AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Caracterização microestutural, morfológica e fotocatalítica de filmes finos de TiO_2
obtidos por deposição química de organometálicos em fase vapor**

Bianca Alves Marcello

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:

Profa. Dra. Marina Fuser Pillis

São Paulo

2015

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Caracterização microestutural, morfológica e fotocatalítica de filmes finos de TiO₂
obtidos por deposição química de organometálicos em fase vapor**

Bianca Alves Marcello

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:

Profa. Dra. Marina Fuser Pillis

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2015

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Elza e Antonio Carlos, meus irmãos, Guilherme e Lucas e meu namorado, Guilherme Altomari Geríbola, uma família que me ensinou a viver num mundo melhor, a praticar o amor, sentimento que transparece nos olhos de cada um e é contagiante! Que juntos sempre nos fez ir além! Obrigada por existirem na minha vida!

AGRADECIMENTOS

À Dra. Marina Fuser Pillis pela orientação, confiança e por me proporcionar grandes aprendizados profissionais durante a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pela oportunidade de desenvolver este trabalho em suas dependências.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudo concedida.

Ao Olandir Vercino Correa pelo auxílio para realização dos experimentos, por ser aquele amigo que vou levar para toda a vida, sempre bem humorado, com uma risada única e que me propiciou ótimas conversas, incentivo e apoio no decorrer deste trabalho.

Ao Dr. Antonio Teixeira por disponibilizar a utilização do laboratório do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela confiança, proveitosas discussões e por seu auxílio que foi fundamental para o início deste trabalho.

Ao Dr. Adir José Moreira do Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura e por seu empenho na realização das análises.

A Dra. Nilce Ortiz por disponibilizar a utilização do laboratório do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN.

À meu namorado Guilherme Altomari Geríbola, pela serenidade dos pensamentos, pelo apoio, incentivo, companheirismo e proveitosas discussões. Obrigado por me fazer tão feliz ao seu lado.

Aos meus pais Elza e Antonio Carlos e meus irmãos Guilherme e Lucas, obrigada por me auxiliar, pela paciência em me ouvir, dedicação, carinho e incentivo.

A todos os colegas do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E FOTOCATALÍTICA DE FILMES FINOS DE TiO₂ OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE ORGANOMETÁLICOS EM FASE VAPOR

Bianca Alves Marcello

RESUMO

O dióxido de titânio possui diversas aplicações tecnológicas, desde pigmento em tintas, até revestimentos funcionais. É um material resistente à degradação eletroquímica e fotoquímica. Com o aumento da produção industrial de corantes, há um aumento significativo da produção de rejeitos, sendo necessário o desenvolvimento de novas técnicas de degradação, a fim de reduzir a formação de efluentes. Dentre essas técnicas encontram-se os processos oxidativos avançados (POAs), que se baseiam na formação de radicais hidroxila para a degradação dos compostos liberados nos efluentes. A fotocatalise heterogênea utiliza um material semicondutor ativado por radiação ultra-violeta a fim de produzir os radicais hidroxila. Apesar de existirem estudos relacionados à utilização do TiO₂ como fotocatalisador, há poucos dados com relação à sua aplicação na forma de filme suportado. Este trabalho teve por objetivos crescer filmes de TiO₂ sobre borossilicato, por meio da técnica de deposição química de organometálicos em fase vapor, nas temperaturas de 400 e 500°C por até 60 minutos, bem como proceder à caracterização microestrutural, morfológica e fotocatalítica desses filmes. Anatase foi a fase identificada em todos os filmes. Os filmes crescidos a 400°C apresentaram estrutura densificada, enquanto que os filmes crescidos a 500°C apresentaram estrutura colunar bem definida. A fotodegradação foi avaliada por meio da degradação do corante alaranjado de metila nos valores de pH 2,00; 7,00 e 10,00. Os resultados de degradação do corante mostraram que a maior eficiência do processo de degradação ocorre em pH = 2. Nessa condição, os melhores resultados ocorrem com o filme crescido por 30 minutos a 400°C, que apresentou 65,3% de degradação.

**MICROSTRUCTURAL, MORPHOLOGIC AND PHOTOCATALYTIC
CHARACTERIZATION OF TiO₂ THIN FILMS GROWN BY METALORGANIC
CHEMICAL VAPOR DEPOSITION**

Bianca Alves Marcello

ABSTRACT

Titanium dioxide has many technological applications, as pigment in paints, and functional coatings. It is resistant to electrochemical and photochemical degradation. The increase of the industrial production of dyes results in a significant increase in production of wastes, which requires the development of new degradation techniques to reduce the release of effluents. Among these techniques there is the advanced oxidation process (AOP), which is based on the formation of hydroxyl radicals to the degradation of the compounds in the effluent released. The heterogeneous photocatalysis uses a semiconductor material activated by UV radiation to yield hydroxyl radicals. Although there are studies regarding the use of TiO₂ as photocatalyst, there are few data related to its application in the form of supported film. The aim of this study was to grow TiO₂ films on borosilicate substrate at 400 and 500°C for up to 60 minutes by using metallorganic chemical vapor deposition technique and proceed to the microstructural, morphology and photocatalytic characterization of the films. Anatase phase was identified in all films. The films grown at 400°C presented a densified structure, while the films grown at 500°C showed well defined columnar structure. The photodegradation was assessed by degradation of methyl orange dye in pH 2.00; 7.00 and 10.00. The results of dye degradation showed that the highest efficiency occurred at pH 2. In this condition, the best results occurred for the film grown for 30 minutes at 400°C and presented a degradation of 65.3%.

SUMÁRIO

Página

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Titânio	14
3.2 Dióxido de titânio e suas aplicações	14
3.3 Técnicas de revestimento	18
3.3.1 Sol gel	19
3.3.2 Deposição física em fase vapor (PVD).....	20
3.3.3 Deposição química em fase vapor (CVD)	21
3.3.3.1 Deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD)	25
3.4 Materiais condutores, semicondutores e isolantes.....	27
3.5 Fotocatálise por TiO ₂	31
3.6 Estudo de degradação fotocatalítica	37
3.7 Variáveis que influenciam o processo fotocatalítico.....	42
3.7.1 Reatores fotocatalíticos	43
3.7.2 Corante alaranjado de metila	43
3.7.3 Fonte de irradiação	45
3.7.4 Influência do pH	46
3.7.5 Concentração do fotocatalisador	48
3.7.6 Concentração do corante	49
3.7.7 Adsorção	50
4. MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1 Substratos	51
4.2 O equipamento MOCVD	51
4.3 Filmes Finos de TiO ₂	52
4.3.1 Crescimento dos filmes	52

4.3.2 Caracterização dos filmes por microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo	54
4.3.3 Caracterização dos filmes por difração de raios-x	54
4.4 Ensaios fotocatalíticos	54
4.4.1 Reator fotocatalítico	54
4.4.2 Avaliação da atividade fotocatalítica	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 Caracterização do substrato borossilicato.....	59
5.2 Caracterização dos filmes finos de TiO ₂	59
5.2.1 Crescimento a 400°C	61
5.2.2 Crescimento a 500°C	66
5.3 Ensaios fotocatalíticos	72
5.3.1 Avaliação da fonte de radiação	72
5.3.2 Avaliação da atividade fotocatalítica	73
5.3.2.1 Ensaios fotocatalíticos de filmes crescidos a 400°C	75
5.3.2.2 Filmes crescidos a 500°C.....	81
5.3.2.3 Crescimento a 400 <i>versus</i> 500°C.....	84
6. CONCLUSÕES	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90

LISTA DE TABELAS

Página

TABELA 1: Dados cristalográficos das estruturas cristalinas do TiO ₂	15
TABELA 2: Propriedades físico-químicas do alaranjado de metila.	44
TABELA 3: Parâmetros de processo utilizados no crescimento de filmes finos de TiO ₂	53
TABELA 4: Resumo das características morfológicas dos filmes de TiO ₂ crescidos a 400°C.	64
TABELA 5: Resumo das características morfológicas dos filmes de TiO ₂ crescidos a 500°C.	70
TABELA 6: Constante de velocidade (k_{ap}) e porcentagem de degradação do alaranjado de metila (5 mg/L). Avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes de TiO ₂ crescidos a 400°C nos tempos de 15, 30 e 60 minutos e pHs 2,00, 7,00 e 10,00, após 5 horas de ensaio.	77
TABELA 7: Constante de velocidade (k_{ap}) e porcentagem de degradação do alaranjado de metila (5 mg/L). Avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes de TiO ₂ crescidos a 400°C nos tempos de 20, 30 e 40 minutos e pH 2,00, após 5 horas de ensaio.....	80
TABELA 8: Constante de velocidade (k_{ap}) e porcentagem de degradação do alaranjado de metila (5 mg/L). Avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes de TiO ₂ crescidos a 500°C, nos tempos de 15, 30 e 60 minutos e pHs 2,00, 7,00 e 10,00, após 5 horas de ensaio.	83
TABELA 9: Constante de velocidade (k_{ap}) e porcentagem de degradação do alaranjado de metila (5 mg/L). Avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes de TiO ₂ crescidos a 400 e 500°C, nos tempos de 30 e 11 minutos respectivamente em pH 2,00, após 5 horas de ensaio.	86

LISTA DE FIGURAS

Página

FIGURA 1: Células unitárias características das fases polimórficas do TiO_2	15
FIGURA 2: Rota para obtenção de filmes de TiO_2 via processo sol gel.	19
FIGURA 3: Processo PVD“Magnetron Sputtering” mostrado esquematicamente.	20
FIGURA 4: Perfil esquemático da camada-limite.	22
FIGURA 5: Representação esquemática da formação de um filme por deposição química em fase vapor	22
FIGURA 6: Esquema de reatores CVD mostrados esquematicamente nas configurações: (a) vertical; (b) horizontal	24
FIGURA 7: Precursor organometálico isopropóxido de titânio IV.....	26
FIGURA 8: Esquema explicativo de estrutura de bandas eletrônicas. (a) condutor; (b) semiconductor; (c) isolante	28
FIGURA 9: Esquema de um semiconductor extrínseco do tipo p	30
FIGURA 10: Esquema de um semiconductor extrínseco do tipo n.	30
FIGURA 11: Esquema representativo da partícula de um semiconductor.....	34
FIGURA 12: Estrutura da molécula do corante alaranjado de metila.....	44
FIGURA 13: Espectro eletromagnético.	46
FIGURA 14: (a) Equipamento MOCVD mostrado esquematicamente; (b) vista geral do equipamento; (c) detalhe do forno em funcionamento.	52
FIGURA 15: Pressão de vapor do precursor organometálico isopropóxido de titânio IV em função da temperatura da fonte.	53
FIGURA 16: Esquema do reator fotocatalítico.	55
FIGURA 17: Lâmpadas de radiação ultravioleta. (a) desligadas, (b) ligadas.....	55
FIGURA 18: Difratoograma de raios x do borossilicato.....	59
FIGURA 19: Secção transversal de filmes de TiO_2 crescidos: (a) 400°C sobre vidro; (b) 400°C sobre Si; (c) 500°C sobre vidro; (d) 500°C sobre Si.	60
FIGURA 20: Filme de TiO_2 crescido por 15 minutos a 400°C.....	61
FIGURA 21: Filme de TiO_2 crescido por 30 minutos a 400°C.....	62
FIGURA 22: Filme de TiO_2 crescido por 60 minutos a 400°C.....	63
FIGURA 23: Difratoograma de raios x dos filmes de TiO_2 crescidos sobre borossilicato por 15, 20, 30, 40 e 60 minutos a 400°C.....	65
FIGURA 24: Filme de TiO_2 crescido por 11 minutos a 500°C. (a) secção transversal; (b) ampliação de uma região de (a).....	66
FIGURA 25: Filme de TiO_2 crescido por 15 minutos a 500°C.....	67
FIGURA 26: Filme de TiO_2 crescido por 30 minutos a 500°C.....	68

FIGURA 27: Filme de TiO ₂ crescido por 60 minutos a 500°C.....	69
FIGURA 28: Difratoograma de raios x dos filmes de TiO ₂ crescidos por 11, 15, 30 e 60 minutos a 500°C.....	71
FIGURA 29: Espectro eletromagnético das lâmpadas UV.....	73
FIGURA 30: Gráfico de absorção molecular do alaranjado de metila.....	74
FIGURA 31: Curva analítica de calibração do alaranjado de metila.	74
FIGURA 32: Avaliação da fotólise do alaranjado de metila durante 5 horas de ensaio.	75
FIGURA 33: Gráfico de C/C ₀ do corante em função do tempo de exposição à radiação UV. Filmes crescidos a 400°C. (a) pH = 2,00, (b) pH = 7,00,	76
FIGURA 34: Espessura dos filmes de TiO ₂ , crescidos a 400°C, em função da porcentagem de degradação do corante durante 5 horas de ensaio, nos diferentes valores de pH.	78
FIGURA 35: Gráfico de C/C ₀ do corante em função do tempo de exposição à radiação UV. Filmes crescidos a 400°C nos tempos de crescimento de 20, 30 e 40 minutos em pH = 2,00.	79
FIGURA 36: Espessura dos filmes de TiO ₂ , crescidos a 400°C, em função da porcentagem de degradação do corante durante 5 horas de ensaio, em pH = 2,00.	81
FIGURA 37: Gráfico de C/C ₀ do corante em função do tempo de exposição à radiação UV. Filmes crescidos a 500°C. (a) pH = 2,00; (b) pH = 7,00; (c) pH = 10,00.	82
FIGURA 38: Espessura dos filmes de TiO ₂ , crescidos a 400°C, em função da porcentagem de degradação do corante durante 5 horas de ensaio, nos diferentes valores de pH.	84
FIGURA 39: Gráfico de C/C ₀ do corante em função do tempo de exposição à radiação UV. Filmes crescidos a 400°C por 30 minutos e 500 °C por 11 minutos em pH = 2,00.	85
FIGURA 1: Influência da espessura e da morfologia dos filmes de TiO ₂ , crescidos a 400°C e 500°C, em função da porcentagem de degradação do corante durante 5 horas de ensaio, em pH = 2,00.....	86

1. INTRODUÇÃO

Ao longo da história, a busca por uma melhor qualidade de vida foi se traduzindo em consumo e, conseqüentemente, na geração de grandes quantidades de resíduos¹. A água, uma das substâncias mais essenciais para a existência de vida na Terra, tem sido poluída por substâncias orgânicas recalcitrantes, tais como corantes orgânicos, pesticidas e antibióticos, os quais afetam seriamente a qualidade dos recursos hídricos e, conseqüentemente, a saúde humana². Tecnologias que promovam um desenvolvimento sustentável não são facilmente alcançáveis¹.

Dentre os contaminantes presentes em águas residuais, os corantes sintéticos são muito encontrados, devido ao grande volume gerado na produção industrial, e à lenta biodegradação². Aproximadamente 50% da produção mundial de corantes é formada por corantes azo, e 20% é perdida durante o processo industrial. Devido à grande estabilidade química desses corantes, o tratamento biológico é ineficiente³.

Dentre as soluções para tal problema ambiental, destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs), os quais são baseados na geração de radicais hidroxila como agente oxidante^{1,3}. Dentre esses POAs, a fotocatalise heterogênea é uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental, uma vez que o processo ocorre pela excitação de um semicondutor pela radiação UV, oxidando os compostos orgânicos a estruturas mais simples, como CO₂ e H₂O. É uma tecnologia sustentável pela minimização de resíduos gerados¹. A fotocatalise heterogênea é uma técnica promissora no tratamento da poluição ambiental e, nas últimas décadas, tem sido extensivamente estudada devido à sua capacidade de oxidar completamente moléculas orgânicas^{4,5}, e com baixo custo energético.

Nas últimas décadas, o interesse científico e de engenharia na utilização de semicondutores em fotocatalise tem crescido exponencialmente⁶. O TiO₂ é um semicondutor comumente utilizado por ser quimicamente e

biologicamente inerte⁷, fotocataliticamente estável, de fácil produção e uso, capaz de catalisar eficientemente reações, possuir baixo custo e não apresentar riscos para o meio ambiente ou seres humanos⁸.

O dióxido de titânio possui três estruturas cristalinas distintas: rutilo, anatase e broquita^{9,10}. As propriedades da degradação fotocatalítica são diferentes, dependendo da estrutura cristalina dos filmes. Filmes finos de TiO_2 amorfo não possuem atividade fotocatalítica. A anatase possui atividade fotocatalítica maior que o rutilo¹¹.

Vários problemas surgem a partir da utilização prática de TiO_2 durante o processo fotocatalítico, especialmente quando é utilizada uma suspensão. A separação do catalisador das suspensões é difícil, as partículas em suspensão tendem a se agregar, especialmente em altas concentrações. Assim, grandes esforços têm sido feitos para preparar um catalisador suportado de TiO_2 , a fim de melhorar a recuperação de fotocatalisador e para obter um elevado desempenho catalítico⁷.

Os filmes suportados de TiO_2 apresentam propriedades estruturais e morfológicas diferentes dependendo da técnica e do substrato utilizado, podendo ser obtidos por diversas técnicas, como o sol-gel deposição física em fase vapor (PVD) e deposição química em fase vapor (CVD). Dentre as vantagens do CVD encontram-se a formação de filmes contínuos, aderentes, com estequiometria bem definida, baixa densidade de defeitos⁷.

Esta dissertação está dividida em seis capítulos. Além desta introdução, estão apresentados no capítulo 2 os objetivos do trabalho. No capítulo 3 está apresentada a revisão bibliográfica sobre o dióxido de titânio e suas aplicações, o processo de deposição química em fase vapor (MOCVD) e as variáveis que influenciam o processo fotocatalítico. No capítulo 4 está apresentado o procedimento experimental para preparação, crescimento e caracterização dos filmes finos de TiO_2 e para os ensaios fotocatalíticos. O capítulo 5 destina-se à apresentação e discussão dos resultados obtidos. E, por fim, no último capítulo, estão apresentadas as conclusões deste trabalho.

2. OBJETIVOS

Este trabalho de pesquisa teve como objetivos o crescimento de filmes finos de dióxido de titânio, pelo método de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD), a 400 e 500°C, em tempos variando de 11 a 60 minutos. Foi realizada a caracterização das propriedades estruturais e morfológicas dos filmes de TiO₂, e estudada sua influência na degradação do alaranjado de metila, que é um corante azo, resíduo comumente gerado na indústria têxtil.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Titânio

O titânio, Ti, é o quarto metal mais abundante no mundo, atrás somente do alumínio, ferro e magnésio^{8, 10}. Foi descoberto em 1791 na Inglaterra por William Gregor, que reconheceu a presença de um novo elemento na Ilmenita, FeTiO_3 . Muitos anos depois, o químico alemão Heinrich Klaporth redescobriu esse elemento no minério rutilo⁸.

O titânio possui grande diversidade de aplicações, desde motores a jato até próteses dentárias. Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, o Brasil é o maior produtor da América Latina, com 1,1% da produção mundial de titânio em 2013^{10,12}. É encontrado ligado a outros elementos, que estão presentes em várias rochas ígneas e sedimentares. As principais fontes de titânio são o rutilo e a ilmenita^{8,13}. Seu composto mais importante é o óxido de titânio (IV), mais conhecido como dióxido de titânio, TiO_2 ¹³.

3.2 Dióxido de titânio e suas aplicações

O dióxido de titânio tem grande importância na indústria no cenário mundial¹⁰. Possui propriedades físicas e químicas que permitem sua aplicação em diversos campos da ciência e da engenharia¹⁸. É um material biologicamente e quimicamente inerte^{5,14}, atóxico, apresenta fotoestabilidade, boa resistência mecânica, resistência à corrosão química^{15,16}, baixo custo de obtenção e significativa atividade fotocatalítica¹⁷.

O dióxido de titânio possui três estruturas polimórficas: a anatase, o rutilo e a broquita, cujas células estruturais características são mostradas na FIG. 1, sendo encontrados na natureza, principalmente a anatase e o rutilo^{16,22}. Os parâmetros de rede das células unitárias da anatase, do rutilo e da broquita estão mostrados na TAB. 1.

FIGURA 2: Células unitárias características das fases polimórficas do TiO_2 .
(a) rutilo; (b) anatase e (c) broquita.

TABELA 1: Dados cristalográficos das estruturas cristalinas do TiO_2 ^{23,24,25}.

Estrutura cristalina	Simetria	Eixo a (Å)	Eixo b (Å)	Eixo c (Å)
anatase	tetragonal	3,785	3,785	9,514
rutilo	tetragonal	4,593	4,593	2,959
broquita	ortorrômbica	5,456	9,182	5,143

A estrutura anatase foi nomeada por R. J. Haüy em 1801. Do grego *anatisis*, que significa extenso, recebeu este nome devido ao eixo vertical mais alongado, comparado com o rutilo⁸. Sua estrutura é tetragonal e é um composto metaestável^{16,26,27}. Segundo Collazzo et al.²⁶, por se tratar de uma fase metaestável, pode ser convertida para rutilo quando aquecida a temperaturas superiores a 600°C. Pode absorver radiação ultravioleta, e possui uma energia de banda proibida ou “band gap” de 3,2 eV^{22,26}. Entretanto, devido a esta elevada energia de “band gap”, é necessária a utilização de radiação ultravioleta, abaixo dos 380 nm¹¹ para ativação fotocatalítica.

O rutilo é a forma mais estável do TiO_2 , sendo descoberto em 1803 por Werner, na Espanha. Seu nome é derivado do latim *rutilus*, em referência à sua coloração avermelhada. O rutilo é normalmente encontrado na coloração castanho avermelhada, mas algumas vezes também é encontrado na cor violeta, azulado ou amarelado, indo do transparente ao opaco⁸. O rutilo possui estrutura tetragonal²⁶. Sua energia de “band gap” é de 3,0 eV^{22,26}. É um composto termodinamicamente estável²⁷, podendo ser obtido a altas temperaturas^{16,22},

porém não há uma temperatura de transição definida para a transformação de anatase para rutilo, pois há a influência do método utilizado no preparo da amostra e da presença de impurezas ou aditivos²⁸.

A broquita foi nomeada em homenagem ao mineralogista inglês H. J. Brooke e foi descoberta por A. Levy em 1825 no País de Gales. Seus cristais possuem coloração que variam entre marrom escuro e preto esverdeado opaco⁸. Sua estrutura é ortorrômbica^{26,29}. É estável somente a temperaturas muito baixas²⁶. É um composto de difícil síntese, não sendo relatadas aplicações práticas¹⁶ e até recentemente, suas propriedades fotocatalíticas foram pouco estudadas²⁹.

Devido a sua compatibilidade com o corpo humano o TiO_2 é utilizado como biomaterial, como por exemplo, na confecção de implantes ósseos⁸. Oh et al.¹⁹ cresceram camadas de TiO_2 sobre titânio via anodização, para utilização em implantes. Foram crescidas camadas de fosfato de cálcio sobre o TiO_2 em fluido corpóreo simulado. Observam que o crescimento dos cristais de fosfato de cálcio depende da morfologia da superfície do TiO_2 .

A utilização de filmes de TiO_2 como revestimento protetor contra a corrosão também vem sendo relatada na literatura, como no trabalho de Antunes et al.²⁰, que estudaram o efeito da temperatura de deposição na resistência à corrosão de filmes finos de TiO_2 crescidos via deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD), utilizando isopropóxido de titânio IV, como fonte de titânio e oxigênio, com temperaturas de crescimento entre 300 e 500°C. A resistência à corrosão foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica e por polarização potenciodinâmica. Observaram que a 300°C produziu-se um filme mais fino e denso, enquanto que a temperaturas mais elevadas o filme torna-se mais espesso e com estrutura colunar definida. Os resultados eletroquímicos indicam que o filme crescido a 400°C tem melhor resistência à corrosão por ser mais denso que o filme crescido a 500°C, e mais espesso que o filme crescido a 300°C.

Para aplicações em células solares prefere-se a estrutura anatase ao rutilo. A anatase exibe maior mobilidade eletrônica, menor constante dielétrica, densidade mais baixa e menor temperatura de deposição que o rutilo⁸. Segundo Fujishima et al.³⁴ a aplicação de TiO_2 para a utilização da energia solar é viável,

uma vez que pares elétron foto-gerado/vazio eletrônico são formados pela excitação do semicondutor através da luz solar.

É utilizado, com sucesso, como sensor de gás e na determinação da concentração de oxigênio e de monóxido de carbono em altas temperaturas ($>600^{\circ}\text{C}$). É utilizado ainda na determinação simultânea das concentrações de CO/O_2 e CO/CH_4 . Reações realizadas utilizando o TiO_2 como catalisador incluem a redução seletiva de NO_x a N_2 , decomposição efetiva dos compostos orgânicos voláteis (VOCs), oxidação do CO pelo O_2 , oxidação do H_2S a enxofre e redução do SO_2 a enxofre pelo CO⁸.

Huang et al.³⁶ estudaram o efeito bactericida do TiO_2 utilizando pó Degussa P 25 como catalisador e *Escherichia coli* como célula bacteriana a ser degradada. Observaram que após 20 minutos no regime fotocatalítico a quantidade de células vivas caiu para 12%; após 30 minutos, 4% e após 60 minutos de ensaio não havia presença de células vivas.

Jungsuwattananon et al.³⁷ estudaram o efeito bactericida de vidros revestidos com TiO_2 via dip-coating, seguido de decomposição térmica do alcoxido de titânio. O filme apresentou somente estrutura anatase. A atividade bactericida foi testada utilizando a bactéria *Escherichia coli*. Após 24 horas de ensaio, foi verificado que não havia presença de células vivas, demonstrando que o revestimento é bactericida.

O TiO_2 nanocristalino exibe boa absorção da região do ultravioleta. Esse fato, associado à sua transparência à luz visível quando as partículas possuem diâmetro menor que 100 nm, permite sua ampla aplicação como protetor solar, material para embalagens e revestimentos protetores³⁸. Grandes quantidades de TiO_2 são utilizadas como pigmento branco e carga para tintas¹⁰. O tamanho médio de partícula em pigmento branco é de 200 a 300 nm³⁸.

O TiO_2 tem sido amplamente investigado como um tipo promissor de fotocatalisador na remoção de poluentes orgânicos da água ou do ar²¹. A estrutura cristalina do TiO_2 tem grande influência sobre as características de filmes e pós utilizados.

Algumas pesquisas^{5,8,11,32,33} relatam que a fase anatase é mais eficiente no processo fotocatalítico, enquanto outras^{30,31} relatam que pequenas

quantidades de rutilo misturadas à anatase aumentam a eficiência fotocatalítica. O TiO_2 amorfo não apresenta atividade fotocatalítica^{9,27}.

Outras aplicações fotoquímicas incluem a fotólise da água, a degradação de poluentes e a super-hidrofiliabilidade induzida por luz⁸. Segundo Fujishima et al.⁴⁰ o uso de TiO_2 como fotocatalisador é vantajoso devido a suas propriedades especiais como alta estabilidade química e biológica, produção de vazios eletrônicos altamente oxidantes, além de ser um material que possui baixo custo de produção.

Fujishima et al.⁴⁰ reportam duas propriedades do TiO_2 , que são encontradas em outros compostos de forma separada: a super-hidrofiliabilidade e a atividade fotocatalítica. O titanato de estrôncio possui poder de degradação fotocatalítica semelhante ao do TiO_2 , porém, não apresenta super-hidrofiliabilidade, enquanto que o óxido de tungstênio VI possui a característica de super-hidrofiliabilidade, mas não a de fotocatalise. As duas características em um só composto permitem uma ampla gama de aplicações, como a produção de vidros anti-embaçantes e vidros auto-limpantes³⁵.

Pascoali³⁹ depositou filmes de TiO_2 via “magnetron sputtering”, sobre cerâmica de revestimento, a fim de conferir propriedades auto-limpantes. Os filmes depositados apresentaram caráter hidrofílico importante para o efeito auto-limpante, devido ao baixo ângulo de contato entre a água e a superfície do TiO_2 . A união do caráter hidrofílico e fotocatalítico mantém a função auto-limpante do filme quando em presença de um fluxo de água.

Filmes de TiO_2 podem ser obtidos por diversas técnicas, e apresentam propriedades estruturais e morfológicas diferentes dependendo da técnica e do substrato utilizado.

3.3 Técnicas de revestimento

Muitos processos têm sido utilizados para a deposição de filmes de TiO_2 ^{5,18} incluindo sol-gel, deposição física em fase vapor e deposição química em fase vapor.

3.3.1 Sol gel

Segundo Chen⁴², o método sol-gel destaca-se por ser uma técnica simples e versátil na preparação de fotocatalisadores. As etapas envolvidas neste método para a preparação de TiO₂ são iniciadas com a formação da suspensão coloidal (sol), seguido pelo processo de geleificação ainda na fase líquida (gel).

O processo inicia-se pela hidrólise de um alcóxido de Ti (IV), pelo ataque nucleofílico da água⁴³, como exemplificado na Eq. 1.

Os produtos formados são o grupo álcool liberado após protonação e formação de compostos coordenados entre os alcóxidos de titânio e os compostos parcialmente hidrolizados, como mostra a Eq. 2. Estas reações são sensíveis ao pH, concentração dos reagentes, temperatura e agitação⁴³.

Posteriormente, com a polimerização e remoção do solvente ocorre a transição da suspensão líquida para a fase gel, formando o material sólido (xerogel) e com a sinterização ou calcinação do xerogel ocorre a destruição dos resíduos orgânicos. Além disso, ocorre a perda de água da estrutura polimérica obtendo-se assim o TiO₂^{17,42}. A FIG.2 mostra esquematicamente a rota de obtenção de filmes via processo sol gel.

FIGURA 3: Rota para obtenção de filmes de TiO₂¹⁷ via processo sol gel.

3.3.2 Deposição física em fase vapor (PVD)

A técnica de deposição física em fase vapor consiste na vaporização do material a ser depositado, com posterior deposição na forma de filmes sobre a superfície de um substrato, sem que haja, necessariamente, reação química⁴⁴. Os filmes são formados a partir da fase gasosa, mas não há transição química do precursor para o produto. Isso é possível somente com substâncias que são estáveis na fase gasosa e podem ser direcionadas ao substrato. Na maioria dos casos, a evaporação acontece sob pressão reduzida para minimizar colisões com moléculas de gases, e prevenir a contaminação do filme depositado. A deposição ocorre somente em linha reta, podendo levar ao efeito sombreado⁸. Dentre as técnicas de produção de filmes tem-se o DC “magnetron sputtering”. Esta técnica consiste no bombardeamento, por íons de argônio, de um alvo do material que se deseja depositar, com ejeção de átomos e sua deposição em um substrato posicionado em frente ao alvo, permitindo que o filme seja depositado de maneira uniforme^{8,44}. A FIG.3 mostra esquematicamente o processo de sputtering. É um processo de vaporização não térmico⁴⁵, que opera sob vácuo, sendo esta uma variável importante para a reprodutibilidade do processo. Outros fatores que influenciam a formação dos filmes são a diferença de potencial elétrico, fluxo dos gases, temperatura de operação e distância alvo-substrato^{45,46}. A variação de tais parâmetros influencia a estrutura cristalina, a morfologia e a composição dos filmes³⁹.

FIGURA 4: Processo PVD “Magnetron Sputtering”³⁹ mostrado esquematicamente.

Além da produção de filmes de metais puros, a técnica de “magnetron sputtering” pode ser diversificada para a formação de óxidos, como o TiO_2 ³⁹.

3.3.3 Deposição química em fase vapor (CVD)

A exploração industrial do CVD começou com Lodyguine que obteve a primeira patente em 1893, com a deposição de tungstênio sobre filamentos de lâmpada, através da redução de WCl_6 por H_2 . Na mesma época, o CVD foi desenvolvido como um processo industrial economicamente viável no campo de extração e pirometalurgia para a produção de metais refratários de alta pureza, tais como titânio, níquel, zircônio e tântalo⁴⁷.

No início dos anos 1970, o CVD atingiu significativo sucesso na fabricação de semicondutores eletrônicos e revestimentos de proteção para circuitos eletrônicos. Houve então uma rápida expansão da tecnologia CVD para muitas outras áreas de processamento cerâmico, especialmente em cerâmica avançada, para a fabricação de pás de turbinas, fibras cerâmicas, materiais compósitos de fibras reforçadas e células solares com alta eficiência⁴⁷, e revestimentos com propriedades melhoradas de superfície, tais como a proteção contra desgaste, corrosão e oxidação. Atualmente, a tecnologia CVD tem importância significativa nos campos da indústria aeroespacial, militar, e para a ciência e engenharia⁴⁷.

A técnica CVD consiste em reações de compostos na fase vapor, crescidos na superfície de um substrato aquecido, formando um filme contínuo e aderente^{48,49}. É um processo dinâmico e versátil^{8,48}, adequado para produção de pós, fibras e revestimentos. Por meio da técnica CVD é possível a produção de revestimentos de metais e não metais, como carbono e silício, bem como um grande número de compostos, como carbonetos, nitretos, óxidos e outros⁴⁸.

No processo CVD, os compostos gasosos são homogeneizados e introduzidos na câmara de reação onde reagem para a formação de um produto sólido na superfície do substrato, liberando subprodutos gasosos. Os gases reagentes escoam sobre a camada limite e devem se difundir através desta camada a fim de atingir a superfície do substrato⁴⁸. A camada limite é a região onde a velocidade do fluxo gasoso muda de zero, na parede do reator, para aquela com que o volume do gás atravessa o tubo. A camada limite inicia na

entrada do reator e aumenta de espessura até a estabilização do fluxo gasoso, como mostrado na FIG.4.

FIGURA 5: Perfil esquemático da camada-limite⁴⁸.

A seguir, na FIG. 5 está apresentado um esquema da formação de um filme por CVD.

FIGURA 6: Representação esquemática da formação de um filme por deposição química em fase vapor⁴⁸.

As etapas para a formação do filme por CVD são⁴⁸:

- (1) difusão de gases através da camada-limite;
- (2) adsorção dos reagentes na superfície do substrato;
- (3) ponto em que a reação química ocorre;
- (4) liberação de produtos de reação gasosos;
- (5) os produtos secundários da reação são adsorvidos, transferidos pelo gás vetor até serem evacuados.

Os principais parâmetros de processo do CVD, tais como temperatura, pressão, concentração dos reagentes gasosos e fluxo total dos gases, exigem controle cuidadoso e monitoramento. A deposição ocorre através de reações químicas, que incluem pirólise, oxidação, redução, hidrólise ou uma combinação destes, e é catalisada pelo substrato⁴⁷.

A temperatura na qual o revestimento é depositado é uma condição crítica, uma vez que controla a cinética do processo de revestimento. A temperatura de deposição deve ser atingida e mantida, a fim de que a reação ocorra no substrato e não na fase gasosa, e com uma microestrutura apropriada (por exemplo, tamanho de grão e morfologia determinada). Pequenas alterações na temperatura (em torno de 25°C) podem alterar a reação, e/ou a sua cinética, resultando num revestimento de qualidade inferior. A capacidade de os gases reagentes alcançarem a superfície do substrato é limitada pela difusão, que por sua vez depende da temperatura⁴⁷.

Processos CVD são realizados desde a pressão atmosférica até alto vácuo⁴⁷. As técnicas de CVD se dividem de acordo com o método de ativação, pressão de trabalho e precursores. Os compostos, indo desde metais a óxidos, são formados da reação química ou decomposição do precursor na fase gasosa⁸. Esta tecnologia é utilizada na produção de semicondutores e outros componentes eletrônicos, no revestimento de ferramentas, aplicações ópticas e anticorrosivas⁴⁸.

A principal função do reator do CVD é o aquecimento do substrato até a temperatura de deposição. O reator pode ser de paredes quentes ou de paredes frias. O reator de paredes quentes é aquecido por um forno resistivo. Embora esta configuração possa fornecer um bom controle da temperatura, o interior do reator também é revestido, resultando em menor eficiência do processo⁴⁷.

Em um reator de paredes frias, no entanto, apenas o substrato é aquecido, por indução, e a parede do reator é fria. A reação irá ocorrer sobre o substrato aquecido, sendo que a deposição sobre a parede do reator é negligenciável. No entanto, a convecção térmica que ocorre num reator de paredes frias pode criar um gradiente de concentração das espécies reativas e resultar em revestimentos não uniformes. Esta limitação pode ser superada diminuindo a pressão interna do reator⁴⁷.

Há várias configurações de reatores, dentre as quais, horizontal e vertical, como mostrado na FIG. 6.

FIGURA 7: Esquema de reatores CVD mostrados esquematicamente nas configurações: (a) vertical; (b) horizontal⁴⁷.

Dentre as vantagens do CVD encontram-se a formação de filmes contínuos, aderentes, com estequiometria bem definida, baixa densidade de defeitos^{18,48} e a possibilidade de deposição em superfícies com geometria complexa, ao contrário da deposição em linha reta das técnicas de deposição física em fase vapor (PVD)^{47,48}. Permite a produção de filmes uniformes com boa reprodutibilidade e aderência ao substrato. Com a variação dos parâmetros de processo é possível controlar a estrutura cristalina, a morfologia e a orientação preferencial de crescimento dos filmes⁴⁷. O CVD não requer um vácuo muito elevado. É possível a utilização de uma ampla variedade de precursores químicos, tais como haletos, hidretos e compostos organometálicos⁴⁷.

Dentre as desvantagens do CVD estão as altas temperaturas empregadas no crescimento dos filmes, normalmente acima de 600°C, temperatura na qual muitos substratos não são termicamente estáveis. Outra desvantagem é a necessidade de precursores com alta pureza e alta pressão de vapor, elevando o custo de produção. Há a liberação de subprodutos da reação,

normalmente compostos tóxicos e corrosivos, que devem ser neutralizados, o que aumenta o custo de operação⁴⁸.

Entretanto, a técnica CVD está em constante melhoria e expansão. O desenvolvimento da deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD) proporciona melhorias na uniformidade⁵⁰ e aumenta a gama de substratos utilizados por se tratar de uma técnica que utiliza temperaturas de trabalho mais baixas que o CVD convencional⁴⁸.

3.3.3.1 Deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD)

A técnica de deposição química de organometálicos em fase vapor é uma área específica de CVD, e seu primeiro uso registrado foi na década de 1960. É um processo atrativo, pois necessita de temperaturas de crescimento mais baixas do que o CVD convencional⁴⁸, apresenta altas velocidades de crescimento, além de permitir o recobrimento de substratos com geometrias complexas. Neste processo químico para deposição de filmes finos, a composição e a estrutura são determinadas pelos precursores químicos utilizados e pelas condições de deposição^{47,48,51}. A técnica oferece um bom controle da estequiometria e da espessura, uniformidade na deposição e possibilidade de recobrimento de grandes áreas⁵⁴. As propriedades de um filme obtido por esta técnica são determinadas por uma variedade de processos físico-químicos envolvidos no crescimento do filme⁵². Segundo Duminica et al⁵, a morfologia e estrutura dos filmes podem ser controlados por mudanças nos parâmetros de processo. As variáveis de processo que podem alterar as propriedades dos filmes são: tempo de crescimento, temperatura de crescimento, temperatura da fonte, fluxo do gás de arraste, fluxo do gás vetor e pressão no reator.

Esta técnica baseia-se na utilização de precursores organometálicos, isto é, um reagente volátil, formado por um átomo de um metal ligado a um ou mais átomos de carbono de um grupo de hidrocarbonetos^{47,52}, como metil, etil, isopropil⁵⁰, e envolve a dissociação e/ou reações químicas de reagentes gasosos em um ambiente ativado (por calor, luz ou plasma), seguido pela formação de um produto sólido estável⁴⁷. Os precursores organometálicos geralmente sofrem decomposição ou reações de pirólise e possuem temperaturas de decomposição mais baixas do que haletos e hidretos⁴⁷.

Um exemplo de precursor organometálico é o isopropóxido de titânio IV $[\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4]$ utilizado como fonte de titânio e oxigênio no crescimento de filmes de TiO_2 . É um composto líquido à temperatura ambiente, possui coloração amarelada, ponto de fusão entre 18°C e 20°C , peso molecular de $284,23 \text{ g/mol}$ e densidade de $0,963 \text{ g/cm}^3$. À pressão atmosférica, o ponto de ebulição é de 232°C^{53} . A molécula do precursor está mostrada esquematicamente na FIG.7.

FIGURA 8: Precursor organometálico isopropóxido de titânio IV⁵³.

Duminica et al.¹⁴ estudaram a influência da adição de O_2 e H_2O ao processo de crescimento de filmes finos de TiO_2 via deposição química de organometálicos em fase vapor à pressão atmosférica (AP-MOCVD). O crescimento dos filmes foi realizado sobre Si (100) e aço inoxidável AISI 304L. A temperatura dos substratos variou de 350 a 700°C . Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste. Isopropóxido de titânio IV foi usado como fonte de titânio, com fração molar variando de 10^{-2} a 10^{-5} . Observaram que a adição de O_2 não tem influência significativa na velocidade de crescimento, na microestrutura e na morfologia dos filmes. Porém, com a adição de vapor d'água, a velocidade de crescimento dos filmes aumentou significativamente, e houve formação de fase mista de anatase e rutilo em temperaturas intermediárias.

Pillis et al.⁴⁹ estudaram a influência da temperatura da fonte de organometálicos no crescimento de filmes finos de TiO_2 sobre Si (100) por

MOCVD utilizando isopropóxido de titânio IV como precursor tanto de titânio quanto de oxigênio. As temperaturas estudadas foram de 35 e 40°C. Observaram que filmes mais espessos são obtidos com maior temperatura do precursor. Uma vez que a pressão de vapor aumenta com a temperatura⁵⁶, há maior pressão do precursor na linha, aumentando a disponibilidade do reagente, levando à produção de filmes mais espessos. Estes autores estudaram também a influência das variáveis de processo na microestrutura de filmes finos de TiO₂ e observaram que os filmes são mais espessos e apresentam tamanho de grão maior quanto maior for o tempo de crescimento.

Antunes et al.²⁰ estudaram a influência da temperatura do substrato no crescimento de filmes finos de TiO₂ via MOCVD, na faixa de 300 a 500°C. Observaram que com o aumento da temperatura há o aumento na espessura dos filmes, além da formação gradual de estrutura colunar bem definida.

Segundo Gonçalves⁵⁵, a temperatura da fonte determina a pressão de vapor do precursor organometálico e, assim, a quantidade de precursor conduzido pelo gás de arraste até a câmara de reação. A temperatura necessária varia de acordo com o organometálico utilizado. Segundo o autor, a redução da pressão total no reator aumenta a velocidade de acesso da fase gasosa à superfície do substrato, e por consequência evita a pirólise prematura dos reagentes.

Outro fator que influencia a velocidade de crescimento de filmes finos é o fluxo do gás de arraste. Em seu estudo, Pillis et al.⁴⁹ observaram que filmes mais espessos são obtidos com maior fluxo do gás de arraste e, com menor fluxo, há formação de grãos de menor tamanho. Ao contrário do gás de arraste, a diminuição do fluxo do gás vetor conduz a um aumento na velocidade de crescimento dos filmes.

3.4 Materiais condutores, semicondutores e isolantes

Uma forma de classificar os materiais sólidos é de acordo com a facilidade com a qual eles conduzem uma corrente elétrica. A condutividade elétrica é altamente dependente do número de elétrons disponíveis para participar do processo de condução. Isto quer dizer que nem todos os elétrons de cada átomo serão acelerados na presença de um campo elétrico. O número de elétrons

disponíveis para a condução elétrica está relacionado aos orbitais atômicos e ao nível energético dos elétrons envolvidos⁵⁷.

Assim, os materiais podem ser classificados em condutores, semicondutores e isolantes, sendo a condutividade dos condutores da ordem de $10^7 (\Omega.m)^{-1}$, dos isolantes 10^{-10} a $10^{-20} (\Omega.m)^{-1}$ e valores intermediários, entre 10^{-6} e $10^4 (\Omega.m)^{-1}$, para os semicondutores⁵⁷.

Em materiais condutores há a sobreposição das bandas de valência (onde se encontram os elétrons da última camada eletrônica do átomo) e de condução, podendo estes elétrons ser acelerados por um campo elétrico. Em materiais isolantes e semicondutores há um espaçamento energético que separa as duas bandas. Para ser promovido à banda de condução, o elétron deve ser excitado, a fim de ultrapassar uma zona proibida de energia (“band gap”)⁵⁷, como mostrado na FIG. 8.

FIGURA 9: Esquema explicativo de estrutura de bandas eletrônicas. (a) condutor; (b) semicondutor; (c) isolante⁵⁸.

Nos materiais isolantes os altos valores de “band gap” impossibilitam que os elétrons sejam promovidos da banda de valência para a banda de condução.

Os semicondutores são materiais sólidos, nos quais a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é pequena. Caso sejam resfriados ao zero absoluto, os elétrons ocuparão os mais baixos níveis energéticos possível. A banda de condução estará completamente vazia e o material será um isolante perfeito. Entretanto, à temperatura ambiente, alguns elétrons podem ser termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução e nessa condição o material pode conduzir eletricidade¹⁰.

A condutividade elétrica nos materiais semicondutores não é tão elevada quanto à observada nos metais, porém, é maior que a observada nos materiais isolantes. Isso ocorre porque é necessário menor energia para promover o elétron da banda de valência à banda de condução⁵⁷. O espaçamento entre as bandas existentes nos materiais semicondutores, assegura um tempo de vida longo o suficiente para o par elétron/vazio eletrônico se difundir pela superfície do catalisador e iniciar as reações redox⁸.

Os semicondutores podem ser classificados em intrínsecos e extrínsecos⁵⁷.

Os semicondutores intrínsecos são aqueles onde o número de vazios eletrônicos (carga positiva) é o mesmo para elétrons livres (carga negativa). Para os semicondutores intrínsecos, cada elétron promovido à banda de condução resulta em um vazio na banda de valência⁵⁷. Como exemplos de semicondutores básicos têm-se o silício (Si) e o germânio (Ge)^{10,57}, ambos pertencentes à família IVA da Tabela Periódica. São elementos tetravalentes contendo, portanto, quatro elétrons em sua camada de valência. Materiais compostos por elementos distintos também exibem comportamento intrínseco, como mistura de elementos das famílias IIIA e VA, como o arseneto de gálio (GaAs), ou elementos das famílias IIB e VIA, como o sulfeto de cádmio (CdS)⁵⁷.

Os semicondutores extrínsecos caracterizam-se como semicondutores intrínsecos onde são adicionadas, de forma controlada, impurezas ou dopantes, aumentando o número de elétrons livres ou o número de vazios eletrônicos⁵⁷. Assim, os semicondutores extrínsecos podem ser subdivididos em tipo *n* ou tipo *p*.

No tipo *p*, elementos trivalentes, isto é, contendo três elétrons em sua camada de valência, como alumínio, boro e gálio (Família IIIA), são adicionados

ao semiconductor, aumentando o número de vazios eletrônicos⁵⁷, como mostrado na FIG.9. Desta forma, como uma impureza trivalente possui somente três elétrons para completar as ligações covalentes, uma das ligações covalentes do silício ficará incompleta, gerando o vazio eletrônico⁵⁷.

FIGURA 10: Esquema de um semiconductor extrínseco do tipo p ⁵⁸.

No tipo n , elementos pentavalentes, isto é, contendo cinco elétrons em sua camada de valência, como fósforo (P), arsênio (As) e antimônio (Sb) (Família VA), são adicionados ao semiconductor, aumentando o número de elétrons livres⁵⁷, como mostrado na FIG.10. Desta forma, quando um átomo de uma impureza pentavalente é introduzido, este possui cinco elétrons para completar as ligações covalentes, sendo que um elétron excedente torna-se livre para condução⁵⁷.

FIGURA 11: Esquema de um semiconductor extrínseco do tipo n ⁵⁸.

São exemplos de semicondutores: Si, TiO_2 , ZnO, Fe_2O_3 , CdS, ZnS, entre outros⁶. Os semicondutores desempenham um papel importante em diversas áreas como, por exemplo, na fotocatalise heterogênea, onde as reações fotoinduzidas ocorrem na superfície do catalisador^{38,40}.

Devido às lacunas de oxigênio na superfície do TiO_2 , este comporta-se como um semicondutor do tipo n^{8,38,59} e, ao absorver fótons com energia igual ou maior que sua energia “band gap”, promove elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando um vazio eletrônico, se comportando como uma carga positiva, na banda de valência¹⁷.

Semicondutores com atividade fotocatalítica possuem grande potencial para aplicações em descontaminação ambiental²² nos chamados processos oxidativos avançados e, especialmente óxidos como TiO_2 ou ZnO, são utilizados para degradação fotocatalítica de compostos orgânicos em água^{6,60}. Grandes esforços têm sido feitos para a produção de catalisadores de TiO_2 suportados com a intenção de produzir revestimentos fotocatalíticos de alto desempenho⁷.

3.5 Fotocatálise por TiO_2

A purificação de rejeitos líquidos, como águas poluídas, é uma tarefa de grande importância na proteção ambiental. Entretanto, com as técnicas convencionais não é possível produzir uma degradação eficiente para todos os tipos de compostos, uma vez que muitos degradam de maneira muito lenta ou incompleta⁶². Recentemente, os POAs foram propostos como uma forma alternativa de tratamento da água⁶³.

Conforme mencionado, os POAs são baseados na formação de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), agente altamente oxidante¹. Devido à sua alta reatividade, oxidam uma ampla gama de poluentes de forma rápida e não-seletiva⁶³. Estes processos dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Dentre estes, pode-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton), denominados fotocatalise homogênea. Quando são utilizados semicondutores fotocatalíticos, como dióxido de titânio, o

processo é denominado fotocatalise heterogênea¹. Este é um novo e promissor ramo de degradação ambientalmente amigável⁷. O termo fotocatalise implica a combinação da fotoquímica com a catálise. São necessários a luz e o catalisador para produzir ou para acelerar uma reação química⁶⁴.

Em 1972, Fujishima e Honda descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO₂ irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio¹. A partir desta descoberta, segundo Nogueira¹, pesquisas sobre células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produzir combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.

A principal característica do processo de fotocatalise heterogênea é a possibilidade de se alcançar a completa degradação de compostos orgânicos, formando água, dióxido de carbono e íons inorgânicos, compostos não tóxicos ou de menor potencial tóxico^{1,63}, como mostrado na Eq. 3.

Onde:

$h\nu$: Energia do fóton incidente.

E_{bg} : Energia de “band gap”

As vantagens deste processo são, além de sua natureza destrutiva, o fato de ocorrer em condições de temperatura ambiente e na pressão atmosférica⁶³. Esse fato elimina os problemas referentes à disposição final de rejeitos^{61,65}, bem como o uso de técnicas físico-químicas tradicionais, como a adsorção em carvão ativado, ultrafiltração e osmose reversa, que são técnicas não destrutivas, transferindo apenas os poluentes de uma fase para outra, gerando novos rejeitos^{1,63}.

O TiO_2 é o semiconductor mais utilizado em fotocatalise¹, por ser um material de fácil obtenção, possuir baixo custo e grande estabilidade química⁷. Pesquisas^{5,7,31} mostram que a degradação fotocatalítica apresenta-se como uma alternativa viável para mineralização de poluentes orgânicos presentes na água ou no ar. A atividade fotocatalítica e os mecanismos de reação são influenciados pela estrutura cristalina e morfologia da superfície, entre outros fatores¹.

Para se compreender o mecanismo de ação do TiO_2 na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos é necessária a compreensão dos mecanismos em três sistemas distintos: química do estado sólido, reações interfaciais e química de soluções¹.

O processo de fotocatalise heterogênea é iniciado pela excitação do semiconductor, por exemplo, TiO_2 , através da absorção de fótons com energia maior ou igual à sua energia de “band gap”, levando à formação de vazios eletrônicos (h^+) na banda de valência, enquanto elétrons são promovidos da banda de valência à banda de condução, segundo a equação^{1,4}:

Onde:

$h\nu$ = energia da onda eletromagnética.

e^-_{BC} = elétron fotogerado.

h^+_{BV} = vazio fotogerado.

O semiconductor eletronicamente excitado reage com a água adsorvida, com íons hidroxila e com o oxigênio⁶², promovendo a reação na interface sólido/liquido⁶⁴. Assim, a água e íons hidroxila são oxidados a radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) pelos vazios na banda de valência (BV), enquanto que o oxigênio comporta-se como uma armadilha para os elétrons da banda de condução (BC)^{35,62}, como mostrado na FIG. 11. Primeiramente ocorre a formação do íon O_2^- , que pode posteriormente ser reduzido a $\cdot\text{OH}$ ⁶². Este último pode também reagir com elétrons e íons H^+ para produzir peróxido de hidrogênio. Em seguida, os elétrons fotogerados retornam à banda de valência e se recombinaem com os vazios eletrônicos produzindo calor³⁵.

FIGURA 12: Esquema representativo da partícula de um semicondutor¹.

No caso específico do TiO_2 as duas espécies, elétron/vazio eletrônico, podem se recombinar na estrutura do óxido, liberando energia na forma de calor. Os vazios eletrônicos podem reagir com a água, produzindo radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e os elétrons podem reduzir átomos de Ti^{4+} a Ti^{3+} . Há a competição entre a recombinação do par $\text{e}^-_{\text{BC}} / \text{h}^+_{\text{BV}}$ e transferência de cargas na interface catalisador/solução. A primeira inibe a atividade fotocatalítica do semicondutor e a segunda dará continuidade ao processo. Neste ponto, o oxigênio desempenha um importante papel como aceptor de elétrons, diminuindo a recombinação¹.

Radicais hidroxila são produzidos por vazios eletrônicos fotogerados e água adsorvida em sítios de Ti^{4+} na superfície, como mostra a Eq 5.

Pode ocorrer a formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), por adsorção do oxigênio molecular em sítios de Ti^{3+} , conforme Eq 6, e posterior redução do peróxido de hidrogênio, conforme Eq 7:

Há várias possibilidades para a reação entre os compostos orgânicos e os radicais hidroxila na superfície do catalisador. Pode ocorrer por ataque a uma molécula adjacente adsorvida, uma molécula em solução, ou pode ser liberado da superfície do semicondutor e se difundir pela solução como radical livre. Porém, devido a sua alta reatividade, o radical não é capaz de se difundir para longe da superfície sem reagir¹.

Os radicais podem oxidar os compostos adsorvidos na superfície do TiO_2 , o que ocorre somente na presença de luz e oxigênio, podendo levar à completa mineralização do poluente⁶². Neste caso, a função do oxigênio é mais do que ser um aceptor de elétrons, impedindo a recombinação de elétrons fotogerados com vazios eletrônicos. Para melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 é necessário prevenir a recombinação destes elétrons com os vazios eletrônicos e aumentar a área de superfície do TiO_2 ³⁵. Foi sugerido¹ que o oxigênio é responsável por dar continuidade às reações iniciadas por h^+_{BV} e $\cdot\text{OH}$, reagindo com os produtos das reações primárias e formando peróxidos, levando à formação de CO_2 e H_2O ¹.

Alguns aspectos influenciam a eficiência da fotocatalise do TiO_2 , dentre eles a fase cristalina, a adição de dopantes, a área superficial, e o pH da solução. Uma maior área superficial permite a adsorção de mais moléculas simultaneamente e, portanto, uma maior eficiência²⁷. Filmes de TiO_2 podem ser dopados com metais nobres, como ouro e platina, com prata, com terras raras³⁸, e com metais de transição do bloco *d* da tabela periódica, como o ferro⁶⁶. Esses metais são incorporados à estrutura cristalina do filme⁶⁷, e aumentam sua atividade fotocatalítica. O elétron fotogerado migra para o metal deixando o vazio eletrônico livre para se difundir pela superfície do semicondutor, onde pode oxidar compostos orgânicos³⁸. Outro efeito do dopante é a expansão da resposta do fotocatalisador para a região próxima do visível do espectro eletromagnético⁶⁶.

A fase cristalográfica influencia a eficiência da fotocatalise do TiO_2 ²⁷. Pesquisas^{1,5,32,33} mostram que a fase rutilo é menos fotoativa que a anatase, ou

até mesmo não fotoativa. Porém, outras pesquisas^{21,68} mostram que, considerando a diferença de energia de “band-gap” entre as fases, sendo 3,2 eV para a anatase e 3,0 eV para o rutilo, uma maior quantidade de rutilo leva a uma maior fotoabsorção na faixa de comprimentos de onda de 350 a 450 nm. Há uma maior probabilidade de promoção de elétrons da banda de valência para a de condução na fase rutilo, na faixa de comprimentos de onda citada, favorecendo a produção de pares elétron/vazios eletrônicos, levando à formação de maior número de radicais livres hidroxila e oxigênio. Radicais hidroxila são formados pela oxidação de grupos OH⁻²¹, como indicado na Eq 8.

Em misturas de fases de TiO₂, a transferência de elétrons da fase rutilo para anatase pode reduzir a recombinação de cargas geradas na fotorreação. Um aspecto importante na eficiência fotocatalítica é o tempo de vida dos portadores de carga. Para uma alta eficiência, o tempo de vida do par elétron/vazio eletrônico deve ser o mais longo possível, sendo alcançado com uma baixa velocidade de recombinação. Porém, contornos de grão, defeitos pontuais e impurezas são centros potenciais de recombinação. O par gerado tem que se difundir pela superfície do TiO₂, onde catalisam as reações²⁷.

Como a banda de condução da anatase se localiza 0,20 eV acima da banda do rutilo, a transferência de elétrons ocorre por ativação térmica. A banda de condução da anatase está em um nível mais energético do que a do rutilo, permitindo um maior potencial de redução²⁷. A transferência de elétrons entre as fases é um fator importante para uma atividade fotocatalítica mais eficiente²¹. Óxido de titânio amorfo não apresenta atividade fotocatalítica devido ao fato de o par elétron/vazio não possuir um tempo de vida satisfatório²⁷.

A atividade fotocatalítica do catalisador TiO₂ pode ser representada pela velocidade de decomposição do poluente modelo, como corantes, através da curva de variação de concentração do corante em função do tempo de exposição à iluminação UV⁵.

A fotocatalise heterogênea é um processo atrativo para a degradação de compostos halogenados como cloretos de alquila, haletos de aromáticos e

cloro alcenos, levando à formação de compostos menos nocivos ao meio ambiente, como CO_2 e HCl ⁶². Produtos químicos orgânicos estão presentes como poluentes em efluentes de ambos os setores, industrial e doméstico, devendo ser removidos ou destruídos antes de serem lançados para o meio ambiente³².

Independentemente do mecanismo sugerido, a fotocatalise tem se mostrado uma tecnologia bastante promissora na degradação de poluentes, podendo substituir muitas das chamadas tecnologias convencionais¹.

3.6 Estudo de degradação fotocatalítica

Mathews et al.⁶⁹ estudaram a influência da temperatura de recozimento sobre as propriedades fotocatalíticas de filmes finos de TiO_2 . Os filmes foram depositados sobre lâminas de vidro pelo método sol-gel, utilizando butóxido de titânio como fonte de titânio. Os filmes depositados foram curados a 100°C e, posteriormente, recozidos em temperaturas variando de 200 a 600°C . A atividade fotocatalítica foi avaliada através da degradação de uma solução de azul de metileno na concentração de 100 mg/L. A temperatura do reator fotocatalítico foi mantida em 25°C , o pH da solução ajustado em 2,8 com uma solução de H_2SO_4 diluída. Peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , com concentração de 8×10^{-3} M foi adicionado como agente oxidante. Foi utilizada uma lâmpada UV de 15 W emitindo em comprimento de onda de 370 nm. Observaram que, com o recozimento, a estrutura dos filmes mudou de amorfa para policristalina e com o aumento da temperatura, houve densificação dos filmes. Observaram também que houve maior efeito fotocatalítico com o aumento da temperatura de recozimento.

Tian et al.⁷⁰ estudaram a atividade fotocatalítica de pós de TiO_2 sintetizados pelo processo hidrotérmico, seguido de um pós-tratamento com amônia. Avaliaram a atividade fotocatalítica dos pós através da degradação do azul de metileno e do fenol, sob irradiação com luz ultravioleta durante 2 horas. Os experimentos de degradação foram realizados em reatores fotocatalíticos contendo 0,05 g de catalisador e 20 mL de solução de azul de metileno a 10 mg/L, e 20 mL de solução de fenol a 50 mg/L. As soluções foram mantidas no escuro, sob agitação, durante 30 minutos para o equilíbrio adsorção-dessorção. Em seguida, foram irradiadas com lâmpada UV de 20 W com emissão máxima

em 365 nm. Observaram que maior cristalinidade, maior área superficial e menor tamanho de grão resultam em maior atividade fotocatalítica do TiO_2 .

Sarantopoulos et al.⁷¹ estudaram a fotodegradação de ácido málico, imazapira e alaranjado G, utilizando como catalizador um filme de dióxido de titânio crescido sobre vidro borossilicato via infiltração química de organometálico em fase vapor (MOCVI). Os filmes foram crescidos entre 300 e 600 °C. Foi utilizado isopropóxido de titânio (TTiP) como fonte de titânio e oxigênio. Uma lâmpada UV (365 nm) de 125 W foi utilizada como fonte de radiação. Observaram que, com o aumento da temperatura, há aumento na cristalinidade dos filmes e, acima de 500 °C, há formação de uma mistura de fases anatase/rutilo. Os filmes apresentaram estrutura colunar. Observaram ainda que a degradação é mais eficiente quando foram utilizados filmes crescidos entre 400 e 500 °C, pois estes exibiam maior área de superfície específica e alta porosidade.

Zhang et al.⁷ estudaram o comportamento fotocatalítico de TiO_2 dopado com Ag depositados sobre carvão ativado via MOCVD. Titanato de tetrabutila foi utilizado como precursor tanto de titânio como oxigênio, e etanoato de prata foi utilizado como precursor de prata. Os fluxos dos dois precursores foram 400 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e 200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. Nitrogênio foi usado como gás de arraste. A temperatura de ensaio foi mantida em 873 K, por 15 h, para a deposição do TiO_2 , e 673 K para a deposição de Ag, com tempo de dopagem variando entre 0 e 10 h. Foi utilizado um reator com lâmpada ultravioleta emitindo no comprimento de onda de 365 nm e intensidade 1,2 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. A efetividade fotocatalítica foi avaliada pela fotodegradação de solução de alaranjado de metila. Observaram que a estrutura cristalina do TiO_2 é anatase recoberta com prata metálica. A razão Ag/Ti com maior eficiência foi de 0,0595.

Shi e Weng²¹ estudaram a correlação entre a ação fotocatalítica do TiO_2 e a variação da composição das fases formadas. As partículas de TiO_2 foram precipitadas após tratamento térmico a 353 K por 24 h, a partir de uma solução contendo 20 mL de TiCl_3 , de 15 a 20% em volume e 0,4 mL de HNO_3 , contendo 65 a 68% em volume. A solução resultante foi diluída em 40 mL de solução água/etanol, nas respectivas proporções 40:0; 30:10; 20:20; 10:30 e 0:40 em volume. A fotocatalise foi realizada com lâmpada UV de 11 W, com comprimentos de onda na faixa de 254 a 400 nm e intensidades variando de 2,7 a

0,4 mW.cm⁻². A distância entre a amostra e a lâmpada foi mantida em 10 cm. Observaram que a quantidade da fase anatase aumenta com o aumento do teor de etanol na solução. Fases mistas de TiO₂ contendo 60% de anatase aumentam a ação fotocatalítica em 270 e 400% quando comparadas com somente rutilo ou somente anatase, respectivamente.

Yanhui et al.⁷² estudaram a influência da porosidade sobre a atividade fotocatalítica de filmes de TiO₂ produzidos via sol-gel, sobre substrato de vidro. A porosidade foi produzida a partir de nanoesferas de carbono que, após a calcinação, deram lugar aos poros. A atividade fotocatalítica foi avaliada pela degradação do corante fucsina sob luz ultravioleta durante 2 horas. Houve a formação somente de anatase. O filme de TiO₂ poroso obteve maior atividade fotocatalítica quando comparado com o filme contínuo de TiO₂.

Duminica et al.⁵ estudaram o comportamento fotocatalítico de filmes finos de TiO₂ crescidos sobre Si (100) e aço inoxidável 304L via deposição química de organometálicos em fase vapor à pressão atmosférica (AP-MOCVD). A temperatura dos substratos variou de 350 a 600°C. Isopropóxido de titânio IV (TTiP) foi usado como fonte de titânio e oxigênio, com fração molar variando de 10⁻² a 10⁻⁵. A fotocatalise foi realizada utilizando uma lâmpada UV de 125 W com emissão de comprimento de onda em 365 nm, em solução de alaranjado G. A radiação observada foi de 1 mW.cm⁻². Observaram que abaixo de 420°C e para baixa fração molar de TTiP há formação somente de anatase. A eficiência catalítica aumenta com a espessura do filme até 300 nm. Entre 430 e 600°C há a formação, sobre o aço, de fase rutilo, diminuindo progressivamente a atividade fotocatalítica na faixa do ultra-violeta. A estrutura do TiO₂ é fortemente afetada pela temperatura do substrato e pela fração molar do precursor. A formação de rutilo ocorre em temperaturas mais elevadas, porém, a anatase é formada com maiores frações do precursor, podendo ocorrer mesmo em temperaturas mais altas.

Dai et al.⁷³ estudaram a atividade fotocatalítica de nanopartículas de dióxido de titânio com estrutura anatase mesoporosa, através da degradação do alaranjado de metila. Os experimentos de degradação foram realizados em reatores fotocatalíticos contendo 20 ppm de corante. As soluções foram mantidas no escuro, sob agitação, durante 15 minutos para o equilíbrio adsorção-

dessorção. Em seguida, foram irradiadas com lâmpada de UV com emissão máxima em 365 nm. Variaram o pH entre 1,5 e 5 e constataram maior eficiência em pH=2 e com concentração do catalisador de 1,0 g/L. A degradação do corante segue lei cinética de pseudo-primeira ordem. Após 45 minutos de iluminação 98% do corante havia sido mineralizado.

Maeda et al.⁷⁴ estudaram os efeitos da cristalinidade e tamanho de grão sobre a atividade fotocatalítica de filmes de dióxido de titânio preparados por deposição química em fase vapor assistido por plasma (PECVD) e sol-gel, com recozimento em temperaturas entre 500 e 900°C. Observaram que o método de preparação influencia fortemente a fase cristalográfica formada e o tamanho de cristalito. O tamanho de grão dos filmes produzidos pelo método de PECVD são mais grosseiros do que aqueles produzidos via sol gel, recozidos nas mesmas temperaturas em que foram crescidos filmes por PECVD. Tanto no PECVD quanto no sol-gel é observada a formação somente de anatase nos filmes recozidos a 500 e 600°C, e a transição de anatase para rutilo ocorre quando o recozimento é feito acima de 700 °C. Em ambos os métodos de preparação, os filmes de TiO₂ contendo somente anatase apresentaram melhores resultados fotocatalíticos.

Mills et al.⁶⁵ estudaram o comportamento de filmes de TiO₂ crescidos pelas técnicas APCVD e sol-gel na fotodegradação do ácido esteárico, utilizando lâmpadas com emissão UV. Observaram a completa degradação do ácido esteárico pelos filmes produzidos por ambas as técnicas de crescimento.

Shang et al.⁷⁵ estudaram a fotodegradação do composto formaldeído e observaram que a atividade fotocatalítica de filmes de TiO₂, preparados via processo sol gel sobre substrato de aço inoxidável, está relacionada à cristalinidade e espessura do filme. Quando a espessura do filme de TiO₂ excede um determinado valor (cerca de 250 nm), a sua atividade fotocatalítica permanece inalterada, o que indica que apenas em determinadas espessuras o filme de TiO₂ foi eficaz na reação fotocatalítica.

Guettai e Amar⁶³ estudaram a degradação do corante alaranjado de metila via fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ na forma de pó como catalisador. Foram utilizadas 2 lâmpadas UV de 15 W cada, emitindo no comprimento de onda de 365 nm. Foi utilizado corante alaranjado de metila com

concentrações variando entre 5 e 75 mg/L. A faixa de pH estudada variou entre 2 e 10 e a concentração de catalisador foi fixada em 0,8 g/L. A exposição à luz UV começou após 1h de contato do catalisador com o corante na ausência de luz, e durou 390 minutos. Foi utilizado nos ensaios um foto-reator de 1L de capacidade e agitação magnética durante todo o ensaio. Observaram que concentrações de corante de até 50 mg/L degradam após 3h de exposição, enquanto que concentrações maiores de corante degradam com menor velocidade, necessitando de maior tempo de irradiação para atingir a decomposição completa. Foi observado também que a fotodegradação é mais acentuada em pH ácido que em pH alcalino, devido à adsorção do corante ao catalisador ser melhor em pH ácido. Houve completa mineralização do corante em pH = 2 e concentração de corante 15 mg/L.

Guettai e Amar³, em outro trabalho, estudaram a decomposição fotocatalítica do alaranjado de metila utilizando TiO₂ como fotocatalisador. Foram utilizadas duas lâmpadas com emissão UV, 365 nm e potência de 15 W cada. A concentração do corante variou de 5 a 75 mg/L. O pH foi mantido constante em pH = 3. O catalisador utilizado foi o pó Degussa P25, na concentração de 0,8 g/L. O tempo de ensaio foi de 6 horas, sendo a primeira hora no escuro para se atingir o equilíbrio adsorção-dessorção. Observaram que a degradação ocorre somente no regime fotocatalítico, isto é, somente na presença do TiO₂ e iluminação UV, e que menores concentrações de corante são degradadas com maior velocidade, uma vez que há menor competição dos sub-produtos de reação pelos sítios de adsorção do catalisador. Foi observado também, que a cinética de degradação segue a Lei de Langmuir – Hinshelwood, levando a uma degradação de pseudo-primeira ordem, isto é, para reações onde a concentração do reagente é muito baixa, normalmente em mili-molar, segundo a equação 9:

$$\frac{-dC_t}{dt} = K_{ap} \cdot C_0 \quad (9)$$

Onde:

C_0 = concentração inicial do composto

C_t = concentração do composto em determinado tempo

t = tempo de irradiação

K_{ap} = constante de velocidade aparente

Integrando-se a equação 9, obtém-se:

$$-\ln (C/C_0) = K_{ap} \cdot t \quad (10)$$

A equação 10 transforma-se em:

$$C = C_0 + e^{-K_{ap} \cdot t} \quad (11)$$

Linearizando a equação 11, obtém-se a equação de 1º grau:

$$\ln C = \ln C_0 - K_{ap} \cdot t \quad (12)$$

O sinal negativo de K_{ap} indica que o composto está sendo degradado e sua concentração na solução diminui com o tempo.

Segundo He et al.⁷⁶, a cinética de degradação do alaranjado de metila segue a lei de pseudo-primeira ordem. Esta lei assume que a etapa inicial da reação de degradação é o ataque à molécula do corante pelo radical hidroxila ($HO\cdot$) e que, durante todo o processo de degradação, a produção deste radical permanece constante e reage somente com o poluente orgânico.

Lachheb et al.⁷⁷ estudaram a fotodegradação dos corantes vermelho de metila e vermelho do congo, azo corantes, utilizando TiO_2 irradiado por luz UV. Foi utilizado o pó Degussa P25 como catalizador, e lâmpadas de mercúrio de alta pressão de 125 W. Observaram que a degradação ocorre somente na presença de TiO_2 e sob luz UV, indicando que a degradação ocorre no regime fotocatalítico. As reações seguiram degradação de pseudo-primeira ordem.

3.7 Variáveis que influenciam o processo fotocatalítico

Segundo Tôrres⁷⁹, as variáveis mais importantes no processo fotocatalítico são:

- concentração e tipo de fotocatalisador;
- projeto do reator;
- fonte de radiação;
- concentração do poluente;
- pH do meio reacional.

A seguir estão apresentadas algumas das variáveis que influenciam o processo fotocatalítico.

3.7.1 Reatores fotocatalíticos

Para aplicações fotocatalíticas como o tratamento de água, o catalisador, TiO_2 , geralmente é disperso em solução aquosa, que contém o poluente a ser degradado. Segundo Bispo Júnior⁶¹, a maior parte dos trabalhos sobre fotocatalise utiliza configurações de reatores nas quais esse catalisador se encontra em suspensão, porém este tipo de reator tem um grande inconveniente: as partículas do catalisador devem ser separadas da fase líquida, o que envolve tempo, energia e maior custo de operação^{7,78}. Para evitar as etapas de recuperação, a utilização de reatores onde o fotocatalisador encontra-se fixo em suportes é uma opção para o processo fotocatalítico, com a vantagem de não ser necessária uma etapa de separação no final do processo entre o catalisador e a solução degradada, como acontece nos processos que utilizam o catalisador em suspensão^{11,61}.

Para se obter uma boa eficiência no processo fotocatalítico, a configuração do reator é de grande importância. Diversos tipos têm sido utilizados em fotocatalise. O desafio do projeto destes reatores está relacionado com diversas variáveis, pois no sistema ocorrem vários fenômenos simultaneamente⁷⁹.

Vários tipos de suportes para o catalisador têm sido propostos. Dentre eles pode-se citar: vidro (fibra, placas e areia), sílica-gel, fibras óticas de quartzo, aço inoxidável, etc⁶¹.

3.7.2 Corante alaranjado de metila

Na indústria têxtil, é estimado que cerca de 10 a 15% dos corantes são perdidos durante o processo de tingimento, sendo lançados como efluentes. Da produção mundial de corantes, entre 50 e 70% são azo compostos. Estes rejeitos podem gerar eutrofização e subprodutos perigosos através da oxidação, hidrólise ou outras reações químicas⁶³.

Arilaminas são compostos formados por grupo amina ligado a um anel aromático ($\text{Ar} - \text{NH}_2$) e, em presença de ácido nitroso (HNO_2), reagem com ácido sulfúrico, dando origem a sais de diazônio estáveis ($\text{Ar} - \text{N}^+ \equiv \text{N} \text{X}^-$). Os sais de

arenodiazônio sofrem reação de acoplamento com os anéis aromáticos ativados, como fenóis ou arilaminas, dando origem a um produto colorido denominado composto azo ($\text{Ar} - \text{N}=\text{N} - \text{Ar}'$)⁸⁰.

Os produtos de acoplamento azo são amplamente empregados como corantes, devido à conjugação estendida dos orbitais π aromáticos, fazendo com que estes compostos absorvam luz na região do visível do espectro eletromagnético⁸⁰.

O corante alaranjado de metila, de grau analítico, foi escolhido como poluente modelo neste trabalho por ser um modelo simples da classe dos azo-compostos, usados como corante na indústria. É um composto conhecido como indicador ácido-base, sendo laranja em meio básico e vermelho em meio ácido⁶³. Sua faixa de viragem é de pH 3,1 a 4,4⁸¹. Sua estrutura é caracterizada pelo grupo azo entre os anéis aromáticos, além de ser um sal de ácido sulfônico, responsável pela alta solubilidade desta classe de corantes em água. Sua estrutura está apresentada esquematicamente na FIG. 12. Quando dissolvido em água destilada, apresenta dois picos de absorção máxima no espectrofotômetro, um em 270 nm e outro, mais intenso, em 458 nm⁶³.

FIGURA 13: Estrutura da molécula do corante alaranjado de metila^{63,82}.

As propriedades físico-químicas do corante alaranjado de metila estão descritas na TAB.2.

TABELA 2: Propriedades físico-químicas do alaranjado de metila^{2,82}.

Propriedade	Valor
Fórmula molecular	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}$
Massa molar (g/mol)	327,34
λ_{max}	464 nm

Técnicas físico-químicas tradicionais de degradação, como adsorção em carvão ativado, ultrafiltração e osmose reversa, podem ser utilizadas. No entanto, são técnicas não destrutivas, transferindo apenas os poluentes de uma fase para outra, gerando novos rejeitos. Outro ponto importante é a presença de alto grau de anéis aromáticos nas moléculas dos corantes modernos, tornando a degradação biológica ineficiente⁶³.

Por estas razões, tornou-se essencial o desenvolvimento de novas tecnologias de purificação de rejeitos líquidos, levando à completa destruição dos contaminantes⁶³.

3.7.3 Fonte de irradiação

A luz pode ser descrita pelo seu comportamento dual, isto é, tanto como partícula quanto como onda. Em sua forma ondulatória pode ser descrita como uma onda eletromagnética, com oscilação dos campos elétrico e magnético, perpendiculares entre si.

Uma onda pode ser caracterizada pela equação geral da ondulatória:

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (13)$$

Onde:

c = velocidade da luz no vácuo $\sim 2,998 \cdot 10^8$ m/s

λ = comprimento de onda

ν = frequência de oscilação, em Hz (hertz)

A energia da luz pode ser melhor descrita em termos de partículas, os fótons, que transportam uma quantidade de energia, descrita pela equação:

$$E = h \cdot \nu \quad (14)$$

Onde:

E = energia do fóton

h = constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s)

ν = frequência de oscilação

Substituindo-se a equação (13) em (14), tem-se:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (15)$$

A equação 15 mostra a relação entre o comprimento de onda e sua energia. Quanto menor o comprimento de onda maior será a energia do fóton.

O espectro eletromagnético compreende as freqüências, desde as mais baixas (ondas de rádio) até as mais elevadas (raios – γ). A região visível ao ser humano é uma faixa estreita de freqüências deste espectro, compreendendo os comprimentos de onda entre o vermelho, 800 nm e o violeta, 400 nm. A região ultravioleta está situada entre o espectro visível e os de raios X, com comprimentos de ondas entre 400 nm e 100 nm⁸¹. Uma representação do espectro eletromagnético está mostrado na FIG. 13:

FIGURA 14: Espectro eletromagnético.

Nair et al.⁶⁸ estudaram a degradação do fenol por filme de TiO₂, obtido pelo método sol-gel. Os ensaios foram realizados com iluminação por radiação UV e com luz visível. Observaram que melhores resultados de degradação ocorrem quando o sistema é iluminado por radiação UV.

3.7.4 Influência do pH

O pH é um parâmetro importante a se considerar nos processos de fotodegradação de corantes⁶³. Sua influência ocorre sobre a adsorção do corante na superfície do catalisador e depende, entre outros fatores, da força eletrostática existente entre o corante e o catalisador. No caso do alaranjado de metila, um

corante aniônico, há grande densidade de carga negativa na molécula, quando dissolvido em água. Em pH ácido ocorre melhor adsorção devido à interação do catalisador com o ácido⁶³, segundo a equação 16^{63,83}:

Em pH alcalino a degradação do corante é muito menos acentuada, devido a uma menor interação do corante com o catalisador, conforme mostra a Eq 17^{63,83}:

Uma possível explicação para isso é o comportamento anfótero do TiO_2 . A variação do pH para valores maiores ou menores proporciona a formação de cargas superficiais negativas ou positivas, respectivamente, na superfície do semicondutor^{63,83}. A modificação da carga superficial afeta as etapas de adsorção-dessorção das espécies presentes no meio⁶¹.

Para pHs abaixo de 6 é observada forte adsorção do corante sobre as partículas de TiO_2 , resultado da atração eletrostática. Em solução alcalina, as moléculas de alaranjado de metila estão negativamente carregadas, sofrendo repulsão. Assim, devido à repulsão Coulômbica, há menor adsorção. Em pH elevado, os radicais hidroxila são rapidamente absorvidos, não tendo oportunidade de reagir com o corante. Por esta razão, corantes aniônicos, como o alaranjado de metila, sofrem melhor foto-reação em pH ácido⁶³.

Guettai e Amar⁶³ conduziram experimentos utilizando pó de TiO_2 , com pH variando entre 2 e 10, a fim de encontrar o pH ótimo para a decomposição do alaranjado de metila. Em todos os experimentos, o pH foi ajustado com quantidade adequada de solução de H_2SO_4 ou NaOH para acidificar ou alcalinizar o meio. Foi observado que em pH ácido (2, 3 e 5) foram obtidos os melhores resultados após 5h de irradiação, chegando a 98,58% de perda de coloração, enquanto que em pH = 9,01 a perda de cor foi de apenas 16, 67%. Houve completa mineralização do corante na concentração de 15 mg/L em pH = 2.

Qaradawi e Salman⁸⁴ estudaram a fotodegradação do corante alaranjado de metila utilizando TiO_2 como catalisador. A radiação ultravioleta para ativação do catalisador foi obtida a partir da luz solar. Foram estudados os valores de pH 3, 5, 7 e 9. O tempo de irradiação foi de 5h. Observou-se que a maior degradação foi proporcionada em pH = 3. Não foi observado decaimento na concentração do corante na ausência de luz ou na ausência de catalisador.

Qamar e Muneer⁸³ estudaram a degradação da vanilina utilizando como catalisador pó de TiO_2 Degussa P25, variando o pH na faixa de 2 a 12. Observaram que a velocidade de degradação para decomposição e/ou mineralização do composto diminuía com o aumento do pH, e que a maior velocidade de degradação ocorreu em meio ácido. Observaram também que o processo fotocatalítico depende de diversas variáveis, como por exemplo, a interação eletrostática entre a superfície do semicondutor e as moléculas tanto do solvente quanto dos radicais formados durante o processo. O estado de ionização da superfície do fotocatalisador pode ser protonado e desprotonado sob condições ácidas ou alcalinas.

Dai et al.⁷³ estudaram a degradação do corante alaranjado de metila utilizando suspensão de nanopartículas de TiO_2 , sob iluminação UV emitida por uma lâmpada de mercúrio de 250 W e emissão de comprimento de onda em 365 nm. A concentração do corante foi fixada em 20 ppm. Observaram que a maior velocidade de degradação ocorreu para pH = 2.

No trabalho apresentado por He et al.⁷⁶, o corante alaranjado de metila foi degradado com sucesso, utilizando pó Degussa P 25 (TiO_2) como catalisador. Foi utilizada a técnica de fotodegradação, utilizando uma lâmpada de xenônio de 450 W e com emissão de 320 nm, associada à aplicação de ultra-som. Foi observado que melhores resultados de degradação ocorrem em meio ácido, com pH = 2. A cinética de degradação do alaranjado de metila segue uma lei de pseudo-primeira ordem.

3.7.5 Concentração do fotocatalisador

Segundo Bispo Júnior⁶¹, as taxas iniciais de degradação fotocatalítica são diretamente proporcionais à quantidade de catalisador, e dependem da geometria do fotoreator e das condições de trabalho no mesmo. Esse valor limite

corresponde à máxima quantidade de TiO_2 na qual todas as partículas, ou seja, toda a superfície exposta, é totalmente iluminada.

Guettai et al.⁶³ observaram que para o TiO_2 em suspensão a velocidade de degradação aparente (K_{ap}) aumenta rapidamente com o aumento da concentração de catalisador, no intervalo de 0,2 a 0,8 g/L, provavelmente devido ao aumento de sítios ativos. Observaram que a composição mais efetiva foi obtida com a concentração de 0,8 g/L de catalisador. Outros aumentos na quantidade de catalisador levaram a uma diminuição na velocidade de degradação do corante. Para o sistema estudado, este fenômeno pode ser explicado pela dispersão da luz causada pelo catalisador em suspensão. De fato, com o aumento da carga de catalisador, diminui a penetração de luz e, assim, o volume de solução fotoativada.

3.7.6 Concentração do corante

As emissões de rejeitos da indústria têxtil têm concentrações de corantes entre 10 e 50 ppm⁶³.

Guettai e Amar⁶³ estudaram a degradação do corante alaranjado de metila via fotocatalise heterogênea, utilizando TiO_2 , na forma de pó, como catalisador. Para a concentração de 75 mg/L da solução de alaranjado de metila e $\text{pH} = 3$ a degradação chegou a 70% após 390 minutos de teste. Entretanto, os autores pontuaram que melhores resultados podem ser obtidos aumentando-se o tempo de reação. Acima de 75 mg/L a reação tornou-se muito lenta.

Com o aumento da concentração inicial de corante, aumenta a probabilidade de reações entre moléculas do corante e espécies oxidadas ocorrerem, levando a um aumento da velocidade de perda de coloração. Por outro lado, a eficiência diminui com o aumento da concentração, pois pode ocorrer a diminuição da produção de vazios eletrônicos ou radicais hidroxila na superfície do catalisador, uma vez que os sítios ativos estão bloqueados por íons do corante. Outra possível causa é absorção de radiação UV pelas moléculas do corante ao invés do TiO_2 ⁶³.

Qaradawi e Salman⁸⁴ estudaram a degradação do corante alaranjado de metila via fotocatalise heterogênea, utilizando TiO_2 como catalisador. Foi utilizado corante alaranjado de metila nas concentrações variando entre 2×10^{-3} e

$1 \times 10^{-5} \text{M}$, dentro da faixa que obedece à lei de Lambert-Beer. A faixa de pH estudada variou entre 3 e 9. A concentração ótima de catalisador foi de 4 g/L. Foi utilizado nos ensaios um foto-reator de 0,5L de capacidade. O tempo de exposição foi de 5h, após um período de 10h de contato do catalisador com o corante na ausência de luz. Observaram que a concentração ótima de alaranjado de metila é de $4 \times 10^{-5} \text{M}$. Com o aumento da concentração do corante ocorre diminuição da velocidade de degradação, possivelmente devido à saturação do catalisador pelo corante. Não observaram decaimento na concentração do corante na ausência de luz ou na ausência de catalisador.

3.7.7 Adsorção

A adsorção é um fator importante para a compreensão da reatividade da superfície. A presença de íons H^+ ou OH^- induzem a formação de características ácidas ou básicas, respectivamente¹.

Os processos de adsorção e dessorção em sistemas aquosos são determinados pelas características tanto do adsorvente quanto do adsorbato (soluto). Vários fatores influenciam a adsorção de compostos orgânicos, como o tamanho da cadeia carbônica, a presença de anéis aromáticos e de grupos polares. Outros fatores que podem influenciar o processo são temperatura, agitação e pH¹.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Substratos

Os substratos utilizados para testes fotocatalíticos consistem de lâminas de borossilicato de dimensões 25 mm x 76 mm, com área exposta de 19 cm², e espessura de aproximadamente 1 mm. Foram utilizados, por conveniência, substratos de silício (100) para as análises de secção transversal e medidas de espessura dos filmes.

Ambos os substratos foram lavados numa solução aquosa a 5% H₂SO₄, enxaguados em água deionizada em abundância, secos em nitrogênio e imediatamente inseridos no reator do equipamento MOCVD.

4.2 O equipamento MOCVD

Para obtenção de filmes finos por meio da técnica MOCVD, foi utilizado um equipamento MOCVD horizontal convencional, existente no Laboratório de Filmes Finos do CCTM/IPEN. O equipamento tem como principais componentes uma câmara de reação, que consiste em um reator de quartzo aquecido por um forno infravermelho, e uma bomba de vácuo que mantém a câmara de reação sob pressão inferior à atmosférica. O precursor organometálico, bem como as linhas de condução de gás, são mantidos aquecidos por meio de cordões de aquecimento, o que evita que vapores organometálicos se condensem antes que atinjam o porta-amostra. O gás vetor utilizado é N₂. Uma bomba de palhetas de vazão 40 m³/h permite manter o sistema em vácuo dinâmico. Uma válvula de agulha está instalada na entrada do reator e sua função é manter as linhas à pressão atmosférica, enquanto trabalha-se a uma pressão menor dentro do reator. O precursor é mantido a uma temperatura suficiente para que seja atingida a pressão de vapor adequada, aproximadamente 35-40°C, para o isopropóxido de titânio IV.

A FIG.14a mostra esquematicamente o equipamento utilizado para crescimento dos filmes finos de TiO_2 por MOCVD. Na FIG.14b está apresentada a vista geral do equipamento e, na FIG.14c, detalhe do reator em funcionamento.

FIGURA 15: (a) Equipamento MOCVD mostrado esquematicamente; (b) vista geral do equipamento; (c) detalhe do forno em funcionamento.

4.3 Filmes Finos de TiO_2

4.3.1 Crescimento dos filmes

O crescimento dos filmes de TiO_2 foi realizado pela técnica MOCVD. Isopropóxido de titânio IV (99,999% de pureza) foi utilizado como precursor organometálico, sendo fonte tanto de titânio como de oxigênio. Na FIG. 15 está representado o gráfico da pressão de vapor do isopropóxido de titânio IV, utilizado neste trabalho, em função da temperatura da fonte.

FIGURA 16: Pressão de vapor do precursor organometálico isopropóxido de titânio IV em função da temperatura da fonte⁵³.

Os filmes foram crescidos sobre os substratos de silício e de borossilicato, preparados conforme descrito no item 4.1.1, nas temperaturas de 400 e 500°C. Primeiramente, com tempos de crescimento de 15, 30 e 60 minutos em ambas as temperaturas e, posteriormente, com tempos de crescimento de 20 e 40 minutos a 400°C e 11 minutos a 500°C. As linhas de condução do organometálico foram mantidas aquecidas a 70°C. O nitrogênio foi utilizado como gás vetor e de arraste. Os parâmetros de processo otimizados com base em trabalhos anteriores realizados pelo grupo de filmes finos no IPEN, estão listados na TAB. 3.

TABELA 3: Parâmetros de processo utilizados no crescimento de filmes finos de TiO₂.

Tempo de crescimento:	11, 15, 20, 30, 40 e 60 minutos
Temperatura de crescimento:	400 e 500°C
Temperatura da fonte:	39°C
Fluxo do precursor organometálico:	0,5 mL/min
Fluxo do gás de arraste:	0,5 mL/min
Fluxo do gás vetor:	0,5 mL/min
Pressão do reator:	50 mbar

As amostras foram colocadas sobre suporte de grafite e inseridas no reator de quartzo do equipamento. O crescimento ocorre após ser atingida a temperatura de trabalho, com liberação do fluxo do precursor na linha.

4.3.2 Caracterização dos filmes por microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo

Os filmes crescidos sobre borossilicato e sobre silício (100) foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG) e detector de elétrons secundários, FEI Quanta 600. A análise morfológica do filme foi realizada sobre a superfície do borossilicato e, por conveniência, a medida da espessura dos filmes foi realizada na secção transversal dos substratos de silício.

O tamanho médio de grão foi calculado a partir da média aritmética do tamanho de cinco grãos, para cada condição, medidos através da análise de imagens obtidas em MEV-FEG da superfície das amostras.

4.3.3 Caracterização dos filmes por difração de raios-x

Para a caracterização do substrato de borossilicato, bem como da estrutura dos filmes de TiO_2 crescidos sobre esse substrato foi utilizado um difratômetro de raios-x Philips, modelo MPD 1880, utilizando-se fonte de radiação monocromática $\text{Cu-K}\alpha$. As medidas foram tomadas na configuração θ - 2θ , no intervalo de 2θ variando entre $2,5^\circ$ a 90° , com passo de $0,02^\circ$. Para identificação das fases cristalográficas utilizou-se o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

4.4 Ensaios fotocatalíticos

4.4.1 Reator fotocatalítico

Neste trabalho foi desenvolvido um reator fotocatalítico para estudar a degradação do alaranjado de metila em solução aquosa, utilizando TiO_2 como fotocatalisador.

O reator fotocatalítico consiste de um recipiente transparente contendo a solução de alaranjado de metila a ser degradada, o fotocatalisador suportado e

a fonte de radiação. Estes elementos foram acondicionados em uma caixa de alumínio para evitar perda de fótons e para proteção dos usuários contra a radiação emitida pelas lâmpadas ultravioleta (UV). A distância entre o catalisador e a fonte de radiação foi fixada em 10 cm. A FIG.16 apresenta, esquematicamente, a montagem do equipamento.

FIGURA 17: Esquema do reator fotocatalítico.

Como fonte de radiação ultravioleta foram utilizadas duas lâmpadas de luz negra, marca General Electric (GE), com potência nominal de 15 watts, e comprimento de onda 365 nm, mostradas na FIG.17.

FIGURA 18: Lâmpadas de radiação ultravioleta. (a) desligadas, (b) ligadas.

A verificação do comprimento de onda emitido pelas lâmpadas foi realizada através do equipamento espectrorradiômetro Luzchem Research, modelo SPR-02, com distância fixada em 10 cm. Para otimizar a emissão dos fótons para a solução, as lâmpadas foram posicionadas na horizontal.

4.4.2 Avaliação da atividade fotocatalítica

O corante alaranjado de metila foi utilizado como poluente modelo. A avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 foi realizada por meio da análise da degradação do corante, através das medidas de concentração em função do tempo de exposição.

O espectro de absorção molecular do alaranjado de metila foi determinado submetendo uma amostra do corante, com concentração de 5 mg/L, à leitura no espectrofotômetro, marca Varian, modelo Carry 1E, com varredura de comprimentos de onda variando de 200 a 800 nm, para determinar o comprimento de onda onde ocorre a absorção máxima do alaranjado de metila.

O corante sólido foi pesado em balança analítica, marca Shimadzu, modelo AY220, e, posteriormente, dissolvido em água deionizada. As soluções foram diluídas para o preparo de soluções com concentrações de 0,5 a 5 mg/L para a realização da curva de calibração analítica de acordo com a lei de Lambert-Beer, segundo a equação⁸¹:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (18)$$

Onde:

A = absorbância

ε = absortividade molar do composto (L / mol.cm)

l = caminho óptico (cm)

C = concentração do composto (mol / L)

As soluções utilizadas na curva de calibração foram colocadas em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico e analisadas em espectrofotômetro. Água foi utilizada como branco a fim de ser o zero de calibração do equipamento. A curva de calibração é um referencial para determinação da concentração das soluções de alaranjado de metila durante os ensaios de degradação, através da leitura da absorbância. Os dados de

absorbância apresentam uma relação linear com a concentração, e não logarítmica como ocorre com a transmitância, conforme mostra a equação 19⁸¹. Esta relação pode ser representada num gráfico de coordenadas cartesianas.

$$A = - \text{Log } T \quad (19)$$

Onde:

A = absorbância

T = Transmitância

Para relacionar a concentração de uma alíquota desconhecida com o valor de absorbância lida, utiliza-se a regressão linear, uma ferramenta estatística que permite relacionar os dados experimentais a fim de se obter a reta que melhor se adéqua aos pontos obtidos (reta média), que está de acordo com a Lei de Lambert-Beer. Através desta ferramenta obtém-se o R^2 que demonstra o grau de fidelidade das medidas experimentais com a reta média. O R^2 é o coeficiente de determinação, e deve ser o mais próximo possível de 1 para representar um verdadeiro ajuste linear. Quanto mais próximo de 1 for o R^2 , maior é a confiabilidade dos resultados⁸¹.

Foi realizado o ensaio de avaliação da fotólise do corante, com radiação UV na ausência do catalisador a fim de verificar se há ocorrência de degradação do corante somente com a exposição às lâmpadas. O ensaio foi realizado nas mesmas condições de ensaio na presença do catalisador, por um período de 5 h, sob agitação constante e temperatura ambiente.

A eficiência fotocatalítica dos filmes de TiO_2 foi avaliada para todas as condições de crescimento apresentadas no item 4.3.1. A solução permaneceu em contato com o TiO_2 durante uma hora, na ausência de iluminação, para a ocorrência do equilíbrio de adsorção-dessorção da solução sobre o filme de TiO_2 .

Os testes fotocatalíticos foram realizados com corante alaranjado de metila, com concentração de 5 mg/L e pHs 2,00 7,00 e 10,00. As alíquotas foram recolhidas através de uma seringa, conectada à solução por meio de uma mangueira plástica de 2,5 mm de diâmetro. As alíquotas foram coletadas no intervalo de 10 a 300 minutos. Após a leitura foram recolocadas na solução.

A perda de coloração da solução foi analisada em espectrofotômetro, medindo-se os valores de absorbância em 464 nm, comprimento de onda onde

ocorre a absorção máxima do alaranjado de metila. Em todos os experimentos, o pH foi ajustado com quantidade adequada de solução de H_2SO_4 ou NaOH .

A degradação do corante alaranjado de metila pode ser obtida a partir de um gráfico C/C_0 em função tempo, onde C representa a concentração do alaranjado de metila nas alíquotas, e C_0 a concentração do corante no tempo zero. Como já mencionado anteriormente, para avaliar em qual condição ocorreu a maior degradação do corante, foi obtida a constante de velocidade aparente (k_{ap}), assumindo uma reação de pseudo primeira ordem^{3,69}.

A constante de velocidade aparente k_{ap} foi calculada através do gráfico $\ln(C_0/C)$ em função do tempo, onde se obtém o coeficiente angular da reta (k_{ap}).

A avaliação da atividade fotocatalítica foi obtida através da porcentagem de degradação do corante, medido diretamente, e através da constante de velocidade aparente k_{ap} .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização do substrato borossilicato, a estrutura e morfologia dos filmes finos de TiO_2 crescidos a 400 e 500°C, e sua influência sobre a eficiência fotocatalítica.

5.1 Caracterização do substrato borossilicato

Na FIG.18 está apresentado o difratograma de raios x do substrato de borossilicato, utilizado no crescimento dos filmes. Observa-se que não há picos definidos, indicando que o substrato é amorfo.

FIGURA 19: Difratograma de raios x do borossilicato.

5.2 Caracterização dos filmes finos de TiO_2

A observação por MEV-FEG da secção transversal de amostras de borossilicato recobertas por TiO_2 é muito difícil. O substrato não é condutor e desvia o feixe eletrônico. O recobrimento com ouro ou carbono não é apropriado,

pois cria artefatos na imagem. Dessa forma, foram observadas as secções transversais de apenas uma amostra de TiO_2 crescido a 400°C sobre borossilicato e uma amostra de TiO_2 crescido também sobre borossilicato a 500°C . A morfologia dos filmes crescidos sobre o vidro foi comparada à morfologia dos filmes crescidos sobre Si. A 400°C o filme é denso, e a 500°C apresenta estrutura colunar e cresce perpendicular à superfície do substrato tanto no vidro quanto no silício, como mostra a FIG.19. Assim, passou-se a analisar a secção transversal apenas dos filmes crescidos sobre silício.

FIGURA 20: Secção transversal de filmes de TiO_2 crescidos: (a) 400°C sobre vidro; (b) 400°C sobre Si; (c) 500°C sobre vidro; (d) 500°C sobre Si.

5.2.1 Crescimento a 400°C

Para a análise da morfologia e tamanho médio de grão, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG). Nas FIG. 20a e 20b está mostrada a superfície do filme de TiO_2 crescido sobre borossilicato a 400°C por 15 minutos. Nas FIG. 20c e 20d está apresentada a secção transversal do filme crescido sobre Si (100). O filme possui espessura média de 184 nm.

FIGURA 21: Filme de TiO_2 crescido por 15 minutos a 400°C. (a) superfície; (b) ampliação de uma região de (a); (c) secção transversal; (d) ampliação de uma região de (c).

Nas FIG. 21a e 21b está mostrada a superfície do filme de TiO_2 crescido sobre borossilicato a 400°C por 30 minutos. Nas FIG. 21c e 21d está apresentada a secção transversal do filme crescido sobre Si (100). O filme possui espessura média de 395 nm.

FIGURA 22: Filme de TiO_2 crescido por 30 minutos a 400°C . (a) superfície; (b) ampliação de uma região de (a); (c) secção transversal; (d) ampliação de uma região de (c).

Nas FIG. 22a e 22b está mostrada a superfície do filme de TiO_2 crescido sobre borossilicato a 400°C por 60 minutos. Nas FIG. 22c e 22d está apresentada a secção transversal do filme crescido sobre Si (100). O filme possui espessura média de 762 nm.

FIGURA 23: Filme de TiO_2 crescido por 60 minutos a 400°C . (a) superfície; (b) ampliação de uma região de (a); (c) secção transversal; (d) ampliação de uma região de (c).

Observa-se que há uma interface plana entre filme e substrato, que os filmes apresentam estrutura compacta e espessura uniforme. A espessura dos filmes aumenta com o tempo de crescimento.

A seguir, na TAB. 4, estão apresentadas as características morfológicas dos filmes de TiO_2 crescidos a 400°C .

TABELA 4: Resumo das características morfológicas dos filmes de TiO_2 crescidos a 400°C .

Tempo de crescimento (min)	Espessura	Morfologia	Tamanho médio de grão (nm)
15	184 nm	densificada	160
20	260 nm*	-	-
30	395 nm	densificada	216
40	520 nm*	-	-
60	762 nm	densificada	292

* valores calculados através da velocidade de crescimento dos filmes.

A partir da análise das imagens de superfície dos filmes de TiO_2 pode-se observar que, em todos os tempos de crescimento na temperatura de 400°C , formaram-se grãos de tamanho heterogêneo. Observa-se também, na TAB.4, que o tamanho médio de grão aumenta com o tempo de crescimento, ou seja, com a espessura do filme. Este comportamento foi observado também por Pillis et al.⁴⁹, que observaram que o tempo de crescimento influencia a espessura dos filmes crescidos via MOCVD, sendo que filmes mais espessos são obtidos com maior tempo de ensaio. O mesmo comportamento foi observado por Antunes et al.²⁰ no crescimento de filmes de TiO_2 pela técnica MOCVD, utilizando isopropóxido de

titânio como fonte de titânio e de oxigênio, nas temperaturas de 300 e 400°C. Os autores observaram a formação de filmes densos.

A velocidade de crescimento dos filmes obtidos pela técnica MOCVD na faixa de temperatura estudada é linear. A velocidade média encontrada para filmes crescidos a 400°C é de, aproximadamente, 13 nm/minuto.

Na FIG. 23 está apresentado o difratograma de raios x dos filmes de TiO_2 crescidos a 400°C sobre borossilicato.

FIGURA 24: Difratograma de raios x dos filmes de TiO_2 crescidos sobre borossilicato por 15, 20, 30, 40 e 60 minutos a 400°C.

Para identificação das fases cristalográficas utilizou-se a ficha de número 21-1272 do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). A análise do difratograma de raios x indica a formação

somente da fase cristalina anatase para todos os tempos de crescimento na temperatura de 400°C. O filme apresenta orientação preferencial de crescimento no plano (200). A intensidade dos picos aumenta com a espessura dos filmes.

5.2.2 Crescimento a 500°C

Para a análise da morfologia e tamanho médio de grão foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG). Nas FIG. 24a e 24b está apresentada a secção transversal do filme crescido a 500°C por 11 minutos sobre Si (100). O filme possui espessura média de 407 nm.

FIGURA 25: Filme de TiO_2 crescido por 11 minutos a 500°C. (a) secção transversal; (b) ampliação de uma região de (a).

Nas FIG. 25a e 25b está mostrada a superfície do filme de TiO_2 crescido sobre borossilicato a 500°C por 15 minutos. Nas FIG. 25c e 25d está apresentada a secção transversal do filme crescido sobre Si (100). O filme possui espessura média de 600 nm.

FIGURA 26: Filme de TiO_2 crescido por 15 minutos a 500°C . (a) superfície; (b) ampliação de uma região de (a); (c) secção transversal; (d) ampliação de uma região de (c).

Nas FIG. 26a e 26b está mostrada a superfície do filme de TiO_2 crescido sobre borossilicato a 500°C por 30 minutos. Nas FIG. 26c e 26d está apresentada a secção transversal do filme crescido sobre Si (100). O filme possui espessura média de 1100 nm.

FIGURA 27: Filme de TiO_2 crescido por 30 minutos a 500°C . (a) superfície; (b) ampliação de uma região de (a); (c) secção transversal; (d) ampliação de uma região de (c).

Nas FIG. 27a e 27b está mostrada a superfície do filme de TiO_2 crescido sobre borossilicato a 500°C por 60 minutos. Nas FIG. 27c e 27d está apresentada a secção transversal do filme crescido sobre Si (100). O filme possui espessura média de 2100 nm.

FIGURA 28: Filme de TiO_2 crescido por 60 minutos a 500°C . (a) superfície; (b) ampliação de uma região de (a); (c) secção transversal; (d) ampliação de uma região de (c).

Observa-se que há uma interface plana entre o filme e o substrato, que os filmes apresentam espessura uniforme e estrutura colunar bem definida, e crescem perpendicular à superfície do substrato. Antunes et al.²⁰ observaram a

formação de estrutura colunar bem definida a 500°C. Jung et al.⁸⁵ também observaram a formação de estrutura colunar, nas temperaturas de 500 a 750°C.

Na TAB. 5, estão apresentadas as características morfológicas dos filmes de TiO₂ crescidos a 500°C.

TABELA 5: Resumo das características morfológicas dos filmes de TiO₂ crescidos a 500°C.

Tempo de crescimento (min)	Espessura	Morfologia	Tamanho médio de grão (nm)
11	407 nm	colunar	30
15	600 nm	colunar	47
30	1100 nm	colunar	76
60	2100 nm	colunar	116

A partir da análise da superfície dos filmes de TiO₂ pode-se observar que, em todos os tempos de crescimento na temperatura de 500°C, formaram-se grãos de tamanho homogêneo e bem definidos. Observa-se também, na TAB.5, que o tamanho de grão aumenta com o aumento do tempo de crescimento e com o aumento da espessura do filme. Este comportamento foi observado também por Pillis et al.⁴⁹.

A velocidade de crescimento dos filmes pela técnica MOCVD na temperatura estudada é linear. A velocidade média encontrada para filmes crescidos a 500°C é de aproximadamente 37 nm/minuto.

Na FIG. 28 está apresentado o difratograma de raios x dos filmes de TiO₂ crescidos a 500°C.

FIGURA 29: Difratoograma de raios x dos filmes de TiO_2 crescidos por 11, 15, 30 e 60 minutos a 500°C .

Para identificação das fases cristalográficas utilizou-se a ficha de número 21-1272 do banco de dados JCPDS. A análise do difratograma de raios x indica a formação somente da fase cristalina anatase para todos os tempos de crescimento na temperatura de 500°C . Os filmes apresentam orientação preferencial de crescimento (112). A intensidade dos picos aumenta com a espessura dos filmes. O plano (200) foi detectado somente no filme mais espesso, com tempo de crescimento de 60 minutos. Utilizando a técnica MOCVD, Khalifa et al.⁸⁶ e Lee et al.⁸⁷ observaram resultados semelhantes. Lee et al.⁸⁷ observaram também que a 400°C há um conjunto de planos diferentes do que a 500°C .

Nos ensaios efetuados neste trabalho, em ambas as temperaturas, o oxigênio existente na molécula do precursor, isopropóxido de titânio IV, mostrou-se suficiente para promover a formação dos filmes de TiO_2 . Duminica et al.¹⁴ não

observaram modificações na velocidade de crescimento, na microestrutura ou na morfologia de filmes crescidos utilizando o mesmo precursor, com adição de oxigênio. Khalifa et al.⁸⁶, utilizando o mesmo precursor organometálico, adicionaram um fluxo extra de oxigênio para a produção de filmes de TiO₂, através da técnica de MOCVD, com temperaturas de crescimento entre 250 °C e 450 °C.

Nos crescimentos de filmes de TiO₂ efetuados a 400 e 500°C foi observado que a espessura dos filmes aumenta linearmente com o tempo de deposição, indicando uma velocidade de crescimento constante, o que permite uma boa reprodutibilidade do processo de deposição¹⁴. A espessura do filme aumenta com o aumento da temperatura de crescimento, bem como o tamanho de grão. Em ambas as temperaturas, a única fase identificada por difração de raios x foi anatase. Os filmes produzidos a 400°C apresentaram uma morfologia densificada e direção preferencial de crescimento (200), enquanto que os filmes produzidos a 500°C apresentaram estrutura colunar bem definida e direção preferencial de crescimento (112).

5.3 Ensaios fotocatalíticos

5.3.1 Avaliação da fonte de radiação

As lâmpadas ultravioleta foram utilizadas como fonte de radiação para a ativação do TiO₂ e, consequentemente, para o início do processo fotocatalítico. Com o desligamento da fonte de irradiação considera-se que o processo fotocatalítico é encerrado. Na FIG. 29 está apresentado o gráfico do espectro eletromagnético das lâmpadas ultravioleta obtido através do equipamento espectrorradiômetro.

FIGURA 30: Espectro eletromagnético das lâmpadas UV.

Através da análise do gráfico observou-se que a emissão máxima das lâmpadas ultravioleta ocorre em 365 nm, comprimento de onda utilizado por diversos autores^{5,7,70,71,73} para ensaios fotocatalíticos com TiO_2 . Neste comprimento de onda não ocorre a absorção de fótons pelo corante alaranjado de metila, fator importante para garantir que no processo fotocatalítico haja a excitação somente do fotocatalisador. Deste modo, evita-se a possibilidade da degradação do corante pela ação da lâmpada.

5.3.2 Avaliação da atividade fotocatalítica

O espectro de absorção molecular do alaranjado de metila apresenta dois picos de absorção, como mostrado na FIG.30. Um deles em aproximadamente 270 nm e outro, mais intenso, em 464 nm, sendo este o comprimento de onda onde ocorre a absorção máxima do corante. Os valores aqui determinados são próximos aos observados por Guettai et al.⁶³ e Zhang et al.⁷.

FIGURA 31: Gráfico de absorção molecular do alaranjado de metila.

Após a determinação do comprimento de onda onde ocorre a absorção máxima do corante, realizou-se uma curva de calibração analítica, a fim de se obter a concentração das soluções de alaranjado de metila durante os ensaios de degradação. Foram utilizados os dados de absorbância e, através do cálculo da regressão linear, obteve-se a equação da reta, mostrada na FIG.31.

FIGURA 32: Curva analítica de calibração do alaranjado de metila.

Na FIG.32 está apresentado o gráfico de análise da fotólise do alaranjado de metila, avaliada a partir da curva da concentração do corante em função do tempo de exposição à radiação UV, exclusivamente na ausência do TiO_2 , onde C representa a concentração a cada intervalo de tempo e C_0 é a concentração inicial do analito. O tempo total de ensaio foi de 5 horas.

FIGURA 33: Avaliação da fotólise do alaranjado de metila durante 5 horas de ensaio.

A análise do gráfico apresentado na FIG.32 permitiu observar que, na ausência do TiO_2 , não houve degradação do corante durante todo o período de ensaio, 5 horas, estando de acordo com os resultados apresentados por Qaradawi et al.⁸⁴ e Guettai et al.⁶³, que realizaram experimentos na ausência de TiO_2 , para excluir a possibilidade de fotólise do corante. De acordo com estes autores, a degradação do corante só ocorre na presença do TiO_2 .

5.3.2.1 Ensaios fotocatalíticos de filmes crescidos a 400°C

Na FIG.33 estão apresentados os gráficos de C/C_0 do corante em função do tempo de exposição à radiação UV, onde C representa a concentração

a cada intervalo de tempo e C_0 é a concentração inicial do analito. O tempo total de ensaio foi de 5 horas para os filmes de TiO_2 crescidos a 400°C . A FIG.33a apresenta a degradação do corante em $\text{pH} = 2,00$; na FIG.33b $\text{pH} = 7,00$; e FIG.33c $\text{pH} = 10,00$.

FIGURA 34: Gráfico de C/C_0 do corante em função do tempo de exposição à radiação UV. Filmes crescidos a 400°C . (a) $\text{pH} = 2,00$, (b) $\text{pH} = 7,00$, (c) $\text{pH} = 10,00$.

A partir dos gráficos apresentados na FIG.33 foi construída a TAB.6, onde estão apresentados os valores das constantes de velocidade (k_{ap}) e a porcentagem de degradação do alaranjado de metila para os filmes de TiO_2 .

TABELA 6: Constante de velocidade (k_{ap}) e porcentagem de degradação do alaranjado de metila (5 mg/L). Avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 crescidos a 400°C nos tempos de 15, 30 e 60 minutos e pHs 2,00, 7,00 e 10,00, após 5 horas de ensaio.

Tempo de crescimento (min)	Espessura	pH da solução	K_{ap} . (min. ⁻¹)	% Degradação do corante
15	184 nm	2	$1,35 \times 10^{-3}$	34,4
		7	$1,16 \times 10^{-3}$	31,7
		10	$8,45 \times 10^{-4}$	24,8
30	395 nm	2	$3,28 \times 10^{-3}$	65,3
		7	$2,69 \times 10^{-3}$	59,2
		10	$8,54 \times 10^{-4}$	27,9
60	762 nm	2	$1,02 \times 10^{-3}$	27,3
		7	$7,71 \times 10^{-4}$	22,2
		10	$3,56 \times 10^{-4}$	12,4

Observa-se que, dentre os valores de pH utilizados, o melhor resultado ocorreu para o filme crescido por 30 minutos, em pH = 2,00, com 65,3% de degradação do corante. Os filmes crescidos por 15 e 60 minutos apresentaram menor eficiência na degradação do corante, em todos os pHs estudados. O aumento dos valores de K_{ap} indica um aumento na velocidade de degradação do corante.

Com base nos resultados apresentados na FIG.33 e nos resultados de porcentagem de degradação do alaranjado de metila durante o período de 5 horas de ensaio, apresentados na TAB.6, foi montado o gráfico da espessura dos filmes de TiO_2 crescidos a 400°C, em função da porcentagem de degradação do corante após 5 horas de ensaio, nos diferentes valores de pH, mostrado na FIG.34.

FIGURA 35: Espessura dos filmes de TiO₂, crescidos a 400°C, em função da porcentagem de degradação do corante durante 5 horas de ensaio, nos diferentes valores de pH.

Os dados apresentados na FIG. 34 evidenciam que, em todas as espessuras estudadas, os melhores resultados de degradação foram obtidos em pH = 2,00, ou seja, quanto menor o pH da solução maior a eficiência do TiO₂ na degradação do corante, independente da espessura do filme. O filme com espessura de 395 nm apresentou maior porcentagem de degradação do corante. Observa-se ainda que, Duminica et al.⁵ obteve melhores resultados com filmes de espessura de, aproximadamente, 300 nm. Segundo o autor, quando o filme é muito espesso e denso, a maioria dos pares vazio/elétron são gerados no interior do filme, não alcançando a superfície e, quando o filme é muito fino, somente uma pequena parcela da luz incidente é absorvida pelo TiO₂. Em ambos os casos os filmes apresentam baixa atividade fotocatalítica.

De acordo com Shang et al.⁷⁵, a atividade fotocatalítica de filmes de TiO₂ está relacionada com sua cristalinidade e espessura. Quando a espessura do filme excede um determinado valor, cerca de 250 nm, a sua atividade

fotocatalítica permanece inalterada. Os autores observaram que a atividade fotocatalítica do filme de TiO_2 é eficaz apenas em determinadas espessuras, resultados que podem variar de acordo com o método de obtenção utilizado e condições empregadas.

Segundo Carp et al.⁸ para o sistema com o TiO_2 imobilizado há uma espessura ótima para a atividade fotocatalítica do filme. Um filme espesso favorece a oxidação. Por outro lado, dificulta a transferência do par vazio/elétron, aumentando a possibilidade de sua recombinação e, como consequência diminui o desempenho frente à degradação.

Os dados mostrados na TAB.6 e na FIG.34 sugerem um limite mínimo e um máximo de espessura onde a atividade fotocatalítica é maior. A fim de se determinar a faixa de espessura ótima para a atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 , realizou-se crescimentos com espessuras próximas à melhor condição apresentada. Com isso foram produzidos filmes com tempos de crescimento de 20 e 40 minutos, com o intuito de se obter espessuras próximas à do filme obtido em 30 minutos. Os ensaios fotocatalíticos para estes filmes foram realizado na melhor condição, em $\text{pH} = 2,00$.

FIGURA 36: Gráfico de C/C_0 do corante em função do tempo de exposição à radiação UV. Filmes crescidos a 400°C nos tempos de crescimento de 20, 30 e 40 minutos em $\text{pH} = 2,00$.

Na FIG.35 estão apresentados os gráficos de C/C_0 do corante em função do tempo de exposição à radiação UV, onde C representa a concentração a cada intervalo de tempo e C_0 é a concentração inicial do analito. O tempo total de ensaio foi de 5 horas para os filmes de TiO_2 crescidos a $400^\circ C$ durante 20, 30 e 40 minutos, e teste de degradação do corante efetuado em $pH = 2,00$.

Observa-se que, dentre as espessuras analisadas, os melhores resultados se mantiveram para o filme crescido por 30 minutos, com 65,3% de degradação do corante. Os filmes crescidos por 20 e 40 minutos apresentaram menor eficiência na degradação do corante.

A partir das curvas apresentadas na FIG.35 foi construída a TAB.7, onde estão apresentados os valores das constantes de velocidade (k_{ap}) e a porcentagem de degradação do alaranjado de metila para os filmes de TiO_2 .

TABELA 7: Constante de velocidade (k_{ap}) e porcentagem de degradação do alaranjado de metila (5 mg/L). Avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 crescidos a $400^\circ C$ nos tempos de 20, 30 e 40 minutos e pH 2,00, após 5 horas de ensaio.

Tempo de crescimento (min)	Espessura	pH da solução	K_{ap} (min^{-1})	% Degradação do corante
20	260 nm	2	$1,71 \times 10^{-3}$	44,3
30	395 nm	2	$3,28 \times 10^{-3}$	65,3
40	520 nm	2	$1,00 \times 10^{-3}$	31,1

Conforme mencionado, o aumento dos valores de K_{ap} indica um aumento na velocidade de degradação do corante. Com base nos resultados apresentados na FIG.35 e nos resultados de porcentagem de degradação do alaranjado de metila durante o período de 5 horas de ensaio apresentados nas TAB. 6 e 7, foi montado o gráfico da espessura dos filmes de TiO_2 , crescidos a $400^\circ C$ em função da porcentagem de degradação do corante durante 5 horas de ensaio, em $pH = 2,00$, mostrado na FIG.36.

FIGURA 37: Espessura dos filmes de TiO_2 , crescidos a 400°C, em função da porcentagem de degradação do corante durante 5 horas de ensaio, em pH = 2,00.

Os dados apresentados na FIG. 36 evidenciam que há um intervalo de espessura do filme de TiO_2 onde ocorre a melhor atividade fotocatalítica e, conseqüentemente, a maior porcentagem de degradação do corante.

5.3.2.2 Filmes crescidos a 500°C

Na FIG.37 estão apresentados os gráficos de C/C_0 do corante em função do tempo de exposição à radiação UV, onde C representa a concentração a cada intervalo de tempo e C_0 é a concentração inicial do analito. O tempo total de ensaio foi de 5 horas para o filme de TiO_2 crescido a 500°C. A FIG.37a apresenta a degradação do corante em pH = 2,00; na FIG.37b pH = 7,00; e FIG.37c pH = 10,00.

FIGURA 38: Gráfico de C/C_0 do corante em função do tempo de exposição à radiação UV. Filmes crescidos a 500°C. (a) pH = 2,00; (b) pH = 7,00; (c) pH = 10,00.

A partir dos gráficos apresentados na FIG.37 foi construída a TAB.8, onde estão apresentados os valores das constantes de velocidade (k_{ap}) e a porcentagem de degradação do alaranjado de metila para os filmes de TiO_2 .

TABELA 8: Constante de velocidade (k_{ap}) e porcentagem de degradação do alaranjado de metila (5 mg/L). Avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 crescidos a $500^\circ C$, nos tempos de 15, 30 e 60 minutos e pHs 2,00, 7,00 e 10,00, após 5 horas de ensaio.

Tempo de crescimento (min)	Espessura	pH da solução	$K_{ap} (min^{-1})$	% Degradação do corante
15	600 nm	2	$1,04 \times 10^{-3}$	30,2
		7	$8,58 \times 10^{-4}$	26,5
		10	$8,21 \times 10^{-4}$	22,9
30	1100 nm	2	$8,76 \times 10^{-4}$	24,4
		7	$7,13 \times 10^{-4}$	20,2
		10	$3,68 \times 10^{-4}$	10,7
60	2100 nm	2	$4,42 \times 10^{-4}$	12,2
		7	$2,82 \times 10^{-4}$	8,2
		10	$2,58 \times 10^{-4}$	7,4

Observa-se que a $500^\circ C$ os melhores resultados foram obtidos para o filme de 600 nm de espessura (15 minutos de crescimento). Pode-se observar que os valores de K_{ap} são maiores para o filme crescido por 15 minutos, diminuindo com o aumento da espessura dos filmes e com o aumento do pH. Portanto, a eficiência fotocatalítica diminuiu com o aumento da espessura do filme e com o aumento do pH da solução. Os melhores valores de degradação ocorrem em pH = 2,00.

Foi observado por Guettai et al.⁶³ que a fotodegradação é mais acentuada em pH ácido do que em pH alcalino devido à adsorção do corante ao catalisador ser melhor em pH ácido. Os autores observaram que houve completa mineralização do corante em pH = 2,00. Qaradawi et al.⁸⁴ e Dai et al.⁷³ observaram o mesmo efeito do pH na degradação do alaranjado de metila utilizando também TiO_2 como catalisador.

Com base nos resultados apresentados na FIG.37 e nos resultados de porcentagem de degradação do alaranjado de metila durante o período de 5 horas de ensaio, apresentados na TAB.8, foi construído o gráfico da espessura dos filmes de TiO_2 , crescidos a $500^\circ C$, em função da porcentagem de degradação

do corante durante 5 horas de ensaio, nos diferentes valores de pH, mostrado na FIG.38.

FIGURA 39: Espessura dos filmes de TiO_2 , crescidos a 400°C , em função da porcentagem de degradação do corante durante 5 horas de ensaio, nos diferentes valores de pH.

Observa-se que, pelos dados apresentados, os valores de degradação para os filmes de 600 nm e 1100 nm são semelhantes e maiores que do filme de 2100 nm. Observa-se, também, que maiores valores de degradação ocorrem em $\text{pH} = 2,00$ independente da espessura do filme.

5.3.2.3 Crescimento a 400°C versus 500°C

Para esclarecer a influência da morfologia na atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 foram realizados crescimentos nas temperaturas de 400 e 500°C , com tempos de 30 minutos e 11 minutos, respectivamente. O filme crescido a 400°C por 30 minutos apresentou anteriormente maior atividade fotocatalítica e sua espessura foi utilizada como parâmetro para o crescimento a 500°C .

Na FIG.39 estão apresentados os gráficos de C/C_0 do corante em função do tempo de exposição à radiação UV, onde C representa a concentração a cada intervalo de tempo e C_0 é a concentração inicial do analito. O tempo total de ensaio foi de 5 horas para o filme de TiO_2 crescido a $400^\circ C$ em 30 minutos e $500^\circ C$ em 11 minutos, em $pH = 2,00$.

FIGURA 40: Gráfico de C/C_0 do corante em função do tempo de exposição à radiação UV. Filmes crescidos a $400^\circ C$ por 30 minutos e $500^\circ C$ por 11 minutos em $pH = 2,00$.

A partir dos gráficos apresentados na FIG.39 foi construída a TAB.9, onde estão apresentados os valores das constantes de velocidade (k_{ap}) e a porcentagem de degradação do alaranjado de metila para os filmes de TiO_2 .

TABELA 9: Constante de velocidade (k_{ap}) e porcentagem de degradação do alaranjado de metila (5 mg/L). Avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 crescidos a 400 e 500°C, nos tempos de 30 e 11 minutos respectivamente em pH 2,00, após 5 horas de ensaio.

Tempo de crescimento (min)	Espessura	pH da solução	K_{ap} . (min^{-1})	% Degradação do corante
30	395 nm	2,00	$3,28 \times 10^{-3}$	65,3
11	407 nm	2,00	$1,48 \times 10^{-3}$	39,2

Na FIG.40 está apresentado gráfico da influência da morfologia dos filmes de TiO_2 , crescidos a 400°C e 500°C em pH = 2,00 sobre a degradação do corante alaranjado de metila.

FIGURA 41: Influência da espessura e da morfologia dos filmes de TiO_2 , crescidos a 400°C e 500°C, em função da porcentagem de degradação do corante durante 5 horas de ensaio, em pH = 2,00.

Os dados apresentados na FIG. 40 evidenciam que a morfologia é um fator importante para a obtenção de melhores resultados de degradação do corante alaranjado de metila, permitindo maior atividade fotocatalítica.

6. CONCLUSÕES

Foram crescidos filmes finos de TiO_2 pela técnica MOCVD, usando isopropóxido de titânio como precursor de titânio e de oxigênio, nas temperaturas de 400 e 500°C. Os resultados obtidos permitem concluir:

- O método de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD) mostrou-se eficiente para o crescimento de filmes de TiO_2 , utilizando apenas isopropóxido de titânio IV como precursor, sem necessidade de oxigênio adicional.
- Nos crescimentos de filmes de TiO_2 efetuados a 400 e 500°C foi observado que a espessura dos filmes aumenta linearmente com o tempo de deposição. A espessura dos filmes aumenta com o aumento da temperatura de crescimento, bem como o tamanho de grão. Em ambas as temperaturas foram obtidos filmes cristalinos, e a única fase identificada foi anatase. Os filmes produzidos a 400°C apresentaram morfologia densificada, velocidade de crescimento de 13 nm/minuto, e direção preferencial de crescimento (200). Os filmes crescidos a 500°C apresentaram estrutura colunar bem definida, velocidade de crescimento de 37 nm/minuto, e direção preferencial de crescimento (112).
- O corante alaranjado de metila não é degradado na presença exclusiva de luz UV. A degradação do corante só ocorre na presença de TiO_2 , sob luz UV.
- Foi observado que com o aumento da espessura dos filmes, há diminuição da atividade fotocatalítica para os filmes crescidos a 500°C. Os resultados obtidos para os filmes crescidos a 400°C sugerem a existência de uma faixa ótima de espessura na qual o filme apresenta melhor desempenho fotocatalítico. O melhor resultado foi obtido para o filme crescido a 400°C com espessura de 395 nm.
- A eficiência fotocatalítica dos filmes de TiO_2 aumenta com a diminuição do valor de pH da solução do corante. Tal resultado independe das

características estruturais e morfológicas dos filmes. Os melhores resultados foram obtidos em pH 2.

- Testes de degradação executados com filmes de espessura próximas, crescidos a 400 e 500°C em pH 2, indicaram melhor desempenho do filme crescido a 400°C, o que sugere que a morfologia dos filmes tem um papel importante na fotocatálise.
- Tais resultados permitem concluir que filmes finos de TiO_2 produzidos por MOCVD são promissores para a aplicação como fotocatalisadores, utilizados na degradação de poluentes orgânicos, como azo compostos, muito usados na indústria têxtil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v.21, p.69-72, 1998.
- 2 LI, D.; ZHENG, H.; WANG, Q.; WANG, X.; JIANG, W.; ZHANG, Z.; YANG, Y. A novel double-cylindrical-shell photoreactor immobilized with monolayer TiO₂-coated silica gel beads for photocatalytic degradation of Rhodamine B and Methyl Orange in aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v.123, p.130–138, 2014.
- 3 GUETTAI, N.; AMAR H. A. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study. **Desalination**, v.185, p.439–448, 2005.
- 4 CHIOU, C. H.; WU, C. Y.; JUANG, R. S. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. **Chemical Engineering Journal**, v.139, p.322–329, 2008.
- 5 DUMINICA, F. D.; MAURY, F.; HAUSBRAND, R. Growth of TiO₂ thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications. **Surface & Coatings Technology**, v.201, p.9304-9308, 2007.
- 6 HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANNT, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chem. Rev.**, v.95, p. 69-96, 1995.
- 7 ZHANG, X.; ZHOU, M.; LEI, L. Preparation of an Ag–TiO₂ photocatalyst coated on activated carbon by MOCVD. **Materials Chemistry and Physics**, v.91, p.73–79, 2005.
- 8 CARP, O; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v.32, p.33–177, 2004.
- 9 SUN, H; WANG, C; PANG, S; LI, S; TAO, Y; TANG, H; LIU, M. Photocatalytic TiO₂ films prepared by chemical vapor deposition at atmosphere pressure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.354, p.1440–1443, 2008.
- 10 LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5ª ed. Ed. Edgard Blucher. São Paulo, 2008.

11 JUSTICIA, I.; GARCIA, G.; BATTISTON, G. A.; GERBASI, R.; AGER, F.; GUERRA, M.; CAIXACH, J.; PARDO, J. A.; RIVERA, J.; FIGUERAS, A. Photocatalysis in the visible range of sub-stoichiometric anatase films prepared by MOCVD. **Electrochimica Acta**, v.50, p.4605–4608, 2005.

12 QUEIROZ FILHO, A. A.; AMORIM NETO, A. A. **TITÂNIO**. Departamento nacional de produção mineral, 2014.

13 ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química** – Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3ª Ed. Ed. Bookman, Porto Alegre, 2006.

14 DUMINICA, F.D.; MAURY, F.; SENOCQ, F. Atmospheric pressure MOCVD of TiO₂ thin films using various reactive gas mixtures. **Surface & Coatings Technology**, v.188-189, p.255-259, 2004.

15 KIM, C.; CHOI, M.; JANG, J. Nitrogen-doped SiO₂/TiO₂ core/shell nanoparticles as highly efficient visible light photocatalyst. **Catalysis Communications**, v.11, p.378-382, 2010.

16 REDDY, K. M.; MANORAMA, S. V.; REDDY, A. R. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v.78, p.239-245, 2002.

17 NAKAMURA, O. K. L. **Atividade fotocatalítica de filmes nanoestruturados de dióxido de titânio incorporados com nanopartículas de metais nobres**. 2012. Tese - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo.

18 LEE, W. G.; WOO, S. I.; KIM, J. C.; CHOI, S. H.; OH, K. H. Preparation and properties of amorphous TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v.237, p.105-111, 1994.

19 OH, H.J.; LEE, J.H.; KIM, Y.J.; SUH, S. J.; LEE, J. H. Surface characteristics of porous anodic TiO₂ layer for biomedical applications. **Materials Chemistry and Physics**, v.109, p.10–14, 2008.

20 ANTUNES, R. A.; OLIVEIRA, M. C. L.; PILLIS, M. F. Effect of the Deposition Temperature on the Corrosion Stability of TiO₂ Films Prepared by Metal Organic Chemical Vapor Deposition. **International journal of electrochemical science**, v.8, p.1487 – 1500, 2013.

21 SHI, L.; WENG, D. Highly active mixed-phase TiO₂ photocatalyst fabricated at low temperature and correlation between phase composition and photocatalytic activity. **Journal of Environmental Sciences**, v.20, p.1263-1267, 2008.

22 THAMAPHAT, K.; LIMSUWAN, P.; NGOTAWORNCHAI, B. Phase characterization of TiO_2 powder by XRD and TEM. **Nat. Sci**, v. 42, p. 357-361, 2008.

23 Arquivos de difração de pós do ICDD (International Center for Diffraction Data), 1996. Ficha JCPDS 21-1272

24 Arquivos de difração de pós do ICDD (International Center for Diffraction Data), 1996. Ficha JCPDS 21-1276

25 Arquivos de difração de pós do ICDD (International Center for Diffraction Data), 1996. Ficha JCPDS 29-1360

26 COLLAZZO, G. C.; JAHN, S. L.; CARREÑO, N. L. V.; FOLETTTO, E. L. Temperature and reaction time effects on the structural properties of titanium dioxide nanopowders obtained via the hydrothermal method. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.28, p.265-272, 2011.

27 ZYWITZKI, O.; MODES, T.; FRACH, P.; GLÖSS D. Effect of structure and morphology on photocatalytic properties of TiO_2 layers. **Surface & Coatings Technology**, v.202, p.2488-2493, 2008.

28 VARNER, K. **State of the Science Literature Review: Nano Titanium Dioxide Environmental Matters**. U.S. Environmental Protection Agency, 2010.

29 PAOLA, A. D.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. Brookite, the Least Known TiO_2 Photocatalyst. **Catalysts**, v.3, p.36-73, 2013.

30 OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, K.; MATSUMURA, M. Morphology of a TiO_2 Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. **Journal of Catalysis**, v.203, p.82–86, 2001.

31 LEI, S.; DUAN, W. Highly active mixed-phase TiO_2 photocatalysts fabricated at low temperature and the correlation between phase composition and photocatalytic activity. **Journal of Environmental Sciences**, v.20, p.1263–1267, 2008.

32 WATSON, S. S.; BEYDOUN, D.; SCOTT, J. A.; AMAL, R. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles. **Chemical Engineering Journal**, v.95, p.213–220, 2003.

33 DING, Z.; HU, X.; YUE, P. L.; LU, G. Q.; GREENFIELD, P. F. Synthesis of anatase TiO_2 supported on porous solids by chemical vapor deposition. **Catalysis Today**, v.68, p.173–182, 2001.

- 34 FUJISHIMA, A.; RAO, N. T.; TRYK D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry**, v.1, p.1–21, 2000.
- 35 ZHAO, X.; ZHAO, Q.; YU, J.; LIU, B. Development of multifunctional photoactive self-cleaning glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.354, p.1424–1430, 2008.
- 36 HUANG, Z.; MANESS, P. C.; BLAKE, D. M.; WOLFRUM, E. J.; SMOLINSKI, S. L.; JACOBY, W. A. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.130, p.163–170, 2000.
- 37 JUNGSUWATTANANON, K.; SAESOO, S.; PIMPHA, N.; NEGISHI, N. Characterization and Bactericidal Activity of Thin-film TiO₂ Photocatalyst. **CMU. J.Nat Sci. Special Issue on Nanotechnology**, v.7, p.25-31, 2008.
- 38 GNASER, H.; HUBER, B.; ZIEGLER, C. Nanocrystalline TiO₂ for Photocatalysis. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, v.6, p.505–535, 2004.
- 39 PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via magnetron sputtering dc**. 2007. Tese – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 40 FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendus Chimie**, v.9, p.750-760, 2006.
- 41 CHEN, Y.; DIONYSIOU, D. D. TiO₂ photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 62, p.255–264, 2006.
- 42 CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chemical reviews**, v.107, p. 2891 –2959, 2007.
- 43 GOTIC, M.; IVANDA, M.; SEKULIC, A.; MISIC, S.; POPOVIC, S.; TURKOVIC, A.; FURIC, K. Microstructure of nanosized TiO₂ obtained by sol-gel synthesis. **Materials Letters**, v.28, p.225-229, 1996.
- 44 JACKSON, G. N. RF Sputtering. **Thin Solid Film**, v. 5, p. 209-246, 1970.
- 45 MATTOX, D. M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing – Film formation, adhesion, surface preparation and contamination control. **Noyes Publication**, 1998.

- 46 HABIG, K. H. Chemical vapor deposition and physical vapor deposition coatings: Properties, tribological behavior and applications. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 4, p. 2832-2843, 1986. Section A.
- 47 CHOY, K.L. Chemical vapour deposition of coatings. **Progress in Materials Science**, v.48, p.57–170, 2003.
- 48 PIERSON, H. O. **Handbook of chemical vapor deposition (CVD) – Principles, technology and applications**. 2^a ed. Noyes Publications, 1999.
- 49 PILLIS, M. F.; BUSSOLIN, A. T.; CARDOSO, L. P.; SACILOTTI, M. Influência de parâmetros de processo na microestrutura de filmes finos de TiO₂ obtidos por MOCVD.
- 50 THOMPSON, A. G. MOCVD technology for semiconductors. **Materials Letters**, v.30, p.255-263, 1997.
- 51 SINGH, M.P.; SHIVASTRANKAR, S.A.. Low pressure MOCVD of Al₂O₃ films using aluminium acetylacetonate as precursor: nucleation and growth. **Surface and Coatings Technology**, v.161, p.135-143, 2002.
- 52 PADELETTI, G.; VITICOLI, M.; CUSMÀ, A.; INGO, G.M.; SANTONI, A.; LORETI, S.; MINARINI, C.; VITICOLI, S. Influence of growth parameters on properties of electroceramic thin films grown via MO-CVD. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.5, p.105-114, 2003.
- 53 FABREGUETTE, F. **Caracterisation de couches minces et de multicouches nanometriques a base d'oxynitride de titane elaborees par LP-MOCVD**. 2000. Université de Bourgogne, Bourgogne.
- 54 BONNET, G.; AGUILAR, G.; COLSON, J.C.; LARPIN, J.P. The effect of rare earths deposited on steel surfaces by different processes (sol/gel, electrophoresis, OMCVD) on high temperature corrosion behaviour. **Corrosion Science**, v. 35, n.5-8, p.893-899, 1993.
- 55 GONÇALVES, A. **Obtenção e caracterização de revestimentos compostos de multicamadas TiO₂/TiN**. 2010. Dissertação - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo.
- 56 CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2009.
- 57 CALLISTER JR, J. D. **Ciência e engenharia de materiais – Uma introdução**. 7^a ed. Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2008.

58 CALIL, V. L. **Desenvolvimento de substratos poliméricos avançados para aplicação em dispositivos orgânicos flexíveis**. 2010. Dissertação - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

59 QIU, J.; ZHANG, S.; ZHAO, H. Recent applications of TiO₂ nanomaterials in chemical sensing in aqueous media. **Sensors and Actuators B**, v. 160, p. 875–890, 2011.

60 MARBÁN, G.; VU, T. T.; SOLÍS, T. V. A simple visible spectrum deconvolution technique to prevent the artifact induced by the hypsochromic shift from masking the concentration of methylene blue in photodegradation experiments. **Applied Catalysis A: General**, v.402, p.218–223, 2011.

61 BISPO JÚNIOR, N. J. O. **Estudo cinético e modelagem de um reator fotocatalítico anular com TiO₂ imobilizado**. 2005. Tese - Universidade federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

62 SABIN, F.; TÜRK, T.; VOGLER, A. Photo-oxidation of organic compounds in the presence of titanium dioxide: determination of the efficiency. **J. Photochem. Photobiol A: Chem**, v.63, p.99-106, 1992.

63 GUETTAI, N.; AMAR, H. A. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study. **Desalination**, v.185 p. 427–437, 2005.

64 GALVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M. Solar Detoxification. **United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization**, 2003.

65 MILLS, A.; HILL, G.; BHOPAL, S.; PARKIN, I. P.; O'NEILL, S. A. Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 160, p. 185–194, 2003.

66 GAUTHIER,V.; BOURGEOIS, S.; SIBILLOTTI, P.; MAGLIONE, M.; SACILOTTI, M. Growth of AP-MOCVD iron doped titanium dioxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 340, p. 175-182, 1999.

67 GAO, Y.; THEVUTHASAN, S.; MCCREADY, D. E.; ENGELHARD, M. MOCVD growth and structure of Nb- and V- doped TiO₂ films on sapphire. **Journal of Crystal Growth**, v. 212, p. 178-190, 2000.

68 NAIR, R. G.; PAUL, S.; SAMDARSHI, S. K. High UV/visible light activity of mixed phase titania: **A generic mechanism**. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 95, p. 1901–1907, 2011.

69 MATHEWS, N. R.; MORALES, E. R.; CORTES-JACOME, M. A.; ANTONIO, J. A. T. TiO₂ thin films – influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties. **Solar Energy**, v. 83, p. 1499-1508, 2009.

70 TIAN, G.; FU, H.; JING, L.; TIAN, C. Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline TiO₂ with high crystallinity and large surface area. **Journal of Hazardous Materials**, v.161, p.1122–1130, 2009.

71 SARANTOPOULOS, C.; GLEIZES, A. N.; MAURY, F. Chemical vapor deposition and characterization of nitrogen doped TiO₂ thin films on glass substrates. **Thin Solid Films**, v.518, p.1299–1303,, 2009.

72 AO, Y.; XU, J.; FU, D.; YUAN, C. Preparation of porous titania thin film and its photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 3137–3140, 2008.

73 DAI, K.; CHEN, H.; PENG, T.; KE, D.; YI, H. Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension of mesoporous titania nanoparticles. **Chemosphere**, v. 69, p.1361–1367, 2007.

74 MAEDA, M.; WATANABE, T. Effects of crystallinity and grain size on photocatalytic activity of titania films. **Surface & Coatings Technology**, v.201, p.9309–9312, 2007.

75 SHANG, J.; LI, W.; ZHU, Y. Structure and photocatalytic characteristics of TiO₂ film photocatalyst coated on stainless steel webnet. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.202, p.187–195, 2003.

76 HE, Y.; Grieser, F.; Ashokkumar, M. The mechanism of sonophotocatalytic degradation of methyl orange and its products in aqueous solutions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, p. 974–980, 2011.

77 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, p. 75–90, 2002.

78 RODRIGUEZ, P.; MEILLE, V.; PALLIER, S.; SAWAH, M. A. A. Deposition and characterisation of TiO₂ coatings on various supports for structured (photo)catalytic reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, p. 154–162, 2009.

79 TÔRRES, A. R. **MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES FOTOCATALÍTICOS**. 2007. Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

80 MCMURRY, J. **Química orgânica** – Combo. 6ª ed. Ed. Thomson, São Paulo, 2006.

81 HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 7ª ed. Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2008.

82 KAUR, J.; SINGHAL, S. Facile synthesis of ZnO and transition metal doped ZnO nanoparticles for the photocatalytic degradation of Methyl Orange. **Ceramics International**, v. 40, p.7417– 7424, 2014.

83 QAMAR, M.; MUNEEER, M. A comparative photocatalytic activity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin. **Desalination**, v.249, p.535–540, 2009.

84 QARADAWI, S. A.; SALMAN, S. R. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, p.161-168, 2002.

85 JUNG, C. K.; KANG, B. Y.; CHAE, H. Y.; KIM, Y. S.; SEO, M. K.; KIM, S. K.; LEE, S. B.; BOO, J. H.; MOON, Y. J.; LEE, J. Y. Growth of TiO₂ thin films on Si(1 0 0) and Si(1 1 1) substrates using single molecular precursor by high-vacuum MOCVD and comparison of growth behavior and structural properties. **Journal of Crystal Growth**, v.235, p.450 – 456, 2002.

86 KHALIFA, Z. S.; LIN, H.; SHAH, S. I. Structural and electrochromic properties of TiO₂ thin films prepared by metallorganic chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v.518, p.5457-5462, 2010.

87 LEE, H. Y.; PARK, Y. H.; KO, K. H. Correlation between Surface Morphology and Hydrophilic/Hydrophobic Conversion of MOCVD -TiO₂ Films. **Langmuir**, v.16, p.7289-7293, 2000.