

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

Magnum Augusto Moraes Lopes de Jesus

**DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES
AUTOLIMPANTES SUPERHIDROFÍLICAS E FOTOCATALÍTICAS OBTIDAS
PELA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ PELO
MÉTODO SOL-GEL**

Belo Horizonte

Abril de 2015

Magnum Augusto Moraes Lopes de Jesus

Desenvolvimento de superfícies autolimpantes superhidrofílicas e fotocatalíticas obtidas pela deposição de filmes finos de TiO₂ e TiO₂/SiO₂ pelo método sol-gel

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

Orientador: Prof^a. Dr^a. Angela de Mello Ferreira

Belo Horizonte

Abril de 2015

J58d Jesus, Magnum Augusto Moraes Lopes de.
Desenvolvimento de superfícies autolimpantes superhidrofílicas e fotocatalíticas obtidas pela deposição de filmes finos de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ pelo método sol-gel / Magnum Augusto Moraes Lopes de Jesus. - 2015.

125 f. : il.; tabs. ; grafs ; fotos. –

Orientador: Ângela de Mello Ferreira.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2015.

Bibliografia.

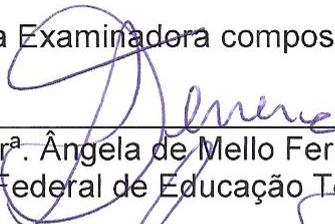
1. Processo Sol-Gel.
2. Filmes finos.
3. Dióxido de titânio.
4. Superfície física. II. III. Título.

CDD: 620.11

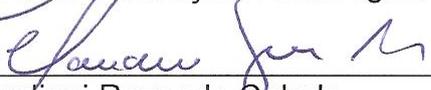
Desenvolvimento de superfícies autolimpantes superhidrofílicas e fotocatalíticas obtidas pela deposição de filmes finos de TiO₂ e TiO₂/SiO₂ pelo método sol-gel

Dissertação apresentada em 22 de abril de 2015 por Magnum Augusto Moraes Lopes de Jesus, ao Curso de Mestrado em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, aprovada pela banca examinadora constituída dos professores:

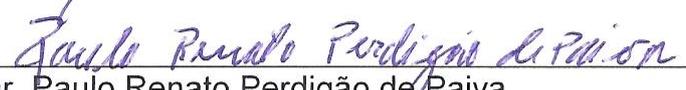
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof.^a. Dr.^a. Ângela de Mello Ferreira
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG



Prof. Dr. Claudinei Rezende Galado
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG



Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG



Prof.^a. Dr.^a. Nelcy Della Santana Mohallem
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Belo Horizonte

22 de abril de 2015

AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre me ajuda nos momentos mais difíceis.

À Profa. Dra. Ângela pela oportunidade de trabalhar juntos e pelos conhecimentos compartilhados.

Ao Prof. Dr. Paulo, ao Bruno e à Érika pela ajuda no laboratório e conhecimentos compartilhados.

Aos pesquisadores Dr. Gianluca Timò, Iñigo Braceras, Fabiola Brusciotti e Cecilia Agustín pela ajuda e conhecimentos compartilhados no projeto SUN ON CLEAN.

Aos técnicos e pesquisadores do CEFET-MG, UFMG e TECNALIA por toda a ajuda nas análises de laboratório.

Ao CEFET-MG, RSE e TECNALIA pelo apoio financeiro e pela infraestrutura concedida.

Aos meus pais pelo apoio incondicional em todos os momentos.

À minha namorada Verônica por todo amor, amizade e companheirismo.

À toda minha família e amigos por me fazer tão feliz.

À todos que contribuíram de alguma forma para esse trabalho.

Obrigado por tudo.

RESUMO

As superfícies autolimpantes se destacaram nos últimos anos nas áreas de energia e meio ambiente. Estritamente, na área de energia solar, essas superfícies são utilizadas para evitar a acumulação de sujidades, que afetam a eficiência da célula solar devido ao espalhamento da radiação. Os filmes finos de TiO_2 aparecem como o principal material utilizado nessas superfícies devido a sua atividade fotocatalítica (capacidade de decompor compostos orgânicos na presença de luz ultravioleta) e superhidrofilicidade foto-induzida (baixo ângulo de contato com a água). Entretanto, esse material apresenta algumas limitações como a redução da transmitância do vidro e o rápido reestabelecimento do ângulo de contato em ambientes escuros. Os filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ podem apresentar um bom efeito fotocatalítico aliado à uma boa transmitância dependendo da sua composição e tratamento térmico. Além disso, estudos da literatura apontam que estes compósitos podem também apresentar efeito autolimpante prolongado na ausência de luz. Neste trabalho, filmes de TiO_2 puro e de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foram obtidos em substratos de vidro pelo método sol-gel dip-coating com diferentes proporções molares Si/Ti ($\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$, $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$) e temperaturas de calcinação (400, 500, 600°C). Resultados da caracterização mostraram que os filmes $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ obtidos apresentaram elevada transmitância e afetaram pouco a transmitância do vidro enquanto que os filmes de TiO_2 puro afetaram a transmitância de forma mais significativa. O aumento da temperatura de calcinação diminuiu a transmitância dos filmes, mas melhorou a aderência dos mesmos. Todos os filmes apresentaram caráter superhidrofílico após 30 minutos de irradiação com luz ultravioleta e mantiveram a transmitância após 25000 ciclos no ensaio de abrasão por desgaste com esponja e detergente. Os filmes $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ não apresentaram a fase anatásio em sua estrutura, enquanto os filmes $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ apresentaram a fase anatásio de acordo com os resultados do Raman. Os filmes de TiO_2 apresentaram a fase anatásio a partir de 400 °C de acordo com os resultados do DRX e do Raman. De 400 °C para 500 °C, a atividade fotocatalítica aumentou substancialmente. Esse aumento de temperatura proporcionou uma melhora significativa nas propriedades mecânicas e na diminuição do ângulo de contato, mantendo uma transmitância similar. Os filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ apresentaram uma atividade fotocatalítica

considerável, mesmo sem apresentar a fase anatásio em sua estrutura. Os filmes tratados a 500°C apresentaram uma maior transmitância que os filmes tratados a 600°C e as demais propriedades foram similares. Os filmes de TiO₂ apresentaram uma morfologia cristalina típica e com rugosidade menor que os filmes de TiO₂/SiO₂, que apresentaram uma morfologia parecida a de uma esponja, com largas e abundantes cavidades, o que indica uma importante porosidade superficial desse filme, de acordo com as imagens de MFA. No teste de exposição das superfícies ao tempo, as amostras DP5_B (TECNALIA) e Si₈₆Ti₁₄ 500 (CEFET-MG) apresentaram melhor desempenho como superfície autolimpante, já que resultaram em menores perdas de transmitância tanto em períodos secos como em períodos chuvosos. As sujidades depositadas nesse teste foram caracterizadas e os resultados corroboraram bastante com o da literatura. Filmes de TiO₂/SiO₂ com elevada transmitância, autolimpantes, fotocatalíticos, aderentes e com boa resistência a abrasão foram obtidos por uma solução sol-gel estável.

Palavras-chave: TiO₂, TiO₂/SiO₂, filme fino, sol-gel, superfícies autolimpantes, superhidrofilicidade.

ABSTRACT

Self-cleaning surfaces have excelled in recent years in energy and environmental fields. Strictly, in solar energy area, these surfaces are used to avoid soiling accumulation, which affects solar cell efficiency due to radiation scattering. TiO_2 thin films appear as the main material used on these surfaces due to its photocatalytic activity (ability to decompose organic compounds in the presence of ultraviolet light) and photo-induced superhydrophilicity (low water contact angle). However, this material has some limitations as decreasing glass transmittance and rapid re-establishment of water contact angle in dark environments. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ films can provide a good photocatalytic effect combined with a good transmittance depending on their composition and heat treatment. Moreover, studies in the literature have showed that $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ film can also provide extended self-cleaning effect in the absence of light. In this work, pure TiO_2 films and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite were obtained in glass substrates by sol-gel dip-coating with different Si/Ti molar rate ($\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$, $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$) and calcination temperatures (400, 500, 600°C). Characterization results have showed that $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ films presented high transmittance and low effect on transmittance of the glass while pure TiO_2 films affected the transmittance significantly. Increasing calcination temperature decreased transmittance of the films, but improved film adherence. All films presented superhydrophilic character after 30 minutes of ultraviolet irradiation and maintained transmittance after 25000 cycles in abrasion wear test with sponge and detergent. $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ films haven't shown anatase phase in their structure, while $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ films have showed anatase phase poorly crystallized, according to Raman results. TiO_2 films have presented anatase phase after 400°C, according to XRD and Raman results. From 400°C to 500°C, the photocatalytic activity increased substantially. This temperature increasing caused a significant improvement in the mechanical properties and decreasing in contact angle while maintaining a similar transmittance. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ films presented a significant photocatalytic activity, even with poorly anatase phase formation in its structure. Films treated at 500°C had higher transmittance than films treated at 600°C and the remaining properties were similar. TiO_2 films showed a typical crystalline morphology and roughness smaller than $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, which had a morphology similar to a sponge, with large and plentiful cavities; indicating an important surface porosity of the film

according to AFM images. In the soiling test, DP5_B (TECNALIA) and Si₈₆Ti₁₄ 500 (CEFET-MG) samples had the best performance as self-cleaning surface, because they had lower losses in transmittance both in dry and rainy periods. The dirt deposited in this test was characterized and the results corroborate well with the literature. High transmittance, self-cleaning, photocatalytic, adherent and abrasive resistant TiO₂/SiO₂ films were obtained by a stable sol-gel solution.

Keywords: TiO₂, TiO₂/SiO₂, thin film, sol-gel, self-cleaning surfaces, superhydrophilicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Recobrimento autolimpante superhidrofílico (a) e superhidrofóbico (b).	5
Figura 2 – Alcóxidos metálicos precursores do processo sol-gel para obtenção do compósito TiO ₂ /SiO ₂ , em a) TTIP e em b) TEOS.	11
Figura 3 – Esquema de agregação das partículas coloidais durante o processo sol-gel.	13
Figura 4 – Etapas do processo de dip-coating.	15
Figura 5 – Representação esquemática do comportamento do sol durante a retirada do substrato. U = velocidade de retirada, S = ponto de estagnação, h = espessura do filme líquido e δ = camada limite.	16
Figura 6 – Processo de Dip-coating no estado estacionário.	17
Figura 7 – Esquema do processo de gelificação para (a) sistemas coloidais e (b) sistemas poliméricos.	18
Figura 8 – Representação esquemática da deposição do filme utilizando a técnica de spin-coating.	19
Figura 9 – Espectro de infravermelho na região de baixo número de onda para o filme SiO ₂ -20%wt TiO ₂	28
Figura 10 – Ilustração esquemática da formação dos portadores de carga foto gerados (buraco e elétron) sob absorção de luz ultravioleta (UV).	33
Figura 11 – Processos que ocorrem em partículas de TiO ₂ puro após excitação ultravioleta.	34
Figura 12 – Mecanismo para explicar a variação do ângulo de contato em ambientes na presença de radiação ultravioleta e ambientes escuros.	35
Figura 13 – Sistemas CPV.	38
Figura 14 – Fluxograma do preparo da Solução A.	43
Figura 15 – Fluxograma do processo de recobrimento dos filmes de TiO ₂	45
Figura 16 – Propostas de se obter os filmes de TiO ₂ /SiO ₂	45
Figura 17 – Espectrofotômetro VARIAN CARY 50.	47
Figura 18 – Espectrofotômetro JASCO V-670 com esfera JASCO ILN-725.	47
Figura 19 – Medidor de ângulo de contato KRUSS DS 100.	48
Figura 20 – Câmara de radiação UV ($\lambda = 254$ nm).	49
Figura 21 – Equipamento VTT Tech Scratch Tester.	49

Figura 22 – Perfilômetro Dektak 150, por fora (a) e no local de posicionar a amostra (b).....	50
Figura 23 – Montagem do banco do ensaio de desgaste por abrasão.....	51
Figura 24 – a) Difratômetro de raios-x Shimadzu (modelo XRD 7000); b) Acessório para análise de filme fino.	52
Figura 25 – Espectrofotômetro Raman Jobin Yvon/Horiba modelo LabRam HR 800.	53
Figura 26 – Microscópio de Força Atômica do Centro de Microscopia da UFMG.	54
Figura 27 – Microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU SSX-550 acoplado ao EDS.....	54
Figura 28 – Montagem para avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes.....	55
Figura 29 – Amostras de TiO_2 e TiO_2/SiO_2 fixadas em um suporte para serem expostas ao tempo em TECNALIA (a), CEFET-MG (b) e RSE (c).....	56
Figura 30 – Aspecto da solução precursora de TiO_2 (solução A) apresentando o aspecto típico transparente e amarelada	58
Figura 31 – Aspecto das amostras de TiO_2 obtidas: 1 recobrimento (a) e 2 recobrimentos (b).	59
Figura 32 – Aspecto da solução precursora de SiO_2 (solução B).....	59
Figura 33 – Aspecto dos filmes de SiO_2 obtidos da solução precursora de SiO_2 envelhecida por 24 horas.	60
Figura 34 – Aspecto dos filmes de SiO_2 com 1 recobrimento (a) e com dois recobrimentos (b) obtidos da solução precursora de SiO_2 envelhecida por 15 dias.....	61
Figura 35 – Montagem do sistema de refluxo para a solução B e detalhamento das partes da montagem utilizada..	61
Figura 36 – Aspecto dos filmes de TiO_2/SiO_2 obtidos a partir da solução C logo após a mistura da solução A com a solução B.	62
Figura 37 – Espectro de transmitância dos filmes de SiO_2 com 1 e 2 recobrimentos.	63
Figura 38 – Espectro de transmitância do filme bicamada 1:1.	64
Figura 39 – Espectros de transmitância no intervalo de 65-95% dos filmes de (a) TiO_2 puro, (b) $Si_{86}Ti_{14}$, (c) $Si_{40}Ti_{60}$ e (d) tratados a $500^\circ C$	66
Figura 40 – Espectros de reflectância dos filmes de (a) TiO_2 puro, (b) $Si_{86}Ti_{14}$ e (c) $Si_{40}Ti_{60}$	68

Figura 41 – Valores da aderência dos filmes de TiO ₂ e TiO ₂ /SiO ₂ obtidos no ensaio de aderência.....	72
Figura 42 – %Transmitância média calculada entre 300 e 1970 nm antes e após o ensaio de abrasão.....	73
Figura 43 – Mapa 3D em uma região de 2,1 x 0,4 mm da amostra Si ₄₀ Ti ₆₀ 400 após o ensaio de abrasão.....	74
Figura 44 – Difratoograma dos filmes de TiO ₂ com 3 camadas (3C) e 5 camadas (5C), tratados a 200, 400 e 600°C. Os parâmetros da análise foram: Radiação Cu Kα (35KV/40mA), ângulo de incidência de 1°, velocidade do goniômetro 0,01°2θ por passo com tempo de contagem de 1,2 segundo por passo e coletados de 20° a 70° em 2θ.	75
Figura 45 – Espectros Raman dos filmes de TiO ₂	76
Figura 46 – Espectros Raman dos filmes de TiO ₂ /SiO ₂	76
Figura 47 – Curva de calibração para o azul de metileno.	77
Figura 48 – Concentração de azul de metileno x tempo de irradiação para os filmes de TiO ₂ tratados a 400°C, 500°C e 600°C.....	78
Figura 49 – Concentração de azul de metileno x tempo de irradiação para os filmes Si ₈₆ Ti ₁₄ tratados a 400°C, 500°C e 600°C.	78
Figura 50 – Concentração de azul de metileno x tempo de irradiação para os filmes Si ₄₀ Ti ₆₀ tratados a 400°C, 500°C e 600°C.	79
Figura 51 – Concentração de azul de metileno x tempo de irradiação para os filmes de TiO ₂ e TiO ₂ /SiO ₂ tratados a 500°C.	79
Figura 52 – Imagens de MFA dos filmes: A) TiO ₂ 400°C e B) Si ₄₀ Ti ₆₀ 400°C.....	82
Figura 53 – Valores de precipitação em mm registrados, no período em estudo, na estação BH – Cercadinho, dados de 2014.....	83
Figura 54 – Gráfico Transmitância Média (%) x Tempo (dias).	84
Figura 55 – Gráfico Perda de Transmitância (%) x Tempo.	85
Figura 56 – Imagens de MEV da placa suja com aumento de 300x.	86
Figura 57 – Gráfico obtido pelo EDS da composição química das sujidades e imagem da região escolhida.....	88
Figura 58 – Mapas de composição para os elementos identificados na placa analisada por EDS.	90

Figura 59 – Espectros Raman: a) hematita, b) calcita, c) goetita, d) mica, e) lepidrocrocita, f) carbono amorfo.....	93
Figura 60 – Padrões de espectros Raman: a) hematita, b) calcita, c) goetita, d) mica (moscovita), e) lepidrocrocita.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Alcóxidos mais comuns empregados em sínteses de gel de sílica.	11
Tabela 2 – Parâmetros estruturais das fases cristalinas do TiO ₂	20
Tabela 3 – Parâmetros do processo e propriedades do filme obtido observados na literatura para a produção de filmes finos de TiO ₂ pelo processo sol-gel.	21
Tabela 4 – Parâmetros do processo de obtenção e propriedades do filme obtido observados na literatura para a produção de filmes finos de TiO ₂ obtidos pelas demais técnicas.	23
Tabela 5 – Parâmetros e propriedades observados na literatura para a produção de filmes finos de TiO ₂ /SiO ₂ pelo processo sol-gel.	30
Tabela 6 – Especificações dos reagentes utilizados.	40
Tabela 7 – Especificações dos equipamentos utilizados.	41
Tabela 8 – Propostas para preparo das soluções para a obtenção do compósito TiO ₂ /SiO ₂	43
Tabela 9 – Ângulos de contato com a água medidos para os filmes de TiO ₂ e de TiO ₂ /SiO ₂ antes e após a irradiação com luz ultravioleta durante 30 minutos.	71
Tabela 10 – % Decomposição do azul de metileno após 2 horas de irradiação com luz ultravioleta.	80
Tabela 11 – Composição química das sujidades presentes na placa, empregando a técnica EDS.	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TiO₂ – Dióxido de titânio

SiO₂ – Óxido de silício

TiO₂/SiO₂ – Compósito de dióxido de titânio e óxido de silício

SGG – Saint-Gobain Glass

CVD – Chemical vapor deposition

%m/m – Porcentagem massa por massa

%m/v – Porcentagem massa por volume

%v/v – Porcentagem volume por volume

mm/s – Milímetros por segundo

TBOT – Tetrabutylortotitanato

TEOS – Tetraetoxisilano

TTIP – Tetraisopropilortotitanato, tetraisopropóxido de titânio

TEOT – Tetraetilortotitanato

nm – Nanômetro

eV – Elétron-volt

BV – Banda de valência

BC – Banda de condução

E – Energia

O₂ – Oxigênio

OH⁻ – Hidroxila

H₂O – Água

CO₂ – Gás carbônico

CPV – Painel fotovoltaico com sistema óptico concentrador

PV – Painel plano convencional

$\bar{\nu}$ - Número de Onda

T – Transmitância

A – Absortância

R – Refletância

Ab – Absorbância

I – Intensidade

I_0 – Radiação inicial

I_T – Radiação transmitida

I_R – Radiação refletida

I_A – Radiação absorvida

c – Velocidade da luz

f – Constante de força da ligação

d – Distância interplanar

SEM – Scanning electron microscopy

CRT – Cathode ray tube

P.A. – Para análise

PM – Peso molecular

V – Volt

mL – Mililitro

g – grama

DRX – Difração de Raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

μm – Micrometro

KV – Kilovolt

mA – Miliampere

MFA – Microscopia de Força Atômica

CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

RSE – Pesquisa Sistema Energetico

u.a. – Unidades arbitrárias

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$ – Graus Celsius

λ – Comprimento de onda

$^{\circ}$ – Graus

h – Constante de Planck

ν – Frequência

e^{-} – Elétron

h^{+} – Buraco

I_{sc} – Corrente perdida

θ – Ângulo de contato

γ_{sv} – Tensão superficial sólido-vapor

γ_{sl} – Tensão superficial sólido-líquido

γ_{lv} – Tensão superficial líquido-vapor

W_{ad} – Trabalho de adesão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIA DO TEMA.....	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo Geral.....	4
2.2 Objetivos Específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Superfícies Autolimpantes	5
3.2 Técnicas de Deposição de Filmes Finos	7
3.3 Processo Sol-gel.....	8
3.3.1 Histórico	8
3.3.2 Componentes da Solução Sol-Gel	9
3.3.3 Transição Sol-Gel ou Processo de Gelificação	13
3.3.4 Processos de Recobrimento Via Sol-Gel	14
3.3.5 Secagem e Tratamento Térmico	19
3.4 Fases Cristalinas e Filmes de TiO ₂	20
3.5 Filmes de TiO ₂ /SiO ₂	23
3.6 Propriedades dos filmes finos de TiO ₂ e TiO ₂ /SiO ₂	33
3.7 Aplicações dos filmes de TiO ₂ e TiO ₂ /SiO ₂	36
4. METODOLOGIA.....	40
4.1 Preparação dos Substratos	42
4.2 Preparação dos Sóis.....	42
4.3 Processo de Recobrimento.....	44
4.4 Tratamento Térmico	46
4.5 Caracterização das Amostras.....	46
4.5.1 Espectroscopia de UV-Visível e UV-Visível-NIR	46
4.5.2 Medidor de Ângulo de Contato.....	48
4.5.3 Câmara de Radiação UV-C.....	48
4.5.4 Ensaio de aderência.....	49
4.5.5 Ensaio de desgaste por abrasão.....	51
4.5.6 Difractometria de Raios-X a Baixo Ângulo	52
4.5.7 Espectroscopia Raman	52
4.5.8 Microscopia de Varredura por Sonda.....	53

4.5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura	54
4.5.10 Capacidade Fotocatalítica	55
4.5.11 Ensaio Soiling	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1 Desenvolvimento das soluções precursoras.....	58
5.2 Filmes de TiO ₂ /SiO ₂ bicamadas.....	62
5.3 Filmes de TiO ₂ /SiO ₂ híbridos	65
5.3.1 Transmitância e Reflectância	65
5.3.2 Ângulo de Contato.....	70
5.3.3 Ensaio de aderência.....	71
5.3.4 Ensaio de abrasão	72
5.3.5 Difração de Raios-X	74
5.3.6 Espectroscopia Raman	75
5.3.7 Atividade Fotocatalítica	77
5.3.8 Microscopia de Varredura por Sonda.....	81
5.4 Exposição das Superfícies no Tempo – Ensaio soiling.....	83
6. CONCLUSÕES	95
7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	97
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99

1. INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIA DO TEMA

As superfícies autolimpantes receberam grande atenção nos últimos anos tanto na área da pesquisa como nas aplicações comerciais por proporcionarem dispositivos de economia de trabalho. Essas superfícies podem se autolimpar apenas com a ação da água da chuva em presença da luz do sol, sem a necessidade de se utilizar detergentes ou agentes abrasivos.

As superfícies autolimpantes comerciais (Pilkington ActiveTM, SGG Bioclean, Sun CleanTM por PPG; Hydrotect por TOTO Ltd., 3MTM Easy Clean coatings) são constituídas geralmente de filmes finos de dióxido de titânio (TiO₂) (HUPA, et al., 2011). A propriedade autolimpante do TiO₂ provém de dois fenômenos foto-induzidos: o primeiro é a fotocatalise, na qual os contaminantes orgânicos adsorvidos na superfície do TiO₂ são decompostos na presença de luz ultravioleta, e o segundo é a superhidrofilicidade foto-induzida, em que os contaminantes e as sujidades podem ser lavadas para fora da superfície pela facilidade de formação de um filme de água na mesma (FUJISHIMA et al., 2008).

Os filmes finos de TiO₂ apresentam limitações em relação a sua menor transmitância comparada ao substrato sem recobrimento, devido ao elevado índice de refração do TiO₂. Essa menor transmitância é bastante indesejada em aplicações que exigem uma superfície autolimpante de elevada transmitância, como, por exemplo, em módulos fotovoltaicos. Quanto menor a transmitância do vidro que compõe esse módulo, menos radiação chegará a célula solar, diminuindo a eficiência da mesma (VIVAR et al., 2008).

Os filmes finos de TiO₂, em ambientes onde a radiação ultravioleta é limitada, também têm prejudicadas as suas propriedades fotocatalíticas e superhidrofilicas e, conseqüentemente, a função autolimpante. Isso ocorre devido ao rápido reestabelecimento da hidrofobicidade nesses ambientes com radiação ultravioleta limitada (HOUMARD et al., 2011).

Foi observado que a transmitância, a hidrofilicidade e as propriedades fotocatalíticas foram melhoradas em compósitos de TiO₂/SiO₂ pela adição de dióxido de silício (SiO₂). Um material compósito pode ser qualquer material multifásico que

combina as propriedades de ambas as fases. Essas fases devem ser quimicamente distintas e separadas por uma interface. O compósito dessa forma proporciona melhores propriedades que os materiais isolados que ao serem combinados podem gerar propriedades não apresentadas pelas fases individuais (CALLISTER JUNIOR, 2007). O filme $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ se encaixa nessa definição por apresentar as fase de TiO_2 e SiO_2 separadas na sua estrutura.

Segundo alguns autores o dióxido de silício (SiO_2) pode retardar o aumento do ângulo de contato em ambientes escuros ou em ambientes em que a radiação ultravioleta é limitada (AFSHAR et al., 2012). Os filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, em que o TiO_2 está em menor quantidade ou na presença de nanopartículas, proporcionam uma maior transmitância comparada aos filmes de TiO_2 puro, devido a diminuição do índice de refração do material. Dessa forma, os filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ podem combinar uma alta transmitância e uma propriedade autolimpante durável, as quais são propriedades essenciais na aplicação como superfícies autolimpantes com elevada transmitância, como às aplicadas em painéis fotovoltaicos.

Devido a sua elevada transmitância e propriedade autolimpante durável, os filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ apresentam grande potencial para substituir os filmes de TiO_2 em diversas áreas como a área têxtil, automotiva, ambiental, aplicações domésticas, agricultura, construção civil, energia solar, entre outras (NAKATA et al., 2012). Na área de energia solar, essas superfícies podem prevenir ou minimizar o acúmulo de sujidades em painéis fotovoltaicos, as quais afetam a eficiência das células solares. Essas sujidades diminuem a transmitância do módulo devido ao espalhamento da radiação incidente, reduzindo a intensidade que chega à célula. Em particular, painéis fotovoltaicos com sistema ópticos concentradores (CPV) podem apresentar uma perda de até 26,3% de corrente quando o painel está sujo (VIVAR et al., 2008). Assim, espera-se que os filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ podem proporcionar um efeito autolimpante durável aos painéis fotovoltaicos sem afetar significativamente a transmitância dos mesmos.

Diversas técnicas tais como *sputtering*, *spray coating*, deposição química a vapor, evaporação por feixe de elétrons e método sol-gel têm sido relatadas para a deposição de filmes finos de TiO_2 e do compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Dentre estas, o método

sol-gel se destaca, pois possibilita o recobrimento de áreas pequena ou grande, a um baixo custo, eliminando a necessidade de usar sistemas à vácuo. O método sol-gel aparece como um método adequado para a obtenção de revestimentos em vidro, com velocidade de processo elevada, adequado para a produção contínua (especialmente o processo de *dip-coating*), além disso, permite o uso de uma variedade de precursores químicos. O baixo custo do método sol-gel é a razão mais importante de sua utilização (ÇAMURLU et al., 2009).

Assim, neste trabalho foram obtidos filmes de TiO_2 e do compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sobre vidro pelo método sol-gel. Esses filmes foram tratados em 3 temperaturas distintas (400, 500 e 600°C) e os compósitos foram obtidos com 2 composições distintas ($\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ e $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$). Os filmes foram caracterizados quanto ao ângulo de contato, transmitância, reflectância, aderência e desgaste por abrasão. A atividade fotocatalítica dos filmes foi avaliada e a microestrutura dos filmes foi estudada por DRX, espectroscopia Raman e MFA.

É importante ressaltar que este trabalho está no contexto dos objetivos previstos no projeto de pesquisa aprovado (*European Commission, Call: FP7-PEOPLE-2011-IRSES, International Research Staff Exchange Scheme - MARIE CURIE ACTIONS*, período: 2012-2014) entre CEFET-MG, RSE-Itália e também pesquisadores da Espanha (TECNALIA) e Rússia. Dentre outros objetivos, está previsto neste projeto o desenvolvimento e caracterização de filmes finos de dióxido de titânio e compósitos depositados sobre superfícies de vidro via sol-gel, visando futuras contribuições para o aumento do rendimento energético dos painéis solares do tipo CPV. Os filmes finos autolimpantes desenvolvidos pelo CEFET-MG, TECNALIA e RSE foram expostos no tempo simultaneamente nas cidades de Piacenza-Itália, San Sebastian-Espanha e Belo Horizonte-Brasil com o intuito de avaliar a capacidade autolimpante dos mesmos em diferentes ambientes.

Uma importante contribuição desse trabalho é o estudo inédito do acúmulo de sujidades (*soiling effect*) nas amostras produzidas. Amostras com diferentes recobrimentos foram expostas ao tempo e foi possível avaliar o efeito *soiling* de diferentes condições climáticas de pouca e muita precipitação de chuva.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Desenvolver e caracterizar filmes finos com propriedades autolimpantes de TiO_2 e híbridos $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ através do método sol-gel.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar uma rota química adequada para a obtenção dos filmes finos de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ pelo método sol-gel via dip-coating.
- Realizar a caracterização óptica, microestrutural, mecânica e de superfície dos filmes obtidos.
- Avaliar a capacidade de decomposição fotocatalítica de compostos orgânicos dos filmes desenvolvidos;
- Avaliar a capacidade autolimpante das superfícies tratadas e não tratadas expostas ao tempo em diferentes ambientes para comparação.

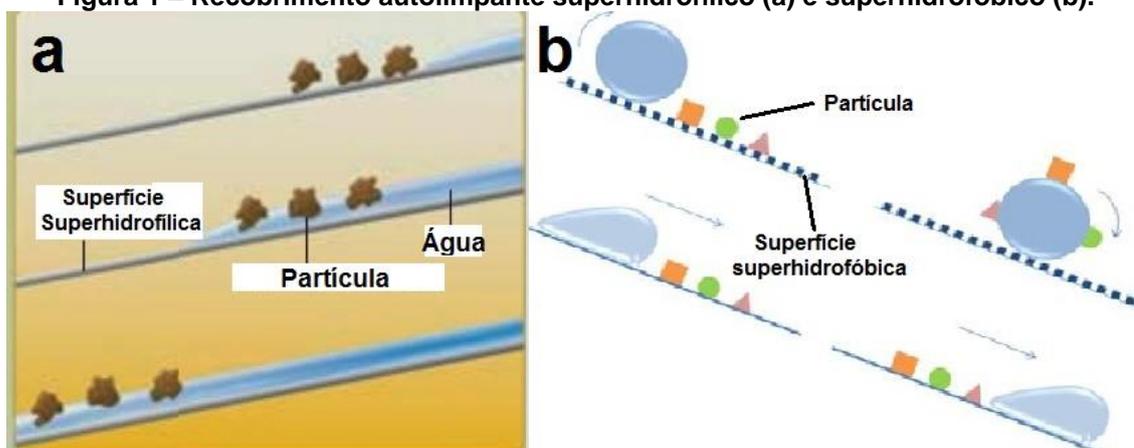
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Superfícies Autolimpantes

As superfícies autolimpantes se destacaram nos últimos anos tanto na área da pesquisa como nas aplicações comerciais. Essas superfícies apresentam as vantagens de reduzir os custos com manutenção e proteção contra a acumulação de poeira. Os principais setores de aplicação destes filmes incluem o têxtil (roupas autolimpantes), o automotivo (filmes para lâmpadas, vidros, espelhos), da construção civil (vidros, janelas, fachadas, portas), agricultura (estufas), doméstico (banheiros, acessórios de cozinha, torneiras), fotovoltaica (painéis fotovoltaicos) entre outros. Assim, um grande esforço está sendo direcionado para o desenvolvimento de filmes para aplicações autolimpantes, incluindo um grande número de patentes publicadas (KENIG, 2009).

Os recobrimentos autolimpantes estão divididos em duas categorias: superhidrofóbico e superhidrofílico. Os recobrimentos de ambos os tipos apresentam o efeito autolimpante com a ação da água, sendo o primeiro pela formação de gotículas de água rolantes e o segundo pelo espalhamento de água que carregam a sujeira para fora da superfície, como pode ser visto na Figura 1.

Figura 1 – Recobrimento autolimpante superhidrofílico (a) e superhidrofóbico (b).



Fonte: do próprio autor.

As superfícies superhidrofílicas compostas por um fotocatalisador apresentam, além dessa propriedade, a capacidade de decompor a sujeira formada por compostos orgânicos na presença de luz solar devido a sua atividade fotocatalítica (PARKIN et al., 2005). O principal material utilizado para as aplicações autolimpantes em superfícies hidrofílicas é o dióxido de titânio (TiO_2) devido a suas propriedades físicas e químicas. O TiO_2 não apenas é eficiente em fotocatalisar o processo de decomposição dos contaminantes da superfície e gerar superfícies superhidrofílicas na presença de luz ultravioleta, como também é não-tóxico, estável quimicamente, barato, e relativamente fácil de manusear e depositar na forma de filmes finos (PARKIN et al., 2005).

Desde que Fujishima e Honda (1972) reportaram sobre a capacidade do TiO_2 em decompor a molécula de água em moléculas de hidrogênio e oxigênio pela fotocatalise induzida por ultravioleta, várias aplicações dos recobrimentos de TiO_2 em cerâmicas e vidros são bastante estudados. Atualmente, vidros autolimpantes Pilkington ActiveTM, SGG Bioclean, Sun CleanTM por PPG, Hydrotect por TOTO Ltd., 3MTM Easy Clean coatings estão disponíveis comercialmente (HUPA et al., 2011). Todos esses materiais são recobertos por uma fina camada transparente de dióxido de titânio que combina uma superhidrofilicidade e a fotocatalise para promover o efeito autolimpante, removendo as sujidades da superfície. Entretanto, na ausência de radiação ultravioleta ou luz solar a superhidrofilicidade do material com TiO_2 puro é gradualmente perdida e o efeito autolimpante é prejudicado. Observou-se que com a adição de dióxido de silício (SiO_2) ao TiO_2 formando o compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, o aumento do ângulo de contato com a água na superfície do material é retardado e a superhidrofilicidade é mantida por um longo tempo mesmo na ausência de radiação ultravioleta. Não apenas a propriedade hidrofílica, mas também a atividade fotocatalítica é aprimorada nos filmes de compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Além disso, em aplicações que exigem uma elevada transmitância, os filmes finos de TiO_2 não são ideais por diminuírem a transmitância do substrato (GUAN, 2005).

Assim, os recobrimentos com o compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ podem apresentar grande potencial para substituir os recobrimentos de TiO_2 como superfícies

autolimpantes em ambientes externos ou em ambientes internos em que a incidência de luz ultravioleta é limitada.

3.2 Técnicas de Deposição de Filmes Finos

Várias técnicas físicas como *sputtering*, evaporação por feixe de elétrons (*e-beam*), spray pirólise e químicas como sol-gel, deposição química a vapor (CVD) têm sido utilizadas na obtenção de filmes finos de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

O *sputtering* funciona através do mecanismo de ejeção de material de uma superfície (alvo) pelo bombardeamento de partículas com alta energia. O material ejetado se deposita sobre o substrato e seu suporte, colocados em oposição à superfície bombardeada. A desvantagem desse processo é o elevado custo dos equipamentos. Por outro lado, a deposição química a vapor (CVD) é um método de processamento contínuo, onde os compostos precursores em fase gasosa reagem e depositam sobre a superfície do substrato, formando o filme desejado. Esse processo tem a vantagem de ser barato e rápido. Entretanto, a escassez de materiais com deposição química muito rápida é um inconveniente que limita a gama de revestimentos obtidos por meio de CVD (ÇAMURLU et al., 2009).

O processo sol-gel aparece como um adequado método para a obtenção de revestimentos devido a sua velocidade de processo elevada, adequação para a produção contínua (especialmente o processo de dip-coating) e permitir o uso de uma variedade de precursores químicos. Além disso, o baixo custo do método sol-gel é a razão mais importante de sua ampla utilização (ÇAMURLU et al., 2009). Ele se destaca também por permitir a preparação de materiais em várias formas como materiais particulados, filmes finos, monólitos, entre outros. Esses materiais apresentam propriedades desejáveis, como dureza, durabilidade química, resistência térmica e mecânica, com porosidades diferenciadas e elevado grau de pureza (BRINKER et al., 1990).

3.3 Processo Sol-gel

O processo sol-gel é baseado na polimerização inorgânica, ou seja, uma transição da solução em forma coloidal “sol” para um estado semi-sólido rico em líquido “gel”, em que uma molécula alcança dimensões macroscópicas as quais se estendem por toda solução (BRINKER et al., 1990). A vantagem do processo sol-gel comparado a outros processos é que o mesmo requer equipamentos mais simples e é mais econômico, mas a vantagem mais importante é a capacidade de um controle preciso do arranjo local e morfologia dos filmes depositados, além da espessura e área dos mesmos (SILVA, 2001). As desvantagens desse processo são a geração de resíduos líquidos e problemas com a estabilidade das soluções e reagentes precursores.

Nas subseções seguintes será abordado o histórico do processo sol-gel, os principais componentes da solução sol-gel, a transição sol-gel, os processos de recobrimento via sol-gel e as etapas de secagem e tratamento térmico.

3.3.1 Histórico

A primeira vez em que o processo sol-gel foi utilizado foi por volta de 1840, em que Elbemen percebeu que um alcóxido metálico, preparado a partir da reação entre tetracloreto de silício (SiCl_4) e etanol, gelificava quando exposto à umidade atmosférica. Entretanto, somente na década de 30 as pesquisas sobre o processo sol-gel ganharam maior interesse científico e industrial. Em 1939, a Schott Glass utilizou o processo sol-gel em escala industrial para a deposição de recobrimentos delgados de óxidos sobre vidros. Nessa época, Kistler, em trabalho pioneiro, mostrou que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é efetuada em condições hiper-críticas. Isso permitiu preparar materiais com porosidade elevada, de grande interesse para isolamento térmico e acústico (HIRATSUKA, 1995).

Em 1956, R. Roy reportou a hidrólise de soluções contendo alcóxidos e sais como método para a produção de vidros homogêneos. Entre os anos 1950 e 1960 o processo sol-gel foi utilizado para sintetizar um grande número de cerâmicas a base

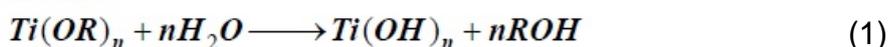
de óxidos envolvendo os elementos químicos Al, Si, Ti e Zr, que não podiam ser obtidas por métodos tradicionais de produção de cerâmicas (SILVA, 2001). No fim da década de 60, Dislich mostrou a viabilidade de preparar vidros multicomponentes pelo processo sol-gel, controlando-se a taxa das reações de hidrólise e condensação dos alcóxidos, durante a transição sol-gel. Desde então, verificou-se uma explosão do uso do método e o surgimento de novos materiais, como os compósitos, com aplicações nas mais diversas áreas tecnológicas. As pesquisas cresceram de forma marcante a partir de 1980, quando importantes estudos sobre a produção de géis monolíticos, fibras e filmes foram publicados (VIANA, 2011).

3.3.2 Componentes da Solução Sol-Gel

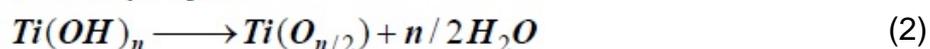
A passagem de “sol” para “gel”, no processo sol-gel, ocorre através de uma polimerização inorgânica, na qual os componentes da solução sol-gel reagem em reações de hidrólise e condensação. As reações de hidrólise e condensação dos precursores ocorrem em um meio alcólico e, através da reação de hidrólise, se forma o sol. Ao mesmo tempo ocorrem reações de policondensação (aquosa ou alcólica) que formam a estrutura do gel. Dessa forma, a transição de sol para gel ocorre por basicamente duas etapas. Na primeira, ocorre a hidrólise do grupo alcóxido devido à substituição nucleofílica de grupos alcóxidos (O-R) por grupos hidroxilas (O-H). Na segunda ocorre a formação do gel pela condensação dos grupos $M(OH)_n$ formados na hidrólise, produzindo ligações Metal-Oxigênio-Metal e subprodutos como água ou álcool (BRINKER et al., 1990).

Essas etapas podem ser visualizadas nas reações de hidrólise (Equação 1), condensação aquosa (Equação 2) e condensação alcoólica (Equação 3) envolvidas na formação do dióxido de titânio.

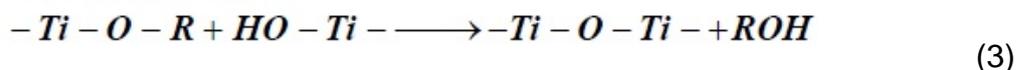
Hidrólise



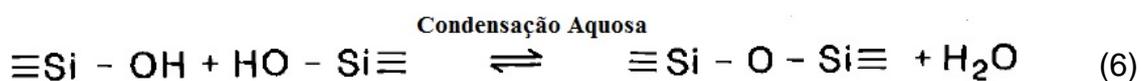
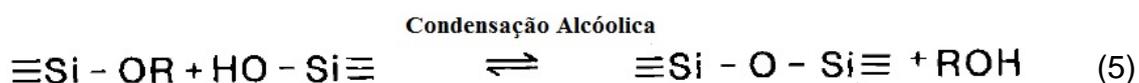
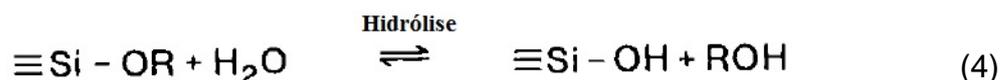
Condensação aquosa



ou Condensação alcoólica



As mesmas reações valem para a formação do dióxido de silício, apenas substituindo o Ti por Si, como pode ser visto nas Equações 4, 5 e 6.



Na preparação de uma solução no processo sol-gel são utilizados alguns componentes que são básicos na preparação dessa solução. Entre esses componentes podemos citar os precursores, o solvente, a água e o catalisador.

No processo sol-gel são utilizados os precursores alcóxidos metálicos como também espécies contendo ânions acetilacetonatos, oxalatos, acetatos, cloretos e nitratos metálicos a fim de se obter óxidos simples ou multicomponentes. Atualmente, o processo sol-gel utilizando alcóxidos como precursores são preferíveis por causa da reação imediata com água desses compostos (NASCIMENTO, 2007).

Os precursores alcóxidos metálicos são ácidos de Lewis mais fortes do que os alcóxidos de silício e, assim, reagem de forma mais rápida nas reações de hidrólise. Um exemplo é a velocidade da hidrólise do alcóxido de titânio (Equação 1) ser cerca de 10^5 vezes mais rápida que a hidrólise do alcóxido de silício correspondente (Equação 4). Quando reagem com a água os alcóxidos metálicos formam precipitados. A utilização de um agente estabilizante pode ser feita caso a precipitação seja indesejada (BRINKER et al., 1990).

A velocidade da reação de hidrólise dos alcóxidos de silício (Equação 4) deve ser aumentada com o uso de um catalisador ácido ou básico. Dentre os alcóxidos de silício, os mais comuns empregados no processo sol-gel são listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Alcóxidos mais comuns empregados em sínteses de gel de sílica.

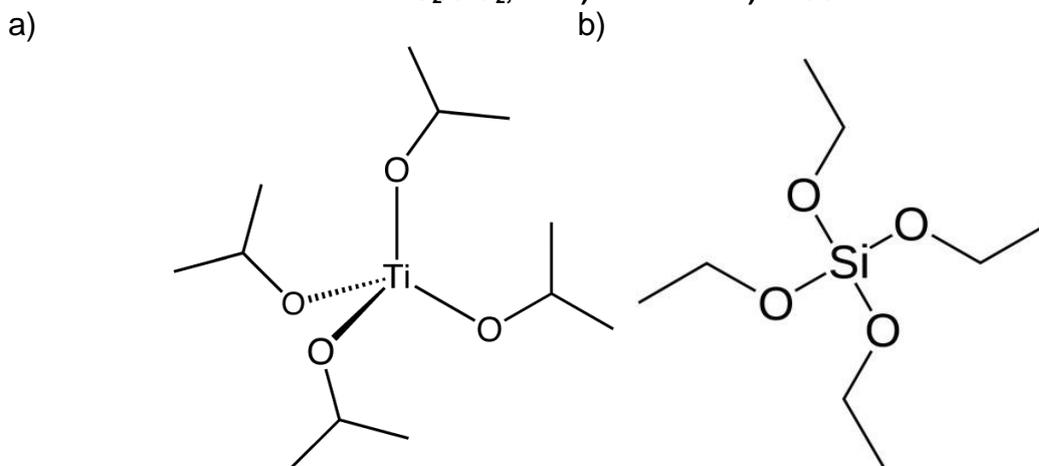
NOME DO COMPOSTO	FÓRMULA MOLECULAR
Tetrametoxissilano (TMOS)	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$
Tetraetoxissilano (TEOS)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
Tetra-n-propoxissilano	$\text{Si}(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$
Tetra-n-butoxissilano	$\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_4$
Tetrakis (2-metoxietóxi) silano	$(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$
Metiltrietoxissilano	$\text{MeSi}(\text{OEt})_3$
Metiltrimetoxissilano	$\text{MeSi}(\text{OMe})_3$
Metil tri-n-propoxissilano	$\text{MeSi}(\text{n-OPr})_3$
Feniltrietoxissilano	$\text{PhSi}(\text{OEt})_3$
Viniltrietoxissilano	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH-Si}(\text{OEt})_3$

Fonte: BRINKER et al. 1990.

A escolha de um precursor específico deve ser feita com base em sua solubilidade e/ou estabilidade térmica de seus substituintes orgânicos. A seleção do precursor, também, é diretamente influenciada pela cinética das reações envolvidas e pela compatibilidade desse com os demais componentes do sol que irão compor a rede estrutural do gel. Efeitos indutivos e estéricos dos precursores devem ser observados com os demais componentes do sol (BRINKER et al., 1990).

Um dos precursores bastante utilizados para a formação do TiO_2 é o isopropóxido de titânio ou tetraisopropilortotitanato (TTIP), cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 2-a. Um dos precursores mais comuns para a formação do SiO_2 é o tetraetoxissilano ou tetraetilortosilicato (TEOS), cuja fórmula estrutural está evidenciada na Figura 2-b.

Figura 2 – Alcóxidos metálicos precursores do processo sol-gel para obtenção do composto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, em a) TTIP e em b) TEOS.



Fonte: do próprio autor.

Em relação aos precursores TTIP e TEOS, as reações de hidrólise (Equações 1 e 4) e condensação alcóolica (Equações 3 e 5) liberariam isopropanol e etanol, respectivamente.

O solvente (geralmente um álcool) é adicionado para evitar a separação inicial das fases durante o processamento sol-gel e, ainda, para controlar a concentração de água e do precursor que influenciam a cinética de gelificação (BRINKER et al., 1990).

A água reage durante a reação de hidrólise (Equações 1 e 4) do precursor. O aumento da razão molar $H_2O:M$ geralmente aumenta a velocidade da reação de hidrólise do precursor, enquanto aumentando-se essa razão e mantendo a relação solvente: M constante, a concentração do óxido formado é reduzida. Essa redução diminui a taxa das reações de hidrólise e condensação, aumentando o tempo de gelificação. O aumento da razão $H_2O:M$ causa um aumento da velocidade da reação inversa da condensação aquosa devido a alteração do equilíbrio dessa reação (BRINKER et al., 1990).

A reação de hidrólise (Equações 1 e 4) é mais rápida e completa quando são utilizados os catalisadores. Entre os catalisadores mais empregados estão: os ácidos minerais, amônia, ácido acético, hidróxido de potássio, aminas, ácido fluorídrico, entre outros. Os ácidos minerais são considerados catalisadores mais eficientes que as bases de concentração equivalente, por diminuírem o tempo de gelificação. As soluções catalisadas com ácidos fracos demoram mais tempo para atingir o ponto de gel comparado aos ácidos fortes (BRINKER et al., 1990). Os catalisadores influenciam as reações de condensação (Equações 2, 3, 5 e 6), aumentando a cinética de reação das mesmas, entretanto os efeitos dos catalisadores são melhores observados na faixa de pH de 2 a 10. Fora dessa faixa os catalisadores afetam pouco as reações de condensação. O pH ótimo para as reações catalisadas por ácidos é em torno de 4 e para as reações catalisadas por base é em torno de 8 (BRINKER et al., 1990).

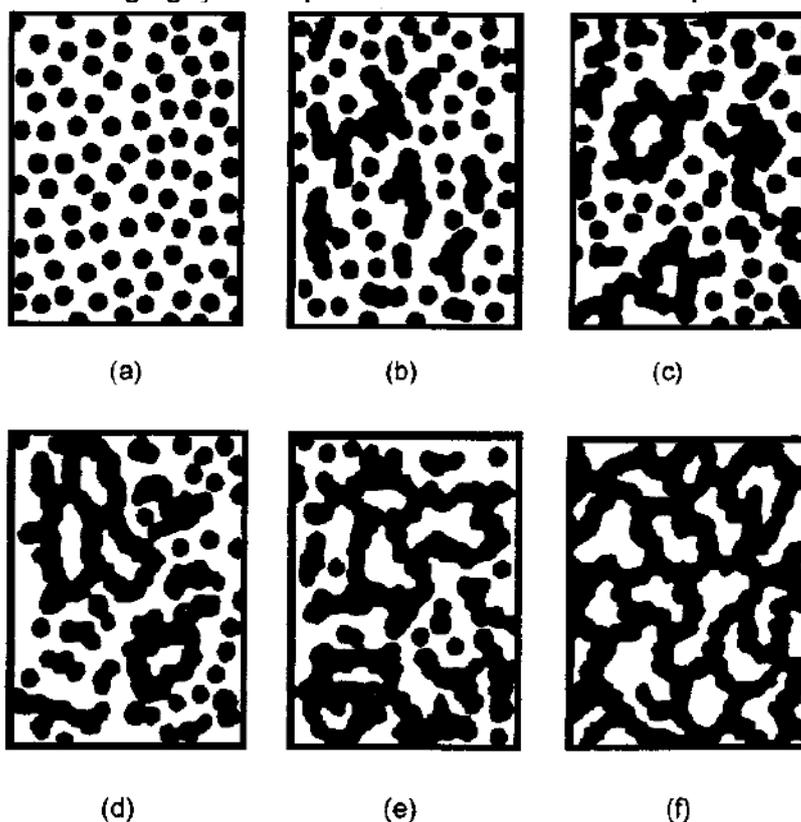
Na formulação das soluções precursoras de titânio também é adicionado um agente estabilizante, o qual tem a função de controlar ou reduzir a taxa de hidrólise do alcóxido de titânio. O estabilizante mais comumente utilizado nessas formulações

é a acetilacetona e em alguns trabalhos a dietanolamina. Esses estabilizantes se ligam a um sítio reativo da molécula do alcóxido metálico e a reação de hidrólise (Equação 1) é controlada, reagindo mais lentamente (TAHERI-NASSAJ et al., 2013).

3.3.3 Transição Sol-Gel ou Processo de Gelificação

A transição sol-gel, também conhecida como processo de gelificação, inicia com a formação de fragmentos sólidos agregados que crescem até se estenderem por todo o sol. Esse crescimento é devido a reações de hidrólise e condensação que promovem a formação do gel (MORAIS, 2002). Essa transição sol-gel pode ser mais bem visualizada pelas transformações exibidas na Figura 3.

Figura 3 – Esquema de agregação das partículas coloidais durante o processo sol-gel.



Fonte: BRINKER et al., 1990.

Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (sol), que resultam da polimerização do monômero (a). Estas partículas se ligam formando

pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (b) e regiões de micro-gel, onde o índice de refração e a densidade são próximos aos da dispersão, e, portanto, não decantam (c). O sistema passa a apresentar um comportamento elástico quando o crescimento dessas regiões estruturadas atinge aproximadamente a metade do volume total, ou seja, a viscosidade tende ao infinito e o sol alcança o ponto de gel (d). A partir desse momento as regiões estruturadas crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede que ocupa todo o volume do sistema (e-f) (MORAIS, 2002).

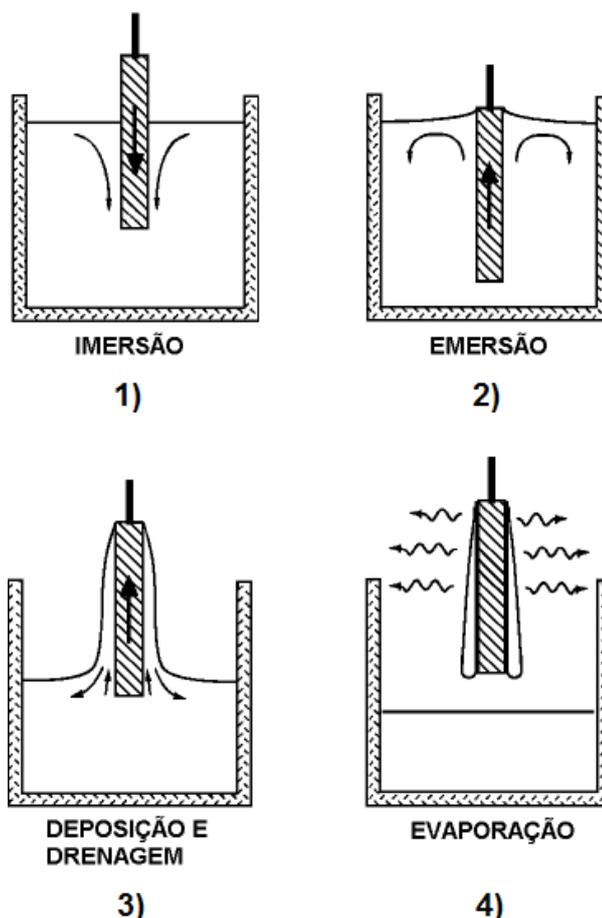
3.3.4 Processos de Recobrimento Via Sol-Gel

A deposição dos filmes no método sol-gel é realizada, principalmente, por dois processos: *dip-coating* (deposição por imersão e emersão do substrato) e *spin-coating* (deposição por rotação do substrato). Além desses existem outros processos menos usuais que são: *spray-coating*, *roll-coating*, entre outros. Um dos aspectos mais importantes nesses processos é que a solução coloidal seja ideal para a preparação de filmes (NASSAR et al., 2003).

3.3.4.1 Processo de *dip-coating*

O processo de *dip-coating* normalmente é dividido em quatro etapas: (1) imersão, (2) emersão, (3) deposição e drenagem, (4) evaporação como pode ser visto na Figura 4. Quando se utiliza solventes voláteis, como álcoois, a etapa de evaporação, geralmente, ocorre juntamente à imersão, emersão e deposição.

Figura 4 – Etapas do processo de dip-coating.

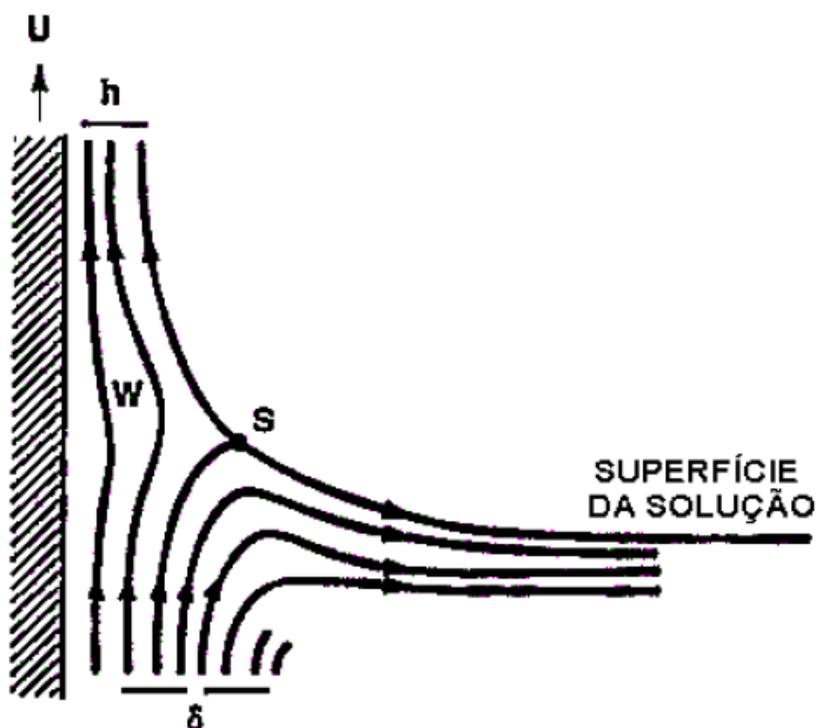


Fonte: Adaptado de BRINKER et al., 1990.

A Figura 5 mostra o comportamento do sol durante a retirada do substrato. Verifica-se que a camada limite formada se divide em duas partes, uma retorna para o sol, e a segunda parte acompanha o substrato. Esse fenômeno ocorre devido à atuação de seis forças (SILVA, 2001).

- 1) arraste viscoso ascendente no fluido pelo movimento do substrato;
- 2) força da gravidade;
- 3) força resultante da tensão superficial na concavidade do menisco;
- 4) força inercial da camada limite no líquido aderido no substrato;
- 5) gradiente da tensão superficial;
- 6) pressão combinada de combinação ou de separação da camada limite.

Figura 5 – Representação esquemática do comportamento do sol durante a retirada do substrato. U = velocidade de retirada, S = ponto de estagnação, h = espessura do filme líquido e δ = camada limite.



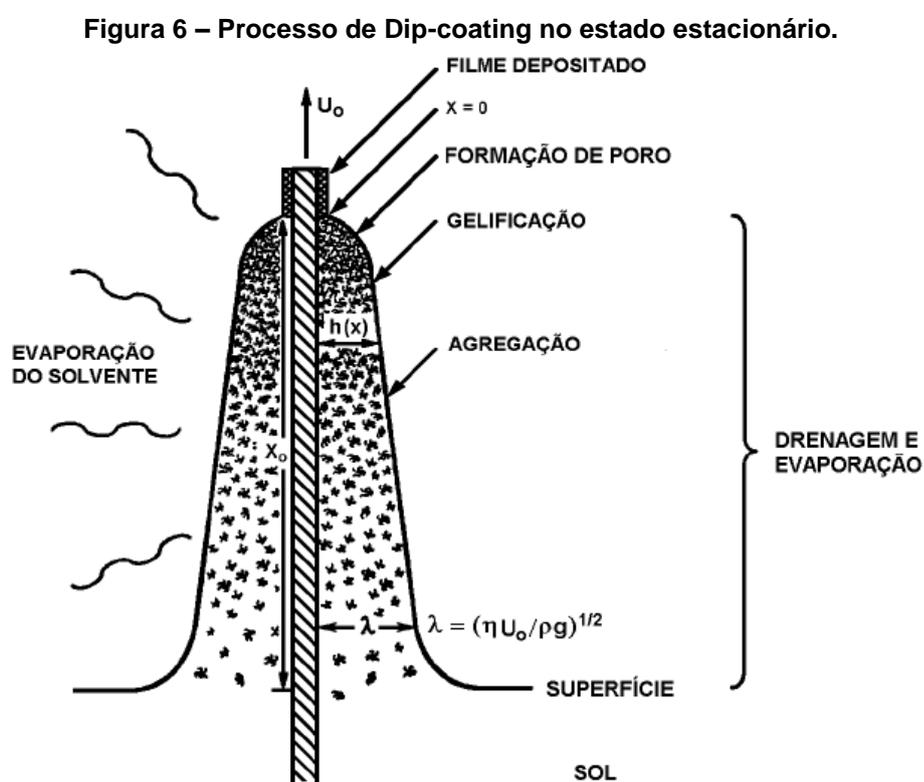
Fonte: Adaptado de BRINKER et al., 1990.

Landau e Levich (1942) apud Silva (2001) observaram o comportamento de filmes líquidos e relacionaram as forças envolvidas através da velocidade de imersão do substrato (U), da viscosidade do líquido (η), da densidade da solução (ρ), da aceleração da gravidade (g) e da tensão superficial (γ_{LV}), determinando assim sua espessura (h) pela Equação 7 a seguir:

$$h = 0,94 \cdot \left(\frac{\eta \cdot U}{\gamma_{LV}} \right)^{1/6} \cdot \left(\frac{\eta \cdot U}{\rho \cdot g} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Fatores como pH, viscosidade, fluidos de comportamento não-Newtonianos e tensão cisalhante na superfície nula, podem causar certos desvios nessa Equação 1 (BRINKER et al., 1990). Apesar desses desvios, entretanto, pode-se observar a relação direta da espessura do filme de líquido (h) com a viscosidade da solução (η) e a velocidade de imersão (U).

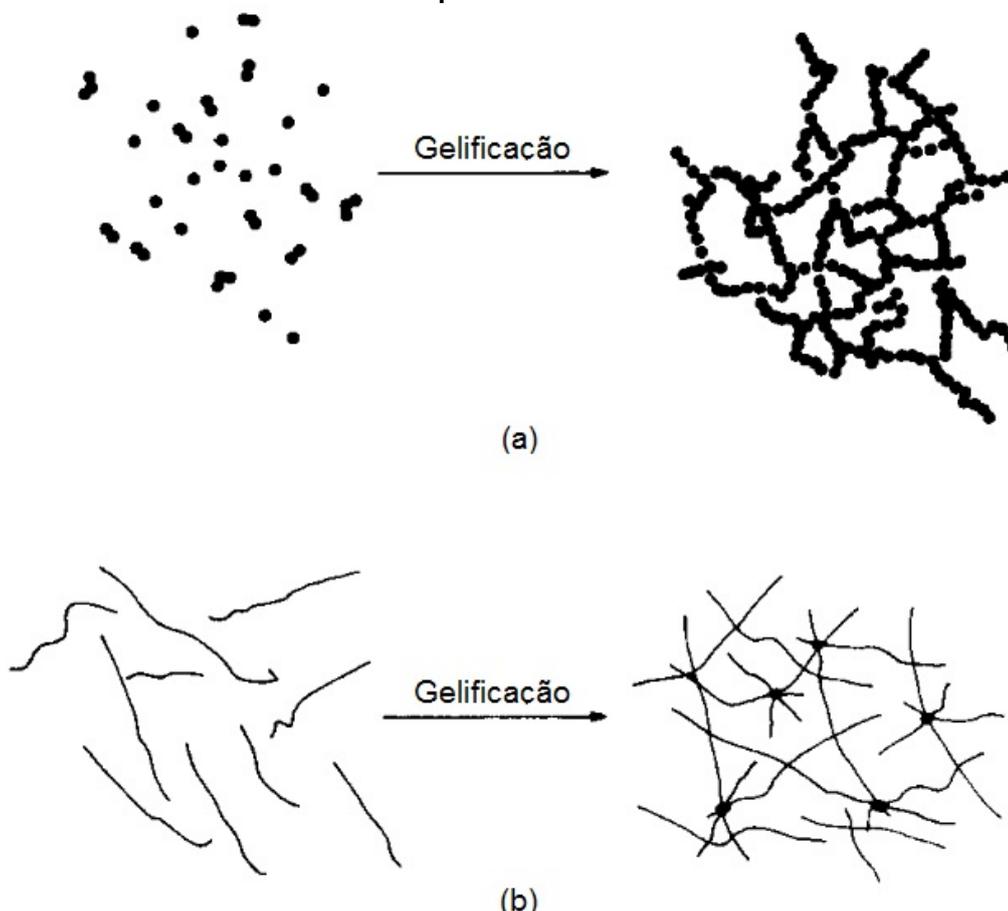
A Figura 6 mostra o processo de dip-coating em estado estacionário, evidenciando a sequência de estruturação que se resulta do processo de drenagem e, conseqüente, evaporação de solvente e reações de polimerização. O filme é formado pela evaporação vigorosa gerada pela drenagem gravitacional que ocorre no substrato quando é retirado do sol. As reações de condensação induzem a formação de uma estrutura mais compacta para o gel formado no substrato. O ponto de gelificação é considerado quando o gel se torna rígido o suficiente para resistir à força gravitacional (BRINKER et al., 1990).



Fonte: Adaptado de BRINKER et al., 1990.

Na etapa de transferência e evaporação do solvente são formadas estruturas rígidas que podem ser formadas por partículas coloidais, o que forma um gel coloidal, ou por cadeias poliméricas, como pode ser visto na Figura 7.

Figura 7 – Esquema do processo de gelificação para (a) sistemas coloidais e (b) sistemas poliméricos.



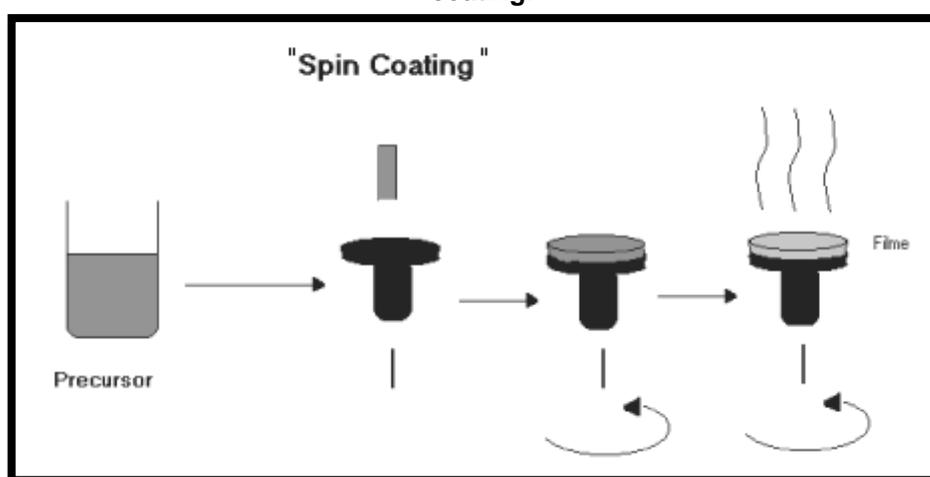
Fonte: Adaptado de HIRATSUKA et al., 1995.

3.3.4.2 Processo de spin-coating

O método de *spin-coating* consiste em adicionar gotas da solução sobre o substrato, previamente limpo, durante um movimento de rotação. Durante o processo, a evaporação dos solventes mais voláteis permite acelerar as reações de hidrólise e condensação que iniciam a partir do contato com a umidade do ar ambiente (NASSAR et al., 2003). A força centrífuga do substrato tem função de espalhar a solução sobre o substrato de forma homogênea, deixando uma camada extremamente fina na superfície. Sutis modificações nos parâmetros que definem o processo como velocidade final, aceleração, exaustão, e características do fluido como viscosidade podem resultar em variações drásticas nos filmes revestidos (BIANCHI et al., 2006).

Dois métodos comuns de dispersar a solução são dispersão estática e dispersão dinâmica. i) A dispersão estática é uma deposição simples de uma pequena gota do fluido próximo ao centro do substrato em alta velocidade. ii) A dispersão dinâmica consiste em depositar o fluido com o substrato em baixas velocidades resultando em menor desperdício da solução uma vez que não são necessárias grandes quantidades para cobrir a superfície inteira do substrato. A Figura 8 representa um esquema da técnica de spin-coating (BIANCHI et al., 2006).

Figura 8 – Representação esquemática da deposição do filme utilizando a técnica de spin-coating.



Fonte: VILAR, 2004.

O processo de *spin-coating* gera filmes similares ao processo de *dip-coating* e também é bastante utilizado, como será visto nas próximas subseções.

3.3.5 Secagem e Tratamento Térmico

Após a deposição é feito o processo de secagem do gel no qual o solvente será removido do mesmo. A obtenção dos filmes finos deve ser realizada enquanto a viscosidade do sol permanecer baixa, entre 2 e 10 cP. Se a viscosidade aumenta, o sol se transforma em um gel úmido. Esse, por sua vez pode ser submetido a secagem controlada, podendo formar materiais porosos ou nanoestruturados, ainda com uma certa quantidade de água e espécies orgânicas. O tratamento térmico é

usado para eliminar os radicais indesejáveis, controlar a porosidade, a estrutura e a morfologia desses materiais (VIANA, 2011).

3.4 Fases Cristalinas e Filmes de TiO₂

O dióxido de titânio apresenta diversas fases cristalinas, em que as mais conhecidas são rutilo, anatásio e bruquita. A forma mais estável termodinamicamente a altas temperaturas é o rutilo, enquanto que o anatásio e a bruquita são metaestáveis e podem se converter para rutilo (VIANA, 2011). A fase anatásio é a mais fotoativa do TiO₂ e, assim, proporciona uma maior atividade fotocatalítica e superhidrofilicidade (AFSHAR et al., 2012).

A Tabela 2 a seguir mostra os parâmetros estruturais das formas cristalográficas do dióxido de titânio.

Tabela 2 – Parâmetros estruturais das fases cristalinas do TiO₂.

FASES CRISTALINAS	ÁTOMOS POR CÉLULA UNITÁRIA (Z)	SIMETRIA	PARÂMETROS DE REDE / Å	DENSIDADE g.cm ⁻³
Anatásio	4	tetragonal	a = b = 3,783 c = 9,510	3,895
Bruquita	8	ortorrômbica	a = 9,166 b = 5,436 c = 5,135	4,123
Rutilo	2	tetragonal	a = b = 4,593 c = 2,959	4,274

Fonte: Adaptado de VIANA, 2011.

A maior parte dos recobrimentos autolimpantes comerciais são baseados em filmes finos de TiO₂. Dessa forma, vários autores já produziram esse material, principalmente utilizando o método sol-gel, mas também utilizando outras técnicas como evaporação por feixe de elétrons, sputtering, CVD, entre outras.

Os principais parâmetros e propriedades observados em alguns artigos para a produção de filmes finos de TiO₂ pelo processo sol-gel estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros do processo e propriedades do filme obtido observados na literatura para a produção de filmes finos de TiO₂ pelo processo sol-gel.

Reagentes	Veloc. do dip-coating (mm/s)	Conc. do TiO ₂	Secagem	Calcinação	Transm. Máxima (%)	Referência
TBOT, Acetilacetona, Água, Etanol	-	1:0,5;2;16 de TBOT, Acetilacetona, Água, Etanol	200 °C por 2 horas	500 °C por 15 horas	-	MELLOTT et al. (2006)
Alcóxido de Titânio	-	-	-	500 °C por 20 minutos	-	WATANABE et al. (1999)
TTIP, Isopropanol, Acetilacetona, Ácido Acético	-	0,3 mol/L	60 °C por 30 minutos	450 °C por 4 horas	90	THANACHAYA NONT et al. (2008)
AlCl ₃ , Isopropanol, Ácido Acético, TTIP	-	-	300 °C por 10 minutos	600 °C por 1 hora	-	KAYATEKIN et al. (2007)
Etanol, Isopropanol, 2-etóxi-etano, HCl	0,25	10,8% m/m	-	300-900 °C por 10 minutos	-	HU et al. (1992)
Trealose, TTIP, Isopropanol, Água Destilada, HNO ₃	-	1:1 em volume de TTIP e Isopropanol	80 °C por 15 minutos	500 °C por 30 minutos	-	MIKI et al. (2004)
TTIP, Etanol, Acetato de Cobre, Acetato de Zinco, Nitrato de Ferro	-	1:10 em volume de TTIP e Etanol	-	450 °C por 3 horas	80	VALTIERRA et al. (2009)
TBOT, Isopropanol, Água Destilada, HNO ₃	2,0	0,5 mol/L	100 °C	200-900 °C por 1 hora	90	SHARMA et al. (2007)
TTIP, Isopropanol, HNO ₃	0,16 e 0,32	1:4 molar de TTIP e Isopropanol	120 °C por 30 minutos	300-500 °C por 2 horas	-	KAEWWISET et al. (2008)
TBOT, Etanol	-	-	80 °C por 2 horas	550 °C por 1 hora	-	PAEZ et al. (2004)
TTIP, Etanol, Acetato de Cobre, Acetato de Zinco, Nitrato de Ferro	-	1:10 em volume de TTIP e Etanol	-	450 °C por 3 horas	80	VALTIERRA et al. (2009)

(continua)

TBOT, Etanol, Dietanolamina, Água Destilada	-	1:4 em volume de TBOT e Etanol	-	450 °C por 1 hora	-	SUCIU et al. (2011)
TTIP, Acetilacetona 1-butanol, Água Destilada	0,89	-	2 horas	500 °C por 1 hora	-	ESHAGUI et al. (2011)
TBOT, Acetilacetona, Etanol, HNO ₃ , Nitrato de Prata	-	1:3 m/v TBOT/ Etanol	60 °C por 10 minutos	450 °C por 3 horas	75	HOU et al. (2012)

Fonte: do próprio autor.

As informações da Tabela 3 serviram de base para o desenvolvimento da rota de obtenção dos filmes de TiO₂ desse trabalho. Os filmes finos de TiO₂ apresentam limitações em relação a sua menor transmitância comparada ao substrato sem recobrimento, que ocorre devido ao elevado índice de refração do TiO₂. Esse material em ambientes onde a radiação ultravioleta é limitada, também têm prejudicada as suas propriedades fotocatalíticas e superhidrofílicas, e conseqüentemente, a função autolimpante. Isso ocorre devido ao rápido reestabelecimento da hidrofobicidade nesses ambientes com radiação ultravioleta escassa. Dessa forma alguns pesquisadores, recentemente, começaram a desenvolver filmes finos do compósito TiO₂/SiO₂, os quais são capazes de superar todas essas limitações dos filmes de TiO₂. Esse material será mais bem abordado na próxima seção desse trabalho.

Os principais parâmetros e propriedades observados em alguns artigos para a produção de filmes finos de TiO₂ obtidos pelas demais técnicas estão evidenciados na Tabela 4. Na Tabela 4, são apresentados alguns artigos com as diferentes técnicas encontradas para a deposição de filmes finos desse estudo, entretanto, é importante destacar que o sputtering é bastante utilizado na obtenção desses filmes finos, mas apenas alguns artigos foram destacados nessa tabela.

Tabela 4 – Parâmetros do processo de obtenção e propriedades do filme obtido observados na literatura para a produção de filmes finos de TiO₂ obtidos pelas demais técnicas.

Técnica	Reagentes	Substrato	Ângulo de Contato Mínimo (°)	Transmitância Máxima (%)	Referência
Spray Coating	TTIP, Ácido Oxálico Dihidratado, Água	Calcário	12	-	QUAGLIARI NI et al. (2012)
DC reactive magnetron sputtering	Alvo de Titânio (99,9%)	ZnO/Vidro e SiO ₂ /Vidro	5	81	SANJABI et al. (2010)
Electrospinning set up	TTIP, Ácido Clorídrico, Etanol, Polivinilpirrolidona, Nitrato de Prata	Nanofibras	10	-	INTASANT A et al. (2011)
Sputtering	Alvo de Titânio (99,9%)	Vidro	0	-	CHEN et al. (2008)
CVD	TEOS	Nanotubos de TiO ₂	0	-	QUAN et al. (2008)
Electron Beam Evaporation	Alvo de Titânio (99,9%)	Vidro	4	-	EIAMCHAI et al. (2009)
Vacuum Evaporation Method	-	Vidro	0	-	NAKAMURA et al. (2006)
RF-Magnetron Sputtering	Alvo de Titânio (99,9%) e Alvo de Silício (99,9%)	Vidro	3	-	LEE et al. (2007)
Dip-pad-dry-cure process	TTIP, Água Destilada, Acido Clorídrico, TEOS	Lã	0	-	PAKDEL et al. (2013)
RF Sputtering	Alvo de Titânio, Alvo de Silício, Alvo de uma Liga de Prata	Vidro	5	80	KIKUCHI et al. (2013)

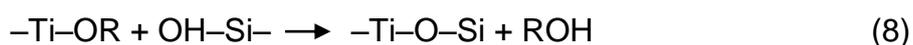
Fonte: do próprio autor.

3.5 Filmes de TiO₂/SiO₂

Os filmes finos de TiO₂/SiO₂ vêm sendo estudados como materiais com potencial para substituir os filmes finos de TiO₂ nas diversas aplicações que o mesmo é utilizado. Como será visto mais detalhadamente na seção 3.6 o SiO₂ na estrutura do compósito TiO₂/SiO₂ pode retardar a perda da hidrofobicidade da superfície em ambientes onde a radiação ultravioleta é limitada, segundo Houmard

et al. (2011), Guan (2005). Dessa forma, mesmo na ausência da radiação ultravioleta esse material pode manter o seu caráter superhidrofílico por mais algum tempo na ausência de luz. Esse compósito apresenta também um forte poder fotocatalítico e têm a superhidrofilicidade favorecida pela formação de grupos SiO_x^+ , TiO_x^- , segundo Houmard et al. (2011), embora este mecanismo não esteja ainda bem elucidado. Assim, a capacidade autolimpante desse material também é favorecida devido ao elevado poder fotocatalítico e persistência da superhidrofilicidade. Alguns trabalhos tratam do compósito formado por um filme de SiO_2 com uma cobertura de nanopartículas de TiO_2 é possível manter materiais com uma elevada transmitância, o que não era possível nos filmes de TiO_2 . As partículas de TiO_2 melhor distribuídas no compósito proporcionam um menor índice de refração ao filme, o que resulta em uma melhor transmitância. Dessa forma, os filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ podem combinar uma alta transmitância e uma propriedade autolimpante durável, as quais são propriedades essenciais na aplicação como superfícies autolimpantes com elevada transmitância, como às aplicadas em painéis fotovoltaicos.

O compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ pode ser obtido pela mistura das soluções precursoras de Ti e Si. Houmard et al. (2007) propuseram que as ligações $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}-$ do compósito seriam formadas pela seguinte reação evidenciada na Equação 8.



Essa reação está de acordo com os grupos que são formados nas reações de hidrólise e condensação dos precursores de titânio e silício. Para que as reações de hidrólise e condensação ocorram mais rapidamente é necessária à adição de um catalisador ácido, geralmente ácido clorídrico, ácido nítrico ou ácido acético; independente do precursor de titânio. Caso haja uma diferença de eletronegatividade entre os átomos metálicos dos precursores, a reação de hidrólise dos precursores apresentarão diferentes velocidades. Taheri-Nassaj et al. (2013) propuseram que como o titânio possui uma carga eletro-positiva maior que a do silício, a cinética da hidrólise e condensação do alcóxido de titânio é maior do que a do alcóxido de silício. Dessa forma, alguns autores como Houmard et al. (2011),

Afshar et al. (2012) e Eshagui et al. (2010) prepararam a solução de TEOS sobre refluxo e aquecimento, provavelmente para aumentar a velocidade das reações de hidrólise e condensação do mesmo.

Na literatura foi reportado a obtenção de filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ pelo processo sol-gel, tanto na forma de bicamadas quanto pela mistura das soluções precursoras (filmes híbridos). Na preparação dos filmes bicamadas é feita a variação da velocidade do dip-coating para variar a espessura das camadas de TiO_2 e SiO_2 e as propriedades do compósito, enquanto que nos filmes híbridos, a proporção das soluções misturadas são variadas para variar a quantidade de TiO_2 e SiO_2 e consequentemente as suas propriedades.

Guan (2005) obteve filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ pela mistura das soluções precursoras. As soluções foram misturadas em diferentes proporções com a % molar da solução de SiO_2 variando de 0 a 50%. O autor verificou que o aumento da concentração de SiO_2 diminui o tamanho das partículas de anatásio e diminui a intensidade dos picos relativos a essa fase no difratograma do material. Observou também que o ângulo de contato foi menor para amostras com 40% SiO_2 após 4 horas de exposição a luz ultravioleta. As amostras com 30 e 40% de SiO_2 mantiveram o ângulo de contato baixo em ambientes escuros após 24 horas na ausência de radiação ultravioleta. As amostras com 10 e 20% de SiO_2 apresentaram a melhor atividade fotocatalítica, enquanto que com 30% de SiO_2 a atividade fotocatalítica do compósito foi a mesma que a do TiO_2 puro.

Çamurlu et al. (2009) prepararam filmes bicamadas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ pelo método sol-gel. O filme de SiO_2 foi depositado primeiramente com uma velocidade de dip-coating de 3,33 mm/s e depois o filme de TiO_2 foi depositado com uma velocidade de 2,5 mm/s. A aplicação do filme de SiO_2 (89 nm) como primeira camada aumentou a transmitância do vidro em 6%, o que compensou a perda de transmitância pela camada de TiO_2 . A transmitância dos filmes bicamadas se mostrou por volta de 92% em torno de 550 nm. O compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foi preparado com os solventes etanol (E) e butilglicol (BG). O ponto de ebulição do BG é de 170 °C enquanto que o do etanol é de 78,4 °C e dessa forma os recobrimentos obtidos com etanol secam muito mais rapidamente do que os recobrimentos obtidos com BG. O maior tamanho de

poro observado para os recobrimentos obtidos por etanol deve ser atribuído ao maior arraste de fluido causado pelas forças capilares atuantes durante a maior velocidade de secagem do etanol comparado ao butilglicol, segundo o autor. Essa diferença nos tamanhos de poro foi observada nas micrografias das amostras.

Fujishima et al. (2008) prepararam filmes bicamadas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ pelo método sol-gel, com o TiO_2 na forma de nanopartículas (7 nm). Ambas suspensões precursoras de TiO_2 e SiO_2 são comerciais, contendo nanopartículas dispersas em isopropanol. A transmitância do vidro foi de 92%, enquanto que a transmitância do vidro recoberto por nanopartículas de SiO_2 (123 nm) foi de 96,4%. Os compósitos apresentaram uma transmitância máxima de 96% em torno de 500 nm. Observou-se nas imagens de SEM que a camada de SiO_2 das amostras apresentam partículas com tamanho de 20 nm. Os filmes bicamada apresentam partículas de TiO_2 com tamanho médio de 52 nm distribuídas aleatoriamente na superfície do filme de SiO_2 . As partículas de TiO_2 podem formar agregados maiores com tamanho em torno de 150 nm sobre a superfície do filme de SiO_2 . À medida que se aumenta a concentração da suspensão de TiO_2 a superfície fica com uma maior cobertura de partículas de TiO_2 . Mantendo-se essa concentração constante e aumentando a velocidade do dip-coating, a cobertura da superfície com nanopartículas de TiO_2 também é maior. A espessura do filme de SiO_2 foi em torno de 128 nm. Os filmes bicamada do compósito apresentaram ângulo de contato com a água próximo a 0° após 200 minutos de irradiação e uma boa atividade fotocatalítica na degradação do composto orgânico ODMS.

Rahmani et al. (2011) prepararam o compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ a partir da mistura das soluções precursoras. O TEOS foi dissolvido em proporções molares de 5, 10 e 15% e essas soluções foram misturadas a solução precursora de titânio. Filmes com 15% SiO_2 apresentaram a melhor atividade fotocatalítica. Os autores observaram que o tamanho de grão médio para o TiO_2 , TiO_2 -5% SiO_2 , TiO_2 -10% SiO_2 , TiO_2 -15% SiO_2 , são de 33, 19, 15, 10 nm, respectivamente. A presença de SiO_2 no filme fino pode reduzir a quantidade da ligação Ti-O-Ti trocando-a por Ti-O-Si. Os resultados indicaram que uma alta concentração de SiO_2 restringe a cristalização do TiO_2 e suprime a transformação de fase do TiO_2 de anatásio para rutilo. Os filmes

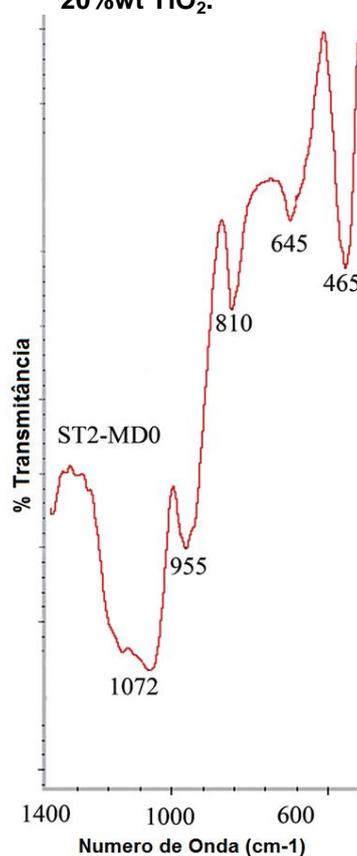
produzidos por dip-coating obtido por esses autores apresentaram uma morfologia fraturada. Durante a secagem e os processos de aquecimento, rachaduras são formadas devido à contração, tensão e diferentes coeficientes de expansão térmica das camadas e do substrato. Essa morfologia fraturada dos filmes produzidos por essa técnica resulta em uma elevada área superficial que pode resultar em uma maior atividade fotocatalítica.

Taheri-Nassaj et al. (2013) prepararam o compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ a partir da mistura das soluções precursoras. Os autores investigaram a utilização de estabilizantes como dietanolamina (DEA) e metilmetacrilato (MMA) na agregação de anatásio no compósito. Como o titânio têm uma carga eletropositiva duas vezes maior que o silício, a hidrólise e condensação do alcóxido de titânio é muito mais rápida que a do alcóxido de silício correspondente. O metilmetacrilato, assim como a acetilacetona, tem uma forte capacidade de formar um quelato com o alcóxido e assim a taxa de hidrólise e condensação do alcóxido de titânio é reduzida e como resultado uma redução significativa da separação das fases do compósito ocorre. O autor mostrou que a utilização de estabilizantes como DEA e MMA melhoram a homogeneidade do filme de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ em altas temperaturas e previne a agregação de anatásio. Os autores gelificaram e secaram a solução precursora, obtendo-se um material particulado. Esse material foi misturado ao KBr sólido de modo a formar pastilhas que foram utilizadas na investigação das ligações Si-O-Ti e Si-O-Si com o auxílio da espectroscopia de infravermelho, como pode ser visto na Figura 9.

A ligação Si-O-Ti é observada em torno de 955 cm^{-1} , enquanto que a ligação Si-O-Si é observada em 1097 cm^{-1} (estiramento simétrico) e em 797 cm^{-1} (estiramento assimétrico). A banda em 465 cm^{-1} corresponde a modos de dobramento Si-O-Si. A banda em 645 cm^{-1} corresponde a ligações Ti-O-Ti. Filmes do compósito obtidos sem estabilizantes apresentaram forte absorção em 645 cm^{-1} o que sugere a separação de titânio da matriz amorfa de sílica. O aumento da intensidade da banda em 955 cm^{-1} e a diminuição da intensidade da banda em 465 cm^{-1} com o aumento da quantidade de titânio indica que a estrutura Si-O-Si é desfeita em algumas regiões e ligações Si-O-Ti são produzidas. A adição de SiO_2 no

compósito dificultou a formação de anatásio com a diminuição da intensidade dos picos no DRX.

Figura 9 – Espectro de infravermelho na região de baixo número de onda para o filme SiO₂-20%wt TiO₂.



Fonte: Adaptado de TAHERI-NASSAJ et al., 2013.

Houmard et al. (2011) utilizaram o método de sol-gel para preparar os filmes de TiO₂-SiO₂ a partir da mistura de uma solução polimérica de SiO₂ e uma suspensão cristalina de nanopartículas de TiO₂ (5-6 nm). Foram obtidos filmes compósitos de 30 a 70 nm por spin-coating. O compósito se manteve em caráter superhidrofílico por 1 mês e 20 dias na ausência de luz ultravioleta. O filme de SiO₂ puro, assim como o de TiO₂ puro, rapidamente perde o seu caráter superhidrofílico após o período de envelhecimento do material na ausência de luz ultravioleta. A superhidrofilicidade persistente do compósito depende essencialmente dos efeitos da interface granular do TiO₂/SiO₂, segundo os autores. Essa interface é caracterizada pela presença de cargas elétricas localizadas, e essas cargas,

também presentes na superfície do compósito, induzem adsorção de água molecular ou dissociativa na superfície, promovendo a superhidrofilicidade dos filmes compósitos. Os autores mostraram que os filmes compósitos apresentam uma superhidrofilicidade persistente e natural, mas inevitavelmente essa propriedade é perdida após um longo tempo em contato com a atmosfera ambiente devido aos efeitos da contaminação de carbono. Entretanto, essa propriedade pode ser facilmente regenerada após uma incidência pontual e curta de luz ultravioleta. Essa exposição promove a degradação fotocatalítica dos contaminantes orgânicos presentes na superfície, além de uma saturação de grupos OH na superfície. Os compósitos obtidos das formulações com proporções molares Si/(Si+Ti) de 40-60% promoveram simultaneamente uma superhidrofilicidade natural e persistente e uma fácil foto-regeneração dessa propriedade.

Essas informações desses principais artigos vão dar base para o desenvolvimento da metodologia de preparo do compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Os filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, combinando elevada transmitância, superhidrofilicidade e atividade fotocatalítica para a aplicação como superfície autolimpante, começaram a ser desenvolvidos recentemente e, dessa forma, uma menor quantidade de trabalhos foram encontrados para esse material. Os principais parâmetros de síntese e propriedades do filme obtido observados na literatura para a obtenção de filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ pelo processo sol-gel são apresentados na Tabela 5. As informações da Tabela 5 serão fundamentais para o desenvolvimento da metodologia de produção desses filmes de compósito, pois nosso grupo de pesquisa ainda não trabalhou com filmes de SiO_2 produzidos por sol-gel e há uma escassez de informações relacionadas a produção do compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ pelo método sol-gel.

Como foi visto nesses artigos, muitos autores estudam de forma separada a melhora da transmitância, ou da hidrofilicidade, ou da atividade fotocatalítica. A combinação de todas essas propriedades no mesmo material é o que representa o desafio deste trabalho e para a aplicação deste material como superfícies autolimpantes.

Tabela 5 – Parâmetros e propriedades observados na literatura para a produção de filmes finos de TiO₂/SiO₂ pelo processo sol-gel.

Reagentes e Substrato	Velocidade do dip-coating (mm/s)	Concentração do TiO ₂	Concentração do SiO ₂	Secagem	Calcinação	Ângulo de Contato Mínimo (°)	Transmitância Máxima (%)	Referência
Etanol, Água destilada, HNO ₃ , TEOS, TTIP e Substrato de Aço Inoxidável	0,8	1; 0,95; 0,9; 0,85; 0,8; 0,75 % mol	0, 5, 10 15, 20, 25 % mol	100 °C por 20 minutos	700-900 °C por 1 hora	0	-	AFSHAR et al. (2012)
Etanol, Água destilada, HCl, TEOS, TBOT e Substrato de Vidro	-	5:1:100 molar de TEOS, HCl, etanol.	0-50 % mol	200 °C por 30 minutos	650 °C por 1 hora	3	-	GUAN (2005)
TEOS, TBOT, HNO ₃ , Butil Glicol, Etanol, Acetoacetato de Etila, Acetilacetona e Substrato de Vidro	3,3 para o SiO ₂ e 2,5 para o TiO ₂	0,1 e 0,5 % m/m	-	-	350 °C por 1 hora	-	95	ÇAMURLU et al. (2009)
TEOS, TTIP, HCl, Água Destilada, Etanol e Substrato de Vidro	-	0,24 mol/L	0,24 mol/L	-	500 °C por 2 horas	0	-	HOUARD et al. (2011)
TEOS, TBOT, TTIP, HCl, Água Destilada e Substrato de SiO ₂ /Wafer de Silício	-	50, 33, 25 % molar	50, 67, 75% molar	-	500 °C por 1 hora	-	-	LIS et al. (2006)

(continua)

Reagentes e Substrato	Velocidade do dip-coating (mm/s)	Concentração do TiO ₂	Concentração do SiO ₂	Secagem	Calcinação	Ângulo de Contato Mínimo (°)	Transmitância Máxima (%)	Referência
TEOS, TTIP, HCl Etanol, Isopropanol e Substrato de Vidro	0,67-1,33	1:3 %mol TTIP	1:26 %mol TEOS	-	500 °C por 1 hora	-	90	NOCÚN et al (2011)
TEOS, TBOT, Etanol, Acetioacetona, HCl, Água Destilada, Cloreto de Cério e Substrato de Vidro	0,67	1:2 em volume Tetrabutyl- ortotitanato/ Etanol	-	80 °C por 10 minutos	500 °C por 2 horas	3	85	YANG et al. (2010)
TEOS,TTIP, HCl, Água Destilada, Etanol, Dietanolamina, Nitrato Férrico e Substrato de SiO ₂ /Vidro	2	-	-	100 °C por 30 minutos	500 °C por 2 horas	1	-	YU et al. (2006)
Suspensão de SiO ₂ em isopropanol, suspensão de TiO ₂ em isopropanol, Isopropanol e Substrato de Vidro	0,13 e 0,25	20% m/m	30% m/m	-	500 °C por 30 minutos	0	96	FUJISHIMA et al. (2008)
TEOS, TTIP, HCl, Etanol, Acetilacetona e Substrato de Vidro	5	-	5, 10, 15% mol TEOS	-	500 °C por 4 horas	-	-	RAHMANI et al. (2011)

(continua)

Reagentes e Substrato	Velocidade do dip-coating (mm/s)	Concentração do TiO ₂	Concentração do SiO ₂	Secagem	Calcinação	Ângulo de Contato Mínimo (°)	Transmitância Máxima (%)	Referência
TEOS, TBOT, Ácido Acético, HCl, Água Destilada, Etanol, Acetilacetona, Cloreto de Índio e Substrato de Vidro	5	1:20 mol TBOT/etanol	1:20 v/v TEOS/etanol	15 horas	500 °C por 2 horas	0	82	ESHAGUI et al. (2010)
TEOS, TBOT, bÁcido Acético, HCl, Água Destilada, Etanol, Acetilacetona, Nitrato de Cromo e Substrato de Vidro	5	1:20 mol TBOT/etanol	1:20 v/v TEOS/etanol	15 horas	500 °C por 2 horas	0	64	ESHAGUI et al. (2012)
TEOS, TEOT, HNO ₃ , Metilmetacrilato, Dietanolamina, Isopropanol, Água Destilada e Substrato de Vidro	2	-	-	30 °C por 72 horas	500 °C por 1 hora	-	-	TAHERI-NASSAJ et al. (2013)

Fonte: do próprio autor.

3.6 Propriedades dos filmes finos de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

O efeito autolimpante do compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ depende basicamente de duas propriedades: a superhidrofilicidade fotoinduzida e a atividade fotocatalítica.

A superhidrofilicidade de uma superfície previne a adesão de sujeiras ao formar um filme uniforme de água ao longo da superfície sólida, enquanto que a fotocatalise pode decompor grande parte dos poluentes orgânicos e inorgânicos em contato com a superfície recoberta e com a incidência de radiação ultravioleta (FUJISHIMA et al., 2000).

O dióxido de titânio, principalmente na fase anatásio, na presença de radiação ultravioleta absorve a mesma ($\lambda < 387 \text{ nm}$), cuja energia é igual ou maior ao valor da banda proibida do semiconductor (3,2 eV), permitindo que um elétron da banda de valência (BV) passe para a banda de condução (BC) (NAKATA et al., 2012). A Figura 10 ilustra esse processo de forma esquemática.

Figura 10 – Ilustração esquemática da formação dos portadores de carga foto gerados (buraco e elétron) sob absorção de luz ultravioleta (UV).



Fonte: NAKATA et al., 2012.

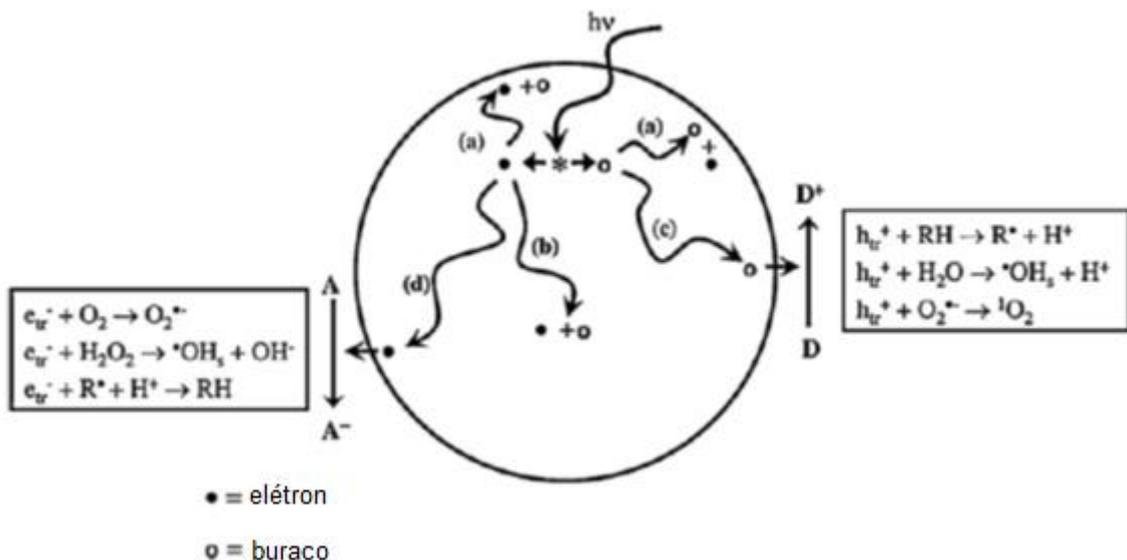
Depois dessa etapa pode ocorrer o processo de fotocatalise, o qual é desejado, ou a recombinação que é indesejada. Na fotocatalise as partículas doadoras e receptoras adsorvidas na superfície do semiconductor capturam o elétron

da banda de condução e preenchem o buraco da banda de valência. Dessa forma ocorrem reações de oxidação e redução formando íons que perderam ou ganharam elétrons. O elétron é capturado pelo O_2 (Equação 9) e o buraco pelo OH^- (Equação 10) ou pela H_2O (Equação 11) adsorvidos na superfície (SHANG et al., 2008).



Os radicais ${}^{\circ}O_2^-$ e ${}^{\circ}OH$ são muito reativos e reagem com os contaminantes orgânicos da superfície originando CO_2 e H_2O , constituindo o efeito autolimpante. Uma das características mais interessantes do TiO_2 é que a hidrofiliçidade e a fotocatalise podem ocorrer simultaneamente na mesma superfície, mesmo que seus mecanismos sejam completamente diferentes (FUJISHIMA et al., 2000). Esse é o motivo do filme ter um comportamento autolimpante. Esse processo pode ser mais bem visualizado na Figura 11.

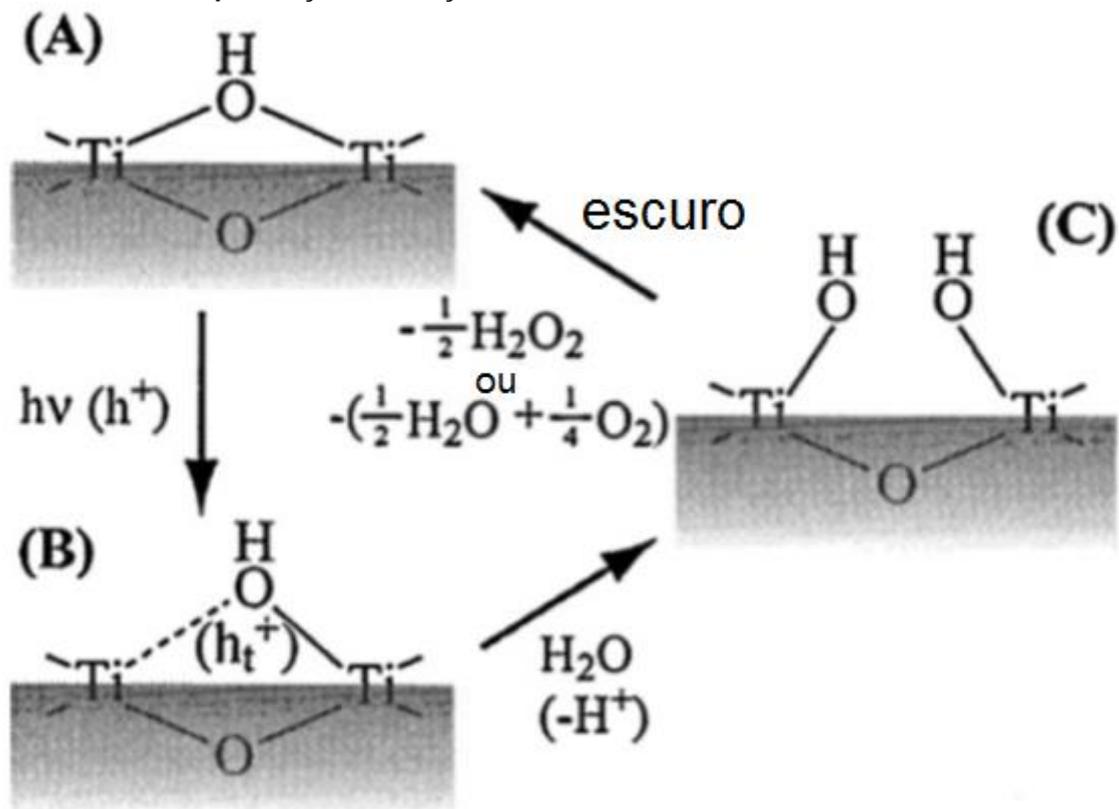
Figura 11 – Processos que ocorrem em partículas de TiO_2 puro após excitação ultravioleta.



Fonte: NAKATA et al., 2012.

O dióxido de titânio, preferencialmente na sua forma polimórfica de anatásio, exibe uma superhidrofilicidade na presença de radiação ultravioleta. Esse comportamento é proveniente das vacâncias de oxigênio na superfície, as quais são criadas por reações de oxido-redução do TiO_2 induzidas pelos pares elétron/buracos foto-gerados. Assim, as vacâncias de oxigênio podem ser saturadas por grupos OH, devido a uma adsorção molecular ou dissociativa da umidade atmosférica, formando uma superfície superhidrofílica com ângulo de contato com a água próximo a zero (HOUMARD et al., 2007). Esse processo pode ser mais bem visualizado na Figura 12.

Figura 12 – Mecanismo para explicar a variação do ângulo de contato em ambientes na presença de radiação ultravioleta e ambientes escuros.



Fonte: Adaptado de FUJISHIMA et al., 2000.

Entretanto, foi observado que o ângulo de contato aumenta e volta ao seu valor inicial rapidamente em ambientes escuros. É desejável que esse ângulo aumente lentamente num ambiente escuro e permaneça baixo por um longo tempo, porque considerando a sua aplicação em módulos fotovoltaicos, não será sempre

que a superfície será irradiada por luz ultravioleta, como a luz do sol em dias chuvosos ou nublados (GUAN, 2005). Além disso, o TiO_2 na fase anatásio, que é a fase mais fotoativa do TiO_2 , apenas absorve radiação ultravioleta cujos comprimentos de onda são inferiores a 380nm (AFSHAR et al., 2012). Foi observado que não apenas a hidrofiliabilidade, mas também as propriedades fotocatalíticas foram melhoradas em compósitos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ pela adição de SiO_2 (AFSHAR et al., 2012). Dessa forma, os materiais recobertos com TiO_2 são comercializados apenas para aplicações externas que ficam sob a ação da radiação ultravioleta da luz solar e não estão bem adaptados aos ambientes internos ou ambientes com incidência de luz ultravioleta limitada (HOUMARD et al., 2011). Já se sabe que os compósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ apresentam um forte poder catalítico e essa propriedade é atribuída aos grupos TiO_x^- desprotonados e/ou aos grupos SiO_x^+ formados nas interfaces granulares do compósito, originando cargas elétricas localizadas nessa região. (GUAN, 2005). Essas cargas elétricas localizadas podem favorecer uma adsorção de água molecular ou dissociativa na superfície do compósito $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, o que irá aprimorar as propriedades de molhabilidade, resultando em uma superhidrofiliabilidade natural e persistente dos filmes do compósito (HOUMARD et al., 2011). Os recobrimentos com o compósito $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ podem, dessa forma, superar as limitações do TiO_2 em ambientes onde a incidência de luz ultravioleta é limitada.

3.7 Aplicações dos filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Nos últimos anos os fotocatalisadores foram alvo de grande atenção com a fotocatalise sendo usada em uma grande e variada quantidade de produtos e passando por várias áreas de pesquisa como a área ambiental e de energia (NAKATA et al., 2012). O TiO_2 é o fotocatalisador mais largamente estudado e possui uma grande quantidade de aplicações em diversas áreas como na área têxtil, automotiva, ambiental, aplicações domésticas, agricultura, construção civil, energia solar, entre outras (NAKATA et al., 2012).

Dentre as várias áreas em que o TiO_2 e o compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ podem ser aplicados, neste trabalho serão focadas a aplicação na produção de energia solar através da modificação dos vidros dos módulos fotovoltaicos que contém células

solares para que esses vidros sejam autolimpantes. Outras aplicações seriam no tratamento de água e como superfícies antiembaçantes, mas não serão focadas neste trabalho.

O uso da fotocatalise na área ambiental é bastante estudado e uma área que se destaca é a purificação de água. A presença de contaminantes orgânicos na água como corantes, surfactantes, hidrocarbonetos, dentre outros, podem levar a poluição do solo e da água. O TiO_2 em presença de luz ultravioleta e em contato com o efluente gera radicais que degradam esses poluentes em CO_2 , H_2O e íons do heteroátomo presente (AL-RASHEED, 2005). Assim, com a deposição de um filme de TiO_2 ou $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ em um reator fotoquímico via processo sol-gel, existe a possibilidade de tratar um efluente, sem que o catalisador na forma de filme necessite ser recuperado.

O embaçamento de vidros e espelhos é um problema bastante comum na área automobilística e em produtos de utilidade doméstica. Os filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ previnem a condensação de pequenas gotículas de água ao fazer com que a água se espalhe rapidamente formando um filme uniforme, impedindo assim o embaçamento (NOGUEIRA et al., 1998). O SiO_2 ao melhorar consideravelmente a propriedade fotocatalítica do filme, contribui assim para uma maior diminuição do ângulo de contato da água com a superfície e uma melhor propriedade antiembaçante. Dessa forma, a aplicação de filmes antiembaçantes de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ em substratos de vidro e em espelhos podem ser feitas de forma bastante viável pelo processo sol-gel.

Essas duas aplicações anteriores são bastante interessantes, mas neste trabalho será focada a aplicação das superfícies autolimpantes no campo da produção de energia solar.

A humanidade está presenciando uma dramática mudança criada pela progressiva exaustão dos combustíveis fósseis e a mudança no clima é provavelmente devido a poluição por CO_2 . A transição para um sistema sustentável global de energia é um dos maiores desafios já encarados pela humanidade. A utilização de energias renováveis, e dentre elas, as tecnologias fotovoltaicas, como o principal componente da ação global, está se tornando uma necessidade absoluta e urgente (KAZMERSKI et al., 2013).

Dentre as tecnologias fotovoltaicas, os concentradores fotovoltaicos (CPV) podem assumir um papel chave na transição para um sistema global de energia sustentável, devido a possibilidade de obter uma eficiência maior que 30%, a qual não pode ser atingida por nenhuma outra tecnologia fotovoltaica. A potencialidade dos sistemas CPV em se obter altos valores de eficiência está relacionada à utilização de células solares com tecnologia multi-junção (MJ), originalmente desenvolvidas para aplicação espacial. Células solares de multi-junção exploram uma combinação de diferentes materiais semicondutores, tendo propriedades de absorções de luz complementares no sentido de utilizar o espectro solar mais eficientemente. Nesse sentido, as perdas de calor são reduzidas e maiores eficiências são obtidas. Sistemas CPV têm elevado potencial para alcançar uma redução de custo na geração solar de eletricidade, desde que, seja possível diminuir, em função do fator de concentração, a área das células solares MJ de elevado custo, usando elementos ópticos mais baratos para concentrar a luz (VIVAR et al., 2008). Este sistema pode ser visualizado na Figura 13.

Figura 13 – Sistemas CPV.



Fonte: VIVAR et al., 2008.

Atualmente, a tecnologia CPV é ainda em fase de desenvolvimento e é importante demonstrar que as instalações podem trabalhar devidamente com uma elevada produção e desempenho em diferentes locais. Um dos principais desafios nesse bom funcionamento dos sistemas CPV é o efeito soiling, que é a poluição, a poeira e outros efeitos de particulados que reduzem com o tempo a transparência

dos módulos fotovoltaicos de vidro e posteriormente suas performances. Como os módulos CPV utilizam sistemas ópticos (como lentes) para coletar a luz do sol direta e o acúmulo de sujidades nos módulos de vidro aumentar a quantidade de luz espalhada; o efeito soiling é particularmente grave para esta tecnologia: diminuição do desempenho maior que 26% já foi medida (VIVAR et al., 2008). Assim, a modificação dessas superfícies dos módulos com filmes autolimpantes são importantes para evitar essas perdas de desempenho dos sistemas CPV e reduzir os custos dessa tecnologia tão importante no cenário energético mundial.

Dessa forma, a aplicação de recobrimentos autolimpantes de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nos vidros de proteção de módulos fotovoltaicos evitaria o acúmulo de sujidades e, conseqüentemente, minimizaria a queda de rendimento dos mesmos causados por este efeito. Os filmes de TiO_2 puro, apesar de proporcionarem um efeito autolimpante, não podem manter esse efeito autolimpante em dias com radiação ultravioleta limitada (dias nublados) e ainda diminuem a transmitância após serem depositados sobre o vidro, afetando a eficiência da célula solar.

Assim, os filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ podem combinar uma alta transmitância e uma propriedade autolimpante durável, as quais são propriedades essenciais na aplicação como superfícies autolimpantes com elevada transmitância, como às aplicadas em painéis fotovoltaicos.

4. METODOLOGIA

A obtenção dos filmes finos de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foi realizada a partir do método sol-gel via processo de *dip-coating*. Primeiramente, os substratos de vidro foram limpos e as soluções precursoras de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foram preparadas com os seguintes reagentes apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Especificações dos reagentes utilizados.

Reagente	Fornecedor	Fabricação	P.M.
Isopropóxido de titânio (IV) P.A. ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) 97%	Aldrich™ Chemistry	11.07.2011	284,22
Tetraetilortossilicato P.A. ($\text{Si}[\text{OCH}_2\text{CH}_3]_4$) 98%	Aldrich™ Chemistry	10.08.2011	208,33
Isopropanol P.A. [$(\text{CH}_3)_2\text{COH}$] 99,5%	Impex	12.2009	60,10
Acetilacetona P.A. ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)	Aldrich™ Chemistry	-	100,12
Ácido Clorídrico P.A. (HCl) 37%	Vetec-Química Fina	02.2012	36,46

Fonte: do próprio autor.

As soluções precursoras, após serem envelhecidas por 24 horas, foram utilizadas no processo de dip-coating a fim de realizar o recobrimento dos substratos. Após esse processo os filmes foram secos e passaram por um tratamento térmico. Por fim, os filmes foram caracterizados quanto às suas propriedades ópticas, mecânicas e de superfície. A Tabela 7 apresenta a lista dos equipamentos que foram utilizados na obtenção e caracterização dos filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

Essas etapas de obtenção e caracterização dos filmes serão detalhadas nas próximas seções.

Tabela 7 – Especificações dos equipamentos utilizados.

Equipamento	Modelo	Fabricante	Local
Agitador Magnético com Aquecimento	752 A	FISATOM Equipamento Científicos LTDA	Laboratório de Pesquisa 301 (CEFET-MG)
Difratômetro de Raios-x	XRD-7000	SHIMADZU	Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (CEFET-MG)
Dip-coating	MA 765	Marconi	Laboratório de Pesquisa 301 (CEFET-MG)
Espectrofotômetro UV-Vis	Cary 50	VARIAN	Laboratório de Química Instrumental 417 (CEFET-MG)
Estufa e Incubadora	Heratherm OGS180 – 250°C	Thermo Scientific	Laboratório de Pesquisa 301 (CEFET-MG)
Forno Mufla Digital Microprocessado	Modelo SP-1200 Com 1 Rampa e 1 Patamar - 220 Volts	SP Labor – Equipamentos para Laboratório	Laboratório de Pesquisa 301 (CEFET-MG)
Medidor de Ângulo de Contato		KRUSS	Laboratório de Biomateriais (CEFET-MG)
Microscópio Óptico	BX53	Olympus	Laboratório de Física (CEFET-MG)
Perfilômetro	150	Dektak	Parque Tecnológico de Miramón (Tecnalia)
Scratch Tester	VTT Tech Scratch Tester	-	Parque Tecnológico de Miramón (Tecnalia)
Tribômetro	Biceri (05-168.02)	Biceri	Parque Tecnológico de Miramón (Tecnalia)

Fonte: do próprio autor.

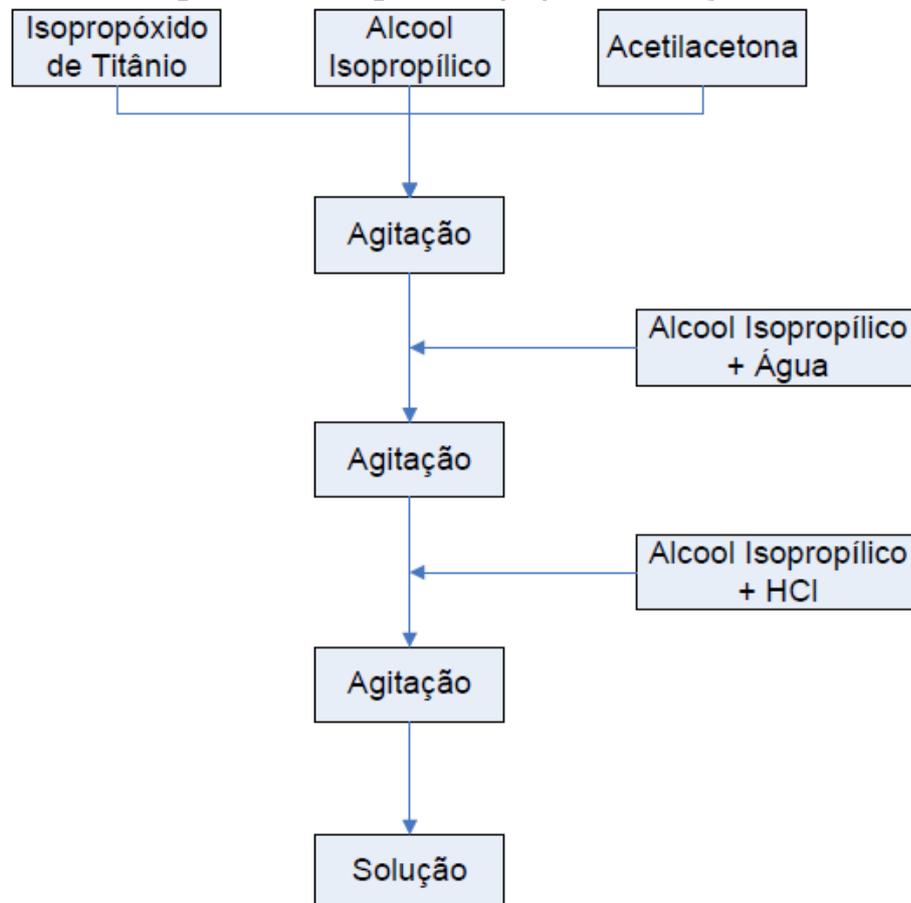
4.1 Preparação dos Substratos

Os substratos de vidro utilizados foram limpos em água com detergente neutro, água destilada e isopropanol. Após a limpeza os mesmos foram secos em estufa a 100°C e armazenados em um porta-amostra limpo até serem usados no processo de recobrimento. Como substrato para a deposição dos filmes de SiO₂ e TiO₂/SiO₂ bicamadas foram utilizadas lâminas de microscópio (25x75x1mm) da marca Globalglass. Os filmes de TiO₂/SiO₂ híbridos, obtidos pela mistura das soluções, e os filmes de TiO₂ foram depositados em substratos de vidro com baixo teor de ferro (*Pilkington Optiwhite Low Iron*, 25x75x4mm), que apresentam elevada transmitância.

4.2 Preparação dos Sóis

A solução precursora de TiO₂, denominada neste trabalho de solução A, foi preparada de acordo com a metodologia estabelecida no trabalho de Silva Neto (2013). Na obtenção da solução A, foi utilizado o isopropóxido de titânio como precursor, o isopropanol como solvente e a acetilacetona como estabilizante. O isopropóxido de titânio foi adicionado em isopropanol sob agitação. O pH foi acertado, pela adição do ácido clorídrico, para um pH ácido. A solução obtida se apresentou na cor amarelo escuro e transparente. A solução foi agitada por mais algum tempo e armazenada para o envelhecimento por 24 horas. Após essas etapas a solução adquiriu um aspecto homogêneo. Essa rota é descrita pelo fluxograma da Figura 14.

Figura 14 – Fluxograma do preparo da Solução A.



Fonte: SILVA NETO, 2013.

Foram propostas duas outras soluções para a preparação dos filmes do compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ de acordo com o que foi encontrado na literatura, como pode ser visto na Tabela 8.

Tabela 8 – Propostas para preparo das soluções para a obtenção do compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

Solução	Composição
Solução A	TIPT, Isopropanol, Ácido Clorídrico, Acetilacetona
Solução B	TEOS, Isopropanol, Ácido Clorídrico
Solução C	Mistura das soluções A com B

Fonte: do próprio autor.

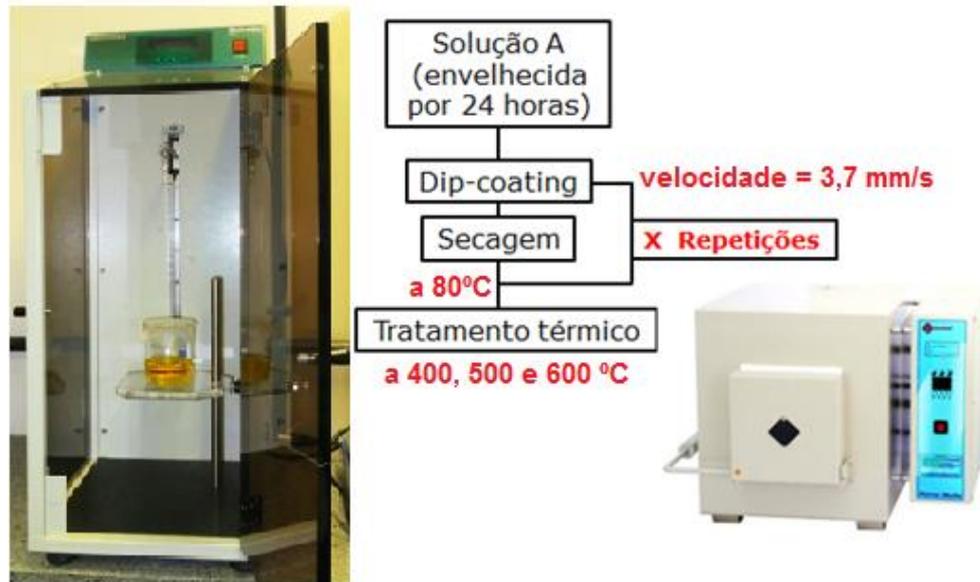
Na obtenção do filme de SiO_2 , que será a base dos compósitos $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, foi preparada uma solução identificada como B. Na obtenção da solução B foi utilizado o tetraetilortosilicato (TEOS) como material de partida, o isopropanol como solvente e o ácido clorídrico como catalisador. Inicialmente, foi misturado o TEOS com isopropanol (1:47 molar) sob agitação. Depois, foi adicionado a água destilada diluída em isopropanol sob agitação. O pH foi acertado para um valor ácido. A solução foi agitada por mais 1 hora e meia e posteriormente colocada sob refluxo a 60°C por 2 dias.

Foram preparados 2 tipos de solução C, denominadas $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ e $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$. A solução $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ foi preparada com 75%v/v da solução B e 25%v/v da solução A. Essa mistura resultou em uma proporção molar de 60% TiO_2 /40% SiO_2 . Nos trabalhos de Houmard et al. (2011) e Guan (2005), foi verificado que os filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ com 40% de SiO_2 foram os que apresentaram uma superhidrofilicidade mais persistente. A solução $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ foi preparada com 75%v/v da solução B e 25%v/v da solução A, e essa mistura resultou em uma proporção molar de 14% TiO_2 /86% SiO_2 . Trabalhou-se com essa proporção inversa a fim de se obter filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ com maior transmitância e que mantivessem uma boa superhidrofilicidade. A mistura resultante foi agitada por 1 hora antes de ser usada. A solução A utilizada estava envelhecida por 24 horas, enquanto a solução B não necessitou ser envelhecida, pois foi preparada sob refluxo. As soluções foram preparadas em frascos tampados para evitar o contato do precursor com a umidade atmosférica e, além disso, trabalhou-se dentro da capela devido aos riscos por inalação dos reagentes utilizados.

4.3 Processo de Recobrimento

O recobrimento dos filmes de TiO_2 foi realizado 24 horas após a preparação da solução A utilizando-se um equipamento de dip-coating da Marconi (MA 765). Neste processo, os substratos de vidro foram mergulhados e retirados da solução A, a uma velocidade constante de 3,7 mm/s. Após esta etapa os filmes foram secos em um forno mufla a 80°C (Magnu's). Esse processo foi repetido a fim de se chegar à espessura desejada, como pode ser visto na Figura 15.

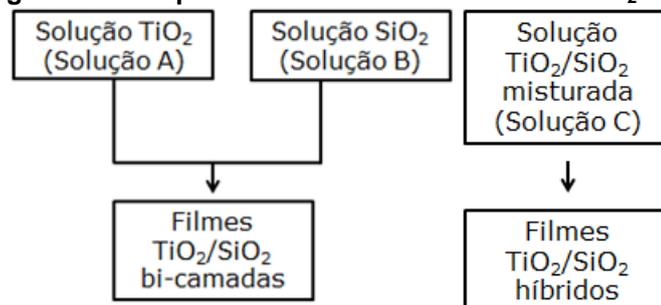
Figura 15 – Fluxograma do processo de recobrimento dos filmes de TiO₂.



Fonte: do próprio autor.

O recobrimento dos filmes de TiO₂/SiO₂ foi realizado por duas rotas distintas. Para produzir filmes bicamadas os substratos de vidro foram recobertos primeiramente utilizando a solução B e depois a solução A. Para produzir filmes híbridos de TiO₂/SiO₂ os substratos de vidro serão recobertos com a solução C. Essas propostas podem ser melhor visualizadas no fluxograma apresentado pela Figura 16.

Figura 16 – Propostas de se obter os filmes de TiO₂/SiO₂.



Fonte: do próprio autor.

A velocidade de subida e descida do dip-coating, o tempo de contato com a solução e a duração e temperatura da secagem foram os mesmos utilizados para os

filmes de TiO_2 . Após a deposição dos filmes foi feito o tratamento térmico das amostras.

4.4 Tratamento Térmico

Após a última deposição os filmes passaram por um tratamento térmico em um forno a 400, 500 e 600°C durante 2 horas em atmosfera normal. Após um resfriamento lento as amostras foram armazenadas novamente nas embalagens plásticas até a caracterização. No trabalho de Silva Neto (2013) verificou-se que a partir de 400°C a fase anatásio é formada nos filmes de TiO_2 e na temperatura de 600°C essa fase é melhor identificada. Na literatura foram obtidos filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ tratados a 500°C. Assim, decidiu-se tratar as amostras nas temperaturas de 400, 500 e 600°C e investigar como a variação de temperatura afeta as propriedades dos filmes.

4.5 Caracterização das Amostras

A fim de se determinar as propriedades ópticas, mecânicas e de superfície dos filmes de TiO_2 e de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foram utilizadas as seguintes técnicas: microscopia óptica, espectroscopia de UV-Visível-NIR, medidor de ângulo de contato. Foram realizados os testes de aderência e de desgaste por abrasão, e os mesmos foram avaliados com o auxílio da perfilometria. Outras caracterizações como atividade fotocatalítica (capacidade dos mesmos em degradar compostos orgânicos), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-x (DRX), microscopia de varredura por sonda e elipsometria serão realizadas para avaliar a microestrutura.

4.5.1 Espectroscopia de UV-Visível e UV-Visível-NIR

Os espectrofotômetros utilizados para caracterização na região do Ultra-violeta e visível são constituídos de uma fonte de luz, um monocromador, e um

detector (Park et al., 2009). Foi utilizado o equipamento VARIAN CARY 50 (Figura 17) do laboratório de caracterização de materiais do Depto Química - CEFET-MG. A partir deste espectrofotômetro foi obtido o espectro de transmitância (T) dos filmes na região ultravioleta/visível (200-1000nm).

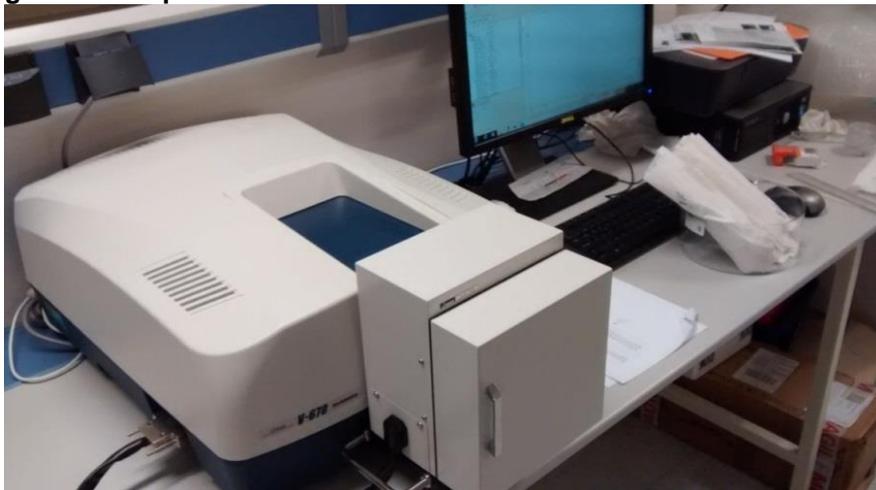
Figura 17 – Espectrofotômetro VARIAN CARY 50.



Fonte: do próprio autor.

Nas instalações da Tecnalia (San Sebastián) foi utilizado o espectrofotômetro JASCO V-670 para fazer medidas de transmitância em uma região mais ampla do espectro (ultravioleta-visível-infravermelho próximo). Foram feitas medidas de refletância no mesmo equipamento, mas com o auxílio da esfera JASCO ILN-725, como pode ser visto na Figura 18.

Figura 18 – Espectrofotômetro JASCO V-670 com esfera JASCO ILN-725.

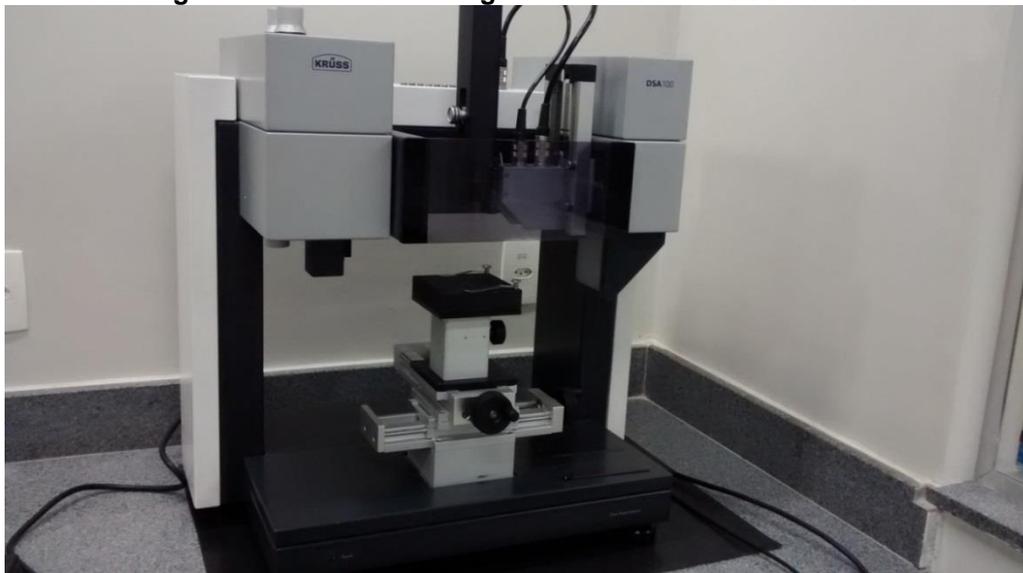


Fonte: do próprio autor.

4.5.2 Medidor de Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato da superfície com a água permite determinar o caráter hidrofílico/hidrofóbico da superfície. O CEFET-MG possui um medidor de ângulo de contato da marca KRUSS DS 100 (Figura 19). O volume utilizado da gota foi de 2 μL . A medida foi feita após a estabilização do valor de ângulo de contato da gota sobre a superfície.

Figura 19 – Medidor de ângulo de contato KRUSS DS 100.

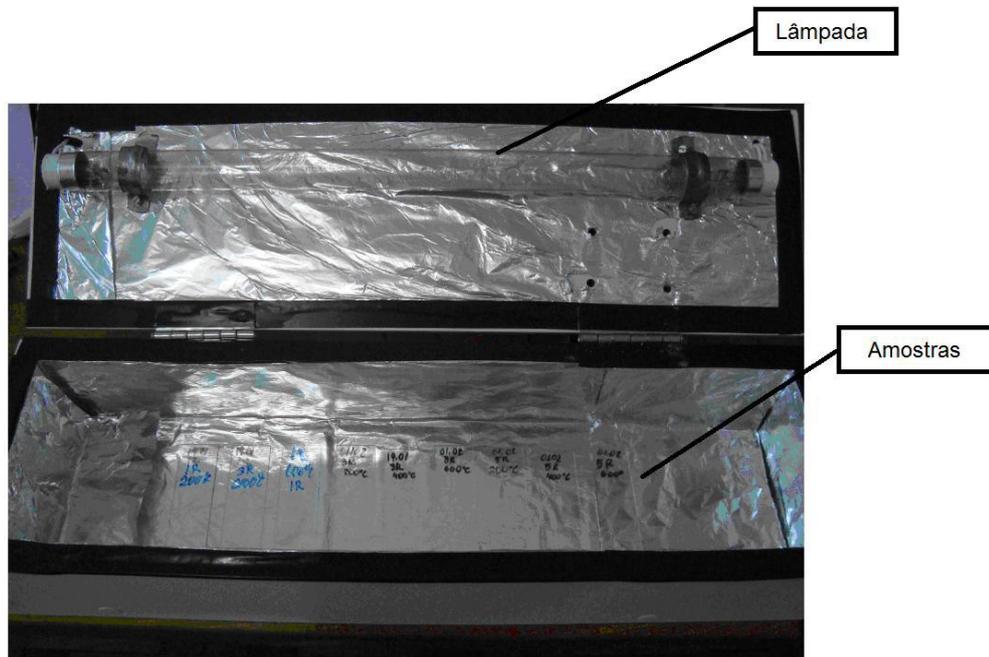


Fonte: do próprio autor.

4.5.3 Câmara de Radiação UV-C

Para exposição das amostras à radiação UV-C, foi utilizada uma câmara de radiação, equipada com uma lâmpada fluorescente de mercúrio da marca Techlux, de 15W de potência e $\lambda = 254\text{nm}$ (Figura 20). As amostras foram depositadas na câmara com o filme voltado para cima e permaneceram sob incidência de luz UV-C por 30 minutos. Silva Neto (2013) verificou que 30 minutos de irradiação com luz ultravioleta é o suficiente para reduzir consideravelmente o ângulo de contato dos filmes de TiO_2 . Houmard et al. (2011) verificaram que após 30 minutos de irradiação com luz ultravioleta, os filmes de TiO_2 também reduzem consideravelmente o seu ângulo de contato.

Figura 20 – Câmara de radiação UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

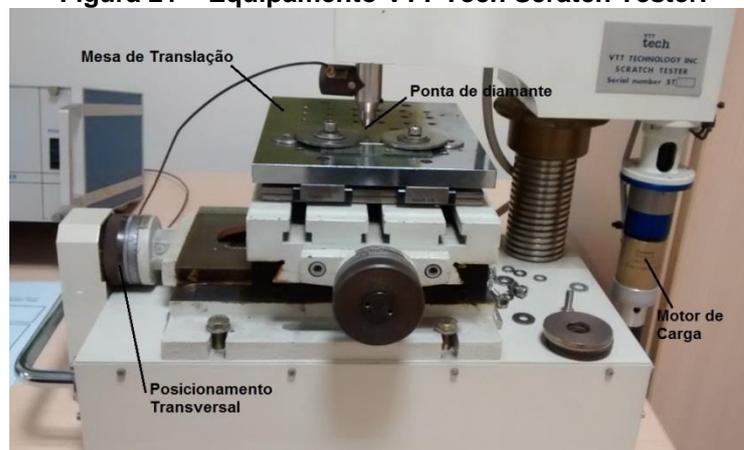


Fonte: SILVA NETO (2013).

4.5.4 Ensaio de aderência

A avaliação da aderência do filme ao substrato é feita pela medida da carga crítica na qual se produz a primeira delaminação do recobrimento. A aplicação da carga e a formação da raia são feitas em um equipamento “scratch tester” que conta com uma ponta de diamante, como pode ser visto no esquema da Figura 21.

Figura 21 – Equipamento VTT Tech Scratch Tester.

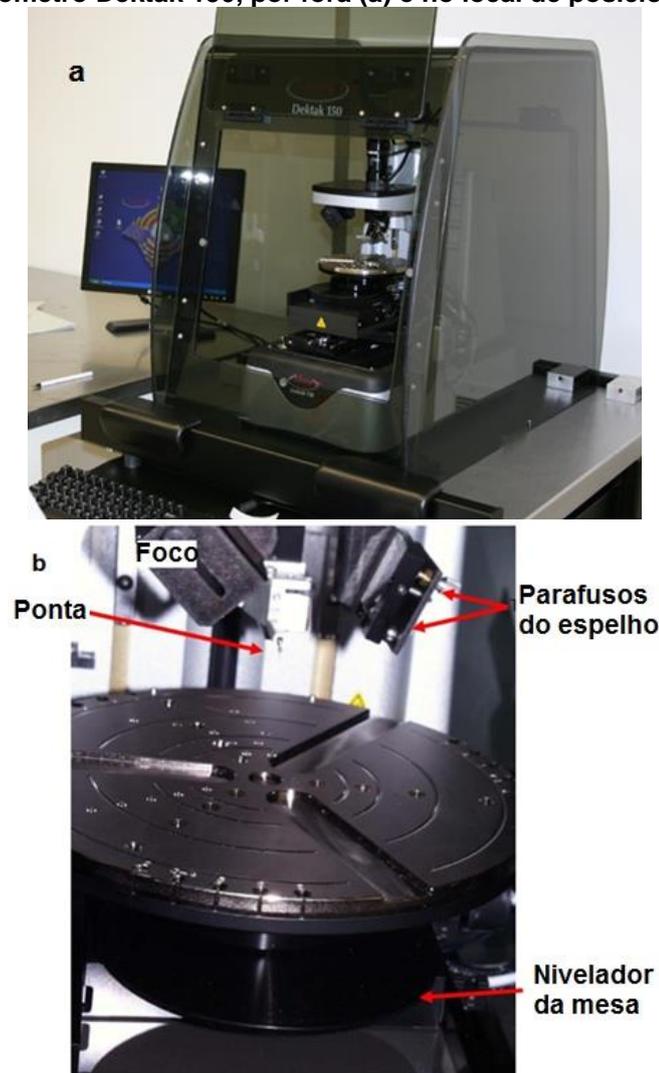


Fonte: do próprio autor.

Neste trabalho, as raias foram feitas em um equipamento VTT Tech Scratch Tester situado nas instalações da Tecnalía no Parque Tecnológico de Miramón (San Sebastián). Foram feitas 3 raias em cada amostra. No ensaio foi utilizado uma velocidade de translação de 10mm/min e a velocidade de carga de 100N/min. A carga inicial aplicada foi entre 0 e 1N e a final próxima de 40N.

A identificação do ponto onde se produz a primeira delaminação do recobrimento foi feita com o auxílio de um perfilômetro Dektak 150 (Figura 22) devido à dificuldade em visualizar esse ponto no microscópio óptico.

Figura 22 – Perfilômetro Dektak 150, por fora (a) e no local de posicionar a amostra (b).

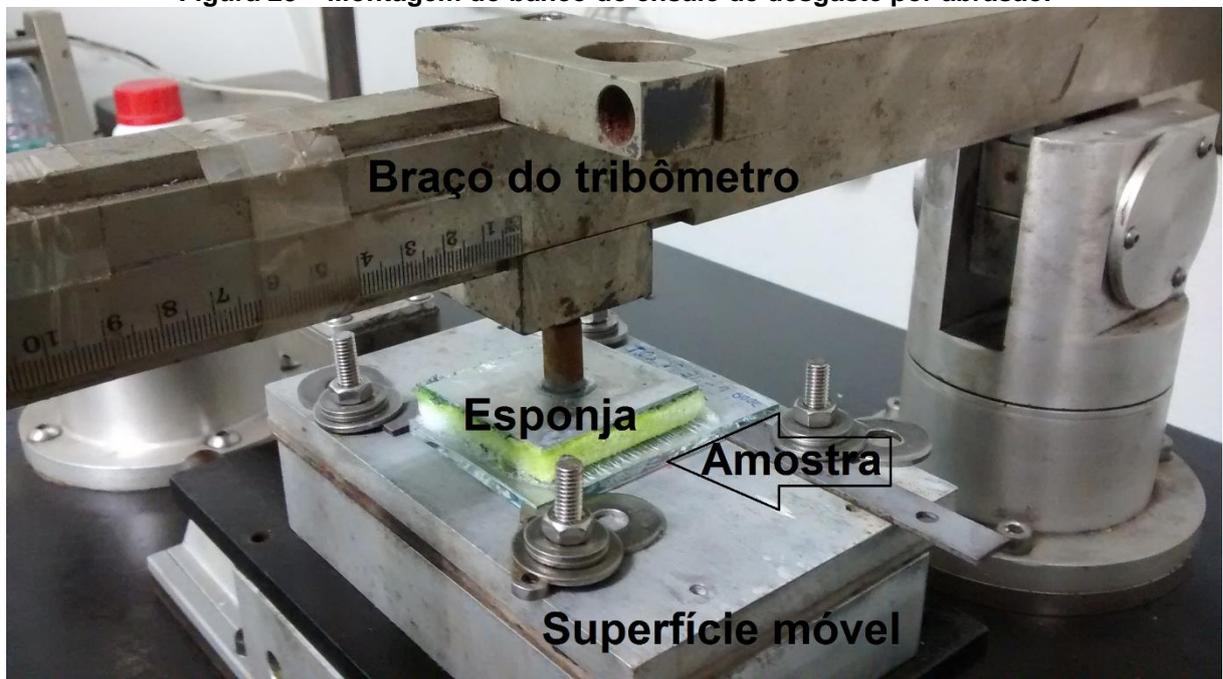


Fonte: do próprio autor.

4.5.5 Ensaio de desgaste por abrasão

O ensaio de desgaste por abrasão contou com uma amostra (55x80cm) fixada em uma superfície móvel que realiza movimentos recíprocos e uma esponja comercial (Scotch Britte, parte amarela) fixada no braço do tribômetro (Figura 23). Esse ensaio foi realizado em um tribômetro Biceri (05-168.02) situado nas instalações da Tecnalía no Parque Tecnológico de Miramón (San Sebastián-Espanha).

Figura 23 – Montagem do banco do ensaio de desgaste por abrasão.



Fonte: do próprio autor.

O desgaste por abrasão foi realizado friccionando a amostra com a esponja embebida de detergente (66% de detergente MISTOL + 34% de água destilada). O ensaio foi realizado à temperatura ambiente e a velocidade da superfície móvel de 60rpm. O tempo de ensaio foi de 6 horas e 56 minutos no total (correspondendo a 25000 ciclos de movimento da superfície móvel), sendo que na metade do ensaio foi realizada uma parada para embeber a esponja novamente no detergente.

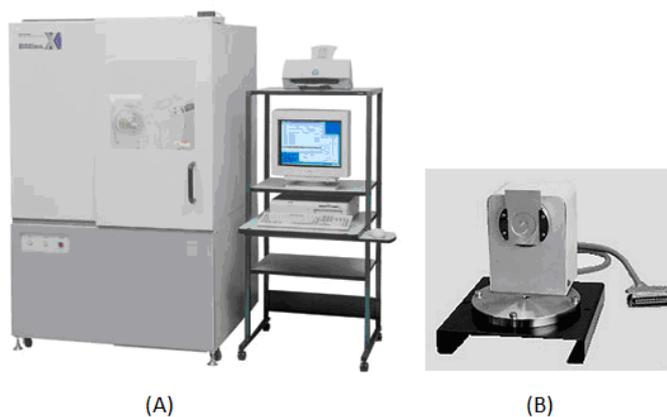
Antes e após o desgaste foi avaliada a transmitância da amostra, com o intuito de verificar se o desgaste por abrasão afetaria a sua transmitância. Após o

ensaio, foram feitos mapas 3D com o auxílio do perfilômetro Dektak 150 (o mesmo da seção anterior) para avaliar a existência e a quantidade de ranhuras na superfície do filme fino. Caso, a transmitância se altere bem pouco e apareçam poucas ranhuras na superfície do material, pode-se afirmar que o mesmo seria resistente a abrasão em um processo de limpeza convencional.

4.5.6 Difratometria de Raios-X a Baixo Ângulo

As análises de difração de Raios-X (DRX) foram feitas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) do CEFET-MG utilizando o acessório de filme fino no equipamento SHIMADZU 7000 (Figura 24) nas seguintes condições de operação: Radiação Cu K α (35KV/40mA), ângulo de incidência de 1°, velocidade do goniômetro 0,01°2 θ por passo com tempo de contagem de 1,2 segundo por passo e coletados de 20° a 70° em 2 θ . A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02. A partir dessas análises foi possível avaliar a estrutura cristalina dos filmes.

Figura 24 – a) Difratomômetro de raios-x Shimadzu (modelo XRD 7000); b) Acessório para análise de filme fino.



Fonte: do próprio autor.

4.5.7 Espectroscopia Raman

A identificação das fases cristalinas dos filmes de TiO₂ e TiO₂/SiO₂ foi realizado em um equipamento Jobin Yvon/Horiba modelo LabRam HR 800

equipado com laser de hélio (633nm, 20mW) e com acoplamento de Microscópio Óptico Olympus BX41 (Figura 25).

Figura 25 – Espectrofotômetro Raman Jobin Yvon/Horiba modelo LabRam HR 800.



Fonte: do próprio autor.

4.5.8 Microscopia de Varredura por Sonda

A medição de rugosidade e verificação do tamanho dos cristais dos filmes encontrado nos filmes foram realizadas 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 μ m , com isolamento de vibrações e ruídos externos do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (Figura 26). Como já mencionado anteriormente, o ensaio de MFA foi realizado no modo de contato intermitente e a rugosidade média (R_a) será obtida a partir da varredura de área. Foi utilizada a ponta C160TS-R3 (silício, constante elástica = 26N/m) na análise. As amostras não precisarão de nenhum pré-tratamento para serem analisadas.

Figura 26 – Microscópio de Força Atômica do Centro de Microscopia da UFMG.



Fonte: do próprio autor.

4.5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

Imagens de uma placa exposta ao tempo foram obtidas para se avaliar a morfologia e composição química das sujidades presentes na mesma, no ensaio soiling, com o auxílio do microscópio SHIMADZU SSX-550 acoplado ao EDS (Figura 27). As amostras foram recobertas com ouro para se obter as imagens.

Figura 27 – Microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU SSX-550 acoplado ao EDS.



Fonte: do próprio autor.

4.5.10 Capacidade Fotocatalítica

A atividade fotocatalítica dos filmes foi avaliada pela capacidade dos mesmos em degradar o corante azul de metileno sob ação de luz ultravioleta. Em uma placa de Petri foram colocados 30mL de uma solução 10ppm de azul de metileno. Os filmes foram mergulhados na solução do corante, com a face do filme voltada para cima. A placa de Petri foi colocada em uma câmara de radiação UV-C (mesma da seção 4.5.3), onde a solução ficou a uma distância de 5cm em relação a lâmpada (Figura 28) .

Figura 28 – Montagem para avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes.



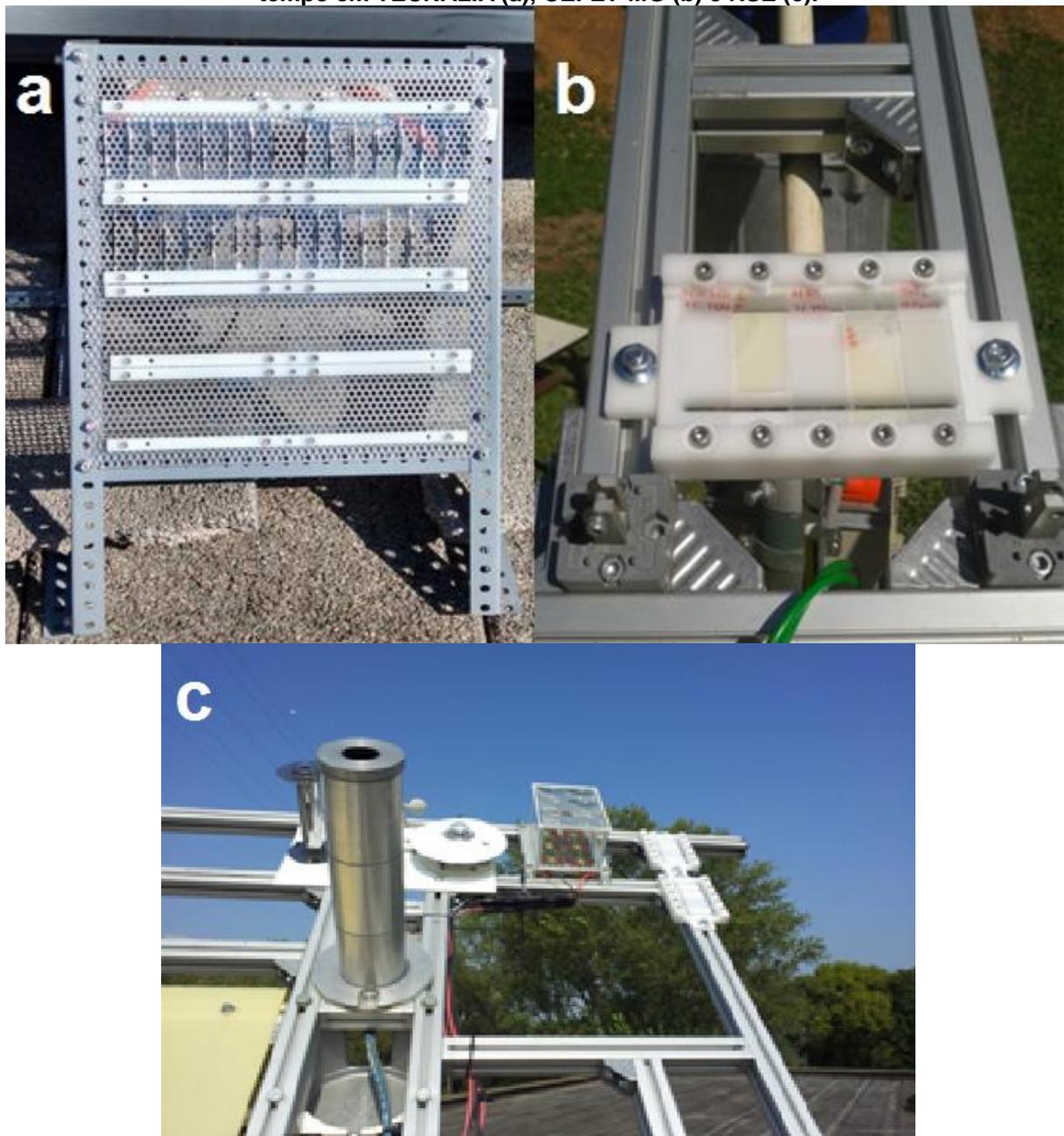
Fonte: do próprio autor.

A câmara de radiação é equipada com uma lâmpada fluorescente de mercúrio da marca Techlux, de 15W de potência e $\lambda = 254\text{nm}$. Para fins de comparação uma outra solução contendo apenas o corante e uma placa de vidro sem recobrimento foi preparada e posicionada a 5 cm da lâmpada. A variação na concentração do azul de metileno da solução foi monitorada a partir da diminuição da absorbância em 655nm em função do aumento do tempo de irradiação em horas. O tempo total de irradiação foi de 2 horas e as amostras foram coletadas em intervalos de 30 minutos.

4.5.11 Ensaio Soiling

O ensaio *soiling* é o ensaio em que as amostras de vidro com e sem recobrimentos foram expostas ao tempo a fim de se avaliar o efeito autolimpante das mesmas por um período de 4 meses, como pode ser visto na Figura 29.

Figura 29 – Amostras de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ fixadas em um suporte para serem expostas ao tempo em TECNALIA (a), CEFET-MG (b) e RSE (c).



Fonte: do próprio autor.

É importante ressaltar que este projeto é parte integrante do Projeto Europeu SUN ON CLEAN. As amostras foram expostas em três ambientes diferentes a fim de se comparar o efeito das condições ambientais sob o efeito autolimpante. Para isso, amostras foram submetidas a teste na Cidade de Belo Horizonte, campus II do CEFET-MG, na cidade de Piacenza na Itália, instituto de pesquisa RSE e também na cidade de San Sebastián na Espanha no Instituto Tecnalia. Estes locais foram selecionados, pois os parceiros do Projeto SUN ON CLEAN, Tecnalia e RSE possuem seus laboratórios nestas localidades.

Essa capacidade autolimpante foi avaliada medindo-se a transmitância inicial de cada amostra e depois a mesma medida foi realizada a cada duas semanas. Foi calculada a transmitância média na região de interesse do espectro (300-1100 nm) para cada amostra. Para cada intervalo de tempo foi calculada a perda de transmitância em relação ao valor inicial subtraindo a transmitância em determinado tempo pela transmitância inicial da amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Desenvolvimento das soluções precursoras

A solução precursora de TiO_2 foi preparada de acordo com a rota estabelecida por Silva Neto (2013). A solução se apresentou bastante homogênea e estável, confirmando a estabilidade e a reprodutibilidade dessa rota, como pode ser visto na Figura 30.

Figura 30 – Aspecto da solução precursora de TiO_2 (solução A) apresentando o aspecto típico transparente e amarelada .

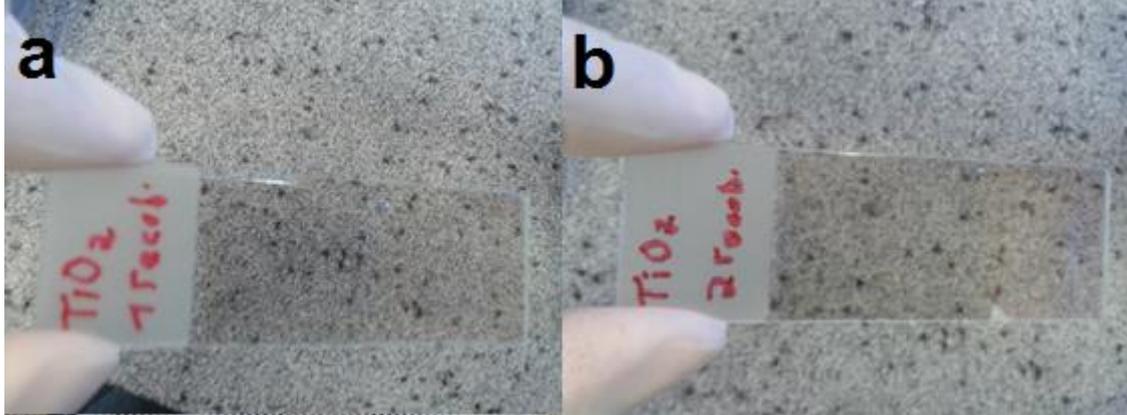


Fonte: do próprio autor.

As amostras de TiO_2 produzidas a partir dessa solução (solução A), após 24 horas de envelhecimento em temperatura ambiente, se mostraram visivelmente livres de trincas, aderentes e transparentes como pode ser visto na Figura 31.

A solução precursora de SiO_2 foi preparada a partir de informações obtidas dos trabalhos de Afshar et al. (2012), Eshagui et al. (2010) e Houmard et al. (2011). Esses artigos apresentaram mais informações sobre as proporções molares do precursor, água e ácido. Os artigos que relatam a obtenção do compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ pelo processo sol-gel apresentam poucas informações sobre as quantidades e proporções dos reagentes utilizados na preparação da solução precursora de SiO_2 .

Figura 31 – Aspecto das amostras de TiO_2 obtidas: 1 recobrimento (a) e 2 recobrimentos (b).



Fonte: do próprio autor.

Dessa forma, foi proposta a solução B descrita no item 4.2. Na primeira tentativa a solução perdeu metade do seu volume e foi observada a precipitação de um sólido. Os motivos desse acontecimento poderiam ser o fato da solução estar destampada sob ação do fluxo de ar da capela, a adição rápida de ácido e a agitação bastante vigorosa. Assim, em outro dia a solução foi preparada novamente, mas tomou-se o cuidado de tampá-la, adicionar a solução ácida lentamente e diminuir a velocidade de agitação. Após esses cuidados a solução apresentou um aspecto homogêneo e transparente como pode ser visto na Figura 32.

Figura 32 – Aspecto da solução precursora de SiO_2 (solução B).



Fonte: do próprio autor.

Após verificar que a solução B permaneceu estável por vários dias e conservou seu aspecto homogêneo, foram produzidos os primeiros filmes de SiO_2 para verificar a aderência, transparência e presença de trincas nos mesmos. Foram

produzidos inicialmente filmes com 1 e 2 recobrimentos após um envelhecimento da solução de 24 horas.

Esses primeiros filmes se apresentaram com uma opacidade indesejada como pode ser visto na Figura 33.

Figura 33 – Aspecto dos filmes de SiO_2 obtidos da solução precursora de SiO_2 envelhecida por 24 horas.

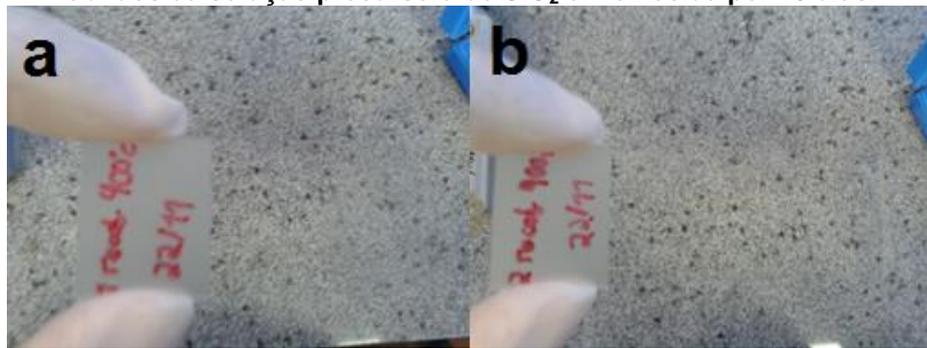


Fonte: do próprio autor.

Após essa etapa foi pesquisado quais seriam os fatores que influenciariam na opacidade desse filme. De acordo com Taheri-Nassaj et al. (2013), o titânio tem uma carga eletropositiva duas vezes maior que o silício e assim a reação de hidrólise e condensação do alcóxido de titânio é muito mais rápida que a do alcóxido de silício correspondente. Assim, foi proposto que a solução precursora de SiO_2 deveria ter um maior tempo de envelhecimento para as reações de hidrólise e condensação ocorressem, pois o alcóxido de silício reage de forma mais lenta. Após 8 dias de envelhecimento da solução em temperatura ambiente, foram obtidos novos filmes, mas os mesmos mantiveram a mesma opacidade da Figura 33. Após 15 dias de envelhecimento da solução em temperatura ambiente, foi feita uma nova tentativa e os filmes de SiO_2 obtidos com 1 e 2 recobrimentos se apresentaram bastante homogêneos e transparentes como pode ser visto na Figura 34.

A partir dessa observação, verificou-se que o tempo de envelhecimento da solução precursora de SiO_2 é um fator importante, sendo necessário um maior tempo de envelhecimento para que a solução possa reagir adequadamente.

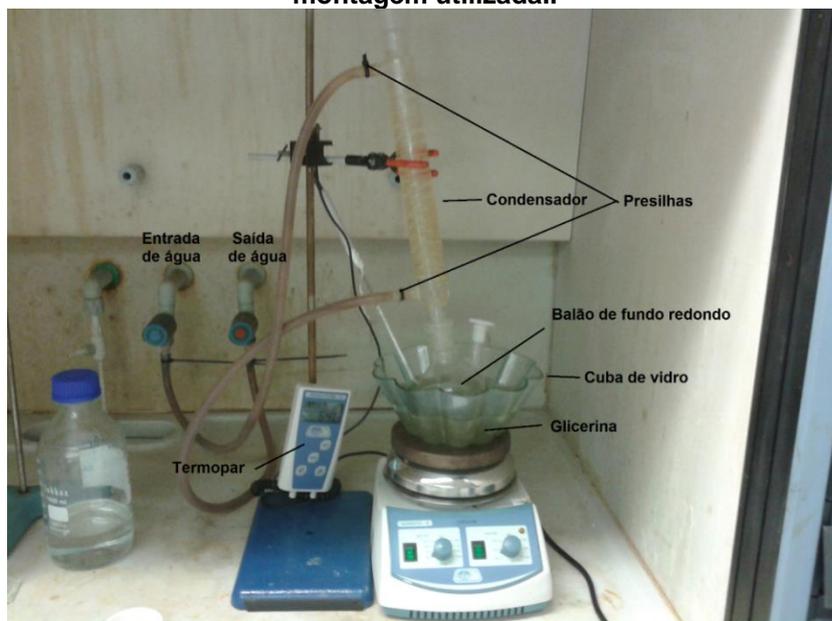
Figura 34 – Aspecto dos filmes de SiO_2 com 1 recobrimento (a) e com dois recobrimentos (b) obtidos da solução precursora de SiO_2 envelhecida por 15 dias.



Fonte: do próprio autor.

Foi verificado na literatura que alguns autores prepararam a solução precursora de SiO_2 sob refluxo como visto no trabalho de Houmard et al. (2011), Afshar et al. (2012) e Eshagui et al. (2010). Dessa forma, a solução B descrita no item 4.2 foi colocada sob refluxo a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por dois dias (Figura 35).

Figura 35 – Montagem do sistema de refluxo para a solução B e detalhamento das partes da montagem utilizada..



Fonte: do próprio autor.

Após esse processo as amostras obtidas por esta solução apresentaram um aspecto homogêneo e livre de trincas mesmo utilizando a solução logo após o refluxo (não sendo mais necessário esperar por 15 dias). O refluxo favoreceu a cinética das reações de hidrólise do TEOS. Esse processo também contribuiu para que a solução C descrita no item 4.2 se mantivesse estável e gerasse amostras homogêneas mesmo após 2 meses de envelhecimento. Amostras preparadas após 2 meses de envelhecimento da solução C, podem ser vistas na Figura 36.

Figura 36 – Aspecto dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ obtidos a partir da solução C logo após a mistura da solução A com a solução B.



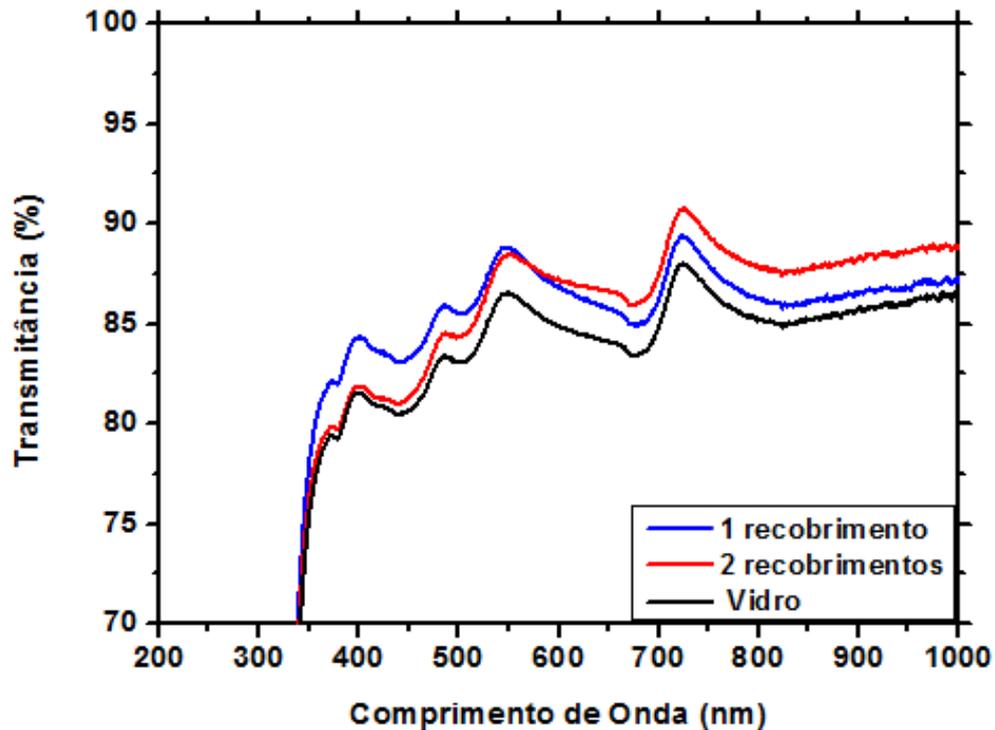
Fonte: do próprio autor.

Dessa forma, o problema com a estabilidade da solução C e com o tempo de espera para que a solução B envelhecesse antes da mistura com a solução A foram resolvidos.

5.2 Filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ bicamadas

De acordo com Nascimento (2007) os filmes de SiO_2 podem conferir propriedades anti-refletoras ao vidro, aumentando a sua transmitância na região do visível. Essas propriedades foram avaliadas para as amostras de SiO_2 obtidas, obtendo-se o espectro de transmitância das mesmas na região de 200 a 1000nm como pode ser visto na Figura 37.

Figura 37 – Espectro de transmitância dos filmes de SiO₂ com 1 e 2 recobrimentos.



Fonte: do próprio autor.

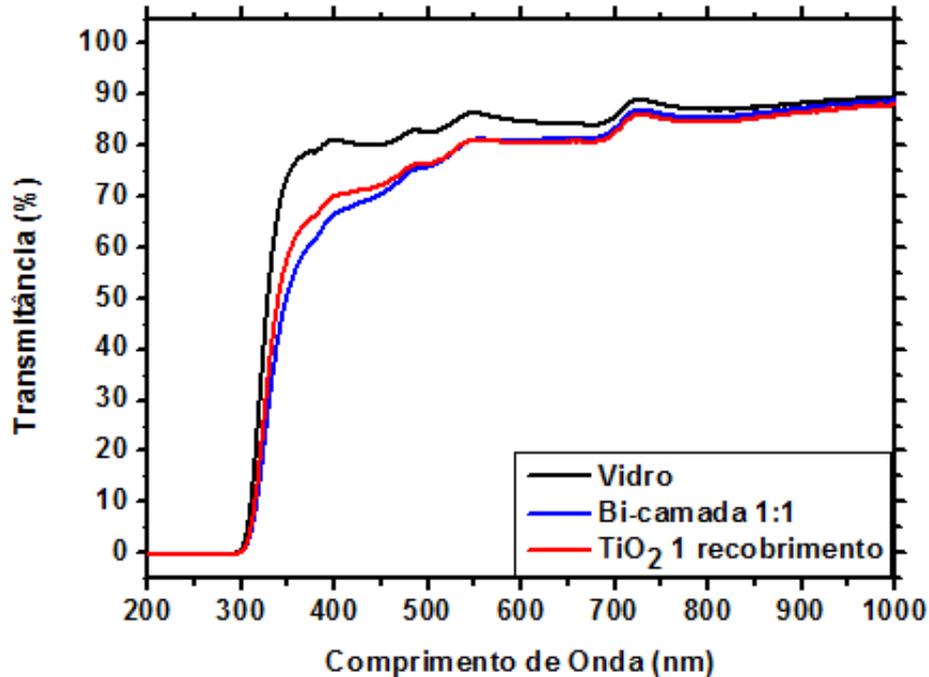
Observou-se que a amostra com 1 recobrimento de SiO₂ apresentou um ganho em torno de 3% de transmitância ao longo do espectro. Alguns autores também reportaram ganhos de transmitância expressivos com a aplicação de uma camada de SiO₂. Fujishima et al. (2008) obtiveram um ganho de 4,4% na transmitância do vidro com a aplicação de uma camada de nanopartículas de SiO₂ de 123nm. Çamurlu et al. (2009) obtiveram um ganho de 6% na transmitância do vidro com a aplicação de uma camada de SiO₂ de 89nm.

Dessa forma, decidiu-se utilizar amostras de SiO₂ de 1 recobrimento como base para se depositar filmes de TiO₂/SiO₂ bi-camadas, como descrito na seção 4.3. Foi depositada uma camada de TiO₂ sobre o vidro pré-recoberto com SiO₂, já sinterizado a 400°C (bi-camada 1:1). Ao se obter esse bicamada 1:1, era esperado que o mesmo apresentasse um ganho de transmitância em relação ao TiO₂ puro, já que a camada de SiO₂ proporcionava um ganho de transmitância em torno de 3%.

O espectro de transmitância desse filme bicamada pode ser visto na Figura 38. O filme bicamada 1:1, entretanto, não apresentou um ganho na transmitância em

relação ao TiO_2 puro, o que não o torna um bom candidato para a aplicação em módulos fotovoltaicos, cuja aplicação exige superfícies de elevada transmitância

Figura 38 – Espectro de transmitância do filme bicamada 1:1.



Fonte: do próprio autor.

Foi observado que apenas uma camada de TiO_2 já é o suficiente para comprometer a transmitância do material em até 11%, apesar de apresentar o efeito autolimpante. Çamurlu et al. (2009) obtiveram um ganho de 2% na transmitância do vidro mantendo uma camada de SiO_2 de 89nm e depositando uma camada de TiO_2 entre 20 e 30 nm. Como a camada de TiO_2 aplicada pelo autor tinha uma espessura muito pequena, a transmitância do bi-camada $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ não foi muito alterada (4% de perda em relação ao filme de SiO_2). No caso do bi-camada 1:1 obtido nesse trabalho, a camada de TiO_2 aplicada (45nm) afeta de forma mais significativa a transmitância. A diminuição da velocidade do dip-coating, visando uma menor espessura da camada de TiO_2 , não pôde ser feita devido a problemas no equipamento que não permitia a alteração dessa velocidade. Assim, optou-se por preparar o compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ na forma de filmes híbridos, ou seja, preparado pela mistura das soluções precursoras.

5.3 Filmes de TiO₂/SiO₂ híbridos

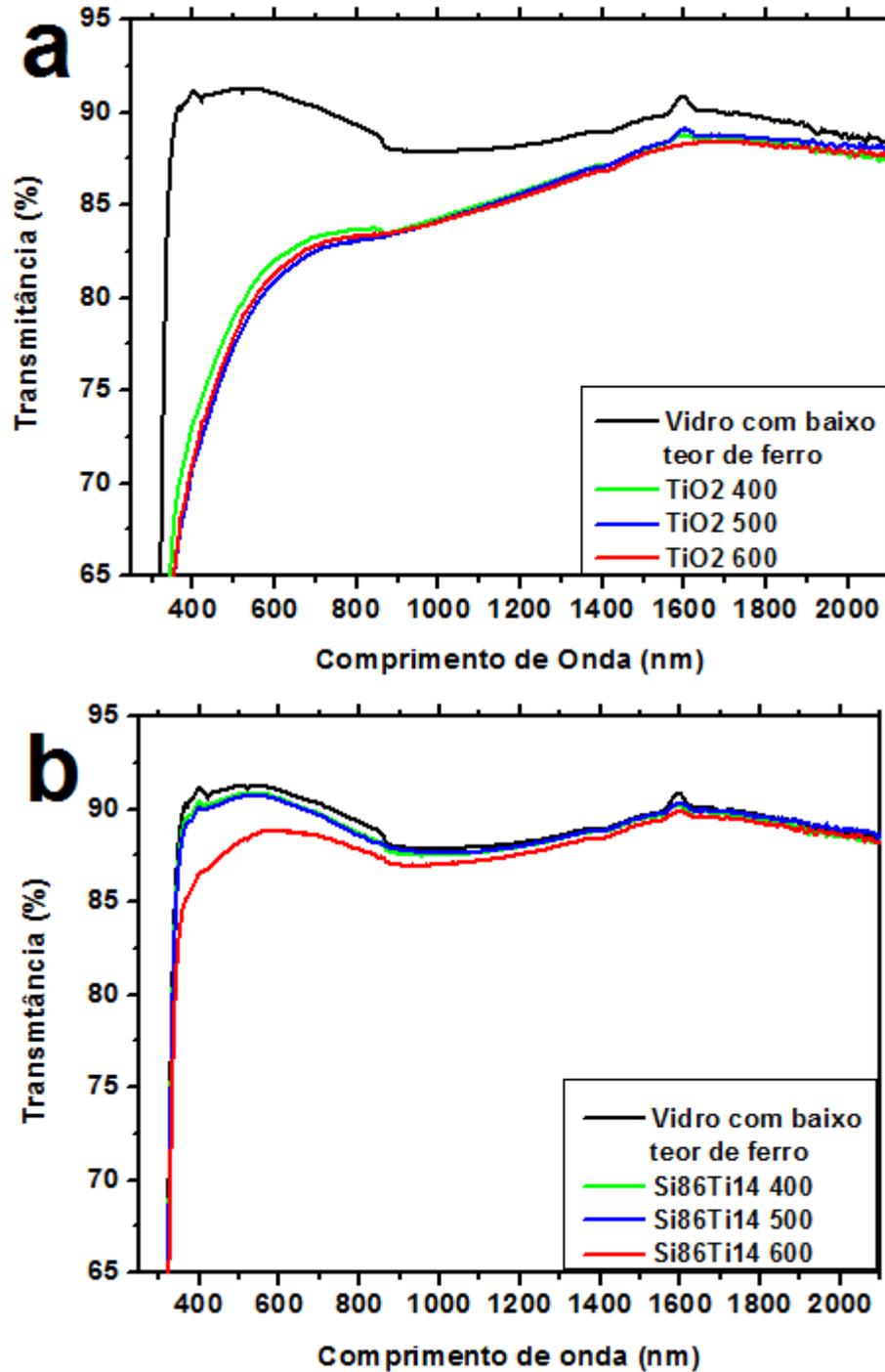
Foram obtidos filmes de TiO₂/SiO₂ híbridos a partir da mistura das soluções precursoras em diferentes proporções. Os filmes híbridos foram obtidos a partir das soluções misturadas nas seguintes proporções volumétricas: 75%v/v da solução B com 25%v/v de solução A (híbrido Si₈₆Ti₁₄) e 25%v/v da solução B com 75%v/v da solução A (híbrido Si₄₀Ti₆₀). A partir de cada solução, foram obtidas amostras que foram tratadas a 400, 500 e 600°C. Todas as amostras foram depositadas em vidros com baixo teor de ferro e de elevada transmitância (low iron float glass) normalmente empregados nos módulos fotovoltaicos. Foram feitos filmes de TiO₂ nas mesmas condições para a comparação das propriedades.

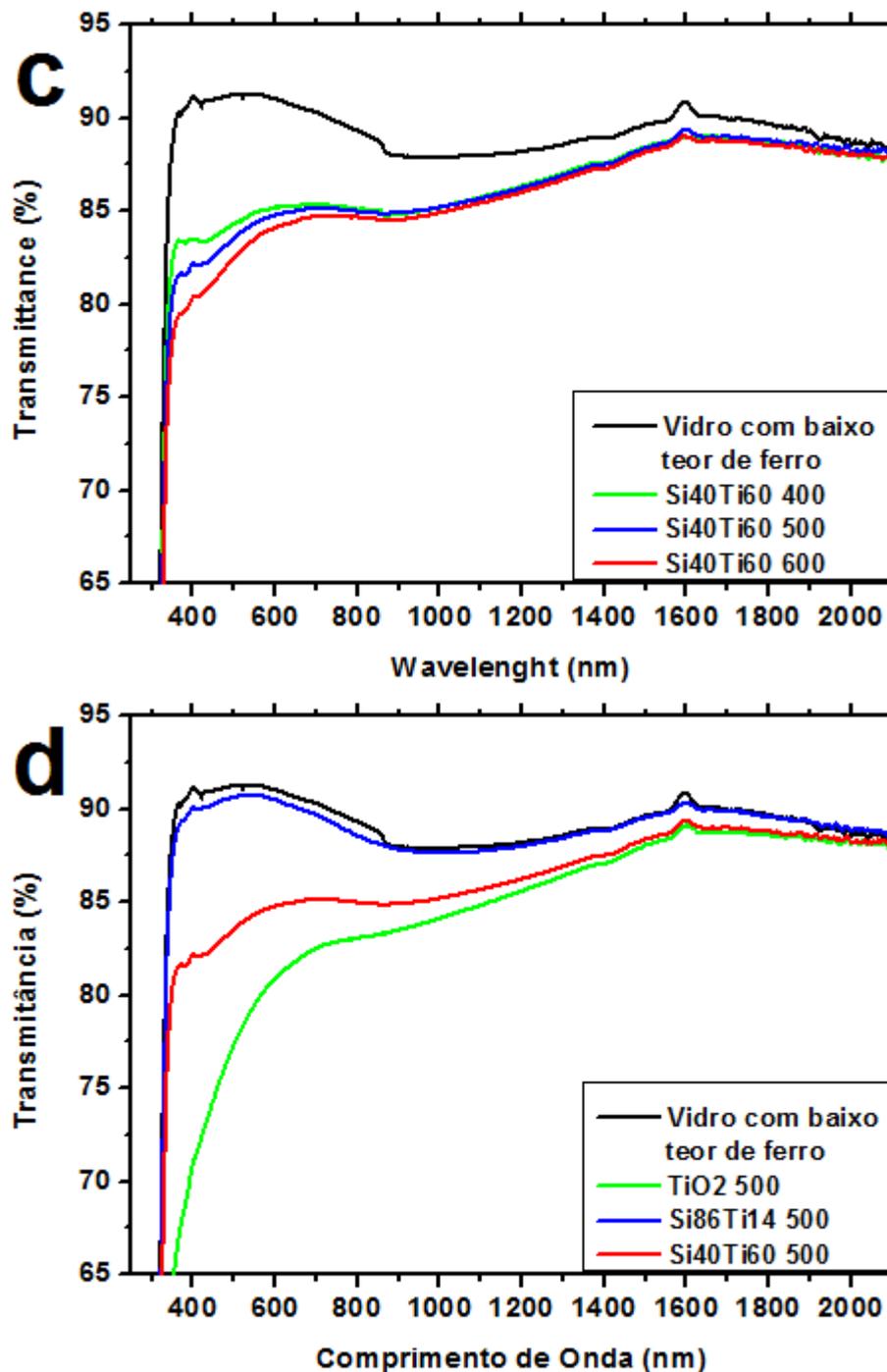
5.3.1 Transmitância e Reflectância

O espectro de transmitância dos filmes de TiO₂ puro e de TiO₂/SiO₂ híbrido tratados a 400, 500 e 600 °C pode ser visto na Figura 39.

Os filmes TiO₂/SiO₂ híbridos apresentaram transmitância elevada (> 85%) na região do visível e infravermelho próximo (370-2100 nm), cuja propriedade é fundamental na aplicação na área de energia solar. Observou-se que os filmes híbridos Si₈₆Ti₁₄ apresentaram uma transmitância bastante elevada ao longo de todo o espectro e afetaram muito pouco a transmitância do substrato (<1% de perda). Os filmes híbridos Si₄₀Ti₆₀ já afetaram um pouco mais a transmitância do substrato (<6% de perda), enquanto os filmes de TiO₂ puro afetaram mais a transmitância do substrato (<11% de perda). Em termos de transmitância, os filmes híbridos Si₈₆Ti₁₄ parecem ser promissores para serem aplicados como superfície autolimpante em painéis fotovoltaicos, pois praticamente não afetam a transmitância do substrato.

Figura 39 – Espectros de transmitância no intervalo de 65-95% dos filmes de (a) TiO_2 puro, (b) $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$, (c) $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ e (d) tratados a 500°C .





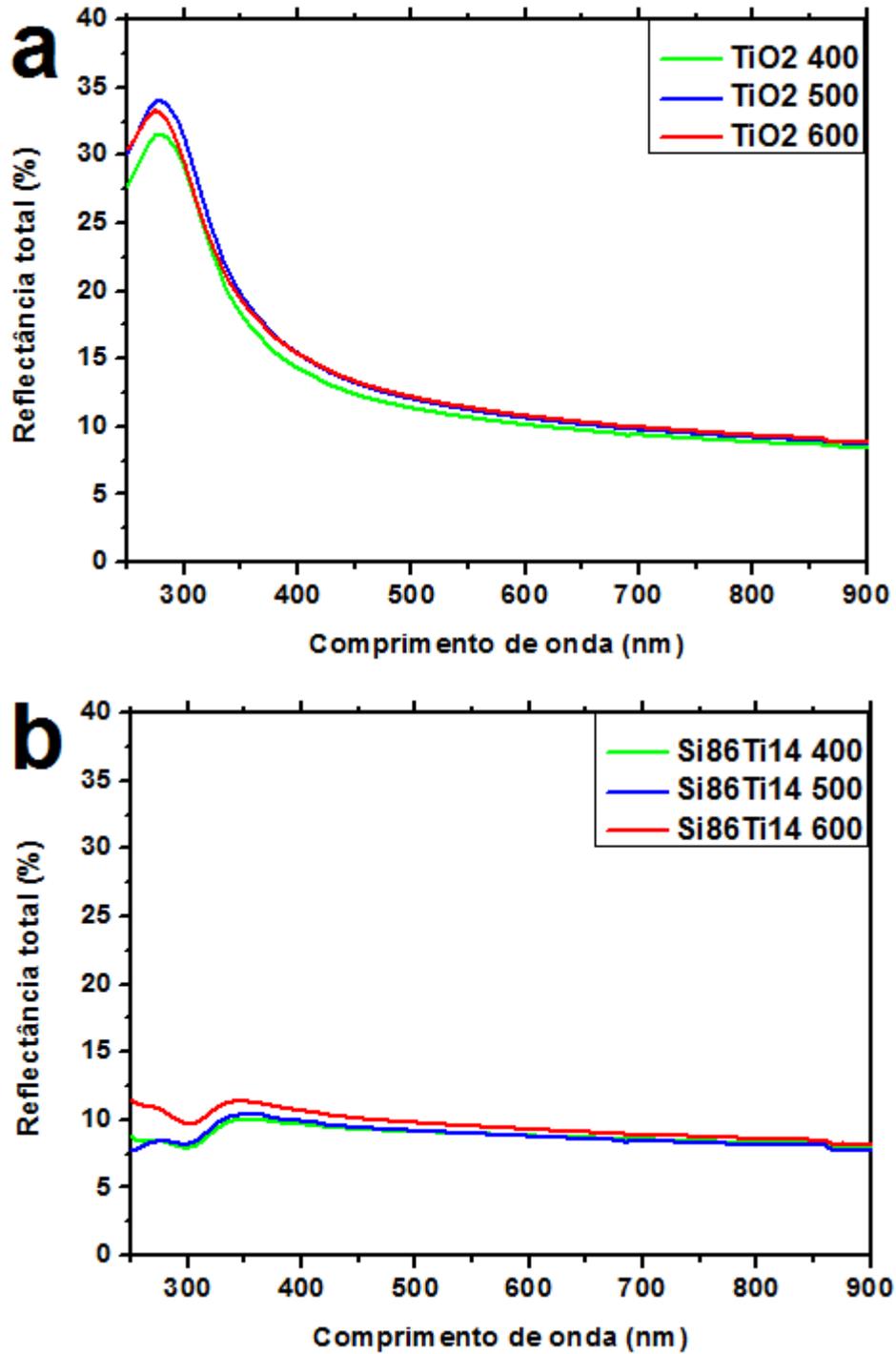
Fonte: do próprio autor.

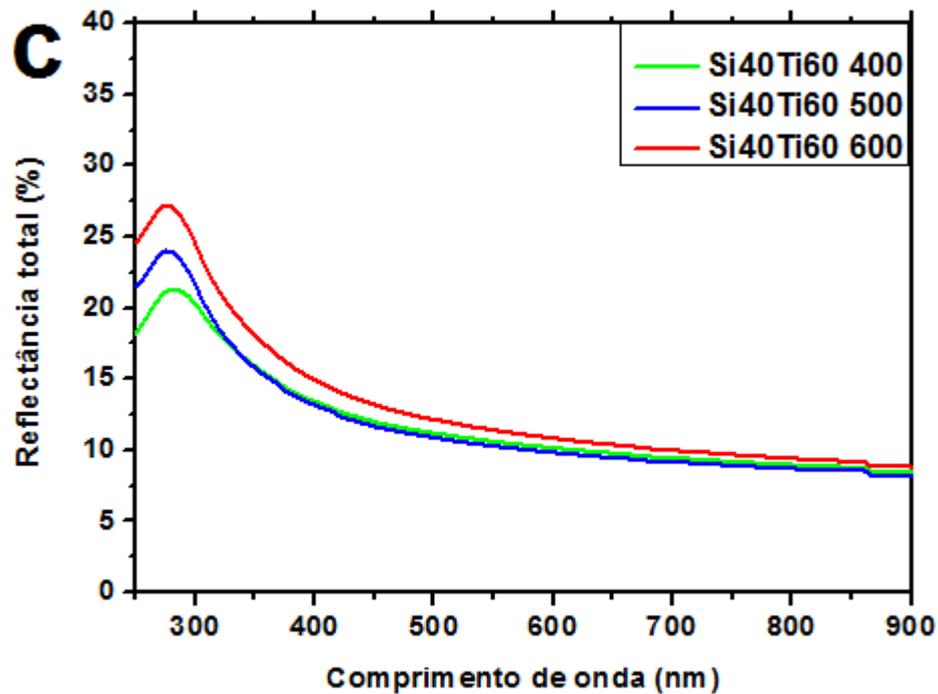
O espectro de reflectância total dos filmes de TiO_2 puro e de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ híbrido pode ser visto na Figura 40.

Foi observado que à medida que a temperatura de calcinação aumenta, a transmitância dos filmes diminui e a reflectância aumenta (Figuras 39 e 40). Isso ocorre porque o aumento dessa temperatura gera filmes mais densos e essa

densificação aumenta o índice de refração do material. Um maior índice de refração do material resulta em uma menor transmitância e torna o material mais reflexivo (LUO et al., 2011).

Figura 40 – Espectros de reflectância dos filmes de (a) TiO_2 puro, (b) $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ e (c) $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$.





Fonte: do próprio autor.

À medida que a quantidade de TiO_2 (índice de refração $\text{TiO}_2 = 2,45$) aumenta nos filmes, os filmes se tornam mais reflexivos, pois o índice de refração dos filmes também aumenta (índice de refração $\text{SiO}_2 = 1,45$).

Esse efeito pode ser explicado a partir do desenvolvimento da Equação 12.

$$A + R + T = 1 \quad (12)$$

Onde A é a absorvância, R reflectância e T transmitância.

Considerando que os filmes finos têm uma absorção desprezível a Equação 12 se torna a Equação 13, isolando-se T:

$$T = 1 - R \quad (13)$$

A partir do desenvolvimento de algumas equações (FANDERLIK, 1983), a reflectância R do material pode ser definida pela Equação 14:

$$R = \left(\frac{n_1^2 - n_0 \cdot n_2}{n_1^2 + n_0 \cdot n_2} \right)^2 \quad (14)$$

Onde n_1 = índice de refração do filme, n_0 = índice de refração do ar e n_2 = índice de refração do vidro.

Substituindo a Equação 14 na Equação 13 se obtém a Equação 15, conhecida como equação de Fresnel (FANDERLIK, 1983).

$$T = 1 - \left(\frac{n_1^2 - n_0 \cdot n_2}{n_1^2 + n_0 \cdot n_2} \right)^2 \quad (15)$$

A partir da Equação 14, observou-se que o índice de refração do filme está relacionado de forma diretamente proporcional à sua reflectância. Assim, filmes com maior quantidade de TiO_2 apresentarão maior índice de refração e, conseqüentemente, maior reflectância (de acordo com a Equação 14) e menor transmitância (de acordo com a Equação 15).

Espera-se que o compósito $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ tenha um índice de refração mais próximo do TiO_2 em relação ao compósito $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ que deverá ter um índice de refração mais próximo do SiO_2 , devido as diferentes proporções de TiO_2 e SiO_2 dos filmes. Dessa forma, como era esperado, o compósito $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ apresentou uma maior reflectância (Figura 40-c) comparado ao compósito $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ (Figura 40-b).

5.3.2 Ângulo de Contato

Foi medido o ângulo de contato com gota de água dos filmes de TiO_2 puro e dos filmes $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ híbridos antes da exposição à radiação ultravioleta e por 30 minutos de irradiação, como feito por Silva Neto (2013) em seu trabalho. Os ângulos de contato com a água medidos são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Ângulos de contato com a água medidos para os filmes de TiO₂ e de TiO₂/SiO₂ antes e após a irradiação com luz ultravioleta durante 30 minutos.

Amostra	TiO ₂ 400°C	TiO ₂ 500°C	TiO ₂ 600°C	Si ₈₆ Ti ₁₄ 400°C	Si ₄₀ Ti ₆₀ 400°C
Antes do UV (°)	(30,0±0,2)	(27,0±0,2)	(26,0±0,2)	(6,0±0,1)	(6,0±0,1)
Após o UV (°)	(6,0±0,2)	(4,0±0,2)	(4,0±0,2)	(1,0±0,1)	(1,0±0,1)
Amostra	Si ₈₆ Ti ₁₄ 500°C	Si ₄₀ Ti ₆₀ 500°C	Si ₈₆ Ti ₁₄ 600°C	Si ₈₆ Ti ₁₄ 600°C	Vidro sem filme
Antes do UV (°)	(1,0±0,1)	(1,0±0,1)	(1,0±0,1)	(1,0±0,1)	(32,0±0,2)
Após o UV (°)	(0,1±0,1)	(0,1±0,1)	(0,1±0,1)	(0,1±0,1)	(30,0±0,2)

Fonte: do próprio autor.

O revestimento do substrato de vidro com os filmes finos de TiO₂ e TiO₂/SiO₂ mudam claramente a hidrofobicidade dos mesmos, de acordo com os valores da Tabela 9, comparando os valores de ângulo de contato do vidro sem filme e dos vidros recobertos. Após a irradiação com luz ultravioleta por 30 minutos, todas as amostras apresentam um caráter superhidrofílico (<5°), enquanto o vidro sem recobrimento mantém quase o mesmo ângulo de contato. Observou-se que mesmo antes da exposição à luz ultravioleta os filmes híbridos já estavam com um caráter superhidrofílico, e após 30 minutos de exposição à luz ultravioleta esse caráter se acentuou, com ângulo de contato com a água próximo a 0°. Os filmes de TiO₂ após 30 minutos de irradiação reduziram bastante o ângulo de contato, mas não chegaram a 0°. Os ângulos de contato com a água tão baixos mesmo antes da exposição a luz ultravioleta tornam os filmes híbridos promissores para as aplicações como superfícies autolimpantes superhidrofílicas. Nos trabalhos de Houmard et al. (2011) e Guan (2005), foi verificado que os filmes de TiO₂/SiO₂ com 40% de SiO₂ foram os que apresentaram uma superhidrofobicidade mais persistente.

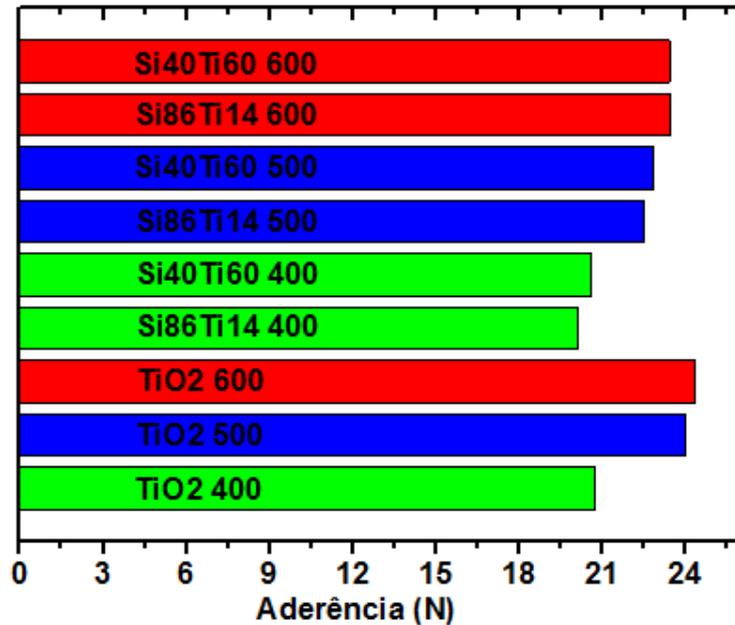
5.3.3 Ensaio de aderência

Os filmes de TiO₂ e TiO₂/SiO₂ apresentaram uma aderência entre 19 e 25 N, como pode ser visto na Figura 41.

Observou-se que um aumento na temperatura de calcinação proporciona uma maior aderência aos filmes e que a aderência aumenta significativamente de 400°C

para 500°C. O aumento da temperatura de calcinação promove uma maior densificação do filme e melhora significativamente suas propriedades mecânicas (LUO et al., 2011).

Figura 41 – Valores da aderência dos filmes de TiO₂ e TiO₂/SiO₂ obtidos no ensaio de aderência.



Fonte: do próprio autor.

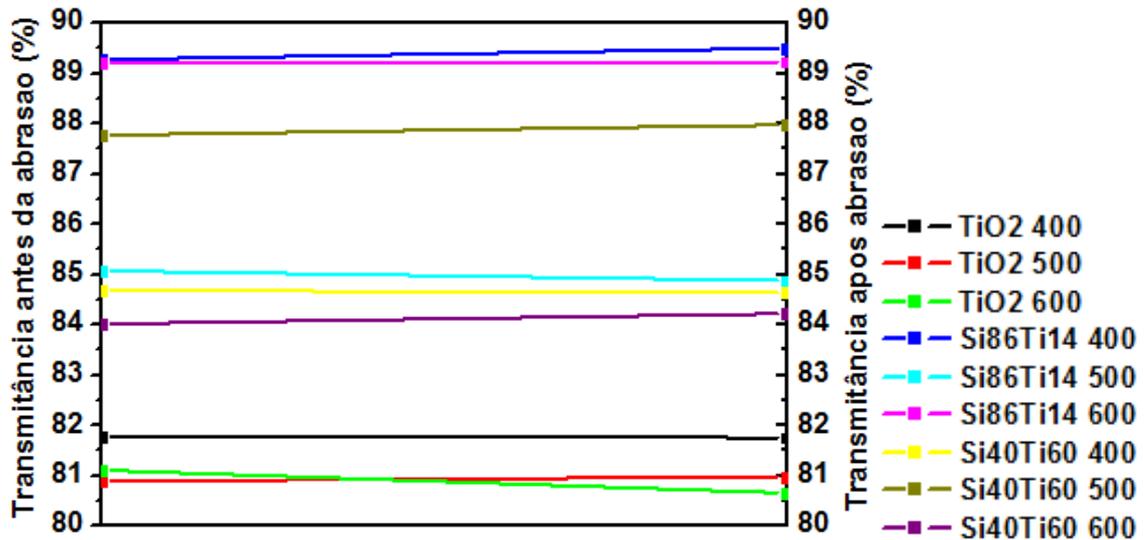
Observou-se também que um aumento no teor de titânio proporciona também uma maior aderência ao filme, mas esse aumento não é tão significativo quanto ao proporcionado pelo aumento da temperatura. Que et al. (2000), em seu trabalho observou esse mesmo efeito sobre a dureza de seus filmes compósitos.

A durabilidade dos filmes finos depende bastante da adesão ao substrato, pois esse parâmetro vai definir a facilidade em removê-lo. Assim, filmes de TiO₂ e TiO₂/SiO₂ com boa aderência podem manter a propriedade de autolimpeza por mais tempo em condições ambientais (KERMADI et al., 2014).

5.3.4 Ensaio de abrasão

Os filmes de TiO₂ e TiO₂/SiO₂ mantiveram sua transmitância após 25000 ciclos no teste de abrasão com detergente e esponja, como pode ser visto na Figura 42.

Figura 42 – %Transmitância média calculada entre 300 e 1970 nm antes e após o ensaio de abrasão.

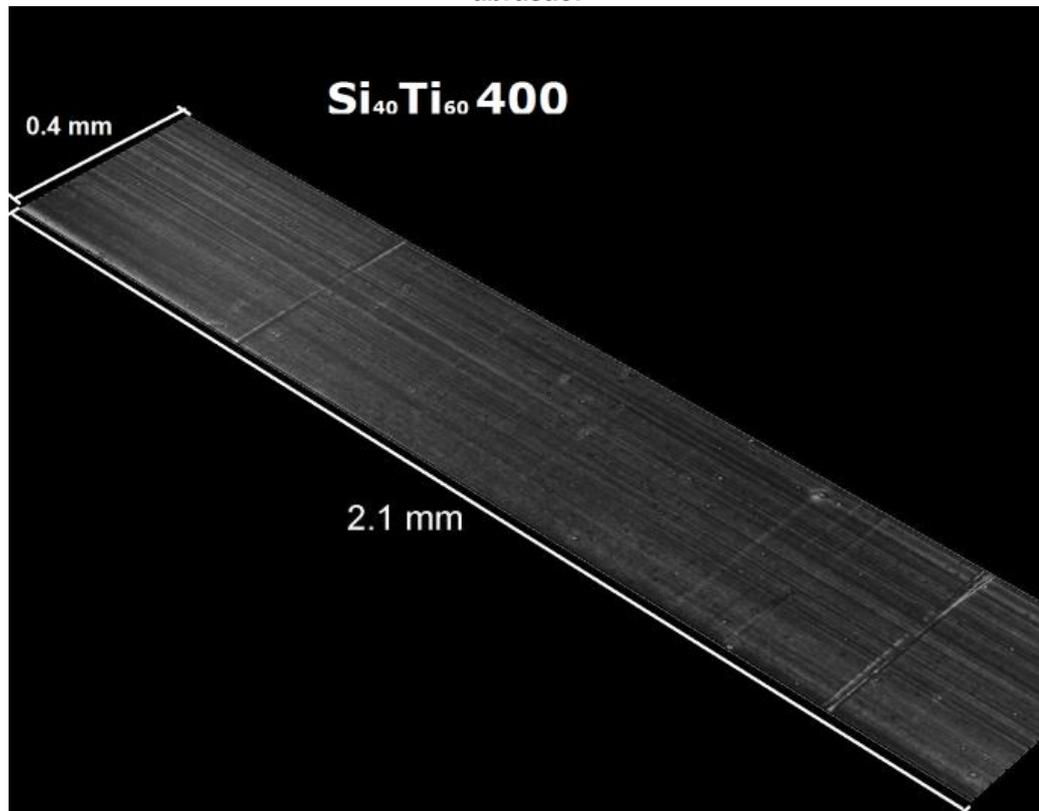


Fonte: do próprio autor.

Após o ensaio de abrasão, foram observadas algumas ranhuras nas amostras de TiO₂ e Si₄₀Ti₆₀, como pode ser visto no mapa 3D (em uma região de 2,1 x 0,4 mm da amostra) da Figura 43.

Essas ranhuras presentes nessas amostras apresentaram uma profundidade menor que 15 nm e apesar de as mesmas estarem presentes nos filmes de TiO₂ e Si₄₀Ti₆₀, elas não afetaram a transmitância final desses filmes. Portanto, como os filmes de TiO₂ e TiO₂/SiO₂ mantiveram sua transmitância e apresentaram ranhuras desprezíveis após 25000 ciclos no ensaio de abrasão, este resultado sugere que todos os filmes obtidos são resistentes à abrasão com detergente e esponja, ou resistentes a um processo de limpeza convencional. Esses resultados corroboram com os de aderência, pois é bem conhecido que o desgaste está relacionado intimamente com a adesão do filme. Se a adesão do filme é ruim, o filme desprenderá mais facilmente do substrato, mas se a aderência é boa, o filme vai resistir ao desgaste. Assim, os filmes de TiO₂ e TiO₂/SiO₂ apresentaram boas propriedades mecânicas, as quais são requeridas para aplicações externas de longa durabilidade (KERMADI et al., 2014).

Figura 43 – Mapa 3D em uma região de 2,1 x 0,4 mm da amostra $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ 400 após o ensaio de abrasão.



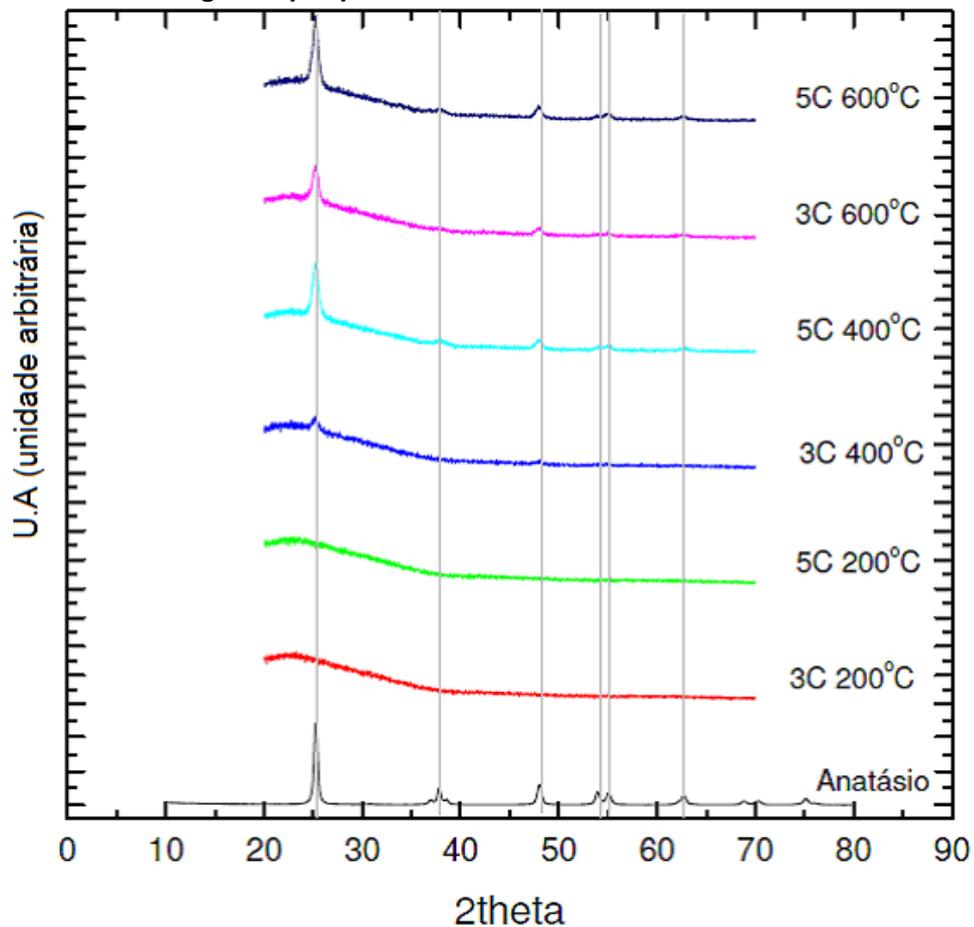
Fonte: do próprio autor.

5.3.5 Difração de Raios-X

Os difratogramas dos filmes de TiO_2 já foram feitos no trabalho de Silva Neto (2013), como pode ser visto na Figura 44.

Foi observado que a fase anatásio foi identificada a partir de 400°C nos filmes de TiO_2 . A mesma análise foi realizada para os filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Não foi identificada a fase anatásio em nenhum dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. É provável que o SiO_2 esteja prejudicando a formação dos cristais de TiO_2 (RAHMANI et al., 2011 e TAHERI-NASSAJ et al., 2013). Para verificar a presença ou ausência de anatásio nos filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foi utilizada a espectroscopia Raman.

Figura 44 – Difratoograma dos filmes de TiO₂ com 3 camadas (3C) e 5 camadas (5C), tratados a 200, 400 e 600°C. Os parâmetros da análise foram: Radiação Cu K α (35KV/40mA), ângulo de incidência de 1°, velocidade do goniômetro 0,01°2 θ por passo com tempo de contagem de 1,2 segundo por passo e coletados de 20° a 70° em 2 θ .

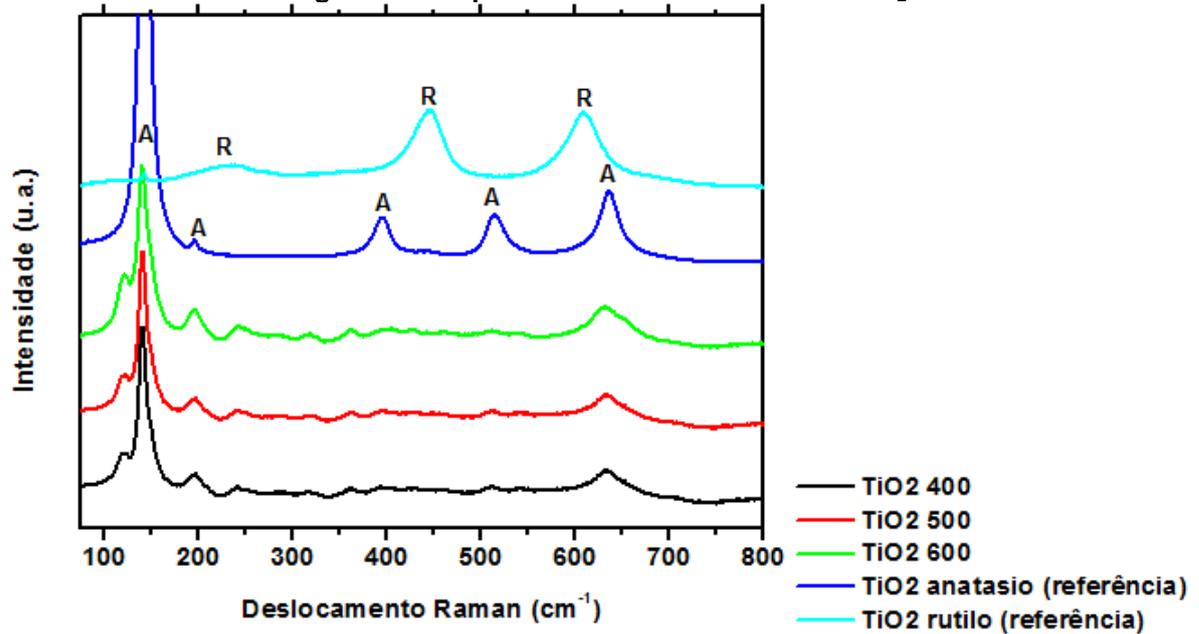


Fonte: SILVA NETO, 2013.

5.3.6 Espectroscopia Raman

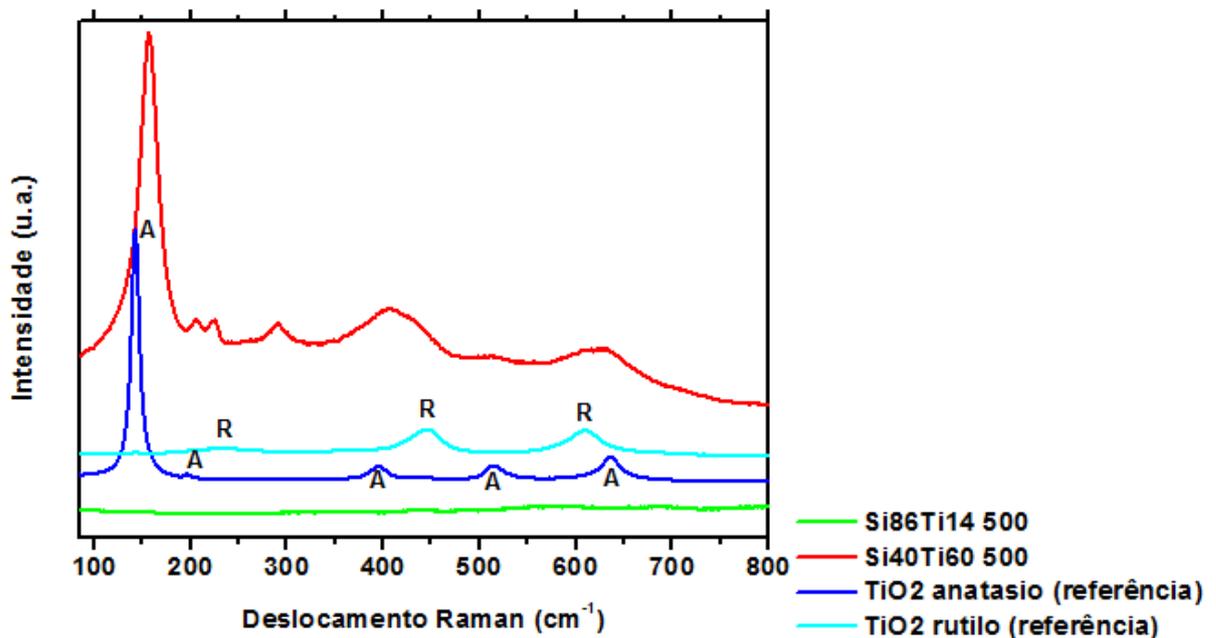
A espectroscopia Raman foi utilizada para analisar as fases presentes nos filmes de TiO₂ e TiO₂/SiO₂. As fases anatásio e rutilo apresentam diferentes modos Raman ativos. Os principais picos do anatásio estão presentes em 143 cm⁻¹ (mais intenso), em 396 cm⁻¹ e em 639 cm⁻¹. Os picos do rutilo estão em 447 e 610 cm⁻¹ (KERMADI et al., 2014).

A Figura 45 apresenta o espectro Raman dos filmes de TiO₂ tratados a 400, 500 e 600°C.

Figura 45 – Espectros Raman dos filmes de TiO₂.

Fonte: do próprio autor.

A Figura 46 apresenta o espectro dos filmes de TiO₂/SiO₂ tratados a 500°C.

Figura 46 – Espectros Raman dos filmes de TiO₂/SiO₂.

Fonte: do próprio autor.

Os filmes de TiO₂ apresentaram claramente a fase anatásio, mostrando os picos em 143, 396, e 639 cm⁻¹, mas não apresentaram os picos de rutilo. Os filmes

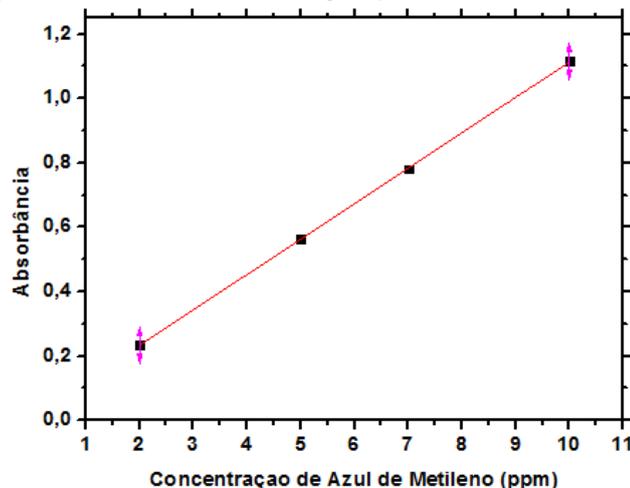
$\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ não apresentaram picos referentes a nenhuma das fases, provavelmente devido a elevada proporção molar Si/Ti (RAHMANI et al., 2011; KERMADI et al., 2014). Os filmes $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ apresentaram a fase anatásio, com os picos um pouco deslocados. Esse deslocamento dos picos pode estar relacionado a má-formação dos cristais de anatásio. Isso ocorre, pois a presença de SiO_2 no compósito afeta a cristalização da fase anatásio do TiO_2 (RAHMANI et al., 2011; TAHERI-NASSAJ et al., 2013).

5.3.7 Atividade Fotocatalítica

A diminuição da concentração de azul de metileno em função do tempo de irradiação com luz ultravioleta foi determinada a partir da absorbância máxima ($\lambda = 664 \text{ nm}$) das soluções em contato com as amostras em diferentes intervalos de tempo. Inicialmente, construiu-se uma curva de calibração para correlacionar a absorbância medida com a concentração de azul de metileno na solução a partir de uma regressão linear dos dados. Essa curva poder ser visualizada na Figura 56.

A partir da regressão linear foi obtida a relação $y = 0,109x + 0,013$ ($y =$ absorbância, $x =$ concentração em ppm). Com essa relação foi possível relacionar a absorbância das soluções em contato com as amostras com suas respectivas concentrações em função do tempo de irradiação (Figura 47).

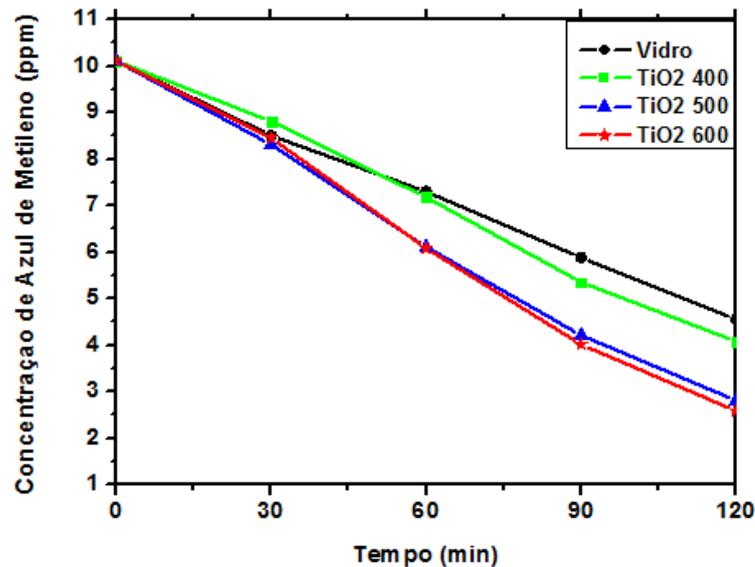
Figura 47 – Curva de calibração para o azul de metileno.



Fonte: do próprio autor.

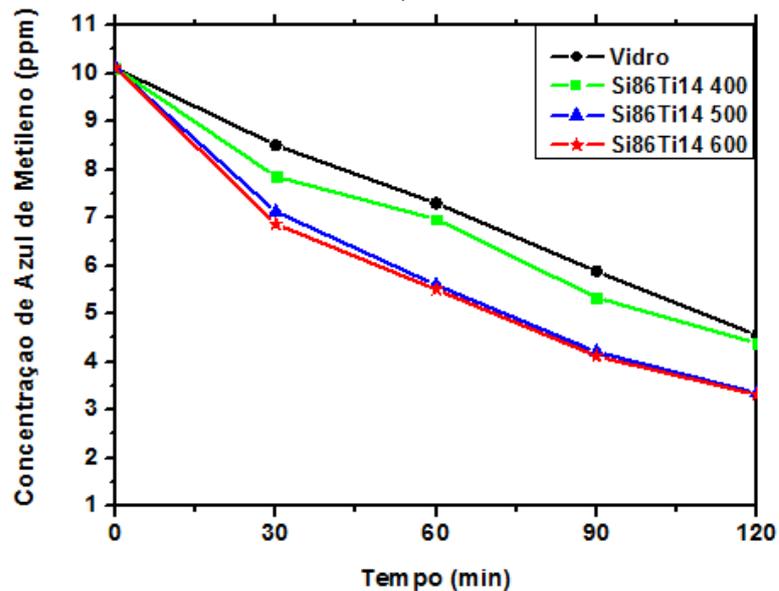
Assim, foram plotadas curvas de concentração de azul de metileno (ppm) por tempo de irradiação (min) para os filmes de: TiO_2 (Figura 48), $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ (Figura 49), $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ (Figura 50), e TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ tratados a 500°C (Figura 51).

Figura 48 – Concentração de azul de metileno x tempo de irradiação para os filmes de TiO_2 tratados a 400°C , 500°C e 600°C .



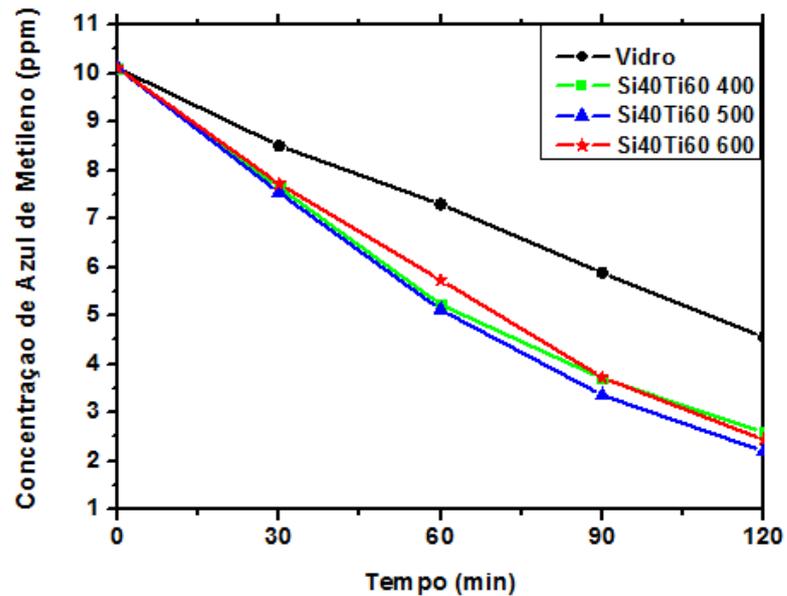
Fonte: do próprio autor.

Figura 49 – Concentração de azul de metileno x tempo de irradiação para os filmes $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ tratados a 400°C , 500°C e 600°C .



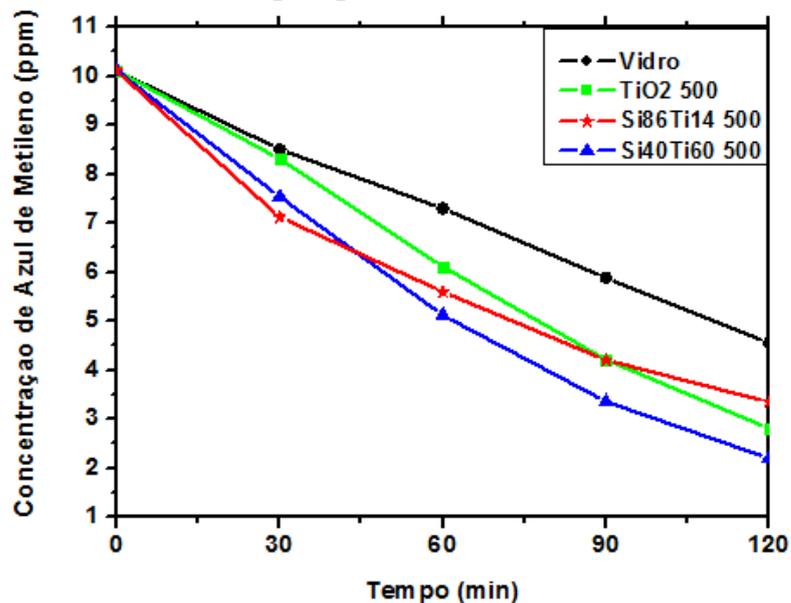
Fonte: do próprio autor.

Figura 50 – Concentração de azul de metileno x tempo de irradiação para os filmes $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ tratados a 400°C, 500°C e 600°C.



Fonte: do próprio autor.

Figura 51 – Concentração de azul de metileno x tempo de irradiação para os filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ tratados a 500°C.



Fonte: do próprio autor.

Observou-se que os filmes $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ foram os que apresentaram as melhores atividades fotocatalíticas, seguido dos filmes de TiO_2 e depois dos filmes $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$. Devido à dificuldade de visualizar esses resultados nos gráficos, foi montada a

Tabela 10 que lista a % de decomposição do corante, no intervalo de 2 horas, para cada amostra.

Tabela 10 – % Decomposição do azul de metileno após 2 horas de irradiação com luz ultravioleta.

Amostra	TiO ₂ 400°C	TiO ₂ 500°C	TiO ₂ 600°C	Si ₈₆ Ti ₁₄ 400°C	Si ₄₀ Ti ₆₀ 400°C
Decomposição (%)	59	72	74	57	74
Amostra	Si ₈₆ Ti ₁₄ 500°C	Si ₄₀ Ti ₆₀ 500°C	Si ₈₆ Ti ₁₄ 600°C	Si ₈₆ Ti ₁₄ 600°C	Vidro sem filme
Decomposição (%)	67	78	67	76	55

Fonte: do próprio autor.

Os filmes Si₄₀Ti₆₀ aceleraram a decomposição do azul de metileno de forma mais intensa, decompondo 74-78% do corante em duas horas, enquanto os filmes de TiO₂ decompõem 69-74% do corante e os filmes de Si₈₆Ti₁₄ decompõem 57-67% no mesmo intervalo de tempo, como pode ser visto na Tabela 10.

Observou-se também que à medida que a temperatura de calcinação aumenta, a atividade fotocatalítica dos filmes é favorecida. O aumento de temperatura favorece a formação de cristais de anatásio (SILVA NETO, 2013), o que favorece o aumento da atividade fotocatalítica nos filmes de TiO₂, como pode ser visto na Figura 48.

Nos espectros Raman da Figura 45, observou-se um aumento da intensidade dos picos característicos do anatásio à medida que a temperatura de calcinação aumentou, corroborando com os resultados de atividade fotocatalítica. Nos filmes de TiO₂/SiO₂ o mesmo efeito da temperatura foi observado, como pode ser visto nas Figuras 49 e 50. De 400 °C para 500 °C, a atividade fotocatalítica dos filmes aumentou substancialmente, como pode ser visto na Tabela 10. Esse aumento de temperatura proporcionou uma melhora substancial nas propriedades mecânicas e na diminuição do ângulo de contato dos filmes como visto nas seções anteriores.

Os filmes de TiO₂/SiO₂ apresentaram uma atividade fotocatalítica considerável, mesmo na ausência da fase anatásio em sua estrutura nos filmes Si₈₆Ti₁₄ ou com o anatásio mal cristalizado nos filmes Si₄₀Ti₆₀. Segundo Houmard et al. (2011), a atividade fotocatalítica no TiO₂/SiO₂ não depende somente da formação

de anatásio, mas principalmente da formação das ligação Ti-O-Si e Si-O-O que se formam nas regiões intergranulares do óxidos. Nessas regiões são formados grupos SiO_x^+ e TiO_x^- que contribuem bastante para a melhora da fotocatalise nos filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, segundo Houmard et al. (2011), Guan (2005), Çamurlu et al. (2009). O mecanismo ainda não é bem compreendido, mas é fato que a incorporação de SiO_2 ao TiO_2 melhora a atividade fotocatalítica, apesar do SiO_2 prejudicar a cristalização do anatásio (RAHMANI et al., 2011; AFSHAR et al., 2012). Nos artigos se nota que à medida que se adiciona mais SiO_2 , menos anatásio é formado (TAHERI-NASSAJ et al., 2013).

No caso do compósito $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ (Figura 46) o anatásio não se formou muito bem, entretanto muitas ligações Ti-O-Si e grupos SiO_x^+ e TiO_x^- devem ter sido formados, o que contribuiu bastante para a fotocatalise. No TiO_2 se formou o anatásio (Figura 45) e os filmes tiveram uma boa atividade fotocatalítica. No compósito $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ (Figura 46) não se formou nenhum anatásio, mas algumas ligações Ti-O-Si e Si-O-O foram formadas o que contribuiu para a fotocatalise destes filmes.

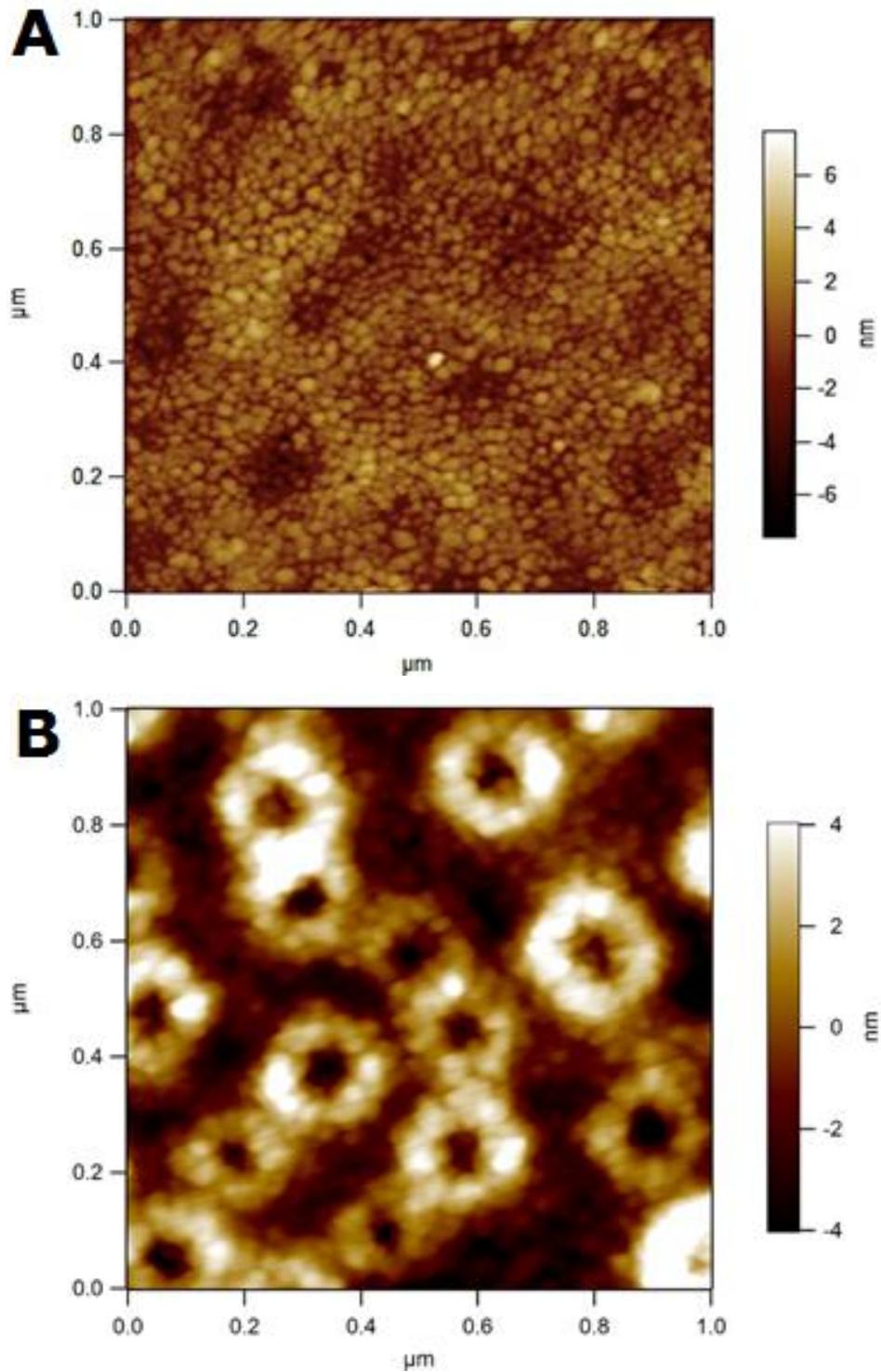
5.3.8 Microscopia de Varredura por Sonda

As imagens de microscopia de força atômica (MFA) de uma das amostras de TiO_2 (TiO_2 400°C) e uma de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ($\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ 400°C) são mostradas na Figura 52.

A análise de MFA revelou que o filme fino compósito tratado a 400°C (Figura 52-b) é mais poroso que o respectivo filme de TiO_2 puro (Figura 52-a). A Figura 52-a apresenta uma morfologia típica do TiO_2 400°C, cristalina e com tamanho de partícula de 6,2 nm. A Figura 52-b mostra claramente como os filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ apresentaram uma morfologia parecida a de uma esponja, com largas e abundantes cavidades, o que indica uma importante porosidade superficial desse filme, o qual é mais rugoso ($R_a = 2,2$ nm) que o filme de TiO_2 ($R_a = 1$ nm). A maior porosidade dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ provavelmente proporciona uma maior atividade fotocatalítica, devido ao aumento da área superficial do material. Houmard et al. (2007) obtiveram um resultado similar. A formação de microestrutura do compósito ainda não foi bem estabelecida, mas é especulado que as modificações na estrutura das cadeias

poliméricas $-(O-Si)_n-$ fixadas no TiO_2 podem provocar variações nas propriedades morfológicas do filme compósito (HOUMARD et al., 2007).

Figura 52 – Imagens de MFA dos filmes: A) TiO_2 400°C e B) $Si_{40}Ti_{60}$ 400°C



Fonte: do próprio autor.

5.4 Exposição das Superfícies no Tempo – Ensaio soiling

As superfícies autolimpantes obtidas no CEFET-MG ($\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ 500 e $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ 500), TECNALIA (DP5_B e DP5_B_H504), RSE (TiO_2) e um vidro sem recobrimento foram expostas ao tempo, no campus II do CEFET-MG, para testar a capacidade de autolimpeza das mesmas em condições ambientais. O período de exposição iniciou em uma época de grande estiagem (07 de agosto de 2014) e terminou num período chuvoso (18/12/2014), compreendendo períodos com condições ambientais e pluviométricas bem distintas, como pode ser visto na Figura 53.

Figura 53 – Valores de precipitação em mm registrados, no período em estudo, na estação BH – Cercadinho, dados de 2014.

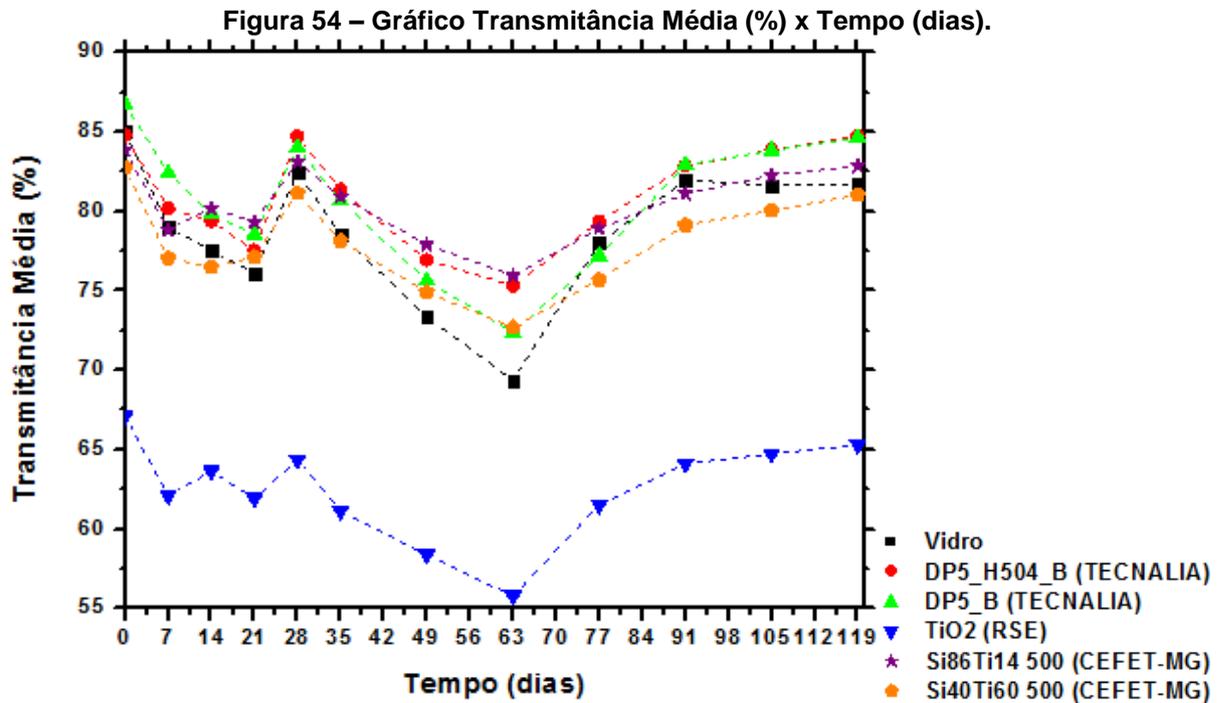


Fonte: < http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=home/page&page=rede_estacoes_auto_graf>

Inicialmente, foi construído um gráfico relacionando a transmitância média (entre 300 e 1100nm) das amostras com o tempo de exposição em dias, como pode ser visto na Figura 54.

Nesse gráfico é possível observar que as amostras da TECNALIA apresentam as maiores transmitâncias iniciais, pois além de serem autolimpantes superhidrofóbicas, apresentam propriedades anti-reflexivas, ou seja, aumentam a

transmitância do vidro. Em seguida, estão os filmes do CEFET-MG desenvolvidos nesse trabalho, que são baseados em filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, os quais apresentam maiores transmitâncias que o filme da RSE, constituído de TiO_2 puro obtido por evaporação por feixe de elétrons.

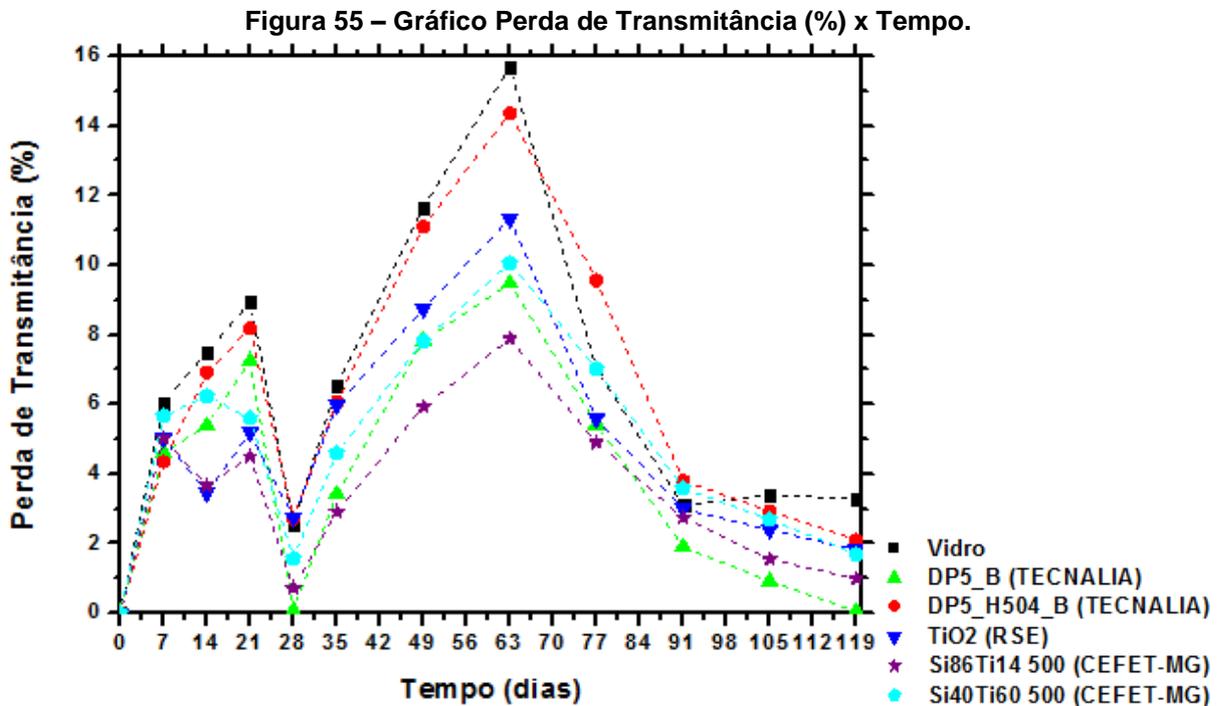


Fonte: do próprio autor.

Nesse gráfico, foi possível observar como a transmitância variou nos períodos de seca e de chuva, entretanto, como as amostras apresentam valores de transmitância inicial diferentes, optou-se por fazer um gráfico % perda de transmitância versus tempo, como pode ser visto na Figura 55.

Nesse gráfico foram observadas 5 regiões interessantes, como pode ser visto na Figura 55. Na região 1 (entre os dias 14 e 21), observou-se que as amostras perderam bastante transmitância devido ao tempo extremamente seco, o que resultou na deposição de bastante sujidades nas amostras. Nesse período as amostras $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ 500 e TiO_2 foram as que tiveram as menores perdas de transmitância. Na região 2 (dia 28), houve um pouco de chuva, a qual foi suficiente para promover o efeito autolimpante das amostras. Nesse período, as amostras

DP5_B e Si₈₆Ti₁₄ 500 apresentaram a melhor capacidade autolimpante, retornando praticamente a transmitância inicial.



Fonte: do próprio autor.

Na região 3 (dia 63), houve um período de enorme seca e as amostras se sujaram bastante, chegando a perdas de transmitância de até 15,5%. Nesse período as amostras DP5_B e Si₈₆Ti₁₄ 500 apresentaram as menores perdas de transmitância novamente de 7,9% e 9,5%, respectivamente. A partir desse dia, iniciou o período de chuvoso, em que as amostras se limpam bastante. Nas regiões 4 e 5, observou-se que o vidro sem recobrimento autolimpante conseguiu se autolimpar até um certo ponto (3,4% de perda de transmitância) e após esse ponto somente as amostras modificadas continuaram se autolimpando (após t = 91 dias). Isso mostra como a modificação da superfície do vidro com os filmes finos autolimpantes é eficiente para esse processo. Na região 5 o período chuvoso prosseguiu, com as amostras DP5_B e Si₈₆Ti₁₄ 500 continuando a apresentar o melhor desempenho como superfície autolimpante. A partir desse experimento, concluiu-se que as amostras DP5_B (TECNALIA) e Si₈₆Ti₁₄ 500 (CEFET-MG) seriam as melhores candidatas para aplicação como superfície autolimpante em painéis

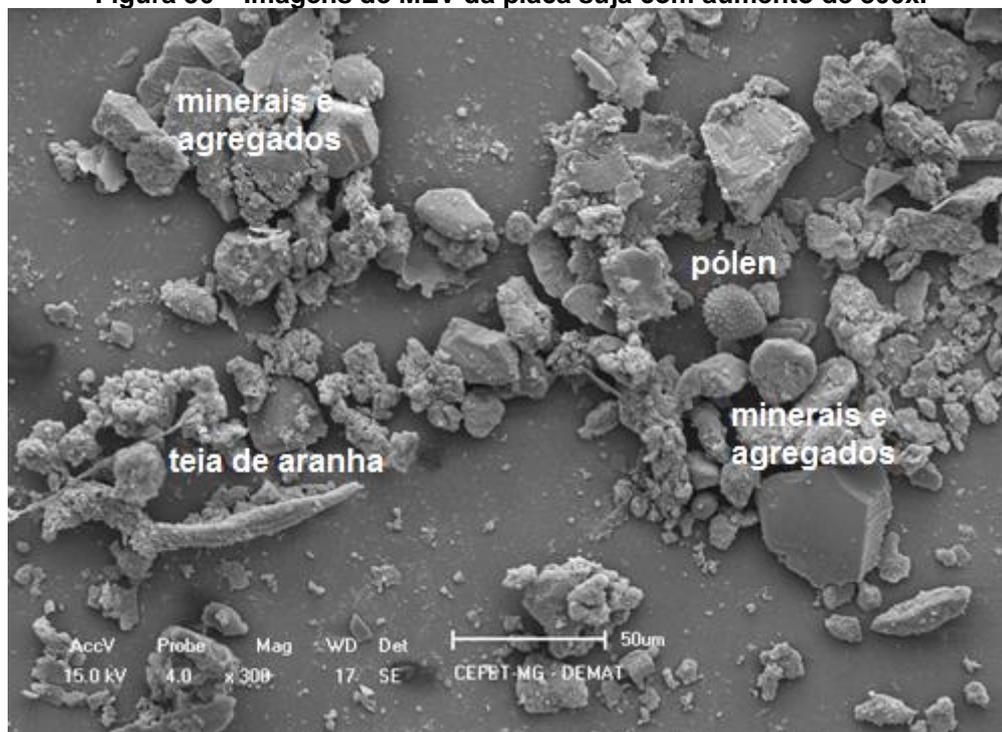
solares, janelas, entre outros; já que tiveram menores perdas de transmitância tanto em períodos secos como em períodos chuvosos.

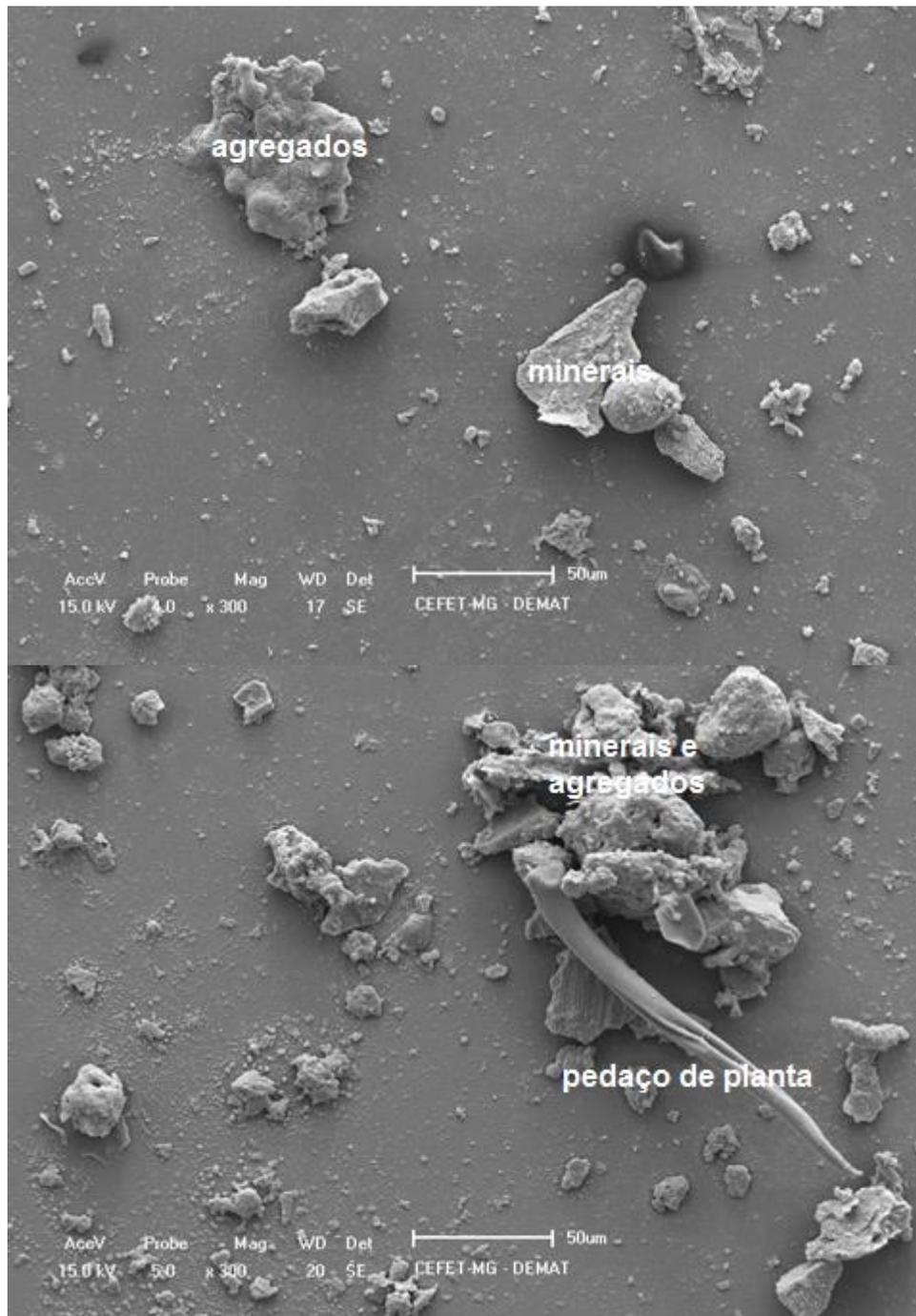
Uma placa de vidro sem recobrimento que ficou exposta por 6 meses ao tempo foi recolhida para se caracterizar os tipos de sujidades que se depositam nas amostras expostas no campus II do CEFET-MG, visto que essa é uma região com bastante poluição ambiental, como intenso tráfego de carros da avenida Amazonas, árvores soltando pólen, poeira do chão arrastada pelo vento, restaurante escolar próximo, dentre outros.

Para se caracterizar a sujeira acumulada na superfície dessa placa foram obtidas imagens no MEV e com o auxílio do EDS foi identificada a composição química das sujidades. A espectroscopia Raman auxiliou na identificação de alguns minerais, carbono amorfo, dentre outras substâncias depositadas nessa placa.

As imagens de MEV obtidas em 3 pontos distintos da placa suja pode ser visualizada nas Figura 56.

Figura 56 – Imagens de MEV da placa suja com aumento de 300x.

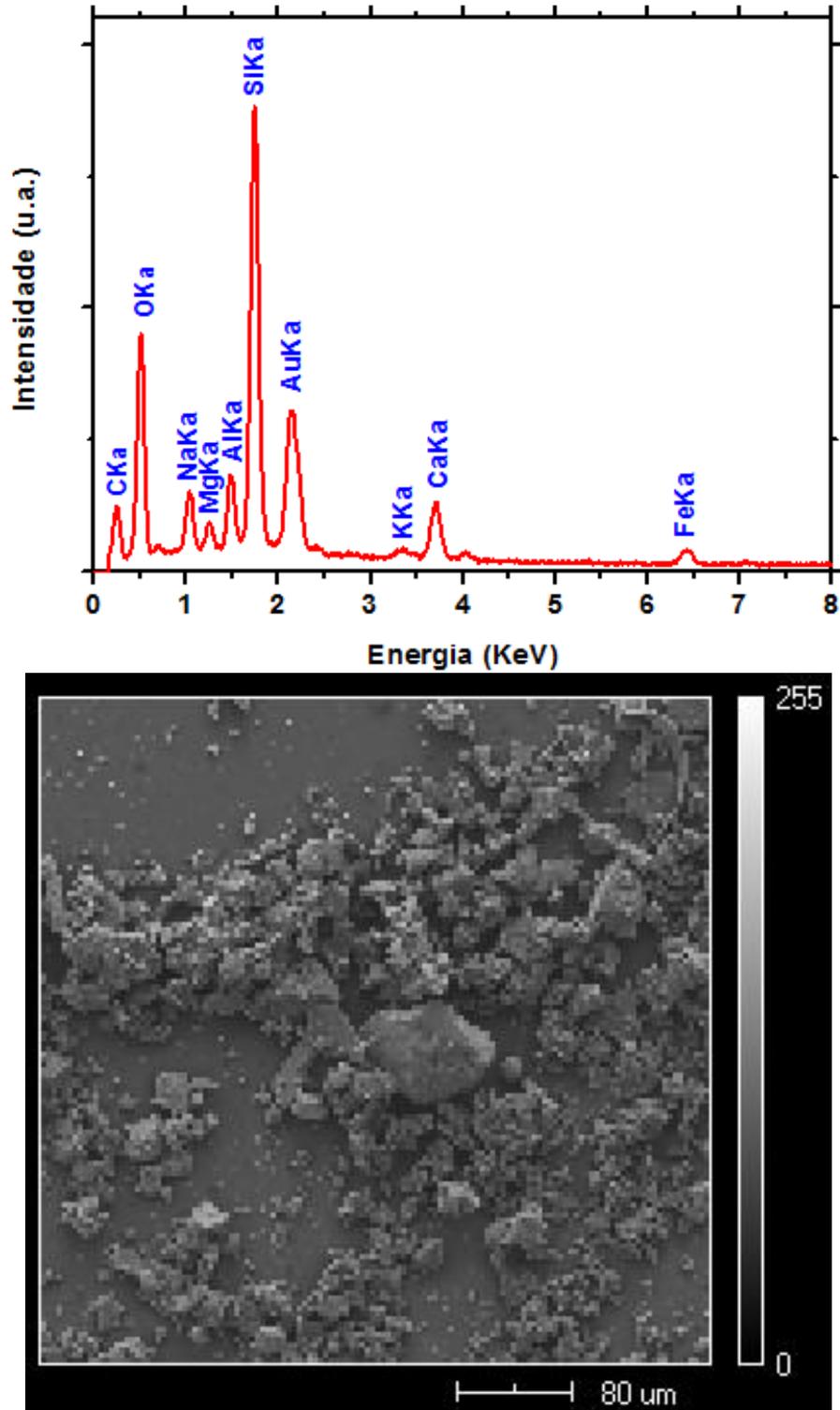




Fonte: do próprio autor.

Nessas imagens foi possível observar fragmentos de plantas, polén, minerais, agregados, teias de aranha, dentre outras coisas. Foi escolhido uma região bem suja da placa para se obter a composição química das sujidades, como pode ser visto na Figura 57.

Figura 57 – Gráfico obtido pelo EDS da composição química das sujidades e imagem da região escolhida.



Fonte: do próprio autor.

A partir dessa análise foi possível identificar vários elementos e sua porcentagem molar, como pode ser visto na Tabela 11.

Tabela 11 – Composição química das sujidades presentes na placa, empregando a técnica EDS.

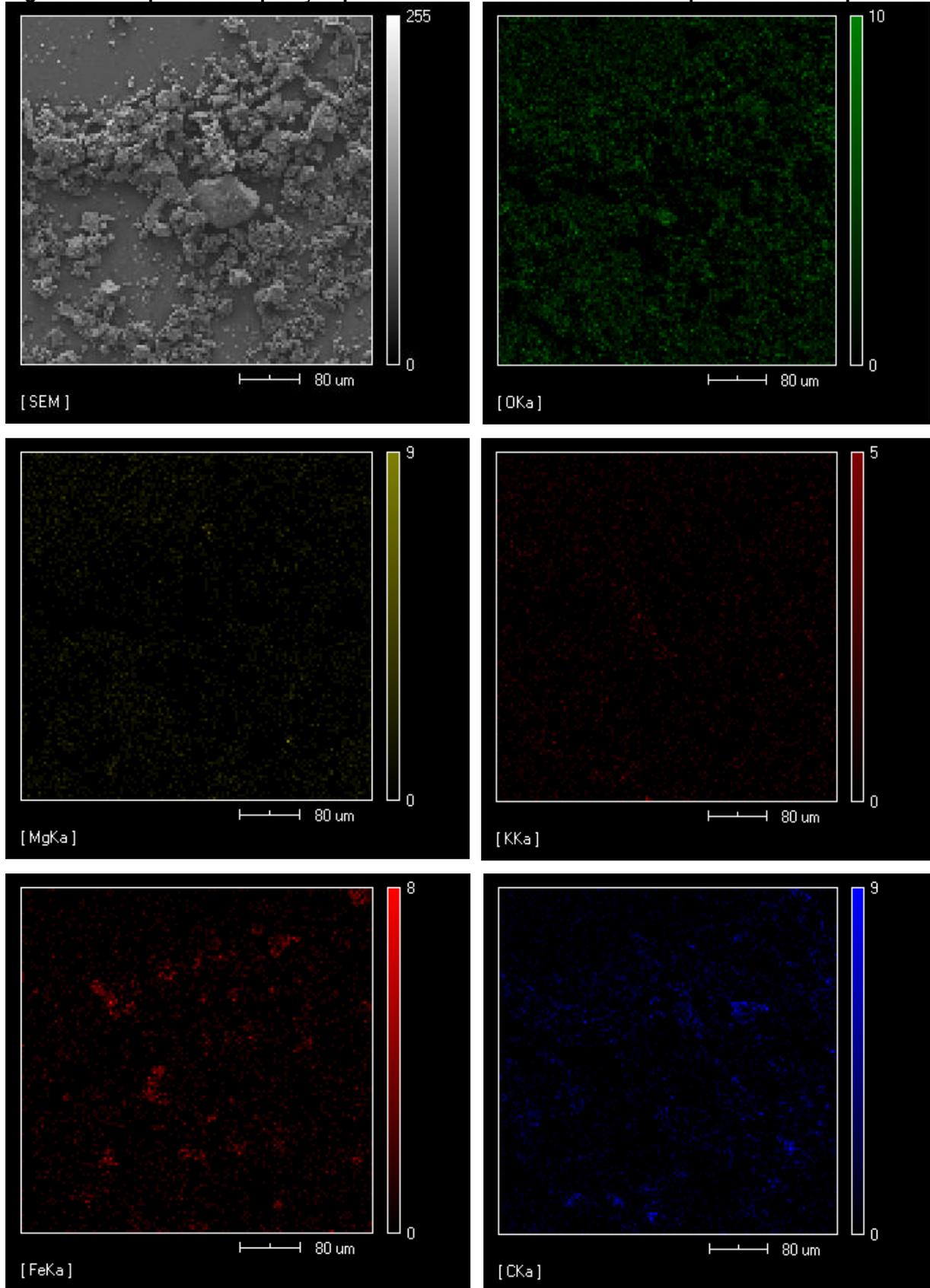
Elemento	Porcentagem Molar (%)
C	17,4
O	54,7
Na	3,1
Mg	1,2
Al	2,4
Si	12,6
K	0,4
Ca	2,5
Fe	1,5
Au	4,2
Total	100,0

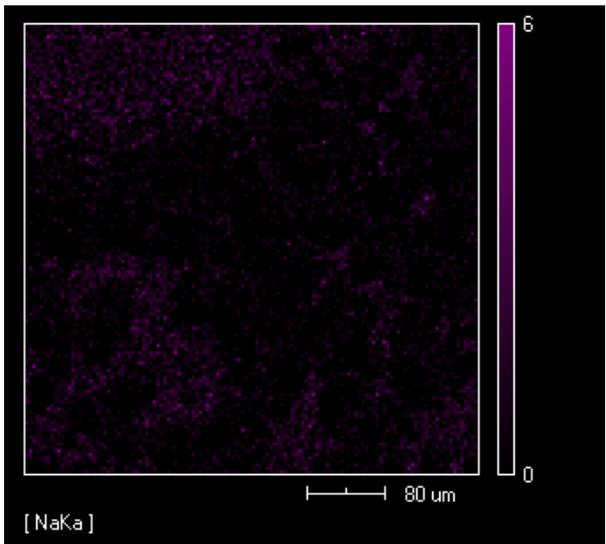
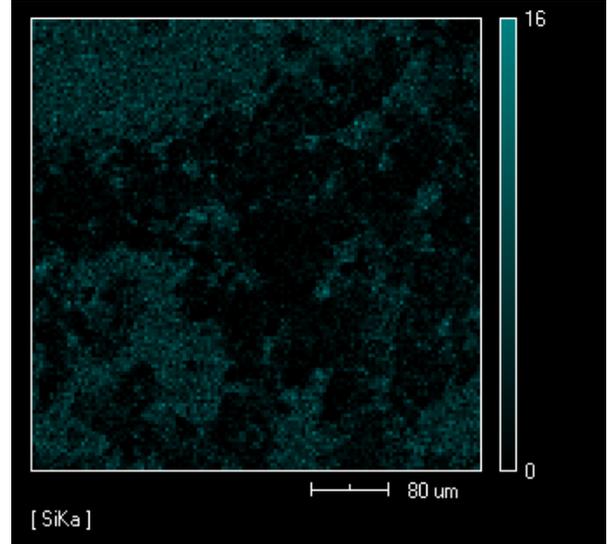
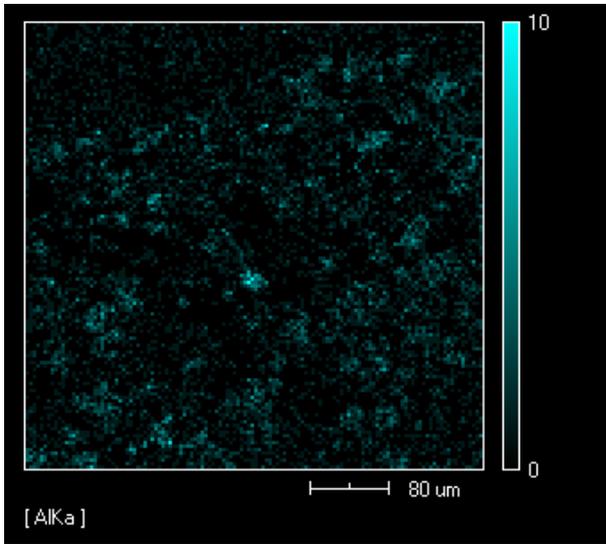
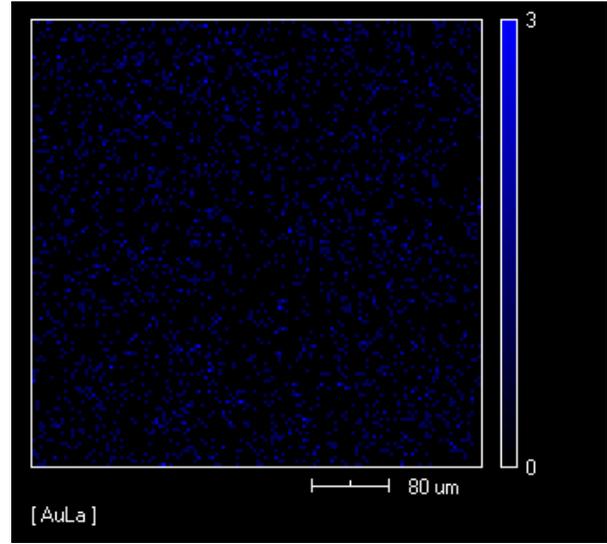
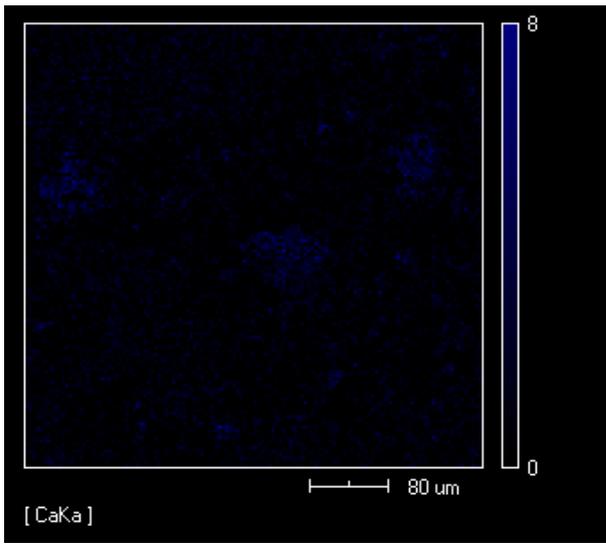
Fonte: do próprio autor.

A partir dessa análise foi possível identificar os elementos: carbono, oxigênio, sódio, magnésio, alumínio, silício, potássio, cálcio, ferro e ouro. O ouro foi identificado, pois foi necessário recobrir a placa de vidro com ouro para se obter a imagem. O carbono é proveniente, provavelmente, de contaminantes orgânicos, fuligem e óleos de carros, dentre outros. O silício e oxigênio são constituintes do vidro e de vários tipos de minerais que podem ter depositado na placa. O alumínio, potássio, cálcio e ferro constituem vários minerais (óxidos, carbonatos e silicatos) que podem ter sido depositados na placa. A distinção dos elementos presentes no vidro e nas sujidades pode ser vista nos mapas de composição da Figura 58.

Kazmerski et al. (2013) abordam, em seu artigo de revisão, os problemas relacionados ao acúmulo de sujidades no campo da energia solar. Em uma seção do artigo verificou-se que, em trabalhos recentes, as partículas de sujeira depositadas nas placas são compostas principalmente de quartzo e calcita, com pequenas quantidades de dolomita e minerais argilosos. Dentre os elementos identificados, o silício apareceu em maior quantidade, proveniente da areia (quartzo ou dióxido de silício), seguido do cálcio proveniente do mineral calcita (carbonato de cálcio). Os constituintes em menores quantidades foram alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio. Os principais minerais identificados foram quartzo e feldspato.

Figura 58 – Mapas de composição para os elementos identificados na placa analisada por EDS.





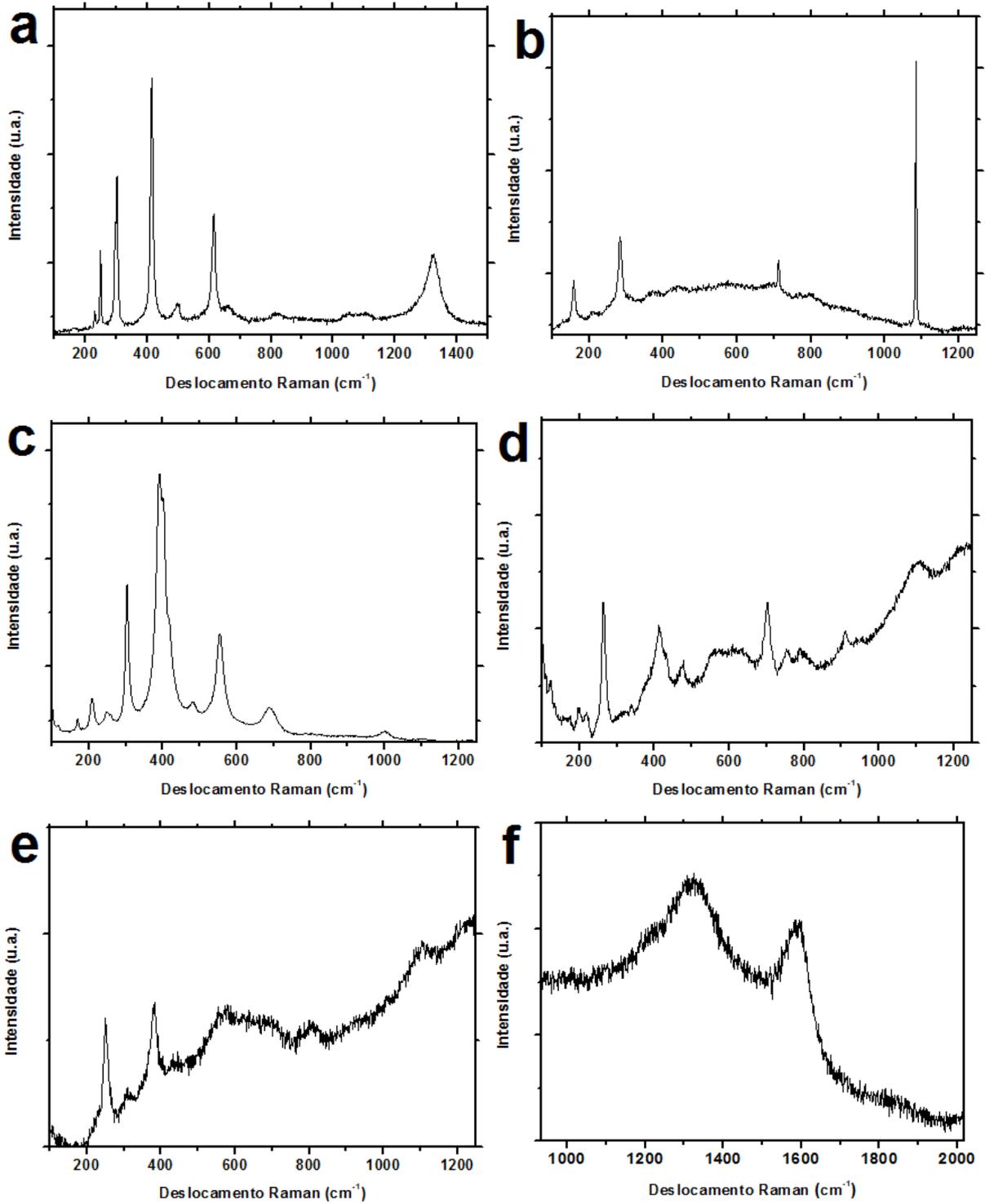
Fonte: do próprio autor.

Esses resultados estão bem próximos aos obtidos nesse trabalho, apesar de que o ambiente onde as sujidades foram coletadas nesse artigo era próximo a um deserto.

Foi feito uma análise por espectroscopia Raman de modo a identificar os minerais presentes nas sujidades depositadas nas placas de vidro. Vários minerais foram identificados como hematita, calcita, goetita, mica e lepidocrocita. Também identificou-se carbono amorfo. Os espectros desses compostos podem ser vistos na Figura 59.

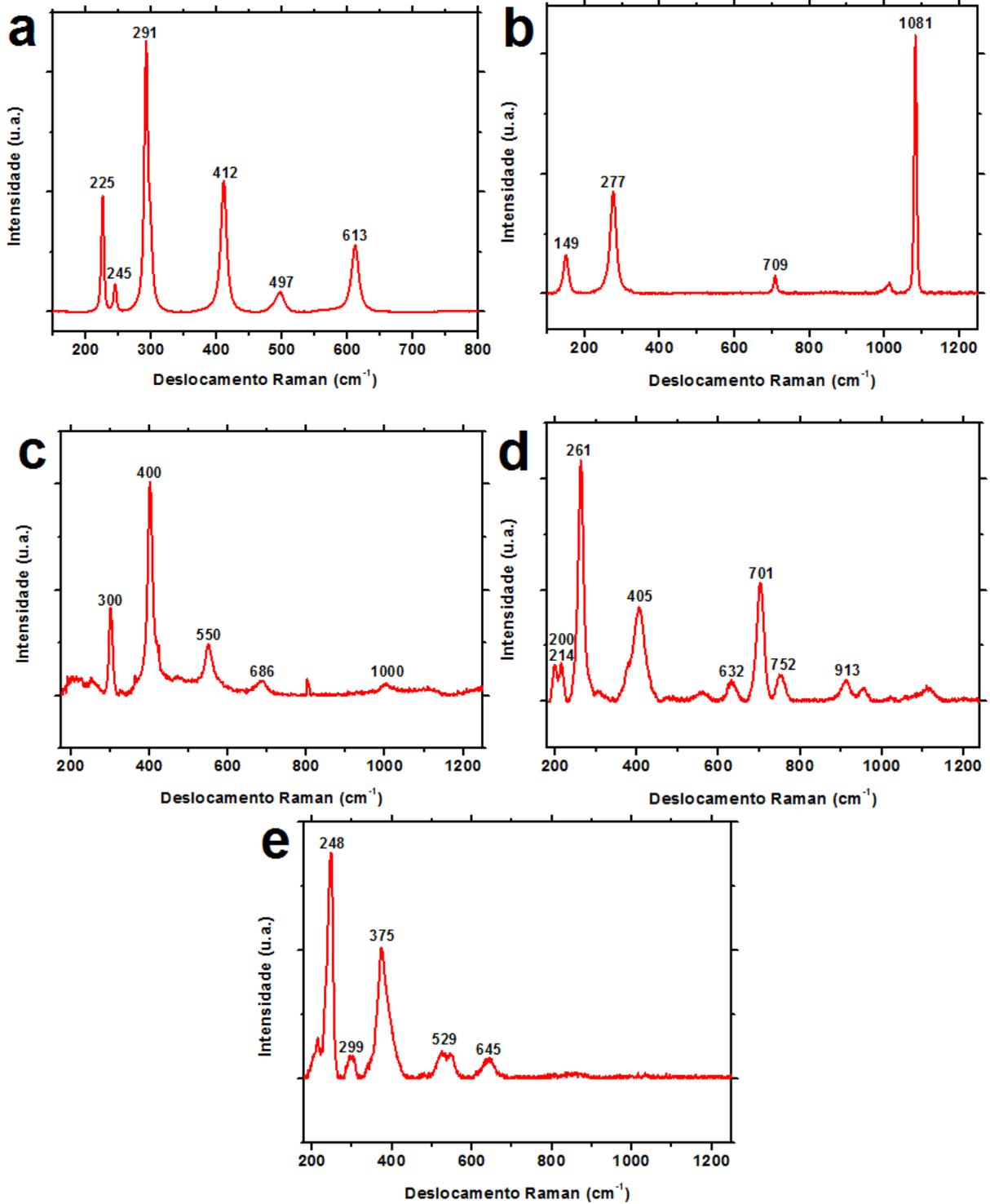
A partir desses espectros, comparados aos padrões da Figura 60, foi possível realizar a caracterização mineralógica de algumas fases presentes na poeira. Sendo elas: como hematita (Fe_2O_3), goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$), lepidocrocita ($\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) como fonte de ferro; a calcita (CaCO_3) como fonte de Ca, mica como possível fonte de alumínio, potássio e silício; e o carbono amorfo proveniente possivelmente de resíduos de tráfego, compostos orgânicos dentre outros. Esses resultados corroboram perfeitamente com a análise química obtida anteriormente e com os resultados do artigo de revisão de Kazmerski et al. (2013).

Figura 59 – Espectros Raman: a) hematita, b) calcita, c) goetita, d) mica, e) lepidrocrocita, f) carbono amorpho.



Fonte: do próprio autor.

Figura 60 – Padrões de espectros Raman: a) hematita, b) calcita, c) goetita, d) mica (moscovita), e) lepidrocrocita.



Fonte: <ruff.info>.

6. CONCLUSÕES

Uma solução precursora de SiO_2 estável foi obtida após o uso do refluxo com aquecimento. A utilização do refluxo também foi importante para garantir a estabilidade das soluções precursoras do compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Filmes com boa homogeneidade e transparência foram obtidos a partir dessas soluções.

Os filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ bicamadas não apresentaram transmitância melhores que os filmes de TiO_2 puro.

Os filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ híbridos apresentaram elevada transmitância e afetaram pouco a transmitância do vidro (<1% $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ e <6% $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$) enquanto os filmes de TiO_2 puro provocaram uma redução de transmitância de forma mais significativa (<11%). O aumento da temperatura de calcinação diminuiu a transmitância dos filmes, mas melhorou a aderência dos mesmos.

Todos os filmes apresentaram caráter superhidrofílico após 30 minutos de irradiação com luz ultravioleta, exceto o vidro sem recobrimento; mostrando como a deposição dos filmes foi eficiente em mudar o caráter da superfície para superhidrofílico. Os filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ já estavam superhidrofílicos apesar do ensaio ter sido feito por volta de 1 mês após a obtenção dos filmes. Esse fato comprovou a persistência da superhidrofilicidade dos filmes, a qual é bastante importante na preservação do efeito autolimpante em ambientes escuros ou com baixa irradiação de luz ultravioleta.

Todos os filmes mantiveram a transmitância após 25000 ciclos no ensaio de abrasão por desgaste com esponja e detergente.

Os filmes de TiO_2 apresentaram a fase anatásio a partir de 400 °C de acordo com os resultados do DRX e do Raman. Os resultados da DRX e Raman mostraram que não houve a formação da fase nos filmes $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$. Os resultados de Raman do compósito $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ mostraram as linhas características do anatásio na amostra tratada a 500 °C, sugerindo que nesses filmes se iniciou a cristalização desta fase.

De 400 °C para 500 °C, a atividade fotocatalítica dos filmes aumentou substancialmente. Os filmes $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ apresentaram os melhores resultados de atividade fotocatalítica, seguido dos filmes de TiO_2 e depois dos filmes $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$. Esse aumento de temperatura de calcinação proporcionou uma melhora substancial nas

propriedades mecânicas e na diminuição do ângulo de contato dos filmes como visto nas seções anteriores. Os filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ apresentaram uma atividade fotocatalítica considerável, mesmo aqueles que não apresentaram a fase anatásio em sua estrutura.

Como os filmes tratados a 600°C apresentaram uma maior transmitância que os filmes tratados a 500°C e as demais propriedades foram similares; a temperatura de calcinação de 500°C foi a que proporcionou as melhores propriedades ópticas, microestruturais e mecânicas para os filmes finos de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

Os filmes de TiO_2 apresentaram uma morfologia cristalina típica e com rugosidade menor que os filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, que apresentaram uma morfologia parecida a de uma esponja, com largas e abundantes cavidades, o que indica uma importante porosidade superficial desse filme, de acordo com as imagens de MFA. A maior porosidade dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ provavelmente proporciona uma maior atividade fotocatalítica, devido ao aumento da área superficial do material.

No teste de exposição das superfícies ao tempo, as amostras DP5_B (TECNALIA) e $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ 500 (CEFET-MG) apresentaram o melhor desempenho como superfície autolimpante, já que tiveram menores perdas de transmitância tanto em períodos secos como em períodos chuvosos. As sujidades depositadas nesse teste foram caracterizadas e são compostas basicamente de pólen, minerais, agregados, teias de aranha, dentre outros resíduos provenientes do ambiente, e os resultados corroboraram bastante com o da literatura.

Neste trabalho, foram desenvolvidos filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ com elevada transmitância, baixo ângulo de contato, boa atividade fotocatalítica e boas propriedades mecânicas; cujas propriedades são essenciais para a aplicação como superfície autolimpante. Os filmes preparados foram bem sucedidos, apesar de que algumas propriedades ainda podem ser melhoradas. A transmitância pode ser ainda maior, caso os filmes também sejam antireflexivos. O ângulo de contato e a atividade fotocatalítica podem ser melhorados, com a formação de anatásio na estrutura dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. As propriedades mecânicas podem ser aprimoradas, tratando os filmes a temperaturas mais elevadas e obtendo filmes de maior espessura.

7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Este trabalho se insere na área de filmes finos autolimpantes baseados em $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, na qual existem poucos estudos relacionados na obtenção desses filmes pelo método sol-gel.

A metodologia de obtenção dos filmes de TiO_2 foi retirada do trabalho de Silva Neto (2013) e esses filmes foram caracterizados por várias outras técnicas, além das utilizadas nesse trabalho. A metodologia de obtenção dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foi estabelecida neste trabalho, já que os poucos artigos existentes relatam de forma muito superficial as condições e parâmetros de síntese para se obter esses filmes via processo sol-gel. Os resultados mostraram que certos parâmetros de síntese são fundamentais na obtenção de soluções precursoras estáveis e amostras homogêneas e transparentes, como o uso de refluxo, cuidados com a exposição à umidade atmosférica, tempos e temperaturas de secagem e tratamento térmico, dentre outros.

As propriedades ópticas, mecânicas, microestruturais e de superfície dos filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foram avaliadas neste trabalho. Além dessas propriedades, o procedimento para a determinação da atividade fotocatalítica dos filmes foi desenvolvido e aplicado às amostras obtidas neste trabalho. Poucos trabalhos relatam sobre a caracterização mecânica dos filmes finos de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, mesmo essas propriedades serem de grande importância para a aplicação dessas superfícies. No trabalho de Silva Neto (2013), a caracterização das propriedades mecânicas, da atividade fotocatalítica e a exposição da superfície ao tempo ainda não havia sido realizada.

O teste da exposição das superfícies ao tempo realizado no CEFET-MG, com superfícies superhidrofílicas e superhidrofóbicas desenvolvidas nesse trabalho, na TECNALIA e RSE foi realizado pela primeira vez e não foi encontrado nenhum trabalho parecido com este em nível nacional. O teste em campo das superfícies autolimpantes (teste soiling) não é normatizado e por isso foi desenvolvido um protocolo neste trabalho para a realização do mesmo. Este teste não é feito normalmente nos artigos, que geralmente tratam apenas da síntese e caracterização das superfícies. Este teste é de suma importância para ver como as amostras

desenvolvidas no laboratório vão se comportar em condições reais de uso. A caracterização do tipo de sujidades depositadas nas amostras na região do campus II do CEFET-MG também foi realizada pela primeira vez.

As superfícies autolimpantes têm uma importância enorme na produção de energia solar, em que muita energia é perdida devido à queda de eficiência das células solares com o efeito soiling. Este tema tem sido uma grande preocupação mundial e os trabalhos nesta área ainda são muito escassos. Dessa forma, este trabalho se tratando da síntese, caracterização e aplicação das superfícies autolimpantes é uma contribuição bastante relevante nesta área e é um trabalho pioneiro no Brasil.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a estabilidade das soluções de SiO_2 e TiO_2 com medidas de densidade e viscosidade.
- Trabalhar com os filmes $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ bi-camadas com menores velocidades no dip-coating.
- Trabalhar com outras proporções Si/Ti nos filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ híbridos, de modo a promover a formação da fase anatásio.
- Trabalhar com outras rotas sintéticas (misturas com outras proporções, filmes bicamadas, incorporação de nanopartículas à solução) via processo sol-gel para se obter filmes autolimpantes anti-reflexivos.
- Aprimorar o experimento para avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes.
- Realizar a exposição das amostras no tempo em um período de um ano e com mais amostras para levantamento estatístico.
- Comparar o desempenho das superfícies autolimpantes obtidas com superfícies autolimpantes comerciais.
- Testar os filmes para outras aplicações como no tratamento de água e em superfícies anti-embaçantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFSHAR, A.; BOROJENY, B. S.; DOLATI, A. Photoactive and self-cleaning TiO₂-SiO₂ thin films on 316L stainless steel. **Thin Solid Films**, v. 520, p. 6355–6360, 2012.

AL-RASHEED, R. A. Water Treatment by Heterogeneous Photocatalysis An Overview. **4 th SWCC Acquired Experience Symposium held in Jeddah**, Arábia Saudita, 2005.

BIANCHI, R.F.; PANSSIERA, M.F.; LIMA, J.P.H.; , YAGURA, L.; ANDRADE, A.M.; FARÍA, R.M. Spin coater based on brushless dc motor of hard disk drivers. **Progress in Organic Coatings**, v. 57, p. 33–36, 2006.

BRAGA, M. B. **Efeitos da molhabilidade e adesão em sistemas sólido-suspensão e filme-suspensão no desempenho do recobrimento em leito de jorro**. 2012. 124f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Processos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, 1990, Academic Press, San Diego.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7 ed. New York: Ed. John Wiley & Sons, 2007.

ÇAMURLU, H. E.; KESMEZ, O.; BURUNKAYA, E.; ARPAÇ, E. Sol-gel preparation and characterization of anti-reflective and self-cleaning SiO₂-TiO₂ double-layer nanometric films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 93, p. 1833–1839, 2009.

CHEN, C.; LIN, J.; DIAU, E. W.; LIU, T. Self-cleaning characteristics on a thin-film surface with nanotube arrays of anodic titanium oxide. **Applied Physics A**, v.92, p. 615–620, 2008.

EIAMCHAI, P.; CHINDAUDOM, P.; HORPRATHUM, M.; PATTHANASETTAKUL, V.; LIMSUWAN, P. Design and investigation of photo-induced super-hydrophilic materials for car mirrors. **Materials and Design**, v. 30, p. 3428–3435, 2009.

ESHAGUI, A.; ESHAGUI, A. Optical and hydrophilic properties of Cr doped TiO₂-SiO₂ nanostructure thin film. **Applied Surface Science**, v.258, p. 2464–2467, 2012.

ESHAGUI, A.; MOZAFFARINIA, R.; MAHMOUD, P.; ESHAGUI, A. Photocatalytic properties of TiO₂ sol-gel modified nanocomposite films. **Ceramics International**, v. 37, p. 327–331, 2011.

ESHAGUI, A.; PAKSHIR, M.; MOZAFFARINIA, R. Preparation and photo-induced superhydrophilicity of composite TiO₂-SiO₂-In₂O₃ thin film. **Applied Surface Science**, v.256, p. 7062–7066, 2010.

FANDERLIK, I. Optical properties of glass. **Glass Science and Technology**, v.5, 1983.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photocatalysis of water at a semiconductor electrode, **Nature**, v. 238, p. 37–38, 1972.

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

FUJISHIMA, A.; LIU, Z.; ZHANG, X.; MURAKAMI, T. Sol–gel $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ bilayer films with self-cleaning and antireflection properties. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 92, p. 1434–1438, 2008.

GUAN, K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ films. **Surface & Coatings Technology**, v. 191, p. 155–160, 2005.

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

HOU, X.; WANG, X.; LUAN, W.; LI, D.; YAO, K. The antibacterial and hydrophilic properties of silver-doped TiO_2 thin films using sol–gel method. **Applied Surface Science**, v.258, p. 8241–8246, 2012.

HOUMARD, M.; BERTHOMÉ, G.; JOUD, J. C.; LANGLET, M. Enhanced cleanability of super-hydrophilic $\text{TiO}_2\text{–SiO}_2$ composite surfaces prepared via a sol–gel route. **Surface Science**, v.605, p. 456–462, 2011.

HOUMARD, M.; RIASSETTO, D.; ROUSSEL, F.; BOURGEOIS, A.; BERTHOMÉ, G.; JOUD, J. C.; LANGLET, M. Morphology and natural wettability properties of sol–gel derived $\text{TiO}_2\text{–SiO}_2$ composite thin films. **Applied Surface Science**, v.254, p. 1405–1414, 2007.

HU, L.; YOKO, T.; KOZUKA, H.; SAKKA, S. Effects of solvent on properties of sol-gel-derived TiO_2 coating films. **Thin Solid Films**, v. 219, p. 18-23, 1992.

HUPA, L.; PIISPANEN, M. Comparison of self-cleaning properties of three titania coatings on float glass. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 1126-1131, 2011.

HUANG, Y.; WENG, K. Preparation of TiO_2 thin films on glass surfaces with self-cleaning characteristics for solar concentrators. **Surface & Coatings Technology**, 2012.

INTASANTA, N.; SRISITTHIRATKUL, C.; PONGSORRARITH, V. The potential use of nanosilver-decorated titanium dioxide nanofibers for toxin decomposition with

antimicrobial and self-cleaning properties. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 8850–8856, 2011.

KAEWWISET, W.; ONREABROY, W.; LIMSUWAN, P. Effect of Annealed Temperatures on the Morphology of TiO₂ Films. **Kasetsart Journal: Natural Science**, v. 42, p. 340 – 345, 2008.

KAZMERSKI, L. L.; SARVER, T.; AL-QARAGHULI, A. A comprehensive review of the impact of dust on the use of solar energy: History, investigations, results, literature, and mitigation approaches. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p. 698–733, 2013.

KAYATEKIN, I.; CELIK, E.; KESKIN, I.; AZEM, F. A.; ÖZKAN, E. Al₂O₃–TiO₂ thin films on glass substrate by sol–gel technique. **Materials Characterization**, v. 58, p. 349–357, 2007.

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

KERMADI, S.; AGOUDJIL, N.; SALI, S.; BOUMAOUR, M.; BOURGEOIS, S.; MARCO DE LUCAS, M. C. Sol-gel synthesis of xTiO₂(100 – X)SiO₂ nanocomposite thin films: structure, optical and antireflection properties. **Thin Solid Films**, v. 564, p. 170–178, 2014.

KIKUCHI, N.; TONOOKA, K. Super-hydrophilic and solar-heat-reflective coatings for smart Windows. **Thin Solid Films**, v. 532, p. 147–150, 2013.

KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.81, p.167-249, 1999.

LANDAU, L.; LEVICH, B. Dragging of a liquid by a moving plate. **Acta Physicochim**, v. 17, p. 42–54, 1942

LEE, K; LEE, S. H. Influence of SiO₂ interlayer on the hydrophilicity of TiO₂/SiO₂/glass produced by RF-magnetron sputtering, **Materials Letters**, v. 61, p. 3516–3518, 2007.

LENG, Y. **Materials Characterization - Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**. 1st ed. Singapore: Ed. John Wiley & Sons, 2008.

LIS, S.; LUKOWIAK, A.; DYLEWICZL, R.; PATELAL, S.; MARUSZEWSKI, K. **SiO₂ - TiO₂ Thin Film for Integrated Optics**. In: International Students and Young Scientists Workshop, 2006, Wroclaw University of Technology, Wroclaw, Poland.

LUO, C.; CHUANG, L.; YANG, S. The structure and mechanical properties of thick rutile-TiO₂ films using different coatings treatments. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 297-303, 2011.

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.

MARMUR, A. The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability. **Langmuir**, v. 20, p. 3517-3519, 2004.

MELLOTT, N. P.; DURUCAN, C.; PANTANO, C. G.; GUGLIELMI, M. Commercial and laboratory prepared titanium dioxide thin films for self-cleaning glasses: Photocatalytic performance and chemical durability. **Thin Solid Films**, v. 502, p. 112 – 120, 2006.

MIKI, T.; NISHIKAWA, K.; SUZUKI, K.; KATO, K. Preparation of nanoporous TiO₂ film with large surface area using aqueous sol with trehalose. **Materials Letters**, v. 58, p. 2751– 2753, 2004.

MORAIS, E. A. **Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**. 2002. 117f. Dissertação (Mestrado) – Ciência e Engenharia de Materiais; Universidade de São Paulo, São Carlos.

NAKAMURA, M.; KOBAYASHI, M.; KUZUYA, N.; KOMATSU, T.; MOCHIZUKA, T. Hydrophilic property of SiO₂/TiO₂ double layer films. **Thin Solid Films**, v. 502, p. 121 – 124, 2006.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.13, p. 169– 189, 2012.

NASCIMENTO, G. L. T. **Caracterização de ORMOSILs na forma de monólitos e filmes finos preparados pelo processo sol-gel para aplicações ópticas**. 2007. 167f. Tese (Doutorado) – Ciências-Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; GONÇALVES, R. R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating". **Química Nova**, v.26, n.5, p. 674-677, 2003.

NOCÚN, M.; KWASNY, S.; ZONTEK, J. Optical properties of SiO₂/TiO₂ thin layers prepared by sol–gel method. **Optica Applicata**, v. XLI, p. 979-987, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v.21, n.1, 1998.

PAEZ, L. R.; MATOUSEK, J. Properties of sol-gel TiO₂ layers on glass substrate. **Ceramics Silikaty**, v. 48, p.66-71, 2004.

PAKDEL, E.; DAOUD, W. A.; WANG, X. Self-cleaning and superhydrophilic wool by TiO₂/SiO₂ nanocomposite. **Applied Surface Science**, v.275, p. 397– 402, 2013.

PARKIN, I. P.; PALGRAVE, R. G. Self-cleaning coatings. **Journal of Materials Chemistry**, v.15, p. 1689-1695, 2005.

QUAGLIARINI, E.; BONDIOLI, F.; GOFFREDO, G. B.; CORDONI, C.; MUNAFÒ, P. Self-cleaning and de-polluting stone surfaces: TiO₂ nanoparticles for limestone. **Construction and Building Materials**, v. 37, p. 51–57, 2012.

QUAGLIARINI, E.; BONDIOLI, F.; GOFFREDO, G. B.; LICCIULLI, A.; MUNAFÒ, P. Self-cleaning materials on Architectural Heritage: Compatibility of photo-induced hydrophilicity of TiO₂ coatings on stone surfaces. **Journal of Cultural Heritage**, 2012.

QUAN, X.; SU, Y.; CHEN, S.; ZHAO, H.; SU, Y. Z. Y.; CHEN, S.; ZHANG, Y. A silicon-doped TiO₂ nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 2167-2172, 2008.

QUE, W.; SUN, Z.; ZHOU, Y.; LAM, Y. L.; CHAN, Y. C.; KAM, C. H. Optical and mechanical properties of TiO₂/SiO₂/organically modified silane composite films prepared by sol-gel processing. **Thin Solid Films**, v. 359, p. 177-183, 2000.

RAHMANI, E.; AHMADPOUR, A.; ZEBARJAD, M. Enhancing the photocatalytic activity of TiO₂ nanocrystalline thin film by doping with SiO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 709-713, 2011.

SAKAI, N.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K. Quantitative Evaluation of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties of TiO₂ Thin Film Surfaces by the Reciprocal of Contact Angle. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 1028-1035, 2003.

SANJABI, S.; NEJAND, B. A.; AHMADI, V. The effect of sputtering gas pressure on structure and photocatalytic properties of nanostructured titanium oxide self-cleaning thin film. **Vacuum**, v. 85, p. 400-405, 2010.

SHANG, J.; CHAI, M.; ZHU, Y. Photocatalytic degradation of polystyrene plastic under fluorescent light. **Environmental Science & Technology**, v.37, n. 19, p. 4494-4499, 2008.

SHARMA, S. D.; SAINI, K. K.; KAR, M.; SINGH, D.; SHARMA, C. P.; Structural and optical properties of TiO₂ thin films derived by sol-gel dip coating process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, p. 2469–2473, 2007.

SILVA, R. F. **Filmes de óxido de zinco dopado com alumínio ou európio: preparação e caracterização**. 2001. 127f. Tese (Doutorado) – Ciências-Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

SILVA NETO, J. T. **Propriedades ópticas e estruturais de filmes finos de TiO₂ produzidos pelo processo sol-gel**. 2013. 99f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Materiais; Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SKOOG D.A.; HOLLER F.J.; NIEMAN T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5^a ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2002.

SUCIU, R.; ROSU, M.; SILIPAS, T.; BIRIS, A. R.; BRATU, I.; INDREA, E. TiO₂ thin films prepared by spin coating technique. **Revue Roumaine de Chimie**, v. 56, p. 607-612, 2011.

TAHERI-NASSAJ, E.; BIGLU, Y. F. G. Investigation of phase separation of nano-crystalline anatase from TiO₂-SiO₂ thin film. **Ceramics International**, v. 39, p. 2511–2518, 2013.

THANACHAYANONT, C.; EUVANANONT, C.; JUNIN, C.; INPOR, K.; LIMTHONGKUL, P. TiO₂ optical coating layers for self-cleaning applications. **Ceramics International**, v. 34, p. 1067–1071, 2008.

VALTIERRA, J. M.; REYES, C. F.; ORTIZ, J. R.; MARTÍNEZ, G. C. Self-Cleaning Test of Doped TiO₂-Coated Glass Plates under Solar Exposure. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 598–606, 2009.

VIANA, M. M. **Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO₂ e de Ag/TiO₂ produzidos pelo processo sol-gel**. 2011. 138f. Tese (Doutorado) – Ciências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

VILAR, M. A. **Obtenção de TiO₂ pelo Método Pechini Visando o Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas para Tratamento de Água**. 2004. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

VIVAR, M.; HERRERO, R.; MORETÓN, R.; MORENO, F. M.; SALA, G. **Effect of soiling on PV concentrators: Comparison with flat modules**. Instituto de Energía Solar, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, 2008.

WATANABE, T.; NAKAJIMA, A.; WANG, R.; MINABE, M.; KOIZUMI, S.; FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. **Thin Solid Films**, v. 351, p. 260-263, 1999.

YANG, H.; TAO, Q. Sol-Gel Synthesis and Characterization of CeOx-SiO₂-TiO₂ Thin Films. **Journal of the American Ceramic Society**, v.93, p. 1056-1061, 2010.

YU, J.; ZHOUA, M.; YU, H.; ZHANG, Q.; YU, Y. Enhanced photoinduced super-hydrophilicity of the sol-gel-derived TiO₂ thin films by Fe-doping. **Materials Chemistry and Physics**, v. 95, p. 193–196, 2006.

ZOPPI, R. A.; MORTEAN, N. H. R. Dióxido de titânio sol-gel: propriedades e comportamento eletrocromico. **Química Nova**, v. 23, p. 727-732, 2000.