DEPOSIÇÃO A PLASMA DE FILMES FINOS FOTOCATALÍTICOS DE ZnO DOPADOS COM TiO_2 UTILIZANDO CILINDROS CATÓDICOS

Lima, L.L.F[1]; Lopes-Moriyama, A.L.[2]; Junior, E.O.[3]; Costa, B.T.[4]; Libório, A.F.[5]; da Silva, A.L.[6];Libório, M.S.[7]; Costa, T.H.C[8].

1 – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

2 – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN

3 – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

4 – Bacharelado em Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

5 – Bacharelado em Tecnologia da Informação, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

6 – Bacharelado em Engenharia Téxtil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

7 – Escola de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

8 – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

Av. Senador Salgado Filho, S/N. Natal, CEP 59078-900, RN.

Autor: luciano.fernandes.089@ufrn.edu.br [1]
andre.moriyama@ufrn.br [2]
edivan.oliveira.016@ufrn.edu.br [3]
brunateixeira644@gmail.com [4]
ana.liborio.116@ufrn.edu.br [5]
anderson.lucas.700@ufrn.edu.br [6]
maxwellsantana@ect.ufrn.br [7]
thercioc@gmail.com [8]

Resumo: Este trabalho visa a produção de filmes finos de óxido de zinco (ZnO) dopados com dióxido de titânio (TiO2) em vidro float e tecido, utilizando deposição a plasma para atuar como fotocatalisadores. Esses filmes podem degradar impurezas em efluentes, contribuindo para a redução destes. A deposição foi realizada usando a técnica de Cilindros Catódicos, com pós compactados. Foram feitas três deposições: duas com materiais puros (ZnO e TiO2) e uma dopagem (ZnO+TiO2). A caracterização dos filmes analisou microestrutura, composição química, propriedades ópticas e fotocatalíticas. Os filmes dopados apresentaram melhor performance na degradação do corante Azul de Metileno, sendo promissores tanto para a indústria metal-mecânica quanto para o setor de energias renováveis.

Palavras-chave: Filmes finos, óxido de zinco e cilindros catódicos.

INTRODUÇÃO

O óxido de zinco (ZnO) tem sido extensivamente utilizado devido às suas propriedades químicas e físicas únicas, que o tornam adequado como fotocatalisador, catalisador e material funcional. Entre suas características estão a não toxicidade, facilidade de operação e síntese, alta estabilidade, propriedades semicondutoras, reatividade fotoinduzida, estruturas ópticas e elétricas ajustáveis, bem como uma energia de band gap desejável de 3,3 eV e uma energia de ligação excitônica de 60 meV [1]. Como fotocatalisador, o ZnO é comparável ao TiO2, outro material amplamente estudado para aplicações como separação fotocatalítica de água e remoção de compostos orgânicos[2,3]. A modificação do ZnO por meio da engenharia estrutural e do acoplamento com diferentes materiais 2D como fotocatalisador tem despertado grande interesse.

Os revestimentos de TiO2 possuem boas propriedades que facilitam a sua fusão com outras substancias podendo ser compatível com outros materiais, além disso, são amplamente utilizados em camadas de barreira de difusão em dispositivos semicondutores, demonstrando ser um dos mais promissores fotocatalisadores[4]. A partir disso é possível dopar um o TiO_2 junto ao ZnO.

Um dos grandes problemas da produção destes compostos está em sua síntese. Para a produção destes filmes são utilizadas diversas técnicas como síntese hidrotérmica[5], reação de Fehling[6],irradiação ultrassônica [7],síntese por auto moagem[8], polimerização oxidativa química[2], abordagem ultrassônica com ativação química[9].

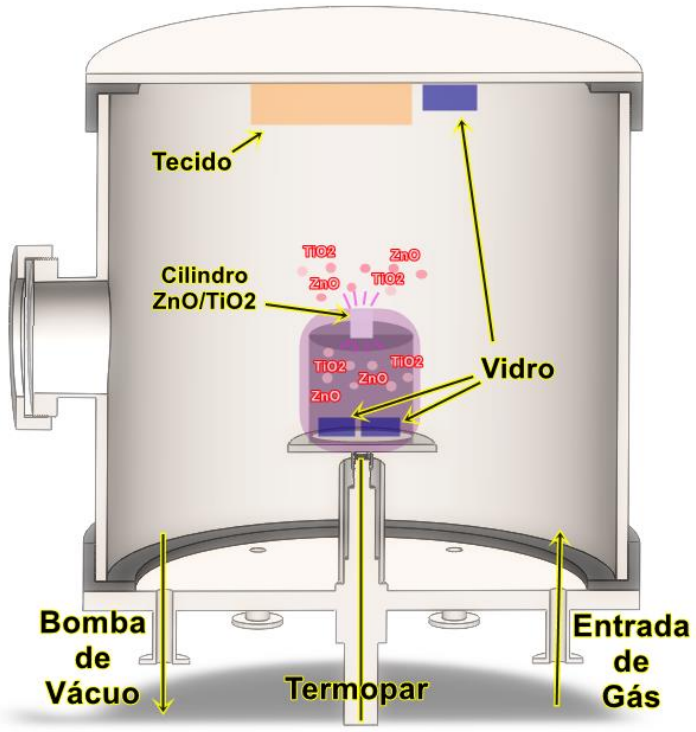
A deposição de filmes finos utilizando a deposição a plasma permite o controle de uma variedade de parâmetros: Temperatura, polarização do substrato, pressão de trabalho, composição da atmosfera de trabalho entre outros. Para cada alteração efetuada no processo de formação do filme, propriedades físicas e químicas também podem ser modificadas, possibilitando o controle das características do filme de acordo com a aplicação escolhida. Assim, finalidades diversas são atendidas graças ao controle das propriedades dos filmes. Esse controle justifica a utilização do plasma na produção de filmes finos de ZnO-TiO2, facilitando a síntese e a sua construção.

Neste trabalho foi depositado através do plasma com a nova técnica de Cilindros Catódicos filmes finos de ZnO, TiO_2 e ZnO+TiO_2 em substratos de vidro, afim de analisar as propriedades fotocatalíticas e opticas do filme.

MATERIAIS E MÉTODOS

Placas finas e retangulares de vidro foram usadas como substrato e posicionadas sobre uma alumina (potencial flutuante) no cátodo do reator para realizar a deposição interna à gaiola. Além disso, foi colocado um tecido na tampa do reator para analisar a deposição externa (Fig.1). A escolha do tecido na tampa superior está relacionada à baixa temperatura nessa região, uma vez que as temperaturas medidas pelo termopar refletem exclusivamente as condições no cátodo.

Figura 1 – Esquema do reator onde ocorre a deposição por Cilindros Catódicos.



Os cilindros de ZnO, TiO_2 e ZnO+TiO_2 foram compactados com 3Ton em uma prensa hidráulica e utilizando matriz de compactação. A mistura dos pós foi garantida através de moagem de alta energia utilizando moinho planetário. Os parâmetros dos tratamentos seguiram as condições apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Nome das amostras, parâmetros e condições de tratamento.

Amostra	Quantidade de Cilindros	Tempo	Gás/Fluxo	Potência
TiO_2	1	2h	Argônio 2sccm	68W
ZnO	1			69W
$ZnO+TiO_2$	4			73W

Após as deposições, as amostras foram caracterizadas utilizando Mecroscopia Eletrônica de Varredura (MEV), os vidros por difração de raios X usando um difratômetro Shimadzu de alta resolução (modelo XRD-7000) com radiação Kα de cobre na configuração de ângulo rasante a 40 kV e 30 mA. A análise foi realizada com um ângulo de incidência de 3º, um passo de 0,02º a cada 0.5s, e varreu de 20º a 80º. Para o ensaio de degradação, foi adotado o processo de sonofotocatálise, utilizando uma estufa equipada com luzes UV. As amostras foram imersas em uma solução (0,016g/L) de azul de metileno + água destilada, acondicionada em um béquer, que foi posicionado em um banho ultrassônico no interior da estufa. A cada intervalo de 30 minutos, uma pequena quantidade da solução era coletada, e sua absorbância era medida em um espectrofotômetro, a fim de determinar o nível de degradação do corante, durante este ensaio os 30 primeiros minutos a amostra ficou apenas em banho ultrassônico na estufa com a luz UV apagada, para observar a adsorção do corante na amostra.

RESULTADOS

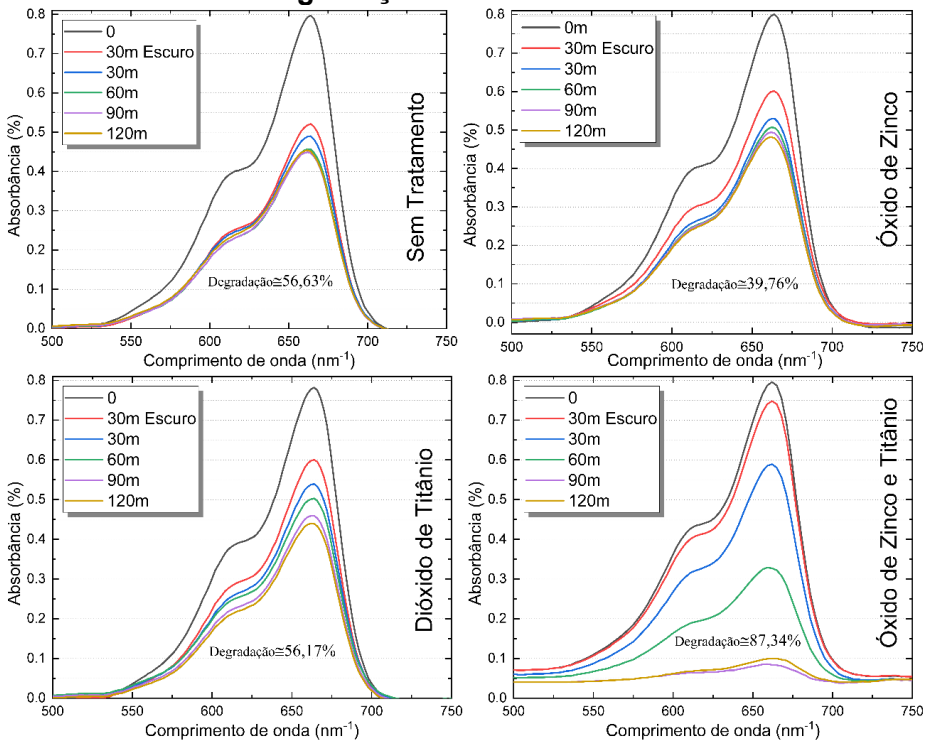
Durante as análises de sonofotodegradação, foi observado que os filmes depositados em vidro não tiveram efeito na degradação do azul de metileno na solução. Portanto, os resultados não serão apresentados. Esse comportamento pode estar relacionado à cinética do plasma no interior da gaiola catódica, que pode ter formado um filme contínuo, dificultando a interação do fluido com a camada depositada. Essa hipótese ainda precisa ser investigada. Contudo, as amostras em tecido demonstraram resultados curiosos, a começar pela amostra não tratada, que de acordo com a Fig. 2, apresenta uma sutil degradação visual, porém, ao analisar o gráfico de absorbância apresentado na Fig. 3, ouve uma degradação de 56,63% do corante na solução, mas isso se torna replicado nas amostras de tecido ao qual foram feitos os tratamentos de ZnO e TiO_2

separadamente. Porém, nos gráficos de absorbância da Fig. 3 é possível notar uma suavização no decaimento da absorbância das amostras tratadas se comparado a não tratada, isso ocorre porque a superfície do tecido tratado é mais hidrofóbica, devido a influência das modificações do plasma na superfície do tecido provocando um aumento da energia superficial. Também, é possível observa que a degradação que ocorre nestas amostras, ocorre unicamente pela adsorção do corante pelo tecido, evidenciado pela amostra não tratada e pelas curvas de absorbância semelhante, e que ao final dos experimentos o tecido apresentava a coloração azulada.

A amostra tratada com os cilindros de ZnO e TiO2 mostrou-se eficiente na fotodegradação do azul de metileno, evidenciada pela clarificação da coloração da solução. Além disso, a amostra apresentou baixa adsorção do corante. Esse comportamento pode ser explicado pela impregnação do material fotocatalítico na superfície do tecido, confirmando a deposição externa característica da técnica de cilindros catódicos. Esse material depositado degradou o corante a uma porcentagem de 87,34% em um tempo de 120 minutos, como mostrado na Fig. 3.

Figura 2 – Imagens fotográficas da solução de azul de metileno em após 120m da sonofotodegradação.

Figura 3 – Absorbância das soluções de azul de metileno durante a sonofotodegradação em diferentes momentos.



CONCLUSÃO

Este estudo apresentou a produção e caracterização de filmes finos de ZnO, TiO2 e ZnO dopado com TiO2 depositados em vidro e tecido por meio da técnica de cilindros catódicos. Os resultados mostraram que os filmes depositados em vidro não foram eficazes na degradação do azul de metileno, provavelmente devido à formação de uma camada contínua que dificultou a interação entre o fluido e o filme. Em contraste, as amostras depositadas em tecido demonstraram eficiência na fotodegradação do corante, principalmente aquelas tratadas com os cilindros de ZnO e TiO2 combinados, alcançando uma degradação de 87,34% em 120 minutos. Este desempenho foi atribuído à deposição externa do material fotocatalítico, que resultou em uma baixa adsorção do corante na superfície do tecido e em uma clara clarificação da solução. Os resultados confirmam o potencial dos filmes finos de ZnO-TiO2 como fotocatalisadores eficientes, destacando a importância da técnica de deposição a plasma para controle das propriedades dos filmes, visando aplicações na degradação de poluentes em efluentes. A investigação adicional sobre o comportamento dos filmes em diferentes substratos pode contribuir para otimizar essa abordagem em futuras aplicações.

REFERÊNCIAS

1. Kao LH, Chuang KS, Catherine HN, et al. MoS2-coupled coniferous ZnO for photocatalytic degradation of dyes. *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2023;142:104638. doi:10.1016/j.jtice.2022.104638

2. Reddy KR, Nakata K, Ochiai T, Murakami T, Tryk DA, Fujishima A. Facile Fabrication and Photocatalytic Application of Ag Nanoparticles-TiO2 Nanofiber Composites. *J Nanosci Nanotechnol*. 2011;11(4):3692-3695. doi:10.1166/JNN.2011.3805

3. Irala DR, Fontana LC, Sagás JC, Maciel HS. The effects of plasma nitriding pretreatment in steel substrates on the photocatalytic activity of TiO2 films. *Surf Coat Technol*. 2014;240:154-159. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2013.12.029

4. Lopes RF, da Costa JAP, Silva W, et al. TiO2 anti-corrosive thin films on duplex stainless steel grown using cathodic cage plasma deposition. *Surf Coat Technol*. 2018;347:136-141. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.04.074

5. Lei MY, Liu CM, Zhou YG, et al. Microstructure and photoluminescence of MoS 2 decorated ZnO nanorods. *Chinese Journal of Physics*. 2016;54(1):51-59. doi:10.1016/j.cjph.2016.03.003

6. Reddy KR, Sin BC, Yoo CH, et al. A new one-step synthesis method for coating multi-walled carbon nanotubes with cuprous oxide nanoparticles. *Scr Mater*. 2008;58(11):1010-1013. doi:10.1016/J.SCRIPTAMAT.2008.01.047

7. Zhang Y, Lee S, Reddy KR, Gopalan AI, Lee K. Synthesis and characterization of core-shell SiO 2 nanoparticles/poly(3-aminophenylboronic acid) composites. *J Appl Polym Sci*. 2007;104(4):2743-2750. doi:10.1002/app.25938

8. Reddy KR, Lee KP, Gopalan AI. Self-Assembly Directed Synthesis of Poly (<I>ortho</I>-toluidine)-Metal (Gold and Palladium) Composite Nanospheres. *J Nanosci Nanotechnol*. 2007;7(9):3117-3125. doi:10.1166/jnn.2007.692

9. Hassan M, Haque E, Reddy KR, Minett AI, Chen J, Gomes VG. Edge-enriched graphene quantum dots for enhanced photo-luminescence and supercapacitance. *Nanoscale*. 2014;6(20):11988-11994. doi:10.1039/C4NR02365J

ABSTRACT

This work aims to produce zinc oxide (ZnO) thin films doped with titanium dioxide (TiO2) on float glass and fabric using plasma deposition to act as photocatalysts. These films have the potential to degrade impurities in effluents, contributing to their reduction. The deposition was performed using the Cathodic Cylinder technique with compacted powders. Three depositions were carried out: two with pure materials (ZnO and TiO2) and one with a doping (ZnO+TiO2). The characterization of the films included analyses of microstructure, chemical composition, optical, and photocatalytic properties. The doped films showed better performance in degrading the Methylene Blue dye, making them promising for both the metal-mechanical industry and the renewable energy sector.

Keywords: Thin films, zinc oxide, cathodic cylinders.