



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
COORDENAÇÃO DO CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS



JOÃO TRAJANO DA SILVA NETO

PROPRIEDADES ÓPTICAS E ESTRUTURAIS DE FILMES FINOS DE  $\text{TiO}_2$   
PRODUZIDOS PELO PROCESSO SOL-GEL

Belo Horizonte  
Julho de 2013

JOÃO TRAJANO DA SILVA NETO

PROPRIEDADES ÓPTICAS E ESTRUTURAIS DE FILMES FINOS DE TiO<sub>2</sub>  
PRODUZIDOS PELO PROCESSO SOL-GEL

Dissertação apresentada à comissão examinadora do Curso de Mestrado em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Ciência e Desenvolvimento de Materiais

Linha de Pesquisa: Seleção, Processamento e Caracterização.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Ângela de Mello Ferreira

Belo Horizonte

Julho de 2013

Silva Neto, João Trajano da.  
C586m Propriedades ópticas e estruturais de filmes finos de TiO<sub>2</sub>  
produzidos pelo processo sol-gel / João Trajano da Silva Neto. -  
João Trajano da Silva Neto. – 2013.  
97 f. : il. ; tabs. ; grafs. –

Orientadora: Ângela de Mello Ferreira.  
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação  
Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2013.

Bibliografia.

1. Filmes finos – propriedades ópticas. 2. Processo sol-gel. 3.  
Hidrofilicidade. I. Ferreira, Ângela de Mello II. Título.

CDD: 620.11295



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

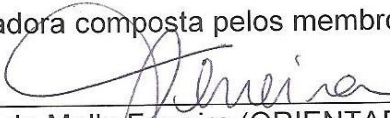
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


*DISSERTAÇÃO DE MESTRADO*

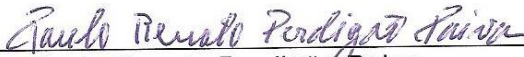
***“Propriedades Ópticas e estruturais de filmes finos de  $TiO_2$   
produzidos por sol-gel.”***

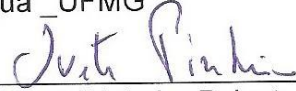
Autor: João Trajano da Silva Neto  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ângela de Mello Ferreira

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ângela de Mello Ferreira (ORIENTADORA)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rogério Antônio Xavier Nunes  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão Paiva  
INCT- acqua \_UFMG

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ivete Pinheiro Peixoto Silva  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Belo Horizonte, 23 de Julho de 2013.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET - MG), aos professores do programa de pós-graduação do Mestrado em Engenharia de Materiais em especial à dedicada Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ângela de Mello Ferreira, minha orientadora. Agradeço também à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ivete Peixoto Pinheiro Silva e ao Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva pelo apoio e dedicação a mim concedidos, e ao Dr. Paulo Renato Perdigão Paiva pela sua colaboração. Agradeço à Capes pelos recursos disponibilizados para realização dessa pesquisa. Agradeço a Deus pelas etapas até aqui conquistadas, aos meus familiares que sempre me apoiaram e, por último, mas não menos importantes, a todos os meus amigos.

## RESUMO

Essa pesquisa se propôs estudar o desenvolvimento de soluções estáveis via processo sol-gel tendo como precursor o tetraisopropóxido de titânio para deposição e caracterização de filmes finos sobre superfície de vidro. O recobrimento de superfícies com filmes finos tornou as superfícies funcionais, gerando contribuições em diversos campos científicos, tecnológicos e domésticos. Dentre suas aplicações estão a obtenção de tintas especiais, as utilizações em vidros para janela ou módulos fotovoltaicos, a impermeabilização de vestuário e superfícies em geral. A produção de um filme fino homogêneo nanoestruturado formado por uma rede cristalina de anatásio com propriedade de hidrofiliabilidade fotoinduzida foi um dos objetivos. A metodologia empregada é baseada no uso de solução alcoólica de isopropóxido de titânio como precursor e deposição por imersão com velocidade controlada (*dip-coating*). Parâmetros como: composição da solução, quantidade de camadas e temperatura de cura foram avaliados. Os filmes foram caracterizados quanto à sua espessura, rugosidade, transmitância, fases cristalinas presentes e molhabilidade. Para caracterização foram utilizados os ensaios de microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis), difratometria de raios-X (DRX) e medição do ângulo de contato no goniômetro. Os filmes produzidos apresentaram espessura reduzida, com 45 nm para 1 camada e 170 nm para 5 camadas. Amostras de filmes produzidos com 3 e 5 camadas e tratadas a 200°C, 400°C e 600°C apresentaram a propriedade de hidrofiliabilidade fotoinduzida após 30 min de incidência de luz UV-C. Foram então obtidos filmes livres de trincas, com boa homogeneidade e propriedade de hidrofiliabilidade fotoinduzida.

Palavras-chave: funcionalização de superfícies, tecnologia sol-gel, hidrofiliabilidade fotoinduzida

## ABSTRACT

This research has proposed to study the preparation of sol gel solutions having as precursor the tetraisopropoxide titanium for the deposition and characterization of thin films on glass surface. The coating of surfaces with thin films can produce functional surfaces, generating contributions in various scientific fields, technological and domestic environments. Among their applications are: special paints, glass window or photovoltaic modules, waterproofing clothing and modified surfaces in general. The production of a homogeneous thin film nano-structured formed by a lattice of anatase property with photo-induced hydrophilicity was one of the goals. The methodology is based on the use of alcoholic solution of titanium isopropoxide as precursor and deposition rate by controlled immersion (dip-coating). Parameters such as the composition of the solution, number of layers and cure temperature were evaluated. The films were characterized for their thickness, roughness, transmittance, crystalline phases and wettability. The characterization tests used were the atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), spectroscopy ultraviolet-visible (UV-vis), diffractometria X-ray (XRD) and contact angle of goniometer. The films obtained presented reduced thickness of 45 nm and 170 nm for one layer and five layers respectively. Samples of films produced with 5 and 3 layers treated at 200°C, 400°C and 600°C showed the property of photo-induced hydrophilicity after 30 min incidence of UV-C light. Films were then obtained free of cracks, with good homogeneity and property of photo-induced hydrophilicity.

Keywords: functionalization of surfaces, sol-gel technology, photo-induced hydrophilicity

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplo de sistema CPV de vidros curvos. ....	19
Figura 2 - a) Superfície sem caráter hidrofóbico; b) superfície com caráter hidrofóbico.....	24
Figura 3 - Molhabilidade de superfície sólida definida através da medida do ângulo de contato $\Theta$ .....	25
Figura 4 - Forças de interação em um sistema formado por gota líquida em contato com gás e sólido. ....	26
Figura 5 - Molhabilidade de uma superfície: a) superfície superhidrofílica $\theta = 0^\circ$ ; b) superfície com molhabilidade parcial $180^\circ > \theta > 0^\circ$ ; c) superfície superhidrofóbica $\theta = 180^\circ$ .....	27
Figura 6 - Diagrama de banda de energia para um semiconductor elementar com a presença de um par eletron-lacuna.....	31
Figura 7 - Esquema da fotocatálise do anatásio. ....	33
Figura 8 - Mecanismo de hidrofilicidade fotoinduzida.....	34
Figura 9 - Representação esquemática de um processo de deposição de filme fino por CVD.....	35
Figura 10 - Esquema representativo do processo sol-gel. ....	38
Figura 11 - Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “dip-coating”. ....	41
Figura 12 - Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “ <i>spin-coating</i> ”.....	42
Figura 13 - Imagem de AFM mostrando a microtopografia em 3D de filmes híbridos de $\text{SiO}_2$ e $\text{TiO}_2$ com diferentes composições.....	43
Figura 14 - Representação esquemática de um microscópio de força atômica. ....	44
Figura 15 - Imagem AFM de filme de $\text{TiO}_2$ : a) obtido de sol ácido b) obtido de sol básico.....	45
Figura 16 - Espectro de transmitância UV-Vis de um filmes finos de $\text{TiO}_2$ .....	46
Figura 17 - Modelo de Bragg.....	47
Figura 18 - Diagrama esquemático simplificado de um goniômetro.....	49
Figura 19 - Lâmina de Microscopia utilizada como substrato na deposição dos filmes finos de $\text{TiO}_2$ .....	50



Figura 20 - Dip coater: modelo MA 765: a) Equipamento fechado; b) Equipamento aberto .....	54
Figura 21 - Microscópio de Força Atômica do Centro de Microscopia da UFMG.....	55
Figura 22 - a) Difratômetro de raios-x Shimadzu (modelo XRD 7000); b) Acessório para análise de filme fino .....	56
Figura 23 - Goniômetro utilizado para medida do ângulo de contato.....	57
Figura 24 - Câmara de radiação UV ( $\lambda = 254$ nm) .....	58
Figura 25 - Microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 da FEI Centro de Microscopia da UFMG.....	59
Figura 26 - Microscópio óptico .....	60
Figura 27 - Solução A gelificada.....	61
Figura 28 - Solução B, com precipitação.....	62
Figura 29 - Solução C, estável após o preparo de coloração amarela.....	63
Figura 30 - Representação esquemática do preparo da solução sol-gel .....	63
Figura 31 - Imagens de microscópio ótico (160x): a) Solução C; b) Solução B (formação de trincas); c) Solução B (aglomerado de partículas de $\text{TiO}_2$ ); d) Região de borda Solução B.....	65
Figura 32 - Difratograma das amostras de $\text{TiO}_2$ forma alotrópica anatásio.....	66
Figura 33 - Difratograma do filme fino de $\text{TiO}_2$ com diversas camadas e tratamentos térmicos com resfriamento lento. ....	67
Figura 34 - Espectro de transmitância UV-Vis de filme fino de $\text{TiO}_2$ com 3 camadas de recobrimento e tratamento térmico de $600^\circ\text{C}$ .....	69
Figura 35 - Espectro de transmitância UV-Vis de filme fino de $\text{TiO}_2$ com 3 camadas de recobrimento a partir da solução B e tratamento térmico de $600^\circ\text{C}$ .....	70
Figura 36 - Espectro de transmitância UV-Vis de filme fino de $\text{TiO}_2$ com 1, 2 e 3 camadas e tratamento térmico de $450^\circ\text{C}$ .....	71
Figura 37 - Espectros de transmitância UV-Vis de filme fino de $\text{TiO}_2$ , com uma camada e diferentes temperaturas de tratamento térmico. ....	72
Figura 38 - Espectros de transmitância UV-Vis de filme fino de $\text{TiO}_2$ , com três camadas e diferentes temperaturas de tratamento térmico. ....	73
Figura 39 - Espectros de transmitância UV-Vis de filme fino de $\text{TiO}_2$ , com cinco camadas e diferentes temperaturas de tratamento térmico. ....	74
Figura 40- Espectros de transmitância UV-Vis de filme fino de $\text{TiO}_2$ , com diferentes camadas e tratamentos e substrato sem recobrimento.....	75

Figura 41 - Imagens de AFM com risco para verificação da espessura: a) 1 camada; b) 3 camadas; c) 5 camadas. ....	76
Figura 42 - Imagens de AFM e filmes com 1 camada tratado a 200°C; .....	77
Figura 43 - Imagens de AFM e filmes com 1 camada tratado a 400°C; .....	78
Figura 44 - Imagens de AFM e filmes com 1 camada tratado a 600°C; .....	78
Figura 45 - Imagens de AFM e filmes com 5 camadas tratado a 200°C; .....	79
Figura 46 - Imagens de AFM e filmes com 5 camadas tratado a 400°C; .....	80
Figura 47 - Imagens de AFM e filmes com 5 camadas tratado a 600°C; .....	80
Figura 48 - Imagens de AFM de ocorrência de poros em filme tratado a 600°C com 5 camadas.....	81
Figura 49 - Imagens de AFM com tamanho médio das partículas dos filmes com 5 camadas: tratado a 200°C.....	82
Figura 50 - Imagens de AFM com tamanho médio das partículas dos filmes com 5 camadas: tratado a 400°C.....	83
Figura 51 - Imagens de AFM com tamanho médio das partículas dos filmes com 5 camadas tratado a 600°C.....	84
Figura 52 - Ângulos de contato de uma gota de água deionizada sobre as superfícies: a) substrato de vidro sem recobrimento; b) 1 camada, tratada a 200°C; c) 3 camadas, tratada a 200°C; d) 5 camadas, tratada a 200°C;.....	85
Figura 53 - Ângulos de contato de uma gota de água deionizada sobre os filmes de TiO <sub>2</sub> tratados a 200°C e após 30 minutos de incidência de luz UV-C: a) 1 camada; b) 3 camadas; c) 5 camadas; .....	86
Figura 54 - Efeito da espessura do filme de TiO <sub>2</sub> sobre substrato isolante.....	86
Figura 55 - Ângulos de contato de uma gota de água deionizada sobre os filmes de TiO <sub>2</sub> tratados a 400°C a) 1 camada; b) 3 camadas; c) 5 camadas. ....	87
Figura 56 - Ângulos de contato de uma gota de água deionizada sobre os filmes de TiO <sub>2</sub> tratados a 400°C e após 30 minutos de incidência de luz UV-C: a) 1 camada; b) 3 camadas; c) 5 camadas; .....	88
Figura 57 - Ângulos de contato de uma gota de água deionizada sobre os filmes de TiO <sub>2</sub> tratados a 600°C a) 1 camada; b) 3 camadas; c) 5 camadas .....	88
Figura 58 - Ângulos de contato de uma gota de água deionizada sobre os filmes de TiO <sub>2</sub> tratados a 600°C e após 30 minutos de incidência de luz UV-C: (a) 1 camada; (b) 3 camadas; (c) 5 camadas.....	89

Figura 59 - Imagens de MEV com resolução de 500 nm de filmes com 5 camadas tratado a 200 graus. ....	90
Figura 60 - Imagens de MEV com resolução de 500 nm de filmes com 5 camadas tratado a 400 graus. ....	91
Figura 61 - Imagens de MEV com resolução de 500 nm de filmes com 5 camadas tratado a 600 graus. ....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Cristalografia e propriedades físicas do anatásio, rutilo e bruquita. ....	29
Tabela 2: Reagentes utilizados na síntese sol-gel (SOLUÇÃO A). ....	51
Tabela 3: Reagentes utilizados na síntese sol-gel (SOLUÇÃO B). ....	52
Tabela 4: Reagentes utilizados na síntese sol-gel. (SOLUÇÃO C). ....	52
Tabela 5: Descrição das amostras. ....	53
Tabela 6: Parâmetros estruturais do anatásio. ....	66
Tabela 7: Medidas de espessura dos filmes tratados a 400°C ....	76

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	16
2	JUSTIFICATIVA .....	19
3	OBJETIVOS .....	21
3.1	Objetivo geral .....	21
3.2	Objetivos específicos .....	21
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	22
4.1	Superfícies autolimpantes .....	22
4.2	Filmes de óxido de titânio .....	28
4.2.1	Propriedade fotocatalítica do TiO <sub>2</sub> .....	30
4.3	Tecnologias de recobrimento .....	34
4.3.1	Deposição química de vapor (CVD) .....	34
4.3.2	Deposição física de vapor (PVD) .....	35
4.3.3	Tecnologia Sol-Gel o .....	36
5	Técnicas de caracterização .....	43
5.1	Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	43
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	45
5.3	Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível .....	46
5.4	Difratometria de Raios-X (DRX) .....	47
5.5	Ângulo de Contato .....	48
6	MATERIAIS E MÉTODOS .....	50
6.1	Preparo da solução .....	51
6.2	Deposição do filme fino .....	52
6.3	Caracterização do filme fino .....	54
6.3.1	Medição de rugosidade e tamanho dos cristais .....	54
6.3.2	Medição da espessura .....	55
6.3.3	Ensaio de transmitância .....	55
6.3.4	Difratometria de raios-X (DRX) .....	56
6.3.5	Medição do ângulo de contato .....	57
6.3.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	58
6.3.7	Microscopia óptica .....	59
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	61
7.1	Desenvolvimento da solução do precursor .....	61

7.2	Microscopia óptica.....	64
7.3	Difratometria de raios-X (DRX) .....	65
7.4	Transmitância dos filmes de TiO <sub>2</sub> .....	69
7.5	Microscopia de força atômica.....	75
7.6	Ângulo de contato .....	84
7.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	89
8	CONCLUSÕES .....	92
9	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	93
	REFERÊNCIAS.....	94

## 1 INTRODUÇÃO

Com o avanço da ciência, vem-se aprimorando novas tecnologias de funcionalização de superfícies baseadas na deposição de recobrimentos com a utilização de nano compostos por meio de diferentes rotas e processos. Com isso, abrem-se possibilidades de aplicações desses recobrimentos em diversos setores, como: da saúde, geração de energia, indústria e construção civil. Parte considerável das pesquisas relacionadas ao tema concentra seus esforços em recobrimento de superfícies onde o foco principal é o aprimoramento das propriedades ópticas do substrato.

Um dos processos mais estudados para funcionalização de superfícies via recobrimento com filmes finos é a tecnologia sol-gel. Essa tecnologia pode ser descrita de maneira sucinta como sendo um processo de obtenção de materiais sólidos, nanoestruturados de origem inorgânica ou híbrida (orgânico-inorgânico), resultante das reações de hidrólise e condensação do precursor com a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel) (ATTIA et al., 2002, p. 211).

O processo sol-gel permite a produção de materiais cerâmicos, vidro, vitrocerâmica e compósitos à baixa temperatura, com elevada pureza e homogeneidade. O processo é realizado à baixa temperatura, possibilitando controle da morfologia e, sobretudo, da porosidade do produto final. Devido a essas vantagens e ao baixo custo de processamento quando comparado a outros processos, o processo sol-gel tem sido bastante utilizado na área de recobrimento (FEDERMAN, 2007, p. 5).

A funcionalização de superfícies vem sendo utilizada em diversas aplicações e tem mostrado resultados promissores para resolver ou minimizar uma série de inconvenientes, como, por exemplo, o embaçamento, que é bastante comum e frequentemente ocorre em superfícies de para-brisas e óculos - oftálmicos, de segurança, esqui e mergulho. O embaçamento de uma superfície pode reduzir a eficiência dos instrumentos analíticos e médicos, como por exemplo, quando ocorre com os microscópios. A deposição de recobrimentos também tem sido estudada para modificação de superfícies que podem elevar sua eficiência, por meio da

maximização da transmitância de luz solar, tais como: janelas de estufa, painéis de energia solar, e perda de estética em aplicações de arquitetura, como clarabóias (HOWARTER; YOUNGBLOOD, 2008, p. 455-466).

Pesquisas recentes demonstram que é possível conferir propriedades autolimpantes e fotocatalíticas a uma superfície por meio do seu recobrimento, utilizando uma ou mais camadas de dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) e ou dióxido de silício ( $SiO_2$ ). Essas características são obtidas devido à modificação das propriedades químicas, microestruturais e morfológicas da superfície do substrato recoberto (KESMEZ, et al., 2009, p.1833).

Dentre as diversas modificações objetivadas através da funcionalização de superfícies, a molhabilidade, a rugosidade e a transmitância serão os principais focos da presente pesquisa, pois a modificação dessas propriedades pode colaborar com a redução do acúmulo de sujidades em módulos fotovoltaicos. A motivação para o presente estudo vem do fato de pesquisadores dedicados ao desenvolvimento de células fotovoltaicas apontarem a redução da eficiência desses equipamentos, dia após dia, devido ao acúmulo de poeira sobre a sua superfície.

O acúmulo de poeira sobre a superfície de um módulo fotovoltaico diminui a incidência de luz nas células e produz perdas em sua eficiência. Nestes casos, a solução habitual consiste em limpar os módulos com água. Em sistemas fotovoltaicos em larga escala, esta tarefa é, muitas vezes, cara, especialmente em áreas com escassez de água. O desenvolvimento de células fotovoltaicas é conduzido, buscando a redução da relação custo / potência de energia solar. Projeta-se que essa relação melhorará substancialmente nos próximos anos devido à comercialização de novos conceitos de células fotovoltaicas e progressivos aumentos no custo da energia fóssil. Acredita-se que os recobrimentos funcionais podem contribuir significativamente para o aumento da eficiência energética das células fotovoltaicas, evitando o acúmulo de sujidades, tais como: poeira e matéria orgânica (DEUBENER et al. 2009, p. 1203-1210).

No atual contexto global de crescente demanda por energia e constante busca da melhoria na eficiência de obtenção de energia limpa, o Centro Federal de Educação



Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) vem, ao longo dos últimos anos, aprimorando sua vocação no desenvolvimento científico de fontes renováveis de energia. O CEFET-MG possui hoje competências consolidadas em aquisição de dados em módulo fotovoltaico através do CPEI (Centro de Pesquisa em Energia Inteligente), funcionalização de superfície (linha de pesquisa da orientadora desse trabalho de pesquisa), além de possuir importantes acordos internacionais com instituições europeias renomadas que vêm estudando de forma cooperada este tema. Um dos acordos internacionais firmado pelo CEFET-MG é o acordo de cooperação técnica com a instituição RSE - *Ricerca Sul Sistema Elettrico* S.p.A., instituição pública sediada em Milão, Itália, dedicada a pesquisas na área da produção de energia elétrica, sobretudo, ao desenvolvimento de células fotovoltaicas com concentradores (CPV - *Concentrating PhotoVoltaic cells*).

Este trabalho se insere no contexto dos objetivos previstos no projeto de pesquisa recentemente aprovado (*European Commission, Call: FP7-PEOPLE-2011-IRSES, International Research Staff Exchange Scheme - MARIE CURIE ACTIONS*, período: 2012-2014) entre CEFET-MG e RSE-Itália e também pesquisadores da Espanha e Rússia. Dentre outros objetivos, está previsto neste projeto o desenvolvimento e caracterização de filmes finos de dióxido de titânio depositados sobre superfícies de vidro via sol-gel, visando futuras contribuições para o aumento do rendimento energético dos painéis solares do tipo CPV. Neste contexto, o presente trabalho mostra o desenvolvimento de um filme fino de  $\text{TiO}_2$ , utilizando uma solução contendo o tetraisopropóxido de titânio como precursor. Neste trabalho, o filme foi depositado através do processo *dip-coating*, visando um recobrimento uniforme e com propriedades hidrofílicas fotoinduzidas que poderá ser utilizado para reduzir o acúmulo de sujidades sobre os dispositivos fotovoltaicos.

## 2 JUSTIFICATIVA

O acúmulo de poeira sobre a superfície de um painel solar pode reduzir a transmissão da radiação incidente sobre a célula fotovoltaica e produzir perdas na energia gerada. A poeira não só reduz a radiação entrante sobre a célula fotovoltaica, mas também gera a difusão da parcela da radiação que chega às células fotovoltaicas (CASANOVA et al. 2011, p.1-7). O acúmulo de sujidades sobre os vidros que recobrem os módulos das células fotovoltaicas podem causar redução do desempenho dos mesmos de 4 a 26,3%, dependendo do tipo da célula, sendo esse efeito sensivelmente mais crítico para sistemas com concentradores (*CPV-Concentrating Photovoltaics*). A figura 1 apresenta um tipo de CPV, estes são mais sensíveis que os módulos tradicionais à presença de poeira por conter um sistema óptico com lentes para concentrar a luz do sol.

**Figura 1** - Exemplo de sistema CPV de vidros curvos.



Fonte: Casanova et al. 2011.

A sujidade está diretamente relacionada às condições ambientais, apresentando maiores taxas de acúmulo onde os níveis de radiação são mais elevados, uma vez que nesses locais normalmente existe menor ocorrência de chuva, tornando, por conseguinte, o efeito *Soiling*, acúmulo de poeira, mais prejudicial. No entanto, a presença de chuva pode reduzir o acúmulo de sujeira, pois produz uma limpeza natural da superfície do vidro. As características da poeira, por sua vez, também estão relacionadas ao ambiente e podem ter suas origens nas mais diversas fontes

poluidoras ou mesmo da própria natureza, variando, portanto, a taxa de deposição de acordo com as características específicas de cada microrregião.

Buscando uma localização ausente de sombras, os painéis fotovoltaicos são instalados em locais de difícil acesso, como por exemplo, os telhados das edificações, o que dificulta a constante limpeza de sua superfície. Nas usinas de produção de energia solar, a limpeza dos painéis tem relevância nos custos de manutenção devido ao grande número de módulos presentes nessas instalações. Uma vez que os módulos fotovoltaicos estão permanentemente expostos às intempéries da natureza, seria um significativo avanço na manutenção e limpeza desses equipamentos, caso fossem fabricados com vidros autolimpantes. A superfície autolimpante permitiria a remoção da sujeira com a simples ocorrência de chuva ou o próprio orvalho da manhã. Segundo Zhang et al. (2004, p. 696), um revestimento com propriedades autolimpantes seria interessante, uma vez que poderia economizar bastante tempo e custo de manutenção de vidros em geral.

Esforços têm sido dedicados ao desenvolvimento de novas tecnologias associadas a células fotovoltaicas com o objetivo de aumentar o rendimento energético para produção de energia verde. Independentemente do tipo de tecnologia para fotogeração elétrica, há uma necessidade de obtenção de revestimentos ópticos sustentáveis que permitam aproveitar ao máximo a emissão solar. Segundo Faustini et al. (2010, p. 4406), é possível resolver parte desse problema por meio da funcionalização do vidro da tampa superior dos módulos fotovoltaicos, por meio da deposição de recobrimentos multifuncionais com propriedades autolimpante, anti-reflexo e antiembaçamento.

Nam et al. (2011, p. 6944) em sua pesquisa afirmaram que o  $\text{TiO}_2$  é um bom material óptico, que possui boa transmitância da radiação ultravioleta à luz visível e características antiembaçamento e autolimpante, podendo ser utilizado na composição de filmes depositados sobre diversas superfícies por vários processos, inclusive por tecnologia sol-gel.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um filme fino de dióxido de titânio via sol-gel com propriedade hidrofílica fotoinduzida.

#### 3.2 Objetivos específicos

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- desenvolver uma solução alcoólica estável do precursor tetraisopropóxido de titânio adequada ao recobrimento de superfícies planas de vidro por *dip-coating*;
- desenvolver uma metodologia para aplicação de filme homogêneo e transparente com hidrofílicidade fotoinduzida quando submetida à radiação solar;
- estudar as variáveis do processo tais como: composição da solução, quantidade de camadas, temperatura de cura e correlacioná-las às propriedades microestruturais e ópticas do filme;
- caracterizar o filme obtido quanto a sua rugosidade, integridade, espessura, transmitância, fases cristalinas presentes e molhabilidade.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Superfícies autolimpantes

A presença e acúmulo de sujidades em algumas superfícies podem acarretar perdas de eficiência estética, funcional e de higiene dos ambientes, podendo acarretar prejuízos à saúde dos indivíduos que habitam o ambiente. As ocorrências estéticas estão em geral relacionadas às edificações, essas por sua vez, estão cada vez mais verticalizadas, e necessitam de cuidados na manutenção e preservação de suas fachadas. Um importante fator relacionado à limpeza e manutenção dos prédios é a taxa de deposição de partículas suspensas na atmosfera, provenientes dos poluentes expelidos por automóveis ou processos industriais (BRITO; PARAMÉS, 2010, p. 55 - 62).

No que tange a saúde, sabe-se que a presença de sujidades pode afetar a salubridade em ambientes hospitalares, daí a relevância de se manter limpas e esterilizadas as diversas superfícies presentes nesses ambientes. Diminuir a sujidade em superfícies dos banheiros, cozinha, mobiliário, bem como o vestuário dos profissionais que atuam nessas áreas, proporciona melhor higiene, podendo diminuir a possibilidade de proliferação de microorganismos e a transmissão de doenças (OLIVEIRA, 2010, p. 15).

O substrato utilizado nesta pesquisa está diretamente relacionado aos módulos fotovoltaicos, uma vez que esses módulos são cobertos por vidro. Algumas pesquisas apontam a diminuição da eficiência de painéis solares devido ao acúmulo de sujidades sobre o vidro que cobre as células fotovoltaicas. Antenas de transmissão podem parar de funcionar pelo mesmo motivo e superfícies metálicas ou de concreto podem ter sua longevidade diminuída devido ao acúmulo de agentes corrosivos. Tal fato pode ocorrer em qualquer instalação, principalmente em instalações industriais localizadas em cidades litorâneas ou mesmo plataformas marítimas (LI et al. 2007, p.1350 - 1368).

Algumas das situações mencionadas podem ser sensivelmente melhoradas por meio da funcionalização de suas superfícies. A funcionalização é um termo utilizado

para todo o tipo de tratamento que conduz a alteração das características físicas ou químicas de uma superfície a fim de obter propriedades adaptadas ao campo de aplicação tecnológico do material. Segundo Assis e Paterno (2011, p. 422), a funcionalização pode ser definida como o tratamento químico ou mecânico, que introduz grupos funcionais em uma superfície, facilitando subseqüentes interações, imobilizações ou ligações com compostos ou materiais de interesse.

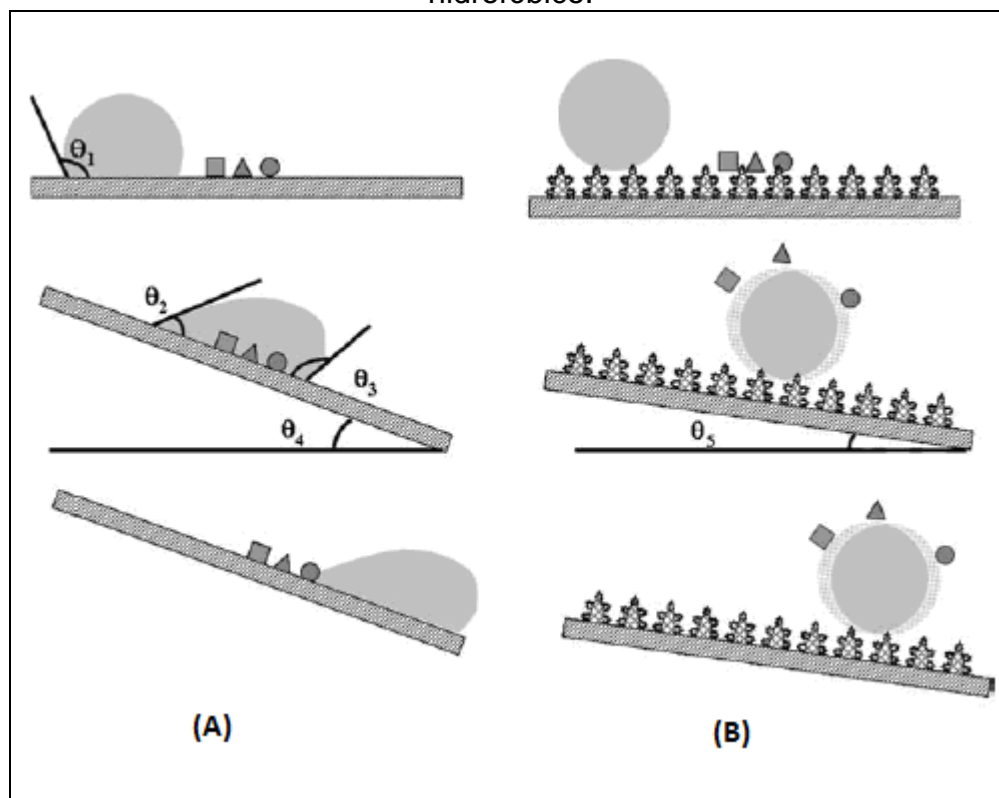
Por meio da funcionalização é possível modificar a energia da superfície de diversos substratos, tais como: vidros, cerâmicas, polímeros ou metais, conferindo a estas a propriedade autolimpante. A propriedade autolimpante proporciona a remoção das partículas de sujidades presentes na superfície através da incidência de água, seja de maneira natural, na forma de chuva ou orvalho, ou de maneira artificial, com o derramamento de água por meio de sistemas hidráulicos ou ação humana. Stamate e Lazar (2007, p. 208-285) relatam que, na prática, a limpeza de superfícies de materiais de construção como telhas, fachadas e vidraças causam problemas consideráveis, devido ao alto consumo de energia e produtos químicos, gerando elevados custos. Para a diminuição do acúmulo de sujidades os autores Stamate e Lazar (2007, p. 208-285) sugerem transformar essas superfícies em autolimpante através da deposição de  $TiO_2$

É fato que revestimentos autolimpantes têm sido objeto de pesquisas científicas, o que permite vislumbrar a possibilidade de aplicações nos mais variados campos tecnológicos, tais como: têxtil (roupas), automotivo (vidros, carrocerias e espelhos), construção (vidros, fachadas, portas, perfis de janelas e telhados), agricultura (cobertura de estufas), doméstico (banheiros, cozinha, ferragens e torneiras), aplicações ópticas (câmeras, lentes, telescópios, sensores ópticos, equipamentos ópticos), aplicações marítimas (proteção anticorrosiva), energia (painéis solares) e aeroespaciais (antiaderente) (KENIG, 2009, p. 89-92). Nestes casos, o fator determinante para a remoção da sujeira, por meio da aplicação de água em superfícies com propriedades autolimpantes, é a forma como a água se mantém e se desloca sobre essa superfície. Conforme descrito por Tadanaga *et al.* (2000, p. 590), a molhabilidade da superfície de um sólido é regida pela interação entre sua microestrutura e as moléculas do líquido. Uma vez conhecidas as propriedades

químicas e microestruturais da superfície é possível alterá-las, visando a modificação da molhabilidade.

A ocorrência de superfície autolimpante foi verificada inicialmente na folha de lótus e tomando-a como exemplo, Zhang *et al* ( 2007, p. 621) mostraram que, no processo autolimpante, as partículas de poeira que se mantêm na superfície das pétalas sob forma de sujeira aderem às superfícies de gotículas de água e são removidas facilmente devido ao movimento de rolagem. Na figura 2 (a), é possível verificar que o escoamento do líquido não promove a remoção das partículas presentes sobre a superfície, já na imagem (b), a remoção das partículas pode ser verificada através da rolagem das gotas.

**Figura 2** - a) Superfície sem caráter hidrofóbico; b) superfície com caráter hidrofóbico.



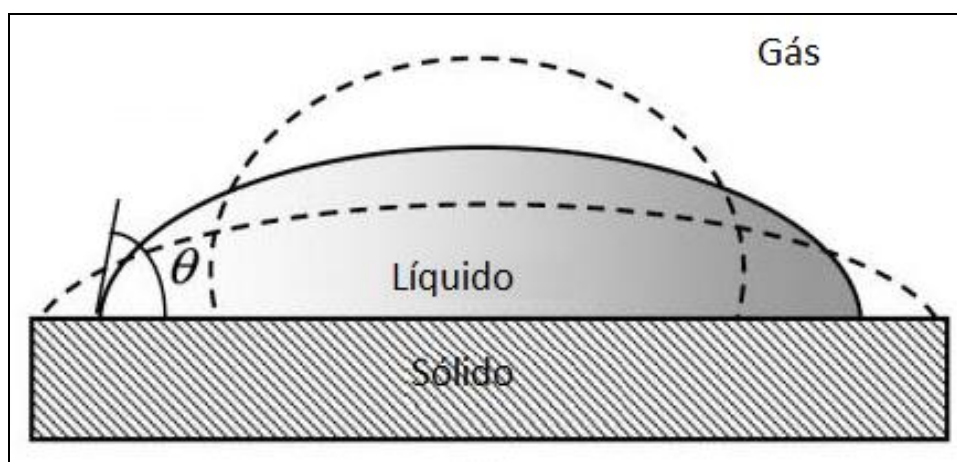
Fonte: Zhang et al., 2007.

O fenômeno de rolagem citado no parágrafo anterior ocorre em uma superfície hidrofóbica, onde a energia de superfície do substrato proporciona um baixo espalhamento da água e conseqüente formação de gotas em forma esférica, o que facilita a remoção de partículas presentes na superfície. Entretanto, o

comportamento oposto, ou seja, elevado espalhamento do líquido sobre uma superfície também promove a remoção de pequenas partículas presentes na superfície. À superfície que apresenta maior espalhamento de líquido, ou maior molhabilidade, dá-se o nome de superfície hidrofílica. Concluindo, tanto superfícies superhidrofílicas quanto superhidrofóbicas apresentam o efeito autolimpante. (STAMATE; LAZAR, 2007, p. 208-285)

Para melhor entender a propriedade molhabilidade, faz-se necessária a definição de ângulo de contato ( $\theta$ ), que pode ser descrito como sendo o ângulo entre a tangente da superfície da gota de água na interface líquido-gás e o vetor representado na superfície sólida, conforme apresentado na figura 3. A molhabilidade está diretamente relacionada ao ângulo de contato e reflete a maneira como a água se espalha sobre uma determinada superfície.

**Figura 3** - Molhabilidade de superfície sólida definida através da medida do ângulo de contato  $\theta$



Fonte: Adaptação de Mittal, 2009.

O ensaio comumente utilizado para avaliar a molhabilidade das superfícies envolve a avaliação do ângulo de contato. A molhabilidade de sólido é determinada pela sua energia de superfície e esta sofre influência da composição química e das características físicas expressas pelos valores de tensão interfacial. Desta maneira, uma gota de água apresenta comportamento distinto, dependendo da superfície sobre a qual se encontra. Zhang *et al* (2007, p. 621-633) verificaram em seus estudos que a elevação da área interfacial sólido-líquido ocasionada pelo aumento da rugosidade diminui a energia livre da superfície, proporcionando a elevação do



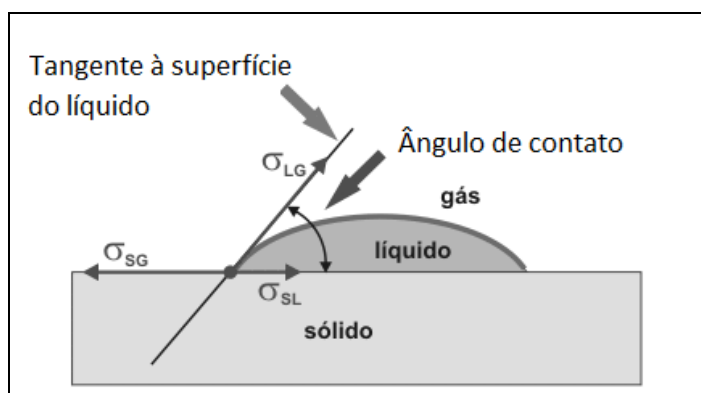
ângulo de contato. Em contrapartida, a redução da rugosidade de uma superfície proporciona a redução da área de contato interfacial sólido-líquido. Essa redução eleva a energia livre da superfície, o que aumenta a afinidade da gota de água com a superfície, diminuindo o ângulo de contato.

A gota de líquido sobre uma superfície sólida sujeita a um equilíbrio termodinâmico, envolvendo as três fases (vapor-sólido-líquido), tende a permanecer em seu estado de menor energia e sua forma depende das energias envolvidas no sistema, de maneira que o ângulo de contato  $\alpha$  (CA) de uma gota de água pode ser expresso pela equação de Young (1):

$$\cos \alpha = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{gl}} \quad (1)$$

Onde  $\sigma_{sg}$ ,  $\sigma_{sl}$  e  $\sigma_{gl}$  correspondem à tensão superficial presente nas interfaces, respectivamente, sendo  $\sigma_{sg}$  a tensão interfacial entre sólido e o ar;  $\sigma_{sl}$  a tensão interfacial entre sólido e o líquido; e  $\sigma_{gl}$  a tensão interfacial entre ar e o líquido. O ângulo de Young é um resultado da condição de equilíbrio termodinâmico da energia livre na interfase sólido-líquido-vapor (LI et al. 2006, p. 1350 - 1368). A figura 4 mostra as posições dos vetores da tensão superficial.

**Figura 4** - Forças de interação em um sistema formado por gota líquida em contato com gás e sólido.

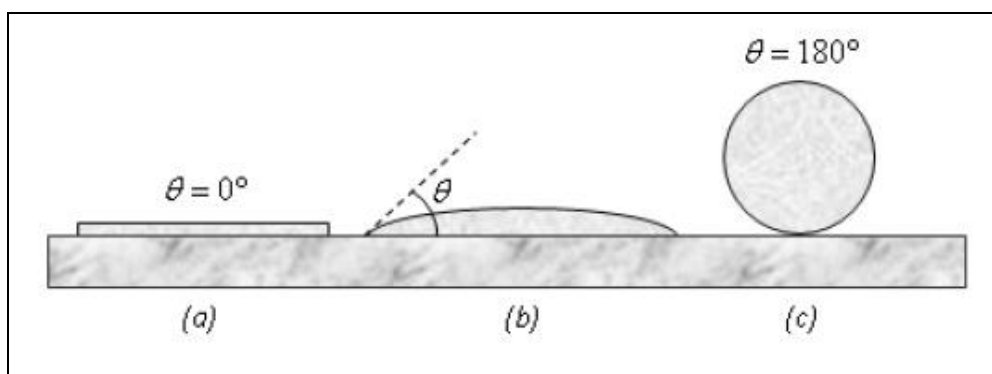


Fonte: <[http://alfaconnection.net/pag\\_avsf/fqm0101.htm](http://alfaconnection.net/pag_avsf/fqm0101.htm)>

As superfícies são denominadas hidrofóbicas, quando o ângulo de contato é maior que  $90^\circ$  ou como hidrofílicas, quando o ângulo de contato é menor que  $90^\circ$ .

Conforme mostrado na figura 5, diferencia-se ainda a existência de casos extremos: quando o ângulo de contato é superior a  $150^\circ$  a superfície é chamada superhidrofóbica e quando este ângulo é zero, a superfície é chamada superhidrofílica (BURKARTER, 2010, p. 9).

**Figura 5** - Molhabilidade de uma superfície: a) superfície superhidrofílica  $\theta = 0^\circ$ ; b) superfície com molhabilidade parcial  $180^\circ > \theta > 0^\circ$ ; c) superfície superhidrofóbica  $\theta = 180^\circ$ .



Fonte: Burkarter, 2010

O autor Wenzel (1936, p. 988) e os autores Cassie e Baxter (1944, p. 546) estudaram o efeito da rugosidade sobre a molhabilidade de uma superfície, apontando que a variação da área de interface entre a superfície sólida e o líquido causada pela alteração da rugosidade afeta diretamente a tensão interfacial. Segundo Wang *et al* (2011, p.57), em geral ocorre o aumento da hidrofobicidade do filme com a elevação da rugosidade, mas a rugosidade da superfície deve ser inferior a 100nm para manter o filme transparente. Do ponto de vista da rugosidade de uma superfície, a hidrofobicidade e transparência são características antagônicas. Ao elevar a rugosidade da superfície, aumentam-se as fontes de espalhamento de luz, diminuindo a transparência, ocorre também a elevação da hidrofobicidade, devido à modificação da energia livre de superfície causada pelo aumento da área de contato entre as fases líquida e sólida. Portanto, o controle preciso da rugosidade é necessário para satisfazer ambas as propriedades. (NAKAJIMA *et al.*, 2004, p.35).

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um dos materiais mais utilizados para aplicações de autolimpeza, devido à sua estabilidade térmica e propriedades fotocatalíticas. A

facilidade de deposição do  $\text{TiO}_2$  para obtenção da propriedade superhidrofílica em superfícies também é uma vantagem (EUVANANONT et al. 2008, p. 1067). Inicialmente, os estudos sobre molhabilidade foram voltados às superfícies hidrofóbicas e, de acordo com Drelich et al. (2011, p. 9804-9828), o termo superhidrofílico só foi criado há pouco mais de 10 anos, após um vasto número de pesquisas sobre superfícies de superhidrofóbicas, em resposta à demanda para superfícies e revestimentos com forte afinidade à água.

## 4.2 Filmes de óxido de titânio

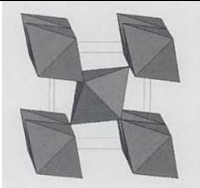
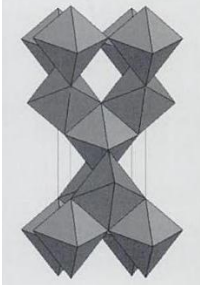

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um óxido metálico semicondutor, anfótero e polimórfico. Há um interesse considerável e crescente das propriedades estruturais, ópticas e de transporte de filmes finos de  $\text{TiO}_2$ , devido à grande variedade de suas aplicações, tais como: filtro óptico, sensores de gás, membrana cerâmica, catalisador e células solares sensibilizadas (SAINI et al. 2007, p 2469-2473). Ferrara *et al* (2010, p. 1-9) corroboram a importância dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$ , relatando o considerável interesse para aplicações ópticas, catalíticas, fotocatalíticas e fotovoltaicas, devido à sua eletrônica e propriedades optoeletrônicas e à sua elevada estabilidade química, e estrutural.

Segundo Nakata *et al* (2011 p. 3275), os revestimentos à base de  $\text{TiO}_2$  podem ser facilmente aplicados a substratos transparentes, como vidro e plástico, podendo fornecer a propriedade autolimpante. No entanto, os revestimentos de  $\text{TiO}_2$  possuem maiores índices de refração que os substratos de vidro, com 2,52 para anatásio e 2,76 para o rutilo, o que gera um aumento da reflexão e consequente diminuição da transmitância da amostra.

Conforme apresentado na tabela 1, o  $\text{TiO}_2$  pode se cristalizar em três formas polimórficas: anatásio (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbico). O rutilo é a fase mais estável termodinamicamente, seu índice de refração e a densidade são maiores em relação à fase anatásio. Quando depositado na forma de filme fino, a forma cristalina do  $\text{TiO}_2$  depende da natureza da matéria-prima, da sua composição, método de deposição e temperaturas do tratamento térmico. (SAINI et al. 2007, p. 2469-2473).

A transformação da fase anatásio em rutilo é afetada pela rota de síntese adotada na preparação do filme amorfo, presença de impurezas e pela atmosfera presente durante a transformação, não existindo uma temperatura de transição definida para a transformação anatásio-rutilo (GENNARI; PASQUEVICH, 1998, p.1571- 1578). Segundo Ahn *et al* ( 2003, p. 4660), o  $\text{TiO}_2$  presente em filmes finos amorfos se transforma em anatásio entre 400 e 600 °C, a transformação do anatásio em rutilo tem início a 800 °C e se completa a temperaturas próximas a 1000 °C. O autor relata que a temperatura de transformação de fase diminui com a concentração de catalisador como, por exemplo, o HCl.

**Tabela 1:** Cristalografia e propriedades físicas do anatásio, rutilo e bruquita.

Fase Cristalina	Estrutura	Átomos por célula unitária	Parâmetro de rede (nm)	Volume da célula unitária (nm)	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )
Rutilo	 Tetragonal	2	a=0,4594 b=0,4594 c=0,2958	62,07	4,2 – 4,3
Anatásio	 Tetragonal	4	a=0,3785 b=0,3785 c=0,9,514	136,25	3,8 – 3,9
Brukita	 Ortorrômbica	8	a=0,9184 b=0,5447 c=0,5245	257,38	3,9 – 4,1

Fonte: Winkler, 2003.

Diversas pesquisas sobre recobrimento de superfícies como, por exemplo, o trabalho desenvolvido por Kavena *et al* ( 2013, p. 1055-1065) são baseadas na tecnologia sol-gel e utilizam o tetraisopropóxido de titânio como precursor para a

obtenção de óxido de titânio. Neste trabalho, o tetraisopropóxido de titânio foi empregado como precursor principal da solução com ou sem emprego de elementos dopantes, podendo aparecer em multi camadas da mesma solução ou sobre outra camada preparada a partir de outro precursor, tal como o di-hidrato de acetato de zinco.

Segundo Fujishima (2000, p.1-21), o  $\text{TiO}_2$  apresenta propriedades fotoquímicas responsáveis pela fotocatalise e hidrofiliçidade fotoinduzida. Os autores Park e Kim (2001 p. 745) verificaram em seus estudos a propriedade da hidrofiliçidade fotoinduzida com uma redução de 43 graus no ângulo de contato em filmes de  $\text{TiO}_2$  após a incidência de radiação UV.

#### 4.2.1 Propriedade fotocatalítica do $\text{TiO}_2$

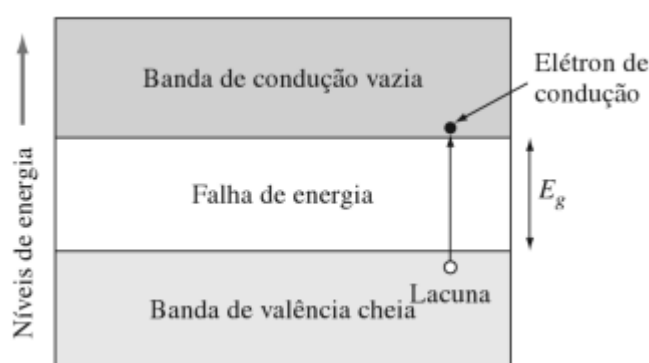
Filmes finos de  $\text{TiO}_2$  são capazes de remover contaminantes orgânicos aderidos à sua superfície sob iluminação com luz UV por meio de reações de oxiredução. As propriedades autolimpantes são originárias da combinação dessa decomposição fotocatalítica oxidativa de contaminantes orgânicos, bem como da hidrofiliçidade. (KATSUMATA et al. 2005, p. 75-79). Conforme já mencionado anteriormente, a propriedade hidrofílica proveniente do baixo ângulo de contato faz com que a água ao incidir sobre a superfície se espalhe formando assim uma lâmina que ao escorrer promove a remoção de parte da sujidade presente.

Segundo Kim *et al* ( 2006, p. 6150), na última década, a reação fotocatalítica tem sido objeto de estudo e atraído uma grande atenção em aplicações para a purificação de ambientes aquáticos ou atmosféricos. O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) em especial, está sendo amplamente empregado como um fotocatalisador na decomposição de compostos orgânicos voláteis (COV), por meio de reações de oxiredução ativadas por meio de radiação UV. Os compostos orgânicos voláteis (COV) são uma importante classe de poluentes do ar normalmente encontrados na atmosfera de todas as áreas urbanas e industriais. Muitos compostos orgânicos voláteis são conhecidos por serem tóxicos e, possivelmente, cancerígenos (ADDAMO, 2008, p.3802).

Para cada átomo individual existem níveis de energia discretos que podem ser ocupados por elétrons, o nível mais energético pode estar completamente ou parcialmente preenchido e recebe o nome de banda de valência. Acima da banda de valência há uma região proibida de falha de energia na qual não são permitidos estados de energia. Acima da falha de energia há uma banda de condução vazia. O *band gap* é a energia necessária para um elétron migrar da banda de valência para banda de condução.

Nos semicondutores à temperatura ambiente, a energia térmica ou a radiação eletromagnética (luz) são suficientes para energizar alguns elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando pontos ou lacunas na banda de valência. Portanto, quando um elétron é energizado de modo a suplantam a falha de energia e penetrar na banda de condução, dois portadores de carga são criados, um elétron, carregado negativamente, e uma lacuna (ou buraco), carregada positivamente. A formação das bandas de energia e do par elétron-lacuna é apresentada na figura 6. (SMITH; HASHEMI, 2010, 711p.)

**Figura 6** - Diagrama de banda de energia para um semicondutor elementar com a presença de um par eletron-lacuna.



Fonte: Smith; Hashemi, 2010

No caso do  $\text{TiO}_2$  o *band gap* é de 3,2 eV para o anatásio e 3,0 eV para o rutilo. Os autores Valencia *et al* (2010, p. 9-14) encontraram em seu trabalho valores de *band gap* superiores a 3,4 eV para amostras  $\text{TiO}_2$  amorfo tratadas termicamente a 200 °C.

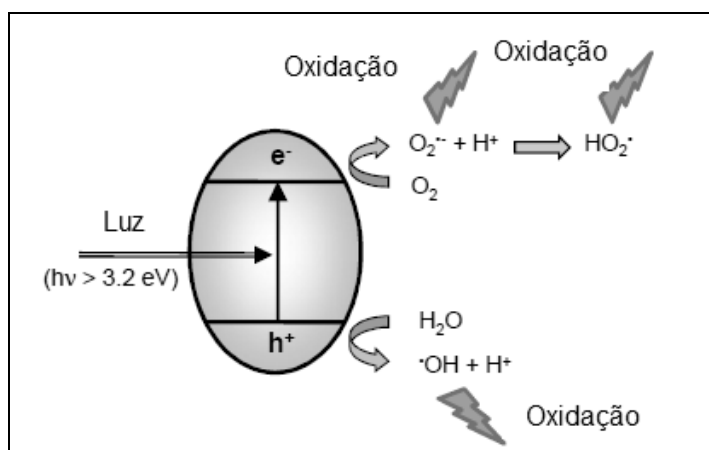
O processo de fotocatalise tem início a partir da absorção de fótons de luz com energia maior do que *band gap* do fotocatalisador semiconductor. Após absorver um fóton, um par elétron-buraco é criado dentro do fotocatalisador, equação (2).



Onde,  $(hv)$  representa a energia do fóton, sendo  $h$  a constante de Plank,  $\nu$  a frequência da radiação,  $(e^-)$  o elétron e  $(h^+)$  o buraco criado. Alguns destes pares elétrons-buracos recombina-se imediatamente, liberando energia em forma de calor, outros pares não recombina-se e migram para a superfície do semiconductor. Na superfície, normalmente, existem moléculas de vapor de água adsorvidas, advindas da atmosfera, que na ocorrência do buraco (falta de elétron da rede) reagem formando radical hidroxila ( $OH \bullet$ ). Os átomos com a última camada incompleta são aptos a reagirem e assim são denominadas radicais livres, onde a representação é feita por um ponto. Algumas das reações possíveis são mostradas nas equações a seguir (FUJISHIMA, 2000):

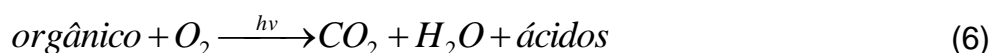


O oxigênio apresenta alta afinidade pelos elétrons que quando alcançam a superfície do semiconductor, reduzem o oxigênio do ar atmosférico ou da água em superóxido ( $O_2^{\bullet -}$ ) ou peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), conforme apresentado nas equações (4) e (5). O esquema apresentado na figura 7 ilustra a formação do par elétron-buraco com a formação do superóxido, oxigênio nascente =  $[O]$  e o radical hidroxila.

**Figura 7** - Esquema da fotocatalise do anatásio.

Fonte: Pore, 2010.

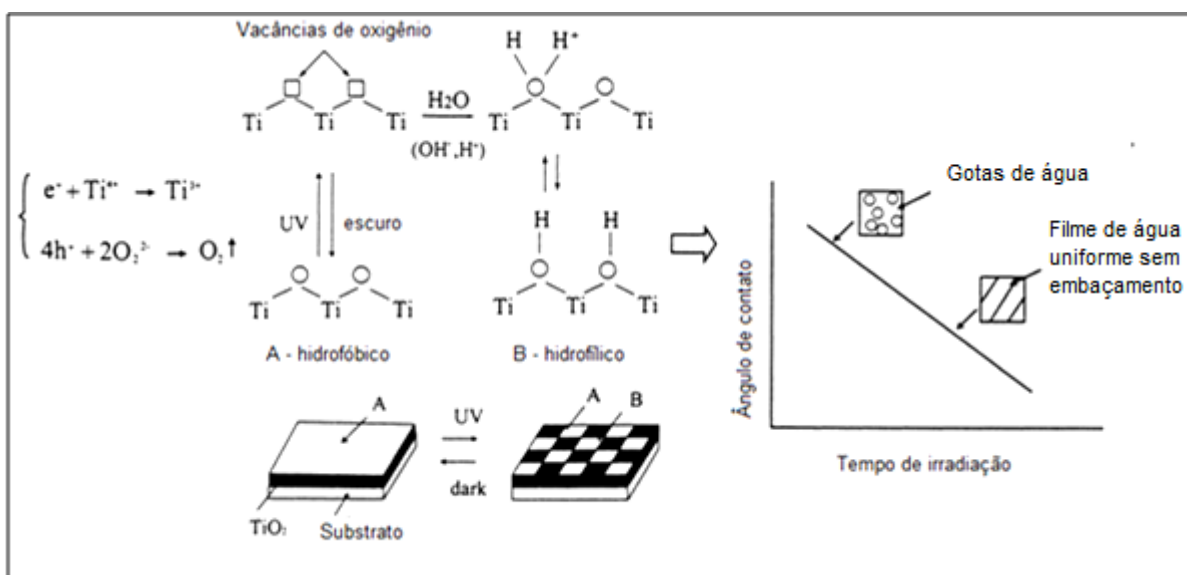
O oxigênio nascente, o radical hidroxila e o peróxido de hidrogênio são altamente reativos e podem oxidar compostos orgânicos, conforme equação (6) (MILLS, 2003).



Como representado na figura 8, o fenômeno da hidroflicidade fotoinduzida ocorre com a incidência de iluminação UV sobre o dióxido de titânio. Neste caso, o elétron tende a reduzir o cátion Ti (IV) da superfície do filme para o estado Ti (III). O buraco oxida o ânion de oxigênio. No processo, os átomos de oxigênio são expelidos da rede, formando vacâncias de oxigênio. Moléculas de água ocupam esta vacância e formam grupos hidroxilas adsorvidos, que apresentam alta afinidade por água, tornando a superfície hidrofílica (PASCOALI, 2007, p. 160).

O processo de hidroflicidade fotoinduzida citado no parágrafo anterior é reversível e depende do tempo de incidência de radiação UV, podendo-se perceber reduções de ângulo de contato após poucos minutos de incidência. Desta forma, as gotas de água transformam em uma película contínua mesmo com a superfície ainda não completamente modificada. Também pode-se observar na figura 8 que as regiões B se tornam hidrofílicas já produzindo redução do ângulo de contato. Os autores Mills et al. (2003, p. 222) verificaram em seus estudos sobre filmes finos de dióxido de titânio reduções de 60 graus no ângulo de contato, chegando a molhabilidade completa após 45 minutos de incidência de luz UV.



**Figura 8** - Mecanismo de hidrofiliidade fotoinduzida.

Fonte: Adaptado de Fujishima, 2000.

### 4.3 Tecnologias de recobrimento

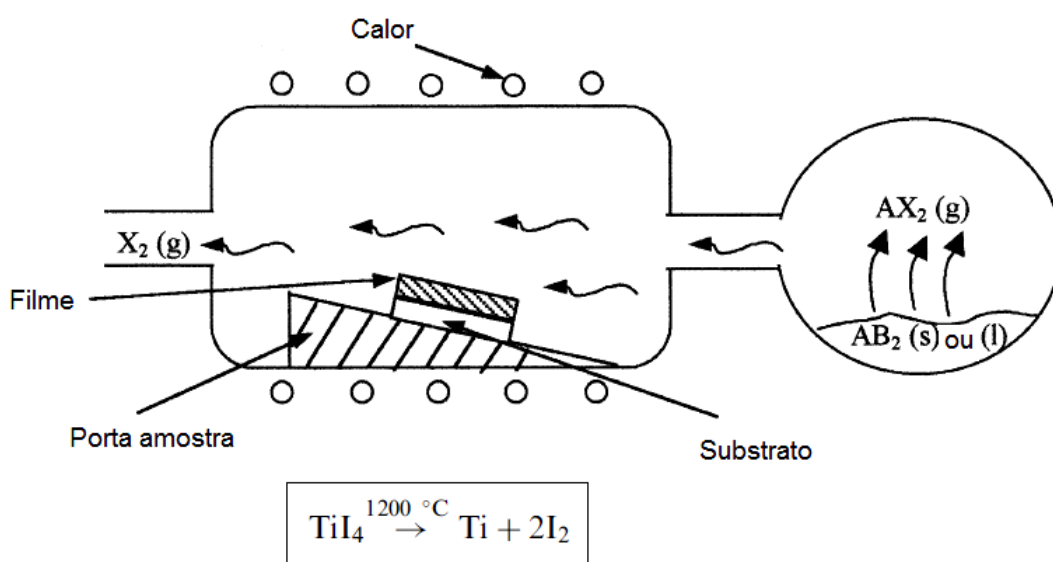
O desenvolvimento científico e tecnológico em materiais cerâmicos abrange uma variedade considerável de métodos para obtenção de filmes finos, que permitem tanto a proteção quanto a funcionalização de superfícies. Dentre os processos mais difundidos estão: deposição química de vapor (CVD), deposição física de vapor (PVD) e o sol-gel. A seguir é apresentada uma breve descrição dessas técnicas.

#### 4.3.1 Deposição química de vapor (CVD)

A deposição química de vapor (CVD) é o processo pelo qual moléculas reativas na fase gasosa são transportadas para uma superfície na qual elas reagem quimicamente e formam uma película sólida. É uma técnica bem estabelecida, que pode ser utilizada para depositar todas as classes de materiais, incluindo metais, cerâmicas, e semicondutores, para uma variedade de aplicações. Grandes áreas podem ser revestidas, o processo e a espessura do filme podem ser controlados basicamente pelo prolongamento ou redução do tempo de deposição. As variáveis do processo incluem a taxa de fluxo dos gases reagentes, a taxa de fluxo e natureza dos gases de transporte, a pressão no vaso de reação e a temperatura do substrato (RAHAMAN, 2003, 875p.).

De acordo com Choy (2001, p. 60), a deposição química de vapor (CVD) envolve a dissociação e ou reações químicas de reagentes gasosos em um ambiente ativado (calor, luz, plasma), seguido pela formação de um produto estável sólido. A deposição envolve reações de gases que ocorrem homogêneas na fase gasosa, e ou reações químicas heterogêneas que ocorrem perto da proximidade de uma superfície aquecida, levando à formação de pós ou de filmes. A figura 9 apresenta um diagrama esquemático de CVD para revestimentos.

**Figura 9** - Representação esquemática de um processo de deposição de filme fino por CVD.



Fonte: Choy, 2001

#### 4.3.2 Deposição física de vapor (PVD)

Processos de deposição física de vapor (PVD) são processos de deposição no qual o material a ser depositado é vaporizado a partir de uma fonte sólida ou líquida, sob a forma de átomos ou moléculas e transportado sob a forma de um vapor através de vácuo, baixa pressão ou plasma para o substrato onde se condensa. Por este processo, pode se obter películas com espessuras no intervalo de alguns nanômetros a milhares de nanômetros (MATTOX, 1998).

São três as principais técnicas para se obter recobrimientos por PVD: evaporação térmica, *sputtering* e *ion-plating*. A evaporação térmica envolve o aquecimento de

um material até que ele forme um vapor que condense sobre um substrato e, assim, forme um recobrimento. O *sputtering* envolve a geração elétrica de um plasma entre as espécies do recobrimento e o substrato. O *ion-plating* é essencialmente a combinação desses dois processos. Nesse último caso, uma porção das espécies do recobrimento em forma iônica colide no substrato (DAVIS *apud* Silva, 2010, p. 18).

#### 4.3.3 Tecnologia Sol-Gel

A tecnologia sol-gel possui baixo custo quando comparada às técnicas de deposição citadas nos tópicos anteriores, pois requer equipamentos menos complexos, além de consumir menos energia durante seu processo. Na tecnologia sol-gel, os revestimentos passam primeiramente por um processo convencional de manufatura por meio do preparo de soluções químicas e em seguida são depositados e fixados na superfície de um substrato, proporcionando a eles várias propriedades (BERTO, 2008, p. 7-12).

O interesse no processamento sol-gel de cerâmica inorgânica e materiais de vidro começaram em meados do século XIX com Ebelmanl com estudos em gel de sílica. Estes primeiros pesquisadores observaram que a hidrólise de tetraetilaortosilicato (TEOS), com fórmula química,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , sob condições ácidas originou  $\text{SiO}_2$  na forma de um material semelhante ao vidro. No entanto, tempo de secagem extremamente longo, de cerca de um ano ou mais foram necessários para evitar que o gel de sílica fraturasse, tornando-se um pó fino e, conseqüentemente, houve pouco interesse tecnológico (HENCH E WEST, 1990, p. 33-72).

Em 1863, Graham mostrou que a água presente nos géis de sílica poderia ser trocada por solventes orgânicos e segundo sua teoria o gel é constituído de uma rede rígida sólida com poros comunicantes. O interesse tecnológico pelo processo ocorreu após a segunda guerra mundial com sua utilização para a produção de pastilhas nucleares com o objetivo de se eliminar ao máximo os espaços vazios dentro dos materiais. A partir de 1939, o processo começou a ser explorado em escala industrial pela Scott Glass (MEDEIROS, 2007, p. 15).

Segundo Silva (2008, p. 6), a tecnologia sol-gel é um versátil e eficaz método de síntese para obtenção de óxidos metálicos nanocristalinos com composição homogênea e alta pureza. Seu protocolo de síntese é simples, envolve precursores de óxidos metálicos, solventes orgânicos como o álcool benzílico ou benzilamina, e os nanocristais obtidos apresentam uma grande variedade de formatos e tamanho.

#### 4.3.3.1 Definição do processo sol-gel

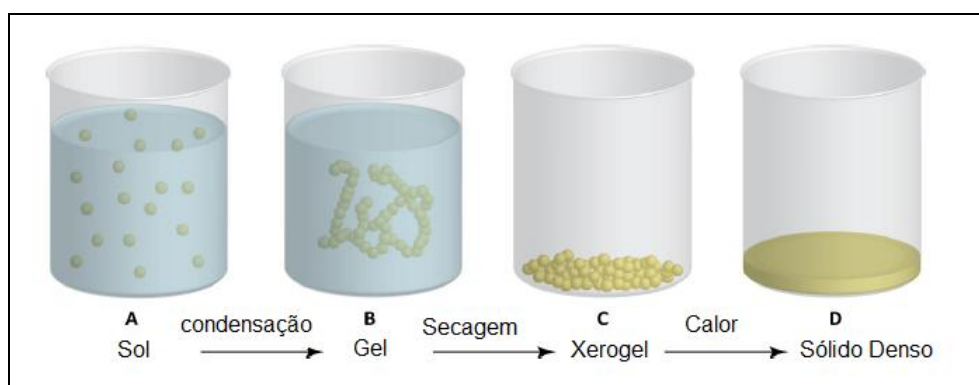
A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva à formação de uma rede sólida tridimensional. Esta transição é bastante diferente da solidificação clássica de um líquido. Na realidade, após a transição a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida (HIRATSUKA et al. 1995, p. 173).

O processo sol-gel pode ser definido como a conversão de uma solução de um precursor em um sólido inorgânico através de reações químicas. Tal processo apresenta como vantagem a possibilidade de se obter materiais de alta pureza e composição homogênea a baixas temperaturas com equipamentos simples de laboratório (CUSHING et al, 2004, apud SILVA, 2008, p. 9). Uma característica da síntese sol-gel é o potencial controle da microestrutura e da morfologia de materiais que pode ser alcançado por meio da escolha oportuna da composição da solução sol-gel e térmica dos parâmetros de cura (FERRARA, 2010, p.1).

Geralmente, o processamento sol-gel envolve a produção de suspensão de um sólido num líquido, seguido da remoção do líquido e, finalmente, densificação do sólido (LIS et al. 2006, p.1). De acordo com Hench e West (1990, p. 35) colóides são partículas sólidas com diâmetros de 1-100nm, a solução formada pela dispersão dessas partículas em líquido recebe o nome de sol, que após a condensação dá origem ao gel, uma rede rígida interligada, com poros de dimensões inferiores a escala micrométrica e cadeias poliméricas, cujo comprimento médio é maior do que um micrômetro.

A tecnologia sol-gel consiste em processos químicos e físicos. Sua química, ilustrada na figura 10, é baseada na hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos, onde um ácido (por exemplo, HCl) ou uma base é usada como catalisador. Esta reação leva à formação de uma rede de óxido. A formação do gel é conseguida por meio da ligação das moléculas de uma rede de polímeros inorgânicos. A etapa seguinte do processo, que é a evaporação de líquidos (água e álcool) em estufa a 100°C, leva ao encolhimento do gel depositado dando origem ao xerogel, substância sólida. Em seguida, é realizado um tratamento térmico para obtenção do sólido denso.

**Figura 10** - Esquema representativo do processo sol-gel.



Fonte: Adaptado de Page, K. 2009.

No caso de filmes finos, imperfeições, tais como porosidade, rachaduras, contornos de grãos no filme policristalino, a falta de homogeneidade do índice de refração, ou rugosidade da superfície podem promover a dispersão de luz e perdas ópticas. A maioria desses defeitos aparece durante o processo de deposição ou durante o tratamento térmico. No entanto, controles rigorosos durante a deposição sol-gel podem reduzir problemas de qualidade da camada (LIS et al. 2006, p.1)

No processo sol-gel é utilizado compostos inorgânicos ou metais orgânicos como matérias-primas. Na presença de solventes aquosos ou orgânicos estes compostos são hidrolisados e condensados para formar polímeros inorgânicos formados por ligações M - O - M. (BRINKER et al., 1991, p. 98). Para compostos inorgânicos, os produtos de hidrólise formados pela remoção de um próton do íon aquo  $[MO_NH_{2N}]^{Z+}$  formam uma hidroxila (M-OH) ou ligante oxo (M=O). Reações de condensação envolvendo os ligantes hidroxila resultam em polímeros inorgânicos em que os

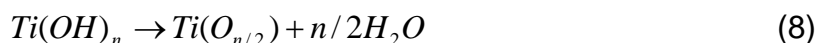
centros de metal são ligados por oxigênios ou hidroxilas. Os compostos de metal orgânico mais comumente usados são alcóxidos metálicos  $M(OR)$ , onde R é um grupo alquila  $C_xH_{2x+1}$ . A reação de hidrólise, do alcóxido metálico ocorre em meio alcoólico com quantidades controladas de água em pH ácido, neutro ou básico, conforme reação representada pela equação (7).

Para filmes de  $TiO_2$ , a hidrólise do grupo alcóxido, com a formação de grupos do tipo Ti-OH, ocorre devido à substituição nucleofílica, que é uma reação onde um dos grupos do substrato é substituído por um reagente nucleófilo, assim nessa reação os grupamentos alcóxido (O-R) são substituídos por grupos hidroxila (O-H) (VIANA, 2011, 115p.):

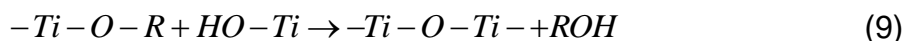


O grupo Ti-OH formado na reação de hidrólise do alcóxido reagem entre si e com o grupo Ti-OR através de reações de condensação e formação do composto Ti-O-Ti e liberação de moléculas de água ou álcool, resultado na formação do gel, equações (8) e (9).

reação de condensação aquosa



reação de condensação alcoólica



Segundo Hench e West (1990, p. 33-72), as reações anteriores podem ocorrer simultaneamente e muitos fatores influenciam a cinética da hidrólise e condensação, o que torna complexo a completa compreensão e controle do processo. As variáveis de grande importância no processo sol-gel são: pH, temperatura e tempo de reação, concentração dos reagentes, natureza e concentração de catalisadores ácidos ou básicos, razão molar entre a  $H_2O$  e o alcóxido, temperatura e tempo de envelhecimento e secagem.

De acordo com Alfaya e Kubota (2002, p. 835-841), as propriedades físicas do filme fino, como por exemplo, tamanho médio dos poros e a rugosidade dependem

fortemente dos parâmetros utilizados no processo de sol-gel. A razão molar entre água e o precursor, a natureza e a concentração do catalisador, tipo do precursor alcóxido e condições ambientais são parâmetros que afetam fortemente as velocidades relativas das reações de hidrólise e condensação, podendo inutilizar a solução ou produzir filmes com propriedades inadequadas. Assim, torna-se importante o controle de temperatura e umidade durante a elaboração da solução.

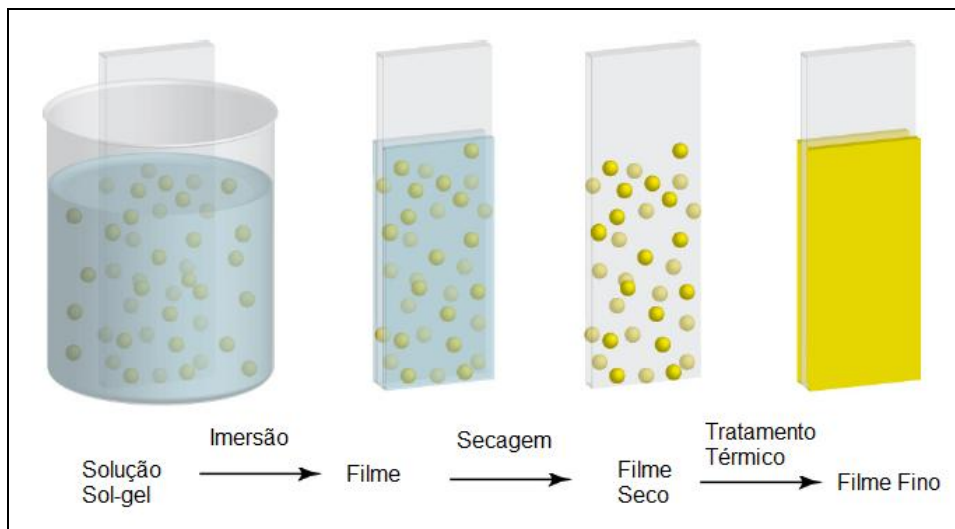
#### 4.3.3.2 Métodos de deposição via rota sol-gel

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, p.1-4). 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.

Na sua definição mais simples, o sol-gel *dip coating*, mostrado na Figura 11, consiste na imersão e retirada de um substrato em um sol fluído com velocidade controlada. A drenagem gravitacional e evaporação do solvente, acompanhada de reações de condensação resultam na deposição de uma película sólida. Comparado com filmes finos convencionais obtidos por processos de deposição química de vapor, o sol-gel *dip coating* requer equipamentos mais simples e é potencialmente mais barato. No entanto, a vantagem mais importante do sol-gel em relação aos métodos convencionais de revestimento é a possibilidade de se controlar a microestrutura do filme depositado (BRINKER et al., 1991, p. 97)

O processo de deposição por *dip coating* pode ser utilizado para o recobrimento de substrato de diferentes formas e geometrias. Outra vantagem dessa técnica processo é o fato de não ocorrer o desperdício do sol que eventualmente escorra, pois este retorna ao recipiente que contém a solução. Uma peculiaridade do processo *dip coating* é o fato da deposição ser realizada simultaneamente em todas as faces dos substratos, tal característica pode torna-se inconveniente, pois geralmente busca-se o recobrimento de apenas uma das superfícies do substrato.

**Figura 11** - Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “dip-coating”.



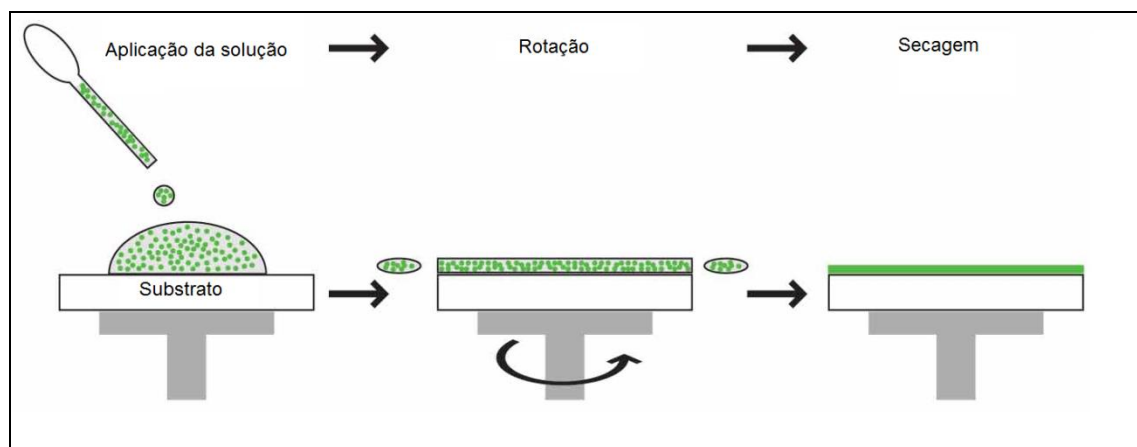
Fonte: Adaptado de Page, K 2009.

Outro método de obtenção de filmes finos em superfícies via sol-gel é o método “*spin-coating*”. Esse método consiste em depositar gotas de uma solução sobre um substrato em movimento de rotação. A evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição permite acelerar os processos de hidrólise e condensação iniciados com o contato com a umidade do ar ambiente (NASSAR E CIUFFI, 2003, p. 677).

O *spin coating* possui poucas desvantagens, mas dentre elas está o tamanho do substrato, pois a velocidade de rotação precisa ser reduzida com o aumento do tamanho do substrato, diminuindo assim a taxa de deposição e tornando o processo mais demorado e oneroso. Entretanto, a maior desvantagem do *spin coating* é a baixa eficiência. Os processos de revestimento por rotação utilizam apenas de 2 a 5% do material distribuído sobre o substrato, enquanto que os restantes 95 a 98% são arremessados para fora da superfície de revestimento e descartados (LUURTSEMA, 1997, 33 p.). O método *spin coating* é apresentado na figura 12.



**Figura 12** - Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “*spin-coating*”.



Fonte: Adaptado de Nassar; Ciuffi, 2003.

O recobrimento de uma superfície pode ainda ser realizado através de processo *spray coating*, que baseia-se na ejeção de partículas finas de materiais inteligentes por uma corrente de jato com gás de transporte para o substrato. O *spray coating* tem vantagens na alta qualidade de deposição da solução química e permite a formação da estrutura em condições seca ou úmida, sendo possível o controle das condições do processo de deposição (ICHIKI et al., 2003, p. 825-828).

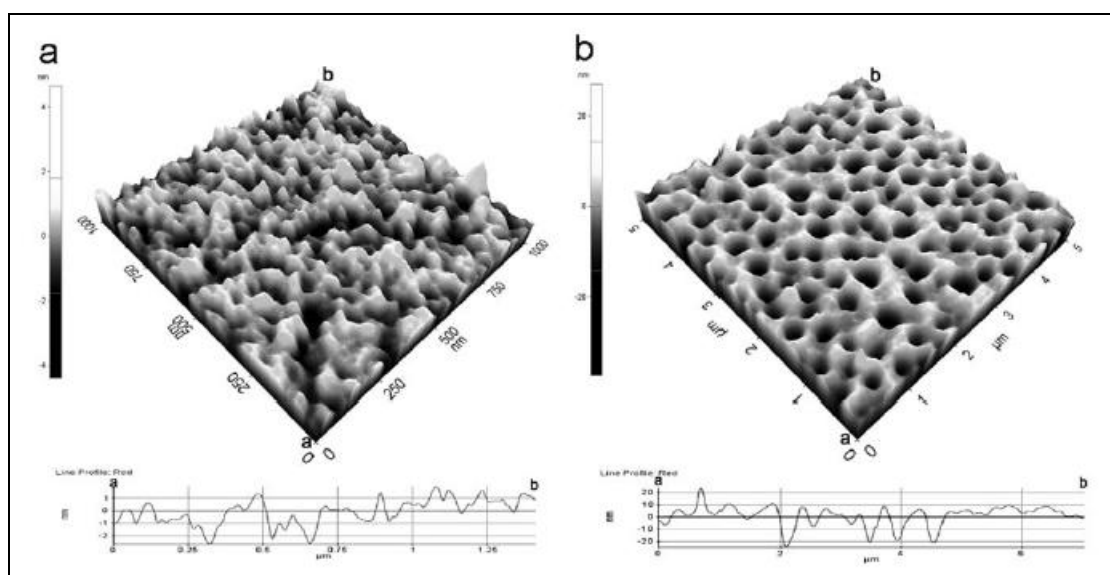
## 5 Técnicas de caracterização

A seguir serão apresentadas as técnicas utilizadas para caracterização da superfície modificada pela deposição do filme pela técnica sol-gel.

### 5.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica é empregada no estudo da morfologia de uma ampla gama de materiais, incluindo os condutores, semicondutores e os isolantes. Imagens como as apresentadas na figura 13 são obtidas por meio da digitalização dos movimentos de uma sonda, quando a mesma percorre a superfície do material, tais movimentos são gerados devido às forças originárias das interações atômicas entre a ponta da sonda e a amostra (BLANCHARD, 1996, p. 1-8). Segundo Binning (1992, p. 42-44), existem tanto forças atrativas quanto repulsivas e as interações atômicas são compostas pelas forças de *van der waals* ou ainda caso apresente outras forças como: eletrostática e magnética.

**Figura 13** - Imagem de AFM mostrando a microtopografia em 3D de filmes híbridos de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  com diferentes composições.



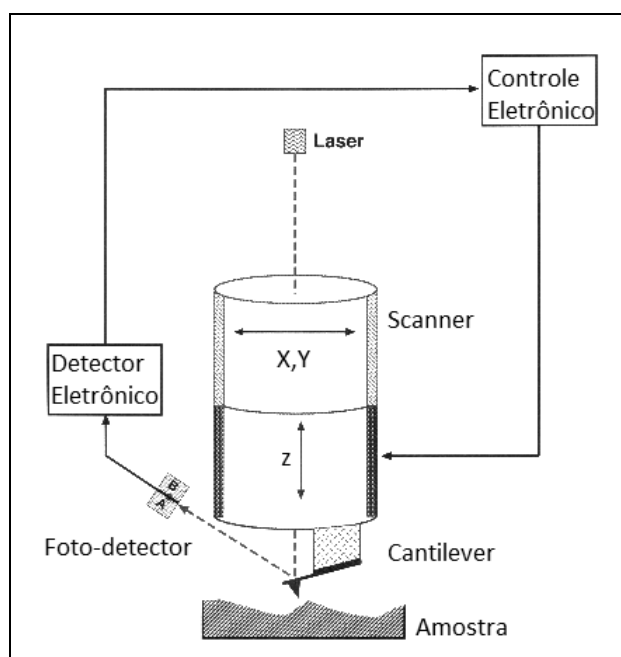
Fonte: Kesmez, 2009.

A imagem obtida é resultante da convolução da topografia real da amostra com a forma da agulha do cantilever. Para percorrer a amostra de forma a gerar uma

imagem, utiliza-se a cerâmica piezoelétrica capaz de realizar movimento nas três direções (X, Y, Z).

Nos equipamentos de AFM mais comuns o conjunto é composto da seguinte maneira: um detector mede a deflexão do suporte (*cantilever*) por meio de um sistema óptico composto de um laser de diodo, espelho, e um fotodetector sensível à posição contendo em geral quatro quadrantes. Quando o *cantilever* muda de posição, devido às alterações na topografia da amostra, a luz que ele reflete se move sobre o fotodetector. A partir da diferença na intensidade de luz entre os quadrantes do fotodetector, determinam-se as variações verticais e horizontais de posição do *cantilever*, a mudança é processada por um detector eletrônico e os sinais são enviados ao controlador eletrônico que por sua vez controla a posição do scanner para manutenção da deflexão do *cantilever*. (HOWNLAND; BENATAR, 2000, p. 77). Esse esquema encontra-se ilustrado na figura 14.

**Figura 14** - Representação esquemática de um microscópio de força atômica.

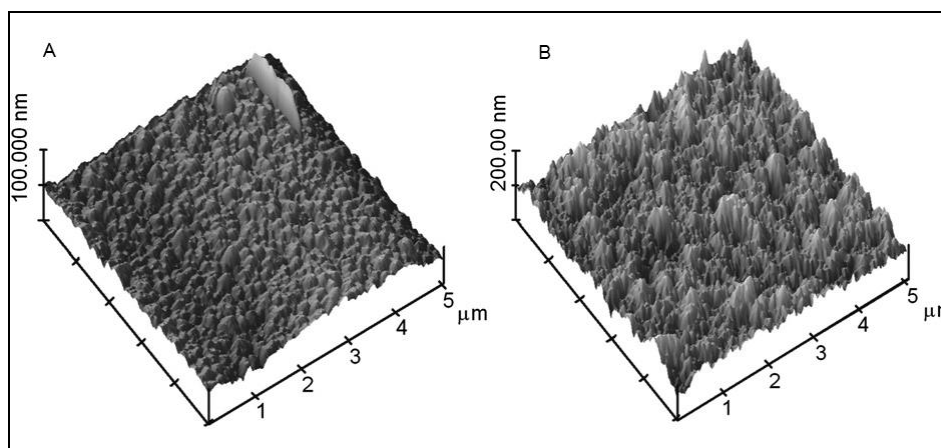


Fonte: Adaptado de Blanchard, 1996.

Jahromi *et al* verificaram em seus estudos por meio da análise de superfícies em microscópio de força atômica (AFM) que a morfologia de filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados via tecnologia sol-gel varia, apresentando partículas aglomeradas com rugosidade de 16 nm para soluções com pH básico. Já sóis com pH ácido propiciou filmes mais

densos e uniformes com perfil de rugosidade inferior de 6 nm, conforme apresentado na figura 15.

**Figura 15** - Imagem AFM de filme de TiO<sub>2</sub>: a) obtido de sol ácido b) obtido de sol básico.



Fonte: Jahromi et al. 2009.

Neste trabalho, o ensaio de AFM foi realizado no modo de contato intermitente e contribuiu no estudo da morfologia dos filmes finos, sendo empregado na verificação da rugosidade média (Ra) da superfície e tamanho médio das partículas. Desta forma, objetivou-se a obtenção de filmes finos de TiO<sub>2</sub> de caráter hidrofílico com rugosidade semelhante às encontradas por Jahromi *et al* (2009, p. 1995) nos filmes provenientes de sóis ácidos. O AFM também foi utilizado para medição da espessura dos filmes.

## 5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

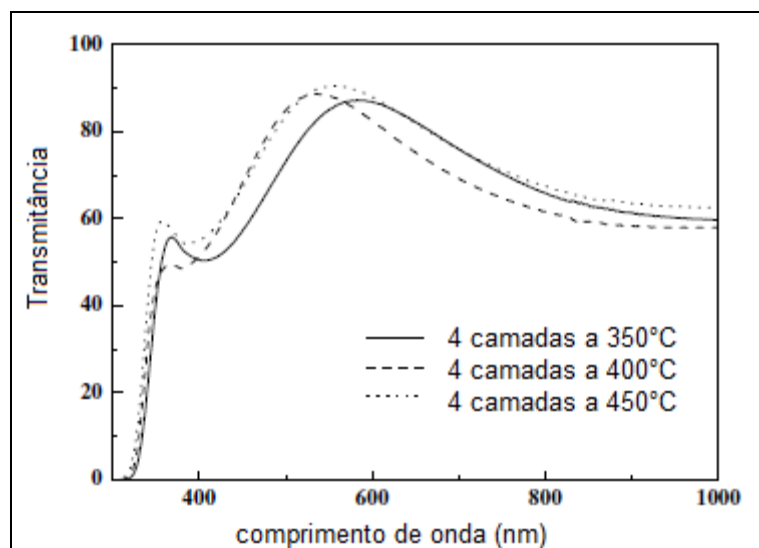
A microscopia eletrônica de varredura permite aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas, podendo fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. A microscopia eletrônica de varredura é uma tecnologia versátil para a observação e análise de características microestruturais de materiais. Sua alta resolução pode obter valores da ordem de 2 a 5 nanômetros em instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm (DEDAVID et al. 2007, 60p.).

Neste trabalho, o MEV foi utilizado para complementar as informações obtidas no AFM e através das imagens foi verificada a formação dos cristais de anatásio, e também a integridade do filme. Assim, foi possível avaliar existência de trincas, porosidade, tamanho de partículas e presença de impurezas.

### 5.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível

Nesta técnica, um feixe de luz de comprimento de onda conhecido incide ortogonalmente sobre a amostra, desta forma obtêm-se a transmitância da placa para cada comprimento de onda, definindo-se transmitância como a parcela de luz transpassada pela amostra. O resultado é apresentado na forma de gráfico com a curva de transmitância em função do comprimento de onda, conforme exemplo apresentado na figura 16. Desta forma, a espectroscopia na região do ultravioleta-visível pode ser utilizada na determinação da transmitância e/ou absorbância a partir de espectros de transmissão óptica dos quais é possível obter propriedades ópticas e eletrônicas como índice de refração, espessura óptica e banda de energia proibida dos filmes finos (PASCOALI, 2007, p. 160).

**Figura 16** - Espectro de transmitância UV-Vis de um filmes finos de  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: Mechiakh et al, 2007.

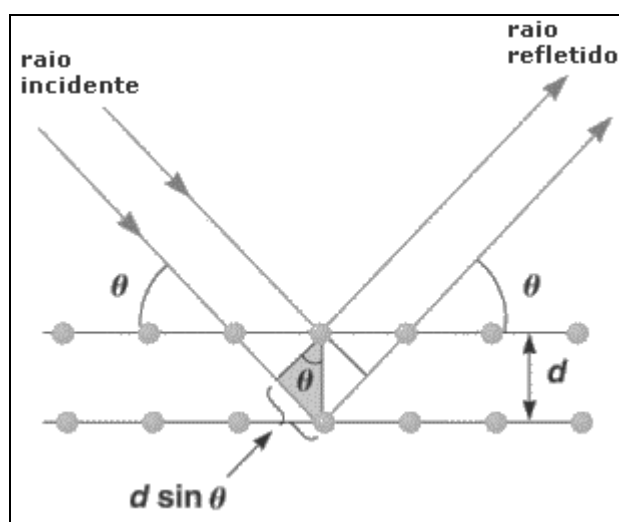
Embora o revestimento fotocatalítico possa contribuir para a redução do acúmulo de poeira, o desempenho dos módulos fotovoltaicos com revestimento fotocatalítico convencional é ligeiramente impactado pela diminuição da transmitância (HIROSE et

al. 2009, p. 21-25). Neste trabalho foram avaliadas as reduções da transmitância ocasionadas pela deposição do filme e as variações correspondentes às respectivas espessuras e tratamentos térmicos.

#### 5.4 Difratomia de Raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X é uma técnica de análise microestrutural empregada em materiais cristalinos para caracterização das fases nele presentes. Nessa técnica, um feixe de radiação monocromática é incidido sobre a amostra cristalina que o difrata de acordo com os parâmetros de rede da amostra, originando o fenômeno da difração. A posição das linhas de difração contém dados para identificação de fases, determinação do parâmetro de célula, mudanças de fase (polimorfismo) e os valores da distância interplanar ( $d$ ). Na maior parte dos sólidos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias interplanares da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Assim sendo, a difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina), conforme apresentado na figura 17:

**Figura 17 - Modelo de Bragg.**



Fonte: Adaptado de Cullity, 1978.

Onde:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (A) \quad (8)$$

n: número inteiro

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

$\theta$ : ângulo de difração

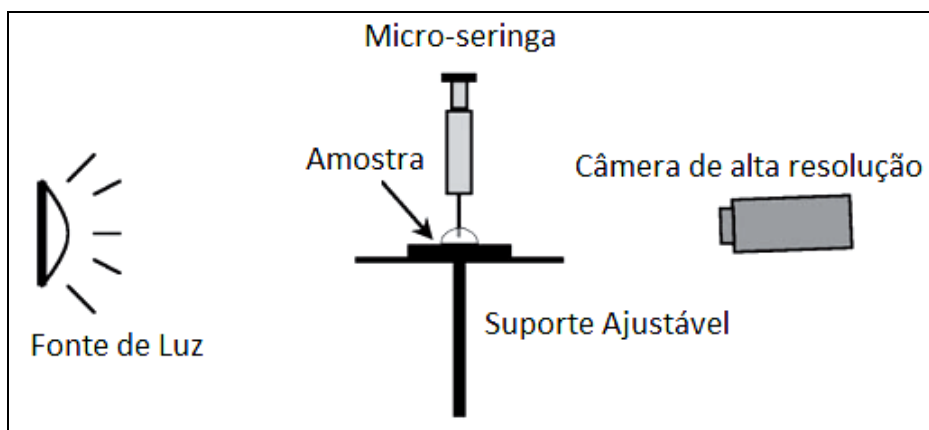
O ensaio de difratometria de raios-X foi utilizado nesse trabalho para estudar a evolução microestrutural dos filmes finos tratados termicamente a diferentes temperaturas e com diferentes espessuras, verificando a transição da estrutura amorfa à formação de fase cristalina anatásio.

## 5.5 Ângulo de Contato

Através do ângulo formado entre superfície de uma gota de água e a superfície sólida de um material é possível quantificar a molhabilidade desse material, identificando seu caráter hidrofóbico ou hidrofílico. O método da gota séssil é um método de medição utilizado para medições de ângulo de contato. Nessa técnica, uma gota de água purificada de volume conhecido é suavemente depositada sobre a superfície do material sólido, por meio de uma microsseringa. Os goniômetros modernos usam a digitalização do perfil da gota e da linha tangente a partir do ponto de contato das três fases, líquido, sólido e gás para determinar o ângulo de contato dos sistemas líquido-sólido. A gota é observada com uma lente de baixo aumento, e o ângulo de contato é medido por meio de um goniômetro informando a variação angular ao longo do tempo. A figura 18 apresenta um diagrama esquemático simplificado de um goniômetro.

A medição do ângulo de contato foi usada como critério de avaliação da modificação da molhabilidade do substrato em decorrência da deposição do filme fino com e sem incidência de luz UV-C. Através dessa análise, foi possível verificar a propriedade de hidrofiliabilidade fotoinduzida do dióxido de titânio.

**Figura 18** - Diagrama esquemático simplificado de um goniômetro



Fonte: Adaptado de (Hollander, 2004)



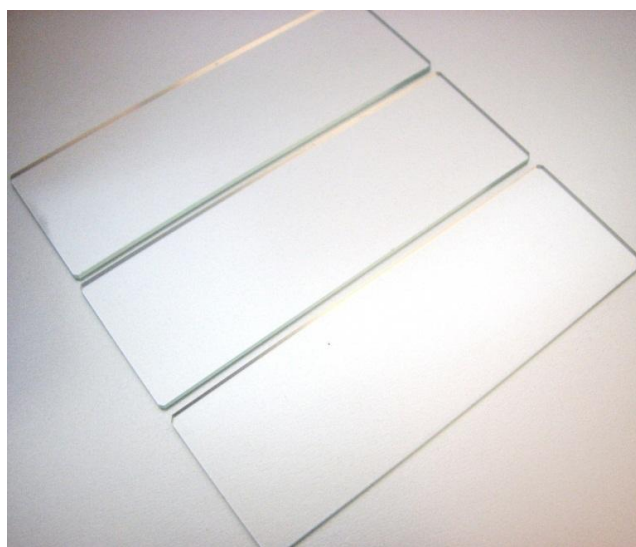
## 6 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, estão descritos os materiais e métodos que foram empregados no desenvolvimento de obtenção do recobrimento hidrofílico.

Os recobrimentos foram realizados por sol gel via *dip-coating* em lâminas de vidro de microscópio com as seguintes dimensões 76,2 x 25,4 x 1 mm, (figura 19). Inicialmente foram estudadas as variáveis envolvidas no preparo da solução, tais como: condições ambientais, reagentes empregados, proporção molar dos reagentes, ordem e velocidade de adição dos reagentes, tempo de agitação e descanso da solução.

Após a definição da solução, partiu-se para a definição dos parâmetros de deposição do filme no substrato, tais como: limpeza do substrato, velocidade de imersão, quantidade de deposições, temperatura de secagem utilizada após a deposição de cada camada e temperatura de cura. Uma vez consolidado esses parâmetros os filmes de diferentes camadas (1, 3 e 5 recobrimentos) e temperaturas de tratamento térmico (200°C, 400°C e 600°C) foram caracterizados quanto à sua espessura, morfologia, rugosidade, transmitância e molhabilidade.

**Figura 19** - Lâmina de Microscopia utilizada como substrato na deposição dos filmes finos de TiO<sub>2</sub>.



Fonte: do próprio autor.

## 6.1 Preparo da solução

A formulação das soluções com o precursor foram preparadas em condição de umidade relativa do ar inferior à 50% e temperatura ambiente entre 18 e 24°C. Os parâmetros: razão molar, pH e tempo de agitação foram controlados. A ordem de adição dos constituintes da solução também foi avaliada. Diferentes soluções, com diferentes métodos e composições foram preparadas até que se obteve uma formulação otimizada quanto à estabilidade e qualidade do filme. A seguir serão apresentadas as soluções preparadas.

### SOLUÇÃO A

A primeira tentativa de preparo de solução utilizou os reagentes apresentados na tabela 2. A solução sol-gel de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) foi preparada de acordo com as metodologias descritas por Cavalheiro *et al* (2007, p.602) e Cavalheiro *et al* (2008, p.602), com a mistura de tetraisopropóxido de titânio IV (Sigma-Aldrich) e de ácido acético glacial P.A. (Merck) na proporção de 4 mols de ácido acético para cada mol de titânio. Adicionou-se o alcóxido de titânio ao ácido acético contido em um béquer sob agitação de modo lento e contínuo. Após homogeneização da mistura, foi adicionado álcool isopropílico P.A. (Sigma-Aldrich) em volume igual ao da mistura para retardar a formação do gel. Por fim, adicionou-se solução 0,1 molar de ácido nítrico em volume equivalente a 5% do volume da mistura, agitando-se por 2 horas. A solução assim obtida foi denominada de **SOLUÇÃO A**.

**Tabela 2:** Reagentes utilizados na síntese sol-gel (SOLUÇÃO A).

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Tetraisopropóxido de titânio	Ti [OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	97,0
Ácido clorídrico	HCL	Merck	36,5 - 38,0
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	Merck	99 – 100
Álcool isopropílico P.A	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	Sigma-Aldrich	99,7
Ácido acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Merck	65

Fonte: do próprio autor.

### SOLUÇÃO B

Outro preparo, **SOLUÇÃO B**, foi baseado no método descrito por Viana (2011, 115p.). Assim, a solução foi preparada a partir da adição de isopropóxido de titânio em isopropanol sob agitação e posterior adição de gotas de ácido acético e ácido

clorídrico até a obtenção de pH igual a 2. A proporção molar alcóxido: álcool: água foi de 2:200:1, respectivamente. Os reagentes da **SOLUÇÃO B** são apresentados na tabela 3.

**Tabela 3:** Reagentes utilizados na síntese sol-gel (SOLUÇÃO B).

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Tetraisopropóxido de titânio	Ti [OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	97,0
Ácido clorídrico	HCL	Merck	36,5 - 38,0
Água destilada	H <sub>2</sub> O	-	-
Álcool isopropílico P.A	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	Sigma-Aldrich	99,7
Ácido acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Merck	65

Fonte: do próprio autor.

### SOLUÇÃO C

Uma nova solução sol-gel de TiO<sub>2</sub> foi preparada com a mistura de tetraisopropóxido de titânio IV 97%, acetilacetona, ácido clorídrico, álcool isopropílico e água destilada. Para o preparo de 100 mL de solução foi realizada a adição lenta, gota a gota, de 0,8 ml acetilacetona em álcool isopropílico contido em um béquer sob agitação rápida e contínua. Posteriormente foi adicionado 4 mL de isopropóxido de titânio gota a gota, mantendo-se a solução sob agitação por uma hora. Adicionou-se em seguida 0,12 ml de água à mistura. Por último, foi feita adição de ácido clorídrico gota a gota à solução principal até o ajuste do pH igual a 2 e posterior agitação por mais três horas. (PAGE, 2009, p.198). Os reagentes são apresentados na tabela 4.

**Tabela 4:** Reagentes utilizados na síntese sol-gel. (SOLUÇÃO C).

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Tetraisopropóxido de titânio	Ti [OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	97,0
Ácido clorídrico	HCL	Merck	36,5 – 38,0
Acetilacetona	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	Merck	99,0
Álcool isopropílico P.A	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	Sigma-Aldrich	99,7
Água destilada	H <sub>2</sub> O	-	-

Fonte: do próprio autor.

## 6.2 Deposição do filme fino

Antes do processo *dip-coating*, os substratos de vidro foram cuidadosamente limpos, começando com uma lavagem utilizando detergente e água; posteriormente, foram

enxaguados com água destilada e desengordurados com acetona; por último, imersos em álcool isopropílico; em seguida, secos por 20 min em estufa a 80°C.

Após a secagem em estufa, os substratos foram resfriados até temperatura ambiente antes de iniciar a deposição. Em seguida, foi realizada a imersão do substrato na solução, utilizando o equipamento *dip coater* MA-765 da marca Marconi, figura 20, com velocidade constante de 1 mm/s com 3 segundos de submersão estacionária e posterior emersão também com velocidade constante de 1 mm/s. Em seguida, o filme de uma das faces da lâmina foi removido por um pano limpo, embevecido em álcool isopropílico. Após cada recobrimento, as amostras foram secas em estufa à temperatura de 80°C por 20 minutos. Após a secagem, o procedimento de deposição é repetido para obtenção de amostras com 1, 3 e 5 recobrimentos.

As amostras foram divididas em grupos de acordo com o número de camadas e passaram por tratamento térmico durante 1 hora nas temperaturas de 200, 400 e 600°C. Foram utilizadas taxas de aquecimento e resfriamento lentos (resfriamento dentro do forno), para produzir filmes finos cristalinos (VIANA, 2011, 115p.), que foram utilizados para as caracterizações propostas. Para análise do ensaio de difração de raios-X algumas amostras foram resfriadas de modo rápido (resfriamento ao ar) e foram verificadas as modificações na formação das fases de titânio. As amostras preparadas estão apresentadas na tabela 5.

**Tabela 5:** Descrição das amostras.

Número de camadas	Tratamento térmico (°C)		
	200	400	600
1	X	x	X
3	X	x	X
5	X	x	X

Fonte: do próprio autor.

**Figura 20** - Dip coater: modelo MA 765: a) Equipamento fechado; b) Equipamento aberto



Fonte: do próprio autor.

### 6.3 Caracterização do filme fino

#### 6.3.1 Medição de rugosidade e tamanho dos cristais

A medição de rugosidade e verificação do tamanho dos cristais do filme de titânio foi realizada por microscopia de força atômica utilizando um Microscópio de Varredura por Sonda e Nanoldentador, modelo Asylum Research - MFP-3D, scan (x e y) de até 90  $\mu\text{m}$ , com isolamento de vibrações e ruídos externos do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais, figura 21. Como já mencionado anteriormente, o ensaio de AFM foi realizado no modo de contato intermitente e a rugosidade média ( $R_a$ ) foi obtida a partir da varredura de área.

**Figura 21** - Microscópio de Força Atômica do Centro de Microscopia da UFMG.



Fonte: <[http:// www.microscopia.ufmg.br/](http://www.microscopia.ufmg.br/)>

### 6.3.2 Medição da espessura

A medição da espessura dos filmes finos foi realizada utilizando um microscópio de força atômica (AFM), o mesmo empregado no item anterior. O procedimento consistiu em realizar um risco nos filmes após secagem em estufa, utilizando uma lâmina afiada de aço cirúrgico. O risco foi feito na posição transversal à lâmina, próximo à região do centro do filme. A amostra foi posicionada no equipamento de modo que a varredura da sonda percorresse o risco ortogonalmente, permitindo verificar a diferença de nível através da medida de degrau (risco/substrato).

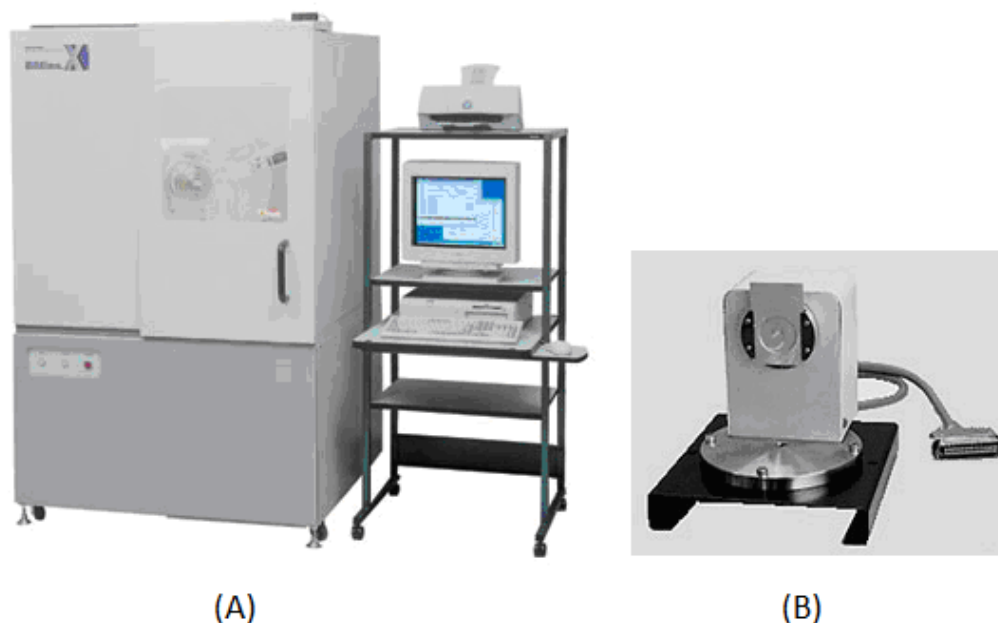
### 6.3.3 Ensaio de transmitância

A propriedade óptica do filme fino de dióxido de titânio depositado sobre uma das faces da lâmina de vidro foi avaliada por meio da medida da transmitância no intervalo de 200 a 800nm, no espectrofotômetro UV/Vis, marca Varian, modelo ES80 do departamento de Química do CEFET-MG.

#### 6.3.4 Difractometria de raios-X (DRX)

As fases cristalográficas dos filmes fino de dióxido de titânio foram caracterizadas por meio da difração de raios-X de baixo ângulo, no laboratório de Caracterização de materiais do Departamento de engenharia de materiais do CEFET-MG. Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro de raios-X Shimadzu (modelo XRD 7000), paramentado com um dispositivo porta amostra específico para filmes finos - (Figura 22). Para análise com o acessório de filme fino, foi utilizada a geometria  $\theta$ - $2\theta$  (geometria de Bragg-Brentano). Onde  $\theta$ , ângulo de incidência, permaneceu fixo em 1 grau ( $\theta=1^\circ$ ). As condições de operação foram as seguintes: Radiação Cu K $\alpha$  (35 KV/ 40 mA), velocidade do goniômetro foi de  $0,02^\circ$  por passo em  $2\theta$ , com tempo de contagem de 5 segundos (por passo) e coletados de  $20^\circ$  a  $70^\circ$  em  $2\theta$ . A interpretação do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF 02 (ICDD, 2003).

**Figura 22** - a) Difratômetro de raios-x Shimadzu (modelo XRD 7000); b) Acessório para análise de filme fino



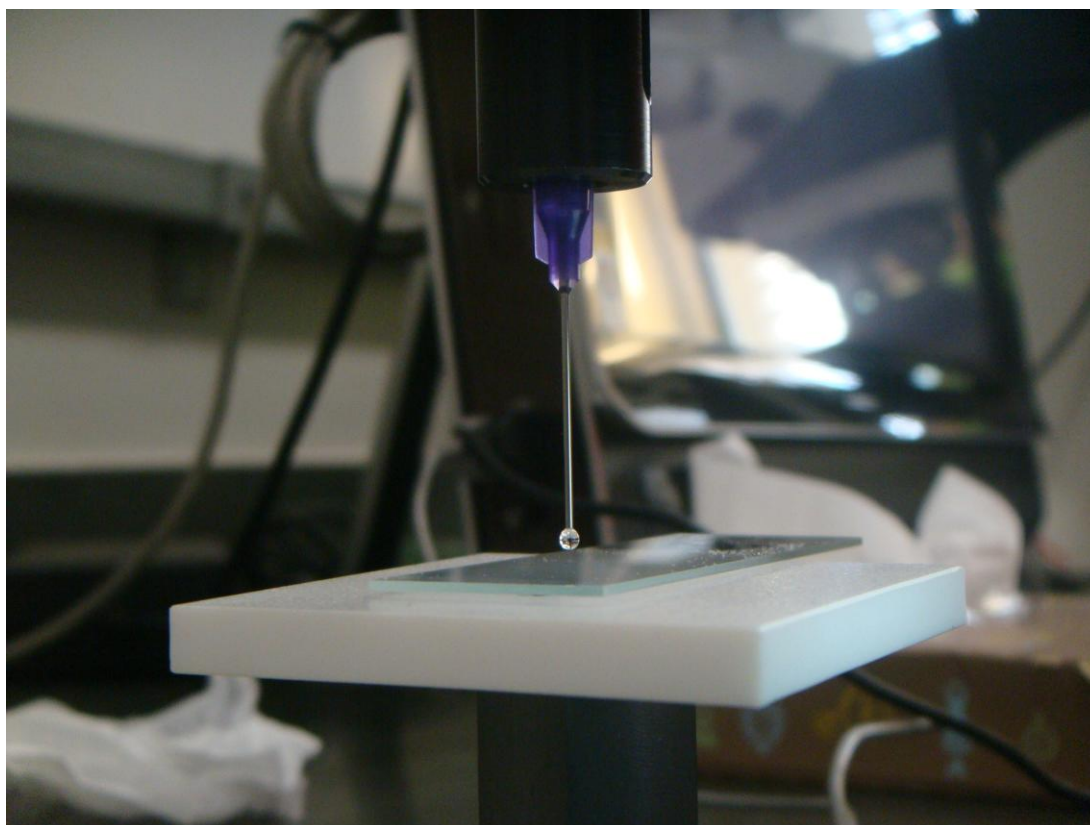
Fonte: <[www.shimadzu.com.br](http://www.shimadzu.com.br)>



### 6.3.5 Medição do ângulo de contato

A medição do ângulo de contato foi realizada no Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCOM) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais, foi utilizado o Goniômetro marca Digidrop, (figura 23). As medições dos ângulos de contato e captura das imagens foram feitas nos primeiros instantes após a deposição de uma gota de água deionizada com volume igual a 6  $\mu\text{l}$  sobre a superfície na posição horizontal. A imagem é processada e uma tangente é traçada sobre a superfície da gota para a medição do ângulo. O ensaio foi feito no substrato de vidro sem recobrimento e nas amostras recobertas apresentadas na tabela 4 com e sem exposição à radiação UV-C.

**Figura 23** - Goniômetro utilizado para medida do ângulo de contato.



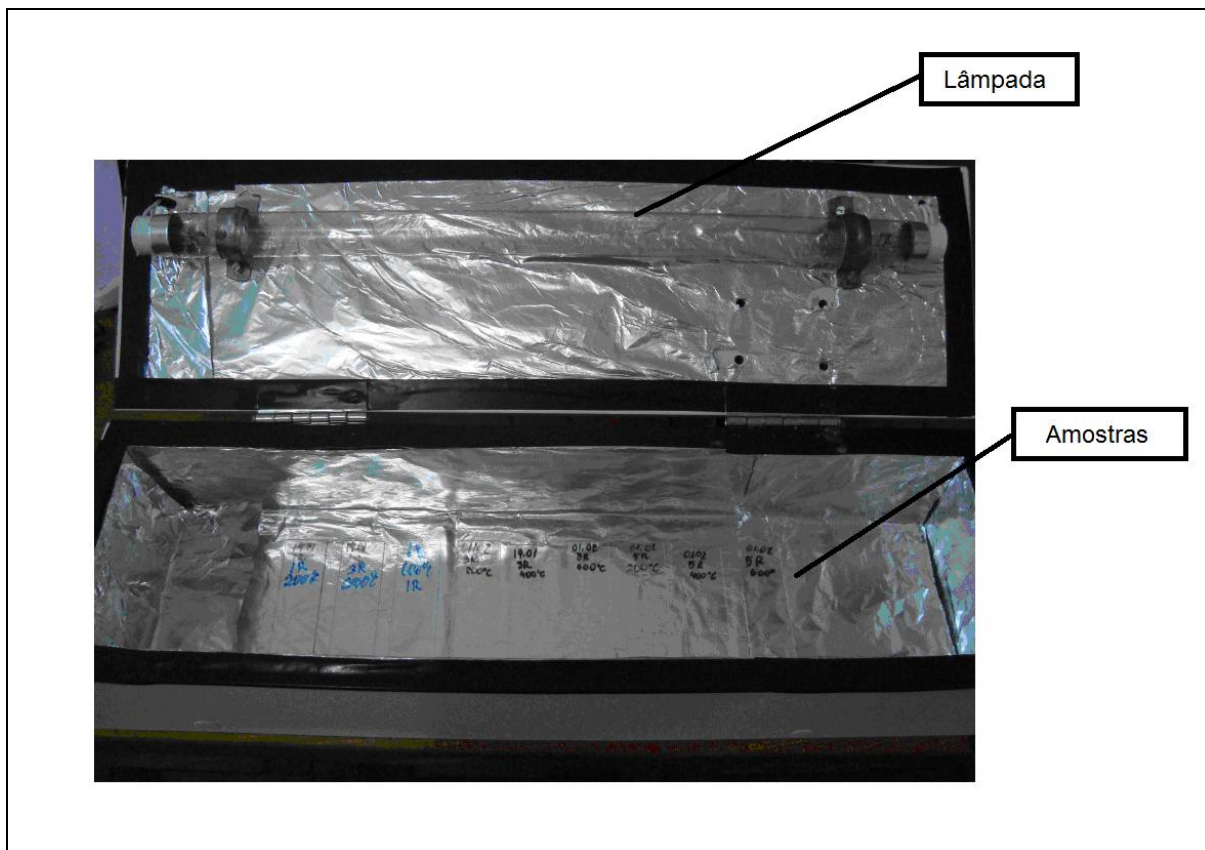
**Fonte:** do próprio autor.

Para exposição das amostras à radiação UV-C, foi utilizada uma câmara de radiação (figura 24), equipada com uma lâmpada fluorescente de mercúrio da marca Techlux,



de 15W de potência e  $\lambda = 254\text{nm}$ . As amostras foram depositadas na câmara com o filme voltado para cima e permaneceram sob incidência de luz UV-C por 30 minutos.

**Figura 24** - Câmara de radiação UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ )



Fonte: do próprio autor

### 6.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise da morfologia e tamanho de partículas do filme fino de dióxido de titânio e presença de impurezas, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura. A análise foi feita utilizando um microscópio Quanta 200 - FEG – FEI (figura 25), com tensão de aceleração de 200 V a 30 kV, corrente do feixe  $>100 \text{ nÅ}$ , resolução 3,5 nm a 3 kV em baixo vácuo, aumento de 12x a 1.000.000x e detector de elétrons secundários, pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG.

**Figura 25** - Microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 da FEI Centro de Microscopia da UFMG.

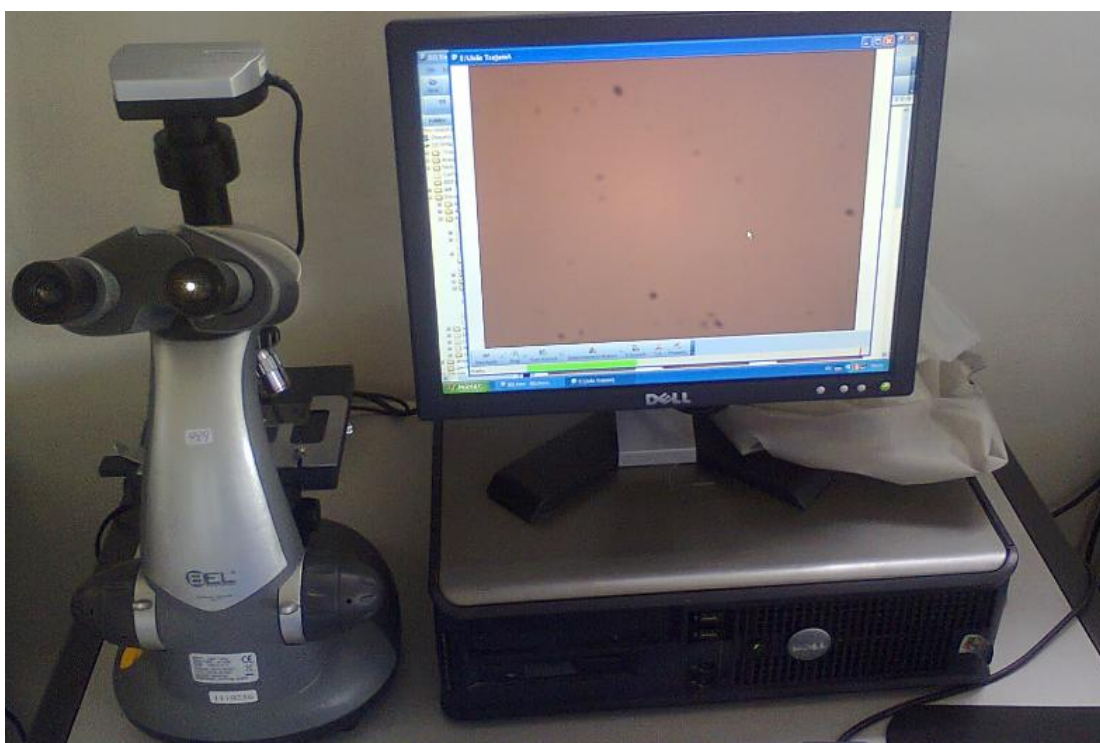


Fonte: <[http:// www.microscopia.ufmg.br/](http://www.microscopia.ufmg.br/)>

### 6.3.7 Microscopia óptica

Os filmes foram analisados em um microscópio óptico dotado com uma câmera fotográfica, marca Bel do Departamento de Química do CEFET-MG, (figura 26). As imagens foram obtidas com ampliações de 160x.

**Figura 26** - Microscópio óptico



Fonte: do próprio autor

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.1 Desenvolvimento da solução do precursor

A partir das referências bibliográficas, várias tentativas de preparo da solução foram realizadas para obtenção de uma solução estável com características apropriadas para produção de filmes aderentes, livres de trincas e sem opacidade. Nas tentativas iniciais, problemas como gelificação acelerada, precipitação de óxido de titânio ou falta de reprodutibilidade foram recorrentes no preparo da solução.

A **SOLUÇÃO A** não apresentou características apropriadas para o recobrimento, pois sua gelificação foi acelerada, tornando-se gel ainda durante o preparo, conforme apresentado na figura 27.

**Figura 27** - Solução A gelificada



Fonte: do próprio autor.

Apesar de alguns resultados positivos, a **SOLUÇÃO B** não apresentou boa estabilidade e não se obteve repetibilidade. Houve, na maioria das vezes, o aparecimento da coloração levemente esbranquiçada ou fortemente esbranquiçada na solução, indicando a precipitação do óxido de titânio conforme apresentado na figura 28.

**Figura 28** - Solução B, com precipitação

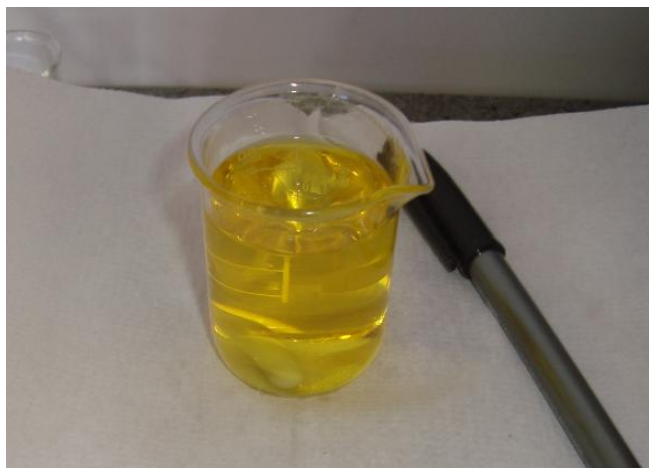
Fonte: do próprio autor

Outros autores como Tung e Daoud (2012, p.2330) utilizaram em suas pesquisas os mesmos reagentes utilizados por Viana (2011, 115p.), apresentados na tabela 3, porém com diferentes ordens de adição ou razões molares. A partir de trabalhos como o de Tung e Daoud (2012, p.2330) foram realizadas diversas tentativas de preparo, mantendo-se os reagentes, porém modificando as ordens de adição, razões molares e tempos de agitação, entretanto ainda assim não foi possível obter de maneira reprodutível uma solução estável.

Após as tentativas de se obter uma solução estável, verificou-se a necessidade de utilizar um reagente capaz de atuar como agente estabilizante. Guillard *et al* (2002, p. 331-342) utilizaram em suas pesquisas o reagente acetilacetona. Para a obtenção de nova solução, **SOLUÇÃO C**, com o emprego de acetilacetona, foi utilizado como referência a metodologia descrita por Page (2009. p.198). A solução resultante apresentou coloração amarela, conforme destacado na figura 29. A coloração amarela transparente é descrita por vários autores como indicação de boa qualidade.



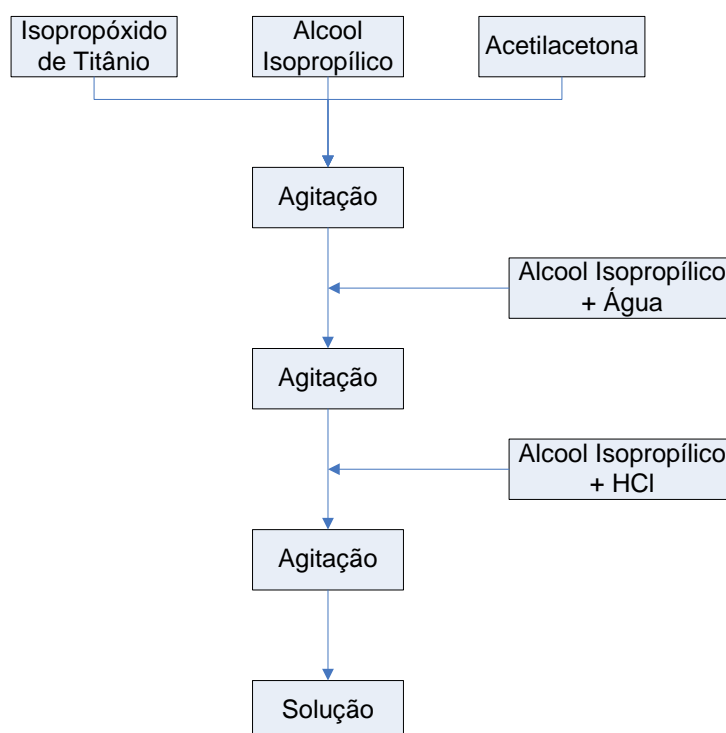
**Figura 29** - Solução C, estável após o preparo de coloração amarela.



Fonte: do próprio autor

Antes do processo *dip-coating*, a solução a foi mantida em repouso durante 12h. Verificou-se que a solução permaneceu estável por um período superior a 60 dias. Desta forma, considerando as dificuldades encontradas e as diversas tentativas de obtenção de uma solução estável, a solução C foi considerada o primeiro importante resultado deste trabalho. A figura 30 apresenta o fluxograma simplificado utilizado para a preparação da **SOLUÇÃO C**.

**Figura 30** - Representação esquemática do preparo da solução sol-gel



Fonte: do próprio autor

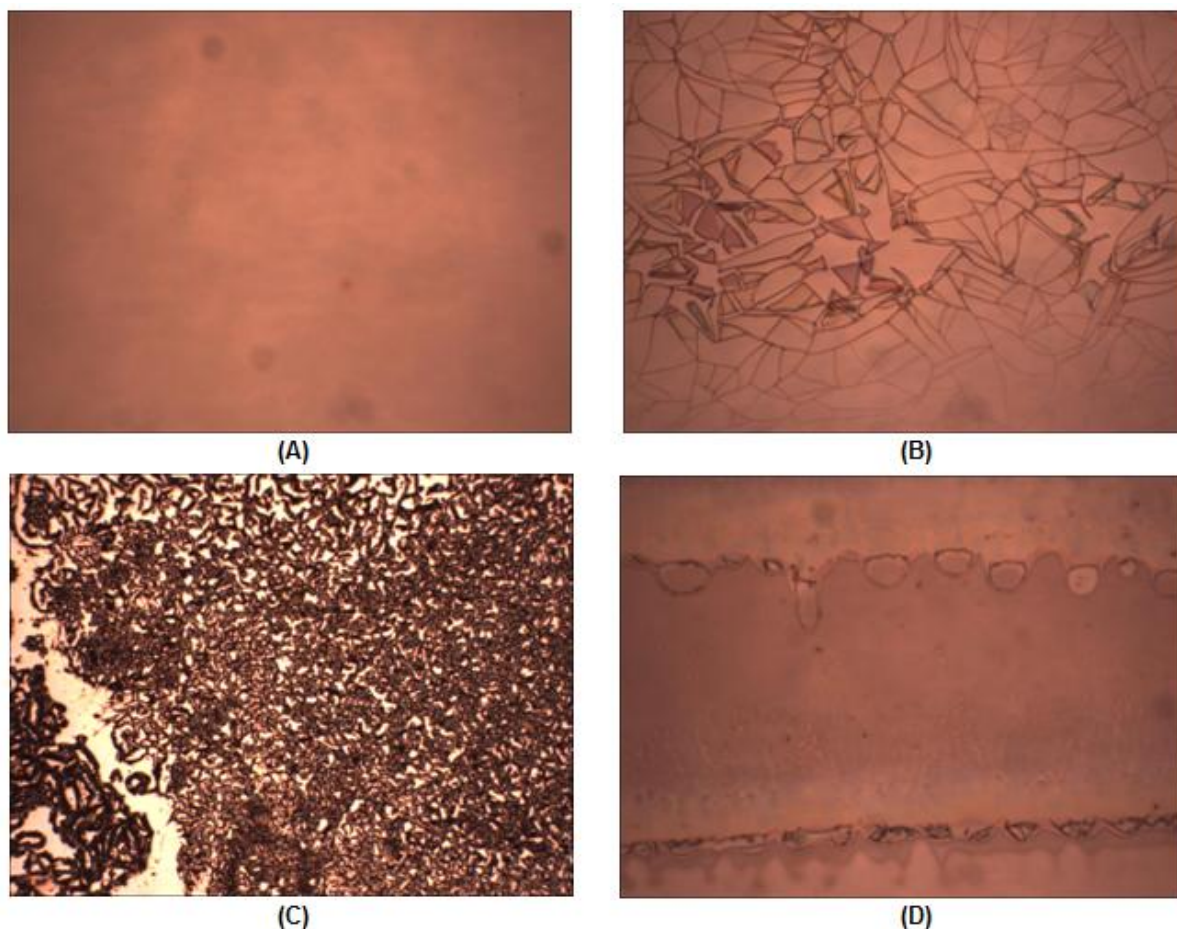
## 7.2 Microscopia óptica

Os filmes preparados com a **SOLUÇÃO B** e **SOLUÇÃO C** foram caracterizados por microscopia óptica para avaliação da sua integridade e possíveis presenças de imperfeições. Verificou-se durante o desenvolvimento desse trabalho que a etapa de limpeza e secagem dos substratos é de fundamental importância para a obtenção de filmes homogêneos.

Os filmes obtidos a partir da **SOLUÇÃO B** resultaram em filmes opacos com presença de diversas falhas como trincas ou falta de aderência. Os defeitos nos filmes foram aparentes após o procedimento de secagem, antes mesmo do tratamento térmico. Nas imagens obtidas no microscópio óptico com ampliação de 160 x, figura 31, é possível verificar a integridade do filme obtido a partir da **SOLUÇÃO C**, e também a ocorrência de diferentes defeitos nos filmes produzidos pela **SOLUÇÃO B**. O filme da imagem (b) possui diversas trincas. A imagem (c) foi obtida de um filme opaco, com a precipitação e formação de um aglomerado de partículas de  $\text{TiO}_2$ . A imagem (d) mostra a região de borda de filmes produzidos a partir da **SOLUÇÃO B**.

A figura 31 (a) foi obtida de um filme produzido a partir da **SOLUÇÃO C**, nela pode-se verificar a ausência de falhas ou imperfeições. Os resultados discutidos nos próximos itens se referem aos filmes obtidos a partir da **SOLUÇÃO C**, onde foi utilizado estabilizante, com exceção do ensaio de transmitância que também foi realizado nos filmes obtidos a partir da **SOLUÇÃO B**.

**Figura 31** - Imagens de microscópio óptico (160x): a) Solução C; b) Solução B (formação de trincas); c) Solução B (aglomerado de partículas de  $\text{TiO}_2$ ); d) Região de borda Solução B.

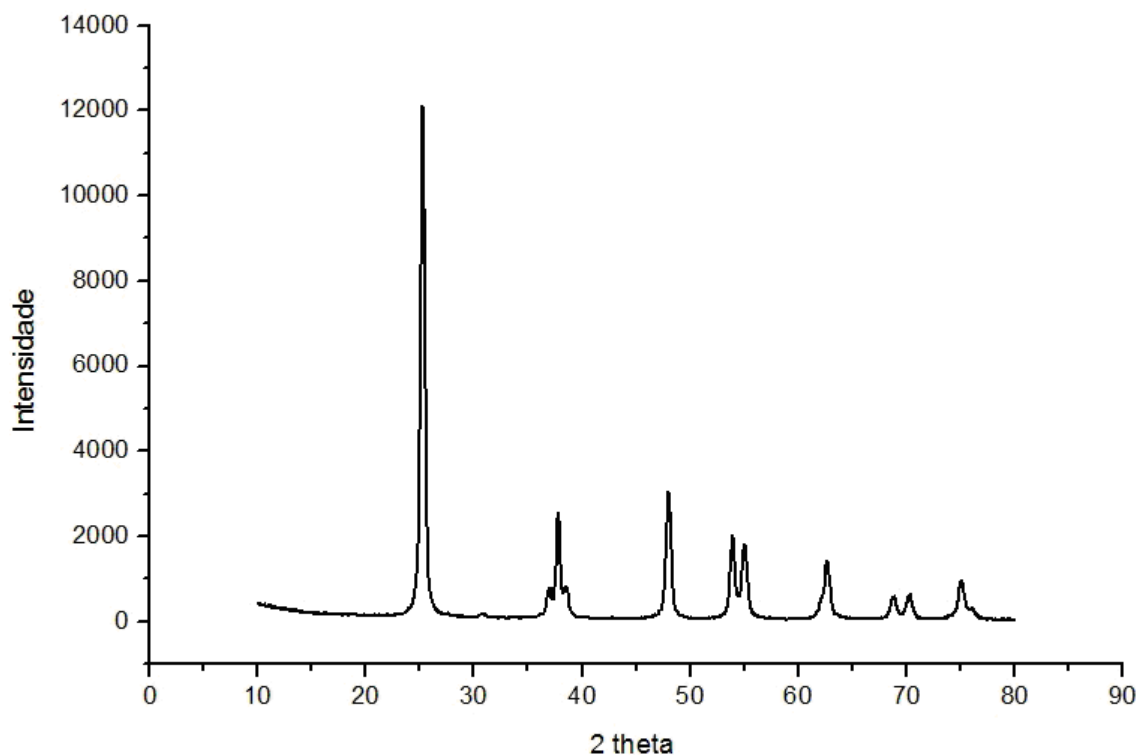


Fonte: do próprio autor

### 7.3 Difractometria de raios-X (DRX)

Foi realizado o ensaio de difração de raios-X de uma amostra de anatásio coloidal do fabricante *Sigma Aldrich* para verificação do padrão de difração que foi utilizado como referência e quando comparada ao banco de dados (PDF 02, ICDD 2003) para o anatásio, card: 782486, foi possível verificar as reflexões características da referida fase.



**Figura 32** - Difratoograma das amostras de TiO<sub>2</sub> forma alotrópica anatásio.

Fonte: do próprio autor.

A tabela 6 apresenta os parâmetros estruturais do anatásio.

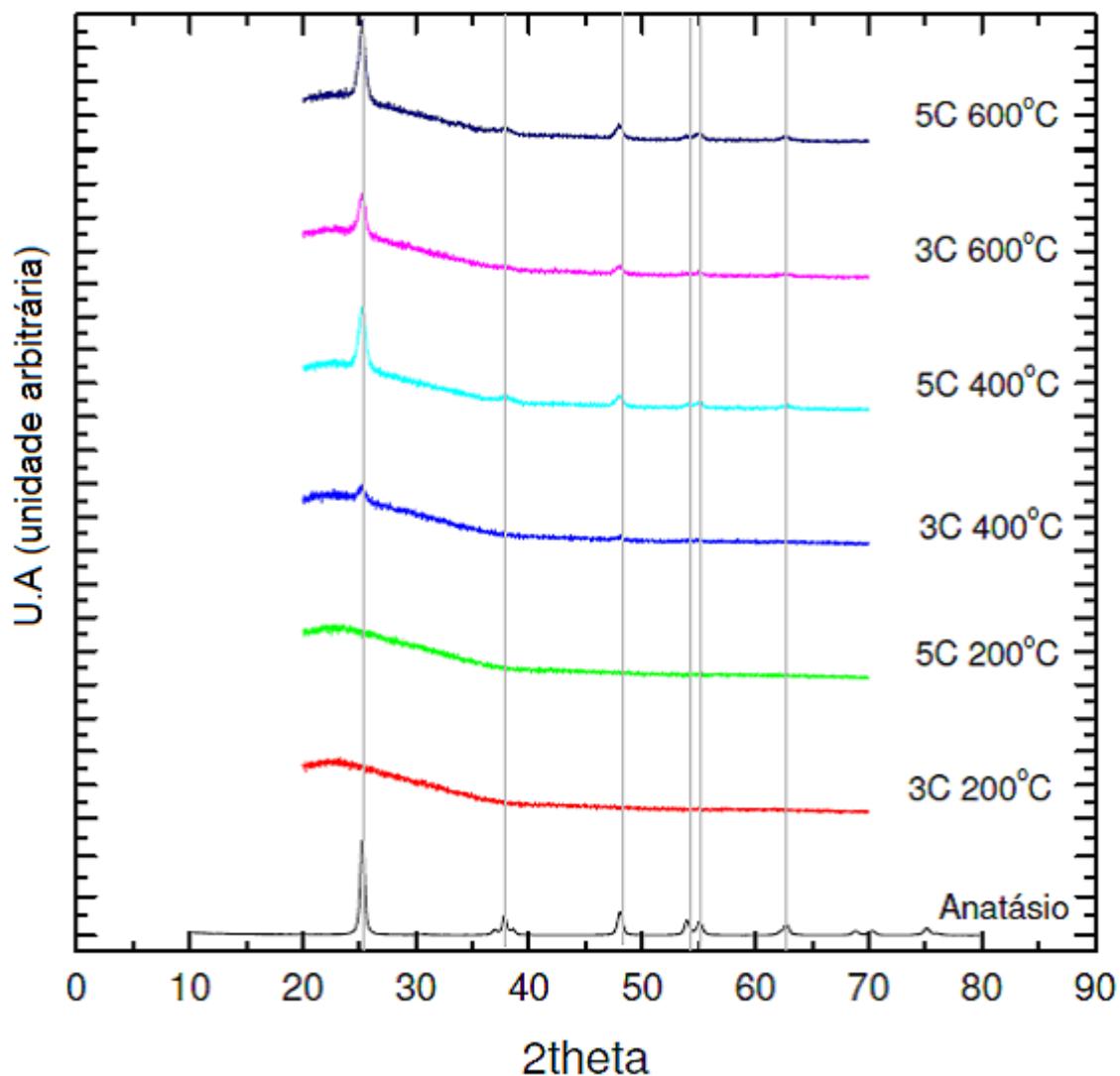
**Tabela 6:** Parâmetros estruturais do anatásio (PDF 02, ICDD 2003).

2-THETA	INTENSIDADE	PLANOS CRSITALOGRAFICOS		
		H	K	L
25.33	100.00	1	0	1
36.98	6.32	1	0	3
37.82	20.47	0	0	4
38.60	7.17	1	1	2
48.08	28.85	2	0	0
53.93	18.58	1	0	5
55.12	18.21	2	1	1
62.17	3.07	2	1	3
68.82	6.39	1	1	6
70.36	7.10	2	2	0
75.12	11.03	2	1	5
76.12	2.96	3	0	1

A confirmação das fases cristalinas presentes nos filmes de TiO<sub>2</sub> foi realizada pela análise de difração de raios-X (DRX) nas amostras com 3 e 5 camadas de recobrimento (3C e 5C), quando as mesmas foram tratadas termicamente a 400 e 600°C, uma vez que as amostras com apenas uma camada não apresentaram

espessura suficiente para verificação das fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$ . A figura 33 apresenta os difratogramas das amostras com 3 e 5 camadas tratadas a diferentes temperaturas, com resfriamento lento. Foi possível observar que os filmes tratados a  $200^\circ\text{C}$  possuem estrutura amorfa.

**Figura 33** - Difratograma do filme fino de  $\text{TiO}_2$  com diversas camadas e tratamentos térmicos com resfriamento lento.



Fonte: do próprio autor

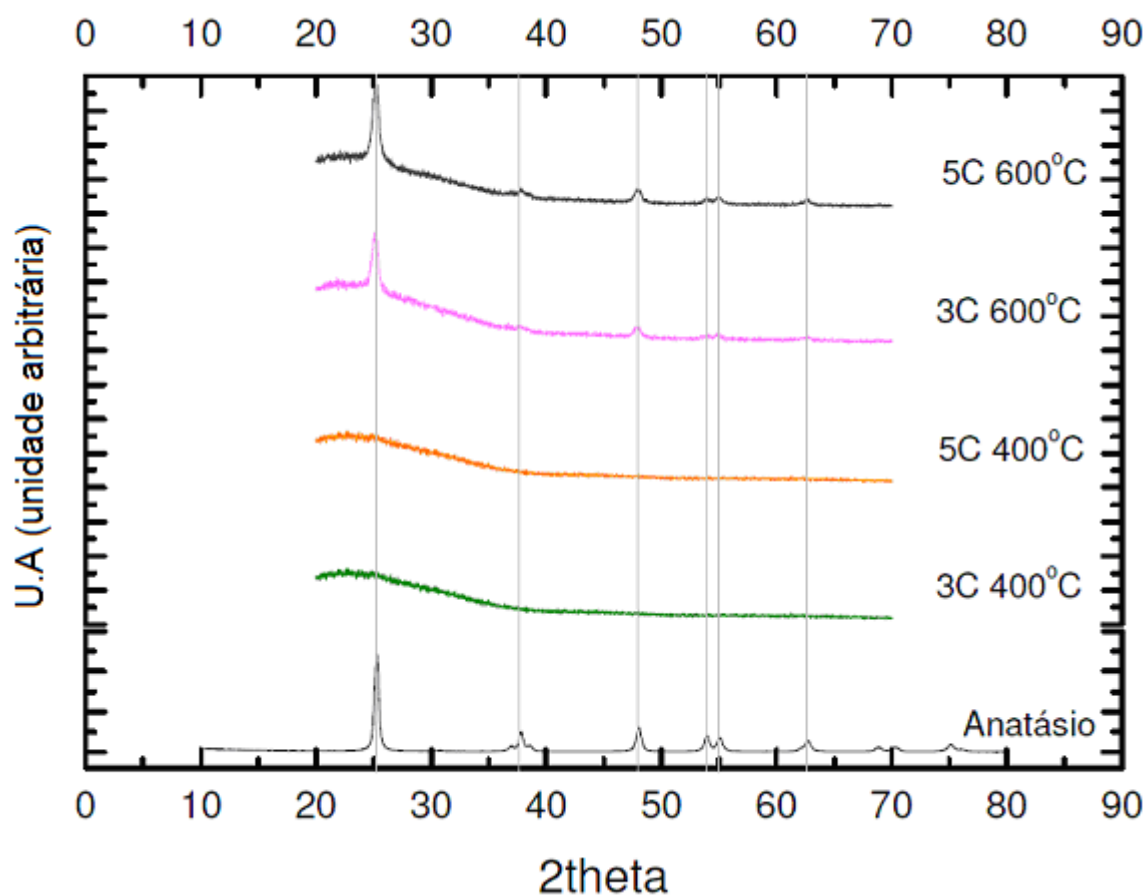
Nos filmes tratados a temperatura de  $400^\circ\text{C}$  com resfriamento lento, foram verificados a presença da fase cristalina anatásio através da reflexão correspondente ao plano (1 0 1) e da reflexão correspondente ao plano (2 0 0). A fase anatásio também é verificada, porém com maior intensidade, nos filmes tratados a  $600^\circ\text{C}$ . O aumento do número de camadas e consequente aumento da

espessura do filme contribuiu para maior intensidade dos picos das principais reflexões características do anatásio, o que pode ser explicado pela melhoria da incidência do feixe de raios-X. Quanto mais fino, mais difícil a medição.

Diante dos resultados obtidos pelo DRX, pode-se concluir que a cristalização na forma anatásio ocorreu a partir de 400°C. Verificou-se também que as demais formas cristalográficas, rutilo e brukita não estão presentes. Como já mencionado anteriormente Ahn et al. (2003, p. 4660), verificaram a presença da fase anatásio para temperaturas superiores a 400°C e formação de rutilo a partir de 800°C. Naceur et al. (2012, p. 422-428), Suciú *et al* (2009, p.1-4) também verificaram em seus estudos que para as temperaturas de tratamento térmico de 400°C e 600°C os filmes por eles produzidos apresentaram apenas a fase anatásio.

A figura 34 apresenta o difratograma dos filmes finos com 3 e 5 camadas de recobrimentos tratados a 400°C e 600°C com resfriamento rápido. Pode-se verificar que a elevada taxa de resfriamento impede a cristalização dos filmes tratados a 400°C, porém o resfriamento rápido não impossibilita a ordenação dos átomos de TiO<sub>2</sub> e conseqüente formação da fase cristalina anatásio nos filmes tratados a 600°C. Conclui-se então que a taxa de resfriamento é uma variável importante no processo de obtenção de filmes cristalinos na rota estudada. Desta forma, visando obter filmes constituídos pela fase cristalina anatásio, optou-se por produzir filmes tratados termicamente com resfriamento lento para caracterização em AFM e verificação da hidrofiliçidade fotoinduzida.

**Figura 34** - Espectro de transmitância UV-Vis de filme fino de  $\text{TiO}_2$  com 3 camadas de recobrimento e tratamento térmico de  $600^\circ\text{C}$ .

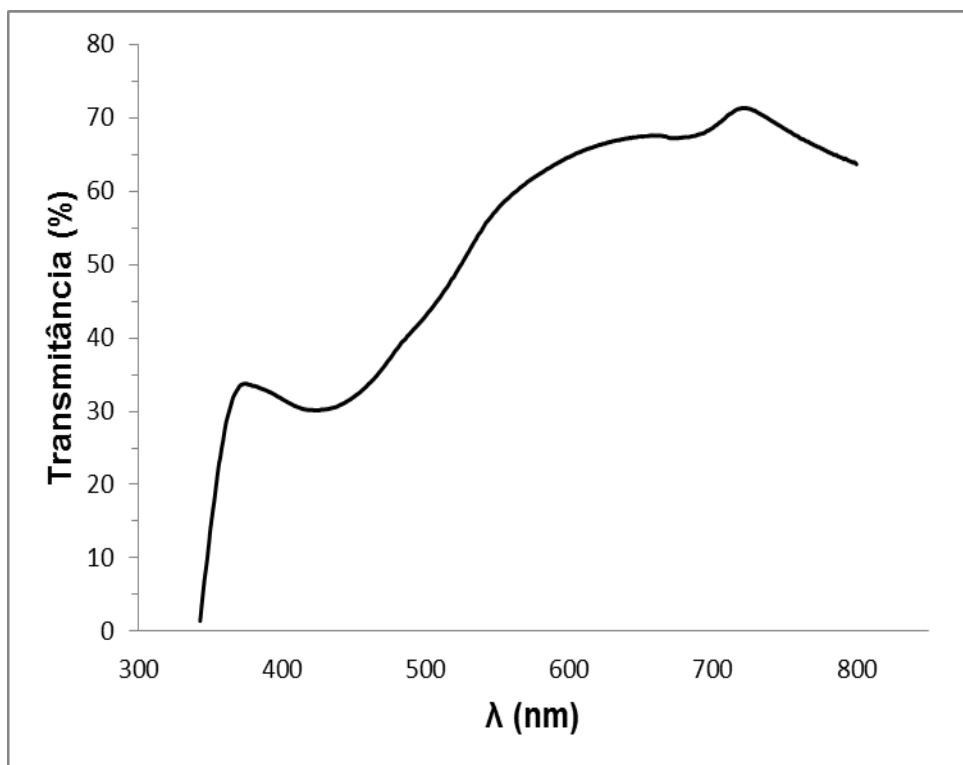


Fonte: do próprio autor

#### 7.4 Transmitância dos filmes de $\text{TiO}_2$

A figura 35 mostra o espectro de transmitância UV-Vis do filme fino de  $\text{TiO}_2$  com 3 camadas preparado a partir das soluções produzidas na fase inicial de desenvolvimento, **SOLUÇÃO B**, e tratado a  $600^\circ\text{C}$ . A análise foi realizada na faixa de comprimento de onda 350-800 nm, com recobrimento em ambas as faces do substrato. Observou-se uma grande variação da transmitância ao longo do espectro de radiação com aproveitamento de 70% da luz incidente a 700nm, valor considerado insatisfatório para utilização em painéis solares, pois ocasionaria elevada perda de sua eficiência.

**Figura 35** - Espectro de transmitância UV-Vis de filme fino de  $\text{TiO}_2$  com 3 camadas de recobrimento a partir da solução B e tratamento térmico de  $600^\circ\text{C}$  .

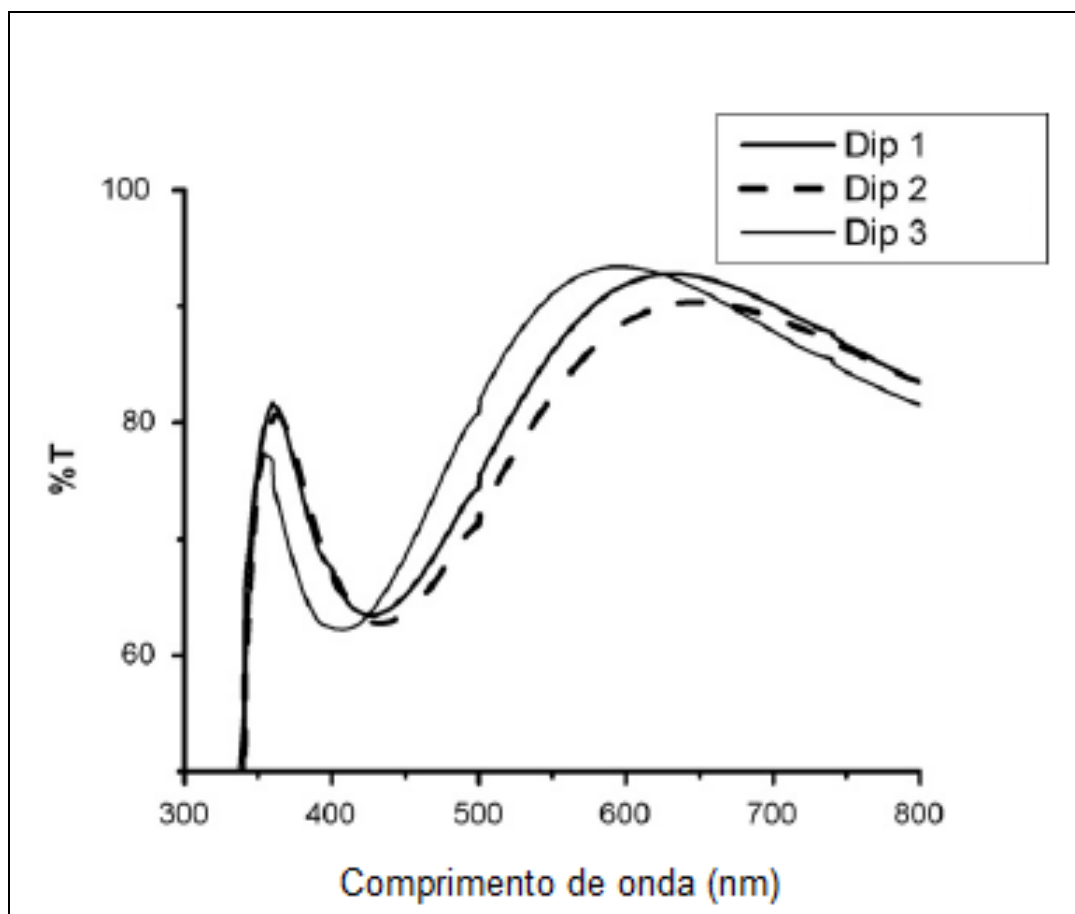


Fonte: do próprio autor

O espectro de transmitância encontrado nos filmes preparados a partir da **SOLUÇÃO B** pode ser considerado baixo quando comparado à algumas pesquisas, como por exemplo a realizada por Euvananont *et al* (2008, p. 1067-1071), que apresenta espectros com picos de até 90% de transmitância a 600nm, conforme figura 36, para que filme fino de  $\text{TiO}_2$  preparado pelo processo sol-gel. Neste caso, foram utilizados substratos de 1,5 mm de espessura com 1, 2 e 3 camadas de recobrimento e tratamento térmico de  $450^\circ\text{C}$ .

Como já mencionado anteriormente, a redução da transmitância gerada pelo recobrimento ocasionaria perdas de rendimento indesejáveis para aplicação em painéis solares, portanto, esta propriedade deve ser melhorada nos trabalhos futuros. Entretanto, para outras aplicações esta redução não seria necessariamente um problema, pois apesar do recobrimento causar uma redução de 5 a 10% na transmitância da luz solar, a falta dele facilita o acúmulo de sujeira, o que poderia causar uma perda de transmitância maior.

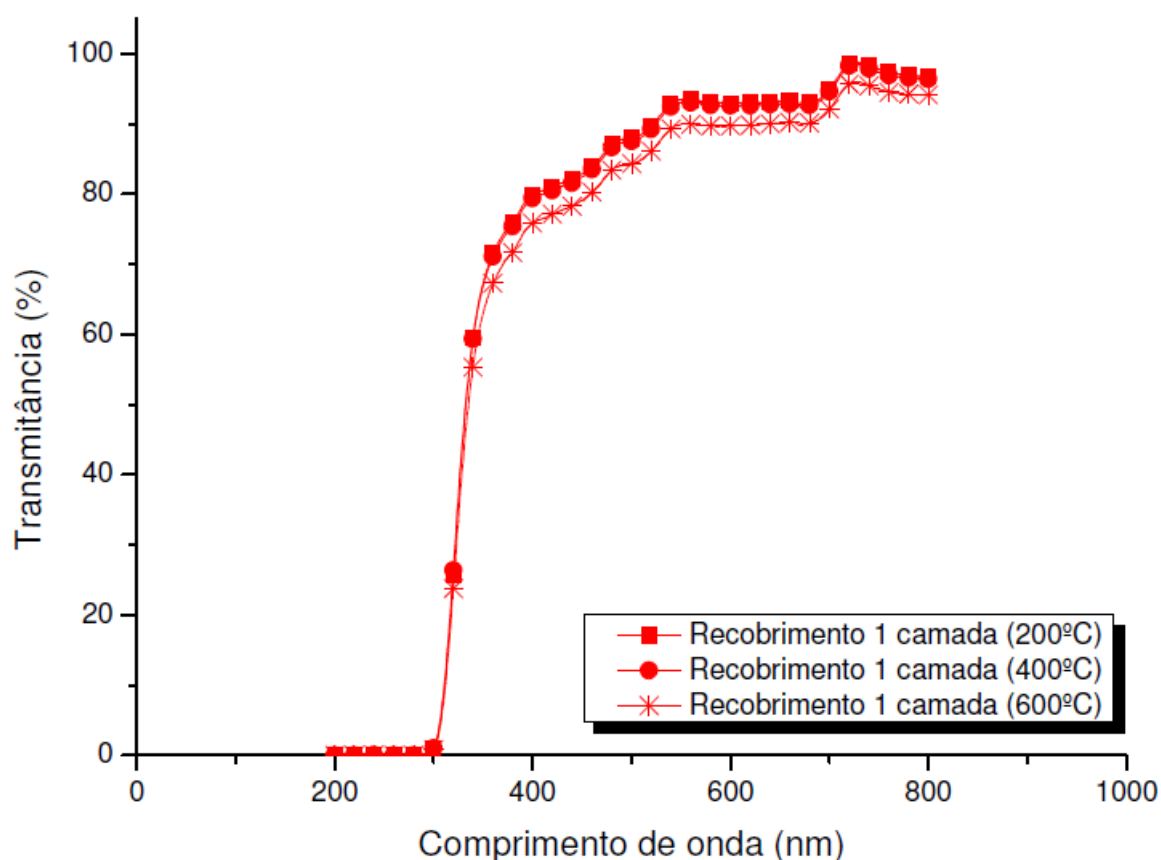
**Figura 36** - Espectro de transmitância UV-Vis de filme fino de  $\text{TiO}_2$  com 1, 2 e 3 camadas e tratamento térmico de  $450^\circ\text{C}$ .



Fonte: Euvananont et al., 2008.

Os resultados de transmitância na região UV-Vis apresentados a seguir foram realizados nos filmes obtidos a partir da solução sol-gel final, **SOLUÇÃO C**. A figura 37 apresenta os resultados do ensaio de transmitância dos filmes com 1 camada de recobrimento. Através desses resultados, pode-se verificar que nos filmes com uma camada houve uma ligeira redução na transmitância do filme tratado a  $600^\circ\text{C}$  quando comparado aos filmes tratados a  $400$  e  $600^\circ\text{C}$ .

**Figura 37** - Espectros de transmitância UV-Vis de filme fino de  $\text{TiO}_2$ , com uma camada e diferentes temperaturas de tratamento térmico.



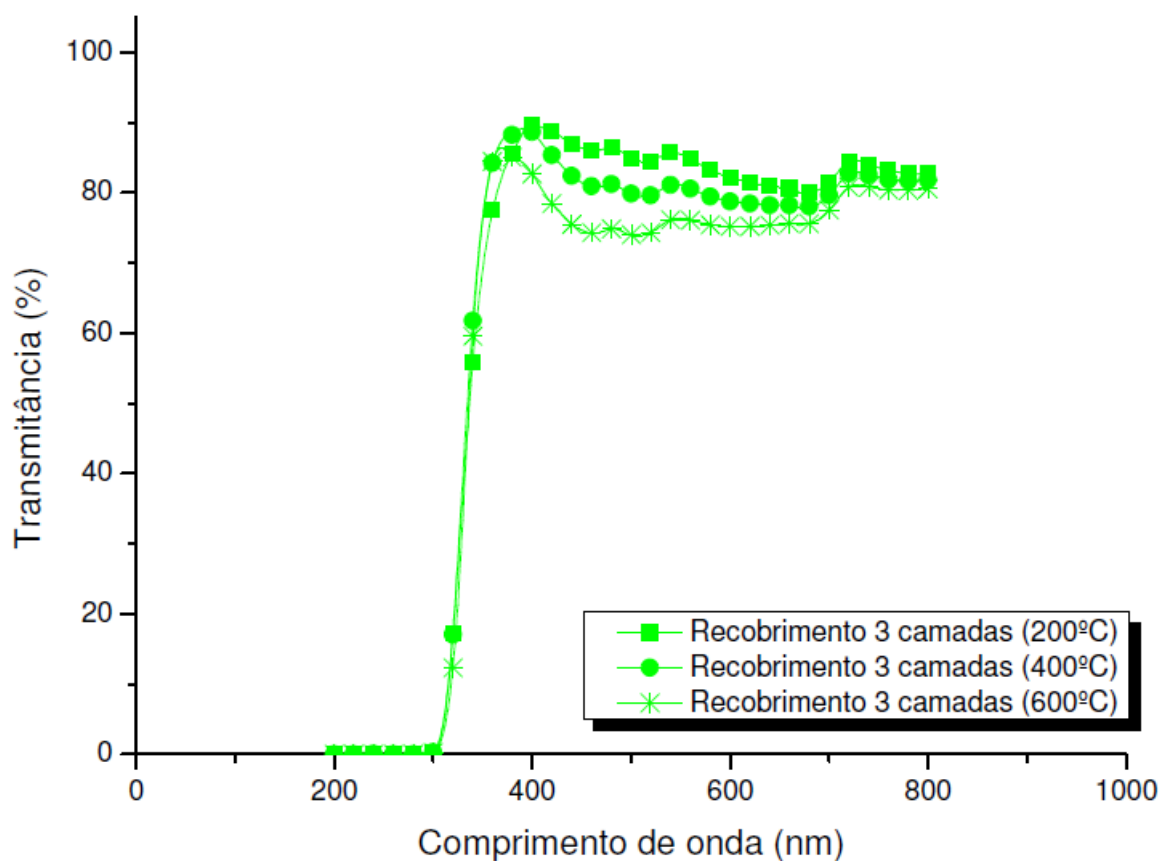
Fonte: do próprio autor

A figura 38 apresenta os resultados de transmitância dos filmes com 3 camadas de recobrimento, tratados termicamente a 200, 400 e 600°C. Através desses resultados, é possível verificar que nesses filmes a temperatura de tratamento térmico tem significativa influência na transmitância. Desta forma, verificou-se uma redução na transmitância com a elevação da temperatura de tratamento térmico com reduções superiores a 10% em algumas regiões do espectro quando comparados os filmes tratados a 200 e 600°C. Essa redução pode ser relacionada com a formação da fase cristalina anatásio e também ao aumento do tamanho de grão. A diminuição da transmitância nos filmes tratados a temperaturas superiores também foi verificado por Mechiakh *et al* (2007, p. 645-651) em suas pesquisas.

Saini *et al* (2003, p. 4660–4666) estudou a variação das propriedades ópticas de filmes fino de  $\text{TiO}_2$  produzidos pelo processo sol-gel e tratados a diferentes temperaturas e associa a diminuição da transmitância ocorrida com o aumento da

temperatura à maior absorção da luz incidente gerada pelo aumento do tamanho dos grãos.

**Figura 38** - Espectros de transmitância UV-Vis de filme fino de  $\text{TiO}_2$ , com três camadas e diferentes temperaturas de tratamento térmico.

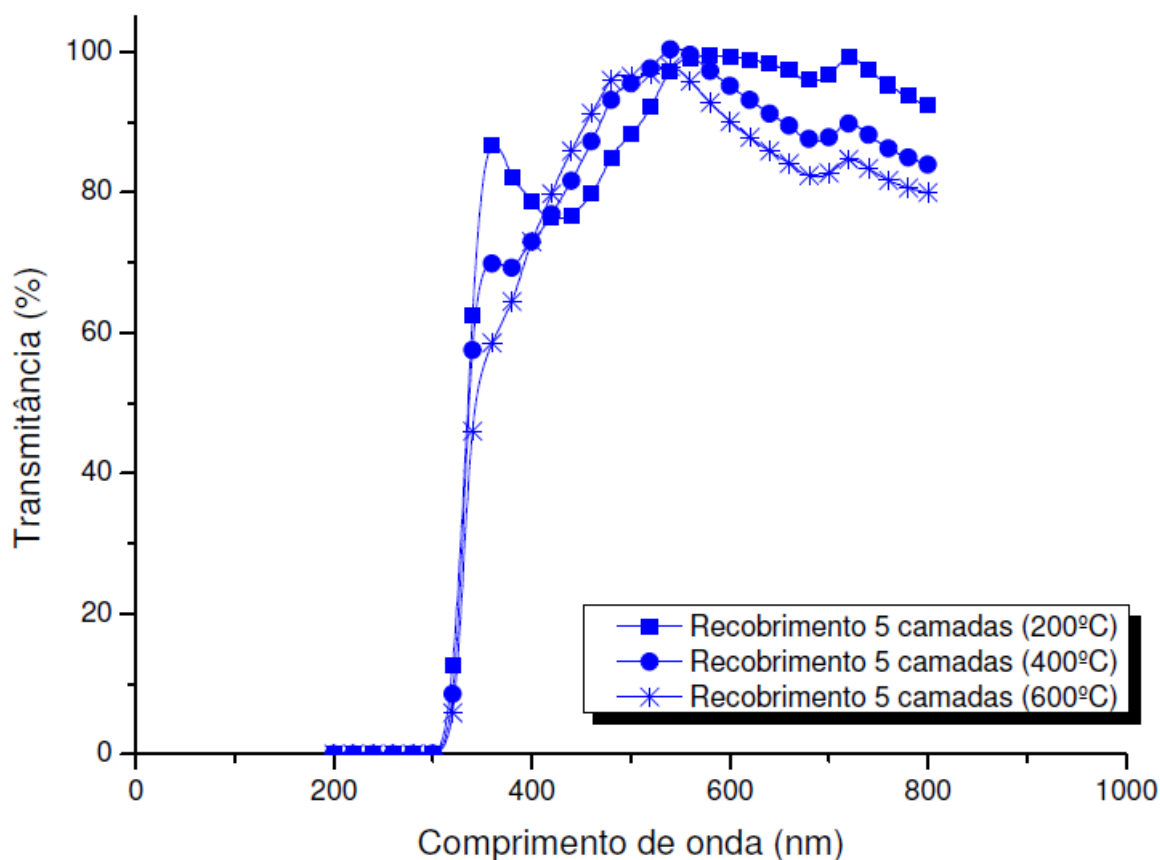


Fonte: do próprio autor

A figura 39 apresenta os resultados do ensaio de transmitância realizado nos filmes com 5 camadas e tratados termicamente a 200, 400 e 600°C. Novamente verificou-se a redução da transmitância dos filmes com a elevação da temperatura de tratamento térmico, porém essa redução não foi constante em todo o espectro analisado. A redução da transmitância foi maior a partir de do comprimento de onda de 500nm.



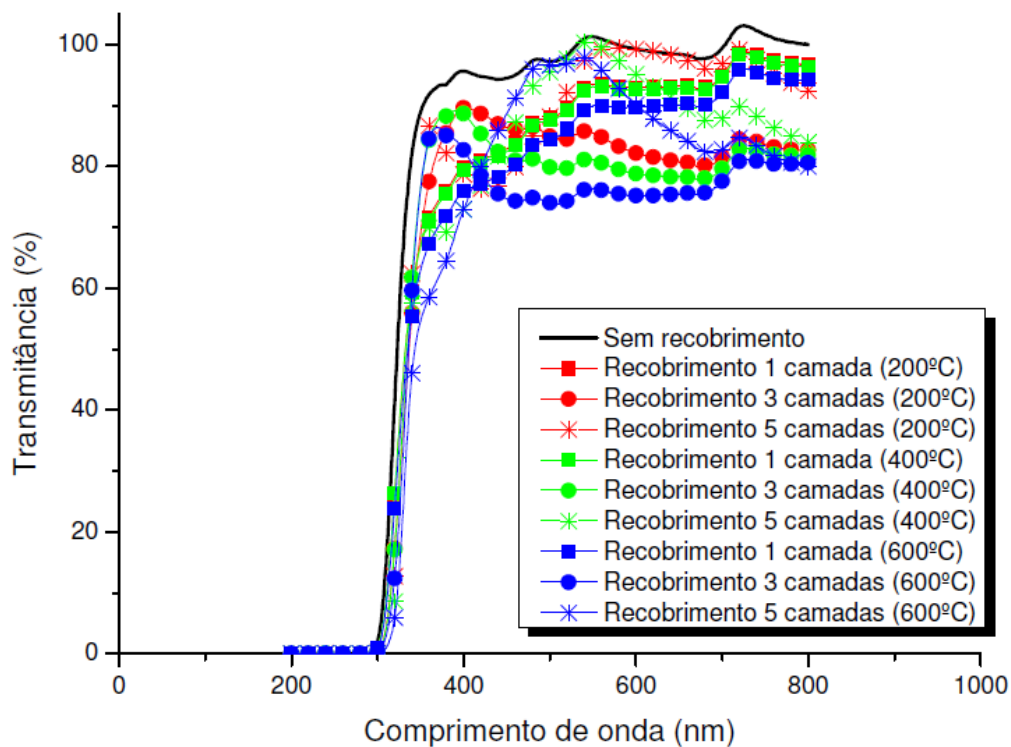
**Figura 39** - Espectros de transmitância UV-Vis de filme fino de  $\text{TiO}_2$ , com cinco camadas e diferentes temperaturas de tratamento térmico.



Fonte: do próprio autor

A figura 40 apresenta o espectro de transmitância UV-Vis dos filmes de  $\text{TiO}_2$  com 1, 3 e 5 camadas de recobrimento e tratados a diferentes temperaturas e também o espectro do substrato sem recobrimento. Através do espectro, é possível verificar que todas as amostras recobertas apresentaram redução na transmitância quando comparadas ao substrato sem recobrimento. Foi possível verificar também que nos filmes de mesma espessura, ou seja, mesmo número de camadas a elevação da temperatura de tratamento térmico reduziu a transmitância, indicando assim a grande influência do tratamento térmico.

**Figura 40-** Espectros de transmitância UV-Vis de filme fino de  $\text{TiO}_2$ , com diferentes camadas e tratamentos e substrato sem recobrimento.

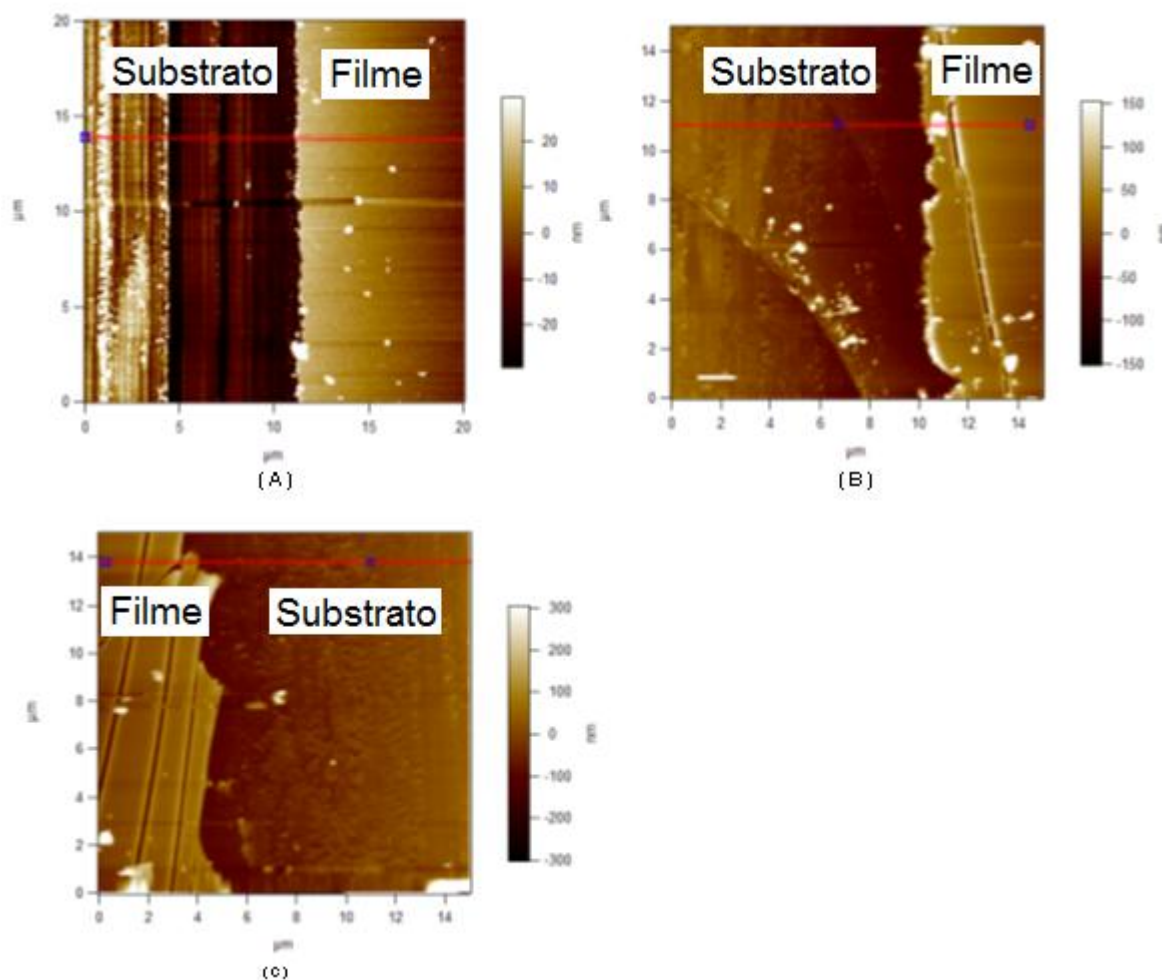


Fonte: do próprio autor

## 7.5 Microscopia de força atômica

As medidas das espessuras dos filmes tratados à temperatura de  $400^\circ\text{C}$  são apresentadas na tabela 7. Os filmes de uma camada apresentaram valor médio de 45 nm, foram verificadas espessuras por camadas inferiores nos filmes com mais camadas, tal característica sugere que durante o tratamento térmico ocorre uma densificação proporcional ao número de camadas. Foi medido a espessura média de 118 nm e 170 nm para os filmes de 3 e 5 camadas, respectivamente. Os filmes se apresentaram bastante finos com espessuras inferiores a algumas citadas na literatura. Como exemplo, pode-se citar Euvananont *et al* (2008, p. 1067) que produziu filmes de 1 e 3 camadas com espessuras de 116,5 nm e 360 nm, respectivamente. A figura 41 apresenta as imagens dos riscos nos filmes com 1, 3 e 5 camadas.

**Figura 41** - Imagens de AFM com risco para verificação da espessura: a) 1 camada; b) 3 camadas; c) 5 camadas.



Fonte: do próprio autor

**Tabela 7:** Medidas de espessura dos filmes tratados a 400°C

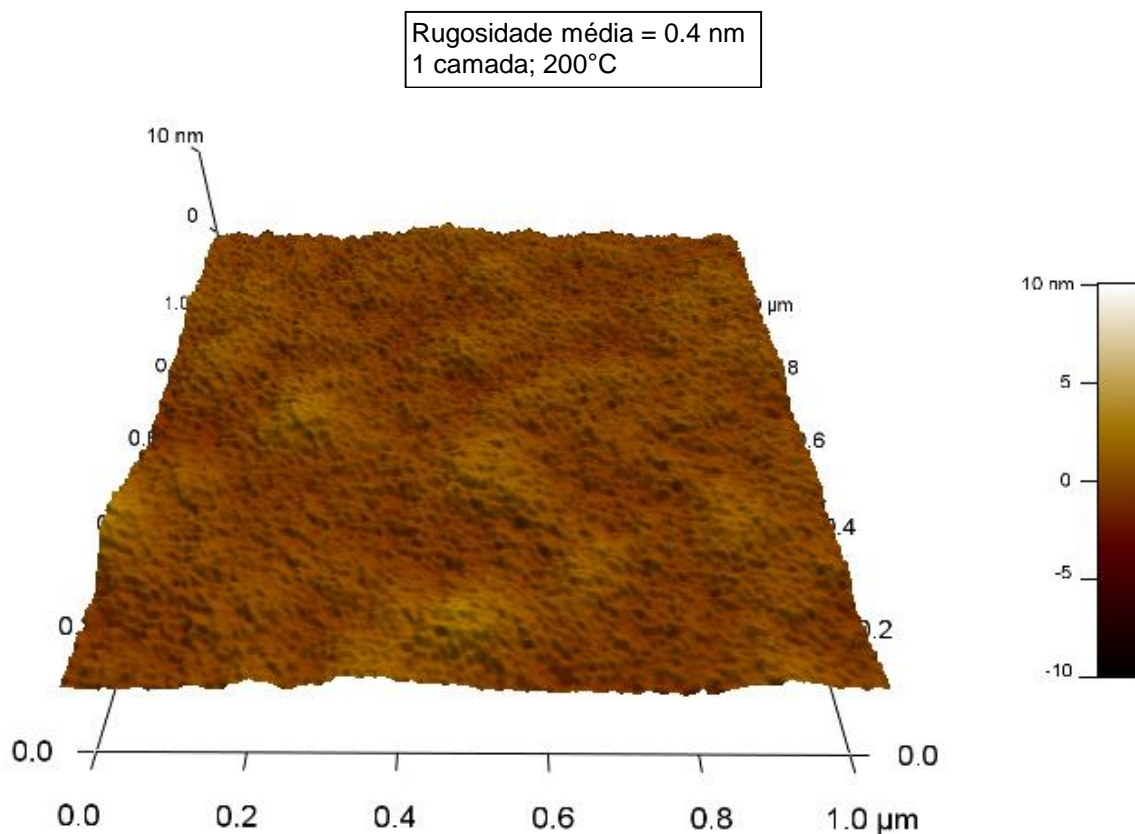
Filmes	Pontos dz (nm)							Média (nm)	Desvio padrão (nm)
	dz 1	dz 2	dz 3	dz 4	dz 5	dz 6	dz 7		
1 camada	45	43	47	46	46	47	44	45	0,174964
3 camadas	114	118	120	113	125	126	110	118	1,632993
5 camadas	164	166	167	177	160	165	188	170	2,274526

Fonte: do próprio autor

Na amostra com 1 camada, tratada à temperatura de 200°C, verificou-se que o filme possui uma superfície homogênea com rugosidade média de 0,4nm sem a presença de grãos projetados para fora da superfície, figura 42. No filme com 1 camada, tratado à temperatura de 400°C, foi verificado o início da formação de grãos de anatásio com a presença de algumas partículas segregadas à superfície, entretanto,

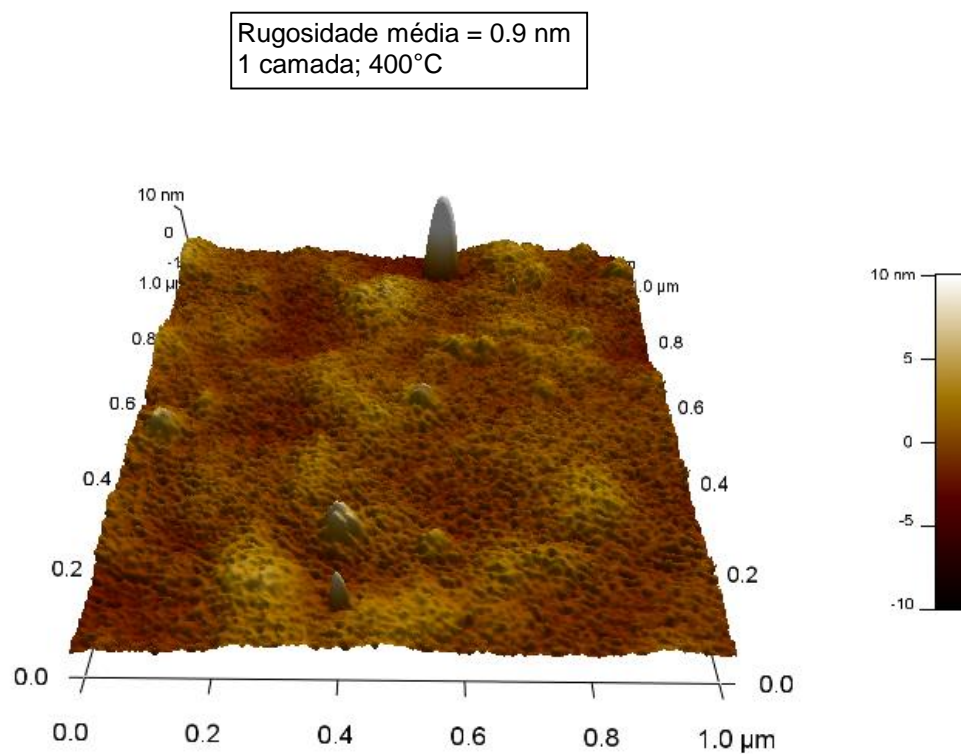
sem crescer significativamente a rugosidade por se tratar do valor médio com valor igual a 0,9nm, figura 43. Para temperatura de 600°C é verificado a presença de grãos bem definidos e uniformemente distribuídos por toda a superfície com uma rugosidade média igual a 4nm, bastante superior às demais, figura 44.

**Figura 42** - Imagens de AFM e filmes com 1 camada tratado a 200°C;



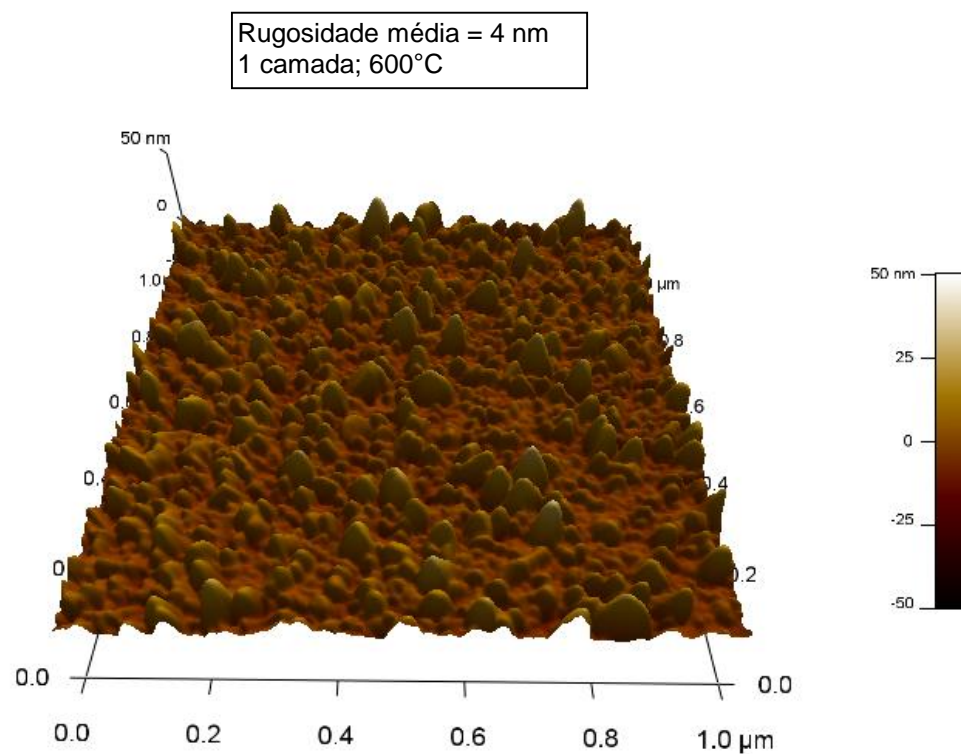
Fonte: do próprio autor

**Figura 43** - Imagens de AFM e filmes com 1 camada tratado a 400°C;



Fonte: do próprio autor

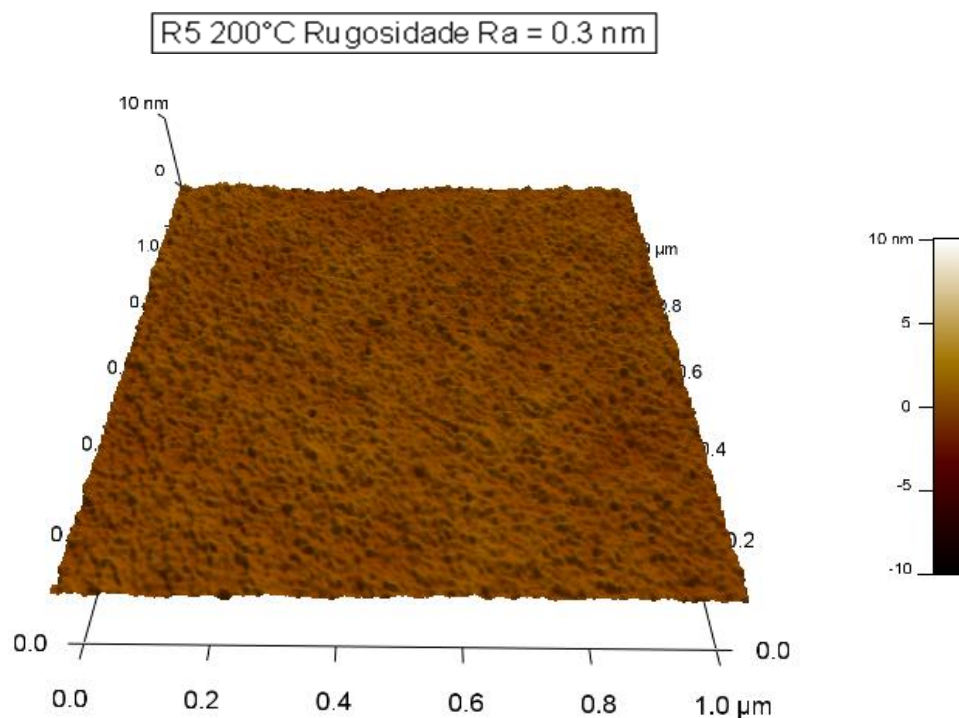
**Figura 44** - Imagens de AFM e filmes com 1 camada tratado a 600°C;



Fonte: do próprio autor

A figura 45 mostra a rugosidade do filme com 5 camadas tratado termicamente a 200°C. Pode-se verificar que o filme apresentou baixa rugosidade média com valor de 0,3nm. A figura 46 apresenta os resultados de rugosidade média do filme com 5 camadas e tratado a 400°C. A partir desse resultado foi possível verificar o aumento da rugosidade do filme quando comparado ao filme tratado a 200°C, apresentando valor de rugosidade média igual a 1,0nm. A rugosidade do filme com 5 camadas é apresentada na figura 47. Esse filme também apresentou valor de rugosidade média superior ao filme tratado a 400°C com valor igual a 2,7nm. Assim como os filmes com 1 camada, os filmes com 5 camadas, apresentaram um aumento da rugosidade com a elevação da temperatura de tratamento térmico.

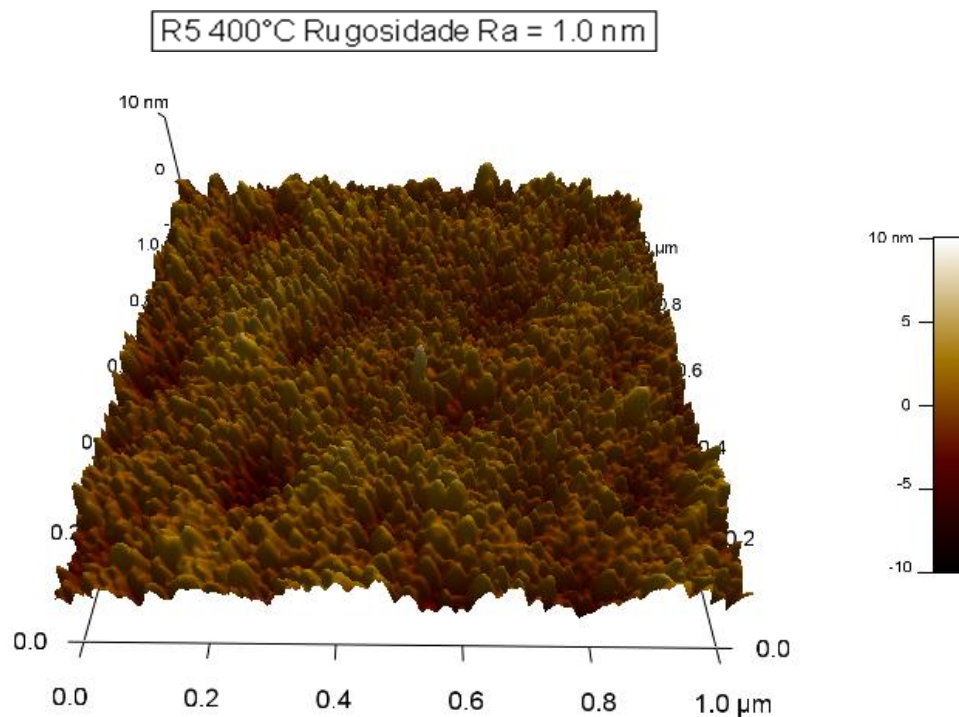
**Figura 45** - Imagens de AFM e filmes com 5 camadas tratado a 200°C;



Fonte: do próprio autor

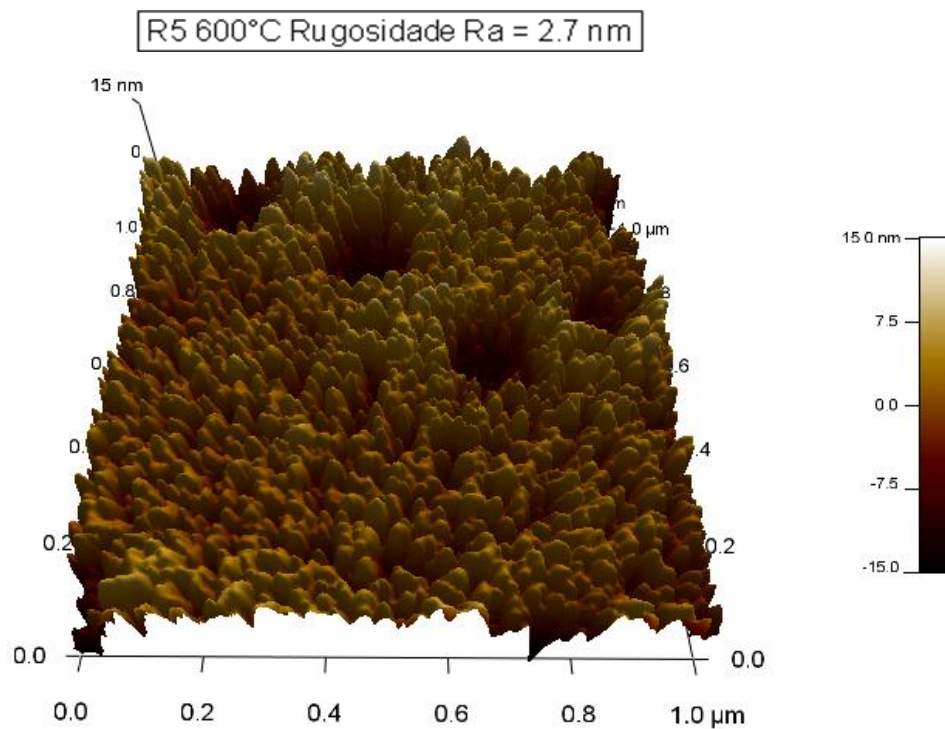


**Figura 46** - Imagens de AFM e filmes com 5 camadas tratado a 400°C;



Fonte: do próprio autor

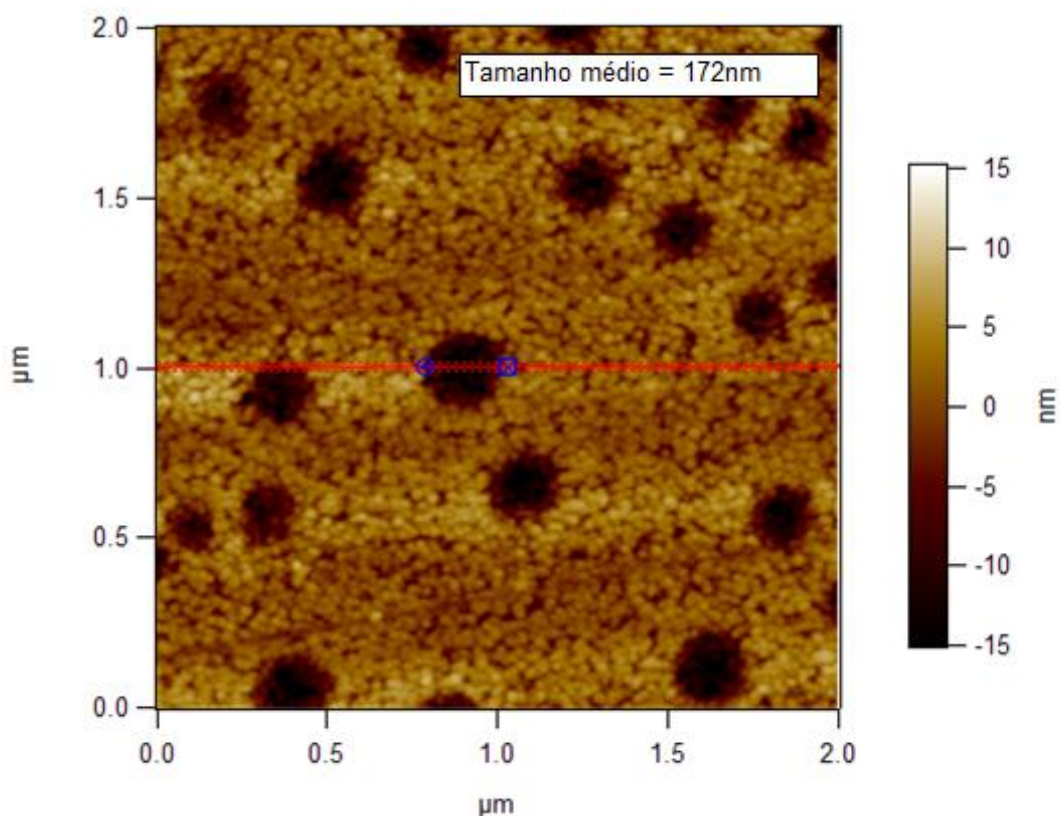
**Figura 47** - Imagens de AFM e filmes com 5 camadas tratado a 600°C;



Fonte: do próprio autor

Nos filmes tratados a 600°C com 5 camadas, foi possível verificar a ocorrência da formação de poros, essa ocorrência modifica a morfologia do filme, elevando a rugosidade e influenciando diretamente o ângulo de contato e conseqüentemente a molhabilidade da superfície. A presença de poros nos filmes tratados a 600°C é apresentada na figura 48.

**Figura 48** - Imagens de AFM de ocorrência de poros em filme tratado a 600°C com 5 camadas.

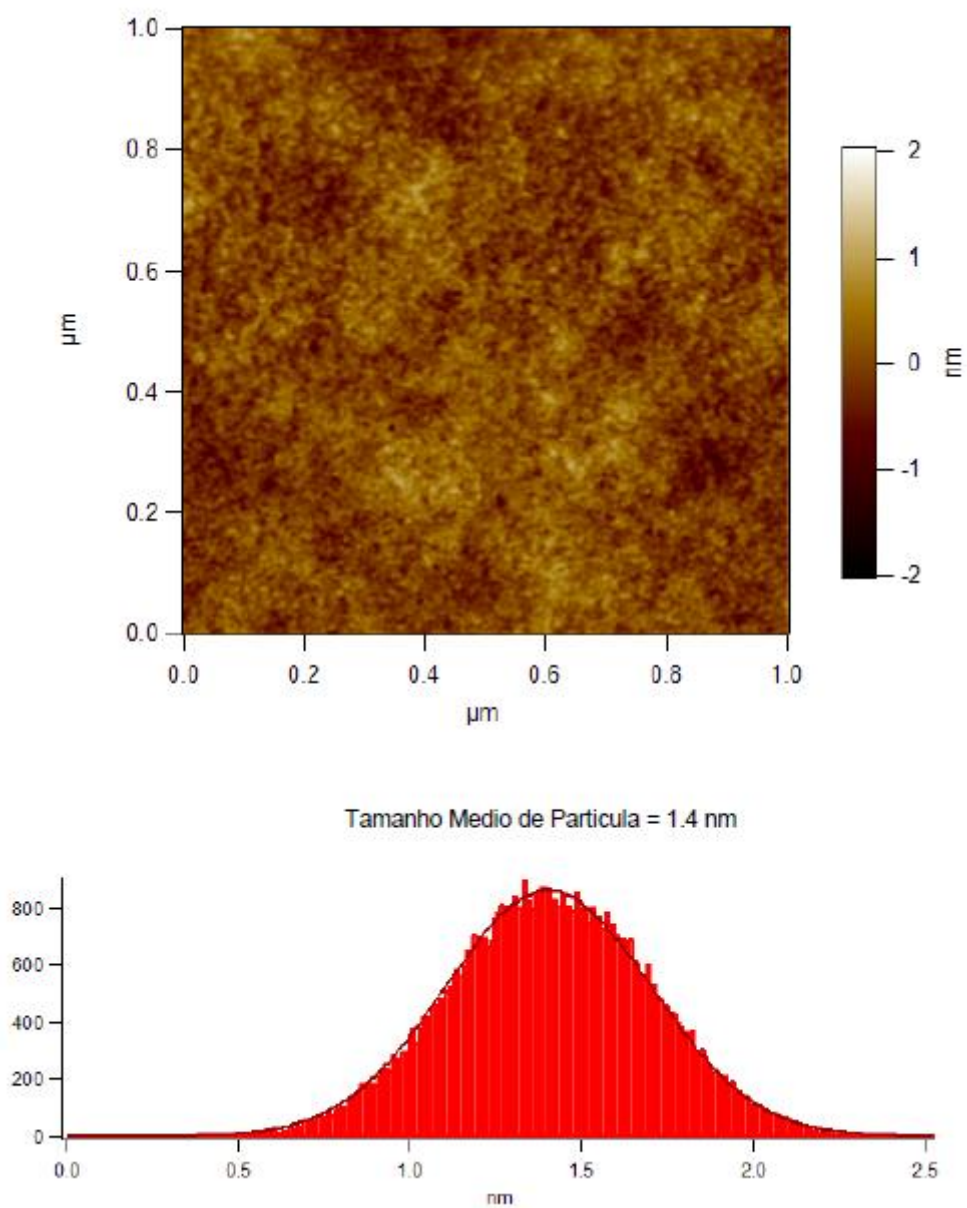


Fonte: do próprio autor

A figura 49 apresenta o tamanho médio das partículas que compõem o filme com 5 camadas tratado a 200°C, através desse resultado pode-se verificar que o filme é formado por partículas de tamanho reduzido com apenas 1,4nm. Esse resultado corrobora os obtidos no ensaio de difratometria de raios-X, que não verificou a formação de cristais de anatásio no filme tratado a 200°C.



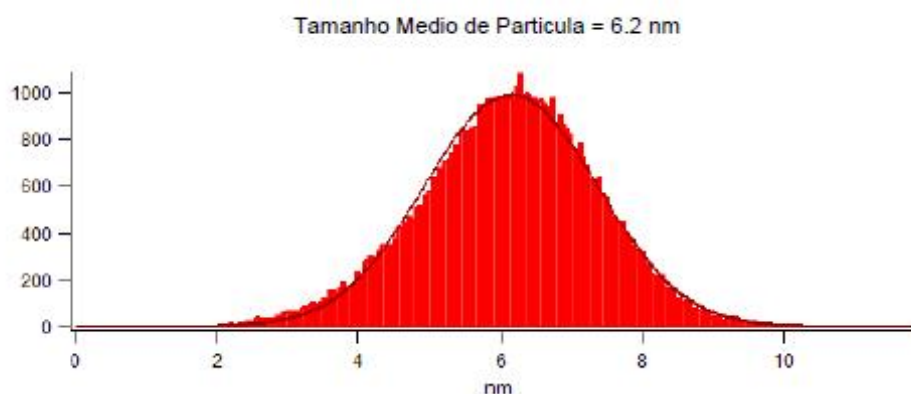
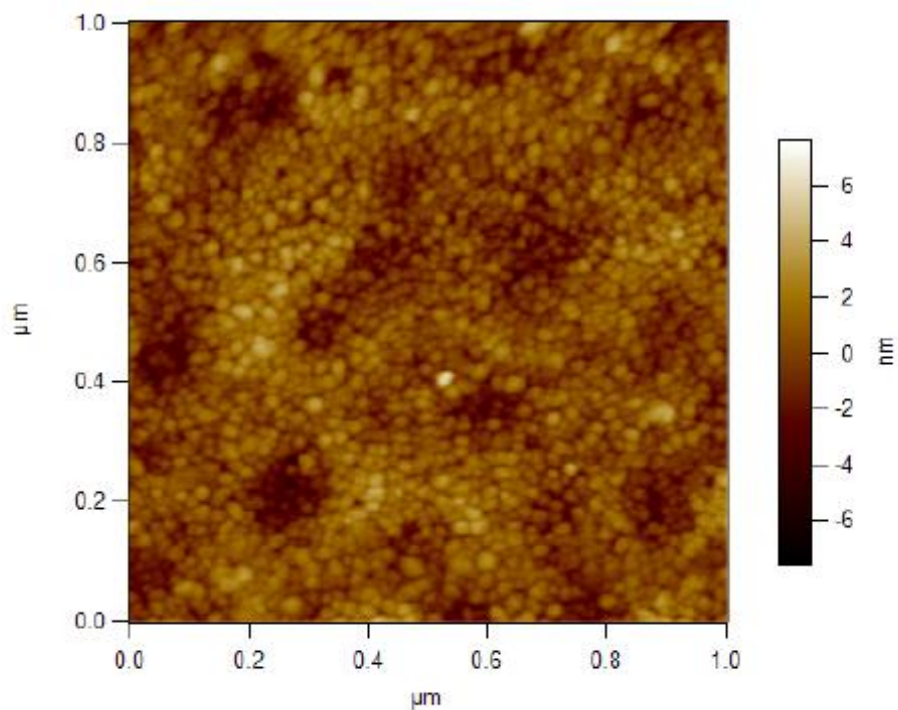
**Figura 49** - Imagens de AFM com tamanho médio das partículas dos filmes com 5 camadas: tratado a 200°C.



Fonte: do próprio autor

Também conforme verificado no ensaio de difratometria de raios-X, a realização do ensaio de AFM permitiu verificar a ocorrência dos cristais de anatásio presentes nos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  tratados a 400°C e 600°C. A figura 50 apresenta o tamanho médio das partículas do filme com 5 camadas tratado a 400°C, nela é verificado a presença de cristais de anatásio com tamanho médio de 6,2nm.

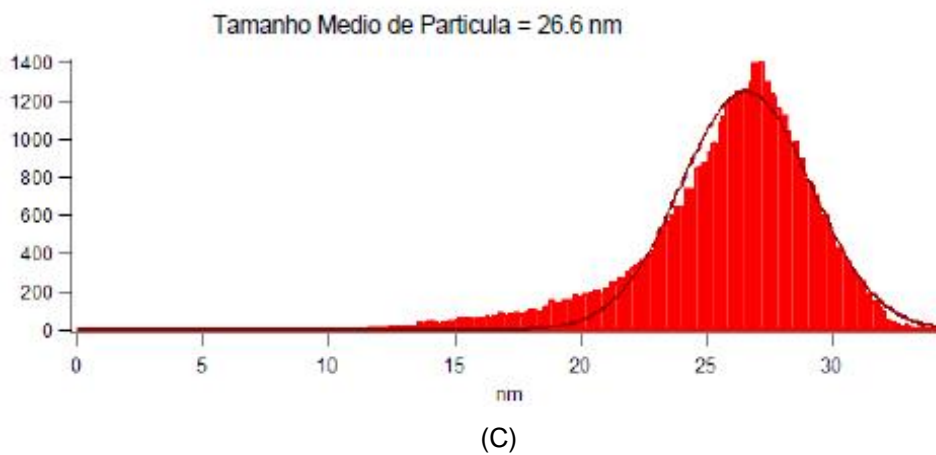
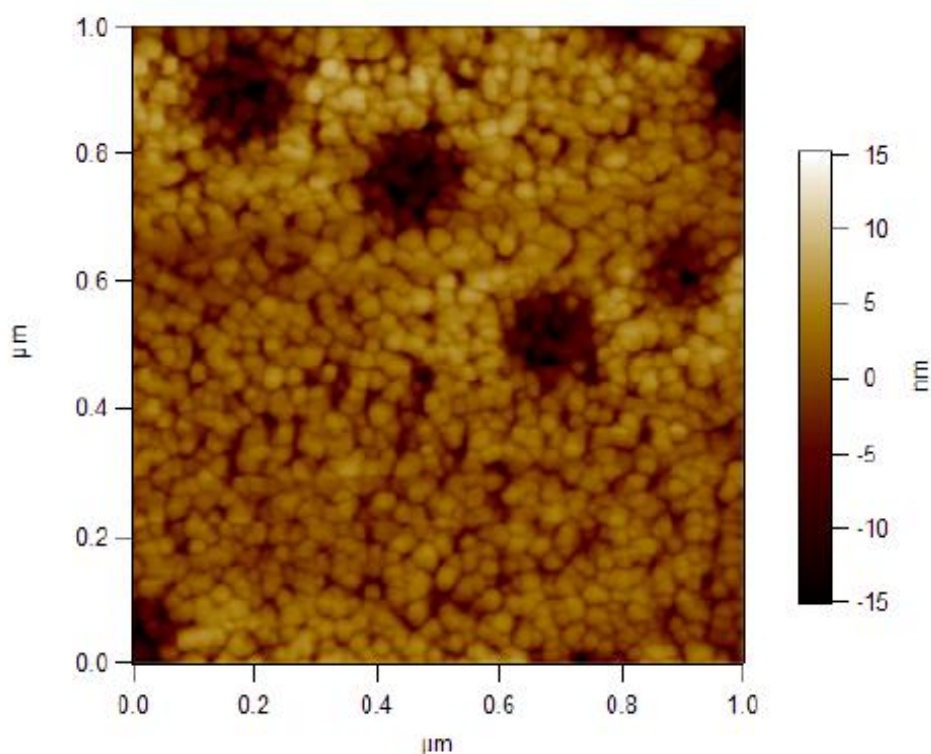
**Figura 50** - Imagens de AFM com tamanho médio das partículas dos filmes com 5 camadas: tratado a 400°C.



Fonte: do próprio autor

A figura 51 apresenta o tamanho médio das partículas dos filmes com 5 camadas tratados a 600°C. Foi possível verificar a presença e o aumento dos grãos de anatásio, apresentando um tamanho médio de 26,6nm.

**Figura 51** - Imagens de AFM com tamanho médio das partículas dos filmes com 5 camadas tratado a 600°C.



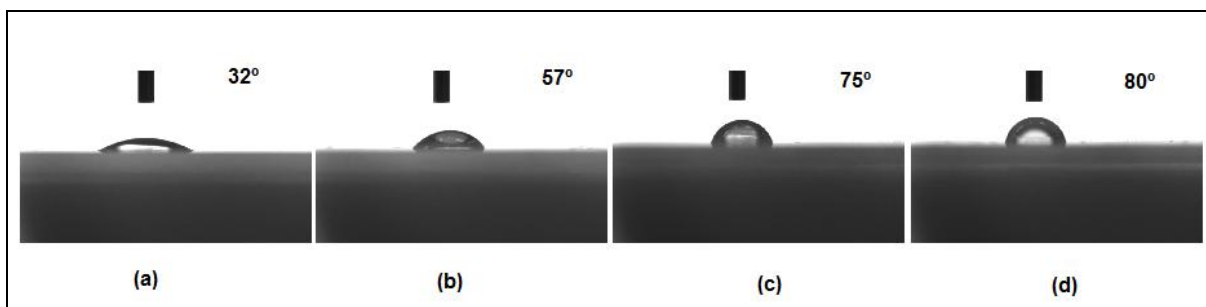
(C)  
Fonte: do próprio autor

## 7.6 Ângulo de contato

Inicialmente, a medida do ângulo de contato foi realizada no substrato sem recobrimento e nas amostras com 1, 3 e 5 recobrimentos tratadas a 200 °C.

A figura 52 apresenta as gotas de água deionizada depositadas sobre as superfícies e seus respectivos ângulos de contato.

**Figura 52** - Ângulos de contato de uma gota de água deionizada sobre as superfícies: a) substrato de vidro sem recobrimento $\text{TiO}_2$ ; b) 1 camada, tratada a  $200^\circ\text{C}$ ; c) 3 camadas, tratada a  $200^\circ\text{C}$ ; d) 5 camadas, tratada a  $200^\circ\text{C}$ ;

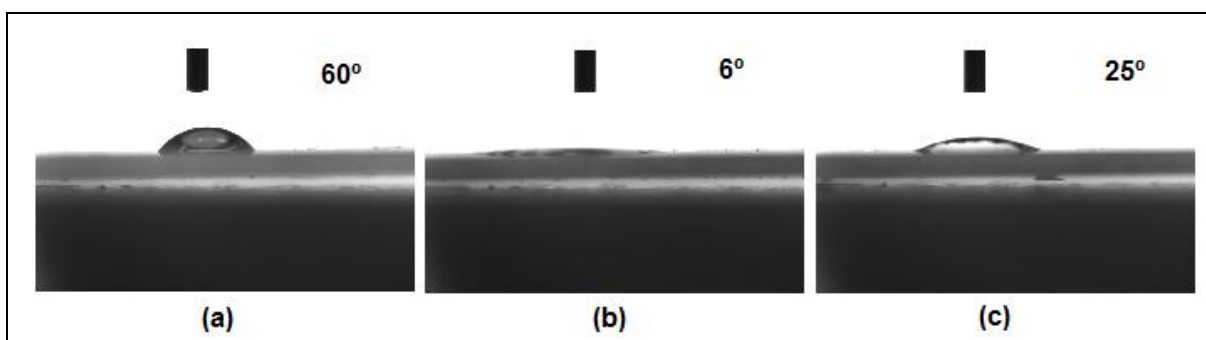


Fonte: do próprio autor

A partir da análise da figura 52, foi possível verificar que lâminas de microscopia utilizadas como substrato apresentaram característica hidrofílica com ângulo de contato igual a  $32^\circ$ , ou seja, menor que  $90^\circ$ . Também foi possível verificar que ocorreu um acréscimo no ângulo de contato com o aumento da espessura. Entretanto, para os filmes com 1 e 5 camadas, não foi possível fazer uma relação entre aumento do ângulo e aumento da rugosidade, diferentemente do que era previsto. Outro dado importante é o fato de que a  $200^\circ\text{C}$  ainda não ocorreu a formação dos cristais de anatásio do  $\text{TiO}_2$ .

Após as verificações dos ângulos de contato, as amostras avaliadas foram expostas a radiação ultravioleta por 30 minutos. A figura 53 apresenta os resultados das amostras tratadas a temperatura de  $200^\circ\text{C}$  após a exposição à luz ultravioleta. Foi verificado que a amostra com uma camada não sofreu influência em sua molhabilidade após a incidência de luz ultravioleta. Segundo Mourão e Medonça (2009, p 2182-2190), a espessura da camada depositada do filme é um fator que pode influenciar a fotoatividade dos filmes. Mourão e Medonça (2009, p. 2182-2190) citam que para filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados sobre suportes de vidro (substrato isolante), o aumento da espessura pode ser favorável para a eficiência destas estruturas.

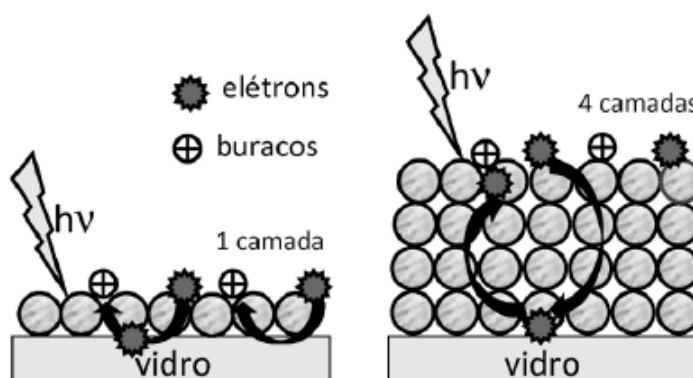
**Figura 53** - Ângulos de contato de uma gota de água deionizada sobre os filmes de  $\text{TiO}_2$  tratados a  $200^\circ\text{C}$  e após 30 minutos de incidência de luz UV-C: a) 1 camada; b) 3 camadas; c) 5 camadas;



Fonte: do próprio autor

A hidrofiliade fotoinduzida não foi verificada no filme com uma camada tratado termicamente a  $200^\circ\text{C}$ , esse resultado pode ter como uma de suas explicações a elevada velocidade de recombinação dos pares elétrons-buracos em filmes com baixa espessura, o que dificulta a ocorrência da hidrofiliade fotoinduzida. O efeito da espessura do filme de  $\text{TiO}_2$  sobre a característica de recombinação é apresentada na figura 54.

**Figura 54** - Efeito da espessura do filme de  $\text{TiO}_2$  sobre substrato isolante



Fonte: Mourão e Mendonça (2009, p. 2182-2190)

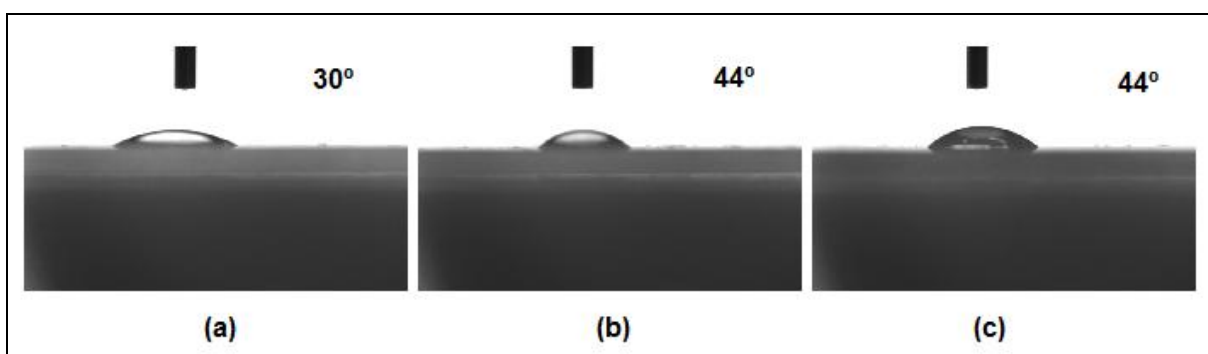
Analisando as amostras com 3 e 5 camadas, pode-se verificar que a amostra com 3 recobrimentos apresentou maior caráter hidrofílico, possivelmente devido a melhor relação entre os  $-\text{OH}$  formados pela foto reação e a morfologia da superfície.

Os autores, Karuppuchamy e Jeong (2005, p. 251–254) produziram filmes de  $\text{TiO}_2$  amorfos hidrofóbico que foram convertidos em superhidrófilicos pela irradiação de

luz ultravioleta (UV). A hidrofiliçidade fotoinduzida dos filmes foi controlada de forma reversível pela irradiação UV e armazenamento no escuro. Gao *et al* ( 2004, p.88-84) também relataram a presença da propriedade de hidrofiliçidade fotoinduzida em filmes finos de TiO<sub>2</sub> amorfo.

Os ângulos de contato para a temperatura de tratamento térmico de 400°C estão apresentados na figura 55, nela é possível verificar que os ângulos de contato foram inferiores aos encontrados nas amostras de mesmo número de recobrimento tratadas a 200°C. Essa redução pode estar relacionada à formação da rede cristalina do anatásio a 400°C.

**Figura 55** - Ângulos de contato de uma gota de água deionizada sobre os filmes de TiO<sub>2</sub> tratados a 400°C a) 1 camada; b) 3 camadas; c) 5 camadas.

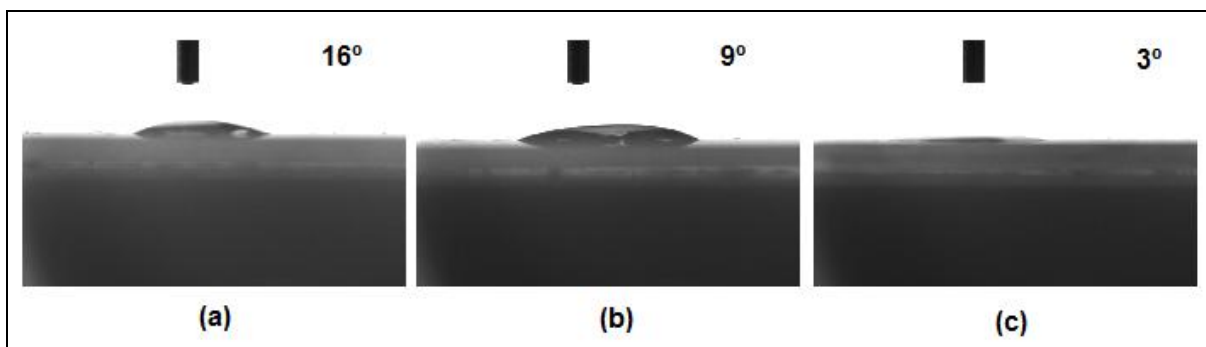


Fonte: do próprio autor

A figura 56 apresenta os ângulos de contato das amostras tratadas a 400°C após serem expostas a radiação UV. Após a exposição, os ângulos sofreram reduções significativas, se aproximando da molhabilidade completa no filme com 5 camadas, podendo ser classificada como superhidrofílica. Esse resultado sugere que a formação dos cristais de anatásio formados a 400°C apresenta elevada capacidade de formação de grupos -OH com a incidência de luz UV-C, confirmando assim a propriedade de hidrofiliçidade foto-induzida do anatásio. Este resultado corrobora os resultados de DRX, onde as reflexões características da fase anatásio foram identificadas.



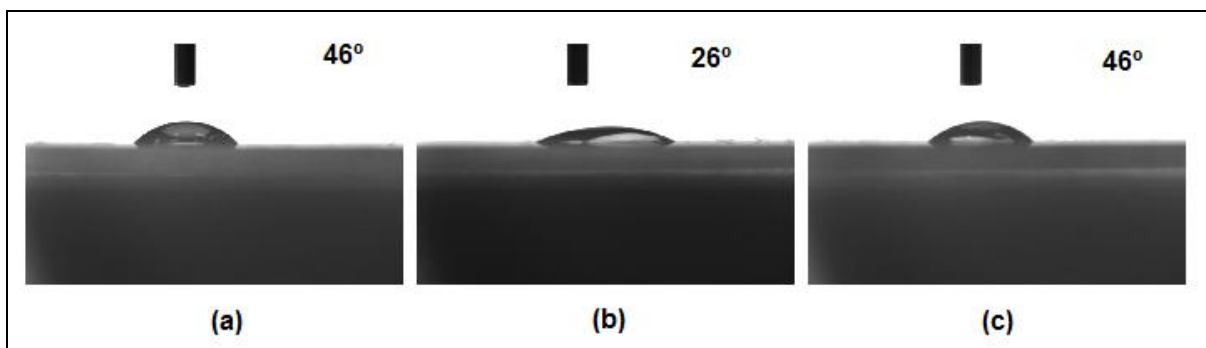
**Figura 56** - Ângulos de contato de uma gota de água deionizada sobre os filmes de  $\text{TiO}_2$  tratados a  $400^\circ\text{C}$  e após 30 minutos de incidência de luz UV-C: a) 1 camada; b) 3 camadas; c) 5 camadas;



Fonte: do próprio autor

A figura 57 mostra as amostras tratadas a  $600^\circ\text{C}$ , nela é possível verificar que os filmes mantiveram a característica de redução do ângulo de contato quando comparadas às amostras tratadas a  $200^\circ\text{C}$ , indicando que a formação da rede cristalina do anatásio propicia o aumento da molhabilidade da superfície. Comparando os tratamentos de  $200^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ , ocorreu uma redução de 46% entre os maiores ângulos e de 54% entre os menores. A redução não ocorreu ao se comparar as amostras tratadas a  $400^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$  com 1 e 5 camadas, esse resultado pode ter ocorrido pelas modificações ocorridas na morfologia do filme tratado a  $600^\circ\text{C}$ , uma vez que a essa temperatura foi verificada apenas na presença da fase anatásio.

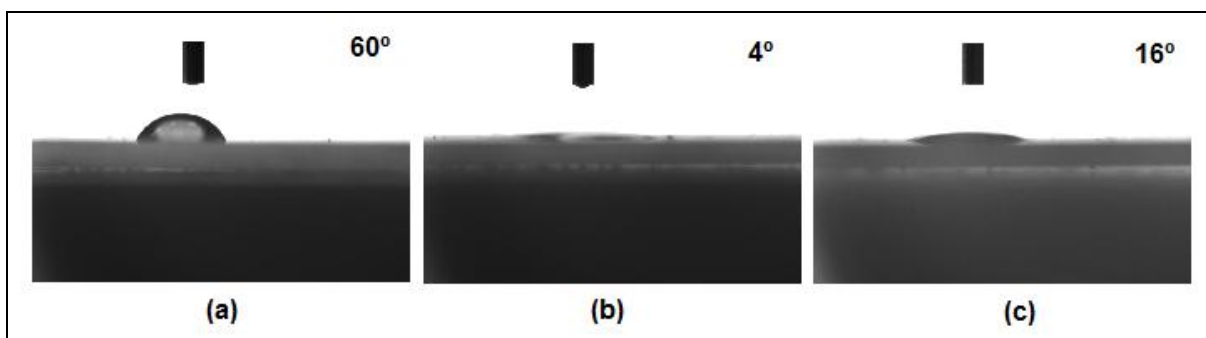
**Figura 57** - Ângulos de contato de uma gota de água deionizada sobre os filmes de  $\text{TiO}_2$  tratados a  $600^\circ\text{C}$  a) 1 camada; b) 3 camadas; c) 5 camadas



Fonte: do próprio autor

Através dos resultados apresentados na figura 58, é possível verificar que não houve o aumento da molhabilidade dos filmes com incidência de luz UV-C tratados a 600°C quando comparados aos filmes tratados a 400°C também sob incidência de luz UV-C, o que pode estar relacionado ao aumento da rugosidade dos filmes tratados a 600 °C. Verificou-se um elevado ângulo de contato no filme com 1 camada. Isso pode estar relacionado à pequena espessura do filme, associada à sua rugosidade. Para o filme com 1 camada tratado a 600 °C a rugosidade foi de 4nm, muito superior aos filmes com 1 camada tratados a 200°C e 400°C, conforme verificado no ensaio de AFM.

**Figura 58** - Ângulos de contato de uma gota de água deionizada sobre os filmes de TiO<sub>2</sub> tratados a 600°C e após 30 minutos de incidência de luz UV-C: (a) 1 camada; (b) 3 camadas; (c) 5 camadas.



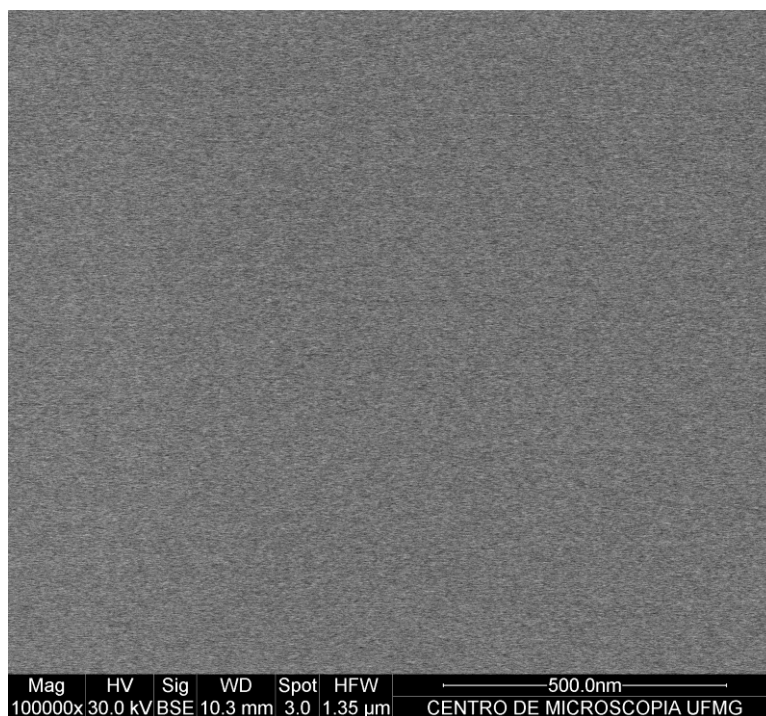
Fonte: do próprio autor

### 7.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura foi realizado nos filmes com 5 camadas e tratados termicamente a 200, 400 e 600°C, imagens estão apresentadas na figura 59, figura 60 e figura 61 e foram obtidas com aumento de 100.000x. A figura 59 mostra o filme tratado a 200°C, nela não foi possível observar a presença das partículas de TiO<sub>2</sub>, conforme previsto, uma vez que o tamanho verificado no AFM foi de apenas 1,4nm.



**Figura 59** - Imagens de MEV com resolução de 500 nm de filmes com 5 camadas tratado a 200 graus.

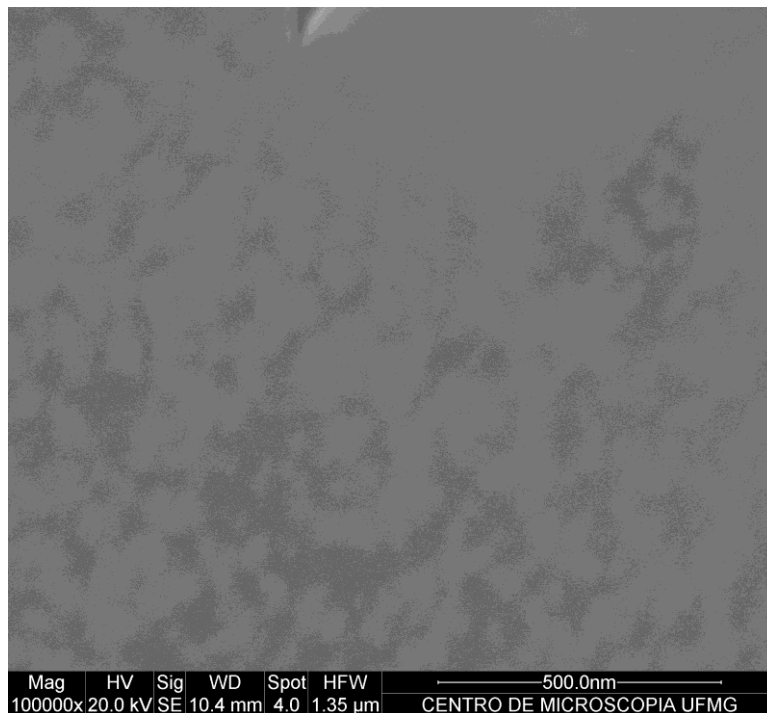


Fonte: do próprio autor

A figura 60 apresenta a imagem obtida do filme tratado a 400°C. Apesar da fase cristalina anatásio estar presente no filme tratado a 400°C, conforme verificado nos resultados de DRX e AFM, a formação de cristalitos não foi observada nas imagens do MEV devido ao reduzido tamanho do cristalito, 6,2 nm.

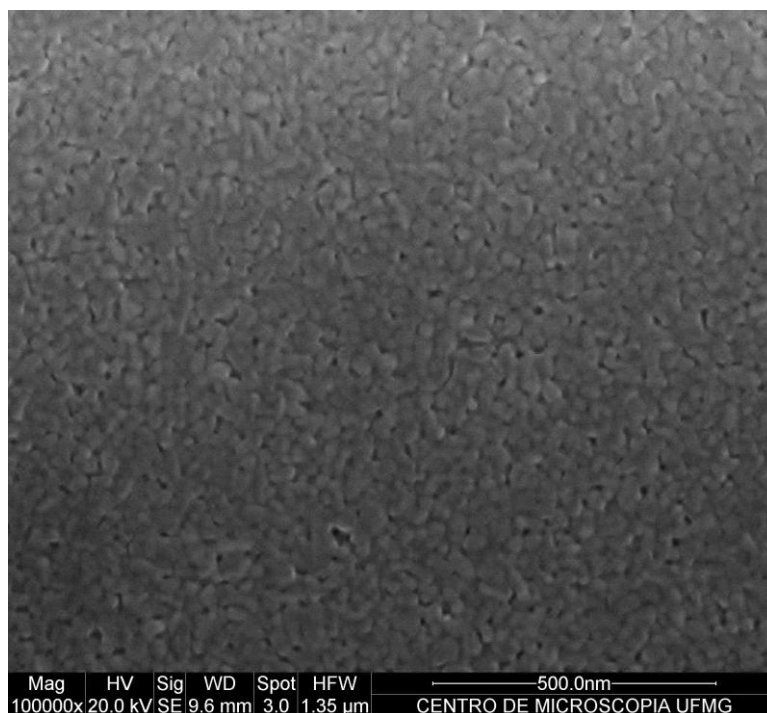
A figura 61 apresenta a imagem do filme tratado a 600°C, nela é possível verificar a formação de grãos de anatásio, corroborando os resultados obtidos no DRX, AFM e referências bibliográficas.

**Figura 60** - Imagens de MEV com resolução de 500 nm de filmes com 5 camadas tratado a 400 graus.



Fonte: do próprio autor

**Figura 61** - Imagens de MEV com resolução de 500 nm de filmes com 5 camadas tratado a 600 graus.



Fonte: do próprio autor

## 8 CONCLUSÕES

Após diversas tentativas, foi possível obter uma solução com características apropriadas para o preparo de um filme homogêneo. Para obtenção dessa solução foi de fundamental importância a estabilização da solução por meio da utilização de um agente estabilizante, o acetilacetona. Nos tratamentos térmicos com temperaturas a partir de 400°C foi possível obter a fase cristalina anatásio com o aumento da fase a 600°C. Verificou-se que o aumento das temperaturas de tratamento térmico diminuiu a transmitância dos filmes. Os filmes com cinco camadas de recobrimento apresentaram os melhores índices de transmitância no espectro analisado na faixa de 350 a 800nm, possuindo alguns pontos próximos a 100% de transmissão da luz incidente. Os filmes produzidos apresentaram espessura reduzida, apresentando 45 nm para 1 camada e 170 nm para 5 camadas. Através dos resultados de AFM, foi verificada a formação de grãos de anatásio a 400°C e, como esperado, houve o aumento do tamanho desses grãos a 600°C, passando de 6nm para 26,6 nm. Os filmes com 1 camada não foram eficientes quanto à propriedade de hidrofiliabilidade foto-induzida. Amostras de filmes produzidos com 3 e 5 camadas e tratados a 200°C, 400°C e 600°C apresentaram a propriedade de hidrofiliabilidade fotoinduzida e molhabilidade bastante elevada após 30 min de incidência de luz UV-C, nas amostras tratadas a 200°C, 400°C. A amostra com 5 camadas de recobrimento e tratada a 400°C apresentou os melhores valores das propriedades de hidrofiliabilidade foto-induzida e transmitância. Foram obtidos filmes livres de trincas, boa homogeneidade, com propriedade de hidrofiliabilidade foto-induzida e com bom potencial para aplicações tecnológicas tais como utilização em painéis solares.

## 9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista valores de transmitância alcançados, seria importante a continuidade desse trabalho através do estudo da obtenção de filmes híbridos de silício/titânio para melhorar a transmitância e viabilizar sua aplicação em módulos fotovoltaicos. Como foi verificado nesse trabalho, uma pequena quantidade de anatásio é suficiente para proporcionar a propriedade de hidrofobicidade fotoinduzida ao filme. Assim, acredita-se que seria possível obter valores de transmitância superiores para filmes híbridos silício/titânio quando comparados aos filmes de titânio puro.

## REFERÊNCIAS

- ADDAMO, M. et al. Photocatalytic thin films of TiO<sub>2</sub> formed by a sol-gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor. **Thin Solids Films**, v. 516, p. 3802-3807, June. 2007.
- AHN, Y. U. et al., Variation of structural and optical properties of sol-gel TiO<sub>2</sub> thin films with catalyst concentration and calcinations temperature, **Materials Letters**, v. 57, p.4660-4666, May. 2003.
- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T., A utilização de materiais obtidos pelo processo sol-gel na construção de biossensores. **Quim. Nova**, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.
- ASSIS, O. B.G; PATERNO, L. G., Funcionalização de superfícies vítreas por plasma de SiCl<sub>4</sub> para a retenção de compostos orgânicos. **Cerâmica**, v. 57, p. 422-427, 2011.
- ATTIA, S. M. et al., Review on sol-gel derived coatings: process, techniques and optical applications. **Jornal Materials Science Technology**, v. 18, n. 3, p. 211-218, July. 2002.
- BERTO, Arnaldo Moreno. Revestimentos Cerâmicos: Acima e além das aplicações tradicionais. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 6, p. 7-12, nov/dez. 2008.
- BINNING, G., Force microscopy. **Ultramicroscopy**, v. 15, n.7, p. 42-44, Jan. 1992.
- BLANCHARD, C. R., Atomic force microscopy, **The Chemical Educator**, New York, n. 5, v.1, p. 1-8, 1996.
- BRITO, J.; PARAMÉS, J., Self-cleaning nanotechnologic construction materials. **Teoria e Prática na Engenharia Civil**, Lisboa, n.15, p.55-62, Abr. 2010.
- BRINKER, C. J. et al., Fundamentals of sol-gel dip coating. **Thin Solid Films**, v. 201, p. 97-108, Jan. 1991.
- BURKARTER, E. **Desenvolvimento de Superfícies superhidrofóbicas de politetrafluoretileno**. 2010. 138f. Tese (Doutorado) – Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- CALLISTER, W. D. Jr. **Materials science and engineering: an introduction**. 7 ed. New York, Jonh Wiley & Sons, Inc., 2007. 739p.
- CASANOVA, J. Z. et al. Losses produced by soiling in the incoming radiation to photovoltaic modules. **Wiley online library**, DOI: 10.1002/pip.1258.
- CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S., Wettability of porous surfaces. **Trans. Faraday Soc.** v. 40, p. 546-551, 1944.

CAVALHEIRO, A. A. et al., Effect of scandium on the structural and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films. **Jornal Materials Science**, v. 43, p. 602-608, Jun. 2007.

CAVALHEIRO, A. A. et al. Effect of scandium on the structural and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films. **Journal of Materials Science**. v. 43, p. 602-608, 2008.

CHOY, K. L., Chemical vapour deposition of coatings. **Progress in Materials Science**, v. 48, p. 57-170, Nov. 2001

CULLITY, B. D.; **Elements of X-ray diffraction**. California: Addison-Wesley, 1978; p 102.

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

DEUBENER, J. et al. Glasses for solar energy conversion systems. **Journal of European Ceramic Society**, v. 29, p. 1203-1210, 2009.

DRELICH, J. et al. Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials. **Soft Matter**, v.7, p.9804-9828, Aug. 2011.

EUVANANONT, C. et al., TiO<sub>2</sub> Optical coating layers for self-cleaning applications. **Ceramics International**, Pathumthani, v. 34, p. 1067-1071, 2008.

FAUSTINI, M. et al., Hydrophobic, antireflective, self-cleaning, and antifogging sol-gel coatings: an example of multifunctional nanostructured materials for photovoltaic cells. **Chemistry of Materials**, Paris, v.22, n.15, p. 4406-4413, Apr. 2010.

FEDERMAN, S. R., **Recobrimento de aço inoxidável ABNT 409 empregando filme fino bioativo obtido via sol-gel**. 2007. 183f. Tese (Doutorado) – Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

FERRARA, M. C. et al., Hydrophilic and optical properties of nanostructured titania prepared by sol-gel dip coating. **Jornal of Physicsd: Applied Physics**, v. 43, p. 1-9, Feb. 2010.

FIGURA 4 - **Forças de interação em um sistema formado por gota líquida em contato com gás e sólido**. Disponível em: <[http://alfaconnection.net/pag\\_avsf/fqm0101.htm](http://alfaconnection.net/pag_avsf/fqm0101.htm)>. Acesso em 02/07/2013

FIGURA 21 - **Microscópio de Força Atômica do Centro de Microscopia da UFMG**. Disponível em: <<http://www.microscopia.ufmg.br>>. Acesso em 30 de abril de 2013.

FIGURA 22 - **a) Difratômetro de raios-x Shimadzu (modelo XRD 7000); b) Acessório para análise de filme fino**. Disponível em: <[www.shimadzu.com.br](http://www.shimadzu.com.br)>. Acesso em 10 de janeiro de 2013.

FIGURA 25 - **Microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 da FEI Centro de Microscopia da UFMG**. Disponível em: <[http:// www.microscopia.ufmg.br/](http://www.microscopia.ufmg.br/)>. Acesso em 30 de abril de 2013.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, Tokyo, v. 1, p. 1-21, Mar. 2000.

GAO Y.; MASUDA Y.; KOUMOTO K. Light-excited superhydrophilicity of amorphous TiO<sub>2</sub> thin films deposited in an aqueous peroxotitanate solution. **Langmuir**. v. 20, n. 8, p.88-94, Apr. 2004

GENNARI, F. C.; PASQUEVICH, D. M., Kinetics of the anatase-rutile transformation in TiO<sub>2</sub> in the presence of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Materials Science**, v. 33, n.6, p.1571-1578, 1998.

GHAMSARI, M. S; BAHRAMIAN, A.R. High transparente sol-gel derived nanostructured TiO<sub>2</sub> thin film. **Materials letters**, Tehran, v. 62, p. 361-364, May. 2007.

GUILLARD, C. et al. Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub>-films prepared by sol-gel methods. **Applied Catalysis B: Environmental**, Lyon, v. 39, p. 331-342, May 2002.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, Florida, v. 90. n. 1, p. 33-72, 1990.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.. O processo sol-gel: Uma visão físico química. **Química Nova**, Araraquara, v. 18, n. 2, p. 171 - 180, 1995.

HIROSE, J.; TAKANOHASHI, H.; OGAWA, S. New hybrid self-cleaning coating for PV module. In: EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE, 24, Sep. 2009, Hamburg. **Proceedings...**Hamburg: 2009. p. 21-25.

HOLLANDER, A. P.; HATTON, P. V. **Biopolymer methods in tissue engineering**. 2 ed. Totowa: Humana Press Inc., 2004. 256p. v.238.

HOWLAND, R.; BENATAR L., **A practical guide to scanning probe microscopy**. 2 ed.: Thermomicroscopes, 2000. 79p.

HOWARTER, J. A.; YOUNGBLOOD, J. P. Self-cleaning and next generation anti-fog surfaces and coatings. **Macromolecular Jounarls**, Weinheim, v. 29, p. 455-466, 2008.

ICHIKI, M. et al. Spray coating fabrication: thin film formation on non-planar surface. In: THE 121H INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID STATE SENSORS, ACTUATORS AND MICROSUSTEMS, **Proceedings...**,Boston, 2003, p. 825-828.

JAHROMI H. S. et al., Effects of pH polyethylene glycol on surface morphology of TiO<sub>2</sub> thin film. **Surface & Coatings Technology**, Tehran, v. 203, p. 1991-1996, Jan. 2009.

KARUPPUCHAMY, S.; JEONG, J. M., Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electrodeposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, n. 15, p. 251-254, Oct. 2005.

KATSUMATA et al., Photoinduced surface roughness variation in polycrystalline TiO<sub>2</sub> thin films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. V. 180, p. 75-70, Nov. 2005.

KAVENA, N. et al., Microwave-assisted and conventional sol-gel preparation of photocatalytically active ZnO/TiO<sub>2</sub>/glass multilayers. **Central European Journal of Chemistry**, v. 11, n. 7, p. 1055-1065, Jul. 2013.

KESMEZ, O. et al. 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** v. 93, p. 1833-1839, Jun. 2009.

KENIG, S. Self cleaning coatings. **Surface Engineering**, v. 25, n. 2, p. 89-92, 2009.

KIM, H. et al. Preparation of dip-coated TiO<sub>2</sub> photocatalyst on ceramic foam pellets. **Jornal Materials Science**, v. 41, p. 6150-6153, Aug. 2006.

LI, X. M.; REINHOUDT, D.; CALAMA, C., M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces, **Chemical Society Reviews**, v. 36, p.1350 - 1368, Jan. 2007.

LIS, Szymon et al., SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Thin film for integrated optics fabricated by sol-gel technique. In: INTERNATIONAL STUDENTS AND YOUNG SCIENTISTS WORKSHOP "PHOTONICS AND MICROSYSTEMS" **Proceedings...**, 2006.

LUURTSEMA, G. A, **Spin coating for rectangular substrates**. 1997. 33f. Thesis (Máster) - The Department Of Electrical Engineering And Computer Sciences University Of California, Berkeley, 1997.

LUZ, A. P. RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 54, p. 174-183, 2008.

MATTOX, D. M., **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface, preparation and contamination control**. Noyes Publications, 1998.

MECHIAKH, R. et al. TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method for waveguiding applications: Correlation between the structural and optical properties. **Optical Materials**. v. 30, p. 645-651, Feb. 2007.

MEDEIROS, Ângela Maria de Lemos. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através do método sol-gel protéico**. 2007. 84f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.



MILLS, A. et al. Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst? **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** v. 160, p. 213–224, Apr. 2003.

MITTAL, K.L. **Contact angles, wettability and adhesion**, v. 6. Netherlands: Brill Academic Pub, 2009, 425p.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDOÇA, V.R. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Quim. Nova**, v. 32, n. 8, p.2181-2190, out. 2009.

NAKAJIMA, A. et al. Recent studies on super-hydrophobic films. **Monatshefte Für Chemie**, v. 132, p. 31-41, 2001.

NAKATA, K. et al., Antireflection and self-cleaning properties of a moth-eye-like surface coated with TiO<sub>2</sub> particles. **Langmuir**, v. 27, p. 3275-3278, Mar. 2011.

NAM, S.H., et al. Thin solid films, **Thin Solid Films**, v. 519, p. 6944-6950, Apr. 2011.

NASCEUR, J. B. et al., Annealing effects on microstructural and optical properties of Nanostructured-TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol–gel technique. **Current Applied Physics**, v.12, n. 2, p. 422–428, Mar. 2012.

NASSAR, E. J. ; CIUFFI, K. J. Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”, **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 674-677, Fev. 2003.

OLIVEIRA, L. R. **Modelagem bidimensional de hidrofobicidade e superhidrofobicidade em superfícies de pilares**. 2010. 86f. Dissertação (Mestrado) - Física, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

PAGE, K. **Photocatalytic Thin Films: their characterization and antimicrobial properties**. 2009. 198f. Tese (Doutorado) – Universidade de Londres, Londres.

PARK, J. K.; KIM, H. K. Preparation and characterization of hydrophilic TiO<sub>2</sub> film. **V.23**, n. 5, p.745-748, Nov. 2001.

PORE, V. **Atomic layer deposition and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films**. 2010. 89f. Dissertação (Mestrado), Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Helsinki, Helsinki, 2010.

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, 2007.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. Nova York: Marcel Dekker INC., 2003, 875p.

SANFELICE, R. C. **Síntese e fabricação de filmes finos de copolímeros contendo azobenzenos para superfícies hidrofóbicas**. 2010. 105f. Dissertação (Mestrado) – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, 2010.

SAINI, K. K. et al., Structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films derived by sol-gel dip coating process. **Jornal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 2469-2473, May. 2007.

SILVA, J. F. F. **Avaliação da resistência química e propriedades estruturais do sistema aço AISI M2 recoberto com TiN/MoS<sub>2</sub>**. 2010. 119f. Tese (Doutorado) – Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SILVA, R. O. D. **Síntese não aquosa de nanocristais de óxidos metálicos**. 2008. 68f. Dissertação (Mestrado) - Química, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2008.

SMITH; W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de ciências e engenharia dos materiais**. 5 ed. Porto Alegre: AMGH Editora Ltda, 2010, 711p.

STAMATE, M.; LAZAR, G. Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning materials. **Romanian Technical Sciences Academy**, v. 3, p. 280-285, 2007.

SUCIU, R. C. et al. TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method. **Jornal of Physics**, v. 182, p. 1-4, 2009.

SUWA, Y.; INAGAKI, M.; NAKA, S. Polymorphic transformation of titanium dioxide by mechanical grinding. **Journal of Materials Science**, v.19, p.1397-1405, 1984.

TADANAGA, K. et al. Superhydrophobic-superhydrophilic micropatterning on flowerlike alumina coating film by the sol-gel method. **Chemical Materials**, v. 12, n.3, p. 590 - 592, Dec. 2000.

TUNG, W. S; DAOUD, W. A. Nanostructured photocatalysts with enhanced visible-light activity by a low-temperature sol-gel process. **Journal American Ceramic Society**, v. 95, n. 7, p. 2330-2338, July 2012.

VALENCIA, S. et al. Study of the bandgap of synthesized titanium dioxide nanoparticles using the sol-gel method and a hydrothermal treatment. **The Open Materials Science Journal**, v. 4. p. 9-14, 2010.

VIANA, Marcelo Machado. **Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO<sub>2</sub> e de AgO<sub>2</sub> produzidos pelo processo sol-gel**. 2011.115f. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais.

VIVAR, M. et al. **Effect of soiling on pv concentrations**: comparison with flat modules. Madrid: Universidad politécnica de Madrid, 2008.

WANG, G.; YANG, J.; SHI, Q. Preparation of transparent ultra hydrophobic silica film by sol-gel process. **Journal of Coatings Technology and Research**, Shanghai, v. 8, n.1, p. 53-60, 2011.

WINKLER, J. **Titanium dioxide**, Hannover: Vincentz Network GmbH &Co. KG., 2003, 128p.

WENZEL, R. N., Resistance of solid surfaces to wetting by water, **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 28, v. 8, p. 988-994, 1936.

ZHANG, X. T. et al., Self-cleaning particle coating with antireflection properties. **Chemistry Materials**, v. 17, p. 696-700, Nov. 2004.

ZHANG, X. T. et al., Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application, **Jornal of Chemistry Materials**, v. 18, p. 621–633, Nov. 2007.