, ficando com a superfície muito opaca resultante da formação de aglomerados de Ag, não sendo favorável para processos fotocatalíticos.

Nas amostras TA ϕ 10 TA ϕ 11 e TA ϕ 12 variou-se a temperatura do substrato (230°C , 200°C , 175°C , respetivamente) durante o processo de deposição para ver a influência que tinha nas propriedades fotocatalíticas dos revestimentos. Verifica-se nestas amostras que o tratamento térmico diminui o efeito fotocatalítico das amostras, o que não era de esperar. A TA ϕ 12 foi aquela que obteve resultados fotocatalíticos menos eficientes, uma vez que, a temperatura de substrato utilizada foi muito baixa durante o processo de deposição o que levou a uma menor mobilidade dos eletrões originando um revestimento com fraca qualidade. Ou seja, a baixa temperatura de substrato não possibilita uma boa mobilidade dos eletrões, não permitindo que o livre percurso médio dos átomos de Ag e Ti atingem o substrato da forma pretendida.

Nas figuras 52 e 53 estão representadas as variações da absorvância ao longo do tempo para as amostras com e sem tratamento térmico, respetivamente. Estes gráficos permitem verificar a taxa de degradação do corante (Azul de Metileno) (equação 7).

Da figura 52 conclui-se que a amostra com melhor taxa de degradação do corante (azul-de-metileno) foi a amostra TA ϕ 4 correspondente a uma dopagem com 1,53 at.% Ag, enquanto as outras amostras tiveram uma taxa de degradação do corante muito semelhante à amostra não dopada (T ϕ 9). No entanto, percebe-se que a adição de Ag no revestimento de TiO_2 é, por si só, importante, pois os revestimentos que contêm Ag, apresentam taxas de degradação mas eficientes do que a amostra não dopada.

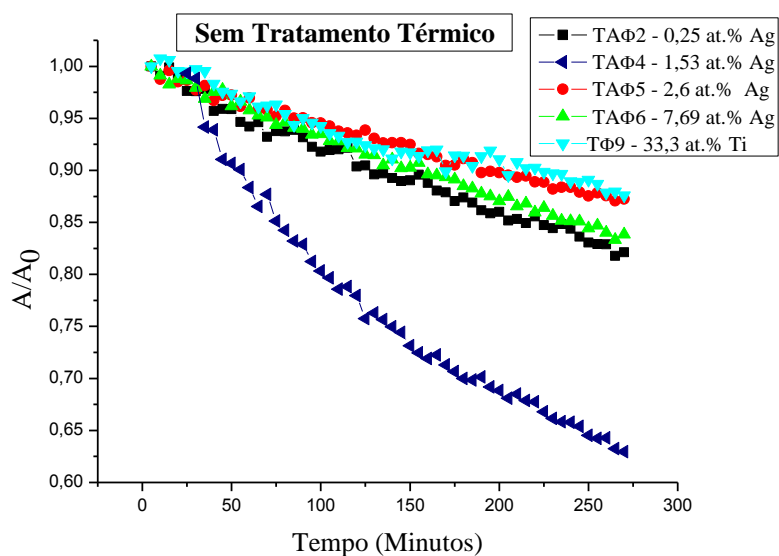


Figura 52 - Variação da absorvância ao longo do tempo para as amostras sem tratamento térmico

Relativamente à figura 53 verifica-se a taxa de degradação do corante das amostras com tratamento térmico. Esperava-se que o tratamento térmico melhorasse as propriedades fotocatalíticas dos revestimentos. A taxa de degradação do corante melhora substancialmente para as amostras TAφ2, TAφ5 e TAφ6 que contêm diferentes percentagens atômicas de Ag (0,25 - 2,6 - 7,69 at.% Ag, respetivamente). No entanto, se fizermos uma avaliação mais pormenorizada destas três amostras, aquela que apresenta melhor taxa de degradação do corante é a amostra TAφ6. Na amostra Tφ9 (não dopada), a taxa de degradação do corante não varia muito com e sem tratamento térmico (figura 52 e 53). No que diz respeito à amostra TAφ4, a taxa de degradação do corante piora com o tratamento térmico, o que não era esperado. Obteve-se este resultado na amostra TAφ4 devido à opacidade do seu revestimento, mesmo não tendo uma percentagem atômica de Ag alta, podendo também, ter havido problemas durante o processo de deposição.

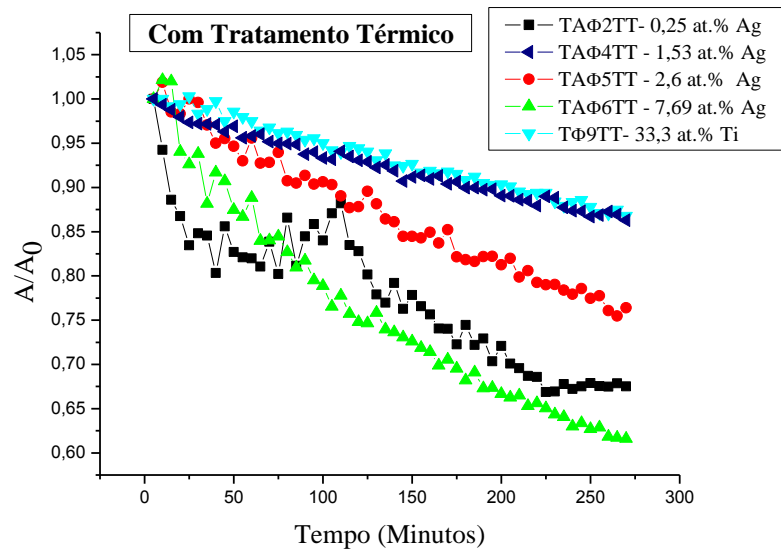


Figura 53 - Variação da absorvância ao longo do tempo para as amostras com tratamento térmico

5. Conclusão

O presente trabalho tem como intuito estudar a atividade fotocatalítica de filmes finos de TiO_2 dopados com Ag. Apesar do TiO_2 ser o fotocatalisador com melhores resultados fotocatalíticos contém algumas limitações, tais como, elevada recombinação e^-/h^+ , elevado hiato energético e só reage quando iluminado com a luz. Ag tem boas propriedades antibacterianas, boa condutividade elétrica e térmica, é estável ao ar e na água, tornando-se assim uma excelente alternativa para tentar minorar as limitações do TiO_2 . Posto isto, o objetivo deste trabalho é estudar e perceber qual a percentagem atômica de Ag ideal para colmatar as limitações do fotocatalisador (TiO_2).

Inicialmente efetuou-se a pulverização catódica por magnetron, onde se variou em algumas amostras a temperatura do substrato para se perceber a influência que tinha no revestimento e, posteriormente no efeito fotocatalítico. A pulverização catódica por magnetron é um processo muito complicado de se controlar, pois mesmo, introduzindo os parâmetros pretendidos ocorrem processos físicos dentro da câmara de deposição que não são possíveis de controlar. Estes processos que ocorrem dentro da câmara de deposição levam a mudanças físicas no filme, como por exemplo, modifica o tamanho do cristal, altera a orientação cristalina preferencial, aumenta ou decresce a densidade do filme, provoca efeitos na topografia, pode ocorrer uma expansão ou contração da estrutura do filme, aumenta a difusão superficial ou volumétrica, e por fim, poderá levar a mudanças na densificação de nucleação do filme fino. A pulverização catódica por magnetron durou cerca de noventa minutos para todas as amostras, modificando apenas a concentração de Ag depositada, e em algumas delas modificou-se a temperatura do substrato. A seguir, procedeu-se ao tratamento térmico das amostras com o objetivo de melhorar as propriedades estruturais, elétricas e óticas dos filmes finos. O tratamento térmico consiste em colocar as amostras num forno de alto vácuo, aquecendo-as durante duas horas até atingir uma temperatura de 500°C , posto isto, estabiliza durante uma hora a 500°C , deixando-as depois, arrefecer durante seis horas dentro do forno até atingir a temperatura ambiente.

Com o auxílio do (MEV) foi possível observar a composição química, a espessura e a morfologia dos filmes finos. As espessuras dos filmes finos variam entre 163 nm e 291 nm, sendo que, as amostras com espessura maior são a TA ϕ 1 e TA ϕ 8. A deposição efetuada na amostra TA ϕ 1 foi feita a temperatura ambiente e, talvez por isso, o resultado da espessura do filme fosse maior, enquanto a amostra TA ϕ 8 é aquela que

contém maior percentagem atômica de Ag, e por isso, a espessura do filme também é elevada. Quanto à morfologia do filme fino, colocou-se apenas uma imagem (figura 39) para exemplificar o tipo de morfologia que se poderia obter com filmes finos de TiO₂/Ag através da pulverização catódica por magnetron. Através da imagem (figura 39) é possível verificar que as zonas brancas que o filme contém correspondem às partículas Ag. Pretendia-se também verificar a microestrutura do filme fino do TiO₂/Ag (figura 40), onde se visualizou um filme com estrutura colunar, uma vez, que as partículas de Ag difundem-se nos átomos de TiO₂ levando a uma maior compactação e densificação do revestimento.

A difração de raios-X permitiu identificar os compostos/elementos das amostras com tratamento térmico pois são aqueles que contém uma regularidade cristalina dominante. Recorrendo aos difratogramas das diferentes amostras verificou-se que nas que têm pouca concentração atômica de Ag, os picos que mais se evidenciam são referentes à estrutura tetragonal de corpo centrado de TiO₂ anatase, enquanto a amostra TAφ8 que é aquela que contém maior percentagem de Ag só sobressaem picos referentes a estrutura cristalina FCC de Ag. A difração de raios-X possibilitou calcular o tamanho médio das cristalites (tabela 8 e 9). Utilizou-se o software TOPAS, que permitiu efetuar o cálculo do tamanho médio das cristalites através da simulação dos difratogramas originais das amostras. O tamanho médio das cristalites variou entre 27 nm a 59 nm para o TiO₂ anatase e de 7 nm a 51 nm para a estrutura cristalina FCC de Ag. As amostras com menor percentagem atômica de Ag demonstram um tamanho médio das cristalites maior para o TiO₂ anatase, enquanto as amostras com maior percentagem atômica de Ag, evidenciam um tamanho médio de cristalites maior para a estrutura cristalina FCC de Ag. Com este software foi possível obter os parâmetros de rede da simulação efetuada, para comparar com os parâmetros de rede teóricos das diferentes estruturas cristalinas dos materiais (TiO₂ a Ag) que compõem o revestimento. Posto isto, conclui-se que os parâmetros de rede relativos à simulação são idênticos aos parâmetros de rede teóricos.

Um das características mais importantes do TiO₂ é a sua hidrofiliçidade. Para que o revestimento obtenha boas propriedades hidrofílicas é necessário que o ângulo de contato seja abaixo de 90°, porque caso contrario, tem propriedades hidrofóbicas. Fez-se uma comparação da amostra não dopada (Tφ9) com as restantes que contém diferentes percentagens atômicas de Ag, sendo assim, concluiu-se que a dopagem de Ag no revestimento de TiO₂ melhora substancialmente as suas propriedades hidrofílicas.

Posto isto, efetuou-se os ensaios óticos (transmitância e refletância). No ensaio de transmitância observou-se que as amostras sem tratamento térmico dão valores superiores às com tratamento térmico. Era de esperar que isso acontecesse, pois as amostras com tratamento térmico sofreram uma reestruturação na sua estrutura cristalina, levando a filmes finos mais compactos, transmitindo assim menos luz, exemplo disso são as amostras TAφ5 e TAφ6. No ensaio de refletância as amostras com tratamento térmico deveriam refletir mais luz, devido à reorganização da estrutura cristalina. Pois quanto maior a percentagem atômica de Ag maior a refletância das amostras, uma vez que durante o tratamento térmico as partículas de Ag difundem-se nos átomos de TiO₂ deslocando-se para a superfície do revestimento, originando um revestimento opaco refletindo mais luz (amostra TAφ6). Através da refletância também é possível calcular o hiato energético. Com os resultados obtidos verificou-se que os valores dos hiatos energéticos das amostras não diminuíram, pois não houve um desvio do limiar de absorção para a região visível o que se deveu ao aumento da concentração das partículas de Ag no revestimento de TiO₂.

Por fim, realizou-se ensaios fotocatalíticos nas amostras. Pretendia-se que as amostras com tratamento térmico dessem melhores resultados fotocatalíticos do que as sem tratamento térmico, no entanto, isso não aconteceu em algumas delas. As amostras que evidenciaram bons resultados fotocatalíticos, foram as amostras TAφ2, TAφ5 e TAφ6. A amostra TAφ4 (sem tratamento térmico) obteve o melhor resultado fotocatalítico, no entanto, com o tratamento térmico o seu efeito fotocatalítico diminuiu devido a opacidade da superfície. A percentagem atômica de Ag no revestimento de TiO₂, tem um ponto de saturação, pois amostras com elevadas percentagens atômicas não tem bons resultados fotocatalíticos, como é o caso da amostra TAφ8. Pois a superfície da amostra fica muito opaca o que prejudica o desempenho fotocatalítico do revestimento.

Com a realização deste trabalho, conclui-se que dopar filmes finos de TiO₂ com Ag melhora as suas propriedades fotocatalíticas, uma vez que, apesar de não descolar o limiar de absorção para a zona visível, aumenta a geração de radicais hidroxilos, o que permite um bom desempenho fotocatalítico. No entanto, uma dopagem exagerada de Ag leva a uma diminuição significativa nas propriedades fotocatalíticas dos revestimentos.

Certamente que no futuro revestimentos de TiO₂/Ag irão ter grande aplicabilidade no tratamento de despoluição de água e do ar, pois Ag melhor substancialmente as propriedades fotocatalíticas do revestimento de TiO₂.

6. Bibliografia

- [1] C. C. Kaan and A. A. Aziz, "Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment – A Review," 2009.
- [2] A. Alem and H. Sarpoolaky, "The effect of silver doping on photocatalytic properties of titania multilayer membranes," Aug. 2010, vol. 12, no. 8, pp. 1469–1472.
- [3] H. K. Shon, S. Phuntsho, and S. Vigneswaran, "Effect of photocatalysis on the membrane hybrid system for wastewater treatment," May 2008, vol. 225, no. 1–3, pp. 235–248,.
- [4] E. Kusvuran, O. Gulnaz, S. Irmak, O. M. Atanur, H. I. Yavuz, and O. Erbatur, "Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution.," Jun. 2004, vol. 109, no. 1–3, pp. 85–93.
- [5] N. Sobana, M. Muruganadham, M. Swaminathan, "Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of Direct azo dyes", 2006, pp. 124 - 132.
- [6] C. Toledo, "Azul de Metileno : Propriedades e Tratamentos," Universidade Tecnológica Federal so Paraná - Câmpus Toledo, 2011,p. 1–7.
- [7] A. Mills, "An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films," Nov. 2012, vol. 128, pp. 144–149.
- [8] N.J.O.B. Júnior, "Estudo Cinético e modelagem de um reator fotocatalítico anular com TiO₂ imobilizado," 2004 - Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- [9] D.D. Ramos, "Estudo da Degradação Fotocatalítica do Metilviologênio em Nanoparticulas de TiO₂ e TiO₂/Ag" 2012, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.
- [10] V. Augugliaro, M. Bellardita, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, and S. Yurdakal, "Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis," Sep. 2012, vol. 13, no. 3, pp. 224–245.
- [11] A. Pérez-Larios, R. Lopez, a. Hernández-Gordillo, F. Tzompantzi, R. Gómez, and L. M. Torres-Guerra, "Improved hydrogen production from water splitting using TiO₂-ZnO mixed oxides photocatalysts," Oct. 2012, vol. 100, pp. 139–143.
- [12] K. Nakata and A. Fujishima, "Photochemistry Reviews TiO₂ photocatalysis : Design and applications," 2012, vol. 13, pp. 169–189.
- [13] H. H. Mohamed and D. W. Bahnemann, "The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fictions," Nov. 2012, vol. 128, pp. 91–104.

- [14] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari, and D. D. Dionysiou, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," Aug. 2012, vol. 125, pp. 331–349.
- [15] E. Qu and C. Tecnol, "Degradação Fotocatalítica de Corantes e Efluente Têxtil," Fevereiro 2002 - Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [16] A. Fujishima, X. Zhang, and D. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena," Dec. 2008 vol. 63, no. 12, pp. 515–582.
- [17] D. F. Buth, "Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado", 2009 - Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [18] P. Kelliny, A. Antão, M. J. Saeki, J. P. S. Valente, P. M. Padilha, A. D. O. Florentino, J. M. Santos, V. L. M. Rall, and C. De Botucatu, "Síntese e caracterização dos filmes de A-TiO₂," Instituto de Biociências - Departamento de Química e Bioquímica - Ciências Biológicas, pp. 2551–2554.
- [19] W.-C. Lin, C.-N. Chen, T.-T. Tseng, M.-H. Wei, J. H. Hsieh, and W. J. Tseng, "Micellar layer-by-layer synthesis of TiO₂/Ag hybrid particles for bactericidal and photocatalytic activities," Oct. 2010, vol. 30, no. 14, pp. 2849–2857.
- [20] A. Rolo and M. Gomes, "Pulverização catódica em magnetron por radiofrequência," Capítulo 2: Técnicas de Producción de Nanoestruturas Semicondutoras, pp 155-170.
- [21] A. F. Feil, "Deposição e Caracterização de Filmes Filmes Finos de TiO_x formados por DC Magnetron Sputtering Reativo: Estudo de Transição Estrutural", 2006 - Tese de Mestrado, Universidade Católica de Rio Grande do Sul.
- [22] "<http://www.ajaint.com/whatis.htm>." (13-03-2013, 16:00).
- [23] W. J. Yang, C. Y. Hsu, Y. W. Liu, R. Q. Hsu, T. W. Lu, and C. C. Hu, "The structure and photocatalytic activity of TiO₂ thin films deposited by dc magnetron sputtering," Dec. 2012 vol. 52, no. 6, pp. 1131–1142.
- [24] F. Meng, X. Song, and Z. Sun, "Photocatalytic activity of TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering," May 2009, vol. 83, no. 9, pp. 1147–1151.
- [25] R. C. Adochite, D. Munteanu, M. Torrell, L. Cunha, E. Alves, N. P. Barradas, a. Cavaleiro, J. P. Riviere, E. Le Bourhis, D. Eyidi, and F. Vaz, "The influence of annealing treatments on the properties of Ag:TiO₂ nanocomposite films prepared by magnetron sputtering," Feb. 2012, vol. 258, no. 8, pp. 4028–4034.

- [26] S. K. Zheng, T. M. Wang, G. Xiang, and C. Wang, "Photocatalytic activity of nanostructured TiO₂ thin films prepared by dc magnetron sputtering method," 2001 vol. 62, pp. 361–366.
- [27] W. J. Yang, C. Y. Hsu, Y. W. Liu, R. Q. Hsu, T. W. Lu, and C. C. Hu, "The structure and photocatalytic activity of TiO₂ thin films deposited by dc magnetron sputtering," Dec. 2012, vol. 52, no. 6, pp. 1131–1142.
- [28] J. Elisabete, O. Macedo, P. Doutor, and C. José, "Decomposição fotocatalítica de corantes orgânicos utilizados na indústria têxtil" - Tese de Mestrado, Departamento de Física da Universidade do Minho.
- [29] R. C. Adochite, D. Munteanu, M. Torrell, L. Cunha, E. Alves, N. P. Barradas, a. Cavaleiro, J. P. Riviere, E. Le Bourhis, D. Eyidi, and F. Vaz, "The influence of annealing treatments on the properties of Ag:TiO₂ nanocomposite films prepared by magnetron sputtering," Feb. 2012, vol. 258, no. 8, pp. 4028–4034.
- [30] N. Martin, C. Rousselot, D. Rondot, F. Palmino, and R. Mercier, "Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment," *Thin Solid Films*, May 1997, vol. 300, no. 1–2, pp. 113–121.
- [31] D. N. S.N. N. R. N. C. Branco, "Espectroscopia na Região do Ultravioleta/visível," 2010, Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Faculdade de Engenharia Químicas.
- [32] A. M. L. P. N. J. S. D. A. P. T. N. V. Neves, "Espectroscopia Visível e Ultravioleta Princípios básicos."
- [33] O. L. Alves, "Caracterização de Catalisadores por UV-Vis DRS," Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química, pp. 1–22.
- [34] <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm> (12 - 07 - 2013 - 20:00)
- [35] J. C. Basques, "Fotometria e Padronização" 2010, Labtest, pp. 1–24.
- [36] Stephen L. Upstone, "Ultraviolet /Visible Absorption Spectrophotometry in Clinical Chemistry", John Wiley & Sons, Ltd, 2000, pp. 1699 - 1714
- [37] http://www.uff.br/fisicoquimica/docentes/katiaaleal/didatico/Capitulo_2.pdf (10 - 07 - 2013 - 11:00)
- [38] L. A. Martins, "Sistema de monitoramento óptico banda larga direto para fabricação de filmes finos multicamadas com sincronização sensorless", 2011 - Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo.
- [39] M. D. E. C. Carvalho, "Redes de Bragg em Fibras Ópticas Poliméricas (fop)" 2010 - Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia.

- [40] J. Torrent and V. Barrón, "Diffuse Reflectance Spectroscopy," 2008, no. 5, pp. 367–385.
- [41] S. Nayar, R. Ramamoorthi, P. Hanrahan, "Basic Principles of Surface Reflectance".
- [42] V. V.de Oliveira, "Síntese de Nanofitas de Titanatos de Sódio com Potencial Fotocatalítico Bactericida," 2011 - Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [43] A. P. B. Nunes, "Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados" 2011 - Tese de Mestrado, Universidade Federal de Rio Grande do Sul.
- [44] "http://gusgsm.com/01_reflexion." (17-04-2013, 15:00).
- [45] M. S. dos A. Ferreira, "Aplicação do Modelo de Kubelka-Munk à Análise de Filmes Semicondutores," 2009 - Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro.
- [46] Otsuka, M., "Comparative particle size determination of phenacitin bulk powder by using Kubelka-Munk theory and principal component regression analysis based on near-infrared spectroscopy", 2004, pp. 244-250."
- [47] Morales, A.E., Mora, "Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures", Rev. Mex. Fís. S 53 (2007), p.18-22."
- [48] C. B. C. David B. Williams, "Transmission Electron Microscopy", 1996, A Textbook for Materials Science .
- [49] A. Aeimbhu, "Scanning Electron Microscope for Characterising of Micro- and Nanostructured Titanium Surfaces", Department of Physics, Faculty of Science, Srinakharinwirot University.
- [50] A.M. Maliska, "Microscopia Eletrônica de Varredura", Departamento de Engenharia Mecânica; Laboratório de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [51] A. P. Steigleder, "Estudo morfológico da planta savinia molesta: uma contribuição para a biônica e o design de produto," 2010 - Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [52] M. M.Viana, "Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO₂ e de Ag/TiO₂ produzidos pelo processo sol-gel", 2010 - Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais.
- [53] C. Euvananont, C. Junin, K. Inpor, P. Limthongkul, and C. Thanachayanont, "TiO₂ optical coating layers for self-cleaning applications," May 2008, vol. 34, no. 4, pp. 1067–1071.

- [54] X. Se, “Equação da Lei de Bragg $n\lambda = 2d \sin\theta$,” pp. 1–18.
- [55] L. Bleicher, J. M. Sasaki, “introdução à Difração de Raios -X em Cristais,” Universidade Federal do Ceará, 2000, pp. 1–20.
- [56] <http://dc379.4shared.com/doc/dh9XOQ8I/preview.html> (20 - 07 - 2013, 16:00)
- [57] X. M. C. A. Fantini, “Estudo de filmes finos usando difração de raios X”, 2009, Curso de Cristalografia .
- [58] <http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis/> (15 - 05 - 2013, 11:00)

7. Anexos

Simulação dos difratogramas originais - software TOPAS:

