

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**MARCELO MACHADO VIANA**

**ESTUDO DE FILMES FINOS E MATERIAIS  
PARTICULADOS DE  $\text{TiO}_2$  E DE  $\text{Ag/TiO}_2$  PRODUZIDOS  
PELO PROCESSO SOL-GEL**

**BELO HORIZONTE  
2011**

UFMG/ICEx/DQ.859  
T. 367<sup>a</sup>

**ESTUDO DE FILMES FINOS E MATERIAIS  
PARTICULADOS DE TiO<sub>2</sub> E DE Ag/TiO<sub>2</sub> PRODUZIDOS  
PELO PROCESSO SOL-GEL**

Tese apresentada ao  
Departamento de Química do  
Instituto de Ciências Exatas da  
Universidade Federal de Minas  
Gerais como requisito parcial  
para obtenção do grau de  
Doutor em Ciências – Química.

**BELO HORIZONTE  
2011**

V614e Viana, Marcelo Machado.  
2011 Estudo de filmes finos e materiais particulados de  
T TiO<sub>2</sub> e de Ag/TiO<sub>2</sub> produzidos pelo processo sol-gel /  
Marcelo Machado Viana. 2011.  
xi, 115 f. : il.

Orientadora: Nelcy Della Santana Mohallem.  
Co-orientadora: Karla Balzuweit.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais. Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1.Físico-química - Teses 2.Dióxido de titânio -  
Teses 3. Prata - Teses 4. Filmes finos - Teses 5.  
Fotocatálise - Teses I. Mohallem, Nelcy Della Santana,  
Orientadora II. Balzuweit, Karla, Co-orientadora III.  
Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3409-5732  
FAX: 031 - 3409-5711  
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br

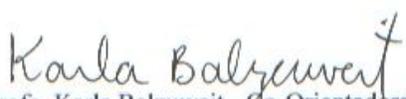


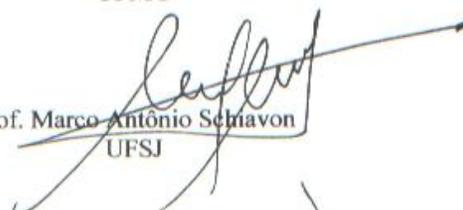
**"Estudo de Filmes Finos e Materiais Particulados de TiO<sub>2</sub> e de Ag/TiO<sub>2</sub>  
Produzidos pelo Processo Sol-Gel"**

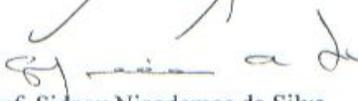
**Marcelo Machado Viana**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Profa. Neley Della Santina Mohallem - Orientadora  
UFMG

  
Profa. Karla Balzuweit - Co-Orientadora  
UFMG

  
Prof. Marco Antônio Schiavon  
UFSJ

  
Prof. Sidney Nicodemos da Silva  
CEFET-MG

  
Profa. Arilza de Oliveira Porto  
UFMG

  
Prof. Fabiano Vargas Pereira  
UFMG

Belo Horizonte, 14 de abril de 2011.

Este trabalho foi desenvolvido sob orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nelcy Della Santina Mohallem e co-orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Karla Balzuweit.

**Há mais espaços lá embaixo!**  
*Richard P. Feynman (1918-1988)*

Ao meu pai (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e, de forma particular:

- A Deus.
- À minha orientadora, Prof. Dra. Nelcy Della Santana Mohallem, pela convivência desde a iniciação científica, pelos ensinamentos científicos, pelo apoio nos momentos difíceis, por me possibilitar conhecer outros países, por me ajudar a fazer as difíceis escolhas na vida, por momentos que demonstraram sua generosidade e solidariedade com o próximo.
- À minha co-orientadora, Prof. Dra. Karla Balzuweit, pelos importantes ensinamentos no campo das microscopias.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento e Pesquisa (CNPq) pela bolsa concedida.
- Ao Departamento de Química e Centro de Microscopia da UFMG pelo suporte para o desenvolvimento deste trabalho.
- À Petrobrás por apoiar este trabalho e possibilitar em grande parte os estudos aqui realizados.
- Ao Prof. Dr. Bernardo R. A. Neves e à Dra. Elisângela Silva Pinto pelos ensinamentos em Microscopia de Varredura por Sonda.
- À Profa. Dra. Jacqueline Takahashi, pelo auxílio, disponibilidade e paciência na realização dos ensaios bactericidas.
- Ao Prof. Dr. Marco Antônio Schiavon, pela disposição na realização das medidas de DRX.
- À Profa. Dra. Glaura Goulart Silva pelo projeto do qual este trabalho fez parte.
- Ao Prof. Dr. André Santarosa Ferlauto pelo auxílio na realização das medidas de elipsometria.
- À Profa. Dra. Maria Irene Yoshida pelas medidas de termogravimetria.
- À Dra. Luciana Moreira Seara pela atenção, disponibilidade e medidas de AFM.
- Ao Msc. Douglas pelas medidas de HRTEM, ensinamentos e discussões científicas em microscopia.
- Ao Dr. Benjamin Fagneaud pelas medidas de nanoindentação.

- À Dra Juliana, Alexandre e Tiago (UFSJ) pelas medidas de DRX.
- À Dra Flávia Cassiola pelas medidas de HRTEM.
- Ao Dr. Cleberson de Paula e Breno pelas medidas de MEV.
- Aos profissionais do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise: Ana e Garcia pela competência e disponibilidade.
- À Paulete, Kátia, Lílian e Raquel pela atenção e disponibilidade.
- À Helen pela amizade e companhia em nossas investidas científicas.
- Ao Fernando, Matheus e Tamires pela grande ajuda nos processos de síntese, caracterização e ensaios realizados.
- A Raquel pela caminhada conjunta nos cursos de Microscopia e pelas medidas de termogravimetria.
- Às amigas Cristina, Juliana Batista e Cristiana pela amizade e apoio.
- À Fabiana, Taiane, Suzeley, Tárik, Sisenando, Guilherme, Aurellis, Karynne, Lílian, Gabriel, Vinícius, Felipe (Pim), Marco Túlio, Filipe (Guma), Luis, Rodrigo, Hállen, Mercês, Júnia, Meiriane, Rose-Marie, Cíntia, Hosane, Wellington, Hélio e Ronald pela amizade e convivência.
- Aos amigos Rute, Diane, Cláudio, Sérgio e Alexandre (Xandão), pela amizade, apoio e pelos momentos agradáveis.
- Aos amigos de Itaúna, Gleisson, Débora, Carine, Patrícia, Claudemir e em especial ao amigo Marlus por sua grande amizade e estímulo.
- A toda família pelo incentivo.
- À minha mãe, Paulo e Carla pelo apoio, incentivo e compreensão. A eles, o meu amor.

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 ESTADO DA ARTE.....	1
1.1.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO <sub>2</sub> ) .....	1
1.1.2 NANOPARTÍCULAS DE PRATA .....	3
1.1.3 NANOCOMPÓSITOS DE Ag/TiO <sub>2</sub> .....	4
1.1.4 OBTENÇÃO DE FILMES FINOS E MATERIAIS PARTICULADOS PELO PROCESSO SOL-GEL .....	7
1.1.5 SECAGEM .....	9
1.2 OBJETIVOS DO PRESENTE ESTUDO.....	10
1.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	11
2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	19
2.1 DESENVOLVIMENTO DOS FILMES FINOS.....	19
2.1.1 SÍNTESE DE FILMES FINOS DE TiO <sub>2</sub> PELO PROCESSO SOL-GEL .....	19
2.1.2 SÍNTESE DE FILMES FINOS NANOCOMPÓSITOS DE Ag/TiO <sub>2</sub> PELO PROCESSO SOL-GEL .....	20
2.1.3 METODOLOGIA “DIP-COATING” .....	21
2.2 DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS PARTICULADOS .....	23
2.2.1 SÍNTESE DE TiO <sub>2</sub> e Ag/TiO <sub>2</sub> POR SECAGEM CONTROLADA.....	23
2.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS .....	23
2.3.1 MEDIDAS DE DENSIDADE.....	23
2.3.2 MEDIDAS DO COEFICIENTE DE VISCOSIDADE .....	24
2.4 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES FINOS E DOS MATERIAIS PARTICULADOS. .....	25

2.4.1 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X CONVENCIONAL E DE BAIXO ÂNGULO.....	25
2.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	26
2.4.3 MICROANÁLISE ELETRÔNICA .....	27
2.4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSAO (MET) .....	28
2.4.5 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA E NANOINDENTAÇÃO .....	30
2.4.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL .....	33
2.4.7 ADSORÇÃO GASOSA.....	33
2.4.8 ELIPSOMETRIA ESPECTROSCÓPICA.....	34
2.4.9 ANÁLISE TÉRMICA .....	36
2.5 TESTES DE APLICAÇÃO .....	37
2.5.1 TESTES HIDROFÓBICO/HIDROFÍLICOS .....	37
2.5.2 ENSAIOS BIOLÓGICOS (BACTERICIDAS) .....	39
2.5.3 ENSAIOS ANTICORROSIVOS.....	40
2.5.4 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS.....	41
2.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	41
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
3.1 SOLUÇÕES PRECURSORAS .....	44
3.2 FILMES FINOS DE TiO <sub>2</sub> E DE Ag/TiO <sub>2</sub> .....	50
3.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE BAIXO ÂNGULO (DRX).....	50
3.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	55
3.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) .....	62
3.2.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (SPM) E NANOINDENTAÇÃO .....	69
3.2.5 ELIPSOMETRIA ESPECTROSCÓPICA E ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL .....	82
3.3 MATERIAL PARTICULADO DE TiO <sub>2</sub> .....	88
3.4 MATERIAL PARTICULADO DE Ag/TiO <sub>2</sub> .....	93
3.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	99

4. TESTES DE APLICAÇÃO .....	104
4.1 TESTES HIDROFÓBICO-HIDROFÍLICOS.....	104
4.2 ENSAIOS BACTERICIDAS .....	106
4.3 ENSAIOS ANTICORROSIVOS .....	107
4.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	109
5. CONCLUSÕES.....	111
➤ PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	114

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.1</b> - Interface dinâmica de transferência eletrônica em compósitos contendo nanopartículas de Ag/anatásio/rutilo [61].....	5
<b>FIGURA 1.2</b> - Número de artigos publicados e número de patentes depositadas cujos títulos mencionam ( $\text{TiO}_2$ or <i>titanium dioxide</i> ) e ( <i>Ag or silver</i> ). A pesquisa foi realizada utilizando a base de dados <i>Web of Science</i> e o <i>Derwent Innovations Index</i> [76].....	6
<b>FIGURA 2.1</b> - Imagem da solução precursora de $\text{TiO}_2$ utilizada na confecção de filmes finos.....	19
<b>FIGURA 2.2</b> - Imagens da (a) câmara de irradiação UV-C e das (b) soluções precursoras para confecção dos filmes finos (à esquerda - solução irradiada).....	20
<b>FIGURA 2.3</b> - Desenho esquemático de um equipamento de imersão.....	21
<b>FIGURA 2.4</b> - Representação esquemática do processo de deposição <i>dip-coating</i> .....	22
<b>FIGURA 2.5</b> - Modelo de picnômetro utilizado na realização das medidas de densidade .....	24
<b>FIGURA 2.6</b> - Viscosímetro de Ostwald utilizado na medição do tempo gasto para o escoamento de líquido pelo tubo capilar.....	24
<b>FIGURA 2.7</b> - Imagem do microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 da FEI® [6]....	27
<b>FIGURA 2.8</b> - Imagem do microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 da FEI [6].....	29
<b>FIGURA 2.9</b> - Microscópio de varredura por sonda MFP3D da Asylum Research® .....	31
<b>FIGURA 2.10</b> - (a) Aparato para nanoindentação e (b) curva típica de força em função da profundidade mostrando os regimes de carga e descarga [7].....	32
<b>FIGURA 2.11</b> - (a) Geometria do nanoindentador <i>Berkovich</i> utilizado nos ensaios mecânicos e (b) perfil da superfície durante o processo de nanoindentação.....	33
<b>FIGURA 2.12</b> - Etapas do fenômeno de adsorção gasosa [13].....	34
<b>FIGURA 2.13</b> - Configuração óptica de um elipsômetro [14].....	35

<b>FIGURA 2.14</b> - Caracterização das estruturas de filmes finos por elipsometria espectroscópica em tempo real [14].....	36
<b>FIGURA 2.15</b> - Escoamento de gota de água considerando superfícies (a) comum e (b) hidrofóbica (Efeito Lotus <sup>®</sup> ) [adaptada de 16].....	38
<b>FIGURA 2.16</b> - Relação do ângulo de contato com o grau de molhabilidade.....	39
<b>FIGURA 2.17</b> - Mecanismo de desimpactação dentária utilizando magnetos.....	40
<b>FIGURA 3.1</b> - Valores de densidade das soluções precursoras utilizadas na preparação de filmes finos de TiO <sub>2</sub> e Ag/TiO <sub>2</sub> . A linha serve apenas como guia para os olhos.....	45
<b>FIGURA 3.2</b> - Valores de viscosidade das soluções precursoras utilizadas na preparação de filmes finos de TiO <sub>2</sub> e Ag/TiO <sub>2</sub> . A linha serve apenas como guia para os olhos.....	46
<b>FIGURA 3.3</b> - (a) Formação do sol contendo unidades de repetição formadas pelas ligações evidenciadas por cores e (b) formação de clusters de prata metálica após irradiação por UV-C.....	47
<b>FIGURA 3.4</b> - Espectros de absorção UV-vis obtidos a partir da solução precursora de Ag/TiO <sub>2</sub> (1:6) nos dois tempos considerados mostrando a banda de absorção característica de AgNO <sub>3</sub> dissolvido em água.....	48
<b>FIGURA 3.5</b> - Esquema mostrando a evolução no processo de confecção de filmes finos de Ag/TiO <sub>2</sub> com a temperatura.....	49
<b>FIGURA 3.6</b> - Difratomogramas de raios X dos filmes finos de (a) TiO <sub>2</sub> depositados sobre borossilicato e tratados termicamente nas temperaturas consideradas (LADRX) e (b) Ag/TiO <sub>2</sub> depositados em lâminas de vidro, aço inoxidável 316L e silício e tratados termicamente a 400°C.....	51
<b>FIGURA 3.7</b> - Difratomogramas de raios X de filmes finos de TiO <sub>2</sub> tratados nas temperaturas consideradas.....	52
<b>FIGURA 3.8</b> - Difratomogramas de raios X de filmes finos de Ag/TiO <sub>2</sub> depositados sobre borossilicato e tratados termicamente nas temperaturas consideradas. À direita temos os picos característicos de Ag e AgO cristalinos que são visualizados nos filmes de 400 e 500°C.....	53
<b>FIGURA 3.9</b> - Difrátograma de raios X de filme fino de Ag/TiO <sub>2</sub> depositados sobre silício e tratados termicamente a 400°C (LNLS).....	54
<b>FIGURA 3.10</b> - Difratomogramas de raios X de filmes finos de Ag/TiO <sub>2</sub> * depositados sobre borossilicato e tratados nas temperaturas consideradas (LADRX).....	55

<b>FIGURA 3.11</b> - Micrografias de MEV de filmes finos de $\text{TiO}_2$ depositados sobre borosilicato mostrando a (a) topografia do filme de 1 camada tratado a $400^\circ\text{C}$ e imagens de perfil dos filmes com (b) espessura-d contendo 1 camada e (c) espessura-d de 4 camadas.....	56
<b>FIGURA 3.12</b> - Micrografias de MEV de filmes finos de $\text{Ag/TiO}_2$ (1:6) depositados sobre borosilicato tratados termicamente a (a) $100^\circ\text{C}$ , (b) $200^\circ\text{C}$ , (c) e (d) $400^\circ\text{C}$ , (e) e (f) $500^\circ\text{C}$ , (g e h) BSE- $600^\circ\text{C}$ e (i) BSE- $650^\circ\text{C}$ .....	57
<b>FIGURA 3.13</b> - Histogramas de distribuição de tamanhos de partículas na superfície de filmes finos de $\text{Ag/TiO}_2$ (1:6) depositados sobre substratos de borosilicato e tratados termicamente a (a) $100^\circ\text{C}$ , (b) $200^\circ\text{C}$ , (c) $400^\circ\text{C}$ e (d) $500^\circ\text{C}$ .....	58
<b>FIGURA 3.14</b> - Micrografias de MEV de filmes finos de $\text{Ag/TiO}_2$ (1:6) tratados a $400^\circ\text{C}$ e depositados sobre substratos de (a) vidro, (b) magneto, (c) aço inox 316L e (d) silício.....	59
<b>FIGURA 3.15</b> - Micrografia-BSE de MEV de filme fino de $\text{Ag/TiO}_2$ (1:6) tratado a $400^\circ\text{C}$ e depositado sobre aço inox 316L mostrando os espectros EDS das regiões assinaladas na imagem.....	60
<b>FIGURA 3.16</b> - Micrografias de MEV de filmes finos de $\text{Ag/TiO}_2$ tratados a $400^\circ\text{C}$ , com 5 camadas e depositados em substratos de (a) imagem-BSE silício, (b) borosilicato e (c) vidro.....	61
<b>FIGURA 3.17</b> - Modelo de crescimento e segregação de nanopartículas de Ag com a temperatura.....	61
<b>FIGURA 3.18</b> - Micrografias de MEV de filmes finos de $\text{Ag/TiO}_2$ tratados a $400^\circ\text{C}$ em proporções molares $\text{Ag:TiO}_2$ (a) 1:6, (b) 1:20 e (c) 1:100.....	62
<b>FIGURA 3.19</b> - Micrografias de MET de filmes finos de $\text{Ag/TiO}_2$ (1:6) tratados termicamente a $100^\circ\text{C}$ e: (a-c) resfriado rapidamente; (d-f) resfriado lentamente.....	63
<b>FIGURA 3.20</b> - Micrografias de HRTEM de filmes finos de $\text{Ag/TiO}_2$ (1:6) tratados termicamente a $400^\circ\text{C}$ e: (a-b) resfriados rapidamente, (c-f) resfriados lentamente.....	64
<b>FIGURA 3.21</b> - Micrografias de HRTEM de filmes finos de $\text{Ag/TiO}_2$ (1:6) tratados termicamente a $400^\circ\text{C}$ mostrando a segregação de nanopartículas de prata para a superfície do filme e o processo de coalescência.....	65
<b>FIGURA 3.22</b> - Micrografias de HRTEM de filmes finos de $\text{Ag/TiO}_2$ (1:6) tratados termicamente a (a) $100^\circ\text{C}$ e (b) $400^\circ\text{C}$ e resfriados rapidamente, onde A, B e C representam os planos de anatásio (101), rutilo (110) e da prata (111). Em (c) tem-se o padrão de difração de elétrons do filme tratado a $100^\circ\text{C}$ e exposto à irradiação pelo feixe por aproximadamente 20 min.....	66

<b>FIGURA 3.23</b> - Modelo de indução de cristalinidade induzida por feixe de elétrons sobre filmes amorfos de Ag/TiO <sub>2</sub> .....	66
<b>FIGURA 3.24</b> - Imagens de MET de filmes de Ag/TiO <sub>2</sub> depositados sobre borossilicato e tratados termicamente a (a) 200°C, (b) 400°C (EDS acima) e (c) 400°C - substrato de silício. De (d) a (i) são mostrados os padrões de difração de elétrons destes filmes.....	67
<b>FIGURA 3.25</b> - (a) Imagem de HRTEM de filme de Ag/TiO <sub>2</sub> tratado a 500°C ( à esquerda padrão de difração de elétrons) e (b) imagem de MET de filme de Ag/TiO <sub>2</sub> tratado a 650°C (à esquerda padrão de difração de elétrons).....	68
<b>FIGURA 3.26</b> - Imagens de AFM de filmes de TiO <sub>2</sub> tratados a (a) 100°C – topografia, (b) 100°C - 3D, (c) 200°C – topografia e (d) 200°C – 3D.....	69
<b>FIGURA 3.27</b> - Imagens de AFM de filmes de TiO <sub>2</sub> tratados a 400°C: (a e b) cristalino e (c e d) amorfo.....	70
<b>FIGURA 3.28</b> - Imagens de AFM de filmes de TiO <sub>2</sub> tratados a: (a e b) 500°C, (c e d) 600°C e (e e f) 650°C.....	71
<b>FIGURA 3.29</b> - Curvas de indentação para filmes finos de TiO <sub>2</sub> depositados sobre borossilicato e tratados (a) nas temperaturas consideradas e (b) a 400°C.....	72
<b>FIGURA 3.30</b> - Imagens de AFM de filmes finos de Ag/TiO <sub>2</sub> * tratados termicamente a (a) 100°C e (b) 400°C.....	73
<b>FIGURA 3.31</b> - Imagens de AFM de filmes finos de Ag/TiO <sub>2</sub> tratados termicamente a (a) 100°C e (b) 200°C.....	74
<b>FIGURA 3.32</b> - Imagens de AFM de filmes finos de Ag/TiO <sub>2</sub> (1:100) tratados termicamente a 400°C: (a) cristalino e (b) amorfo.....	75
<b>FIGURA 3.33</b> - Imagens de (a) AFM e (b-d) EFM de filmes de Ag/TiO <sub>2</sub> a 400°C geradas após a aplicação das tensões representadas.....	76
<b>FIGURA 3.34</b> - Imagens de AFM de filmes finos de Ag/TiO <sub>2</sub> tratados a (a-b) 500°C, (b-c) 600°C e (e-f) 650°C.....	77
<b>FIGURA 3.35</b> - Impressão residual deixada pela ponta Berkovich após indentação no filme de Ag/TiO <sub>2</sub> (1:100) tratado a 100°C.....	78
<b>FIGURA 3.36</b> - Evolução das propriedades mecânicas dos filmes finos de Ag/TiO <sub>2</sub> com a temperatura de tratamento térmico. As linhas servem apenas como guia para os olhos..	79
<b>FIGURA 3.37</b> - Curvas de indentação para filmes finos de Ag/TiO <sub>2</sub> depositados sobre borossilicato e tratados (a) nas temperaturas consideradas e (b) a 400°C.....	80
<b>FIGURA 3.38</b> - Imagens de AFM de filmes finos de Ag/TiO <sub>2</sub> tratados a 400°C depositados sobre (a-b) aço e contendo (c-d) 1 camada, (e-f) 3 camadas e (g-h) 4 camadas.....	81

- FIGURA 3.39** - Espectros de variação das constantes ópticas: índice de refração (n) — e coeficiente de extinção (k) — em função do comprimento de onda e o ajuste .... obtido para os filmes finos de  $\text{TiO}_2$  com 1 camada e tratados a (a)  $100^\circ\text{C}$ , (b)  $200^\circ\text{C}$ , (c)  $500^\circ\text{C}$  e também para filme finos de  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:100) tratados a (d)  $200^\circ\text{C}$ , (e)  $650^\circ\text{C}$  e (f)  $400^\circ\text{C}$  - 5 camadas.....83
- FIGURA 3.40** - Espectros de variação das constantes ópticas: índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) para os filmes finos de (a-b)  $\text{TiO}_2$  e (c-d)  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6).....86
- FIGURA 3.41** - Espectros de absorção dos filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  tratados a  $400^\circ\text{C}$ ....87
- FIGURA 3.42** - Curvas TGA/DTA da amostra particulada de  $\text{TiO}_2$  como preparada.....88
- FIGURA 3.43** - Padrões de difração de raios X de amostras de  $\text{TiO}_2$  tratadas nas temperaturas indicadas (a = anatásio e r = rutilo).....89
- FIGURA 3.44** - Isotermas de adsorção-dessorção de material particulado de  $\text{TiO}_2$  tratado termicamente a (a)  $200^\circ\text{C}$ , (b)  $300^\circ\text{C}$ , (c)  $500^\circ\text{C}$ , (d)  $700^\circ\text{C}$ , (e)  $900^\circ\text{C}$  e (f)  $1100^\circ\text{C}$ .....90
- FIGURA 3.45** - Esquema mostrando a evolução morfológica das partículas de  $\text{TiO}_2$  com o aumento da temperatura de tratamento térmico (I→IV).....91
- FIGURA 3.46** - Espectros de absorbância de  $\text{TiO}_2$  particulado disperso em água e previamente tratado a (a)  $200^\circ\text{C}$ , (b)  $300^\circ\text{C}$ , (c)  $500^\circ\text{C}$ , (d)  $700^\circ\text{C}$ , (e)  $900^\circ\text{C}$ , (f)  $1100^\circ\text{C}$  e (g) P-25 (Degussa).....92
- FIGURA 3.47** - Padrões de DRX de xerogéis de  $\text{Ag/TiO}_2$  tratados de  $100$  a  $1100^\circ\text{C}$  (A-anatásio e R-rutilo).....93
- FIGURA 3.48** - Imagens de MEV de nanocompósitos de  $\text{Ag/TiO}_2$  tratados termicamente a: (a e b)  $100^\circ\text{C}$ , (c)  $400^\circ\text{C}$  e (d)  $500^\circ\text{C}$ .....94
- FIGURA 3.49** - Imagens de HRTEM de nanocristalitos contidos nos compósitos de  $\text{Ag/TiO}_2$  tratados a (a)  $400^\circ\text{C}$  (SAED inserido) e (b)  $500^\circ\text{C}$  (SAED inserido).....95
- FIGURA 3.50** - Imagens de MEV do xerogel tratado a  $600^\circ\text{C}$  mostrando: (a-c) microesferas de prata formadas por nanopartículas, (d) microesferas e espectro de EDS. (e) Imagem de MET de cristalitos de  $\text{TiO}_2$  com nanopartículas de prata localizadas principalmente em contornos de grãos.....96
- FIGURA 3.51** - Imagens de MEV de compósitos de  $\text{Ag/TiO}_2$  produzidos pelo aquecimento a  $900^\circ\text{C}$  e envelhecidos durante (a) 15 dias e (b) 30 dias (imagem BSE).....97
- FIGURA 3.52** - (a-d) Esquema utilizando imagens de MEV do crescimento da prata na matriz de  $\text{TiO}_2$  com o aumento da temperatura de tratamento térmico e os (e) planos cristalográficos dos cristais de prata de elevada simetria.....98

**FIGURA 3.53** - (a) Mudanças na absorção por uma solução aquosa contendo azul de metileno na presença do xerogel de Ag/TiO<sub>2</sub> tratado a 600°C devido à irradiação por UV-C e (b) taxa de fotodegradação com o tempo.....99

**FIGURA 4.1** - Ângulos de contato de uma gota de água destilada com a superfície de filmes finos de (a) TiO<sub>2</sub>, (b) Ag/TiO<sub>2</sub> (1:100), (c) Ag/TiO<sub>2</sub> (1:20), (d) Ag/TiO<sub>2</sub> (1:6) tratados a 100°C e de (e) TiO<sub>2</sub>, (f) Ag/TiO<sub>2</sub> (1:100), (g) Ag/TiO<sub>2</sub> (1:20), (h) Ag/TiO<sub>2</sub> (1:6) tratados a 400°C e de (i) TiO<sub>2</sub>, (j) Ag/TiO<sub>2</sub> (1:100), (l) Ag/TiO<sub>2</sub> (1:20), (m) Ag/TiO<sub>2</sub> (1:6) tratados a 400°C e irradiados durante 30 min com UV-C (254 nm).....104

**FIGURA 4.2** - Modelo para a estrutura da superfície de TiO<sub>2</sub> mostrando: (A) que antes da irradiação com UV o grupo -OH se encontra ligado à vacância de oxigênio, (B) o estado de transição com formação de buraco foto gerado e armadilhado na rede de oxigênio e (C) que após irradiação com UV, novos grupos -OH são formados [adaptada de 2].....105

**FIGURA 4.3** - Ângulos de contato de uma gota de água em função da temperatura de tratamento térmico para os filmes finos de TiO<sub>2</sub> e Ag/TiO<sub>2</sub> contendo 5 camadas nas concentrações consideradas. As linhas servem apenas como guias para os olhos.....105

**FIGURA 4.4** - Ângulos de contato de uma gota de água destilada com a superfície de filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub> (1:6) tratados a 100°C contendo (a) 1 camada, (b) 2 camadas, (c) 3 camadas, (d) 4 camadas, (e) 5 camadas e tratados a 400°C contendo (f) 1 camada, (g) 2 camadas, (h) 3 camadas, (i) 4 camadas, (j) 5 camadas.....106

**FIGURA 4.5** - Crescimento de colônias de bactérias *E. Coli* após irradiação por UV-A sobre filmes de (a) TiO<sub>2</sub> sobre vidro e (b-c) Ag/TiO<sub>2</sub> (1:6) sobre aço inox 316 L contendo 4 camadas e tratados a 400°C.....107

**FIGURA 4.6** - Variação da concentração de íons Fe<sup>+x</sup> na solução aquosa salina utilizada nos testes anticorrosivos de filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub> (1:6) depositados sobre substratos de aço inox 316L. As linhas servem apenas como guias para os olhos.....108

**FIGURA 4.7**- Imagem dos magnetos utilizados nos ensaios anticorrosivos utilizando ácido láctico (1% m/v).....109

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1.1</b> - Parâmetros estruturais das fases cristalinas de $\text{TiO}_2$ [7].....	2
<b>TABELA 2.1</b> - Especificações dos sistemas contendo os filmes finos produzidos.....	23
<b>TABELA 3.1</b> - Parâmetros físico-químicos das soluções precursoras de filmes de $\text{TiO}_2$ e $\text{Ag/TiO}_2$ .....	44
<b>TABELA 3.2</b> - Valores de módulo de Young (E) e dureza (H) de filmes finos de $\text{TiO}_2$ .....	72
<b>TABELA 3.3</b> - Valores de módulo de Young (E) e dureza (H) de filmes finos de $\text{Ag/TiO}_2$ ..	79
<b>TABELA 3.4</b> - Valores de rugosidade, espessura e banda de energia proibida de filmes de $\text{TiO}_2$ depositados sobre borossilicato.....	84
<b>TABELA 3.5</b> - Valores de rugosidade, espessura e banda de energia proibida de filmes de $\text{Ag/TiO}_2$ (1:100) depositados sobre borossilicato.....	85
<b>TABELA 3.6</b> - Características texturais de amostras de $\text{TiO}_2$ em função da temperatura de tratamento térmico.....	90

## ABREVIATURAS

- AFM - Microscopia de Força Atômica
- ASTM - American Society for Testing and Materials
- BET - Brunauer-Emmett-Teller
- BJH - Barrett-Joyner-Halenda
- BSE - Elétrons Retroespalhados
- CMC - Compósito Matriz-Cerâmico
- DRX - Difração de Raios X
- EDS - Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva
- EFM - Microscopia de Força Elétrica
- EMA - Effective Medium Approximation
- FFT- Fast Fourier Transform
- HRTEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
- LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
- MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MFM - Microscopia de Força Magnética
- MSE - Mean Squared Error
- PCM - Microscopia de Contraste de Fase
- RMS - Root Mean Square
- RPS - Ressonância Plasmônica de Superfície
- SAED - Difração de Elétrons de Área Seleccionada

- SE - Elétrons Secundários
- SPM - Microscopia de Varredura por Sonda
- STM - Microscopia de Varredura por Tunelamento
- TGA - Termogravimetria
- DTA - Análise Térmica Diferencial
- UV-C - Ultravioleta C
- UV-A - Ultravioleta A
- XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X
- LADRX - Laboratório de Difração de Raios X

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo das propriedades físico-químicas de filmes finos e materiais particulados de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  obtidos pelo processo sol-gel a partir de soluções alcoólicas contendo isopropóxido de titânio (IV) como precursor do  $\text{TiO}_2$  e  $\text{AgNO}_3$  como precursor da prata metálica. Adicionalmente, luz ultravioleta (UV-C / 254 nm) foi utilizada para promover a redução dos íons  $\text{Ag}^+$  no sol formado. Os filmes foram confeccionados pelo método *dip-coating* e o tratamento térmico empregado gerou modificações estruturais, morfológicas e texturais nos filmes finos que se mostraram dependentes de fatores como o tipo de substrato, taxa de resfriamento e concentração da prata utilizada. Estas modificações foram estudadas com o auxílio de técnicas de microscopia de alta resolução que forneceram informações sobre a cristalinidade, tamanho e forma das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag}$ , além de possibilitarem o acompanhamento do processo de crescimento e segregação das nanopartículas de  $\text{Ag}$  na matriz de  $\text{TiO}_2$ . Transições de fase cristalina *in-situ* ocorreram quando filmes finos de  $\text{Ag/TiO}_2$  amorfos foram bombardeados por um feixe de elétrons com tensão de 200 kV durante as medidas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Nanoindentações realizadas nos filmes finos forneceram importantes informações mecânicas como o módulo de Young e a dureza que variaram quando se comparou filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  tratados termicamente na mesma temperatura. A técnica de elipsometria espectroscópica se mostrou útil na avaliação das propriedades ópticas como índice de refração, coeficiente de extinção, rugosidade e espessura óptica dos filmes estudados. Foi também possível estudar a variação do valor da banda de energia proibida do  $\text{TiO}_2$  com a inserção de nanopartículas de prata, parâmetro este fundamental no direcionamento da aplicabilidade tecnológica dos filmes produzidos. Os filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  foram testados quanto às suas propriedades hidrofóbico/hidrofílicas, bactericidas e anticorrosivas. As soluções precursoras de filmes após processo de gelificação e tratamento térmico geraram materiais particulados de  $\text{TiO}_2$  puro e de  $\text{TiO}_2$  com nano e microcristais de prata na superfície. Estes materiais foram caracterizados utilizando diversas técnicas que possibilitaram avaliar a evolução textural, estrutural e morfológica com a temperatura. A morfologia dos cristais de  $\text{Ag}$  foi moldada pela rede porosa da matriz de  $\text{TiO}_2$  e se apresentaram em diversas formas cristalográficas. As amostras de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  particuladas foram testadas quanto às suas atividades fotocatalíticas e as amostras de  $\text{TiO}_2$  quanto à capacidade de absorção de ultravioleta.

## ABSTRACT

In this work, a study of physical-chemistry properties of materials consisting of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ag/TiO}_2$  produced by sol-gel method was accomplished. Thin films and particulate materials were prepared from alcoholic solutions containing titanium isopropoxide (IV) as precursor for  $\text{TiO}_2$  and  $\text{AgNO}_3$  for metallic silver. Additionally, ultraviolet light (UV-C / 254 nm) was used to promote the reduction of  $\text{Ag}^+$  ions in the sol formed. The films were produced by dip-coating process and the heat treatment employed generated structural, morphological and textural modifications in these films, which are dependent on factors as type of substrate, cooling rate and concentration of silver used. These changes were studied using high-resolution microscopy techniques that provide information about crystallinity, size and shape of nanoparticles of  $\text{TiO}_2$  and Ag. It was also possible monitoring the growth process and the segregation of Ag nanoparticles in the  $\text{TiO}_2$  matrix. Crystalline phase transitions were observed *in-situ* in the transmission electron microscopy when amorphous  $\text{Ag/TiO}_2$  thin films were irradiated by an electron beam of 200 kV. Nanoindentations performed in  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ag/TiO}_2$  thin films have provided important mechanical information as the Young's modulus and hardness. The Spectroscopic Ellipsometry technique was useful in the evaluation of optical properties as refractive index, extinction coefficient, optical thickness and roughness of the films studied. It was also possible to evaluate the variation in the *band gap* values of  $\text{TiO}_2$  with the inclusion of silver nanoparticles. Hydrophobic/hydrophilic, antibacterial and anti-corrosion properties were tested in  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ag/TiO}_2$  thin films. The precursor solutions of films after gelation process and heat treatment produced pure  $\text{TiO}_2$  powder and  $\text{TiO}_2$  with nano and microcrystals of silver on its surface. These particulate materials were characterized using various techniques that made it possible to evaluate the textural, structural and morphological evolution with the temperature. The morphology of the Ag crystals was templated by the porous network of the  $\text{TiO}_2$  matrix and these crystals showed many crystallographic forms. The photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ag/TiO}_2$  samples were tested and the ability to absorb ultraviolet was performed by  $\text{TiO}_2$  samples.

## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

---

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o Brasil tem avançado consistentemente no desenvolvimento de ações de muita importância em Ciência, Tecnologia e Inovação (CT&I), principalmente no campo das Nanociências e Nanotecnologias (N&N) e com resultados concretos na produção científica, tecnológica e formação de recursos humanos. Um número crescente de nanomateriais está sendo produzido para diversas aplicações tecnológicas, seja pela redução das dimensões de estruturas maiores, seja pela síntese a partir de processos químicos ou físicos.

Dentre estes materiais, há um destaque para o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) em dimensões nanométricas, puro ou combinado a outros componentes química ou fisicamente (nanocompósitos), que têm sido preparados no sentido de atender a uma série de pré-requisitos que atualmente são necessários para que a aplicação destes nanomateriais seja viável. Estes pré-requisitos envolvem a produção de materiais que confirmam propriedades diferenciadas e inovadoras, contribuam para a maior competitividade econômica e apresentem baixa nanotoxicidade. Nesse sentido, o  $\text{TiO}_2$  é destaque na ciência de materiais por ser um material multifuncional que pode ser produzido, tanto na forma micrométrica quanto nanométrica, na forma particulada e de filmes finos e a partir de rotas, que se destacam por seu baixo custo e que são amigas do ambiente.

O  $\text{TiO}_2$  também pode ser utilizado como matriz cerâmica para diversos materiais, dentre eles a prata metálica em dimensões nanométricas e micrométricas, foco deste trabalho, em que estudos ligados à interface e ao acoplamento e maximização de propriedades serão realizados.

### 1.1 ESTADO DA ARTE

#### 1.1.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO ( $\text{TiO}_2$ )

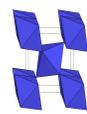
O elemento titânio foi descoberto em 1791, como óxido (“terra titanosa”), pelo químico e metalurgista inglês William Gregor (1761-1817) nas areias ferríferas constituídas principalmente pelo mineral ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). Foi redescoberto em 1794 por Martin

Heinrich Klaproth, que o extraiu do mineral rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) [1]. Estes minerais até hoje são as principais fontes de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) obtido industrialmente.

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um semicondutor que pode se apresentar em diversas estruturas cristalinas, sendo que as mais conhecidas são: anatásio, rutilo e bruquita. As fases anatásio e bruquita são metaestáveis, e podem se converter em rutilo, a forma termodinamicamente mais estável a altas temperaturas [2-5]. Entretanto, as formas cristalinas anatásio e rutilo são as mais estudadas e utilizadas nas inúmeras aplicações desse semicondutor. Diebold [6] em seu trabalho de revisão discute as principais características estruturais básicas de ambas as fases cristalinas: anatásio e rutilo.

A **TABELA 1.1** traz os parâmetros estruturais das formas cristalográficas do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ).

**TABELA 1.1** - Parâmetros estruturais das fases cristalinas de  $\text{TiO}_2$  [7].

FASES CRISTALINAS	ÁTOMOS POR CÉLULA UNITÁRIA (Z)	SIMETRIA - REPRESENTAÇÃO	PARÂMETROS DE REDE / Å	DENSIDADE $\text{g.cm}^{-3}$
Anatásio	4	tetragonal 	a=b= 3,783 c= 9,510	3,895
Bruquita	8	ortorrômbica 	a= 9,166 b=5,436 c= 5,135	4,123
Rutilo	2	tetragonal 	a=b= 4.593 c= 2.959	4,274

Sistemas constituídos por  $\text{TiO}_2$  têm atraído interesse em várias áreas de pesquisa por possibilitar inúmeras aplicações tecnológicas em diferenciados ramos da indústria e que estão atreladas à melhoria da qualidade de vida das pessoas. Como exemplo podemos citar aplicações na indústria farmacêutica, de pigmentos, alimentos e cosméticos, além de outras relacionadas às propriedades semicondutoras do  $\text{TiO}_2$  em que há destaque para as aplicações fotocatalíticas, principalmente envolvendo a fotodegradação de poluentes orgânicos [8-19]. Estes estudos exploram os mecanismos de formação de pares elétron-buraco que levam à formação de espécies radicalares responsáveis pelo processo

de degradação. Outros estudos se referem a seu caráter superhidrofílico [20,21], superhidrofóbico [22] à sua utilização como sensor de gases [23,24] e até a sua possível propriedade de supercondução [25].

Almeida e colaboradores [26] realizaram com sucesso a transesterificação de óleos vegetais produzindo biodiesel, um estudo inédito, a partir de um sistema constituído por  $\text{TiO}_2$ /sulfato produzido pelo processo sol-gel. Outra importante aplicação do  $\text{TiO}_2$  envolve a confecção de filmes finos anticorrosivos sobre substratos metálicos [27,28] e também bactericidas, esta última propriedade devido ao elevado potencial oxidativo dos radicais gerados pela incidência de luz ultravioleta [29-32]. Seu caráter auto-limpante tem sido consideravelmente explorado e tecnologias de recobrimentos em diversos materiais como vidros de janelas e tecidos tem sido amplamente desenvolvidas por algumas empresas [33].

### 1.1.2 NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Nos recentes anos, nanopartículas de Ag têm sido investigadas principalmente devido as suas potenciais aplicações em modernos dispositivos eletrônicos [34], medicina [35], sensores ópticos [36] e biologia [37]. Métodos físicos e químicos têm sido usados para sintetizar nanopartículas de prata. Os métodos físicos incluem principalmente ablação a laser [38] e deposição a vapor [39]. Já os métodos químicos envolvem principalmente a redução de íons  $\text{Ag}^+$  em soluções aquosas [40] ou não-aquosas [41], redução eletroquímica [42], redução assistida por ultra-som [43], redução fotoinduzida [44], redução assistida por microondas [45], microemulsão [46] e redução bioquímica [47].

Nanopartículas de prata possuem uma importante propriedade óptica devido a ressonância eletromagnética promovida pelas oscilações coletivas dos elétrons de condução chamados *plasmons*. Estes *plasmons*, principalmente da superfície, podem ser excitados pela luz levando a uma considerável absorção da mesma, melhorando assim o campo eletromagnético local. Este efeito é conhecido como Ressonância Plasmônica de Superfície (RPS) [48]. Os estudos de modos plasmônicos datam do começo do século XX, mas recentemente com os avanços estruturais, de manipulação e observação em escala nanométrica, esta propriedade tem sido mais bem explorada. Recentes estudos envolvendo nanopartículas de prata mostram que o posicionamento da banda de absorção

de ressonância plasmônica pode sofrer deslocamentos devido às modificações na concentração, estrutura cristalina, variação do tamanho e forma destas nanopartículas [49-51].

### 1.1.3 NANOCOMPÓSITOS DE Ag/TiO<sub>2</sub>

Um compósito pode ser definido como um material multicomponente, que oferece propriedades melhoradas que não são possíveis de se obter a partir dos seus componentes individuais [52]. Em um nanocompósito, uma das fases possui dimensões em escala nanométrica (1 a 100 nm). Quando a matriz é formada por um óxido cerâmico, temos um sistema denominado compósito matriz-cerâmico (CMC) [53].

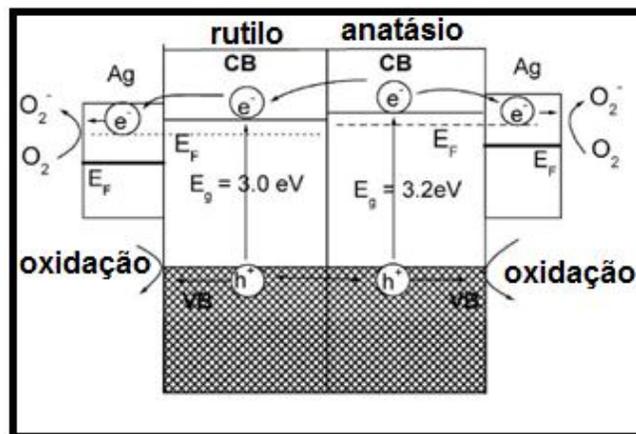
A ideia de sintetizar um nanocompósito de Ag/TiO<sub>2</sub> eleva o potencial de aplicação no campo das nanotecnologias em relação ao TiO<sub>2</sub> puro, visto que sistemas formados por componentes nanométricos apresentam maior área interfacial, quebrando assim uma nova dimensão: a dimensão química [54].

Desde a antiguidade, a prata vem sendo utilizada como um material antibacteriano e nos dias atuais está sendo impregnada em produtos comerciais, na forma nanoparticulada, agregando valor aos mesmos [55,56]. A possibilidade de inserção de nanoestruturas de prata (Ag) em uma matriz cerâmica e semicondutora de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) gera interesse devido à possibilidade de acoplamento entre as propriedades do TiO<sub>2</sub> e as da Ag.

O valor da banda de energia proibida (*band gap*) do TiO<sub>2</sub> na fase anatásio *bulk* é de 3,2 eV, portanto é necessária uma energia com comprimento de onda menor que 388 nm para a formação de pares elétron/buraco. Essa característica restringe a utilização de um mecanismo fotocatalítico para degradação de poluentes utilizando luz visível e/ou luz solar [57]. Outra propriedade limitante do TiO<sub>2</sub> diz respeito à elevada taxa de recombinação do par elétron-buraco que provoca a diminuição da atividade fotocatalítica [58]. No sentido de suprir estas limitações, nanopartículas de Ag podem atuar como armadilhas de elétrons, num processo de transferência eletrônica interfacial [59] que ocorre da banda de condução do TiO<sub>2</sub> para as nanopartículas de prata. Este mecanismo prolonga o tempo de separação dos pares elétron/buraco e garantem que os buracos que apresentam elevado potencial oxidativo estejam mais disponíveis. Além disso, a capacidade de absorção de luz por

*plasmons* de superfície nas nanopartículas de Ag podem estender a fotoatividade do  $\text{TiO}_2$  para a região do espectro visível, já que, dependendo da concentração e do tipo de interface gerada podem promover uma redução no valor da banda de energia proibida do  $\text{TiO}_2$  [60,61].

Yu e colaboradores [62] realizaram um trabalho detalhado de caracterização de filmes finos nanocompósitos de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ , com diferentes teores de prata e tratados termicamente a  $500^\circ\text{C}$ . Este trabalho discute a importância da coexistência e da próxima interface entre nanopartículas de diferentes fases cristalinas presentes nos filmes para melhoria da atividade fotocatalítica. A **FIGURA 1.1** ilustra esse mecanismo de transferência eletrônica interfacial devido à possibilidade de acoplamento de estados de energia da banda de condução de fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$  e também da prata.



**FIGURA 1.1** - Interface dinâmica de transferência eletrônica em compósitos contendo nanopartículas de  $\text{Ag}/\text{anatásio}/\text{rutilo}$  [62].

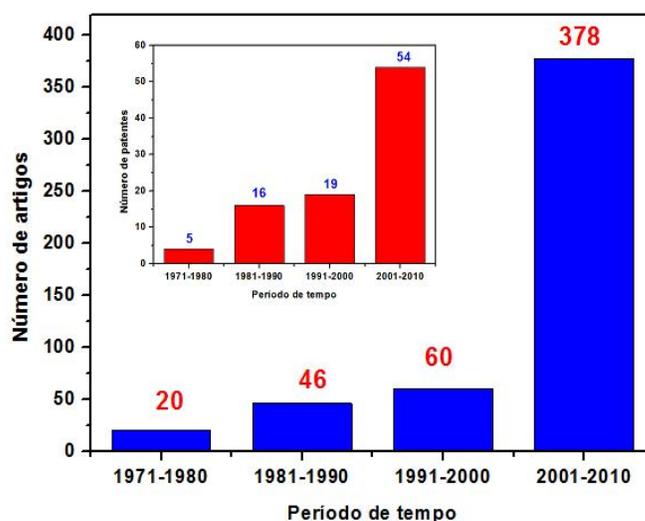
Atualmente, nanocompósitos de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  têm alcançado lugar de destaque no meio científico, principalmente devido aos estudos envolvendo seu caráter antibacteriano [63], à transformação das características super-hidrofóbicas em super-hidrofílicas [64], à utilização em materiais para conversão de energia solar [65] à sua propriedade anticorrosiva, comprovada principalmente por ensaios tribomecânicos [66] e às propriedades fotocromáticas [67].

Muitos trabalhos enfocam sua propriedade fotocatalítica utilizada para degradação de diversos poluentes com destaque para os estudos de fotodegradação de poluentes

atmosféricos, como compostos sulfurosos, pela utilização de estruturas ultraporosas [68] e pela redução de  $\text{NO}_{(g)}$  a  $\text{N}_{2(g)}$  por nanopartículas de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  [69]. Chang e colaboradores [70] sintetizaram filmes finos porosos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  utilizando *spin-coating* e processo sol-gel. Eles compararam a atividade fotocatalítica desses filmes e concluíram que esta atividade foi melhorada com adição de nanopartículas de Ag.

Materiais nanoestruturados de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  têm sido confeccionados por diversos métodos de síntese como o processo hidrotérmico, utilizado na produção de nanotubos e nanofolhas [71], o processo de *spray* pirólise produzindo nanopartículas com geometria esférica [72], além de métodos que geram nanoestruturas *core-shell* em nanopartículas [73], nanofios [74] e nanofibras [75].

Com isso, um grande número de trabalhos tem sido reportado na literatura nos últimos anos e alguns deles envolveram o depósito de patentes mostradas estatisticamente na **FIGURA 1.2**. Como exemplo, o número de artigos publicados aumentou cerca de seis vezes no intervalo da década de 90 comparado à primeira década do século XXI.



**FIGURA 1.2** - Número de artigos publicados e número de patentes depositadas cujos títulos mencionam ( $\text{TiO}_2$  or *titanium dioxide*) e (Ag or *silver*). A pesquisa foi realizada utilizando a base de dados *Web of Science* e o *Derwent Innovations Index* [76].

A gama de aplicações e a elevada relevância científica evidenciam a multifuncionalidade e a interdisciplinaridade envolvida no estudo de sistemas constituídos por  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$ . Estes estudos estão relacionados ao desenvolvimento de nanociências e nanotecnologias limpas, com enfoque ambiental e voltadas para o desenvolvimento sustentável.

#### **1.1.4 OBTENÇÃO DE FILMES FINOS E MATERIAIS PARTICULADOS PELO PROCESSO SOL-GEL**

O processo sol-gel permite a preparação de materiais em várias formas como materiais particulados, filmes finos, monólitos, entre outros, com propriedades desejáveis, como dureza, durabilidade química, resistência térmica e mecânica, com porosidades diferenciadas e elevado grau de pureza [77].

O processo sol-gel, conhecido pelos químicos há mais de um século, foi empregado pela primeira vez por volta de 1840, quando Elbelmen [78] percebeu que um alcóxido metálico, preparado, por ele, a partir da reação entre tetracloreto de silício ( $\text{SiCl}_4$ ) e etanol, gelificava quando exposto à umidade atmosférica. Porém, foi a partir de 1930 que as pesquisas sobre esta área de conhecimento tiveram um maior interesse. Em 1939, o processo sol-gel foi utilizado em escala industrial para a deposição de recobrimentos delgados de óxidos sobre vidros. Nesta mesma época, Kistler [78], em trabalho pioneiro, mostrou que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é efetuada em condições hipercríticas. Isto permitiu preparar materiais com porosidades superiores a 95%, de grande interesse para isolamento térmico e acústico.

Em 1956, R. Roy [79] cita a hidrólise de soluções contendo alcóxidos e sais como método para a produção de vidros homogêneos. Por volta de 1950 e 1960, surgiram os primeiros trabalhos de síntese de óxidos cerâmicos com novas composições, que não podiam ser fabricados pelos métodos convencionais [80]. No fim dos anos 60, Dislich [80] mostrou a viabilidade de preparar vidros multicomponentes, controlando-se a taxa das reações de hidrólise e condensação dos alcóxidos, durante a transição sol-gel. Desde então, verificou-se uma explosão do uso do processo sol-gel e o surgimento de novos materiais, como os compósitos, com aplicações nas mais diversas áreas tecnológicas. As

pesquisas cresceram de forma marcante a partir de 1980, quando importantes estudos sobre a produção de géis monolíticos, fibras e filmes foram publicados por Brinker et al. [81], Mukherjee [82], Dislich e Hinz [83], Sakka e Kamiya [84], dentre outros.

A produção de materiais pelo processo sol-gel se dá de duas formas: pelo método coloidal, que se baseia na desestabilização de um sol, que é uma dispersão de partículas coloidais estável em uma fase líquida, para obter um gel por variação de pH e temperatura. Neste procedimento pode-se utilizar como precursores alcóxidos metálicos como também espécies contendo ânions acetilacetatos, oxalatos, acetatos, cloretos e nitratos metálicos a fim de se obter óxidos simples ou multicomponentes [85]. O processo de gelificação é, então, decorrente da agregação de partículas e ocorre à medida que o sol envelhece. O outro processo consiste da polimerização de um composto precursor hidrolisado, resultando em um gel polimérico. Nos dois casos o gel é formado por uma fase sólida, um reticulado tridimensional e contínuo, impregnado por uma fase líquida [77].

Os alcóxidos metálicos apresentam ligação do tipo metal-oxigênio-carbono e sua fórmula geral é:



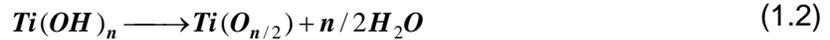
No processo sol-gel para síntese de  $TiO_2$  geralmente utiliza-se uma solução de tetraalcóxido de titânio ( $Ti(OR)_4$ ) em um solvente orgânico, como um álcool, e por reações de hidrólise forma-se um sol. Simultaneamente ocorrem reações de policondensação que levam à estruturação do sol formando um gel. O mecanismo sol-gel pode, portanto, ser dividido em duas etapas, como segue abaixo.

- A hidrólise do grupo alcóxido, com a formação de grupos do tipo Ti-OH, ocorre devido à substituição nucleofílica de grupamentos alcóxido (O-R) por grupos hidroxila (O-H) [77]:

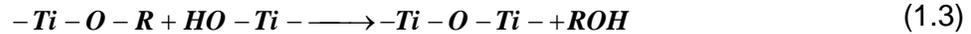


- E a condensação do grupo Ti-OH, que produz ligações Ti-O-Ti e subprodutos ( $H_2O$  ou ROH), levando a formação de um gel [77]:

reação de condensação aquosa



ou reação de condensação alcoólica



onde R representa um grupo alquil. Neste mecanismo apenas a primeira etapa é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, tornando o mecanismo relativamente complexo. Além disso, forma-se, intermediariamente, o grupamento (-Ti-O-Ti-), que posteriormente conduz à formação do dióxido de titânio amorfo. Nesta proposição mecanística, o precursor alcóxido passa pela seqüência de oligômero, polímero, colóide, sol e termina finalmente como uma estrutura solidificada [86].

As características e propriedades do produto final dependem de vários fatores que afetam as reações de hidrólise e condensação, como: pH, temperatura e tempo de reação, concentração dos reagentes, natureza e concentração de catalisadores ácidos ou básicos, razão molar entre a H<sub>2</sub>O e o alcóxido, temperatura e tempo de envelhecimento e secagem. Com o controle destes parâmetros é possível variar a estrutura, morfologia e as propriedades do material.

O sol obtido pode ser utilizado para a preparação de filmes finos. Os processos mais conhecidos utilizando-se este tipo de solução são: processo de imersão ou *dip-coating* [87], *spin-coating* [70] e *spray-coating* [88]. A obtenção destes filmes deve ser realizada enquanto a viscosidade do sol permanecer baixa, entre 2 e 10 cP. Se a viscosidade aumenta, o sol se transforma em um gel úmido. Este, por sua vez pode ser submetido a secagem controlada, podendo formar materiais porosos ou pós nanoparticulados, ainda com uma certa quantidade de água e espécies orgânicas. O tratamento térmico é usado para eliminar os radicais indesejáveis, controlar a porosidade, a estrutura e a morfologia destes materiais.

### 1.1.5 SECAGEM

O processo de secagem é um procedimento muito importante na preparação de materiais, pois define a textura, fase cristalina e morfologia dos mesmos. Durante uma

secagem, ocorre a remoção do líquido contido nos poros do material e uma retração devido às forças capilares. O material pode ser considerado seco quando não ocorre mais perda de peso com o aumento da temperatura. Existem vários tipos de secagem, como secagem controlada [89], hipercrítica [77], liofilização [2], entre outras.

Na secagem controlada, o material é colocado em um forno onde a rampa e o patamar de temperatura são pré-estabelecidos, podendo originar materiais com porosidade variável, de acordo com o método de síntese.

## 1.2 OBJETIVOS DO PRESENTE ESTUDO

O objetivo geral desse trabalho consiste no estudo físico-químico da obtenção de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  na forma de filmes finos e material particulado, preparados pelo processamento sol-gel.

Os objetivos específicos são:

1. Obter nanocompósitos na forma de filme fino e material nanoparticulado a partir do processo sol-gel via alcóxidos metálicos, que terão sua morfologia e propriedades adaptadas e manipuladas por meio de tratamentos térmicos e tipo de secagem utilizada.
2. Realizar a caracterização dos materiais obtidos e avaliar as mudanças na estrutura, morfologia e textura ocorridas nos mesmos em função da temperatura de secagem, e conseqüentemente em suas propriedades físicas.
3. Realizar a caracterização mecânica e óptica dos filmes finos produzidos utilizando técnicas como nanoindentação e elipsometria espectroscópica.
4. Realizar ensaios bactericidas, anticorrosivos e fotocatalíticos com os materiais obtidos.
5. Avaliar o caráter hidrofílico/hidrofóbico dos filmes finos obtidos.

### 1.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MAAR J. H., Pequena História da Química – 1ª Parte, Dos Primórdios a Lavoisier, Papa-Livro, Florianópolis, 1999.
- [2] SHIN H., JUNG H. S., HONG K. S., LEE J., Crystal phase evolution of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with reaction time in acidic solutions studied via freeze-drying method, *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 15-21.
- [3] LIU Z., ZHANG X., NISHIMOTO S., JIN M., TRYK A. D., MURAKAMI T., FUJISHIMA A., Anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles on rutile TiO<sub>2</sub> nanorods: a heterogeneous nanostructure via layer-by-layer assembly, *Langmuir* 23 (2007) 10916-10919.
- [4] MOHAMED M. M., BAYOUMY W. A., KHAIRY M., MOUSA M. A., Synthesis of micro-mesoporous TiO<sub>2</sub> materials assembled via cationic surfactants: morphology, thermal stability and surface acidity characteristics, *Microporous and Mesoporous Materials* 103 (2007) 174-183.
- [5] YU J., ZHOU M., CHENG B., YU H., ZHAO X., Ultrasonic preparation of mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts and evaluation of photocatalytic activity, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 227 (2005) 75-80.
- [6] DIEBOLD U., The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Report* 48 (2003) 53-177.
- [7] LIDE D. R., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press 84<sup>th</sup> ed. 2004.
- [8] NAG M., BASAK P., MANORAMA S. V., Low-temperature hydrothermal synthesis of phase-pure rutile titania nanocrystals: time temperature tuning of morphology and photocatalytic activity, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1691-1704.
- [9] HSIUNGA T. L., WANGA H. P., PING H., Chemical structure of photocatalytic active sites in nanosize TiO<sub>2</sub>, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 383-385.
- [10] EUFINGER K., POELMAN D., POELMAN H., GRYSE R., MARIN G. B., Effect of microstructure and crystallinity on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films deposited by dc magnetron sputtering, *Journal of Physics D: Applied Physics* 40 (2007) 5232-5238.
- [11] YANG Y., GUO Y., HU C., WANG Y., WANG E., Preparation of surface modifications of mesoporous titania with monosubstituted Keggin units and their catalytic performance for organochlorine pesticide and dyes under UV irradiation, *Applied Catalysis A: General* 273 (2004) 201-210.
- [12] COMPARELLI R., FANIZZA E., CURRI M. L., COZZOLI P. D., MASCOLO G., PASSINO R., AGOSTIANO A., Photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped

anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals immobilized onto substrates, *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) 81-91.

[13] SUNG Y.M., LEE Y.J., LEE S.M., Anatase crystal growth and photocatalytic characteristics of hot water-treated polyethylene oxide-titania nanohybrids, *Journal of crystal growth* 267 (2004) 312-316.

[14] BOURAS P., STATHATOS E., LIANOS, P., TSAKIROGLOU C., Photodegradation of basic blue by highly efficient nanocrystalline titania films, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 275-281.

[15] KONDO M. M., ORLANDA J. F. F., FERREIRA, M. G. A. B., GRASSI M. G., Proposição de um reator fotocatalítico para destruição de microrganismos em ambientes interiores, *Química Nova* 26(1) (2003) 133-135.

[16] SANTANA H., BONANCÊA C. E., TAKASHIMA K., Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais, *Química Nova* 26(6) (2003) 807- 811.

[17] CLAUSEN D. N., KEIKO T., Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água, *Química Nova* 30(8) (2007) 1896 -1899.

[18] SIVALINGAM G., MADRAS G., Photocatalytic degradation of poly(bisphenol-A-carbonate) in solution over combustion-synthesized TiO<sub>2</sub>: mechanism and kinetics, *Applied Catalysis A: General* 269 (2004) 81-90.

[19] ZHAO L., YU Y., SONG L., HU X., LARBOT A., Synthesis and characterization of nanostructured titania film for photocatalysis, *Applied Surface Science* 239 (2005) 285-291.

[20] SHU S., JING L., LI S., FU H., LUAN Y., Superhydrophilic anatase TiO<sub>2</sub> film with the micro- and nanometer-scale hierarchical surface structure, *Materials Letters* 62 (2008) 3503-3505.

[21] MASAHASHI N., SEMBOSHI S., OHTSU N., OKU M., Microstructure and superhydrophilicity of anodic TiO<sub>2</sub> films on pure titanium, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7488-7496.

[22] NAKAJIMA A., HASHIMOTO K., WATANABE T., Recent Studies on Super-Hydrophobic Films, *Monatshefte fur Chemie* 132 (2001) 31-41

[23] CASTANEDA L., TERRONES M., Synthesis and structural characterization of novel flower-like titanium dioxide nanostructures, *Physica B* 390 (2007) 143-146.

- [24] NOGUEIRA R. F. P., JARDIM W. F., A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, *Química Nova* 21(1) (1998) 69-72.
- [25] DALLACASA V., DALLACASA F., Superconductivity of TiO<sub>2</sub> grains by plasmon resonances, *Physica C* 468 (2008) 781-784.
- [26] ALMEIDA R. M., NODA L. K., GONÇALVES N. S., MENEGHETTI S. M. P., MENEGHETTI M. R., Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO<sub>2</sub>-base catalysts, *Applied Catalysis A: General* 347 (2008) 100-105.
- [27] BAMOULID L., et al., An efficient protection of stainless steel against corrosion: combination of a conversion layer and titanium dioxide deposit, *Surface and Coatings Technology* 202(20) (2008) 5020-5026.
- [28] SHAN C.X., HOU X., CHOY K., Corrosion resistance of TiO<sub>2</sub> films grown on stainless steel by atomic layer deposition, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 2399-2402.
- [29] SRINIVASAN C., SOMASUNDARAM N., Bactericidal and detoxification effects of irradiated semiconductor catalyst TiO<sub>2</sub>, *Current Science* 85(10) (2003) 1431-1438.
- [30] IBÁÑEZ J. A., LITTER M. I., PIZARRO R. A., Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> on *Enterobacter cloacae* comparative study with other Gram (-) bacteria, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157 (2003) 81-85.
- [31] MIRON C., ROCA A., HOISIEA S., COZORICIA P., SIRGHI L., Photoinduced bactericidal activity of TiO<sub>2</sub> thin films obtained by radiofrequency magnetron sputtering deposition, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 7(2) (2004) 915 - 919.
- [32] VIANNA V. B., TÔRRES A. R., AZEVEDO E. B., Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade, *Química Nova* 31(6) (2008) 1353-1358.
- [33] PARKIN I. P., PALGRAVE R. T. G., Self-cleaning coatings, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 1689-1695.
- [34] XUE F., LIU Z., SU Y., VARAHRAMYAN K., Inkjet printed silver source/drain electrodes for low-cost polymer thin film transistors. *Microelectronic Engineering* 83 (2006) 298-302.
- [35] SHAHVERDI, A.R., FAKHIMI A., SHAHVERDI H.R., MINAIAN S., Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli.*, *Nanomedicine* 3 (2007) 168-171.
- [36] MCFARLAND A.D., VAN DUYN R.P., Single silver nanoparticles as real-time optical sensors with zeptomole sensitivity, *NanoLetters*, 3(8) (2003) 1057-1062.

- [37] HUANGAND H., YANG X., Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method, *Carbohydrate Research* 339 (2004) 2627-2631.
- [38] CHEN Y., YE H C., Laser ablation method: use of surfactants to form the dispersed Ag nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 197 (2002) 133-139.
- [39] CHANEY S. B., SHANMUKH S., DLUHY R. A., ZHAO Y., Aligned silver nanorod arrays produce high sensitivity surface-enhanced Raman spectroscopy substrates, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 031908.
- [40] CASWELL K. K., BENDER C. M., MURPHY C. J., Seedless, surfactantless wet chemical synthesis of silver nanowires, *Nano Letters*, 3 (2003) 667-669.
- [41] WANG X., ITOH H., NAKA K., CHUJO Y., Tetrathiafulvalene-assisted formation of silver dendritic nanostructures in acetonitrile, *Langmuir* 19 (2003) 6242-6246.
- [42] ZHANG Y., CHEN F., ZHUANG J., TANG Y., WANG D., WANG Y., DONG A., Ren N., Synthesis of silver nanoparticles via electrochemical reduction on compact zeolite film modified electrodes, *Chemical Communications*, 24 (2002) 2814-2815.
- [43] SOCOL Y., ABRAMSON O., GEDANKEN A., MESHORER Y., BERENSTEIN L., ZABAN A., Suspensive electrode formation in pulsed sonoelectrochemical synthesis of silver nanoparticles, *Langmuir* 18 (2002) 4736-4740.
- [44] JIN R., CAO Y. C., HAO E., METRAUX G. S., SCHATZ G. C., MIRKIN, C. A., Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation, *Nature* 425 (2003) 487-490.
- [45] LIU F. K., HUANG P. W., CHANG Y. C., KO F. H., CHU T. C., Microwave- assisted synthesis of silver nanorods, *Journal of Materials Research* 19 (2004) 469-473.
- [46] ZHENG X., ZHU L., WANG X., YAN A., XIE Y., A simple mixed surfactant route for the preparation of noble metal dendrites, *Journal of Crystal Growth* 260 (2004) 255-262.
- [47] NAIK R. R., STRINGER S. J., AGARWAL G., JONES S. E., STONE M. O., Biomimetic synthesis and patterning of silver nanoparticles, *Nature* 1 (2002)169-172.
- [48] KREIBIG U., VOLLMER M., *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, 1995.
- [49] CHATURVEDI P., HSU K. H., KUMAR A., FUNG K. H., Mabon J. C., FANG N. X., Imaging of plasmonic modes of silver nanoparticles using High-Resolution Cathodoluminescence Spectroscopy *ACS Nano* 3(10) (2009) 2965-2974.

- [50] OATES T. W. H., MUCKLICH A., Evolution of plasmon resonances during plasma deposition of silver nanoparticles, *Nanotechnology* 16 (2005) 2606-2611.
- [51] YLINIEMI K., EBBINGHAUS P., KEIL P., KONTTURI K., GRUNDMEIER G., Chemical composition and barrier properties of Ag nanoparticle-containing sol-gel films in oxidizing and reducing low-temperature plasmas, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 7865-7872.
- [52] KIRK-OTHEMER Encyclopedia of Chemical Technology, Copyright John Wiley & Sons Metal-Matrix Composites 16 (2000) 116.
- [53] KIRK-OTHEMER Encyclopedia of Chemical Technology, Copyright John Wiley & Sons Ceramic-Matrix Composites 5 (2000) 551.
- [54] KIRK-OTHEMER Encyclopedia of Chemical Technology, Copyright John Wiley & Sons Hybrid Nanocomposite Materials 13 (2000) 533.
- [55] PAGE K., PALGRAVE R. G., PARKIN I. P., WILSON M., SAVIN S. L. P., CHADWICK A. V., Titania and silver-titania composite films on glass-potent antimicrobial coatings, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 95-104.
- [56] MAGAÑA S. M., et al., Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281 (2008) 192-199.
- [57] CHING W. H., LEUNG M., LEUNG D. Y. C., Solar photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by sol-gel TiO<sub>2</sub> thin film for enhancement of indoor air quality, *Solar Energy* 77(2) (2004) 129-135.
- [58] RENGARA S. J., LI X.Z., Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by doping with Ag for degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous suspension, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 243 (2006) 60-67.
- [59] TAN T. T. Y., YIP C. K., BEYDOUN D., AMAL R., Effects of nano-Ag particles loading on TiO<sub>2</sub> photocatalytic reduction of selenate ions, *Chemical Engineering Journal* 95 (2003) 179-186.
- [60] SUNG-SUH H. M., CHOI J. R., HAH H. J., KOO S. M., BAE Y. C., Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO<sub>2</sub> under visible and UV light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163 (2004) 37-44.
- [61] SEERY M. K., GEORGE R., FLORIS P., PILLAI S. C., Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 189 (2007) 258-263.

- [62] YU J., XIONG J., CHENG B., LIU S., Fabrication and characterization of Ag–TiO<sub>2</sub> multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental* 60 (2005) 211-221.
- [63] REDDY M. P., VENUGOPAL A., SUBRAHMANYAM M., Hydroxyapatite-supported Ag–TiO<sub>2</sub> as Escherichia coli disinfection photocatalyst, *Water Research* 41 (2007) 379-386.
- [64] BIRIS A. S., KANNARPADY G. K., Superhydrophobic surface and method for forming same, WO/2007/126432 (patente).
- [65] KIRK-OTHEMER Encyclopedia of Chemical Technology, Copyright John Wiley & Sons Solar Energy Materials 20 (2000) 2.
- [66] PERRIN F.X., NGUYEN V., VERNET J.L., Mechanical properties of polyacrylic–titania hybrids-microhardness studies, *Polymer* 43 (2002) 6159-6167.
- [67] KELLY K. L., YAMASHITA K., Nanostructure of silver metal produced photocatalytically in TiO<sub>2</sub> films and the mechanism of the resulting photochromic behavior, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 7743-7749.
- [68] KATO S., HIRANO Y., IWATA M., SANO T., TAKEUCHI K., MATSUZAWA S., Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 57 (2005) 109-115.
- [69] BOWERING N., CROSTON D., HARRISON P. G., WALKER G. S., Silver modified Degussa P25 for the photocatalytic removal of nitric oxide, *International Journal of Photoenergy* 2007 (2006) 1-8.
- [70] CHANG C., CHEN J., HSU T., LIN C., CHAN C., Photocatalytic properties of porous TiO<sub>2</sub>/Ag thin films, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1743-1747.
- [71] LAI Y., CHEN Y., ZHUANG H., LIN C., A facile method for synthesis of Ag/TiO<sub>2</sub> nanostructures, *Materials Letters* 62 (2008) 3688-3690.
- [72] KANEKO K., MOON W., INOKE K., ZENJI H., OHARA S., ADSCHIRI T., ABED H., NAITO M., Characterization of TiO<sub>2</sub>-Ag nanocomposite particles prepared by spray pyrolysis process using transmission electron microscopy and three-dimensional electron tomography, *Materials Science and Engineering A* 403 (2005) 32-36.
- [73] ZHANG L., XIA D., SHEN Q., Synthesis and characterization of Ag@TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles and TiO<sub>2</sub> nanobubbles, *Journal of Nanoparticle Research* 8 (2006) 23 -28.
- [74] DU J., ZHANG J., LIU Z., HAN B., JIANG T., HUANG Y., Controlled synthesis of Ag/TiO<sub>2</sub> core-shell nanowires with smooth and bristled surfaces via a one-step solution route, *Langmuir* 22 (2006) 1307-1312.

- [75] BORRAS A., BARRANCO A., GONZALEZ A.R., Reversible superhydrophobic to superhydrophilic conversion of Ag@TiO<sub>2</sub> composite nanofiber Surfaces, *Langmuir* 24 (2008) 8021-8026.
- [76] Site: <http://www.isiknowledge.com/> acessado em 30/01/2011.
- [77] BRINKER C. J., SCHERER G. W., Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, LA, 1990.
- [78] HIRATSUKA R.S., SANTILLI C.V., PULCINELLI S. H., O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química, *Química Nova* 18(2) (1995) 171-180.
- [79] ROY R., Ceramics by the Solution-Sol-Gel Route, *Science* 238 (1987) 1664-1669.
- [80] DISLICH H., Sol-Gel preparation of supported metal catalysts, *Angewandte Chemie International Edition* 10 (1971) 363-370.
- [81] BRINKER C.J., SCHERER G.W., and ROTH E.P., Sol - gel - glass: I. gelation and gel structure, *Journal of Non – Crystalline Solids* 72 (1985) 301-322.
- [82] MUKHRERJEE S.P., Gel-derived single layer antireflection films, *Journal Non – Crystalline Solids* 48 (1982) 177-184.
- [83] DISLICH H., HINZ P., History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings, *Thin Solids Films* 48 (1982) 11-16.
- [84] SAKKA S., KAMIYA K., The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films, *Journal Non – Crystalline Solids*, 48 (1982) 31-46.
- [85] SILVA, J. B., Estudo das propriedades morfológicas, magnéticas e catalíticas de compósitos formados por MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Co ou Ni) dispersos em matriz de SiO<sub>2</sub> obtidos pelo processo sol-gel. Tese de Doutorado, DQ/UFMG, Belo Horizonte (2003).
- [86] CORRIU, R. J. P., The control of nanostructured solids: a challenge for molecular chemistry, *European Journal of Inorganic Chemistry* (2001) 1109-1121.
- [87] KIM D. J., HAHN S. H., OH S. H., KIM E. J., Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating, *Materials Letters* 57 (2002) 355-360.
- [88] KOBAYASHI M., OLDING T.R., SAYER M., JEN C.-K., Piezoelectric thick film ultrasonic transducers fabricated by a sol-gel spray technique, *Ultrasonics* 39 (2002) 675-680.
- [89] MIAO L., TANEMURA S., TOH S., KANEKO K., TANEMURA M., Heating-sol-gel template process for the growth of TiO<sub>2</sub> nanorods with rutile and anatase structure, *Applied Surface Science* 238 (2004) 175-179.

## **CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

## 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

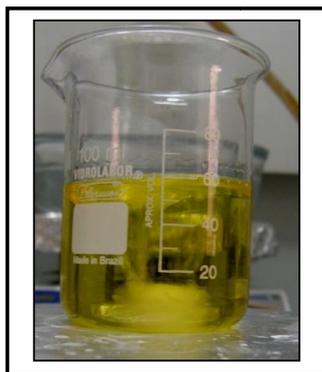
Este capítulo descreve o procedimento experimental utilizado para a confecção de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e de nanocompósitos formados por prata (Ag) e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) na forma de filmes finos e também na forma particulada, além de apresentar as técnicas utilizadas na caracterização destes materiais e os ensaios de aplicação realizados.

### 2.1 DESENVOLVIMENTO DOS FILMES FINOS

Na preparação das soluções precursoras dos filmes finos, a umidade relativa do ar foi mantida abaixo de 50% e a temperatura entre 18 e 24°C. Estudos feitos anteriormente [1] preestabeleceram os valores de densidade e viscosidade das soluções no sentido de garantir uma boa qualidade dos filmes finos sobre substratos de vidro, borossilicato, aço inoxidável 316L e silício. Estes substratos foram previamente lavados com acetona e isopropanol.

#### 2.1.1 SÍNTESE DE FILMES FINOS DE $\text{TiO}_2$ PELO PROCESSO SOL-GEL

As soluções precursoras dos filmes de  $\text{TiO}_2$  foram preparadas pela adição de isopropóxido de titânio (IV) ( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ) 97% (Aldrich) em isopropanol P.A. (Merck) sob agitação e posterior adição de gotas de ácido acético e ácido clorídrico até a obtenção de um valor de pH igual a 2. A proporção molar alcóxido:álcool:água foi de 2:200:1, respectivamente [2]. As soluções de cor amarela obtidas (**FIGURA 2.1**) se mantiveram estáveis por aproximadamente 20 dias e foram utilizadas para o processo de deposição de filmes finos pelo método de imersão (*dip-coating*) nos diferentes substratos.



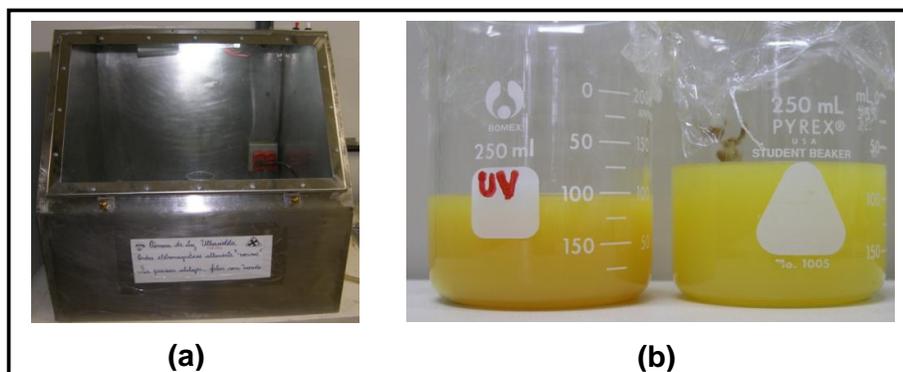
**FIGURA 2.1** - Imagem da solução precursora de  $\text{TiO}_2$  utilizada no preparo de filmes finos.

### 2.1.2 SÍNTESE DE FILMES FINOS NANOCOMPÓSITOS DE Ag/TiO<sub>2</sub> PELO PROCESSO SOL-GEL

Para a confecção de filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub>, soluções precursoras foram preparadas pela adição de isopropóxido de titânio (IV) (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>) 97% (Aldrich) em isopropanol P.A. (Merck). Adicionaram-se gotas de ácido acético (pH=4) e as soluções foram mantidas sob agitação magnética durante 1 hora. Soluções aquosas de nitrato de prata (Sigma-Aldrich) de diferentes concentrações foram preparadas e adicionadas às soluções precursoras de forma a obter proporções molares finais Ag:Ti que variaram de 1:100 (1% em Ag) até 1:6 (~17% em Ag).

As soluções foram acondicionadas em uma câmara (**FIGURA 2.2a**) e submetidas à agitação e irradiação por UV-C (254 nm) por 100 minutos usando duas lâmpadas fluorescentes de mercúrio da marca Girardi RSE20B, de potência 15 W, cada uma. Esse procedimento foi utilizado para promover a redução dos íons prata a prata metálica em solução. Após a irradiação, observou-se a modificação visual das soluções que antes apresentavam a cor amarelo claro e após a irradiação amarelo mais escuro (**FIGURA 2.2b**).

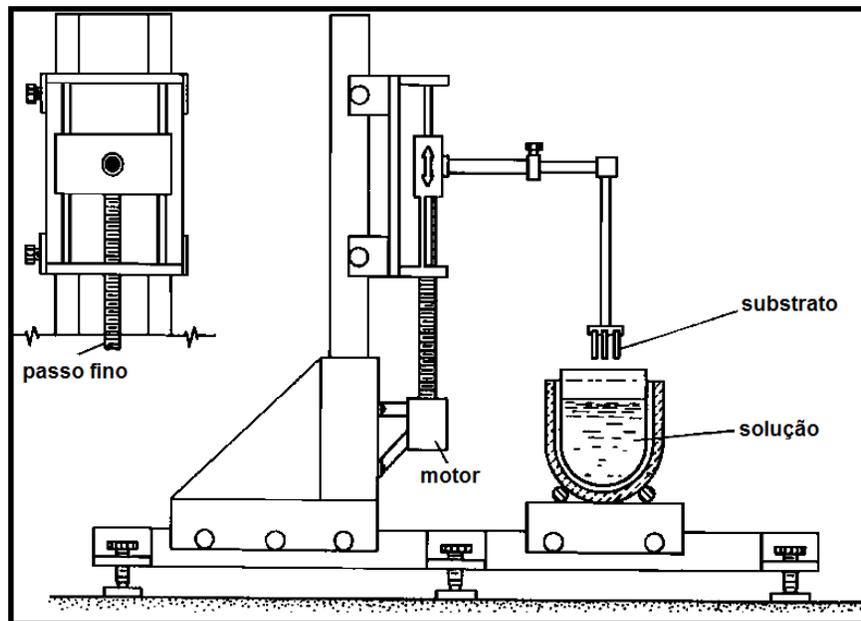
Os filmes finos foram confeccionados a partir do processo *dip-coating* e utilizando soluções irradiadas e também não irradiadas. Filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub> fabricados a partir da solução não irradiada serão representados com um asterisco Ag/TiO<sub>2</sub>\*. A aderência dos filmes em substratos de vidro e borosilicato se dá a partir de interações intermoleculares predominantemente do tipo ligação de hidrogênio e interatômicas fortes entre os grupos OH da superfície destes substratos e aqueles da rede do TiO<sub>2</sub>.



**FIGURA 2.2** - Imagens da (a) câmara de irradiação UV-C e das (b) soluções precursoras para confecção dos filmes finos (à esquerda - solução irradiada).

### 2.1.3 METODOLOGIA *DIP-COATING*

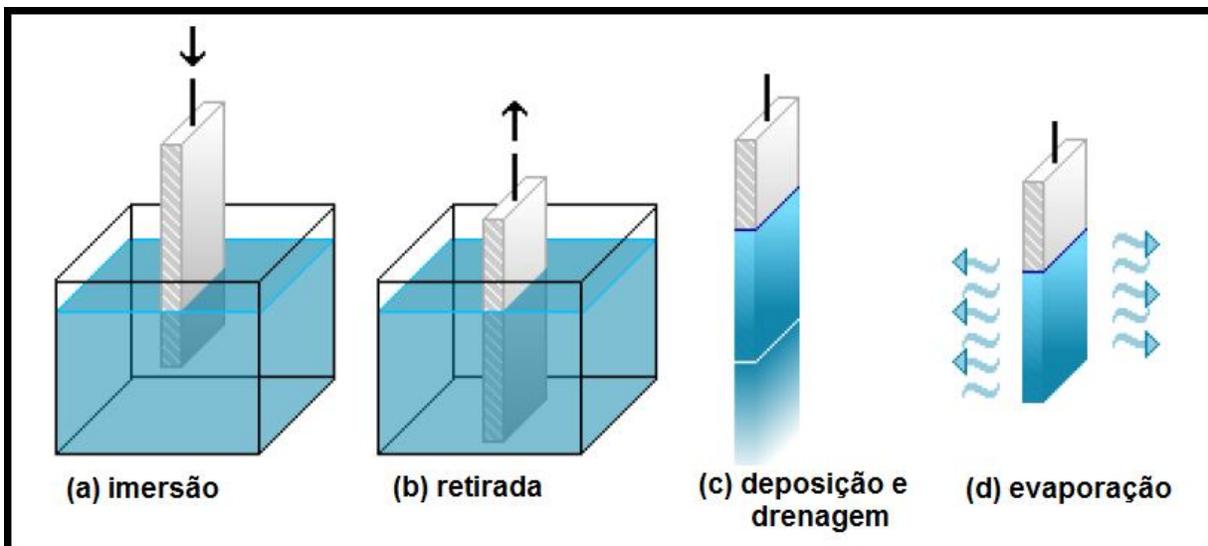
Para a confecção dos filmes pelo processo de imersão, foi utilizado um equipamento que permite que os substratos fossem presos ao braço do aparelho, controlando assim a velocidade e o tempo de imersão. O desenho esquemático do aparelho de imersão semelhante ao utilizado nesse estudo é apresentado na **FIGURA 2.3**.



**FIGURA 2.3** - Desenho esquemático de um equipamento de imersão.

De forma a se aperfeiçoar a qualidade dos filmes formados e o processo de deposição, buscou-se o melhor valor de velocidade de retirada do substrato da solução que forneceu filmes sem micro-trincas, transparentes e com maior aderência.

A **FIGURA 2.4** esquematiza os estágios envolvidos no método de deposição *dip-coating*.



**FIGURA 2.4** - Representação esquemática do processo de deposição dip-coating.

Após a imersão e formação de cada recobrimento, aqui chamado de camada, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento à temperatura de 80°C em estufa por 20 minutos. Posteriormente, as amostras que possuíam de uma a cinco camadas foram divididas em grupos e passaram por tratamento térmico durante 1 hora nas temperaturas de 100, 200, 400, 500, 600 e 650°C.

Taxas de aquecimento e resfriamento lentos ( $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) foram utilizadas para produzir filmes finos cristalinos. Os substratos com filmes também foram adicionados ao forno já na temperatura de tratamento térmico, permaneceram durante 20 minutos e foram retirados de modo a promover uma taxa de resfriamento rápido à temperatura ambiente. Este procedimento foi realizado para a confecção de filmes finos amorfos.

A **TABELA 2.1** traz um resumo dos sistemas produzidos neste trabalho em que são especificados os filmes finos confeccionados, substratos utilizados, temperatura de tratamento térmico e número de camadas.

**TABELA 2.1** - Especificações dos sistemas contendo os filmes finos produzidos.

FILMES FINOS	SUBSTRATOS	TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO / °C	NÚMERO DE CAMADAS
TiO <sub>2</sub>	Borosilicato, vidro	100 a 650	1 a 5 camadas
Ag/TiO <sub>2</sub> (1:6)	Borosilicato, aço inox 316L, silício, vidro	100 a 650	1 a 5 camadas
Ag/TiO <sub>2</sub> (1:20)	Borosilicato	100 a 650	1 a 5 camadas
Ag/TiO <sub>2</sub> (1:40)	Borosilicato	100 a 650	1 a 5 camadas
Ag/TiO <sub>2</sub> (1:100)	Borosilicato, aço inox 316L e silício	100 a 650	1 a 5 camadas
Ag/TiO <sub>2</sub> * (1:6)	Borosilicato, vidro	100 a 650	1 a 5 camadas

## 2.2 DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS PARTICULADOS

### 2.2.1 SÍNTESE DE TiO<sub>2</sub> e Ag/TiO<sub>2</sub> POR SECAGEM CONTROLADA

Os géis formados a partir das soluções precursoras dos filmes de TiO<sub>2</sub> e Ag/TiO<sub>2</sub> (1:6) sofreram envelhecimento e tratamento térmico durante 2 horas em temperaturas que variaram de 100 a 1100°C, originando materiais particulados.

## 2.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS

### 2.3.1 MEDIDAS DE DENSIDADE

A densidade ( $\rho$ ) das soluções precursoras é utilizada como um importante parâmetro na preparação dos filmes finos. As medidas foram realizadas em um picnômetro de borosilicato (**FIGURA 2.5**) limpo e seco. Foi adotada a seguinte metodologia: o picnômetro vazio, com água destilada e com a solução foram pesados em uma balança com precisão de 4 casas decimais. Anotou-se a temperatura da água e determinou-se o volume do picnômetro vazio e posteriormente obteve-se o valor da densidade da solução em estudo. As medidas foram realizadas em triplicata.



**FIGURA 2.5** - Modelo de picnômetro utilizado na realização das medidas de densidade.

### 2.3.2 MEDIDAS DO COEFICIENTE DE VISCOSIDADE

O método utilizado para medir o coeficiente de viscosidade ( $\eta$ ) se baseia na medida do tempo de escoamento de um líquido através de um tubo capilar. O viscosímetro de Ostwald (**FIGURA 2.6**) foi escolhido para realização dessas medidas.



**FIGURA 2.6** - Viscosímetro de Ostwald utilizado na medição do tempo gasto para o escoamento de líquido pelo tubo capilar.

Neste viscosímetro mede-se o tempo gasto para o líquido fluir, sob a influência da gravidade, através de um tubo capilar de raio e comprimento conhecidos de um reservatório superior de volume definido ( $V$ ) para um reservatório inferior. Pela equação de

Poiseuille [3], temos:

$$\eta = [(\pi.r^4 gh)/8V_1]\rho.t \quad (2.1)$$

onde  $g$  é a aceleração da gravidade,  $h$  é a diferença de altura das superfícies do líquido nos reservatórios,  $\rho$  é a densidade do líquido,  $r$  o raio do capilar e  $t$  o tempo de escoamento.

Determina-se a densidade do fluido desejado em relação à viscosidade de uma substância de referência que geralmente é a água, numa determinada temperatura. Desta forma, após algumas simplificações pertinentes temos que a razão entre os coeficientes de viscosidade do líquido ( $\eta_1$ ) e da água ( $\eta_2$ ) é dada pela equação:

$$\eta_1/\eta_2 = \rho_1 t_1/\rho_2 t_2 \quad (2.2)$$

Tendo, portanto os valores de densidade e o tempo de escoamento para a água e para a solução em estudo, medidos em triplicata, e também o valor do coeficiente absoluto de viscosidade da água numa dada temperatura foi possível o cálculo do coeficiente de viscosidade das soluções precursoras de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  antes da confecção dos filmes finos.

## 2.4 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES FINOS E DOS MATERIAIS PARTICULADOS

### 2.4.1 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X CONVENCIONAL E DE BAIXO ÂNGULO

A técnica de Difração de Raios X [4] é utilizada na determinação de fases cristalinas, bem como do tamanho de cristalitos, avaliando a cristalinidade e a ausência de subprodutos na amostra em estudo [5].

#### 2.4.1.1 FILMES FINOS

A técnica de Difração de Raios X (DRX) de baixo ângulo foi utilizada na caracterização dos filmes finos devido à baixa sensibilidade da técnica de difração de pó,

onde ocorre penetração dos raios X a uma profundidade que excede a espessura do filme. A evolução da estrutura cristalina foi observada utilizando radiação Síncrotron (1,5424 Å) na linha D12A-XRD1, pertencente ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas – SP com velocidade de varredura de  $0,05^{\circ} \cdot s^{-1}$ . Outras medidas também foram realizadas utilizando o difratômetro modelo XRD6000 da Shimadzu utilizando tubo de Cu  $K_{\alpha}$  ( $\lambda=1,54056$  Å) com a mesma velocidade de varredura citada anteriormente, pertencente ao Laboratório de Difração de Raios-X (LADRX) da Universidade Federal de São João Del-Rei - MG.

#### 2.4.1.2 MATERIAIS PARTICULADOS

Os materiais particulados obtidos pelos processos de síntese foram caracterizados utilizando-se um difratômetro Rigaku modelo Geigerflex - 3034, radiação filtrada do Cu  $K_{\alpha}$  ( $\lambda= 1,54056$  Å), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, constante de tempo igual a 0,5 s e velocidade de varredura de  $0,05^{\circ} \cdot s^{-1}$ . As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFMG. Após pulverização em grau de ágata, o material particulado foi aderido e espalhado homoganeamente sobre uma lâmina de vidro, utilizando álcool etílico como líquido dispersante.

#### 2.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada na caracterização morfológica (elétrons secundários) e no estudo da composição elementar (elétrons retroespalhados) de materiais. Com isso, pode-se avaliar propriedades como espessura, presença de trincas, tamanho e dispersão de partículas, porosidade, presença de impurezas, dentre outras. As amostras de filmes finos e material particulado constituídas por  $TiO_2$  e  $Ag/TiO_2$  foram caracterizadas utilizando um microscópio Quanta 200 - FEG – FEI, com tensão de aceleração de 200 V a 30 kV, corrente do feixe  $>100$  nA, resolução 1,6 nm a 30 kV em alto vácuo e resolução 3,5 nm a 3 kV em baixo vácuo, aumento de 12x a 1.000.000x e detector de elétrons secundários e retroespalhados, pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG (**FIGURA 2.7**).



**FIGURA 2.7** - Imagem do microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 da FEI® [6].

As amostras particuladas foram depositadas sobre *wafers* de silício fixados em cima de fitas de carbono e estas coladas sobre *stubs* que se encaixam no porta-amostras do microscópio eletrônico de varredura. O microscópio foi operado no modo baixo vácuo (pressão de 0,08 torr), justificado pela diminuição da intensidade do feixe eletrônico que chega à amostra, o que gerou imagens com maior resolução evitando o chamado “efeito de carga” na amostra.

### 2.4.3 MICROANÁLISE ELETRÔNICA

A microanálise eletrônica é uma ferramenta que possibilita avaliar a composição elementar de uma amostra de forma qualitativa e/ou quantitativa. Esta medida foi realizada utilizando uma microssonda JEOL JSM-840 A com detectores *WDS* (*Wavelength Dispersive X Ray Spectroscopy*) e *EDS* (*Energy Dispersive X Ray Spectroscopy*). Este equipamento faz parte do Laboratório de Microanálise pertencente ao convênio Física / Química / Geologia / CDTN (CNEN) - UFMG. Para a realização da microanálise, foi depositada uma camada de carbono sobre a superfície das amostras. Este estudo também foi realizado no microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 - FEG - FEI (2006) pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG. Os espectros foram obtidos através da espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS) que detecta a energia dos raios X

gerados a partir da amostra, característicos dos elementos que compõem o material estudado.

#### **2.4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)**

Em Microscopia Eletrônica de Transmissão, a imagem observada é a projeção de uma determinada espessura do material, sendo, portanto diferenciada com relação ao observado na morfologia superficial observada por MEV. O contraste nas imagens formadas em MET tem diversas origens, tais como diferença de espessura, diferença de densidade ou de coeficiente de absorção de elétrons (contraste de massa), difração e campos elásticos de tensão.

Além do alto poder de resolução (em torno de 0,2 nm), a MET permite a observação não apenas de pequenos detalhes morfológicos da microestrutura, mas também da estrutura cristalina dos materiais e ainda oferece mais duas vantagens importantes em relação à MEV:

- a possibilidade de investigar o que existe no interior dos materiais, uma vez que os elétrons fornecedores da imagem atravessam toda a amostra;
- e a facilidade de identificação dos detalhes da microestrutura através da técnica de difração obtida em alta resolução (HRTEM - High Resolution Transmission Electron Microscopy).

A primeira aplicação da microscopia eletrônica de transmissão no estudo dos materiais foi a observação de defeitos cristalinos não observáveis por microscopia óptica ou por microscopia eletrônica de varredura, tais como discordâncias e defeitos de empilhamento atômico. Outra aplicação muito freqüente da MET é a observação e análise de estruturas de dimensões nanométricas, dispersas em uma matriz de outro material.

A imagem de alta resolução dos microscópios eletrônicos de transmissão de última geração provê uma compreensão das estruturas cristalinas, micro-texturas, defeitos e interfaces em sólidos. As técnicas de difração de elétrons, desde a área selecionada (SAED) à microdifração em partículas de dimensões nanométricas, também podem ser realizadas. Esses microscópios podem prover a análise química elementar em áreas de dimensões nanométricas de partículas sólidas, utilizando raios X de energia dispersiva (EDS).

Para que uma amostra possa ser analisada por MET é necessário que ela seja muito fina (com alguns nanômetros de espessura), limpa e estável sob a ação do feixe. Durante a observação de nanoestruturas no microscópio de transmissão no modo de alta resolução é comum que estas estruturas se movimentem consideravelmente e até mesmo se reestruturarem. Portanto, experimentos *in situ* podem ser realizados avaliando a interação do feixe de elétrons com a amostra, já que este feixe pode promover, por exemplo, mudanças de fase cristalina e/ou reações químicas no material analisado. Estas observações na amostra são dependentes do tempo de exposição ao feixe de elétrons e também de sua energia.

Para a caracterização das amostras de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  foi utilizado um microscópio FEI TECNAI G2-20, com canhão termiônico de filamento de  $\text{LaB}_6$ , com tensão de aceleração de 200 kV, resolução de linha de 0,24 nm e de ponto 0,10 nm, aumento de 25x a 1.100.000x. O porta-amostra usado nestas medidas foi do tipo *double tilt*. O tratamento de imagens foi realizado utilizando o programa de tratamento de imagens *Image Java*<sup>®</sup>. Este microscópio pertence ao Centro de Microscopia da UFMG. Na **FIGURA 2.8**, temos uma imagem do microscópio eletrônico de transmissão.



**FIGURA 2.8** - Imagem do microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 da FEI<sup>®</sup> [6].

As amostras de filmes finos foram raspadas, com o auxílio de uma gilete, e adicionadas a uma solução de isopropanol. Com o auxílio de uma pipeta, gotas dessa dispersão foram adicionadas sobre uma grade de cobre de 200 Mesh do tipo *Holey Carbon*.

#### 2.4.5 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA E NANOINDENTAÇÃO

A Microscopia de Varredura por Sonda, do inglês *Scanning Probe Microscopy* (SPM) refere-se a uma família de técnicas de microscopia como: Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM), Microscopia de Força Magnética (MFM), Microscopia de Contraste de Fase (PCM), Microscopia de Força Elétrica (EFM) dentre outras. A Microscopia de Varredura por Sonda é uma poderosa ferramenta utilizada no estudo de diversas propriedades dos materiais dependendo do tipo de interação sonda-amostra que é monitorada. Como exemplo tem-se a AFM que monitora forças de Van der Waals, permitindo informações topográficas da amostra e a EFM que monitora interações elétricas na amostra. Estas técnicas possibilitam a obtenção de informações elétricas, morfológicas e texturais como porosidade, rugosidade e tamanho de partículas, além de permitirem a modificação física e/ou química da amostra em estudo.

Neste trabalho foram utilizadas técnicas como o AFM e EFM para avaliar a topografia e a composição dos filmes finos produzidos.

Algumas medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, no microscópio de força atômica Nanoscope II - Dimension 3000 da Digital Instruments. As imagens foram geradas pelo modo de contato intermitente, usando uma ponta de silício com raio de curvatura de 5 nm. As demais medidas foram realizadas em um microscópio da marca Asylum Research® - modelo MFP3D pertencente ao Centro de Microscopia - UFMG (**FIGURA 2.9**).

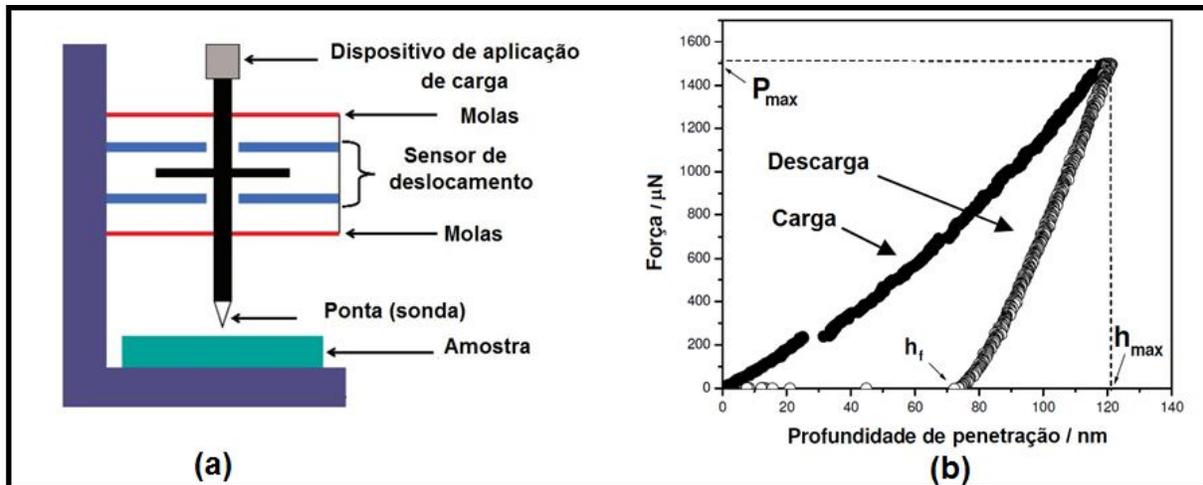


**FIGURA 2.9** - Microscópio de varredura por sonda MFP3D da Asylum Research®.

O microscópio de varredura por sonda conjuntamente a um módulo contendo uma ponta (nanoindentador) de diamante também possibilita a determinação de propriedades mecânicas de filmes finos, a partir de uma técnica conhecida como nanoindentação.

O comportamento mecânico dos materiais, quando submetidos a forças externas resulta em dois tipos de deformação mecânica: a deformação elástica e a deformação plástica. A razão entre a tensão aplicada e a deformação elástica do material define o chamado módulo de elasticidade, também conhecido como módulo de Young. Esse parâmetro nos fornece a resistência do material à deformação elástica. Já a resistência do material à deformação plástica é chamada de dureza.

A partir de técnica de nanoindentação é possível a construção de curvas de força (**FIGURA 2.10**) em função da profundidade de deformação provocada no material a cada instante. Cada curva de força é caracterizada por dois ramos, um envolvendo a carga e outro a descarga. Durante o processo de carregamento a ponta entra em contato com a superfície do material e a força é aumentada gradualmente até o valor máximo de força predeterminado no teste ( $P_{max}$ ). Como a tensão entre a ponta e a superfície ultrapassa o valor do limite de escoamento, o ramo da curva de carregamento resulta de uma combinação de deformação elástica e plástica do material. Após esse processo, a ponta começa a retroceder até a completa recuperação elástica, o que caracteriza o ramo de descarga da curva (**FIGURA 2.10b**).



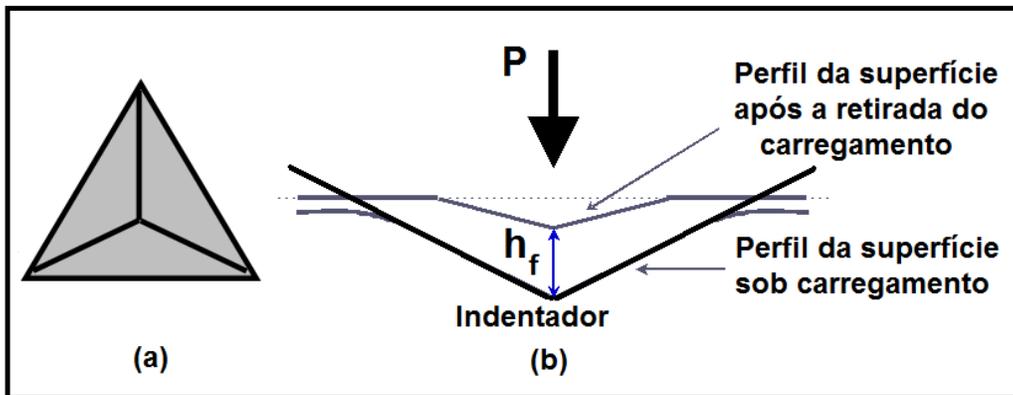
**FIGURA 2.10** - (a) Aparato para nanoindentação e (b) curva típica de força em função da profundidade mostrando os regimes de carga e descarga [7].

A percepção de que o ramo da curva de carga não é coincidente com o de descarga caracteriza a deformação plástica da superfície. A diferença de profundidade entre o início do carregamento e o final do descarregamento é chamada de profundidade final ( $h_f$ ). A profundidade máxima ( $h_{\text{max}}$ ) é alcançada quando se tem a força máxima do teste.

A interpretação dos resultados obtidos com um indentador *Berkovich*, que possui diâmetro de  $1 \mu\text{m}$ , é geralmente feita usando o método desenvolvido por Oliver e Pharr [11] que permite a determinação da rigidez ( $S$ ) do material, grandeza proporcional ao módulo de elasticidade e que é obtida a partir da inclinação da curva de descarga.

Nos ensaios de nanoindentação (**FIGURA 2.11**), da mesma forma que nos ensaios de compressão, a dureza ( $H$ ) é uma função da carga aplicada e da profundidade de penetração da ponta na amostra:

$$H = \frac{P_{\text{máx}}}{24,5 h_f^2} \quad (2.3)$$



**FIGURA 2.11** - (a) Geometria do nanoindentador *Berkovich* utilizado nos ensaios mecânicos e (b) perfil da superfície durante o processo de nanoindentação.

Na realização das medidas de nanoindentação dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  foram selecionados previamente 16 pontos espaçados igualmente numa varredura total de  $70 \mu\text{m}$  em cada filme fino analisado. Os dados finais obtidos se baseiam na análise estatística das medidas realizadas.

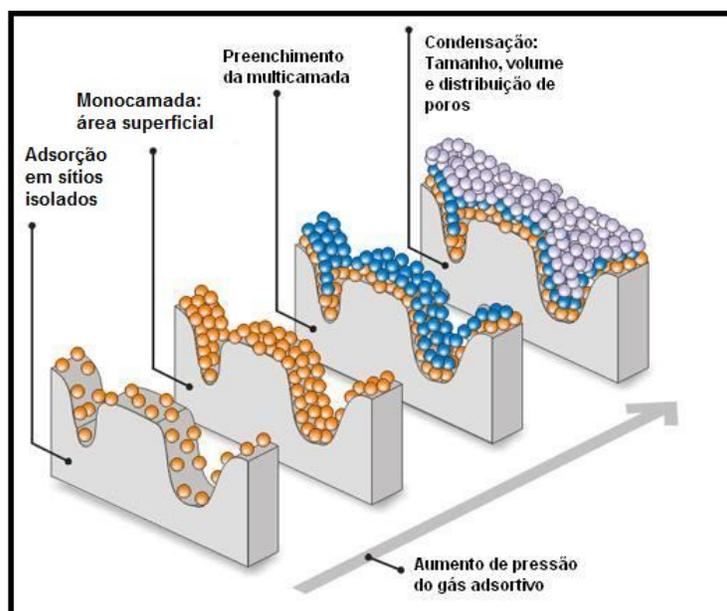
#### 2.4.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Essa técnica é utilizada na determinação da transmitância e/ou absorvância a partir de espectros de transmissão óptica dos quais pode-se obter propriedades ópticas e eletrônicas como índice de refração, espessura óptica e banda de energia proibida dos filmes finos [8-10]. As medidas foram realizadas num espectrômetro Hitachi U3010, que operou no modo transmitância e absorvância na faixa de 200 a 1100 nm. As medidas foram realizadas em substratos de borosilicato com filmes depositados em um dos lados.

#### 2.4.7 ADSORÇÃO GASOSA

A técnica de adsorção gasosa [12,13] propicia o estudo e a avaliação das características texturais de materiais porosos e é utilizada para obter a porosidade e a área superficial específica de materiais. É possível também obter parâmetros como fractalidade, calor de adsorção e tamanho de partículas.

Na **FIGURA 2.12** podemos observar as etapas que ocorrem durante uma adsorção gasosa. A quantidade de gás adsorvida depende da temperatura e pressão, como também do potencial de interação do adsorbato com a superfície (adsorvente).

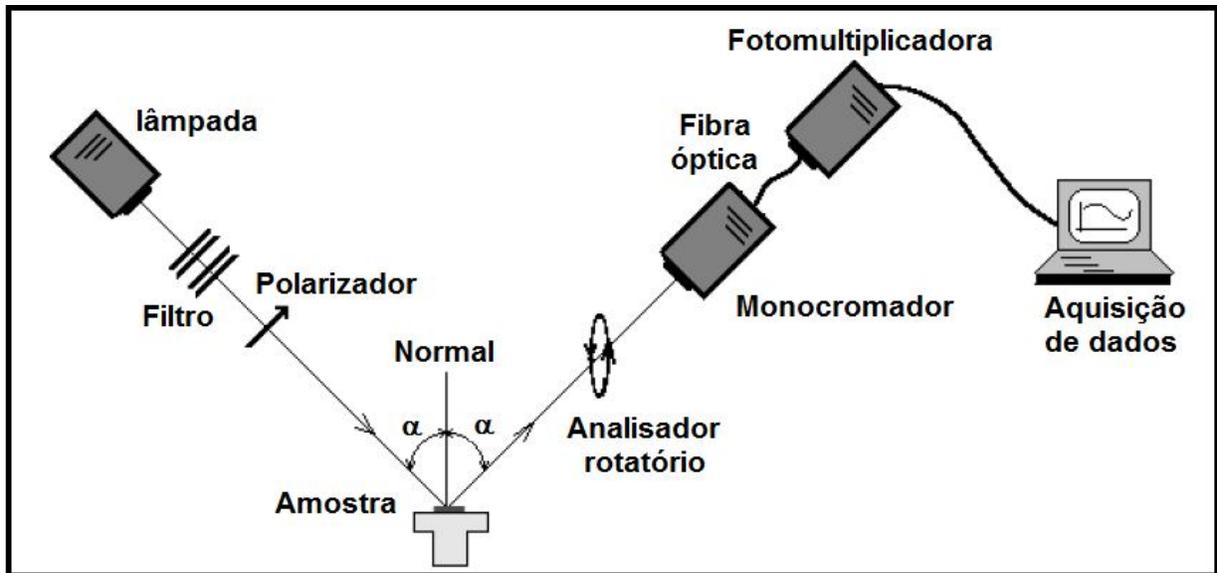


**FIGURA 2.12** - Etapas do fenômeno de adsorção gasosa [13].

A determinação da área superficial específica, da porosidade e outros parâmetros das amostras foram feitos usando o equipamento Autosorb – Quantachrome NOVA 1200, o qual é composto por um sistema de adsorção automatizado que fornece dados de equilíbrio de adsorção e dessorção. Nesta técnica as medidas são realizadas em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ). Para a medida da área superficial, o método BET (Brunauer-Emmett-Teller) foi utilizado e para o volume e diâmetro de poros, o método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) foi empregado. As amostras foram desgaseificadas antes de cada ensaio em temperaturas menores que as de tratamento térmico correspondentes, e posteriormente foram resfriadas em nitrogênio líquido para a realização das análises em função dos valores de pressão. O erro do equipamento é de 7%. O equipamento pertence ao Laboratório de Materiais Nanoestruturados do Departamento de Química – UFMG.

#### 2.4.8 ELIPSOMETRIA ESPECTROSCÓPICA

A elipsometria é uma técnica óptica capaz de medir a mudança no estado de polarização da luz monocromática refletida ou transmitida pela superfície de um material. Após a reflexão, a polarização desta luz frequentemente se torna elíptica e modificações em sua diferença de fase ( $\Delta$ ) e amplitude ( $\psi$ ) podem ser detectadas [14]. A **FIGURA 2.13** mostra a configuração óptica de um equipamento de elipsometria.

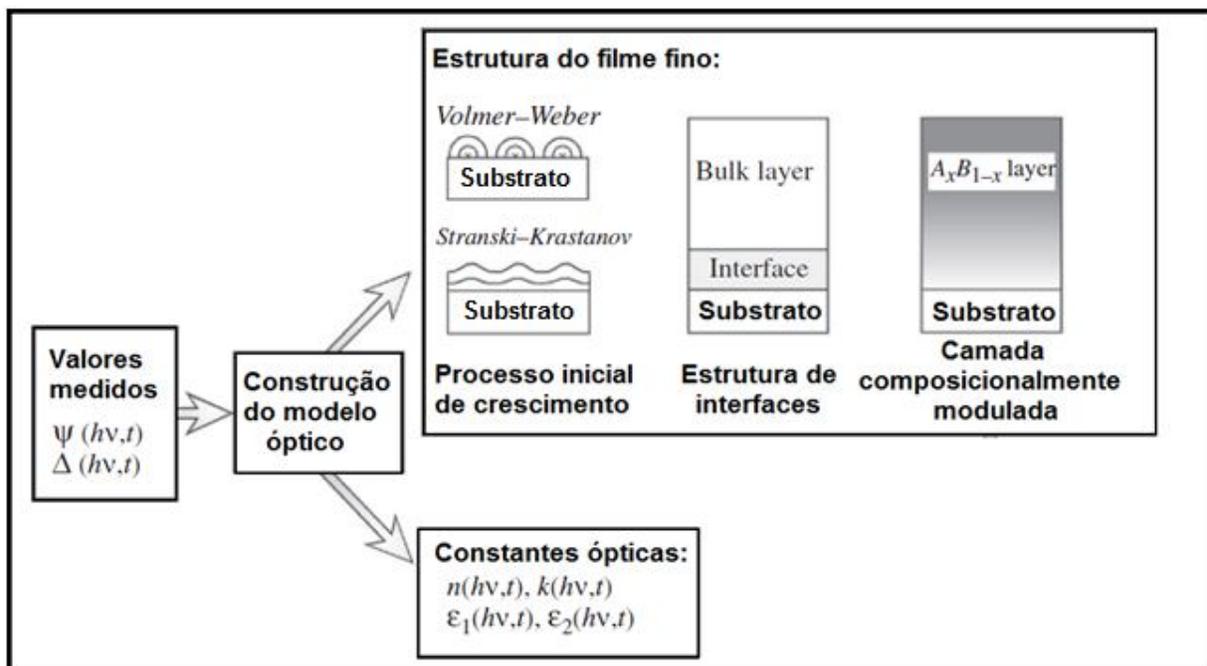


**FIGURA 2.13** - Configuração óptica de um elipsômetro [14].

Neste equipamento um feixe de luz incidente passa por um polarizador e incide sobre a superfície de um filme com um ângulo ( $\alpha$ ). Após a reflexão, o feixe passa por um analisador rotatório e emerge como uma função periódica. Passa por um monocromador e por uma fotomultiplicadora, a qual fornece os valores de intensidade e amplitude do feixe como função do comprimento de onda ou energia.

A partir da construção de um modelo óptico adequado é possível avaliar propriedades que incluem constantes ópticas como medidas do índice de refração ( $n$ ) e coeficiente de extinção ( $k$ ) que levam à definição do índice de refração complexo:  $N = n - ik$  ( $i = \sqrt{-1}$ ). Além disso, a constante dielétrica complexa ( $\epsilon$ ) e o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) podem ser obtidos por relações expressas como:  $\epsilon = N^2$  e  $\alpha = 4\pi k/\lambda$ , respectivamente.

Medidas realizadas na região do ultravioleta/visível e infravermelho permitem a determinação de valores de banda de energia proibida, tamanho de partículas, estrutura de fases, espessura e rugosidade evidenciando a importância dessa técnica como ferramenta de caracterização de filmes finos. Utilizando um esquema simplificado (**FIGURA 2.14**), pode-se visualizar os primeiros passos para a elucidação da estrutura de um filme fino em estudo. A teoria e formalismo mais detalhados que envolvem essa técnica podem ser encontrados na referência 14.



**FIGURA 2.14** - Caracterização das estruturas de filmes finos por elipsometria espectroscópica em tempo real [14].

Para a realização das medidas de elipsometria foi utilizado um elipsômetro modelo M-2000<sup>®</sup> da J. A. Woollam Co. Inc. instalado no laboratório de Nanomateriais no Departamento de Física – UFMG.

#### 2.4.9 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica permite o acompanhamento dos efeitos térmicos associados com alterações químicas da amostra, tais como reações de dissociação, de decomposição, de desidratação, de oxi-redução e também processos físicos como transições de fase cristalina, sublimação, congelamento, fusão, ebulição e temperatura de transição vítrea. É possível também medir a variação de massa de uma substância em função do tempo ou da temperatura.

A análise térmica simultânea TGA/DTA foi realizada em um equipamento TA Instruments SDT 2960 pertencente ao Laboratório de Materiais Multicomponentes no Departamento de Química - UFMG. Para esta análise, foram colocadas cerca de 5 mg das

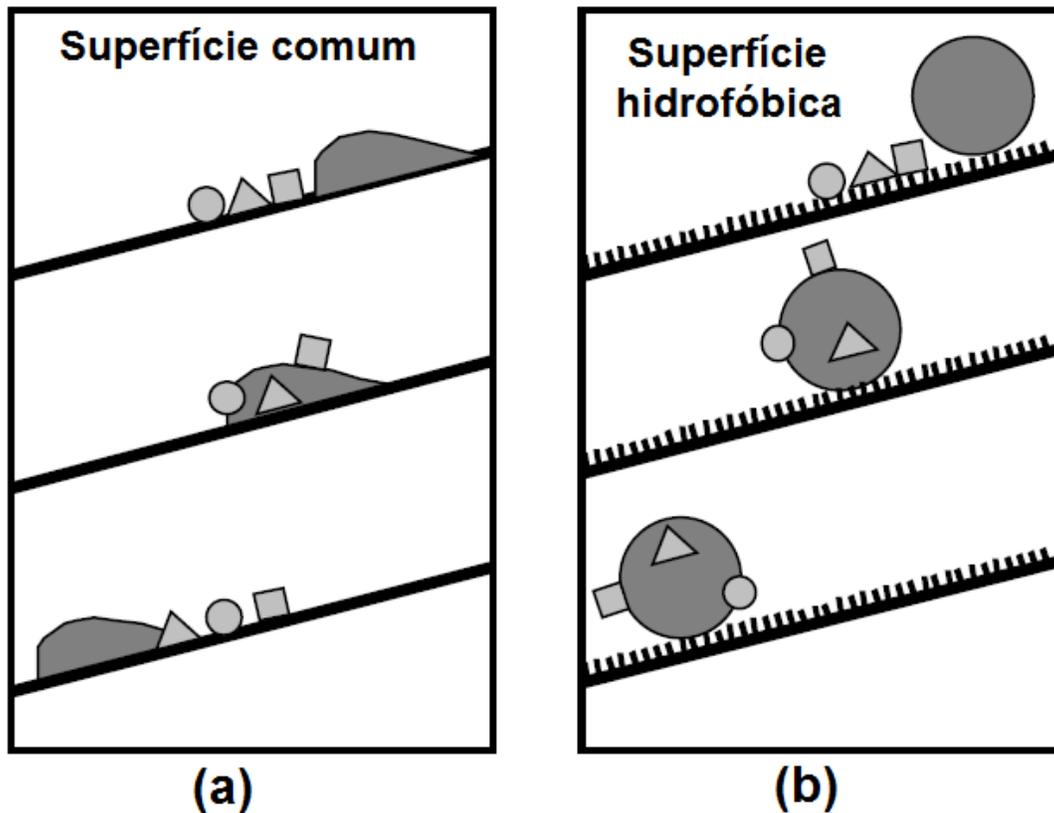
amostras em um cadinho de alumina que foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera dinâmica de ar sintético e N<sub>2</sub> a 110 mL.min<sup>-1</sup>.

## 2.5 TESTES DE APLICAÇÃO

### 2.5.1 TESTES HIDROFÓBICO/HIDROFÍLICOS

A molhabilidade de materiais desempenha um papel importante na natureza e em diversas tecnologias. Há uma crescente necessidade de compreender e eventualmente controlar o ângulo de contato entre um líquido e uma superfície sólida.

No caso de filmes finos de TiO<sub>2</sub> e Ag/TiO<sub>2</sub>, que apresentam elevada potencialidade de aplicação como recobrimento de diversos materiais e até biomateriais, a avaliação do caráter hidrofóbico/hidrofílico é de grande relevância e está intimamente ligada à capacidade auto-limpante e de biocompatibilidade destes filmes onde o semicondutor TiO<sub>2</sub> ocupa um papel central [15]. A tecnologia de recobrimentos auto-limpantes tem-se desenvolvido rapidamente nos últimos anos e se divide em duas categorias: recobrimentos hidrofóbicos e recobrimentos hidrofílicos [16]. No caso dos recobrimentos hidrofóbicos, gotas de água que apresentam elevado ângulo de contato com a superfície não a molham e escoam por ela carregando consigo a sujeira (**FIGURA 2.15**). Este princípio é baseado nas propriedades hidrofóbicas da superfície de algumas plantas com destaque para a planta *Lotus*, nativa do sudeste da Ásia que dá nome ao efeito de superhidrofobicidade de algumas superfícies, conhecido como Efeito Lotus<sup>®</sup> [17].



**FIGURA 2.15** - Escoamento de gota de água considerando superfícies (a) comum e (b) hidrofóbica (Efeito Lotus<sup>®</sup>) [adaptada de 16].

Já quando se tem o recobrimento hidrofílico, o mecanismo auto-limpante é dependente da radiação ultravioleta ou visível que conjuntamente com a fotoatividade da superfície são capazes de degradar compostos orgânicos que compõem a sujeira adsorvida na mesma.

Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida plana ela poderá espalhar-se completamente sobre toda a superfície, ou, mais provavelmente, ela permanecerá como uma gota com certo ângulo de contato com a superfície sólida. A partir dos valores dos ângulos de contato pode-se estimar o grau de molhabilidade de um líquido em um sólido, como mostrado na **FIGURA 2.16**.



**FIGURA 2.16** - Relação do ângulo de contato com o grau de molhabilidade.

O teste de molhabilidade consistiu em medir o ângulo de contato de uma gota de água destilada sobre os filmes finos constituídos por  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  irradiados ou não com radiação UV-C, a fim de se avaliar o comportamento hidrofóbico/hidrofílico das superfícies desses materiais.

O ângulo de contato foi medido obtendo-se imagens a partir de uma câmera digital da marca Olympus, modelo C-7070 e também com o auxílio do programa Image Java<sup>®</sup>, que é um programa utilizado para tratamento de imagens.

### 2.5.2 ENSAIOS BIOLÓGICOS (BACTERICIDAS)

O ensaio com bactérias consistiu na verificação de uma possível ação bactericida ou bacteriostática apresentada por filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$ . A bactéria escolhida foi a *Escherichia coli* (*E.coli*), dado que é uma bactéria patogênica e comum a ambientes sujos. Os ensaios foram realizados no Departamento de Química – UFMG.

Inicialmente, foi preparado um meio de cultura, que possibilita o crescimento bacteriano. Para isso, foi usada uma solução de Agar (marca Muller Hinton) que foi homogeneizada em água destilada. Esta solução foi tampada e, assim como todos os demais instrumentos e vidrarias para o teste, foram levados à autoclave a  $170^\circ\text{C}$  para serem esterilizados, a fim de se eliminar qualquer contaminante presente no material e no ar. Depois de esterilizados, o material foi levado a uma estufa e assim, foi inoculado na solução de Agar, 250  $\mu\text{L}$  de outra solução (previamente preparada) que continha o

microorganismo e que é usada como padrão em outros ensaios microbiológicos. A solução foi homogeneizada e colocada sobre os filmes contidos dentro de placas de Petri, a fim de se formar finas camadas de ágar sobre os mesmos.

As amostras foram levadas à estufa (marca Quimis) e estas foram irradiadas com radiação UV-A ( $7,0 \text{ mW.cm}^{-2}$ , 380 nm, marca Ecolume), durante 72 horas a temperatura de  $37^\circ\text{C}$ . Essa temperatura é ideal para promover o crescimento do microorganismo *E.coli* que foi avaliado de forma visual e qualitativa.

### 2.5.3 ENSAIOS ANTICORROSIVOS

Ensaio anticorrosivos foram realizados em substratos de aço inoxidável 316L e magnetos comerciais de Neodímio-Ferro-Boro ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) recobertos com filmes finos de  $\text{Ag/TiO}_2$ . Os substratos de aço recobertos foram imersos em soluções aquosas de NaCl (5% m/v) contidas em tubos fechados durante 2 semanas, segundo norma ASTM B-117 [18]. A concentração de espécies contendo ferro, cromo, prata e titânio em solução foi monitorada pela técnica de absorção atômica. Já os magnetos recobertos foram imersos em soluções aquosas de ácido láctico (1% m/v) durante 90 dias. Estes magnetos, devido a seus elevados valores de campo magnético, são utilizados em procedimentos de desimpactação dentária como representado na **FIGURA 2.17**.



**FIGURA 2.17-** Mecanismo de desimpactação dentária utilizando magnetos [19].

### 2.5.4 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

Foram realizados testes para avaliar a capacidade fotodegradativa do corante orgânico azul de metileno (Aldrich) por materiais particulados de Ag/TiO<sub>2</sub>. A uma solução aquosa do corante de concentração 50mg/L adicionou-se 30mg de Ag/TiO<sub>2</sub> pulverizado. O sistema foi mantido sob agitação por uma hora no escuro em uma câmara. Após essa primeira hora, retirou-se a primeira alíquota da solução do corante e utilizando-se uma lâmpada fluorescente de mercúrio da marca Girardi RSE20B, de potência 15 W e  $\lambda = 254$  nm que permaneceu ligada durante o experimento, procedeu-se o teste retirando-se alíquotas após 30, 60, 120 e 180 min em relação ao término da primeira hora. As amostras foram centrifugadas durante 40 min para que não houvesse interferência do material particulado disperso em solução. Para as medidas espectrofotométricas utilizou-se um espectrofotômetro UV-160A Shimadzu empregando cubetas de quartzo de 10 mm de caminho óptico.

### 2.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VIANA M.M., Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2007.
- [2] MOHALLEM N.D.S., *Tese de Doutorado em Ciência e Física Aplicada, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP*, 1990.
- [3] MIRANDA-PINTO, C. O. B., SOUZA E., Manual de Trabalhos Práticos de Físico-Química, Ed. UFMG, Belo Horizonte-MG, 2006.
- [4] KLUG H.P., ALEXANDER L.E., X-ray Diffraction Procedures, Ed. Wiley, New York, 1970.
- [5] GRIBB A. A., BANFIELD J. F., Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, *American Mineralogist* 82 (1997) 717–728.
- [6] <http://www.ufmg.br/microscopia/>, acessado em 10 de janeiro de 2011.
- [7] VANLANDINGHAM M. R., Review of instrumented indentation, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 108(4) (2003) 249-265.
- [8] SWANEPOEL R., Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 16 (1983) 1214-1222.
- [9] YOLDAS B. E., Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces, *Applied Optics* 19(9) (1980) 1425-1429.

- [10] NASCIMENTO G. L. T., Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2007.
- [11] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research* 7(4) (1992) 1564-1583.
- [12] GREGG S. J., SING K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press in London, New York, 1982.
- [13] LOWELL S., SHIELDS J.E., Powder Surface Area and Porosity, 3<sup>a</sup> ed., Chapman and Hall Ltda, Australia, 1991.
- [14] FUJIWARA H., Spectroscopic Ellipsometry – Principles and Applications, John Wiley & Sons Ltda, Tokio, Japan, 2007.
- [15] PARKIN I. P., PALGRAVE R. G., Self-cleaning coatings, *Journal of Material Chemistry*, 2005, 15, 1689-1695.
- [16] BENEDIX R., DEHN F., QUAAS J., ORGASS M., Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials, *LACER* 5 (2000) 157-168.
- [17] NEINHUIS C., BARTHLOTT W., Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces, *Annals of Botany* 79 (1997) 667-677.
- [18] LENZ D. M., DELAMAR M., FERREIRA C. A., Application of polypyrrole/TiO<sub>2</sub> composite films as corrosion protection of mild steel, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 540 (2003) 35-44.
- [19] SOBRINHO S. I., MOHALLEM N. D. S., MEIRA-BELO L. C., ARDISSON J. D., LANA S. L. B., Uma alternativa mecânica com emprego de forças magnéticas para a desimpactação dentária, *Revista Dental Press de Ortodontia e Ortopedia Facial* 11(1) (2006) 28-36.

## **CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 SOLUÇÕES PRECURSORAS

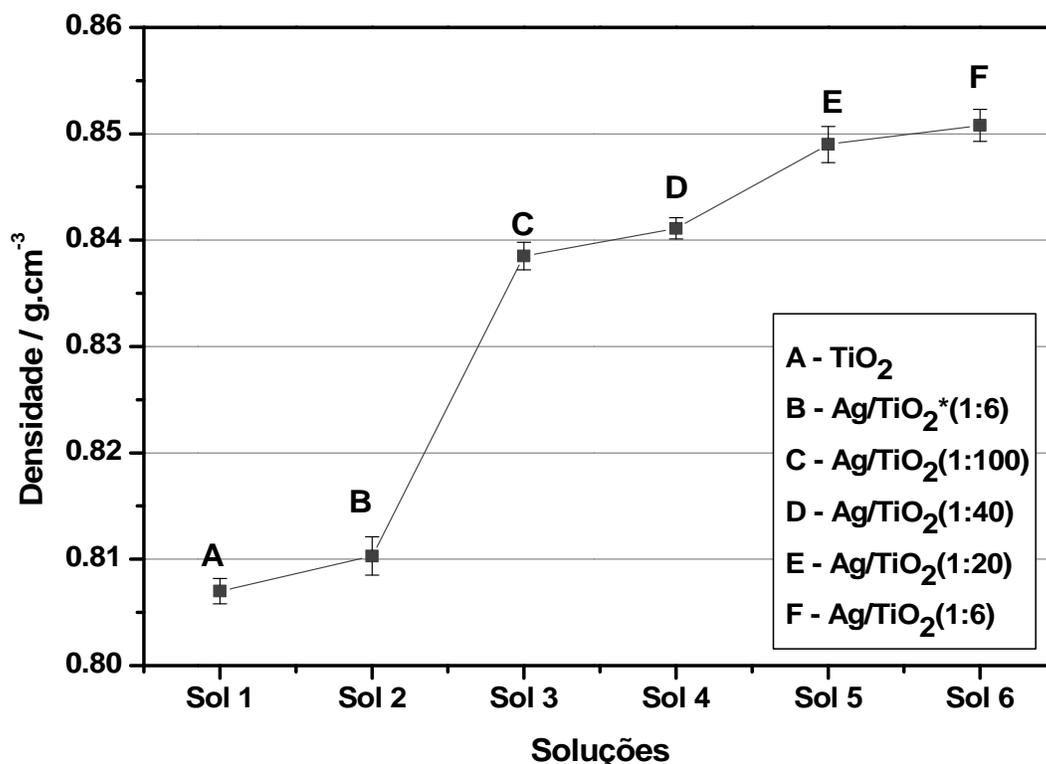
Os filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{Ag/TiO}_2$  foram confeccionados a partir de soluções precursoras cujos parâmetros físico-químicos são apresentados na **TABELA 3.1**. A umidade relativa do ar se manteve sempre abaixo de 50%. O asterisco representa a solução não irradiada por UV-C.

**TABELA 3.1** - Parâmetros físico-químicos das soluções precursoras de filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$ .

SOLUÇÕES PROPORÇÃO MOLAR Ag:Ti	pH	VISCOSIDADE / cP	DENSIDADE / $\text{g.cm}^{-3}$
$\text{TiO}_2$	2	$2,3198 \pm 0,0050$	$0,8070 \pm 0,0012$
$\text{Ag/TiO}_2$ (1:100)	~4	$2,5052 \pm 0,0062$	$0,8385 \pm 0,0013$
$\text{Ag/TiO}_2$ (1:40)	~4	$1,9603 \pm 0,0054$	$0,8411 \pm 0,0010$
$\text{Ag/TiO}_2$ (1:20)	~4	$1,7709 \pm 0,0049$	$0,8490 \pm 0,0017$
$\text{Ag/TiO}_2$ (1:6)	~4	$2,1083 \pm 0,0067$	$0,8508 \pm 0,0015$
$\text{Ag/TiO}_2^*$ (1:6)	~4	$1,8951 \pm 0,0070$	$0,8109 \pm 0,0018$

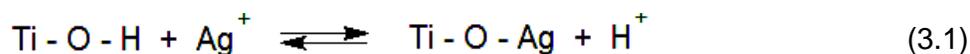
Diversas soluções foram preparadas e todas apresentaram desvios experimentais nos valores de densidade e viscosidade inferiores a 0,5%, demonstrando que em termos estatísticos, a variabilidade das medidas pode ser desconsiderada não comprometendo a reprodutibilidade de confecção de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$ .

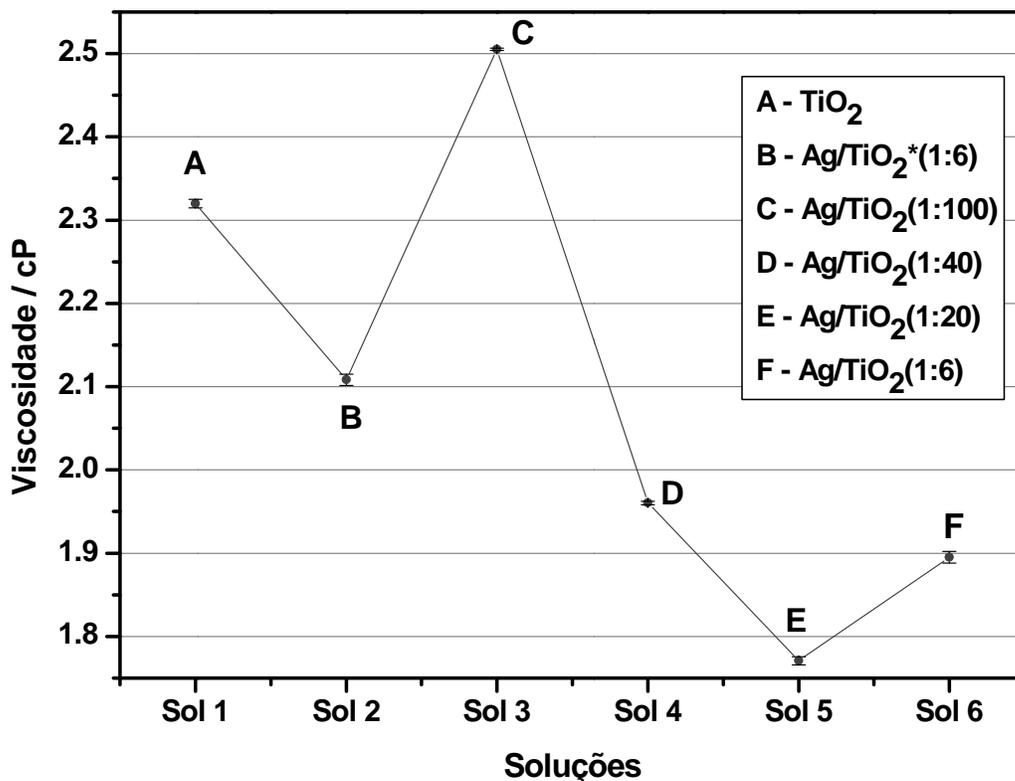
Analisando os dados apresentados na tabela acima e de acordo com a **FIGURA 3.1**, observa-se que todas as soluções contendo nitrato de prata (soluções denominadas  $\text{Ag/TiO}_2$ ) apresentaram maiores valores de densidade comparativamente à solução precursora para  $\text{TiO}_2$ . Observa-se também que com o aumento da concentração molar de Ag ocorre um aumento sistemático nos valores de densidade das soluções, como esperado teoricamente. A solução não irradiada, por apresentar grande parte da prata na forma de  $\text{Ag}^+$  apresentou um valor de densidade mais próximo ao valor da solução de  $\text{TiO}_2$ .



**FIGURA 3.1** - Valores de densidade das soluções precursoras utilizadas na preparação de filmes finos de TiO<sub>2</sub> e Ag/TiO<sub>2</sub>. A linha serve apenas como guia para os olhos.

A partir da observação dos valores de viscosidade é perceptível que com o aumento da concentração de íons Ag<sup>+</sup> em soluções com até 10% em Ag, ocorre uma diminuição do coeficiente de viscosidade (**FIGURA 3.2**). A solução de Ag/TiO<sub>2</sub> (1:6) não irradiada apresentou um maior valor de viscosidade comparada a de mesma concentração, porém irradiada. Esta solução, não irradiada, apresenta considerável concentração de íons Ag<sup>+</sup> em solução que não foram reduzidos devido à ação do UV-C e estes íons, por serem altamente polarizáveis, competem com os íons H<sup>+</sup> no mecanismo da reação catalítica de policondensação sol-gel, segundo a equação (3.1):

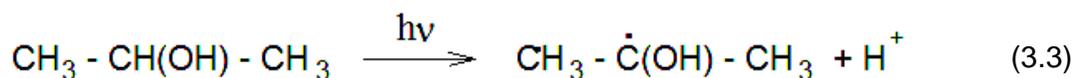
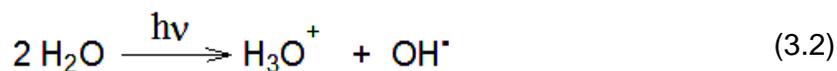




**FIGURA 3.2** - Valores de viscosidade das soluções precursoras utilizadas na preparação de filmes finos de TiO<sub>2</sub> e Ag/TiO<sub>2</sub>. A linha serve apenas como guia para os olhos.

A ligação da prata ao oxigênio terminal da molécula de isopropóxido de titânio dificulta sua reação de policondensação, ou seja, o processo de gelificação, e conseqüentemente conduz à formação de menores unidades de repetição no sol. Isto faz com que esta solução apresente maior fluidez, explicando assim seu menor valor de viscosidade comparado ao valor da solução irradiada de mesma concentração.

Nas demais soluções irradiadas com UV-C ocorre a formação de espécies radiculares de acordo com estudos de Hada e colaboradores [2], segundo as equações abaixo:



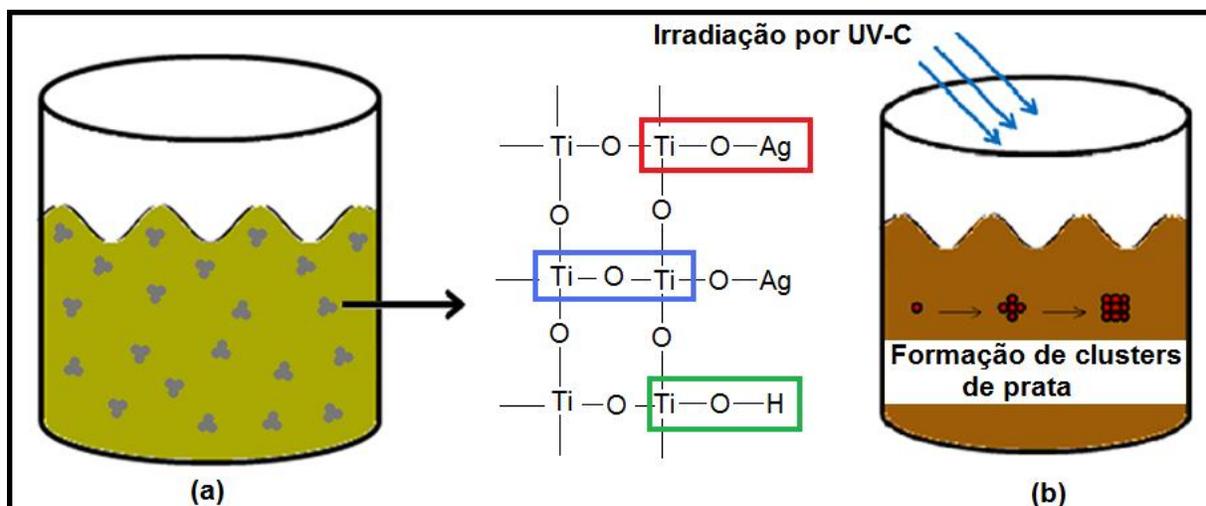
As espécies radicalares formadas são capazes de reduzir os íons  $\text{Ag}^+$  em solução de acordo com a equação (3.4):



Desde que o valor da energia de ligação  $\text{Ag} - \text{O}$  é menor que  $\text{Ag} - \text{Ag}$ , os átomos livres de  $\text{Ag}$  apresentam alta energia superficial, o que favorece a formação de clusters de prata metálica no sol:



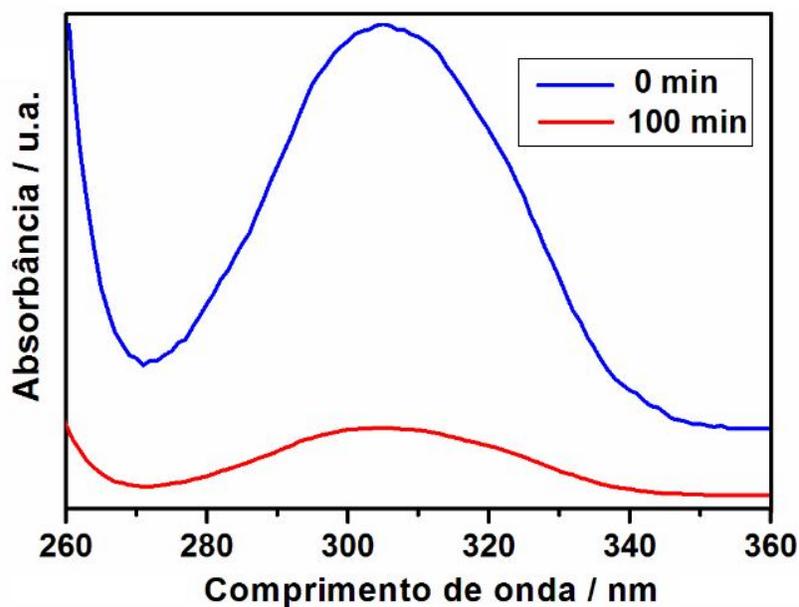
Após a irradiação, a formação de clusters de prata por nucleação faz com que a solução sofra uma modificação de cor de amarelo claro para amarelo escuro, confirmando o processo de formação de prata metálica no sol (**FIGURA 3.3**).



**FIGURA 3.3** - (a) Formação do sol contendo unidades de repetição formadas pelas ligações evidenciadas por cores e (b) formação de clusters de prata metálica após irradiação por UV-C.

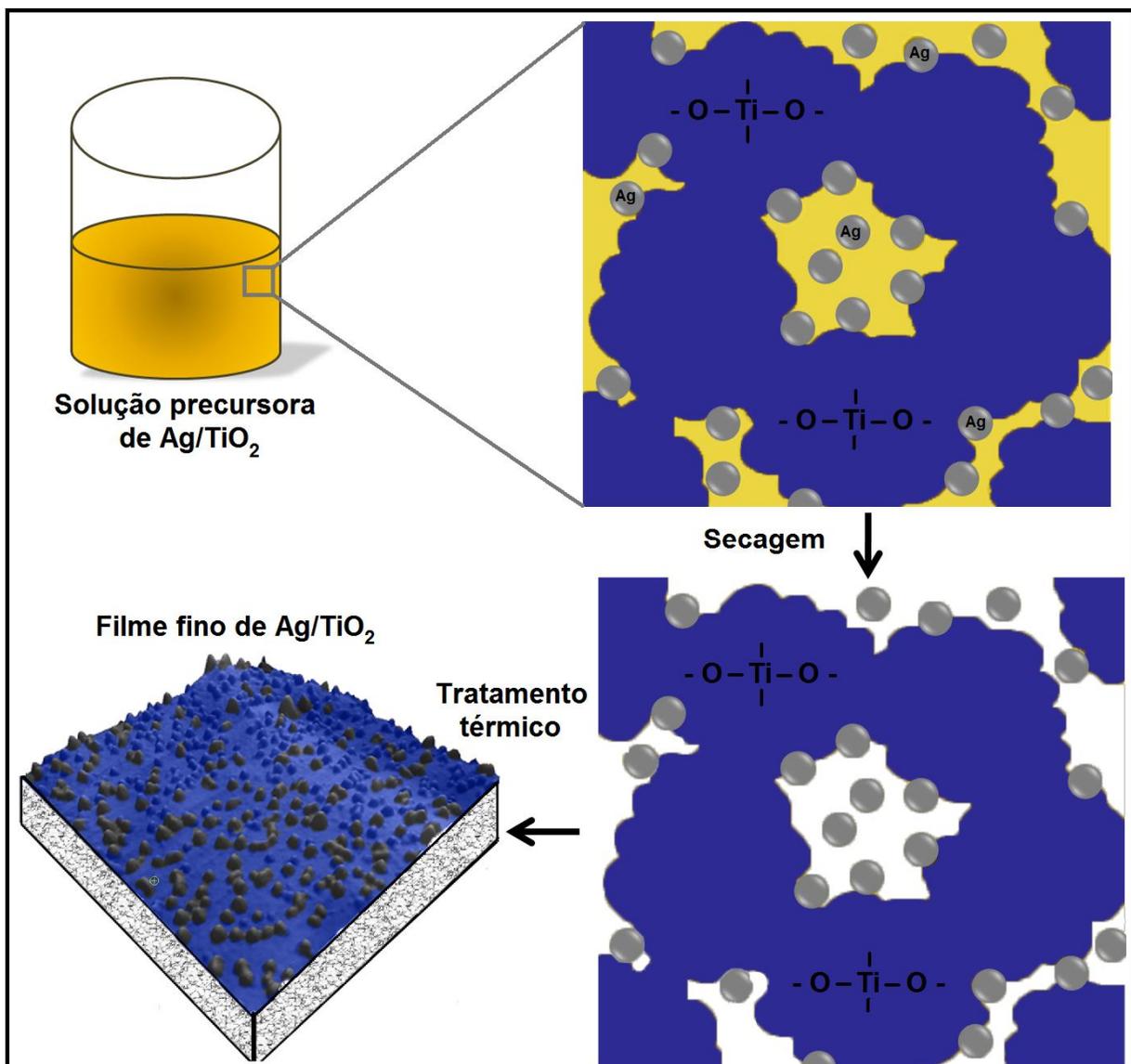
Para que a redução de átomos de  $\text{Ag}$  ocorra eficientemente, é necessário que haja mobilidade eletrônica e difusão química adequadas no sol. Medidas de absorvância na região do UV-vis foram realizadas para avaliar a capacidade redutora da luz UV-C sobre os íons  $\text{Ag}^+$  utilizados no processo. Para isso foi preparada uma solução precursora para filmes de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  de proporção molar  $\text{Ag}:\text{Ti}$  de 1:6 e a partir desta solução foram retiradas alíquotas a cada 20 minutos de irradiação com UV-C até o total de 100 minutos.

A **FIGURA 3.4** apresenta o espectro obtido a partir da solução preparada em que se observa a redução da intensidade da banda de absorção característica de  $\text{AgNO}_3$  a 312 nm [5] com o tempo de irradiação. Esta simples metodologia foi utilizada para acompanhar a evolução da redução dos íons prata no sol, já que uma diminuição da intensidade desta banda é indício do aumento da concentração de prata metálica no sol. Com isso, o tempo de irradiação de 100 minutos foi escolhido baseando-se na excelente estabilidade da solução gerada. Apesar de ainda conter íons  $\text{Ag}^+$  no sol, temos que considerar que o processo de redução de átomos de prata metálica ocorre continuamente com a luz visível e com a temperatura de tratamento térmico dos filmes finos. Como não foi adicionado dispersante à solução, tempos maiores de irradiação produziram clusters que rapidamente se aglutinaram e precipitaram, o que não é adequado para a confecção de filmes finos.



**FIGURA 3.4** - Espectros de absorção UV-vis obtidos a partir da solução precursora de  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6) nos dois tempos considerados mostrando a banda de absorção característica de  $\text{AgNO}_3$  dissolvido em água.

Após o estabelecimento das melhores condições que garantiram a estabilidade das soluções precursoras de filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  procedeu-se o tratamento térmico dos filmes finos produzidos. A **FIGURA 3.5** mostra esquematicamente o mecanismo proposto envolvido na confecção de filmes finos de  $\text{Ag/TiO}_2$ .



**FIGURA 3.5** - Esquema mostrando a evolução proposta para o processo de confecção de filmes finos de  $\text{Ag/TiO}_2$  com a temperatura.

Como discutido anteriormente, o sol formado, é em quase sua totalidade constituído por unidades de repetição de vários tamanhos contendo átomos de titânio ligados a átomos de oxigênio (estrutura mostrada em azul) dispersos nos solventes isopropanol e água (representados na figura pela cor amarela).

O recobrimento dos substratos envolve um processo de secagem a  $80^\circ\text{C}$  onde se considera que grande parte do solvente é eliminada. Os clusters de prata metálica (mostrados aqui como esferas de cor cinza) se formam em extremidades de unidades de

repetição e podem se alojar em sítios favoráveis como as paredes dos poros formados ou em regiões de contorno de grão. A partir do tratamento térmico, ocorre um processo de coalescência dos clusters de prata, que apresentam elevada mobilidade devido à presença de vacâncias na rede de  $\text{TiO}_2$  gerando nanopartículas de prata segregadas da estrutura do  $\text{TiO}_2$ . Esta segregação também pode ser explicada avaliando a grande diferença nos raios iônicos de  $\text{Ti}^{+4}$  ( $r = 68 \text{ pm}$ ) e  $\text{Ag}^+$  ( $r = 126 \text{ pm}$ ) e também em suas cargas, fatores que impossibilitam que íons  $\text{Ag}^+$  componham a rede cristalina do dióxido de titânio formando uma solução sólida [6].

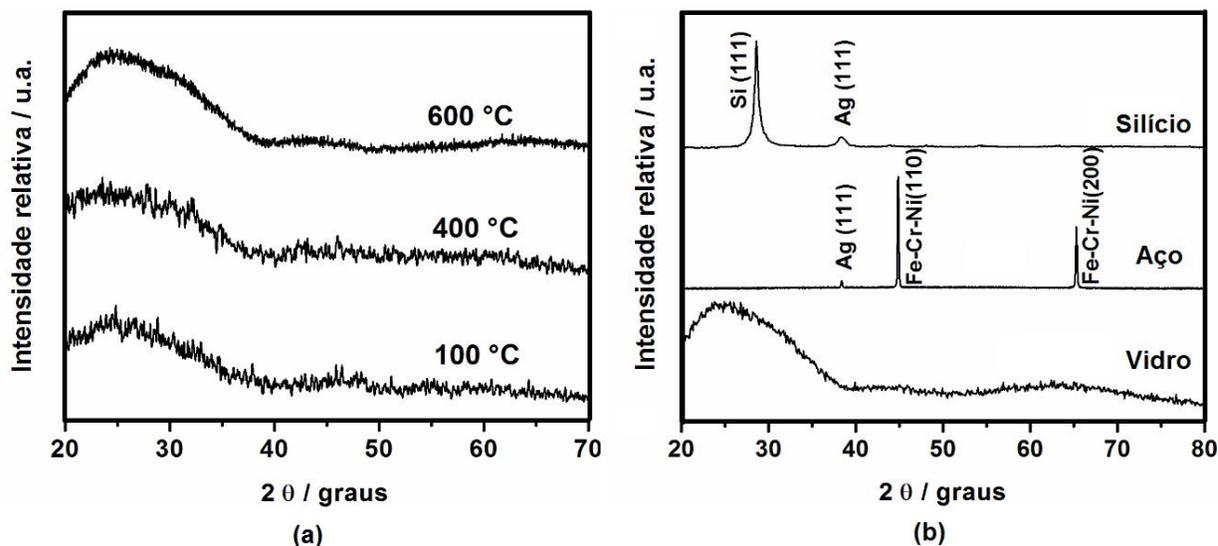
Na solução precursora de  $\text{Ag/TiO}_2^*(1:6)$  não irradiada também ocorre formação de prata metálica, segundo a equação 3.1, só que os clusters são formados mais lentamente. Esse processo é viabilizado devido ao considerável valor do potencial de redução da prata [ $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = + 0,80 \text{ V}$ ] e à presença de moléculas orgânicas que conjuntamente ao tratamento térmico promovem a redução dos íons  $\text{Ag}^+$ .

Após sucessivos recobrimentos em diversos substratos utilizando as soluções citadas acima e posterior tratamento térmico, procedeu-se à caracterização dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  formados.

## 3.2 FILMES FINOS DE $\text{TiO}_2$ E DE $\text{Ag/TiO}_2$

### 3.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE BAIXO ÂNGULO (DRX)

Os difratogramas de raios X dos filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6) contendo 5 camadas e resfriados numa taxa rápida são apresentados na **FIGURA 3.6**.



**FIGURA 3.6** - Difratogramas de raios X dos filmes finos de (a)  $\text{TiO}_2$  depositados sobre borossilicato e tratados termicamente nas temperaturas consideradas (LADR<sub>X</sub>) e (b)  $\text{Ag/TiO}_2$  depositados em lâminas de vidro, aço inoxidável 316L e silício e tratados termicamente a 400°C (LNLS).

Os difratogramas evidenciam o caráter amorfo dos filmes finos produzidos pela rápida taxa de resfriamento utilizada, que gerou filmes com desordem em escala atômica, mesmo em altos valores de temperatura, onde se esperava a cristalização do  $\text{TiO}_2$ .

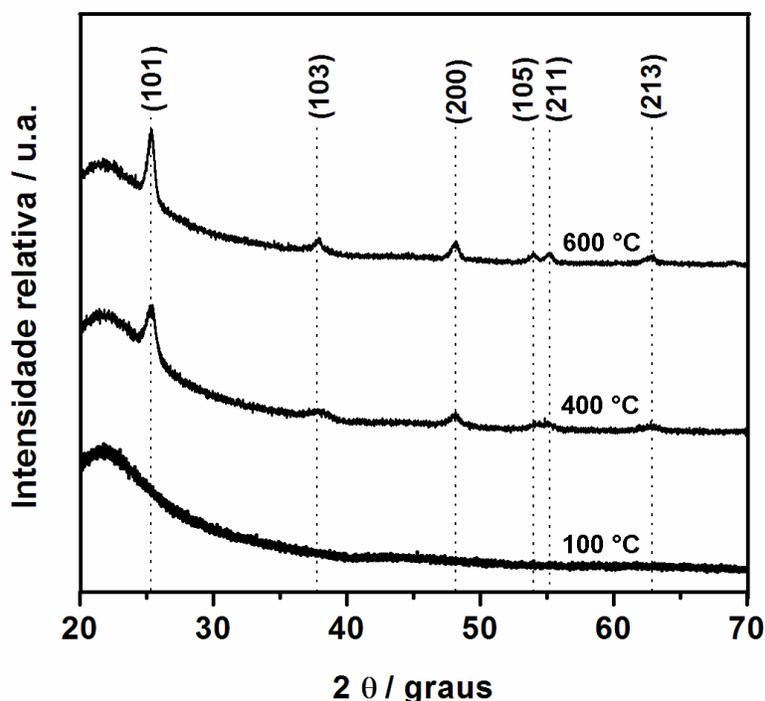
Considerando os substratos de aço e silício, observa-se a presença do pico correspondente ao plano (111) característico de prata cristalina, mesmo utilizando uma taxa de resfriamento rápido. Este pico não foi observado para os filmes depositados sobre borossilicato e vidro, o que demonstra que o substrato possivelmente induz a cristalização de prata metálica, ou seja, possivelmente substratos não cristalinos levaram à formação de nanopartículas de prata amorfas. É importante salientar que o elevado *background* observado nos difratogramas contribui para o mascaramento de algum plano cristalino da prata.

A larga reflexão observada nos difratogramas é gerada pelo substrato constituído de borossilicato e os planos cristalinos indexados (**FIGURA 3.6b**) também são característicos dos substratos, no caso aço e silício. Os difratogramas apresentados são representativos das demais amostras de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e também de  $\text{Ag/TiO}_2$  tratados termicamente até 650°C e resfriadas rapidamente. Os difratogramas dos filmes finos de  $\text{Ag/TiO}_2$  tratados a 100°C (similares ao mostrado na **FIGURA 3.6**) não mostram

picos de prata cristalina, evidenciando que possivelmente nessa temperatura os clusters de prata metálica formados são amorfos.

Salkar et. al. [7] e Liu et. al. [8] têm estudado metodologias utilizando sonoquímica para a produção de nanopartículas amorfas de prata e juntamente com os trabalhos teóricos de Hudson et. al. [9] e Tian et. al. [10] evidenciam a importância da elucidação estrutural e morfológica destas nanopartículas e de seus óxidos para diversas aplicações tecnológicas. Estes estudos também são importantes para o desenvolvimento de técnicas de caracterização em resolução atômica.

Os difratogramas de raios X dos filmes de  $\text{TiO}_2$  aquecidos e resfriados numa taxa lenta são apresentados na **FIGURA 3.7**.

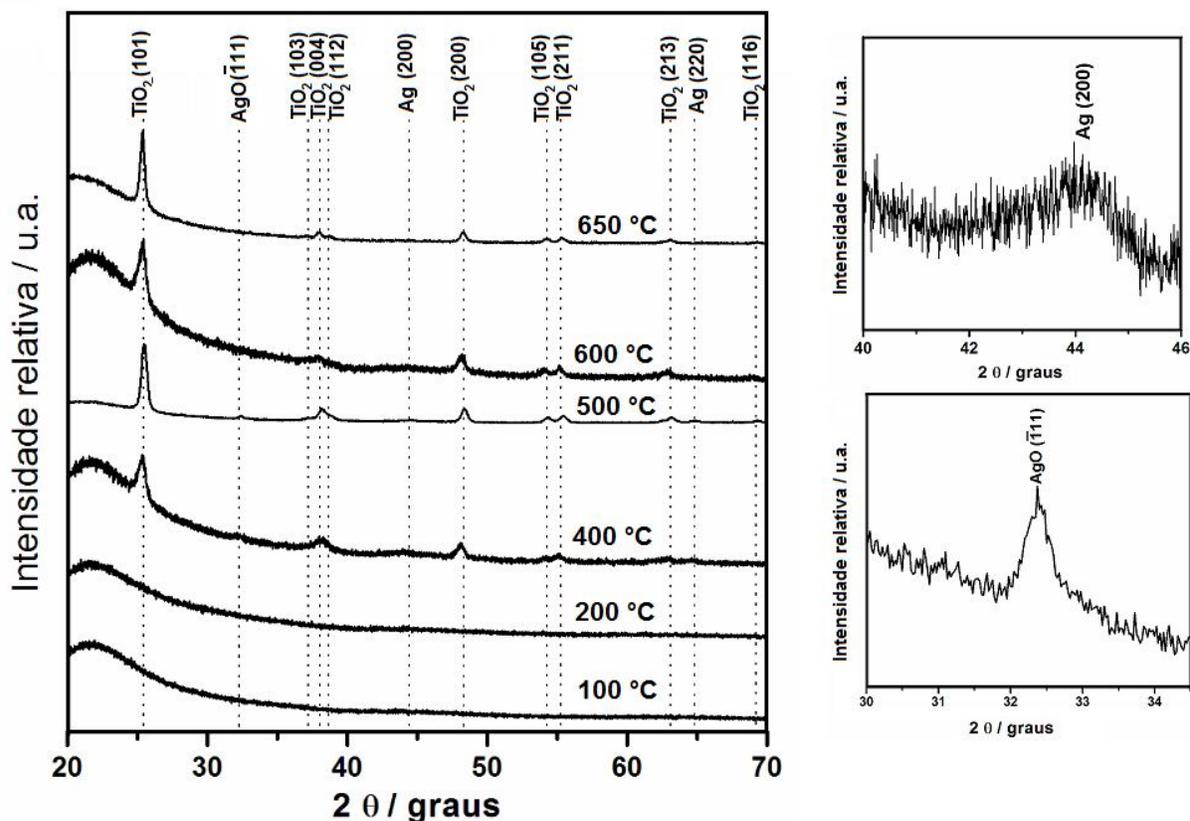


**FIGURA 3.7** - Difratogramas de raios X de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  tratados nas temperaturas consideradas.

Os picos indexados são exclusivamente característicos da fase cristalina anatásio do  $\text{TiO}_2$  (PDF N°1-562). Com o aumento de temperatura observa-se um aumento da

intensidade e um estreitamento dos picos evidenciando um aumento de cristalinidade e um aumento no tamanho dos nanocristalitos de  $\text{TiO}_2$ , respectivamente.

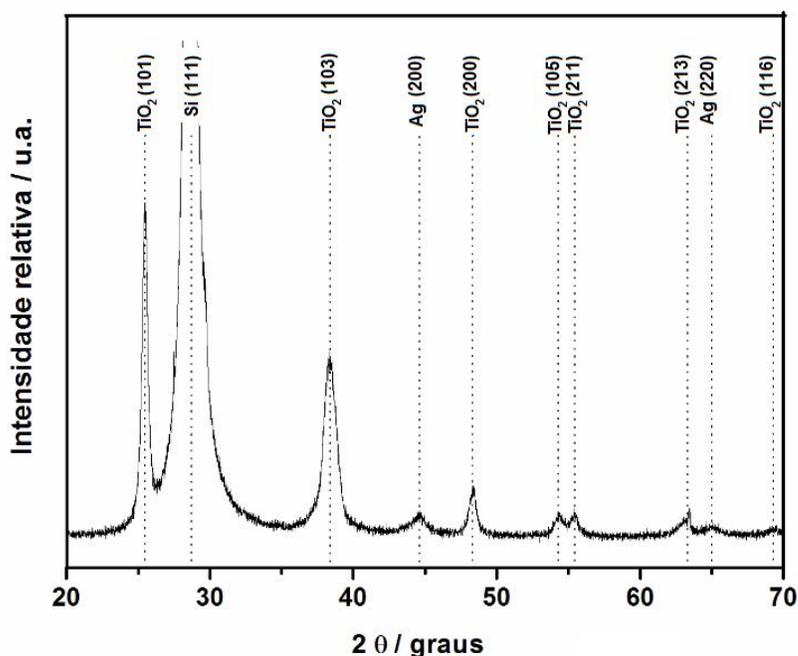
A **FIGURA 3.8** mostra os difratogramas de raios X das amostras de filmes finos de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  tratados termicamente de 100 a 650°C e resfriados numa taxa lenta.



**FIGURA 3.8** - Difratogramas de raios X de filmes finos de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  depositados sobre borossilicato e tratados termicamente nas temperaturas consideradas. À direita temos os picos característicos de Ag e AgO cristalinos que são visualizados nos filmes de 400 e 500°C (LADRX).

Os filmes tratados termicamente a 100 e 200°C se mostraram amorfos e a partir de 400°C são observados picos referentes a planos cristalográficos da fase cristalina anatásio do  $\text{TiO}_2$  (PDF N° 1-562) que se manteve estável até 650°C. Outros picos característicos de Ag cúbica (PDF N° 1-1164) e AgO monoclinico (PDF N° 43-1038) também são visualizados nas amostras tratadas termicamente a 400 e 500°C. Estes picos não são mais observados a 600 e 650°C.

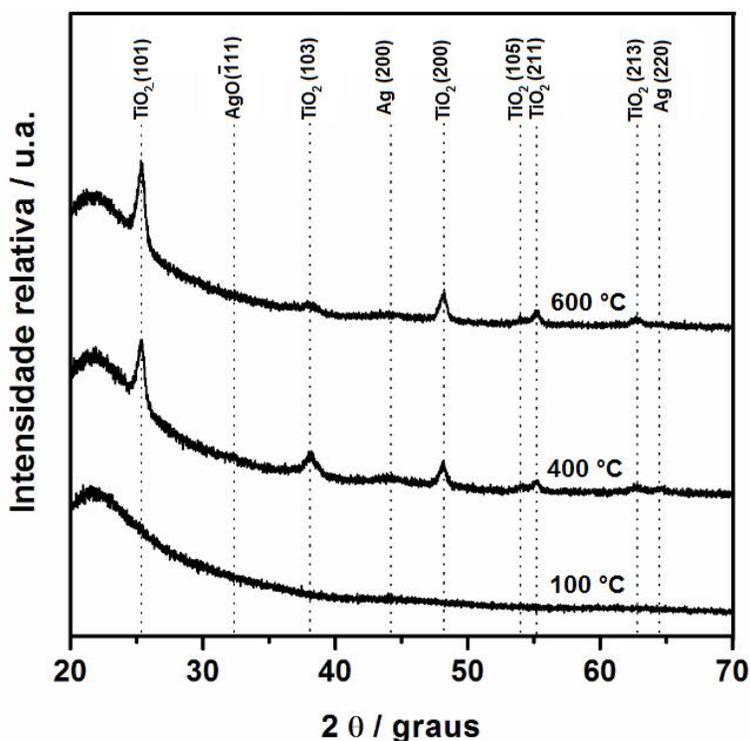
A eficiência da redução de íons  $\text{Ag}^+$  na confecção de filmes é dependente de sua concentração, da presença de espécies com propriedades redox e/ou tempo e intensidade de irradiação ultravioleta, da temperatura de tratamento térmico e também da composição química e cristalinidade do substrato utilizado no recobrimento. Estudos mostram que íons  $\text{Ag}^+$  podem ser trocados por íons  $\text{Na}^+$  em substratos de vidro e borossilicato [11]. Esta permuta ocorre durante o tratamento térmico onde os íons  $\text{Ag}^+$  se inserem na estrutura destes substratos e são estabilizados pelos átomos de oxigênio não ligados. Este mecanismo leva à formação de óxidos de prata, como o  $\text{AgO}$  observado nos difratogramas de filmes depositados sobre borossilicato. Este óxido é formado por uma combinação de íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Ag}^{3+}$  coordenados em diferentes sítios de ocupação. Quando estes mesmos filmes finos são confeccionados em substratos de silício, somente picos referentes a cristais de prata metálica são identificados, conforme **FIGURA 3.9**. Este resultado confirma nossa hipótese para a formação de  $\text{AgO}$ .



**FIGURA 3.9** - Difratograma de raios X de filme fino de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  depositados sobre silício tratados termicamente a  $400^\circ\text{C}$  (LNLS).

Os filmes finos de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  confeccionados a partir da solução 1:6 não irradiada também foram caracterizados estruturalmente por difratometria de raios X. Os resultados obtidos (**FIGURA 3.10**) são muito similares aos observados para os filmes finos de mesma concentração, porém produzidos a partir de soluções irradiadas com UV-C. Picos

referentes à fase cristalina anatásio, prata e óxido de prata também foram identificados nas temperaturas de 400 e 500 °C. É observado qualitativamente que o tamanho de cristalitos é menor para os filmes advindos de soluções irradiadas.



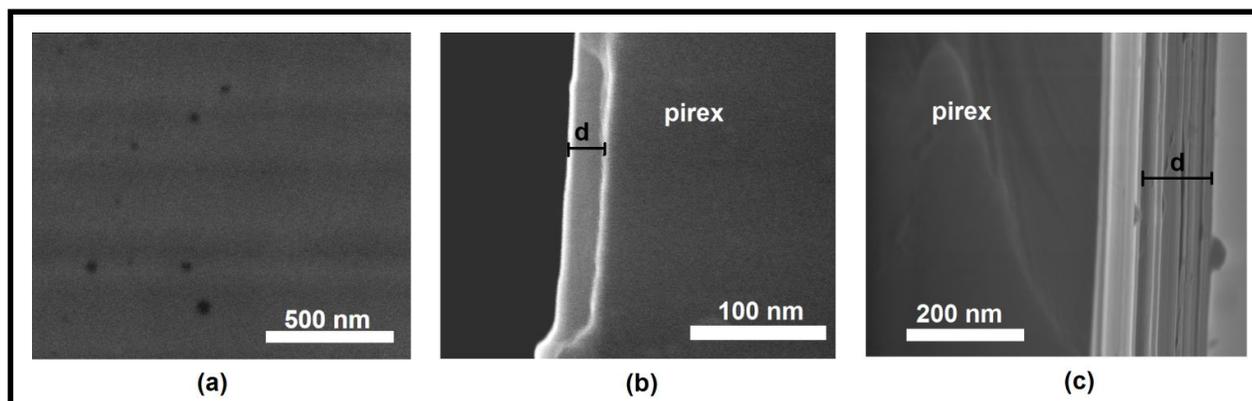
**FIGURA 3.10** - Difratogramas de raios X de filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub>\* depositados sobre borossilicato e tratados nas temperaturas consideradas (LADRX).

A presença de íons Ag<sup>+</sup> dispersos nos filmes finos pode levar à formação de Ag<sub>2</sub>O, um óxido estável até 200°C [12]. Em maiores valores de temperatura, este óxido se decompõe em Ag metálica e oxigênio gasoso. Além disso, sabe-se que à medida que a rede cristalina do TiO<sub>2</sub> vai se configurando com o tratamento térmico, sítios localizados de Ti<sup>3+</sup> se formam e estes podem agir como centros promotores da redução dos íons Ag<sup>+</sup> existentes [13]. Portanto, propomos que a ação conjunta das duas vias mecânicas desempenha um papel importante na redução de íons Ag<sup>+</sup> frente ao efeito da radiação UV-C utilizada sobre a solução.

### 3.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A **FIGURA 3.11** mostra as imagens de MEV utilizando elétrons secundários (SE) de filmes finos de TiO<sub>2</sub> depositados sobre substrato de borossilicato. Todos os filmes de TiO<sub>2</sub> se mostraram homogêneos, aderentes e livres de trincas como mostrado na **FIGURA 3.11a**. Esta textura foi observada em todos os filmes tratados nas diferentes temperaturas

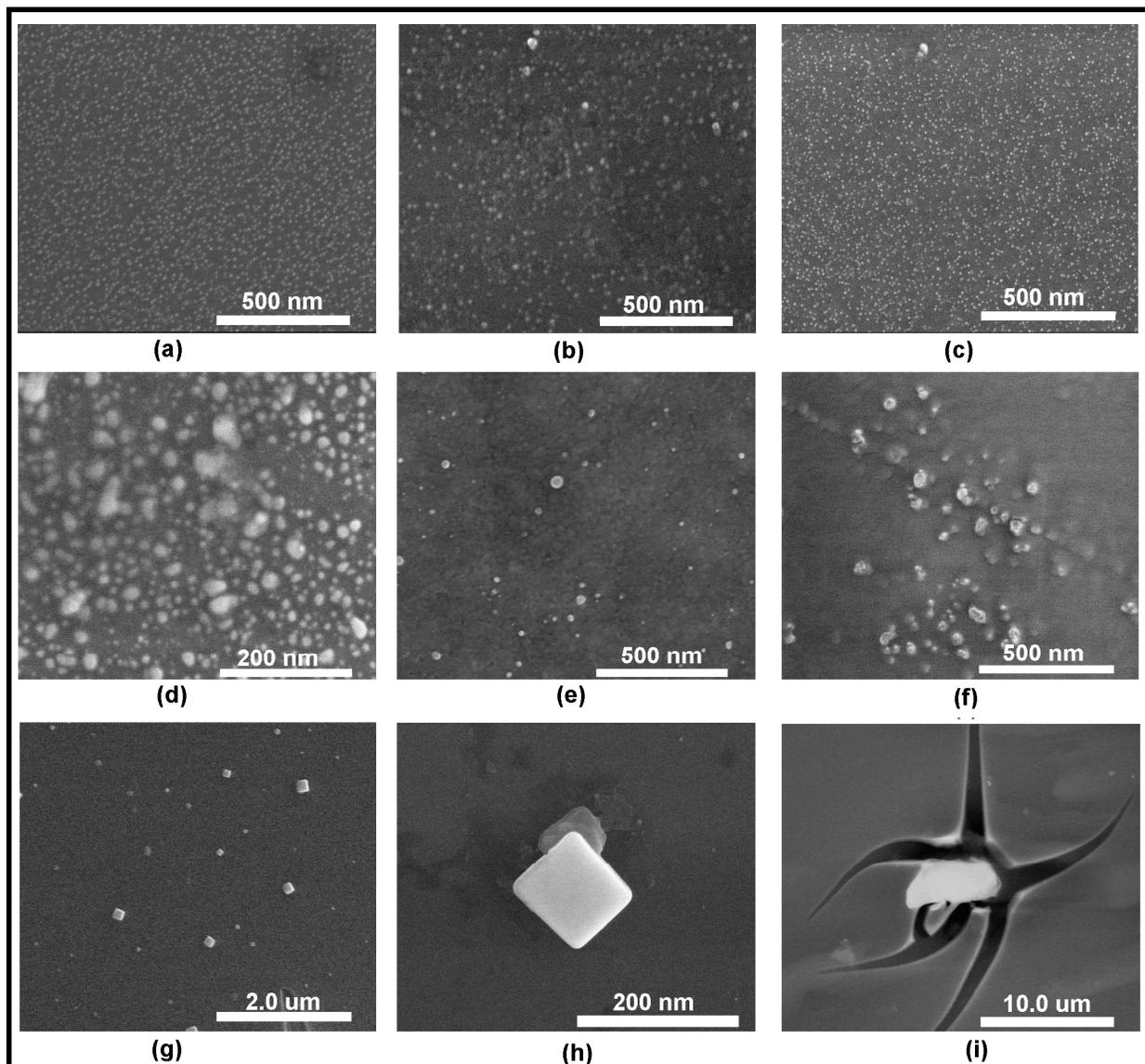
e depositados sobre os diferentes substratos. A técnica permite estimar a espessura dos filmes finos a partir de suas seções transversais. Os filmes produzidos apresentam valores de espessura que não excedem 200 nm considerando 5 camadas. A partir da **FIGURA 3.11c** nota-se que cada recobrimento apresenta espessura diferente.



**FIGURA 3.11** - Micrografias de MEV de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  depositados sobre borossilicato mostrando a (a) topografia do filme de 1 camada tratado a  $400^\circ\text{C}$  e imagens de perfil dos filmes com (b) espessura-d contendo 1 camada e (c) espessura-d de 4 camadas.

As micrografias de MEV com elétrons secundários (SE) de filmes finos de  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6) depositados sobre substratos de borossilicato são mostradas na **FIGURA 3.12**. Algumas micrografias foram obtidas a partir da detecção de elétrons retroespalhados (BSE) que trazem informações topográficas e composicionais.

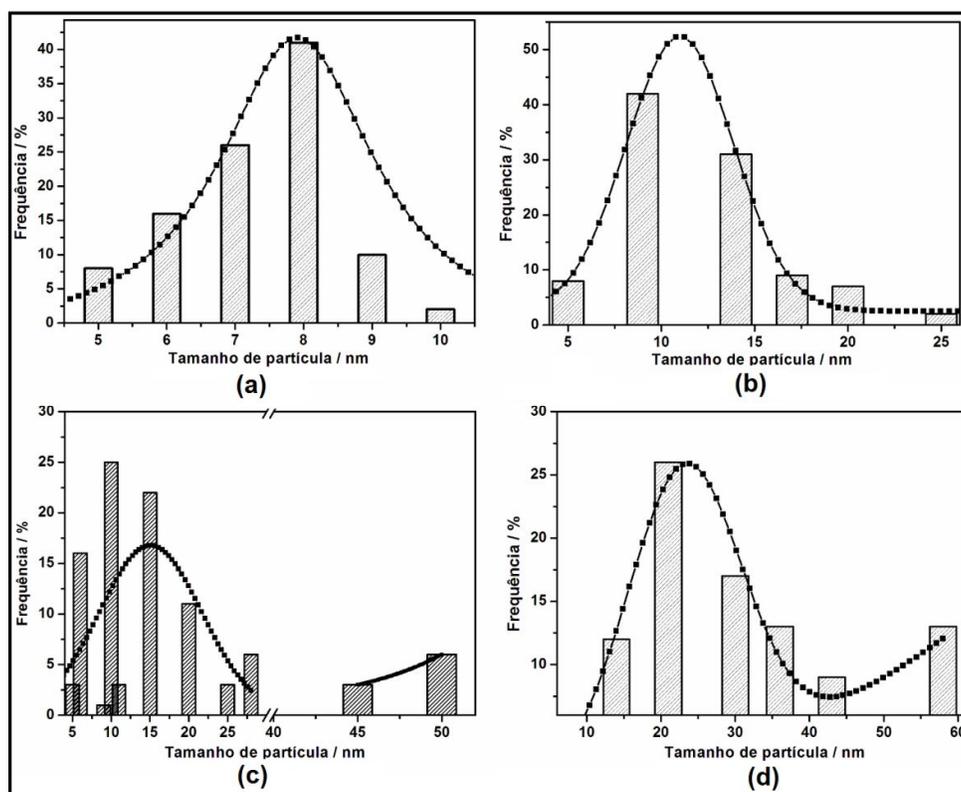
O filme fino de  $\text{AgTiO}_2$  (1:6) tratado a  $100^\circ\text{C}$  (**FIGURA 3.12a**) apresenta um grande número de nanopartículas de Ag com morfologia aproximadamente esférica distribuídas ao longo de sua superfície. A **FIGURA 3.13a** mostra o histograma de distribuição de tamanhos dessas nanopartículas que foi gerado considerando uma estatística de contagem de 10 imagens de MEV. Estes tamanhos variam de 5 a 10 nm com tamanho médio centrado em 8 nm. Acredita-se que essas nanopartículas são formadas por clusters de prata metálica que segregam da matriz ainda amorfa que dará origem a  $\text{TiO}_2$ . Esse padrão morfológico é observado também para os filmes finos de mesma concentração e tratados até  $500^\circ\text{C}$ , se diferenciando apenas em relação aos tamanhos das nanopartículas dispersas na superfície. Para o filme fino de  $\text{Ag/TiO}_2$  tratado a  $200^\circ\text{C}$  (**FIGURA 3.12b**) é visível o aumento no tamanho das nanopartículas de Ag (**FIGURA 3.13b**) onde agora o tamanho médio está centrado em 12 nm com nanopartículas de até 25 nm.



**FIGURA 3.12** - Micrografias de MEV de filmes finos de  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6) depositados sobre borossilicato tratados termicamente a (a)  $100^\circ\text{C}$ , (b)  $200^\circ\text{C}$ , (c) e (d)  $400^\circ\text{C}$ , (e) e (f)  $500^\circ\text{C}$ , (g e h) BSE- $600^\circ\text{C}$  e (i) BSE- $650^\circ\text{C}$ .

A distribuição a  $400^\circ\text{C}$  (**FIGURA 3.13c**) mostra que para essa temperatura, um grande número de partículas com dimensões próximas a 10 nm continuam a existir na superfície (**FIGURA 3.12c**). São observadas regiões no filme a  $400^\circ\text{C}$  que possuem maior concentração de prata (**FIGURA 3.12d**) e também maiores dimensões. Esta observação é condizente com o mecanismo dinâmico de segregação dos clusters de prata para a superfície com a temperatura como mostrado na **FIGURA 3.5**. O tratamento térmico leva a um processo de densificação do filme fino, ou seja, ocorre uma redução no tamanho dos poros e porosidade. Com isso, os clusters de prata segregam e se direcionam para a

superfície do filme a partir da matriz continuamente e por apresentarem alta mobilidade crescem se alimentando de clusters e nanopartículas da vizinhança num processo de coalescência. A segregação continua ocorrendo com o tratamento térmico gerando diminutas nanopartículas e também nanopartículas com tamanhos de até 50 nm, como mostrado na **FIGURA 3.13c**.

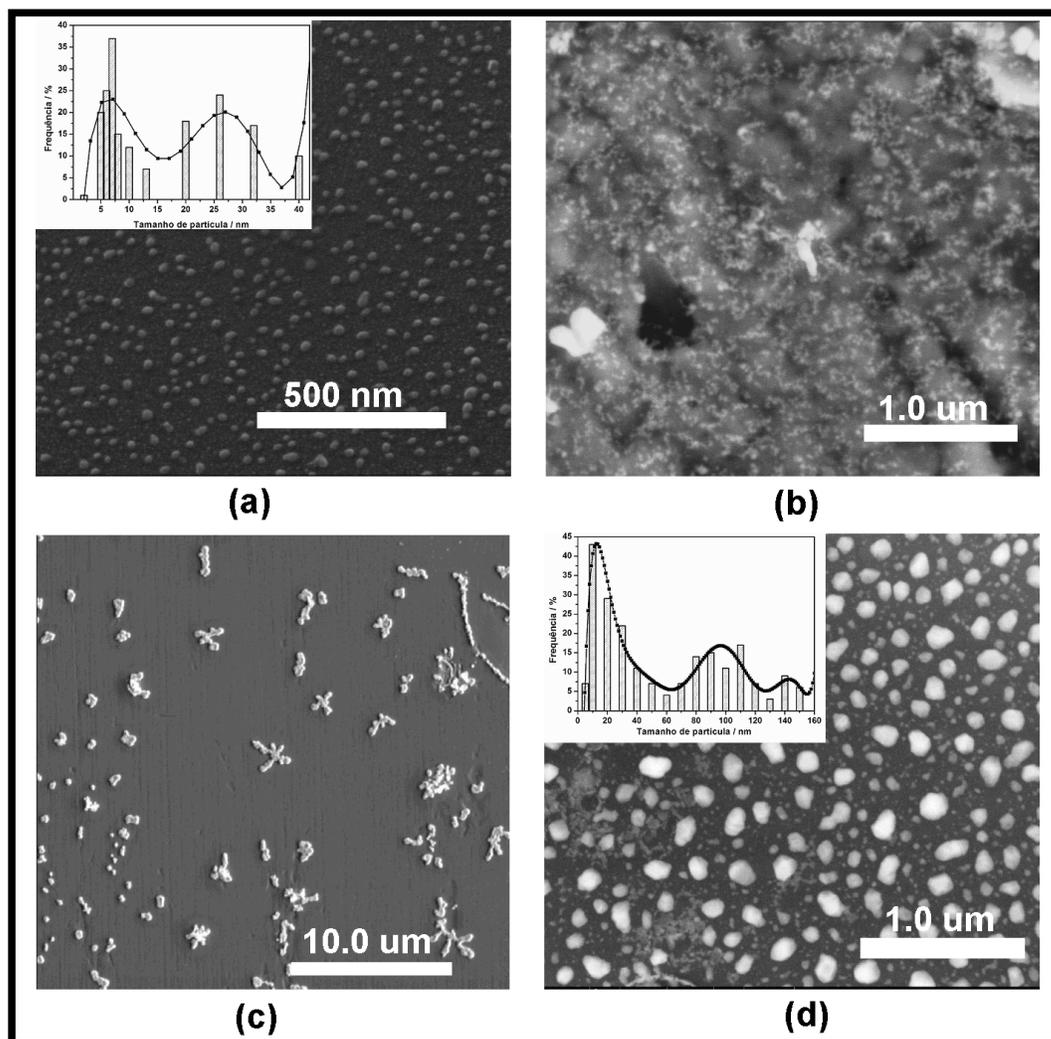


**FIGURA 3.13** - Histogramas de distribuição de tamanhos de partículas na superfície de filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub> (1:6) depositados sobre substratos de borossilicato e tratados termicamente a (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 400°C e (d) 500°C.

A amostra de filme fino tratada a 500°C (**FIGURA 3.12e-f**) apresentou a mais larga e variada distribuição nos tamanhos de partícula (**FIGURA 3.13d**) medidos por MEV e também mostra menor quantidade de partículas na superfície do filme. A 600°C observa-se a formação de estruturas com morfologia cúbica com tamanhos que variam de 100 nm a 1 µm. Neste caso, a rede de poros da matriz de TiO<sub>2</sub> age como um molde (*template*) para o crescimento facetado de Ag [14]. Em nossas observações, estes cristais se estruturam e cristalizam por nucleação seguindo o padrão da célula unitária da prata que também é cúbica. A 650°C observa-se a formação de trincas nos filmes, provavelmente associadas à

alta temperatura de tratamento térmico que promove alterações estruturais no vidro e promove o início do processo de amolecimento do substrato de borossilicato.

A **FIGURA 3.14** mostra as imagens de MEV de filmes finos de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  tratados a  $400^\circ\text{C}$  e depositados nos diferentes substratos.

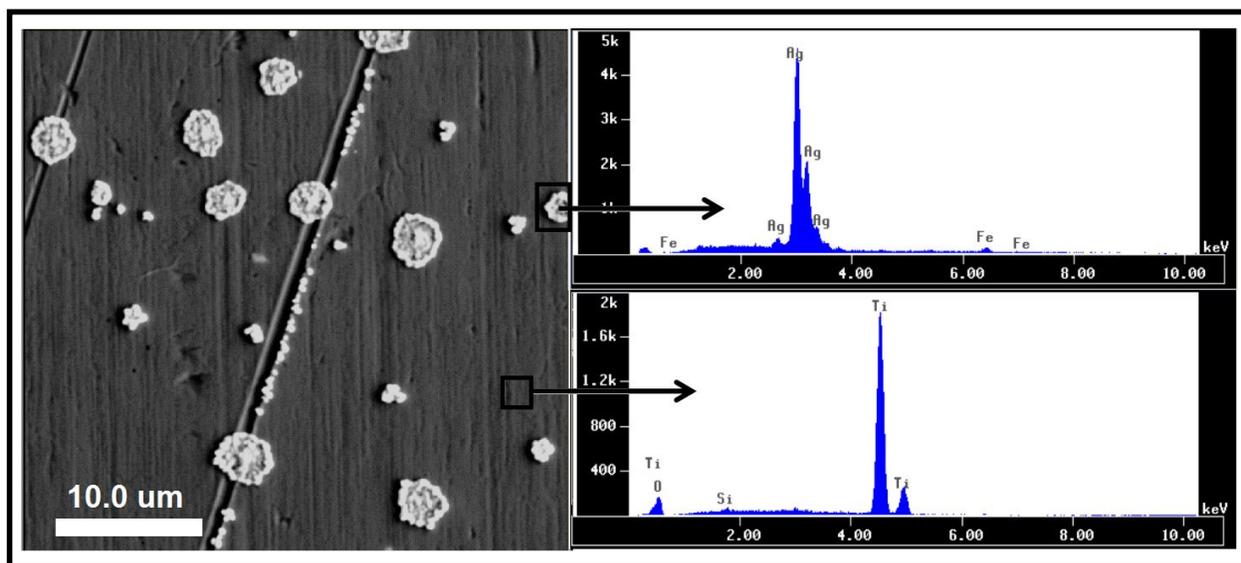


**FIGURA 3.14** - Micrografias de MEV de filmes finos de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  (1:6) tratados a  $400^\circ\text{C}$  e depositados sobre substratos de (a) vidro, (b) magneto, (c) aço inox 316L e (d) silício.

É notável que o substrato utilizado induz a formação de nano e microestruturas de prata com diferentes morfologias. No substrato de vidro (**FIGURA 3.14a**) observa-se a formação de nanopartículas de Ag esféricas semelhantes às que são formadas em substratos de borossilicato. Uma distribuição de tamanhos de partícula bimodal é característica dessa amostra. Quando utilizamos um substrato de um magneto (constituído

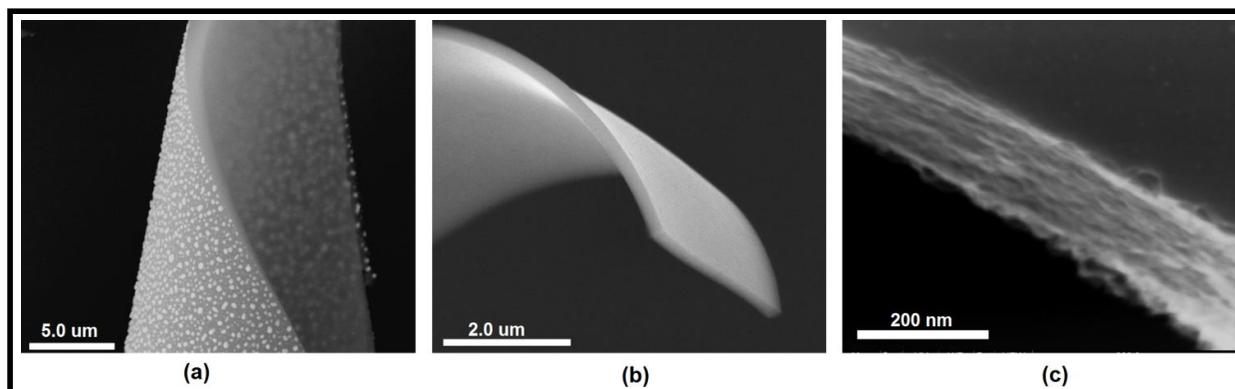
de uma liga FeBNe), formam-se nanoestruturas de dendritas de Ag provavelmente geradas pela ação do forte campo magnético (**FIGURA 3.14b**). O mesmo filme depositado sobre substrato de aço inox também gerou dendritas, só que com dimensões micrométricas, como pode ser observado na **FIGURA 3.14c**. Uma distribuição de tamanhos trimodal é observada para as partículas presentes na superfície do filme depositado sobre silício. Neste filme, estão presentes partículas com dimensões de 5 até 150 nm.

Espectros de raios X dispersivos em energia (EDS) confirmam a composição elemental do filme de Ag/TiO<sub>2</sub> tratado a 400°C e depositado sobre aço inox (**FIGURA 3.15**). Observa-se que nestes filmes crescem estruturas circulares e micrométricas de Ag, além das dendritas já mencionadas. Regiões que na micrografia se mostram com menos brilho são constituídas apenas pelo filme de TiO<sub>2</sub> na fase anatásio, de acordo com a DRX.



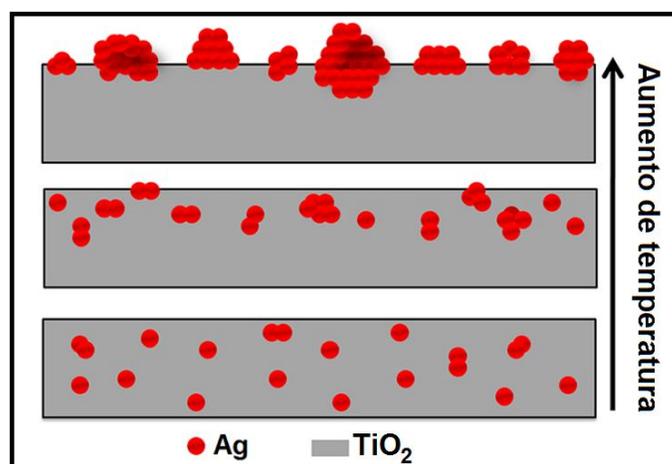
**FIGURA 3.15** - Micrografia-BSE de MEV de filme fino de Ag/TiO<sub>2</sub> (1:6) tratado a 400°C e depositado sobre aço inox 316L mostrando os espectros EDS das regiões assinaladas na imagem.

A **FIGURA 3.16** mostra que o substrato também influencia no valor de espessura dos filmes finos.



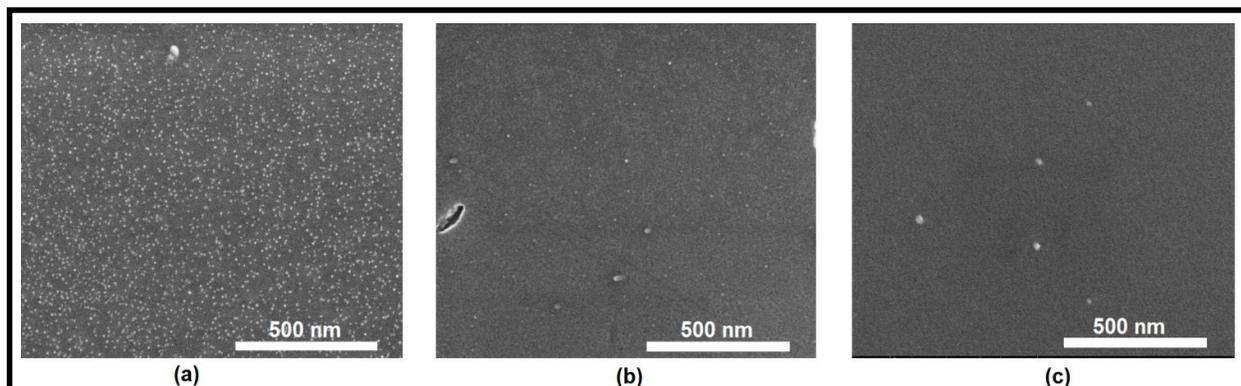
**FIGURA 3.16** - Micrografias de MEV de filmes finos de  $\text{Ag/TiO}_2$  tratados a  $400^\circ\text{C}$ , com 5 camadas e depositados em substratos de (a) silício, (b) borossilicato e (c) vidro.

Filmes finos depositados sobre silício se mostraram mais espessos que os demais, como mostrado na **FIGURA 3.16a**. Este comportamento pode ser explicado principalmente pela presença na superfície de uma fina camada de  $\text{SiO}_2$  contendo grupos OH que facilmente estabelecem ligações intermoleculares e interatômicas com a rede de  $\text{TiO}_2$  pelo mecanismo sol-gel. Ainda considerando este filme, a partir da micrografia temos a confirmação do processo de segregação das partículas de Ag para a superfície do filme com a temperatura. A  $400^\circ\text{C}$ , nanopartículas de Ag não são visualizadas internamente na matriz de  $\text{TiO}_2$ . A maior espessura do filme de  $\text{Ag/TiO}_2$  no substrato de vidro em relação ao de borossilicato é justificada pela maior viscosidade da solução utilizada na confecção daquele. A **FIGURA 3.17** mostra um modelo de crescimento e segregação da prata.



**FIGURA 3.17** - Modelo de crescimento e segregação de nanopartículas de Ag com a temperatura.

Filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub> depositados sobre borossilicato em diferentes concentrações de Ag também foram avaliados por MEV (**FIGURA 3.18**).

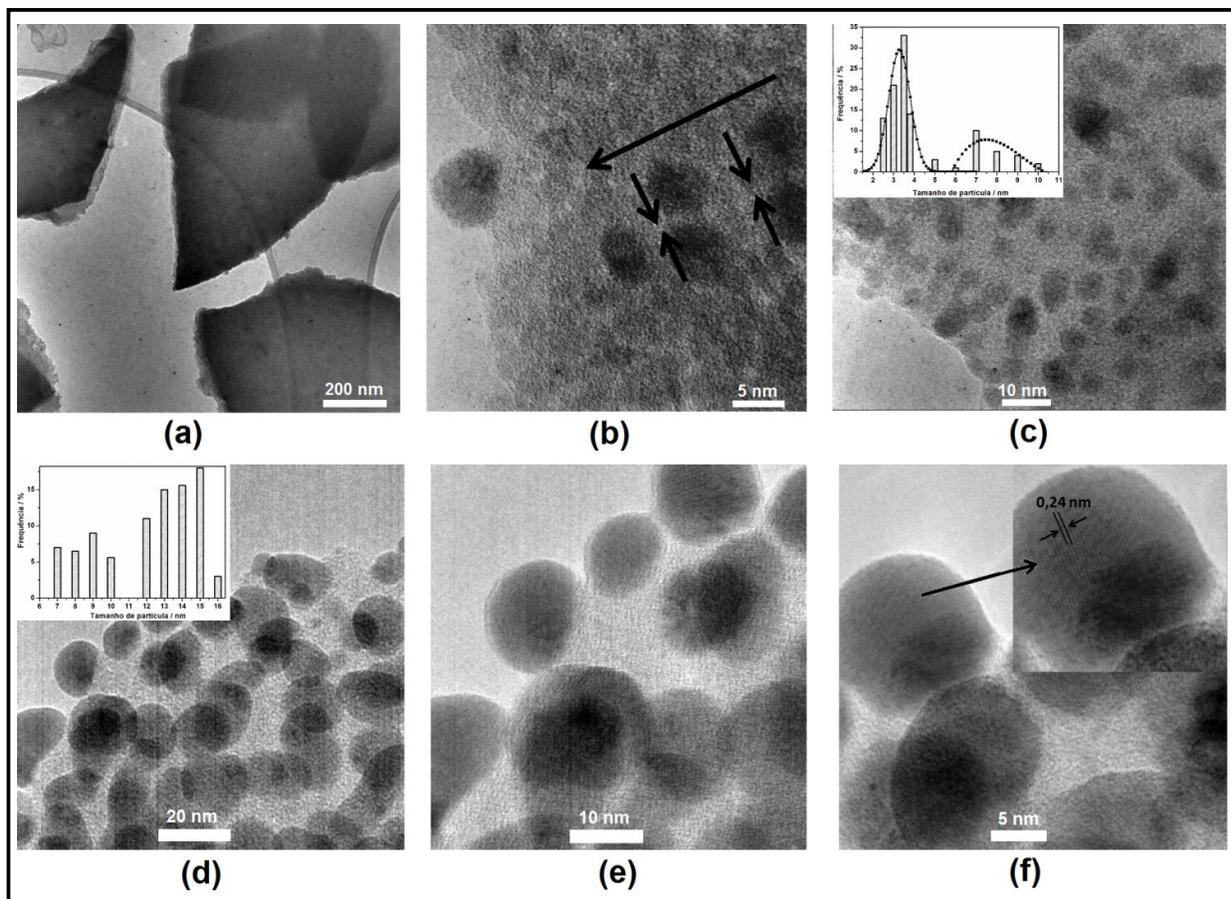


**FIGURA 3.18** - Micrografias de MEV de filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub> tratados a 400°C em proporções molares Ag:TiO<sub>2</sub> (a) 1:6, (b) 1:20 e (c) 1:100.

A **FIGURA 3.18** mostra que independente da concentração de Ag nos filmes finos, as nanopartículas deste elemento se difundem e dispersam na superfície da matriz de TiO<sub>2</sub>.

### 3.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

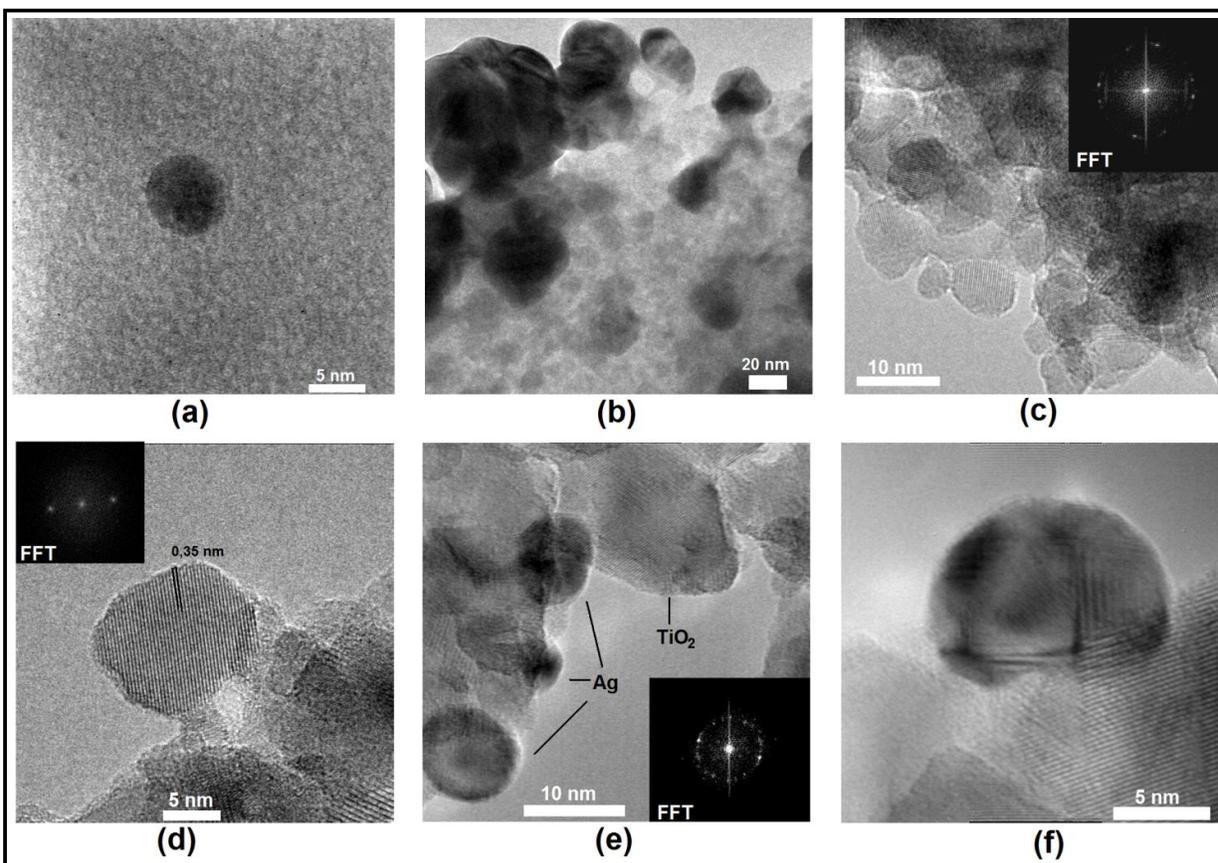
Filmes finos de TiO<sub>2</sub> e Ag/TiO<sub>2</sub> (1:6) tratados termicamente a 100°C e depositados sobre substratos de vidro apresentam uma matriz de TiO<sub>2</sub> amorfa já que nenhuma organização estrutural é observada nas imagens de HRTEM, como mostrado na **FIGURA 3.19**. Este resultado corrobora os apresentados por difratometria de raios X. A **FIGURA 3.19b** mostra nanopartículas de Ag que coalescem e migram para a superfície dos filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub> que foram resfriados rapidamente, resultado este em acordo com mecanismo já proposto a partir dos resultados de MEV (**FIGURA 3.17**). Estas nanopartículas não apresentam qualquer cristalinidade e estão dispersas na matriz de TiO<sub>2</sub> segundo uma distribuição bimodal em tamanhos que variam de 2,5 a 10 nm (**FIGURA 3.19c**). O filme fino de Ag/TiO<sub>2</sub> também tratado a 100°C porém resfriado lentamente (**FIGURA 3.19d-f**) apresenta nanopartículas de Ag na superfície em maiores quantidade e tamanho comparativamente ao filme de Ag/TiO<sub>2</sub> resfriado rapidamente.



**FIGURA 3.19** - Micrografias de MET de filmes finos de  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6) tratados termicamente a  $100^\circ\text{C}$  e: (a-c) resfriado rapidamente; (d-f) resfriado lentamente.

A distribuição de tamanhos apresentada se difere daquela mostrada para o mesmo filme e construída a partir de imagens de MEV. Considera-se que a distribuição obtida por MET é mais adequada já que há maior resolução e ampliação para a visualização das nanopartículas. Na **FIGURA 3.19f** foi medido o distanciamento interplanar de  $0,24\text{ nm}$  que corresponde ao plano cristalino (111) da prata cúbica, evidenciando a natureza cristalina das nanopartículas de prata que compõem este filme. Este resultado evidencia a possibilidade de controle do processo de cristalização e crescimento de nanopartículas de prata em matrizes de  $\text{TiO}_2$  manipulado pela taxa de resfriamento.

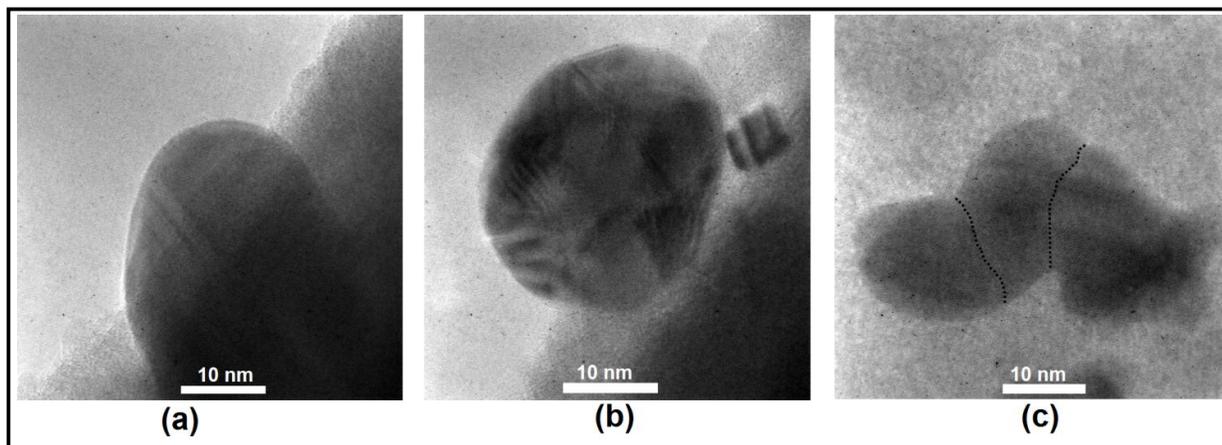
As **FIGURAS 3.20a e b** mostram imagens de HRTEM de filmes finos de  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6) tratados a  $400^\circ\text{C}$  e resfriados rapidamente. Nestes filmes também não é observada cristalinidade da matriz de  $\text{TiO}_2$  ou das nanopartículas de prata presentes. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por DRX. Já os filmes tratados a  $400^\circ\text{C}$  e resfriados



**FIGURA 3.20** - Micrografias de HRTEM de filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub> (1:6) tratados termicamente a 400°C e: (a-b) resfriados rapidamente, (c-f) resfriados lentamente.

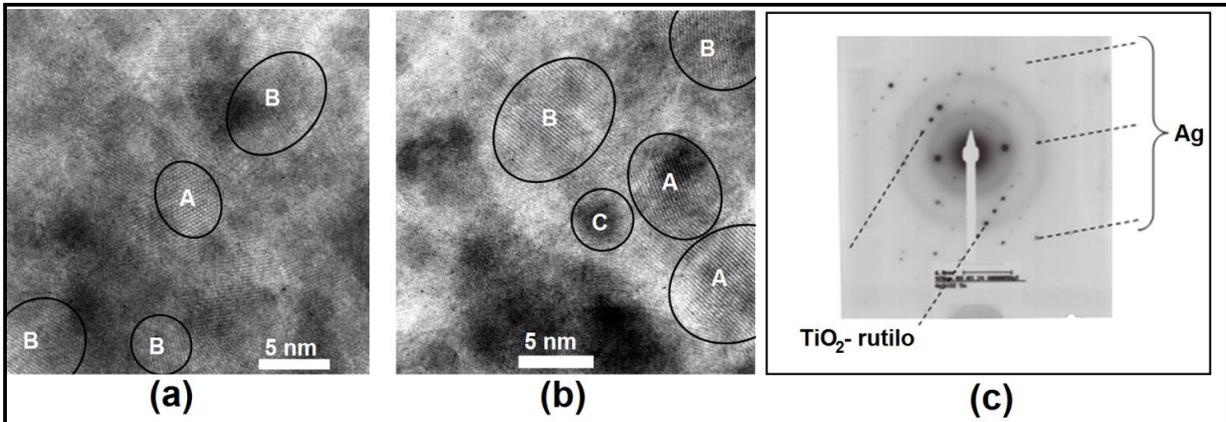
lentamente apresentam nanocristalitos de TiO<sub>2</sub> orientados em algumas direções como representado pela **FIGURA 3.20c** que mostra a transformada de Fourier (FFT- *Fast Fourier Transform*) da imagem de HRTEM formada por uma distribuição concêntrica de *spots*. O espaçamento interplanar de 0,35 nm foi medido no nanocristalito de 12 nm (**FIGURA 3.20d**) e corresponde ao plano cristalográfico (101) do TiO<sub>2</sub> na fase anatásio. A **FIGURA 3.20e** expõe as nanopartículas cristalinas de Ag que se alojam nas interfaces dos cristalitos de TiO<sub>2</sub> e também mostra a transformada de Fourier (FFT) que contém um anel de *spots* que representa o TiO<sub>2</sub> policristalino e outros dois *spots* mais afastados em relação ao centro representando o plano cristalino da Ag em orientação favorável à difração de elétrons. O nanocristal de Ag mostrado pela imagem de HRTEM na **FIGURA 3.20f** apresenta franjas de difração em diferentes direções e isto sugere que o mesmo seja policristalino. Estas franjas também aparecem em outros nanocristais, como mostrado na **FIGURA 3.21**, que também retrata o processo de segregação das nanopartículas de prata e sua migração para a superfície dos filmes a partir dos poros da rede cristalina de TiO<sub>2</sub>.

Concomitantemente ocorre um processo de crescimento das nanopartículas de prata que colidem entre si e tendo como força motriz a elevada energia superficial coalescem formando nanopartículas maiores e com diversas morfologias, como mostrado na **FIGURA 3.21**.



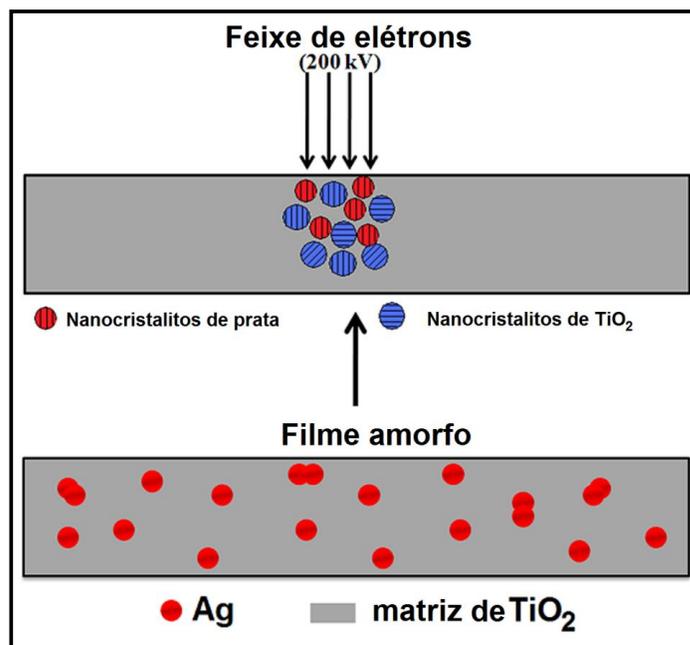
**FIGURA 3.21** - Micrografias de HRTEM de filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub> (1:6) tratados termicamente a 400°C mostrando a segregação de nanopartículas de prata para a superfície do filme e o processo de coalescência.

Um experimento *in-situ* foi realizado dentro do microscópio eletrônico de transmissão onde se observou que mudanças estruturais induzidas pelo feixe de elétrons de alta energia (200 keV) ocorrem nos filmes finos amorfos confeccionados. Após aproximadamente 20 min de irradiação pelo feixe de elétrons, filmes de Ag/TiO<sub>2</sub> começaram a sofrer modificações em seus padrões de difração observados no microscópio. A **FIGURA 3.22a** mostra a imagem de HRTEM do filme tratado a 100°C e resfriado rapidamente onde é possível visualizar a formação de nanocristalitos de TiO<sub>2</sub> nas fases cristalinas anatásio e rutilo não esperados estar organizados estruturalmente neste valor de temperatura. A 400°C (**FIGURA 3.22b**) este fenômeno também é observado ocorrendo a formação de nanocristalitos de TiO<sub>2</sub> nas fases anatásio e rutilo e também de nanocristalitos de prata, estes últimos representados na imagem por um nanocristalito C de apenas 3 nm de dimensão. O padrão de difração de elétrons do filme de Ag/TiO<sub>2</sub> a 100°C é mostrado na **FIGURA 3.22c** em que *spots* referentes à fase cristalina rutilo e também de prata cúbica são observados. O feixe de elétrons, dependendo do tempo de exposição e



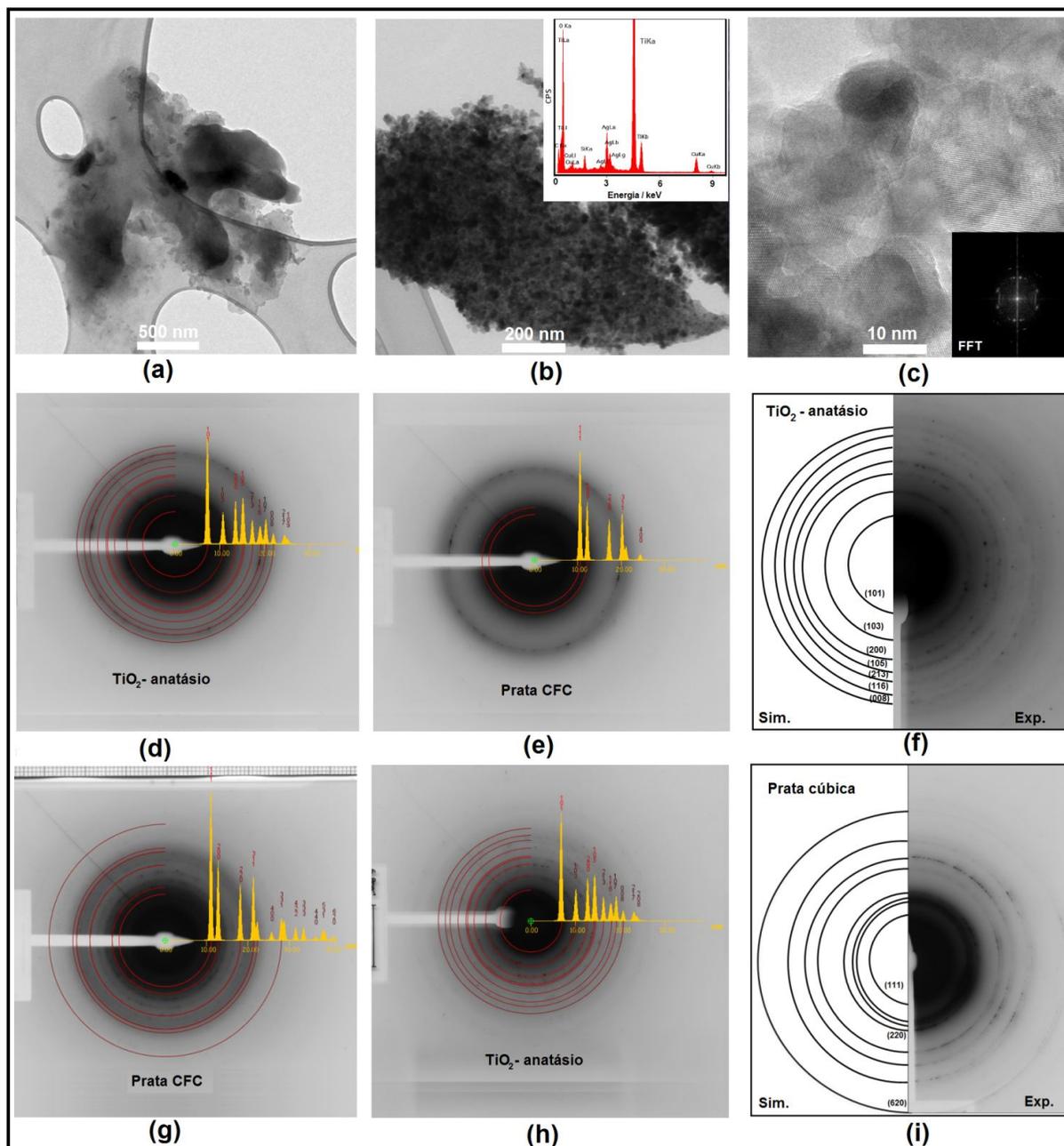
**FIGURA 3.22** - Micrografias de HRTEM de filmes finos de  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6) tratados termicamente a (a)  $100^\circ\text{C}$  e (b)  $400^\circ\text{C}$  e resfriados rapidamente, onde A, B e C representam os planos de anatásio (101), rutilo (110) e da prata (111). Em (c) tem-se o padrão de difração de elétrons do filme tratado a  $100^\circ\text{C}$  e exposto à irradiação pelo feixe por aproximadamente 20 min.

também de sua densidade de energia pode promover modificações químicas, como reações de redução na superfície do material [15] e mudanças morfológicas e estruturais, como por exemplo a transformação de um material amorfo em cristalino [16,17]. A **FIGURA 3.23** mostra um modelo de transição de fase cristalina induzido pelo feixe de elétrons.



**FIGURA 3.23** - Modelo de indução de cristalinidade induzida por feixe de elétrons sobre filmes amorfos de  $\text{Ag/TiO}_2$ .

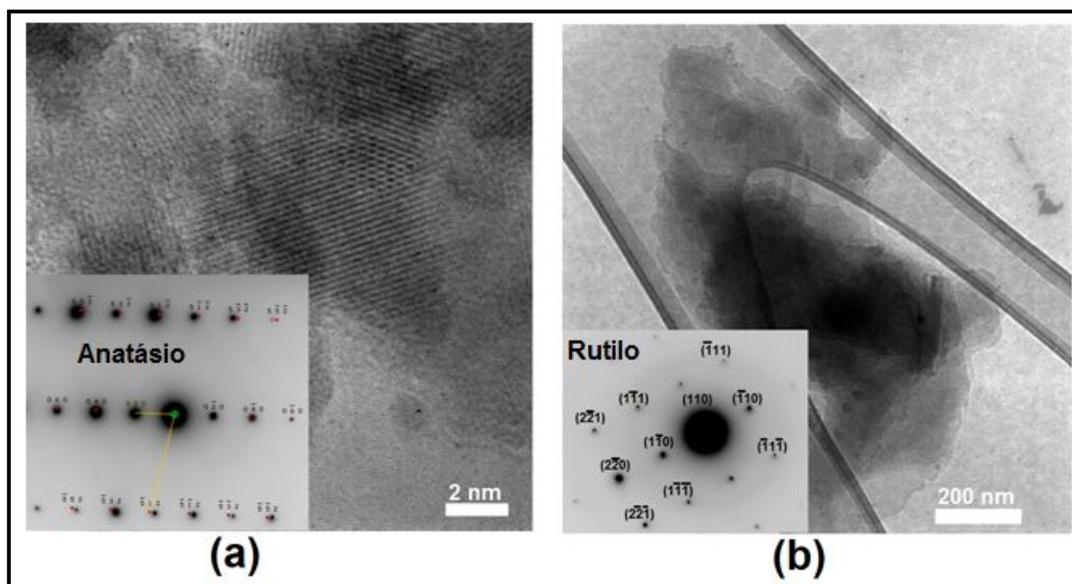
As **FIGURAS 3.24a-c** mostram imagens de HRTEM de filmes finos de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  (1:6) depositados sobre borossilicato, tratados termicamente a  $200^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$  e também a  $400^\circ\text{C}$  depositado sobre silício e resfriados lentamente. Um espectro de EDS é mostrado na **FIGURA 3.24b** em que são confirmadas as presenças dos elementos Ti, O e Ag, além de C do filme depositado, Cu da grade utilizada e Si como pico escape do detector.



**FIGURA 3.24** - Imagens de MET de filmes de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  depositados sobre borossilicato e tratados termicamente a (a)  $200^\circ\text{C}$ , (b)  $400^\circ\text{C}$  (EDS acima) e (c)  $400^\circ\text{C}$  - substrato de silício. De (d) a (i) são mostrados os padrões de difração de elétrons destes filmes.

Padrões de difração de elétrons indexados são mostrados nas imagens subseqüentes e identificam a policristalinidade dos filmes de Ag/TiO<sub>2</sub> confeccionados. As **FIGURAS 3.24d e e** apresentam os padrões de difração referentes à amostra de Ag/TiO<sub>2</sub> (1:6) tratada a 200°C em que se identificam anéis, o de maior raio referente ao plano plano (008) pertencente a fase anatásio do TiO<sub>2</sub> e o outro anel representando o plano (200) da prata. Este mesmo filme se mostrou amorfo de acordo com os resultados de DRX (**FIGURA 3.8**), contrariamente ao resultado apresentado aqui. Tem-se, portanto que nesta amostra também ocorre mudança de caráter amorfo para cristalino que é induzida pela alta energia do feixe de elétrons. Os demais padrões de difração (**FIGURAS 3.24f-i**) mostram que os filmes tratadas a 400°C são formados por cristalitos de prata cúbica e TiO<sub>2</sub> na fase anatásio polidispersos.

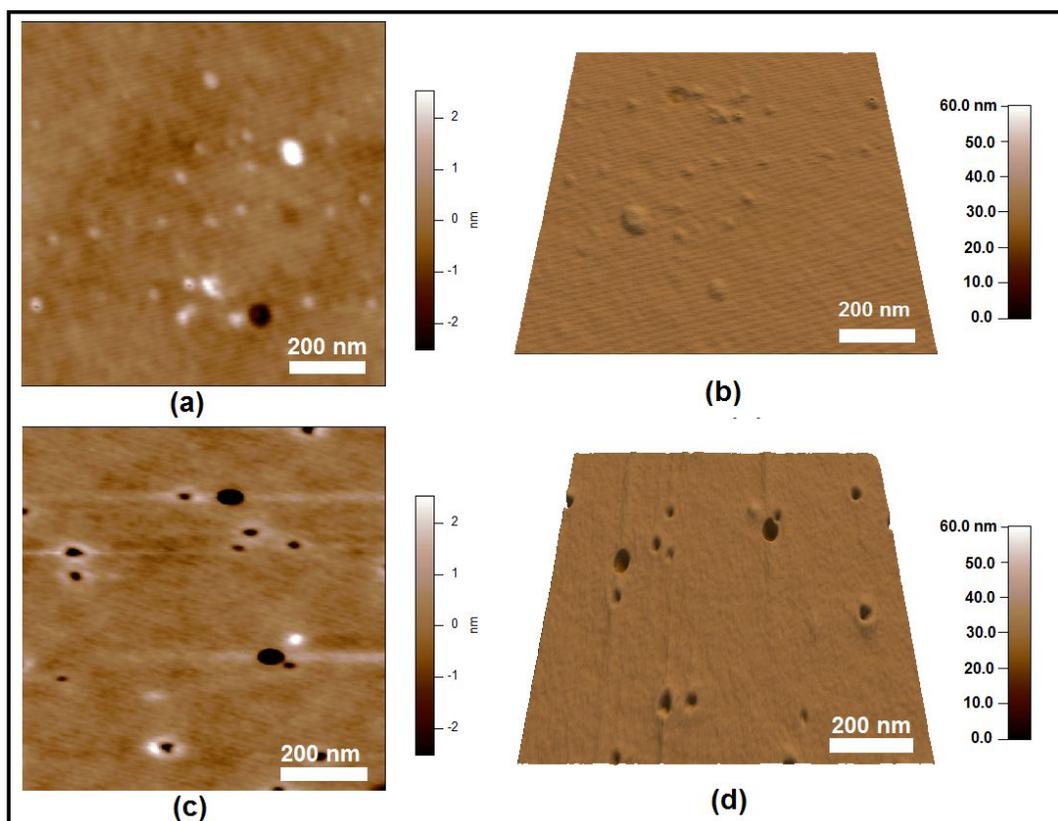
Padrões de difração de elétrons de área selecionada (SAED) indexados são mostrados conjuntamente às imagens de MET dos filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub> (1:6) tratados a 500 e 650°C. Os padrões são tipicamente representativos de monocristais aqui indexados como sendo característicos de anatásio e rutilo nas amostras a 500 e 650°C, respectivamente. A fase cristalina rutilo não foi identificada por DRX sendo que neste caso a técnica de HRTEM se mostrou mais resolúvel estruturalmente, no caso destas nanopartículas.



**FIGURA 3.25** - (a) Imagem de HRTEM de filme de Ag/TiO<sub>2</sub> tratado a 500°C ( à esquerda padrão de difração de elétrons) e (b) imagem de MET de filme de Ag/TiO<sub>2</sub> tratado a 650°C (à esquerda padrão de difração de elétrons).

### 3.2.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (SPM) E NANOINDENTAÇÃO

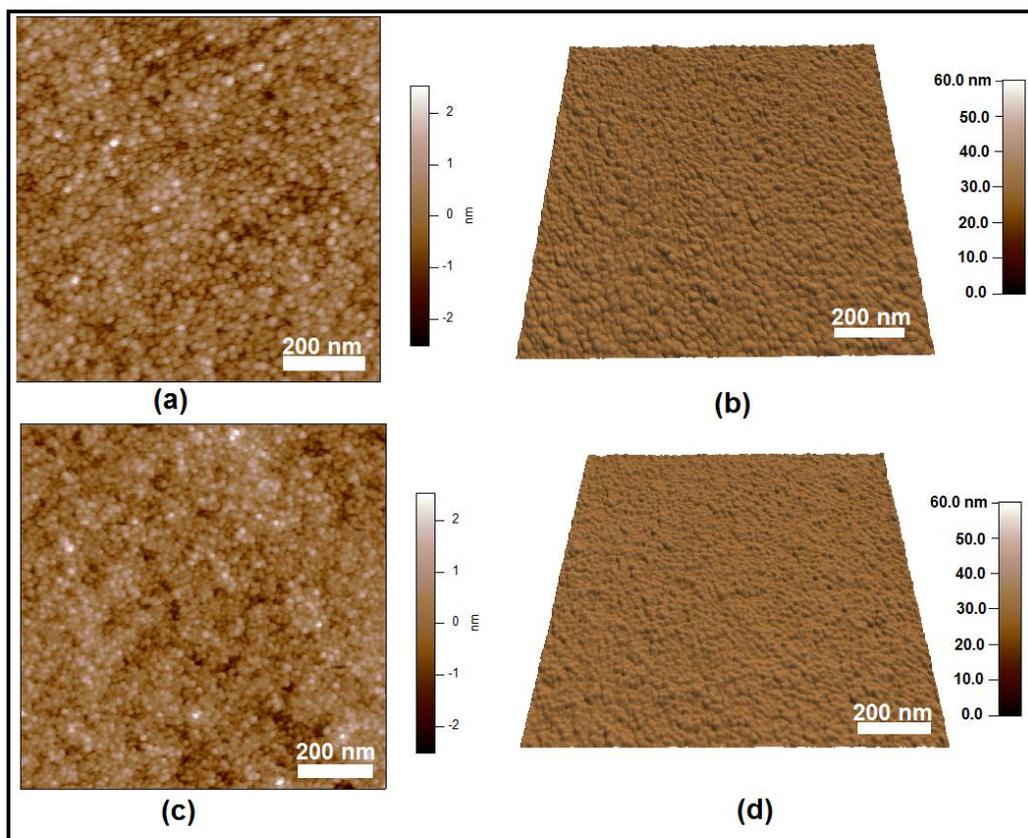
As imagens de microscopia de força atômica (AFM), obtidas no modo intermitente, dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  depositados uma única vez sobre substratos de borosilicato são mostradas em seqüência. Em menores valores de temperatura de tratamento térmico observa-se que os filmes são formados topograficamente por um uma estrutura condizente com a de um gel polimérico como mostrado na **FIGURA 3.26**. Estes filmes são constituídos de poros, com destaque para a amostra tratada a  $200^\circ\text{C}$  que contém maior quantidade de poros com dimensões que variam de 10 a 40 nm.



**FIGURA 3.26** - Imagens de AFM de filmes de  $\text{TiO}_2$  tratados a (a)  $100^\circ\text{C}$  – topografia, (b)  $100^\circ\text{C}$  - 3D, (c)  $200^\circ\text{C}$  – topografia e (d)  $200^\circ\text{C}$  – 3D.

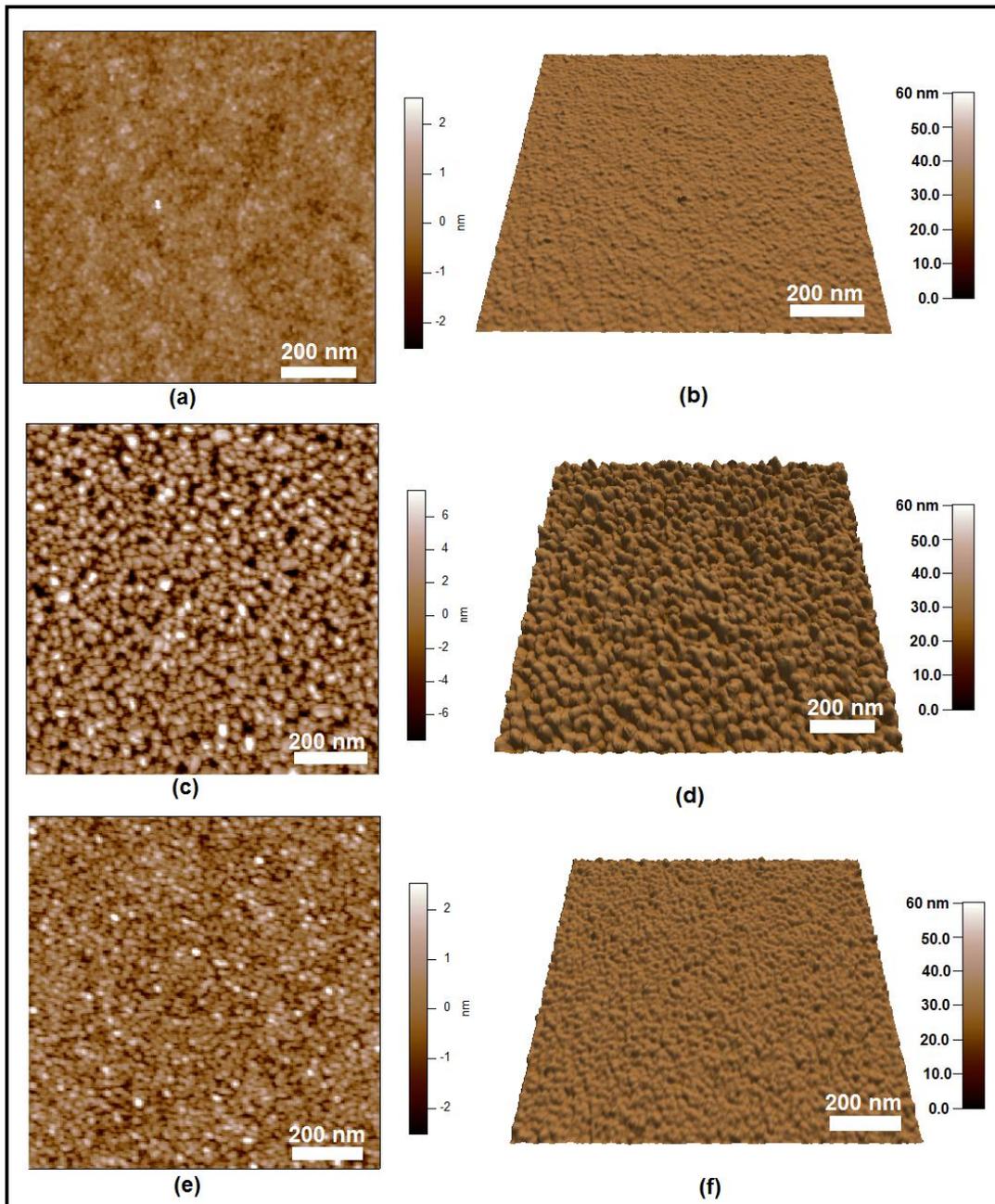
O filme tratado a  $100^\circ\text{C}$  apresenta rugosidade média dada aqui por valores de RMS (Root Mean Square) de 0,32 nm, enquanto que a rugosidade média para a amostra tratada a  $200^\circ\text{C}$  é de 0,67 nm, valor este justificadamente superior devido à maior porosidade deste filme que é de 12% aproximadamente.

A 400°C, as partículas cristalinas de  $\text{TiO}_2$  na fase anatásio que formam o filme fino podem ser visualizadas como mostrado na **FIGURA 3.27a e b**. Observa-se a diminuição da porosidade da superfície deste filme que tem rugosidade média de 0,26 nm. O tamanho médio de nanopartículas desta amostra é de cerca de 15 nm, medida esta permitida graças à elevada resolução em Z do microscópio de varredura por sonda e não conseguida por MEV. O filme amorfo de  $\text{TiO}_2$  tratado a 400°C (**FIGURA 3.27c e d**) também é formado por nanopartículas com dimensões próximas a 10 nm e possui rugosidade superficial média de 0,55 nm.



**FIGURA 3.27** - Imagens de AFM de filmes de  $\text{TiO}_2$  tratados a 400°C: (a e b) cristalino e (c e d) amorfo.

Com o aumento da temperatura observa-se uma maior densificação do filme fino, como mostrado na imagem de AFM do filme aquecido a 500°C que apresenta rugosidade média de 0,31 nm. O maior tamanho médio de partícula é de 40 nm, encontrado para o filme de  $\text{TiO}_2$  tratado termicamente a 600°C. Este filme também apresentou o maior valor de rugosidade média que é de 1,78 nm. Esperava-se que a 650°C o filme apresentasse o maior valor de tamanho de partícula segundo a tendência sistemática de crescimento



**FIGURA 3.28** - Imagens de AFM de filmes de TiO<sub>2</sub> tratados a: (a e b) 500°C, (c e d) 600°C e (e e f) 650°C.

deste parâmetro com o aumento da temperatura. Portanto, a 650°C inicia-se o processo de amolecimento do substrato de borossilicato, notadamente comprovado pela modificação de sua forma após o tratamento por 1 hora no forno. Faz-se necessário neste caso a utilização de um substrato que resista a este valor de temperatura para confirmar a suposição de que o substrato influenciou a morfologia e textura do filme a 650°C.

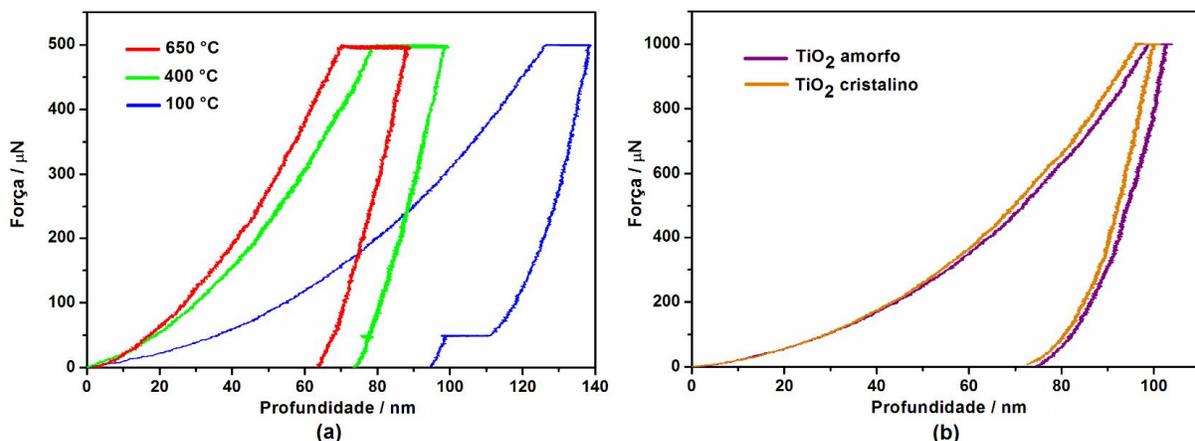
As propriedades mecânicas dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  de 5 camadas e tratados a  $100^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  e  $650^\circ\text{C}$  foram investigadas através de nanoindentações utilizando uma ponta Berkovich. Os valores encontrados para o módulo de elasticidade, também conhecido como módulo de Young (E) e para a dureza (H) das amostras são listados na **TABELA 3.2**. Estes dados são comparáveis àqueles encontrados na literatura [18].

**TABELA 3.2** - Valores de módulo de Young (E) e dureza (H) de filmes finos de  $\text{TiO}_2$ .

FILMES FINOS DE $\text{TiO}_2$	MÓDULO DE YOUNG (E) GPa	DUREZA (H) GPa
Vidro borossilicato	$69,66 \pm 4,72$	$4,47 \pm 0,13$
100°C	$50,68 \pm 6,50$	$1,10 \pm 0,22$
400°C (cristalino)	$128,48 \pm 9,08$	$4,67 \pm 0,13$
400°C (amorfo)	$140,87 \pm 8,36$	$4,74 \pm 0,17$
650°C	$99,36 \pm 9,76$	$5,77 \pm 0,37$

Vale ressaltar que estes parâmetros foram obtidos a partir de nanoindentações a curtas profundidades no sentido de minimizar a influência das propriedades mecânicas do substrato sobre as propriedades dos filmes. De acordo com os resultados nota-se que o filme tratado a  $100^\circ\text{C}$  apresentou os menores valores de módulo de elasticidade e dureza. Este resultado é coerente com a natureza amorfa e porosa deste filme.

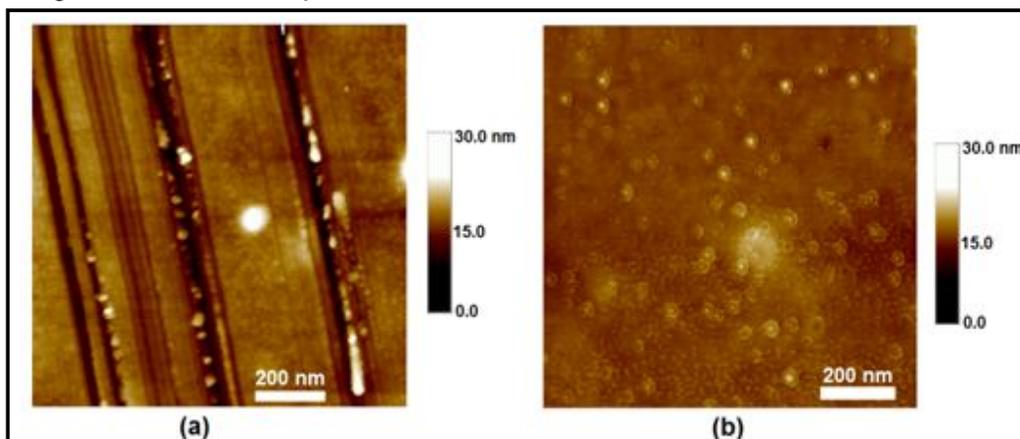
As curvas de força em função da profundidade de indentação são apresentadas na **FIGURA 3.29**.



**FIGURA 3.29** - Curvas de indentação para filmes finos de  $\text{TiO}_2$  depositados sobre borossilicato e tratados (a) nas temperaturas consideradas e (b) a  $400^\circ\text{C}$ .

Nanoindentações com forças máximas de 500  $\mu\text{N}$  levaram a uma profundidade máxima de penetração de quase 140 nm considerando o filme de  $\text{TiO}_2$  tratado a 100°C. No regime de descarga desta amostra observa-se uma brusca variação na curva provavelmente associada ao processo de rápida recuperação da deformação elástica do filme fino. Com o aumento da temperatura ocorre simultaneamente um aumento da cristalinidade e dos tamanhos das partículas que compõem os filmes finos. Com isso, o número de imperfeições e defeitos na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  diminui contribuindo para o aumento da dureza, como verificado nas amostras a 400 e 650°C. A **FIGURA 3.29b** mostra a diferença entre as curvas de nanoindentação com força máxima de 1 mN das amostras de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  amorfo e cristalino tratados a 400°C. O regime de carga mostra uma pequena diferença na penetração da ponta que ocorre em maior extensão no filme amorfo. Por outro lado, o regime de descarga mostra que a rigidez do filme amorfo é maior, o que justifica os maiores valores de E e H obtidos para este filme.

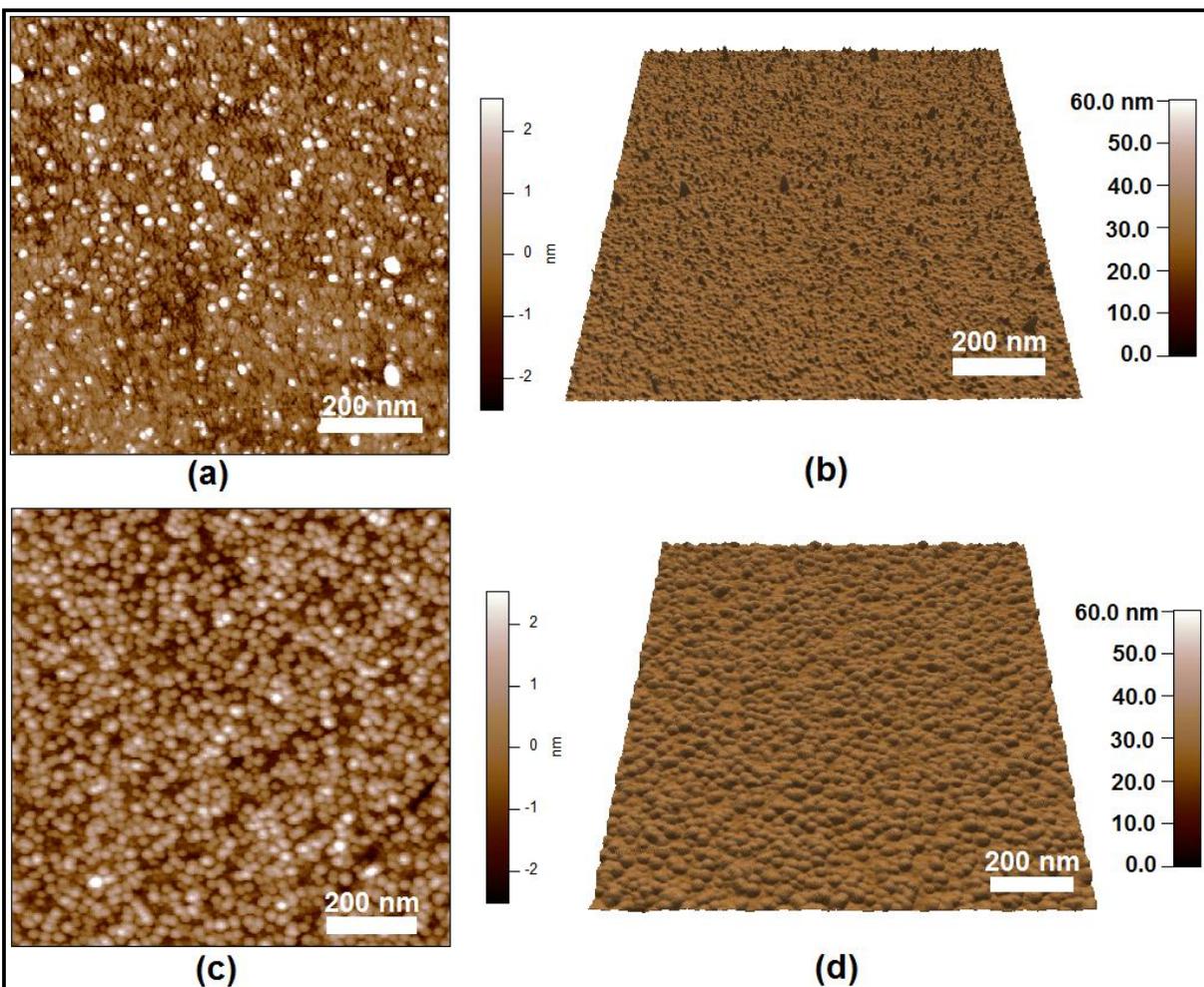
Imagens de AFM de filmes finos de  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6) obtidos a partir da solução não irradiada são mostradas na **FIGURA 3.30**. O filme tratado a 100°C apresenta uma textura bem diferenciada com a presença de nanotrilhas ao longo da superfície do filme que contém nanopartículas com dimensões da ordem de 6 nm. Estas nanotrilhas apresentam diâmetro entre 15 e 30 nm e possivelmente as nanopartículas visualizadas nas bordas destas trilhas são constituídas por Ag e/ou AgO que segregam da matriz de acordo com resultados de difração de raios X. Sugere-se que na formação de AgO ocorre transferência de oxigênio ligado a átomos de Ti para a Ag, e isto promove a formação de nanotrilhas no filme. A rugosidade média superficial deste filme é de 1,5 nm.



**FIGURA 3.30** - Imagens de AFM de filmes finos de  $\text{Ag/TiO}_2$  tratados termicamente a (a) 100°C e (b) 400°C.

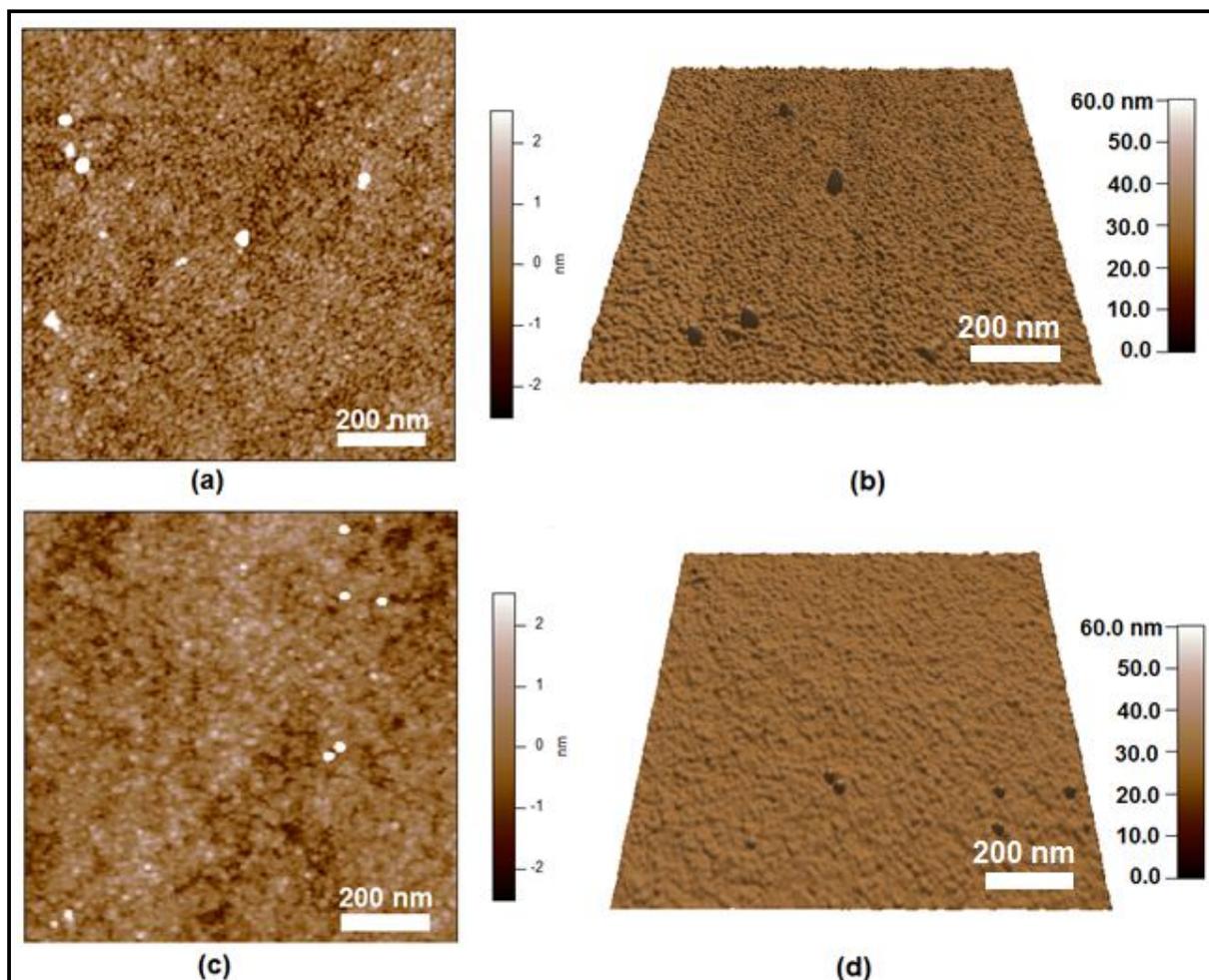
O filme fino tratado a 400°C (**FIGURA 3.30b**) se apresenta mais denso e apresenta nanopartículas de Ag e AgO com tamanhos médios de 10 nm que precipitaram a partir da matriz de Ti-O. A rugosidade média deste filme é de 0,4 nm.

Efetou-se medidas de AFM em filmes de Ag/TiO<sub>2</sub> com proporção molar Ag:Ti de 1:100, já que filmes com maiores concentrações de Ag mascaram e impossibilitam a sondagem da textura e morfologia da matriz de TiO<sub>2</sub>. A **FIGURA 3.31** traz as imagens de AFM de filmes de Ag/TiO<sub>2</sub> (1:100) tratados termicamente a 100 e 200°C. A micrografia a 100°C mostra a segregação de nanopartículas de Ag e sua migração para a superfície do filme que tem rugosidade média de 0,84 nm. Este valor de rugosidade aumenta para 1,04 nm a 200°C quando nanopartículas com tamanho médio de 20 nm são formadas na superfície do filme que agora possui uma estrutura com consideráveis interstícios entre as partículas formadas sobre o filme ainda amorfo.



**FIGURA 3.31** - Imagens de AFM de filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub> tratados termicamente a (a) 100°C e (b) 200°C.

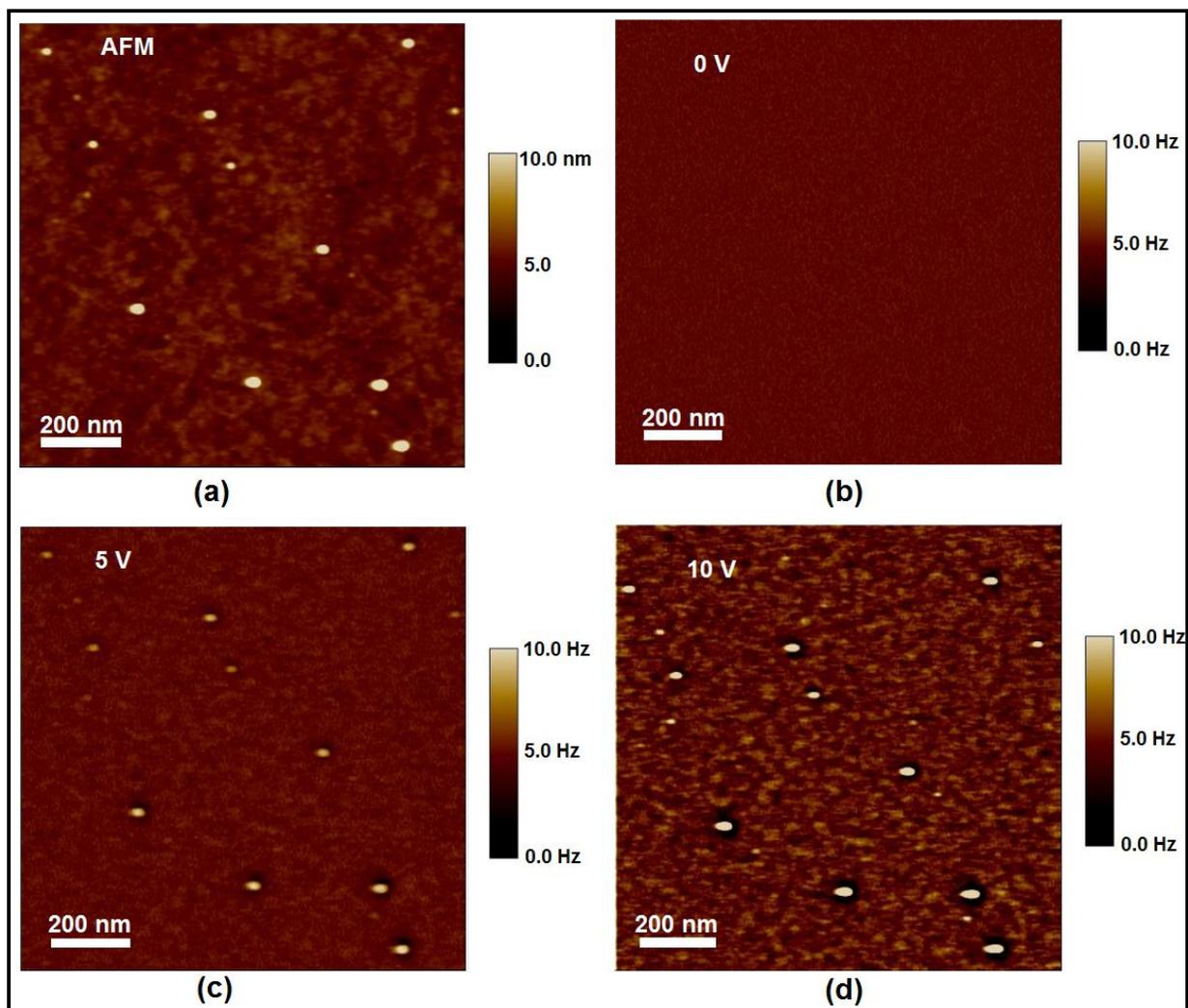
Os filmes de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  amorfo e cristalino tratados a  $400^\circ\text{C}$  são representados nas micrografias da **FIGURA 3.32**.



**FIGURA 3.32** - Imagens de AFM de filmes finos de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  (1:100) tratados termicamente a  $400^\circ\text{C}$ : (a) cristalino e (b) amorfo.

A textura do filme de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  cristalino (**FIGURA 3.32a**) se mostra bastante densa com rugosidade média de 0,73 nm e contém partículas possivelmente de  $\text{TiO}_2$  de 15 nm aproximadamente e de Ag metálica de 30 nm, representadas na imagem pelo maior brilho em Z. No filme de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  amorfo esta rugosidade aumenta para 1,23 nm e o tamanho de partículas é de 13 nm para o  $\text{TiO}_2$  e de 25 nm para a prata metálica.

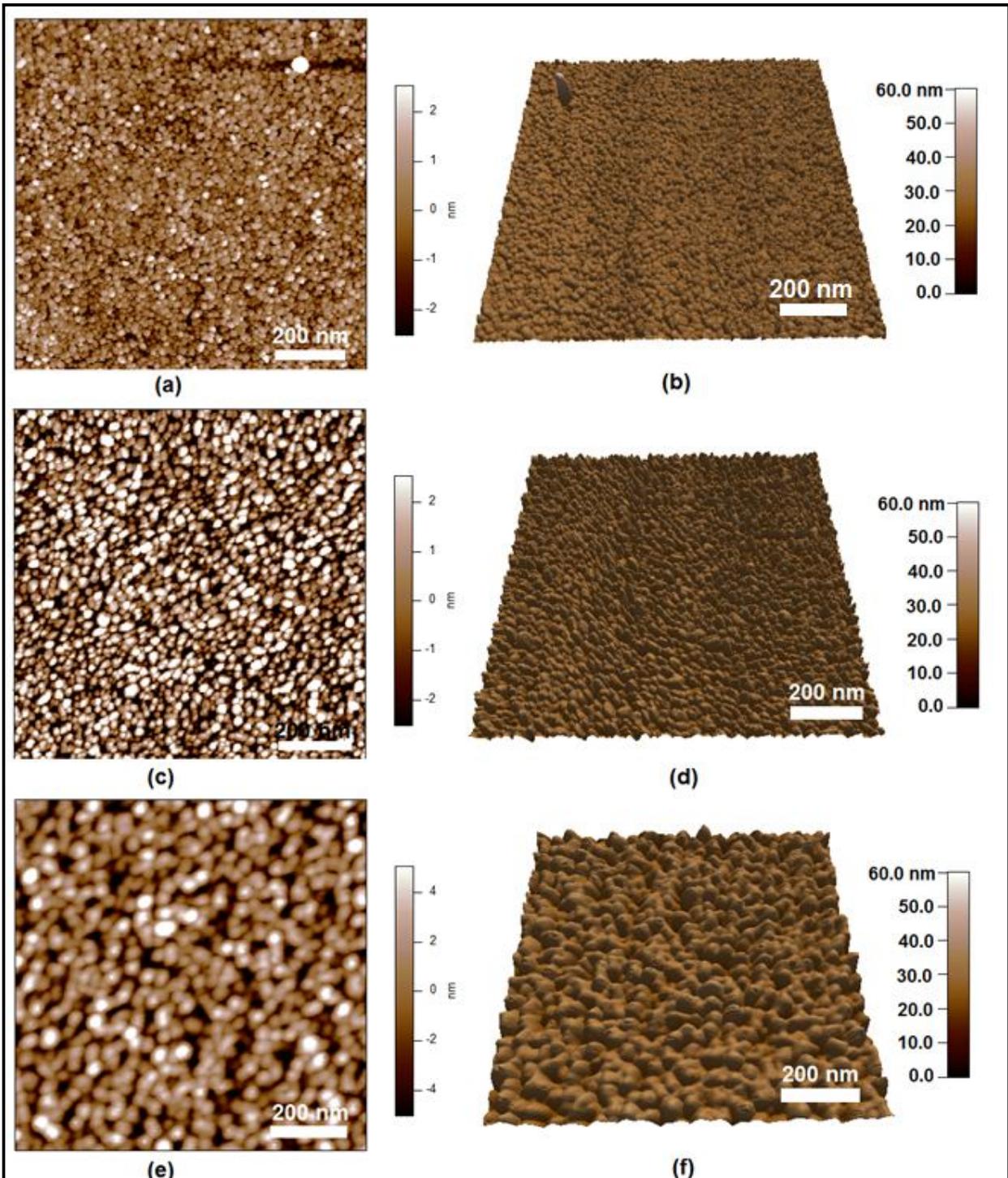
Na tentativa de confirmar a composição elementar suposta acima, o filme de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  foi estudado por microscopia de força elétrica (EFM). As imagens obtidas por medidas em diferentes tensões aplicadas na ponta são mostradas na **FIGURA 3.33**.



**FIGURA 3.33** - Imagens de (a) AFM e (b-d) EFM de filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub> a 400°C geradas após a aplicação das tensões representadas.

Para maiores valores de separação sonda-amostra no processo de varredura tem-se um domínio das interações elétricas sobre as forças de Van der Waals. Com isso, propriedades elétricas da superfície dos filmes finos podem ser avaliadas. A **FIGURA 3.33a** mostra a imagem de AFM com baixa resolução obtida utilizando uma sonda de EFM e as imagens subseqüentes evidenciam que com o aumento da tensão aplicada a essa sonda, um gradiente de força elétrica é gerado provocando variações na freqüência de oscilação da sonda. A formação de cargas locais concordantes com as nanopartículas em maior altura na superfície confirma que estas nanopartículas são constituídas por Ag metálica, resultado este coerente com a suposição feita anteriormente em relação a Ag.

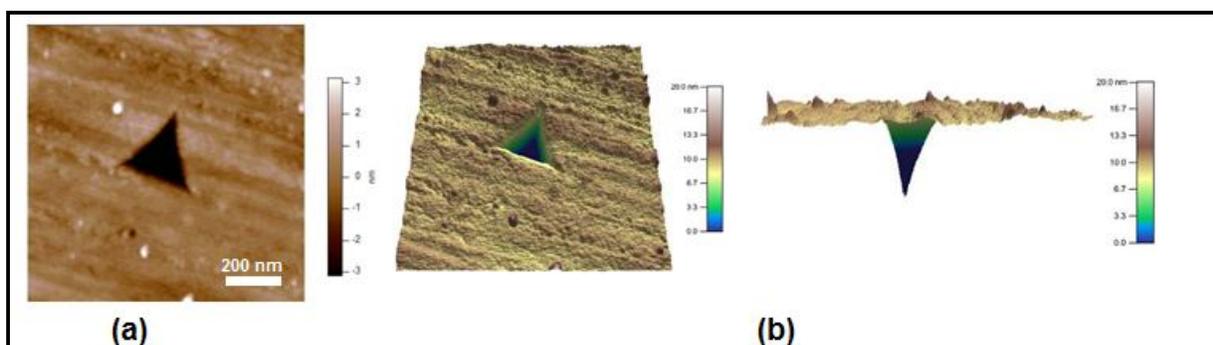
Dando continuidade às medidas de AFM dos filmes de  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:100), temos que um aumento sistemático no tamanho das partículas ocorre com o prosseguimento do tratamento térmico.



**FIGURA 3.34** - Imagens de AFM de filmes finos de  $\text{Ag/TiO}_2$  tratados a (a-b) 500°C, (c-d) 600°C e (e-f) 650°C.

Nanopartículas com tamanho médio de 20 nm são observadas no filme de Ag/TiO<sub>2</sub> tratado a 500°C que também possui poros com dimensões que variam de 6 a 30 nm. As nanopartículas crescem por processos de coalescência e passam a possuir tamanhos médios de 30 e 45 nm nos filmes a 600 e 650°C, respectivamente. Simultaneamente ocorre um aumento de rugosidade média (RMS) de 0,80 nm a 500°C, passando por 2,30 nm a 600°C e alcançando 2,49 nm a 650°C. Nota-se também um aumento no tamanho dos poros dos filmes com a elevação da temperatura. A 600°C, os poros apresentam dimensões que variam entre 20 e 50 nm e a 650°C entre 25 e 100 nm.

A **FIGURA 3.35** mostra a impressão residual gerada pelo processo de indentação da ponta Berkovich sobre o filme de Ag/TiO<sub>2</sub> (1:100) tratado termicamente a 100°C.



**FIGURA 3.35** - Impressão residual deixada pela ponta Berkovich após indentação no filme de Ag/TiO<sub>2</sub> (1:100) tratado a 100°C.

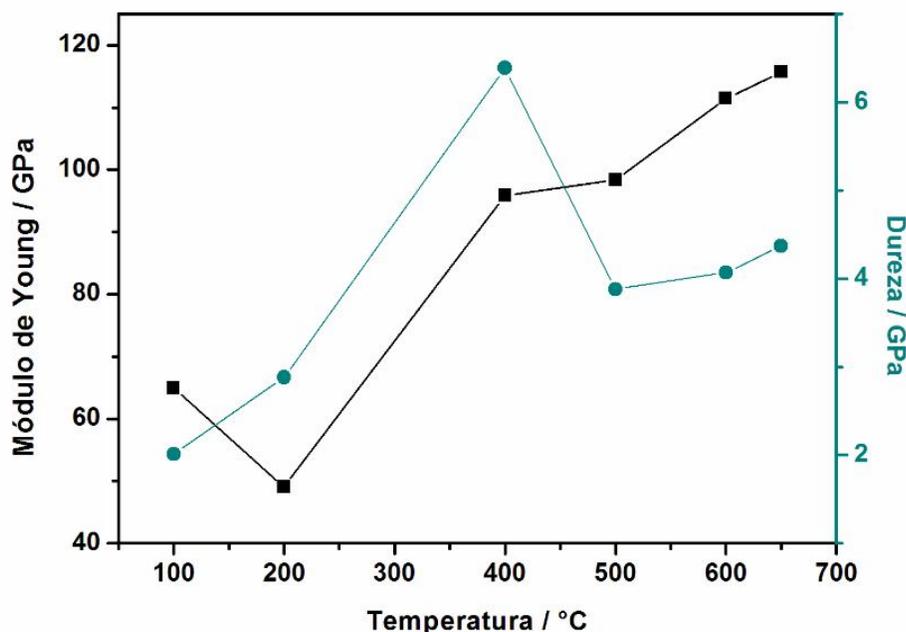
A impressão residual confirma a notável capacidade de recuperação elástica do filme amorfo de Ag/TiO<sub>2</sub>, já que as dimensões da impressão são menores que a dimensão real do indentador Berkovich. Os valores encontrados de módulo de Young (E) e dureza (H) para os filmes de Ag/TiO<sub>2</sub> tratados até 650°C são apresentados na **TABELA 3.3**.

O aumento da temperatura de tratamento térmico até 400°C é acompanhado por um aumento da dureza dos filmes finos que atinge seu valor máximo neste valor de temperatura. Este maior valor está relacionado com a compacta estrutura cristalina formada a 400°C, como mostrado na imagem de AFM desta amostra (**FIGURA 3.32**). O filme tratado a 500°C apresenta um menor valor de dureza que está relacionada à formação de poros conjuntamente ao crescimento das nanopartículas. Com o aumento de cristalinidade até 650°C, o valor de dureza volta a aumentar.

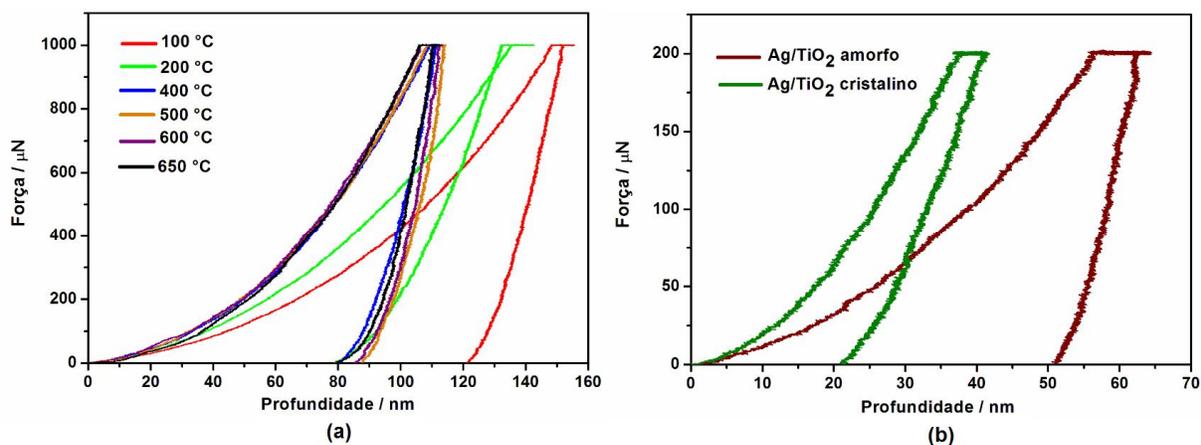
**TABELA 3.3** - Valores de módulo de Young (E) e dureza (H) de filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub>.

FILMES FINOS DE Ag/TiO <sub>2</sub>	MÓDULO DE YOUNG (E) GPa	DUREZA (H) GPa
100°C	64,89 ± 4,58	2,01 ± 0,05
200°C	49,06 ± 2,54	2,88 ± 0,08
400°C (cristalino)	95,84 ± 8,75	6,39 ± 0,27
400°C (amorfo)	74,50 ± 6,40	2,65 ± 0,45
500°C	98,39 ± 12,35	3,88 ± 0,13
600°C	111,46 ± 5,94	4,07 ± 0,15
650°C	115,68 ± 7,28	4,37 ± 0,27

A **FIGURA 3.36** mostra que com exceção do filme tratado a 200°C observa-se um aumento nos valores de módulo de Young com a temperatura. Este comportamento é explicado pelo aumento de cristalinidade das amostras que faz com que a rigidez da mesma se torne maior, levando a maiores valores de módulo de Young. A estrutura heterogênea do filme de Ag/TiO<sub>2</sub> a 200°C que é formado por nanopartículas amorfas contribui para o menor valor de módulo de Young para esta amostra.

**FIGURA 3.36** - Evolução das propriedades mecânicas dos filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub> com a temperatura de tratamento térmico. As linhas servem apenas como guia para os olhos.

Nanoindentações com forças máximas de 1 mN levaram a uma profundidade máxima de penetração de quase 150 nm considerando o filme de Ag/TiO<sub>2</sub> tratado a 100°C (**FIGURA 3.37a**). Este filme apresenta maiores valores de módulo de elasticidade e dureza comparativamente ao filme de TiO<sub>2</sub> tratado também a 100°C. De acordo com a literatura, a dureza e o módulo de Young da prata na forma *bulk* valem aproximadamente 0,40 GPa e 140 GPa, respectivamente [19]. Portanto, esperava-se uma diminuição da dureza dos filmes de Ag/TiO<sub>2</sub> comparativamente ao filme de TiO<sub>2</sub>. Pela imagem de AFM do filme de Ag/TiO<sub>2</sub> a 100°C nota-se uma grande distribuição de nanopartículas de prata na superfície deste filme, que se mostra denso. Provavelmente a pequena dimensão das nanopartículas de Ag e a baixa temperatura de tratamento térmico fazem com que aquelas apresentem alta desordem estrutural, o que dificulta o deslizamento de planos cristalinos no metal, como ocorre no material *bulk*. Acredita-se, portanto que a prata no nanocompósito formado pela matriz amorfa de Ti-O atua no sentido de aumentar a nanodureza do filme. Este resultado foi observado em outros estudos com nanopartículas metálicas e se denomina efeito Hall-Petch [20] e também justifica a elevada dureza observada para o filme tratado a 400°C.

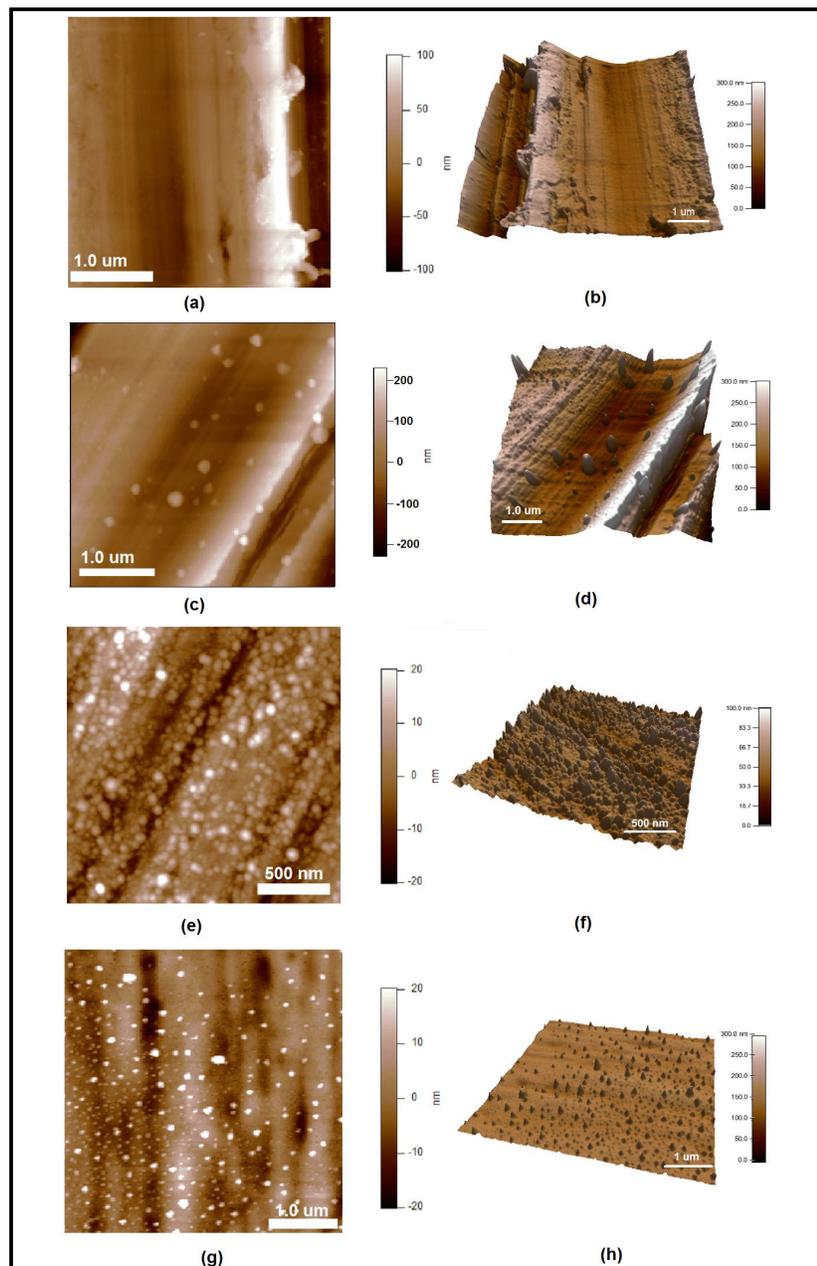


**FIGURA 3.37** - Curvas de indentação para filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub> depositados sobre borossilicato e tratados (a) nas temperaturas consideradas e (b) a 400°C.

As curvas de força das amostras cristalinas apresentam pequena diferença como é mostrado na **FIGURA 3.37a**. Já para as amostras cristalina e amorfa tratadas a 400°C essa diferença nas curvas de força é visível, evidenciando a superioridade das propriedades mecânicas do filme cristalino de Ag/TiO<sub>2</sub>. Com a evolução térmica, percebeu-se que as nanopartículas de Ag perdem a adesão interfacial com as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> além de crescerem consideravelmente (**FIGURA 3.12e-i**) e se descolam dos filmes. Por este motivo, a dureza do filme diminui a 500°C comparativamente a 400°C e

posteriormente retoma seu aumento até 650°C. Estes resultados evidenciam a importância da técnica de nanoindentação para avaliar as propriedades mecânicas de nanocompósitos conjuntamente à técnica de AFM e também explicam o resultado do não aparecimento de picos de DRX para a prata nestes filmes.

Filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub> depositados sobre aço são mostrados na **FIGURA 3.38**.



**FIGURA 3.38** - Imagens de AFM de filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub> tratados a 400°C depositados sobre (a-b) aço e contendo (c-d) 1 camada, (e-f) 3 camadas e (g-h) 4 camadas.

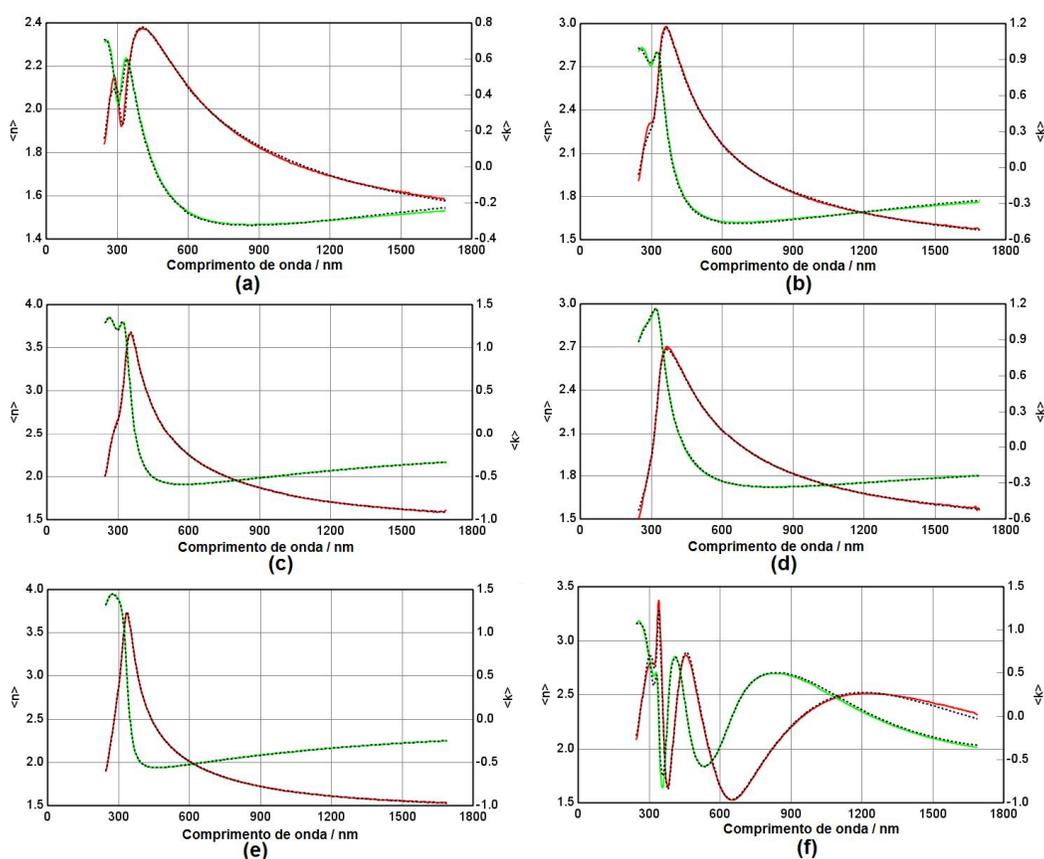
A rugosidade média da superfície do aço inoxidável 316L, cuja textura é mostrada na **FIGURA 3.38a-b** é de 50 nm, um valor bem superior comparado à rugosidade do substrato de borosilicato que é de apenas 0,20 nm. Observa-se que os filmes de Ag/TiO<sub>2</sub> depositados sobre o substrato de aço reduzem essa rugosidade e adquirem o perfil textural da superfície deste substrato à medida que o número de recobrimentos aumenta. A partir de quatro recobrimentos (4 camadas) o valor da rugosidade cai para 7 nm. Além disso, os filmes de Ag/TiO<sub>2</sub> são formados por nanopartículas de prata dispersas na superfície com tamanho médio de 50 nm. Estes filmes foram utilizados em ensaios anticorrosivos e bactericidas para avaliar a potencialidade de aplicação tecnológica dos mesmos como será mostrado no capítulo 4.

### 3.2.5 ELIPSOMETRIA ESPECTROSCÓPICA E ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL

O objetivo principal da utilização da técnica de elipsometria foi a determinação das propriedades ópticas e eletrônicas dos filmes finos de TiO<sub>2</sub> e Ag/TiO<sub>2</sub> confeccionados sobre substratos de borosilicato. Para isso fez-se necessário o ajuste das curvas obtidas a partir da utilização do programa *CompleteEASE*<sup>®</sup> de forma a encontrar a melhor aproximação para os valores de espessura, rugosidade e banda de energia proibida dos filmes. Portanto, o ajuste que forneceu o menor valor de MSE (*Mean Squared Error*) foi escolhido e comprovadamente esta metodologia, já consolidada em Ciência dos Materiais, se mostrou adequada para a caracterização óptica dos filmes finos produzidos. Em todas as análises foram desconsiderados efeitos de reflexão da parte oposta do substrato de borosilicato, já que nesta foi colada uma fita branca apropriada que permite anular este fenômeno óptico.

Os filmes finos de TiO<sub>2</sub> e Ag/TiO<sub>2</sub> têm caráter de material absorvente conforme o padrão de curvas geradas a partir de um ângulo de incidência de 55° (**FIGURA 3.39**). Esta constatação é baseada na observação de que ocorre uma redução do índice de refração (n) e conseqüente aumento do coeficiente de extinção (k) a baixos valores de comprimento de onda. Nesta figura também é mostrada a excelente qualidade dos ajustes dos espectros de índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) conseguida, tanto para filmes de TiO<sub>2</sub> como para Ag/TiO<sub>2</sub> com até 5 camadas. A **FIGURA 3.39a** apresenta o espectro para o filme de TiO<sub>2</sub> de 1 camada depositado sobre borosilicato e tratado termicamente a 100°C. Para este filme foi utilizado o modelo de Maxwell-Garnett baseado na chamada *Effective*

*Medium Approximation* (EMA) tipicamente utilizada para a modelagem de materiais mistos. Por comparação com os resultados já apresentados anteriormente sabe-se que este filme apresenta uma natureza amorfa e contém considerável quantidade de compostos orgânicos. Com isso, essa modelagem foi feita considerando a presença de dois materiais que são:  $\text{TiO}_2$  e isopropóxido de titânio com comportamento óptico regido por uma relação de dispersão *Cauchy* [21] que é adequada para filmes transparentes na região do visível. O ajuste forneceu um valor de  $\text{MSE} = 5,25$  e uma porcentagem de alcóxido de 52%. Os valores de espessura e rugosidade dessa amostra são mostrados na **TABELA 3.4**. Os valores de rugosidade a  $100^\circ\text{C}$  de 0,32 nm obtido por AFM e 0,26 nm obtido por elipsometria reforçam a confiabilidade das análises realizadas aqui.



**FIGURA 3.39** - Espectros de constantes ópticas: índice de refração ( $n$ ) — e coeficiente de extinção ( $k$ ) — em função do comprimento de onda e o ajuste ..... obtido para os filmes finos de  $\text{TiO}_2$  com 1 camada e tratados a (a)  $100^\circ\text{C}$ , (b)  $200^\circ\text{C}$ , (c)  $500^\circ\text{C}$  e também para filme finos de  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:100) tratados a (d)  $200^\circ\text{C}$ , (e)  $650^\circ\text{C}$  e (f)  $400^\circ\text{C}$  - 5 camadas.

A pré-caracterização do filme de  $\text{TiO}_2$  tratado a  $200^\circ\text{C}$  pela técnica de AFM foi fundamental para a elucidação de suas propriedades ópticas, já que o mesmo apresenta

uma porosidade considerável. Por isso os espectros foram ajustados utilizando a aproximação EMA e considerando a presença de 3 constituintes que são  $\text{TiO}_2$ , isopropóxido de titânio e vazios (*voids*), que são os poros do material. Após o ajuste, como mostrado na **FIGURA 3.39b**, encontrou-se a composição de 21,9% de alcóxido e 15,5% de porosidade. A espessura do filme que é de aproximadamente 46,5 nm é menor que a 100°C e o valor de rugosidade concorda com aquele obtido por AFM.

**TABELA 3.4** - Valores de rugosidade, espessura e banda de energia proibida de filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados sobre borossilicato.

FILMES FINOS	RUGOSIDADE / nm	ESPESSURA / nm	BAND GAP / eV
$\text{TiO}_2$ - 1C* - 100°C	0,26 ± 0,09	62,6 ± 0,2	—
$\text{TiO}_2$ - 1C* - 200°C	0,72 ± 0,13	46,5 ± 0,3	—
$\text{TiO}_2$ - 1C* - 400°C	0,22 ± 0,04	36,7 ± 0,4	3,25 ± 0,01
$\text{TiO}_2$ - 1C* - 500°C	1,79 ± 0,04	37,7 ± 0,1	3,30 ± 0,02
$\text{TiO}_2$ - 1C* - 650°C	3,30 ± 0,05	35,3 ± 0,1	3,30 ± 0,01
$\text{TiO}_2$ - 5C* - 400°C	2,06 ± 0,15	192,1 ± 0,3	3,34 ± 0,02
$\text{TiO}_2$ - 5C* - 400°C (amorfo)	1,44 ± 0,22	160,5 ± 0,9	3,38 ± 0,02

\*C = camada

As propriedades ópticas e o valor da banda de energia proibida para os filmes de  $\text{TiO}_2$  tratados a partir de 400°C foram obtidos utilizando o modelo *Tauc-Lorentz* [21] e forneceram valores de MSE menores que 4. Os valores de banda de energia proibida encontrados para estes filmes são comparáveis a valores que variam de 3,2 a 3,3 eV encontrados na literatura para a fase anatásio do  $\text{TiO}_2$  [22]. É notável que estes valores de banda de energia proibida são dependentes da espessura e cristalinidade dos filmes conforme resultados obtidos para os filmes cristalino e amorfo de  $\text{TiO}_2$  tratados a 400°C contendo 5 camadas.

A aproximação EMA foi utilizada para realizar o ajuste dos espectros dos filmes de  $\text{Ag/TiO}_2$  juntamente com os modelos de *Tauc-Lorentz* e de *Lorentz* [21], este último adequado para o ajuste que leva em consideração a presença de partículas de prata. **TABELA 3.5** mostra os resultados obtidos para esses filmes. De modo geral, as espessuras dos filmes finos compósitos de  $\text{Ag/TiO}_2$  são menores em comparação com as dos filmes de  $\text{TiO}_2$  e os valores de rugosidade encontram similitude com aqueles obtidos

por AFM. O maior valor de rugosidade e espessura mostrado na mesma tabela, considerando um único recobrimento, pertence ao filme com maior concentração de nanopartículas de prata. Este resultado é coerente com os resultados obtidos por MEV (**FIGURA 3.13c**) para este filme que apresenta larga distribuição de tamanhos de partícula em sua superfície.

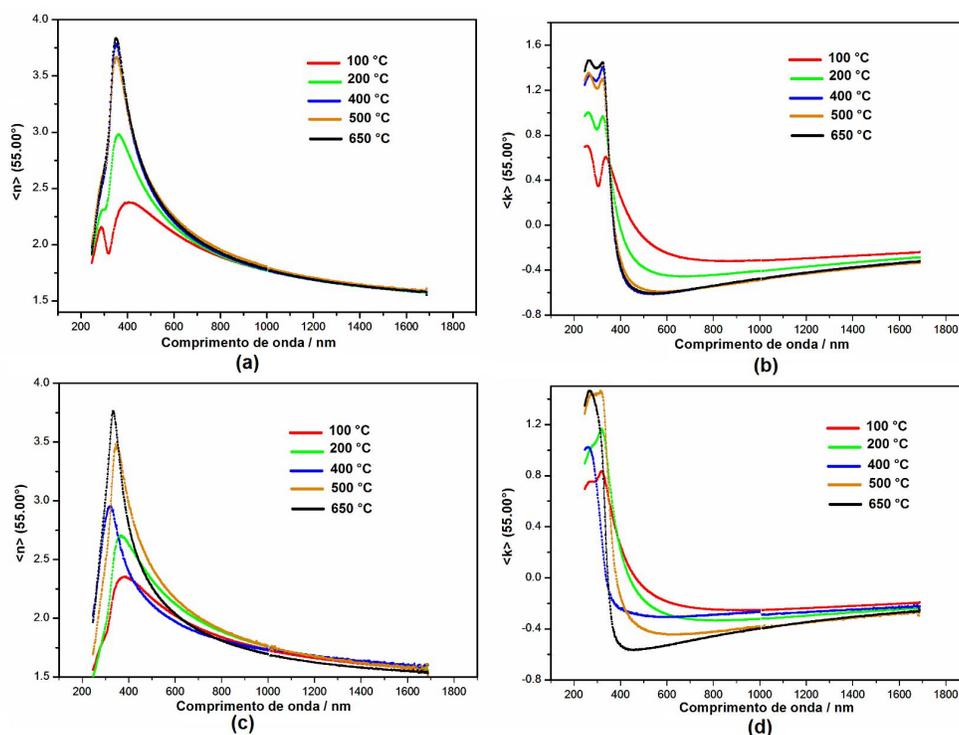
Os filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub> apresentaram grandes diferenças nos valores de banda de energia proibida que variaram de 3,11 a 4,22 eV. A 400°C são encontrados os menores valores e tem-se a evidência de que a inserção de prata numa matriz de TiO<sub>2</sub> promove uma redução no valor de banda de energia proibida deste. Este resultado é corroborado pelo estudo de Yu e colaboradores [6] que também mostra a redução no valor de banda de energia proibida do TiO<sub>2</sub> com o aumento da concentração de prata de maneira criteriosa. Este comportamento só foi observado para o filme tratado a 400°C já que aqueles obtidos em menores valores de temperatura apresentam estrutura amorfa e os tratados em temperaturas superiores, baixo teor de nanopartículas de prata conforme resultados de AFM, MEV e nanoindentação apresentados anteriormente.

**TABELA 3.5** - Valores de rugosidade, espessura e banda de energia proibida de filmes de Ag/TiO<sub>2</sub> depositados sobre borossilicato.

FILMES FINOS	RUGOSIDADE / nm	ESPESSURA / nm	BAND GAP / eV
<b>Ag/TiO<sub>2</sub> - 1C* - 100°C</b>	0,75 ± 0,12	50,1 ± 1,1	4,22 ± 0,03
<b>Ag/TiO<sub>2</sub> - 1C* - 200°C</b>	0,90 ± 0,10	42,8 ± 0,8	3,83 ± 0,02
<b>Ag/TiO<sub>2</sub> - 1C* - 400°C</b>	0,68 ± 0,07	40,8 ± 0,7	3,20 ± 0,04
<b>Ag/TiO<sub>2</sub> - 1C* - 500°C</b>	0,81 ± 0,15	38,5 ± 0,5	3,54 ± 0,01
<b>Ag/TiO<sub>2</sub> - 1C* - 600°C</b>	1,90 ± 0,17	39,6 ± 0,7	3,58 ± 0,02
<b>Ag/TiO<sub>2</sub> - 1C* - 650°C</b>	1,94 ± 0,25	37,9 ± 0,9	3,63 ± 0,03
<b>Ag/TiO<sub>2</sub> - 5C* - 400°C</b>	1,12 ± 0,09	167,6 ± 0,3	3,16 ± 0,01
<b>Ag/TiO<sub>2</sub> - 5C* - 400°C</b>	2,40 ± 0,14	145,0 ± 0,3	3,42 ± 0,01
<b>(amorfo)</b>			
<b>Ag/TiO<sub>2</sub> - 1C* - 400°C</b>	10,62 ± 0,50	54,2 ± 0,7	3,11 ± 0,02
<b>(1:6)</b>			

\*C = camada

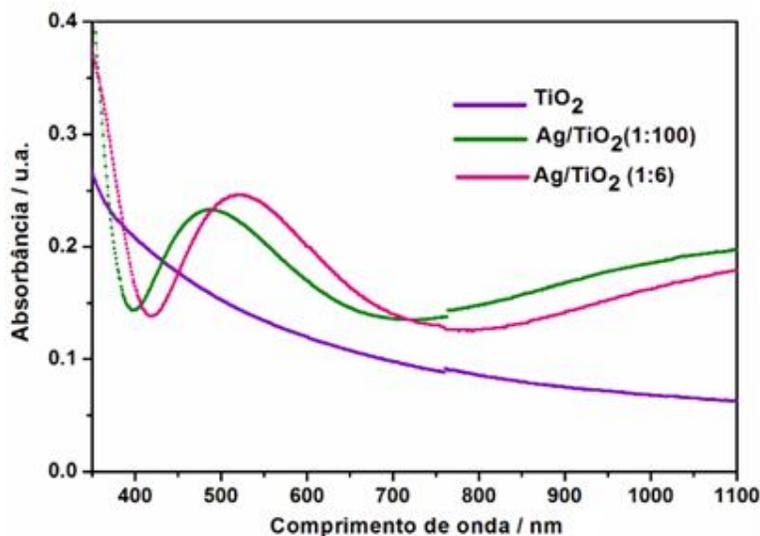
Os espectros de índice de refração ( $n$ ) e constante de extinção ( $k$ ) dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  contendo 1 camada são mostrados na **FIGURA 3.40**. Os valores de índice de refração para os filmes de  $\text{TiO}_2$  em  $\lambda = 550$  nm, comumente utilizado como referência, variam de 2,18 a 2,37 para filmes tratados de 100 a 650°C, respectivamente. O valor de índice de refração de 2,33 medido para o filme tratado a 400°C é comparável ao elevado valor encontrado por Wang e colaboradores [23] que é de 2,3. As bordas de absorção dos filmes cristalinos são próximas como mostrado na **FIGURA 3.40b**. Com a inserção de nanopartículas de prata na matriz de  $\text{TiO}_2$  o índice de refração é reduzido e atinge seu menor valor que é de 2,03 a 400°C ( $\lambda = 550$  nm) que é justamente o filme dentre os que são formados por 1 camada que apresenta o menor valor da banda de energia proibida (**TABELA 3.5**).



**FIGURA 3.40** - Espectros de variação das constantes ópticas: índice de refração ( $n$ ) e coeficiente de extinção ( $k$ ) para os filmes finos de (a-b)  $\text{TiO}_2$  e (c-d)  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6).

A **FIGURA 3.41** mostra os espectros de absorção de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  tratados a 400°C. As bandas observadas entre 480 e 520 nm são atribuídas à absorção plasmônica de superfície dos elétrons confinados em nanopartículas de Ag [24]. Com o aumento da concentração de prata ocorre um *red-shift*, ou seja, um deslocamento de máximo da banda para maiores valores de comprimento de onda. Este *red-shift*

observado confirma o menor valor de banda de energia proibida da amostra de  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6) tratada a  $400^\circ\text{C}$  comparado aos valores de  $\text{TiO}_2$  puro e  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:100) e também está comprometido com o maior tamanho de nanopartículas de prata presentes neste filme (vide **FIGURA 3.12c e d**).

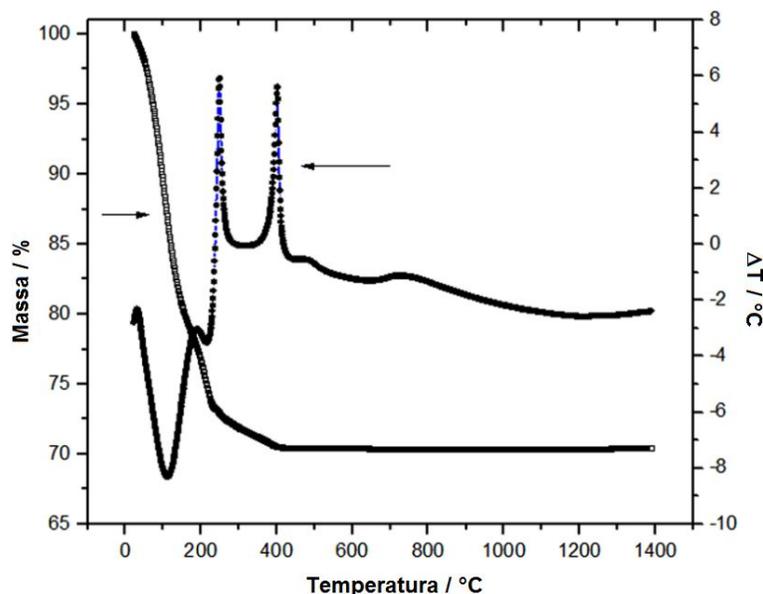


**FIGURA 3.41** - Espectros de absorção dos filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  tratados a  $400^\circ\text{C}$ .

E afinal, qual a importância de se confeccionar um filme de  $\text{Ag/TiO}_2$  que apresente menor valor de *band gap*? Sabe-se que o tempo de recombinação do par elétron-buraco no semicondutor  $\text{TiO}_2$  é extremamente curto e que somente uma radiação de comprimento de onda menor que 388 nm em média (luz ultravioleta) é suficiente para promover a fotoexcitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Se houver uma próxima interface entre as nanopartículas de Ag e  $\text{TiO}_2$  na fase anatásio, a transferência de elétrons fotogerados para a Ag, que age como armadilha de elétrons, ocorre eficientemente. Além disso, a presença da prata em escala nanométrica promove um deslocamento da borda de absorção do  $\text{TiO}_2$  para o comprimento de onda do visível, o que viabiliza a fotoatividade dos filmes utilizando energia solar. É dentro deste contexto que se acredita que os filmes de  $\text{Ag/TiO}_2$  tratados a  $400^\circ\text{C}$  e caracterizados estruturalmente, morfologicamente, mecanicamente e opticamente apresentam elevada potencialidade tecnológica para serem aplicados em fotocatalise, controle biológico, como filmes hidrofóbico – hidrofílicos e anticorrosivos.

### 3.3 MATERIAL PARTICULADO DE TiO<sub>2</sub>

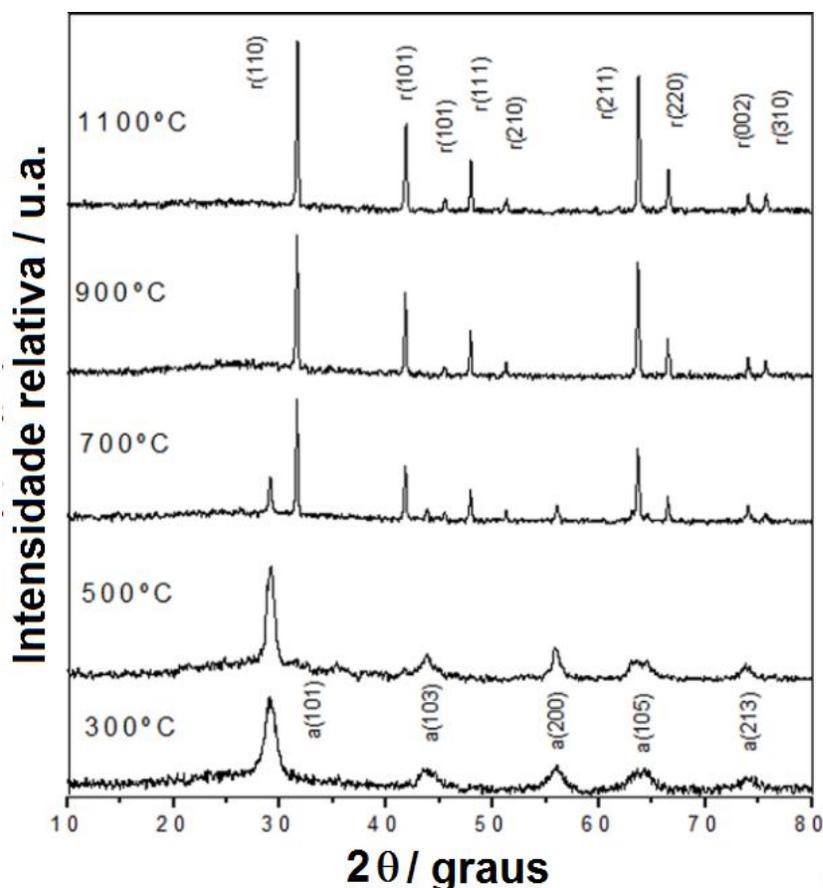
As curvas TGA/DTA do material particulado de TiO<sub>2</sub> sem tratamento térmico são mostradas na **FIGURA 3.42** [25].



**FIGURA 3.42** - Curvas TGA/DTA da amostra particulada de TiO<sub>2</sub> como preparada.

A partir da curva de DTA são identificados 6 eventos nos quais 3 são exotérmicos e 3 endotérmicos. Os eventos endotérmicos a 100°C (perda em massa de 22%) e 215°C (perda em massa de 4,5%) estão relacionados à eliminação de água adsorvida e estrutural, respectivamente. Os processos de desidroxilação e combustão dos compostos orgânicos são representados por dois eventos exotérmicos a 250 e 400°C e juntos contribuem para uma perda em massa total de 3,5%. Nenhuma perda em massa é observada acima de 400°C e o largo evento endotérmico entre 650 e 800°C é representativo da transição de fase do TiO<sub>2</sub> de anatásio para rutilo. Este alargamento é típico de transições cristalinas difusas que ocorrem em nanopartículas com larga distribuição de tamanhos [26].

Os padrões de difração de raios X das amostras de TiO<sub>2</sub> tratadas termicamente de 300 a 1100°C são mostrados na **FIGURA 3.43**. Os largos picos presentes até 500°C são característicos da presença de nanocristalitos de TiO<sub>2</sub> na fase cristalina anatásio. A 700°C coexistem as fases anatásio e rutilo e a conversão para rutilo está completa a 900°C. Estes resultados são concordantes com aqueles apresentados na análise térmica.

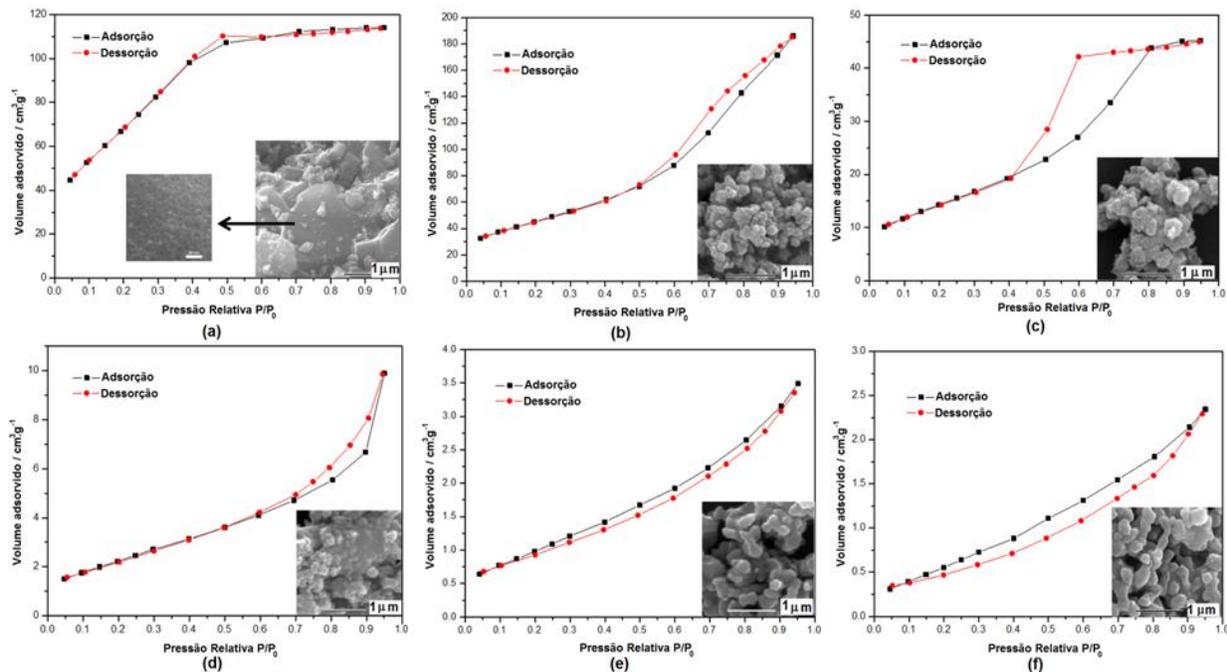


**FIGURA 3.43** - Padrões de difração de raios X de amostras de  $\text{TiO}_2$  tratadas nas temperaturas indicadas (a = anatásio e r = rutilo).

O tratamento térmico até  $1100^\circ\text{C}$  promoveu consideráveis modificações estruturais e texturais nas amostras de  $\text{TiO}_2$ , como mostrado na **TABELA 3.6**. A amostra tratada a  $200^\circ\text{C}$  apresenta os maiores valores de área superficial específica e porosidade, além de uma isoterma característica de materiais com micro- e mesoporosidade (**FIGURA 3.44**). A  $300^\circ\text{C}$  ocorre a formação de aglomerados (imagem de MEV na **FIGURA 3.44b**) de partículas secundárias com tamanhos entre 70 e 310 nm contendo partículas primárias com tamanhos próximos a 10 nm (medidos por DRX e adsorção gasosa). Esta amostra apresenta uma isoterma do tipo IV segundo classificação IUPAC [27] que é característica de materiais mesoporosos. Este material adsorveu o maior volume de  $\text{N}_2$  ( $195 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) dentre as amostras estudadas e sua área superficial específica e porosidade valem  $165 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e 54%, respectivamente.

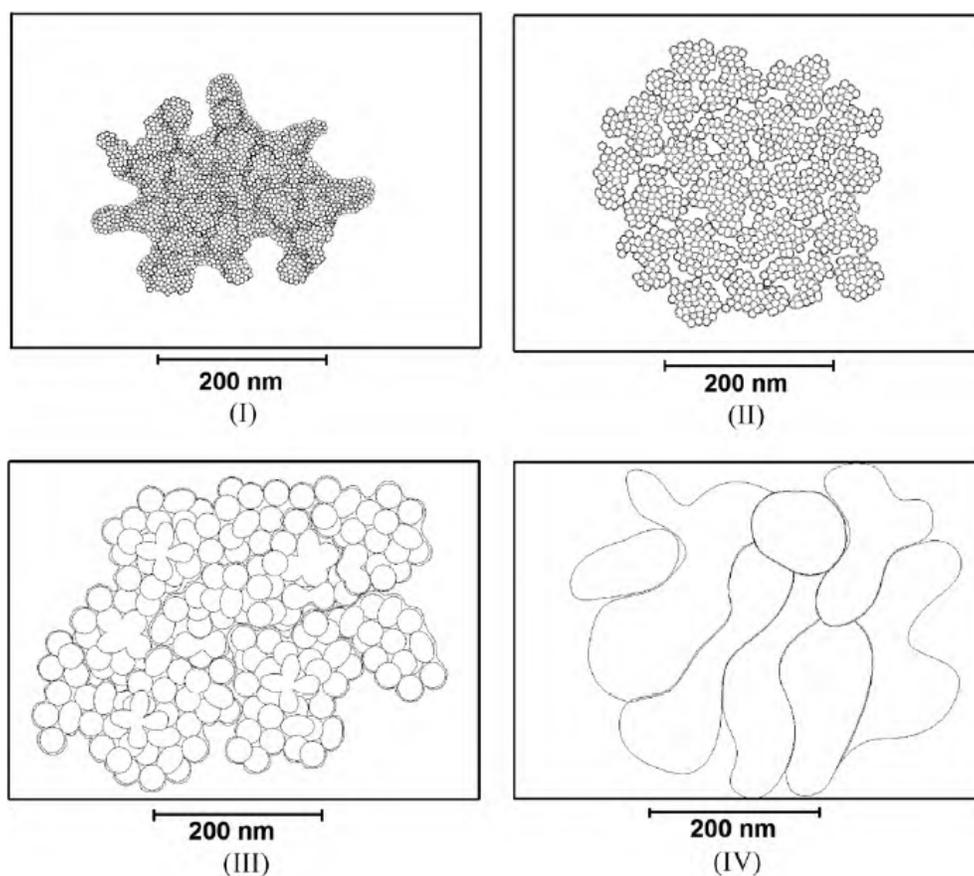
**TABELA 3.6** – Características texturais de amostras de TiO<sub>2</sub> em função da temperatura de tratamento térmico.

TEMPERATURA °C	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	POROSIDADE (BJH) %	FASES CRISTALINAS	DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULA nm	DIÂMETRO MÉDIO DE CRISTALITO nm
200	266	74	Anatásio	6	7
300	165	54	Anatásio	9	10
500	53	24	Anatásio	30	45
700	9	15	Anatásio (26%) Rutilo (74%)	160	80
900	4	-	Rutilo	350	110
1100	2	-	Rutilo	705	165

**FIGURA 3.44** - Isothermas de adsorção-dessorção de material particulado de TiO<sub>2</sub> tratado termicamente a (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 500°C, (d) 700°C, (e) 900°C e (f) 1100°C.

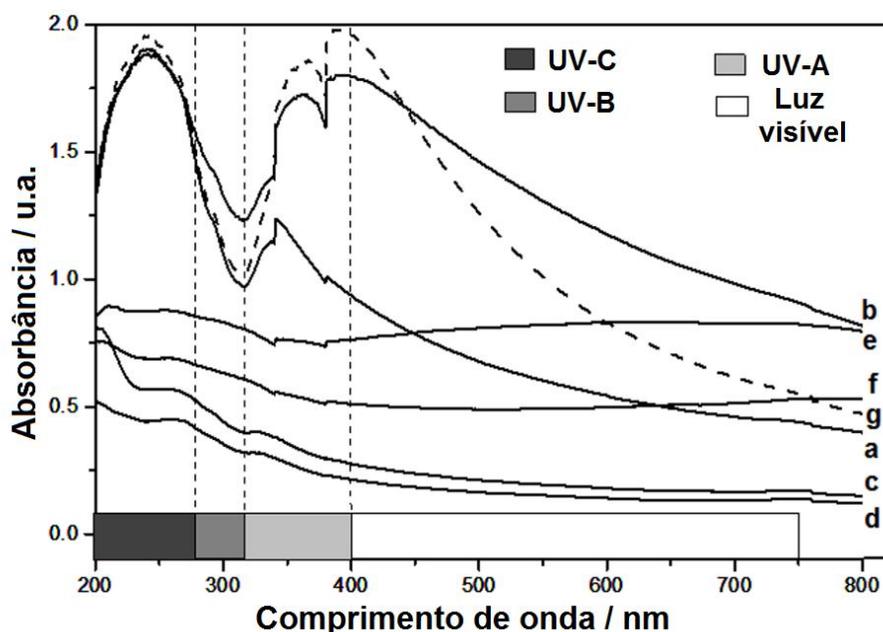
Com a continuidade no aumento da temperatura de tratamento térmico ocorre sistematicamente uma redução na área superficial específica e porosidade das amostras de  $\text{TiO}_2$ , além de um aumento nos tamanhos de partículas. A histerese apresentada para a amostra tratada a  $500^\circ\text{C}$  (**FIGURA 3.44c**) é do tipo H2 de acordo com classificação da IUPAC [27]. Esta histerese é típica de materiais desordenados com dificuldade de dessorção do gás  $\text{N}_2$  e com poros com dimensões não regulares. As isotermas das amostras de  $\text{TiO}_2$  a partir de  $700^\circ\text{C}$  mostram a transição de mesoporosidade e macroporosidade para um caráter de não-porosidade nas amostras a  $900$  e  $1100^\circ\text{C}$  à medida que um processo de densificação destes materiais ocorre.

Um esquema da evolução morfológica das partículas com o tratamento térmico e considerando os resultados de DRX, MEV e adsorção gasosa é mostrado na **FIGURA 3.45**.



**FIGURA 3.45** - Esquema mostrando a evolução morfológica das partículas de  $\text{TiO}_2$  com o aumento da temperatura de tratamento térmico (I→IV).

Nenhuma das amostras de  $\text{TiO}_2$  produzidas apresentou atividade fotocatalítica para a degradação do corante azul de metileno sob irradiação com UV-C. No entanto, estas amostras particuladas foram dispersas em água e sua capacidade de absorção de luz foi testada. Neste teste o material particulado de  $\text{TiO}_2$  comercial P-25 (Degussa) foi usado como padrão de comparação. Os espectros de absorção são mostrados na **FIGURA 3.46**.



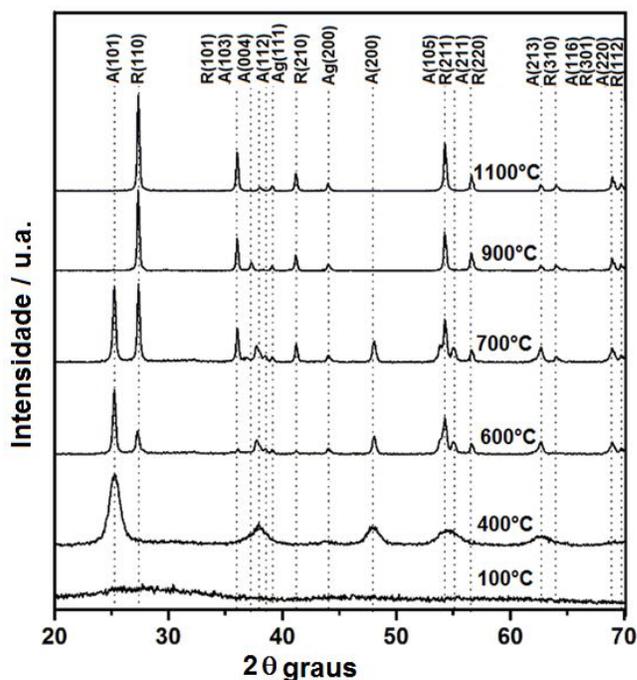
**FIGURA 3.46** - Espectros de absorbância de  $\text{TiO}_2$  particulado disperso em água e previamente tratado a (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 500°C, (d) 700°C, (e) 900°C, (f) 1100°C e (g) P-25 (Degussa).

Dentre as amostras de  $\text{TiO}_2$  testadas e produzidas neste trabalho, aquela tratada a 300°C apresentou maior absorção de luz em toda a faixa espectral analisada. Comparativamente à amostra  $\text{TiO}_2$  (P-25), a amostra a 300°C absorve cerca de 10% menos na região de UV-A e cerca de 25% mais na região UV-B e visível. Popov e colaboradores [28] mostraram que a irradiação por UV-B, dependendo do tempo de exposição, pode produzir eritemas de pele que estão associados ao aumento da probabilidade de danos na molécula de DNA. Com a verificação de que o  $\text{TiO}_2$  particulado tratado a 300°C é fotoestável e que se dispersa formando um sistema transparente, ou seja, apresenta baixa reflectância, o mesmo possui elevado potencial de aplicação em protetores solares contra essa radiação nociva.

### 3.4 MATERIAL PARTICULADO DE Ag/TiO<sub>2</sub>

O gel obtido a partir do processo sol-gel é formado por átomos de Ag dispersos numa rede polimérica contendo íons Ti<sup>4+</sup> coordenados tetraedricamente a átomos de oxigênio [29]. Após tratamento térmico a 100°C é formado um xerogel amorfo e microporoso com área superficial específica de 389 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e porosidade de 58 %. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico até 600°C, a área superficial específica diminui para 80 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e a porosidade para 31%. Este xerogel é formado por nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e contém mesoporos com diâmetro médio de 15 nm. Os átomos de Ag se difundem através da matriz de TiO<sub>2</sub> e por nucleação formam clusters em regiões favoráveis como em contornos de grão e paredes de poros. Com isso, a geometria dos poros da matriz de TiO<sub>2</sub> age como molde (*template*) na orientação da morfologia dos clusters de Ag que migram para a superfície da matriz enquanto a mesoporosidade diminui com o aquecimento.

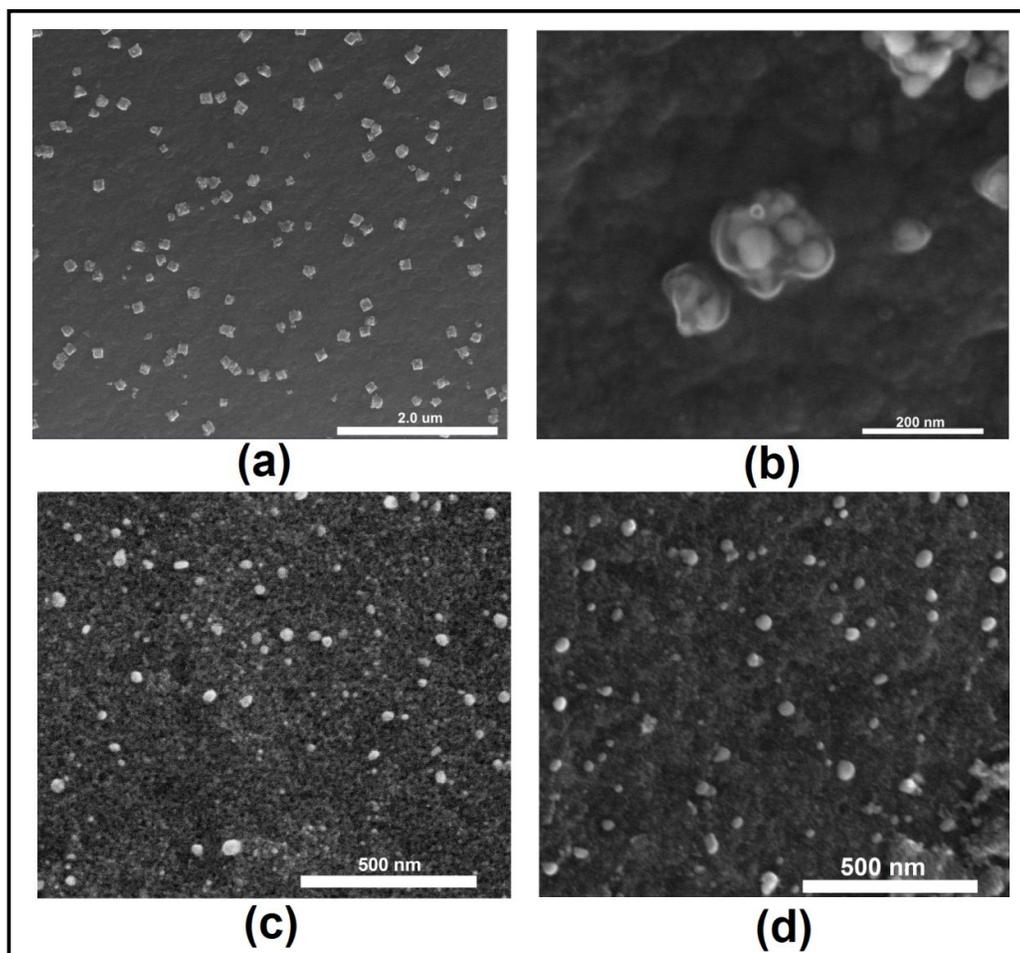
Padrões de DRX (**FIGURA 3.47**) mostram a presença de prata com estrutura CFC (pdf 1-1164) e também da fase anatásio do TiO<sub>2</sub> (pdf 2-387) nos compósitos aquecidos de 400 a 700°C. A transição de fase anatásio para rutilo (pdf 1-1292) ocorre parcialmente a



**FIGURA 3.47** - Padrões de DRX de xerogéis de Ag/TiO<sub>2</sub> tratados de 100 a 1100°C (A-anatásio e R-rutilo).

600°C e está completa a 900°C. A adição de prata ao TiO<sub>2</sub> promoveu uma redução da temperatura de início da transição cristalina de anatásio para rutilo que se inicia por volta de 650°C, de acordo com resultados de TGA/DTA mostrados na **FIGURA 3.42**. Nas temperaturas de 900 a 1100°C somente picos relativos à fase rutilo do TiO<sub>2</sub> e prata metálica são observados. Um aumento na intensidade e um estreitamento dos picos também são percebidos com o aumento da temperatura, o que indica um aumento de cristalinidade e também de tamanho médio de cristalito nas amostras de Ag/TiO<sub>2</sub>.

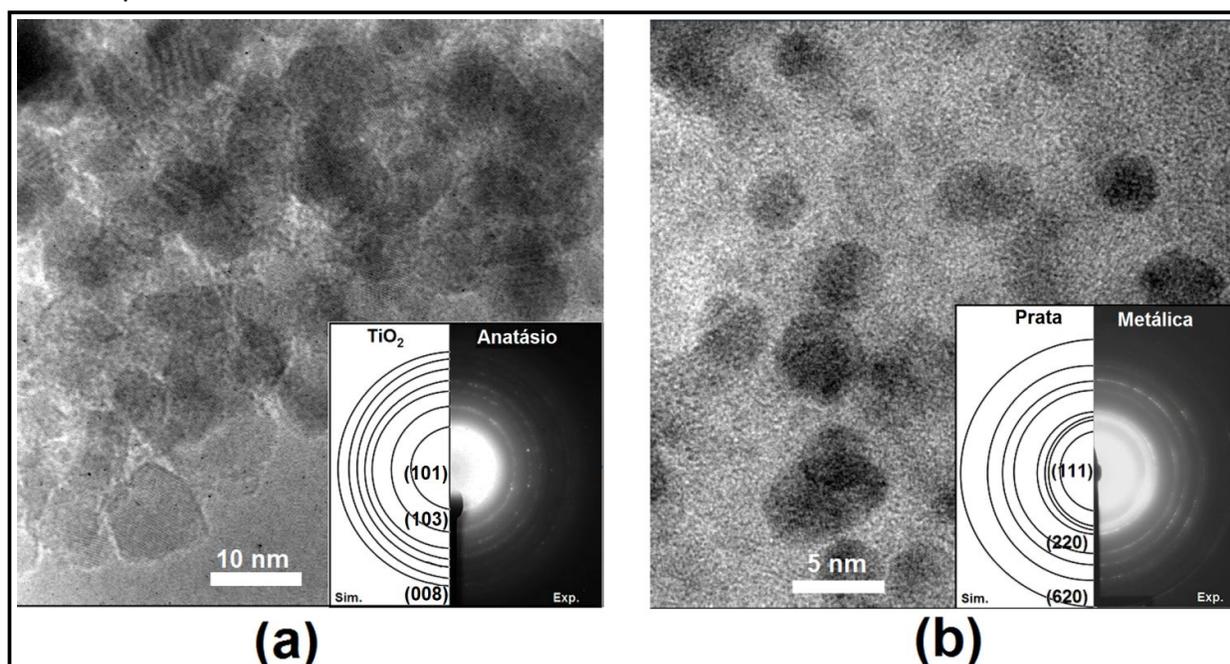
Durante o processo de migração da prata também ocorre a coalescência de nanopartículas principalmente na superfície do xerogel. A **FIGURA 3.48** mostra imagens de MEV destas nanopartículas que crescem com o aumento de temperatura.



**FIGURA 3.48** - Imagens de MEV de nanocompósitos de Ag/TiO<sub>2</sub> tratados termicamente a: (a e b) 100°C, (c) 400°C e (d) 500°C.

A **FIGURA 3.48a** mostra clusters de prata metálica formando aglomerados com tamanho médio de  $120 \pm 30$  nm na superfície do compósito tratado a  $100^\circ\text{C}$ . Maiores detalhes destes clusters podem ser visualizados na **FIGURA 3.48b**. Com o aumento da temperatura estes clusters se densificam formando nanopartículas de prata com tamanhos próximos a 30 nm e 40 nm para as amostras tratadas a  $400^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ , respectivamente (**FIGURA 3.48c-d**).

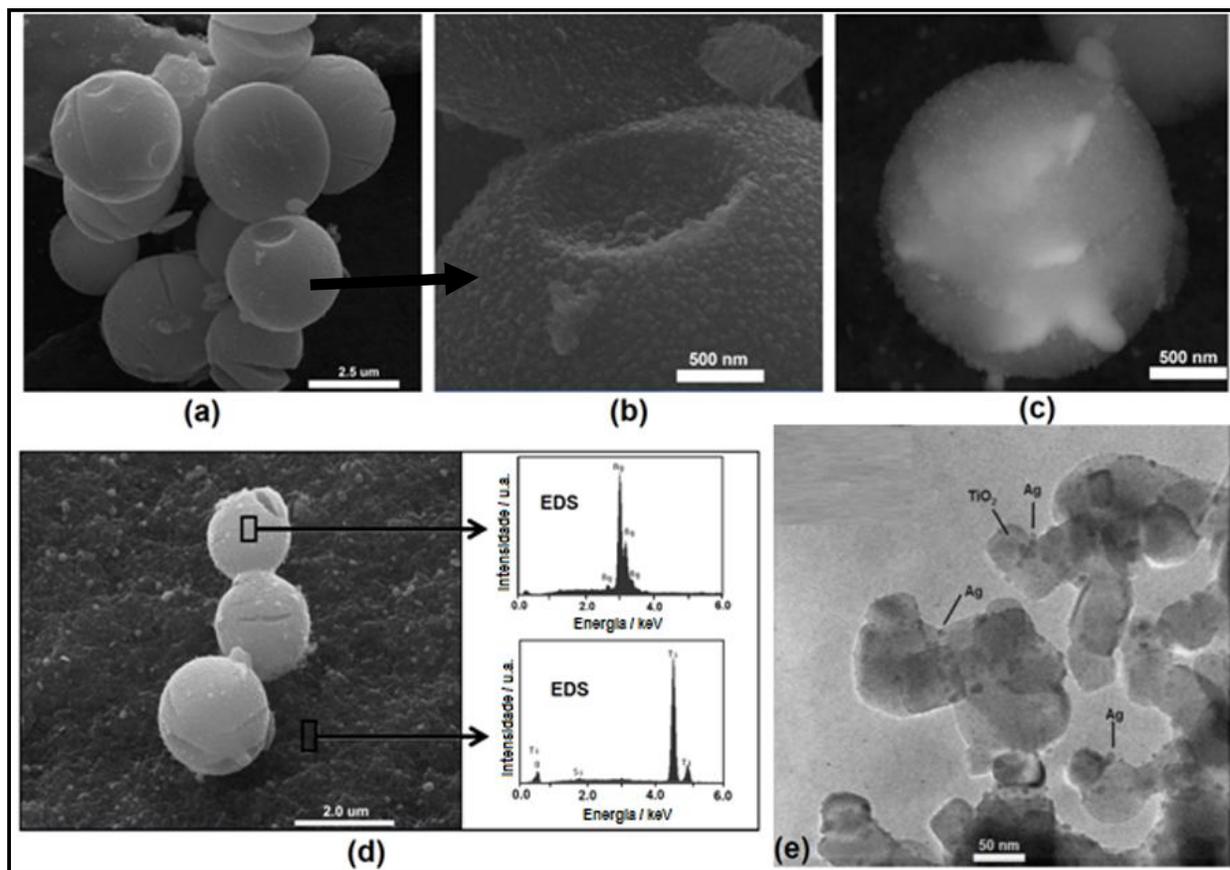
O processo de segregação e crescimento das nanopartículas de Ag é contínuo, ou seja, novas partículas com vários tamanhos aparecem na superfície durante o processo de tratamento térmico. A **FIGURA 3.49** mostra típicas imagens de HRTEM das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com os padrões SAED evidenciando a natureza policristalina das amostras tratadas a  $400$  e  $500^\circ\text{C}$ . Na **FIGURA 3.49b** nanopartículas de Ag com tamanhos próximos a 5 nm podem ser visualizadas.



**FIGURA 3.49** - Imagens de HRTEM de nanocrystalitos contidos nos compósitos de Ag/ $\text{TiO}_2$  tratados a (a)  $400^\circ\text{C}$  (SAED inserido) e (b)  $500^\circ\text{C}$  (SAED inserido).

A **FIGURA 3.50** mostra imagens das nanopartículas de prata com tamanhos de  $40 \pm 5$  nm na superfície do compósito tratado termicamente a  $600^\circ\text{C}$ . Nesta temperatura, como apresentado nos resultados de DRX, há a coexistência de fases cristalinas anatásio e rutilo que influenciam o crescimento das partículas de prata. As microsferas presentes na superfície deste xerogel são formadas por nanopartículas de prata (**FIGURA 3.50d**) e tem

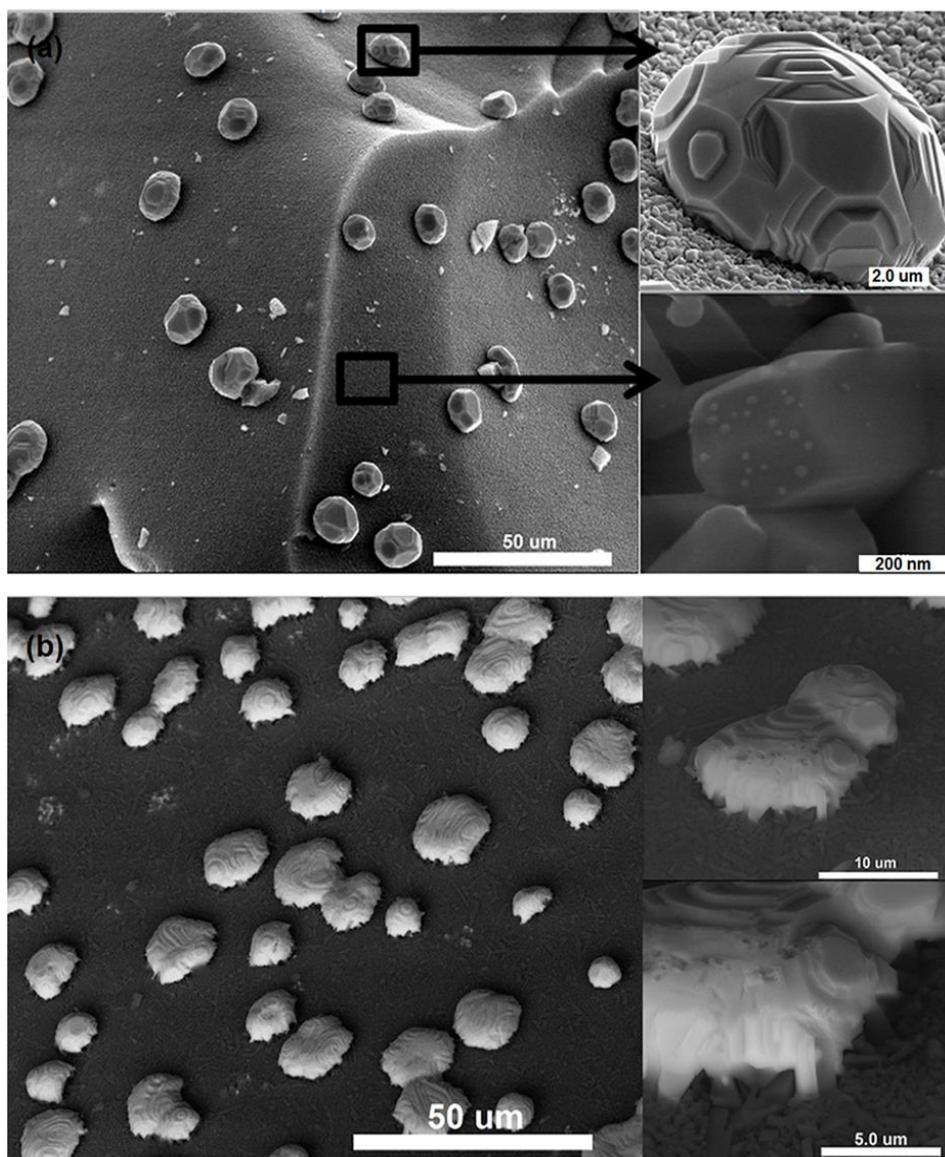
sua morfologia modificada durante o aquecimento por mecanismos que envolvem a formação de pescoço e a coalescência. As nanopartículas de Ag se auto-organizam devido a diferentes densidades eletrônicas e potenciais químicos. Com isso, ocorre a formação de sulcos e trincas com a geração de microcristais (**FIGURA 3.50c**). A **FIGURA 3.50e** mostra a dispersão das nanopartículas de prata na matriz de TiO<sub>2</sub> formada por nanocristais de anatásio e rutilo.



**FIGURA 3.50** - Imagens de MEV do xerogel tratado a 600°C mostrando: (a-c) microesferas de prata formadas por nanopartículas, (d) microesferas e espectro de EDS. (e) Imagem de MET de cristaltos de TiO<sub>2</sub> com nanopartículas de prata localizadas principalmente em contornos de grãos.

A transição da fase anatásio para rutilo está completa a 900°C, onde somente as fases rutilo e da prata cúbica estão presentes (**FIGURA 3.42**). Com a formação da fase rutilo, as nanopartículas de prata crescem intensivamente e a área superficial do compósito diminui drasticamente para 3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. A partir dessa temperatura, a fase rutilo, com estrutura tetragonal, guia o crescimento dos cristais de prata existentes na interface com o TiO<sub>2</sub>. A **FIGURA 3.51** mostra dois compósitos obtidos a 900°C com diferentes

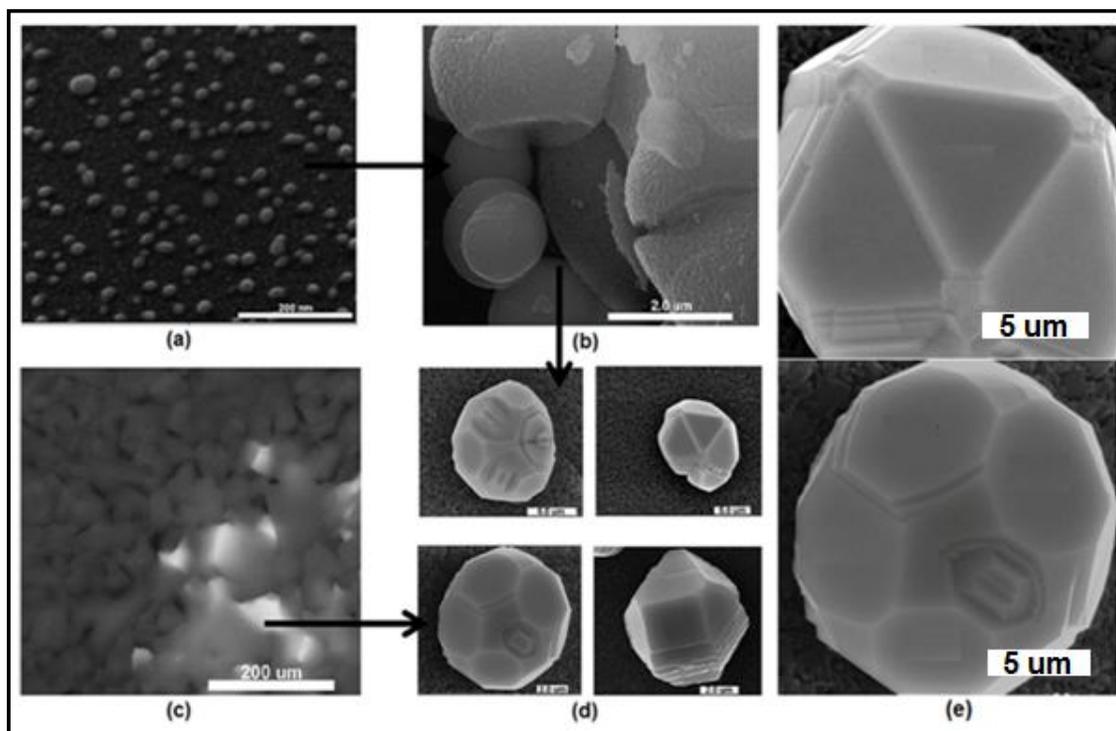
tempos de envelhecimento. Um olhar mais atento da microestrutura revela cristais de rutilo facetados decorados por nanopartículas de prata com tamanhos entre 5 e 20 nm (**FIGURA 3.51a**). Simultaneamente, microcristais de prata crescem na superfície com tamanhos entre 5 a 20 microns e se auto-organizam com diferentes formas cristalográficas. Os microcristais de Ag (**FIGURA 3.51a**) são bem facetados enquanto na **FIGURA 3.51b** os microcristais apresentam defeitos estruturais devido aos diferentes tempos de envelhecimento do gel. O maior tempo de envelhecimento promoveu mudanças na rede estrutural do gel que levou à formação de cristais de rutilo com maiores imperfeições induzindo também defeitos nos microcristais de Ag produzidos.



**FIGURA 3.51** - Imagens de MEV de compostos de Ag/TiO<sub>2</sub> produzidos pelo aquecimento a 900°C e envelhecidos durante (a) 15 dias e (b) 30 dias (imagem de BSE).

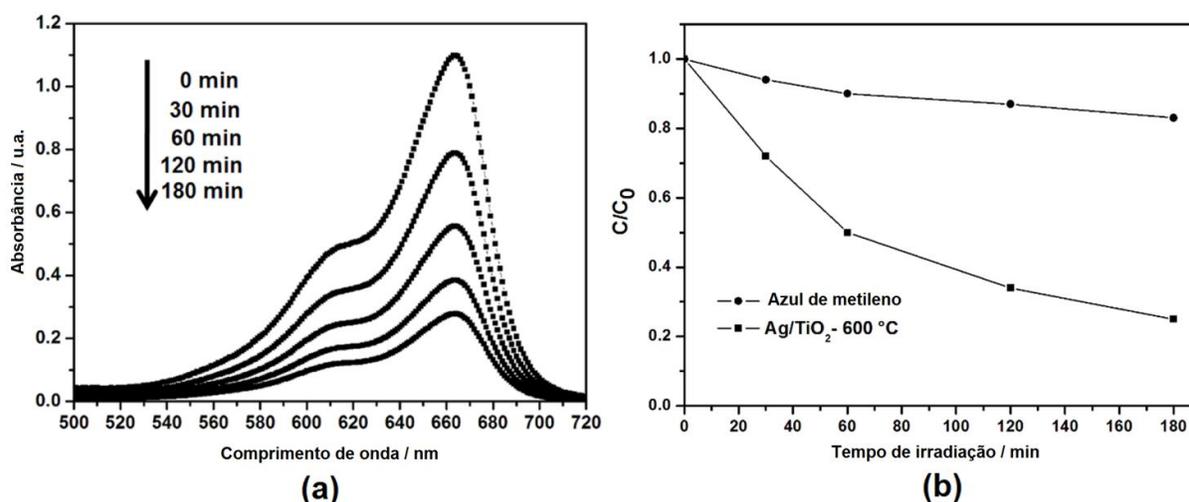
Ainda considerando a **FIGURA 3.51** nota-se que a interação interfacial entre os microcristais de Ag e a matriz de  $\text{TiO}_2$  é maior no compósito envelhecido por mais tempo, já que é perceptível a melhor ancoragem dos microcristais de Ag visualizados com detalhe pelas imagens de elétrons retroespalhados (BSE).

Um diagrama esquemático utilizando imagens de MEV mostra um possível mecanismo de crescimento das estruturas de Ag moldadas pela rede porosa do  $\text{TiO}_2$  (**FIGURA 3.52**). A **FIGURA 3.52a** mostra nanopartículas que migram para a superfície da matriz de  $\text{TiO}_2$  em temperaturas de tratamento térmico até  $600^\circ\text{C}$  em que se verifica a formação de microesferas contendo nanopartículas de Ag (**FIGURA 3.52b**). À medida que a temperatura aumenta, a migração destas partículas para a superfície continua e mais partículas emergem na superfície originando cristais estáveis a altas temperaturas e com faces hexagonais, trigonais e quadráticas (**FIGURA 3.52c**). Segundo Frenken e colaboradores [30] o facetamento de cristais de prata ocorre preferencialmente nas direções  $\{111\}$ ,  $\{100\}$  e  $\{110\}$  conforme os planos cristalográficos mostrados na **FIGURA 3.52e**.



**FIGURA 3.52** - (a-d) Esquema utilizando imagens de MEV do crescimento da prata na matriz de  $\text{TiO}_2$  com o aumento da temperatura de tratamento térmico e os (e) planos cristalográficos dos cristais de prata de elevada simetria.

O xerogel de Ag/TiO<sub>2</sub> tratado a 600°C apresentou considerável atividade fotocatalítica para degradar o corante azul de metileno, ao contrário das partículas de TiO<sub>2</sub> puro produzido por metodologia similar. As demais amostras não apresentaram atividade considerável. O pico de absorção a  $\lambda = 663$  nm, característico do corante foi utilizado para monitorar a degradação fotocatalítica, como mostrado na **FIGURA 3.53a**. A **FIGURA 3.53b** mostra uma eficiência de degradação de aproximadamente 75% em três horas. Possivelmente esta atividade está relacionada à coexistência e à próxima interface entre as fases anatásio, rutilo e também de nanopartículas de Ag conforme resultados de DRX, MEV e MET apresentados anteriormente. Este resultado é indicativo da viabilidade de utilização deste compósito em tecnologias de descontaminação de águas poluídas.



**FIGURA 3.53** - (a) Mudanças na absorção por uma solução aquosa contendo azul de metileno na presença do xerogel de Ag/TiO<sub>2</sub> tratado a 600°C devido à irradiação por UV-C e (b) taxa de fotodegradação com o tempo.

### 3.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KIM Y. H., LEE D. K., CHA H. G., KIM C. W., KANG Y. S., Synthesis and characterization of antibacterial Ag-SiO<sub>2</sub> Nanocomposite, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 3629-3635.
- [2] HADA H., YONEZAWA Y., YOSHIDA A., KURAKAKE A., Photoreduction of silver ion in aqueous and alcoholic solutions, *The Journal of Physical Chemistry* 80 (1976) 2728-2731.
- [3] YASHAN G. R., EREMENKO A. M., SMIRNOVA N. P., SUZER S., ERTAS G., TABOR C., Morphology and optical properties of thin silica films containing bimetallic Ag/Au nanoparticles, *Theoretical and Experimental Chemistry* 44 (2008) 356-361.

- [4] MULVANEY P., Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles, *Langmuir* 12 (1996) 788-800.
- [5] SU W., WEI S. S., HU S. Q., TANG J. X., Preparation of TiO<sub>2</sub>/Ag colloids with ultraviolet resistance and antibacterial property using short chain polyethylene glycol, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 716-720.
- [6] YU J., XIONG J., CHENG B., LIU S., Fabrication and characterization of Ag–TiO<sub>2</sub> multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental* 60 (2005) 211-221.
- [7] SALKAR R. A., JEEVANANDAM P., ARUNA S. T., KOLTYPIN Y., GEDANKEN A., The sonochemical preparation of amorphous silver nanoparticles, *Journal of Material Chemistry*, 9 (1999) 1333-1335.
- [8] LIU S. , HUANG W., CHEN S., AVIVI S., Gedanken A., Synthesis of X-ray amorphous silver nanoparticles by the pulse sonoelectrochemical method, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 283 (2001) 231-236.
- [9] HUDSON G. A., LI J., WANG L., Impact of cooling rate on the morphology of coalescence silver nanoparticles, *Chemical Physics Letters* 498 (2010) 151-156.
- [10] TIAN Z., LIU R., LIU H., ZHENG C., HOU Z., PENG P., Molecular dynamics simulation for cooling rate dependence of solidification microstructures of silver, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 3705-3712.
- [11] VILLEGAS M.A., GARCÍA M.A., PAJE S.E., LOPIS J. L, Parameters controlling silver nanoparticle growth in sol–gel silica coatings, *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 1210-1222.
- [12] KARAKAYA I., THOMPSON W.T., The Ag-O (Silver-Oxygen) System, *Journal of Phase Equilibria* 13(2) (1992) 137-142.
- [13] THOMPSON T. L., YATES J. T, Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub>- New photochemical processes, *Chemical Review* 106 (2006) 4428-4453.
- [14] ES-SOUNI M., ES-SOUNI M., HABOUTI S., PFEIFFER N., LAHMAR A., DIETZE M., SOLTERBECK C., Brookite formation in TiO<sub>2</sub>-Ag nanocomposites and visible-light-induced templated growth of Ag nanostructures in TiO<sub>2</sub>, *Advanced Functional Materials* 20 (2010) 377-385.
- [15] SUBRAMANIAN S., BALAJI M., CHITHRALEKHA P., SANJEEV G., SUBRAMANIAN E., PADIYAN P. D., Electron beam induced modifications of bismuth sulphide (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) thin films: Structural and optical properties, *Radiation Physics and Chemistry* 79 (2010) 1127-1131.

- [16] KASSEM M. E., GAAFAR M., ABDEL G. M. M. H., EL-MURAIKHI M., RAGAB I. M., Combined effect of dopant and electron beam-irradiation on phase transition in lithium potassium sulphate, *Radiation Physics and Chemistry* 69 (2004) 103-107.
- [17] BECERRIL M., ZELAYA-ANGEL O., MEDINA-TORRES A. C., AGUILAR-HERNÁNDEZ J. R., RAMÍREZ-BON R., ESPINOZA-BELTRAN F. J., Crystallization from amorphous structure to hexagonal quantum dots induced by an electron beam on CdTe thin films, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 1245-1249.
- [18] GAILLARD Y., RICO V. J., JIMENEZ-PIQUE E., GONZÁLEZ-ELIPE A. R., Nanoindentation of TiO<sub>2</sub> thin films with different microstructures, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42(14) (2009) 145305-145309.
- [19] CHRISTOPHER D., SMITH R., RICHTER A., Atomistic modelling of nanoindentation in iron and silver, *Nanotechnology* 12 (2001) 372-383.
- [20] SIEGEL R. W., FOUGERE G. E., Mechanical properties of nanophase metals, *Nano Structured Materials*, 6 (1995) 205-216.
- [21] FUJIWARA H., Spectroscopic Ellipsometry – Principles and Applications, John Wiley & Sons Ltda, Tokio, Japan, 2007.
- [22] SEN S., MAHANTY S., ROY S., HEINTZ O., BOURGEOIS S., CHAUMONT D., Investigation on sol–gel synthesized Ag-doped TiO<sub>2</sub> cermet thin films, *Thin Solid Films* 474 (2005) 245-249.
- [23] WANG Z., HELMERSSON U., KALL P., Optical properties of anatase TiO<sub>2</sub> thin films prepared by aqueous sol–gel process at low temperature, *Thin Solid Films* 405 (2002) 50-54.
- [24] RENGARAJ S., LI X.Z., Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by doping with Ag for degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous suspension, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 243 (2006) 60-67.
- [25] VIANA M. M., SOARES V. F., MOHALLEM N. D. S., Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Ceramics International* 36 (2010) 2047-2053.
- [26] SULLIVAN W. F., COLE S. S., Thermal chemistry of colloidal titanium dioxide, *Journal of the American Ceramic Society* 42(3) (1959) 127–133.
- [27] GREGG S. J., SING K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley, New York, 1992.

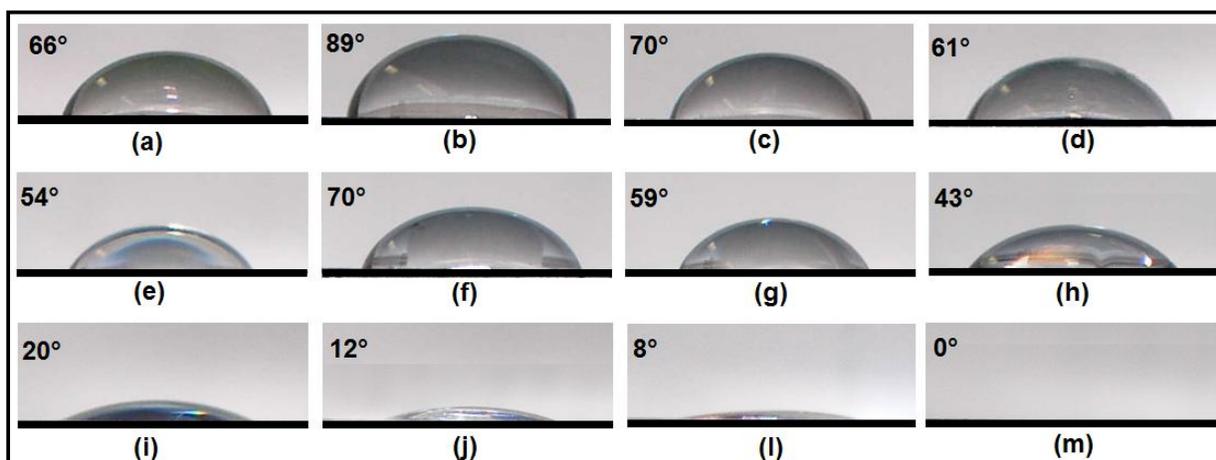
- [28] POPOV A. P., PRIEZZHEV A. V., LADEMANN J., MYLLYLA R., TiO<sub>2</sub> nanoparticles as an effective UV-B radiation skin-protective compound in sunscreens, *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (2005) 2564–2570.
- [29] VIANA M. M., MOHALLEM N. D. S, MIQUITA D. R., BALZUWEIT K., Evolution of textural, structural and morphological properties of Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposites tailored by temperature, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1174 (2009) 25-30.
- [30] FRENKEN J. W. M., STOLTZE P, Are vicinal metal surfaces stable? *Physical Review Letters* 82(17) (1999) 3500-3503.

## **CAPÍTULO 4 – TESTES DE APLICAÇÃO**

## 4. TESTES DE APLICAÇÃO

### 4.1 TESTES HIDROFÓBICO-HIDROFÍLICOS

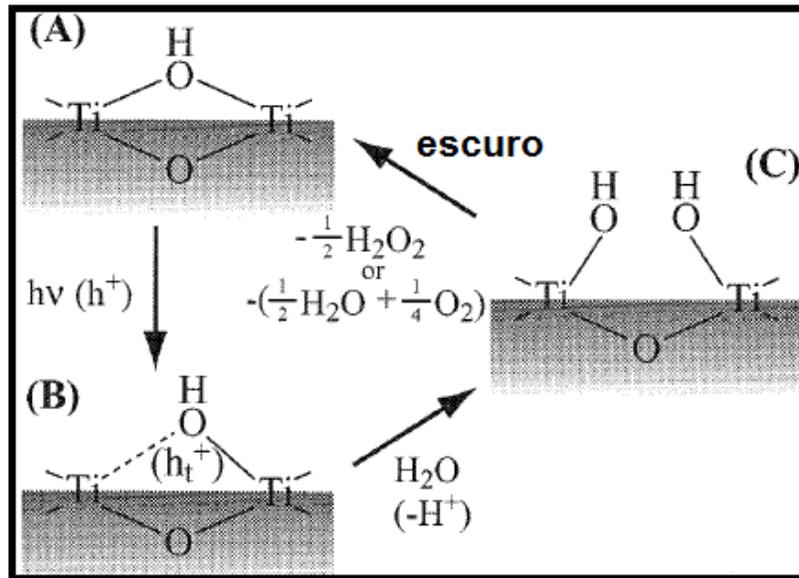
A molhabilidade de uma superfície é principalmente dependente de sua polaridade, energia e rugosidade [1]. A **FIGURA 4.1** mostra o gotas de água destilada sobre a superfície dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  de 5 camadas com diferentes teores de prata e depositados sobre substratos de borossilicato.



**FIGURA 4.1** - Ângulos de contato de uma gota de água destilada com a superfície de filmes finos de (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:100), (c)  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:20), (d)  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6) tratados a  $100^\circ\text{C}$  e de (e)  $\text{TiO}_2$ , (f)  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:100), (g)  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:20), (h)  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6) tratados a  $400^\circ\text{C}$  e de (i)  $\text{TiO}_2$ , (j)  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:100), (l)  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:20), (m)  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6) tratados a  $400^\circ\text{C}$  e irradiados durante 30 min com UV-C (254 nm).

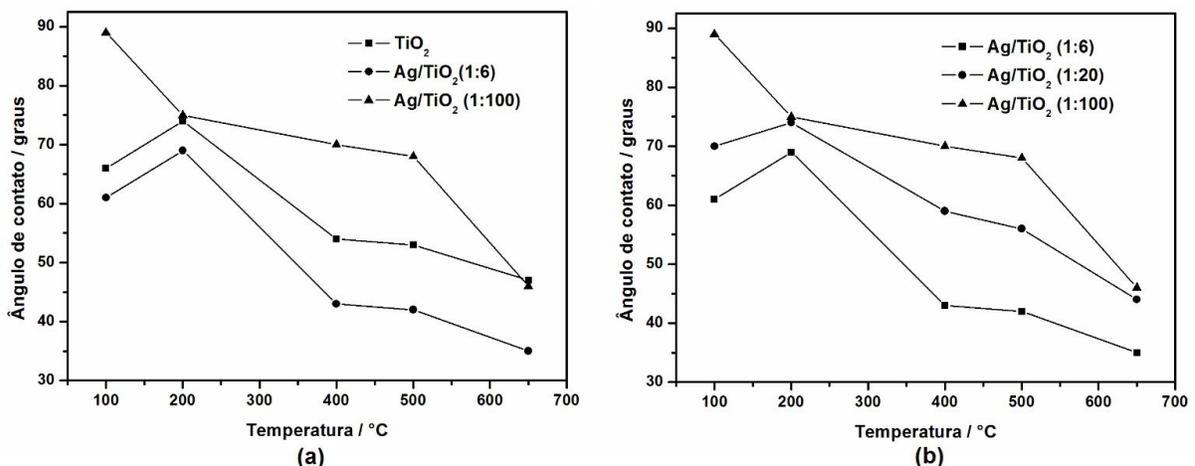
Dentre os filmes analisados, os de  $\text{Ag/TiO}_2$  com 1% de Ag e tratados a  $100^\circ\text{C}$  foram os que apresentaram maior caráter hidrofóbico já que apresentaram os maiores valores de ângulo de contato. Com a formação da rede cristalina anatásio do  $\text{TiO}_2$  a  $400^\circ\text{C}$  observa-se que os ângulos de contato diminuem. Após a irradiação com UV-C por 30 min, o grau de molhabilidade aumenta consideravelmente (**FIGURA 4.1i-m**) com destaque para o filme de  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6) que se torna superhidrofílico, já que se tem um ângulo de contato de  $0^\circ$ . Sakai e colaboradores [2] mostraram por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) que a irradiação por ultravioleta (UV) em ar promove a formação de grupos hidroxila (-OH) na superfície do  $\text{TiO}_2$  e diminui a quantidade deste grupos ligados diretamente às vacâncias de oxigênio como ilustrado na **FIGURA 4.2**. A reconstrução da

superfície ocorre espontaneamente no escuro como mostrado na mesma figura no sentido de (C) para (A).



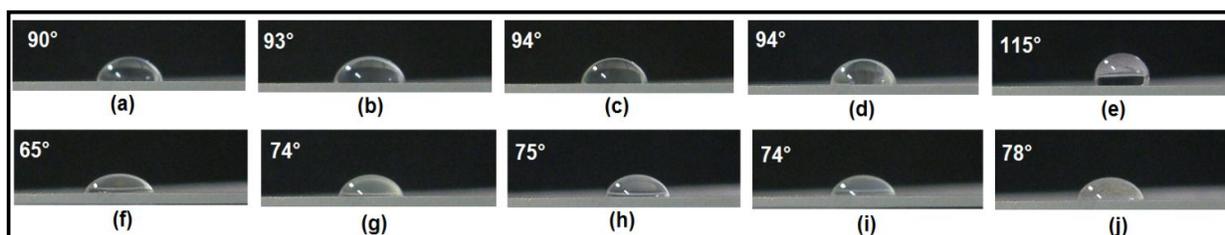
**FIGURA 4.2** - Modelo para a estrutura da superfície de  $\text{TiO}_2$  mostrando: (A) que antes da irradiação com UV o grupo  $\text{-OH}$  se encontra ligado à vacância de oxigênio, (B) o estado de transição com formação de buraco foto-gerado e armadilhado na rede de oxigênio e (C) que após irradiação com UV, novos grupos  $\text{-OH}$  são formados [adaptada de 2].

A **FIGURA 4.3** mostra graficamente como variam os ângulos de contato de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  para as diferentes temperaturas de tratamento térmico.



**FIGURA 4.3** - Ângulos de contato de uma gota de água em função da temperatura de tratamento térmico para os filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  contendo 5 camadas nas concentrações consideradas. As linhas servem apenas como guias para os olhos.

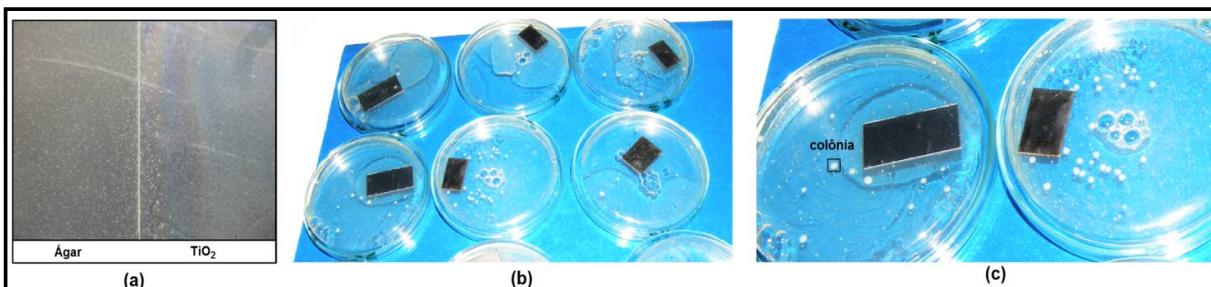
Observa-se uma tendência de diminuição dos ângulos de contato com o aumento de temperatura de tratamento térmico dos filmes finos e para todas as temperaturas o filme de  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:100) apresentou maior caráter hidrofóbico. É notável que com o aumento da concentração de Ag nos filmes ocorre sistematicamente uma redução nos valores de ângulo de contato, como representado na **FIGURA 4.3b**. Com o aumento da espessura dos filmes de  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6) também observa-se uma tendência de aumento da hidrofobicidade com ênfase para aquele tratado a  $100^\circ\text{C}$  e contendo 5 camadas onde a gota apresentou considerável retração e um ângulo de contato de  $115^\circ$  e que possivelmente está associado ao maior valor de rugosidade deste filme. Mostra-se, portanto que os filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  são candidatos com elevado potencial para aplicação como materiais auto-limpantes.



**FIGURA 4.4** - Ângulos de contato de uma gota de água destilada com a superfície de filmes finos de  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6) tratados a  $100^\circ\text{C}$  contendo (a) 1 camada, (b) 2 camadas, (c) 3 camadas, (d) 4 camadas, (e) 5 camadas e tratados a  $400^\circ\text{C}$  contendo (f) 1 camada, (g) 2 camadas, (h) 3 camadas, (i) 4 camadas, (j) 5 camadas.

## 4.2 ENSAIOS BACTERICIDAS

Os ensaios bactericidas realizados foram avaliados de maneira qualitativa e somente visual. Percebeu-se que há atividade bactericida ao utilizar radiação UV-A tanto em filmes de  $\text{TiO}_2$  como também em filmes de  $\text{Ag/TiO}_2$  tratados a  $400^\circ\text{C}$  e que com o aumento do número de recobrimentos, essa atividade aumenta. A **FIGURA 4.5** mostra imagens do teste em filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  depositados sobre substratos de vidro e aço inox 316L após irradiação por 72 horas onde é possível visualizar as colônias de bactérias formadas em regiões exteriores à área da lâmina.

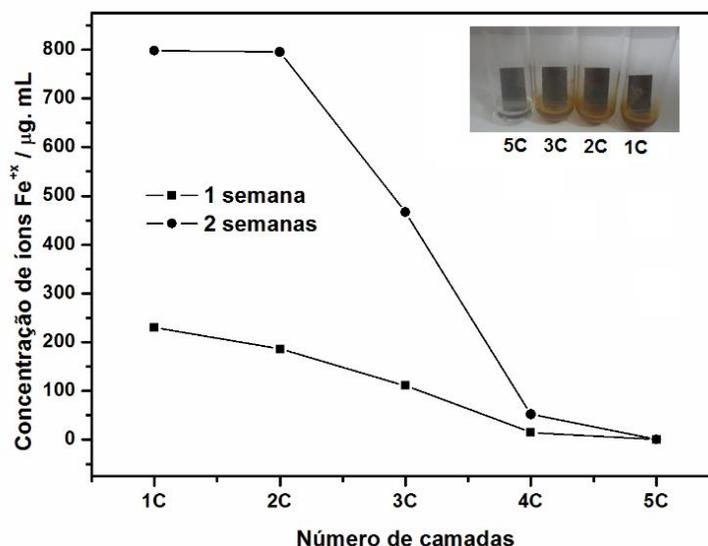


**FIGURA 4.5** - Crescimento de colônias de bactérias *E. Coli* após irradiação por UV-A sobre filmes de (a) TiO<sub>2</sub> sobre vidro e (b-c) Ag/TiO<sub>2</sub> (1:6) sobre aço inox 316 L contendo 4 camadas e tratados a 400°C.

Em temperaturas menores que 400°C, não é observada atividade antibacteriana, já que esta é dependente da cristalinidade do TiO<sub>2</sub>. Já no caso dos filmes nanocompósitos de Ag/TiO<sub>2</sub> essa atividade é observada mesmo a baixos valores de temperatura devido à presença de nanopartículas de prata na superfície dos filmes. O teste se mostrou bastante promissor e mostra a potencialidade de aplicação destes filmes em esterilização de materiais, principalmente utilizados em biomedicina e também em tecnologias associadas ao tratamento de água.

### 4.3 ENSAIOS ANTICORROSIVOS

Os ensaios anticorrosivos foram realizados com filmes finos de Ag/TiO<sub>2</sub> (1:6) contendo de 1 a 5 camadas e depositados sobre substratos de aço inox 316L e em magnetos de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B utilizados em ortodontia [3]. Estes filmes foram tratados termicamente a 400°C e resfriados lentamente. A **FIGURA 4.6** mostra a variação da concentração de íons Fe<sup>+x</sup> obtida por espectrofotometria de absorção atômica após 2 semanas de teste nas lâminas de aço. Os filmes contendo até 4 camadas não se mostraram eficientes na proteção contra a corrosão promovida pela solução salina com concentração de 5% m/v. Como exemplo tem-se que após uma semana de imersão, o filme contendo 1 camada perde uma expressiva quantidade de ferro originário do aço inox gerando uma concentração de cerca de 230 µg. mL<sup>-1</sup>. Esta concentração mais que triplica de valor após a segunda semana do teste. Este teste também é visual já que os íons Fe<sup>+3</sup> gerados apresentam em solução a coloração alaranjada como mostrado na imagem dos tubos utilizados, à direita na **FIGURA 4.6**.



**FIGURA 4.6** - Variação da concentração de íons  $Fe^{+x}$  na solução aquosa salina utilizada na avaliação da capacidade anticorrosiva de filmes finos de  $Ag/TiO_2$  (1:6) depositados sobre substratos de aço inox 316L. As linhas servem apenas como guias para os olhos.

A presença de poros na estrutura dos filmes cristalinos produzidos permitiu a infiltração da solução salina e este é o principal mecanismo pelo qual ocorre o processo de corrosão. O filme contendo 5 camadas apresentou propriedades anticorrosivas já que a quantidade de íons  $Fe^{+x}$  produzidos é praticamente nula. Esta constatação é confirmada pela limpidez da solução em que está imersa a lâmina deste filme e está associada à maior densificação estrutural deste filme que não permitiu infiltrações em sua rede. Faz-se necessário a realização de testes mais prolongados para avaliar a real capacidade anticorrosiva de filmes finos de  $TiO_2$  e  $Ag/TiO_2$ .

Sabe-se que à medida que os magnetos sofrem corrosão, tanto no ambiente bucal quanto na solução de ácido láctico, ocorre um processo de desmagnetização dos mesmos. Portanto, o processo de corrosão pode ser acompanhado medindo-se a variação do campo magnético com uma sonda Hall em conjunto com técnicas analíticas e microscópicas. De maneira qualitativa, a **FIGURA 4.7** mostra os magnetos sem recobrimento corroídos e o magneto recoberto por filme de  $Ag/TiO_2$  praticamente intacto. Estudos mais detalhados e sistemáticos estão em andamento em conjunto com o dentista Sisenando Itabaiana Sobrinho (aluno de doutorado da REDEMAT - UFOP).



**FIGURA 4.7** - Imagem dos magnetos utilizados nos ensaios anticorrosivos empregando ácido láctico (1% m/v).

#### 4.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NAKAJIMA A., HASHIMOTO K., WATANABE T., Recent studies on super-hydrophobic films, *Monatshefte fur Chemie* 132 (2001) 31-41.
- [2] SAKAI N., FUJISHIMA A., WATANABE T., HASHIMOTO K., Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO<sub>2</sub> thin film surfaces by the reciprocal of contact angle, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 1028-1035.
- [3] SOBRINHO S. I., MOHALLEM N. D. S., MEIRA-BELO L. C., ARDISSON J. D., LANA S. L. B., Uma alternativa mecânica com emprego de forças magnéticas para a desimpactação dentária, *Revista Dental Press de Ortodontia e Ortopedia Facial* 11(1) (2006) 28-36.

## **CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES**

## 5. CONCLUSÕES

O processo sol-gel se mostrou adequado para a confecção de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  com diferentes concentrações de Ag e depositados sobre diversos substratos a partir de precursores como o isopropóxido de titânio (IV) e nitrato de prata. Os filmes produzidos em quase sua totalidade se mostraram livres de microtrincas, aderentes e transparentes na região do visível, já que um controle minucioso das condições reacionais foi realizado.

As técnicas utilizadas na caracterização dos filmes finos foram essenciais para o entendimento da evolução morfológica, estrutural e textural destes materiais com a temperatura de tratamento térmico. A utilização da técnica de HRTEM permitiu que modificações estruturais *in-situ* provocadas pelo feixe de elétrons ocorressem nos filmes finos de  $\text{Ag/TiO}_2$  amorfos. Por outro lado, as técnicas de elipsometria espectroscópica e nanoindentação permitiram a obtenção de uma gama de resultados que ainda necessitam de um estudo mais sistemático para elucidação do mecanismo de formação dos filmes amorfo e cristalino.

Dentre todos os filmes finos produzidos, o de  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6) com 5 camadas e tratado termicamente a  $400^\circ\text{C}$  se mostrou o melhor candidato para as aplicações sugeridas neste trabalho. O mesmo apresentou um considerável valor de dureza, caráter superhidrofílico devido a seu baixo valor de banda de energia proibida e também boas propriedades anticorrosivas. Isto demonstra o elevado grau de aplicabilidade tecnológica deste filme principalmente como um recobrimento tribológico, autolimpante e com proteção anticorrosiva.

Ainda utilizando a metodologia sol-gel foi possível a obtenção de xerogéis de  $\text{Ag/TiO}_2$  cuja estrutura de poros agiu como molde na geração de nano- e microcristais de prata, estes últimos apresentando facetamento. Nesta parte do estudo foi proposto um mecanismo de segregação e crescimento de cristais de prata. Este procedimento evidencia a versatilidade do processo e a possibilidade de reaproveitamento do gel formado, o que reduz a geração de resíduos, o que está em maior conformidade com a utilização de tecnologias ambientalmente corretas.

O material particulado de  $\text{TiO}_2$  tratado termicamente a  $300^\circ\text{C}$  apresentou capacidade de absorção de ultravioleta comparável ao material particulado P-25 (Degussa) e contrariamente a esta amostra comercial, não possui atividade fotocatalítica. Estas propriedades demonstram o potencial de aplicação deste material em bloqueadores solares em que não há formação de espécies radicalares prejudiciais à pele, por exemplo. Já o material composto de  $\text{Ag/TiO}_2$  (1:6) tratado termicamente a  $600^\circ\text{C}$ , por apresentar considerável atividade fotocatalítica e nano e microcristais de prata em sua superfície, poderia ser utilizado em tecnologias de descontaminação de águas e também como um material antimicrobiano.

**ANEXOS**

➤ **PRODUÇÃO CIENTÍFICA**

**1) Artigos publicados em periódicos (completo)**

- VIANA, M.M., SOARES, V.F., MOHALLEM, N.D.S., Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Ceramics International*, v.36, p.2047 - 2053 (2010).
- VIANA, M.M., MIQUITA D.R., BALZUWEIT K., MOHALLEM, N.D.S., Fabrication and characterization of Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films tailored by temperature, *World Journal of Engineering*, v.7, p.216 - 219 (2010).
- VIANA, M.M., MOHALLEM, N.D.S., MIQUITA D.R., BALZUWEIT K., Evolution of Textural, Structural and Morphological Properties of Ag/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites Tailored by Temperature, *Materials Research Society Symposia Proceedings*, v.1174, p.25 - 30 (2009).
- MOHALLEM, N.D.S., VIANA, M.M., SEARA L.M., Thin Films Prepared by Sol-Gel Process: An Atomic Force Microscopy, *Activity Report (LNLS)*, v.10, p.1 - 2 (2007).

**2) Artigos aceitos para publicação em periódicos (completo)**

- VIANA, M.M., DE PAULA C.C, MIQUITA D.R., MOHALLEM N.D.S., Preparation of Nano and Microcrystals of Silver Using Titania Xerogel Matrix as Template, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2011) - DOI: 10.1007/s10971-011-2455-2.

**3) Trabalhos publicados em anais de evento (completo)**

- VIANA, M.M., MOHALLEM N.D.S., Synthesis and Characterization of Ag/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Thin Films, *World Journal of Engineering*, v.6, p1069 (2009).

**4) Trabalhos publicados em anais de evento (resumo)**

- MOHALLEM, N.D.S., VIANA M.M., MIQUITA D.R., BALZUWEIT K., Study of Phase Transition on Composite Thin Films Formed by Silver Dispersed in Titania Matrix In:

21° Encontro de Usuários do LNLS, 2011, Campinas p.178 (2011).

- MOHALLEM, N.D.S., VIANA M.M., SEARA L.M., MIQUITA D.R., DE PAULA, C.C., Microscopy Studies of Formation of Ag/TiO<sub>2</sub> Thin Films In: 17th INTERNATIONAL MICROSCOPY CONGRESS (IMC17 – Proceedings) Rio de Janeiro (2010).
- VIANA, M.M., MOHALLEM, N.D.S., MEDEIROS F.H.A., Synthesis and Characterization of Freeze-Dried TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites In: 17th INTERNATIONAL MICROSCOPY CONGRESS (IMC17 – Proceedings) Rio de Janeiro (2010).
- VIANA, M.M., SOBRINHO S.I., SILVA PINTO E., DE PAULA C.C., MOHALLEM N.D.S., MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF Ag/TiO<sub>2</sub> THIN FILMS PREPARED BY SOL-GEL PROCESS IN STAINLESS STEEL SUBSTRATE In: XXII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, Belo Horizonte, Acta Microscopica. Caracas: IVIC Carretera Panamericana v.18B (2009).
- VIANA, M.M., MOHALLEM N.D.S., Filmes-finos de Dióxido de Titânio Nanoestruturado e Nanoparticulado Confeccionados pelo Método Sol-Gel In: 18 ° RAU - Reunião Anual de Usuários do LNLS, Campinas p. 217 (2008).
- VIANA, M.M., MOHALLEM N.D.S., Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Ag Thin Films Prepared by Sol-gel Process - A Comparative Study In: 2<sup>nd</sup> International Meeting on Developments in Materials, Process and Applications of Nanotechnology, 2008, Cambridge, MPA 2008 Abstracts Book p.117 (2008).