

LILIANE LELIS DE OLIVEIRA

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE FILMES
FINOS DE TiO_2 DEPOSITADOS POR SOLUÇÃO ORGÂNICA DE
CITRATOS

Guaratinguetá
2013

Liliane Lelis de Oliveira

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE
FILMES FINOS DE TiO_2 DEPOSITADOS POR SOLUÇÃO
ORGÂNICA DE CITRATOS**

Trabalho de Graduação apresentado
ao Conselho de Curso de
Graduação em Engenharia de
Materiais da Faculdade de
Engenharia do Campus de
Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do
diploma de Graduação em
Engenharia de Materiais.

Guaratinguetá
2013

O48i	Oliveira, Liliane Lelis de Investigação das propriedades fotocatalíticas de filmes finos de TiO₂ depositados por solução orgânica de citratos / Liliane Lelis de Oliveira – Guaratinguetá : [s.n], 2013. 53 f. : il. Bibliografia: f. 52 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2013. Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões 1. Filmes finos I. Título CDU 539.23
------	--

Investigação das Propriedades Fotocatalíticas de Filmes Finos de TiO_2 Depositados por
Solução Orgânica de Citratos.

Liliane Lelis de Oliveira

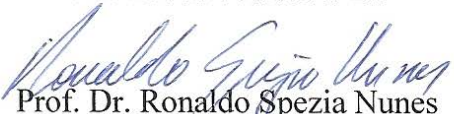
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE **GRADUADO**
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. Marcos Valerio Ribeiro
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões
Orientador/UNESP-FEG


Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes
UNESP-FEG


Doutora Maria Gabriela Araujo Ranieri
UNESP/FEG

Dezembro de 2013

DADOS CURRICULARES

LILIANE LELIS DE OLIVEIRA

NASCIMENTO 28.04.1982 – GUARATINGUETÁ / SP

FILIAÇÃO PAULO LELIS DE OLIVEIRA
NILSA MARIA SILVA DE OLIVEIRA

2009/2013 Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, na
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da
Universidade Estadual Paulista.

À minha família, que com todo o carinho e apoio
fizeram-se co-autores deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, Paulo Lelis que sempre acreditou em meu potencial e crescimento intelectual;

À minha mãe, Nilsa, por preparar o melhor almoço do mundo todos os dias dessa jornada;

Aos meus irmãos Juliane e Paulinho pela torcida em cada prova.

Ao meu grande amor Peter Kadar que assim como eu, acredita que toda grande conquista vem precedida de muito trabalho e dedicação.

Ao meu orientador Professor Doutor Alexandre Zirpoli Simões pelo incentivo e direcionamento no andamento deste trabalho e vida acadêmica;

À banca: Professor Doutor Ronaldo Spezia Nunes pelo jeito bem humorado e contagiante sempre e Doutora Maria Gabriela Araujo Ranieri pela colaboração.

Ao Professor Doutor Leinig Perazolly da UNESP- Campus de Araraquara pela contribuição nas análises dos dados deste relatório.

À minha família no Canadá, em especial Amanda Gonçalves, Angelo Sacristim, Glenda Fortes, Vanessa Joaquim, Ana Paula Ramalho, Camila Cavalcante, Ricardo Castro, Diogo Dias que fizeram da minha viagem a maior de todas as aventuras.

Aos grandes amigos e professores da UNESP-FEG pelo apoio e companheirismo inestimável.

Oliveira, L. L. **Obtenção e Investigação das Propriedades Fotocatalíticas de Filmes Finos de TiO_2 Depositados por Solução Orgânica de Citratos**. Trabalho de Graduação – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Guaratinguetá, 2013.

Resumo

Atualmente a poluição ambiental pode ser apontada como um dos grandes problemas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Isso é decorrente não só de um, mas uma série de fatores, como o mau uso dos recursos naturais, ineficiência da legislação e órgãos vinculados e pela falta de consciência ambiental. Além disso, cabe acrescentar que a própria ignorância em relação aos malefícios do uso de uma série de compostos, ou mesmo de procedimentos e/ou atitudes incorretas contribuíram ainda para o agravamento do problema.

Foi partindo desses dados que viu-se a necessidade de desenvolver um trabalho aliado aos ideais ambientais, com o objetivo de contribuir para a decomposição de material orgânico através da decomposição da rodamina em filmes finos de TiO_2 em substrato de silício, com auxílio de técnicas de caracterização de microscopia, espectrometria, análises térmicas e fotocatalíticas para o conhecimento do desempenho da degradação.

Palavras-Chave: TiO_2 , filmes finos, propriedades fotocatalíticas, decomposição da rodamina.

Oliveira, L. L. **Investigation of the photocatalytic properties of TiO₂ Thin Films Deposited by Citrates Organic Solution.** – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Guaratinguetá, 2013.

Abstract

Nowadays environmental pollution can be identified as a major problem in developed and developing countries. This is the result of several factors, such as inappropriate use of natural resources, inficiente legislation and not ecological awareness. Moreover, many other procedures as incorrect use of chemicals still contributed to the worsening of the problem.

In this work, we develop a working with the environmental ideals, aiming to contribute to the decomposition of organic material through decomposition of rhodamine in TiO₂ thin films on a silicon substrate. The degradation performance was monitored with the aid of techniques such as atomic force microscopy, transmission electron microscopy, field emission gun scanning electron microscopy, Fourier transform spectroscopy, thermal and photocatalytic analyses.

Keywords: TiO₂ thin films, photocatalytic properties, decomposition of rhodamine.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Célula unitária do cristal de TiO_2 na fase anatase e na fase rutila. Esferas vermelhas são oxigênio e esferas azuis são titânio.....	21
FIGURA 2 – Vista superior (a), (b) Frontal e (c) Diagrama de deposição de filmes finos pelo método “Spin-Coating”	24
FIGURA 3 – Reação de Complexação do Metal com ácido cítrico.....	26
FIGURA 4 - Reação de Esterificação entre citrato e etileno.....	26
FIGURA 5 – Fórmula do R6-6, cuja massa molar é 479g/mol.....	36
FIGURA 6 – Variação da tensão versus taxa de cisalhamento para soluções de TiO_2	38
FIGURA 7 – Perda de massa percentual para o pó de TiO_2	39
FIGURA 8 – Difratoograma de Raio X para filmes finos de TiO_2 calcinado a 350°C por 4 horas.....	39
FIGURA 9 – Difratoograma de Raio X para filmes finos de TiO_2 obtidos a 600°C por duas horas com diferentes camadas a) 5% e b) 10% c) 15%	40
FIGURA 10 – Micrografias obtidas por FEG-SEM da superfície dos filmes de TiO_2 depositados sobre Si/SiO ₂ e calcinados a 600°C por 2 horas.....	41
FIGURA 11 – Micrografias de força atômica obtidas da superfície dos filmes finos de TiO_2 obtidos com solução de viscosidade de 15 cP a 600°C por 2 horas.....	42
FIGURA 12 – Espectros de infravermelho obtidos da superfície dos filmes finos de TiO_2 obtidos com solução de viscosidade de 15 cP a 600°C por 2 horas.....	44
FIGURA 13 – Espectro XPS da região Ti 2p dos filmes de TiO_2 depositados com 10 camadas.....	45
FIGURA 14 – Espectro XPS da região O1s dos filmes de TiO_2 depositados com 10 camadas.....	46
FIGURA 15 – Imagens obtidas por MET e difração de elétrons da superfície dos filmes de TiO_2 depositados sobre Si/SiO ₂ e calcinados a 600°C por 2 horas.....	47
FIGURA 16 – Espectro característico da R6-G na região do visível.....	47

FIGURA 17 – Espectro de decaimento da concentração de R6-G com o tempo de exposição à luz ultravioleta no intervalo de 300 a 700 nm.....48

FIGURA 18 – Decaimento do valor de absorbância da R6-G com o tempo de exposição à luz ultravioleta em 560 nm.....49

LISTA DE TABELA

TABELA 1 – Ciclos de tratamentos térmicos.....	25
TABELA 2 – Viscosidade, concentração e densidade das soluções medidas a 25C.....	37
TABELA 3 – Dados de espessura, rugosidade e tamanho de grão em função da temperatura de tratamento térmico para filmes de TiO ₂ obtidos com diferentes camadas.....	43
TABELA 4 – Dados aproximados obtidos por espectroscopia no IV para filmes de TiO ₂ . Abreviações: ν , estiramento da ligação, e δ , deformação angular.....	44
TABELA 5 – Valores de k dos sistemas estudados. Sendo que $\overline{e^2}$ é o erro quadrático médio.....	50

SUMÁRIO

1 CAPÍTULO	13
1.1 INTRODUÇÃO.....	13
1.2 INTERAÇÃO AMBIENTE VERSUS CRESCIMENTO INDUSTRIAL	13
2. CAPÍTULO	17
2.1 O TITÂNIO	17
2.2 OBTENÇÃO DO TITÂNIO	17
2.3 O DIÓXIDO DE TITÂNIO	18
2.4 A PRODUÇÃO	19
2.5 FASES CRISTALINAS	20
2.6 FOTOCATÁLISE.....	22
3. CAPÍTULO	23
3.1 MÉTODO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES	23
3.2 SPIN COATING.....	24
3.3 REAGENTES UTILIZADOS	24
3.4 MÉTODOS PRECURSORES POLIMÉRICOS	24
3.5 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE CITRATO DE TITÂNIO	27
3.6 MÉTODOS DA PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE	27
3.7 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE E DA CONCENTRAÇÃO IÔNICA DAS SOLUÇÕES.....	27
3.8 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE TiO ₂	27
3.9 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DA SOLUÇÃO	28
3.10 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS	28
3.11 MÉTODOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR	29
3.11.1 Análise Térmica	29
3.11.2 Termogravimetria.....	29
3.11.3 Análise Térmica Diferencial	30
3.11.4 Difratometria de Raio X.....	30
3.11.5 Microscopia Eletrônica de Emissão de Campo	31
3.11.6 Microscopia de Força Atômica	31
3.11.7 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho	32

3.11.8 Espectroscopia Raman	33
3.11.9 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio X	34
3.12 Procedimento Experimental	35
4. RESULTADOS	37
4.1 INFLUENCIA DA VISCOSIDADE.....	37
4.2 EFEITO DA CRISTALINIDADE.....	40
5. CONCLUSÃO	51
5.1 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	51
REFERÊNCIAS.....	51

CAPÍTULO 1 – APRESENTAÇÃO

“O único caminho para desvendar os limites do possível é aventurar-se além das barreiras do impossível.”

Arthur C. Clarke

1.1 INTRODUÇÃO

Atualmente a poluição ambiental pode ser apontada como um dos grandes problemas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Isso é decorrente não só de um, mas uma série de fatores, como o mau uso dos recursos naturais, ineficiência da legislação e órgãos vinculados e pela falta de consciência ambiental. Além disso, cabe acrescentar que a própria ignorância em relação aos malefícios do uso de uma série de compostos, ou mesmo de procedimentos e/ou atitudes incorretas contribuíram ainda para o agravamento do problema.

Felizmente, nos últimos anos vem sendo observada uma tendência de mudança. Uma série de estudos científicos e o próprio histórico dos passivos existentes são utilizados como uma importante ferramenta no desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento e mesmo na implantação de processos/ações ambientalmente corretas. Além disso, conceitos baseados no desenvolvimento sustentável, mudanças na legislação com medidas restritas e início da própria conscientização ambiental, com programas educativos vem melhorando o cenário como um todo e convergindo para um equilíbrio e harmonização dessa interação sociedade/meio ambiente.

O tratamento de efluentes tóxicos industriais tóxicos é um assunto de extremo interesse devido à magnitude dos impactos que são causados quando ocorre um gerenciamento inadequado dos mesmos. Assim, tem-se notado uma tendência crescente por parte das empresas em buscar alternativas que levem a soluções cada vez mais eficazes no que diz respeito ao destino dos contaminantes gerados nos seus processos de produção.

Parte desta preocupação tem causas sócio/mercadoológicas, onde as empresas tentam transmitir uma imagem positiva junto à população, visando tornarem-se mais

competitivas num mercado cada vez mais conscientizado, exigente e questionador. Além deste fato, deve-se levar em conta o que isso representa em termos financeiros, direta ou indiretamente, pois além dos tratamentos serem caros, a chamada responsabilidade objetiva incide sobre o poluidor. Conseqüentemente temos o seguinte cenário: tratar é caro, mas não tratar pode sair ainda mais caro.

A remoção de poluentes orgânicos no meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, pois inúmeras vezes, tecnologias de tratamento convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Por este motivo, vem aumentando a busca por tecnologias efetivas com o objetivo de realizar esse trabalho com maior eficácia.

1.2 INTERAÇÃO AMBIENTE VERSUS CRESCIMENTO INDUSTRIAL

A milhares de anos os elementos químicos carbono, nitrogênio, oxigênio entre outros, fazem parte de um ciclo bioquímico, o que permite que eles re-circulem pelo planeta e fiquem armazenados em seus depósitos naturais. Entretanto, este ciclo tem sido alterado principalmente devido aos seguintes fatores:

- (1) Crescimento populacional, o qual é fruto do avanço da medicina, da diversificação agrícola, da implantação e melhoria das redes de saneamento básico entre outros.
- (2) Modelo econômico atual: que está associado às atividades de exploração dos recursos naturais, transformação em bens de consumo e intensificação da atividade agrícola.

Este avanço tecnológico gerou uma série de novos produtos. Segundo Gulyas (1992), mais de 8 milhões de compostos estão caracterizados quimicamente. Destes, aproximadamente 60.000 são comercializados na Europa. Entretanto, somente uma parte deles são caracterizados quanto aos aspectos toxicológicos, pois esta avaliação requer muito tempo e dinheiro. Com isso, entende-se porque somente um número muito pequeno de substâncias químicas são registradas como poluentes e tem sua emissão controlada.

A maioria dos poluentes orgânicos são originados no refino de petróleo, na manufatura de produtos químicos, em indústrias carboníferas, de processamento têxtil e

papelarias, na utilização de óleo para transporte e aquecimento, pesticidas, inseticidas, herbicidas, fertilizantes e detergentes, além dos efluentes de plantas de tratamento de águas residuais, lançamentos incontrolado de rejeitos perigosos e derramamentos acidentais (Ollis ET alii, 1989).

A falta de conhecimento humano frente aos problemas que poderiam ocorrer para as gerações futuras, fez com que toda essa mudança de atividades e mesmo de costumes, não viesse acompanhada de uma preocupação com o meio ambiente. Os efluentes gerados por essas novas atividades originam um desequilíbrio no meio, pois com pouco ou nenhuma preocupação, eles são lançados na atmosfera (como material particulado ou gases), no solo (pelos fertilizantes, pesticidas, etc.) ou nos corpos receptores (como efluente industrial ou esgoto doméstico).

Segundos dados americanos, estima-se que entre 1900 e 1980 foram gerados entre 330 e 570 milhões de toneladas de resíduos perigosos, e este número vem crescendo exponencialmente. Uma literatura mais recente estima em 280 milhões de toneladas de resíduos perigosos gerados anualmente, oriundos de mais 200.00 processos industriais. Deste número, 3% é destruído enquanto que o restante torna-se parte integrante do mesmo. (Gupta e Anderson, 1991).

Aproximadamente metade da população dos Estados Unidos depende de fontes subterrâneas para suprir a sua necessidade de água potável, mas milhares de poços tem sido fechados, pois já foram contaminados com mais de 700 produtos químicos perigosos, com índice de concentração elevado. (Matthew, 1991a; Ollis ET alii, 1989).

Diante desta série de fatores, a poluição ambiental tem sido um assunto de extremo interesse atualmente no mundo. Segundo Jardim (1993), “Nestas últimas duas décadas a preocupação com o meio ambiente foi o único tema capaz de aglutinar a sociedade civil em pró de uma causa comum. Apartidário e sem fronteiras, o movimento ambientalista tem crescido continuamente em todo planeta, trazendo como principal consequência desta expansão, normas e legislações cada vez mais restritas quanto à disposição final e ao descarte de sub-produtos na biosfera. [...] Como principal consequência desta verdadeira revolução ambiental, o consumidor passou a responsabilizar a indústria por todo o ciclo de vida do bem manufaturado, desde a sua

matéria-prima, passando pela persistência no meio ambiente e indo até a sua disposição final.”

Para enfrentar este problema, nos últimos anos estão sendo implementados programas educacionais e legislativos baseados em dados técnicos e voltados à proteção ambiental (Legrinni ET alii, 1993), permitindo que determinadas tecnologias sejam avaliadas e melhor controladas. Entretanto, muito ainda pode e deve ser feito pelos dados já causados no passado.

A poluição causada pelo lançamento de resíduos no meio ambiente, de uma forma geral, causa muito preocupação e é dada maior atenção à poluição das águas pela sua vital importância e por esta cobrir aproximadamente 70% da superfície terrestre. As propriedades deste líquido e seu vapor controlam as condições climáticas que tornam possível a vida na Terra. (O'Neill, 1985).

Além disso, embora o volume de água presente no planeta seja relativamente grande (1,41 bilhões de km^3), 98% da mesma encontra-se na forma de água salgada nos oceanos e mares. Apenas 2% do volume total é potável e destes 2%, 87% encontra-se na forma de geleiras e o restante divide-se em águas subterrâneas, de superfície, no solo, na atmosfera e nos seres vivos.

Como o processo de é custoso, o homem dispõe somente de 2.000 km^3 de água doce na forma de rios para satisfazer suas necessidades (Chapman, 1990). Diante disso, surge o ponto conflitante: de um lado tem-se a água que é um recurso escasso, considerando também o aumento na demanda, pelo crescimento populacional e pela busca por água de alta qualidade (Kindo e Jardim).

Foi baseado nesses dados e tendências que esse trabalho tem como base desenvolver uma nova tecnologia de degradação de material orgânico, primeiramente utilizando a rodamina em substrato de silício/óxido de silício, para futuramente testar o fenômeno de degradação em outros materiais orgânicos e seus efeitos em diferentes substratos, tornando o método viável em escala industrial.

CAPÍTULO 2 - TITÂNIO E ÓXIDO DE TITÂNIO

2.1 TITÂNIO

O titânio é um elemento químico de símbolo Ti, número atômico 22 (22 prótons e 22 elétrons) com massa atômica 47,90 u. Trata-se de um metal de transição leve, forte, cor branca metálica, lustroso e resistente à corrosão, sólido na temperatura ambiente. O titânio é muito utilizado em ligas leves em pigmento preto. É um elemento que ocorre em vários minerais, sendo as principais fontes o rutilo e a Ilmenita. Apresenta inúmeras aplicações como metal de ligas leves na indústria aeronáutica e aeroespacial.

Este metal foi descoberto na Inglaterra por William Justin Gregor em 1791, a partir do mineral conhecido como ilmenita.

2.2 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO TITÂNIO

O titânio é um elemento metálico muito conhecido por sua excelente resistência à corrosão e por sua grande resistência mecânica. Possui baixa condutividade térmica e elétrica. É um metal leve, forte e de fácil fabricação com baixa densidade. Quando puro é bem dútil e fácil de trabalhar. O ponto de fusão relativamente alto faz com que seja útil como um metal refratário. É 60% mais pesado que o alumínio, porém duas vezes mais forte. Tais características fazem com que o titânio seja muito resistente contra os tipos usuais de fadiga. Esse metal forma uma camada passiva de óxido quando exposto ao ar, mas quando está em um ambiente livre de oxigênio ele é dútil. Ele queima quando aquecido e é capaz de queimar imerso em nitrogênio gasoso. É resistente à dissolução nos ácidos sulfúrico e clorídrico, assim como à maioria dos ácidos orgânicos.

Experimentos têm mostrado que titânio natural se torna notavelmente radioativo após ser bombardeado por deutério, emitindo principalmente pósitrons e raios gama. O metal é dimórfico com a forma hexagonal alfa mudando para um cúbico beta muito lentamente por volta dos 800 °C. Quando incandescente ele se combina com oxigênio, e ao alcançar 550 °C é capaz de combinar com o cloro.

Quanto à fabricação do titânio metálico, existem atualmente seis tipos de processos disponíveis: "Kroll", "Hunter", redução eletrolítica, redução gasosa, redução com plasma e redução metalotérmica. Dentre estes, destaca-se o processo Kroll, que é o responsável, até hoje, pela maioria do titânio metálico produzido no mundo ocidental.

Na forma de metal e suas ligas, cerca de 60% do titânio são utilizados nas indústrias aeronáuticas e aeroespaciais, sendo aplicados na fabricação de peças para motores e turbinas, fuselagem de aviões e foguetes.

2.3 OBTENÇÃO DO TITÂNIO

O titânio como metal, não é encontrado livre na natureza, porém é o nono em abundância na crosta terrestre e está presente na maioria das rochas ígneas e sedimentos derivados destas rochas. É encontrado principalmente nos minerais anatase (TiO_2), brookita (TiO_2), ilmenita (FeTiO_3), leucoxena, perovskita (CaTiO_3), rutilo (TiO_2) e titanita (CaTiSiO_5); também como titanato em minas de ferro. Destes minerais, somente a ilmenita, a leucoxena e o rutilo apresentam importância econômica. São encontrados depósitos importantes na Austrália, na Escandinávia, Estados Unidos e Malásia.

O titânio metálico é produzido comercialmente a partir da redução do tetracloreto de titânio (TiCl_4) com magnésio a 800 °C em atmosfera de argônio. Em presença do ar reagiria com o nitrogênio e oxigênio. Este processo, desenvolvido por William Justin Kroll em 1946, é conhecido como "processo Kroll". Deste modo é obtido um produto poroso conhecido como *esponja de titânio* que, posteriormente, é purificado para a obtenção do produto comercial.

Com o objetivo de atenuar o grande consumo energético do processo Kroll (1,7 vezes maior que o necessário para o alumínio) encontram-se em desenvolvimento procedimentos de eletrólise com sais fundidos, ainda sem aplicação comercial.

Para a obtenção de titânio com pureza maior, em pequenas quantidades (escala de laboratório), pode-se empregar o método de van Arkel-de Boer. Este método baseia-se na reação do titânio com iodo a uma determinada temperatura para a obtenção do tetraiodeto de titânio (TiI_4) que, posteriormente, é decomposto numa determinada temperatura para devolver o metal com pureza maior.

Isótopos

São encontrados 5 isótopos estáveis na natureza: Ti-46, Ti-47, Ti-48, Ti-49 e Ti-50, sendo o Ti-48 o mais abundante (73,8%). Têm-se caracterizados 11 radioisótopos, sendo os mais estáveis o Ti-44, com uma meia-vida de 5,76 minutos e o Ti-52, de 1,7 minutos. Para os demais, suas meia-vidas são de menos de 33 segundos, e a maioria destes com menos de meio segundo.

A massa atômica dos isótopos varia desde 39,99 u (Ti-40) até 57,966 u (Ti-58). O primeiro modo de decaimento antes do isótopo mais estável, o Ti-48, é a captura eletrônica, e após este é a emissão beta. Os isótopos do elemento 21 (escândio) são os principais produtos do decaimento antes do Ti-48, os posteriores são os isótopos do elemento 23 (vanádio).

2.4 O DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio, também conhecido como óxido de titânio (IV) ou titânia, é um óxido de titânio encontrado na natureza, cuja fórmula química é TiO_2 . Quando usado como pigmento, é chamado de titânio branco, pigmento branco PW-6 ou CI 77891. É de se notar que este composto é utilizado em uma grande variedade de aplicações, da pintura e do protetor solar ao seu uso como corante alimentar.

Visto seu baixo coeficiente de atrito, o dióxido de titânio possui ótimas propriedades quando misturado a material de lubrificação, como graxas, entre outros, fazendo com que sua pigmentação reflita na cor do composto.

O dióxido de titânio também é um semicondutor com gap de aproximadamente 3,2 eV, um índice de refração de 2,7. Como a resistividade elétrica deste material diminui significativamente com o aumento das vacâncias de oxigênio, ele é um candidato ideal para sensores de oxigênio. O TiO_2 também chama bastante atenção devido à sua alta estabilidade química e não ser tóxico.

Como um resultado de seu alto índice de refração, também é utilizado como película anti-refletora em células solares de Si e muitos dispositivos ópticos. Dióxido de Titânio é também utilizado em reações catalíticas, agindo como um promotor, um

transportador de metais ou óxidos metálicos, um aditivo, ou um catalisador. Quando utilizado como um eletrodo na fotocatalise, aumenta a eficiência da separação eletrolítica da água. Como é um semiconductor óxido de gap aberto (3,2 eV), ele absorve principalmente na região abaixo de 400 nm e apenas 3-5% da luz solar é capaz de ativar as propriedades fotocatalíticas deste oxido. Por este motivo, desde a década de 80 está sendo investido muitos esforços em desenvolver a segunda geração de fotocatalisadores envolvendo TiO_2 que possam operar não apenas abaixo do UV mas também na região do visível.

2.5 A PRODUÇÃO

Dióxido de titânio bruto é purificado em conversão ao tetracloreto de titânio em processo clorídrico. Neste processo, o minério bruto, contendo no mínimo 70% de TiO_2 , é reduzido com carbono, oxidado com cloro para gerar tetracloreto de titânio, ou seja, cloração carbotermal. Este tetracloreto de titânio é então destilado e re-oxidado em chamas de puro oxigênio ou plasma à temperatura de 1500 a 2000 Kelvin, produzindo puro dióxido de titânio enquanto regenera o cloro usado. Cloreto de alumínio geralmente é adicionado no processo como promotor rutilo. Nestes casos, o produto é de maioria anatase.

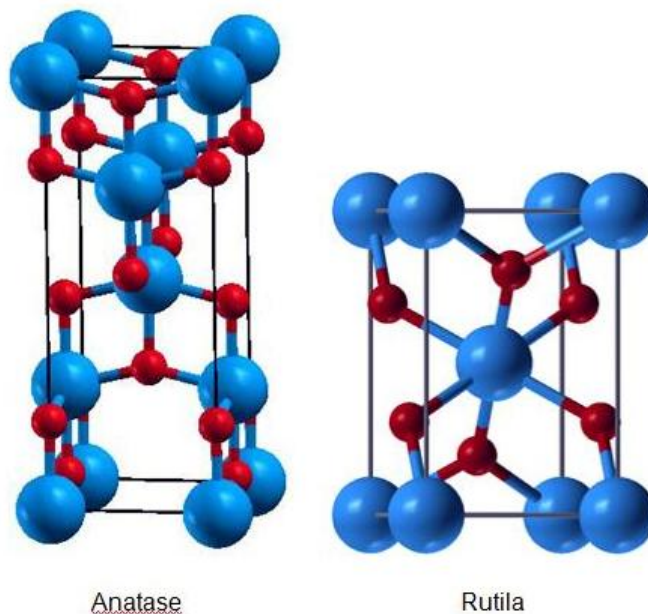
No início do século 20, a produção industrial começou a usar o TiO_2 ao invés de óxidos de chumbo como pigmento de tintas brancas. Atualmente, a produção anual de TiO_2 supera 4 milhões de toneladas por ano. Ele é principalmente utilizado como pigmento em tinta (51% do total da produção), plásticos (19%) e papel (17%). O aumento no interesse do TiO_2 como pigmento ocorreu nos últimos anos devido a sua utilização na coloração de tecidos e couros, bem como em fármacos (cremes dentais, filtros solares com altos fatores de proteção e outros produtos cosméticos) e até mesmo em alimentos (coloração artificial, e materiais que entram em contato direto com alimentos).

2.6 FASES CRISTALINAS

As fases mais comuns de serem estudadas e com maior estabilidade cristalina são rutila e anatase, ambas tetragonais, como podemos ver na figura 1.

Estas fases são compostas por íons de Ti ocupando a coordenada octaedral. A estrutura tanto da anatase quanto da rutila podem ser discutidas em termos dos octaedros (TiO_2 -6). As duas estruturas cristalinas diferem pela distorção de cada octaedro e pelos padrões de agrupamento das cadeias octaédricas.

Figura 1: Célula unitária do cristal de TiO_2 na fase anatase e na fase rutila. Esferas vermelhas são oxigênio e esferas azuis são titânio



Fonte: <http://www.wikipedia.com.br/~titanio>

A rutila é a fase termodinamicamente mais estável e consequentemente a fase mais abundante na natureza. Por este motivo, esta fase foi a mais exhaustivamente estudada tanto experimentalmente quanto teoricamente. A cela unitária da rutila (Fig. 1) possui dois átomos de Ti e quatro de O. A fase anatase é uma fase rara de se encontrar na natureza, embora TiO_2 de tamanho nanométrico ($< \sim 14$ nm) tenha a tendência de formar esta estrutura. A cela unitária possui quatro átomos de Ti e oito de O e os octaedros estão conectados pelos vértices. Foram realizados diversos esforços para entender a transformação irreversível de TiO_2 anatase para rutila que ocorre a alta temperatura, uma vez que uma ou outra fase é mais vantajosa dependendo da aplicação. Por exemplo, na fotocatalise é preferencialmente utilizado o TiO_2 anatase devido a sua alta fotoreatividade enquanto TiO_2 rutila é bastante utilizado em pigmentos devido a sua eficiência no espalhamento de luz (4). Foi demonstrado que rutila macrocristalina é

mais estável que anatase. Porém ocorre uma inversão nesta estabilidade quando o tamanho das partículas se torna menor que 14 nm.

2.7 FOTOCATÁLISE

O TiO_2 na fase anatase tem propriedades fotocatalíticas quando iluminado por luz ultravioleta. Recentemente foi descoberto que o óxido de titânio dopado com nitrogênio ou com metais de transição como o tungstênio, é fotocatalítico também com luz visível. O forte potencial oxidativo dos “buracos” deixados pela excitação eletrônica oxida a água formando radicais hidroxila, podendo também oxidar materiais orgânicos diretamente. Devido a sua capacidade de degradar materiais orgânicos ele é adicionado a tintas, cimentos, janelas, telhas e outros produtos para a sua esterilização, para desodorizar e também é utilizado em células solares, que são um tipo de célula solar químico (também conhecido como uma célula Graetzel). As propriedades fotocatalíticas do TiO_2 foram descobertas por Akira Fujishima em 1967 e publicado em 1972. O processo na superfície do dióxido de titânio foi chamado de Efeito Honda-Fujishima e este tem potencial para uso na produção de energia, como fotocatalisador, ele pode realizar a hidrólise, ou seja, quebrar a água em hidrogênio e oxigênio. A eficiência e a duração desse processo podem ser aumentadas introduzindo dopantes e defeitos em sua superfície permitindo absorção de luz também no visível e no infravermelho.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

O método químico por via úmida, para preparação de filmes finos é o método dos precursores poliméricos, também conhecido por Método Pechini. A patente original do método de Pechini descreve a formação de um poliéster entre o complexo metal-citrato, usando ácidos alfa-hidrocarboxílicos e um polihidroxiálcool. Acido cítrico (AC) e etileno glicol (EG) são muito utilizados no processo por apresentarem certas características peculiares, como as citadas abaixo:

- I. A maioria dos íons metálicos formam complexo do tipo quelato estáveis com AC (metal-AC);
- II. O complexo metal-AC formado pode ser estabilizado em EG que possui dois grupos funcionais hidroxi-álcool com forte afinidade de esterificação com grupos carboxílicos;
- III. Como o AC contém três grupos carboxílicos (-COOH) e o EG contém dois grupos hidroxilas (-OH), reações sucessivas de esterificação entre o AC e o EG podem ocorrer para a formação de um poliéster.

A primeira etapa do método de Pechini é preparar complexos do tipo metal-AC. Muitos dos quelatos metal-AC formados são solúveis e estáveis em uma mistura de EG e água. A esterificação do AC ocorre facilmente na presença de EG em temperaturas próximas a 100°C. O contínuo aquecimento da solução faz com que haja evaporação do excesso de etileno glicol promovendo a poliesterificação e produzindo uma resina polimérica transparente. O método de Pechini minimiza um dos problemas mais importantes que é a distribuição heterogênea dos metais na resina polimérica.

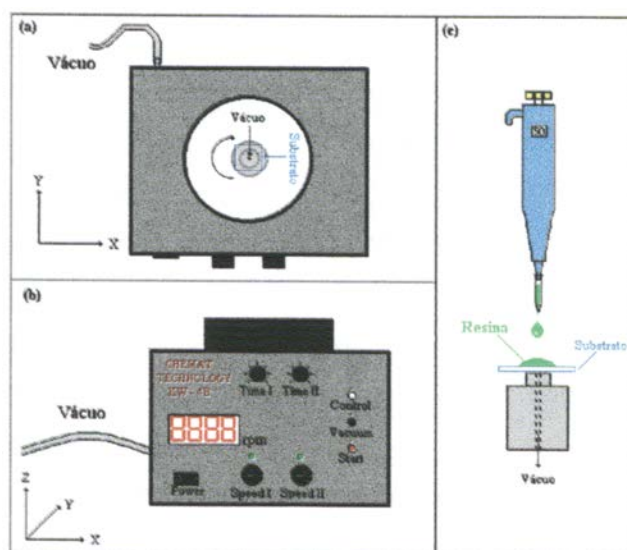
Com o aquecimento da resina polimérica a altas temperaturas (aproximadamente 300°C) ocorre a degradação do polímero. Apesar da termoplasticidade do polímero, acredita-se que a degradação menos pronunciada de vários cátions ocorra durante tratamento térmico, por causa da baixa mobilidade dos cátions nos polímeros ramificados.

Este método, atualmente, vem sendo largamente aplicado na preparação de óxidos simples e misturas, apresentando grande versatilidade na preparação de filmes finos. A preparação de filmes a partir do poliéster formado pelo complexo metal -AC +EG pode ser realizada por uma variedade de técnicas sobre um substrato com posterior calcinação do mesmo em temperatura relativamente baixa, garantindo um controle sobre a estrutura, estequiometria e morfologia destes filmes. Uma das principais técnicas de deposição que utiliza solução para deposição é descrita a seguir.

3.2 SPIN-COATING

Na técnica “spin-coating” a solução é gotejada sobre o substrato espalhando-se uniformemente em sua superfície o qual gira a milhares de rotações por minuto, removendo o excesso de líquido, e formando um filme amorfo. A espessura do filme pode ser controlada ajustando-se a velocidade de rotação e a viscosidade da solução. A esquematização do spin-coating está apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Vista superior (a), (b) Frontal e (c) Diagrama de deposição de filmes finos pelo método “Spin-Coating”.



Fonte: Brinker, c. f.; Scherrer, g. w. Sol-Gel Science. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.

3.3 REAGENTES UTILIZADOS

Na Tabela 1 estão indicados os reagentes químicos utilizados nesta pesquisa, com suas respectivas características.

Tabela 1: Reagentes utilizados na preparação das soluções

Reagentes	Fornecedor	Pureza (%)	Fórmula
Ácido Cítrico	Merck	99,5	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
Etilenoglicol	Synth	99,5	$C_2H_6O_2$
Ácido Nítrico	Synth	64	HNO_3
Tetraisopropóxido de titânio	Fluk	99,5	$Ti(OC_3H_7)_4$

3.4 MÉTODO DE PRECURSORES POLIMÉRICOS

Este método envolve a capacidade de certos ácidos fracos (ácido α -hidroxicarboxílico) para formar quelatos com vários cátions. Estes quelatos podem sofrer reação de poliesterificação quando submetidos a aquecimento em álcool polidroxílico, para formar uma resina polimérica que tem os cátions uniformemente distribuídos. Assim, a resina retém estes cátions distribuídos de maneira homogênea ao longo das cadeias poliméricas mesmo durante a queima. Por haver uma grande proximidade dos íons e a reação ser altamente exotérmico, o polímero pode ser queimado a baixas temperaturas (300 - 400°C), com a formação de fases cristalinas com composição química homogêneas e com alta reatividade superficial (no caso de pós). Para os filmes, a temperatura pode ser ainda menor, para queima, e a matéria orgânica pode ser eliminada mais rapidamente pois a razão superfície/massa é muito maior.

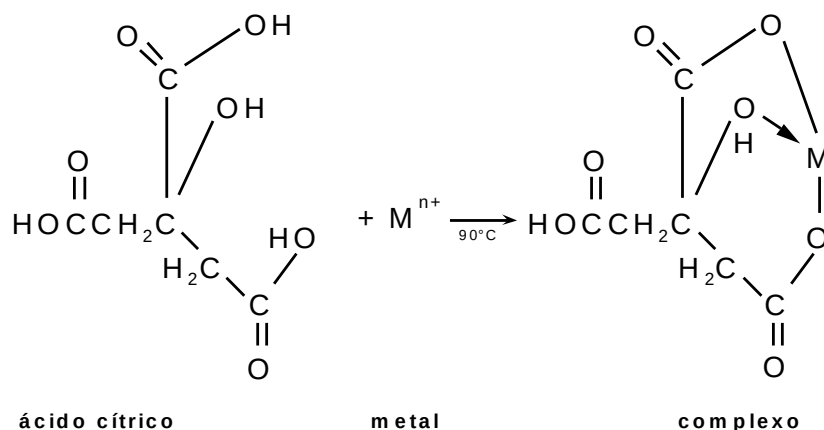


Figura 4: Reação de Complexação do Metal com Ácido Cítrico.

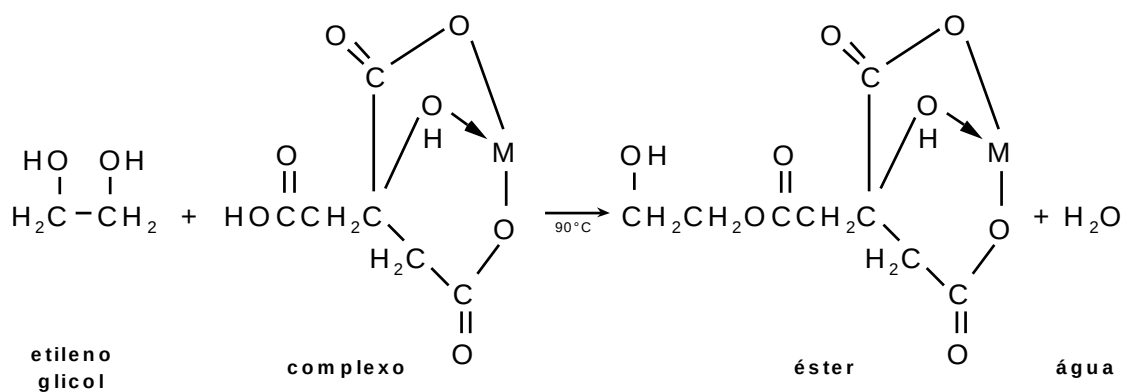


Figura 5: Reação de Esterificação entre Citrato e Etileno Glicol.

A adição de etileno glicol à mistura leva a formação de um éster que ao ser aquecido, sofre a reação de polimerização, formando uma resina orgânica. Finalmente, os resíduos orgânicos são removidos pela calcinação da mistura no intervalo de 300 a 400°C. Os complexos de citratos de íons metálicos tendem a ser estáveis devido a forte coordenação do íon citrato com o íon metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos e um hidroxílico, como ilustra a Figura 5. Os íons metálicos de interesse são fornecidos por vários sais inorgânicos.

3.5 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE CITRATO DE TITÂNIO

Isopropóxido de titânio foi adicionado, sob agitação, ao etilenoglicol pré-aquecido a 60°C. Foi obtida uma solução homogênea cuja temperatura foi elevada até 90°C. Em seguida, o ácido cítrico foi adicionado aos poucos. Foi verificada a formação de precipitado branco de citrato de titânio. A agitação e o aquecimento foram mantidos até a completa dissolução do precipitado.

3.6 MÉTODOS DE PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE

A solução estoque de titânio foi padronizada com o objetivo de obter a concentração exata da solução e garantir a estequiometria desejada das soluções precursoras de TiO_2 . Para a padronização partiu-se de uma massa conhecida de solução estoque que foi colocada em um cadinho de platina pré-tarado. Calcinou-se a 800°C/2 h para obtenção do TiO_2 . Os resíduos do óxido foram pesados a fim de calcularmos a concentração de metal por grama de solução. A padronização foi realizada em triplicata.

3.7 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE E DA CONCENTRAÇÃO IÔNICA DAS SOLUÇÕES

Depois de ter ajustado a viscosidade da solução retira-se 1 ml da mesma com o auxílio de uma pipeta pesando-se esta quantidade, assim o resultado é expresso em g/cm^3 . Para determinar a concentração iônica da solução precursora utilizou-se a massa total dos íons dividida pelo mol do TiO_2 (número de mols) o qual foi dividido pelo volume total da solução precursora que continha os íons. O resultado é expresso em Mol. L^{-1} . A concentração iônica obtida para a solução foi de TiO_2 de 0,0398 Mol. L^{-1} .

3.8 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE TiO_2

Quantidades apropriadas das soluções estoque foram pesadas e homogeneizadas sob agitação e aquecimento em banho-maria a 90°C. A viscosidade dessas soluções foi

ajustada por diluição com água utilizando-se o viscosímetro de Brookfield. A solução de TiO_2 , com viscosidade conhecida foi depositada sobre os substratos de silício recoberto com SiO_2 utilizando-se o método spin-coating. Visando estabelecer as condições de formação de filmes homogêneos, as soluções foram depositadas com diferentes números de camadas no spin-coating (5, 10 e 15 camadas). Após a deposição procedeu-se ao tratamento térmico, em forno tipo mufla, para a eliminação da matéria orgânica, cristalização da fase desejada. Duas taxas de aquecimento foram utilizadas: (a) lenta ($3^\circ\text{C}/\text{min}$) até a temperatura de decomposição térmica dos orgânicos (300°C) e (b) acima de 300°C utilizou-se $5^\circ\text{C}/\text{min}$, até uma determinada temperatura entre 650°C por 2 horas visando obter filmes com a fase desejada, morfologia sem trincas e homogênea. Os filmes foram tratados termicamente em atmosfera estática. Os filmes obtidos foram caracterizados por DRX, FEG-SEM, XPS, MET, MFA.

3.9 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DA SOLUÇÃO.

O procedimento básico para determinação das viscosidades da solução constitui-se em usar um reômetro denominado Brookfield modelo DV III, o qual está acoplado a um controlador de temperatura e a um computador 486 e a um programa (Rheowin), que fornece tanto o valor real da viscosidade, assim como a precisão no rendimento do experimento. Uma certa quantidade do fluido é colocada dentro de uma câmara, na qual se coloca um “spindle” (espécie de agitador que movimenta a solução) e realiza a leitura dos dados. Como cada solução apresenta uma viscosidade, utiliza-se diferentes “spindles” procurando aumentar a confiabilidade do resultado. Após fazer todas estas operações inicia-se o experimento. Os gráficos e as tabelas são fornecidos pelo programa, assim como a característica do fluido. Para a realização das medidas utilizou-se o spindle SC4 - 18 e trabalhou-se com uma velocidade de 250 RPM e temperatura de 25°C .

3.10 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Os substratos de silício recoberto com SiO_2 foram limpos da seguinte maneira para deposição dos filmes:

- 1) Primeiramente foram cortados em pequenos pedaços utilizando-se de uma ponte de diamante;
- 2) Foram imersos em solução de água deionizada e sabão neutro e submetidos a um banho de ultra-som por 20 minutos;
- 3) Enxaguados com água deionizada em abundância;
- 4) Foram imersos em álcool etílico 98C e submetidos a um banho de ultra-som por 20 minutos;
- 5) Enxaguados com água deionizada em abundância novamente;
- 6) Foram imersos em solução de água deionizada e submetidos a um banho de ultra-som por 20 minutos;
- 7) A secagem foi feita em forno tipo mufla à 500 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

3.11 MÉTODOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR E DOS FILMES

3.11.1 – ANÁLISE TERMICA

3.11.2 - TERMOGRAVIMETRIA (TG)

Mede a variação de massa da amostra em função da temperatura, a uma taxa constante de aquecimento, permitindo acompanhar o comportamento térmico das amostras por reações que envolvam variação de massa⁽⁷³⁾. Os resultados são apresentados pela curva termogravimétrica (Tg), que pode auxiliar nas conclusões sobre a composição dos resíduos. Visando determinar a melhor condição de calcinação para obtenção da fase TiO₂, fez-se TG da resina a fim de acompanhar as reações de decomposição da matéria orgânica e formação dos óxidos cerâmicos. O aparelho utilizado foi o Netsch-Thermische Analyse com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2 (Unesp-Instituto de Química). O padrão utilizado, foi a alfa alumina (α -Al₂O₃), e as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina com

termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%) e submetidas à velocidade de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar sintético de 30 cm³/min.

3.11.3 - Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).

Esta técnica mede a variação de energia da amostra em função de uma taxa constante de aquecimento, permitindo acompanhar a decomposição térmica das amostras por reações que envolvam liberação ou absorção de calor [39]. A amostra e a referência (alumina) são submetidas a mesma taxa constante de aquecimento. Com o aquecimento, a variação da entalpia, em função das reações, que ocorrem na amostra, é proporcional à diferença de temperatura registrada entre a amostra e a referência. Os resultados são representados na curva térmica diferencial (DSC), na qual as reações endotérmicas apresentam um deslocamento da curva para baixo em relação a linha base (ponto zero para ΔT), enquanto as reações exotérmicas apresentam uma curva acima da linha base. Difere da análise térmica diferencial, pois permite a determinação de capacidades caloríficas.

3.11.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS- X (DRX)

Os raios X são radiações eletromagnéticas que podem ser polarizadas, difratadas e refletidas. A condição para interferência construtiva da radiação X refletida pelos planos cristalinos de um cristal é dada pela relação⁽⁷⁴⁾ $2d \sin\theta = n\lambda$, que é a lei fundamental da cristalografia de raios X, conhecida como lei de Bragg em que: n = número de ondas, d = distância interplanar, λ = comprimento de onda do feixe monocromático e θ = ângulo de difração. Ela estabelece que para um dado comprimento de onda (λ) o raio refletido emergirá apenas nos ângulos (θ), para os quais a relação acima é satisfeita. Nestas condições a intensidade difratada apresenta picos de máximo que são produzidos por um conjunto de planos separados por uma distância interplanar d_{hkl} .

A formação das fases cristalinas, em função da variação dos parâmetros estudados foi acompanhada mediante difratometria de raios X. Utilizou-se um difratômetro de raios X modelo Rigaku 2000 com radiação $K\alpha$ de cobre, monocromatizada por cristal de grafite (Unesp - Instituto de Química - Araraquara). A velocidade de varredura usada foi de 3 segundos a cada $0,02^\circ$. (MARADUDIN),

3.11.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE EMISSÃO DE CAMPO

Nos materiais sólidos, além da composição química, a estrutura cristalina e os aspectos morfológicos (forma, tamanho e distribuição do tamanho das partículas) são fatores diretamente ligados ao comportamento das propriedades físicas e químicas dos mesmos. Tentando extrair estas informações dos filmes de TiO_2 , utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM) modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operado com feixe de elétrons incidentes de 6 kV. (BRINKER)

3.11.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA)

As técnicas de microscopia de varredura por força têm promovido um grande impacto em ciência dos materiais devido a possibilidade de obtenção de imagens em escala que pode chegar no nível atômico. O microscópio de força atômica “atomic force microscopy” - AFM, abrange aplicações simples, desde o estudo da morfologia de superfícies dos materiais cerâmicos até o exame das características morfológicas, estruturais e moleculares de propriedades em escala nanométrica. Embora os materiais cerâmicos tenham uma grande importância tecnológica, muito ainda deve ser feito para o melhor conhecimento de sua morfologia e nanoestrutura. As principais vantagens da MFA quando comparada a MEV, para a análise morfológica e estrutural de materiais, em geral, são: maior resolução, imagem em 3 dimensões, não há necessidade de recobrimento condutivo, não requer métodos específicos de preparação da amostra, permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, permite a medida da espessura de filmes ultra-finos sobre substratos, além do menor custo dos microscópios quando comparado aos microscópios eletrônicos.

Neste tipo de microscópios as imagens são geradas por medidas das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha bem fina que varre a amostra. Esta varredura é feita, por intermédio de um sistema piezoelétrico, com deslocamento, nas posições x, y e z com precisão de décimo de Angstrom, o que se dá através da variação da tensão aplicada no mesmo. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força e / ou altura constante. Como as forças envolvidas são da ordem de 10^{-12} N, foi necessário desenvolver um sistema de detecção ultra-sensível. A solução prática encontrada para medir forças desta ordem foi colocar a agulha na ponta de uma haste (cantiléver) com baixa constante de mola. Desta forma, a deflexão no cantiléver causada pela interação da agulha com a amostra pode ser medida. Um sistema ótico, com feixe a laser e um fotodetector, determinam o quanto o cantiléver deflete devido à topografia da amostra. Com os dados da deflexão do cantiléver nos eixos x, y e z, reconstrui-se a imagem por intermédio de software adequado. No modo contato, a força que o cantiléver exerce sobre a amostra, provocada pelo deslocamento do eixo z do piezo, permite a quantificação de propriedades do material sendo analisado. No entanto, esta força deve ser controlada para que não ocorram danos ao sistema amostra-agulha. A rugosidade e o tamanho de grãos dos filmes de TiO_2 foram avaliados em função dos parâmetros estudados, utilizando um microscópio de força atômica Digital Instruments, modelo Nanoscope IIIA. As imagens coletadas referem-se à área de $1 \mu\text{m}^2$ (Unesp – Instituto de Química de Araraquara - Araraquara). (HERRMANN)

3.11.7 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia vibracional no infravermelho é uma técnica utilizada para a análise e caracterização das unidades estruturais dos compostos, e se baseia nas frequências vibracionais de cada grupo presente no composto⁽⁷⁷⁾. As bandas formadas no espectro ocorrem devido à absorção da radiação infravermelha, sendo que cada grupo absorve uma frequência selecionada desta radiação. A radiação absorvida corresponde às frequências vibracionais abrangidas pelo estiramento e deformação do ângulo de ligação pela maioria dos íons poliatômicos.

No processo de absorção, estas frequências de radiação infravermelha, que combinam com a frequência vibracional natural do grupo em questão, são absorvidas, e esta energia serve para aumentar a amplitude do movimento vibracional da ligação na molécula. (NAKAMOTO, K.)

3.11.8 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS)

Uma das técnicas usadas para estudar e medir a composição química da estrutura das camadas superficiais é o ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis), também chamado de XPS (x-ray photoelectron spectroscopy). O processo fotoelétrico é um processo de interação direta do fóton com o átomo. Este é referido como UPS quando luzes ultravioleta incidem na amostra, e XPS quando são usados raios-x, por esse motivo, em análise de materiais, a escala de energia do fóton que interessa corresponde a região ultravioleta do raios X. O XPS/ESCA só começou a ser usado a partir dos anos 50, apesar dos estudos sobre fotoemissão terem sido iniciados no início do século. Esta técnica só passou a ser utilizada com o aperfeiçoamento dos sistemas de bombeamento de UHV (vácuo ultra alto), sendo que pesquisadores dirigidos por Siegbahn, fizeram as primeiras medidas de energia de elétrons liberados por irradiação de raio-x. Este grupo mostrou, numa série de publicações, que o XPS podia ser usado para identificar não apenas elementos químicos, mas também, compostos químicos. Mais tarde, foi descoberto que os fotoelétrons de energia mais baixa emergiam das camadas mais superficiais dos materiais sólidos. Com essas descobertas, começaram a aparecer os sistemas comerciais de XPS no final dos anos 60 e início dos anos 70, com a função de medir as propriedades dos sólidos. Exemplos de medidas precisas de picos de fotoelétrons demonstraram a habilidade e inabilidade para caracterizar filmes finos. Uma abordagem sobre o estado-da-arte em instrumentação proporcionará uma noção correta da energia de UHV e da manipulação das amostras. Esta técnica pode ser empregada para análise de contaminação de filmes finos, medida de composição elementar de materiais isolantes (por exemplo, polímeros, vidros), identificação do estado químico de elementos (por exemplo metal ou óxido) e estimar quantitativamente camadas finas de isolante. As medidas de XPS foram realizadas no espectrômetro de

fotoeletrons (modelo PHI-5702) com uma fonte de $Al-K\alpha$ de 29.35 eV. A pressão na câmara foi de 4.5×10^{-9} Torr. A calibração da escala de energia foi controlada pela linha do átomo de O1's. (B.H Park, S.J.Hyun)

3.11.9 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

É uma técnica que possui grande poder de resolução, atingindo a faixa atômica, além de oferecer vantagens importantes como: (a) possibilidade de observar o que existe no volume dos materiais, pois, os elétrons que formam a imagem atravessam toda a amostra; (b) facilidade de identificação dos detalhes da microestrutura através da técnica de difração de raios (KESTENBACH). A parte mais importante do equipamento é chamada de coluna, onde o feixe de elétrons é gerado e dirigido para atravessar a amostra. Depois, a imagem é ampliada e observada na tela, permitindo também o registro em câmera fotográfica. Várias lentes associadas permitem o controle da passagem de elétrons pela coluna, cujo vácuo deve atingir 10^{-5} mbar nas posições mais críticas (canhão e amostra). Nos microscópios mais modernos o vácuo é controlado por um sistema pneumático de válvulas. O equipamento ainda possui: (a) um sistema de geração de alta tensão, que atinge a ordem de 100 a 200 kV nos microscópios tradicionais e acima de 1 MV nos chamados microscópios de alta voltagem; (b) sistemas de alimentação e de controle da corrente nas diversas lentes eletromagnéticas; (c) bobinas de alinhamento. Existe também o mecanismo de contraste (espessura de massa; difração e fase), que gera diferenças nas imagens observadas na tela.

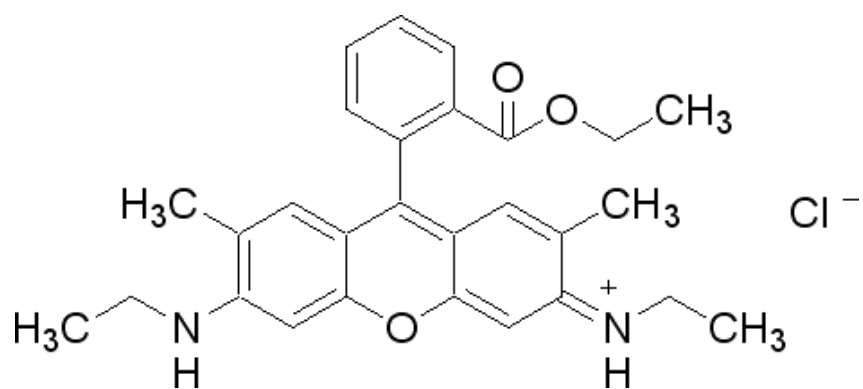
O poder de resolução é da ordem de 0,2 nm e permite a observação de detalhes da estrutura cristalina dos materiais. A preparação das amostras dos filmes para análise da secção transversal por MET (Philips CM-20), foi feita cortando-se dois pedaços menores do que ~ 3 mm de largura por ~ 2 cm de comprimento, as quais foram coladas pelas faces do filme através da resina epóxi (EPFL - Suíça-Lausanne). Durante o tratamento de cura da resina, deve ser aplicada uma pressão para assegurar um volume mínimo de resina entre os filmes. Deste sanduíche, foram cortados 3 ou 4 amostras com, aproximadamente, 200 μ m de espessura. Cada amostra foi então afinada por polimento mecânico até atingir a espessura aproximada de 30 μ m, quando então foi colada num

suporte de cobre com furo de $2 \times 1 \text{ mm}^2$. Estas amostras foram afinadas por feixe iônico (Ion Beam Milling - Bal- Tec Modelo RES 010) em ambos os lados com um ângulo de incidência de $\sim 10^\circ$ e tensão/corrente nos canhões de 3,5 kV e 1,5 mA.

3.12 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O desempenho fotoquímico de filmes óxidos de TiO_2 foram quantificados neste trabalho. Filmes finos de TiO_2 foram preparados de acordo com o método dos precursores poliméricos utilizando o método spin-coating para deposição. Para quantificar o desempenho fotoquímico, os filmes foram imersos em tubos de ensaios com volume de 80 mL. A massa contida nestes tubos foi controlada, sendo de 100 mg para cada 100 mL. A imersão dos filmes nos tubos de ensaios possibilitou a obtenção de soluções com alta concentração da fase cristalina no meio aquoso. Estas suspensões possuíam uma concentração de Rodamina 6-G (Sigma P.A.) de 0,01 mM. A Rodamina 6-G (R6-G) é uma molécula orgânica que não se degrada com luz, sendo muito estável e, portanto, utilizada em laser de corante pulsado. Desta forma, todo o processo de degradação da molécula é realizado por meio da reação fotocatalítica do TiO_2 . Na Fig 1 é apresentada a fórmula da R6-G, cuja presença na solução fornece uma coloração vermelho-laranja intensa. O uso desta molécula para o monitoramento da eficiência fotocatalítica dos filmes óxidos também apresenta outras vantagens. Uma delas é o seu alto valor de absortividade molar de $\varepsilon = 87.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, permitindo medir-se a absorbância da espécie em solução, mesmo quando a concentração desta é muito pequena. Os dados de absorbância da R6-G em função do tempo foram obtidos iluminando-se os tubos de ensaios, contendo as suspensões descritas acima, com uma lâmpada que emite luz na região do ultravioleta (lâmpada de vapor de mercúrio). A absorbância foi monitorada mediante alíquotas de 3 mL retiradas em diferentes tempos. As absorbâncias com o tempo foram medidas utilizando um espectrômetro VARIAN modelo 5G. Convém ressaltar que os filmes óxidos em suspensão nas alíquotas foram mantidos fixos num suporte para evitar o efeito de espalhamento da luz durante as medidas de absorbância.

Figura 5: Fórmula da R6-G, cuja massa molar é 479 g/mol. $\varepsilon = 87.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.



Fonte: <http://wikipedia.com.br/rutila>.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS

4.1 INFLUÊNCIA DA VISCOSIDADE

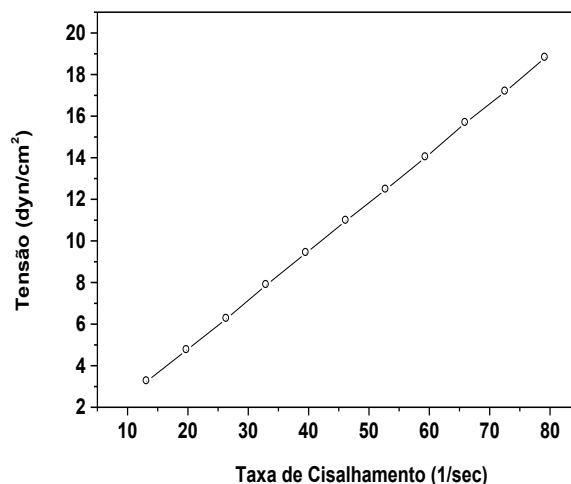
A resina polimérica é um tipo de fluido newtoniano que segue o modelo de lei de potência durante o processo de recobrimento. Esta classe representa o escoamento da maioria das soluções poliméricas, que possuem grande potencial de aplicações na Engenharia. A solução polimérica a ser depositada permite definir o tempo característico, que está associado com o perfil da variação da espessura durante o escoamento e com a reprodutibilidade da medida. O fluido empregado deve satisfazer a lei de potência para diversas velocidades angulares do spinner. A espessura e homogeneidade dos filmes deverá ser controlada pelo número de depósitos, viscosidade, velocidade e tempo de rotação do substrato. Os tratamentos térmicos após a síntese serão variados num largo intervalo para obter filmes óxidos densos com propriedades elétricas favoráveis à aplicação nos diferentes dispositivos. A viscosidade da solução de TiO_2 foi determinada pelo viscosímetro de Brookfield modelo DV III, enquanto a densidade e a concentração das soluções por gravimetria (tabela 2).

Tabela 2: Viscosidade, concentração e densidade das soluções medidas a 25°C.

Soluções	Viscosidade (cP)	[M] (mol/L)	Densidade (g/mL)
TiO_2	15	0,0398	1,18

A viscosidade é a principal propriedade reológica de um fluido, e é uma quantificação da fricção interna do mesmo. Quanto maior essa fricção interna, maior será a energia requerida para movimentar uma camada do fluido em relação à outra, resultando em maior dissipação de energia. Este parâmetro é crítico para deposição de filmes finos, pois vai influenciar diretamente na espessura do filme, afetando sua microestrutura e a qualidade final. Com espessuras elevadas é possível induzir trincas no filme durante tratamento térmico. Faz-se, então, necessário o controle deste parâmetro. Diz-se que uma solução tem comportamento reológico de forma Newtoniana quando a variação da taxa e tensão de cisalhamento for linear. Por intermédio desta curva foi possível medir o valor da viscosidade, o qual foi obtido pelo coeficiente angular da mesma.

Figura 5 - Variação da tensão versus taxa de cisalhamento para soluções de TiO_2 com (a) $\eta = 15$ cPs.

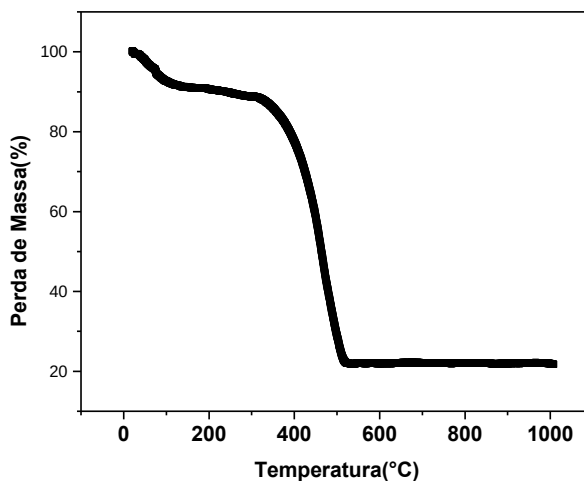


Fonte: Professor Doutor Leinig Perazolly da UNESP - Campus de Araraquara.

Para verificar qual a melhor temperatura e tempo de tratamento térmico necessários para a obtenção de filmes finos com alta cristalinidade e boa morfologia, realizou-se um estudo sistemático a partir das resinas pré-calcinadas a 300°C por 4 horas. O comportamento térmico dos pós obtidos pela calcinação das resinas a 300°C por 4 horas, foi avaliado pela perda de massa em função da temperatura, representada na curva termogravimétrica (Tg) da Figura 3.

A curva termogravimétrica para o pó de TiO_2 indica que a decomposição dos precursores ocorre basicamente em duas etapas: (1) Degradação dos polímeros com decomposição em CO_2 e H_2O e perda de grande parte do material orgânico e (2) Perda do restante do material orgânico, com a decomposição das carboxilas ligadas aos metais com conseqüente formação de uma fase estável metal-oxigênio.

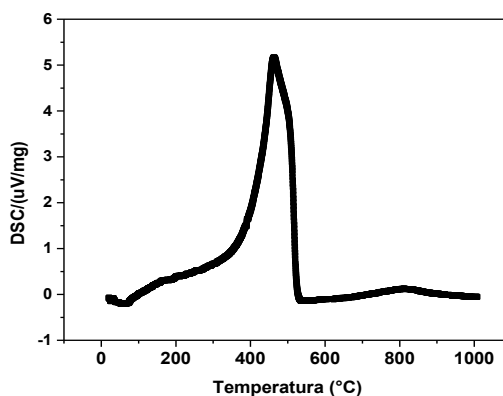
Figura 7 - Perda de massa percentual para o pó de TiO_2 calcinados a 300°C por 4 horas em função da temperatura.



Fonte: Professor Doutor Leinig Perazolly da UNESP- Campus de Araraquara.

Na figura 06 observa-se a curva de DSC para o pó de TiO_2 . Temos a presença de uma banda exotérmica em 464°C , verificando-se um máximo de calor liberado referente à decomposição das carboxilas complexadas com metal e a combustão da cadeia polimérica. Inicia-se o processo de cristalização da fase TiO_2 a partir de 530°C é estabelecido um patamar até 1000°C indicando que não ocorre mais nenhuma reação.

Figura 8 - Curva de calorimetria de varredura diferencial para o pó de TiO_2 , calcinado a 350°C por 4 horas em função da temperatura.

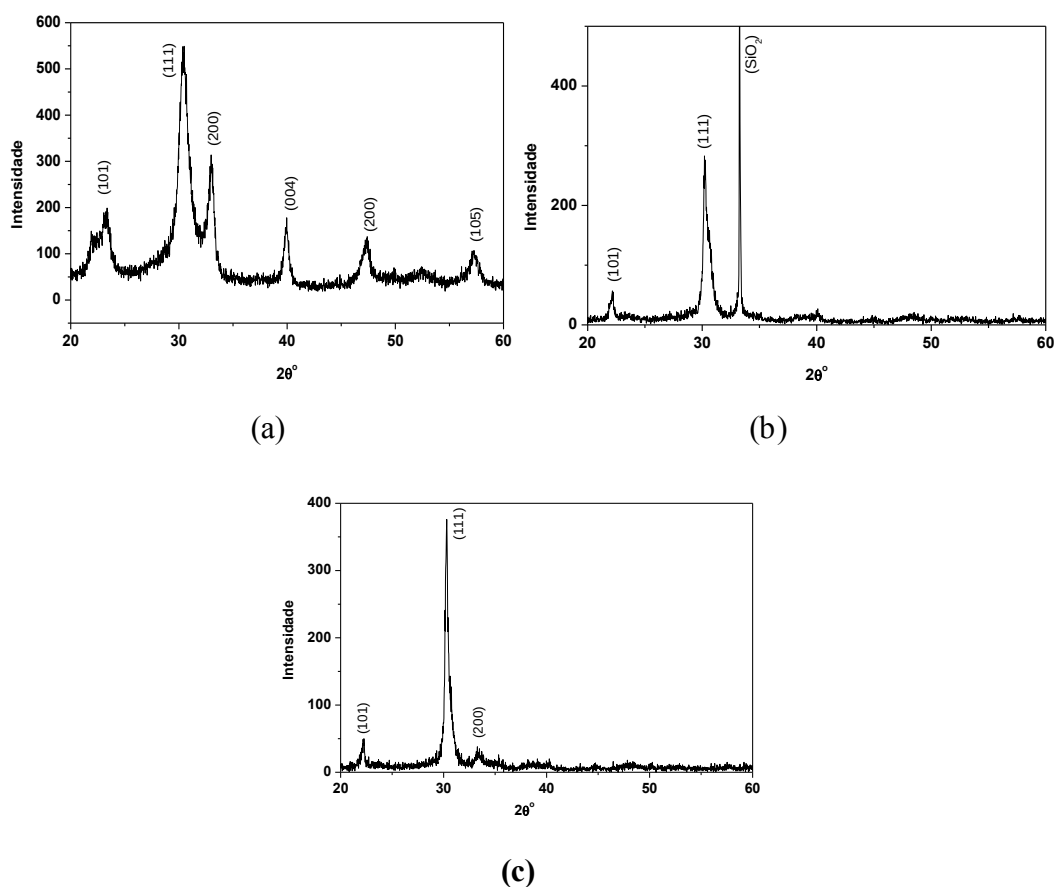


Fonte: Professor Doutor Leinig Perazolly da UNESP- Campus de Araraquara.

4.2 EFEITO DA CRISTALINIDADE

A fim de estabelecer a melhor temperatura de cristalização, depositou-se filmes a partir da solução de TiO_2 com viscosidade 15 cPs. O processo de cristalização foi realizado camada a camada e a análise de Difração de raios-X evidencia que na temperatura de calcinação, picos de Bragg referentes a fase cristalina pode ser observados (Figura 09). Filmes com 5, 10 e 15 deposições de TiO_2 depositados sobre substrato de Si/SiO_2 são apresentados. Os filmes com 5 camadas apresentam picos de Bragg largos evidenciando que o tamanho de cristalito do material é pequeno e que mais depósitos são necessários para uma melhor cristalização do filme do TiO_2 . Com 10 e 15 deposições observa-se a presença de picos definidos indicando que a fase TiO_2 é cristalina e monofásica nesta temperatura. Análises de composição de fases serão necessárias para evidenciar se o sistema é rutilo ou anatase.

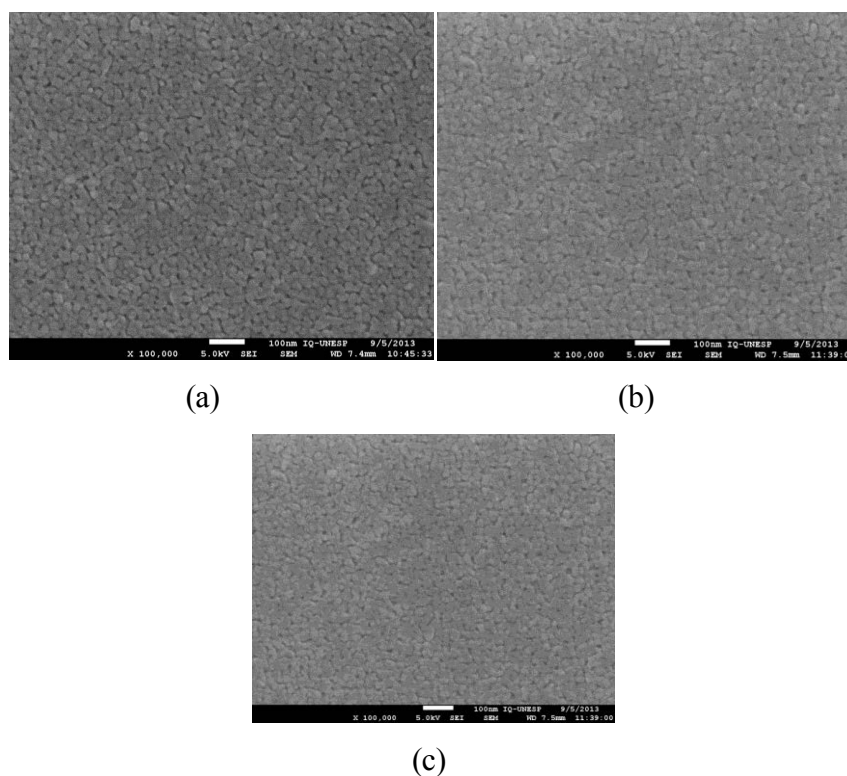
Figura 9 - Difratoograma de raios-x para filmes finos de TiO_2 obtidos a 600°C por 2 horas e com diferentes camadas: (a) 5, (b) 10 e (c) 15 respectivamente.



Fonte: Professor Doutor Leinig Perazolly da UNESP- Campus de Araraquara.

A Figura 10 ilustra a superfície do filme tratado termicamente em atmosfera de ar a temperatura de 600 °C por 2 horas por microscopia eletrônica de varredura. Observa-se que o tratamento térmico conduziu a um filme com superfície homogênea e livre de trincas. Observa-se um aumento no tamanho médio dos grãos em função da elevação da espessura devido a maior quantidade de material orgânico depositado na superfície do substrato. Após tratamento térmico a 600° por 2 horas aumenta a mobilidade iônica na rede cristalina levando a um filme mais denso. Considerando que o filme foi tratado termicamente pela rota da camada intermediária cristalina (RCIC) a formação de menos núcleos conduz a um aumento no tamanho de grão. Basicamente neste caso, a nucleação inicia-se da superfície do filme em direção ao substrato. Além disso, a cristalização camada por camada favorece a formação de grãos esféricos que é a forma termodinâmica mais estável. Considerando que as propriedades fotocatalíticas dos filmes é dependente da espessura, do grau de cristalinidade e do tamanho médio de grão, realizou-se outros ensaios nos filmes visando o controle das melhores propriedades para fotocatalise.

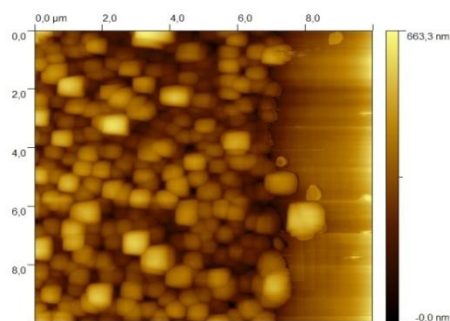
Figura 10 – Micrografias obtidas por FEG-SEM da superfície dos filmes de TiO₂ depositados sobre Si/SiO₂ e calcinados a 600°C por 2 horas.



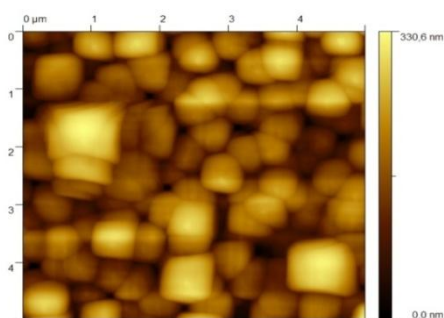
Fonte: Professor Doutor Leinig Perazolly da UNESP- Campus de Araraquara.

As micrografias obtidas por Microscopia de Força Atômica (MFA) dos filmes de TiO_2 depositados em eletrodo isolante está representada na Figura. Pelas imagens, nota-se uma morfologia com diferença na forma e tamanho médio dos grãos e rugosidade de aproximadamente 4,3 nm independente da espessura do filme. O tamanho médio de grão apresenta um ligeiro aumento de 60 a 75 nm. Levando em consideração que os filmes foram cristalizados usando a RCIC a menor taxa de nucleação promove um menor número de núcleos cristalinos que conduz a grãos esféricos.

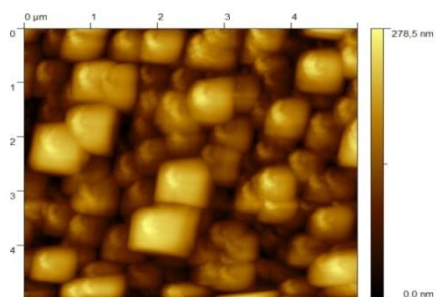
Figura 11 – Micrografias de força atômica obtidas da superfície dos filmes finos de TiO_2 obtidos com solução de viscosidade de 15 cP a 600°C por 2 horas.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Professor Doutor Leinig Perazolly da UNESP- Campus de Araraquara.

Tabela 3: Dados de espessura, rugosidade e tamanho de grão em função da temperatura de tratamento térmico para filmes de TiO₂ obtidos com diferentes camadas.

Depósitos	Espessura (nm) ± 3%	Rugosidade Média (nm) ± 5%	Tamanho Médio dos Grãos (nm) ± 5%
<i>5</i>	170	4,3	61
<i>10</i>	251	4,4	74
<i>15</i>	364	4,3	75

Os filmes finos de TiO₂ depositados com diferentes números de camadas e tratados termicamente a 600°C por 2 h, foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região de 400-4000 cm⁻¹ no infravermelho. As análises de IV (Figura 12) permitiram a identificação das ligações químicas presentes no óxidos. Os dados obtidos por espectroscopia no infravermelho estão ilustrados na Tabela 4. A presença das bandas O-H nas regiões de 3400 cm⁻¹ e 1630 cm⁻¹, para todas as composições, pode ser atribuída à adsorção de água na superfície dos filmes durante a execução das análises. As bandas em 2373 cm⁻¹ e 1000 cm⁻¹ indicam a presença de grupos carbonato. Essas bandas podem ser atribuídas a carbonato adsorvido pelo contato dos pós com o ambiente, durante a preparação das pastilhas com KBr para a execução das análises. De modo geral, a banda de absorção atribuída à ligação M-O, verificada no intervalo de 460 cm⁻¹ a 746 cm⁻¹ em todos os espectros independe da espessura do filme. Isto é justificado pela fina camada de filme cristalizado com baixa viscosidade.

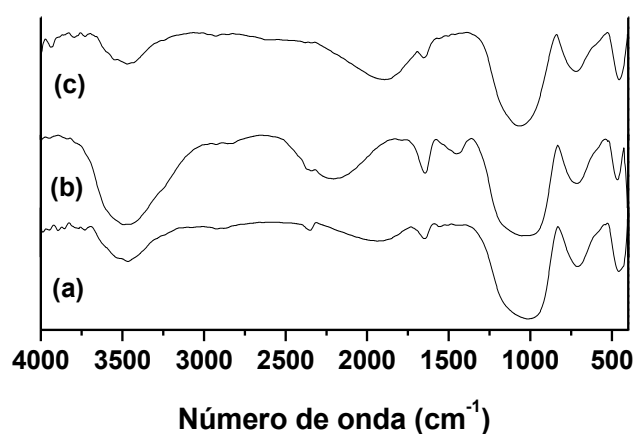
Tabela 4: Dados aproximados obtidos por espectroscopia no IV para filmes de TiO_2 .

Abreviações: ν , estiramento da ligação, e δ , deformação angular.

Nakamoto			
5	10	15	Estiramento
3485	3473	3461	$\nu(\text{O-H})$
2373	2327	-	$\nu(\text{C=O})$
1646	1636	1612	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1000	1038	1062	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$
712	688	746	$\nu(\text{M-O})$
460	478	466	$\nu(\text{M-O})$

Figura 12 – Espectros de infravermelho obtidos da superfície dos filmes finos de TiO_2

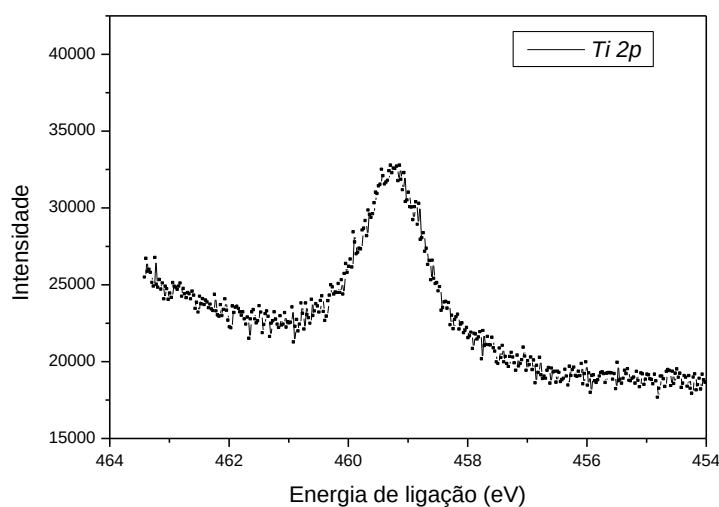
obtidos com solução de viscosidade de 15 cP a 600°C por 2 horas.



Fonte: Professor Doutor Leinig Perazolly da UNESP - Campus de Araraquara.

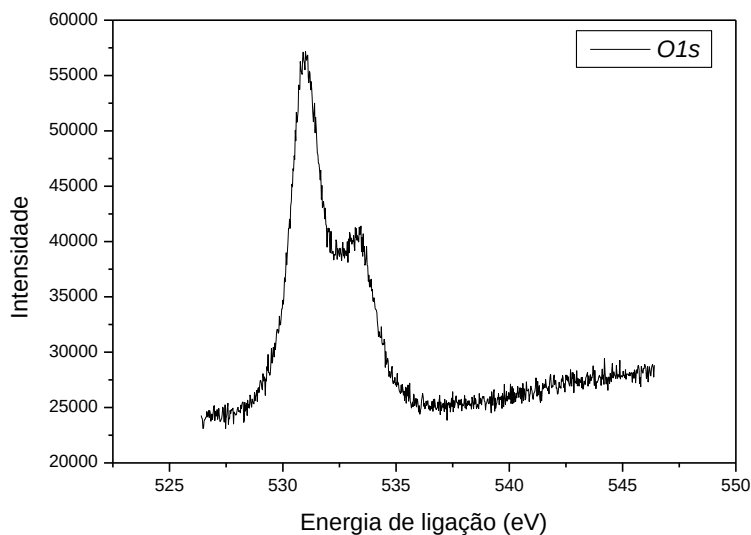
O estado de valência do titânio na superfície do filme de TiO_2 depositado com 10 camadas em substrato de Si recoberto com SiO_2 foi determinado por espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS). Para fins de calibragem empregou-se o orbital do O 1s para varredura da amostra. Usualmente, assume-se que o mecanismo de condução eletrônica do TiO_2 está relacionado à transferência de elétrons do Ti^{4+} para Ti^{5+} quando as vacâncias de oxigênio estão presentes na rede, agindo como uma ponte entre Ti^{4+} para Ti^{5+} . A fim de verificar a ligação química nos filmes de TiO_2 , análises de XPS foram realizadas. O espectro dos filmes de TiO_2 é mostrado nas Figuras 13 e 14. A foto emissão spin-órbita do Ti 2p ocorre em 459 eV e foi identificado como Ti^{4+} . Os dados de XPS dos filmes de TiO_2 depositados com 10 camadas mostram-se monofásicos com titânio no estado de valência Ti^{4+} , sendo consistentes com os resultados de DRX mostrados anteriormente. Não há evidências de Ti^{4+} para Ti^{5+} no sistema. O estado de oxidação do titânio é puramente 4+, o que é uma vantagem para produção de filmes de TiO_2 com boas propriedades fotocatalíticas. A ausência de íons Ti^{5+} sugere a redução de vacâncias de oxigênio em nossos filmes, as quais podem influenciar significativamente as propriedades fotocatalíticas dos filmes. Estes resultados apresentados indicam que o poder de penetração de poucos nanômetros do XPS é suficiente para excluir a possível diferença entre a superfície e o interior do filme.

Figura 13: Espectro XPS da região Ti 2p dos filmes de TiO_2 depositados com 10 camadas.



Fonte: Professor Doutor Leinig Perazolly da UNESP - Campus de Araraquara.

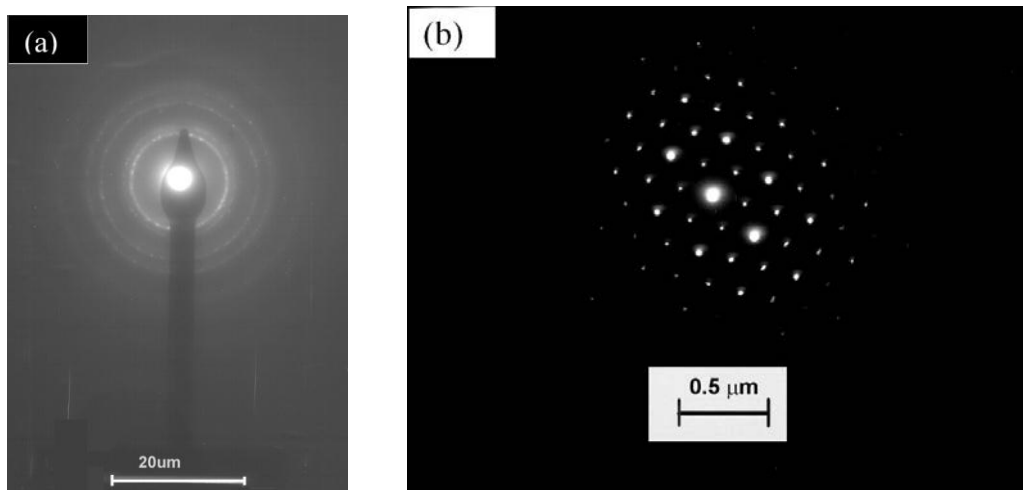
Figura 14: Espectro XPS da região O1s dos filmes de TiO₂ depositados com 10 camadas.



Fonte: Professor Doutor Leinig Perazolly da UNESP- Campus de Araraquara.

A Figura 15 ilustra as imagens obtidas por microscopia de transmissão dos filmes com 10 deposições, calcinados a 600°C por 2 horas, em atmosferas de ar (estática) bem como a análise por difração de elétrons. Observa-se policristalinidade dos grãos no plano do filme. Pelos resultados obtidos por MET observa-se regiões claras (manchas brancas) intermediadas por uma superfície escura (região escura). Por difração de elétrons, observou-se que os filmes são compostos por regiões de nanocristais e regiões com cristais maiores (manchas brancas). Não é possível afirmar, pelos resultados obtidos de difração de elétrons que há orientação preferencial dos grãos maiores. O padrão de difração de elétrons obtidos no microscópio eletrônico de transmissão é ilustrado na Figura 15b. A área seletiva de eletro difração mostra o plano de maior intensidade (004).

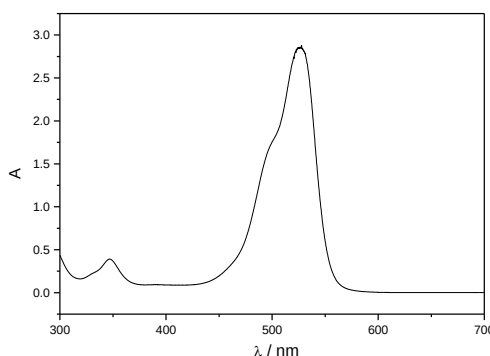
Figura 15 – Imagens obtidas por MET e difração de elétrons da superfície dos filmes de TiO_2 depositados sobre Si/SiO_2 e calcinados a 600°C por 2 horas.



Fonte: Professor Doutor Leinig Perazolly da UNESP- Campus de Araraquara.

Na Figura 16 é apresentado o espectro da R6-G no intervalo de 300 a 700 nm. Neste espectro observa-se um pico de absorbância intenso na região de aproximadamente 400 a 600 nm. Este pico de grande absorbância corresponde à absorbância da R6-G na região do visível. Foi monitorado o decaimento do pico de absorbância em 560 nm durante a exposição das suspensões à luz ultravioleta.

Figura 16. Espectro característico da R6-G na região do visível.

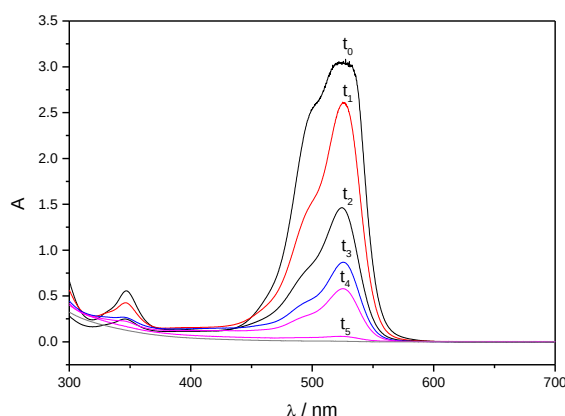


Fonte: Professor Doutor Leinig Perazolly da UNESP- Campus de Araraquara.

Na Figura 17 são apresentados os espectros com o decaimento da intensidade do pico correspondente à absorção a R6-G. Este decaimento ocorre devido à ação

fotocatalítica do filme fino de TiO_2 , que promovem a decomposição da R6-G. De acordo com os resultados obtidos, filmes de TiO_2 apresentaram um bom desempenho fotocatalítico. Este desempenho em parte pode estar relacionado à diminuição do valor do *band-gap* do semicondutor. Contudo, não somente estas são as razões pelas quais há um aumento da resposta fotocatalítica do TiO_2 . Defeitos pontuais e morfologia são outros fatores que certamente devem contribuir para este aumento da atividade fotocatalítica. Contudo, fatores tais como energia de superfície e facilidade de adsorção das espécies reagentes devem ser decisivos para o elevado desempenho destes sistemas. Neste caso, a taxa de aquecimento e resfriamento, bem como a temperatura de calcinação são alguns dos parâmetros de processamento que merecem atenção especial, devendo ser cuidadosamente controlados.

Figura 17: Espectro de decaimento da concentração de R6-G com o tempo de exposição à luz ultravioleta no intervalo de 300 a 700 nm.

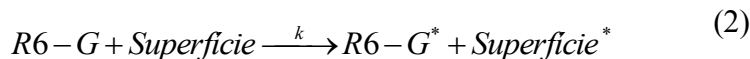


Fonte: Professor Doutor Leinig Perazolly da UNESP - Campus de Araraquara.

Como todas as reações de catálise heterogênea, as fotorreações que estão ocorrendo nos sistemas apresentados acima podem ser descritas como uma reação de primeira ordem. Desta forma, a variação da concentração do reagente pode ser representada por uma equação de decaimento exponencial de primeira ordem, tal como representada na equação abaixo:

$$A = A_0 e^{-kt} \quad (1)$$

sendo A a concentração da espécie que está reagindo, A_0 a uma constante pré-exponencial, t o tempo de reação e k a constante específica de velocidade para a reação fotocatalítica. A reação global pode ser representada pelo esquema abaixo:



a velocidade de uma reação de primeira ordem pode ser representada pela relação:

$$v = k[A] \quad (3)$$

Considerando que a concentração de espécie reagente decresce com o tempo, tem-se que:

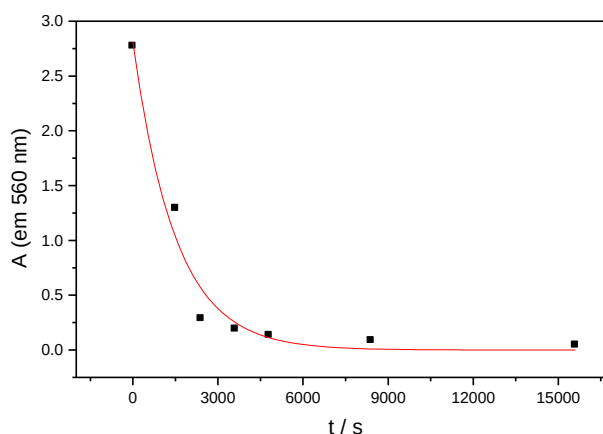
$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad (4)$$

Integrando esta relação obtém-se a equação V.1, na qual identifica-se A_0 como a concentração inicial do reagente. Com a equação 1 e utilizando o valor de absorbância (devido à correlação linear entre essa propriedade e concentração) é possível determinar a constante específica de velocidade para a reação nas suspensões contendo os diferentes óxidos.

$$A = \varepsilon b c \quad (5)$$

Sendo A é a absorbância, b o caminho ótico, c a concentração da espécie e ε o valor de absorvidade molar. A comparação como os diferentes valores da constante específica de velocidade permitiram estabelecer comparações entre os diferentes sistemas avaliados. Na Figura 18 são apresentados os valores de absorbância da R6-G em 560 nm, obtidos por meio dos espectros apresentados anteriormente, em função do tempo, t_0 , t_1 , t_2 , etc,

Figura 18: Decaimento do valor de absorbância da R6-G com o tempo de exposição à luz ultravioleta em 560 nm.



Fonte: Professor Doutor Leinig Perazolly da UNESP - Campus de Araraquara.

Na Tabela 5 são apresentados os valores de k do filme fino e dos valores de k normalizados em função da área superficial do filme. A área superficial contribui para aumentar o número de sítios de adsorção e consequentemente aumentar a velocidade da

reação, uma vez que estas ocorrem na superfície do filme, conferindo assim um melhor desempenho ao fotocatalisador. Observa-se bom desempenho fotocatalítico visto que valores elevados de k são obtidos. Este desempenho é maior mesmo sem a normalização pelos respectivos valores de área superficial. Com a normalização, as diferenças se acentuam. O filme fino de TiO_2 reage com a R6-G devido a sua elevada área superficial embora uma análise de quantificação de fases para determinação de sua estrutura cristalina deva ser realizada minuciosamente. Não há na literatura trabalhos na área de fotoeletroquímica em que foram testados filmes com uma fração de fase anatase superior a 50%. Como apresentado na introdução, estudos indicam que a atividade da fase anatase do TiO_2 , quando presente no sistema, leva à fotodegradação de vários poluentes mais rapidamente que a fase rutilo. Assim, parece que há um aumento considerável no desempenho fotocatalítico em função da fração da fase anatase presente no filmes de TiO_2 . Frações elevadas desta fase não levam a ganhos de desempenho, mas a perdas, como pode ser visto nos sistemas estudados, indicando que há um máximo desempenho em frações próximas ao valor percentual de 50%. Esta perda de desempenho com frações de fase anatase superior a 50%, pode ser explicada pela competição entre a reação fotocatalítica de decomposição da R6-G e a reação de fotocatalise da H_2O , devido à adsorção de hidroxila, como comentado na introdução. Esta hipótese é reforçada pelo fato de ter sido observada a evolução de gás H_2 , com a formação de bolhas, durante a exposição à luz ultravioleta. Ensaio quantitativos pelo Método de Rietveld serão necessários para extrair informações sobre a composição da fase TiO_2 cristalizada em substrato de Si/SiO_2 pelo método dos precursores poliméricos a 600 C por 2 horas.

Tabela 5. Valores de k dos sistemas estudados. Sendo que $\overline{e^2}$ é o erro quadrático médio.

SISTEMA	$k \times 10^{-4} (\text{s}^{-1})$	$\overline{e^2}$
TiO_2	$6,70 \pm 0,74\text{E-}4$	32,2E-3
SISTEMA	$k (\text{g/m}^2\text{s}) \times 10^{-6}$	$\overline{e^2}$
TiO_2	$5,36 \pm 0,59\text{E-}6$	32,2E-3
SISTEMA	ÁREASUPERFICIAL (m^2/g)	
TiO_2	8.1	

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

O método dos precursores poliméricos permitiu a obtenção de filmes de TiO_2 bem cristalinos e com morfologia controlada;

A temperatura ideal para obtenção destes filmes utilizando o método dos precursores poliméricos esta em torno de 600°C .

Soluções de TiO_2 com viscosidade de 15 cPs e velocidade de rotação de 5000 rpm foram utilizadas para depositar filmes por “spin coating” permitindo obter espessuras entre 170 a 360 nm livres de trincas e defeitos;

Filmes finos de TiO_2 apresentaram desempenho fotocatalítico sendo a eficiência monitorada pela área superficial que aumenta o número de sítios de adsorção e a velocidade da reação na superfície do filme.

5.1 SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS

1. Determinação por análise quantitativa de fases (Método de Rietveld) da composição do filme de TiO_2 pelo método dos precursores poliméricos.
2. Controlar a estabilidade da fase TiO_2 em diferentes substratos.
3. Avaliar o desempenho fotocatalítico da solução sólida $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$

REFERÊNCIAS

ANPO, M.; TAKEUCHI, M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Jornal of Catalysis*, v.216,n.1-2,p.505,2003

B.H Park, S.J.Hyun, S.D Bu, T.W Noh, J. Lee, H.D Kim *Appl Phys Lett.* 74 (1999) 1907.

BRAUN, J.H.; BAIDINS, A.; MARGANSKI, R.E. TiO₂ PIGMENT TECHNOLOGY - A REVIEW. *Progress in Organic Coatings*, v.20,n.2,p.105,1992

BRINKER, C. F.; SCHERRER, G. W. *Sol-Gel Science*. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.

CARP, O.;HUISMAN, C.L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, v.32,n.12,p.33,2004

GAMBOA,J.A.; PASQUEVICH,D.M. Effect of Chlorine Atmosphere on the Anatase Rutile Transformation. *Jornal of the American Ceramic Society*, v.75,n.1,2009

HERRMANN, P. S. P.; SILVA, M. A. P.; BERNARDES, R. F.; JOB, A. E.; COLNAGO, L. A.; FROMMER, J. E.; MATTOSO, L. H. C. *Polímeros: ciência e tecnologia*, p. 51-61, 1997.

FUJISHIMA,A.;ZHANG,X.;TRYK,D.A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, v.63,n.12,p.515,2008

TECHNISHES HANDBUCH Instrument Manual NETZSCH-Thermal Analysis, 19 p.

Jl,P.; ANPO,M. Recent advances in visible light-responsive titanium oxide-based photocatalysts. *Research on Chemical Intermediates*, v.36,n.4,p.327,2010

KESTENBACH, H.; BOTTA, F. W. J. Microscopia eletrônica de transmissão e varredura. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1994.

LIDE, D. R. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS CRC Press, Cap. 12, p. 12-53 (1996-1997)

MARADUDIN, A. A.; MILLS, D. L. Scattering and absorption of electromagnetic radiation by a semi-infinite medium in the presence of surface roughness. Physics Review B, v. 11, p. 1392-1415, 1975.

MARCHAND R., BROHAN L., TOURNOUX M. (1980). "A new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate $K_2Ti_8O_{17}$ ". Materials Research Bulletin 15 (8): 1129–1133. DOI:10.1016/0025-5408(80)90076-8.

NAKAMOTO, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordinate compounds. 4.ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. 484 p.

PHILLIPS, LANCE G. AND BARBANO, DAVID M. "The Influence of Fat Substitutes Based on Protein and Titanium Dioxide on the Sensory Properties of Lowfat Milk". Journal of Dairy Science 80 (11): 2726.

SCHULZ,J.;WITTERN,K.P. Distribution of sunscreens on skin. Advance Drug Delivery Reviews,v.54,p.S157,2002.

SCLAFANI,A.; PALMISANO,L.; DAVI, E. Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Polycrystalline TiO_2 Dispersions. Journal of Photochemistry and photobiology a-Chemistry, v.56,n.1,p.113,1991.

TITANIUM DIOXIDE MANUFACTURING PROCESSES. Millennium Inorganic Chemicals. Arquivado do original em 2007-08-14. Página visitada em 2007-09-05.

WINKLER, JOCHEN (2003). Titanium Dioxide. Hannover: Vincentz Network. pp. 5. ISBN 3-87870-148-9.