

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Lucas Caniati Escalante

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA E ESTABILIDADE FOTOCATALÍTICA DE FILMES
DE TiO_2 E $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}$**

Bauru

2022

LUCAS CANIATI ESCALIANTE

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA E ESTABILIDADE FOTOCATALÍTICA DE FILMES
DE TiO_2 E $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}$**

Defesa apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, sob orientação do prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

Bauru

2022

DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO

UNESP – Bauru

Escaliente, Lucas Caniati.

Estudo da eficiência e estabilidade fotocatalítica de filmes de $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}$ / Lucas Caniati Escaliente, 2022

0087 f.: il.

Orientador: José Humberto Dias da Silva

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2021

1. Fotocatálise. 2. Estabilidade. 3. TiO_2 . 4. Sputtering. 5. Filmes Finos. 6. Fluxo de O_2 I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUCAS CANIATI ESCALIANTE, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 22 dias do mês de fevereiro do ano de 2022, às 08:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LUCAS CANIATI ESCALIANTE, intitulada **Estudo da eficiência e estabilidade fotocatalítica de filmes de TiO₂ e TiO₂/TiO₂-x**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP Bauru, Prof. Dr. ANDRE LUIS DE JESUS PEREIRA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, Prof. Dr. HEBERTON WENDER LUIZ DOS SANTOS (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por me permitir desenvolver meus trabalhos, dando-me saúde, tanto física quanto mental, paciência, perseverança e resiliência.

Ao meu orientador, professor Dr. José Humberto Dias da Silva, que mesmo não me conhecendo no começo, deu-me um voto de confiança e desde então sou grato pela paciência, compromisso, dedicação, excelente orientação e pelas muitas conversas compartilhadas ao longo desse período.

Aos meus pais, pois sem o apoio deles, seria impossível chegar até onde estou agora.

Sou grato ao Dr. André Luis de Jesus Pereira pelas medidas de difração de raios X, espalhamento Raman, pela paciência comigo durante as minhas necessidades e por me receber, de bom grado, em seu laboratório no Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA.

Sou grato ao Dr. Kleper de Oliveira Rocha pelo apoio e por todas as ideias compartilhadas a respeito de todo o processo de fotocatalise.

Sou grato ao colega de laboratório, Lucas Jorge Affonço, pela paciência e pelas medidas de microscopia de força atômica realizadas nas amostras de TiO_2 .

A todos os colegas de laboratório, sobretudo aos colegas Luiz Felipe Kaezmarek Pedrini e Stevan Brayan Oliveira dos Santos por todas as respostas às tantas dúvidas que tive ao longo do mestrado, apoio e troca de experiências.

À UNIVESP pela bolsa concedida que tornou possível, não somente a conclusão do meu mestrado, mas a aquisição de experiência em docência à distância e o diploma de pós-graduação lato sensu denominada “Especialização em Processos Didático-Pedagógico para Cursos na Modalidade a Distância”.

À FAPESP e Capes pelo apoio financeiro que possibilitou a compra de vários equipamentos e insumos utilizados durante o período do mestrado.

“Com paciência e perseverança muito se alcança”.

Théophile Gautier

ESCALIANTE, L. C. **“Estudo da eficiência e estabilidade fotocatalítica de filmes de TiO_2 E $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}$ ”**. 2022. 87f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2022.

Resumo

O dióxido de titânio, TiO_2 , é um semicondutor usado em diferentes tipos de aplicação, tais como em sensores de gás, células solares e especialmente em fotocatalise, objeto de estudo deste trabalho. Sendo este material amplamente utilizado para aplicações fotocatalíticas, filmes de TiO_2 depositados por RF *sputtering* reativo foram submetidos a testes de fotocatalise e avaliados. Com o objetivo de avaliar a estabilidade da atividade fotocatalítica, um primeiro conjunto de filmes de TiO_2 foi escolhido. Os filmes correspondentes foram submetidos a 16 ciclos de fotocatalise, totalizando-se mais de 100 horas de exposição. Não foram observadas perdas sistemáticas na atividade fotocatalítica dessas amostras. Esses resultados indicam que as amostras de TiO_2 depositadas pela técnica de *sputtering* são estáveis quanto à exposição à irradiação UV em solução contendo azul de metileno. Com o intuito de promover melhoras na eficiência da atividade fotocatalítica, um segundo conjunto de filmes de TiO_2 foi analisado. Amostras foram feitas sob regime de interrupção do fluxo de O_2 durante as deposições por *sputtering* reativo. Essas interrupções duraram 10 s, 38 s, 45 s e 70 s, produzindo filmes que contém uma modulação do conteúdo de oxigênio ao longo do eixo de crescimento. Nos testes de fotocatalise, foi utilizada uma solução aquosa de azul de metileno e lâmpadas UV de vapor de mercúrio. Verificou-se uma melhora da atividade fotocatalítica em amostras desse segundo conjunto de filmes, que foram depositados sob

regime de interrupções do fluxo de O_2 , quando comparadas com o TiO_2 homogêneo, ou seja, que foi depositado sob fluxo contínuo de O_2 . A melhor resposta fotocatalítica foi observada na amostra correspondente a interrupções de 10 s. Os resultados mostram que a quantidade de corante degradado aumentou em média 1,67 vezes na amostra de fluxo interrompido por 10 s em comparação com o filme homogêneo de TiO_2 depositado em condições semelhantes. Nesse sentido, pôde-se concluir que os filmes depositados por *sputtering* são quimicamente estáveis e que o procedimento de depositar os filmes sob interrupções do fluxo de O_2 pode produzir melhorias significativas na atividade dos fotocatalisadores à base de TiO_2 .

Palavras-chave: Fotocatálise, estabilidade, *sputtering*, TiO_2 , filmes finos, fluxo de O_2

ESCALIANTE, L. C. **“Study of the photocatalytic efficiency and stability of the films of TiO₂ and TiO₂/TiO_{2-x}.”** 2022. 87f. Dissertation (Graduate Program in Science and Technology of Materials) – UNESP, Bauru, 2022.

Abstract

Titanium dioxide, TiO₂, is a semiconductor used in different types of applications, such as gas sensors, solar cells and especially in photocatalysis, the object of study in this work. Since this material is widely used for photocatalytic applications, TiO₂ films deposited by reactive RF sputtering were subjected to photocatalysis tests and evaluated. A first set of TiO₂ films was chosen and evaluated according to the stability of the photocatalytic activity and submitted to several cycles of photocatalysis. After 16 cycles of photocatalysis, totaling more than 100 hours of exposure, no systematic losses were observed in the photocatalytic activity of these samples. These results indicate that the TiO₂ samples deposited by the sputtering technique are stable concerning the exposure to UV irradiation in a solution containing methylene blue dye. The second set of TiO₂ films was deposited under O₂ flow interruption regime during depositions by reactive sputtering. These interruptions lasted 10 s, 38 s, 45 s, and 70 s, producing films that contain a modulation of the oxygen content along the growth axis. In the photocatalysis tests, an aqueous solution of methylene blue and UV mercury vapor lamps were used. There was an improvement in the photocatalytic activity in samples of this second set of films, which were deposited under the O₂ flow interruption regime, when compared with the homogeneous TiO₂, that is, which was deposited under continuous O₂ flow. The best photocatalytic response was observed in the sample corresponding to 10 s interruptions. The results show that the amount of degraded dye increased by an

average of 1.67 times in the flow interrupted sample for 10 s compared to the homogeneous TiO₂ film deposited under similar conditions. In this sense, it was concluded that the films deposited by sputtering are chemically stable and that the simple procedure of depositing the films under O₂ interruptions flow can produce significant improvements in the photocatalytic activity of the TiO₂-based photocatalysts.

Keywords: Photocatalysis, stability, sputtering, TiO₂, thin films, O₂ flow

Sumário

1. INTRODUÇÃO	13
2. FUNDAMENTAÇÃO	17
2.1 Fotocatálise heterogênea.....	17
2.1.1 Potenciais de oxidação e redução	19
2.2 Dióxido de titânio	22
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	25
3.1 Deposição dos filmes por <i>sputtering</i>	25
3.2 Medidas de espalhamento Raman	28
3.3 Transmitância, refletância e absorbância.....	28
3.4 Medidas de Microscopia de Força Atômica	28
3.5 Medidas de Microscopia óptica Confocal	29
3.6 Criação, montagem e configuração do sistema de fotocatalise	29
3.7 Curva de concentração da solução	32
3.8 Testes de fotocatalise	34
4. RESULTADOS	35
4.1 Morfológicos	35
4.2 Ópticos	39
4.3 Estruturais.....	41
4.4 Fotocatálise	44
4.4.1 Estabilidade da atividade fotocatalítica	44
4.4.2 Aumento da atividade fotocatalítica pela modulação do fluxo de O ₂	51
5. DISCUSSÕES	58
5.1 Estabilidade da atividade fotocatalítica.....	58
5.2 Amostras com fluxo de O ₂ interrompido	60
6. CONCLUSÕES	64
REFERÊNCIAS.....	67
APÊNDICES.....	75
APÊNDICE A - <i>SPUTTERING</i>	75
APÊNDICE B - SISTEMA DE <i>SPUTTERING</i> DO LABORATÓRIO DE FILMES SEMICONDUTORES.....	77
APÊNDICE C - ESPECTROSCOPIA RAMAN	79
APÊNDICE D - ESPECTROFOTOMETRIA - TRANSMITÂNCIA, REFLETÂNCIA E ABSORBÂNCIA	82

APÊNDICE E - MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	83
APÊNDICE F - MICROSCOPIA CONFOCAL.....	84
APÊNDICE G - CÁLCULO DA DEGRADAÇÃO E EFICIÊNCIA QUÂNTICA APARENTE	86
APÊNDICE H - CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO	87

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tecnologias alternativas vêm sendo cada vez mais estudadas para tentar mitigar os impactos ambientais que todo o mundo vem sofrendo (LONG et al., 2020; MOUSAVI et al., 2021). Nesse sentido, a fotocatalise vem recebendo cada vez mais atenção atualmente por grupos de pesquisadores que desejam aprimorar a técnica e sua eficiência (FUJISHIMA; HONDA, 1972; FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008; GIORDANI, T., DOSE, J., KUSKOSKI, 2021; MATSUDA et al., 2021).

O TiO_2 , que é um semicondutor com *bandgap* relativamente grande (~3,2 eV em sua forma anatase), vem sendo amplamente explorado por ser um material de baixo custo, abundante na natureza e não poluente (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995) que pode ser utilizado em sensores de gás (SIMONETTI et al., 2021), células solares (MUJTAHID et al., 2022) e também está sendo amplamente utilizado como fotocatalisador (LIN et al., 2020; QU et al., 2020).

Existe um grande número de trabalhos envolvendo a fotocatalise do TiO_2 relacionados a diversas áreas, como remediação ambiental (HOFFMANN et al., 1995), superfícies autolimpantes (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015), purificação e descontaminação de água e efluentes (LACHHEB et al., 2002), e geração de hidrogênio (SCHNEIDER et al., 2014).

Os fotocatalisadores de TiO_2 podem ser sintetizados em forma de pó ou como filme fino (BRANDT et al., 2019) e diversas formas de tentar melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 têm sido estudadas, seja por diferentes técnicas

de deposição, metodologias que melhoram a separação de cargas no material (MONIZ et al., 2014), por meio da mistura de diferentes fases cristalinas (CONG; XU, 2011), por dopagem do material (SAKATANI et al., 2004; TAN; WONG; MOHAMED, 2011), por trazer o efeito fotocatalítico para a luz visível pela modificação de seu *bandgap* (GIORDANI, T., DOSE, J., KUSKOSKI, 2021; PANDIYAN et al., 2016), por meio da criação de interfaces e heteroestruturas (CAO et al., 2011; LI; GRAY, 2007), ou ainda por tratamento térmico (GODOY et al., 2020).

Os TiO_2 em forma de filmes finos podem ser obtidos a partir de vários métodos de deposição, como: *doctor blade* (AGRAWAL et al., 2021), *sol-gel* (RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, 2021), *chemical vapor deposition* (MIQUELOT et al., 2021), *electron beam evaporation* (SHUKLA; ANGAPPANE, 2022), *pulsed laser* (MUTLAK; JAMAL; AHMED, 2021), *sputtering* (ESCALIANTE et al., 2021), etc. O uso dos filmes finos pode apresentar determinadas vantagens em relação ao uso dos pós em aplicações industriais e comerciais. Uma dessas vantagens é a possibilidade de inserir e retirar o fotocatalisador de forma simples, não sendo necessário nenhum tipo de mecanismo para separar e coletar o pó do sistema. Em contrapartida, o fotocatalisador em forma de pó geralmente possui área superficial eficaz maior do que a dos filmes finos.

O *sputtering*, método de deposição dos filmes finos apresentados neste trabalho, é uma técnica relativamente simples para a produção de filmes finos que possui algumas vantagens particulares, como: o custo de produção relativamente baixo, a possibilidade de deposição em grandes áreas e a versatilidade de seu uso, pois é possível, através dessa técnica, controlar a microestrutura e propriedades, como: densidade (também de defeitos), adesão,

rugosidade e cristalinidade nas amostras (HAN, 2009), e que pode trazer resultados promissores para o uso em pesquisas científicas e aplicações tecnológicas dos materiais produzidos, por outro lado, possui algumas desvantagens, como: alguns alvos e gases possuem custo muito elevado, os alvos podem ser muito frágeis se foram isolantes, contaminantes nas superfícies da câmara podem ser dessorvidos no plasma, e há necessidade de sistema de resfriamento.

No contexto das aplicações tecnológicas, deve-se atentar para a estabilidade dos filmes, além de sua eficiência, para garantir a funcionalidade dos produtos (ARABATZIS et al., 2002; CARCEL; ANDRONIC; DUTA, 2012; DONG et al., 2016). Considerando também o aumento da resposta fotocatalítica dos filmes, sabe-se que a criação controlada de defeitos pode ser vantajosa (ZHU et al., 2014). Nesse sentido, há relatos na literatura que indicam que a redução do titânio de Ti^{4+} para Ti^{3+} , por meio da produção da auto dopagem, é uma forma de alcançar uma maior resposta fotocatalítica (PEI et al., 2013; ZHU et al., 2014). Assim, neste trabalho, considera-se a criação de defeitos auto dopantes, por meio da interrupção do fluxo de oxigênio durante as deposições, para se aumentar a eficiência fotocatalítica dos filmes de TiO_2 (ZHU et al., 2014).

Para induzir a criação de Ti^{3+} , é necessário diminuir a concentração de O no TiO_2 em relação à composição estritamente estequiométrica. Desta forma, pela redução da oferta de O_2 durante o crescimento ou pela ação de tratamentos térmicos, Ti^{3+} e vacâncias de oxigênio (O_v) são criados (ZHU et al., 2014). Acredita-se que o Ti^{3+}/O_v seja um estado doador de elétrons, que cria níveis de energia abaixo da banda de condução do material e que também atuam como

centros de recombinação de elétrons, pois reduzem o tempo de vida e a mobilidade dos portadores de carga (ABDULLAH et al., 2018; ETACHERI et al., 2015; NAKAMURA et al., 2000; PACCHIONI, 2003; PAN et al., 2013; THOMPSON; YATES, 2005). Por outro lado, esses defeitos modificam o nível de Fermi, tornando-o um semiconductor mais do tipo n . Quando a junção é feita, entre uma camada tipo n e o TiO_2 intrínseco, é criado um campo elétrico interno, favorecendo deslocamento dos elétrons do TiO_2 para o TiO_{2-x} . Como os elétrons têm carga negativa, eles tendem a se deslocar para regiões de maior potencial. Os buracos tendem a deslocar-se em sentido contrário, ou seja, do TiO_{2-x} para o TiO_2 . Assim, se esses defeitos forem inseridos em quantidades e localizações adequadas no material, os buracos teriam maior probabilidade de atingir a superfície da heteroestrutura e, como consequência, melhorar a sua atividade fotocatalítica (PEI et al., 2013; ZHU et al., 2014).

Assim, utilizando-se de filmes de TiO_2 compactos e multicamadas $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}/\text{TiO}_2$, depositados por *sputtering* O_2 foram caracterizados e submetidos a ciclos de testes para avaliação da eficiência e estabilidade da atividade fotocatalítica dos mesmos. A fundamentação, a metodologia, os resultados, as análises e as conclusões do trabalho são apresentados a seguir.

2. FUNDAMENTAÇÃO

2.1 Fotocatálise heterogênea

O crescimento populacional e a expansão industrial estão intimamente ligados ao esgotamento dos recursos naturais e ao aumento da poluição em todo o mundo. Tendo as questões ambientais como foco de muitos debates ao redor do mundo, a fotocatalise apresenta-se como uma tecnologia promissora por envolver processos oxidativos avançados para degradação de poluentes, podendo substituir técnicas mais convencionais que, geralmente, apenas modificam as fases destes elementos, causando poluição secundária, geração de resíduos e necessidade de tratamentos posteriores (CHAKRABARTI; DUTTA, 2004).

Os processos fotocatalíticos homogêneos baseiam-se no fato de que a degradação acontece em soluções contendo apenas uma fase, assim como no caso do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio aquoso. Já na fotocatalise heterogênea, os fotocatalisadores estão em diferentes fases no meio, podendo recuperá-los e reutilizá-los, como no caso dos semicondutores sólidos, em forma de pó ou filme, por exemplo, em meios líquidos ou gasosos (ALFANO et al., 2000; ZHONG et al., 2009).

O processo oxidativo avançado descrito como mecanismo pelo qual a fotocatalise pode oxidar poluentes baseia-se, principalmente, na irradiação de luz com energia superior ao *bandgap* dos materiais (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004), Figura 1.

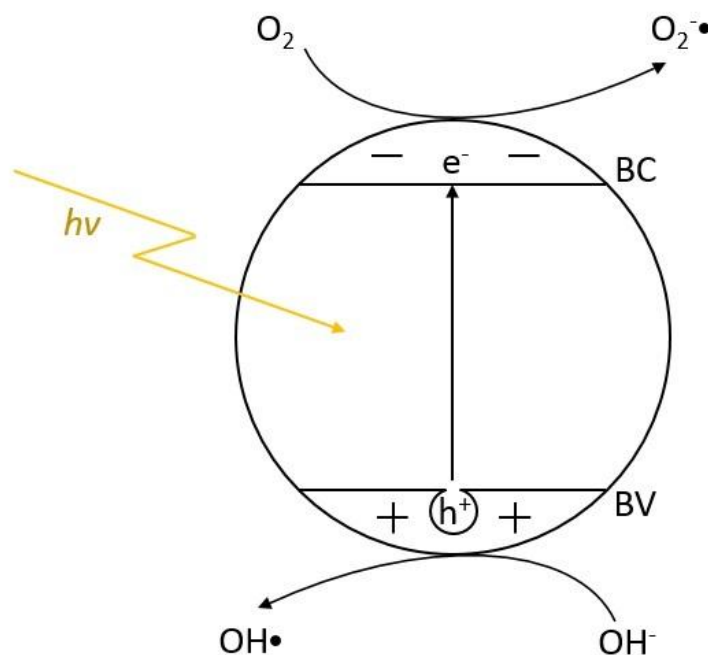
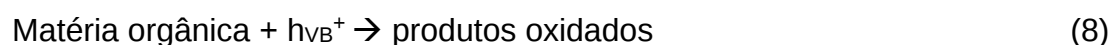


Figura 1 – Esquemática básica do princípio da fotocatalise. Mostra-se o material sendo irradiado por fótons e o par elétron-buraco sendo formado.

Nesse processo, os elétrons da banda de condução (e_{CB}^-) do TiO_2 , gerados pela absorção de fótons com energias maiores que a energia do *bandgap* (E_{gap}), deixam buracos h_{VB}^+ na banda de valência. Os elétrons fotogerados podem, dependendo do seu potencial redutivo, reagir com o O_2 adsorvido na superfície do TiO_2 ou dissolvido no meio, gerando radicais superóxido $O_2^{\cdot-}$ (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004). Os buracos na banda de valência do TiO_2 reagem com o OH^- ou H_2O oxidando-os em radicais hidroxila $OH^{\cdot}$ (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004). Os superóxidos são responsáveis pela fotocatalise redutiva e os radicais hidroxilas são responsáveis pela fotocatalise oxidativa na degradação da matéria orgânica (DI et al., 2012; EUFINGER et al., 2007; FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008; KANAI et al., 2004; KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004).

De acordo com o descrito acima, as principais reações que acontecem na superfície do semicondutor para a degradação da matéria orgânica podem ser expressas da seguinte maneira (KONSTANTINO; ALBANIS, 2004):



2.1.1 Potenciais de oxidação e redução

O processo e as reações fotocatalíticas descritas anteriormente apresentam um conjunto de etapas. Para que as reações químicas ocorram nessas etapas por transferência de carga entre o catalisador e o adsorbato, é necessário que haja certos potenciais de oxidação e redução oriundos das posições das bandas de valência e condução dos materiais, conforme pode ser visto na Figura 2 abaixo.

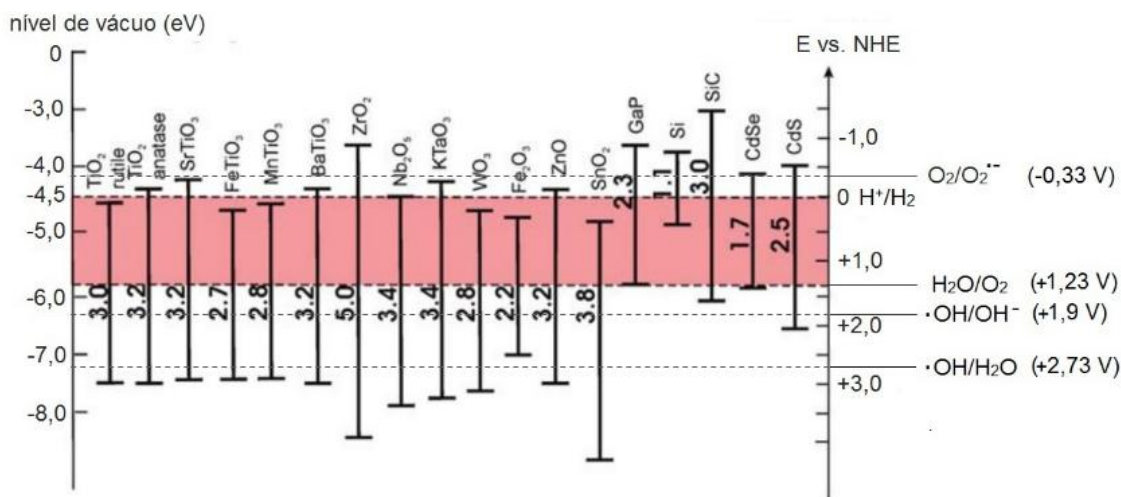


Figura 2 – Potenciais de oxidação e redução. Figura adaptada (BATZILL, 2011).

A Figura 2 mostra que potenciais da escala eletroquímica (ordenada a direita) tornam-se mais positivos com o aumento da afinidade eletrônica do componente oxidado, enquanto no sentido físico (ordenada esquerda), isso corresponde a uma redução do nível de Fermi para energias mais negativas (GERISCHER, 1975; LOHMANN, 1967; NOZIK, 1996). O nível de Fermi é equivalente ao potencial de redox de equilíbrio e essa relação é medida através soma da energia de ionização e da afinidade eletrônica para moléculas de hidrocarbonetos, e em uma aproximação, independe da natureza do hidrocarboneto (GERISCHER, 1975; LOHMANN, 1967; NOZIK, 1996). Tal relação leva a um valor constante de cerca de -4,5 eV enquanto E vs. NHE (*Normal Hydrogen Electrode*) é 0 V (GERISCHER, 1975; LOHMANN, 1967; NOZIK, 1996). Essa ordenada à direita relaciona, então, a energia em V para oxidação e redução. Enquanto a ordenada à esquerda mostra a posição das bandas, relacionando a energia (eV) com nível de vácuo (BATZILL, 2011; HUNTE; MILLS, 1997; WAEHAYEE et al., 2021).

Assim, materiais necessitam que o mínimo de sua banda de condução seja mais negativo que o potencial de redução e o máximo da banda de valência seja ser mais positivo do que o potencial de oxidação para a transferência do buraco (BATZILL, 2011; WAEHAYEE et al., 2021). A exemplo disso, quando se olha para a faixa colorida na figura, tem-se que os potenciais de oxidação e redução da água para aplicações em processos envolvendo sua separação (*water splitting*), ou seja, a posição das bandas de condução e valência dos materiais devem ter potenciais menores que o ponto $E_{H^+/H_2} = 0$ V vs. NHE e maior que $E_{O_2/H_2O} = 1,23$ V vs. NHE (ambos em pH 7), respectivamente, para que haja o *water splitting*.

No caso do presente trabalho, como é usado um corante chamado azul de metileno, que é um composto orgânico com cadeia de hidrocarbonetos, há a necessidade que sejam observados os potenciais das bandas de condução e valência do TiO_2 mas agora em relação à formação do superóxido em $-0,33$ V e a formação do radical hidroxila em $+1,23$ V e $+2,73$ V, que são altamente reativos e participam diretamente nas posteriores quebras, gerando reações intermediárias, formando subprodutos até a mineralização dos compostos (WAEHAYEE et al., 2021).

Principalmente a posição da banda de condução, que se relaciona com o potencial redutivo, limita uma boa parte dos semicondutores, enquanto o potencial oxidativo que se relaciona com as bandas de valência dos materiais, conforme pode ser visto na Figura 2, se encaixa em boa parte dos semicondutores apresentados (BATZILL, 2011; HUNTE; MILLS, 1997; WAEHAYEE et al., 2021). Portanto, a posição das bandas de condução e

valência e o valor do *bandgap* do material exercem funções primordiais quando se olham as propriedades fotocatalíticas dos mesmos.

2.2 Dióxido de titânio

O TiO_2 é semicondutor polimórfico (ZHU; GAO, 2014), cujas fases cristalinas mais citadas na literatura, em trabalhos envolvendo fotocatalise, é a fase anatase e a fase rutilo, dita como a mais estável. O TiO_2 na fase anatase possui estrutura tetragonal, cujos parâmetros de rede são $a = b = 0,3785 \text{ nm}$ e $c = 0,9514 \text{ nm}$ (SHAO et al., 2004). O rutilo também tem uma estrutura cristalina tetragonal, mas com parâmetros de rede $a = b = 0,4593 \text{ nm}$ e $c = 0,2959 \text{ nm}$ (SHAO et al., 2004). Tais estruturas citadas são mostradas na Figura 3.

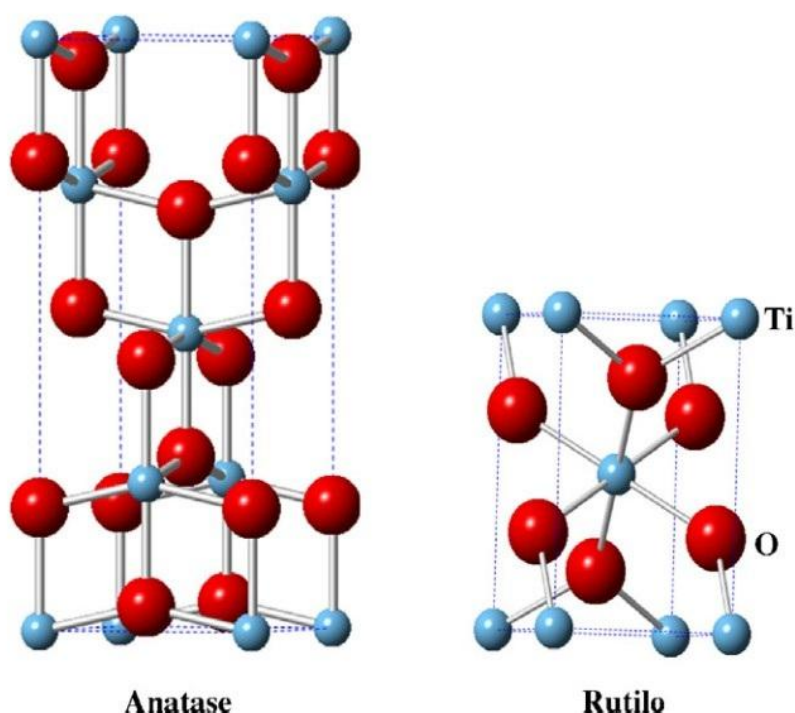


Figura 3 – Estruturas cristalinas do TiO_2 em fases anatase e rutilo. Figura adaptada (ETACHERI et al., 2015).

Essas duas estruturas cristalinas podem ser explicadas por diferentes arranjos espaciais em octaedros que se diferem em vários graus de distorções e montagem 3D. Essas diferentes estruturas cristalinas do TiO_2 resultam em diferentes densidades e estruturas eletrônica, resultando em características únicas a cada um deles (ETACHERI et al., 2015).

Na maioria dos trabalhos apresentados na literatura, é proposto que o TiO_2 na fase anatase (*bandgap* indireto de 3,2 eV) tem uma resposta fotocatalítica melhor do que a fase rutilo (*bandgap* direto de 3 eV) e existem várias propostas tentando explicar este fenômeno, tais como: maior tempo de vida e mobilidade de elétrons foto gerados e buracos, e maior comprimento de difusão dos éxcitons, fatores esses relacionados ao *bandgap* indireto necessitar de um fônon para haver a recombinação do elétron para o buraco, que pode ser visto pela representação da Figura 4 e maior gap da fase anatase, cujos potenciais de oxidação e redução são alcançados (conforme Figura 2). (BATZILL, 2011; ODLING; ROBERTSON, 2015; PARK et al., 2013; ZHANG et al., 2014).

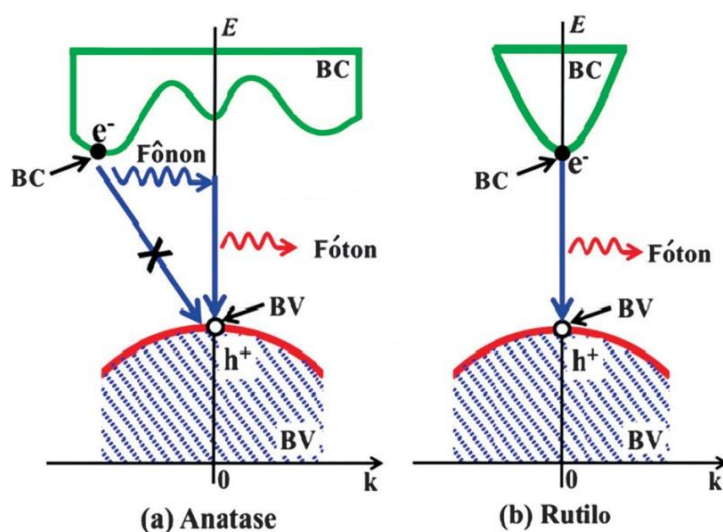


Figura 4 – Bandas de valência e condução. Figura adaptada (ZHANG et al., 2014).

Existem, ainda, muitos estudos na literatura que apresentam o TiO_2 em uma mistura dessas duas fases cristalinas e, quando essa mistura é utilizada, propõe-se que a resposta fotocatalítica possa ser potencializada por uma melhora na separação de carga do TiO_2 (BACSA; KIWI, 1998; CONG; XU, 2011; HURUM et al., 2003; LI et al., 2007). Modelos tradicionais explicam que os elétrons fluiriam da banda de condução do TiO_2 em sua fase anatase para o TiO_2 em sua fase rutilo, pois a posição das bandas seria termodinamicamente favorável a isso, conforme desenho superior da Figura 5, porém outros estudos dizem que os elétrons fluem da banda de condução da fase rutilo para *trapping sites* localizados dentro do gap, próximos à banda de condução do TiO_2 em sua fase anatase, que se localizam 0,8 eV abaixo dessa banda, que fica a aproximadamente 0,6 eV abaixo da banda de condução da fase rutilo, fazendo com que esse fenômeno seja energeticamente possível (Figura 5, inferior). Nas duas hipóteses, é visto que há um favorecendo da separação de cargas do material, que por consequência, aumenta a atividade fotocatalítica de estruturas feitas com a mistura dessas fases (CLAXTON; FELLERS; DAVIDSON, 2006; HURUM et al., 2003; LI et al., 2007; LI; GRAY, 2007).

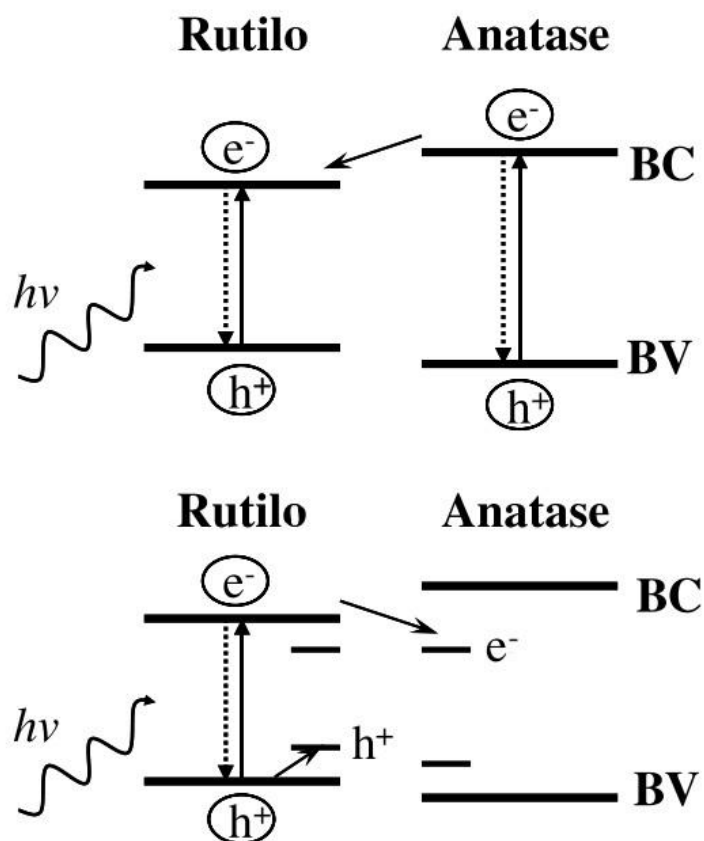


Figura 5 – Bandas de valência e condução - TiO₂ como uma mistura de duas fases (anatase e rutilo). Figura adaptada (CLAXTON; FELLERS; DAVIDSON, 2006; HURUM et al., 2003; LI et al., 2007; LI; GRAY, 2007).

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Deposição dos filmes por *sputtering*

Os filmes utilizados neste trabalho foram depositados em trabalhos anteriores do grupo (PEREIRA et al., 2012). Entretanto, para auxiliar o leitor, será apresentado aqui os procedimentos utilizados para o preparo dos filmes.

Primeiramente, todos os substratos foram devidamente limpos utilizando-se de banhos ultrassônicos em um equipamento Unique, modelo USC – 700, com potência de 36 W. Na primeira limpeza utilizou-se detergente neutro Merck Extra MA 02 com água deionizada por 10 minutos, seguido do banho em acetona por mais 10 minutos e álcool isopropílico também por 10 minutos. Todo processo

foi repetido e por último, todos os substratos foram secos mediante jatos quentes de ar.

Os filmes de TiO₂ foram depositados por RF *sputtering* reativo em um equipamento comercial (Kurt J. Lesker, Sistema I) usando-se um alvo metálico de titânio (99,999%). Três diferentes substratos comerciais foram utilizados: vidro de sílica (SiO₂), cristais de silício (Si) (100) e cristais de aluminato de lantânio (LAO) (001). Durante o período das deposições, uma fonte de RF (*Advanced Energy* RFX600), foi programada para entregar 120 W de potência constante ao equipamento.

Dentro da câmara, uma mistura de gases Argônio (Ar) e oxigênio (O₂), com vazões de 39,5 e 1,8 sccm, respectivamente, e uma pressão total de 5×10^{-3} torr foram usadas durante as deposições. A temperatura nominal, estabelecida no controlador do aquecedor (*Neocera heater/controller*) do substrato durante as deposições, foi de 800 °C. Apesar disso, a real temperatura do substrato foi estimada, a partir de medições feitas por um termopar fino de cromel-alumel, em 600 ± 50 °C. Essa redução foi causada por perdas na interface do porta-substratos, pelo fato das paredes da câmara permanecerem em temperatura ambiente e pela baixa condutividade térmica dos substratos (PEREIRA et al., 2012).

Para os testes de estabilidade da atividade fotocatalítica dos filmes depositados por RF *sputtering* reativo, foram utilizados filmes de TiO₂ sobre SiO₂, Si e LAO, crescidos simultaneamente, durante 360 minutos. Já, para os testes efetuados para comparação de filmes homogêneos de TiO₂ com filmes depositados sob regime de interrupções do fluxo de O₂, foram utilizadas

amostras depositadas por 180 minutos, acrescido dos tempos de interrupção do fluxo.

As amostras depositadas sobre regime de interrupção do fluxo de O_2 que alimenta a câmara de deposição foram feitas interrompendo-se 20 vezes o fluxo de O_2 a cada 9 minutos de deposição durante 10 s, 38 s, 45 s e 70 s em diferentes deposições (PEREIRA et al., 2012). Dessa maneira, os tempos totais de deposição foram determinados pela adição do tempo de deposição de TiO_2 puro (180 min) com os vinte tempos de interrupções (10 s, 38 s, 45 s e 70 s). Essas amostras serão denominadas como $TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2$ seguido do tempo de interrupção do fluxo de O_2 (PEREIRA et al., 2012). A Figura 9 ilustra um esquema para um melhor entendimento da configuração das amostras.

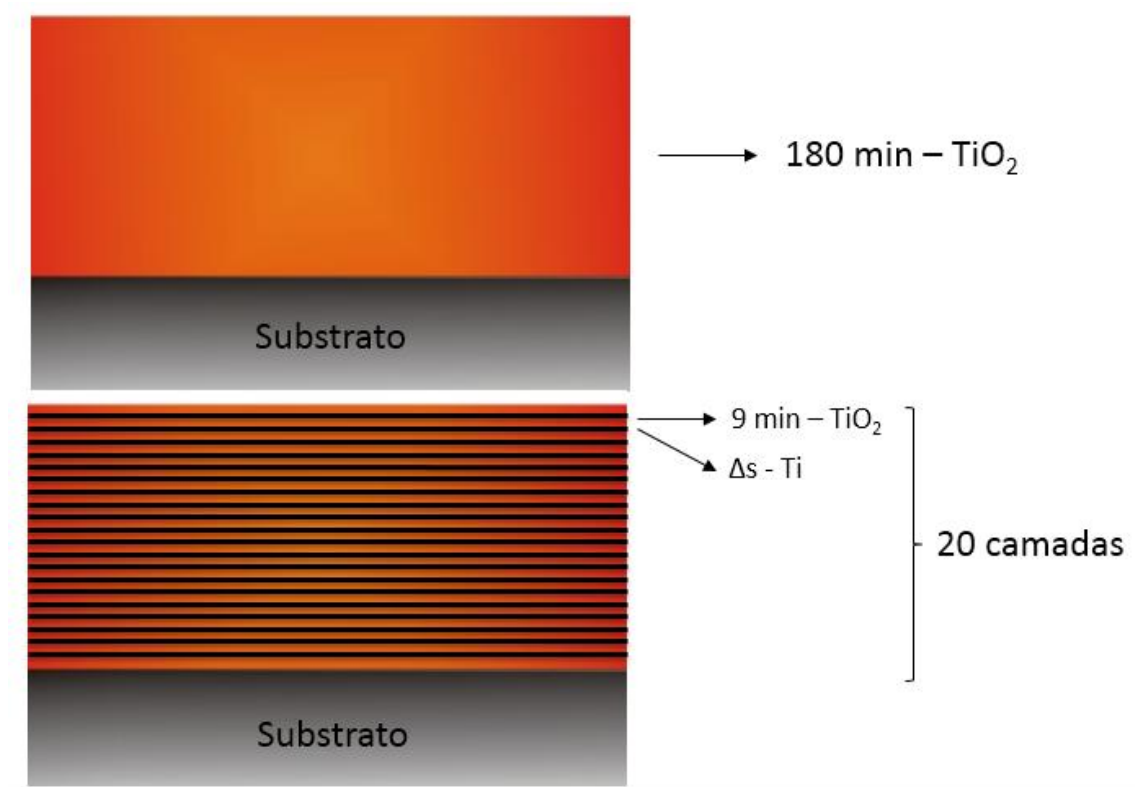


Figura 6 – Ilustração das configurações de deposição feitas para analisar e comparar as amostras. (a) TiO_2 puro e (b) $TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - \Delta s$. Δs assume os valores de 10", 38", 45" e 70" para as diferentes amostras.

3.2 Medidas de espalhamento Raman

As medidas de Espalhamento Raman, para a avaliação dos modos vibracionais das amostras, foram realizadas em um equipamento Horiba-Evolution configurado para trabalhar com resolução abaixo de 1 cm^{-1} , com laser em 532 nm.

3.3 Transmitância, refletância e absorbância

Os espectros de transmitância e absorbância foram medidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Lambda 1050 UV/Vis/NIR. A velocidade de varredura foi de 141 nm/min. O equipamento é interligado a um computador onde se pode fazer o ajuste dos parâmetros desejados, bem como a gravação dos dados obtidos.

As medidas de absorbância foram realizadas na faixa de comprimento de onda de 750 nm - 450 nm, que cobre o principal pico de absorção da solução aquosa do corante azul de metileno. Essas medições permitiram avaliar a concentração da solução e a taxa de degradação do corante durante a fotocatalise. As medidas de transmitância e refletância foram feitas entre os comprimentos de onda 200 nm – 1800 nm para a verificação das propriedades ópticas dos filmes.

3.4 Medidas de Microscopia de Força Atômica

Para analisar a morfologia superficial das amostras depositadas sob regime de interrupções do fluxo de O_2 , foi utilizado um Microscópio de Força Atômica Park XE7. Foram feitas imagens no modo “sem contato”, com área de $4\text{ }\mu\text{m} \times 4\text{ }\mu\text{m}$. Foram adquiridas imagens de 3 distintas regiões para melhor padronização dos resultados. O foco foi verificar as estruturas superfícies 3D e

determinar o fator de rugosidade (RQ) que indica a raiz quadrática média (RMS) das amostras para que se possa fazer a comparação entre as amostras.

3.5 Medidas de Microscopia óptica Confocal

Para a verificação da morfologia superficial das amostras de TiO₂ que foram usadas nos testes de estabilidade da atividade fotocatalítica dos materiais, um microscópio Confocal Leica DCM 3D com LED integrado foi usado. O equipamento forneceu imagens tridimensionais e vários parâmetros varridos, entre eles, a rugosidade das amostras. O modo utilizado foi o de topografia em lente 10x, cuja área medida foi de 1,27 x 0,95 mm². As imagens foram adquiridas sempre se observando o centro das amostras, a fim de melhor padronização e reprodutibilidade dos resultados encontrados.

3.6 Criação, montagem e configuração do sistema de fotocátalise

Para a realização dos testes de fotocátalise, utilizando-se dos filmes previamente depositados por *sputtering*, foi necessário criar um sistema destinado a tal.

A câmara de fotodegradação foi pensada e construída em formato de um paralelogramo, com porta frontal, na qual as lâmpadas poderiam se localizar na parte superior interna (Figura 10) e ainda ter espaço para inserção de um agitador magnético na base da mesma. Na parte traseira do equipamento, no lado de fora, existem dois reatores eletrônicos, juntamente a dois interruptores (on/off), interligados às duas lâmpadas UV que, como foi dito, localizam-se na parte superior de dentro da câmara. As laterais da câmara são dotadas de orifícios por onde passam mangueiras para entrada e saída de água que resfria

os reatores. Por fim, a câmara ainda conta com um exaustor na parte traseira para retirada de calor e do ozônio gerado pelas lâmpadas.



Figura 7 – Vista interna da câmara de fotodegradação.

Por fim, houve a criação dos reatores que seriam utilizados para os ensaios de fotocatalise. Foi feito um compartimento cilíndrico por onde a água poderia passar e resfriar, externamente, os reatores. Para que houvesse praticidade nas conexões do dispositivo com o sistema de água que terá origens externas, este foi feito com engates para facilitar a montagem e desmontagem do dispositivo. Na parte superior do compartimento cilíndrico por onde passa a água, estão acomodados 4 reatores cilíndricos independentes, que possuem o mesmo dimensionamento e volume, e que podem ser utilizados simultaneamente. Os quatro reatores cilíndricos são abertos em sua parte superior e não possuem conexões com a água de resfriamento, que apenas passará por fora dos reatores, conforme pode ser visto na Figura 11 abaixo.

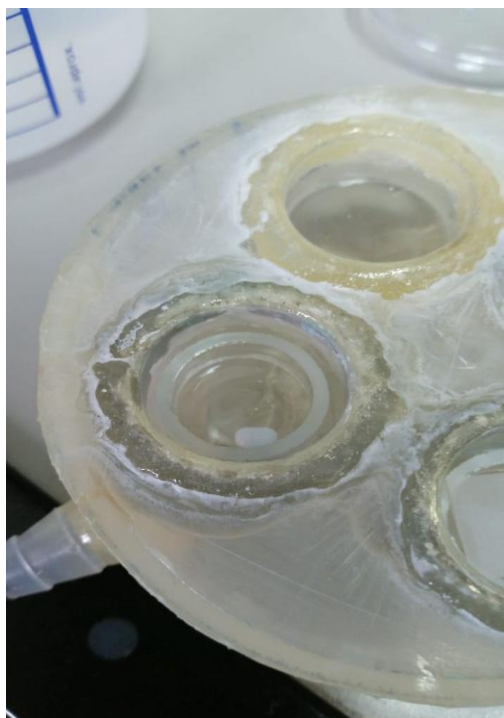


Figura 8 – Multirreator feito pelo autor do trabalho.

Sabia-se que havia a necessidade de se controlar a temperatura das amostras para diminuir as variáveis do processo. Então, foi comprado um filtro de água que possui um compressor e tanque de armazenamento de água. Inseriu-se uma bomba submersa dentro do tanque de armazenamento interligados a duas mangueiras, uma para entrada e outra para a saída da água (essas deverão ser ligadas ao reator para completar o circuito de retorno de água). A fim de se controlar a temperatura em que a água será circulada no sistema, foi instalado um termostato diretamente nos cabos de tensão do filtro (Figura 12). Com todos os itens necessários mencionados acima, foi-se criado um termocirculador “*handmade*”.



Figura 9 – Sistema de fotocatalise feito pelo autor do trabalho.

O sistema projetado possui lâmpadas germicidas de mercúrio OSRAM 11 W, cujo comprimento de onda principal emitido é de 254 nm que irradia 4,7 mW/cm². Os quatro pequenos reatores possuem 4 mL de volume interno cada e ficam a 8 cm de distância da fonte de iluminação UV. As amostras situam-se 5 mm abaixo da superfície do reator, submersas na solução. Agitadores magnéticos são inseridos abaixo das amostras, no fundo do reator, e são usados para manter a solução agitada durante os experimentos. Por fim, o termocirculador refrigera as paredes externas dos reatores a 18 ± 1 °C ao longo de todo o processo.

3.7 Curva de concentração da solução

Em todos os testes fotocatalíticos, uma solução aquosa de corante azul de metileno foi usada. O corante é um composto heterocíclico aromático, com

fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (319,85 g/mol) (BULUT; AYDIN, 2006). Para quantificar a concentração do corante nas soluções e poder relacionar os valores da concentração com a absorbância da solução resultante, foi realizado um procedimento de calibração (BEVINGTON; ROBINSON, 2003). Uma solução aquosa de azul de metileno foi preparada pesando 0,010 g do corante e diluindo-o em 1000 mL de água deionizada. Após essa etapa, a solução foi diluída ainda até um quarto da concentração original para se obter uma solução com concentração de $0,0025 \pm 0,0005$ g/L, que corresponde a $4,7 \times 10^{18} \pm 0,8$ moléculas/L. A partir daí, foram coletados dez tubos de ensaio de 10 mL, como pode ser visto através da Figura 13 (a). O primeiro contendo 100% da concentração original, e o subsequente diminuindo 10% nas proporções de corante e aumentando 10% nas proporções de água deionizada a cada tubo, até atingir 10% no penúltimo.

A absorbância foi coletada para cada solução para obter a proporção dos valores de concentração e seguindo a lei de Lambert Beer (MÄNTELE; DENIZ, 2017). A água pura deionizada também foi medida e usada como referência nos cálculos.

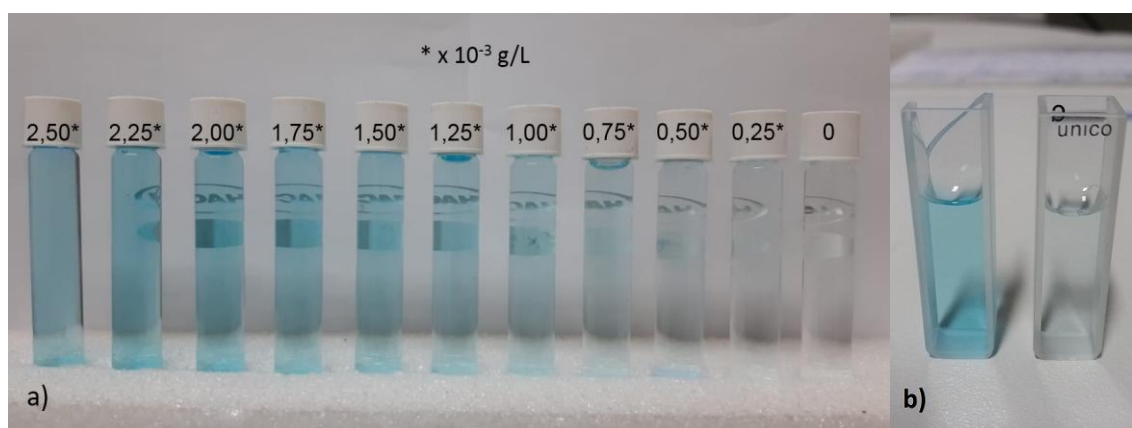


Figura 10 – (a) Diluição do corante. (b) Típico resultado obtido após os testes de fotocatalise. A cubeta da esquerda representa a solução inicial e a cubeta da direita a solução após a exposição do TiO_2 à irradiação em um dado tempo.

3.8 Testes de fotocatalise

Antes de iniciar cada teste fotocatalítico, 3,8 mL da solução aquosa de azul de metileno contendo aproximadamente $2,5 \times 10^{-3}$ g/L, os agitadores magnéticos inseridos na parte inferior dos reatores e o filme de TiO_2 que ficará 5 mm abaixo da superfície foram colocados dentro de cada reator. Com todos os elementos necessários dentro dos reatores, o sistema foi deixado 120 minutos em repouso e em ambiente escuro para estabilizar a adsorção em todos os elementos presentes (HOUAS et al., 2001). Após esse período, 2 ml da solução de azul de metileno foram coletados de cada reator, e usando cubetas com duas faces polidas de passo 10 mm, a absorbância das soluções dos diferentes reatores foi medida. Essas coletas iniciais foram chamadas de “alíquota inicial” e foram devolvidas aos respectivos reatores.

De tempos em tempos (30 em 30 min ou 90 em 90 min) houveram as coletas de solução para a medição das absorbâncias, a fim de se quantificar a degradação e a atividade fotocatalítica dentro do período. Esses processos de coletas de soluções foram realizados sempre desligando as lâmpadas enquanto parte das soluções eram coletadas e elas eram religadas quando essa parte coletada era retornada aos respectivos reatores.

Apesar da intermitência das lâmpadas, através de um medidor digital óptico de potência Newport 841-PE-USB, foi possível verificar que a potência de radiação das lâmpadas se estabiliza em cerca de 1 minuto e 30 segundos após ligá-las, assim, assume-se que pode haver pequenas oscilações mas não são significantes visto que os tempos de coletas.

Inicialmente, para o estudo da estabilidade da atividade fotocatalítica, foram realizados 12 ciclos de teste cuja duração foi fixada em 180 minutos. Nos 13º e 14º ciclos, além das medidas iniciais regulares de 180 min, também foram realizados testes com duração total de 1800 minutos. O 15º ciclo foi realizado com duração padrão de 180 minutos. E para completar a sequência de medições, o 16º ciclo foi realizado apenas para TiO₂ depositado sobre sílica (TiO₂/SiO₂), utilizando o mesmo procedimento, mas agora com duração total de 540 minutos, completando 108 horas de exposição à irradiação para essa amostra.

Para o estudo da atividade fotocatalítica dos filmes que foram depositados sob regime de interrupção do fluxo de O₂ ao longo das deposições, testes de 240 minutos de fotocatalise foram feitos.

Para comparação dos resultados de fotocatalise com os resultados da fotólise da água promovida pela luz ultravioleta na água (PETER et al., 2017), um reator contendo apenas a solução aquosa do corante azul de metileno, ou seja, um reator sem um fotocatalisador, também foi submetido à radiação ultravioleta e será sempre denominado como “solução controle”.

4. RESULTADOS

4.1 Morfológicos

A partir das medidas de microscopia Confocal feita nas amostras que foram submetidas a teste de estabilidade dos materiais depositados por *sputtering* (Figura 14), pode ser visto que o crescimento dos filmes ocorreu de maneira uniforme e homogênea, de modo que existem apenas pequenas irregularidades nas superfícies analisadas.

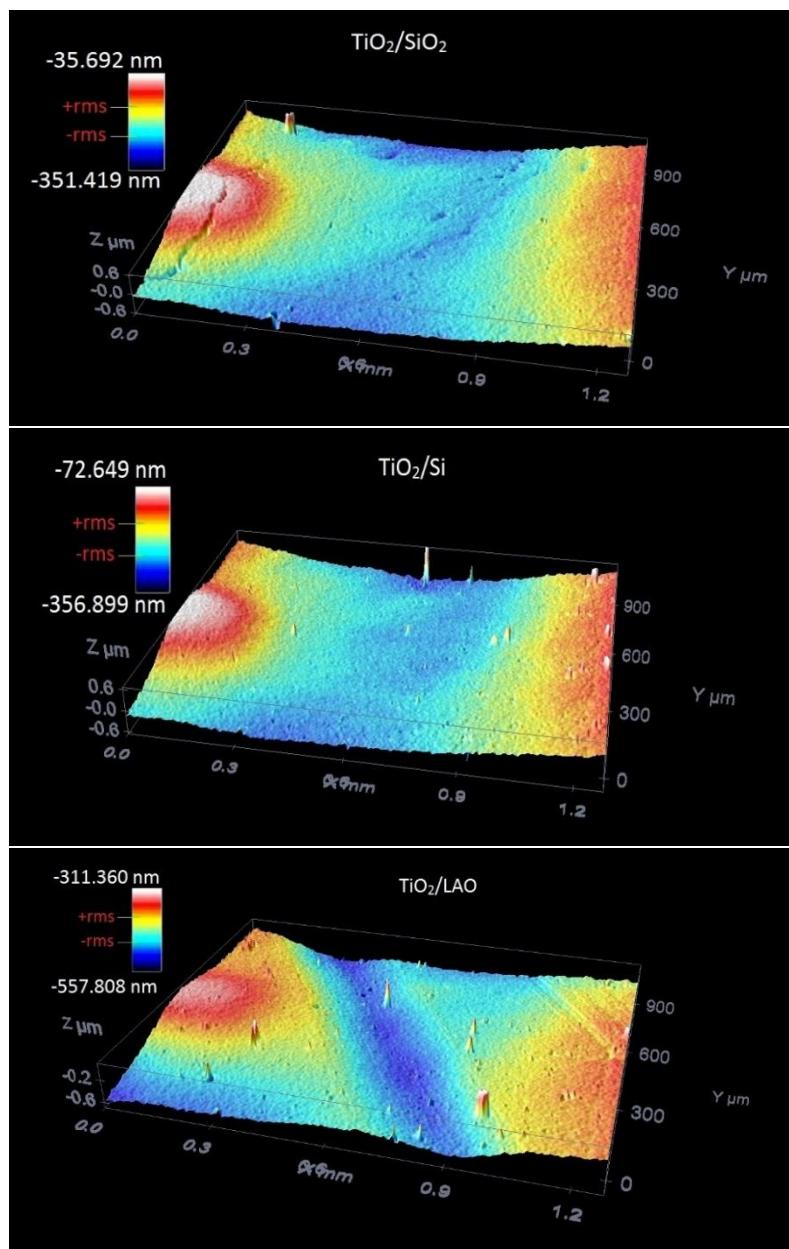


Figura 11 – Imagens 3D obtidas em microscopia Confocal. a) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, b) TiO_2/Si e c) TiO_2/LAO .

A rugosidade quadrática média (rms) encontrada nas medidas do Confocal e as áreas geométricas das superfícies das amostras são mostradas na Tabela 1. A partir das medidas mostradas, observa-se que não houve variações significativas no valor do rms entre as três amostras que foram submetidas aos testes de estabilidade.

Tabela 1 – Estimativa da rugosidade quadrática média (rms) oriunda do confocal e medidas das áreas geométricas das superfícies das amostras.

<i>Amostras</i>	<i>rms (μm)</i>	<i>Área superficial (cm^2)</i>
<i>TiO₂/SiO₂</i>	0,21	1,70
<i>TiO₂/Si</i>	0,22	2,07
<i>TiO₂/LAO</i>	0,26	1,48

Diferentemente dos filmes utilizados nos testes de estabilidade, o conjunto de amostras depositadas sob regime de interrupção do fluxo de O₂ foi caracterizado, morfologicamente, por microscopia de força atômica (AFM). Com as imagens obtidas, foi possível verificar que o crescimento de pequenos grãos circulares e colunares, conforme mostrado na Figura 15, ocorre em todas as amostras, tanto no TiO₂ puro, quanto nas amostras cujo fluxo de O₂ foi interrompido. Pôde-se notar que mesmo inserindo essas 20 interrupções, em diferentes tempos, não houve alteração significativa na morfologia superficial das estruturas desenvolvidas quando comparadas à amostra de TiO₂ puro.

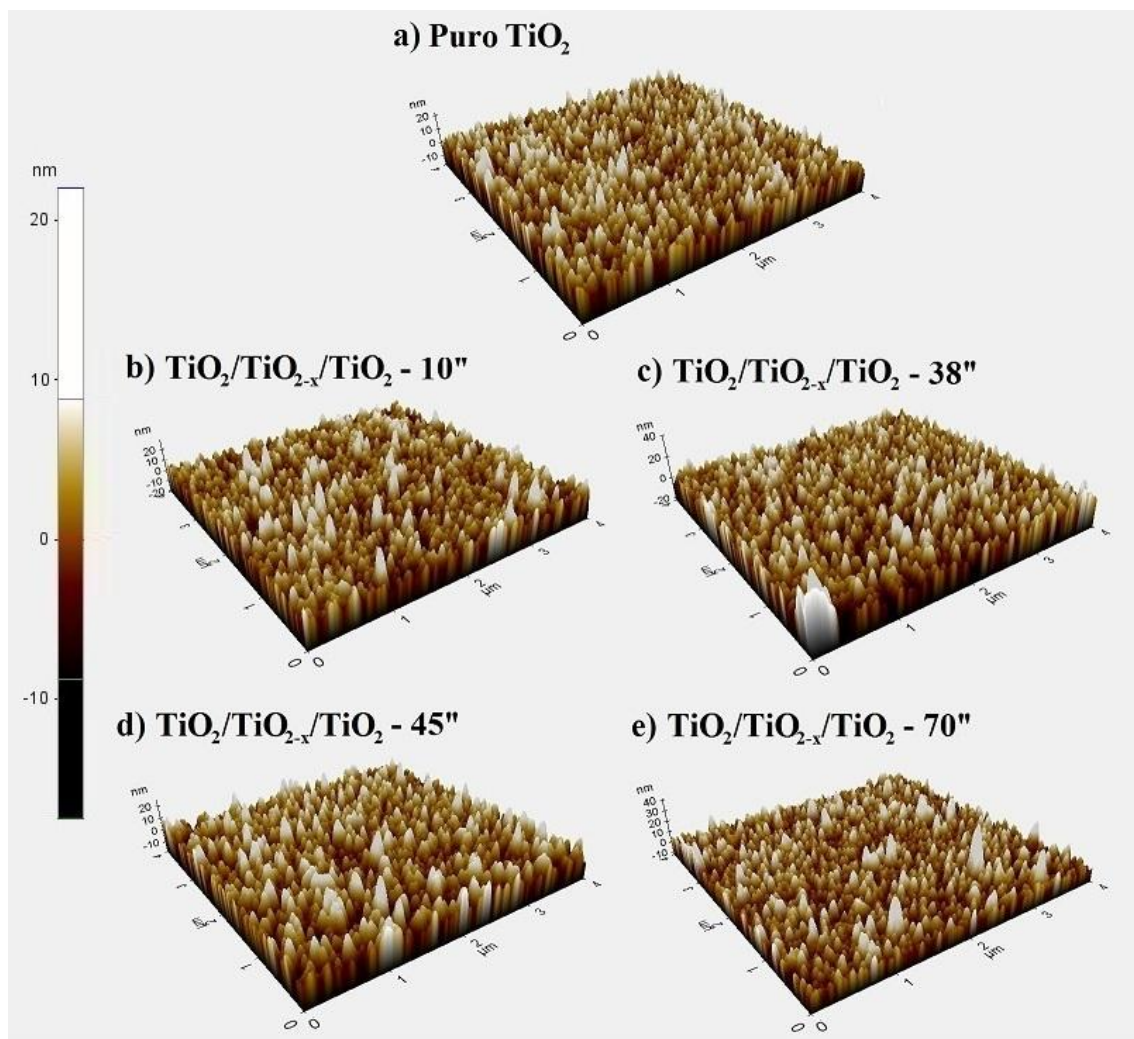


Figura 12 – Imagens em 3D da Microscopia de Força Atômica. a) TiO_2 puro, b) $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}/\text{TiO}_2 - 10''$, c) $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}/\text{TiO}_2 - 38''$, d) $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}/\text{TiO}_2 - 45''$, e) $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}/\text{TiO}_2 - 70''$.

As rugosidades superficiais (RQ) das amostras, obtidas nas medidas de AFM (Figura 15) foram apresentadas na Tabela 2 juntamente aos respectivos valores das áreas, medidas geometricamente, de cada amostra.

Tabela 2 – Estimativa da rugosidade quadrática media (RQ) oriundas do AFM e medidas das áreas geométricas das superfícies das amostras.

Amostras	RQ (nm)	Área superficial (cm^2)
TiO_2 puro	4,9	0,81
$\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}/\text{TiO}_2 - 10''$	5,5	0,79
$\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}/\text{TiO}_2 - 38''$	5,4	0,84

$TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - 45''$	5,4	0,77
$TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - 70''$	4,8	0,90

4.2 Ópticos

A Figura 16 apresenta as medidas de transmitância do conjunto de filmes depositados sob regime de interrupção do fluxo de O_2 . Nela, é possível verificar franjas resultantes das interferências que a luz sofre ao passar pelos filmes. (KLEIN; YEN; COGAN, 1990).

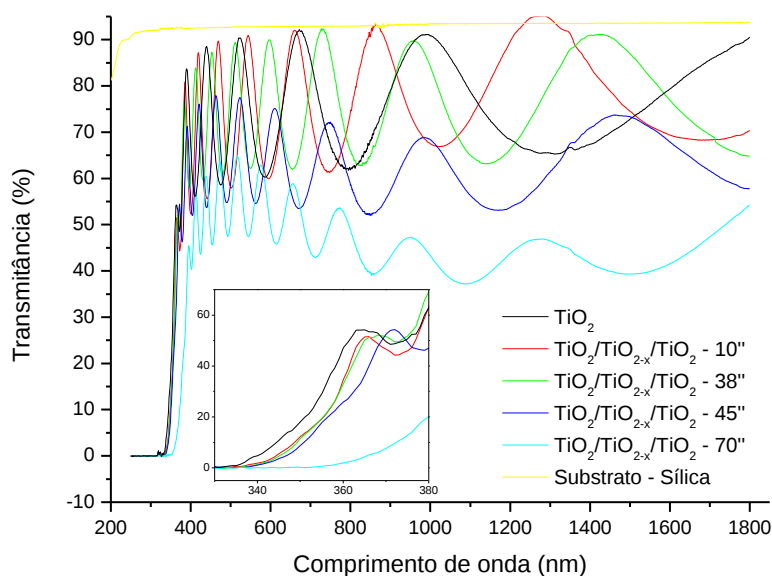


Figura 13 – Transmitância das amostras e do substrato de sílica. Inset: Detalhe da curva de absorção entre 330 e 380 nm.

Ao comparar os resultados da transmitância na faixa de alta absorção de energia (inset da Figura 16), é possível observar uma diminuição da transmitância nas amostras com interrupções do fluxo de O_2 . Definindo 360 nm como base para a comparação dos picos de transmitância, temos, de acordo com o Tabela 3 abaixo:

Tabela 3 – Transmitância das amostras em 360 nm

<i>Amostras</i>	<i>Transmitância (%)</i>
<i>TiO₂ puro</i>	45
<i>TiO₂/TiO_{2-x}/TiO₂ – 10"</i>	32
<i>TiO₂/TiO_{2-x}/TiO₂ – 38"</i>	31
<i>TiO₂/TiO_{2-x}/TiO₂ – 45"</i>	25
<i>TiO₂/TiO_{2-x}/TiO₂ – 70"</i>	2

Esses resultados de queda de transmitância podem estar ligados a alguns fatores, como: aumento da espessura dos filmes, pois a luz teria que passar em um maior quantidade de material o que aumentaria a probabilidade dela ser absorvida; deficiência de O nos filmes depositados sob regime de interrupção do fluxo de O₂, com possivelmente aumento de Ti incorporado; aumento dos defeitos causados pelas interrupções do fluxo gasoso, ocasionando estados de cauda dentro do bandgap do material; e mudanças de fase nas amostras, já que diferentes fases do material podem possuir diferentes bandgaps.

A partir do espectro de transmitância mostrado na Figura 16 e do espectro de refletância (não mostrado) das amostras, foi possível estimar, a partir da metodologia exposta por Cisneros (CISNEROS, 1998), assumindo que as amostras são homogêneas, a espessura dos filmes (Tabela 3).

Tabela 4 – Estimativa da espessura das amostras e bandgap das amostras.

<i>Amostras</i>	<i>Espessura (nm)</i>	<i>Bandgap (eV)</i>
<i>TiO₂ puro</i>	432	3,37
<i>TiO₂/TiO_{2-x}/TiO₂ – 10"</i>	534	3,34

$TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - 38''$	638	3,38
$TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - 45''$	701	3,17
$TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - 70''$	877	3,14

Comparando a diferença de espessura entre o TiO_2 puro e as amostras que tiveram o fluxo de O_2 interrompido, pode-se ver a quantidade de titânio e oxigênio depositados durante essas interrupções. Na amostra $TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - 10''$, pode-se observar que durante as 20 interrupções do fluxo de O_2 , ocorre um aumento de 102 nm na espessura da amostra, em relação ao TiO_2 puro. No $TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - 38''$, há 206 nm a mais durante esse período. O $TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - 45''$, tem 269 nm depositado nas interrupções. E no $TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - 70''$, 445 nm foram depositados neste período, valor que ultrapassa a estimativa da espessura do TiO_2 puro.

Os valores dos *bandgaps* dos materiais foram previamente calculados através de plot de Tauc e publicados (PEREIRA et al., 2012). Tais valores são apresentados na Tabela 4. Nota-se que houve uma pequena diminuição dos valores do *bandgap* para as amostras de 45 s e 70 s, valores esses que podem estar ligados ao esgotamento de oxigênio no interior da câmara com consequente mudança da fase do TiO_2 que está sendo depositado (PEREIRA et al., 2012).

4.3 Estruturais

As medidas de espalhamento Raman, apresentadas na Figura 17, revelam algumas tendências estruturais sobre as amostras depositados sob regime de interrupção do fluxo de O_2 . Como pode ser observado, da amostra de

TiO₂ puro para a que teve fluxo interrompido por 45", só podemos observar picos relacionados à fase anatase do TiO₂, indicando que a interrupção do fluxo de O₂ até 45" não afeta diretamente a fase cristalina das amostras. As frequências e os modos correspondentes associados às vibrações da rede da fase anatase são 141 cm⁻¹ (E_g), 195 cm⁻¹ (E_g), 395 cm⁻¹ (B_{1g}), 514 cm⁻¹ (A_{1g}), e 636 cm⁻¹ (E_g) (MA et al., 2007). Além disso, embora não tenhamos observado variações significativas na largura do pico, observamos um deslocamento *blue-shift* do pico principal ~ 140 cm⁻¹ conforme aumentamos o tempo de interrupção do fluxo de O₂ (inset da Figura 17). Embora não haja consenso, alguns estudos indicam que esse deslocamento pode ser decorrente ao confinamento dos fônons, ou seja, fônons que se propagam apenas nos cristalitos individuais, ou ainda causado pela diminuição da estequiometria e/ou estresse na rede cristalina (BERSANI; LOTTICI; DING, 1998; MUKHERJEE; MERGEL, 2013; SAHOO; ARORA; SRIDHARAN, 2009). Bassi et al., por exemplo, associaram o desvio *blue-shift* do pico principal E_g da anatase com uma diminuição na estequiometria de nanopartículas de TiO₂ (LI BASSI et al., 2005). Nesse caso, eles também não observaram grandes variações na largura do pico. Resultados semelhantes foram observados por Parker e Siegel que observaram um desvio de ~ 10 cm⁻¹ do pico principal E_g da anatase relacionado a uma mudança na estequiometria do oxigênio de 2,00 para 1,89 (PARKER; SIEGEL, 1990). Por outro lado, Alhomoudi e Newaz correlacionaram o desvio do pico principal E_g (144 cm⁻¹) e o alargamento do pico concomitantemente ao *blue-shift* com o aumento da deformação compressiva da rede cristalina do TiO₂ (ALHOMOUDI; NEWAZ, 2009).

Assim, pode-se levantar a hipótese de que a interrupção do fluxo de O_2 por menos de 45" favorece tanto a formação de TiO_2 não estequiométrico quanto o aumento da tensão compressiva. No entanto, como a variação na largura do pico é relativamente pequena, acredita-se que a primeira hipótese seja mais relevante.

A amostra cujas interrupções foram de 70" apresenta principalmente picos relacionados à fase rutilo (AITA, 2007) em 141 cm^{-1} (B_{1g}), 442 cm^{-1} (E_g), 612 cm^{-1} (A_{1g}) e 826 cm^{-1} (B_{2g}), e alguns traços da fase brookita do TiO_2 (HU et al., 2009) em 242 cm^{-1} (A_{1g}) e 323 cm^{-1} (B_{1g}) (topo da Figura 16), evidenciando mudança estrutural significativa em relação às outras amostras. Em alguns testes anteriores, foi identificado que, após interromper o fluxo de O_2 , é necessário ~ 40 s para observar uma mudança significativa na cor do plasma, que provavelmente está relacionada ao consumo total de O_2 dentro da câmara de deposição. Isso pode ser uma indicação de que a amostra de 70" pode ter camadas metálicas de Ti depositadas durante a interrupção do O_2 . Essas camadas podem ter sido oxidadas quando o fluxo de O_2 foi reaberto, mas, nessas condições, a cristalização da fase rutilo pode ter sido mais favorável.

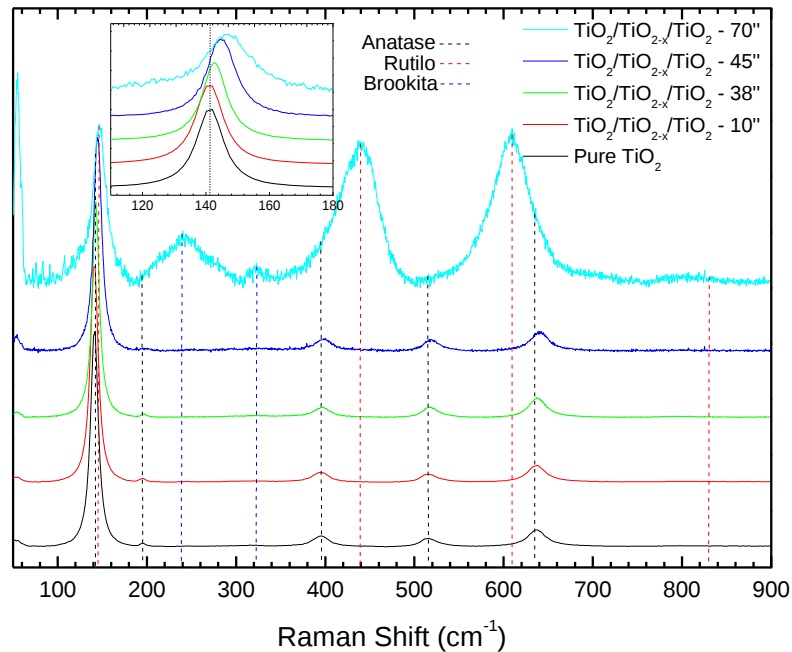


Figura 14 – Espectroscopia Raman para o TiO_2 puro e para as amostras cujo fluxo de O_2 foi interrompido. Inset: Região entre 110 cm^{-1} e 144 cm^{-1} .

4.4 Fotocatálise

4.4.1 Estabilidade da atividade fotocatalítica

Com relação à atividade fotocatalítica das amostras usadas no presente estudo de estabilidade, as medidas de absorbância da solução de azul de metileno para diferentes tempos de irradiação são apresentadas na Figura 18. As medidas foram realizadas em tempos pré-definidos; 0, 90, 180 minutos para os 15 ciclos de fotocatalise que foram feitos nos mesmos materiais. Além desses tempos de coleta padrão, os ciclos 13 e 14 contaram também com medidas de 1800 minutos. As medidas expostas na Figura 18 (a) correspondem ao 13º ciclo de teste, cuja duração foi de 1800 minutos, para a amostra de TiO_2 depositado sobre SiO_2 . Para verificar a significância dos resultados, as medidas do reator contendo apenas uma solução controle foram feitas nas mesmas condições dos

reatores que possuem um fotocatalisador, assim o resultado é mostrado na Figura 18 (b).

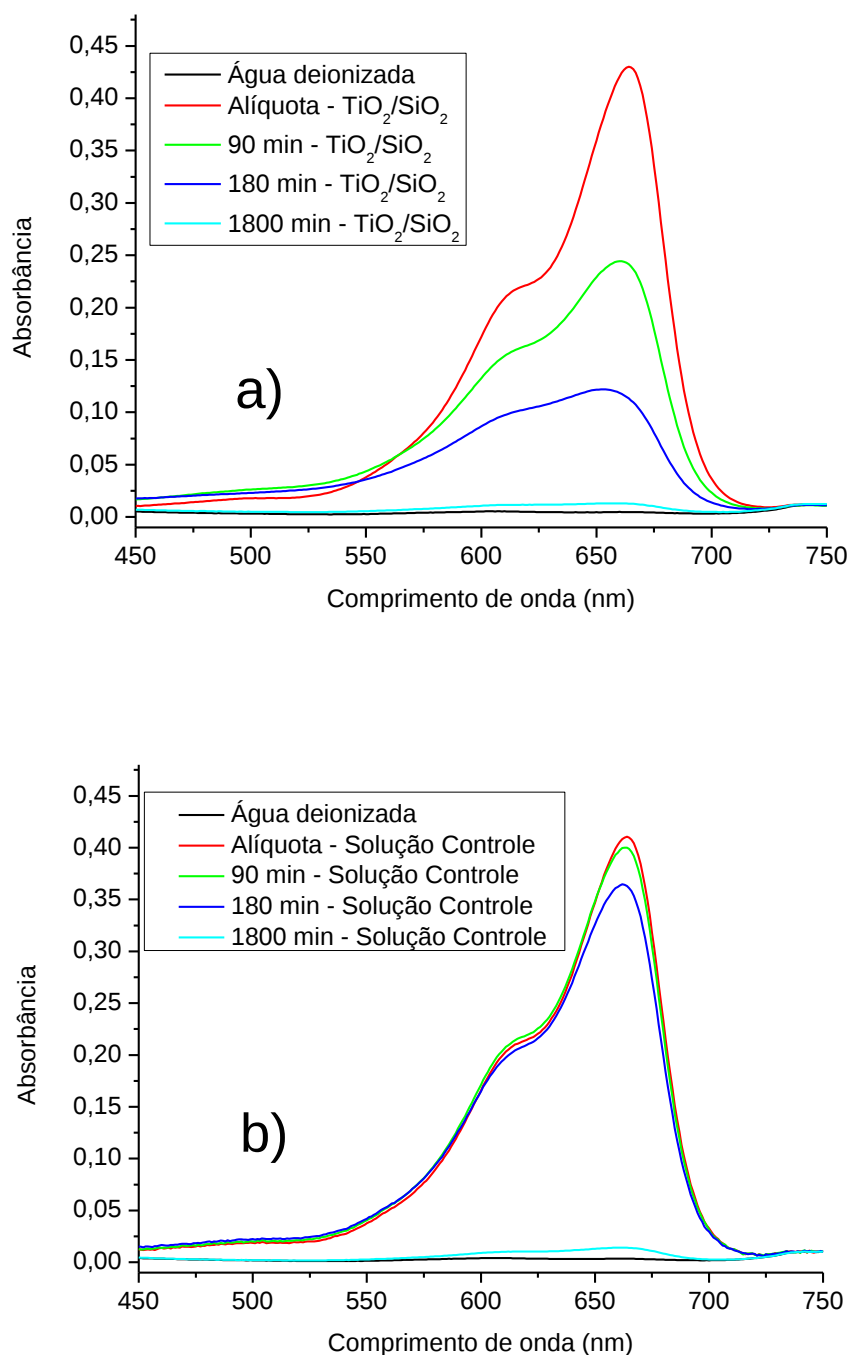


Figura 15 – Absorbâncias nos tempos de coleta da solução durante o teste de fotocatalise (0, 90, 180 e 1800 minutos), correspondendo ao 13º ciclo de teste (a) Filme de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ como fotocatalisador. (b) Solução controle (sem fotocatalisador).

Ao se comparar as duas Figuras, é claro que a taxa de degradação nos primeiros 180 min é muito maior no reator contendo amostra de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ do que no reator contendo apenas a solução de controle. No entanto, para as medidas de 1800 min, pequenas variações são observadas. Esses resultados mostram que, para longos períodos de exposição, o efeito de fotodegradação do corante azul de metileno é substancial e se aproxima da degradação total observada no reator contendo um fotocatalisador.

Esse efeito fotodegradativo tão significativo do corante azul de metileno aos 1800 minutos pode estar ligado à fotólise da água, que é dissociada em radicais hidroxilas pelo fato de incidência de luz UV (PETER et al., 2017), ou ainda pode estar relacionado à fotólise do corante azul de metileno (PETER et al., 2017; SOLTANI; ENTEZARI, 2013; TAYADE; NATARAJAN; BAJAJ, 2009; WEN et al., 2020). Ou seja, durante o período de irradiação do reator, mesmo sem a presença do fotocatalisador, as moléculas de azul de metileno provavelmente são excitadas pela luz UV, tendo em vista que esse material absorve radiação nesse comprimento de onda (Figura 19), e passam pelo processo de quebra, por exemplo, em radicais hidroxila que são altamente oxidativos e podem reagir com outras moléculas de azul de metileno, degradando-as. (KONSTANTINO; ALBANIS, 2004; PETER et al., 2017; SOLTANI; ENTEZARI, 2013; TAYADE; NATARAJAN; BAJAJ, 2009; WEN et al., 2020)

De acordo com o exposto acima, o provável esquema de reações que podem ocorrer na fotólise do corante azul de metileno são (SOLTANI; ENTEZARI, 2013):

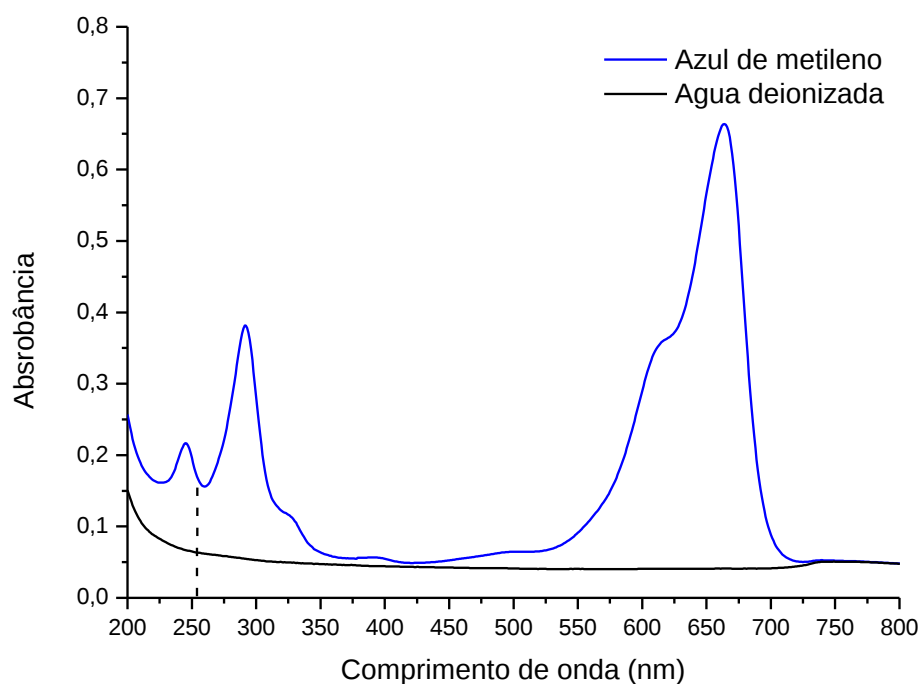


Figura 16 – Espectro de absorvância do corante azul de metileno e da água deionizada medidas em cubeta de quartzo. A calibração do equipamento foi feita com a cubeta sem a água deionizada e a linha tracejada indica o comprimento de onda da lâmpada utilizada nos testes de fotocatalise.

A partir dos dados de absorvância, foi possível calcular o percentual de degradação em relação à absorvância ao longo do tempo, conforme mostrado na Tabela 4. Para padronização dos resultados obtidos na degradação do corante por fotocatalise, as taxas de degradação também foram divididas pelos respectivos valores das áreas para mostrar a estabilidade e fazer a comparação dos materiais.

Tabela 5 – Comparação da taxa de degradação em % e %/cm² para os reatores contendo somente a solução controle e para os reatores contendo TiO₂/SiO₂ (1,70cm²), TiO₂/Si (2,07 cm²) e TiO₂/LAO (1,48 cm²).

Amostras	Degradação (%)				Degradação (%/cm ²)	
	Inicial	90 minutos	180 minutos	1800 minutos	90 minutos	180 minutos
Solução Controle	0	2,7	11,2	96,6	0,7	2,9
TiO ₂ /SiO ₂	0	42,9	71,7	97,2	25,2	42,2
TiO ₂ /Si	0	34,0	61,8	96,8	16,4	29,9
TiO ₂ /LAO	0	23,3	46,2	98,1	15,7	31,2

É possível notar que a degradação da solução de azul de metileno é mais rápida nos reatores que possuem amostras de TiO₂ do que na solução controle (Tabela 4), porém, porque a solução de azul de metileno também apresenta características fotodegradativas provavelmente mediadas por fotólise da água ou do corante azul de metileno (PETER et al., 2017; SOLTANI; ENTEZARI, 2013; WEN et al., 2020), conforme exposto anteriormente, após um longo tempo de exposição à irradiação, tendem a apresentar resultados finais semelhantes, conforme mostrado na Tabela 4.

É possível verificar, sobretudo, a atividade fotocatalítica dos materiais em questão, mesmo com os efeitos de fotólise presentes. Através das Figuras 20 (a) e (b) é possível verificar a degradação do corante e a concentração do azul de metileno das três amostras depositadas em diferentes substratos.

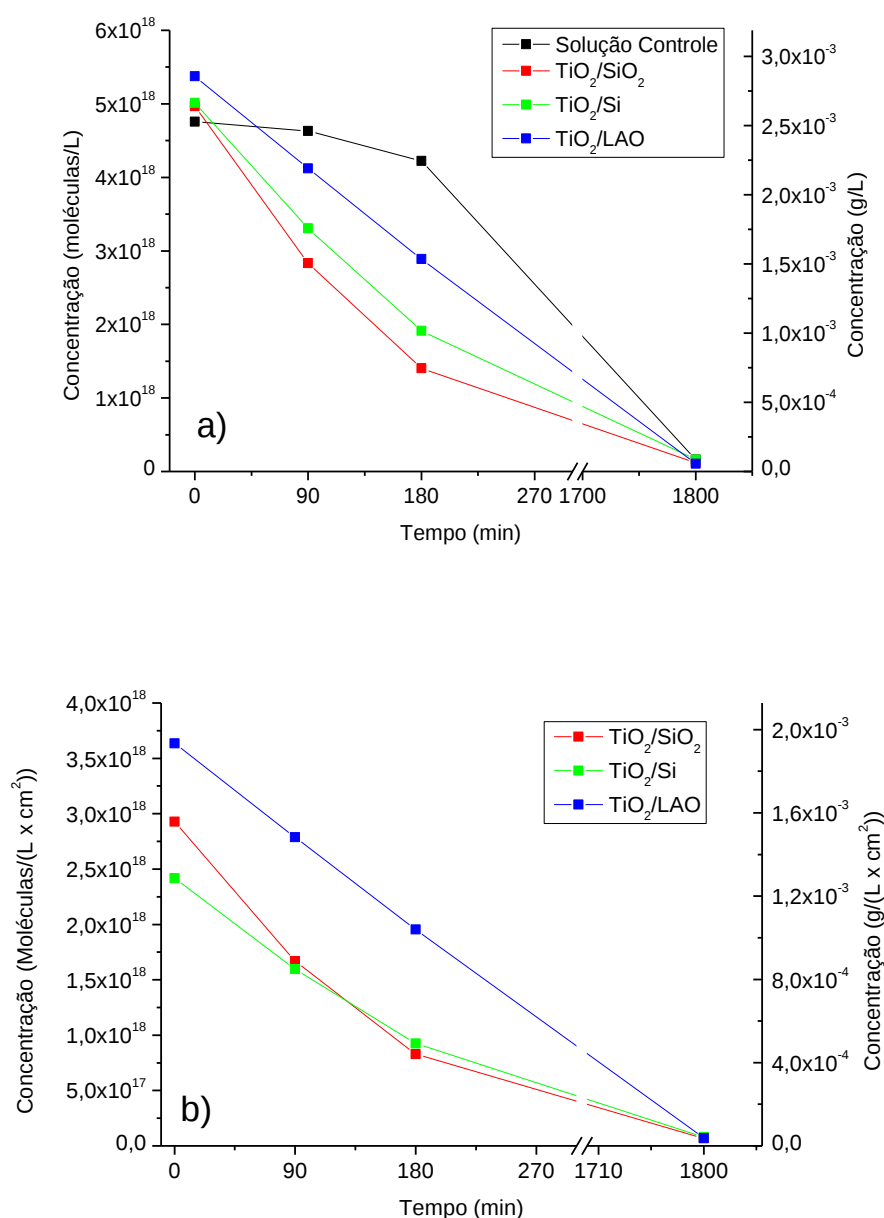


Figura 17 – (a) Concentração em moléculas/L e g/L até 1800 minutos no 13º ciclo de fotocatalise (b) Concentração em moléculas/(L x cm²) e g/(L x cm²) no mesmo intervalo de tempo, comparando-se a atividade em cada substrato. As áreas dos filmes são: 1,70 cm² no TiO₂/SiO₂ 2,07 cm² no TiO₂/Si e 1,48 cm² no TiO₂/LAO.

Verifica-se a que o efeito fotodegradativo via fotocatalise do corante nos reatores que possuem amostras de TiO₂, até 180 minutos de teste, é predominante quando comparado com os efeitos fotodegradativos mediados por fotólise (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004; PETER et al., 2017; SOLTANI; ENTEZARI, 2013; WEN et al., 2020). Muito embora seja atribuído tais efeitos de

degradação do corante nos reatores que possuem o fotocatalisador à fotocatálise (KONSTANTINO; ALBANIS, 2004), existe um problema na utilização de corantes para avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais (BARBERO; VIONE, 2016).

Muitos corantes tem a capacidade de serem excitados (BARBERO; VIONE, 2016) e essa propriedade é explorada no campo de células solares sensibilizadas por corantes, onde ele é utilizado juntamente ao fotocatalisador. Nesse processo, os corantes absorvem a radiação e injetam elétrons na banda de condução do semicondutor, diferentemente do modelo tradicional que sempre elenca o fotocatalisador como o material que absorve os fótons (BARBERO; VIONE, 2016). Dessa maneira, a degradação do corante pode virar um fator de confusão na avaliação da atividade fotocatalítica, pois esta pode ser devida ao processo fotocatalítico, pela sensibilização do corante, ou por ambos (BARBERO; VIONE, 2016; KONSTANTINO; ALBANIS, 2004).

Para verificar também se a degradação do azul de metileno foi diretamente afetada pelos substratos, foi realizado o teste mostrado na Figura 21. Apenas os substratos foram utilizados nestes testes e o resultado foi comparado com a solução controle, obtida anteriormente e mostrada na Tabela 4. Foi possível perceber que, apesar das pequenas diferenças, o comportamento de degradação dos substratos segue qualitativamente a solução controle. Assim, uma influência direta da superfície do substrato no processo fotocatalítico não é esperada nos experimentos utilizando-se tais substratos.

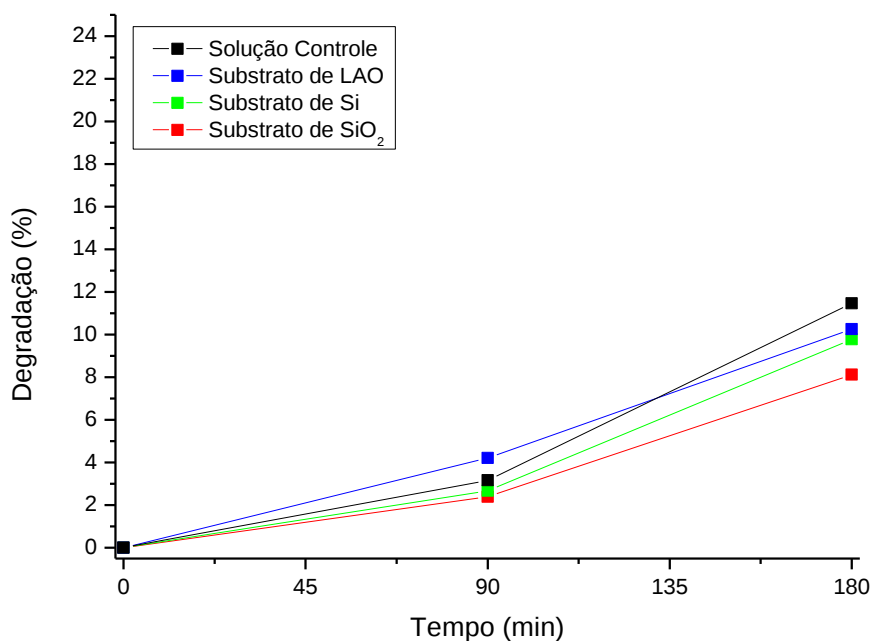


Figura 18 – Degradação do azul de metileno em % para os reatores contendo apenas solução controle. Substrato de LAO, Si e SiO₂.

5.4.2 Aumento da atividade fotocatalítica pela modulação do fluxo de O₂

Considerando os resultados obtidos nos testes fotocatalíticos desse conjunto de amostras, a Figura 22 mostra a diferença de absorbâncias obtidas após 240 minutos do teste de degradação do corante azul de metileno em um reator contendo apenas a solução controle, e reatores contendo os fotocatalisadores TiO₂ puro e TiO₂/TiO_{2-x}/TiO₂ – 10”.

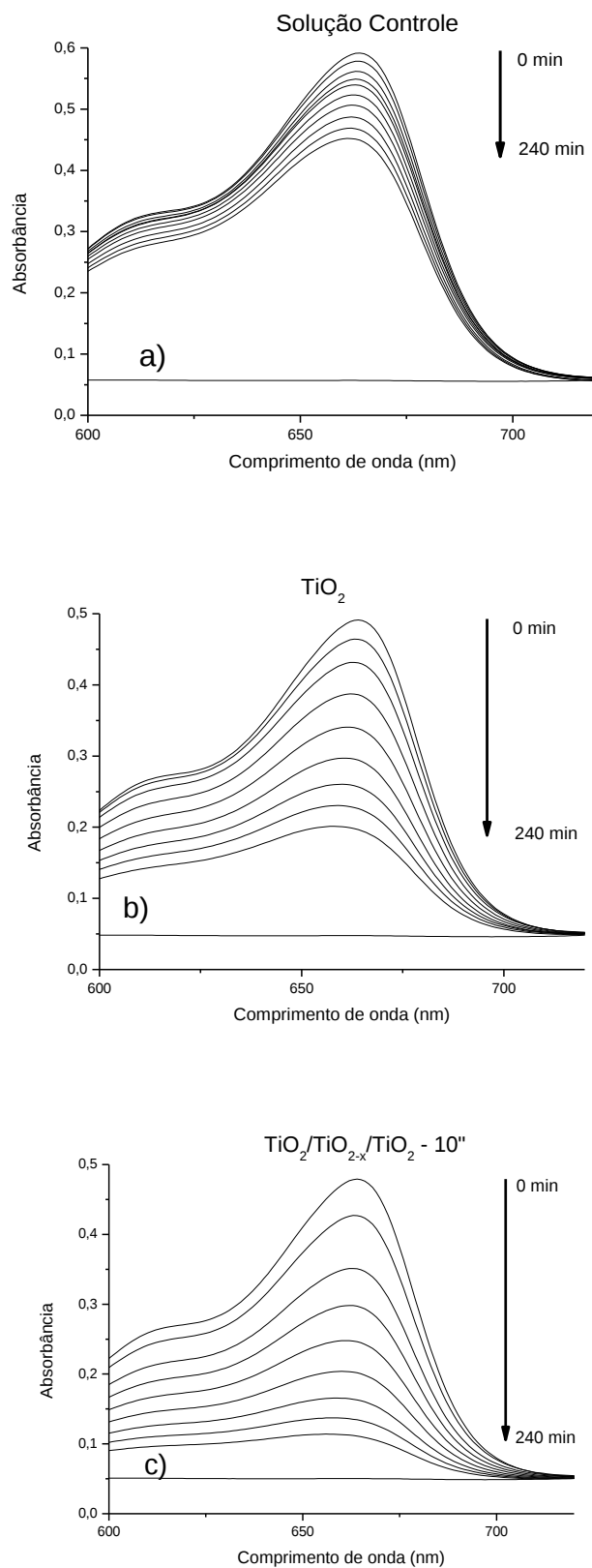


Figura 19 – Absorbância das soluções durante o período de irradiação. O resultado em a) corresponde ao reator que contém apenas a solução controle, sem o fotocatalisador, em b) o reator contendo TiO_2 puro e c) o resultado com a amostra $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}/\text{TiO}_2 - 10\%$.

Os resultados mostram que o reator contendo o fotocatalisador depositado sob o regime de interrupção do fluxo de O₂ teve uma taxa de degradação maior do que o reator contendo o filme de TiO₂ puro como fotocatalisador e ainda mais do que o reator contendo apenas a solução de controle.

A partir das absorbâncias encontradas na Figura 22, foram comparadas as porcentagens de degradação do material nesse período, conforme mostrado na Tabela 6. Nela, também se observa a taxa de atividade, calculada a partir da razão entre a porcentagem de degradação da amostra cujo fluxo foi interrompido em relação à degradação do TiO₂ puro. Os resultados foram normalizados pela área iluminada dos filmes.

Tabela 6 – Degradação em %/cm² a cada 30 minutos, até 240 minutos, de teste de fotocatalise e a taxa de atividade entre TiO₂/TiO_{2-x}/TiO₂ – 10” e o TiO₂ puro.

Tempo	Degradação %/cm ²		Taxa de atividade
	TiO ₂ puro	TiO ₂ /TiO _{2-x} /TiO ₂ – 10”	
0	0	0	0
30	6,8	13,9	2,04
60	15,0	34,1	2,27
90	26,3	48,4	1,84
120	38,1	61,8	1,62
150	49,2	73,6	1,50
180	58,5	83,9	1,43
210	66,1	91,4	1,38
240	73,6	97,7	1,33

Calculando uma média da razão da atividade fotocatalítica entre o $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}/\text{TiO}_2 - 10''$ e o TiO_2 puro, houve um aumento de cerca de 1,67 ao longo de 240 minutos de teste, conforme apresentado na Tabela 6, ou seja, um aumento de 67% em relação ao TiO_2 puro. Esses resultados mostram claramente que o efeito fotocatalítico da amostra de $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}/\text{TiO}_2 - 10''$ é superior à amostra de TiO_2 puro.

Para permitir a comparação das atividades fotocatalíticas das amostras em diferentes tempos de interrupção do O_2 , os testes de fotodegradação mediado por luz UV foram realizados em condições semelhantes para todas as amostras e as taxas de degradação foram normalizadas pelos respectivos valores das áreas geométricas das amostras. Os resultados são mostrados na Figura 23.

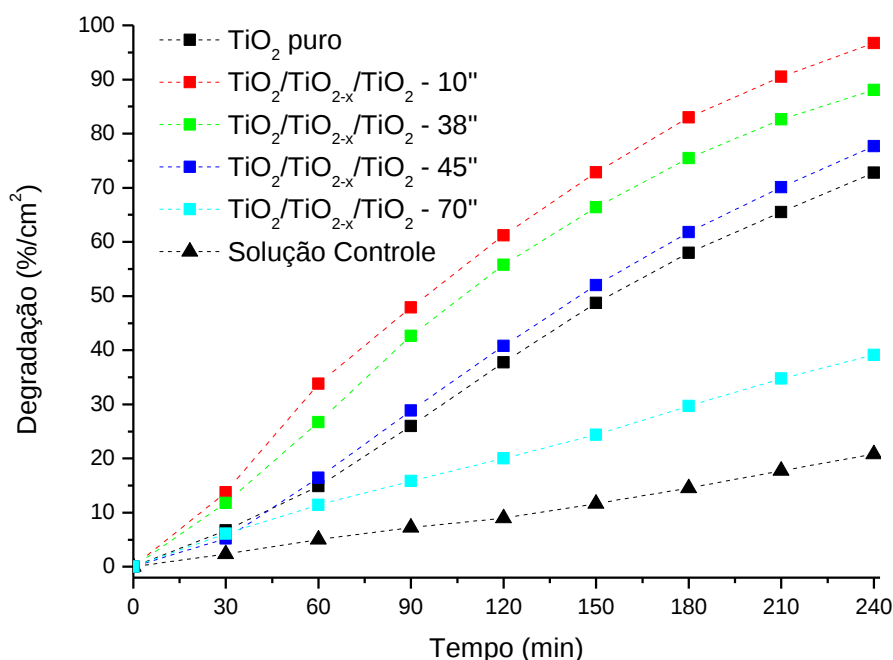


Figura 20 – Resultado da degradação (%/cm²) do corante azul de metileno em 240 minutos de teste de fotocatalise. Comparação entre a solução controle (reator contendo solução de azul de metileno sem um fotocatalisador), TiO_2 puro, $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}/\text{TiO}_2 - 10''$, $38''$, $45''$, e $70''$.

A melhor resposta fotocatalítica foi encontrada para a amostra cujo fluxo de interrupção de O_2 foi de 10". A atividade fotocatalítica diminuiu conforme o tempo de interrupção aumentou, mas ainda foi melhor nas amostras que tiveram interrupções de 38" e 45" do que no TiO_2 puro. O reator contendo $TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - 10"$ atingiu 97,7% de degradação do corante em 240 minutos de teste, enquanto que no filme de TiO_2 puro degradou apenas 73,5% do corante no mesmo intervalo de tempo

Nos reatores contendo $TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2$ de 38" e 45" de interrupção, também foi possível observar um aumento na atividade fotocatalítica em relação ao TiO_2 puro. A amostra depositada com 38" de fluxo interrompido de O_2 degradou 88,9% do azul de metileno enquanto a amostra de 45" atingiu 78,4% de degradação no teste de 240 minutos. Na amostra $TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - 70"$, a degradação do corante foi de 39,4%, menos do que o TiO_2 puro.

A eficiência quântica aparente (Figura 24 (a)) foi calculada em função dos tempos de exposição ao azul de metileno sob irradiação de luz ultravioleta, usando o fluxo de fótons medido e as concentrações extraídas das absorbâncias e curvas de calibração. A Figura 24 (b) mostra o número de moléculas presentes nos reatores a cada 30 minutos do teste.

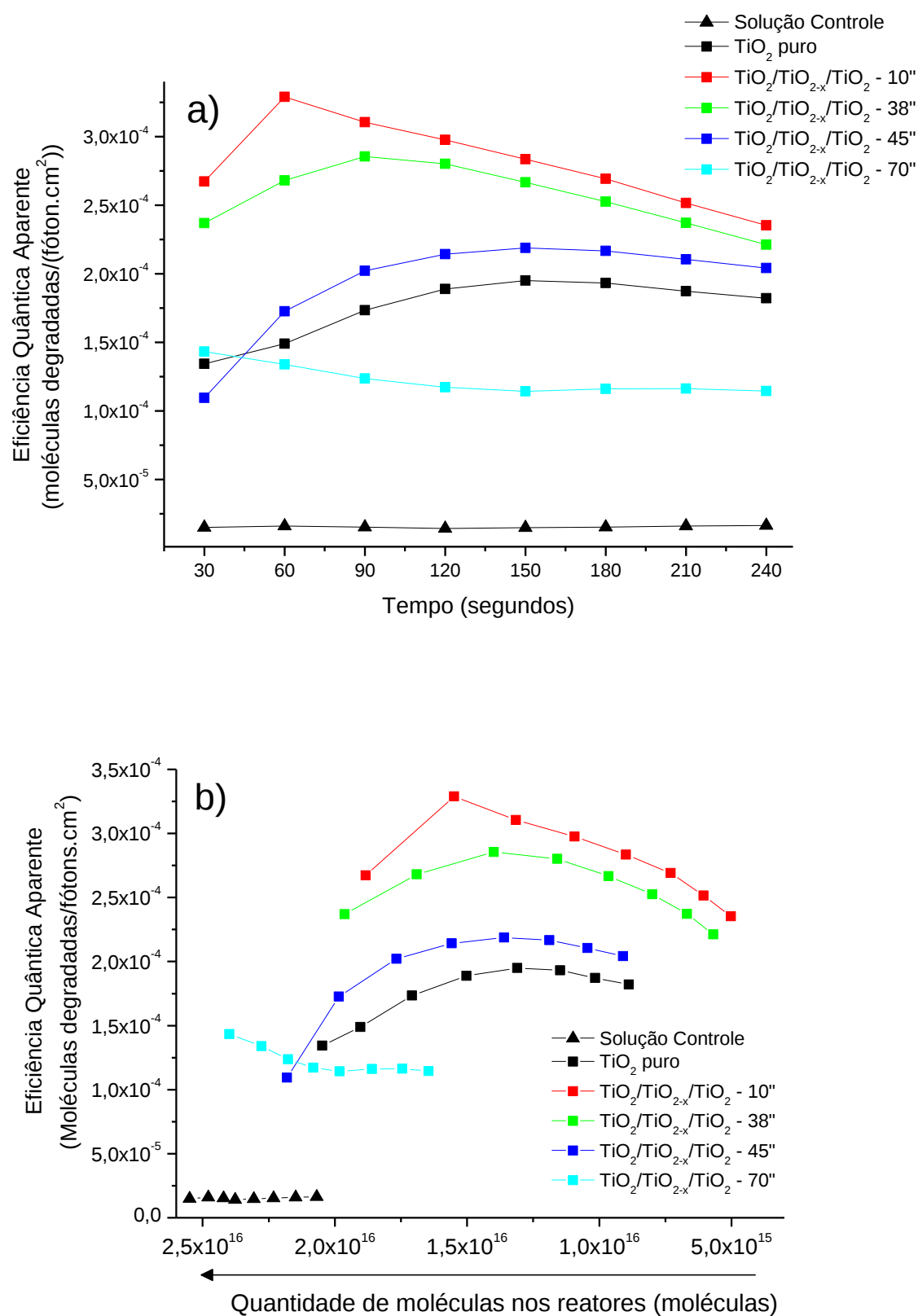


Figura 21 – Eficiência quântica aparente das amostras. a) ϕ_{app} em função do tempo de reação. b) ϕ_{app} em função da quantidade de moléculas presentes nos reatores, medidas a cada 30 minutos de fotocatalise.

A ϕ_{app} (Figura 24) segue tendências comparáveis às curvas de degradação (Figura 23). É possível perceber que a eficiência, Figura 24 (a), é maior para a amostra cuja interrupção do fluxo foi de 10", seguida das amostras com interrupções de fluxo de 38" e 45". Também é visto que no primeiro intervalo de tempo (1800 a 3600 s) houve uma inversão da eficiência quântica aparente nas amostras de puro TiO_2 , $TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - 45"$ e $TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - 70"$, e após esse intervalo, as amostras de puro TiO_2 e $TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - 45"$ permaneceram superiores em relação à amostra $TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - 70"$.

Nota-se também que para todas as amostras, excetuando a que teve interrupções de 70", primeiramente há um aumento da eficiência quântica para posteriormente tender a diminuir ou ficar constante. Pode ser que esteja ocorrendo uma competição entre a quantidade de moléculas de corante presentes no meio com a quantidade de fótons que está chegando à superfície das amostras. Conforme ocorre a diminuição da quantidade de corante presente, propõe-se que mais fótons conseguem chegar com mais intensidade à superfície dos filmes, justificando um aumento inicial da eficiência quântica aparente.

Nota-se também que a eficiência quântica aparente diminui a partir de 60 e 90 minutos para as amostras cujo fluxo foi interrompido por 10" e 38", respectivamente, Figuras 24 (a) e (b). Esses resultados podem estar ligados ao fato de que a menor concentração de moléculas de corante disponíveis na solução com o passar do tempo diminui a probabilidade de essas moléculas serem degradadas por radicais hidroxila ou superóxido, gerados pelos fótons incidentes, explicando, assim, esse decréscimo de eficiência.

Essas hipóteses são consistentes com o fato de que após três ciclos de testes fotocatalíticos nas mesmas amostras, foram observados resultados

semelhantes de degradação do corante e as mesmas tendências de degradação. Pode-se dizer também, após tais ciclos, que os filmes não apresentam sinais de degradação e instabilidade do material.

5. DISCUSSÕES

5.1 Estabilidade da atividade fotocatalítica

A Figura 25 descreve o comportamento fotocatalítico em todos os 16 ciclos de fotocatalise realizados para a amostra $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, totalizando 108 horas de atividade. Mostra-se a degradação ($\%/ \text{cm}^2$) da solução após 90 minutos, 180 minutos e 1800 minutos (para os testes 13 e 14), referente a cada ciclo de fotocatalise.

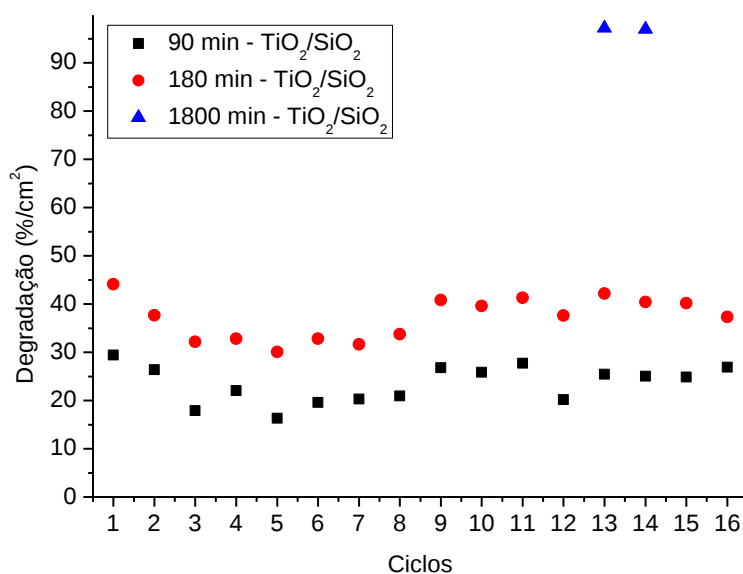


Figura 22 – Resultado de 16 ciclos de teste de fotocatalise comparando a taxa de degradação ($\%/ \text{cm}^2$) em 90 (quadrados pretos), 180 (círculos vermelhos) e 1800 minutos (triângulos azuis) de exposição à irradiação UV em filme de TiO_2 depositado sobre substrato de sílica.

Ao longo dos 16 ciclos de fotocatalise do $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, a fotodegradação média foi de 37% com um desvio padrão de 4% para 180 minutos de reação.

Este desvio padrão do valor médio está de acordo com o erro experimental ou variação na atividade experimental. Nenhuma perda significativa na atividade é observada ao longo dos 16 ciclos, evidenciando a estabilidade do filme fino preparado por RF *sputtering*.

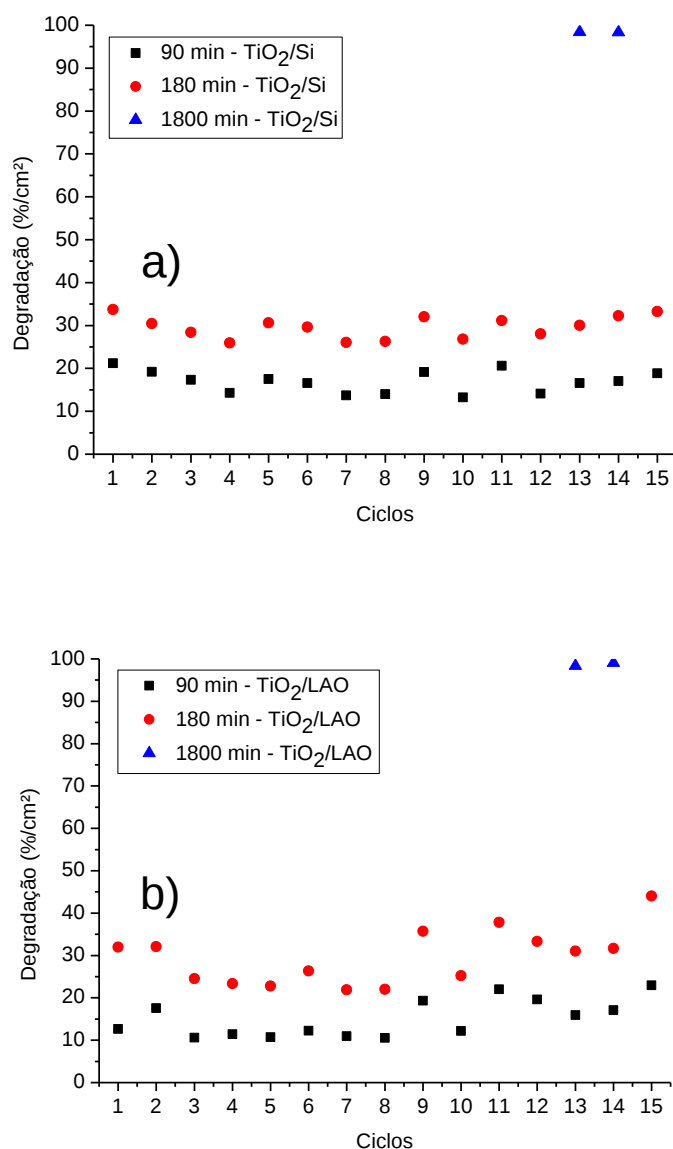


Figura 23 – 15 ciclos de testes de fotocatalise comparando as taxas de degradação (%/cm²) em 90, 180 e 1800 minutos de exposição à irradiação UV. (a) Filme de TiO₂ depositado em substrato de Silício. (b) Filme de TiO₂ depositado sobre substrato de aluminato de lantânio.

Da mesma forma que foi demonstrada para a amostra de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, houve 15 ciclos de fotocatalise também realizados para as amostras de TiO_2/Si e TiO_2/LAO como mostrado na Figura 26.

Pelas Figuras 26 (a) e (b) é possível observar a degradação do corante para TiO_2/Si e TiO_2/LAO com o valor médio e desvio padrão de $27\% \pm 3\%$ e $27\% \pm 7\%$, respectivamente, indicando que nas amostras depositadas nesses dois substratos, também não há perda significativa na atividade fotocatalítica, indicando a estabilidade fotocatalítica do TiO_2 depositados nos respectivos materiais.

5.2 Amostras com fluxo de O_2 interrompido

Os resultados exibidos nas Figuras 22 a 24 mostram uma melhora clara da atividade fotocatalítica em amostras com interrupções de fluxo de O_2 menores (10" e 38") em relação ao filme feito sem interrupção.

Uma primeira hipótese para o aumento da atividade seria devido à produção de uma mistura das fases, anatase e rutilo, que poderia estar ocorrendo nos filmes devido às interrupções do fluxo de O_2 . É amplamente relatado que a presença de cerca de 20% de rutilo e 80% de anatase produz um aumento da atividade fotocatalítica no TiO_2 (BACSA; KIWI, 1998; BOEHME; ENSINGER, 2011; HURUM et al., 2003; LI et al., 2007; WU et al., 2004; YAN et al., 2005), no entanto, os experimentos micro-Raman detectaram apenas a fase rutilo na amostra $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}/\text{TiO}_2 - 70''$. Nenhuma indicação da presença desta fase é observada para menores tempos de interrupção, nas quais apenas a fase anatase foi detectada. Sendo a técnica micro-Raman especialmente adequada para detectar fases de TiO_2 , mesmo em pequenas quantidades (ZANATTA,

2017), devemos descartar essa hipótese de aumento da atividade por mistura de fases.

Outra possibilidade do aumento da atividade fotocatalítica estaria ligada ao fato de que interrupções no fluxo de O_2 poderiam estar contribuindo para aumentar a área superficial da amostra. Contudo, não foram observadas alterações significativas na rugosidade entre as amostras cujas interrupções foram de 10", 38" e 45" que justificassem os resultados observados.

Por fim, a hipótese mais provável está relacionada às diferentes regiões que poderiam se formar durante as interrupções do fluxo de O_2 . Mediante essas interrupções, devem existir no interior do filme regiões deficientes de O com aumento das proporções de Ti, em comparação com o material estequiométrico. Durante as interrupções de O_2 , camadas de titânio com diferentes estados de ionização devem ser criadas. Tal hipótese é consistente com a mudança para frequências mais altas de picos encontrados nos espectros Raman, provavelmente causados por uma deformação compressiva na rede TiO_2 da anatase (ALHOMOUDI; NEWAZ, 2009; BERSANI; LOTTICI; DING, 1998; LI BASSI et al., 2005; MUKHERJEE; MERGEL, 2013; PARKER; SIEGEL, 1990; SAHOO; ARORA; SRIDHARAN, 2009), conforme mostrado na Figura 16 (b). A proposição de criação de vacância O também é consistente com a redução do valor médio da transmitância na região da franja de interferência dos espectros observados para amostras com interrupções de fluxo de O_2 de 38", 45" e 70".

Reportes encontrados na literatura (LI BASSI et al., 2005; ZHU et al., 2014) sugerem que mudar o estado de oxidação do Ti^{4+} para Ti^{3+} nas camadas inferiores do filme desempenha um papel decisivo nos processos de transferência de carga durante o processo de fotocatalise. As vacâncias O

associadas ao Ti^{3+} , devem formar estados doadores no material (ABDULLAH et al., 2018; GRABSTANOWICZ et al., 2013; HOU et al., 2019; LI BASSI et al., 2005; PEI et al., 2013; WANG et al., 2013; ZHU et al., 2014), de modo que as camadas com oxigênio deficiente devem se comportar como um semicondutor do tipo n .

As amostras cujo fluxo de O_2 foi interrompido, produzirão um conjunto de 20 camadas de TiO_{2-x} do tipo n entre o conjunto de camadas de TiO_2 (~ 20 nm de espessura). Com relação ao processo fotocatalítico, a camada superior de TiO_2 e a primeira camada de TiO_{2-x} devem ser as mais importantes. No TiO_{2-x} , os estados doadores produzem um aumento do nível de Fermi em comparação com o TiO_2 intrínseco. Desta forma, na junção TiO_2/TiO_{2-x} , o perfil de energia potencial da banda de condução e valência é maior na camada de TiO_2 intrínseca e menor na camada de TiO_{2-x} tipo n . Isso cria um poço de potencial na camada de TiO_{2-x} que atrai elétrons e repele os buracos.

Por esse motivo, o par elétron-buraco gerado no primeiro TiO_2 e próximo à primeira interface TiO_2/TiO_{2-x} , tende a ser separado: os elétrons tendem a se aprofundar internamente enquanto os buracos tendem a ser direcionados para a superfície da amostra. Acredita-se, em concordância com alguns outros relatos da literatura (BERSANI; LOTTICI; DING, 1998; PEI et al., 2013), que essa tendência de separação é responsável pela melhora da atividade fotocatalítica observada nas amostras com menor tempo de interrupção (especialmente no 10" e 38").

Estudos teóricos também sugerem que, para atingir uma atividade fotocatalítica no espectro visível, altas concentrações de Ti^{3+} e vacância de O são necessárias para induzir uma faixa contínua de estados eletrônicos abaixo

da banda de condução do material (GRABSTANOWICZ et al., 2013). Assim, baixas concentrações de Ti^{3+} adicionadas às vacâncias O originadas desse processo de redução de Ti criariam apenas estados localizados abaixo da banda de condução e que exibiriam um efeito desprezível no espectro visível (GRABSTANOWICZ et al., 2013; PEI et al., 2013; WANG et al., 2013). Esta possibilidade de melhoria da resposta fotocatalítica à radiação visível não foi testada até o momento em nossas amostras.

Ao analisar o processo de deposição dessas amostras, pode-se inferir que nas amostras $TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - 10''$ e $38''$, considerando uma interrupção, do bulk à superfície, que existe uma região dominada por TiO_2 , e ao cortar o fluxo de O_2 provavelmente formaria uma região depositada sob deficiência de O_2 , mas ainda contendo o oxigênio residual presente na câmara e que estava sendo esgotado, até que o fluxo fosse religado.

Quando esse fluxo de O_2 que alimenta a câmara de deposição foi interrompido por intervalos superiores a 40 segundos, observou-se que houve uma mudança na cor do plasma, essa mudança provavelmente está ligada ao esgotamento do gás O_2 que o compunha. A partir desse momento, praticamente só existiria gás Ar dentro da câmara. Assim, para o $TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - 45''$, pode ser proposto que houve um período de deposição de 40 segundos em condições de deficiência de O_2 e apenas 5 segundos de deposição com o oxigênio já esgotado, o que pode ter resultado em algumas camadas atômicas de Ti metálico, quantidade aparentemente insuficiente para promover mudanças na fase da estrutura da amostra. Na amostra $TiO_2/TiO_{2-x}/TiO_2 - 70''$, houve uma média de 30 segundos de deposição em condições em que o oxigênio na câmara já havia sido esgotado, promovendo muito mais camadas atômicas de Ti nesta

amostra, e resultando em uma mudança de fase anatase para rutilo da amostra. Esses fatos podem ser evidenciados pelos *redshifts* de queda de transmitância das amostras, visto na Figura 16. Assim, cada amostra que foi depositada sob diferentes condições de fluxo de interrupção de O₂ pode conter diferentes quantidades de vacâncias de oxigênio e titânio com ionizações diferentes, alterando os resultados fotocatalíticos de todas as amostras analisadas. Assim, uma hipótese a ser descrita baseia-se no fato de que quanto mais fina a região depositada com deficiência de O₂, melhor será a resposta fotocatalítica encontrada.

O TiO₂/TiO_{2-x}/TiO₂ - 10", a amostra que foi depositada com tempos menores de interrupções nos fluxos de O₂, foi a que apresentou a maior taxa de degradação; uma média de 67% a mais de atividade fotocatalítica em relação à amostra de TiO₂ puro. Este curto período de interrupção no fluxo de O₂ exibe a melhor atividade fotocatalítica, indicando melhor sinergia das camadas de TiO₂ e TiO_{2-x} para a separação de carga. O menor intervalo de interrupção associado ao filme de TiO₂ de anatase de 20 nm no topo pode estar favorecendo a formação de Ti³⁺ e vacâncias de oxigênio em melhor localização e proporções no filme ativo.

O papel das camadas internas e da absorção óptica dentro do *bandgap* na melhora da atividade fotocatalítica ainda não está claro e necessitará de investigações complementares em pesquisas futuras.

6. CONCLUSÕES

Os testes de estabilidade realizados nas amostras de TiO₂/SiO₂ durante os 16 ciclos de reações de degradação UV (total de 108 h de exposição), bem

como nos 15 ciclos realizados para as amostras de TiO_2/Si e TiO_2/LAO (total de 99 h de exposição), evidenciaram que as amostras mantiveram suas propriedades fotocatalíticas ao longo do tempo e se mostraram quimicamente estáveis nessas condições.

A resposta fotocatalítica dos filmes feitos com multicamadas ($\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}/\text{TiO}_2$), cujo fluxo de O_2 foi periodicamente interrompido durante o processo de crescimento, exibiu melhora quando comparada ao filme de TiO_2 homogêneo (com fluxo contínuo de O_2). A amostra obtida usando interrupções de fluxo de 10 s teve atividade 67% superior à amostra homogênea de TiO_2 , enquanto a amostra de 38 s teve um aumento de 48% e a de 45 s atingiu um aumento de apenas 5%. Ademais, análises presentes e anteriores de difração de raios X e espalhamento Raman mostraram que todas as estruturas formadas nessas amostras foram anatase. A amostra depositada sob interrupções de 70 s apresentou estrutura predominante da fase rutilo e mostraram diminuição da atividade fotocatalítica em relação à amostra de fluxo contínuo.

Sugere-se que a melhora observada na atividade fotocatalítica esteja relacionada aos ciclos de diminuição da quantidade de oxigênio dentro da câmara de deposições. Esta diminuição pode criar vacâncias de oxigênio e titânio sub-estequiométrico ao longo do material. Ou seja, modifica o estado de oxidação de uma densidade significativa de átomos de Ti^{4+} para Ti^{3+} /vacâncias de oxigênio em camadas enterradas no bulk dos materiais, resultando na presença de camadas de TiO_{2-x} , com caráter tipo n , dentro dos filmes. A presença destas camadas pode favorecer o fluxo de buracos que difundem e chegam à superfície do filme, resultando em maior atividade fotocatalítica nesses filmes.

Embora o efeito tenha sido observado em amostras depositadas por *sputtering* reativo, a metodologia tem potencial para ser usada também em outras sínteses de obtenção do TiO_2 para melhorar a atividade fotocatalítica, assim como exposto por ZHU et al. (2014) que faz uma menção ao TiO_2 (*shell*)/ TiO_{2-x} (*core*) em forma de nanopartículas produzidas por rotas químicas (ZHU et al., 2014).

Uma vez que o *sputtering* é perfeitamente ajustável para produzir deposições em grandes áreas a um custo relativamente baixo, foi comprovado que as amostras são quimicamente estáveis e há a possibilidade de se produzir amostras com maior eficiência fotocatalítica simplesmente interrompendo o fluxo de O_2 que alimenta a câmara de deposição. Assim, pode-se concluir que as estruturas produzidas têm potencial para uso prático em processos fotocatalíticos, para tentar mitigar os impactos ambientais das atividades humanas.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, S. A.; SAHDAN, M. Z.; NAFARIZAL, N.; SAIM, H.; EMBONG, Z.; CIK ROHAIDA, C. H.; ADRIYANTO, F. Influence of substrate annealing on inducing Ti^{3+} and oxygen vacancy in TiO_2 thin films deposited via RF magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 462, n. August, p. 575–582, 2018.
- AGRAWAL, A.; SIDDIQUI, S. A.; SONI, A.; KHANDELWAL, K.; SHARMA, G. D. Performance analysis of TiO_2 based dye sensitized solar cell prepared by screen printing and doctor blade deposition techniques. **Solar Energy**, v. 226, n. May, p. 9–19, 2021.
- AITA, C. R. Raman scattering by thin film nanomosaic rutile TiO_2 . **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 21, 2007.
- ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. **Photocatalysis in water environments using artificial and solar light**. [s.l: s.n.]. v. 58
- ALHOMOUDI, I. A.; NEWAZ, G. Residual stresses and Raman shift relation in anatase TiO_2 thin film. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 15, p. 4372–4378, 2009.
- ARABATZIS, I. M.; ANTONARAKI, S.; STERGIOPOULOS, T.; HISKIA, A. Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO_2 catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 149, p. 237–245, 2002.
- BACSA, R. R.; KIWI, J. Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, n. 1, p. 19–29, 1998.
- BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of TiO_2 by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 396–428, 2015.
- BARBERO, N.; VIONE, D. Why Dyes Should Not Be Used to Test the Photocatalytic Activity of Semiconductor Oxides. **Environmental Science & Technology**, v. 50, p. 2130–2131, 2016.
- BATZILL, M. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 9, p. 3275–3286, 2011.
- BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; DING, X. Z. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO_2 nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 1, p. 73–75, 1998.
- BEVINGTON, P. R.; ROBINSON, D. K. **Data reduction and errors analysis for the physical sciences**. Third edit ed. [s.l.] : Mc Graw Hill, 2003.
- BOEHME, M.; ENSINGER, W. Mixed phase anatase/rutile titanium dioxide nanotubes for enhanced photocatalytic degradation of methylene-blue. **Nano-Micro Letters**, v. 3, n. 4, p. 236–241, 2011.
- BRANDT, I. S.; STROPPIA, D. G.; LISBOA-FILHO, P. N.; DA SILVA, J. H. D.; PASA, A. A. Favoring the Reactivity of TiO_2 Films with Ideal Arrangement of

Anatase and Rutile Crystallites. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 4, p. 2579–2584, 2019.

BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, n. 1–3, p. 259–267, 2006.

CAO, T.; LI, Y.; WANG, C.; SHAO, C.; LIU, Y. A facile in situ hydrothermal method to SrTiO₃/TiO₂ nanofiber heterostructures with high photocatalytic activity. **Langmuir**, v. 27, n. 6, p. 2946–2952, 2011.

CARCEL, R. A.; ANDRONIC, L.; DUTA, A. Photocatalytic activity and stability of TiO₂ and WO₃ thin films. **Materials Characterization**, v. 70, p. 68–73, 2012.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1–2, p. 33–177, 2004.

CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B. K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 269–278, 2004.

CISNEROS, J. I. Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data. **Applied Optics**, v. 37, p. 5262–5270, 1998.

CISNEROS, J. I. Ondas eletromagnéticas: Fundamentos e Aplicações. **Campinas: Editora da Unicamp**, 2001.

CLAXTON, N. S.; FELLERS, T. J.; DAVIDSON, M. W. Microscopy, confocal. In: [s.l: s.n.].

CONG, S.; XU, Y. Explaining the high photocatalytic activity of a mixed phase TiO₂: A combined effect of O₂ and crystallinity. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 43, p. 21161–21168, 2011.

DAS, R. S.; AGRAWAL, Y. K. Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. **Vibrational Spectroscopy**, v. 57, n. 2, p. 163–176, 2011.

DI, A.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 3–29, 2012.

DONG, P.; YANG, B.; LIU, C.; XU, F.; XI, X.; HOU, G.; SHAO, R. Highly enhanced photocatalytic activity of WO₃ thin films loaded with Pt–Ag bimetallic alloy nanoparticles. **RSC Advances**, v. 7, n. x, p. 947–956, 2016.

ESCALIANTE, L. C.; PEREIRA, A. L. de J.; AFFONÇO, L. J.; DA SILVA, J. H. D. Multilayered TiO₂/TiO_{2-x}/TiO₂ films deposited by reactive sputtering for photocatalytic applications. **Journal of Materials Research**, 2021.

ETACHERI, V.; DI VALENTIN, C.; SCHNEIDER, J.; BAHNEMANN, D.; PILLAI, S. C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 25, p. 1–29, 2015.

EUFGINGER, K.; POELMAN, D.; POELMAN, H.; GRYSE, R. De; MARIN, G. B. Photocatalytic activity of dc magnetron sputter deposited amorphous TiO₂ thin films. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 148–152, 2007.

- FERREIRA, A. A. P.; YAMANAKA, H. Microscopia de força atômica aplicada em imunoensaios. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 137–142, 2006.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p. 2, 1972.
- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, p. 515–582, 2008.
- GERISCHER, H. Electrochemical photo and solar cells principles and some experiments. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 58, n. 1, p. 263–274, 1975.
- GIORDANI, T., DOSE, J., KUSKOSKI, Y. et al. Photocatalytic degradation of propranolol hydrochloride using Nd–TiO₂ nanoparticles under UV and visible light. **Journal of Materials Research**, 2021.
- GODOY, A.; PEREIRA, A.; GOMES, M.; FRAGA, M.; PESSOA, R.; LEITE, D.; PETRACONI, G.; NOGUEIRA, A.; WENDER, H.; MIYAKAWA, W.; MASSI, M.; SOBRINHO, A. da S. Black TiO₂ thin films production using hollow cathode hydrogen plasma treatment: Synthesis, material characteristics and photocatalytic activity. **Catalysts**, v. 10, n. 3, 2020.
- GRABSTANOWICZ, L. R.; GAO, S.; LI, T.; RICKARD, R. M.; RAJH, T.; LIU, D.; XU, T. Facile Oxidative Conversion of TiH₂ to High-Concentration Ti³⁺-Self-Doped Rutile TiO₂ with Visible-Light Photoactivity. **Inorganic Chemistry**, 2013.
- HAN, J. G. Recent progress in thin film processing by magnetron sputtering with plasma diagnostics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 4, 2009.
- HARDCASTLE, F. D. Raman Spectroscopy of Titania (TiO₂) Nanotubular Water-Splitting Catalysts. **Journal of the Arkansas Academy of Science**, v. 65, p. 43–48, 2011.
- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, p. 69–96, 1995.
- HOU, L.; GUAN, Z.; LIU, T.; HE, C.; LI, Q.; YANG, J. Synergistic effect of {101} crystal facet and bulk/surface oxygen vacancy ratio on the photocatalytic hydrogen production of TiO₂. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 16, p. 8109–8120, 2019.
- HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p. 145–157, 2001.
- HU, W.; LI, L.; LI, G.; TANG, C.; SUN, L. High-Quality Brookite TiO₂ Flowers: Synthesis, Characterization, and Dielectric Performance. **Crystal Growth & Design**, p. 3–9, 2009.
- HUNTE, S. Le; MILLS, A. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, p. 1–35, 1997.
- HURUM, D. C.; AGRIOS, A. G.; GRAY, K. A.; RAJH, T.; THURNAUER, M. C.

Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 19, p. 4545–4549, 2003.

IBIDI. **Confocal Microscopy**. [s.d.]. Disponível em:
<<https://ibidi.com/content/216-confocal-microscopy>>.

KANAI, N.; NUIDA, T.; UETA, K.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T.; OHSAKI, H. Photocatalytic efficiency of TiO₂/SnO₂ thin film stacks prepared by DC magnetron sputtering. **Vaccum**, v. 74, p. 723–727, 2004.

KLEIN, J. D.; YEN, A.; COGAN, S. F. Determining thin film properties by fitting optical transmittance. **Journal of Applied Physics**, v. 68, n. 4, p. 1825–1830, 1990.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1–14, 2004.

LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, n. 1, p. 75–90, 2002.

LARKIN, P. J. **Infrared and Raman Spectroscopy: principles and spectral interpretation**. [s.l.: s.n.]. v. 9

LESKER, K. J. **Reactive Sputtering Research**. [s.d.]. Disponível em:
<<https://www.lesker.com/newweb/ped/applications/reactive-sputtering-research.cfm>>.

LI BASSI, A.; CATTANEO, D.; RUSSO, V.; BOTTANI, C. E.; BARBORINI, E.; MAZZA, T.; PISERI, P.; MILANI, P.; ERNST, F. O.; WEGNER, K.; PRATSINIS, S. E. Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis: The influence of size and stoichiometry. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 7, 2005.

LI, G.; CHEN, L.; GRAHAM, M. E.; GRAY, K. A. A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid-solid interface. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 275, n. 1–2, p. 30–35, 2007.

LI, G.; GRAY, K. A. The solid-solid interface: Explaining the high and unique photocatalytic reactivity of TiO₂-based nanocomposite materials. **Chemical Physics**, v. 339, n. 1–3, p. 173–187, 2007.

LIN, C.; GAO, Y.; ZHANG, J.; XUE, D.; FANG, H.; TIAN, J.; ZHOU, C.; ZHANG, C.; LI, Y.; LI, H. Go/TiO₂ composites as a highly active photocatalyst for the degradation of methyl orange. **Journal of Materials Research**, v. 35, n. 10, p. 1307–1315, 2020.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3,

p. 735–758, 1995.

LOHMANN, F. Notizen: Fermi-Niveau und Flachbandpotential von Molekulkristallen aromatischer Kohlenwasserstoffe. v. 2 2a, p. 843–844, 1967.

LONG, Z.; LI, Q.; WEI, T.; ZHANG, G.; REN, Z. Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 395, n. March, p. 122599, 2020.

MA, H. L.; YANG, J. Y.; DAI, Y.; ZHANG, Y. B.; LU, B.; MA, G. H. Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 18, p. 7497–7500, 2007.

MÄNTELE, W.; DENIZ, E. UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 173, p. 965–968, 2017.

MATSUDA, M.; SHUTO, Y.; HIMENO, Y.; SHIDA, K.; MATSUDA, M. Black Ti–Zr-based oxygen defective oxide film with visible light absorption prepared via atmospheric oxidation. **Journal of Materials Research**, v. 36, p. 368–375, 2021.

MIQUELOT, A.; YOUSSEF, L.; PRUD, N.; DRAGOE, N. In- and out-plane transport properties of chemical vapor deposited TiO₂ anatase films. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 17, p. 10458–10476, 2021.

MONIZ, S. J. A.; SHEVLIN, S. A.; AN, X.; GUO, Z. X.; TANG, J. Fe₂O₃-TiO₂ nanocomposites for enhanced charge separation and photocatalytic activity. **Chemistry - A European Journal**, v. 20, n. 47, p. 15571–15579, 2014.

MOUSAVI, M.; SOLEIMANI, M.; HAMZEHLOO, M.; BADIEI, A.; GHASEMI, J. B. Photocatalytic degradation of different pollutants by the novel gCN-NS/Black-TiO₂ heterojunction photocatalyst under visible light: Introducing a photodegradation model and optimization by response surface methodology (RSM). **Materials Chemistry and Physics**, v. 258, n. July 2020, p. 123912, 2021.

MUJTAHID, F.; GARESO, P. L.; ARMYNAH, B.; TAHIR, D. Review effect of various types of dyes and structures in supporting performance of dye-sensitized solar cell TiO₂-based nanocomposites. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 2, p. 726–742, 2022.

MUKHERJEE, S. K.; MERGEL, D. Thickness dependence of the growth of magnetron-sputtered TiO₂ films studied by Raman and optical transmittance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 1, 2013.

MUTLAK, F. A.; JAMAL, R. K.; AHMED, A. F. Pulsed Laser Deposition of TiO₂ Nanostructures for Verify the Linear and Non-Linear Optical Characteristics. **Iraqi Journal of Science**, v. 62, n. 2, p. 517–525, 2021.

NAKAMURA, I.; NEGISHI, N.; KUTSUNA, S.; IHARA, T.; SUGIHARA, S.; TAKEUCHI, K. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 161, n. 1–2, p. 205–212, 2000.

- NOZIK, A. J. Physical Chemistry of Semiconductor - Liquid Interfaces. v. 3654, n. 95, p. 13061–13078, 1996.
- ODLING, G.; ROBERTSON, N. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? The importance of free hydroxyl radicals. **ChemSusChem**, v. 8, n. 11, p. 1838–1840, 2015.
- OHRING, M. Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure. **Academic Press**, v. 2^a ed., 2002.
- PACCHIONI, G. Oxygen Vacancy: The Invisible Agent on Oxide Surfaces. **ChemPhysChem**, v. 4, n. 10, p. 1041–1047, 2003.
- PAN, X.; YANG, M. Q.; FU, X.; ZHANG, N.; XU, Y. J. Defective TiO₂ with oxygen vacancies: Synthesis, properties and photocatalytic applications. **Nanoscale**, v. 5, n. 9, p. 3601–3614, 2013.
- PANDIYAN, R.; DELEGAN, N.; DIRANY, A.; DROGUI, P.; EL KHAKANI, M. A. Probing the Electronic Surface Properties and Bandgap Narrowing of in situ N, W, and (W,N) Doped Magnetron-Sputtered TiO₂ Films Intended for Electro-Photocatalytic Applications. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 1, p. 631–638, 2016.
- PARK, H.; PARK, Y.; KIM, W.; CHOI, W. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 15, n. 1, p. 1–20, 2013.
- PARKER, J. C.; SIEGEL, R. W. Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO₂. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 9, p. 943–945, 1990.
- PEI, Z.; DING, L.; LIN, H.; WENG, S.; ZHENG, Z.; HOU, Y.; LIU, P. Facile synthesis of defect-mediated TiO_{2-x} with enhanced visible light photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 35, p. 10099–10102, 2013.
- PEREIRA, A. L. J.; LISBOA FILHO, P. N.; ACUA, J.; BRANDT, I. S.; PASA, A. A.; ZANATTA, A. R.; VILCARROMERO, J.; BELTRÁN, A.; DIAS DA SILVA, J. H. Enhancement of optical absorption by modulation of the oxygen flow of TiO₂ films deposited by reactive sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 11, 2012.
- PETER, A.; MIHALY-COZMUTA, A.; NICULA, C.; MIHALY-COZMUTA, L.; JASTRZEBSKA, A.; OLSZYNA, A.; BAIA, L. UV Light-Assisted Degradation of Methyl Orange, Methylene Blue, Phenol, Salicylic Acid, and Rhodamine B: Photolysis Versus Photocatalysis. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 228, n. 1, 2017.
- QU, X.; ZHAO, X.; LIU, M.; GAO, Z.; YANG, D.; SHI, L.; TANG, Y.; SONG, H. BiOCl/TiO₂ composite photocatalysts synthesized by the sol-gel method for enhanced visible-light catalytic activity toward methyl orange. **Journal of Materials Research**, v. 35, n. 22, p. 3067–3078, 2020.
- RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, S. O. V. Photocatalytic TiO₂ thin films and coatings prepared by sol–gel processing: a brief review. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 2021.

- SAHOO, S.; ARORA, A. K.; SRIDHARAN, V. Raman line shapes of optical phonons of different symmetries in anatase TiO₂ nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 39, p. 16927–16933, 2009.
- SAKATANI, Y.; ANDO, H.; OKUSAKO, K.; KOIKE, H.; NUNOSHIGE, J.; TAKATA, T.; KONDO, J. N.; HARA, M.; DOMEN, K. Metal ion and N co-doped TiO₂ as a visible-light photocatalyst. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 7, p. 2100–2108, 2004.
- SALA, O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. **São Paulo: Editora UNESP**, 1996.
- SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M.; BAHNEMANN, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 2014.
- SHAO, Y.; TANG, D.; SUN, J.; LEE, Y.; XIONG, W. Lattice deformation and phase transformation from nano-scale anatase to nano-scale rutile TiO₂ prepared by a sol-gel technique. **China Particuology**, v. 2, n. 3, p. 119–123, 2004.
- SHUKLA, G.; ANGAPPANE, S. Dimensional constraints favour high temperature anatase phase stability in TiO₂ nanorods. **Applied Surface Science**, v. 577, n. October 2021, p. 151874, 2022.
- SIMONETTI, E. A. N.; CARDOSO DE OLIVEIRA, T.; ENRICO DO CARMO MACHADO, Á.; COUTINHO SILVA, A. A.; SILVA DOS SANTOS, A.; DE SIMONE CIVIDANES, L. TiO₂ as a gas sensor: The novel carbon structures and noble metals as new elements for enhancing sensitivity – A review. **Ceramics International**, v. 47, n. 13, p. 17844–17876, 2021.
- SMITH, D. L. Thin-film deposition: Principles & practice. **Boston: McGraw-Hill**, 1995.
- SOLTANI, T.; ENTEZARI, M. H. Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 377, n. 3, p. 197–203, 2013.
- TAN, Y. N.; WONG, C. L.; MOHAMED, A. R. An Overview on the Photocatalytic Activity of Nano-Doped-TiO₂ in the Degradation of Organic Pollutants. **ISRN Materials Science**, v. 2011, p. 1–18, 2011.
- TAYADE, R. J.; NATARAJAN, T. S.; BAJAJ, H. C. Photocatalytic degradation of methylene blue dye using ultraviolet light emitting diodes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 23, p. 10262–10267, 2009.
- THOMPSON, T. L.; YATES, J. T. TiO₂-based photocatalysis: Surface defects, oxygen and charge transfer. **Topics in Catalysis**, v. 35, n. 3–4, p. 197–210, 2005.
- TRACHE, A.; MEININGER, G. A. Atomic force microscopy (AFM). **Current Protocols in Microbiology**, n. SUPPL. 8, p. 1–17, 2008.
- WAEHAYEE, A.; PONGSAWAKUL, C.; NGOIPALA, A.; PHONSUKSAWANG, P.; JIAMPASERTBOON, A.; WANNAPAIBOON, S.; NAKAJIMA, H.;

BUTBUREE, T.; SUTHIRAKUN, S.; SIRITANON, T. Promoting superoxide generation in Bi_2WO_6 by less electronegative substitution for enhanced photocatalytic performance: an example of Te doping. **Catalysis Science and Technology**, v. 11, n. 18, p. 6291–6304, 2021.

WANG, J.; ZHANG, P.; LI, X.; ZHU, J.; LI, H. Synchronical pollutant degradation and H_2 production on a Ti^{3+} -doped TiO_2 visible photocatalyst with dominant (001) facets. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134–135, p. 198–204, 2013.

WEN, D.; LI, W.; LV, J.; QIANG, Z.; LI, M. Methylene blue degradation by the VUV/UV/persulfate process: Effect of pH on the roles of photolysis and oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 391, p. 121855, 2020.

WU, C.; YUE, Y.; DENG, X.; HUA, W.; GAO, Z. Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations. **Catalysis Today**, v. 93–95, p. 863–869, 2004.

YAN, M.; CHEN, F.; ZHANG, J.; ANPO, M. Preparation of controllable crystalline titania and study on the photocatalytic properties. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 18, p. 8673–8678, 2005.

ZANATTA, A. R. A fast-reliable methodology to estimate the concentration of rutile or anatase phases of TiO_2 . **AIP Advances**, v. 7, n. 7, 2017.

ZHANG, J.; ZHOU, P.; LIU, J.; YU, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO_2 . **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 38, p. 20382–20386, 2014.

ZHONG, J. B.; LU, Y.; JIANG, W. D.; MENG, Q. M.; HE, X. Y.; LI, J. Z.; CHEN, Y. Q. Characterization and photocatalytic property of Pd/TiO_2 with the oxidation of gaseous benzene. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2–3, p. 1632–1635, 2009.

ZHU, Q.; PENG, Y.; LIN, L.; FAN, C. M.; GAO, G. Q.; WANG, R. X.; XU, A. W. Stable blue TiO_{2-x} nanoparticles for efficient visible light photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 12, p. 4429–4437, 2014.

ZHU, T.; GAO, S. P. The stability, electronic structure, and optical property of TiO_2 polymorphs. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 21, p. 11385–11396, 2014.

APÊNDICES

APÊNDICE A - *SPUTTERING*

A técnica de *sputtering* é um processo físico em que átomos são removidos de um alvo por intermédio de colisões ocasionadas por íons que foram acelerados através de uma diferença de potencial (SMITH, 1995).

O processo como um todo ocorre dentro de uma câmara em baixa pressão que é composta basicamente por dois eletrodos dispostos paralelamente. Após a câmara de deposição ser evacuada, é inserido um gás inerte, normalmente Ar (argônio), e uma diferença de potencial é aplicada entre os dois eletrodos presentes, que conseqüentemente causa a ionização desse gás presente na câmara. Tal processo ocasiona a formação do plasma durante as deposições, que é constituído de íons positivos, negativos e espécies neutras. (SMITH, 1995).

O potencial ao longo do plasma geralmente é constante, porém sofre uma grande diminuição quando próximo da superfície do alvo. Essa diferença de potencial, que também é chamada de tensão de bias, faz com que se crie uma região praticamente sem carga, chamada de bainha, que ao mesmo tempo que repele os elétrons dessa região, acelera os íons positivos para a direção do alvo (SMITH, 1995).

Esses íons acelerados, ao colidirem, transferem momento para os átomos do alvo. É importante destacar três coisas que podem ocorrer: primeiramente, a reflexão desse íon; segundo, a implantação da partícula no interior do alvo; ou ainda pode ocorrer a ejeção dos átomos do alvo se os íons tiverem momento suficiente para essa ocorrência. Ao ocorrer a ejeção desses átomos, eles podem

atravessar o plasma e eventualmente atingirem o substrato originando um filme sobre o mesmo. A Figura 6 abaixo ilustra de maneira dinâmica o que ocorre dentro da câmara de deposição.

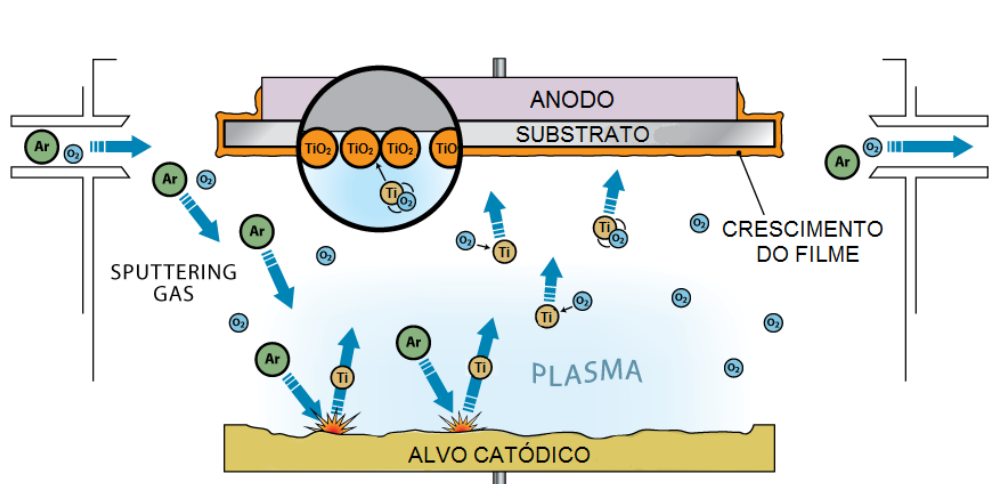


Figura 24 – Esquematização simplificada do processo físico de deposição por *sputtering* Figura adaptada (LESKER, [s.d.])

No caso deste trabalho, além da inserção do gás inerte dentro da câmara, também foi inserido O_2 , a fim de se crescer o dióxido de titânio (TiO_2). Quando um gás reativo é inserido, o processo como um todo é chamado de *sputtering* reativo, pois esse gás reage quimicamente com os átomos ejetados do alvo para formar o material final desejado (OHRING, 2002). Por fim, o processo de crescimento do filme fino começará com a nucleação dos átomos que chegarão à superfície do substrato, ou seja, assim que chegam à superfície, eles podem difundir e ser adsorvidos ou podem re-evaporar. Os átomos que não forem re-evaporados, ou seja, os que formarem os núcleos, começarão a formar ilhas com outros átomos que se difundirem até eles. Isso dará origem a ilhas de crescimento ao longo do substrato. E, ao longo do crescimento das ilhas, chegará um ponto que haverá a coalescência delas, originando um filme por completo (SMITH, 1995).

APÊNDICE B - SISTEMA DE *SPUTTERING* DO LABORATÓRIO DE FILMES SEMICONDUTORES

O sistema utilizado é mostrado na Figura 7. À esquerda, mostra-se a câmara do *sputtering*. Já a parte superior direita da Figura 7 mostram-se as linhas, válvulas e controladores de fluxo de gases. A parte inferior direita da Figura mostra o plasma durante uma deposição.

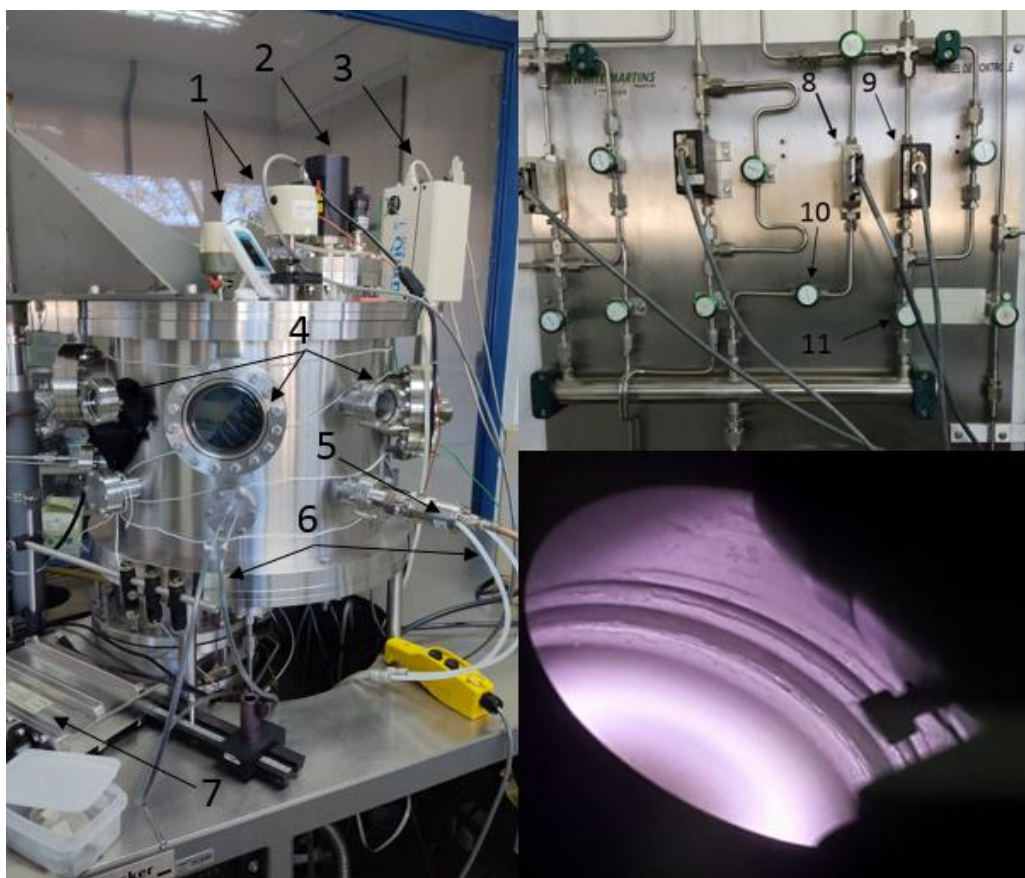


Figura 25 - Sistema de sputtering (esquerda), controladores do fluxo gasoso (superior direita) e plasma do sistema em funcionamento (inferior direita).

Nelas, pode-se ver os manômetros acoplados ao sistema indicados por 1, logo ao lado o sistema de aquecimento do porta substratos e o analisador de gases residuais, nos itens 2 e 3, respectivamente, o item 4 mostra as janelas da câmara, o número 5 é a indicação da entrada do catodo (RF), as duas setas que compõe o número 6 tratam-se da entrada e saída de água do sistema de

refrigeração dos eletrodos, o item 7 é composto pela válvula gaveta, os controladores dos fluxos gasosos são indicados em 8 e 9 e, por último, logo abaixo estão as válvulas nupro indicadas como 10 e 11.

APÊNCICE C - ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica cujo objetivo é a identificação estrutural ou química dos materiais que estão sendo submetidos às medidas. Na técnica, um laser monocromático é incidido, passa por jogos de espelhos, lentes e filtros até chegarem à amostra. O espalhamento Raman ocorre quando o estado vibracional das moléculas presentes no material é alterado, ou seja, a amostra recebe os fótons e acontece uma distorção momentânea dos elétrons seguida de uma reemissão da radiação enquanto volta ao seu estado de origem (DAS; AGRAWAL, 2011).

No caso da espectroscopia Raman, três tipos de fenômenos, conforme mostrado na Figura 8, podem ocorrer quando é incidida a radiação nas amostras. Em primeiro lugar, quando a luz incide em uma molécula, ela pode interagir, mas a troca de energia é zero, então a frequência da luz espalhada é a mesma da luz incidente ($E = E_0$) (espalhamento Rayleigh). No segundo caso, a luz pode interagir com a molécula e resultar em energia vibracional molecular. Se a interação fizer com que o fóton de luz ganhe energia vibracional da molécula, a frequência da luz espalhada será maior do que a da luz incidente ($E = E_0 + E_v$), chamado de espalhamento Raman anti-Stokes. E em terceiro, se a interação faz com que a molécula ganhe energia do fóton então a frequência da luz espalhada será menor do que a da luz incidente ($E = E_0 - E_v$), e é denominado espalhamento Stokes Raman (DAS; AGRAWAL, 2011).

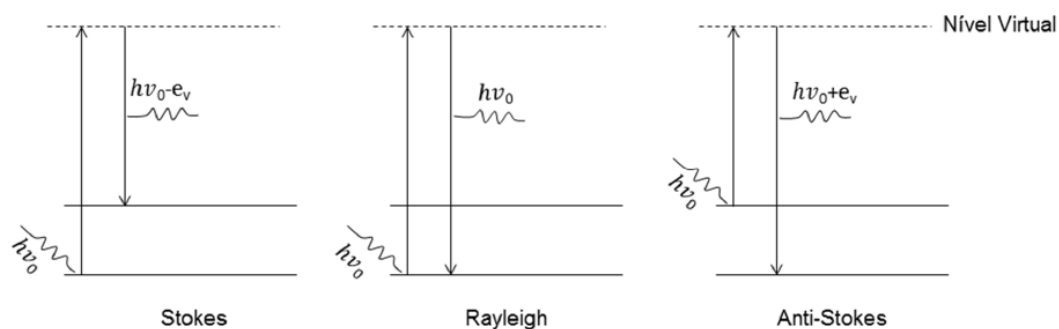


Figura 26 – Esquemas do mecanismo de espalhamento Raman (SALA, 1996).

Por fim, pode-se dizer que cada material possui, como uma impressão digital, níveis de energia particulares que podem ser previstos a partir da simetria da estrutura cristalina. Ou seja, uma vez que as frequências vibracionais dependem das massas atômicas, da sua configuração geométrica e da força de ligação química entre os mesmos, os espectros Raman fornecem dados importantes acerca da estrutura, dinâmica e dos átomos que compõem o material (LARKIN, 2011).

A Figura 9 mostra as frequências e os modos correspondentes associados às vibrações da rede do TiO_2 em sua fase anatase, que são: 141 cm^{-1} (E_g), 195 cm^{-1} (E_g), 395 cm^{-1} (B_{1g}), 514 cm^{-1} (A_{1g}), e 636 cm^{-1} (E_g) (MA et al., 2007). Já, os picos relacionados à fase rutilo do TiO_2 são: 141 cm^{-1} (B_{1g}), 442 cm^{-1} (E_g), 612 cm^{-1} (A_{1g}) e 826 cm^{-1} (B_{2g}) (AITA, 2007).

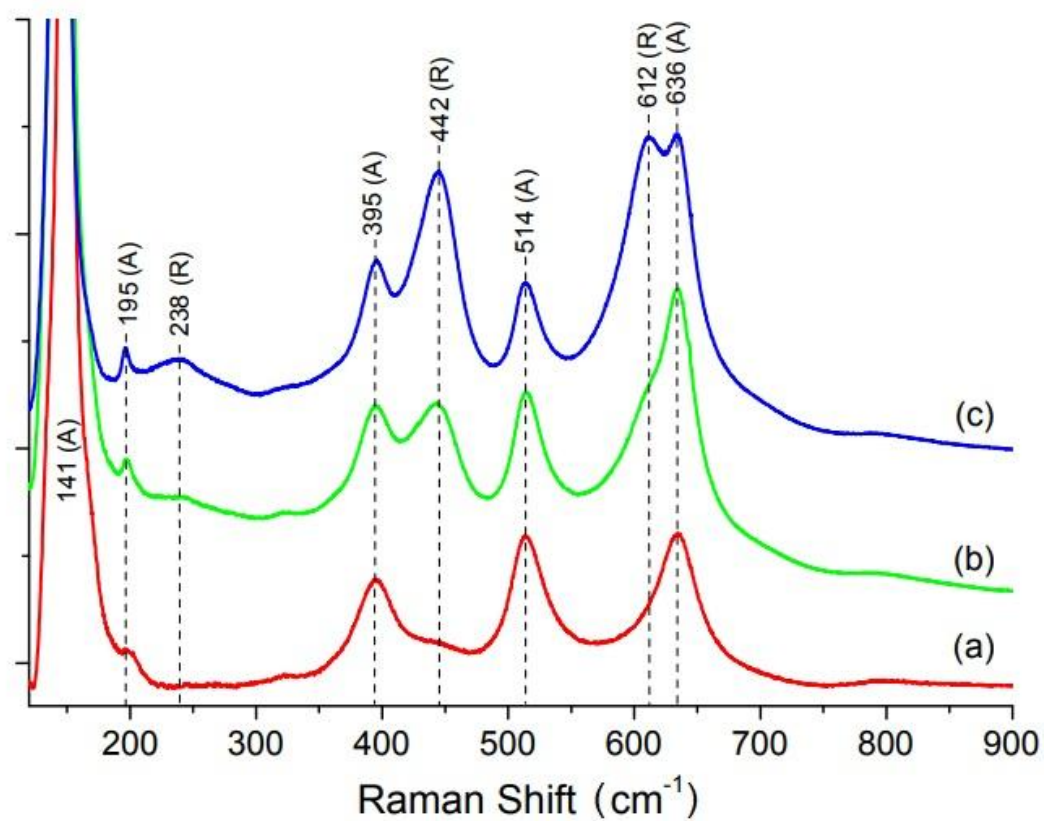


Figura 27 – Modos de vibração Raman do TiO₂ em sua fase anatase e rutilo. (a) amostra em fase anatase. (b) e (c) amostras com traços de anatase e rutilo. Figura Adaptada (HARDCASTLE, 2011)

APÊNDICE D - ESPECTROFOTOMETRIA - TRANSMITÂNCIA, REFLETÂNCIA E ABSORBÂNCIA

Para o estudo das propriedades ópticas dos materiais, uma importante ferramenta é o uso da espectrofotometria para essa análise. Quando a luz incide em um material, ela pode ser absorvida, refletida ou transmitida (CISNEROS, 2001).

A transmitância (T) pode ser dita como a relação entre a intensidade da luz transmitida (I) e a intensidade da luz incidente (I_0) e é expressa por:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

A absorbância (A) está relacionada à transmitância e pode ser expressa da seguinte maneira:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log(T) \quad (2)$$

E se for suposto que não há espalhamentos, pode-se afirmar que:

$$I_0 = I_T + I_R + I_A \quad (3)$$

Ou seja, a intensidade do feixe incidente I_0 é a soma das intensidades transmitida (I_T), refletida (I_R) e absorvida (I_A).

A partir dos dados de transmitância e refletância será possível fazer o cálculo das espessuras dos filmes bem como caracterizá-los opticamente. E a absorbância será importante para se calcular a concentração de corante presente no meio.

APÊNDICE E - MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Neste tipo de microscopia, uma ponteira que fica fixa a um suporte é acoplada ao sistema e uma ponta é inserida na ponteira para varrer a área da amostra que será analisada, conforme pode ser visto através da Figura 10.

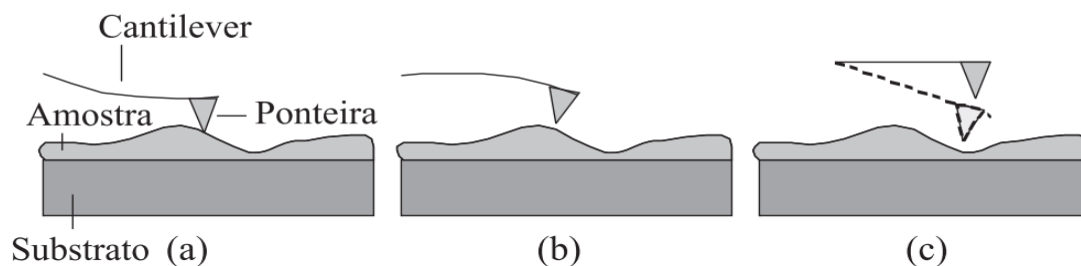


Figura 28 – Representação dos modos de operação do AFM. (a) modo de contato, (b) modo de não-contato e (c) modo intermitente (FERREIRA; YAMANAKA, 2006).

Essas pontas podem ser de modo contato (Figura 10 (a)), quando elas se localizam a poucos angstroms da superfície e há uma repulsa eletrônica, ou podem estar no modo não contato, Figura 10 (b), na qual se localizam a dezenas de angstroms de distância, criando uma atração eletrônica entre a ponta e a superfície da amostra. Essa força atrativa ou repulsiva faz com que a ponteira gere deflexões, dessa maneira, um pequeno modulador piezoelétrico é fixado para conduzir um feixe de laser e emitir as informações de escaneamento. A luz do laser reflete em um espelho que em seguida passa por uma lente, incidindo sobre um fotodetector, cujas informações são recolhidas por um amplificador diferencial, que mede as variações e intensidade da luz produzida. Através desse mecanismo, oscilações nanométricas podem ser medidas e transmitidas a computadores que irão converter todos os sinais em dados e imagens para nós (TRACHE; MEININGER, 2008).

APÊNDICE F - MICROSCOPIA CONFOCAL

É uma técnica de microscopia muito empregada tanto na área biomédica, quanto na área dos materiais para verificação da superfície das amostras. É melhor empregada na área de materiais quando se tem superfícies opacas. A partir dela é possível fazer a verificação de como está a morfologia do material em questão, assim como fazer uma estimativa da rugosidade da amostra ou até mesmo da espessura dos filmes.

As imagens no microscópio confocal são formadas a partir de feixes luminosos e um conjunto de lentes, conforme Figura X. Os feixes, cujo formato é um cone, incidem sobre a amostra em uma pequena região e penetra a uma certa profundidade. Ao fixar essa profundidade de penetração, o ponto focal é alterado de maneira que o plano a ser investigado, é iluminado ponto a ponto, a fim de se conseguir a verificação de resultados.

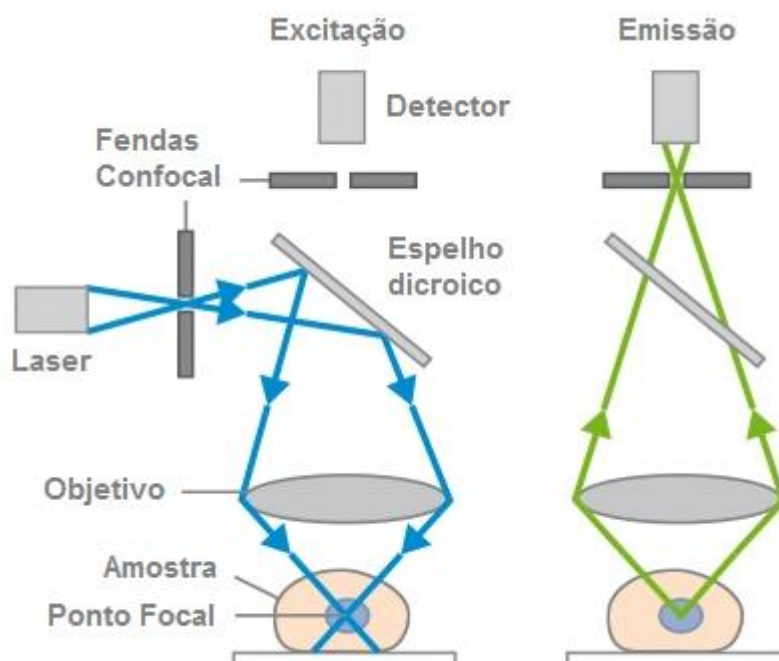


Figura 29 - Esquemática do funcionamento do Confocal. Figura adaptada (IBIDI, [s.d.])

A luz que é incidida nos planos, é refletida e volta por seu caminho óptico, atingindo o *pinhole* que é uma abertura para recebimento óptico cuja função é separar a luz do ponto focal e eliminar a luz emitida pelos outros pontos fora de foco. Essa luz proveniente dos pontos de foco é registrada por tubos fotomultiplicadores e os sinais gerados por eles são transmitidos e processados a partir de programas em sistemas de computador, para se conseguir projetar as imagens captadas a partir do microscópio (CLAXTON; FELLERS; DAVIDSON, 2006).

APÊNDICE G - CÁLCULO DA DEGRADAÇÃO E EFICIÊNCIA QUÂNTICA APARENTE

As medidas de absorbância, que permitem avaliar a taxa de degradação do corante durante a fotocatalise, foram realizadas na faixa de comprimento de onda de 750 nm - 450 nm. As absorbâncias foram coletadas e a degradação pôde ser calculada observando-se a fórmula 5, onde A_i é a absorbância inicial e A_t é a absorbância no tempo t , ambas subtraídas da absorbância da água deionizada.

$$Degradação (\%) = \frac{A_i - A_t}{A_i} \times 100 \quad (1)$$

Além da degradação, é possível calcular a eficiência quântica aparente (ϕ_{app}). Medindo a intensidade das lâmpadas utilizando um medidor de potência óptica Spectra Physics 407a e um filtro óptico Edmund Optics (*Long Pass* 280 nm), foi verificada uma luz incidente monocromática com comprimento de onda de 254 nm irradiando $4,7 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$. Combinando essas informações, podemos encontrar o número de fótons/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$). Consequentemente, o número de moléculas degradadas do total de fótons incidentes na superfície da respectiva amostra, mostrado na fórmula:

$$\phi_{app} = \frac{\text{moléculas degradadas}}{\text{fótons incidentes}} \quad (2)$$

APÊNDICE H - CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO

A partir dos dados de absorbância medidos pelo espectrofotômetro e seguindo a lei de Lambert-Beer, é possível fazer a quantificação do corante presente nos reatores durante os testes de fotocatalise (MÄNTELE; DENIZ, 2017)

A lei diz que existe uma dependência logarítmica entre a transmitância e o produto da concentração, ou ainda uma dependência linear entre a absorbância e a concentração da amostra (MÄNTELE; DENIZ, 2017). A equação, seguindo-se a lei, é dada por:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (1)$$

Onde A é a absorbância, T é a transmitância, I_0 é a intensidade luminosa antes de passar pela amostra, I é a intensidade luminosa que atravessou a amostra, ε é o coeficiente de proporcionalidade ou absortividade (L/(g.cm)), c é a concentração (g/L) e d é o comprimento do caminho óptico da amostra, ou seja, o passo da cubeta (cm).