



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS**



**Dissertação de Mestrado**

**Ineida Maria de Oliveira e Silveira**

**Estudo dos Parâmetros de Processo para a Produção de  
Filmes Finos à Base de Sílica e Titânia Processados  
por Sol-Gel**

**Belo Horizonte  
Setembro de 2016**

INEIDA MARIA DE OLIVEIRA E SILVEIRA

**Estudo dos Parâmetros de Processo para a Produção de  
Filmes Finos à Base de Sílica e Titânia Processados  
por Sol-Gel**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Cefet-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização de Materiais, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Ciência e Desenvolvimento de Materiais

Linha de Pesquisa: Seleção, Processamento e Caracterização

Orientador: Dr. Rogério Antônio Xavier Nunes

Belo Horizonte  
Setembro de 2016

Silveira, Ineida Maria de Oliveira e.  
S587e Estudo dos parâmetros de processo para a produção de filmes finos à base de sílica e titânia processados por sol-gel / Ineida Maria de Oliveira e Silveira. - 2016.  
133 f. : il.; grafs. –

Orientador: Rogério Antonio Xavier Nunes.  
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2016.

Bibliografia.

1. Filmes finos. 2. Sílica. 3. Dióxido de titânio. I. Nunes, Rogério Antônio Xavier. II. Título.

CDD: 530.4275



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

*DISSERTAÇÃO DE MESTRADO*  
*“ESTUDO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO PARA A*  
*PRODUÇÃO DE FILMES FINOS À BASE DE SÍLICA E*  
*TITÂNIA PROCESSADOS POR SOL-GEL”*

Autor: Ineida Maria de Oliveira e Silveira

Orientador: Prof. Dr. Rogério Antônio Xavier Nunes

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Rogério Antônio Xavier Nunes (ORIENTADOR)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Flávio Renato de Góes Padula  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Profª. Drª. Vilma da Conceição Costa  
Polícia Civil do Estado de Minas Gerais

Belo Horizonte, 26 de Setembro de 2016.

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à minha mãe, Olinda.  
Ao meu marido, Gilson. E aos meus filhos,  
Marco Antônio e Ana Maria.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Rogério Antônio Xavier Nunes por acreditar em meu potencial, pela oportunidade, orientação, confiança, incentivo e dedicação. Minha admiração e gratidão pelo trabalho desenvolvido.

Ao meu marido Gilson pelo carinho, companheirismo, paciência, apoio e compreensão. Todo o meu amor!

Aos meus filhos Marco Antônio e Ana Maria por serem motivadores especiais desta minha conquista. Grandes presentes de Deus em minha vida!

Ao meu pai, Teodoro (*in Memoriam*), pelo exemplo de vida e pela luz que irradiava! Todo o meu amor e gratidão! Saudades eternas!!

À minha querida mãe, Olinda, pelo exemplo de luta e conquistas. Pela base sólida de caráter, amor e dedicação. Toda a minha admiração e amor!

Aos queridos irmãos: Dinamares, Lucília, Ananias, Lindáurea, Adelmo, Berenice, Andréia e Teodoro pelo carinho e apoio. A vocês, o meu amor, minha admiração e gratidão!

À Madrinha Marília, à Sueli e ao Célio, por me motivarem sempre com suas palavras carinhosas!

À querida Débora pelo companheirismo, amizade e apoio. Por me fazer acreditar, nos momentos mais difíceis desta caminhada, que nem tudo estava perdido. A você, toda a gratidão e carinho!

Ao Diego, pela companhia, apoio e amizade!

A todos os amigos que, direta ou indiretamente, colaboraram com a realização deste trabalho.

Ao Cefet pelo incentivo aos estudos e ao POSMAT (Programa de Mestrado em Engenharia de Materiais) pelo apoio financeiro.

Aos professores e funcionários do Departamento de Mestrado em Engenharia de Materiais do Cefet-MG, pela dedicação e profissionalismo.

À equipe do laboratório de físico-química do Departamento de Química da UFMG, em especial ao Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira pela disponibilização do uso do UV-Vis e à querida Ana Pacheli pelo apoio na operação do Espectrofotômetro UV-Vis.

A Deus, não por ser o último, mas, o mais importante! Por conceder-me a oportunidade de viver este momento grandioso de aprendizado e conviver com pessoas muito especiais. Por me fazer perceber que não há obstáculos quando se tem objetivos.

*“Se a princípio a ideia não é absurda, então,  
não há esperança para ela”.*

**Albert Einstein**

## RESUMO

Foram desenvolvidas sínteses à base de SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e de híbridos SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> usando o TEOS (tetraetil-ortossilicato) e TIP (isopropóxido de titânio) como precursores de sílica e titânia, respectivamente. A partir destas sínteses, monocamadas e duplas camadas de filmes finos puros e híbridos foram depositados sobre substrato de vidro pelo método sol-gel dip-coating. Variando velocidade de deposição dos filmes finos, tratamentos térmicos foram realizados sob diferentes temperaturas por um tempo mínimo de aquecimento de 30 min. Os filmes finos apresentaram transparência, homogeneidade, ausência de trincas, boa aderência e dureza. A influência da composição na estrutura e nas propriedades morfológicas foram estudadas por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura revelando uma estrutura anatásio para filmes finos 100%TiO<sub>2</sub> com tamanhos de cristalito em torno de 17 – 39 nm. O estudo da propriedade reflexiva realizado através de análises de espectrofotometria UV-Vis juntamente com medidas de ângulo de contato revelou tanto características reflexivas quanto antirreflexivas e autolimpantes associadas a uma super-hidrofilicidade natural.

Palavras-chave: híbridos; sol-gel; antirreflexo; autolimpante; super-hidrofilicidade.

## ABSTRACT

In this study we developed stable syntheses based on SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> its hybrids using TEOS (tetraethyl orthosilicate) and IPT (titanium isopropoxide) as the silica and titania precursors, respectively. From these syntheses monolayers and double layers of pure and hybrid thin films were deposited on glass substrates by sol-gel dip-coating method. Thin films varying the deposition rate, heat treatments were performed at different temperatures for a minimum time of 30 min heating. The thin films showed transparency, uniformity, no cracks, good adhesion and hardness. The influence of composition on the structure and morphological properties were studied by X-ray diffraction and scanning electron microscopy revealing an anatase structure for 100% TiO<sub>2</sub> thin films with crystallite sizes around 17-39 nm. The study of the reflective property held by UV-Vis spectrophotometry analysis along with contact angle measurements revealed both reflective characteristics as antirreflexivas and self-cleaning associated with a super-hydrophilicity natural.

Keywords: hybrid; sol-gel; anti-reflective; self-cleaning; super-hydrophilicity.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas polimórficas do $\text{TiO}_2$ .....	27
Figura 2-Superfície hidrofílica (a) ilustrada com uma gota de água; superfície super-hidrofílica (b) com ângulo de contato da água de $0^\circ$ . ....	31
Figura 3-Modelo estrutural para a superfície de $\text{TiO}_2$ . a) (Antes da irradiação UV) o grupo OH está ligado a uma vacância de oxigênio. b) (No estado de transição) buraco fotogerado é aprisionado ao oxigênio. c) (Depois da irradiação UV) novos grupos OH são formados.....	32
Figura 4-Espectro eletromagnético e espectro solar. ....	33
Figura 5-O efeito fotocatalítico sobre uma superfície. ....	34
Figura 6-Eschema simplificado da refletância em um filme fino monocamada depositado sobre um substrato de vidro. ....	37
Figura 7-Passos envolvidos no processo sol-gel de deposição de filmes finos. ....	44
Figura 8-Eschema dos feixes de luz que são observados em uma análise de transmitância ou refletância. $I_0$ corresponde à intensidade do feixe incidente; $I_R$ é a intensidade do feixe refletido e $I_T$ é a intensidade do feixe transmitido. ....	46
Figura 9-Eschema do espectrofotômetro de UV-Vis de feixe único. ....	48
Figura 10-Eschema do espectrofotômetro de UV-Vis de feixe duplo.....	48
Figura 11-Difração de raios X.....	49
Figura 12-Desenho esquemático para comparação entre o MO e o MEV. ....	51
Figura 13- Aparelho para teste de dureza a lápis.....	52
Figura 14 - Energias de superfície entre uma gota de líquido e um sólido.....	54
Figura 15 - (a) Microseringa; (b) Goniômetro pertencente ao CEFET/MG. ....	55
Figura 16 - Relação entre molhabilidade e ângulo de contato. ....	56
Figura 17- Esquema simplificado do experimento de medida do ângulo de contato. ....	56

Figura 18- Exemplos de superfícies hidrofóbicas: (a) Flor-de-lótus; (b) Asas de borboletas, na caixa do canto inferior direito são mostradas suas estruturas micrométricas. (c) Materiais autolimpantes (exemplo de superfície hidrofílica).....	57
Figura 19 - Síntese ST1, após 5 meses de envelhecimento. ....	62
Figura 20 - Síntese ST2, após 5 meses de envelhecimento. ....	63
Figura 21 - Síntese ST3, após 130 dias de envelhecimento. ....	65
Figura 22 - Síntese ST4, após 130 dias de envelhecimento. ....	66
Figura 23 - Sínteses T2 e T3, após 1 dia de envelhecimento. ....	67
Figura 24 - Banho ultrassom do Laboratório de Tribologia e Superfícies do Cefet/MG. ....	70
Figura 25 - (a) Aparelho de deposição do Laboratório de Tribologia e Superfícies do Cefet/MG. (b) Deposição de filme fino. ....	71
Figura 26 - Forno Mufla do Laboratório de Tribologia e Superfícies do Cefet/MG. ...	71
Figura 27 - Amostras de filmes finos produzidos.....	73
Figura 28 - Espectros de refletância difusa no UV-Vis das amostras confeccionadas a partir da síntese ST1, nos comprimentos de onda de 280 a 780 nm. ....	81
Figura 29 - Refletância difusa média dos filmes finos produzidos a partir da síntese ST1 no intervalo de comprimentos de onda de 280 a 780 nm. ....	82
Figura 30 - Espectros de refletância difusa no UV-Vis das amostras confeccionadas a partir da síntese ST2, nos comprimentos de onda de 280 a 780 nm. ....	83
Figura 31 - Refletância difusa média dos filmes finos produzidos a partir da síntese ST2 no intervalo de comprimentos de onda de 280 a 780 nm. ....	84
Figura 32 - Espectros de refletância difusa no UV-Vis das amostras confeccionadas a partir da síntese T1, nos comprimentos de onda de 280 a 780 nm.....	86
Figura 33 - Refletância difusa média dos filmes finos produzidos a partir da síntese T1 no intervalo de comprimentos de onda de 280 a 780 nm.....	87
Figura 34 - Espectros de refletância difusa no UV-Vis das amostras confeccionadas a partir da síntese T2, nos comprimentos de onda de 280 a 780 nm.....	88

Figura 35 - Refletância difusa média dos filmes finos produzidos a partir da síntese T2 no intervalo de comprimentos de onda de 280 a 780 nm.....	89
Figura 36 - Espectros de refletância difusa no UV-Vis das amostras confeccionadas a partir da síntese T3, nos comprimentos de onda de 280 a 780 nm.....	90
Figura 37 - Refletância difusa média dos filmes finos produzidos a partir da síntese T3 no intervalo de comprimentos de onda de 280 a 780 nm.....	91
Figura 38 - Espectros de refletância difusa dos filmes finos dupla camada DC-STA e DC-STB e de suas respectivas camadas inferior de sílica no intervalo de comprimentos de onda de 280 a 780 nm. ....	93
Figura 39 - Refletância difusa média dos filmes finos dupla camada DC-STA e DC-STB e de suas respectivas camadas inferior de sílica no intervalo de comprimentos de onda de 280 a 780 nm. ....	94
Figura 40 - Espectros de refletância difusa dos filmes finos de sílica e titânia e filmes finos híbridos SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> , comprimentos de onda de 280 a 780 nm. ....	96
Figura 41 - Refletância difusa média dos filmes finos de sílica e titânia e filmes finos híbridos SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> na faixa de comprimentos de onda de 280 a 780 nm. ....	98
Figura 42 - Gráfico de dispersão da refletância difusa (%) versus espessura (nm) para os filmes finos híbridos, de SiO <sub>2</sub> e de TiO <sub>2</sub> .....	99
Figura 43 - Gráfico de dispersão da refletância difusa (%) versus porosidade (%) para os filmes finos híbridos, de SiO <sub>2</sub> e de TiO <sub>2</sub> .....	100
Figura 44 - Espectros de refletância difusa dos filmes finos de titânia T1-015, T2-015_1H e T3-015_1H, entre 280 e 780 nm.....	101
Figura 45 - Refletância difusa média dos filmes finos de titânia T1-015, T2-015_1H e T3-015_1H, entre 280 e 780 nm. ....	103
Figura 46 - Difratoograma de raios X do filme fino híbrido resultante da síntese ST1. ....	105
Figura 47 - Imagens dos pós obtidos após secagem e tratamento térmico do sol das sínteses híbridas ST1 e ST2. ....	106
Figura 48 - Espectro de difração de raios X do pó obtido após secagem e tratamento térmico do sol da síntese híbrida ST1. ....	106

Figura 49 - Espectro de difração de raios X do pó obtido após secagem e tratamento térmico do sol da síntese híbrida ST2. ....	107
Figura 50 - Pó da síntese T1. (a) Imagem após secagem e tratamento térmico do sol; (b) Imagem do pó obtido após maceração da amostra. ....	108
Figura 51 - Espectro de difração de raios X do pó obtido após secagem e tratamento térmico do sol da síntese híbrida ST2. ....	108
Figura 52 - Microscopia eletrônica de varredura do filme fino de TiO <sub>2</sub> confeccionado a partir da síntese T1, aumento de 50 X na região de fronteira do filme/substrato. ...	111
Figura 53 - Gota de água deionizada sobre a superfície de filmes finos de titânia. ....	112
Figura 54 - Filmes finos antes do ensaio de adesão por teste de fita. ....	116
Figura 55 - Filmes finos após do ensaio de adesão por teste de fita. ....	116
Figura 56 - Detalhamento dos cortes cruzados feitos nos filmes finos de SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> e SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> para realização do ensaio de adesão pelo teste de fita. ....	117
Figura 57 - Imagens microscópicas das amostras após realização dos ensaios de aderência pelo teste de fita das amostras híbridas. ....	118
Figura 58 - Imagens microscópicas das amostras após realização dos ensaios de aderência pelo teste de fita das amostras de titânia. ....	119

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Radiação UV, seus comprimentos de onda e energia. ....	34
Tabela 2- Classificação da aderência em função da percentagem de área removida. .....	53
Tabela 3- Resumo das sínteses produzidas. ....	60
Tabela 4- Variáveis de Processos das amostras produzidas a partir da síntese ST1. .....	62
Tabela 5- Variáveis de Processos das amostras produzidas a partir da síntese ST2. .....	64
Tabela 6- Variáveis de Processos das amostras produzidas a partir da síntese T1.	66
Tabela 7- Variáveis de Processos das amostras produzidas a partir da síntese T1.	68
Tabela 8- Variáveis de Processos das amostras produzidas a partir da síntese T3.	68
Tabela 9- Variáveis de Processos das amostras produzidas a partir da síntese S. ...	69
Tabela 10- Variáveis de Processos das amostras produzidas a partir de dupla camada. .....	69
Tabela 11- Composição nominal (%), pH do sol, velocidade de deposição e condições de tratamento térmico temperatura e tempo. ....	72
Tabela 12- Refletância difusa em $\lambda = 632,8$ nm e resultados de índice de refração (n), transmitância mínima ( $T_{\min}$ ), porosidade (P) e espessura (d) para os filmes finos confeccionados a partir da síntese ST1. ....	83
Tabela 13- Refletância difusa em $\lambda = 632,8$ nm e resultados de índice de refração (n), transmitância mínima ( $T_{\min}$ ) porosidade (P) e espessura (d) para os filmes finos confeccionados a partir da síntese ST2. ....	85
Tabela 14- Refletância difusa em $\lambda = 632,8$ nm e resultados de índice de refração (n), transmitância mínima ( $T_{\min}$ ), porosidade (P) e espessura (d) para os filmes finos confeccionados a partir da síntese T1.....	88

Tabela 15- Refletância difusa em $\lambda = 632,8$ nm e resultados de índice de refração (n), transmitância mínima ( $T_{\text{mín}}$ ), porosidade (P) e espessura (d) para os filmes finos confeccionados a partir da síntese T2.....	90
Tabela 16- Refletância difusa em $\lambda = 632,8$ nm e resultados de índice de refração (n), transmitância mínima ( $T_{\text{mín}}$ ), porosidade (P) e espessura (d) para os filmes finos confeccionados a partir da síntese T3.....	92
Tabela 17- Refletância difusa em $\lambda = 632,8$ nm e resultados de índice de refração (n), transmitância mínima ( $T_{\text{mín}}$ ), porosidade (P) e espessura (d) para os filmes finos dupla camada DC-STA e DC-STB e de suas respectivas camadas inferior de sílica. ....	95
Tabela 18- Refletância difusa em $\lambda = 632,8$ nm e resultados de índice de refração (n), transmitância mínima ( $T_{\text{mín}}$ ), porosidade (P) e espessura (d) para os filmes finos dupla camada DC-STA e DC-STB e de suas respectivas camadas inferior de sílica. ....	99
Tabela 19- Refletância difusa em $\lambda = 632,8$ nm e resultados de índice de refração (n), transmitância mínima ( $T_{\text{mín}}$ ), porosidade (P) e espessura (d) para dos filmes de titânia T1-015, T2-015_1H e T3-015_1H. ....	104
Tabela 20- Análise de EDS de filme fino de titânia. ....	110
Tabela 21- Ângulo de contato e energia superficial de filmes finos de titânia. ....	113
Tabela 22- Resultados dos ensaios de dureza pelo teste do lápis.....	115
Tabela 23 - Resultados dos ensaios de adesão pelo teste de fita. ....	120

## LISTA DE SÍMBOLOS

Å - Angstrom

$b$  - Largura à meia altura do pico de difração de raios X de uma amostra padrão

$bc$  – Banda de condução

$bv$  – Banda de valência

$B$  - Largura à meia altura do pico de difração de raios X

cm/min - Centímetro por minuto

$d$  - Espessura do filme

$E_{UV}$  - Energia no ultravioleta

$h\nu$  - Energia dos fótons

$I$  – Intensidade de luz transmitida pela amostra

$I_0$  – Intensidade do feixe incidente

$I_R$  – Intensidade do feixe refletido

$I_T$  – Intensidade do feixe transmitido

kV - Quilovolts

$k$  - Fator de forma, constante = 0,9

mA - Miliampères

mm - Milímetro

$n$  - Índice de refração

nm - Nanometro

$n_{ar}$  - Índice de refração do ar

$n_{filme}$  - Índice de refração do filme

$n_{sub}$  - Índice de refração do substrato vítreo

$P$  - Porosidade

$R$  - Refletância

$R_{632,8\text{ nm}}$  - Refletância difusa no comprimento de onda de 632,8 nm

rpm - Rotação por minuto

T - Transmitância

$T_{min}$  - Transmitância mínima

$(\alpha h\nu)^2$  - Coeficiente de absorção

$\theta$  - Graus radianos

$\lambda$  - Comprimento de onda

$\lambda_0$  - Comprimento de onda de 600 nm

$\mu\text{L}$  - Microlitro

$\mu\text{m}$  - Micrometro

$\tau$  - Tamanho médio do cristalito

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AcacH – Acetilacetona

ASTM - *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana de Testes e Materiais)

Cefet/MG - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

DEMAT - Departamento de Engenharia de Materiais

DRX - Difractometria de Raios X

EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy* (Espectroscopia de Energia Dispersiva)

EtOH - Etanol, álcool etílico

HCl - Ácido clorídrico

H<sub>2</sub>O – Água

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de hidrogênio

IR - Infravermelho

IsoOH - 2-propanol, isopropanol

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (Comitê Internacional de Padrões de Difração por Pó)

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MgF<sub>2</sub> – Fluoreto de magnésio

O<sub>2</sub> – Gás oxigênio

OH – Grupo hidroxila

OHAc - Ácido acético

SiO<sub>2</sub> – Sílica

TaO<sub>2</sub> – Óxido de tântalo

TEOS - Tetraetil-ortossilicato

TiO<sub>2</sub> - Titânia

TIP - Isopropóxido de titânio

Triton X-100 - Polietilenoglicol-terc-octilfenil éter

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

UV - Ultravioleta

UV-Vis - Ultravioleta-visível

ZnS – Sulfeto de zinco

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	21
1.1. Justificativa .....	23
1.2. Objetivos .....	24
1.2.1. <i>Objetivo geral</i> .....	24
1.2.2. <i>Objetivos específicos</i> .....	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	26
2.1. Filmes finos .....	26
2.1.1. <i>Filmes finos de SiO<sub>2</sub></i> .....	26
2.1.2. <i>Filmes finos de TiO<sub>2</sub></i> .....	27
2.1.3. <i>Filmes finos híbridos SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></i> .....	28
2.1.4. <i>Efeito hidrofílico do TiO<sub>2</sub></i> .....	30
2.1.5. <i>Efeito fotocatalítico do TiO<sub>2</sub></i> .....	33
2.2. Refletância .....	36
2.3. Tecnologias de recobrimento .....	41
2.3.1. <i>O Processo sol-gel</i> .....	42
2.3.2. <i>Processo de recobrimento sol-gel dip-coating</i> .....	43
2.4. Técnicas de caracterização.....	45
2.4.1. <i>Espectroscopia na região do ultravioleta-visível: UV-Vis</i> .....	45
2.4.2. <i>Difratometria de raios X</i> .....	48
2.4.3. <i>Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	50
2.4.4. <i>Dureza e Aderência</i> .....	51
2.4.5. <i>Medida do ângulo de contato – Goniometria</i> .....	53
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1. Preparo das sínteses e produção de filmes finos.....	59
3.1.1. <i>Síntese ST1 (15%TiO<sub>2</sub>-85%SiO<sub>2</sub>)</i> .....	60

3.1.2. Síntese ST2 (25%TiO <sub>2</sub> -75%SiO <sub>2</sub> ) .....	62
3.1.3. Síntese ST3 (20%TiO <sub>2</sub> -80%SiO <sub>2</sub> ) .....	64
3.1.4. Síntese ST4 (50%TiO <sub>2</sub> -50%SiO <sub>2</sub> ) .....	65
3.1.5. Síntese T1 (100%TiO <sub>2</sub> ) .....	66
3.1.6. Sínteses T2 e T3 (100%TiO <sub>2</sub> ) .....	67
3.1.7. Síntese S (100%SiO <sub>2</sub> ).....	68
3.2. Preparo dos filmes finos de dupla camada.....	69
3.3. Preparo e limpeza dos substratos .....	69
3.4. Deposição e tratamento térmico dos filmes finos .....	70
3.5. Caracterizações dos filmes finos .....	73
3.5.1. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	73
3.5.1.1. Propriedades baseadas na refletância difusa.....	74
3.5.2. Difratomia de raios X.....	74
3.5.2.1. Cálculo do tamanho do cristalito .....	75
3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura .....	76
3.5.4. Molhabilidade .....	76
3.5.5. Dureza pelo teste do lápis.....	77
3.5.6. Adesão por teste de fita.....	77
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	78
4.1. Estabilidade das soluções precursoras .....	78
4.1.1. Estabilidade das sínteses híbridas: ST1 e ST2 .....	78
4.1.2. Estabilidade das sínteses híbridas: ST3 e ST4.....	78
4.1.3. Estabilidade das sínteses de titânia: T1, T2 e T3.....	79
4.1.4. Estabilidade da síntese de sílica: S.....	80
4.2. Resultados de espectroscopia UV-Vis .....	80
4.2.1. Espectroscopia no UV-Vis das amostras confeccionadas a partir das sínteses híbridas	80

4.2.2. Espectroscopia no UV-Vis das amostras confeccionadas a partir das sínteses de titânia pura.....	85
4.2.3. Espectroscopia no UV-Vis das amostras produzidas com dupla camada.....	92
4.2.4. Comparação entre os filmes finos híbridos, filmes finos de sílica e filmes finos de titânia.....	95
4.2.5. Comparação entre os filmes finos de titânia.....	101
4.3. Resultados de difratometria de raios X.....	105
4.4. Resultados de microscopia eletrônica de varredura.....	109
4.5. Resultados de molhabilidade .....	111
4.6. Resultados de dureza e aderência.....	114
5. CONCLUSÕES .....	121
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	124
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	125

## 1. INTRODUÇÃO

O estudo de materiais cujos tamanhos das partículas que os constituem encontram-se na faixa dos nanômetros (chamados de nanomateriais) ganhou importância significativa no final do século XX, levando ao aparecimento e consolidação de toda uma área do conhecimento, hoje reconhecida como "Nanociência e Nanotecnologia" (ZARBIN, 2007).

Apesar da nanotecnologia e da nanociência ainda estarem no início do seu desenvolvimento, os avanços alcançados têm grande importância no meio acadêmico e industrial. De modo geral, a nanotecnologia e nanociência tratam do desenvolvimento e aplicação de sistemas e/ou dispositivos que apresentam novas propriedades. Tais propriedades visam a aplicabilidade em um conceito conhecido como nanoestruturas funcionais. As dimensões dessas estruturas compreendem a faixa de 1 a 100 nm, entretanto, é na faixa de 1 a 20 nm que as características e propriedades podem ser alteradas de forma significativa devido à grande influência de efeitos quânticos, de reconhecimento molecular e de aumento relativo da área superficial (NAKAMURA, 2012). Em termos macroscópicos, os nanomateriais apresentam propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas, eletrônicas e químicas que, por vezes, são surpreendentes e não previstas por métodos convencionais. Seu principal objetivo é entender como os átomos e moléculas podem ser arranjados e assim produzir materiais nanoestruturados funcionais (FERREIRA *et al.*, 2014).

Os materiais nanoestruturados ou nanomateriais podem ser constituídos por metais, óxidos, polímeros, fibras, óleos, semicondutores, etc. No caso da aplicação de semicondutores na nanotecnologia são dados como exemplos: os nanocatalisadores e fotocatalisadores, sensores, células solares, baterias de íon lítio, filmes antirreflexo, vidros condutores e janelas com filmes autolimpantes (LIU *et al.*, 2005).

Atualmente, a nanociência e nanotecnologia são consideradas como um campo emergente onde, continuamente, as barreiras entre a física, a química, engenharias, biotecnologia e ciência dos materiais são rompidas. Seu principal foco de estudo consiste em buscar o controle estrutural ao nível molecular, arranjando os átomos de modo a se conseguir um entendimento e controle das propriedades fundamentais da

matéria. Desenvolver sínteses estáveis e adequadas para a produção de filmes finos com propriedades específicas para uma determinada aplicação constitui-se em um desafio para a nanotecnologia. Alcançar propriedades específicas, sejam elas de natureza óptica, optoeletrônica, elétrica, dielétrica, mecânica, de molhabilidade, dentre outras significa necessitar de sínteses com uma composição eficiente capazes de influenciar nestas propriedades (MELO & PIMENTA, 2004; FERREIRA *et al.*, 2014).

Dependendo da propriedade que se deseja alcançar torna-se necessário, no entanto, misturar materiais. Devido à falta de materiais com propriedades específicas, filmes finos híbridos passaram a ser produzidos encontrando, desta forma, uma melhor funcionalização do revestimento. Para isto pode-se, por exemplo, variar a razão dos diferentes constituintes da síntese (HOUMARD, 2007; KERMADI *et al.*, 2014).

As propriedades ópticas consistem na resposta de um material à radiação eletromagnética, especialmente na região do espectro que engloba a luz visível, com extensão ao infravermelho e ultravioleta. Como os diversos materiais possuem diferentes respostas à radiação eletromagnética, torna-se importante para determinadas aplicações, prever e alterar esta resposta (CALLISTER, 2007). Propriedades ópticas como o antirreflexo e o desempenho fotocatalítico, dentre outras, tendem a ficar comprometidas dependendo da quantidade de SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> na composição das sínteses utilizadas para a deposição de filmes finos (KERMADI *et al.*, 2014; HELSCH e DEUBENER, 2012; HUANG *et al.*, 2012). Buscou-se neste trabalho de pesquisa desenvolver filmes finos à base de sílica e titânia com propriedades ópticas que possam atender a aplicações práticas.

Neste estudo foram propostas sínteses e, a partir destas, a produção de filmes finos de SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e de seus híbridos SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Os filmes finos foram preparados pelo método sol-gel por dip-coating. O objetivo foi avaliar a influência de parâmetros como velocidade de deposição, temperatura e tempo de tratamento térmico dos filmes finos, bem como a presença de um agente surfactante (Triton X-100) no sol para a obtenção de arranjos nanoestruturados. Atribui-se ao surfactante (o mesmo que agente estabilizador ou passivador) a capacidade de controlar o tamanho e forma das nanopartículas, podendo “funcionalizá-las”, modificando o seu comportamento

químico como, por exemplo, alterando sua solubilidade, pela variação de natureza da camada estabilizante (THOMAS *et al.*, 2002 e LEFF *et al.*, 1995. Apud OTUBO, 2009).

### 1.1. Justificativa

A nanociência e nanotecnologia são campos científico-tecnológicos empenhados em compreender como o controle estrutural da matéria ao nível molecular pode ser utilizado para a preparação de novos materiais com propriedades únicas e exclusivas. Desta forma, desenvolver nanomateriais para aplicações com propriedades específicas requer o controle da sua estrutura em escala atômica com morfologia e dimensões controladas (FERREIRA *et al.* 2014).

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. Seu campo de atuação é bastante extenso e suas aplicações podem ser encontradas, por exemplo, nas áreas de fotocatalise heterogênea, tubos absorvedores de energia, células solares, películas de baixa emissividade, recobrimentos antirreflexo, condutores transparentes e vidros autolimpantes, dentre outros (VIANA, 2011). Filmes finos nanoestruturados constituem, portanto, uma forma cada vez mais promissora para aplicações em revestimentos.

Por terem índices de refração diferentes e por exibirem baixa expansão térmica, estabilidade química e durabilidade mecânica, o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) são considerados materiais promissores para aplicações nanotecnológicas. Filmes finos híbridos destes dois materiais, preparados pelo método sol-gel e pela técnica dip-coating, revelaram uma excelente pureza e qualidade óptica (KERMADI, 2014).

O método sol-gel tem atraído muito interesse na produção de filmes finos devido à elevada pureza dos compostos obtidos, à estabilidade química e térmica, às baixas temperaturas de densificação necessárias para a obtenção de materiais, à adequação para produção contínua e à variedade de precursores químicos. Quando comparado a outros métodos de revestimento convencionais, outra vantagem do processo sol-gel

é o controle preciso da microestrutura do filme depositado, assim como o volume, tamanho dos poros e a área da superfície (BRINKER e SCHERER, 1990).

Por outro lado, a técnica de deposição dip-coating possibilita obter homogeneidade e reprodutibilidade e nos permite revestir substratos de diferentes formas e tamanho. O dip-coating é relatado na literatura como um método de baixo custo e que economiza tempo ao fabricar filmes finos (HELSCHE e DEUBENER, 2010). Outro fator relevante para o uso do método sol-gel por dip-coating consiste em um reduzido impacto ambiental.

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho consiste em desenvolver sínteses puras à base de sílica e titânia, bem como desenvolver sínteses híbridas  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  para produzir filmes finos pelo processo sol-gel e pela técnica dip-coating visando analisar parâmetros de influência em propriedades ópticas.

### 1.2.2. Objetivos específicos

A fim de se alcançar o objetivo geral pretende-se atingir os seguintes objetivos específicos:

- I. Desenvolver uma síntese estável de sílica pura usando TEOS como precursor do  $\text{SiO}_2$ ;
- II. Desenvolver uma síntese estável de titânia pura usando TIP como precursor do  $\text{TiO}_2$ ;
- III. Desenvolver sínteses híbridas estáveis de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  em diferentes proporções dos precursores TIP e TEOS;
- IV. Desenvolver monocamadas de filmes finos a partir da aplicação do método sol-gel com a técnica *dip-coating*;
- V. Avaliar o efeito da deposição de uma camada de titânia sobre um substrato de vidro previamente revestido de uma camada de sílica;

- VI. Ajustar o parâmetro velocidade para a produção de filmes visualmente íntegros;
- VII. Caracterizar os filmes finos obtidos quanto à sua morfologia estrutural visando obter informações quanto às suas propriedades físico-químicas, mecânicas e ópticas;
- VIII. Quantificar os valores de refletância difusa do substrato vítreo e dos revestimentos através de espectroscopia na região do ultravioleta e visível;
- IX. Analisar os parâmetros de influência nos resultados de refletância difusa, tais como: composição da síntese, velocidade do *dip-coating*, tempo de secagem do filme fino, tempo e temperatura de forno.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Filmes finos

Filmes finos são películas muito finas de materiais com espessuras na faixa de nanômetros ( $10^{-9}\text{m}$ ) a até alguns micrômetros ( $10^{-6}\text{m}$ ), utilizados na construção de dispositivos semicondutores, revestimentos ópticos, dispositivos fotovoltaicos, dentre outros. Embora esses materiais apresentem espessuras muito pequenas, são muito utilizados para desenvolvimento de aplicações tecnológicas que busquem funcionalidade e baixo custo.

A produção dos filmes finos pode ser realizada por meio de uma diversidade de técnicas, tais como: evaporação térmica a vácuo, deposição química a vapor, sol-gel, deposição eletrolítica e deposição por pulverização catódica. Todas as técnicas físicas de produção de filmes finos envolvem um processo padrão, onde os átomos ou moléculas são extraídos de um material e se depositam sobre a superfície de um substrato, dando origem ao filme fino.

A partir dos diferentes processos de deposição, diversos materiais têm sido usados na última década para o desenvolvimento de filmes finos com uma única camada ou, até mesmo de dupla camada. Dentre os materiais citam-se:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{TaO}_2$  e  $\text{MgF}_2$  (BOUHAFS, 1998; KESMEZ, 2009). Utilizar-se de filmes finos híbridos que satisfaçam uma propriedade específica é possível desde que parâmetros como a espessura, o tempo de secagem, a temperatura e o tempo de tratamento térmico sejam adequados.

#### 2.1.1. Filmes finos de $\text{SiO}_2$

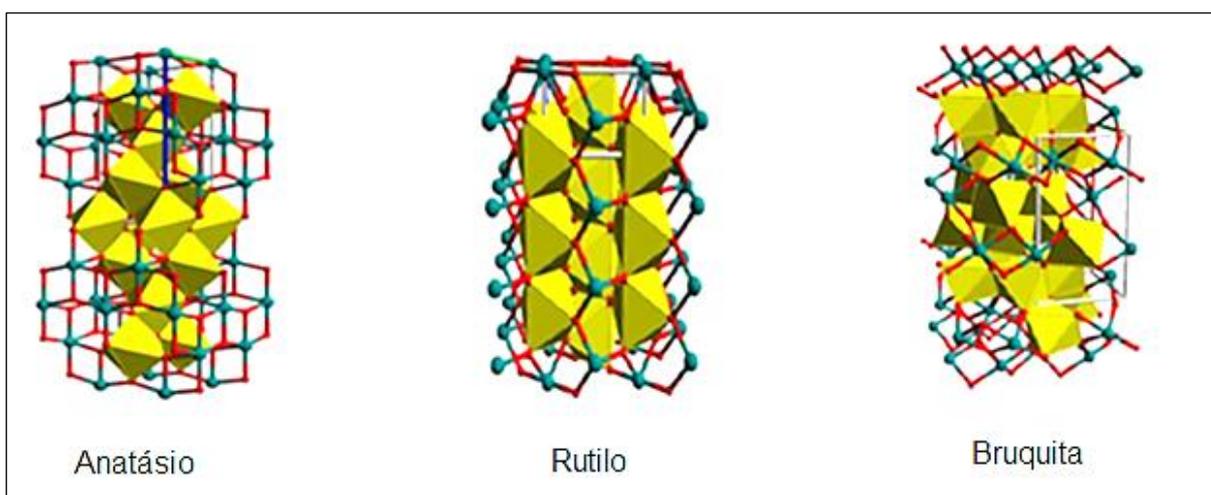
O dióxido de silício,  $\text{SiO}_2$ , é um material que apresenta um baixo índice de refração ( $n = 1,45$ ). Este óxido combinado com óxidos de elevado índice de refração são usados como revestimentos ópticos que podem operar na região espectral do UV ( $\sim 200\text{ nm}$ ) ao IR ( $\sim 3\ \mu\text{m}$ ) com baixa absorção.

As aplicações típicas do SiO<sub>2</sub> na forma de “*bulk*” (sólido massivo) incluem lentes, substratos, vidros especiais e prismas. Na forma de filmes finos, dentre outras aplicações, é empregado em revestimentos antirrefletores. Quando combinado com óxido de titânio em estrutura monocamada obtém-se um revestimento bifuncional com propriedade antirreflexiva (proporcionada pelo dióxido de silício) e fotocatalítica (proporcionada pelo dióxido de titânio), segundo Hensch e Deubener, 2012.

### 2.1.2. Filmes finos de TiO<sub>2</sub>

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um óxido metálico semicondutor, anfótero e polimórfico. É encontrado na natureza sob a forma de três diferentes polimorfos (Figura 1), a saber: bruquita (com estrutura ortorrômbica), rutilo (com estrutura tetragonal) e anatásio (também com estrutura tetragonal). Destes polimorfos o desejável, para esta pesquisa, é o anatásio por exibir boa atividade fotocatalítica (QI *et al.*, 2011).

Figura 1 - Estruturas polimórficas do TiO<sub>2</sub>.



Fonte: BATISTA, 2010.

Os revestimentos à base de TiO<sub>2</sub> podem ser aplicados sobre substratos transparentes, como vidro e plástico, podendo fornecer, por exemplo, uma propriedade autolimpante (NAKATA *et al.*, 2011), tão desejável para prevenir ou minimizar acúmulos de sujeiras. Quando depositado na forma de filme fino, a forma cristalina do TiO<sub>2</sub> depende da natureza da matéria-prima, da sua composição, método de deposição e temperaturas do tratamento térmico (SAINI *et al.*, 2007).

O dióxido de titânio  $\text{TiO}_2$  é o mais utilizado na indústria, devido às suas propriedades mecânicas, além de ser inerte à corrosão. Possui alta dureza e também vem sendo usado como revestimento óptico na região visível. Outra vantagem do dióxido de titânio é o fato dele ser um material de intercalação, ou seja, sua rede cristalina possui sítios vazios ou interstícios. Todavia absorve os comprimentos de onda inferiores a 450nm, o que limita o seu uso para aplicações em região do visível próxima ao UV (CARVALHO, 2010).

O  $\text{TiO}_2$  pode se destacar, por exemplo, na produção de filmes finos antirreflexivos por exibir propriedades super-hidrofílicas e propriedades fotocatalíticas fotoinduzidas.

Rotas sol-gel foram preparadas por Wang *et al.* (2011) para mostrar o grande potencial dos filmes híbridos à base de titânio com alto índice de refração e alta transparência.

### 2.1.3. Filmes finos híbridos $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

A produção de revestimentos a partir de soluções precursoras à base de  $\text{SiO}_2$  (dióxido de silício) e  $\text{TiO}_2$  (dióxido de titânio) são relatadas por pesquisadores. Nos últimos anos, filmes finos compósitos ou híbridos de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  têm sido alvo constante de pesquisas devido às suas aplicações industriais notáveis (BRINKER, 1981), especialmente por sua estabilidade interfacial e aderência. Dentre as aplicações, citam-se as aplicações optoeletrônicas e revestimentos protetores para coletores termossolares (ZHANG, *et al.*, 2010), pelo fato destes requererem materiais avançados com morfologia e nanoestrutura controlável.

Desta forma, para aplicações que requerem durabilidade e estabilidade ao longo do tempo, a combinação de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  é a mais empregada principalmente pela resistência à abrasão e a ambientes hostis (ZHANG *et al.*, 2006).

Todos estes fatores ambientais levarão a uma diminuição na transmitância solar se danificarem ou contaminarem o revestimento do qual se espera um bom desempenho óptico (HELISH; DEUBENER, 2012). Nesse sentido, Cathro *et al.* (1981) relataram que os contaminantes transportados pelo ar diminuiriam consideravelmente a transmissão durante testes de exposição.

Propriedades ópticas aprimoradas como, por exemplo, uma diminuição na refletância tem sido alcançada sobre substrato de vidro por filmes finos de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ , respectivamente. Por um lado, o dióxido de silício poroso é considerado por atingir uma alta propriedade antirreflexo. Por outro lado, filme fino de  $\text{TiO}_2$  apresenta propriedade autolimpante em função de dois fenômenos fotoinduzidos: a fotocatalise e a hidrofiliçidade fotoinduzida (WANG *et al.*, 1997; LIU *et al.*, 2014). Tanto a fotocatalise quanto a hidrofiliçidade são desejáveis no sentido de contribuir com a diminuição da refletância (PARMON e ZAKHARENKO, 2001). O titânio na fase anatásio é a forma cristalina mais investigada por oferecer excelente atividade fotocatalítica. Combinar, em um mesmo filme fino, a atividade fotocatalítica e a hidrofiliçidade significa produzir agentes limpantes na sua superfície a partir da formação dos pares  $h^+/e^-$  (buraco/elétron) devido à exposição à radiação UV e também por permitir que a água molhe a sua superfície adequadamente a ponto de remover sujeiras.

O dióxido de silício e o dióxido de titânio exibem expansão térmica baixa, estabilidade química e durabilidade mecânica e, em particular, diversos trabalhos têm sido focados no desenvolvimento e nas propriedades dos filmes finos de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (KERMADI *et al.*, 2014). Esses autores desenvolveram filmes finos híbridos  $x\text{TiO}_2(100 - x)\text{SiO}_2$  a partir do método sol-gel por dip-coating cujas composições variaram para  $x = 0, 25, 50, 75$  e 100% de  $\text{TiO}_2$ , sobre substratos de silício e vidro e, verificaram através de análises espectroscópicas, a boa mistura do  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  no interior do compósito assim como a decomposição de todos os componentes residuais que conduziram a um material altamente puro.

Para Hensch *et al.* (2006), revestimentos de sílica porosa com uma espessura otimizada de 110 nm e uma porosidade de até 35% provocou uma diminuição na refletância no  $\lambda=550$  nm. Silva (2016), relata em seus trabalhos uma diminuição na refletância difusa média para revestimentos de sílica inferior à refletância difusa média do substrato de vidro. Desta forma, Silva (2016) comprova a propriedade antirreflexiva da sílica. Hensch e Deubener (2012), pesquisando a compatibilidade de revestimentos antirreflexo com propriedades fotocatalíticas depositados sobre vidro visando aplicações solares, utilizaram de várias concentrações molares de titânia para uma

mesma solução de sílica pelo método sol-gel. Como resultados dos seus experimentos, verificaram uma diminuição em torno de 4,1% na medida da refletância, concluíram que vidros revestidos com frações acima de 40% de titânia refletem mais luz do que o vidro de sílica não revestido. Por outro lado, uma quantidade maior de SiO<sub>2</sub> pura (igual a 90%) nos filmes finos híbridos SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> revelou uma diminuição na refletância, favorecendo uma propriedade antirreflexiva do filme associada a uma propriedade fotocatalítica devido à presença do TiO<sub>2</sub>.

Mao *et al.*, 2014, produziram revestimentos com propriedade antirreflexiva sobre substratos de vidro à base de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> pelo método sol-gel. Verificaram que a transmitância média do substrato de vidro revestido foi diminuída de 93,4% para 92,3% com a quantidade de titânia aumentada de 0 a 20% no comprimento de onda em torno de 300-1000 nm, quando comparado com o substrato de vidro não-revestido ( $\tau = 90,6\%$  no comprimento de onda de 701 nm). A transmitância de diferentes revestimentos híbridos (0%, 2%, 5%, 10% e 20% TiO<sub>2</sub>) a 701 nm foi de 94,6%, 94,2%, 94,0%, 93,5% e 93,1%, respectivamente. Portanto, de acordo com os resultados dos experimentos de Mao *et al.*, 2014, os revestimentos puderam manter a alta transmitância, quando a quantidade de titânia não era superior a 20%. Além disso, as propriedades fotocatalíticas e hidrofílicas dos revestimentos propiciaram a função autolimpante.

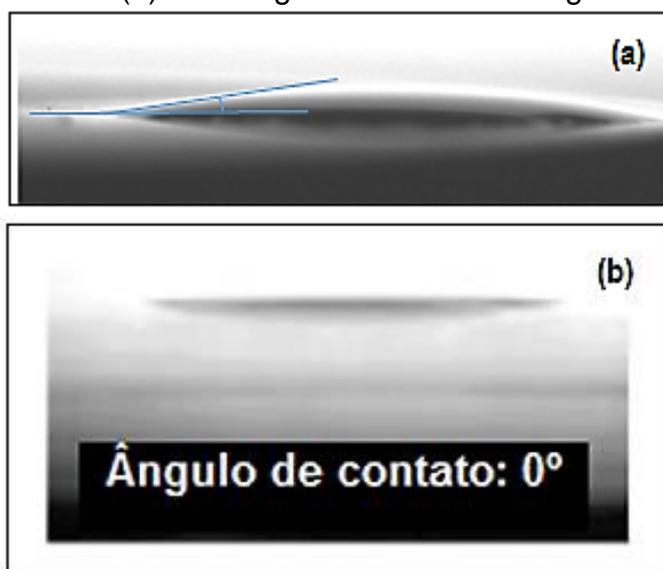
Kesmez *et al.* (2009) prepararam filmes finos de dupla camada, pelo método sol-gel por *dip-coating*, onde a sílica representa a camada inferior e a titânia representa a camada superior. Um aumento na refletância do vidro foi verificado devido à camada de titânia presente no filme.

#### 2.1.4. Efeito hidrofílico do TiO<sub>2</sub>

O óxido de titânio polimórfico, preferencialmente na fase anatásio, exibe uma super-hidrofilicidade fotoinduzida quando exposto à radiação UV. Este comportamento ocorre devido às vacâncias de oxigênio (O<sub>2</sub><sup>\*</sup>) da superfície que são criadas através de uma reação de oxido-redução do TiO<sub>2</sub> ( $Ti^{4+} + e^{-} \rightarrow Ti^{3+}$  e  $O^{2-} + 2h^{+} \rightarrow (1/2) O_2^{*}$ ) induzida por pares de elétrons foto gerados e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>. As vacâncias de oxigênio na superfície podem então ser saturadas por grupos OH através de uma molécula ou adsorção dissociativa

da água atmosférica conduzindo a uma superfície super-hidrofílica. A densidade dos grupos hidroxila da superfície está fortemente associada com o inverso do ângulo de contato da água com esta superfície. Sendo o valor do ângulo de contato igual ou próximo de  $0^\circ$  (Figura 2(a) e 2(b)), a superfície torna-se facilmente limpa pela água. Se a superfície forma com a água um ângulo de contato muito baixo, isto poderá formar um filme fino contínuo ou quase contínuo e, desta forma, a dispersão é suprimida e a transmitância óptica é aumentada (YAO e HE, 2014). Desta forma, entende-se que um aumento na transmitância revela uma diminuição na refletância.

Figura 2 - Superfície hidrofílica (a) ilustrada com uma gota de água; superfície super-hidrofílica (b) com ângulo de contato da água de  $0^\circ$ .

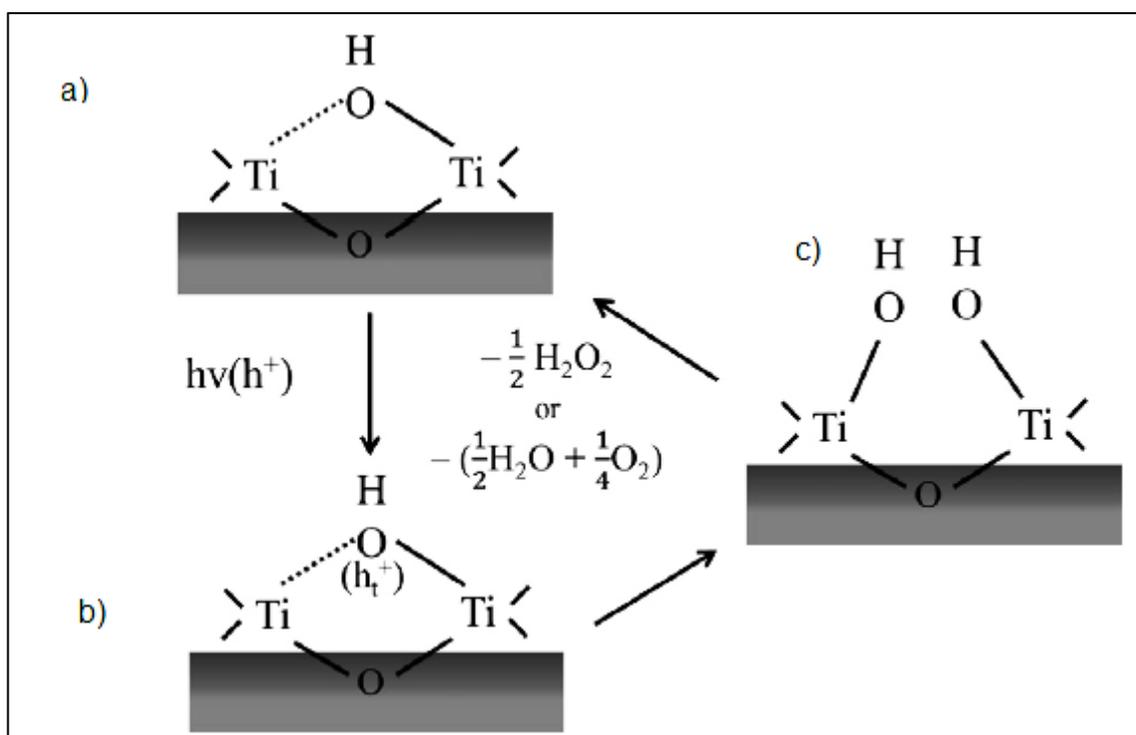


Fonte: KLANG, 2010; SATO *et. al.*, 2007.

No mecanismo de super-hidrofiliabilidade fotoinduzida, moléculas de oxigênio capturam os elétrons foto gerados, enquanto que os buracos se difundem pela superfície de  $\text{TiO}_2$ , sendo aprisionados por átomos de oxigênio. Desta forma, a energia de ligação entre o átomo de titânio e a rede de oxigênio é enfraquecida pelo buraco e a ligação é interrompida por uma molécula de água adsorvida, formando novos grupos hidroxila (Figura 3). No entanto, esta super-hidrofiliabilidade fotoinduzida que ocorre na superfície do filme desaparece rapidamente quando na ausência da luz UV. Nestas condições, os grupos hidroxila desorvem da superfície na forma de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ . Em comparação com os grupos OH ligados a vacâncias de oxigênio, os grupos OH produzidos por irradiação UV são termodinamicamente menos estáveis devido a

diferenças na temperatura de dessorção. A reconstrução entre os grupos OH estáveis e os grupos OH termodinamicamente metaestáveis resulta numa alteração da energia da superfície do  $\text{TiO}_2$  e a superfície comuta entre super-hidrofilicidade e hidrofobicidade.

Figura 3 - Modelo estrutural para a superfície de  $\text{TiO}_2$ . a) (Antes da irradiação UV) o grupo OH está ligado a uma vacância de oxigênio. b) (No estado de transição) buraco foto gerado é aprisionado ao oxigênio. c) (Depois da irradiação UV) novos grupos OH são formados.



Fonte: YAO e HE, 2014.

Por apresentar grande afinidade com a água, uma superfície super-hidrofílica pode ser limpa sem a necessidade de detergente, o que caracteriza a propriedade de autolimpeza dessa superfície. Portanto, a super-hidrofilicidade fotoinduzida desaparece quando a superfície é armazenada na ausência da exposição UV (WANG *et al.*, 1999). Considerando aspectos práticos, uma superfície não pode permanentemente ser irradiada pela luz UV, tal como a luz solar. Por isso, uma superfície com propriedade autolimpante ideal requer dois critérios essenciais, que são as propriedades de super-hidrofilicidade fotoinduzida e ao mesmo tempo sua persistência na ausência da luz UV.

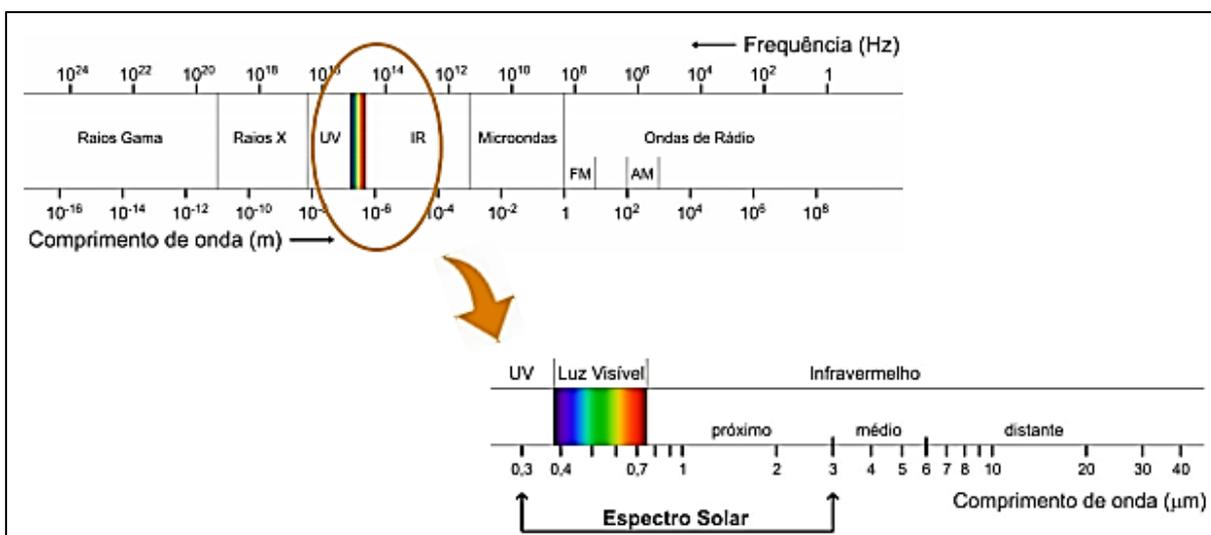
Nos trabalhos desenvolvidos por Houmard *et al.* (2007) foi observado que a adição de sílica nos filmes de titânia contribui para aumentar a persistência da super-hidrofilicidade fotoinduzida. Recentemente, estes mesmos autores mostraram, a partir de estudos de molhabilidade, que um controle adequado nas formulações das soluções híbridas de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> aumenta visivelmente a persistência da super-hidrofilicidade fotoinduzida nos filmes híbridos.

### 2.1.5 Efeito fotocatalítico do TiO<sub>2</sub>

Os estudos que envolvem a fotoquímica e a fotocatalise aumentaram após pesquisas sobre a fotólise da molécula de água na presença de TiO<sub>2</sub> e luz ultravioleta (UV) realizada pelos pesquisadores Fujishima e Honda (NAKAMURA, 2012). A partir deste trabalho pioneiro, as evoluções do desenvolvimento dos estudos relacionados aos processos fotocatalíticos aumentaram ano após ano.

A radiação ultravioleta, UV, refere-se à radiação eletromagnética com comprimento de onda,  $\lambda$ , menor do que o da luz visível (Figura 4) compreendendo a faixa de 200-400 nm. Os comprimentos de onda da luz emitidos pelo sol são classificados em três tipos de UV: UVA, UVB e UVC. A radiação UV pode ser subdividida em UV próximo (comprimento de onda de 380 até 200 nm - mais próximo da luz visível), UV distante (de 200 até 10nm) e UV extremo (de 1 a 31 nm).

Figura 4 - Espectro eletromagnético e espectro solar.



Fonte: PEREIRA *et al.*, 2015.

Na tabela 1, verifica-se os tipos de radiação UV com seus respectivos comprimentos de onda e energia.

Tabela 1 - Radiação UV, seus comprimentos de onda e energia.

Radiação UV	$\lambda$ (nm)	$E_{UV}$ (eV)
UVA	315 – 400	3,10 – 3,94
UVB	280 – 315	3,94 – 4,43
UVC	100 – 280	4,43 – 12,4

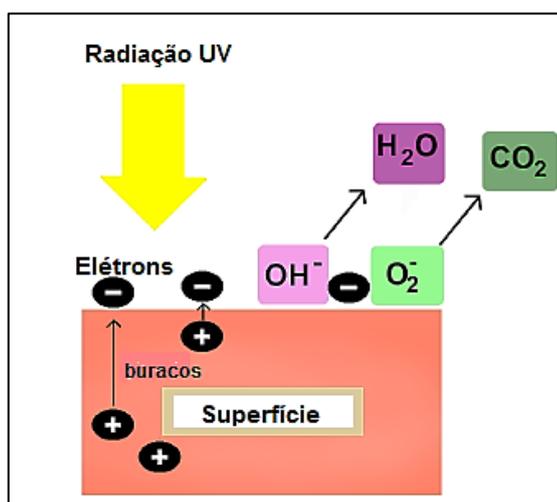
Fonte: KLANG, 2010.

Para o cálculo da energia de cada comprimento de onda da radiação UV, usou-se a equação 1, onde:  $h=4,1356692 \times 10^{-15}$  eV é a constante de Planck;  $c = 299792458$  m/s é a velocidade da luz no vácuo e  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz.

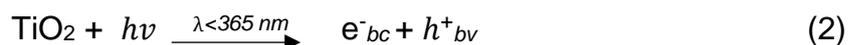
$$E = \frac{h.c}{\lambda} \quad (1)$$

Se uma superfície de  $\text{TiO}_2$  for iluminada com energia de irradiação maior do que o seu band gap, buracos da sua banda de valência  $h^+$  e elétrons da sua banda de condução  $e^-$  serão gerados (Figura 5). Considera-se para o titânio na fase anatásio um band gap de energia igual a 3,2eV.

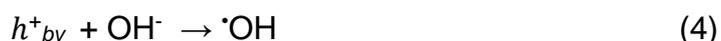
Figura 5 - O efeito fotocatalítico sobre uma superfície.



Fonte: KLANG, 2010.



Buracos da banda de valência e elétrons da banda de condução que são fotogerados podem ser recombinados, liberam calor ou podem se mover pela superfície do TiO<sub>2</sub>. Se os elétrons e buracos movem pela superfície, eles podem reagir com espécies que são adsorvidas dentro da superfície catalisadora.



Os radicais hidroxila,  $\cdot\text{OH}$ , que são produzidos em (3) e (4) juntamente com outros oxidantes, por exemplo, o ânion radical superóxido  $\text{O}_2^{\cdot-}$  que é produzido em (6), podem ainda mineralizar compostos orgânicos em produtos finais como a água e o CO<sub>2</sub>.



Uma fonte de radiação UV artificial poderá iniciar o processo fotocatalítico. Geralmente as fontes de UV artificiais são feitas de diferentes metais e gases nobres. A faixa de energia do espectro de emissão do mercúrio pode geralmente induzir reações fotoquímicas. Por constituir-se em metal óxido semiconductor, o TiO<sub>2</sub> na fase anatásio tem sido considerado o material fotocatalítico mais adequado devido à sua resistência à fotocorrosão e ao valor do seu gap de banda larga.

Para ativar o efeito fotocatalítico do TiO<sub>2</sub>, o comprimento de onda da irradiação necessita ser igual ou inferior a 388nm por causa do seu gap, pois, nesta faixa a irradiação é capaz de excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução do material. Isto pode ocorrer naturalmente através da luz solar se o espectro de ativação do TiO<sub>2</sub> coincidir com o espectro solar. Apenas 4 a 5% da luz solar com comprimento de onda de 300-400nm atinge a superfície terrestre e esta quantidade pode ser usada para ativar a reação fotocatalítica.

O efeito fotocatalítico presente nos filmes finos híbridos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  contribui para acelerar a decomposição de sujeiras orgânicas na superfície do substrato. Pesquisadores descobriram que, alterações na temperatura em amostras de titânio apresentaram uma boa correlação com o ângulo de contato das gotículas de água em uma superfície de  $\text{TiO}_2$  (TAKEUCHI *et al.*, 2005; HASHIMOTO *et al.*, 2005 apud KLANG, 2010; SATO *et al.*, 2007). Assim, ocorre um aumento no ângulo de contato durante o armazenamento e sua posterior diminuição após a irradiação UV.

Sato *et al.* (2009) observaram que quando filmes de dióxido de titânio são irradiados com luz UV, suas superfícies se tornam super-hidrofílicas e que o ângulo de contato após a irradiação é  $0^\circ$ . Observaram também que os filmes que foram mantidos no escuro após a irradiação, tiveram o ângulo de contato alterado de  $0^\circ$  para  $14^\circ$  por um período acima de três meses. Após este período, o ângulo se manteve a  $14^\circ$  e não mudou mais.

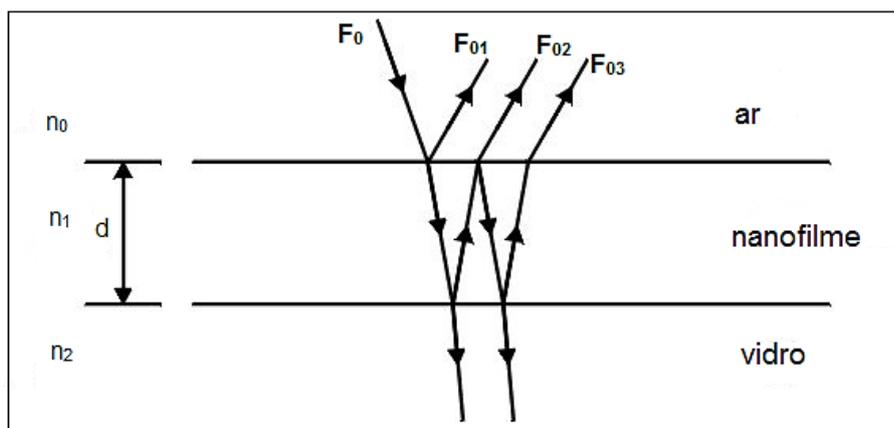
Houmard *et al.* (2008) desenvolveram filmes finos compósitos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  que exibiram uma super-hidrofiliabilidade natural inesperada que persistiu por um período mais ou menos prolongado de tempo na ausência da luz UV. Dependendo das condições experimentais, mostraram que a super-hidrofiliabilidade pode persistir até oito semanas ou mais em condições de envelhecimento natural. Huang *et al.* (2012) observaram que a molhabilidade natural dos filmes finos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  contribuiu para a super-hidrofiliabilidade persistente. Verificaram, também, que quando as amostras super-hidrofílicas foram armazenadas no escuro, os filmes finos de  $\text{TiO}_2$  só mantiveram o ângulo de contato a  $0^\circ$  por 4 horas.

## 2.2. Refletância

A refletância de uma superfície se define como a fração da radiação refletida a partir de uma radiação incidente. A refletância depende da direção de propagação e do comprimento de onda desta radiação incidente, bem como das condições físico-químicas do material receptor. O valor da refletância de uma superfície depende, portanto, das condições particulares do material receptor e, também, dos fatores que influenciam a radiação incidente. Revestimentos das superfícies de vidros, por exemplo, permitem reduzir as perdas da radiação incidente por refletância. A

refletância é uma grandeza adimensional e, geralmente, é apresentada sob a forma de porcentagem. A figura 6 abaixo mostra a propriedade da refletância da luz ao atravessar um filme fino depositado sobre um substrato de vidro.

Figura 6 - Esquema simplificado da refletância em um filme fino monocamada depositado sobre um substrato de vidro.



Fonte: Do próprio autor.

Na figura 06 acima considere o feixe luminoso incidente  $F_0$  e três feixes luminosos refletidos, representados por  $F_{01}$ ,  $F_{02}$  e  $F_{03}$ . A refletância é caracterizada pelos feixes luminosos refletidos,  $F_{01}$ ,  $F_{02}$  e  $F_{03}$ , que emergem da interface ar/filme. A sua intensidade constitui a refletância total do sistema ar/filme/substrato após reflexões internas produzidas pelo feixe incidente  $F_0$ .

A deposição de filmes finos sobre um substrato de vidro com índice de refração ( $n_2$ ) inferior ao do material depositado ( $n_1$ ) deve permitir produzir uma interferência entre os raios luminosos refletidos pelo vidro e os refletidos pelo filme fino diminuindo, desta forma, a refletância do sistema.

A refletância difusa média deve ser calculada para uma faixa específica de comprimentos de onda da radiação incidente. Para isto deve-se levar em consideração a equação (9) abaixo onde é adotado o teorema do valor médio para a integral da curva de refletância no intervalo de comprimentos de onda considerados.

$$R_{méd} = \frac{1}{\lambda_f - \lambda_i} \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} R(\lambda) d\lambda \quad (9)$$

Onde:

$R_{méd}$  = Refletância média no intervalo de comprimento de onda analisado;

$\lambda_f$  = Comprimento de onda inicial do intervalo analisado;

$\lambda_i$  = Comprimento de onda final do intervalo analisado;

$R$  = Refletância difusa;

$\lambda$  = Comprimento de onda.

A refletância mínima para um filme fino monocamada é calculada, segundo Ly *et al.* (2007) e Ye *et al.* (2011) quando a intensidade da luz refletida nas superfícies limites do revestimento ocorre para um comprimento de onda específico, de acordo com a equação (10) abaixo:

$$R_{mín} = \left( \frac{n_1^2 - n_0 n_2}{n_1^2 + n_0 n_2} \right)^2 \quad (10)$$

Onde:

$R_{mín}$  = Refletância difusa no comprimento de onda preterido;

$n_0$  = Índice de refração do ar;

$n_1$  = Índice de refração do filme;

$n_2$  = Índice de refração do substrato vítreo.

A refletância mínima ocorre quando a equação (11) é satisfeita:

$$n_1 = (n_0 \cdot n_2)^{1/2} \quad (11)$$

Para substratos e filmes finos transparentes, a intensidade de transmitância mínima  $T_{mín}$  pode ser calculada a partir dos índices de refração do ar, do substrato e do filme. Conhecendo, portanto, o índice de refração do filme fino, a equação (12) pode ser utilizada para o cálculo da transmitância mínima (SCHULER *et al.*, 2006).

$$T_{mín} = \frac{4n_0 n_1^2 n_2}{(n_0 n_2 + n_1^2)^2} \quad (12)$$

Onde:

$T_{mín}$  = Transmitância mínima;

$n_0$  = Índice de refração do ar;

$n_1$  = Índice de refração do filme;

$n_2$  = Índice de refração do substrato vítreo.

Usando os valores dos índices de refração no comprimento de onda em que se deseja fazer análises é possível determinar a porcentagem de porosidade (P), usando a equação (13) de *Lorentz-Lorenz* (KARASÍNSKI *et al.*, 2012).

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \left(1 - \frac{P}{100\%}\right) \frac{n_d^2-1}{n_d^2+2} \quad (13)$$

Onde:

$P$  = Porosidade;

$n$  = Índice de refração do filme;

$n_d$  = Índice de refração do material em uso.

Se o filme fino é de SiO<sub>2</sub> pode-se adotar o índice de refração de 1,45 (HOUMARD, 2008). Se o filme fino é de TiO<sub>2</sub> pode-se adotar o índice de refração da titânia densa de 2,52 (YAO e HE, 2014).

A espessura dos filmes finos pode ser calculada através da equação (14) segundo Kermadi *et al.* (2014) uma vez que se conhece o índice de refração do filme fino e se determina o comprimento de onda mínimo preterido nas análises.

$$d = \frac{\lambda_{min}}{4.n} \quad (14)$$

Onde:

$d$  = Espessura do filme;

$\lambda_{min}$  = Comprimento de onda preterido;

$n$  = Índice de refração do filme.

Uma forma de reduzir a refletância de filmes finos para valores abaixo daqueles dos filmes finos de monocamada seria depositar, pelo menos, duas camadas de filmes finos com índices de refração diferentes sobre um substrato de vidro.

O cálculo da refletância mínima é dado pela equação (15) abaixo:

$$R_{min} = \left( \frac{n_1^2 \cdot n_3 - n_0 \cdot n_2^2}{n_1^2 + n_0 \cdot n_2^2} \right)^2 \quad (15)$$

Onde:

$R_{min}$  = Refletância difusa no comprimento de onda preterido;

$n_0$  = Índice de refração do ar;

$n_1$  = Índice de refração do filme da primeira camada;

$n_2$  = Índice de refração do substrato vítreo;

$n_3$  = Índice de refração do filme da segunda camada.

A refletância mínima ocorre quando a equação (16) é satisfeita:

$$n_1^2 \cdot n_3 = n_0 \cdot n_2^2 \quad (16)$$

### 2.3. Tecnologias de recobrimento

A obtenção de recobrimentos é uma das aplicações mais promissoras e de mais fácil aplicação comercial da tecnologia sol-gel. Hoje existe uma enorme gama de recobrimentos obtidos pela técnica sol-gel com características predominantemente ópticas. Citam-se como os mais importantes os recobrimentos sobre vidros que controlam a passagem da radiação solar assim como os de característica antirreflexo (STRAWBRIDGE e JAMES, 1992; BRINKER *et al.*, 1991).

Imperfeições tais como porosidade, rachaduras, contornos de grãos no filme policristalino, falta de homogeneidade do índice de refração, ou rugosidade da superfície podem promover a dispersão da luz e perdas ópticas. Assim, torna-se necessário um rigoroso controle durante o processo de fabricação destas películas. A produção dos filmes finos pode ser realizada por meio de uma diversidade de técnicas, tais como: evaporação térmica a vácuo, deposição química a vapor, deposição eletrolítica, deposição por pulverização catódica e sol-gel. Esse último sendo de significativa importância em escalas industriais e na produção de mono ou multicamadas. Além disso, devido à alta pureza das matérias-primas, a alta pureza dos materiais pode ser obtida com deposições homogêneas mesmo em substratos maiores.

A rota de processamento sol-gel é particularmente atraente, uma vez que a solução é líquida e pode ser facilmente aplicada ao substrato. São três os métodos de deposição sol-gel que podem ser empregados para a preparação dos filmes finos, são eles: *dip-coating*, *spin coating* e *spray coating* (SUCIU *et al.* 2009). O presente trabalho foi desenvolvido pelo processo *dip-coating*, por ser essa uma das técnicas mais difundidas dentre as referências revisadas e por ser a mais adequada para realização desta pesquisa.

Todas as técnicas físicas de produção de filmes finos envolvem um processo padrão, onde os átomos ou moléculas são extraídos de um material precursor e se depositam sobre a superfície de um substrato, dando origem ao filme fino.

### 2.3.1. O Processo sol-gel

O processo sol-gel consiste em um método químico que envolve reações químicas entre partículas coloidais em um sol ou entre espécies poliméricas em uma solução para formar uma rede que gelifica. A fase líquida do gel pode ser removida em um processo posterior. O gel seco e poroso resultante pode ser sinterizado a temperaturas relativamente baixas, entre 400°C e 1000°C para formar um sólido amorfo e denso (STRAWBRIDGE e JAMES, 1992).

Uma das principais áreas de aplicação do processo sol-gel é a dos revestimentos (UHLMANN *et al.*, 1990), por ser este um método versátil para deposição de revestimentos baseados em óxidos para uma variedade de substratos de uma maneira muito econômica. Dentre as vantagens deste método eficaz citam-se a capacidade para revestir grandes substratos curvos usando de um equipamento simples de deposição (COLTRAIN *et al.*, 1996), a capacidade para obter revestimentos com alta homogeneidade e bem adaptados (UHLMANN *et al.*, 1990), o uso de baixas temperaturas de aquecimento e a capacidade de preparar materiais que não podem ser preparados por outros métodos, por exemplo: materiais híbridos orgânicos-inorgânicos (BRINKER, 1990).

Os revestimentos a partir do sol-gel têm sido usados sobre vidros a fim de proporcionar-lhes coloração (NAKAZUMI e ITOH, 1995), antirreflexo, reflexão seletiva (DISLICH e HUSSMAN, 1981), guias de onda (MOTAKEF *et al.*, 1994) e sensores (MacCRAITH *et al.*, 1991), dentre outros. O método sol-gel consiste em um método alternativo para obter revestimentos ao usar uma única ou mais camadas com porosidade graduada, o que resulta em uma mudança através do filme minimizando assim perdas por reflexão.

Costa *et al.* (2004) prepararam materiais híbridos à base de sílica-titania usando tetraetilortossilicato (TEOS) e isopropóxido de titânio (TIP) como precursores pelo método sol-gel. Os resultados indicaram o uso do TiO<sub>2</sub> na fase anatásio como estável à temperatura em torno de 300°C para matrizes SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Helsh e Deubener (2012) prepararam e investigaram revestimentos antirreflexo nanoporoso de camada única, usando a tecnologia sol-gel por *dip-coating*, a partir de híbridos SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> com

diferentes quantidades de titânio n-butóxido. Os revestimentos produzidos inseridos em vidro de sílica mostraram uma diminuição na transmitância solar e um aumento na atividade fotocatalítica ao aumentar a concentração de titânia. No entanto, utilizando  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  com baixa concentração de titânia (10%) eles observaram que é possível combinar uma menor perda na transmitância com uma excepcional atividade fotocatalítica.

Kermadi *et al.* (2014) também reproduziram pelo processo sol-gel filmes finos híbridos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . Os filmes produzidos apresentaram boa aderência, alta resistência mecânica e propriedades ópticas adequadas para serem aplicadas em monocamadas e duplas camadas de revestimentos em células solares.

Após depositar o filme sobre o substrato, através de técnicas apropriadas, este fica exposto ao ar, dando início a reações de hidrólise e condensação. Após a secagem por alguns minutos, forma-se uma rede (gel) sobre o substrato. A rede formada é híbrida (orgânica-inorgânica). Através da sinterização a uma temperatura apropriada, os grupos orgânicos e moléculas de água são eliminados, havendo a formação do óxido. O filme então passa por um tratamento térmico final para que se tenha um controle da estrutura desejada (COSTA, 1998).

### 2.3.2. Processo de recobrimento sol-gel dip-coating

O *dip-coating* é sem dúvida o método mais fácil e rápido para preparar filmes finos a partir de soluções químicas com o mais alto grau de controle, tornando-se altamente apropriado, principalmente para a produção em pequena escala. Em casos específicos de alta tecnologia, ele é usado para depositar revestimentos sobre grandes superfícies.

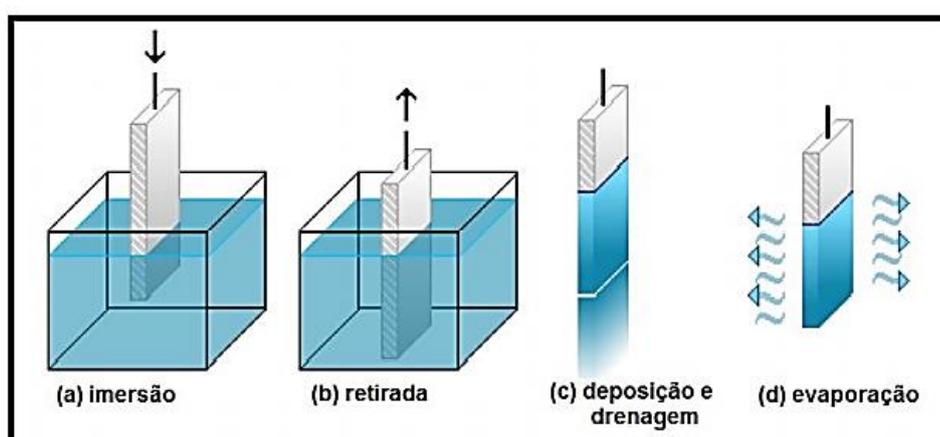
O princípio é simples, baseando-se na imersão do substrato na solução inicial e retirando-o a uma velocidade constante. Em seguida, ocorre a evaporação e posterior densificação do revestimento final. Um ajuste da velocidade de retirada e das condições de evaporação (temperatura e pressão de vapor relativa) é necessário para controlar perfeitamente as características do filme (espessura e estrutura interna).

O método sol-gel permite o controle da homogeneidade e das características estruturais dos materiais obtidos, a partir do controle das condições da reação. Fatores como a reatividade do precursor, pH, razão H<sub>2</sub>O/precursor, natureza e concentração do catalisador, tipo de solvente, contribuem para a obtenção de materiais com diferentes estruturas, logo com diferentes propriedades.

Segundo Jorgensen (1999) revestimentos antirreflexos produzidos pelo método sol-gel por *dip-coating* entraram no mercado de coletores térmicos.

A técnica de *dip-coating* apresenta vantagens tais como simplicidade, controlabilidade, confiabilidade e reprodutibilidade. O processo consiste na imersão do substrato e posterior retirada da solução precursora a uma taxa controlada (velocidade alimentada) durante a qual a solução homogeneamente e naturalmente se espalha sobre a superfície do substrato pelos efeitos combinados de arrasto viscoso e ascensão capilar. Os passos no processo podem ser resumidos em: imersão, início da deposição, deposição e drenagem, drenagem e evaporação (BRINKER *et al.*, 1991) como mostrado na figura 7. O *dip-coating* é frequentemente escolhido para a preparação de revestimentos nanoestruturados por ser simples, rápido especialmente para filmes bifuncionais ou multifuncionais.

Figura 7 - Passos envolvidos no processo sol-gel de deposição de filmes finos.



Fonte: VIANA, 2011.

Vários relatos da literatura são dedicados para a utilização da técnica de *dip-coating* como um método de baixo custo e que economiza tempo ao fabricar revestimentos antirreflexo (LIU *et al.*, 2008). A técnica sol-gel por *dip-coating* foi escolhida por Costa

*et al.* (2004), para produzir filmes finos nanocompósitos SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> por ser um método que associa, dentre outros fatores, o controle da morfologia e o tamanho das partículas do produto final através da variação das condições experimentais.

Kermadi *et al.* (2014) desenvolveram monocamadas e duplas camadas de filmes nanocompósitos dos híbridos SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> utilizando da técnica de *dip-coating* pelo fato dela permitir depósitos homogêneos mesmo em substratos de grandes tamanhos. Helsh e Deubener (2012) relatam a compatibilidade entre o dióxido de titânio e o dióxido de silício a partir da investigação de uma monocamada usando a tecnologia *dip-coating*.

## 2.4. Técnicas de caracterização

### 2.4.1. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível: UV-Vis

A técnica de espectroscopia UV-Vis permite a obtenção de espectros de transmitância ou de absorvância na região do UV e do visível. Ocorre quando interagimos um feixe de luz com um meio sólido transparente (por exemplo, uma amostra de filme fino), líquido ou um gás de átomos. A intensidade da radiação incidente do feixe  $I_0$  será decomposta em concordância com a equação 17:

$$I_{total} = A + R + T + S \quad (17)$$

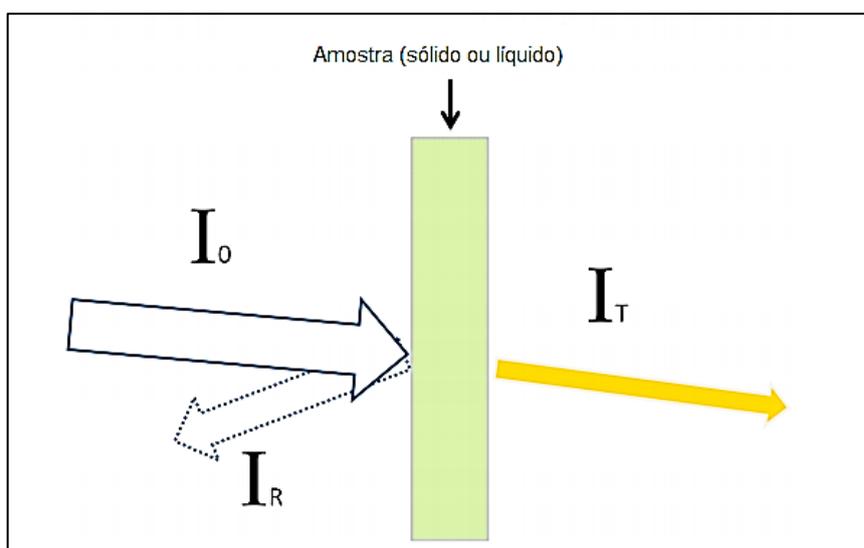
Onde:  $A$  corresponde à parcela da intensidade incidente que é absorvida no material,  $R$  corresponde à parcela de intensidade do feixe que é refletida,  $T$  é a parte que é transmitida e  $S$  é a parte espalhada elasticamente.

Considerando que este feixe de luz passe por um monocromador, ou seja, um aparelho que consiga separar todos os comprimentos de onda de um feixe policromático e que direcione cada comprimento de onda separadamente para permanecer por um determinado tempo constante sobre a amostra, passando de um feixe no infravermelho para comprimentos de onda da luz visível e depois passando para comprimentos de onda de luz no ultravioleta e seja obtido o espectro de luz transmitida como função desta variação no comprimento de onda da luz. Também

possivelmente pode-se mudar a geometria do sistema de forma que o sinal que entre no detector seja da luz que reflete pela incidência sobre uma superfície qualquer. Esta é a ideia básica por trás da espectroscopia de absorção, transmissão ou de reflexão na região do ultravioleta, visível e infravermelho.

A figura 8 representa de maneira esquematizada os feixes de interesse de uma medida de absorção na região do UV-Vis, onde  $I_0$  corresponde à intensidade do feixe incidente,  $I_R$  à intensidade do feixe refletido e  $I_T$  a intensidade do feixe que é transmitido.

Figura 8 - Esquema dos feixes de luz que são observados em uma análise de transmitância ou refletância.  $I_0$  corresponde à intensidade do feixe incidente;  $I_R$  é a intensidade do feixe refletido e  $I_T$  é a intensidade do feixe transmitido.



Fonte: SILVA, 2014.

Para se medir a absorbância e a transmitância utiliza-se as equações (18) e (19), respectivamente.

$$A = -\log(I/I_0) \quad (18)$$

$$\%T = (I/I_0) \cdot 100 \quad (19)$$

Onde:

$A$  = é a absorbância medida

%T = transmitância

$I_0$  = intensidade de luz monocromática incidente na amostra

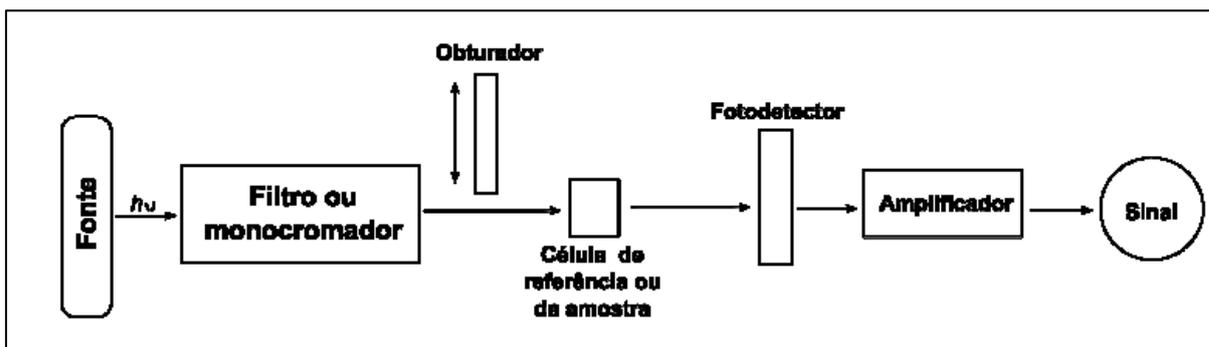
$I$  = intensidade de luz transmitida pela amostra

A aplicação da Lei de *Beer-Lambert*, equação (20), pressupõe a relação entre as medidas da intensidade da luz incidente e a transmitida na amostra. Porém, quando as medidas são feitas o feixe de luz transmitido interage com o meio. No caso da amostra de filme fino, as interações com o meio seguem a sequência: ar/filme, filme/substrato, substrato/filme e filme/ar, causando perdas principalmente por reflexão e/ou espalhamento da luz.

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (20)$$

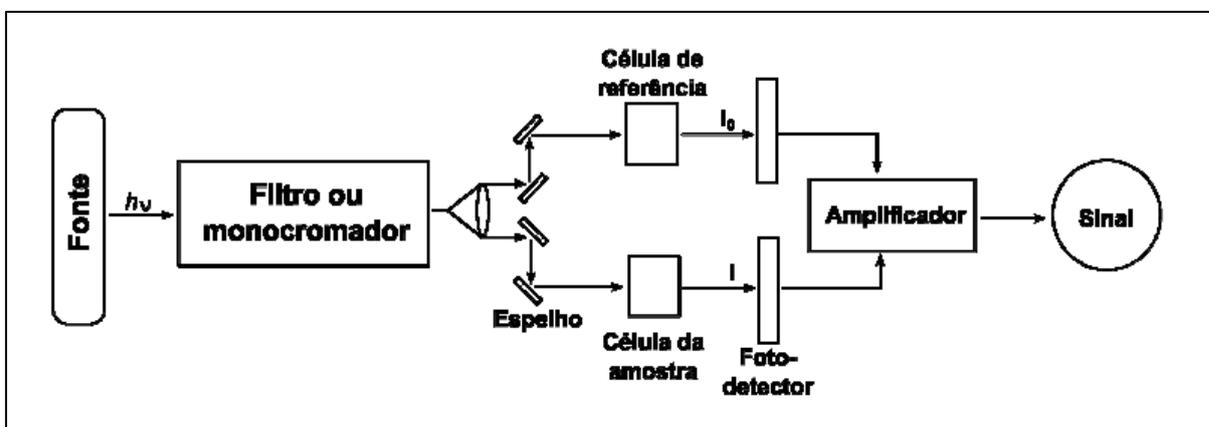
Várias são as informações que podem ser extraídas a partir de um espectro de UV-Vis. Entre elas estão as bordas de absorção (que consiste nos níveis energéticos alcançados pelas energias do feixe; absorção seletiva em filmes finos; determinação da energia de band gap em semicondutores; análise de propriedades químicas de corantes, assim como determinar a espessura de filmes finos. Basicamente, os espectrofotômetros moleculares na região do UV-Vis apresentam três principais conformações: de feixe único (Figura 9), de feixe duplo e multicanal (*diode array*). Independente da construção, os espectrofotômetros são constituídos por uma fonte de irradiação (lâmpada de xenônio, tungstênio ou deutério), filtros e/ou monocromadores para seleção do comprimento de onda, espelhos, amplificadores de sinais e um dispositivo de leitura. Em um espectrofotômetro de feixe único a radiação passa do filtro ou monocromador para a célula de referência ou da amostra antes de chegar no fotodetector. Já em um espectrofotômetro de feixe duplo (Figura 10) a radiação proveniente do filtro ou do monocromador é dividida em dois feixes que passam simultaneamente pelas células de referência e da amostra antes de alcançar os fotodetectores.

Figura 9 - Esquema do espectrofotômetro de UV-Vis de feixe único.



Fonte: NAKAMURA, 2012.

Figura 10 - Esquema do espectrofotômetro de UV-Vis de feixe duplo.



Fonte: NAKAMURA, 2012.

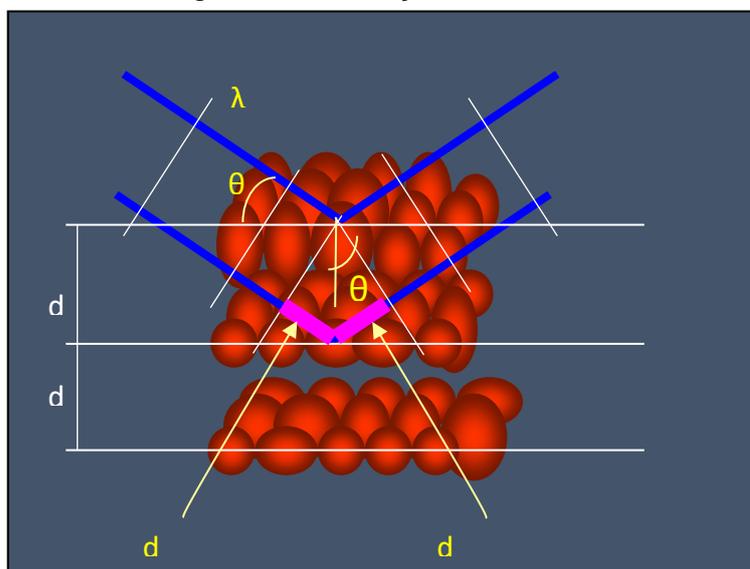
#### 2.4.2. Difratometria de raios X

A difração de raios-X é uma técnica indicada para a determinação das fases cristalinas presentes na amostra. Uma das vantagens dessa técnica é a possibilidade de análise de materiais compostos de uma mistura de fases. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno da difração. A técnica de difração de raios X (DRX) consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Esta técnica consiste em estudar a maneira como a estrutura cristalina difrata ondas determinando experimentalmente a estrutura cristalina do material. Para a caracterização de filmes finos, portanto, a difração de raios X contribui para analisar a sua evolução microestrutural. Isso é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X.

A difração de raios X ocorre segundo a Lei de *Bragg*, equação (21), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina), de acordo com a figura 11.

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para o caso dos filmes finos destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, pois, o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina bem como a possibilidade de uma análise qualitativa de uma solução composta de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.

Figura 11 - Difração de raios X.



Fonte: REAL, 2015.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (21)$$

Onde:

Parâmetro experimental:

$\lambda$  - Comprimento de onda da radiação (1,54Å)

Parâmetro da amostra:

$d$  - Distância entre planos atômicos

$\theta$  - Orientação desses planos em relação ao feixe, ângulo de *Bragg*

$n$  - Ordem de difração (número inteiro 1, 2, 3)

### 2.4.3. Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

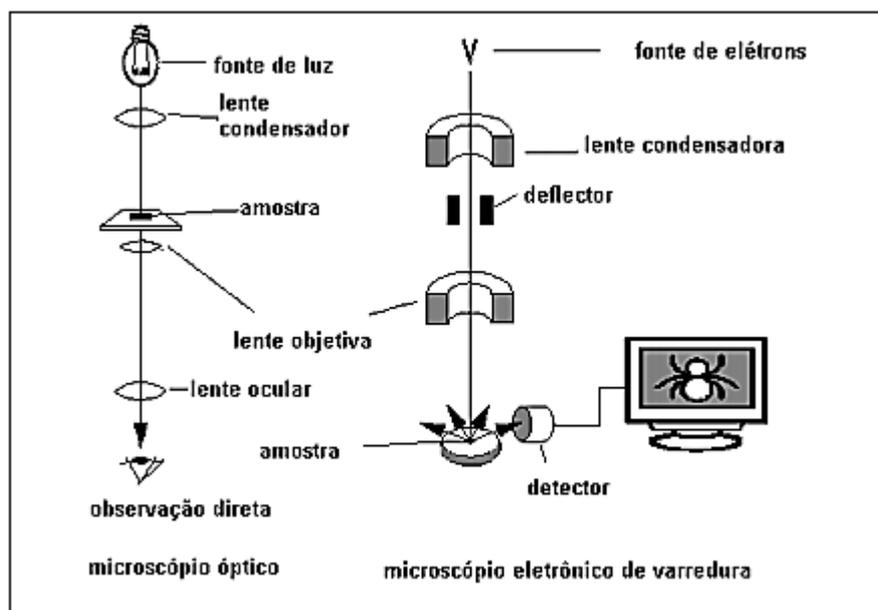
O microscópio óptico (MO) é um instrumento usado para ampliar e regular com uma série de lentes multicoloridas e ultravioleta, capazes de enxergar através da luz, estruturas pequenas e grandes, impossíveis de serem vistas a olho nu. O microscópio óptico permite, por exemplo, observar com nitidez a presença ou não de trincas na superfície de filmes finos.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações morfológicas e topográficas de superfícies sólidas com maior resolução quando comparada à microscopia óptica clássica. Sendo assim, o MEV se apresenta como uma das técnicas mais adequadas para analisar e explicar os fenômenos que ocorrem na escala micrométrica e submicrométrica. Na microscopia eletrônica de varredura a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons, sendo os sinais de maior interesse para a formação da imagem os elétrons secundários e os retroespalhados.

À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição. A grande vantagem do MEV na caracterização de filmes finos consiste na observação direta dos contornos de grãos fornecendo imagens detalhadas.

A medida de EDS, por sua vez, é utilizada para a determinação qualitativa e eventualmente quantitativa da composição de uma amostra em uma determinada região. Neste caso o que se detectam são os raios X característicos emitidos através da interação inelástica do feixe eletrônico com os elétrons dos orbitais internos dos átomos do material permitindo, dessa forma, a identificação do átomo presente no volume de interação. A figura 12 nos mostra um desenho esquemático para comparação entre o microscópio óptico e o microscópio eletrônico de varredura.

Figura 12 - Desenho esquemático para comparação entre o MO e o MEV.



Fonte: DEDAVID *et al.*, 2007.

#### 2.4.4. Dureza e Aderência

Uma limitada durabilidade mecânica tem sido considerada como um grande obstáculo para aplicações reais de revestimentos independentemente de suas aplicações. Sejam estes revestimentos anticorrosivos, cicatrizantes, antimicrobianos, autolimpantes, antirreflexo dentre outros. Desgaste mecânico na superfície destes revestimentos podem destruir suas características rugosas tanto em escala micro ou nano. A abrasão mecânica pode também remover a camada superficial do substrato, causando um declínio em suas propriedades. Sabemos que a dureza é uma propriedade característica de um material sólido, que expressa sua resistência a deformações permanentes e está diretamente relacionada com a força de ligação dos átomos. Assim, uma atenção especial deve ser dada no sentido de mitigar danos mecânicos. Recentemente muitos métodos têm sido desenvolvidos para resolver este problema. A técnica de deposição de nanopartículas, dip-coating, permite adicionar agentes de reticulação e monômeros na formulação dos revestimentos. Este procedimento associado a temperaturas e tempo de calcinação desejáveis leva a uma interconectividade e robustez mecânica dos revestimentos (YAO e HE, 2014).

Embora a quantificação da resistência mecânica de revestimentos com espessura de 100nm ou menos é difícil de se realizar, contudo, este procedimento é limitado quando

as cargas aplicadas são excessivamente pequenas e, conseqüentemente, as indentações resultantes têm dimensão reduzida. O ensaio de dureza a lápis é um método qualitativo para se avaliar a dureza de um revestimento. O teste é realizado com um conjunto de lápis especiais iniciando-se pelo mais duro que determina a dureza zero seguindo a escala até o lápis onde se obtém a marca do grafite do lápis no filme. A amostra é colocada sobre uma superfície horizontal firme e o lápis é posicionado em um ângulo de 45° com a superfície, em seguida ele é empurrando no sentido contrário ao operador. A dureza do filme é dada pelo lápis de menor dureza que não deixa marca de grafite no filme (ASTM D3363-05, 2011; BECHI, 2009; XIN *et al.*, 2013).

O aparelho para teste de dureza a lápis comumente utilizado é o *Wolff-Wilborn*. Ele baseia-se em 14 níveis de durezas diferentes de lápis (de 6B a 6H) que marcam ou não uma superfície revestida. O uso do aparelho proporciona uma pressão constante num ângulo fixo (45°), o que garante a repetitividade do método. Ele encontra-se disponível em 2 modelos; o modelo Americano, com 3,0 N na ponta do lápis, e o modelo Europeu (Figura 13), com 7,5 N na ponta do lápis (ERICHSEN, 2015).

Figura 13- Aparelho para teste de dureza a lápis.

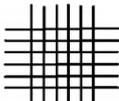
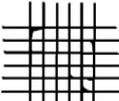
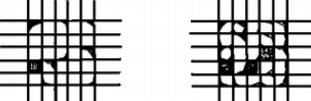
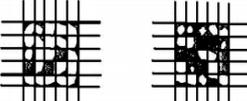
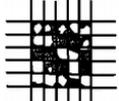


Fonte: Do próprio autor.

WU *et al.* usaram temperaturas altas de calcinação (550°C) para aumentar a durabilidade mecânica dos filmes finos (Apud YAO, 2014). Para verificar o aumento na durabilidade mecânica, WU *et al.*, utilizaram o teste de dureza a lápis. Ao final dos ensaios, verificaram que o lápis 5H não danificou a estrutura da superfície nos vidros revestidos. No entanto, os revestimentos só podiam resistir ao risco do lápis 4H quando somente o tratamento hidrotérmico fosse aplicado.

O ensaio de aderência através do teste de fita é utilizado na avaliação qualitativa da aderência do revestimento ao substrato. O método baseia-se na norma ASTM D3359-09 (2010), *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test* - Métodos de teste padrão para medir a aderência por teste de fita. Ele consiste em fazer cortes cruzados equidistantes com um sistema de lâminas paralelas e aplicar uma fita adesiva padrão, que após compressão é retirada. A determinação da aderência do filme é avaliada de forma visual comparando a quantidade de revestimento desprendida com uma escala que permitirá classificar a aderência dentro de um nível de aderência estabelecido pela norma, conforme tabela 2 (ASTM D3359-09, 2010; BECHI, 2009; XIN *et al.*, 2013).

Tabela 2- Classificação da aderência em função da porcentagem de área removida.

Classificação	Porcentagem de área removida	Aparência da superfície
5B	0%	
4B	< 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	> 65%	

Fonte: Adaptado de ASTM D3359-09, 2010. *Apud* SILVA, 2016.

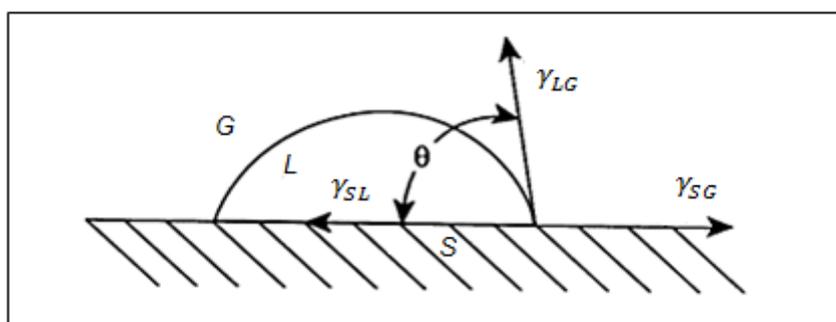
#### 2.4.5. Medida do ângulo de contato – Goniometria

Um dos métodos mais utilizados para se definir o nível de hidrofiliicidade de um filme fino é a goniometria. Através do ângulo formado entre a superfície de uma gota de

água e a superfície sólida da amostra é possível quantificar a molhabilidade do filme produzido, identificando seu caráter hidrofóbico ou hidrofílico.

A molhabilidade é um fenômeno que ocorre na interface de um sólido por um líquido e depende do estado de superfície do sólido. A molhabilidade é definida pelo ângulo de contato ( $\theta$ ) e pela energia de superfície ( $\gamma$ ) entre dois meios:  $\gamma_{SG}$ (sólido-gás),  $\gamma_{SL}$ (sólido-líquido) e  $\gamma_{LG}$ (líquido-gás) como mostra a figura 14.

Figura 14 - Energias de superfície entre uma gota de líquido e um sólido.



Fonte: ALHANATI, 2006. Apud NASCIMENTO, 2011.

O ângulo de contato  $\theta$  é definido como o ângulo formado à intercessão das três fases (sólido-líquido-gás). A equação (22), de *Young* (1805), é obtida decompondo-se as forças paralelas à superfície sólida (MOULES, 1995) e relaciona a tensão de superfície com o ângulo de contato.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (22)$$

O líquido adere ao sólido quando entra em contato com este. O trabalho de adesão ( $\Delta G_a$ , J) é igual à energia necessária para separar uma unidade de área da interface para criar duas novas interfaces com o gás (CHULIA *et al.*, 1994). Esta energia é dada pela equação de Dupré que, no caso de uma superfície sólida-líquida, se denota pela equação (23):

$$\Delta G_a = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} + \gamma_{SL} \quad (23)$$

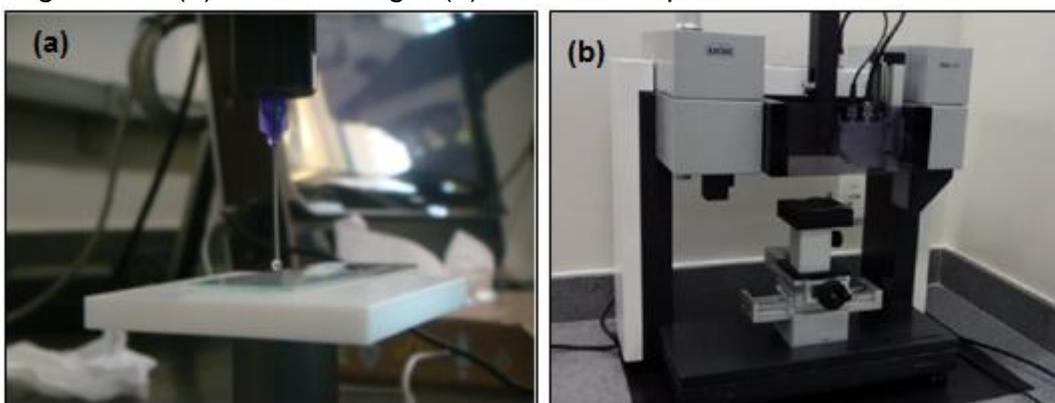
Combinando-se as equações (22) e (23), obtém-se a Equação 24, de Young-Dupré:

$$\Delta G_a = \gamma_{LG} + \cos\theta \quad (24)$$

Uma superfície pode ser molhada por um líquido quando o trabalho de adesão do líquido sobre esta superfície é maior que a coesão do líquido, ou seja, quando a soma das forças de atração entre o sólido e o líquido, é maior que as forças de coesão no líquido (CHULIA, 1994).

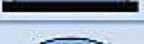
Para esta pesquisa, o método direto mais utilizado para medidas de ângulo de contato consta do perfil da gota de líquido sobre a superfície do filme fino produzido. Método este denominado “método da gota séssil”. Neste método, uma gota de solvente é depositada sobre a amostra através de uma microsseringa (Figura 15-a). A gota é observada com uma lente de baixo aumento e o ângulo de contato é medido através de um goniômetro (Figura 15-b). O valor do ângulo de contato de uma gota de líquido depende da energia de superfície da amostra e da tensão superficial do líquido. Um líquido é considerado molhante (hidrofílico) quando  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  e não-molhante (hidrofóbico) quando  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  (NASCIMENTO, 2011). Ainda há a existência de casos extremos: quando o ângulo de contato é superior a  $120^\circ$  a superfície é chamada super-hidrofóbica e quando este ângulo é zero, a superfície é chamada super-hidrofílica (Figura 16).

Figura 15 - (a) Microsseringa; (b) Goniômetro pertencente ao CEFET/MG.



Fonte: Do próprio autor.

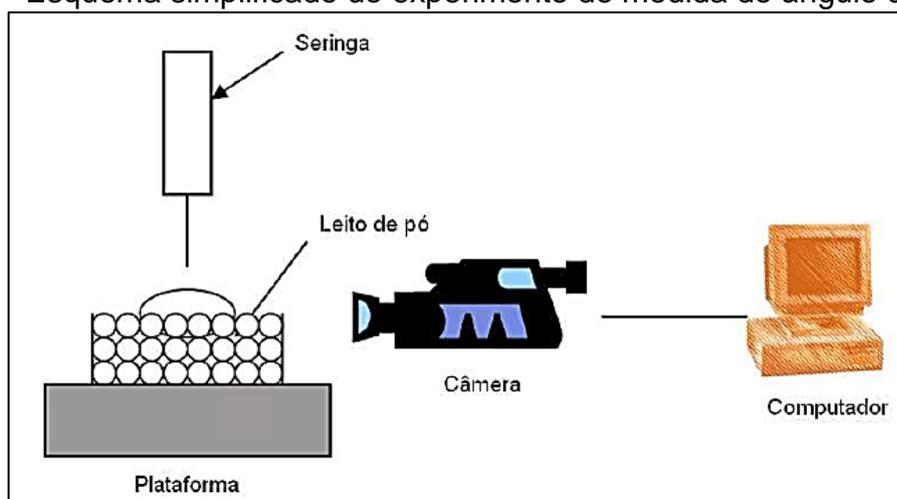
Figura 16 - Relação entre molhabilidade e ângulo de contato.

$\alpha = 0^\circ$		ESPALHAMENTO DA GOTA
$\alpha < 90^\circ$		BOA MOLHABILIDADE
$\alpha = 90^\circ$		MOLHABILIDADE INCOMPLETA
$\alpha > 90^\circ$		BAIXA MOLHABILIDADE
$\alpha > 180^\circ$		LÍQUIDO NÃO MOLHA A SUPERFÍCIE

Fonte: VIANA, 2011.

Para efetuar, então, a determinação experimental do ângulo de contato, uma gota de solvente, de volume constante, será colocada sobre a superfície da amostra de filme fino devidamente acomodada de forma a proporcionar uma superfície completamente lisa, se possível. As medidas dos ângulos de contato deverão ser feitas ao tempo de 30s (a cinética de molhagem não será levada em conta). Utiliza-se uma câmera que mede diretamente a imagem da gota sobre uma superfície sólida a partir de um filme (Figura 17).

Figura 17- Esquema simplificado do experimento de medida do ângulo de contato.

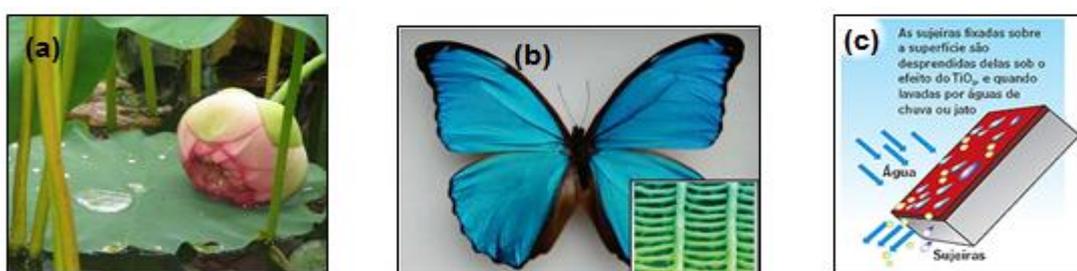


Fonte: GOALARD, 2005.

Superfícies com propriedades hidrofóbicas ou hidrofílicas são ideais, pois, podem exibir propriedades autolimpantes. Um exemplo de superfície hidrofóbica pode ser

encontrado na superfície das folhas da planta flor-de-lótus (Figura 18-a) e também na asa de borboletas do gênero *Morpho* (Figura 18-b). Quando a água é lançada em superfícies hidrofóbicas, forma-se gotas esféricas capazes de rolar para fora da superfície. Qualquer pó na superfície pode então ser removido juntamente com a gota de água e, desta forma, a superfície pode ser mantida limpa. As gotas de água em uma superfície hidrofóbica têm, portanto, propriedade autolimpante. Gotas de água em uma superfície hidrofóbica podem minimizar a área da interface líquido-sólido.

Figura 18 - Exemplos de superfícies hidrofóbicas: (a) Flor-de-lótus; (b) Asas de borboletas, na caixa do canto inferior direito são mostradas suas estruturas micrométricas. (c) Materiais autolimpantes (exemplo de superfície hidrofílica).



Fonte: (a) MUEHLMANN, 2012. (b) BURKARTER, 2010. (c) TÉCHNE, 2016.

O comportamento da molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido torna-se comprometido principalmente pela rugosidade e heterogeneidade da superfície do substrato, reações entre o líquido e o sólido, a atmosfera do ensaio, o tempo e a temperatura (LUZ *et al.*, 2008). Uma vez que superfícies rugosas podem aumentar a propriedade hidrofóbica, *Wenzel* propôs uma equação relacionando o ângulo de contato com a rugosidade da superfície. A equação de *Wenzel* é expressa da conforme equação 25:

$$\cos\theta' = r\cos\theta \quad (25)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo de contato sobre uma superfície sólida,  $\theta'$  é o ângulo de contato sobre uma superfície rugosa e  $r$  é o fator de rugosidade, que é maior que 1. Conseqüentemente, esta equação revela que as propriedades tanto hidrofóbicas quanto hidrofílicas de uma superfície podem ser aprimoradas quando a sua rugosidade é melhorada.

A super-hidrofilicidade é outra importante propriedade das superfícies, pois, quando a água flui sobre uma superfície super-hidrofílica ela pode penetrar-se dentro dos espaços entre o substrato e qualquer poeira presente, devido a forças capilares, e conseqüentemente a poeira pode ser removida da superfície. Enquanto a água pode infiltrar dentro dos poros, ela não pode existir na forma de gotas. Conseqüentemente, mesmo quando a hidrofilicidade da superfície de  $\text{TiO}_2$  diminui, o ângulo de contato pode se manter abaixo de  $1^\circ$  ou  $2^\circ$  (TAKEUCHI *et al.* Apud KLANG, 2010).

Para aplicações em óptica é desejável que os filmes de  $\text{SiO}_2$  tenham a sua propriedade hidrofóbica aprimorada. Por outro lado, filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  devem apresentar caráter super-hidrofílico antes e após a exposição à radiação ultravioleta, com ângulo de contato próximo a  $0^\circ$ . É desejável, também, que todos os filmes apresentem boa aderência e transparência.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Filmes finos à base de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e de titânia ( $\text{TiO}_2$ ) foram desenvolvidos a partir de diferentes sínteses com o objetivo de obter um revestimento com propriedades ópticas adequadas para aplicação solar. Variações na razão molar de silício e titânio, na velocidade de deposição no *dip-coating*, na temperatura de tratamento térmico foram realizadas no sentido de investigar sua influência nas propriedades ópticas dos Filmes finos.

Foram desenvolvidas quatro sínteses híbridas  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , três sínteses de titânia ( $\text{TiO}_2$ ) e uma síntese de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) neste trabalho. Uma das sínteses de titânia foi desenvolvida com a adição do surfactante Triton X-100. Também foram produzidos filmes finos de dupla camada com o objetivo de verificar a influência da espessura na medida de refletância difusa. Encontra-se, a seguir, o procedimento experimental para o desenvolvimento das sínteses e as técnicas usadas nas caracterizações dos filmes finos produzidos nesta pesquisa.

Todos os filmes finos foram produzidos através do método sol-gel em conjunto com a técnica do *dip-coating*, utilizando-se de substratos de vidro, mais precisamente, lâminas de microscópio de dimensões 76,0 mm x 26,0 mm x 1,0 mm, da marca *Precision Glass Line*.

#### 3.1. Preparo das sínteses e produção de filmes finos

As atividades do trabalho experimental iniciaram-se com o preparo das sínteses híbridas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e titânio ( $\text{TiO}_2$ ) usando TEOS (tetraetil-ortossilicato) e TIP (isopropóxido de titânio) como precursores de sílica e titânia respectivamente e 2-propanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ) como solvente. Sínteses com os percentuais de  $x = 15\%$ ,  $x = 20\%$ ,  $x = 25\%$ ,  $x = 50\%$  e  $x = 100\%$  de  $\text{TiO}_2$  foram produzidas.

As etiquetas ST1, ST2, ST3 e ST4 foram usadas para denominar as diferentes sínteses híbridas  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  enquanto as etiquetas T1, T2, T3 identificaram as sínteses de  $\text{TiO}_2$ . A etiqueta S foi usada para identificar a síntese de sílica ( $\text{SiO}_2$ ). A tabela 3 apresenta o resumo de todas as sínteses produzidas neste trabalho de pesquisa.

Tabela 3- Resumo das sínteses produzidas.

Código da síntese	Tipo de síntese	Razão molar	
		Síntese Titânia	Síntese Sílica
ST1 <sup>a</sup>	Híbrida	TIP/IsoOH/AcacH/OHAc/H <sub>2</sub> O	TEOS/ IsoOH/ /H <sub>2</sub> O/HCl
	15% TiO <sub>2</sub>	1 : 30,6 : 0,6 : 0,3 : 4	1 : 42 : 4 : -
ST2 <sup>a</sup>	Híbrida	TIP/IsoOH/AcacH/OHAc/H <sub>2</sub> O	TEOS/ IsoOH/ /H <sub>2</sub> O/HCl
	25% TiO <sub>2</sub>	1 : 30 : 1 : 1 : 4	1 : 17 : 4 : -
ST3 <sup>b</sup>	Híbrida	TIP/OHAc	TEOS/ EtOH/ /H <sub>2</sub> O/HCl
	20% TiO <sub>2</sub>	1 : 10	1 : 4 : 2 : -
ST4 <sup>b</sup>	Híbrida	TIP/OHAc	TEOS/ EtOH/ /H <sub>2</sub> O/HCl
	50% TiO <sub>2</sub>	1 : 10	1 : 4 : 2 : -
T1 <sup>a</sup>	Titânia	TIP/IsoOH/AcacH/OHAc/H <sub>2</sub> O	-
	100% TiO <sub>2</sub>	1 : 30,6 : 0,6 : 0,3 : 4	
T2	Titânia	TIP/IsoOH/AcacH/OHAc/H <sub>2</sub> O	-
	100% TiO <sub>2</sub>	1 : 30,6 : 0,6 : 0,3 : 4	
T3 <sup>c</sup>	Titânia	TIP/IsoOH/AcacH/OHAc/H <sub>2</sub> O	-
	100% TiO <sub>2</sub>	1 : 30,6 : 0,6 : 0,3 : 4	
S	Sílica	-	TEOS/ EtOH/ /H <sub>2</sub> O/HCl
	0% TiO <sub>2</sub>		1 : 5,75 : 6,2 : -

<sup>a</sup>Síntese onde foi feito DRX do pó obtido após tratamento térmico do gel à 500°C por 10 horas.

<sup>b</sup>Sínteses onde não foi possível confeccionar filmes íntegros após secagem.

<sup>c</sup>Síntese com adição de Triton X-100 na proporção volumétrica TIP:Triton-X de 1:0,7

Fonte: Do próprio autor.

### 3.1.1. Síntese ST1 (15%TiO<sub>2</sub>-85%SiO<sub>2</sub>)

A síntese denominada ST1 foi preparada em condição de umidade relativa do ar de 71% e temperatura ambiente em torno de 23°C. O seu desenvolvimento seguiu

basicamente a literatura de acordo com as metodologias de Kermadi *et al.* (2014), Kesmez *et al.* (2009) e Hensch (2012), e todos os reagentes foram usados sem purificação adicional.

A solução de sílica foi preparada com uma mistura de tetraetil-ortossilicato (TEOS), isopropanol como solvente, água deionizada como agente hidrolítico e ácido clorídrico (HCl) como ácido catalisador para ajustar o pH. A razão molar TEOS/IsoOH/H<sub>2</sub>O/HCl foi de 1:42:4. Este conjunto foi colocado em agitação em um agitador magnético da marca Quimis, modelo Q261-22. O HCl foi medido com o auxílio de uma micropipeta e adicionado ao isopropanol. Todo o conjunto (TEOS/IsoOH/H<sub>2</sub>O/HCl) permaneceu em agitação por 2 horas após a adição do TEOS. Uma solução transparente foi obtida.

A solução de titânia foi preparada com uma mistura de isopropóxido de titânio (TIP), isopropanol como solvente, acetilacetona (AcacH) como ligante (agente estabilizante), água deionizada como agente hidrolítico e ácido acético glacial como agente complexante. A razão molar TIP/IsoOH/AcacH/OHAc/H<sub>2</sub>O foi de 1: 30,6: 0,6: 0,3: 4 para evitar a precipitação do TIP. O béquer com os reagentes foi colocado em agitação a uma frequência de 350 rpm. Ao final de 30 minutos de agitação uma solução amarelo clara foi obtida.

Com as soluções de sílica e titânia preparadas, iniciou-se a preparação da síntese híbrida. A solução de TEOS foi colocada novamente em agitação. Assim que a agitação iniciou a solução do TIP foi adicionada lentamente na solução do TEOS. A mistura das duas soluções permaneceu em agitação por 120 minutos. Ao final da agitação, a solução híbrida foi transferida para um recipiente de plástico próprio para o dip-coating. A solução híbrida apresentou uma coloração amarelo claro e foi denominada ST1. A viscosidade observada desta síntese apresentou alteração somente a partir de três meses. Na figura 19 encontra-se imagem da síntese ST1 após 5 meses de envelhecimento, já gelificada. O envelhecimento ocorreu em ambiente fechado e na temperatura ambiente.

Figura 19 - Síntese ST1, após 5 meses de envelhecimento.



Fonte: Do próprio autor.

Todas as amostras produzidas a partir da síntese ST1 são constituídas de uma camada única. Estas amostras estão relacionadas na tabela 4 abaixo e foram divididas de acordo com a velocidade de deposição e com a temperatura e tempo de tratamento térmico.

Tabela 4- Variáveis de Processos das amostras produzidas a partir da síntese ST1.

Código da amostra	Velocidade de deposição (cm/min)	Tratamento térmico	
		Temperatura (°C)	Tempo (min)
ST1-014	1	400	30
ST1-054	5	400	30
ST1-104	10	400	30
ST1-015	1	500	60
ST1-055	5	500	60
ST1-105	10	500	60

Fonte: Do próprio autor.

### 3.1.2. Síntese ST2 (25%TiO<sub>2</sub>-75%SiO<sub>2</sub>)

Buscando verificar possíveis consequências da alteração da razão molar nos filmes finos resultantes, a síntese ST2 foi preparada em condição de umidade relativa do ar

de 35% e temperatura ambiente em torno de 34,5°C. O seu desenvolvimento se baseou nos reagentes da síntese ST1 e a razão molar TEOS/IsoOH/H<sub>2</sub>O foi de 1:17:4. Este conjunto foi colocado em agitação. O HCl foi medido com o auxílio de uma micropipeta e adicionado à mistura em agitação. O pH registrado no papel indicador de pH foi de 2. O conjunto TEOS/IsoOH/H<sub>2</sub>O/HCl permaneceu em agitação por 90 minutos. Uma solução transparente foi obtida.

Para a solução de titânia, a razão molar de TIP/IsoOH/AcacH/OHAc/H<sub>2</sub>O foi de 1:30:1:1:4 para evitar a precipitação do TIP. Utilizando uma micropipeta, o volume do ácido acético foi medido e adicionado ao béquer com os demais reagentes em agitação. O pH registrado no papel indicador de pH ficou entre 4 e 5. Ao final de 30 minutos de agitação uma solução amarelo clara foi obtida.

Com as soluções de sílica e titânia preparadas, iniciou-se a preparação da síntese híbrida. A solução de TEOS foi colocada novamente em agitação. Assim que a agitação iniciou a solução do TIP foi adicionada lentamente na solução do TEOS. As duas soluções, agora misturadas, permaneceram em agitação por 70 minutos com uma frequência que oscilou de 350 a 400 rpm. Ao final da agitação, a solução híbrida foi transferida para um recipiente de plástico próprio para o dip-coating. A solução híbrida permaneceu nestas condições e em temperatura ambiente para o processo de envelhecimento. A solução híbrida apresentou uma coloração amarelo claro e foi denominada ST2 (Figura 20).

Figura 20 - Síntese ST2, após 5 meses de envelhecimento.



Fonte: Do próprio autor.

A tabela 5, abaixo, relaciona as amostras produzidas a partir da síntese ST2. Estas amostras se constituem de uma única camada e foram divididas de acordo com a velocidade de deposição e com a temperatura e tempo de tratamento térmico.

Tabela 5 - Variáveis de Processos das amostras produzidas a partir da síntese ST2.

Código da amostra	Velocidade de deposição (cm/min)	Tratamento térmico	
		Temperatura (°C)	Tempo (min)
ST2-015	1	500	120
ST2-105	10	500	120

Fonte: Do próprio autor.

### 3.1.3. Síntese ST3 (20%TiO<sub>2</sub>-80%SiO<sub>2</sub>)

A síntese denominada ST3 foi preparada em condição de umidade relativa do ar de 73% e temperatura ambiente em torno de 27,5°C. Sua preparação se baseou na metodologia descrita por Costa *et al.* (2004). A solução híbrida foi desenvolvida com o uso dos reagentes TEOS (tetraetil-ortossilicato) e TIP (tetraisopropóxido de titânio) como precursores. Para a solução híbrida utilizou-se de H<sub>2</sub>O (água), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (etanol), TEOS, na razão molar TEOS/EtOH/H<sub>2</sub>O igual a 1:4:2 e HCl (ácido clorídrico) para ajuste do pH. O conjunto TEOS/EtOH/H<sub>2</sub>O permaneceu em agitação por 60 minutos.

Com o béquer ainda em agitação, foram adicionados TIP e ácido acético (OHAc), a razão molar TIP/OHAc foi equivalente a 1:10. Água deionizada foi adicionada para completar a razão molar alcóxido/H<sub>2</sub>O igual a 1:4. Todo o conjunto permaneceu em agitação por 30 min. Uma solução transparente com um tom amarelo claro muito sutil foi obtida. Esta síntese foi denominada ST3. Na figura 21 é apresentada imagem da síntese ST3 após sua gelificação, tendo passados 130 dias após sua confecção.

Figura 21 - Síntese ST3, após 130 dias de envelhecimento.



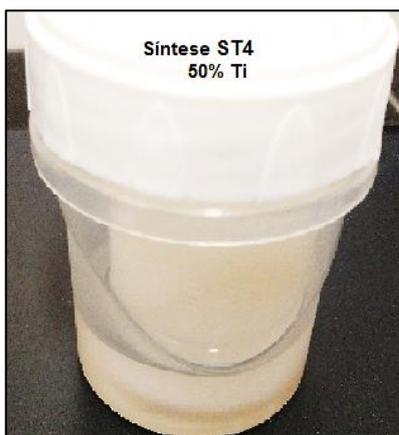
Fonte: Do próprio autor.

#### 3.1.4. Síntese ST4 (50%TiO<sub>2</sub>-50%SiO<sub>2</sub>)

Ainda de acordo com a metodologia descrita por Costa *et al.* (2004), a síntese denominada ST4 foi preparada em condição de umidade relativa do ar de 68% e temperatura ambiente em torno de 29,1°C. O seu desenvolvimento se baseou nos reagentes da ST3 e a razão molar TEOS/EtOH/H<sub>2</sub>O de 1:4:2. O conjunto permaneceu em agitação enquanto foi adicionado o HCl para ajuste do pH. O conjunto TEOS/EtOH/H<sub>2</sub>O permaneceu em agitação por 60 min. Após este tempo e com o béquer ainda em agitação foi adicionado o ácido acético e, cerca de 5 minutos depois, o pH foi medido novamente medido.

O volume de TIP foi adicionado lentamente no béquer em agitação e, em seguida, foi adicionada água. A solução final permaneceu em agitação por 10 minutos aproximadamente após a adição do TIP. Uma solução transparente com um tom amarelo claro muito sutil foi obtida. Esta síntese foi denominada ST4. Na figura 22 é apresentada imagem da síntese ST4 após sua gelificação, tendo passados 130 dias após sua confecção.

Figura 22 - Síntese ST4, após 130 dias de envelhecimento.



Fonte: Do próprio autor.

### 3.1.5. Síntese T1 (100%TiO<sub>2</sub>)

A síntese T1 foi preparada em condição de umidade relativa do ar de 53% e temperatura ambiente em torno de 22°C. Sua razão molar TIP/IsoOH/AcacH/OHAc/H<sub>2</sub>O foi igual a 1: 30,6: 0,6: 0,3: 4. Todos reagentes foram misturados e ao final de 60 minutos de agitação, após a adição do TIP, o agitador foi desligado. A solução foi colocada em um frasco próprio para o dip-coating. Esta síntese foi denominada T1. A seguir, a tabela 6 apresenta as amostras produzidas a partir da síntese T1. Todas as amostras apresentam uma única camada e foram divididas de acordo com a velocidade de deposição e com a temperatura e tempo de tratamento térmico.

Tabela 6 - Variáveis de Processos das amostras produzidas a partir da síntese T1.

Código da amostra	Velocidade de deposição (cm/min)	Tratamento térmico	
		Temperatura (°C)	Tempo (min)
T1-014	1	400	30
T1-054	5	400	30
T1-015	1	500	60
T1-055	5	500	60
STA <sup>a</sup>	1	500	60
STB <sup>a</sup>	1	500	60

<sup>a</sup>Filme depositado sobre uma camada de sílica, ver tabela resumos amostras dupla camada.

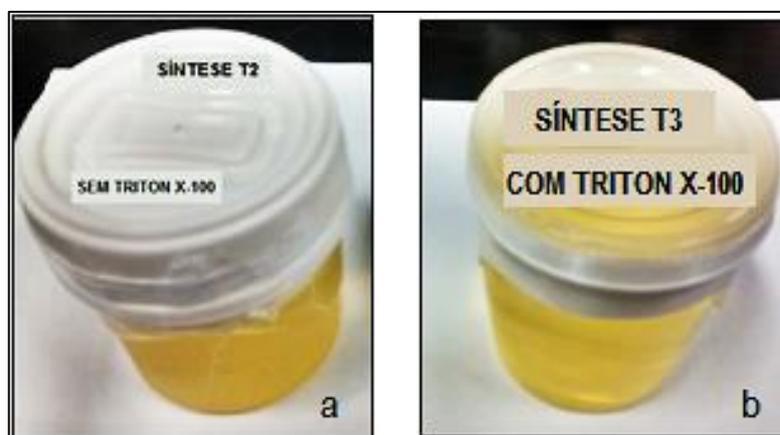
Fonte: Do próprio autor.

### 3.1.6. Sínteses T2 e T3 (100%TiO<sub>2</sub>)

Com o objetivo de observar possíveis alterações na viscosidade em comparação à síntese T1, as sínteses T2 e T3 foram preparadas em condição de umidade relativa do ar de 65% e temperatura ambiente em torno de 28°C. O seu desenvolvimento baseou-se na razão molar TIP/IsoOH/AcacH/OHAc/H<sub>2</sub>O igual a 1: 30,6: 0,6: 0,3: 4. Após a adição do TIP, a solução foi mantida por 2 horas em agitação. Em seguida, o agitador foi desligado. A síntese foi, então, dividida em duas partes de volumes iguais. Uma parte da síntese foi armazenada em um frasco para dip-coating de acordo com a figura 23(a) e etiquetada como T2 (100%Ti sem Triton X-100).

À segunda parte da síntese foi adicionado lentamente o surfactante Triton X-100 na proporção volumétrica TIP/Triton X-100 de 1:0,7. Em seguida, esta síntese foi colocada em agitação por 60 minutos. Desligado o agitador, o frasco foi tampado e etiquetado como T3 (100%Ti com Triton X-100) de acordo com a figura 23(b).

Figura 23 - Sínteses T2 e T3, após 1 dia de envelhecimento.



Fonte: Do próprio autor.

As amostras produzidas a partir das sínteses T2 e T3 estão relacionadas nas tabelas 7 e 8 abaixo. Constituídas de uma única camada, estas amostras foram divididas de acordo com a velocidade de deposição e com a temperatura e tempo de tratamento térmico.

Tabela 7 - Variáveis de Processos das amostras produzidas a partir da síntese T1.

Código da amostra	Velocidade de deposição (cm/min)	Tratamento térmico	
		Temperatura (°C)	Tempo (min)
T2-015_1H	1	500	60
T2-015_3H	1	500	180
T2-015_5H	1	500	300

Fonte: Do próprio autor.

Tabela 8 - Variáveis de Processos das amostras produzidas a partir da síntese T3.

Código da amostra	Velocidade de deposição (cm/min)	Tratamento térmico	
		Temperatura (°C)	Tempo (min)
T3-015_1H	1	500	60
T3-015_3H	1	500	180
T3-015_5H	1	500	300

Fonte: Do próprio autor.

### 3.1.7. Síntese S (100%SiO<sub>2</sub>)

Esta síntese baseou-se na metodologia de Silva (2016) desenvolvida com o propósito de se obter filmes antirreflexivos para a usina protótipo termossolar do Cefet-MG. Esta síntese trabalhou na microestrutura do filme priorizando a obtenção da propriedade antirreflexiva e hidrofóbica da superfície. A razão molar de TEOS: H<sub>2</sub>O: EtOH: HCl adotada foi de 1: 6,2: 5,75: 4,3x10<sup>-3</sup>. O sol polimérico de sílica foi preparado pela diluição do ortossilicato (TEOS) em álcool etanol, água deionizada e ácido clorídrico. A solução foi agitada por 1 hora a temperatura ambiente. Em seguida ela foi armazenada em recipiente plástico por 24 horas antes da deposição dos filmes. A tabela 9, a seguir, relaciona as amostras produzidas a partir da síntese S (100% SiO<sub>2</sub>). Todas as amostras apresentam uma única camada e estão relacionadas de acordo com a velocidade de deposição e com o fato de terem ou não se submetido a um tratamento térmico.

Tabela 9 - Variáveis de Processos das amostras produzidas a partir da síntese S.

Código da amostra	Velocidade de deposição (cm/min)	Tratamento térmico	
		Temperatura (°C)	Tempo (min)
S-A	10	-	-
S-B	10	425	30

Fonte: Adaptado de SILVA, 2016.

### 3.2. Preparo dos filmes finos de dupla camada

Os filmes finos de dupla camada foram produzidos a partir da deposição de uma camada de titânia sobre uma camada de sílica previamente depositada sobre um substrato de vidro. Os filmes de sílica utilizados para receber a camada de titânia correspondem a amostras de sílica com os mesmos parâmetros das amostras da tabela 9. A camada de titânia foi produzida através da técnica do dip-coating utilizando a síntese ST1 e um substrato vítreo previamente recoberto com uma camada de sílica. Uma vez depositada a camada de titânia, as amostras foram levadas ao forno a 500°C por 60 minutos. A tabela 10 abaixo relaciona os filmes finos de camada dupla produzidos nesta pesquisa e seus respectivos parâmetros.

Tabela 10 - Variáveis de Processos das amostras produzidas a partir de dupla camada.

Código da amostra	Composição das camadas	Velocidade de deposição (cm/min)	Tratamento térmico	
			Temperatura (°C)	Tempo (min)
STA	1ª camada: SiO <sub>2</sub> 2ª camada: TiO <sub>2</sub>	1ª camada: 10 2ª camada: 1	1ª camada: - 2ª camada: 500	1ª camada: - 2ª camada: 60
STB	1ª camada: SiO <sub>2</sub> 2ª camada: TiO <sub>2</sub>	1ª camada: 10 2ª camada: 1	1ª camada: 425 2ª camada: 500	1ª camada: 30 2ª camada: 60

Fonte: Do próprio autor.

### 3.3. Preparo e limpeza dos substratos

Os substratos utilizados para a deposição dos filmes finos consistem de lâminas de microscópio de dimensões 76,0 mm X 26,0 mm X 1,0 mm da marca *Precision Glass*

*Line*, cortadas ao meio para adequar ao recipiente contendo o sol. Para o corte das lâminas foi usada uma ferramenta com ponta de diamante.

Para ocorrer a deposição, as condições do substrato devem ser tais que possibilitem a formação das reações nas suas proximidades. Então, antes da realização do *dip-coating*, as lâminas de microscópio passaram primeiramente por um procedimento cuidadoso de limpeza. Após o corte, os substratos foram primeiramente lavados um a um com o auxílio de uma bucha macia, detergente neutro e água. Em seguida, foram enxaguados com água deionizada e mergulhados em uma solução de ácido clorídrico 37% e permaneceram por 30 minutos em um banho ultrassônico (Figura 24). Retirados do banho no ultrassom, foram lavados novamente com água deionizada e, por último, levados ao forno a 100°C por 1 hora. Por fim, ao atingirem a temperatura ambiente, foram guardados em um recipiente de plástico devidamente tampado até o seu uso.

Figura 24 - Banho ultrassom do Laboratório de Tribologia e Superfícies do Cefet/MG.



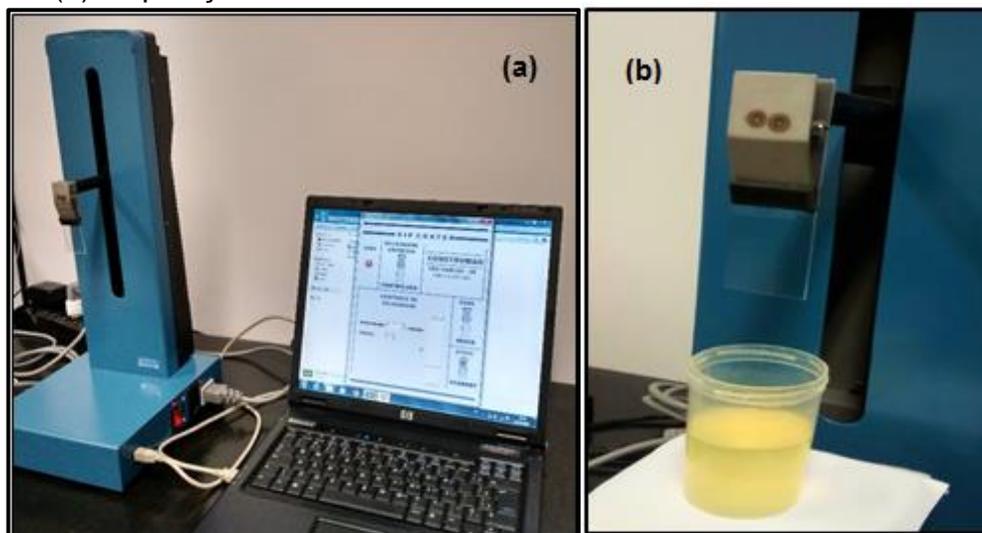
Fonte: Do próprio autor.

### 3.4. Deposição e tratamento térmico dos filmes finos

Os filmes finos foram produzidos após a finalização de cada síntese. A imersão do substrato no sol foi realizada utilizando-se de um aparelho *dip-coater* da marca CONSTRUMAQ, conforme a figura 25(a). Foram utilizadas diferentes taxas de deposição dos filmes, mantendo-se sempre a mesma velocidade durante a imersão e retirada do substrato do recipiente contendo o sol. A deposição do sol ocorreu nos

dois lados do substrato. A figura 25(b) mostra a realização da produção de uma amostra utilizando o aparelho *dip-coater*.

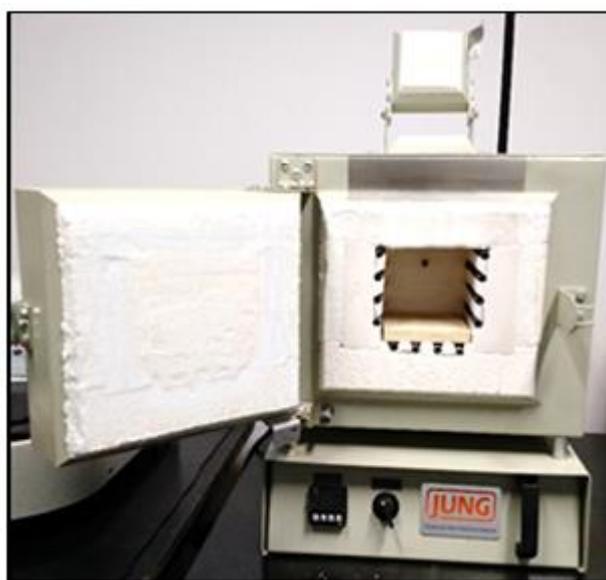
Figura 25 - (a) Aparelho de deposição do Laboratório de Tribologia e Superfícies do Cefet/MG. (b) Deposição de filmes finos.



Fonte: Do próprio autor.

Após a deposição, os filmes finos foram devidamente etiquetados e mantidos em uma dessecadora à temperatura ambiente e, posteriormente, tratados termicamente em tempos e temperaturas já relacionados anteriormente. O tratamento térmico foi desenvolvido em um forno tipo Mufla, da marca JUNG, de acordo com a figura 26.

Figura 26 - Forno Mufla do Laboratório de Tribologia e Superfícies do Cefet/MG.



Fonte: Do próprio autor.

A tabela 11 relaciona o código da síntese produzida, a quantidade de sílica e titânia presente em cada síntese, a temperatura de tratamento térmico, a velocidade de deposição e o tempo de tratamento térmico adotados para os filmes finos. A tabela 9 apresenta, também, o pH de cada síntese produzida.

Tabela 11 - Composição nominal (%), pH do sol, velocidade de deposição e condições de tratamento térmico temperatura e tempo.

Código da síntese	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	pH do sol	Velocidade deposição (cm/min)	Tratamento térmico					
					Temperatura (°C)	Tempo (min)				
ST1	85%	15%	4,2	1	400	30				
				5	400	30				
				10	400	30				
				1	500	60				
				5	500	60				
ST2	75%	25%	4,5	10	500	120				
				ST3	80%	20%	1,5	0,5	500	60
				ST4	50%	50%	3,5	1	500	60
T1	-	100%	4,7	1	400	30				
				5	400	30				
				1	500	60				
				5	500	60				
T2 <sup>a</sup>	-	100%	5,5	1	500	180				
				500	300					
				500	60					
T3 <sup>b</sup>	-	100%	5,5	1	500	180				
				500	300					
S	100%	-	1,9	10	425	30				

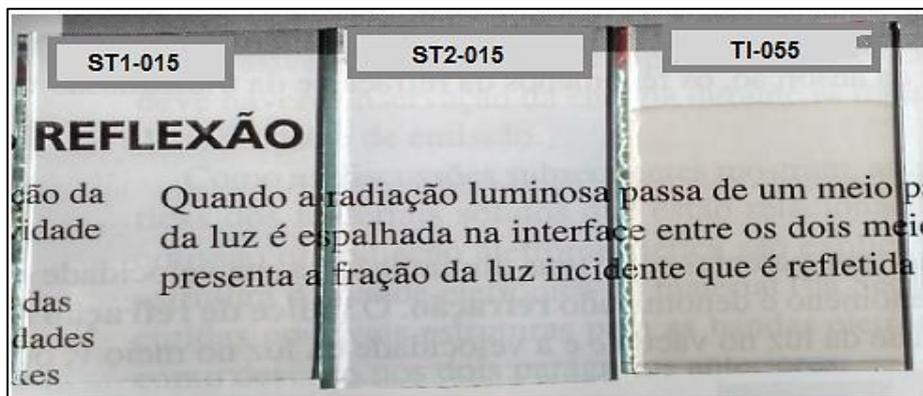
<sup>a</sup>Síntese sem adição de Triton X-100.

<sup>b</sup>Síntese com adição de Triton X-100.

Fonte: Do próprio autor.

Uma foto das amostras ST1-015, ST2-015 e T1-055 está representada na figura 27. É possível observar a transparência e homogeneidade dos filmes finos produzidos nesta pesquisa.

Figura 27 - Amostras de filmes finos produzidos.



Fonte: Do próprio autor.

### 3.5. Caracterizações dos filmes finos

#### 3.5.1. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Sendo refletância a fração da luz refletida por uma superfície, os valores de refletância difusa média foram medidos usando um espectrofotômetro UV-Vis com esfera integradora de 60 mm de diâmetro, da marca *Shimadzu*, modelo UV-2600 Plus do Laboratório de físico-química do Departamento de Química da UFMG. A esfera de integração do equipamento de refletância permite medir a reflexão em todas as direções (valor hemisférico), tendo aplicação para revestimentos superficiais (POSSAMAI, 2005. Apud PASCOALI, 2007). As varreduras foram executadas em ângulo  $\theta$  de  $8^\circ$  de inclinação da superfície da amostra e comprimento de onda variando de 200 a 1400 nm com intervalos de 0,5 nm. As análises de refletância difusa média das amostras produzidas foram consideradas, contudo, na faixa de comprimento de onda de 330 a 780nm.

Para o cálculo da refletância difusa média das amostras adotou-se o teorema do valor médio para a integral da curva de refletância no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780nm (equação 9).

### 3.5.1.1. *Propriedades baseadas na refletância difusa*

A partir dos dados de refletância difusa apresentados nos gráficos de UV-Vis calculou-se o índice de refração para cada filme fino. Para isto foi utilizado o valor de refletância difusa no comprimento de onda de 632,8 nm, que corresponde a uma das linhas de *Fraunhofer* e que por convenção é definido como o comprimento de onda no cálculo do índice de refração em elipsometria. Na realização dos cálculos foi utilizada a equação (10).

Para substratos e filmes finos transparentes a intensidade de transmitância mínima  $T_{min}$  pode ser calculada a partir dos índices de refração do ar ( $n=1,00029$ ), do substrato vítreo ( $n=1,518$ ) e do filme. Uma vez encontrado o índice de refração de cada filme fino, foi utilizada a equação (12) para o cálculo da transmitância mínima.

Usando os valores dos índices de refração no comprimento de onda de 632,8 nm para as diferentes amostras foi possível determinar a porcentagem de porosidade (P), usando a equação (13) de *Lorentz-Lorenz*. Ainda utilizando os resultados de índice de refração calculou-se a espessura dos filmes finos através da equação (14). O valor do índice de refração medido tem uma incerteza na terceira casa decimal e as espessuras têm uma incerteza inferior a 1%.

### 3.5.2. *Difratometria de raios X*

As estruturas cristalinas das fases nas amostras foram caracterizadas com difração de energia de raios X, usando um equipamento da marca *Shimadzu*, modelo XRD 7000, do Laboratório de Caracterização do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (Cefet-MG). O difratômetro foi operado com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Não foi necessário preparo prévio das amostras. Os dados da curva de DRX foram coletados em intervalos angulares contínuos de 4 a 90 graus em  $2\theta$  com tamanho de passo de 0,02 graus a cada 40 segundos. O ensaio foi realizado à temperatura ambiente.

Caracterizações de amostras em pó das sínteses híbridas ST1, ST2 e de  $\text{TiO}_2$  puro foram realizadas considerando a importância da fase anatásio do  $\text{TiO}_2$  para o

desempenho da atividade fotocatalítica e, conseqüentemente, da propriedade autolimpante.

Para isto utilizamos o método *Pechini* para transformar parte das sínteses em pó. O método *Pechini*, também conhecido como Método dos Precursores Poliméricos, foi patenteado por *Magio Pechini* em julho de 1967. O método *Pechini* consiste em um método simples para produzir pós manométricos e apresenta boas vantagens como elevada homogeneidade química, formação de aglomerados fracos e possibilidade de obtenção da fase desejada. Além disso, possibilita o controle do tamanho da partícula por meio da temperatura de calcinação.

Primeiramente uma pequena parte gelificada das sínteses ST1 e ST2 foi levada ao forno por 10 horas a uma temperatura de 500°C e a uma taxa aproximada de 5°/min. Após o tratamento térmico, a síntese ST1 apresentou uma coloração amarelo claro enquanto a síntese ST2 apresentou uma coloração amarelo escuro. Retirada do forno, a síntese ST2 ficou muito escura, basicamente preta. A amostra ST1 foi primeiramente triturada em um almofariz até transformar-se em um pó bem fino que, em seguida, foi colocado em um porta-amostras e etiquetado. Posteriormente, o mesmo procedimento foi realizado com a amostra ST2.

Os pós foram levados para análise de raios X e difratogramas foram desenvolvidos. O difratômetro foi operado com as mesmas configurações de DRX para o filme fino da síntese ST1, ou seja, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados da curva de DRX foram coletados em intervalos angulares contínuos de 4 a 90 graus em  $2\theta$  com tamanho de passo de 0,02 graus a cada 40 s.

#### 3.5.2.1. Cálculo do tamanho do cristalito

Partículas de dimensões inferiores a 1  $\mu\text{m}$  podem apresentar intensidades difratadas em valores de  $2\theta$  pouco superiores e inferiores ao valor do ângulo de Bragg devido ao efeito de alargamento de picos face ao tamanho das partículas. Tal fato deve-se ao menor número de planos que difratam os raios X, em função das pequenas

dimensões dos cristalitos, permitindo a difração para comprimento de onda um pouco superiores e inferiores ao valor de  $\lambda$ .

O tamanho médio de cristalito ( $\tau$ ), é dado pela equação de *Scherrer*, equação (26), onde “k”, o fator de forma, é uma constante usualmente com o valor de 0,9, “ $\lambda$ ” é o comprimento de onda da radiação K do Cobre (Cu) que tem o valor de 1,54056 Å,  $\beta$  é a largura observada da linha difratada à meia altura do pico principal apresentado pela amostra, expresso em radianos. O ângulo de *Bragg* é  $\theta$ .

$$\tau = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (26)$$

### 3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia da superfície dos filmes finos foi avaliada por um microscópio eletrônico de varredura e, para isso, foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu Corporation, modelo Superscan SSX-550, do Laboratório de Caracterização do DEMAT/Cefet-MG. As amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro por Sputtering (aspersão), por se tratarem de amostras não condutoras. Foram realizadas varreduras ao longo das amostras com aumento de 50X, 100X e 500X bem como análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A formação das imagens para análise do filme fino de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ocorreu mediante detecção de elétrons secundários.

### 3.5.4. Molhabilidade

A hidrofiliabilidade superficial dos filmes foi quantificada a partir de medidas do ângulo de contato. Experimentos foram desenvolvidos à temperatura de ambiente utilizando-se um goniômetro conectado a uma câmera de vídeo da marca Kruss, modelo *Drop Shape Analyser* DAS-100 do Laboratório de Biomateriais do DEMAT/Cefet-MG. Os ensaios foram realizados com base no método da gota séssil seguindo os parâmetros definidos pela Norma ASTM D7334 – 08 (*Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement*). Seis gotas de água deionizada (pH 5,7) de volume 0,2 µL foram espalhadas sobre as

amostras e o ângulo de contato foi medido em diferentes pontos sobre a superfície dos filmes com o propósito estatístico.

### 3.5.5. Dureza pelo teste do lápis

Medidas de dureza foram realizadas utilizando um aparelho de dureza Lápis *Wolff Wilborn* “Europeu” e seguindo a norma ASTM D3363-05 (2011), *Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test* - Método de Teste Padrão para dureza de filmes pelo teste do lápis. O ensaio iniciou pelo lápis de maior dureza seguindo a escala de dureza:

6B - 5B - 4B - 3B - 2B - B - HB - F - H - 2H - 3H - 4H - 5H - 6H



Mais macio Mais duro

As amostras foram colocadas em uma superfície horizontal e a ponta do lápis foi posicionada sobre o revestimento em um ângulo de 45°. O lápis foi empurrado no sentido oposto ao operador com velocidade moderada e constante. O ensaio iniciou-se pelo lápis mais duro, seguindo a escala até o lápis onde se obteve a marca do grafite do lápis no filme. A dureza do filme foi dada pelo lápis de menor dureza que não risca o filme, ou seja, que não deixou marca de grafite no filme.

### 3.5.6. Adesão por teste de fita

Ensaio de aderência foram realizados através do teste de fita baseado na norma ASTM D3359-09 (2010), *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test* - Métodos de teste padrão para medir a adesão por teste de fita. Foram realizados seis cortes horizontais e seis cortes verticais com espaçamento de 1 mm e ângulo de 90° entre eles. Uma fita adesiva 3M *Scotch* foi aplicada sobre a área cortada, foi aplicada uma pressão na região para garantir o bom contato da fita ao filme. A fita foi removida em um único movimento em um ângulo de 180° e a área ensaiada foi comparada com os padrões apresentados na norma ASTM D3359-09 (2010). Para observação detalhada e obtenção de imagens foi utilizado um microscópio óptico *BEL Photonics*, modelo MTM-17T, com uma câmera *ToupCam*, modelo UCMOS.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Estabilidade das soluções precursoras

Quaisquer alterações na viscosidade do sol em seu processo de envelhecimento provocam variações que estão fortemente relacionadas às propriedades morfológicas e estruturais dos filmes. Isso afeta, sobretudo, os resultados de refletância média comprometendo valores desejados de transmitância.

#### 4.1.1. Estabilidade das sínteses híbridas: ST1 e ST2

A síntese precursora ST1 apresentou condições de estabilidade por um período de até 120 dias, proporcionando neste período a produção de filmes finos híbridos SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Após este período o sol apresentou alterações em sua viscosidade tornando inviável deposições de filmes. As amostras produzidas a partir de uma única deposição e com velocidades de 1, 5 e 10 cm/min apresentaram uma superfície homogênea e transparente. Tratados termicamente a 400 e 500°C em tempos de 30 e 60 minutos, respectivamente, os filmes finos mantiveram a aparência homogênea e transparente. Tais resultados estão em concordância com os resultados obtidos por Kermadi *et al.* (2014), Kesmez *et al.* (2009) e Hensch (2012).

A estabilidade da síntese ST2 apresentou comportamento semelhante ao sol ST1. No entanto, a velocidade de 1,0 cm/min deu origem a filmes com irregularidades. A velocidade adotada para as demais amostras foi de 10 cm/min. Apesar da temperatura ambiente de 34,4°C e a umidade relativa do ar de 31%, todas as amostras produzidas apresentaram uma ótima homogeneidade e transparência. Após tratamento térmico por 2 horas a 500°C, os filmes finos mantiveram o aspecto homogêneo e transparente.

#### 4.1.2. Estabilidade das sínteses híbridas: ST3 e ST4

As sínteses ST3 e ST4 não apresentaram estabilidade para a deposição de filmes. Ao contrário, a síntese ST3 apresentou um rápido comportamento de gelação. Foi necessário resfriar a síntese na tentativa de retardar o processo de gelação. Um total de seis amostras foram produzidas, mas ao final de 60 minutos de deposições a

produção foi interrompida devido ao acentuado aumento na viscosidade do sol. Não foi realizado tratamento térmico destas amostras por motivo de delaminação dos filmes finos mediante a secagem à temperatura ambiente.

Assim que a síntese precursora ST4 ficou pronta iniciou-se a deposição dos filmes. No entanto, devido ao seu aspecto altamente viscoso, foi necessário promover o resfriamento da solução. Mediante o aumento da viscosidade foram realizadas deposições de filmes variando as velocidades de imersão e de retirada com o objetivo de produzir filmes com superfície homogênea e transparente. Embora oito amostras tenham sido produzidas, nenhum tratamento térmico foi realizado porque todos os filmes finos também delaminaram após processo de secagem à temperatura ambiente.

#### 4.1.3. Estabilidade das sínteses de titânia: T1, T2 e T3

A síntese de titânia T1 apresentou condições de estabilidade por aproximadamente 210 dias. Filmes finos de titânia foram produzidos a partir de velocidades de deposição de 1,0 e 5,0 cm/min e apresentaram uma superfície homogênea e boa transparência. Após tratamento térmico em temperaturas de 400 e 500°C em tempos de 30 e 60 minutos, respectivamente, as amostras mantiveram o aspecto de homogeneidade e transparência. Estes resultados estão em concordância com a literatura (KERMADI *et al.*, 2014; MAYÉN-HERNANDÉS *et al.*, 2015).

A estabilidade da síntese T2 (100% Ti sem a adição do surfactante Triton X-100) garantiu a produção de filmes de superfície homogênea e transparente por um período de 90 dias. No entanto, a síntese T3 (100% Ti com a adição do surfactante Triton X-100) permaneceu estável por um período superior a 120 dias. A partir da síntese T3 também foi possível produzir filmes homogêneos e transparentes em concordância com o relatado por Vishwas *et al.* (2010) e Karasinski *et al.* (2012). A velocidade de deposição foi de 1,0 cm/min e os filmes finos produzidos a partir das sínteses T2 e T3 foram tratados termicamente a 500°C em tempos de 1, 3 e 5 horas com o objetivo de observar o comportamento dos filmes em relação ao substrato. Notou-se, após o tratamento térmico, que as amostras mantiveram a aderência inicial e um aspecto macroscópico homogêneo, transparente e totalmente livre de trincas.

#### 4.1.4. Estabilidade da síntese de sílica: S

A síntese S permaneceu estável por um período de 32 dias. Os filmes finos de sílica foram depositados a uma velocidade de 10 cm/min e tratados termicamente a 425°C por 30 minutos. Todas as amostras apresentaram boa aderência e um aspecto macroscópico homogêneo e transparente (SILVA, 2016).

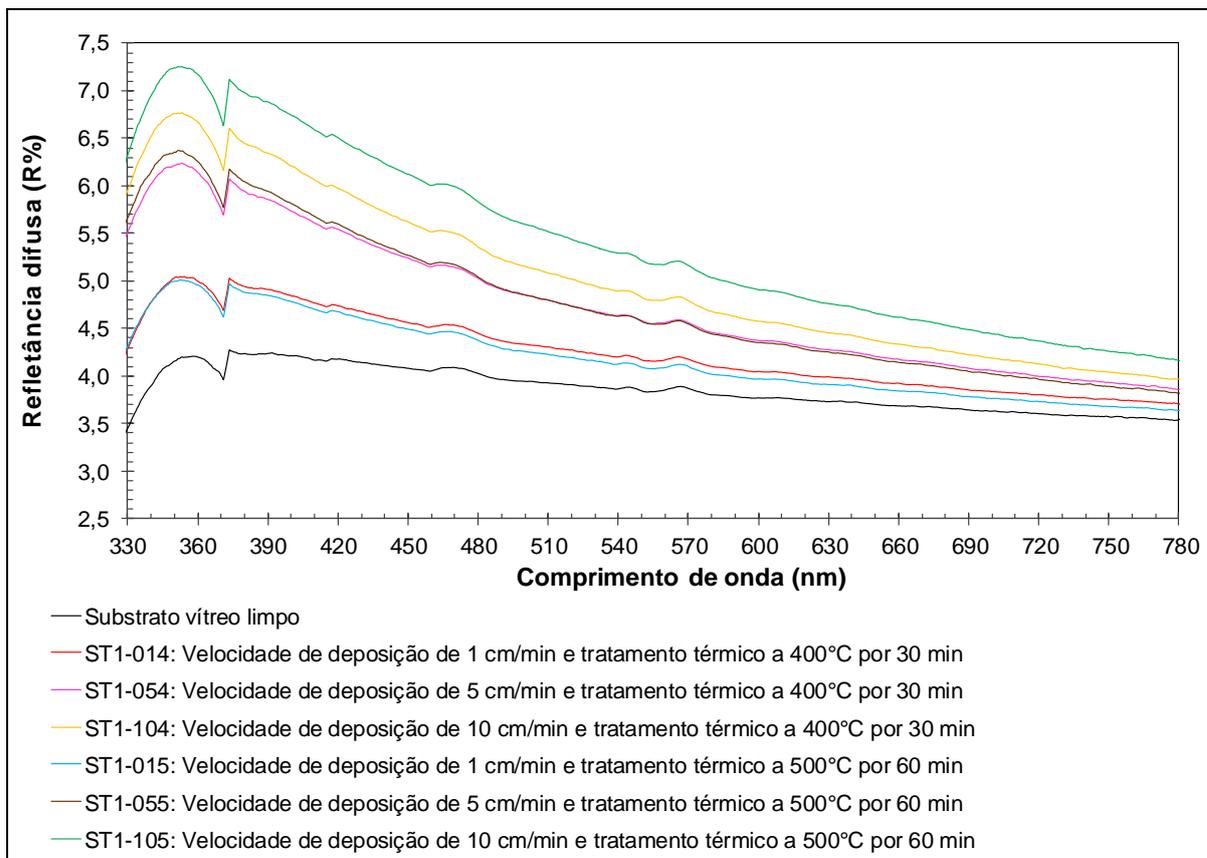
## 4.2. Resultados de espectroscopia UV-Vis

Nos tópicos a seguir é apresentada uma discussão acerca dos resultados de refletância difusa das principais amostras confeccionadas neste trabalho.

#### 4.2.1. Espectroscopia no UV-Vis das amostras confeccionadas a partir das sínteses híbridas

Na figura 28 são apresentados os espectros de refletância difusa na região do ultravioleta-visível do substrato vítreo e das amostras confeccionadas a partir da síntese híbrida 15% SiO<sub>2</sub> - 85% TiO<sub>2</sub> (síntese ST1), no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.

Figura 28 - Espectros de refletância difusa no UV-Vis das amostras confeccionadas a partir da síntese ST1, nos comprimentos de onda de 330 a 780 nm.



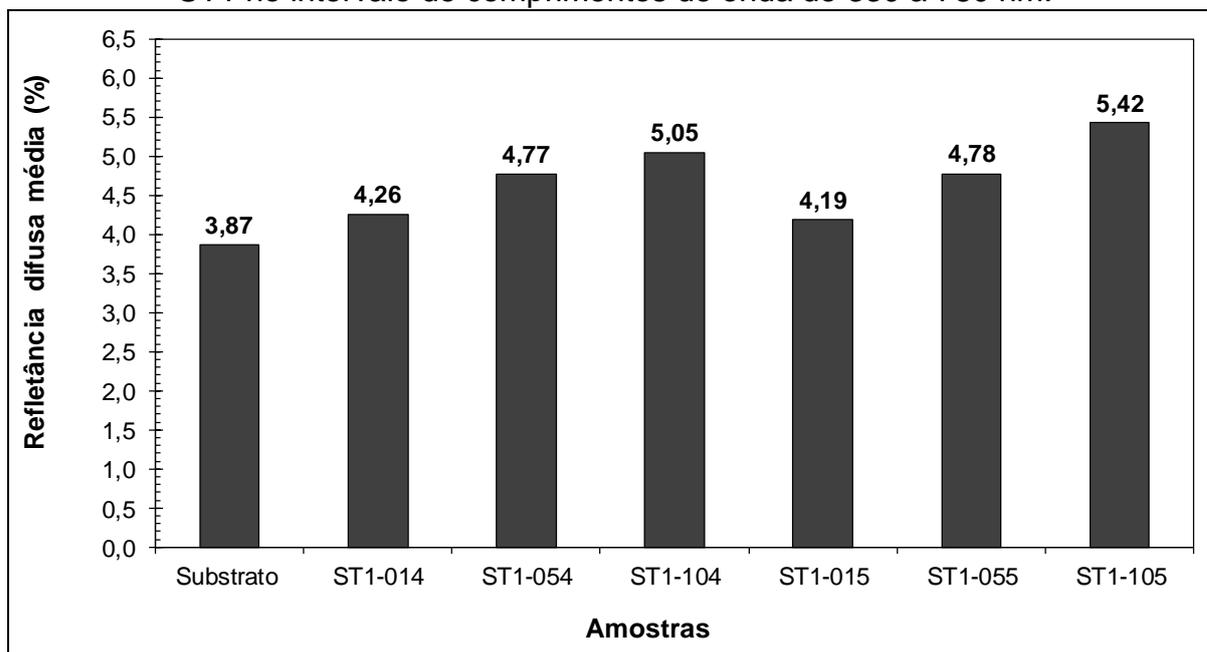
Fonte: Do próprio autor.

Os espectrogramas das amostras acima revelam curvas de refletância difusa com perfis bem semelhantes. Uma ligeira redução no valor da refletância difusa entre estas amostras da síntese ST1 é verificada. Uma vez que procuramos variar os parâmetros de velocidade, tempo e temperatura de tratamento térmico, esta redução, no entanto, é compreensível.

Segundo San Vicente *et al.* (2002) e Kermadi *et al.* (2014), em processos de *dip-coating* a velocidade de retirada do substrato pode acarretar variação na espessura do filme. Além disso, para a mesma composição, uma velocidade de retirada maior do substrato leva a filmes mais espessos com um baixo índice de refração.

Na figura 29 são apresentados os valores da refletância difusa média do substrato vítreo e das amostras confeccionadas a partir da síntese híbrida 15% SiO<sub>2</sub> - 85% TiO<sub>2</sub> (síntese ST1), no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.

Figura 29 - Refletância difusa média dos filmes finos produzidos a partir da síntese ST1 no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.



Fonte: Do próprio autor.

Os resultados de refletância difusa média dos filmes finos produzidos a partir da síntese ST1 no intervalo de comprimentos de onda considerados revelam que a amostra ST1-015 apresentou a menor redução na refletância difusa. No entanto, inserindo o desvio padrão nas medidas observamos que a amostra ST1-015 tem basicamente a mesma refletância difusa que a amostra ST1-014.

Na tabela 12 são apresentados os valores de índice de refração ( $n$ ), transmitância mínima ( $T_{\text{mín}}$ ) porosidade ( $P$ ) e espessura ( $d$ ) dos filmes finos confeccionados a partir da síntese ST1. Os valores apresentados foram calculados de forma indireta, através dos resultados de reflexão difusa. Para os cálculos foram utilizados os valores de refletância difusa no comprimento de onda de 632,8 nm ( $R_{632,8\text{nm}}$ ). Os dados da tabela 12 corroboram os resultados de refletância difusa média dos filmes finos produzidos a partir da síntese ST1.

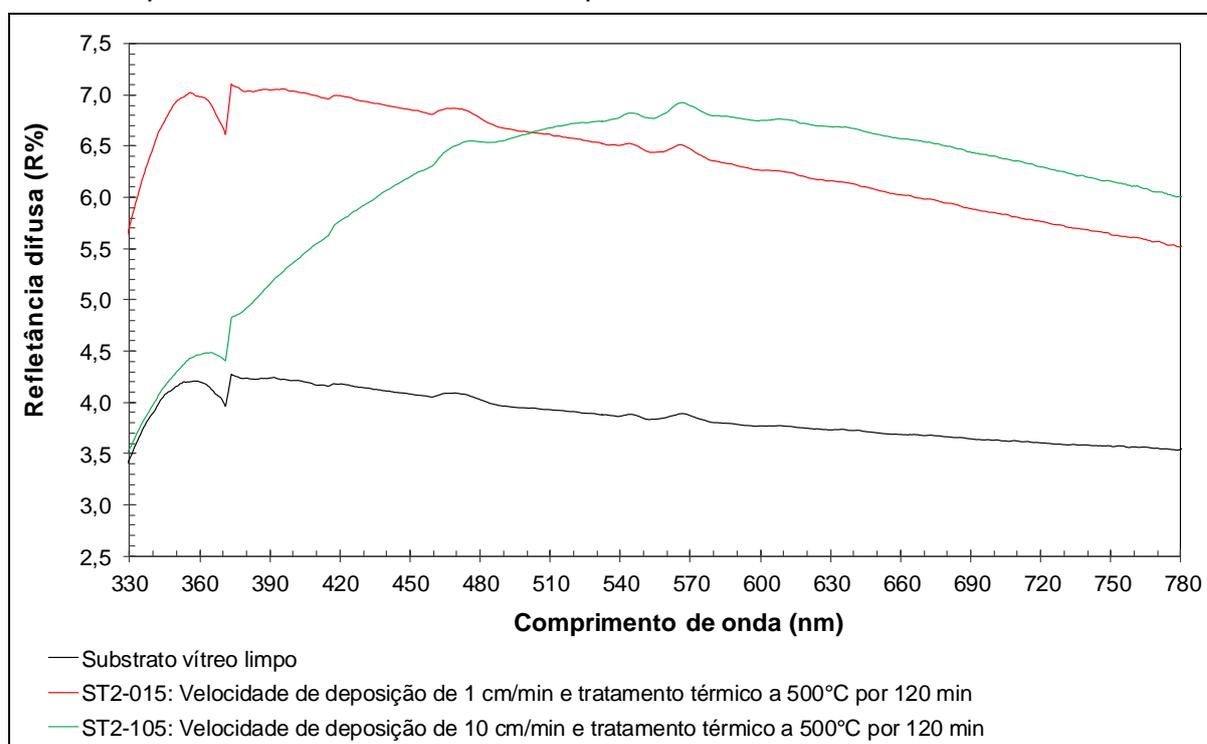
Tabela 12 - Refletância difusa em  $\lambda = 632,8$  nm e resultados de índice de refração (n), transmitância mínima ( $T_{\min}$ ), porosidade (P) e espessura (d) para os filmes finos confeccionados a partir da síntese ST1.

Amostra	$R_{632,8 \text{ nm}}$ (%)	n	$T_{\min}$ (%)	P (%)	d (nm)
ST1-014	3,98	1,51	96,02	53,43	99,43
ST1-054	4,27	1,52	95,73	52,58	98,70
ST1-104	4,45	1,53	95,55	52,06	98,27
ST1-015	3,91	1,51	96,09	53,66	99,63
ST1-055	4,24	1,52	95,76	52,66	98,78
ST1-105	4,75	1,54	95,25	51,19	97,54

Fonte: Do próprio autor.

Na figura 30 são apresentados os espectros de refletância difusa na região do ultravioleta-visível do substrato vítreo e das amostras confeccionadas a partir da síntese híbrida 25% SiO<sub>2</sub> - 75% TiO<sub>2</sub> (síntese ST2), no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.

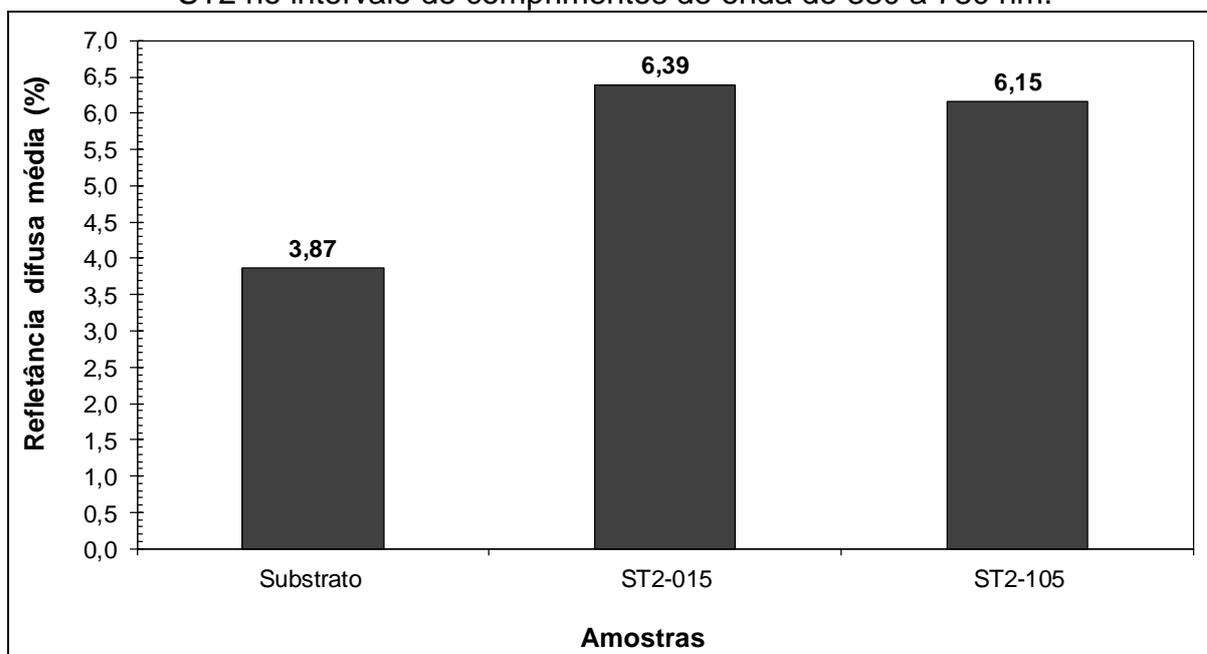
Figura 30 - Espectros de refletância difusa no UV-Vis das amostras confeccionadas a partir da síntese ST2, nos comprimentos de onda de 330 a 780 nm.



Fonte: Do próprio autor.

Na figura 31 são apresentados os resultados de refletância difusa média do substrato vítreo e das amostras confeccionadas a partir da síntese híbrida 25% SiO<sub>2</sub> - 75% TiO<sub>2</sub> (síntese ST2), no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.

Figura 31 - Refletância difusa média dos filmes finos produzidos a partir da síntese ST2 no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.



Fonte: Do próprio autor.

Os valores de refletância difusa média dos filmes finos produzidos a partir da síntese ST2 foram calculados de forma indireta, no intervalo de comprimentos de onda considerados. Estes valores revelam que o fato de ter variado a velocidade de deposição, mantendo constantes a temperatura e o tempo de tratamento térmico, influenciou nos resultados de refletância difusa média das amostras em comparação ao valor da refletância difusa média do substrato.

Na tabela 13 são apresentados os valores de índice de refração ( $n$ ), transmitância mínima ( $T_{min}$ ) porosidade ( $P$ ) e espessura ( $d$ ) dos filmes finos confeccionados a partir da síntese ST2. Os valores apresentados foram calculados de forma indireta, através dos resultados de refletância difusa. Para os cálculos foram utilizados os valores de refletância difusa no comprimento de onda de 632,8 nm ( $R_{632,8nm}$ ).

Tabela 13 - Refletância difusa em  $\lambda = 632,8$  nm e resultados de índice de refração (n), transmitância mínima ( $T_{mín}$ ) porosidade (P) e espessura (d) para os filmes finos confeccionados a partir da síntese ST2.

Amostra	$R_{632,8 \text{ nm}}$ (%)	n	$T_{mín}$ (%)	P (%)	d (nm)
ST2-015	6,15	1,59	93,85	47,51	94,48
ST2-105	6,69	1,61	93,31	46,20	93,42

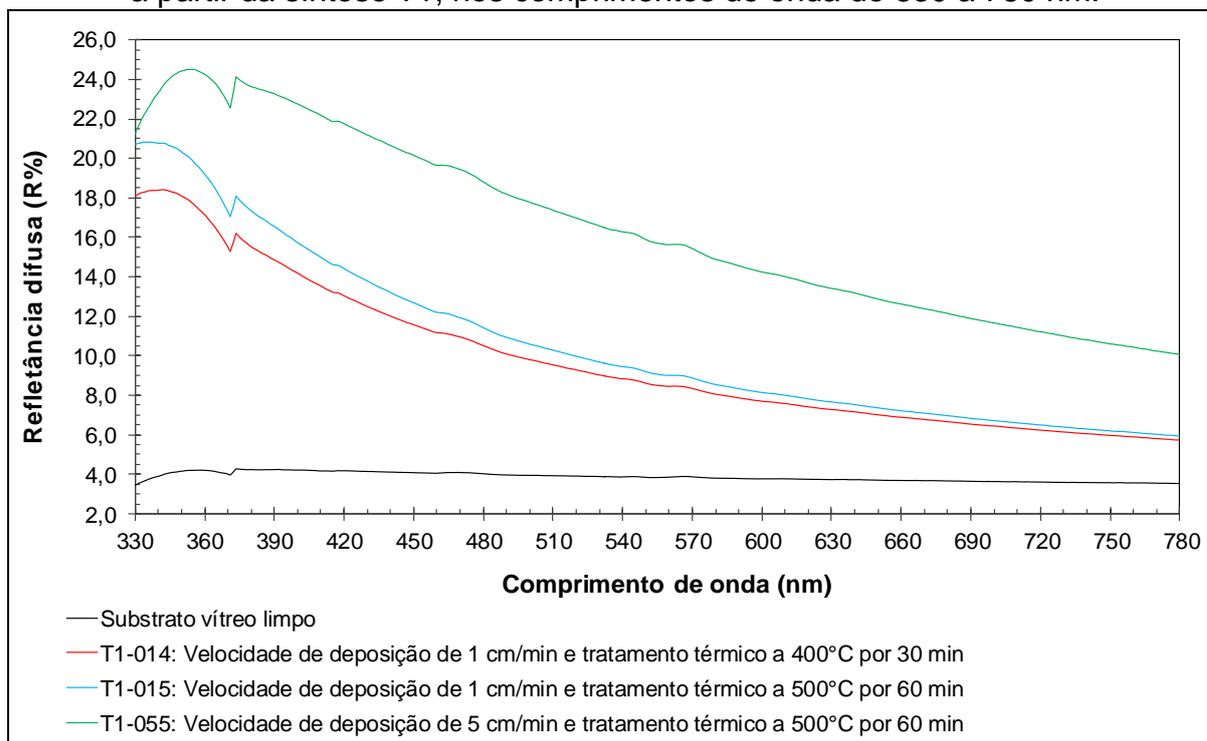
Fonte: Do próprio autor.

Os dados da tabela 13 revelam que os valores de velocidade de deposição não foram suficientes para provocar alterações significativas nos demais parâmetros. Contudo, para aplicações em grande escala, a síntese ST2 e os parâmetros de velocidade utilizados se mostra adequada para a produtividade de filmes finos.

#### 4.2.2. Espectroscopia no UV-Vis das amostras confeccionadas a partir das sínteses de titânia pura

Na figura 32 são apresentados os espectros de refletância difusa na região do ultravioleta-visível do substrato vítreo e das amostras confeccionadas a partir da síntese de titânia T1, no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.

Figura 32 - Espectros de refletância difusa no UV-Vis das amostras confeccionadas a partir da síntese T1, nos comprimentos de onda de 330 a 780 nm.

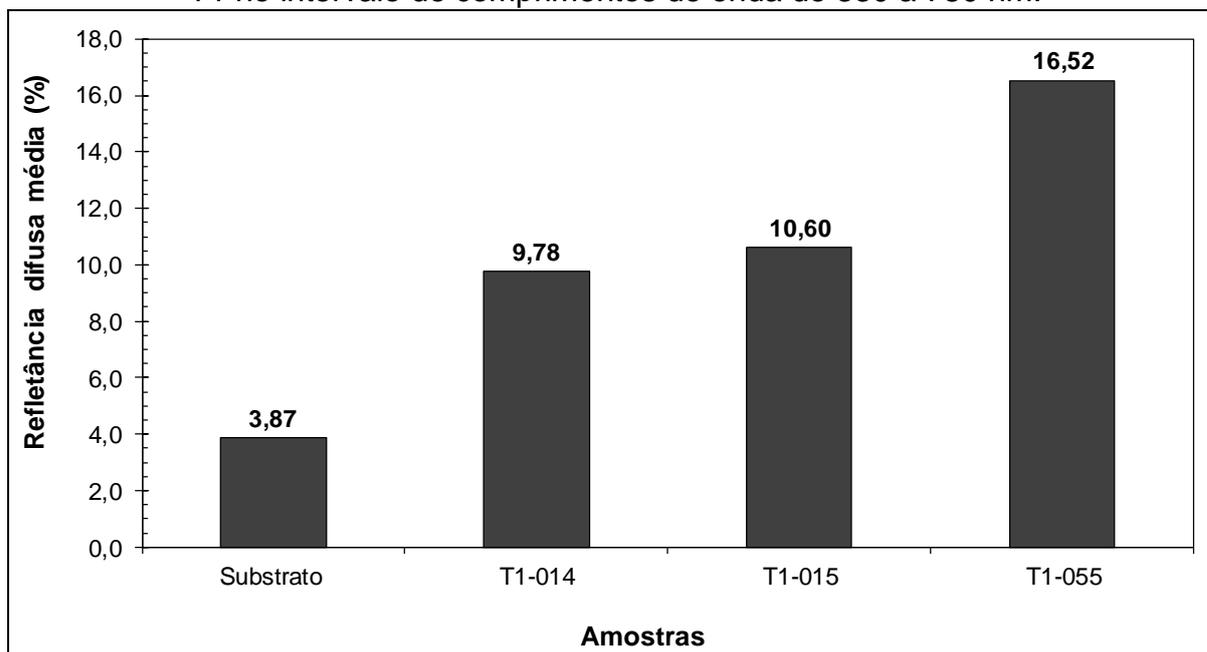


Fonte: Do próprio autor.

Observamos nos espectros da figura 32 que a temperatura e o tempo de tratamento térmico pouco influenciaram na redução da refletividade das amostras de titânia confeccionadas a partir da síntese T1. Observamos também que a partir do comprimento de onda 380nm as curvas passam a ter o mesmo comportamento, sendo que a curva da amostra T1-055 mantém um aumento de aproximadamente 5% na refletância em relação às demais amostras.

Na figura 33 são apresentados os resultados de refletância difusa média do substrato vítreo e das amostras confeccionadas a partir da síntese de titânia T1, no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.

Figura 33 - Refletância difusa média dos filmes finos produzidos a partir da síntese T1 no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.



Fonte: Do próprio autor.

O aumento da temperatura de tratamento térmico contribuiu para que a amostra T1-055 apresentasse um aumento expressivo na refletividade. Nos trabalhos de Kim *et al.* (2002) foi observado que para um aumento de temperatura a transmitância reduziu consideravelmente. Observaram também que a porosidade e a espessura dos filmes finos diminuíram concomitantemente com a transmitância. Assim, verificamos que o aumento expressivo na refletância difusa média da amostra T1-055 está de acordo com a literatura.

Na tabela 14 são apresentados os valores de índice de refração ( $n$ ), transmitância mínima ( $T_{min}$ ), porosidade ( $P$ ) e espessura ( $d$ ) dos filmes finos confeccionados a partir da síntese T1. Os valores apresentados foram calculados de forma indireta, através dos resultados de reflexão difusa. Para os cálculos foram utilizados os valores de refletância difusa no comprimento de onda de 632,8 nm ( $R_{632,8nm}$ ).

Tabela 14- Refletância difusa em  $\lambda = 632,8$  nm e resultados de índice de refração (n), transmitância mínima ( $T_{\min}$ ), porosidade (P) e espessura (d) para os filmes finos confeccionados a partir da síntese T1.

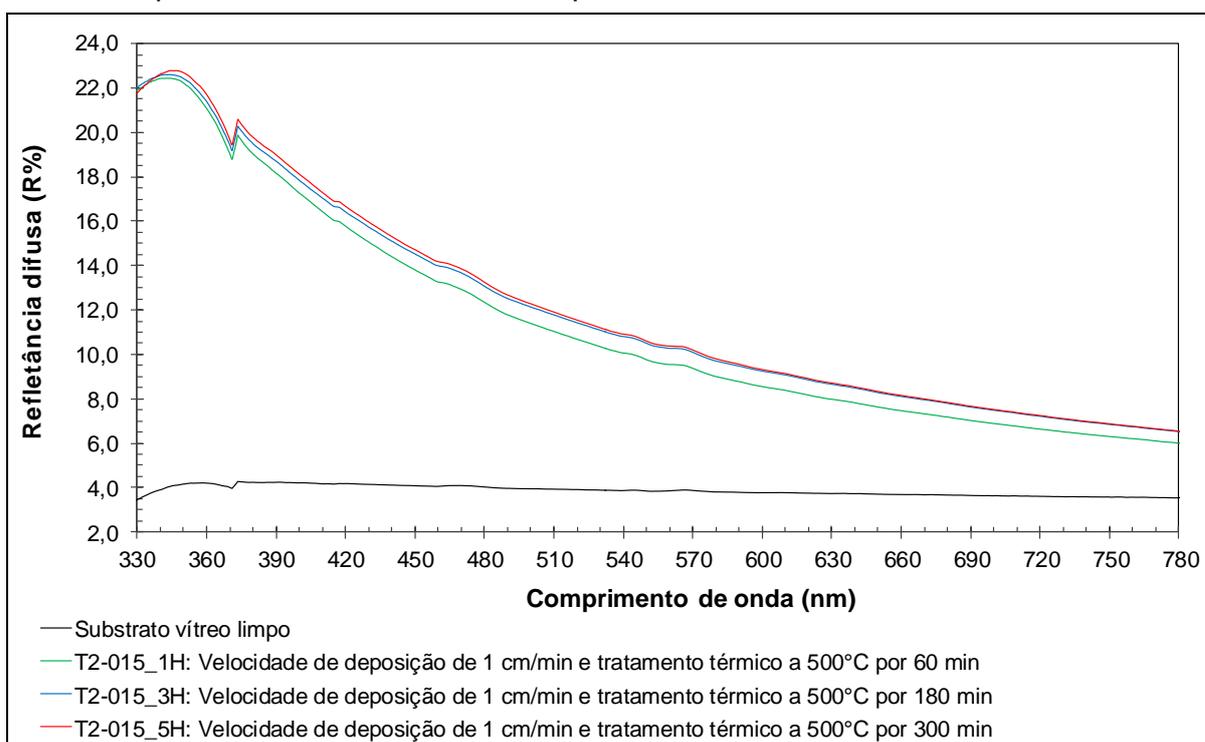
Amostra	$R_{632,8 \text{ nm}}$ (%)	n	$T_{\min}$ (%)	P (%)	d (nm)
T1-014	7,25	1,62	92,75	44,89	92,36
T1-015	7,62	1,64	92,38	44,05	91,69
T1-055	13,36	1,81	86,62	32,77	82,95

Fonte: Do próprio autor.

Os dados apresentados na tabela 14 acima corroboram os resultados de refletância difusa média dos filmes finos produzidos a partir da síntese T1. Um aumento na temperatura do filme fino de titânia causando uma diminuição na espessura foi relatado nos trabalhos de Mechiakh *et al.* (2010).

Na figura 34 são apresentados os espectros de refletância difusa na região do ultravioleta-visível do substrato vítreo e das amostras confeccionadas a partir da síntese de titânia T2, no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.

Figura 34 - Espectros de refletância difusa no UV-Vis das amostras confeccionadas a partir da síntese T2, nos comprimentos de onda de 330 a 780 nm.

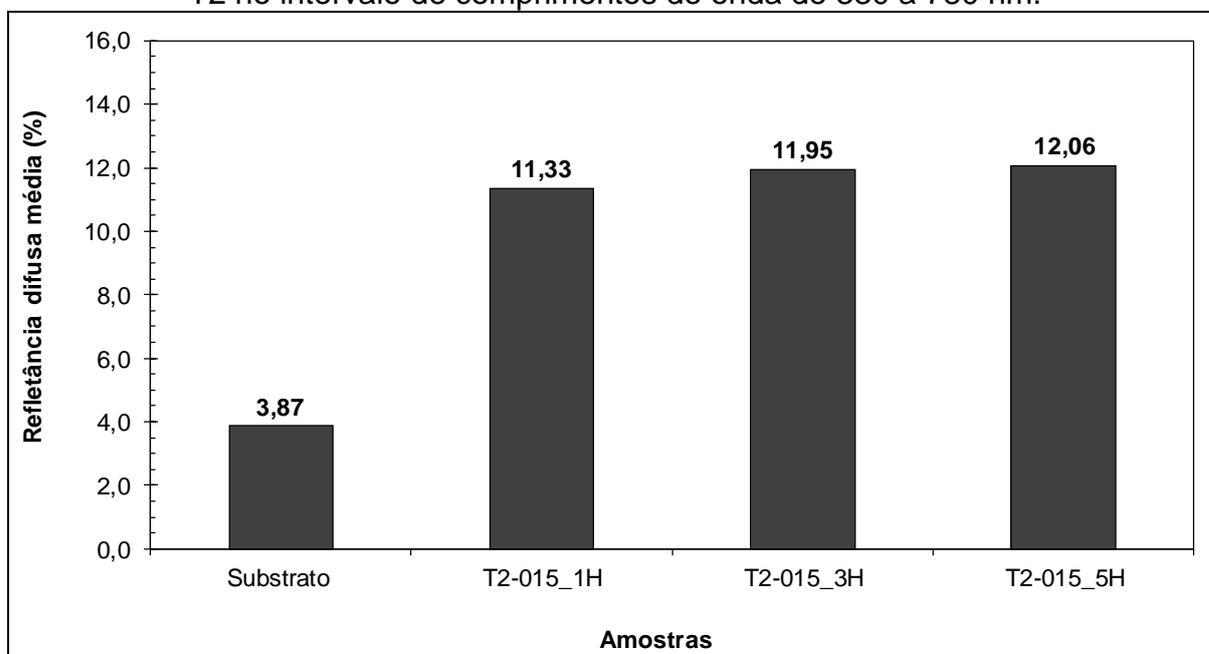


Fonte: Do próprio autor

Os espectros referentes à síntese T2 revelam que um tempo maior de secagem provocou variações não significativas na refletividade das amostras. Desta forma, quanto maior o tempo de calcinação maior é a refletividade das amostras. No entanto, as curvas são muito semelhantes. A amostra T2-015\_1H apresentou o menor valor de refletância difusa no  $\lambda = 632,8\text{nm}$ .

Na figura 35 são apresentados os resultados de refletância difusa média do substrato vítreo e das amostras confeccionadas a partir da síntese de titânia T2, no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.

Figura 35 - Refletância difusa média dos filmes finos produzidos a partir da síntese T2 no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.



Fonte: Do próprio autor.

Do gráfico da figura 35 acima observamos que praticamente não houve alteração entre os valores de refletância difusa média das amostras de titânia produzidas a partir da síntese T2. Assim, podemos dizer que o aumento no tempo de secagem das amostras não interferiu na refletividade.

Na tabela 15 são apresentados os valores de índice de refração ( $n$ ), transmitância mínima ( $T_{\min}$ ), porosidade ( $P$ ) e espessura ( $d$ ) dos filmes finos confeccionados a partir da síntese T2. Os valores apresentados foram calculados de forma indireta, através

dos resultados de reflexão difusa. Para os cálculos foram utilizados os valores de refletância difusa no comprimento de onda de 632,8 nm ( $R_{632,8\text{nm}}$ ).

Tabela 15- Refletância difusa em  $\lambda = 632,8$  nm e resultados de índice de refração (n), transmitância mínima ( $T_{\text{mín}}$ ), porosidade (P) e espessura (d) para os filmes finos confeccionados a partir da síntese T2.

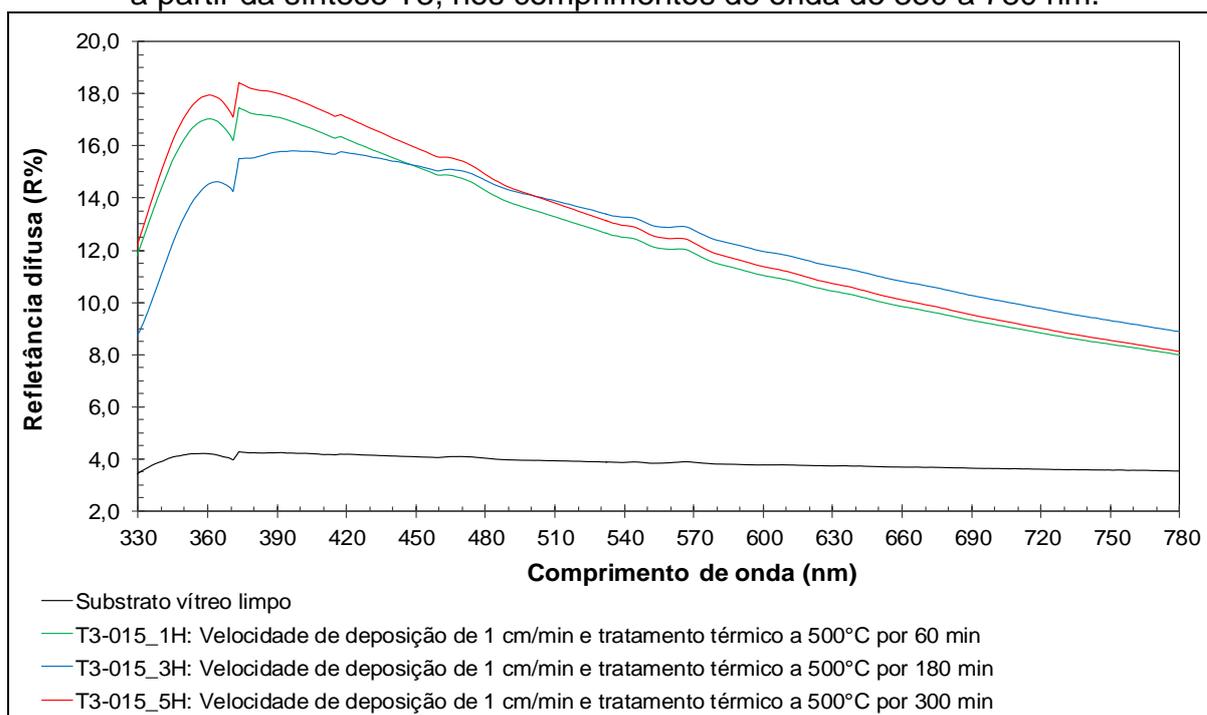
Amostra	$R_{632,8\text{ nm}}$ (%)	n	$T_{\text{mín}}$ (%)	P (%)	d (nm)
T2-015_1H	7,94	1,65	92,06	43,34	91,12
T2-015_3H	8,61	1,67	91,39	41,89	89,97
T2-015_5H	8,66	1,67	91,34	41,78	89,88

Fonte: Do próprio autor.

Os dados da tabela 15 acima revelam que variações no tempo de secagem não levam a alterações significativas nas propriedades dos filmes finos.

Na figura 36 são apresentados os espectros de refletância difusa na região do ultravioleta-visível do substrato vítreo e das amostras confeccionadas a partir da síntese de titânia T3, no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.

Figura 36 - Espectros de refletância difusa no UV-Vis das amostras confeccionadas a partir da síntese T3, nos comprimentos de onda de 330 a 780 nm.

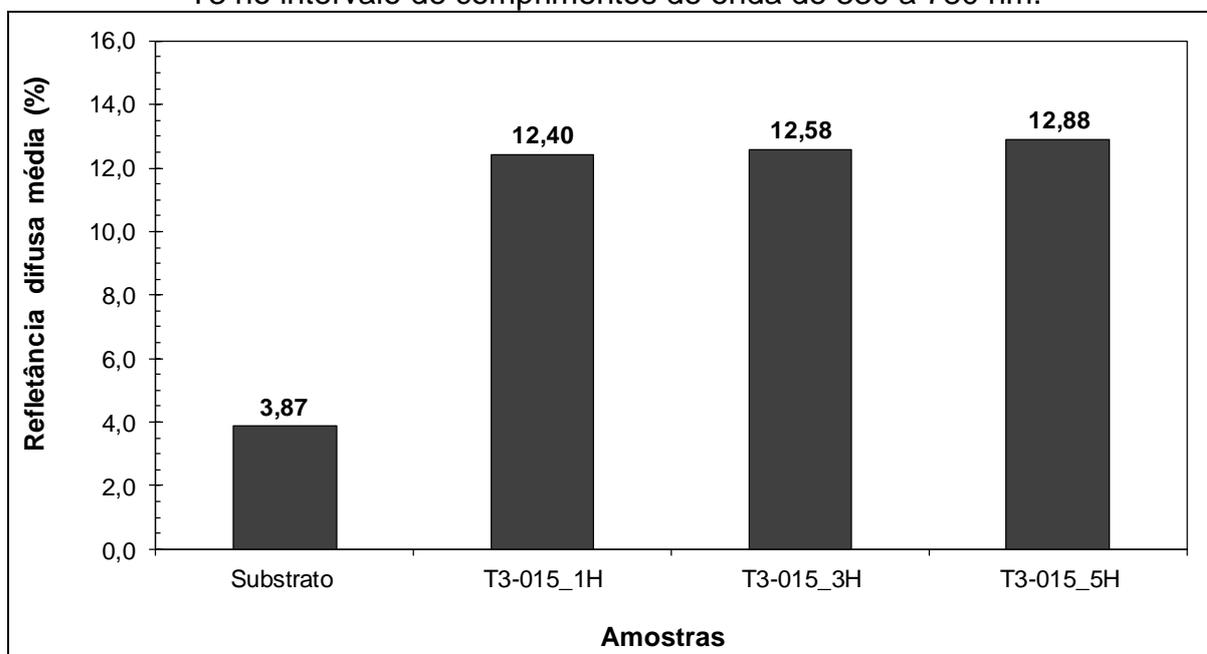


Fonte: Do próprio autor.

Um comportamento semelhante para as curvas dos espectros das amostras T3-015-1H e T3-015-5H revelam que o aumento no tempo de secagem praticamente não influenciou na refletividade destas amostras. No entanto, um tempo de 180 min mostrou-se adequado para elevar a refletividade da amostra T3-015-3H em comprimentos de onda acima de 505nm.

Na figura 37 são apresentados os resultados de refletância difusa média do substrato vítreo e das amostras confeccionadas a partir da síntese de titânia T3, no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.

Figura 37 - Refletância difusa média dos filmes finos produzidos a partir da síntese T3 no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.



Fonte: Do próprio autor.

Observamos no gráfico de refletância difusa média das amostras produzidas a partir da síntese T3 que não há diferenças significativas na refletividade. Desta forma, consideramos que o tempo de calcinação não foi suficiente para provocar uma mudança na morfologia que pudesse ter levado a uma redução significativa da refletividade.

Na tabela 16 são apresentados os valores de índice de refração ( $n$ ), transmitância mínima ( $T_{min}$ ), porosidade ( $P$ ) e espessura ( $d$ ) dos filmes finos confeccionados a partir

da síntese T3. Os valores apresentados foram calculados de forma indireta, através dos resultados de reflexão difusa. Para os cálculos foram utilizados os valores de refletância difusa no comprimento de onda de 632,8 nm ( $R_{632,8\text{nm}}$ ).

Tabela 16 - Refletância difusa em  $\lambda = 632,8$  nm e resultados de índice de refração ( $n$ ), transmitância mínima ( $T_{\text{mín}}$ ), porosidade ( $P$ ) e espessura ( $d$ ) para os filmes finos confeccionados a partir da síntese T3.

<b>Amostra</b>	<b><math>R_{632,8\text{ nm}}</math> (%)</b>	<b><math>n</math></b>	<b><math>T_{\text{mín}}</math> (%)</b>	<b>P (%)</b>	<b>d (nm)</b>
T3-015_1H	10,39	1,72	89,61	38,26	87,14
T3-015_3H	11,34	1,75	88,66	36,45	85,74
T3-015_5H	10,68	1,73	89,32	37,72	86,71

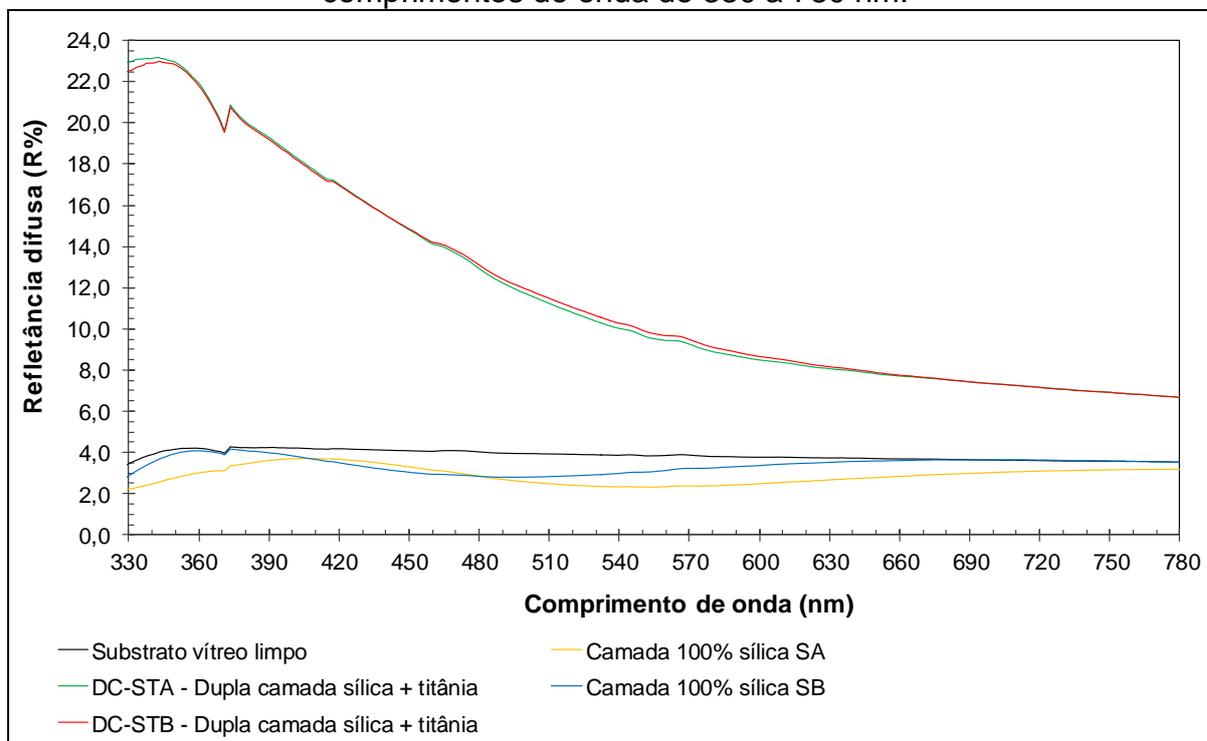
Fonte: Do próprio autor.

Os resultados da tabela 16 estão de acordo com os trabalhos de Mechiakh (2010) e Karasínski (2012). No entanto, observamos que a presença do surfactante não contribuiu para provocar alterações significativas na porosidade.

#### 4.2.3. Espectroscopia no UV-Vis das amostras produzidas com dupla camada

A figura 38 apresenta os espectros de UV-Vis para os filmes finos de dupla camada ( $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ ), de sílica e de titânia puras.

Figura 38 - Espectros de refletância difusa dos filmes finos dupla camada DC-STA e DC-STB e de suas respectivas camadas inferior de sílica no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.

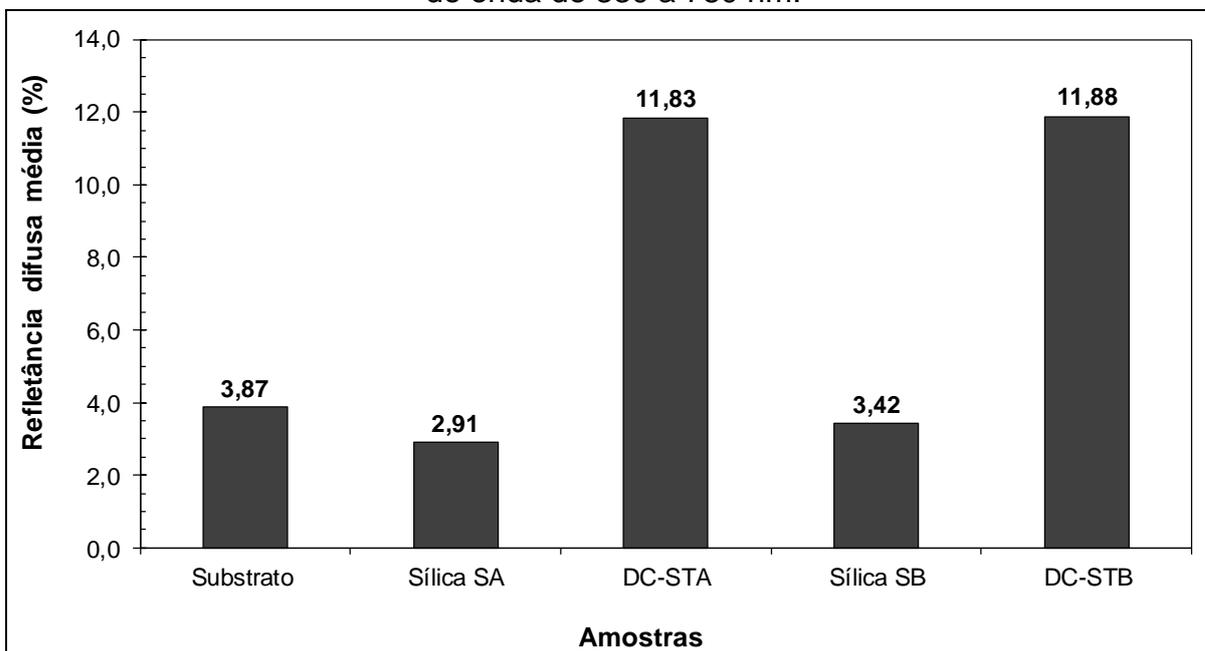


Fonte: Do próprio autor.

Os espectros de refletância difusa da figura 38 acima exibem a propriedade antirreflexiva dos filmes finos de sílica (SILVA, 2016). A refletância difusa dos filmes finos de dupla camada, no entanto, diminuiu em toda a extensão do comprimento de onda 563-780nm e revelam uma semelhança entre as duas curvas. Os resultados obtidos nos espectrogramas estão de acordo com os trabalhos de Kesmez *et al.* (2009).

Na figura 39 são apresentados os resultados de refletância difusa média dos filmes finos dupla camada DC-STA e DC-STB e de suas respectivas camadas inferior de sílica no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.

Figura 39 - Refletância difusa média dos filmes finos dupla camada DC-STA e DC-STB e de suas respectivas camadas inferior de sílica no intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.



Fonte: Do próprio autor.

O gráfico de refletância difusa média dos filmes finos de dupla camada revelou que não houve alteração na refletividade das amostras de filmes finos de dupla camada independentemente de ter tratado ou não termicamente a camada de sílica. O aumento expressivo da refletividade das amostras de dupla camada se deve à camada de titânia que, por sua vez, possui um maior índice de refração em relação à camada de sílica.

Na tabela 17 são apresentados os valores de índice de refração ( $n$ ), transmitância mínima ( $T_{\min}$ ), porosidade ( $P$ ) e espessura ( $d$ ) dos filmes finos dupla camada DC-STA e DC-STB e de suas respectivas camadas inferior de sílica. Os valores apresentados foram calculados de forma indireta, através dos resultados de reflexão difusa. Para os cálculos foram utilizados os valores de refletância difusa no comprimento de onda de 632,8 nm ( $R_{632,8\text{nm}}$ ).

Tabela 17 - Refletância difusa em  $\lambda = 632,8$  nm e resultados de índice de refração (n), transmitância mínima ( $T_{\min}$ ), porosidade (P) e espessura (d) para os filmes finos dupla camada DC-STA e DC-STB e de suas respectivas camadas inferior de sílica.

<b>Amostra</b>	<b><math>R_{632,8 \text{ nm}}</math> (%)</b>	<b>n</b>	<b><math>T_{\min}</math> (%)</b>	<b>P (%)</b>	<b>d (nm)</b>
Sílica SA	2,69	1,45	97,31	56,20%	103,18
Sílica SB	3,53	1,49	96,47	53,19	100,64
DC-STA	8,03	1,65	91,97	41,06	90,96
DC-STB	8,12	1,65	91,88	40,85	90,80

Fonte: Do próprio autor.

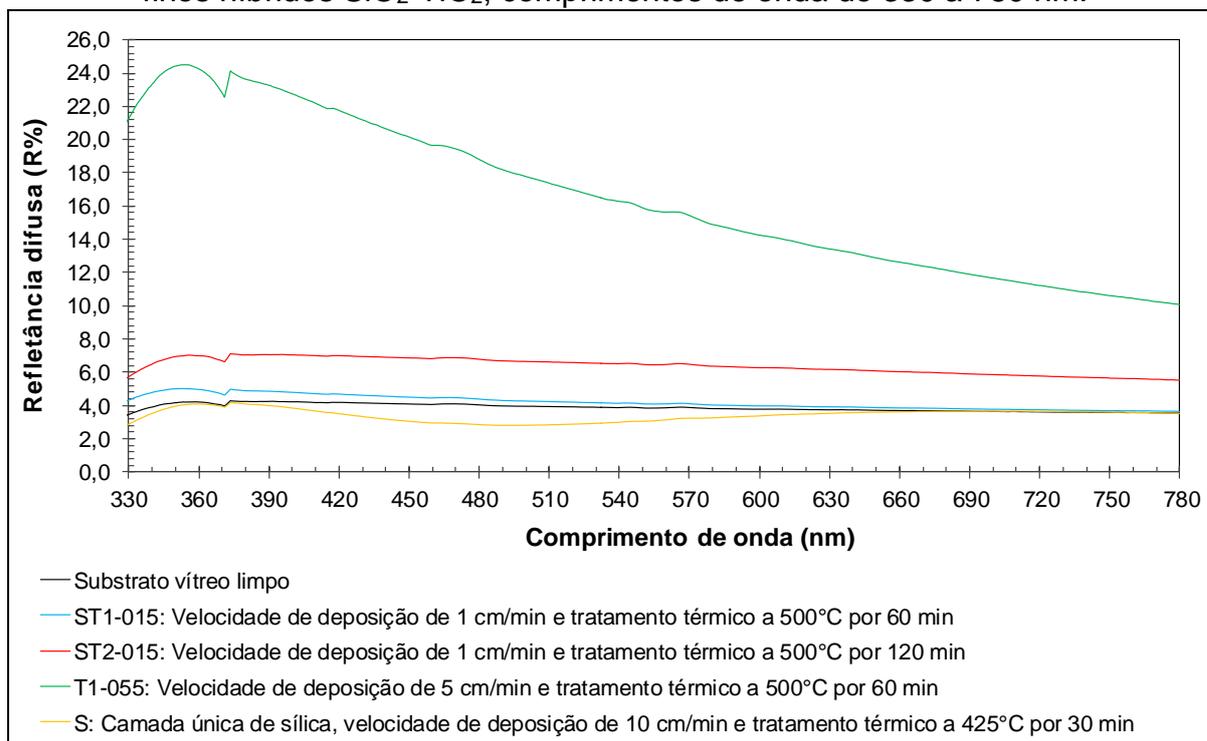
Os dois filmes finos de camada dupla foram produzidos a partir da deposição de uma camada de titânia sobre um substrato de vidro previamente revestido com uma camada de sílica. O fato de a amostra SB ter recebido um tratamento térmico na camada de sílica antes da deposição da camada de titânia praticamente não influenciou nos resultados. Em seu trabalho, Mao *et al.* (2014) observa que revestimentos com alta porosidade e nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  podem manter tanto uma alta transmitância (baixa refletância) quanto a propriedade autolimpante por um longo período.

Análises espectrais mais detalhadas devem ser realizadas nestas amostras de dupla camada no sentido de obter mais informações sobre a sua morfologia. A partir de novas informações será possível, então, definir prováveis aplicações para estes filmes finos.

#### 4.2.4. Comparação entre os filmes finos híbridos, filmes finos de sílica e filmes finos de titânia

O gráfico da figura 40 abaixo relaciona os resultados de espectroscopia de UV-Vis para a refletância difusa das amostras de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), de titânia ( $\text{TiO}_2$ ) e híbridas ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ) produzidas nesta pesquisa. O substrato de vidro foi considerado como referência para possíveis comparações.

Figura 40 - Espectros de refletância difusa dos filmes finos de sílica e titânia e filmes finos híbridos SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, comprimentos de onda de 330 a 780 nm.



Fonte: Do próprio autor.

Com base nos espectros de UV-Vis acima para as amostras produzidas neste trabalho percebemos o sucesso dos resultados quando comparado às expectativas da literatura. Observamos, no espectro visível, que as amostras elaboradas a partir das composições híbridas mostram alta transmitância e uma refletância difusa muito próxima da amostra de sílica. Os resultados de refletância difusa das amostras híbridas, portanto, intermediaram os resultados de refletância difusa das amostras de titânia e de sílica. Este resultado comprova a eficácia das sínteses híbridas tanto no que se refere à obtenção de filmes finos híbridos transparentes e homogêneos, quanto em relação à eficiência óptica na redução da refletância comparado aos filmes constituídos exclusivamente de titânia. A redução na refletância destas amostras contribui para o seu desempenho tanto na propriedade fotocatalítica quanto na propriedade autolimpante.

A região que corresponde ao comprimento de onda  $\lambda = 372$  nm foi considerada ao analisar os espectros das amostras na figura 40 por apresentar uma maior absorção e uma baixa refletância. Observa-se que dentre as amostras contendo titânia em sua composição o menor resultado de refletância difusa foi obtido para amostra ST1-015

(4,5%), que corresponde a um filme híbrido com 15% de  $\text{TiO}_2$ . O filme híbrido ST2-015, com 25% de  $\text{TiO}_2$ , apresentou uma refletância de 6,6% enquanto o filme T1-055, com 100%  $\text{TiO}_2$ , revelou uma refletância elevada de 22,8%. O elevado valor de refletância da amostra de titânia pura, T1-055, coincide com o descrito por Vishwas (2011), onde foram adotados parâmetros de confecção das amostras semelhantes aos utilizados neste trabalho. Vishwas (2011) justificou o aumento da refletância do filme ao aumento do índice de refração em função de uma menor porosidade. A tabela 18 corrobora estes resultados.

Em relação às amostras híbridas ST1-015 e ST2-015, verifica-se que a amostra ST1-015 teve uma refletância inferior à da amostra ST2-015 dentro do intervalo de comprimento de ondas de 330 a 780 nm. Estas amostras foram confeccionadas com a mesma velocidade de deposição e submetidas ao mesmo tratamento térmico de  $500^\circ\text{C}$ . Para justificar os resultados dos espectros, portanto, devemos considerar as duas diferenças nos parâmetros de confecção das amostras citados anteriormente.

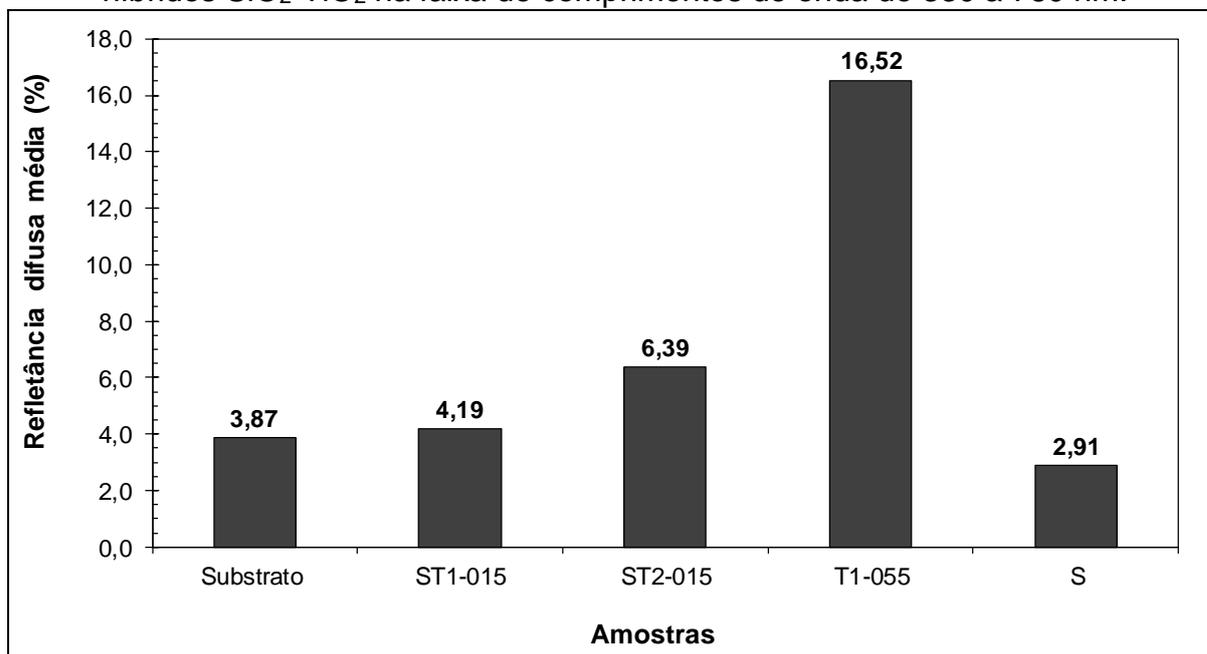
Primeiramente o tempo de duração do tratamento térmico, que foi de 60 minutos para a amostra ST1-015 e de 120 minutos para a amostra ST2-015. De acordo com Lee *et al.* (2004) a temperatura empregada no tratamento térmico influencia no processo de cristalização da titânia, e esta, por sua vez, tem influência direta na refletância da amostra sendo verificados maiores valores de refletância para titânia na forma cristalina do que na forma amorfa. À temperatura de  $500^\circ\text{C}$  a titânia se cristaliza predominantemente na fase anatásio, ou seja, para ambas amostras conclui-se haver presença de cristais de anatásio. Mesmo que a temperatura no tratamento térmico das duas amostras tenha sido a mesma, os tempos de permanência no forno foram diferentes. Sabe-se que tempos maiores permitem uma maior difusão atômica favorecendo a reorganização estrutural das cadeias de titânia e, conseqüentemente, leva a uma maior quantidade de titânia cristalina. Desta forma, contribui-se para aumentar os valores de refletância.

Em segundo lugar tem-se o percentual de titânia nos filmes híbridos, que foi de 15% e 25% para as amostras ST1-015 e ST2-015, respectivamente. Segundo Lee *et al.* (2004), o percentual de  $\text{TiO}_2$  em filmes híbridos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  exerce uma importante influência no resultado de refletância das amostras devido ao seu elevado índice de

refração. O índice de refração da sílica densa é aproximadamente 1,45 ( $\lambda = 632,8$  nm), em contrapartida o índice de refração da titânia densa é em torno de 2,52 ( $\lambda = 632,8$  nm). Dessa forma um aumento no percentual de  $\text{TiO}_2$  leva a um aumento no índice de refração dos filmes híbridos e, portanto, a um expressivo aumento na refletância difusa das amostras nos comprimentos de onda na região do ultravioleta e visível. No caso das amostras ST1-015 e ST2-015 a principal causa do aumento de refletância foi o aumento no percentual de titânia, uma vez que a diferença no tempo durante o tratamento térmico não é suficiente para elevar a refletância de forma significativa.

Na figura 41 são apresentados os valores da refletância difusa média para as mesmas amostras destacadas no espectrograma da figura 40. Para efeito de cálculos de refletância difusa média foi considerado o intervalo de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.

Figura 41 - Refletância difusa média dos filmes finos de sílica e titânia e filmes finos híbridos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  na faixa de comprimentos de onda de 330 a 780 nm.



Fonte: Do próprio autor.

Analisando a figura 41 observa-se que os filmes finos híbridos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (15% $\text{TiO}_2$ -85% $\text{SiO}_2$ ), produzidos a partir da síntese ST1 desta pesquisa, apresentaram o melhor desempenho no que se refere à refletância difusa média. Este resultado não só é promissor como também se torna motivo para futuras investigações. Com uma refletância difusa média de apenas 0,32% superior à refletância difusa média do

substrato, a amostra híbrida ST1-015 conta com um percentual de titânia na sua composição. Este fato confere à amostra ST1-015, além de uma diminuição em sua refletividade, a propriedade de caráter autolimpante.

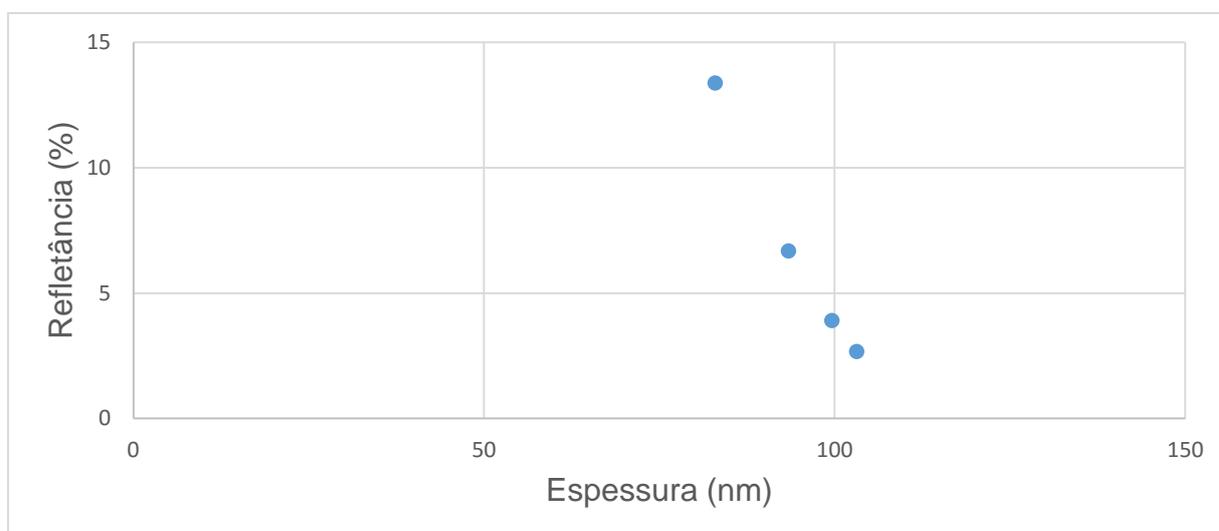
Na tabela 18 são apresentados os valores de índice de refração ( $n$ ), transmitância mínima ( $T_{\min}$ ), porosidade ( $P$ ) e espessura ( $d$ ) dos filmes finos ST1-015 (15%  $\text{TiO}_2$ ), ST2-015 (25%  $\text{TiO}_2$ ), T1-055 (100%  $\text{TiO}_2$ ) e S (100%  $\text{SiO}_2$ ). Os valores apresentados foram calculados de forma indireta, através dos resultados de reflexão difusa. Para os cálculos foram utilizados os valores de refletância difusa no comprimento de onda de 632,8 nm ( $R_{632,8\text{nm}}$ ).

Tabela 18 - Refletância difusa em  $\lambda = 632,8$  nm e resultados de índice de refração ( $n$ ), transmitância mínima ( $T_{\min}$ ), porosidade ( $P$ ) e espessura ( $d$ ) para os filmes finos dupla camada DC-STA e DC-STB e de suas respectivas camadas inferior de sílica.

Amostra	$R_{632,8\text{ nm}}$ (%)	$n$	$T_{\min}$ (%)	$P$ (%)	$d$ (nm)
ST1-015	3,91	1,51	96,09	53,66	99,63
ST2-015	6,69	1,61	93,31	47,51	93,42
T1-055	13,38	1,81	86,62	32,77	82,95
S	2,68	1,45	97,31	56,20	103,18

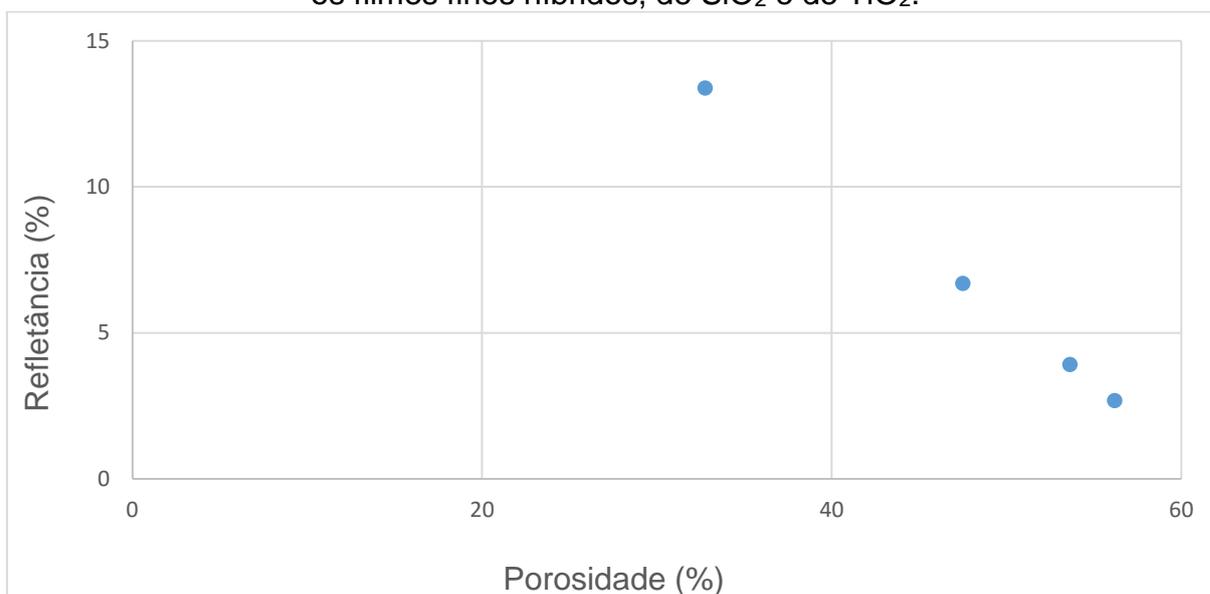
Fonte: Do próprio autor.

Figura 42 - Gráfico de dispersão da refletância difusa (%) versus espessura (nm) para os filmes finos híbridos, de  $\text{SiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: Do próprio autor.

Figura 43 - Gráfico de dispersão da refletância difusa (%) versus porosidade (%) para os filmes finos híbridos, de SiO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub>.



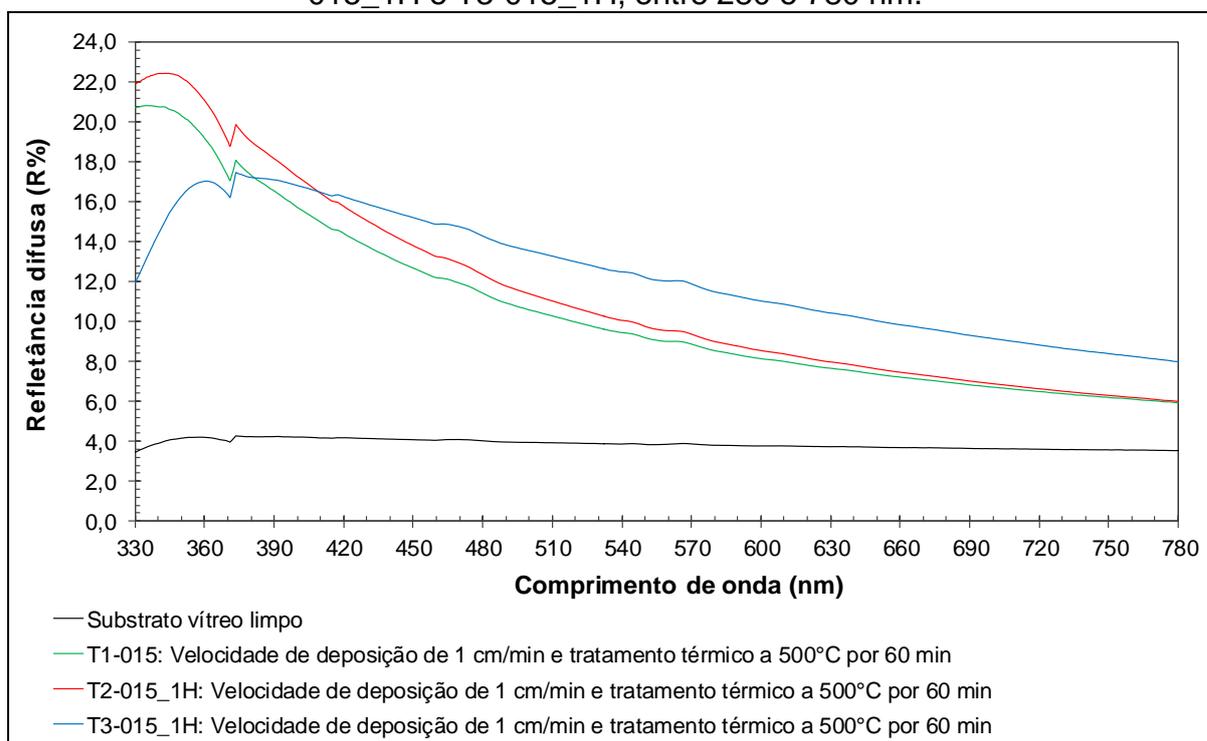
Fonte: Do próprio autor.

Analisando os resultados da tabela 18 acima e comparando as amostras híbridas ST1-015 e ST2-015 verificamos que a espessura da amostra ST1-015 associada à sua porosidade, garantiu-lhe o menor valor de refletância difusa. Observamos, também, que mantendo os mesmos parâmetros de velocidade e temperatura, um tempo maior de calcinação foi determinante para aumentar a refletividade da amostra ST2-015. Verificamos, também, que uma maior quantidade de TiO<sub>2</sub> nos filmes finos híbridos indica uma diminuição na porosidade. Esta diminuição de porosidade é claramente evidente quando a quantidade de sílica é acima de 20% (HOUMARD, 2008). A amostra T1-055 apresentou o maior valor de refletância difusa, concordando com o maior valor de índice de refração encontrado dentre as amostras observadas. Por outro lado, a amostra S exibiu o menor valor de refletância difusa e maior valor de porosidade, devido ao seu baixo índice de refração. Alterações nestas variáveis interferem nos valores de refletância difusa. Os gráficos de dispersão das Figuras 42 e 43 corroboram os resultados da tabela 18. Estes resultados estão em concordância com os trabalhos de Vishwas *et al.* (2011), Schuler *et al.* (2006) e Kesmez *et al.* (2009).

#### 4.2.5. Comparação entre os filmes finos de titânia

A Figura 44 revela um resultado interessante para a refletividade dos filmes finos de titânia quando consideramos ou não o uso do surfactante Triton X-100 durante a confecção do sol de titânia com o propósito de se aumentar a porosidade dos filmes finos.

Figura 44 - Espectros de refletância difusa dos filmes finos de titânia T1-015, T2-015\_1H e T3-015\_1H, entre 280 e 780 nm.



Fonte: Do próprio autor.

Houmard *et al.* (2007) mostra que, quando os filmes originam de soluções de concentração similar, existe uma boa correlação entre a sua espessura e porosidade. Assim, um aumento na espessura é parcialmente induzido pelos efeitos de porosidade. Aqui vale lembrar que as amostras T2-015\_1H e T3-015\_1H foram produzidas a partir da mesma síntese base. A diferença é que à síntese da amostra T3-015\_1H foi acrescentado uma proporção volumétrica TIP/Triton X-100 de 1:0,7.

Uma redução da refletância difusa para a amostra T3-015\_1H era, porém, esperada em toda a extensão do comprimento de onda analisado. Isto porque a presença do

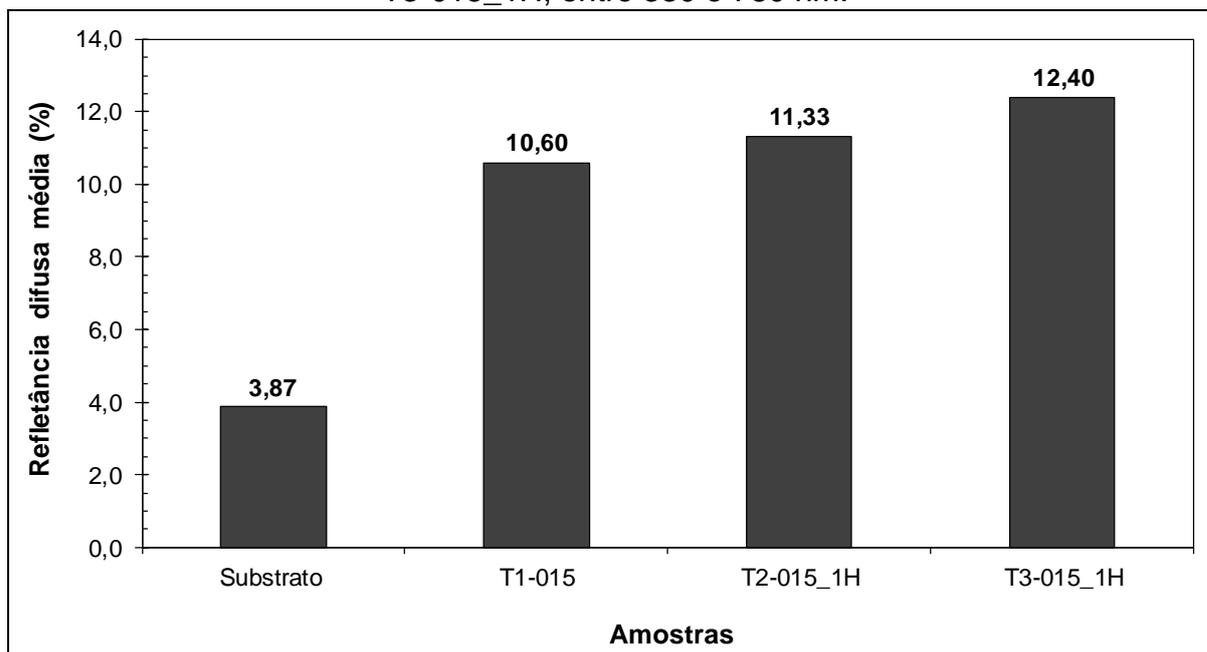
surfactante em um sol contribui para evitar a formação de agregados. Além disso, contribui também para aumentar o volume de poros tornando a estrutura do filme nanoporosa (VISHWAS *et al.*, 2010, KAZEMI *et al.*, 2012 e KARAZÌNSKI *et al.*, 2012). A nanoporosidade, segundo a literatura, contribui para diminuir a refletividade dos filmes finos. A inobservância de uma redução na refletividade da amostra T3-015\_1H em todo o intervalo observado, portanto, pode estar relacionada com um nítido aumento da umidade relativa do ar (65%). A umidade relativa do ar, desta forma, pode ter contribuído para um progressivo preenchimento dos poros pela água através de um mecanismo de condensação capilar. Houmard *et al.* (2007) observou em seu trabalho uma saturação na adsorção para uma umidade relativa do ar em torno de 80%. Houmard *et al.* (2007) atribui esta grande impregnação da água à morfologia (porosidade e rugosidade) dos filmes finos.

Os valores de refletância difusa verificados nos espectros de todas as amostras de titânia desta pesquisa estão em concordância com resultados encontrados por Huang *et al.* (2012) e Kermadi *et al.* (2014), dentre outros da literatura.

Outros ensaios de caracterização devem ser realizados para as amostras T2-015\_1H e T3-015\_1H no sentido de investigar melhor o desempenho do Triton X-100. Pois, são amostras que foram depositadas com a mesma velocidade de 1cm/min e tiveram uma taxa de aquecimento de 500°C durante 1h.

A figura 45 apresenta os resultados de refletância difusa média das amostras de titânia e comprova a ineficácia do surfactante na redução da refletância da amostra T3-015\_1H em relação à amostra T2-015\_1H.

Figura 45 - Refletância difusa média dos filmes finos de titânia T1-015, T2-015\_1H e T3-015\_1H, entre 330 e 780 nm.



Fonte: Do próprio autor.

Analisando a figura 45 observamos que a presença do surfactante Triton X-100 não influenciou na refletância difusa média das amostras T2-015\_1H e T3-015\_1H. Este resultado já era esperado mediante os espectros da figura 44.

Estes resultados de refletância difusa média das amostras de titânia pura produzidas nesta pesquisa tornam estes filmes finos adequados em aplicações ópticas que não necessitem de uma baixa refletância na região da luz visível.

Na tabela 19 são apresentados os valores de índice de refração ( $n$ ), transmitância mínima ( $T_{\min}$ ), porosidade ( $P$ ) e espessura ( $d$ ) dos filmes finos T1-015, T2-015\_1H e T3-015\_1H. Os valores apresentados foram calculados de forma indireta, através dos resultados de reflexão difusa. Para os cálculos foram utilizados os valores de refletância difusa no comprimento de onda de 632,8 nm ( $R_{632,8\text{nm}}$ )

Tabela 19 - Refletância difusa em  $\lambda = 632,8$  nm e resultados de índice de refração (n), transmitância mínima ( $T_{\min}$ ), porosidade (P) e espessura (d) para dos filmes de titânia T1-015, T2-015\_1H e T3-015\_1H.

Amostra	$R_{632,8 \text{ nm}}$ (%)	n	$T_{\min}$ (%)	P (%)	d (nm)
T1-015	7,62	1,64	92,38	44,05	91,69
T2-015_1H	7,94	1,65	92,06	43,34	91,12
T3-015_1H	10,39	1,72	89,61	38,26	87,14

Fonte: Do próprio autor.

Analisando a tabela 19 nota-se que a presença do surfactante Triton X-100 na amostra T3-015\_1H provocou alterações tanto na sua espessura quanto na sua porosidade em comparação com as demais amostras. Estas alterações influenciaram o resultado de refletância difusa desta amostra. Contudo, as pequenas diferenças observadas entre as amostras T1-015 e T2-015\_1H se devem à margem de erro na qual tais valores estão sujeitos.

Os resultados da tabela acima estão de acordo com Vishwas *et al.* (2010), Kazemi *et al.* (2012) e Karazinski *et al.* (2012) que observaram em seus trabalhos que o filme fino de titânia pura apresentou uma refletância superior quando teve a adição de Triton-X na sua composição.

Nakamura (2012) relata em seus trabalhos que o aumento do tempo de envelhecimento do sol levou a filmes de  $\text{TiO}_2$  com um menor índice de refração e um aumento na porosidade.

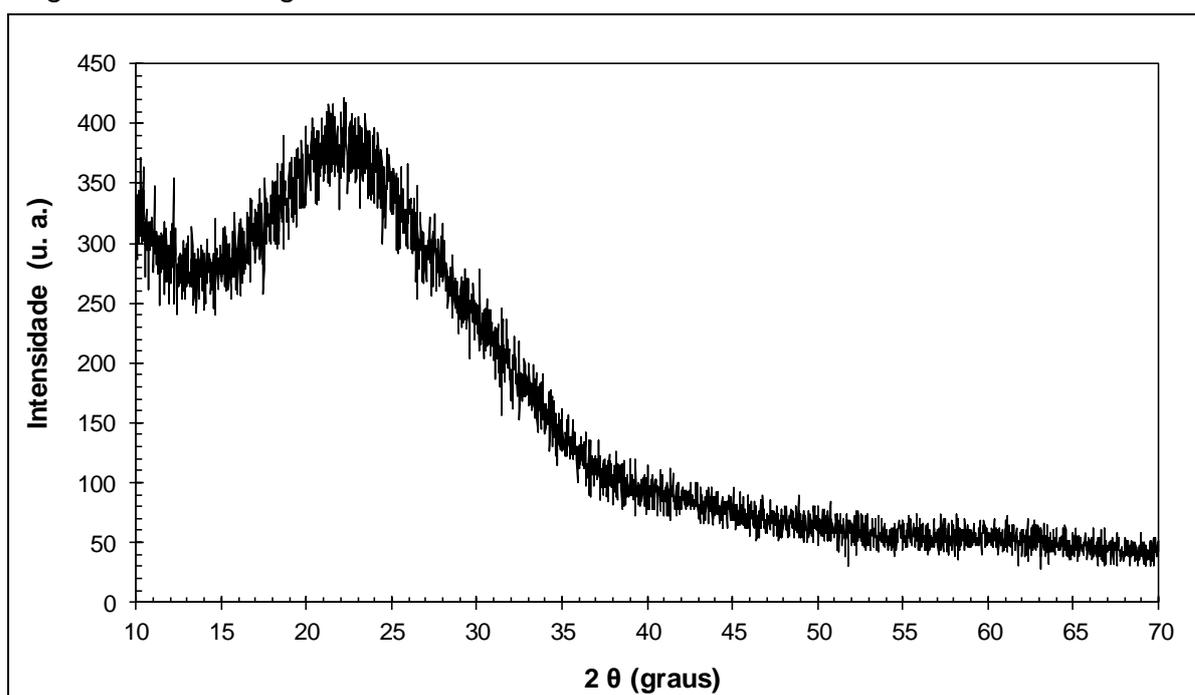
A amostra T3-015\_1H apresentou homogeneidade, transparência e aderência. Ela foi calcinada a  $500^\circ\text{C}/1\text{h}$  e preparada com o surfactante Triton X-100. Os filmes de  $\text{TiO}_2$  produzidos por Nakamura (2012), preparados também com Triton X-100 e calcinados a  $150^\circ\text{C}$ , sofreram desprendimento. Desta forma, concluímos que a temperatura usada na produção da amostra T3-015\_1H mostrou-se ideal.

### 4.3. Resultados de difratometria de raios X

Espectros de difração de raios X foram produzidos no sentido de investigar as fases cristalográficas tanto dos filmes híbridos, quanto dos filmes puros de sílica e de titânia. A interpretação do espectro foi efetuada a partir da comparação com padrões contidos no banco de dados do  $\text{TiO}_2$  anatásio syn (A) JCPDS-73-1764.

Tentativas de análises em baixo ângulo foram feitas diretamente sobre os filmes finos da síntese ST1 (Figura 46). No entanto, os resultados destas análises de difração revelaram somente uma estrutura amorfa do substrato. Isto ocorreu devido à espessura baixa dos filmes finos híbridos permitindo que a radiação os atravessasse e atingisse o substrato.

Figura 46 - Difratograma de raios X do filme fino híbrido resultante da síntese ST1.

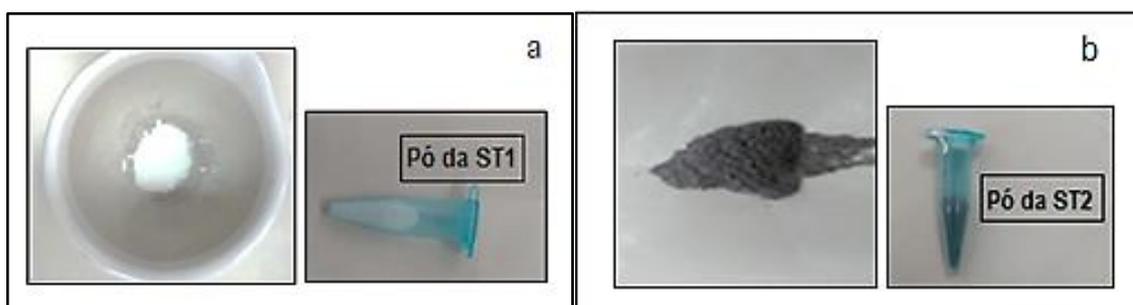


Fonte: Do próprio autor.

Caracterizações de amostras em pó das sínteses híbridas ST1, ST2 e de  $\text{TiO}_2$  puro foram realizadas considerando a importância da fase anatásio do  $\text{TiO}_2$  para o desempenho da atividade fotocatalítica e, conseqüentemente, da propriedade autolimpante.

Na figura 47 são apresentadas imagens dos pós obtidos após preparação das amostras para difratometria de raios X. Na imagem 47-a se encontra o pó obtido após secagem e tratamento térmico do sol da síntese híbrida ST1. Na imagem 47-b se encontra o pó obtido após secagem e tratamento térmico do sol da síntese híbrida ST2.

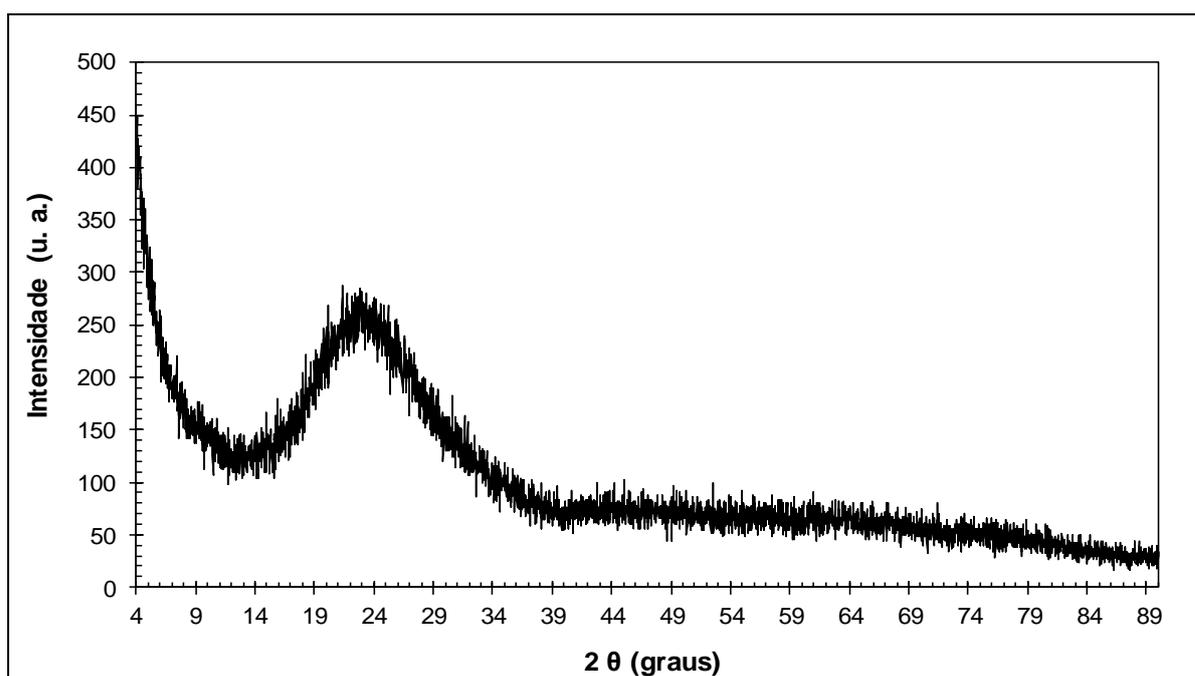
Figura 47 - Imagens dos pós obtidos após secagem e tratamento térmico do sol das sínteses híbridas ST1 e ST2.



Fonte: Do próprio autor.

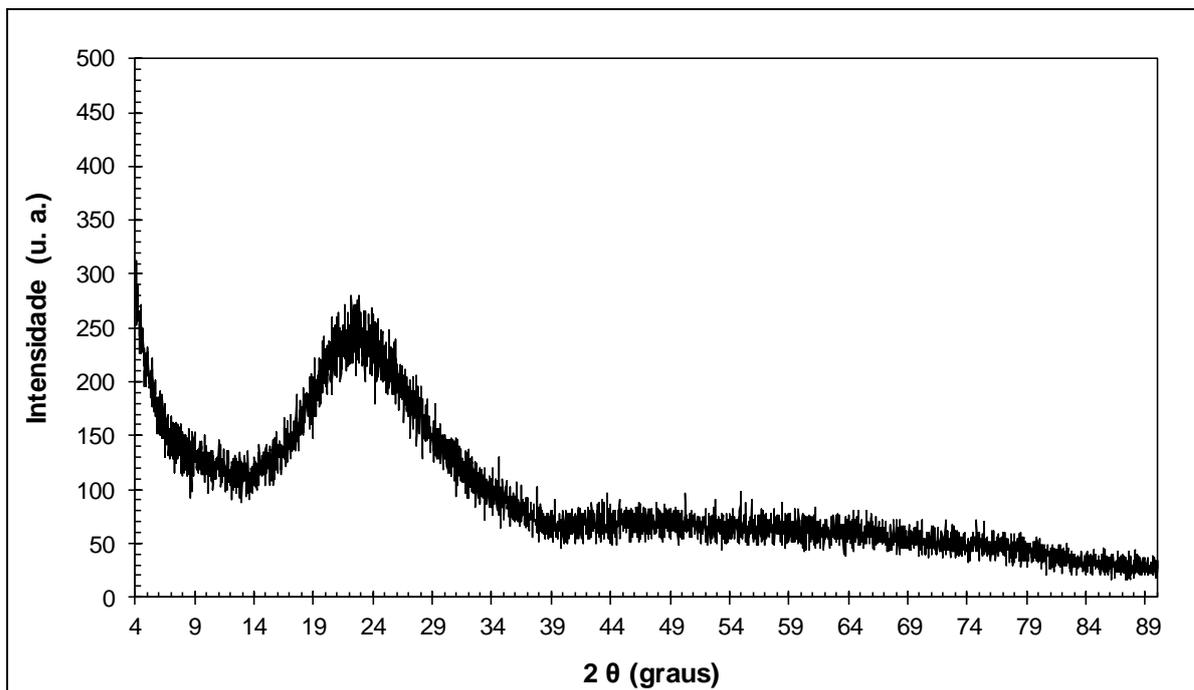
Nas Figuras 48 e 49 são apresentados os espectros de difração de raios X dos pós obtidos a partir da secagem e tratamento térmico do sol das sínteses híbridas ST1 (Figura 48), com 15%  $\text{TiO}_2$  e 85%  $\text{SiO}_2$ , e ST2 (Figura 49), com 25%  $\text{TiO}_2$  e 75%  $\text{SiO}_2$ .

Figura 48 - Espectro de difração de raios X do pó obtido após secagem e tratamento térmico do sol da síntese híbrida ST1.



Fonte: Do próprio autor.

Figura 49 - Espectro de difração de raios X do pó obtido após secagem e tratamento térmico do sol da síntese híbrida ST2.

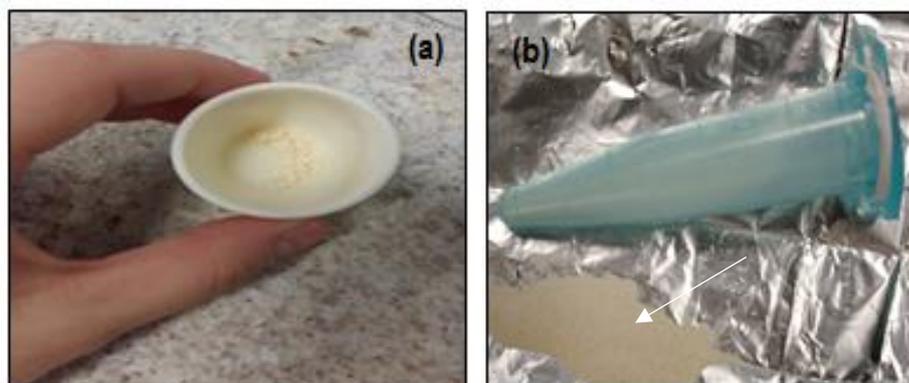


Fonte: Do próprio autor.

Observa-se pelos difratogramas que a estrutura dos pós, tanto da síntese ST1 quanto da síntese ST2, mostrou-se totalmente amorfa não sendo verificada a presença de  $\text{TiO}_2$  na fase anatásio. A região amorfa presente nas amostras ST1 e ST2 pode ser explicada pela grande quantidade de sílica utilizada nas sínteses.

Cerca de 20mL da síntese T1 foi primeiramente aquecida a  $40^\circ\text{C}$  por 48h a uma taxa de  $8^\circ\text{C}/\text{min}$ . Como não houve nenhuma alteração na viscosidade da síntese foi necessário ainda submetê-la a  $60^\circ\text{C}$  por 150h e a  $500^\circ\text{C}$  por 48h. Tendo finalmente gelificada, a síntese T1 foi transferida para um cadinho de cerâmica e retornou para o forno para secar a  $500^\circ\text{C}$  por 10h com o objetivo de completar a eliminação da matéria orgânica e oxidar possíveis cátions metálicos. Na figura 50 são apresentadas imagens do pó obtido após preparação das amostras para difratometria de raios X. Na figura 50-a se encontra a amostra imediatamente após tratamento térmico. Na figura 50-b encontra-se o pó obtido após maceração da amostra.

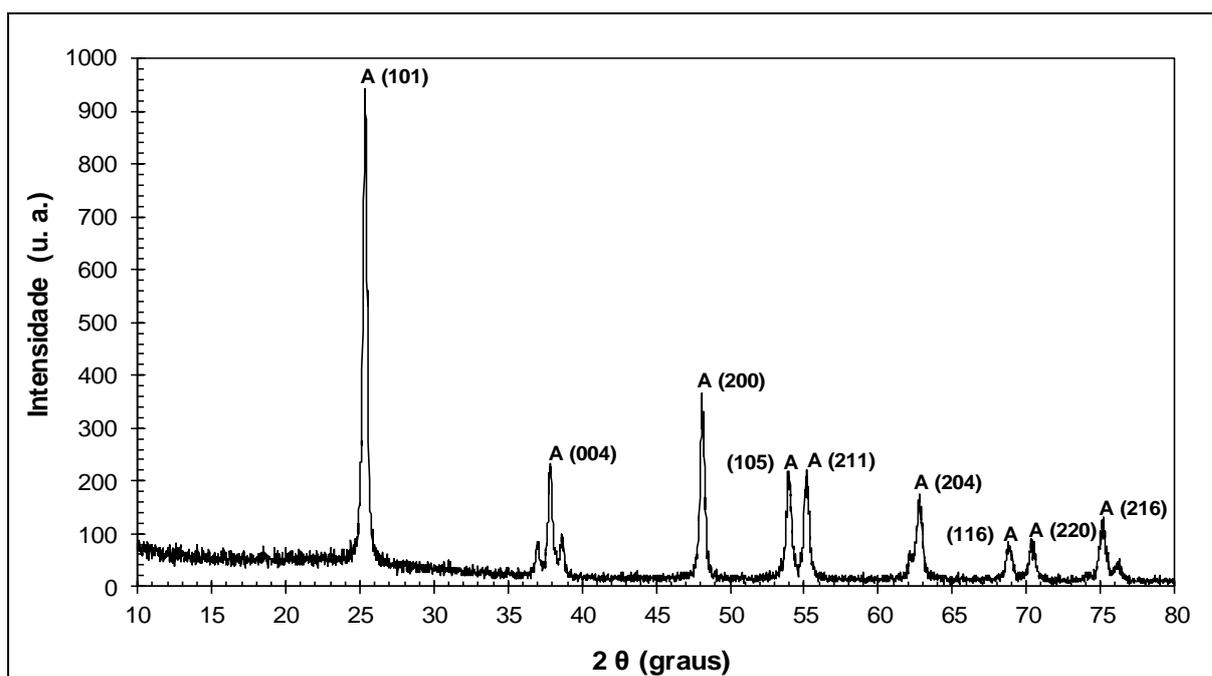
Figura 50 - Pó da síntese T1. (a) Imagem após secagem e tratamento térmico do sol; (b) Imagem do pó obtido após maceração da amostra.



Fonte: Do próprio autor.

A figura 51 mostra o difratograma de raios X do pó de  $\text{TiO}_2$  calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por 10h e evidencia a eficiência do processo que gerou o  $\text{TiO}_2$  puro. Os picos estão de acordo com o padrão  $\text{TiO}_2$  anatásio syn (A) JCPDS-73-1764. Observa-se, também, no difratograma que os picos de difração estão bem definidos. Isto significa que houve uma boa cristalização e, portanto, uma melhor organização da rede cristalina. O alargamento dos picos de difração indica a característica nanométrica das partículas do pó de  $\text{TiO}_2$  (COSTA *et al.*, 2006).

Figura 51 - Espectro de difração de raios X do pó obtido após secagem e tratamento térmico do sol da síntese T1.



Fonte: Do próprio autor.

A equação de Scherrer (Equação 26) foi utilizada para realizar os cálculos do tamanho médio dos cristalitos. O pico característico da fase anatásio de maior intensidade,  $2\theta = 25,3^\circ$  (plano cristalográfico 101), apresentou um tamanho médio do cristalito de 23 nm. O valor do cristalito encontrado está em concordância com a literatura. Rodrigues (2008) encontrou para o mesmo pico, também à temperatura de  $500^\circ\text{C}/1\text{h}$ , o tamanho do cristalito de 27 nm. A diferença no valor do tamanho do cristalito pode estar relacionada tanto com o precursor utilizado por Rodrigues (2008),  $\text{TiCl}_4$ , quanto aos demais reagentes da síntese. O tamanho do cristalito encontrado por Alzamani *et al.* (2013) nas mesmas condições de temperatura desta pesquisa foi de 20,7nm. Alzamani *et al.* (2013) também prepararam os filmes finos de titânia via sol-gel e *dip-coating*. Além disso, utilizaram TIP (tetraisopropóxido de titânio) como precursor do  $\text{TiO}_2$ .

Para o pico  $2\theta = 37,9^\circ$  (plano cristalográfico 004) o tamanho do cristalito é de 17 nm. E para o pico  $2\theta=70,5^\circ$  (plano cristalográfico 220) o tamanho do cristalito é 39 nm. Nakamura (2012), relata ter encontrado tamanhos de grãos variando de 25 a 30 nm. Pelos valores de tamanho do cristalito encontrado a partir das análises de DRX verificamos não somente a característica nanométrica das amostras, mas também, a obtenção de partículas na faixa do comprimento crítico ideal para atingir propriedades ópticas (<20 nm).

#### **4.4. Resultados de microscopia eletrônica de varredura**

Filmes finos de titânia foram submetidos a análises de microscopia eletrônica de varredura no sentido de obter informações sobre a sua morfologia e verificar a presença de trincas e pontos de delaminação em sua superfície. É possível verificar que todas as amostras se mostraram homogêneas e sem quaisquer trincas visual em toda a sua extensão. Esta observação indica que os procedimentos de secagem e de tratamento térmico empregados foram apropriados para se obter revestimentos livres de trincas.

A tabela 20 apresenta os dados da composição química da amostra na análise de EDS. O espectro da análise química da amostra de titânia revela componentes do

substrato de vidro usado para a deposição do filme fino. Este resultado é devido à profundidade de penetração do ensaio que foi além do filme.

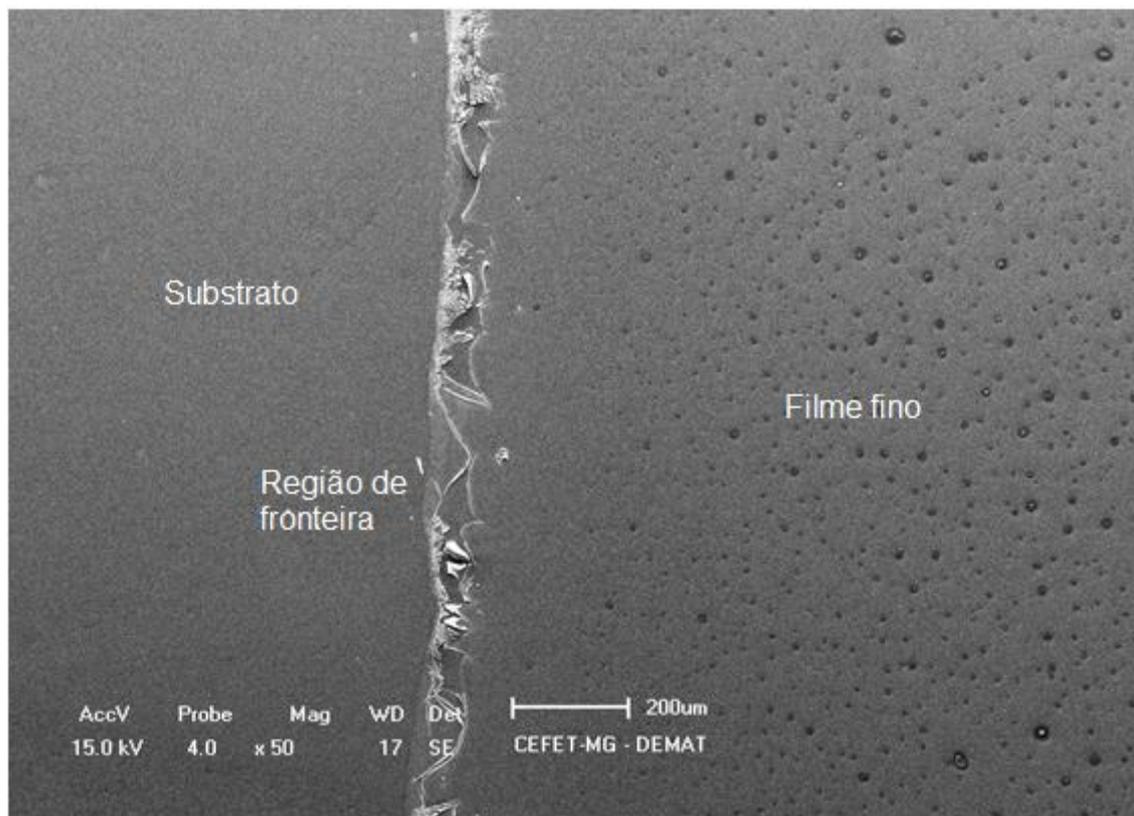
Tabela 20 - Análise de EDS do filme fino de titânia.

<b>Elemento químico</b>	<b>Composição percentual (%)</b>
Silício	65,59
Cálcio	24,33
Potássio	2,32
Alumínio	1,60
Titânio	1,13
Ferro	0,67
Enxofre	0,33
Estrôncio	0,03

Fonte: Do próprio autor.

A figura 52 apresenta uma micrografia, com aumento de 50 vezes, da superfície da amostra T1-014, produzida a partir da síntese T1. A figura mostra a região do substrato, a região do filme fino e a região da fronteira filme/substrato. Verifica-se um descolamento do filme em relação à fronteira com o substrato. Este fenômeno, típico de efeito de borda, pode ter sido provocado por uma interrupção brusca do movimento do substrato ao deixar o sol, bem como por sua velocidade de retirada. Esta região de segregação do filme certamente tornou-se sensível ao tratamento térmico, provocando as trincas observadas na imagem.

Figura 52 - Microscopia eletrônica de varredura do filme fino de TiO<sub>2</sub> confeccionado a partir da síntese T1, aumento de 50 X na região de fronteira do filme/substrato.

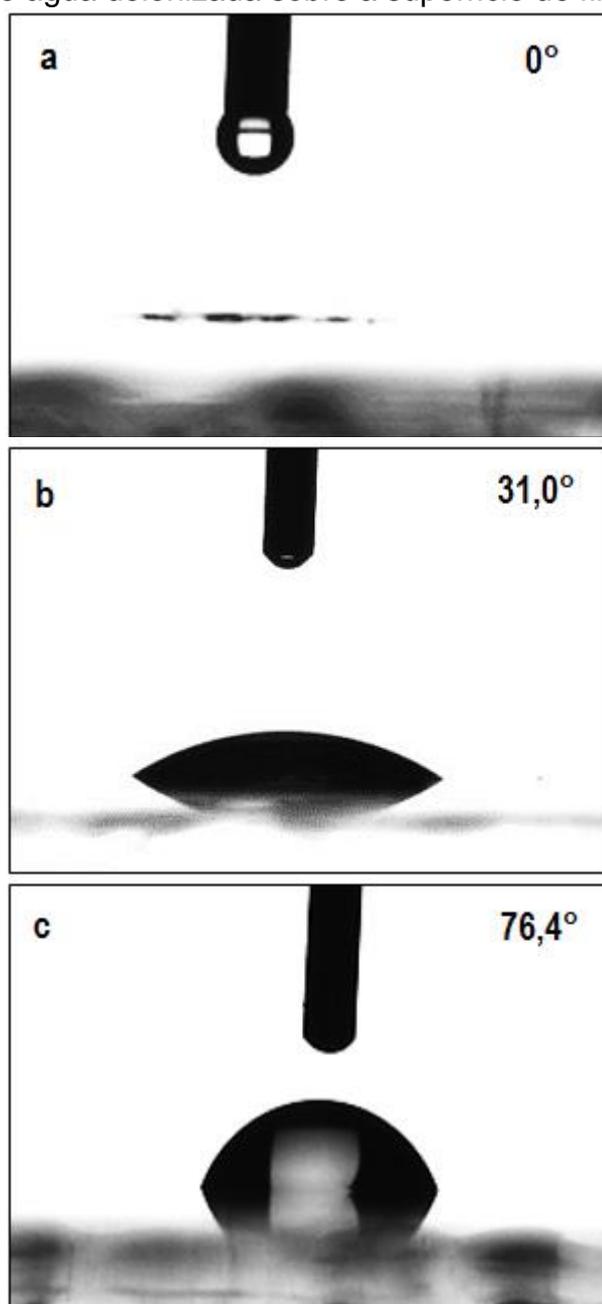


Fonte: Do próprio autor.

#### 4.5. Resultados de molhabilidade

A figura 53 apresenta gotas de água deionizada depositadas sobre a superfície de filmes finos de titânia, bem como seus respectivos ângulos de contato. A figura 53-a mostra o espalhamento total da gota de água sobre a amostra T1-015. Na figura 53-b mostramos o espalhamento parcial da gota de água sobre a amostra T1-014. Na figura 53-c mostramos o espalhamento parcial da gota de água sobre a amostra T1-054.

Figura 53 - Gota de água deionizada sobre a superfície de filmes finos de titânia.



Fonte: Do próprio autor.

Todas as medidas de ângulo de contato realizadas nestes ensaios revelaram valores compreendidos de 0° até 76,4°. Este fato comprova o caráter hidrofílico do TiO<sub>2</sub> (ângulo de contato < 90°). Os valores de energia de superfície encontrados (Tabela 20) corroboram a grande afinidade dos filmes finos de titânia pela água. Algumas amostras mantiveram durante os ensaios todas as suas medidas iguais a 0°. Segundo Sato *et al.* (2007) quando filmes de titânia são irradiados com luz UV, suas superfícies se tornam super-hidrofílicas. Após a irradiação o ângulo de contato é igual a 0°. Os

autores relataram que quando o mesmo filme é mantido no escuro após a irradiação, o ângulo de contato muda de 0° para 14° por um período de três meses. Após este tempo, o ângulo é mantido e não muda mais. A propriedade de super-hidrofilicidade pode ser mantida por mais de um ano o que é, em geral, uma vantagem a mais dos filmes de TiO<sub>2</sub> (SATO *et al.*, 2007).

Uma gota de água ao ser depositada sobre uma superfície hidrofílica penetra em suas cavidades devido a forças capilares. Consequentemente, mesmo quando a hidrofilicidade das superfícies de TiO<sub>2</sub> declina, o ângulo de contato pode ser mantido abaixo de 1° ou 2°. Oportunamente, deve-se considerar erros de medida influenciados pela temperatura ambiente que pode influenciar tanto a forma quanto o volume da gota. O ângulo de contato pode mudar com a temperatura ambiente (TAKEUCHI *et al.* Apud KLANG, 2010).

A tabela 21 relaciona a temperatura e tempo de tratamento térmico com os valores de energia de superfície e ângulo de contato dos filmes finos de TiO<sub>2</sub> antes e após exposição UV. O tempo de exposição das amostras à iluminação ambiente da sala de ensaios de goniometria foi estimado em um período aproximado de 4 horas.

Tabela 21 - Ângulo de contato e energia superficial dos filmes finos de titânia.

Amostra	Tratamento térmico		Energia superficial (nN/m)	Ângulo de contato (°)	
	Temp. (°C)	Tempo (min)		Sem UV	Com UV
T1-054	400	30	48,22 ± 0,39	59,25 ± 0,65	36,00 ± 0,35
T1-014	400	30	61,60 ± 0,25	35,77 ± 0,48	<5°
T1-015	500	60	-	0°	0°
T1-055	500	60	-	0°	0°

Fonte: Do próprio autor.

A diminuição do valor do ângulo de contato é verificada tanto para a amostra T1-054 quanto para a amostra T1-014. Isto pode estar relacionado com a cristalinidade destes filmes finos que foram calcinados a 400°C, elevando a capacidade de formação de

grupos O-H com a incidência da luz UV, confirmando assim a propriedade de hidrofiliçidade fotoinduzida para os filmes de TiO<sub>2</sub> (YAO e HE, 2014). Este fato corrobora os resultados de DRX, onde as reflexões características da fase anatásio foram identificadas.

Uma superhidrofiliçidade natural foi verificada para as amostras T1-015 e T1-055. Como a temperatura de calcinação destas amostras foi de 500°C pode-se considerar que este fator contribuiu para provocar modificações nas propriedades morfológicas dos filmes finos especialmente na porosidade e respectivas espessuras. Estas modificações, por sua vez, podem ter contribuído para favorecer uma impregnação da água da atmosfera. Tal impregnação da água promoveu uma grande afinidade dos filmes finos pela água favorecendo, assim, uma melhor molhabilidade destes filmes.

Não foi possível medir a energia de superfície para as amostras T1-015 e T1-055. Este fato comprova os valores de ângulo de contato destas amostras, 0°, antes e após a exposição UV. Isto não só confirma uma super-hidrofiliçidade natural como também uma persistência a esta super-hidrofiliçidade. Este comportamento é essencial para aplicações em superfícies autolimpantes.

#### **4.6. Resultados de dureza e aderência**

Os ensaios de dureza foram realizados começando com o lápis de maior dureza, de acordo com a escala abaixo, e finalizando com o lápis que deixasse marca do seu grafite no filme fino. O valor de dureza atribuído a cada amostra corresponde ao lápis de menor dureza que não risca o filme.



Os valores de dureza resultantes para cada filme fino, ao final dos ensaios de dureza, encontram-se na tabela 22.

Tabela 22 - Resultados dos ensaios de dureza pelo teste do lápis.

<b>Amostra</b>	<b>Dureza</b>
S	3H
ST1-105	H
ST2-105	F
T1-014	5H
T2-015_1H	HB
T3-015_1H	HB

Fonte: Do próprio autor.

Qualquer mudança na viscosidade do sol durante o processo de envelhecimento conduz a variações tanto na densidade quanto na espessura dos filmes depositados. Estas mudanças estão fortemente relacionadas com as propriedades estruturais e morfológicas dos filmes finos e que, conseqüentemente, interferem nos testes mecânicos.

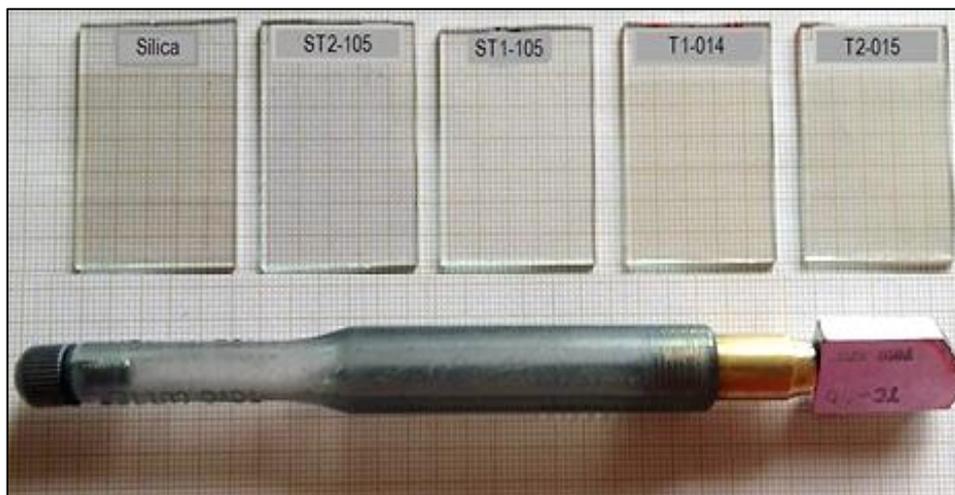
Da tabela 22 é possível verificar que os filmes finos de titânia T2-015 e T3-015 apresentaram os menores valores de dureza (HB). Em contrapartida, o filme fino de titânia T1-014 demonstrou uma dureza maior (5H). As amostras de titânia que apresentaram a mesma dureza (T2-015 e T3-015) foram produzidas a partir da mesma síntese base (ou síntese mãe) e com os mesmos parâmetros de velocidade, tempo, temperatura de tratamento térmico e tempo de envelhecimento do sol. A amostra T3-015, no entanto, deveria ter apresentado uma maior porosidade devido à inserção de Triton X-100 no sol. Contudo, uma menor espessura da amostra T3-015 associada a uma menor nanoporosidade, quando comparada à amostra T2-015, contribuiu para que estas amostras apresentassem a mesma dureza. A estabilidade das ligações intermoleculares presentes na nanoestrutura superficial do filme fino T1-014 sobrepõe as ligações intermoleculares das demais amostras de  $\text{TiO}_2$ .

Observamos que para as sínteses híbridas os valores de dureza foram superiores aos valores de dureza das sínteses T2-015 e T3-015. A maior dureza da amostra T1-014 se justifica pela redução da temperatura. De todas as amostras analisadas, aquela que apresentou a maior dureza, com exceção do resultado de dureza do filme fino T1-

014, foi a amostra de sílica. Sua dureza se justifica por sua espessura e porosidade estrutural. Os ensaios de aderência corroboram os resultados de dureza encontrados.

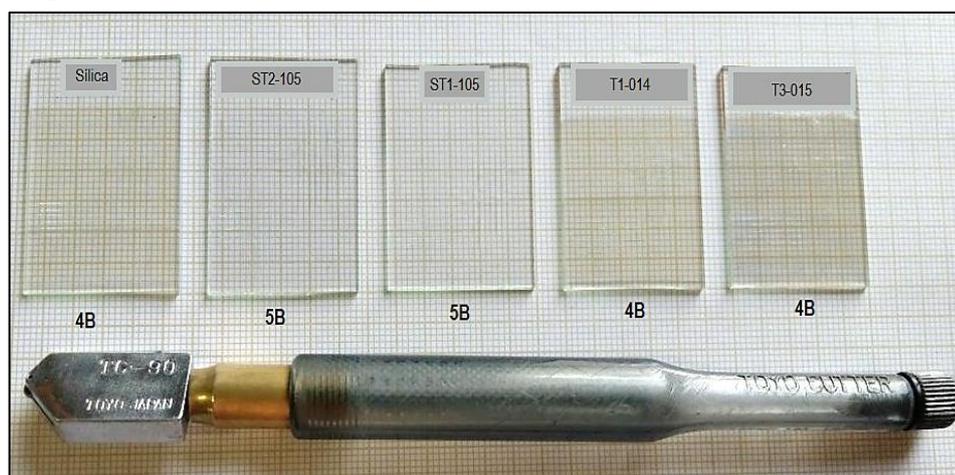
As figuras 54 e 55 apresentam as amostras de filmes finos antes e após a realização dos ensaios de aderência, respectivamente.

Figura 54 - Filmes finos antes do ensaio de adesão por teste de fita.



Fonte: Do próprio autor.

Figura 55 - Filmes finos após o ensaio de adesão por teste de fita.



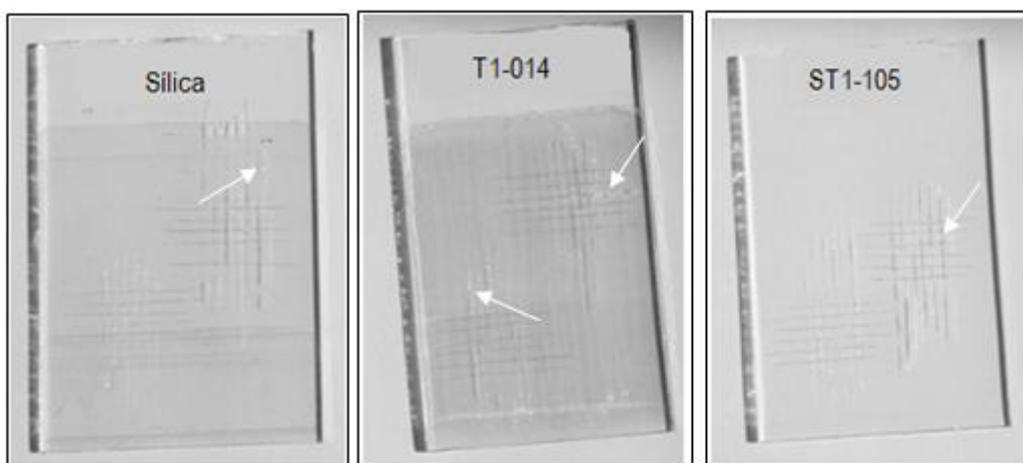
Fonte: Do próprio autor.

Na figura 54 é apresentado abaixo de cada filme fino o resultado dos ensaios de aderência para cada um deles. Para melhor visualização dos riscos realizados sobre os filmes finos foram feitas imagens (Figura 55) destacando os cortes feitos nas amostras de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . Os cortes cruzados não estão do mesmo lado da

amostra. Foram feitos dois pontos de ensaio para cada amostra, um em cada face da amostra (conforme a Figura 56). As imagens permitem observar com maior clareza a boa aderência dos filmes finos produzidos. Os resultados indicam que não houve descolamento dos filmes finos, apenas pequenas deformações plásticas superficiais. Pontos de descolamento isolados são perfeitamente aceitáveis para testes qualitativos. Desta forma, a aderência dos filmes finos pode ser considerada normal.

Portanto, filmes finos de  $\text{TiO}_2$  na forma anatásio são aderentes ao substrato de vidro comum. Pode-se considerar que a composição e a morfologia dos filmes finos não são variáveis consideráveis para análises de aderência (PASCOALI, 2007).

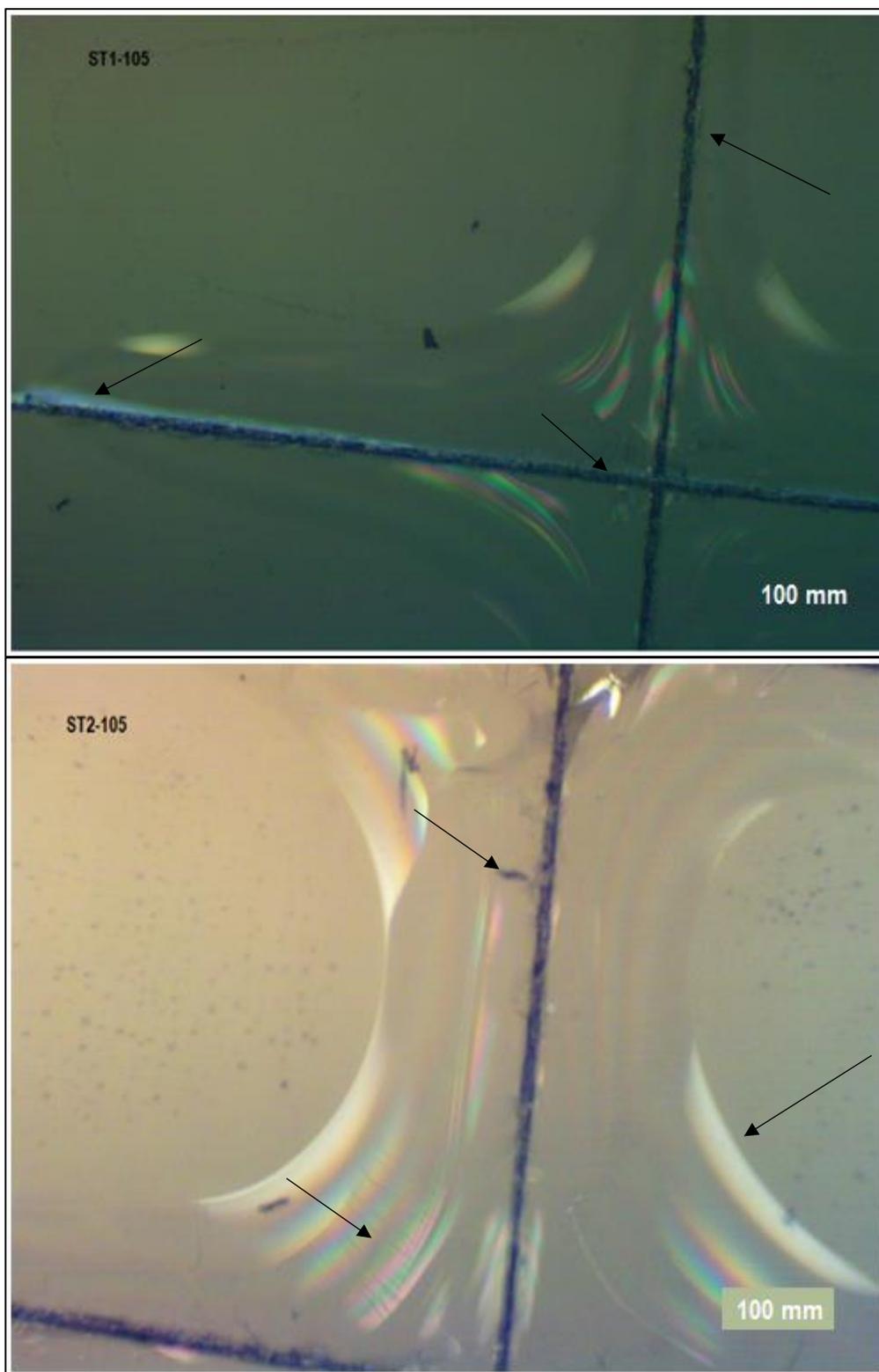
Figura 56 - Detalhamento dos cortes cruzados feitos nos filmes finos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  para realização do ensaio de adesão pelo teste de fita.



Fonte: Do próprio autor.

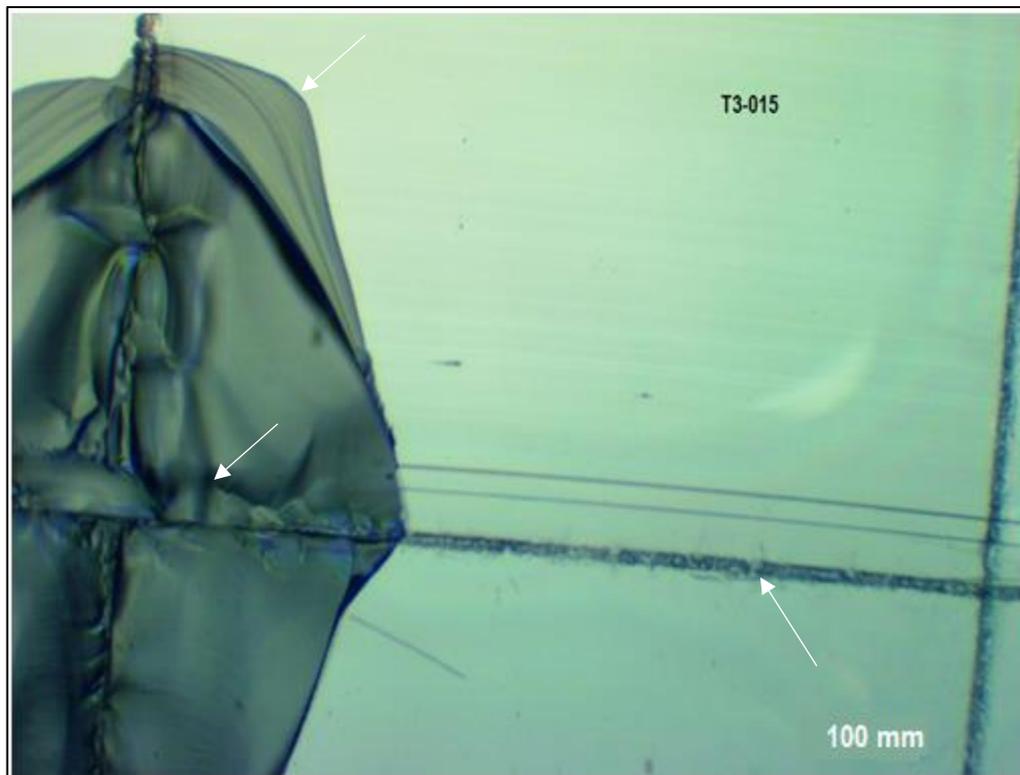
Com o auxílio de um microscópio óptico foram registradas as imagens das figuras 57 e 58 com o objetivo de aprimorar as análises da topografia dos riscos. Estas imagens não apenas corroboram resultados qualitativos nos testes de dureza citados anteriormente. Mas, também confirmam a excelente propriedade de aderência dos filmes finos.

Figura 57 - Imagens microscópicas das amostras após realização dos ensaios de aderência pelo teste de fita das amostras híbridas.



Fonte: Do próprio autor.

Figura 58 - Imagens microscópicas das amostras após realização dos ensaios de aderência pelo teste de fita das amostras de titânia.



Fonte: Do próprio autor.

Os resultados indicam uma pequena deformação plástica superficial do substrato para a amostra ST1-105. O mesmo se observa para a amostra ST2-105 onde as setas indicam pequenos pontos isolados de deformação plástica um pouco mais acentuada. Porém, sem nenhum descolamento. No entanto, para as amostras híbridas, nenhum risco apresentou fratura ou trinca. São encontrados apenas alguns sulcos dentro dos riscos. Isto ocorre provavelmente pela passagem de algum corpo mais duro, ou seja, à alguma impureza aderida à superfície do riscador.

O objetivo destes ensaios é avaliar o grau de aderência dos filmes finos ao longo da superfície. Os resultados para as amostras híbridas demonstram que não houve descolamento superficial dos filmes finos, indicando uma perfeita adesão destes filmes finos ao substrato.

Para o filme fino de  $\text{TiO}_2$ , no entanto, o resultado revela uma forte deformação plástica superficial do substrato. Há somente um arrancamento pontual da camada depositada, indicando uma perfeita aderência do filme fino. Esse arrancamento ocorre

preferencialmente nas regiões de interseção dos cortes cruzados, onde o filme foi significativamente fragilizado. A tabela 23 apresenta os resultados para os ensaios de aderência de todos os filmes finos testados.

Tabela 23 - Resultados dos ensaios de adesão pelo teste de fita.

<b>Amostra</b>	<b>Adesão</b>
S	4B
ST1-105	5B
ST2-105	5B
T1-014	4B
T2-015	4B
T3-015	4B

Fonte: Do próprio autor.

A partir da tabela 23 verifica-se que, mesmo os filmes finos de SiO<sub>2</sub> quanto os filmes finos de TiO<sub>2</sub> apresentando um discreto descolamento ao longo das incisões, a propriedade de aderência foi preservada. Nenhum descolamento foi verificado para os filmes finos híbridos. Este resultado corrobora o bom aspecto estrutural e morfológico destes filmes finos associados com uma excelente propriedade de aderência.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho de pesquisa o processo sol-gel em conjunto com a técnica *dip-coating* se mostrou eficiente na produção de sínteses estáveis à base de sílica e de titânia puras bem como de sínteses híbridas à base de sílica e titânia. Uma síntese de titânia pura foi desenvolvida com êxito a partir da adição do surfactante Triton X-100. Uma viscosidade esperada para a produção de filmes finos foi alcançada para todas as sínteses de sílica e de titânia puras. As sínteses híbridas ST1 e ST2 apresentaram viscosidades desejáveis para a produção de filmes finos. Enquanto as sínteses híbridas ST3 e ST4 apresentaram viscosidades desejáveis para aplicação como *bulks*.

A partir das sínteses obtidas, filmes finos de SiO<sub>2</sub>, de TiO<sub>2</sub> e híbridos de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> foram produzidos sobre substrato de vidro. Filmes finos de uma única camada e filmes finos de camada dupla, aquecidos até 500°C, se mostraram livres de quaisquer trincas, com boa homogeneidade, transparência, aderência e estabilidade mecânica.

Análises de DRX revelaram uma estrutura amorfa para a sílica pura e cristalina na fase anatásio para os filmes finos de titânia pura. O TiO<sub>2</sub> puro exibiu cristaltos de tamanhos compreendidos entre 17 nm e 39 nm. Estes resultados corroboram a característica nanométrica das partículas e torna-se ideal para aplicações em propriedades ópticas.

Quanto às análises de espectrofotometria de UV-Vis, concluímos que a amostra de camada única ST1-015, produzida a partir da síntese híbrida ST1, gera expectativas para estudos posteriores. Apresentando um valor de refletância difusa de apenas 0,32% superior ao valor da refletância difusa do substrato ela pode ainda apresentar a propriedade fotocatalítica, devido à titânia presente em sua composição. A sua velocidade de deposição favoreceu uma maior espessura (99,63nm) e uma maior porosidade (53,66%) dentre as demais amostras. Porém, todas as amostras produzidas a partir da síntese híbrida ST2 revelaram que os diferentes valores de velocidade de deposição empregados não foram suficientes para provocar alterações significativas no valor de refletância difusa. No entanto, considerando os parâmetros de velocidade, tempo e temperatura utilizados, esta síntese é ideal na produção de filmes finos para a aplicação em larga escala.

Conclui-se que a amostra T1-055 apresentou um aumento expressivo na refletância difusa em relação às demais amostras de titânia produzidas a partir da mesma síntese T1. Isto ocorreu por causa de um aumento na temperatura de tratamento térmico e da velocidade empregada. Considerando o  $\lambda = 632,8$  nm verificamos que a utilização do surfactante Triton X-100 na amostra T3-015\_1H não influenciou na redução da sua refletância difusa. Desta forma, consideramos que a umidade relativa do ar durante a produção dos filmes finos, contribuiu para um progressivo preenchimento dos poros pela água através de um mecanismo de condensação capilar. Este fato, portanto, contribuiu para aumentar a refletividade dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$ . Estes filmes finos são adequados em aplicações ópticas que não necessitem de uma baixa refletância na região da luz visível.

Medidas de ângulo de contato inferiores a 90 graus ( $<90^\circ$ ) revelaram a obtenção de superfícies hidrofílicas, necessárias para o desempenho da propriedade autolimpante. As amostras T1-015 e T1-055, porém, apresentaram uma super-hidrofílicidade natural e uma persistência a esta super-hidrofílicidade natural. Este resultado gera expectativas, pois, resulta em uma excelente ação autolimpante. Considerando que a ação autolimpante é melhor exercida por filmes simultaneamente hidrofílicos e fotocatalíticos, o presente trabalho pode contribuir para estudos futuros na preparação de filmes finos fotocatalisadores.

Os filmes finos de sílica com uma refletância ( $R=2,91\%$ ) inferior à refletância do substrato ( $R=3,87\%$ ) são necessários para a propriedade antirreflexo. Por outro lado, filmes finos de titânia com valores de refletância de até  $12,65\%$  superior à refletância do substrato, podem ser utilizados em aplicações ópticas que requerem alta refletividade. Os filmes finos híbridos se destacam por apresentar uma refletância difusa relativamente baixa ( $R=4,19\%$ ) em relação à refletância do substrato e, ainda, pelo potencial fotocatalítico que podem desenvolver. Desta forma, podem ser utilizados em aplicações ópticas que requerem tanto a propriedade antirreflexo quanto a propriedade autolimpante.

Finalmente, concluímos que uma velocidade de deposição de 1 cm/min, uma temperatura de tratamento térmico de  $500^\circ\text{C}$  e um tempo de calcinação de 60 min constituem os parâmetros de processo ideais utilizados neste trabalho. A utilização

destes parâmetros proporcionou a produção de filmes finos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , a partir do método sol-gel e pela técnica *dip-coating*, que apresentaram resultados desejáveis e condizentes com a literatura.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados alcançados torna-se pertinente a continuidade deste trabalho na busca por novos filmes finos a partir de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . A partir de ensaios de caracterização mais detalhados, estudos da morfologia dos filmes finos poderão ser realizados no sentido de aprimorar medidas de espessura e de índice de refração. Desta forma, acredita-se ser possível ter mais clareza das medidas das propriedades ópticas proporcionando uma aplicação concreta dos filmes finos produzidos.

Considera-se interessante, portanto, como sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar o aumento do tempo de envelhecimento do sol para os filmes de  $\text{TiO}_2$  e sua influência na diminuição do índice de refração e aumento na porosidade, como sugere a literatura;
- Desenvolver novas amostras de filmes finos de dupla camada e realizar análises espectrais mais detalhadas;
- Estudar mudanças nas sínteses ST1 e ST2 no sentido de promover a formação de cristais de  $\text{TiO}_2$ ;
- Buscar usar um agente estabilizante como o acetilacetona, por exemplo, em sínteses de composição similar à ST3 e ST4;
- Realizar novas deposições utilizando o surfactante Triton X-100 buscando variar a temperatura e tempo de tratamento térmico;
- Variar temperaturas de tratamento térmico no sentido de restringir o tamanho do cristalito somente ao nível crítico (até 20 nm);
- Desenvolver ensaios fotocatalíticos no sentido de aprimorar a propriedade autolimpante dos filmes finos produzidos a partir de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ .

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALHANATI, L. S. **E-book Alfa Virtual School - Física: Tensão Superficial**, 2006. Disponível em: <[http://alfaconnection.net/pag\\_avsf/fqm0101.htm](http://alfaconnection.net/pag_avsf/fqm0101.htm)>. Acesso em: 15 out. 2015.

ALZAMANI, M.; SHOKUHFAR, A.; EGH DAM, E.; MASTALI, S. **Sol-gel fabrication and enhanced optical properties, Photocatalysis, and surface wettability of nanostructured titanium dioxide films**. Materials Science in Semiconductor Processing. Tehran, Iran, n.16, p. 1063-1069, 2013.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3359-09**: Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. Estados Unidos, 2010.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3363-05**: Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test. Estados Unidos, 2011.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7334-08**: Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement. Estados Unidos, 2013.

BATISTA, P. S. **Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de gerações de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio**. Uberlândia, Minas Gerais-Brasil, 2010.

BECHI, D. M. **Filmes híbridos orgânicos-inorgânicos baseados em óleo de mamona funcionalizado**. 2009, 128f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BOUHAFS, D. M., CHIKOUCHE A., RUIZ, J.M. Design and simulation of antireflection coating systems for optoelectronic devices: Application to silicon solar cells. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, n. 52, p. 79, 1998.

BRINKER, C. J. and HARRINGTON, M. S. **Sol. Energy Mater.** [S.l.]: [s.n.]. Cap. 5, p. 159-172, 1981.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel science**: The physics and chemistry of sol-gel processing. New York: Academic Press, 1990.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Fundamentals of sol-gel dip-coating. **Thin Solid Films**, v. 201, p. 97-108, 1991.

BURKARTER, E. **Desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas de politetrafluoretileno**. 2010. 138f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

CALLISTER, JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705p.

CARVALHO, M. C. **Redes de Bragg em Fibras Ópticas Poliméricas (FOP)**. 2010. 305f. Tese (Doutorado) - Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.

CATHRO, K. J.; CONSTABLE, D. C.; SOLAGA, T. Durability of porous silica antireflection coatings for solar collector cover plates. **Solar Energy**, n. 27, p. 491-496, 1981.

CHULIA, D., DELEUIL, M. e POURCELOT, Y. Powder technology and pharmaceuticals process (9). **Handbook of powder technology**, Amsterdam (Pays-Bas): Elsevier, 1991. 557, 1994.

COLTRAIN, B. K. et al. **Better Ceramics Through Chemistry VII: Organic/Inorganic Materials**. MRS Symposium Proceedings, 435. [S.l.]: [s.n.]. 1996.

COSTA, V. C.; LAMEIRAS, F. S.; SANSEVIERO, M. T. C.; SIMÕES, A. B.; VASCONCELOS, W. L. Preparation of CdS-containing silica-titania composites by the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids** **348**. Belo Horizonte, p.190-194, 2004.

COSTA, F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, G. A.; GAMA, L.: **Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>**. 2006. Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, PB.

COSTA, E. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>**. 1998. 83f. Dissertação (Mestrado) – Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, EESC, IQSC e IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos.

DEDAVID, B. A.; GOMES C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras**. 21. Ed. Porto Alegre: Edipucrs 2007, 60p.

DISLICH, H.; HUSSMAN, E. **Thin Solid Films** , v. 77, p. 129, 1981.

ERICHSEN. **Scratch Hardness Tester acc. to Wolff-Wilborn Model 291**: Technical Description and Operating Instructions. Germany, 2015. Disponível em: <file:///D:/Downloads/TBE-291.pdf>. Acesso em: 30 nov. 2015.

FERREIRA, A. M.; SILVA, G. C.; DUARTE, H. A. Materiais funcionais para a proteção ambiental. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 8, p. 30-38, 2014.

GOALARD, C. **Etude physico-chimique du procede de dispersion des poudres libres et agglomerées en milieu liquide**, França, 2005. 217f. These (Doutorado em Engenharia de Processos) - L'institut national polytechnique de Toulouse.

HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: a Historical Overview and Future Prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**. Japan, 44(12): p. 8269-8285, 2005.

HELSCHE, G.; KRZYŻAK, M.; HEIDE, G.; FRISCHAT, G. H. Adherent antireflection coatings on borosilicate glass for solar collectors. **Glass Technol. Eu. J. Glass Sci. Technol. A**, n. 47, 2006, p.153-156.

HELSCHE, G.; MÖS, A., DEUBENER, J.; HÖLAND M. Thermal resistance of nanoporous antireflective coatings on silica glass for solar tower receivers. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. Germany, v. 94, p. 2191-2196, 2010.

HELSCHE, G.; DEUBENER, J. Compatibility of antireflective coatings on glass for solar applications with photocatalytic properties. **Solar Energy**. Germany, v.86, p. 831-836, 2012.

HOUWARD, M.; RIASSETO, D.; ROUSSEL, F.; BOURGEOIS, A.; BERTHOMÉ, G.; JOUD, J. C. and LANGLET, M. Morphology and natural wettability properties of sol-gel derived TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite thin films. **Science Direct**, France, v.254, p. 1405-1414, 2007.

HOUWARD, M.; RIASSETO, D.; ROUSSEL, F.; BOURGEOIS, A.; BERTHOMÉ, G.; JOUD, J. C. and LANGLET, M. Enhanced persistence of natural super-hydrophilicity in TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite thin films deposited via a sol-gel route. **Surface Science**. France, v.602, p. 3364-3374, 2008.

HUANG, C.; BAI, H.; HUANG, Y.; LIU, S.; YEN, S.; TSENG, Y. Synthesis of Neutral SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Hydrosol and Its Application as Antireflective Self-Cleaning Thin Film. **Research Article**. Taiwan, v. 2012.

JORGENSEN, G.; BRUNOLD, S.; KOHL, M.; OVERSLOOT, H.; ROOS, A. Proc. SPIE. USA, v. 66, p.3789, 1999.

KARASIŃSKI, P.; GONDEK, E.; DREWNIAK, S.; KITYK, I. V. Nano-sized blue spectral shift in sol-gel derived mesoporous Titania films. **J. Sol-Gel Sei Technol**, v. 61, p. 355-361, 2012.

KAZEMI, M.; MOHAMMADIZADEH, M. R. Simultaneous improvement of photocatalytic and superhydrophilicity properties of nano TiO<sub>2</sub> thin films. **Chemical Engineering Research and Design**. Iran; n. 90, p. 1473-1479, 2012.

KERMADI, S.; AGOUDJIL, N.; SALI, S.; BOUMAOUR, M.; BOURGEOIS, S.; MARCO DE LUCAS, M. C. Sol-gel synthesis of xTiO<sub>2</sub>(100-x) SiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films: Structure, optical and antireflection properties. **Thin Solid Films**. Algeria, v. 564, p. 170-178, 2014.

KESMEZ, O.; ÇAMURLU, H. E.; BURUNKAYA, E.; ARPAÇ, E. Sol-gel preparation and characterization of anti-reflective and self-cleaning SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> double-layer nanometric films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. Turkey, n. 93, p. 1833-1839, 2009.

KIM, J. K.; 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**. South Korea, n. 57, p. 355-360, 2002.

KLANG, C. **Effects of UV-exposure of titanium-based dental implant materials**. 2010. 81f. Master's Thesis. Department of Applied Physics. Division of Biological physics. Chalmers University of Technology. Goteborg, Sweden.

LEE, J. H.; HAHN, S. H. Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 3683-3688.

LEFF, D. V.; OHARA, P. C.; HEATH, J. R.; GELBART, W. M. Thermodynamic Control of Gold Nanocrystal Size: Experiment and Theory. **J. Phys. Chem.** V. 99, p. 7036-7041, 1995.

LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Size and Temperature dependent of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. **J. Phys. Chem. B**, v. 103, p. 4212-4217, 1999.

LIU, X.; JIN, Z.; BU, S. and YIN, T. Influences of solvent on properties of TiO<sub>2</sub> porous films prepared by a sol-gel method from the system containing PEG. **J. Sol-gel Sci. Techn.**, v. 36, p. 103-111, 2005.

LIU, Z.; ZHANG, X.; MURAKAMI, T.; FUJISHIMA, A. Sol-gel SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> bilayer films with self-cleaning and antireflection properties. **Sol Energy Mater Sol. Cells**. v. 92, p.1434-1438, 2008.

LIU, K. S.; CAO, M. Y.; FUJISHIMA, A.; JIANG, L. **Chem. Rev.**, v. 114, p. 10044-10094, 2014.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 330, jun. de 2008.

LY, M. **Desenvolvimento e análise de filme antirreflexo de sulfeto de zinco para células solares**. 2007. 66f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MacCRAITH et al. *Sensors: Technology, Systems and Applications*. Grattan, K. Ed. Adam Hilger. p.276. 1991.

MAO, Q.; ZENG, D.; XU, K.; XIE, C. Fabrication of porous SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> multifunctional anti-reflection coatings by sol-gel spin coating method. *RSC Advances*. **Royal Society of Chemistry**. v. 4, 2014.

MAYÉN-HERNÁNDEZ, S.A.; PARAGUAY-DELGADO, F.; MOURE-FLORES F., CASARRUBIAS-SEGURA, G., CORONEL-HERNÁNDEZ, J.J.; SANTOS-CRUZ, J. Synthesis of TiO<sub>2</sub> thin films with highly efficient surfaces using a sol-gel technique. **Materials Science in Semiconductor Processing**. México, v. 37, p. 207-214, 2015.

MECHIAKH, R.; SEDRINE, N. BEN; CHTOUROU, R.; BENSABA, R. Correlation between microstructure and optical properties of nano-crystalline TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip-coating. **Applied Surface Science**. Algeria, v. 257, p. 670-676. 2010.

MELO, C.P.; PIMENTA, M. *Nanociências e nanotecnologia. Parcerias Estratégicas*. v.9, n.18, 2004.

MOTAKEF, S.; SURATWALA, T.; RONCONE, R. L.; BOULTON, J. M.; TEOWEE, G.; UHLMANN, D. R. **J. Non-Cryst Solids** , v. 37, p. 178, 1994.

MOULES, C. A. **Surface effects including interfacial tension, wettability, contact angles and dispersibility**. In: Beckett S. T. (Ed), *Physico-chemical. Aspect of food processing*. Glasgow. USA: Chapman & Hall, p. 468, 1995.

MUEHLMANN, L.A. *NANOTECNOLOGIA HOJE. Superfícies super-hidrofóbicas nanoestruturadas e o efeito lótus. Disponível em: <<http://nanohoje.blogspot.com.br/2012/02/superfícies-super-hidrofobicas.html> >. Acesso em jan.2016.*

NAKAMURA, L. K. O. **Atividade Fotocatalítica de Filmes Nanoestruturados de Dióxido de Titânio Incorporados com Nanopartículas de Metais Nobres**. 2012, 276f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear –Materiais.) – IPEN (Autarquia Associada à Universidade de São Paulo), São Paulo.

NAKATA, K.; SAKAI, M.; OCHIAI, T.; MURAKAMI, T.; TAKAGI, K.; FUJISHIMA, A. Antireflection and self-cleaning properties of a moth-eye-like surface coated with TiO<sub>2</sub> particles. **Langmuir**, v. 27, p. 3275-3278, 2011.

NAKAZUMI, H.; ITOH, T. Sol-gel coloured coating for the coloration of glass. **JSDC** 111, v.149, p. 149-153, 1995.

NASCIMENTO, A. M. R. Interações sólido-líquido e sua importância no desenvolvimento de formas farmacêuticas sólidas orais de liberação imediata. **Fundação Oswaldo Cruz**, Farmanguinhos, Rio de Janeiro-RJ, 2011.

OTUBO, Larissa. **Química de Nanoestruturas: Funcionalização de Nanopartículas Metálicas e Nanotubos de Carbono**. 2009, 186f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Campinas, LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido, Campinas.

PARMON, V.; ZAKHARENKO, V. Photocatalysis and a photosorption in the earth's atmosphere. [S.I.]: **Cattech**, v. 5, p. 96-115, 2001.

PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO<sub>2</sub> sobre cerâmica de revestimento depositados via magnetron sputtering Dc**. 2007. 185f. Tese (Doutorado) - Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Dept<sup>o</sup>. de Engenharia Mecânica, Florianópolis.

PEREIRA, C. D.; MARISNOSKI, D. L.; LAMBERTS, R.; GUTHS, S.; GHISI, E. **Guia de medição e cálculo para refletância e absorvância solar em superfícies opacas (v.1)**. CB3E – Centro Brasileiro de eficiência energética em edificações. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

QI, F.; MOISEEV, A.; DEUBENER, J.; WEBER, A. Thermostable photocatalytically active TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles. **J. Nanoparticle**, n. 13, p.1325-1335, 2011.

REAL, Milena. **Difração de Raios X – DRX**. Disponível em: <<http://slideplayer.com.br/slide/44363/>>. Acesso em: jun. 2015.

RODRIGUES, L. R. **Synthesis and characterization of nanostructured hydroxyapatite and titania for fabrication of composites**, 2008. Dep. de Eng. de Materiais, Fac. de Eng. Mecânica – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

SAINI, K. K.; SHARMA, S. D.; CHANDERKANT; KAR, M.; SINGH, D.; SHARMA, C. P. Structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films derived by sol-gel dip coating process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 353, Índia, p. 2469-2473, 2007.

SAN VICENTE, G.; MORALES, A., GUTIÉRREZ, M.T. Sol-gel TiO<sub>2</sub> antireflective films for textured monocrystalline silicon solar cells. CIEMAT, Departamento de Energias Renovables. **Thin Solid Films**. Madrid – Spain, p. 335–338, 2002.

SATO, O., KUBO, S. & GU, Z-Z. Structural Color Films with Lotus Effects, Superhydrophilicity, and Tunable Stop-Bands. **ACCOUNTS of chemical research**. China, v. 42, n.1, p. 1-10, 2009.

SCHULER, Andreas; DUTTA, Deepanshu; CHAMBRIER, de Estelle; ROECKER, Christian; TEMMEERMAN, de Gregory; OELHAFEN, Peter; SCARTEZZINI, Jean-Louis. Sol-gel deposition and optical characterization of multilayered SiO<sub>2</sub>/Ti<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2</sub> coatings on

solar collector glasses. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. Suíça, v. 90, p. 2894-2907, 2006.

SILVA, T. G. Introdução às Espectroscopias - Luminescência e Absorção Óptica. Universidade Federal do Paraná. **Minicurso de Verão Departamento de Física**. 2014.

SILVA, Débora Guimarães. **Revestimentos antirreflexivos em vidros voltado para os sistemas heliotérmicos: deposição de sílica pelo processo sol-gel**. 2016, 130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – CEFET/MG, Belo Horizonte.

STRAWBRIDGE, I.; JAMES, P. F. Glass formation from gels: High performance glasses. **In High Performance Glasses**, Glasgow, 1992.

TAKEUCHI, M.; SAKAMOTO, K.; MATRA, G.; COLUCCIA S.; ANPO, M. Mecanismo de superhidrofilicidade fotoinduzida sobre a superfície fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>. **The Journal of Physical Chemistry B**. 2005; 109(32), p. 15422-15428.

TÉCHNE. **O uso da fotocatalise em materiais autolimpantes**. 2008. Edição 141. Disponível em: <<http://techne.pini.com.br/engenharia-civil/141/o-uso-da-fotocatalise-em-materiais-autolimpantes-287605-1.aspx>> Acesso em jan. 2016.

THOMAS, K. G.; IPE, B. I.; SUDEEP, P. K. Photochemistry of chromophore-functionalized gold nanoparticles. **Pure Appl. Chem.**, v. 74, p. 1731-1738, 2002.

UHLMANN, D. R.; BOULTON, J. M.; TEOWEE, G.; WEINSENBACH, L.; ZELINSKI, B. J. **J. SPIE Proc.** 1328, 270, 1990.

VIANA, Marcelo Machado. Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO<sub>2</sub> e de Ag/TiO<sub>2</sub> produzidos pelo processo sol-gel. 2011. 115f. Tese (Doutorado) - **Instituto de Ciências Exatas, Deptº de Química**, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

VISHWAS, M.; RAO, K. N.; GOWDA, K. V. A.; CHAKRADHAR, R. Optical, electrical and dielectric properties of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> films prepared by a cost effective sol-gel process. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. Índia, v. 75, p. 614-617, 2011.

VISHWAS, M.; SHARMA, S. K.; RAO, K. N.; MOHAN, S.; GOWDA, K. V. A.; CHAKRADHAR, R. P. S. Influence of surfactant and annealing temperature on optical properties of sol-gel derived nano-crystalline TiO<sub>2</sub> thin films. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. Índia, v. 75, p. 1073-1077, 2010.

WANG, R.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.; CHIKUNI, M.; KOJIMA, E.; KITAMURA, A.; SHIMOHIGOSHI, M.; WATANABE, T. Light-induced amphiphilic surfaces. **Nature**. Japan, n. 388, p. 431-432, 1997.

WANG, X.; SHEN, J. A review of contamination-resistant antireflective sol-gel coatings. **Journal Sol-Gel Sci Technol**, p. 1-7, 2011.

WANG, R.; SAKAI, N.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T.; HASHIMOTO. Studies of Surface Wettability Conversion on TiO<sub>2</sub> Single-Crystal Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry**. Japan, n. 103, p. 2188-2194, 1999.

XIN, C.; PENG, Cheng; XU, Y.; WU, J. A novel route to prepare weather resistant, durable antireflective films for solar glass. **Solar Energy**, Guangzhou – China, v. 93, p. 121-126, 2013.

YAO, L.; HE, J. Recent progress in antireflection and self-cleaning technology – from surface engineering to functional surfaces. **Progress in Materials Science**. China, v. 61, p. 94–143, 2014.

YE, H.; ZHANG, X.; ZHANG, Y.; YE, L.; XIAO, Bo; LV, H.; JIANG, Bo. Preparation of antireflective coatings with transmittance and enhanced abrasion-resistance by base/acid two-step catalyzed sol-gel process. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, Chengdu – China, v. 95, p. 2347-2351, 2011.

ZARBIN, A. J. 2007. Química de (nano) materiais. *Quim. Nova*, 30(6), 1469-1479.

ZHANG, X-X.; YE, H-P.; XIAO, B.; YAN, L-H.; LV, H-B.; JIANG, B. Sol-gel preparation of PDMS/silica hybrid antireflective coatings with controlled thickness and durable antireflective performance. **Journal of Physical Chemistry**. [S.I.], 2010, p.19979-19983.

ZHANG X.; FUJISHIMA, A.; JIN, M.; EMELINE, A. V.; MURAKAMI, T. Double-layered TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanostructured films with self-cleaning and antireflective properties. **Journal Physics Chemistry B**. 110, p. 25142-25148, 2006.