



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE
TiO₂ POR SOL-GEL E EVAPORAÇÃO *e-BEAM***

Rosana Rocha Cunha

**Belo Horizonte-MG
2013**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE
TiO₂ POR SOL-GEL E EVAPORAÇÃO *e-BEAM***

Rosana Rocha Cunha

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientadora: Prof^a Dra. Angela de Mello Ferreira.

Banca Examinadora:

Prof^a Dra. Angela de Mello Ferreira (Orientadora).

Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

Prof. Dr. Luzia Sergina de França Neta

Monografia Aprovada em 04 de Setembro de 2013

**Belo Horizonte-MG
2013**

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, pois todos os recursos me foram dados para alcançar meus objetivos, com disciplina e responsabilidade.

Agradeço à minha orientadora, Prof^a. Angela de Mello, pela oportunidade de trabalharmos juntas, pela boa vontade ao longo dessa trajetória e pelos conhecimentos compartilhados.

Agradeço ao Paulo de Paiva pelo apoio no tratamento das imagens de Microscopia de Força Atômica.

Agradeço ao Prof^o Lívio Jacques pelo apoio nas medidas de ângulo de contato.

Agraço ao João Trajano e Magnum Augusto pela experiência compartilhada.

Agradeço também, aos professores Claudinei Calado e Luzia França, por aceitarem compor a Banca e integrar mais conhecimento e senso crítico ao trabalho desenvolvido.

Agradeço aos meus queridos pais e familiares pelo apoio incondicional, aos amigos pelo companheirismo e ao Fernandes, pelo amor e dedicação.

"É melhor lançar-se à luta em busca do triunfo, mesmo expondo-se ao insucesso, do que ficar na fila dos pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, por viverem nessa penumbra cinzenta de não conhecer vitória e nem derrota"
Franklin D. Roosevelt

LISTA DE ABREVIATURAS

Å - Ångström

AFM – Atomic Force Microscopy - Microscopia de Força Atômica

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

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

CVD – Chemical Vapor Deposition - Deposição química em fase vapor

DSA - *Drop Shape Analyser* – Analisador de forma de gota

ICCD - *International Centre for Diffraction Data*

e-beam – *Electron beam* - Evaporação por Feixe de Elétrons

eV – Elétron-volt

nm – Nanômetro

pH - Potencial Hidrogeniônico

PM – Peso molecular

PVD - *Physical Vapor Deposition* - Deposição física em fase vapor

PQR- *Rapid thermal processing* – Processamento térmico rápido

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

UV – Ultravioleta

UVC – Radiação com comprimento de onda na faixa 280 – 100 nm

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

Vis – Visível

XRD - Difractometria de Raios X

%T - % de Transmitância

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 1 - Diferentes formas cristalinas do TiO ₂ (COELHO, 2008)	4
Figura 2 - Ângulo de contato e molhabilidade	7
Figura 3 - escoamento de gota de água considerando superfícies (esquerda) comum e (direita) hidrofóbica (Efeito Lotus®) [adaptada de BENEDIX, et al, 2000].....	8
Figura 4 - Representação esquemática de algumas possibilidades de formação de radicais a partir da irradiação da titânia por radiação ultravioleta.....	9
Figura 5 - Fluxograma descritivo da rota de síntese sol-gel	14
Figura 6 - Esquema do processo de deposição <i>dip-coating</i> : (a) imersão e deposição (b) emersão/deposição (c) evaporação (Adaptado de <i>www.ahk-service.de</i> , 2012)	18
Figura 7 - Processo de <i>Dip-coating</i> no estado estacionário (SILVA (2001). ..	19
Figura 8 – Possíveis etapas do método sol-gel, desde os precursores em soluções até os óxidos cristalinos, mostrando o esquema do processo de gelificação para (a) sistemas poliméricos e (b) sistemas coloidais (<i>Adaptado de SILVA FILHO, 2007</i>).	19
Figura 9 - Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por <i>spin-coating</i> (<i>Adaptado de NASSAR et al, 2003</i>).....	21
Figura 10 – Esquema ilustrando a formação de aerogel e xerogel, com redução de volume na transição de gel para xerogel (Adaptado de BRINKER <i>et al.</i> , 1990).	22
Figura 11 : Esquema da evaporação por feixe de elétrons (<i>e-beam evaporation</i>).....	23
Figura 12 : Difração de raios X por um cristal (HOLLER, <i>et al.</i> , 2009).....	25
Figura 13 : Método típico de detecção da flexão da alavanca.....	27
Figura 14 : Representação dos modos de operação em AFM: (a) modo contato, (b) modo não-contato e (c) modo intermitente (<i>Adaptado de FERREIRA, et. al.</i> , 2006)	28
Figura 15 - Definição do ângulo de contato θ entre uma gota e uma superfície (<i>Do próprio autor</i>)	30
Figura 16 - Forças atuando em átomos/moléculas no interior e da superfície de um líquido promovendo a tensão superficial.....	31
Figura 17 - Dependência do ângulo de contato da gota com a energia livre de superfície e com a tensão superficial do líquido	33

Figura 18: Solução precursora (Sol)	35
Figura 19: Instrumento <i>Dip-coating</i>	36
Figura 20 – Kenosistec® UHV <i>Thin Film Equipment</i> - Equipamento de deposição de filmes finos com tecnologia <i>e-beam</i> e evaporação térmica	38
Figura 21 - Equipamento utilizado no tratamento térmico dos filmes de TiO ₂ depositados por evaporação <i>e-beam</i> : RTP - AS-One Annealsys®	39
Figura 22: Instrumento de Medição de ângulo de contato – <i>Drop Shape Analyser DSA 100</i> da Krüss®. Fonte: <i>www.kruss.de</i>	42
Figura 23 - Câmera contendo lâmpada UVC (280 – 100 nm) utilizada para irradiar as amostras	42
Figura 24 - Filmes finos de TiO ₂ depositados no vidro pelo método (a) Sol-gel e (b) Evaporação <i>e-beam</i>	43
Figura 25 - Difrátogramas de raios X dos filmes finos de TiO ₂ depositados pelo método sol-gel sobre borossilicato e tratados termicamente nas temperaturas consideradas a direita. O perfil característico da fase Anatócio é mostrado na parte inferior do gráfico	44
Figura 26 - Difrátogramas de raios X (Obtidos em Equipamento Brucker®) dos filmes finos de TiO ₂ depositados pelo método de Evaporação <i>e-beam</i> sobre borossilicato e tratados termicamente nas temperaturas indicadas	45
Figura 27 – Imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes finos de TiO ₂ depositados sobre substratos de borossilicato em 5 camadas pelo método sol-gel	47
Figura 28 - Imagens (3D) de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes finos de TiO ₂ depositados sobre substratos de borossilicato em 5 camadas pelo método sol-gel	48
Figura 29 - Medida de Rugosidade (Adaptado de < http://www.rebrac.com.br >)	49
Figura 30 – Imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes finos de TiO ₂ depositados sobre substratos de borossilicato pelo método de Evaporação <i>e-beam</i>	50
Figura 31 - Imagens topográficas (3D) de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes finos de TiO ₂ depositados sobre substratos de borossilicato pelo método de Evaporação <i>e-beam</i>	51
Figura 32 - Espectro de transmitância dos filmes depositados por sol-gel e evaporação <i>e-beam</i> na região UV-Vis	52
Figura 33 – Método de determinação do ângulo de contato (Adaptado de http://www.ufpi.br , 2013)	54

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 - Picos de referência relacionados aos planos cristalográficos da fase anatásio	44
Tabela 2 - Resultados das medidas de ângulo de contato	55
Tabela 3 - Compilação dos resultados - comparação das duas técnicas	57

RESUMO

ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO₂ POR DIFERENTES TÉCNICAS

CUNHA, R. R.; FERREIRA, A. M.

Neste trabalho foi realizado um estudo dos diferentes métodos de deposição de filmes finos de dióxido de titânio para funcionalização de superfícies. Os métodos Sol-gel e Evaporação por feixe de elétrons (*e-beam*) foram empregados na obtenção de filmes nanoestruturados de TiO₂ depositados em substrato de vidro borossilicato. O recobrimento de vidro e outros materiais com filmes finos de TiO₂ confere propriedades funcionais às superfícies destes materiais como, por exemplo, a capacidade autolimpante, uma propriedade que está relacionada com a hidrofiliabilidade fotoinduzida e que pode ser explorada em vidros de módulos fotovoltaicos, dentre outras aplicações tecnológicas. No método sol-gel, que é uma técnica química de deposição em fase líquida, utilizou-se o tetraisopropóxido de titânio como precursor e a deposição foi feita por imersão do substrato no sol com velocidade controlada (*dip-coating*). Na evaporação *e-beam*, que é uma técnica física de deposição em fase vapor (*PVD*), partiu-se do TiO₂ sólido com 99,99% de pureza. Em ambas as técnicas as amostras passaram por diferentes tratamentos térmicos, que provocaram modificações estruturais nos filmes. Após a cura, os filmes finos obtidos foram caracterizados com relação às fases cristalinas presentes, espessura, tamanho de partícula, rugosidade, transmitância e molhabilidade. Por meio da técnica de difração de raio X de baixo ângulo foi possível identificar a cristalinidade da fase anatásio. A espessura dos filmes foi medida por perfilometria e AFM, obtendo-se valores próximos de 170 nm. A Microscopia de Força Atômica também possibilitou a avaliação da topografia, rugosidade e tamanho de partícula dos filmes. O perfil óptico de transmitância das placas de vidro funcionalizadas foi medido por espectrofotometria UV-Vis. O caráter hidrofílico/hidrofóbico dos filmes finos foi avaliado através de medidas do ângulo de contato formado entre uma gotícula de água a superfície do filme, comprovando-se a hidrofiliabilidade fotoinduzida da fase anatásio. Todas essas propriedades são importantes na avaliação da potencialidade de aplicação dos filmes de TiO₂ como superfícies autolimpantes. Com essa caracterização das superfícies obtidas foi possível avaliar as mudanças na estrutura e, conseqüentemente, nas propriedades que ocorreram nas mesmas em função do tratamento térmico e técnica empregada. Assim, foi realizado um estudo comparativo das duas técnicas de deposição de filmes finos de TiO₂, visando a aplicabilidade dos mesmos como superfícies autolimpantes de módulos fotovoltaicos.

Palavras-chave: Dióxido de titânio, filmes finos, autolimpante.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1. Objetivos	3
1.1.1. Objetivo Geral	3
1.1.2. Objetivos Específicos	3
2. Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica	4
2.1. Dióxido de Titânio e suas aplicações	4
2.2. Superfícies Autolimpantes	6
2.3. Técnicas de Obtenção de Filmes Finos	10
2.3.1. Obtenção de Filmes Finos pelo Método Sol-gel	11
2.3.1.1. <i>Processos de Recobrimento via Sol-gel e Mecanismos de Formação da Película do Filme</i>	17
2.3.2. Obtenção de Filmes Finos pela Técnica de Evaporação por feixe de elétrons (<i>e-beam</i>)	22
2.4. Técnicas de Caracterização	24
2.4.1. Análise por Difratomia de Raios X (XRD)	24
2.4.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)	26
2.4.3. Espectrometria no Ultravioleta-Visível	28
2.4.4. Medida de ângulo de contato	29
3. Materiais e Métodos	33
3.1. Obtenção dos filmes pelo método Sol-gel	34
3.1.1. Preparo das Soluções Precursoras	34
3.1.2. Obtenção dos filmes finos	35
3.1.3. Tratamento Térmico	36
3.2. Obtenção dos filmes pelo método de evaporação <i>e-beam</i>	37

3.2.1. Tratamento térmico (RTP)	38
3.3. Caracterização dos Filmes Finos	40
3.3.1. Análise por Difractometria de Raios X (XRD).....	40
3.3.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)	40
3.4. Testes de aplicação	41
3.4.1. Medida da Transmitância na faixa UV-Vis.....	41
3.4.2. Testes de Hidrofobicidade/ Hidrofilicidade	41
4. Resultados e Discussão	43
4.1. Obtenção dos Filmes Finos	43
4.2. Caracterização dos Filmes Finos	43
4.2.1. Análise por Difractometria de Raios X (XRD).....	43
4.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)	46
4.3. Resultados dos Testes de aplicação.....	52
4.3.1. Medida da Transmitância na faixa UV-Vis.....	52
4.3.2. Testes Hidrofobicidade/Hidrofilicidade	53
4.4. Comparação das duas técnicas	56
5. Conclusão e Consideração finais.....	58
5.1. Sugestões para Trabalhos Futuros	58
6. Referências Bibliográficas	59
7. Anexos	59
7.1. Tabela 3 - Reagentes utilizados no método Sol-gel	64
7.2. Tabela 5 – Especificações dos equipamentos utilizados.....	65

1. INTRODUÇÃO

A busca por fontes alternativas de energia tem aumentado em todo o mundo em decorrência do aumento na demanda energética global, do preço elevado dos combustíveis fósseis causado por crises políticas em regiões de exploração e, principalmente, da preocupação com as questões ambientais relacionadas com esta e outras fontes de energia. Como consequência, o uso de energia gerada por células fotovoltaicas também tem aumentado concomitantemente, uma vez que os sistemas PV (*Photovoltaic*) ou CPV (*Concentrating Photovoltaics*) convertem a radiação solar em eletricidade, sem produzir resíduos ou emitir CO₂, evitando-se impactos ambientais. Isto é, trata-se de tecnologia limpa que pode solucionar as questões mencionadas.

Atualmente, plantas com enormes áreas de módulos fotovoltaicos já estão em operação, e com isso surgiram muitos problemas associados à contaminação por poeira na superfície desses módulos, decorrente de poluição e/ou fenômenos naturais. Essas sujidades diminuem a eficiência de absorção dos raios solares e, conseqüentemente, diminui o desempenho elétrico das células. Estudos de HIROSE *et al.*, 2009 relataram que, por esse motivo, as perdas de potência alcançaram valores próximos de 15% para períodos não chuvosos e 6% para o ano todo. Outros, que consideram o tipo de célula, mostram que o acúmulo de sujidades nos módulos das células fotovoltaicas podem causar redução do desempenho dos mesmos de até 26.2% dependendo do tipo do módulo (VIVAR *et al.*, 2008).

As partículas de sujidades produzem dispersão de luz na superfície do vidro de proteção num efeito denominado de *Soiling effect*, que obviamente está relacionado com as condições ambientais de poluição, erosão e chuva, esta que minimiza o efeito. Para sistemas com concentradores (CPV-*concentrating Photovoltaics*), este efeito é ainda mais crítico em comparação aos módulos planos (PV), pois os sistemas ópticos coletam a radiação solar direta e a concentra sobre a célula solar. Em um sistema de CPV, toda a radiação direta que não é recolhida pelo sistema óptico de focagem é perdida (VIVAR, 2008).

Por ocuparem milhares de metros quadrados, a limpeza dessas células é uma medida inviável, pois não é prático e nem barato. É neste contexto que o presente trabalho busca desenvolver superfícies autolimpantes, obtidas pela deposição de filmes nanoestruturados de TiO_2 em vidro borossilicato obtendo-se uma superfície (super)hidrofílica. Este material possui um grande potencial de aplicação nas células fotovoltaicas, minimizando as perdas na eficiência por manter a transparência necessária. E este é o maior desafio desta proposta, isto é, associar a propriedade autolimpante sem comprometer a transparência das placas de vidro, pois as superfícies das células devem ser transparentes no intervalo de 300 – 1700 nm. Ou seja, o objetivo principal é o desenvolvimento de recobrimentos baseados em filmes finos funcionais para os vidros de proteção dos módulos de células fotovoltaicas conferindo o efeito autolimpante aos mesmos.

Assim como as células fotovoltaicas, que foram desenvolvidas para tentar reproduzir a fotossíntese convertendo a luz solar em energia, as superfícies autolimpantes também foram inspiradas na natureza, isto é, no *efeito lótus*, um efeito hidrofóbico natural que as folhas das árvores, principalmente a de lótus, exibem após a chuva ou no orvalho da manhã. Assim como as folhas, que devem se manter limpas para aumentar a eficiência de absorção dos raios solares proporcionando a fotossíntese, nas células fotovoltaicas deve ocorrer o mesmo para que se obtenha a maior potência possível. Ou seja, como já observado por Aristóteles, “A arte imita a natureza”, lembrando que na época do filósofo a arte tinha o sentido de “técnica”. Ou seja, a ciência se inspira na natureza.

As superfícies Autolimpantes são potencialmente aplicáveis em muitas outras possibilidades, como por exemplo, telhados, janelas de edifício e para-brisas, nas quais se diminuiriam custo de manutenção e limpeza.

Atualmente, com o advento e desenvolvimento da Nanotecnologia, o estudo de materiais poliméricos, cerâmicos, metálicos e compósitos foi impulsionado devido às novas propriedades e aplicações tecnológicas possibilitadas em dimensões nanométricas. Nesse contexto, os estudos com o dióxido de titânio tem recebido atenção especial devido às suas propriedades vantajosas como estabilidade física e química, amplo espectro antibiótico, além de ser um composto inorgânico de baixa toxicidade (SILVA,

et al, 2010). Apesar do grande progresso que as ciências dos materiais têm conquistado nos últimos anos, existem ainda desafios tecnológicos que incluem o desenvolvimento de materiais mais sofisticados e especializados, como as superfícies autolimpantes, que podem ser obtidas pela funcionalização de superfícies finas de TiO_2 , que é a proposta deste trabalho.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho consiste no estudo da deposição de TiO_2 na forma de filmes finos, preparados mediante processamento sol-gel e evaporação *e-beam*, para que sejam aplicados como superfícies autolimpantes, visando minimizar a queda de rendimento dos módulos fotovoltaicos causada pelo acúmulo de sujidades nos mesmos.

1.1.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- 1.** Estudar as rotas de síntese e deposição dos filmes finos de TiO_2 de forma a conhecer os métodos e as condições ótimas para obtenção dos filmes com a morfologia e as propriedades desejadas.
- 2.** Realizar um estudo comparativo das propriedades dos filmes finos de TiO_2 obtidos pela metodologia sol-gel com os filmes de TiO_2 obtidos em Evaporador com feixe de elétrons (*e-beam*).
- 3.** Realizar a caracterização das superfícies obtidas e avaliar as mudanças na estrutura, morfologia e textura ocorridas nos mesmos em função do tratamento térmico.
- 4.** Avaliar o caráter hidrofílico/hidrofóbico dos filmes finos através de medidas do ângulo de contato entre as superfícies e gotículas de água, visando à aplicação almejada (superfícies autolimpantes).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Dióxido de Titânio (TiO₂) e suas Aplicações

O dióxido de titânio, TiO₂, também conhecido como *óxido de titânio (IV)* ou *titânia*, tem sido utilizado em diversas aplicações industriais, tais como em eletrônica, aplicações fotocatalíticas, tintas (pigmento branco PW-6 ou CI 77891), na indústria alimentícia (corante E171) e cosméticos, como em protetor solar. É um material semicondutor e se apresenta em formas estruturais distintas, as três fases principais são: Anastásio, Bruquita e Rutilo que são tetragonal, ortorrômbica e tetragonal, respectivamente, como mostrado na Figura 1.

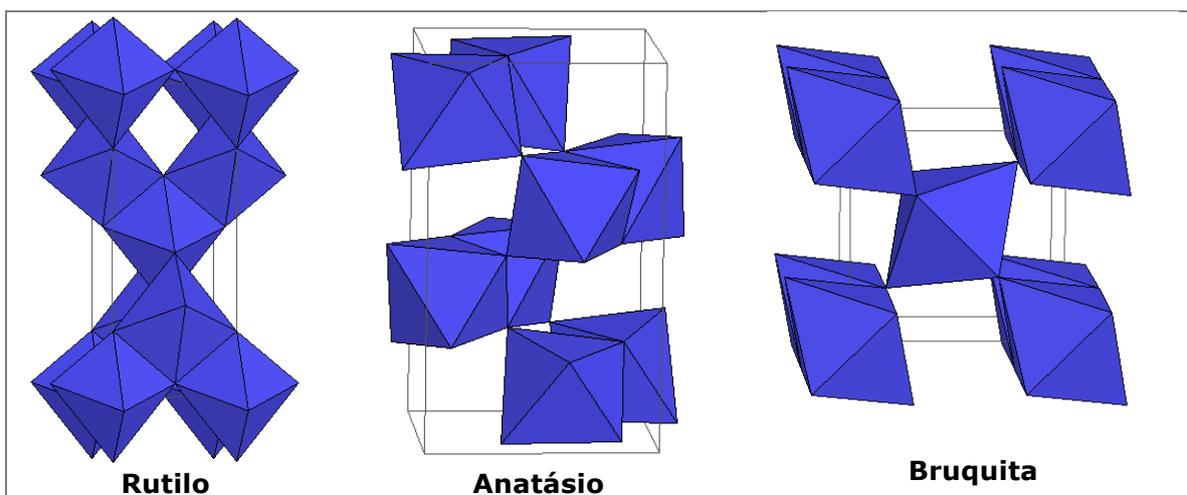


Figura 1 – Diferentes formas cristalinas do TiO₂ (Adaptado de VIANA, 2011)

Anastásio e Bruquita são fases metaestáveis, e podem se converter para a fase cristalina rutilo, que é termodinamicamente a mais estável. Juntamente com a fase anatásio, o rutilo possui maior destaque em função de sua abundância na natureza, além de ser produzido comercialmente (VIANA, 2011). O rútilo é a fase mais utilizada na indústria das tintas devido à sua estabilidade química e capacidade de difração da luz. Anastásio é a fase cristalina mais difícil de se obter, mas é a mais fotoativa (LI *et al.*, 2005), sendo assim a fase preferida para aplicação em células fotovoltaicas (PARK *et*

al., 2000). Ela é estável até 600°C, acima desta temperatura ocorre a conversão em fase rutilo, perdendo praticamente toda a fotoatividade (AMORESI *et al.*, 2010). A bruquita, a fase menos estudada, pode dar origem à fase rútilo a baixas temperaturas.

Sistemas constituídos por TiO₂ têm atraído interesse em várias áreas de pesquisa por possibilitar inúmeras aplicações tecnológicas em diferenciados ramos da indústria e que estão atreladas à melhoria da qualidade de vida das pessoas. Além das aplicações já mencionadas, as propriedades semicondutoras do TiO₂ possibilitam as aplicações fotocatalíticas, principalmente envolvendo a fotodegradação de poluentes orgânicos (ZHAO, 2005), propriedade que pode ser explorada no tratamento de efluentes. Estes estudos exploram os mecanismos que levam à formação de espécies radicalares responsáveis pelo processo de degradação. Nestes mecanismos, o semicondutor converte luz de alta energia, como a luz UV-A, em potencial de carga de superfície no material, que transforma as moléculas de água e de oxigênio dissolvido em radicais com alto poder oxidante que degrada os compostos orgânicos a gás carbônico e água (AMORESI *et al.*, 2010).

A utilização do TiO₂ na forma de pós exibe dificuldades para remoção do material particulado depois de finalizado o processo. Por isso, o desenvolvimento na forma de filmes finos imobilizados em substratos transparentes a luz UV-Visível, como o vidro borossilicato, é de grande interesse (AMORESI *et al.*, 2010).

O dióxido de titânio é um semicondutor com um *band gap* de aproximadamente 3,2 eV e um índice de refração que varia entre 2,5 a 2,9 dependendo da fase (VIANA, 2011). Como resultado de seu alto índice de refração, também é utilizado como película anti-refletora em células solares de Si e muitos outros dispositivos ópticos. Como é um semicondutor de *gap* "largo" de energia (3,2 eV), ele absorve principalmente na região de 300 a 400 nm e apenas 3-5% da luz solar já é capaz de ativar suas propriedades fotocatalíticas (JI & ANPO, 2010). Por este motivo, desde a década de 80 estão sendo investidos muitos esforços em desenvolver a segunda geração de fotocatalisadores envolvendo TiO₂, que possam operar não apenas abaixo do UV mas também na região do visível (ANPO & TAKEUCH, 2003; JI *et al.*, 2010).

Outros estudos sobre o TiO_2 se referem ao seu caráter super-hidrofílico (SHU, *et al*, 2008; MASAHASHI, *et al*, 2008) e super-hidrofóbico (NAKAJIMA, *et al*, 2001) que propiciam a característica autolimpante.

O mercado globalizado cada vez mais competitivo busca incessantemente soluções que gerem inovação em processos e produtos. Um grande número de descobertas e invenções recentes, relacionadas à modificação de superfícies de materiais por deposição de filmes finos micrométricos e nanométricos, está revolucionando as indústrias de semicondutores, metalúrgica e vidreira. Como exemplo, tem-se o vidro Active™, desenvolvido pelo maior fabricante mundial de vidros, ele tem em sua superfície um filme de TiO_2 depositado via um spray pirolítico CVD (deposição química via vapor). O filme é capaz de desempenhar o fenômeno de fotocatalise e exercer função autolimpante quando exposto à radiação ultravioleta do sol (PASCOALI, 2007).

Apesar de várias empresas multinacionais terem lançado produtos que incorporam revestimentos autolimpantes atualmente, ainda há muito potencial nesse campo.

2.2. Superfícies Autolimpantes

A tecnologia de recobrimentos autolimpantes se divide em duas categorias: recobrimentos hidrofóbicos e recobrimentos hidrofílicos (BENEDIX, *et al*, 2000). Dependendo do tipo de deposição bem como da rugosidade e energia superficial do material obtido, os filmes de TiO_2 podem ser hidrofóbicos ou hidrofílicos (NAKAJIMA *et al.*, 2001; VIANA, 2011).

O estudo da molhabilidade de superfícies é feito a partir da medida do ângulo de contato (θ) formado entre a superfície e uma gota de água, como mostrado na Figura 2. Quando o ângulo θ é menor que 90° a superfície apresenta molhabilidade considerável quando em contato com a água, e essa superfície é chamada de hidrofílica. Se o ângulo for menor que 5° , a superfície é completamente molhada sendo denominada de super-hidrofílica. Quando θ é maior que 90° a superfície apresenta baixa molhabilidade e é, portanto, hidrofóbica. Superfícies que apresentam ângulo de contato com a

água acima 120° são chamadas super-hidrofóbicas (CASSIE et al., 1954). Os fundamentos da medida de ângulo de contato serão melhores abordados mais adiante.

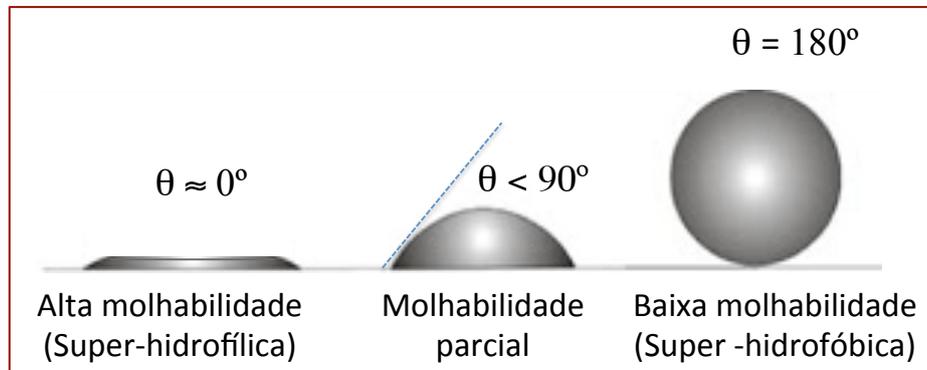


FIGURA 2 – Ângulo de contato e molhabilidade (Do próprio autor).

Superfícies de baixa molhabilidade são caracterizadas por baixa energia superficial conjugada com alta rugosidade, de modo que o inverso também é verdadeiro.

No caso dos recobrimentos hidrofóbicos, as gotas de água apresentam elevado ângulo de contato com a superfície, conferindo baixa molhabilidade ao material, isto é, as gotas não molham a superfície e escoam por ela carregando consigo a sujeira, como mostrado na Figura 3. Este princípio é baseado nas propriedades hidrofóbicas da superfície de algumas plantas com destaque para a planta *Lotus*, nativa do sudeste da Ásia que dá nome ao efeito de super-hidrofobicidade de algumas superfícies, conhecido como *Lotus Effect*[®].

Em contrapartida, quando se tem o recobrimento hidrofílico, o mecanismo autolimpante é dependente da radiação ultravioleta ou visível que conjuntamente com a fotoatividade e alta molhabilidade da superfície são capazes de degradar compostos orgânicos que compõem a sujeira adsorvida na mesma (VIANA, 2011).

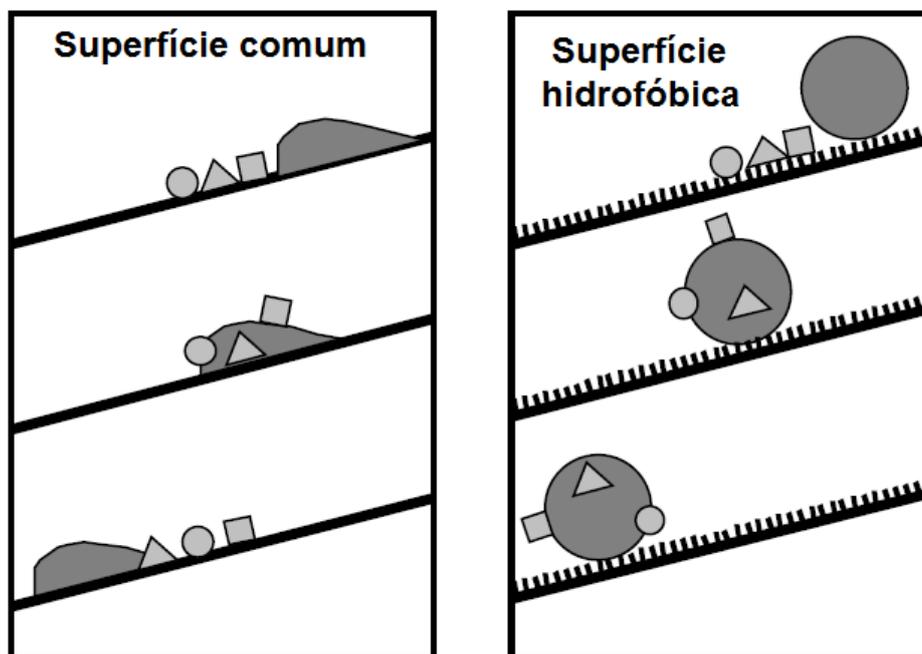
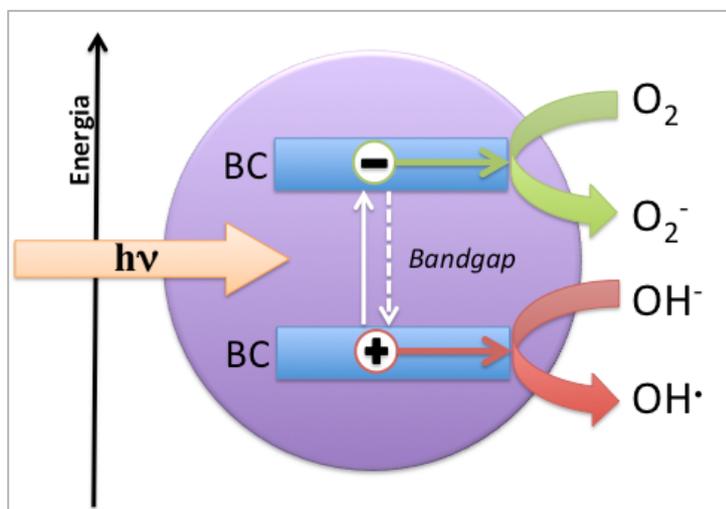


FIGURA 3 – Escoamento de gota de água considerando superfícies (esquerda) comum e (direita) hidrofóbica – Efeito Lotus[®] (Adaptada de BENEDIX, et al, 2000)

Semicondutores possuem potencial para serem utilizados como fotocatalisadores devido às suas estruturas eletrônicas serem caracterizadas por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia. Quando um fóton incide sobre a superfície de um semicondutor com energia $h\nu$, igual ou maior à energia de *bandgap* do semicondutor, um elétron é promovido da BV para BC, gerando um buraco (h^+) na banda de valência. O elétron e o buraco podem recombinar-se, liberando a energia investida em forma de calor, ou reagir com aceptores e doadores de elétrons, respectivamente, que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor (MOURÃO *et al.*, 2009). A Figura 4 ilustra esse processo, no qual a hidroxila é o doador, formando-se o radical hidroxila. Este radical, por sua vez, sequestra um elétron de uma molécula eletrodoadora, que pode sofrer cisão em fragmentos cada vez menores até recombinar-se com uma espécie eletroativa. De modo semelhante, o elétron da banda condutora também induz a formação de radicais, como o radical superóxido, reagindo com o O_2 do meio, por exemplo. Este radical pode transferir um elétron excedente a moléculas eletrorreceptoras, que também sofrem cisões, até que esse elétron

excedente seja recebido por uma espécie eletrodeficiente.

Figura 4 – Representação esquemática de algumas possibilidades de



formação de radicais a partir da irradiação da titânia por radiação ultravioleta. Em que BV representa a Banda de valência, BC a banda de condução e $h\nu$ representa a energia do fóton, sendo h a constante de Planck e ν a frequência da onda ($\lambda = (c/\nu) < 388 \text{ nm}$). (Do próprio autor).

Deste modo, a capacidade fotocatalítica da titânia é observada em ambientes com alto grau de umidade relativa ou em meio aquoso, quando uma quantidade considerável de grupos hidroxila estão ligados à superfície (SILVA FILHO, 2007).

Na ausência de "sequestradores" apropriados para os buracos e elétrons, a energia armazenada é dissipada dentro de poucos nanosegundos pela recombinação destes. Caso um "sequestrador" consiga prender o elétron, a recombinação é prevenida e reações redox subsequentes podem ocorrer, como mostrado. O TiO_2 na fase anatásio demonstrou ser até momento o semicondutor mais adequado para utilização em fotocatalise devido à sua pequena taxa de recombinação. As suas características espectrais de absorção – *bandgap* em 3,2 eV, correspondente a absorção óptica em 387 nm – permitem a sua excitação nas regiões de UVC (200-280 nm), UVB (280-320 nm), UVA (320-380 nm) e quando excitado eletronicamente exibe alto poder de oxidação devido ao buraco (h^+) na

banda de valência (MOURÃO *et al.*, 2009). Ou seja, o dióxido de titânio pode ser ativado por radiação solar, promovendo reações radicalares de oxidação e, conseqüentemente, a decomposição dos compostos nele adsorvidos.

Então, como já explicitado, O filme de TiO_2 quando irradiado com luz ultravioleta ganha energia suficiente para que um elétron passe da banda de valência para a banda de condução, isto é, isso possibilita seu deslocamento pelo cristal. Ao alcançar a superfície este participa de reações com a água e o oxigênio e forma radicais hidroxila, oxigênio nascente ou peróxido de hidrogênio. Os radicais, ao entrarem em contato com substâncias orgânicas, rapidamente reagem e quebram as ligações químicas destas moléculas. O composto tem sua cadeia diminuída de tamanho até formar como resíduo apenas água e gás carbônico (PASCOALI, 2007).

Na banda de valência, o espaço vazio deixado pelo elétron é na verdade, uma entidade portadora de carga elétrica positiva, denominada de buraco. De forma semelhante ao elétron, o buraco pode se deslocar pela rede cristalina. Ao chegar à superfície, este reage com o oxigênio pertencente ao TiO_2 . No local ficam adsorvidos dois radicais hidroxilas, aumentando consideravelmente a energia livre da superfície. A alta energia livre possibilita que uma gota de água se espalhe completamente, formando um filme contínuo, facilitando a remoção de qualquer impureza existente na superfície, inclusive hidrocarbonetos derivados de petróleo, cujas ligações são quebradas pelas reações radicalares. Por isso, a capacidade de descontaminação da titânia já é utilizada em despoluição de águas em estações de tratamento e acidentes ecológicos (PASCOALI, 2007).

2.3. Técnicas de Obtenção de Filmes Finos

Um filme fino é um material cuja espessura é de pequena dimensão, quando essa dimensão é menor que 100 nanômetros diz-se que são nanométricos. Historicamente, os filmes finos têm sido utilizados há mais de meio século na fabricação de dispositivos eletrônicos, revestimentos ópticos, revestimento de discos rígidos e peças decorativas (KHAN, 2010). No entanto, a tecnologia de filmes finos está ainda em desenvolvimento.

Os filmes finos apresentam propriedades únicas que não podem ser observadas em materiais de tamanho grande (*Bulk materials*). Essas propriedades dependem fortemente da sua espessura, dos fenômenos superficiais e dos efeitos quânticos associados ao tamanho nano (KHAN, 2010).

Atualmente existem vários métodos que estão sendo utilizados na obtenção de filmes de óxidos metálicos, em especial o TiO_2 . Esses métodos são todos do tipo *Bottom-up*, isto é, métodos de condensação nos quais a estrutura é construída unindo-se átomo por átomo, molécula por molécula, íon por íon. De modo geral, os métodos de deposição são divididos em duas categorias: deposição em *fase líquida* ou em *fase vapor*, podendo ser *físicos* ou *químicos*. Dentre as técnicas de deposição em fase vapor pode se citar o Sputtering (PASCOALI, 2007; JI et al., 2010) e Evaporação por feixe de elétrons (KHAN, 2010), que são métodos físicos (*physical vapor deposition - PVD*), além dos métodos de deposição química em fase vapor ou *Chemical vapor deposition- CVD* (BESSERGUENEV et al, 2003). Para os métodos de deposição em fase líquida, os principais são spray-pirólise (FREITAS, 2006; YOSHIDA, 2006), um método físico, e o sol-gel (AMORESI et al., 2010; ESHAGHI et al., 2011; NASSAR et al. 2003; LIAO, 2009; MECHIAKH et al., 2011) que é um método químico. Como uma variação do método sol-gel, o método dos precursores poliméricos também tem sido estudado, mostrando ser possível a obtenção da fase Anatásio pura (MALAGUTTI, 2009).

As técnicas de *spray-pirólise* e sol-gel são as mais promissoras pois apresentam a vantagem de serem experimentalmente baratas, simples, possibilitarem a fácil adição de material dopante, boa reprodutibilidade, e capacidade para produção em larga escala, o que é desejável para as aplicações da indústria de células solares (FREITAS, 2006).

2.3.1. Obtenção de Filmes Finos pelo Método Sol-gel

O processo sol-gel, conhecido pelos químicos há mais de 100 anos, foi empregado pela primeira vez em escala industrial em 1939 pela Schott Glass, que inovou na deposição de camadas finas de óxidos sobre vidros. No

final dos anos 60 já era possível preparar vidros multicomponentes controlando-se a taxa de reações hidrólise e condensação de alcóxidos, durante a transição sol-gel. A partir daí, verificou-se a expansão do uso do processo sol-gel nas mais diversas áreas da tecnologia (HIRATSKURA *et al*, 1995)

A importância do processo sol-gel é decorrente da possibilidade de ser empregado na obtenção de uma variedade de materiais para uma série de aplicações em diferentes áreas do conhecimento. Uma série de materiais tais como fibras, filmes finos, vidros, aerogéis e xerogéis podem ser preparados utilizando-se esta técnica. Em especial, os filmes finos têm atraído a atenção devido à formação de poros e rugosidades que podem originar sensores químicos e membranas seletivas (NASSAR, *et al*, 2003), ou seja, materiais com propriedades diferenciadas, ditos "funcionais".

A preparação de óxidos através do processo sol-gel é baseada em reações inorgânicas de polimerização de alcóxidos metálicos. Uma solução do precursor molecular, o alcóxido, é convertida por reação química em um sol e posteriormente em um gel que, ao secar, resulta em um material sólido poroso. Isto permite a produção de materiais de alta pureza a baixas temperaturas e com diferentes composições, microestruturas entrelaçadas e com maior homogeneidade química (NASSAR, *et al*, 2003).

Um alcóxido pode ser entendido como um composto resultante da reação de um haleto metálico com um determinado álcool, em presença de um receptor do ácido formado para deslocar a reação. Outra possibilidade consiste na reação direta do próton do álcool com o metal, com eliminação de hidrogênio gasoso (AIROLDI, 2004). O sol é uma dispersão de partículas coloidais em um líquido, essas partículas apresentam dimensões nanométricas e por isso são suspensas por movimentos brownianos. E o gel também apresenta duas fases, porém a fase dispersa é um líquido, que está retido num sólido reticulado, isto é, numa matriz sólida tridimensional.

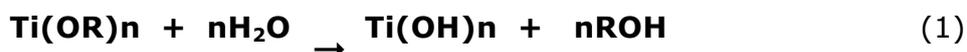
Como revisado por AIROLDI (2004) foi recentemente demonstrado que a transição de fase anatásio para rutilo, ambas formas polimórficas do dióxido de titânio, pode ser significativamente influenciada pelo pré-tratamento do óxido amorfo original. Neste caso quase sempre partiu-se da hidrólise e policondensação do tetraetilortoetóxido de titânio como uma das rotas de síntese utilizada para a obtenção deste comportamento. Verifica-se

ainda que, promovendo-se a hidrólise e policondensação do tetrabutóxido de titânio em soluções aquosas saturadas de metais de transição, ou em soluções de dimetilformamida, ou dimetilsulfóxido, obtém-se TiO₂ cristalino, com fase anatásio, com diâmetro médio dos cristalitos de 6 ou 11 nm, em vez do óxido amorfo, como é verificado, caso os processos de hidrólise e policondensação sejam conduzidos em água (AIROLDI, 2004).

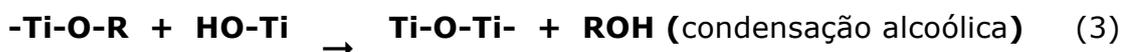
Basicamente, as etapas do processo sol-gel são (BRINKER *et al.*, 1990): Hidrólise e condensação dos precursores; Policondensação/gelificação da suspensão coloidal; Secagem e Tratamento Térmico (Ver Figura 5).

Ao diluir/dissolver o precursor num solvente e adicionando-se à solução uma quantidade equivalente de água, ocorre a hidrólise do precursor, o que pode ser favorecido em certas condições experimentais (concentração das espécies, pH, Temperatura, etc). Assim, as reações de condensação ocorrem a partir de espécies hidrolisadas, com liberação de água ou álcool, produzindo entidades condensadas com tamanho coloidal (formação de sol).

Na síntese do TiO₂, o precursor é um alcóxido de titânio e a hidrólise deste precursor, com a formação de grupos do tipo Ti-OH, ocorre devido à substituição nucleofílica dos grupamentos alcóxido (O-R) por grupos hidroxila (O-H):



E a condensação do grupo Ti-OH, que produz ligações Ti-O-Ti e subprodutos (H₂O ou ROH), levando a formação de um sol:



onde R representa um grupo alquil (VIANA, 2011).

Em seguida, a utilização de um agente de gelificação ou um catalisador que provoque alterações no pH da solução favorece as reações de policondensação, ocorrendo o crescimento de uma rede tridimensional sólida por meio das ligações cruzadas das partículas coloidais (reticulação), o que resulta num gel com a forma do recipiente. Durante esta fase, a viscosidade aumenta rapidamente até o ponto de gel ou tempo de gel, que corresponde ao momento em que a suspensão deixa de fluir sob o efeito da gravidade.

Estas reações levam à formação de um polímero inorgânico, ou uma rede tridimensional formada por oxianions metálicos. O processo permite boa homogeneidade e em geral leva à obtenção de fases metaestáveis, incluindo amorfas. Neste último caso (que é o mais comum) é necessária uma etapa de cristalização dos óxidos formados, termicamente por calcinação ou por tratamento hidrotérmico. Vários fatores afetam o processo sol-gel, incluindo o tipo de precursor metálico, pH da solução, relação água/precursor, temperatura, natureza do solvente e estabilizantes. Variando-se estes parâmetros, as partículas podem ser sintetizadas com tamanho controlado, morfologia e estado de aglomeração. A hidrólise de haletos metálicos e outros sais inorgânicos é um método largamente empregado para obtenção de óxidos nanoparticulados, como TiO_2 , SnO_2 puro e dopado, ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , entre outros. Na Figura 5 está apresentado um fluxograma descritivo da rota de síntese sol-gel com as principais etapas de síntese (MOURÃO & MENDONÇA, 2009).

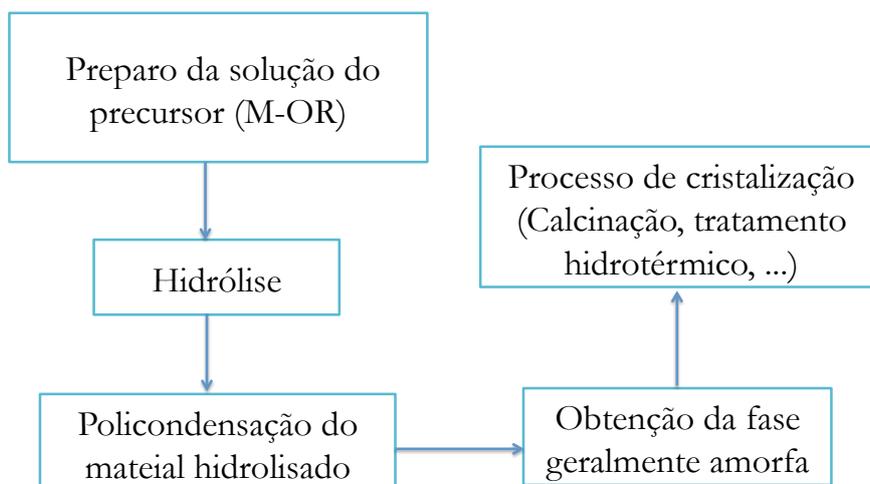


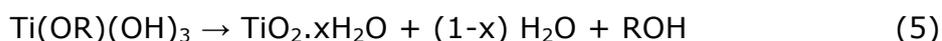
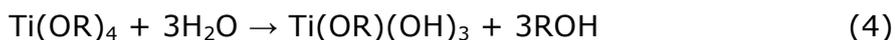
Figura 5 – Fluxograma descritivo da rota de síntese sol-gel (*Do próprio autor*).

O precursor e sua concentração inicial devem ser escolhidos com critério, pois as condições de síntese tem grande influência sobre os materiais obtidos. AIROLDI, 2004, citou o fato de que o tamanho médio das partículas obtidas é diminuído ao aumentar-se a concentração inicial de água, na preparação de TiO_2 a partir do tetraetóxido de titânio (alcóxido). Nessa investigação, assumiu-se que a formação das partículas dava-se por

intermédio de um processo homogêneo de nucleação/precipitação, sendo a velocidade de formação das partículas descrita pela equação 1.

$$\text{Velocidade} = K [\text{Ti}(\text{OR})_4][\text{H}_2\text{O}]^3 \quad (4)$$

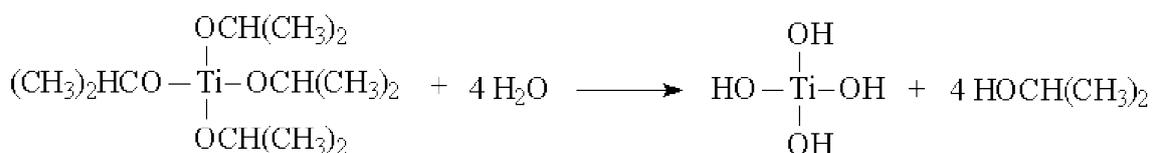
sendo os respectivos processos de hidrólise e policondensação representados por:



A produção de materiais óxidos pelo processo sol-gel se dá de duas formas: pelo método coloidal, que se baseia na desestabilização de um sol para obter um gel por variação de pH e temperatura. Neste procedimento pode-se utilizar como precursores alcóxidos metálicos como também espécies contendo ânions acetilacetonatos, oxalatos, acetatos, cloretos e nitratos metálicos a fim de se obter óxidos simples ou multicomponentes. O processo de gelificação é, então, decorrente da agregação de partículas e ocorre à medida que o sol envelhece. O outro processo consiste da polimerização de um composto precursor hidrolisado, resultando em um gel polimérico. Em ambos os casos o gel é formado por uma fase sólida, um reticulado tridimensional e contínuo, impregnado por uma fase líquida (VIANA, 2011).

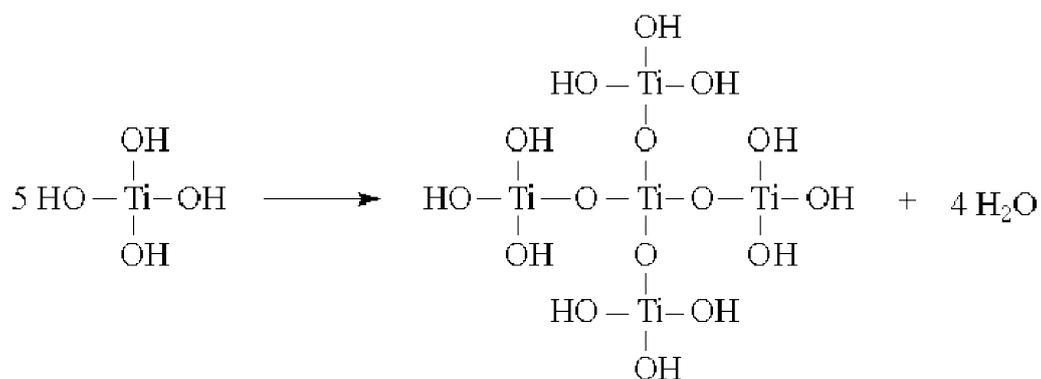
No processo sol-gel para síntese de TiO_2 , geralmente o alcóxido utilizado é um tetraalcóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OR})_4$) em um solvente orgânico, como um álcool. Neste trabalho, o alcóxido empregado foi o isopropóxido de titânio (IV) e o solvente isopropanol.

Em contato com a água, o isopropóxido de titânio sofre hidrólise, formando hidróxido de titânio e isopropanol:



Nesta reação, o átomo de Ti sofre um ataque nucleofílico dos átomos de O das moléculas água. Em seguida, há uma transferência de um próton da molécula de água para um grupo alcóxido ligado inicialmente ao Ti.

As unidades de hidróxido, por sua vez, ao se encontrarem, sofrem uma condensação:



Esse processo, dinâmico e simultâneo, promove a formação de partículas pela policondensação que se dá tridimensionalmente a partir dos centros tetraédricos formados pelos átomos de titânio.

Neste mecanismo apenas a primeira etapa é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, tornando o mecanismo relativamente complexo. Além disso, forma-se, intermediariamente, o grupamento (-Ti-O-Ti-), que posteriormente conduz à formação do dióxido de titânio amorfo. Nesta proposição mecanística, o precursor alcóxido passa pela seqüência de oligômero, polímero, colóide, sol e termina finalmente como uma estrutura solidificada (VIANA, 2011).

Como mencionado, as propriedades do material obtido dependem das condições do experimento, que afetam as reações de hidrólise e condensação, como: pH, temperatura e tempo de reação, concentração dos reagentes, natureza e concentração de catalisadores ácidos ou básicos e proporção molar entre a H₂O e o alcóxido. O controle destes parâmetros, bem como temperatura e tempo de envelhecimento e secagem permite variar a estrutura, morfologia e as propriedades do produto final.

O sol obtido pode ser empregado na deposição de filmes finos. A obtenção destes filmes deve ser realizada enquanto a viscosidade do sol permanecer baixa, entre 2 e 10 cP. Se a viscosidade aumenta, o sol se transforma em um gel úmido. Para isso é necessário utilizar um estabilizante

(BRINKER *et al.*, 1990). Os processos de deposição mais conhecidos utilizando-se este tipo de solução são: processo de imersão ou *dip-coating*, *spin-coating* e *spray-coating* ou *spray-drying* (NASSAR, *et al.*, 2003).

2.3.1.1. Processos de Recobrimento via Sol-gel e Mecanismos de Formação da Película do Filme

A deposição dos filmes finos de óxidos metálicos pelo método sol-gel é realizada por dois processos principais: *dip-coating* (deposição por imersão e emersão do substrato) e *spin-coating* (deposição por rotação do substrato). Um dos aspectos mais importantes nesses processos é que a solução coloidal tenha viscosidade ideal para a preparação de filmes. A vantagem do processo sol-gel comparado a outros processos já citados é que o mesmo requer menos equipamentos e é mais econômico, além de possibilitar o controle preciso do arranjo local, morfologia dos filmes depositados, espessura e área dos mesmos, o que ainda é mais vantajoso (SILVA, 2001).

No método de *Dip-Coating*, utiliza-se um equipamento para imersão do substrato na solução precursora. Este equipamento permite que os substratos sejam presos a um braço mecânico e possibilita o controle da velocidade de imersão/emersão e o tempo de imersão. A FIGURA 6 esquematiza os estágios envolvidos no método de deposição *dip-coating*, nomeadamente, imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação.

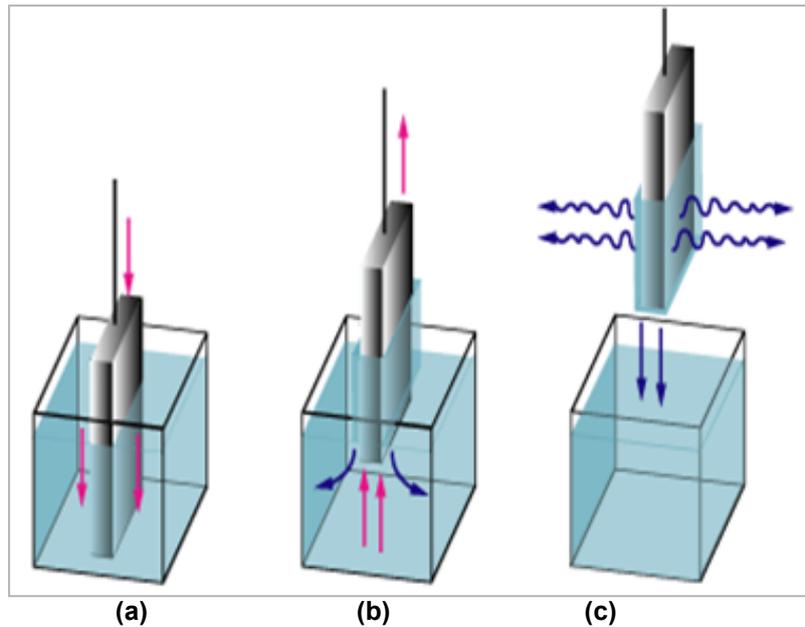


Figura 6 – Esquema do processo de deposição *dip-coating*: (a) imersão e deposição (b) emersão/deposição (c) evaporação. [Adaptado de www.ahk-service.de, 2012]

Quando se utiliza solventes voláteis, como álcoois, a etapa de evaporação geralmente ocorre juntamente à emersão e deposição.

A Figura 7 mostra o processo de *dip-coating* em estado estacionária, evidenciando a sequência de estruturação que se resulta do processo de drenagem e conseqüente evaporação de solvente e reações de polimerização.

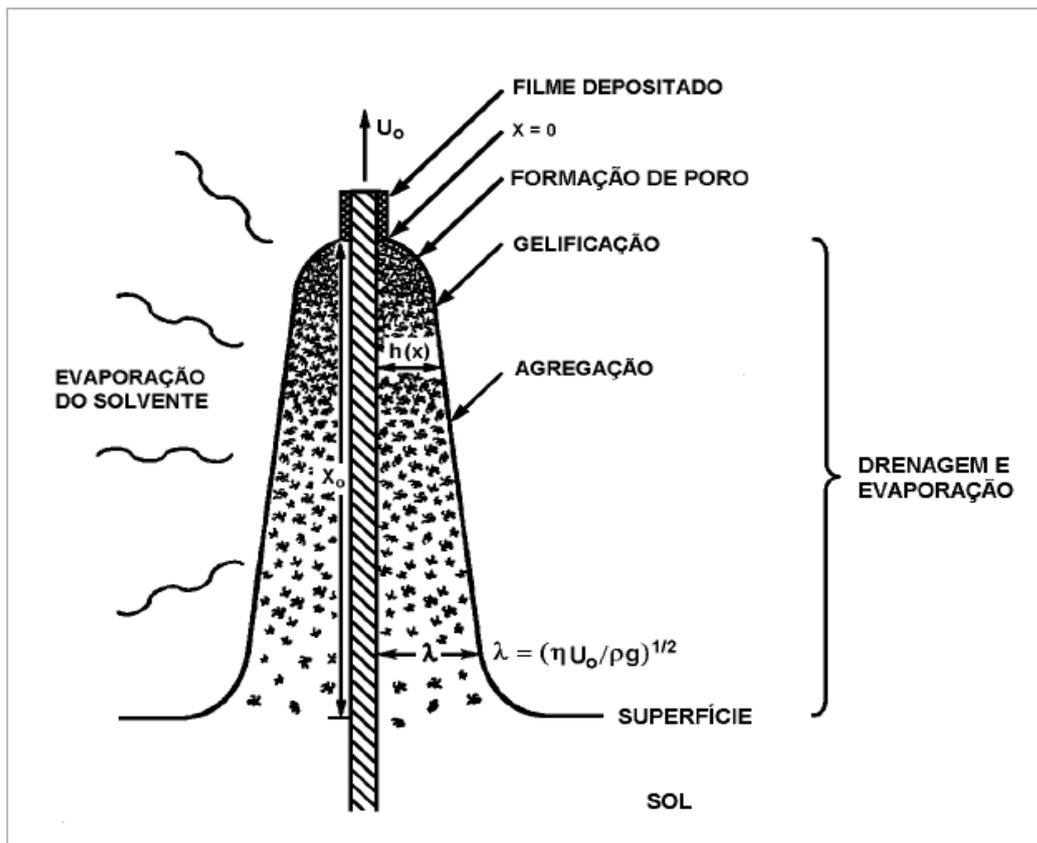


Figura 7 – Processo de *Dip-coating* no estado estacionário (SILVA, 2001).

Na etapa de evaporação do solvente forma-se o gel, que é formado por estruturas rígidas de partículas coloidais (gel coloidal), ou por cadeias poliméricas (gel polimérico). Ou seja, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (Fig. 8a), que só ocorre pela alteração das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado os géis poliméricos são preparados a partir de soluções onde ocorrem as reações de polimerização. Neste caso a gelatinização (ou gelificação) ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas (Fig. 8b). A Figura 8 ilustra as possibilidades de evolução de materiais a partir do método sol-gel, desde os precursores em soluções até os óxidos cristalinos, estes que são geralmente obtidos após tratamento térmico adequado.

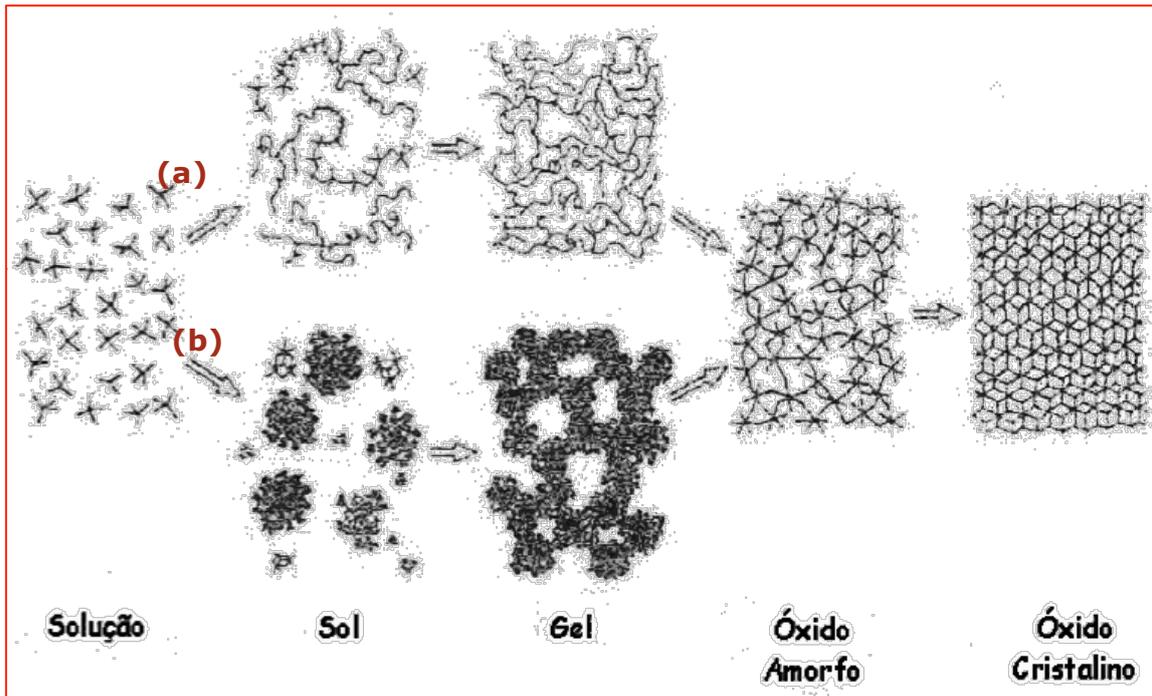


Figura 8 – Possíveis etapas do método sol-gel, desde os precursores em soluções até os óxidos cristalinos, mostrando o esquema do processo de gelificação para (a) sistemas poliméricos e (b) sistemas coloidais (*Adaptado de SILVA FILHO, 2007*).

O método de *Spin-coating* consiste em depositar gotas da solução do precursor sobre o substrato previamente limpo enquanto este é mantido sob um movimento de rotação. Durante esse processo, a evaporação dos solventes 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 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 propriedades físico-químicas do fluido podem resultar em variações nas propriedades nos filmes depositados (BIANCHI *et al.*, 2006). A Figura 9 representa um esquema da técnica de *Spin-coating*.

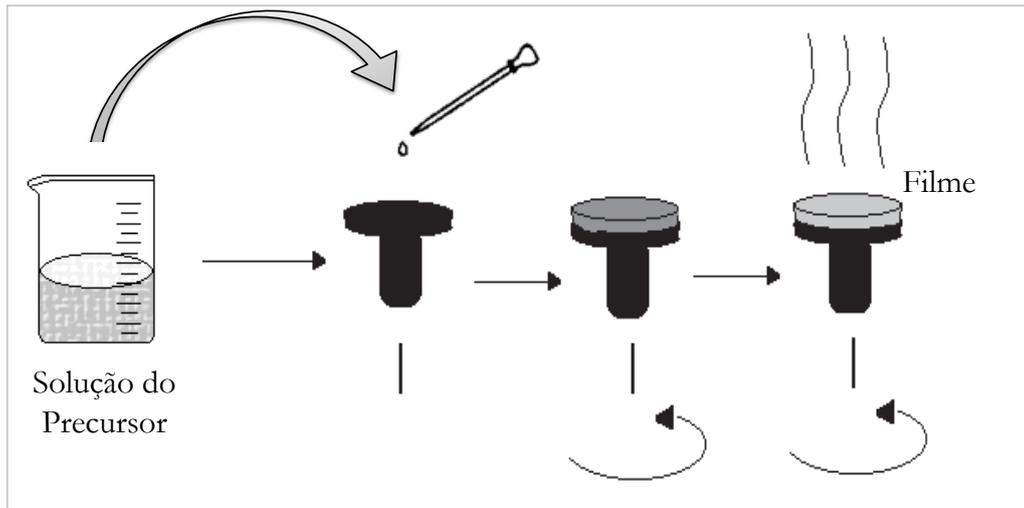


Figura 9- Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *spin-coating* (Adaptado de NASSAR *et al*, 2003)

Após a deposição procede-se com a secagem do gel, quando o solvente é removido do mesmo. Quando o gel é seco sob condições normais de temperatura e pressão forma-se um "xerogel" e quando é feito acima de uma temperatura crítica e pressão crítica (condições supercríticas) forma-se um "aerogel", um material caracterizado por alta porosidade e baixa densidade. Isto é, o xerogel é um material sólido nanoestruturado obtido depois da secagem do gel à pressão atmosférica e aerogel é um material sólido nanoestruturado obtido após secagem do gel sob condições supercríticas (BRINKER *et al.*, 1990). Após a secagem, o xerogel tem o seu volume reduzido de um fator de 5 a 10 comparado ao gel original. Os xerogéis possuem pequeno tamanho de poros (1/10 do comprimento de onda da luz visível) e enorme área superficial, sendo assim transparentes ou translúcidos (MORAIS, 2002). A Figura 10 ilustra a formação desses dois tipo de material.

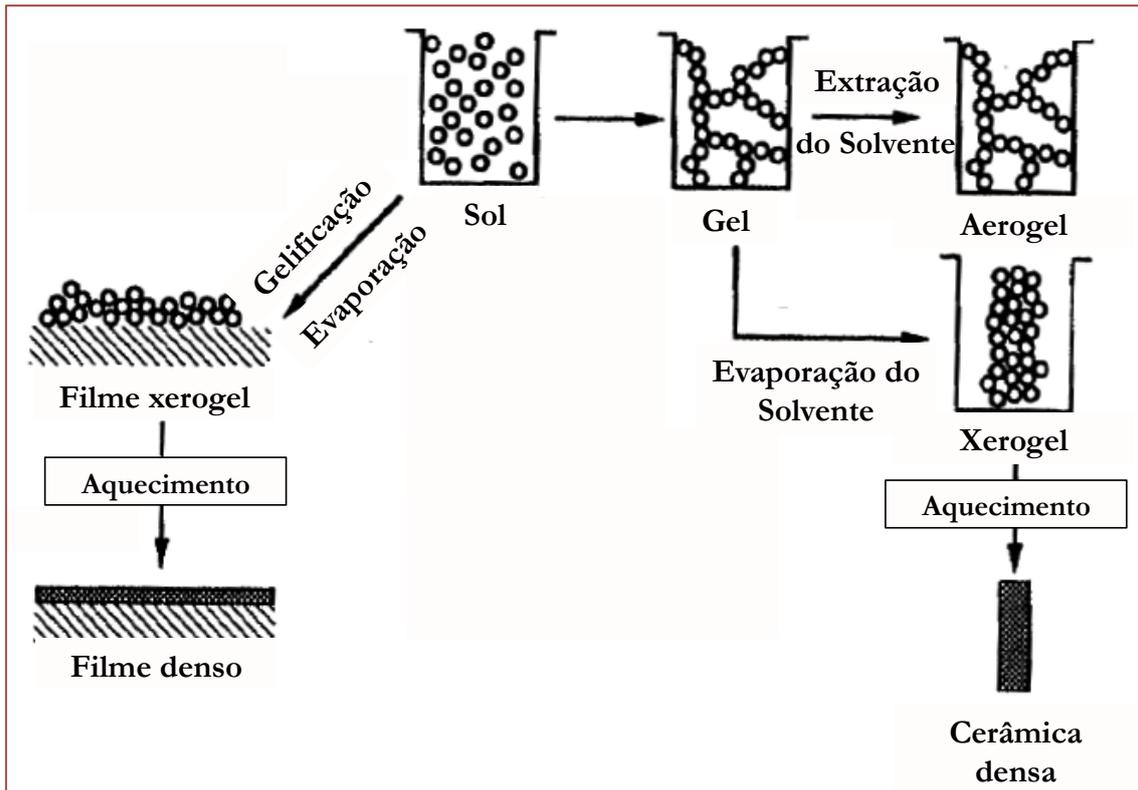


Figura 10 – Esquema ilustrando a formação de aerogel e xerogel, com redução de volume na transição de gel para xerogel. Controlando-se a taxa de aumento da viscosidade do sol, é possível recobrir substratos e produzir partículas de tamanho e forma controlada (Adaptado de BRINKER *et al.*, 1990).

2.3.1. Obtenção de Filmes Finos pela Técnica de Evaporação por feixe de elétrons (*e-beam*)

Os vários processos de PVD são classificadas com base no modo como a energia é fornecida ou transferida para o material fonte, a fim de criar os vapores do material a ser depositado sobre o substrato.

A técnica de Evaporação por feixe de elétrons é um processo de evaporação térmica. Nesses processos os vapores são produzidos pelo aumento da temperatura do material fonte (sólido) até temperatura acima do ponto de fusão, de tal modo que se alcance a pressão de vapor requerida para a deposição. O processo é realizado em alto vácuo (tipicamente de 10^{-5} a 10^{-8} Torr), de maneira que os átomos evaporados são condensados sobre o

substrato sem antes sofrer colisões (KHAN, 2010).

O aquecimento do material fonte é feito mediante bombardeamento por feixes energéticos de elétrons, que são gerados por emissão termiônica de um cátodo adequado. Uma combinação de campos elétricos e magnéticos é empregada para focar e desviar o feixe sobre a superfície do material a ser evaporado. Uma tensão entre 10-20 kV é normalmente empregada para energizar o feixe de elétrons. Ou seja, a evaporação dos átomos a partir da superfície ocorre devido ao intenso fornecimento de energia. O material alvo é normalmente contido em um "cadinho" de cobre, que portanto será o anodo, em um forno (câmara) na qual é arrefecido por água (KHAN, 2010). Um esquema do evaporador é mostrado na Figura 11.

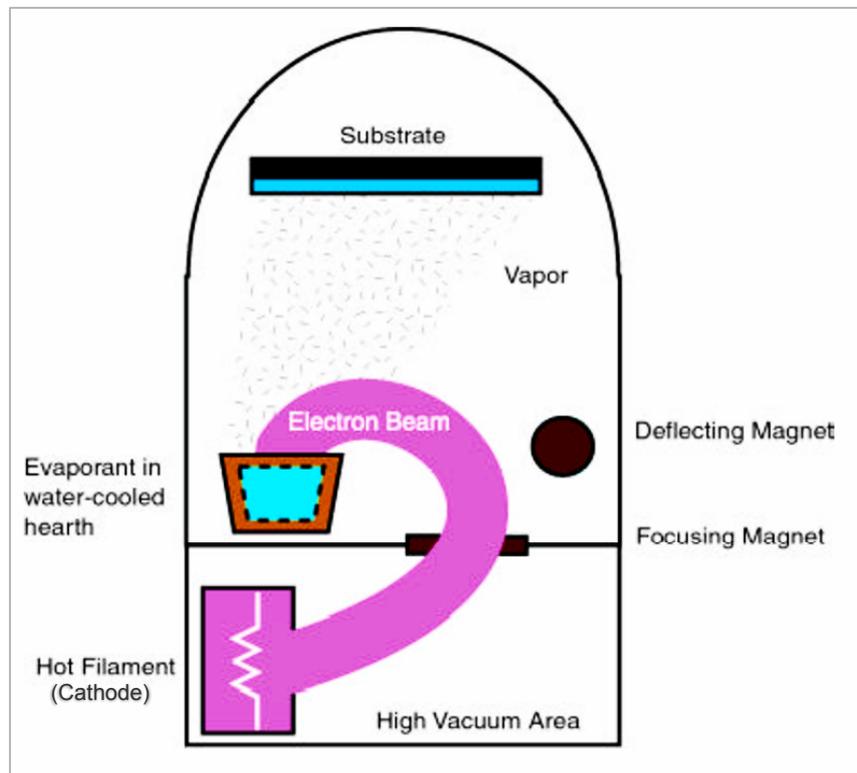


Figura 11: Esquema da evaporação por feixe de elétrons (*e-beam evaporation*). 1. O filamento é aquecido até que emita elétrons. 2. O feixe é desviado e focado pelo campo eletromagnético. 3. O feixe incide sobre a superfície causando aquecimento e evaporação. 4. O vapor condensa na superfície do substrato. [Adaptado de www.docstoc.com, 2013]

O aquecimento por feixe de elétrons pode ser empregado para

materiais de elevado ponto de fusão, que não podem ser fundidos através de processos de aquecimento resistivos, quando se usa um filamento de tungstênio para aquecer eletricamente o material (KHAN, 2010).

A técnica de Evaporação por feixe de elétrons fornece filmes de alta qualidade, com altas taxas de deposição de volume (de até 0.5 mm/min) e com uma boa aderência ao substrato. Os parâmetros de processo, como taxa de deposição e a espessura podem ser facilmente controlados. E além disso, como o feixe de elétrons é focalizado e varrido de maneira controlada sobre o alvo, apenas o material fonte é fundido, permitindo a obtenção de filmes de alta pureza (TATSCH, 2002).

2.4. Técnicas de Caracterização

2.4.1. Análise por Difratometria de Raios X (XRD)

A técnica de Difração de Raios X é uma maneira prática e conveniente para a identificação qualitativa de compostos cristalinos (HOLLER, *et al.*, 2009). É empregada para determinar quais fases cristalinas estão presentes no material, bem como tamanho de cristalitos, avaliando a cristalinidade e a possibilidade de existência de subprodutos (outras fases) na amostra em estudo (VIANA, 2011).

O processo de difração pode ocorrer quando um objeto em um arranjo periódico espalha coerentemente a radiação, produzindo interferências construtivas em determinados ângulos de incidência. Da mesma forma, os átomos em um cristal, por possuírem um arranjo periódico, são espalhadores coerentes da luz, ou seja, difratam a radiação eletromagnética.

A interação entre o vetor elétrico dos raios X e os elétrons da matéria atravessada pela radiação resulta em um espalhamento. As interferências (tanto construtivas como destrutivas) entre os raios dispersados ocorrem porque as distâncias entre os centros de dispersão são de mesma ordem de magnitude que o comprimento de onda da radiação, isto é, o comprimento de onda dos raios X são similares às distâncias interplanares da estrutura cristalina. A difração produzida a partir de diferentes planos atômicos

produzem um padrão de difração que contém informação sobre o arranjo atômico no cristal (SKOOG et al., 2002).

Quando um feixe de raios X choca contra a superfície de um cristal formando um determinado ângulo, uma porção do feixe é dispersada pela camada de átomos da superfície. A porção não dispersada do feixe penetra na segunda camada de átomos onde, de novo, uma fração é dispersada e a que sobra passa pela terceira camada (Figura 12). Esse efeito acumulativo desta dispersão produzida pelos centros regularmente espaçados do cristal é a difração do feixe, da mesma forma que a radiação visível se difrata em uma rede de reflexão (SKOOG et al., 2002). Os requisitos para a difração de raios-X são (1) que o espaço entre as camadas de átomos seja aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação; (2) que os centros de dispersão estejam distribuídos no espaço de uma maneira muito regular.

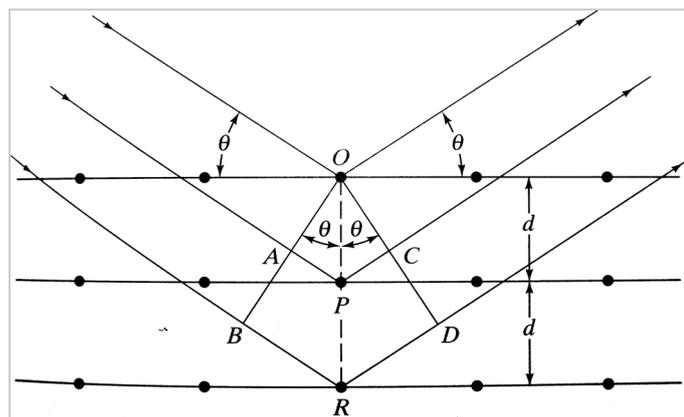


Figura 12 : Difração de raios X por um cristal (Adaptado de HOLLER, et al., 2009)

Em 1912, W. L. Bragg tratou a difração de raios X por cristais como mostrado na Figura 12. Um feixe estreito de radiação choca contra a superfície do cristal formando um ângulo θ ; a dispersão ocorre como consequência da interação da radiação com os átomos localizados em O, P e R. Se a distância:

$$AP + PC = n\lambda \quad (7)$$

onde n é um número inteiro, a radiação dispersada estará em fase em OCD e o cristal parecerá refletir a radiação X. Mas:

$$\mathbf{AP = PC = d \sen \theta} \quad (8)$$

onde d é a distância interplanar do cristal. Assim, pode-se escrever que as condições para que se tenha uma interferência construtiva do feixe que forma um ângulo θ com a superfície do cristal, são:

$$\mathbf{n\lambda = 2d \sen \theta} \quad (9)$$

Essa equação se chama equação de Bragg e é de fundamental importância. Deve-se destacar que os raios-X são refletidos pelo cristal somente se o ângulo de incidência satisfaz a condição:

$$\mathbf{\sen \theta = n\lambda / 2d} \quad (10)$$

Para todos os demais ângulos, ocorrem interferências destrutivas.

2.4.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Atualmente, informações sobre superfícies com alta resolução são obtidas por três tipos de técnicas microscópicas: Microscopia eletrônica como, por exemplo, a SEM – *scanning electron microscopy*, Microscopia de Tunelamento, STM – *scanning tunneling microscopy* e a Microscopia de Força Atômica, AFM – *atomic force microscopy*. A Microscopia de Força Atômica, bem como a Microscopia de Tunelamento, são algumas vezes designadas como microscopias por sonda (SPM – *scanning probe microscopy*) e elas são capazes de resolver detalhes de superfícies até em nível atômico. A partir delas é possível estudar diversas propriedades dos materiais, como por exemplo a rugosidade e a porosidade, dependendo do tipo de interação sonda-amostra que é monitorada.

Para se obter uma imagem por Microscopia de Força Atômica, a superfície de uma amostra sólida é varrida com um padrão contínuo xy por um sonda mecânica apropriada que se move na direção z , conforme

mudança da topografia da superfície. Esse movimento é medido e traduzido por um computador em uma imagem da topografia da superfície (HOLLER, *et al.*, 2009).

No microscópio de AFM, a sonda é suportada por uma alavanca flexível, sensível à força, e cuja movimentação é conseguida com um tubo piezoelétrico. A força que age entre a alavanca e a superfície da amostra é da ordem das forças interatômicas, sendo a força de Van der Waals o principal tipo. Dependendo da distância sonda-amostra, atuam forças de repulsão ou atração causando flexões diminutas da alavanca, que são detectadas por meios ópticos, obtendo-se as informações topográficas da superfície analisada (HOLLER, *et al.*, 2009). A Figura 13 mostra o método mais comum de se detectar a flexão da alavanca que suporta a sonda.

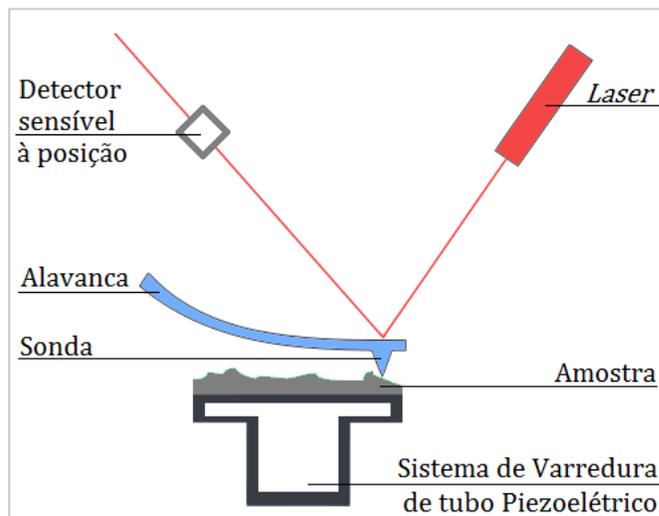


Figura 13: Método típico de detecção da flexão da alavanca (*Do próprio autor*).

Como mostrado na Figura 14, existem três Modos de Operação na AFM: (a) Contato, (b) Não-Contato e (c) Contato Intermitente. No modo contato, a alavanca é mantida a poucos Ångströms da superfície da amostra e a força interatômica entre a sonda e a amostra é repulsiva. Neste modo de operação, a sonda faz um leve "contato físico" com a amostra produzindo imagens com alta resolução. No modo de não-contato, a alavanca é mantida de dezenas a centenas de Ångströms da superfície da amostra e a força interatômica entre a ponta e a amostra é atrativa. O modo contato

intermitente é similar ao não-contato, exceto pelo fato de que a sonda vibrante fica mais próxima da amostra, de forma que tenha um contato intermitente (FERREIRA, *et. Al.*, 2006).

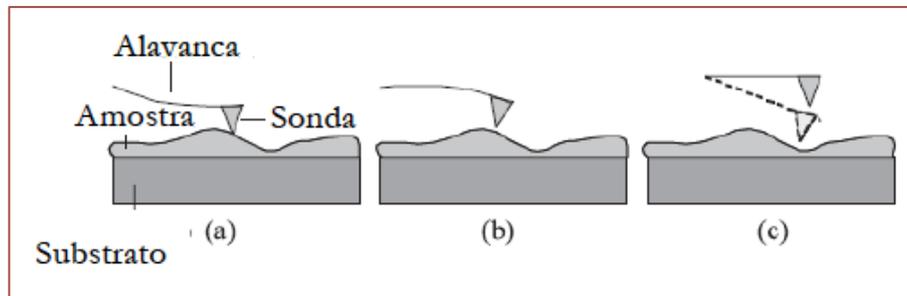


Figura 14: Representação dos modos de operação em AFM: (a) modo contato, (b) modo não-contato e (c) modo intermitente (*Adaptado de FERREIRA, et. Al.*, 2006)

O microscópio de AFM permite obter imagens com resolução em nível atômico tanto em superfícies condutoras como isolantes, facilitando o preparo da amostra, o que é um diferencial desta técnica.

2.4.3. Espectrometria no Ultravioleta-Visível

Quando compostos absorvem radiação na região do Ultravioleta e do visível, essa absorção é quantizada e conduz à passagem de elétrons dos orbitais de energia mais baixa para orbitais de maior energia. Por essa razão, os espectros UV-Vis são muitas vezes chamados de espectros eletrônicos.

Os espectrofotômetros UV-Vis são instrumentos que medem a quantidade de luz absorvida e/ou transmitida por uma amostra do composto em estudo para cada comprimento de onda das regiões do UV e visíveis do espectro eletromagnético. Deste modo obtém-se um espectro de **Absorbância** ou **Transmitância** *versus* **comprimento de onda**, *i.e.*, obtém-se o espectro na região do ultravioleta e/ou visível da amostra.

A Transmitância, **T**, de uma amostra é definida por:

$$T = I/I_0 \quad \text{ou} \quad \%T = (I/I_0) \times 100\% \quad (11)$$

E a **Absorbância, A**, é definida por:

$$A = \log (I_0 / I) \Rightarrow A = \log (1/T) \quad (12)$$

onde **I₀** é a intensidade incidente e **I** é a intensidade transmitida.

Geralmente, a amostra está em solução. Ela está contida numa cubeta construída de um material opticamente transparente na região de comprimento de onda desejado, como acrílico (transparente de 380 a 800 nm) ou quartzo (transparente de 150 a 3000 nm). A cubeta ou a amostra sólida é submetida à incidência de um feixe radiação e a transmissão ótica é medida por um detector.

A maior aplicação da espectroscopia nas regiões do UV-Vis é para fins quantitativos: na determinação da concentração de dada substância, em medidas de velocidade de reação, etc.; para espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas. Entretanto, também é muito utilizada na elucidação estrutural, sendo uma das técnicas mais utilizadas no estudo de substâncias inorgânicas e suas reações (HOLLER, *et al.*, 2009).

2.4.4. Medida de ângulo de contato

Uma gota de água apresenta um formato diferente para cada tipo de superfície em que se espalha, pois o modo com o qual o volume de uma gota se acomoda depende das interações entre a água e a superfície do material em que foi depositada. É, portanto, possível medir o ângulo formado entre a gota e a superfície e, com isso, caracterizá-la, determinando-se, assim, a molhabilidade da mesma. Uma modificação química na superfície, por reação ou adsorção, pode ser usada para aumentar ou diminuir este ângulo de contato, de acordo com a necessidade, alterando a molhabilidade do sólido pelo líquido.

Dentre o estudo dos materiais e seus fenômenos de interface, muito se

destaca a medida do ângulo de molhabilidade ou ângulo de contato. Este ângulo é definido como o ângulo formado entre um plano tangente à gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme esquematizado na Figura 15. Deste modo, a molhabilidade de uma superfície depende do equilíbrio termodinâmico nas interfaces entre sólido, líquido e vapor. Assim, o ângulo de contato representa uma medida quantitativa do processo de molhabilidade (SHAW, 1975; BURKARTER, 2010).

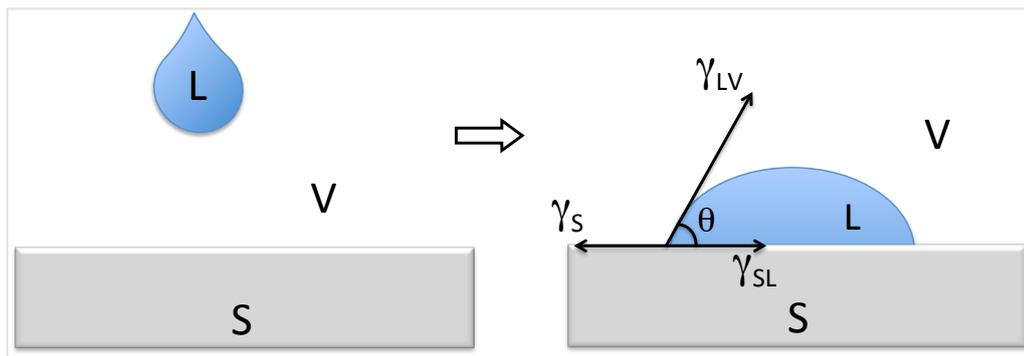


Figura 15 – Definição do ângulo de contato θ entre uma gota e uma superfície (Do próprio autor).

O ângulo de contato entre uma gota de um líquido com uma tensão superficial conhecida (γ_{LV}) e uma superfície sólida é dependente da relação entre as forças adesivas (que fazem a gota se espalhar sobre a superfície) e as forças coesivas do líquido (que provocam a contração da gota a uma esfera com uma superfície mínima). Este conceito de energia de superfície pode ser facilmente compreendido usando um líquido como exemplo. As unidades estruturais do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial, onde as forças (atrativas e repulsivas) estejam em equilíbrio. Não obstante, as partículas da região superficial do líquido experimentam apenas forças dirigidas para o interior do mesmo, como mostrado na Figura 16.

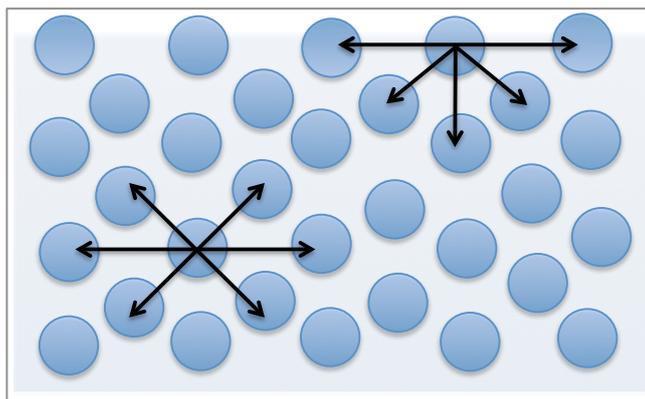


Figura 16 – Forças atuando em átomos/moléculas no interior e na superfície de um líquido promovendo a tensão superficial (*Do próprio autor*).

Como consequência deste fenômeno, as superfícies são sempre regiões de maior energia, e é justamente a diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina energia de superfície ou tensão interfacial (SILVERSTEIN, 1993).

De acordo com o princípio da menor energia, a natureza tende sempre a um estado de energia mínima. E por esta razão uma gota de água tende a atingir a forma esférica, uma vez que esta é forma geométrica de menor área superficial comparando-se com as demais formas de mesmo volume. Pelo mesmo princípio, a adesão de um material sobre outro será tanto melhor quando maiores forem as energias de superfície envolvidas. As superfícies hidrofílicas, por isso, são caracterizadas por elevados níveis de energia de superfície, enquanto que as superfícies hidrofóbicas possuem baixa energia de superfície (BURKARTER, 2010).

Como apresentado na Figura 15, γ_s é a energia de superfície do sólido quando este se encontra no vácuo. A diferença é denominada pressão de espalhamento p_e ($p_e = \gamma_s - \gamma_{sv}$, onde γ_{sv} seria a energia de superfície do sólido em equilíbrio com o vapor). Todavia, é assumido que a adsorção de vapor em sólidos de baixa energia de superfície, como é o caso dos polímeros, por exemplo, é desprezível. Com isto, $\gamma_{sv} = \gamma_s$, representa a energia de superfície do sólido em uma atmosfera qualquer. Também na Figura 15, γ_s e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{SL} é a energia da

interface sólido-líquido.

Considerando que a gota esteja em equilíbrio, tem-se a equação de Young, que relaciona o ângulo de contato em equilíbrio θ às tensões interfaciais γ (SHAW, 1975; BURKARTER, 2010):

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (13)$$

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (14)$$

O trabalho de adesão, W_a , entre o sólido e o líquido pode ser expressa pela equação de Dupré:

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (15)$$

Efetuando-se a combinação algébrica das equações (14) e (15), obtém-se a equação de Young-Dupré:

$$W_a = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad (16)$$

Esta última equação é mais útil no estudo desses sistemas físico-químicos, já que ela relaciona duas grandezas determináveis com relativa facilidade e precisão: θ (ângulo de contato) e a tensão superficial do líquido, γ_{LV} . Quando $\theta = 0$, $\cos \theta = 1$ e então:

$$W_a = 2\gamma_{LV} \quad (17)$$

A quantidade $2\gamma_{LV}$, ou seja, o dobro da tensão superficial do líquido, é denominada trabalho de coesão do líquido (W_c), que é relativo à energia mínima necessária para romper uma coluna líquida com área unitária. Quando isso acontece, observa-se que o trabalho de adesão líquido-sólido se iguala, ou supera, o trabalho de coesão do líquido de forma que este se espalhe pela superfície sólida, apresentando alta molhabilidade. A Figura 17 mostra esta dependência do ângulo de contato da gota com a energia livre

de superfície e com a tensão superficial do líquido.

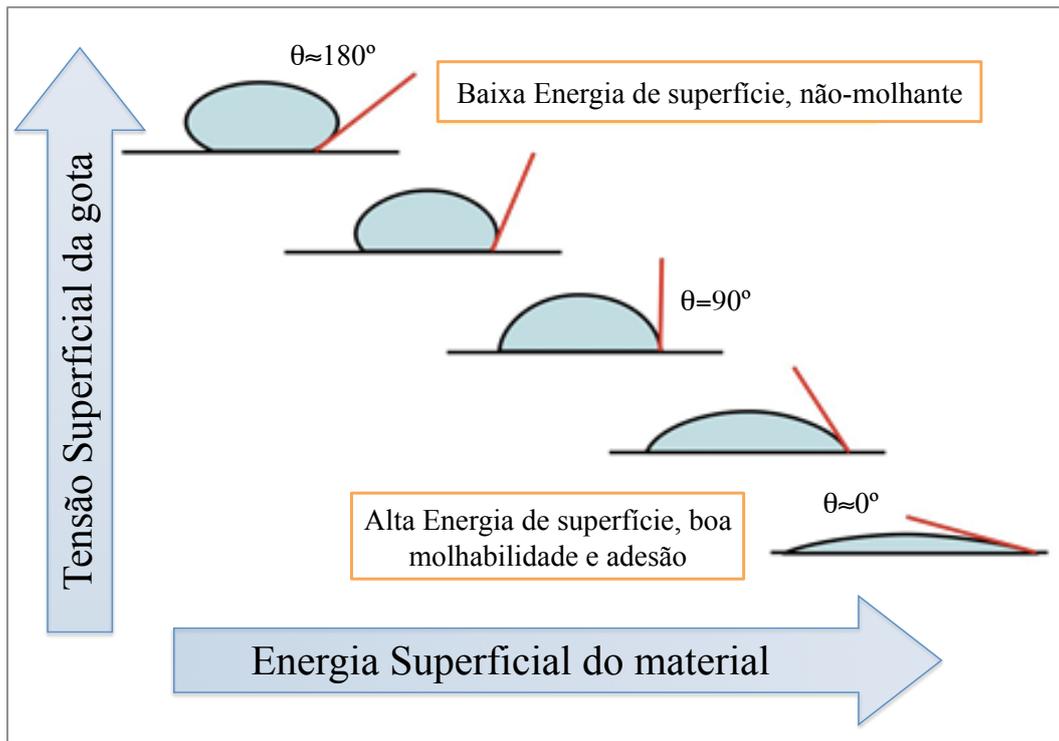


Figura 17 – Dependência do ângulo de contato da gota com a energia livre de superfície e com a tensão superficial do líquido (Adaptado de <http://www.ufpi.br>, 2013).

Quando $0^\circ < \theta < 90^\circ$, diz-se que o líquido molha a superfície do sólido; entre $90^\circ < \theta < 180^\circ$, considera-se que o líquido não molha o sólido. Por outro lado, quando $\theta = 180^\circ$, tem-se $\cos \theta = -1$, e o trabalho de adesão líquido-sólido adquire valor zero. Este é o caso limite quando não há adesão entre as duas fases (o líquido não apresenta molhabilidade).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este tópico descreve o procedimento experimental utilizado para a obtenção de filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2), bem como a caracterização destes e os testes de aplicação realizados.

A lista dos reagentes utilizados no procedimento de confecção dos filmes depositados pelo método Sol-gel é mostrada no Anexo 7.1 (Tabela 4) e os equipamentos que foram utilizados nos experimentos e suas respectivas especificações estão listados no Anexo 7.2 (Tabela 5).

3.1. Obtenção dos Filmes pelo método Sol-gel

3.1.1. Preparo da Solução Precursora

Com base em estudos feitos anteriormente (VIANA, 2011; NASSAR *et al.*, 2003), utilizou-se a metodologia como descrito a seguir.

No preparo destas soluções, a umidade relativa do ar deve ser mantida abaixo de 50% e a temperatura entre e 18 e 24°C. Sob essas condições preparou-se 100 mL da solução precursora dos filmes de TiO_2 . Esta foi preparada pela a adição de 4 mL de isopropóxido de titânio (IV) ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) 97% em isopropanol com acetilacetona. Manteve-se a agitação por uma hora.

Ainda sob agitação, adicionou-se água gota a gota e solução ácida de HCl até pH próximo de 2. Ou seja, a proporção molar alcóxido:álcool:água foi de aproximadamente 2:200:1, respectivamente.

Manteve-se a agitação por 3 horas e deixou-se descansar por 24 horas. A solução obtida é mostrada na Figura 18.



Figura 18: Solução precursora – Sol (*Do próprio autor*).

A acetilacetona atua como agente estabilizante. Ela foi previamente investigada por NASSAR *et al.* (2003) verificando o aumento da quantidade dessa beta-dicetona aumenta-se o tempo de gelificação, *i.e.*, com a utilização da acetilacetona, pode-se controlar a hidrólise e obter filmes transparentes com aplicações ópticas.

As soluções preparadas foram utilizadas para o processo de deposição dos filmes finos, pelo método de imersão (*dip-coating*), em substrato de borossilicato (*Microscope slides – Clear Glass - Bioslide™*) cujas dimensões são 25,4 x 76,2 mm com espessura de 1-2 mm.

3.1.2. Obtenção dos filmes finos – Metodologia *Dip-coating*

Os substratos foram previamente lavados com detergente neutro, água destilada e isopropanol. Em seguida, para secagem, foram deixados em estufa por 20 minutos a 80°C. Durante o desenvolvimento desse trabalho, verificou-se que a etapa de limpeza e secagem dos substratos é de crucial importância para a obtenção de filmes finos homogêneos e transparentes.

Para a confecção dos filmes pelo processo de imersão, foi utilizado um equipamento que permite que o substrato seja preso ao braço mecânico do aparelho, controlando-se assim a velocidade de imersão/emersão e o tempo de imersão. A Figura 19 mostra foto do equipamento (*Dip-coater*) utilizado.

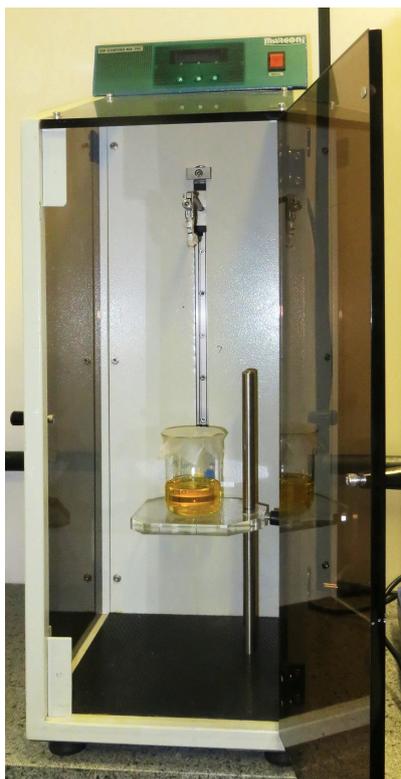


Figura 19: Instrumento de *Dip-coating* - Dip coater Marconi® Modelo MA 765 (Do próprio autor).

A fim de obter um produto final com qualidade e de aperfeiçoar o processo de deposição, buscou-se o melhor valor de velocidade de imersão e retirada do substrato da solução que forneceu filmes sem micro-trincas, transparentes e com maior aderência. A velocidade de imersão/emersão e o tempo que os substratos permaneceram imersos foram definidos como sendo 1 mm por segundo e 3 segundos, respectivamente. Foram feitas 5 deposições de modo a obter uma espessura comparável com as amostras depositados por evaporação *e-beam*.

3.1.3. Tratamento Térmico

Após a imersão e formação de cada recobrimento, denominados camadas, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento à temperatura de 80°C em estufa por 20 minutos para evaporação do solvente.

Posteriormente, após deposição das 5 camadas, as amostras passaram por tratamento térmico a fim de melhorar o grau de cristalinidade das amostras. Este tratamento foi feito em forno mufla durante 1 hora nas temperaturas de 200, 400 e 600 °C. Como relatado por VIANA (2011) é a partir de 400°C que se observa a cristalinidade da fase anatásio do TiO₂, o que justifica a escolha da temperatura de tratamento.

Taxas de aquecimento e resfriamento lentos (aproximadamente 1°C.min⁻¹) foram empregados para produzir filmes finos cristalinos.

3.2. Obtenção dos Filmes pelo método de Evaporação por feixe de elétrons

As amostras dos filmes finos depositados pelo método de Evaporação *e-beam* foram confeccionadas no *Power Generation System Department - Concentrating Photovoltaic and Leds Head - Ricerca sul Sistema Energetico - RSE S.p.A.* localizado em Piacenza, Itália. Posteriormente, para um estudo comparativo, foram submetidas à caracterização no Cefet/MG. A deposição foi feita mediante o evaporador mostrado na Figura 20, utilizando TiO₂ sólido da Kurt J. Lesker® – USA, com 99,99% de pureza e tamanho de partícula de 1-4 mm.

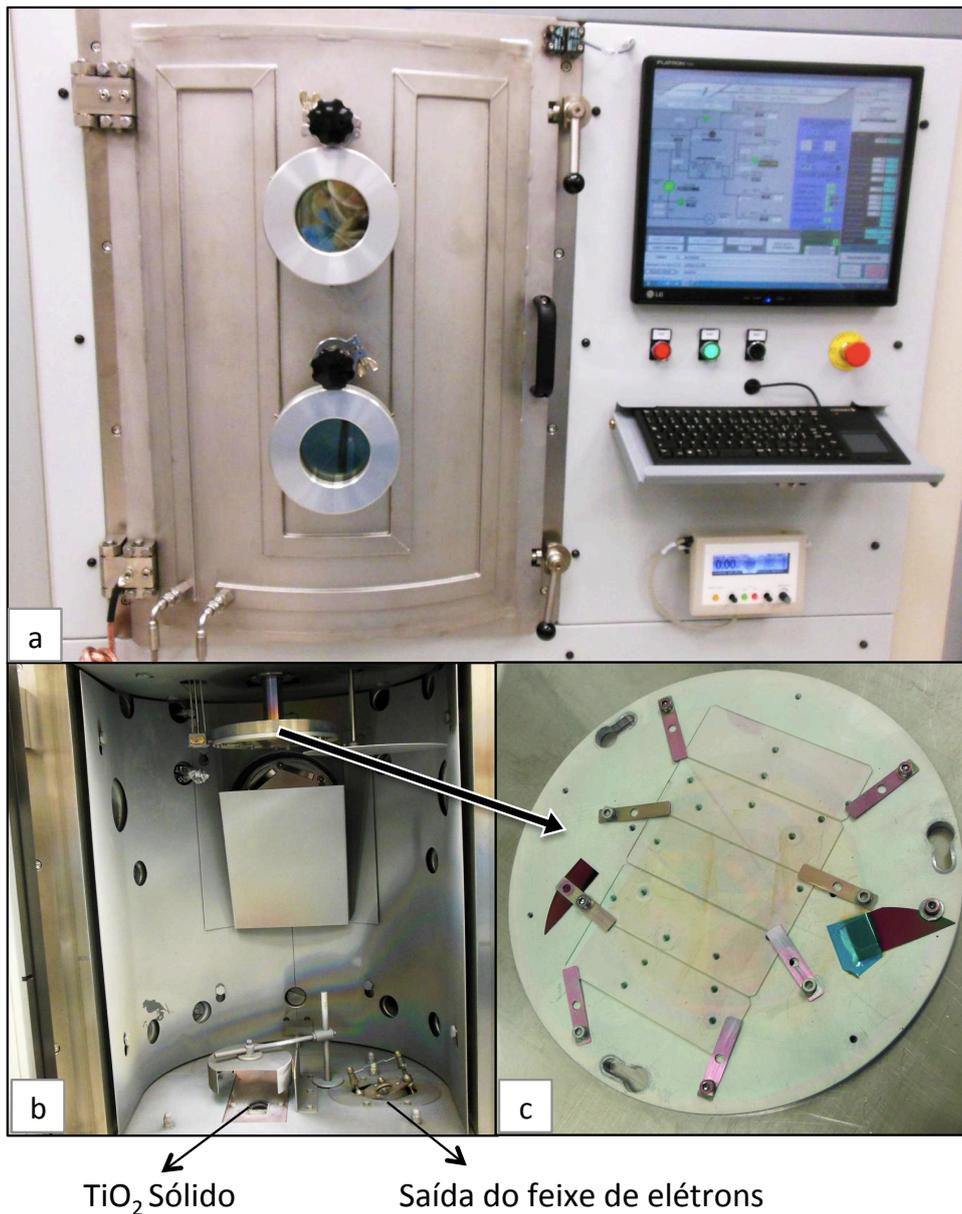


Figura 20 – Kenosistec® UHV *Thin Film Equipment* - Equipamento de deposição de filmes finos com tecnologia *e-beam*. Em “a” é mostrado o exterior do equipamento, “b” interior e “c” o suporte do substrato (Foto cedida pela Profª Angela M. Ferreira).

3.2.1. Tratamento térmico por RTP

O tratamento térmico dos filmes foi feito por RTP - *Rapid thermal processing (Annealing)* nas temperaturas de 200, 400 e 600°C. Neste tipo de tratamento, a amostra é aquecida sob vácuo a temperaturas elevadas em

uma escala de poucos segundos. Durante o resfriamento, porém, a temperatura é lentamente reduzida, evitando amorfização e quebra devido ao choque térmico. Tais taxas de aquecimento rápido são frequentemente atingidas por lâmpadas ou lasers de alta intensidade.

O equipamento utilizado é mostrado na Figura 21. Embora este tenha uma capacidade de aquecimento rápido, a taxa de aquecimento foi programada de modo a simular a rampa de aquecimento empregada no tratamento térmico dos filmes obtidos por sol-gel.



Figura 21 - Equipamento utilizado no tratamento térmico dos filmes de TiO_2 depositados por evaporação *e-beam*: RTP - AS-One Annealsys[®] (Foto cedida pela Prof^a Angela M. Ferreira).

3.3. Caracterização dos Filmes Finos

3.3.1. Análise por Difractometria de Raios X (XRD)

As análises de difração de Raios-X (DRX) foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) do CEFET-MG utilizando o acessório específico para filmes finos do difratograma SHIMADZU XRD 7000. Para análise com este acessório foi utilizada a geometria θ - 2θ (geometria de Bragg-Brentano). Onde θ , ângulo de incidência, permaneceu fixo em 1 grau ($\theta=1^\circ$). As condições de operação foram as seguintes: Radiação Cu K α (35 KV/ 40 mA), velocidade do goniômetro 0,02° por passo em 2θ , com tempo de contagem de 5 segundos (por passo) e coletados de 20° a 70° em 2θ

A interpretação qualitativa dos difratogramas foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 - Card 782486 (ICCD, 2003). A partir dessas análises foi possível avaliar a estrutura cristalina dos filmes e o tamanho de partícula.

3.3.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As medidas de rugosidade, espessura e tamanho de partícula das amostras obtidas por sol-gel foram feitas em Microscópio de Varredura por Sonda e Nanoindentador Asylum[®] modelo Asylum Research – MFP – 3D, scan (x e y) de até 90 micrometros, com isolamento de vibrações e ruídos externos no centro de microscopia da UFMG. As imagens obtidas foram processadas no software Igor Pro[®] no mesmo local.

As imagens AFM dos filmes obtidos por evaporação *e-beam* foram obtidas no RSE S.p.A., Itália e tratadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do CEFET-MG, utilizando os softwares WSxM 5.0 e SPIP[™] 5.1.3. O software WSxM 5.0 foi desenvolvido pela Nanotec Electrónica S.L (HORCAS *et al.*, 2007) e o software SPIP[™] 5.1.3 pela Company Image Metrology A/S (<http://www.imagemet.com>).

3.4. Testes de aplicação

3.4.1. Medida da Transmitância na faixa UV-Vis

Essa técnica é utilizada na determinação da transmitância e/ou absorvância a partir de espectros de transmissão óptica dos quais pode-se obter propriedades ópticas e eletrônicas como índice de refração, espessura óptica e banda de energia proibida dos filmes finos (VIANA, 2011).

Os filmes depositados foram analisados por Espectroscopia eletrônica de Ultravioleta-Visível (UV-Vis). A partir do espectrofotômetro VARIAN CARY 50 foi obtido o espectro de transmitância (%T) dos filmes, isto é, foi feita uma varredura de 200 a 800 nm, região que contempla o *band gap* do Dióxido de Titânio. As medidas foram realizadas com filmes depositados em um dos lados do substrato.

3.4.2. Testes de Hidrofobicidade/ Hidrofilicidade

Há, atualmente, uma crescente necessidade de compreender e controlar o ângulo de contato entre um líquido e uma superfície sólida. No caso de filmes finos de TiO_2 , que apresentam elevado potencial de aplicação como recobrimento de diversos materiais e até biomateriais, a avaliação do caráter hidrofóbico/hidrofílico é de grande relevância e está intimamente ligada à capacidade autolimpante e de biocompatibilidade destes filmes onde o semicondutor TiO_2 ocupa um papel muito importante (VIANA, 2011).

O ensaio para a determinação do caráter hidrofílico dos filmes foi realizado através de um medidor de ângulo de contato que avalia o ângulo de uma gota de água destilada, de volume controlado, em relação ao material sólido. O instrumento utilizado é mostrado na Figura 22 e o volume escolhido foi de $6\mu\text{L}$.

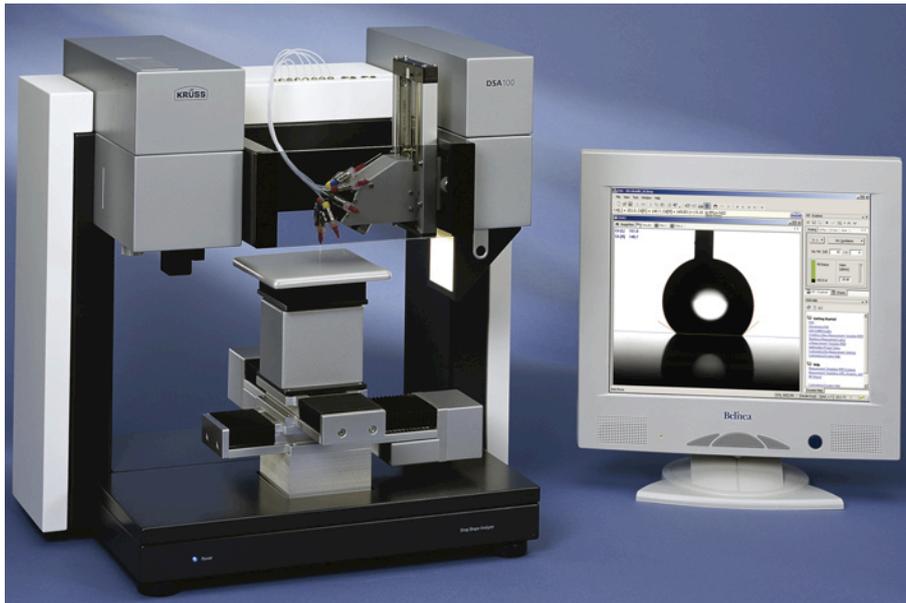


Figura 22: Instrumento de Medição de ângulo de contato – *Drop Shape Analyser DSA 100* da Krüss®. Fonte: www.kruss.de.

Determinaram-se também os ângulos de contato após as amostras serem irradiadas por luz UVC por cerca de 30 minutos com o objetivo de observar o aumento da hidroflicidade provocado pela radiação (hidroflicidade fotoinduzida). A Câmera com lâmpada utilizada para irradiar as amostras é mostrada na Figura 23.

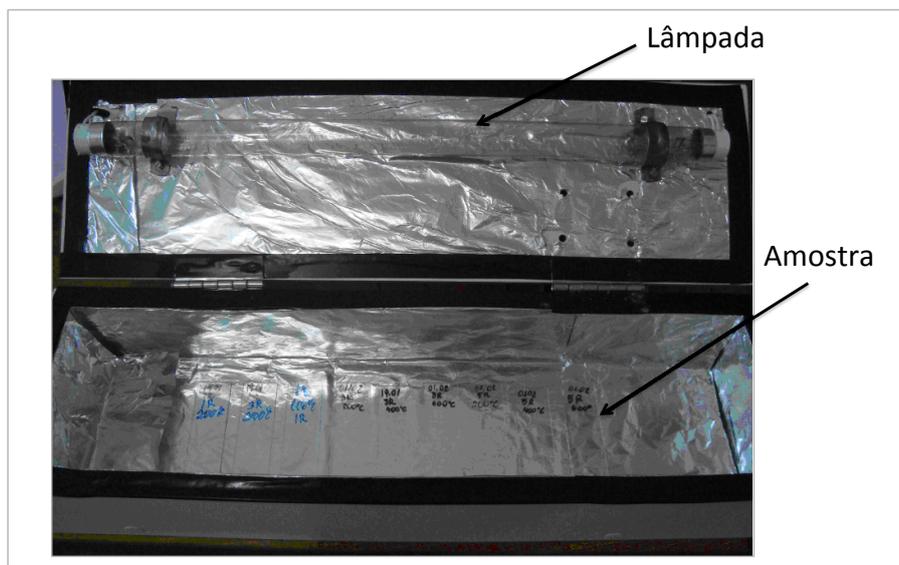


Figura 23 - Câmera contendo lâmpada UVC (280 – 100 nm) utilizada para irradiar as amostras (Foto cedida pela Prof^a Angela M. Ferreira).

4. Resultados

4.1. Obtenção dos Filmes Finos

Após deposição, secagem e calcinação as amostras apresentaram o aspecto mostrado na Figura 24-(a).



Figura 24 - Filmes finos de TiO_2 depositados no vidro pelo método (a) Sol-gel e (b) Evaporação *e-beam*.

Como mostrado na Figura 24-(b) os filmes depositados por evaporação possuem aparência macroscópica bastante semelhante à dos filmes obtidos pelo método Sol-gel, isto é, ambos são transparentes (levemente amarelados).

4.2. Caracterização dos Filmes Finos

4.2.1. Análise por Difractometria de Raios X (XRD)

As Figuras 25 e 26 mostram os difratogramas dos filmes finos de TiO_2 obtidos por Sol-gel e Evaporação *e-beam*, respectivamente.

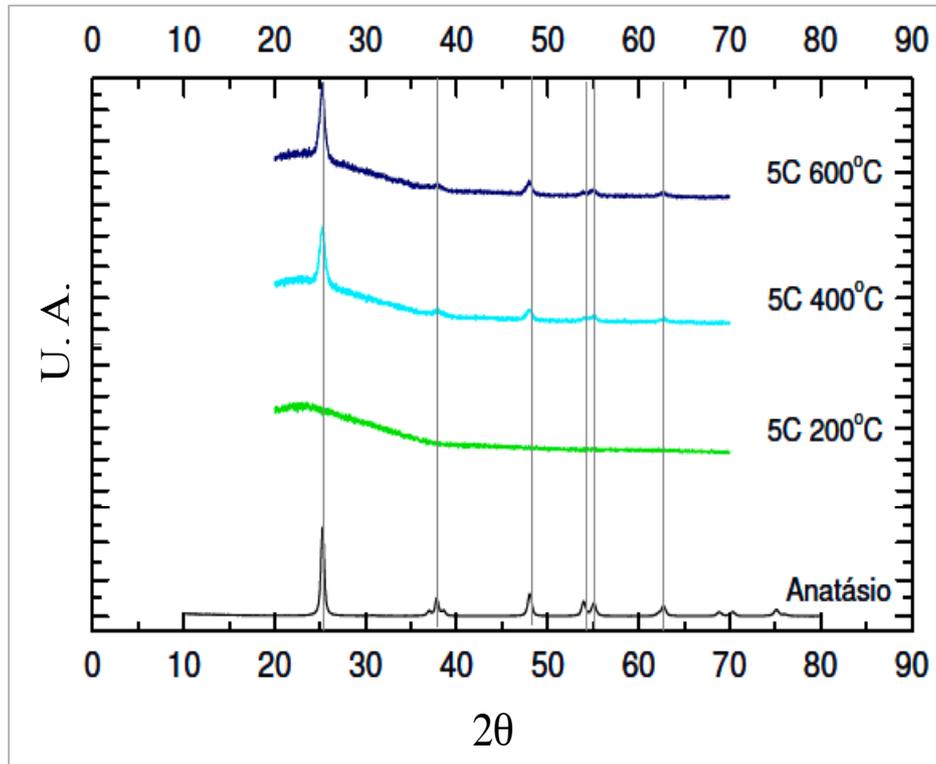


Figura 25 - Difratomogramas de raios X dos filmes finos de TiO_2 depositados pelo método sol-gel sobre borossilicato e tratados termicamente nas temperaturas consideradas a direita. O perfil característico da fase Anatásio é mostrado na parte inferior do gráfico.

Tabela 1: Picos de referência relacionados aos planos cristalográficos da fase anatásio.

2θ	INTENSIDADE	PLANOS CRISTALOGRAFICOS		
		H	K	L
25.33	100.00	1	0	1
36.98	6.32	1	0	3
37.82	20.47	0	0	4
38.60	7.17	1	1	2
48.08	28.85	2	0	0
53.93	18.58	1	0	5
55.12	18.21	2	1	1
62.17	3.07	2	1	3
68.82	6.39	1	1	6
70.36	7.10	2	2	0
75.12	11.03	2	1	5
76.12	2.96	3	0	1
Parâmetros de rede		a=b= 3,7845 e c=9,5143		
Sistema cristalino		Tetragonal		

Fonte: PDF02 - Card 782486 (ICCD, 2003)

Na Figura 25, os picos indexados são exclusivamente característicos da fase cristalina anatásio do TiO_2 . Como esperado, com base no trabalho de VIANA (2011), a 200 °C não há formação de cristais. Nos filmes tratados a temperatura de 400 e 600 °C a presença da fase cristalina anatásio foi verificada através da reflexão correspondente ao plano (1 0 1) e da reflexão correspondente ao plano (2 0 0), que dão origem aos dois picos mais intensos, como mostrado na Tabela 1. Com o aumento da temperatura de tratamento, observa-se um aumento da intensidade dos picos evidenciando um aumento de cristalinidade e um aumento no tamanho dos nanocristalitos de TiO_2 , respectivamente.

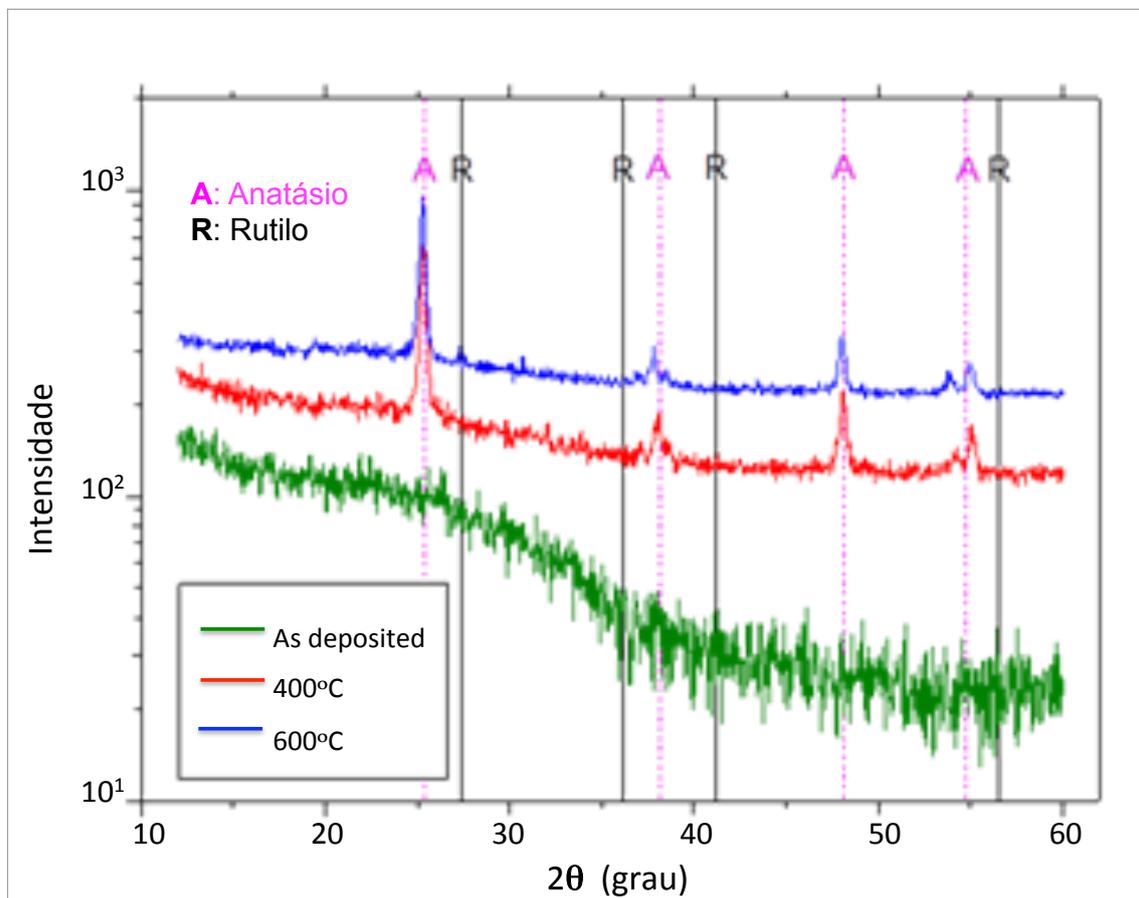


Figura 26 - Difratomogramas de raios X (Obtidos em Equipamento Brucker[®]) dos filmes finos de TiO_2 depositados pelo método de Evaporação *e-beam* sobre borosilicato e tratados termicamente nas temperaturas indicadas.

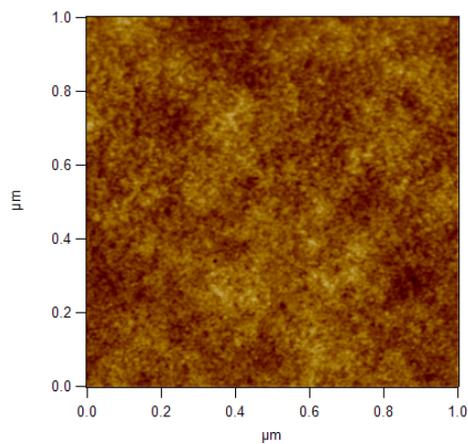
As mesmas observações podem ser feitas para o difratograma das amostras depositadas por *e-beam*, no entanto, diferentemente do observado

nas amostras obtidas sol-gel, no difratograma das amostras obtidas por evaporação *e-beam* (Figura 26), além dos picos da fase anatásio, há também picos que sugerem evidência da fase rutilo. Contudo, o difratograma apresenta uma quantidade elevada de ruído e, portanto deve ser repetido.

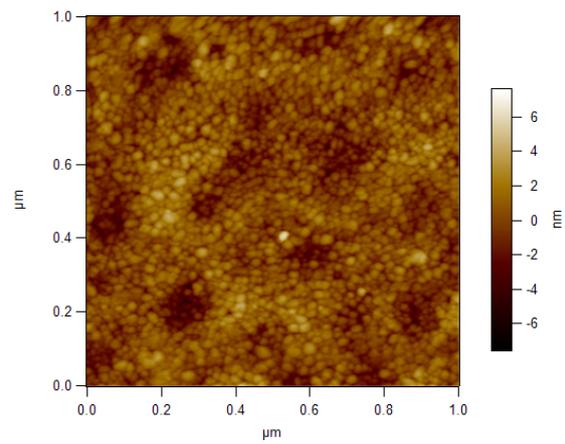
4.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes finos de TiO_2 depositados em 5 camadas sobre substratos de borossilicato pelo método sol-gel são mostradas nas Figuras 27 e 28. A Figura 27 apresenta as imagens das amostras, submetidas aos diferentes tratamentos térmicos, com os respectivos valores de tamanho de partícula. A Figura 28, nas quais estão registrados os respectivos valores de Rugosidade média (R_a), são mostradas as imagens 3D dos filmes finos.

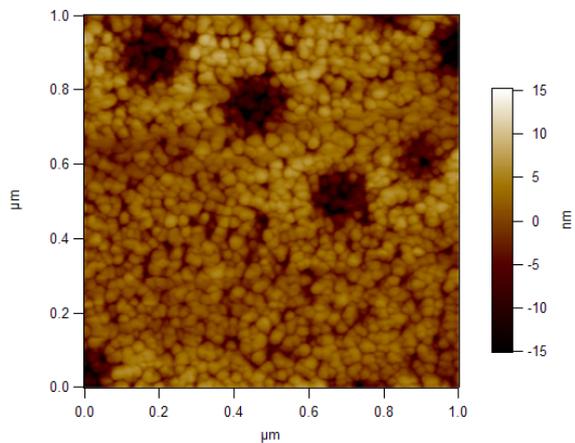
Conforme verificado na XRD, o filme tratado a 200°C permaneceu com estrutura amorfa, apresentando tamanho médio de partícula muito pequeno (1,4 nm), como mostrado na Figura 27. A partir de 400°C verifica-se a formação dos cristais de anatásio, que apresentaram tamanho médio de 6,2 nm. Nos filmes tratados a 600°C foi possível observar o aumento dos grãos, apresentando um tamanho médio de 26,6 nm. Na amostra tratada a 400°C é possível verificar algumas depressões que, com o crescimento dos grãos (na direção z) de 400°C para 600°C , se transformam em poros. Isso também pode ser observado nas imagens em 3D.



200°C – Tamanho de partícula = 1,4 nm



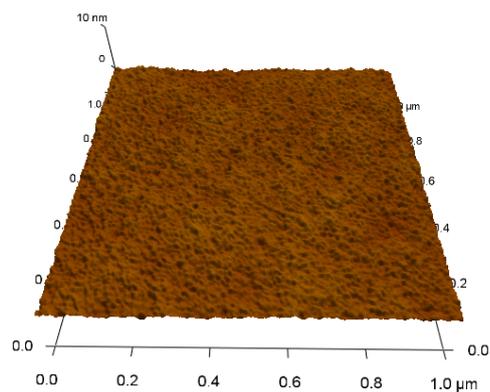
400°C – Tamanho de partícula = 6,2 nm



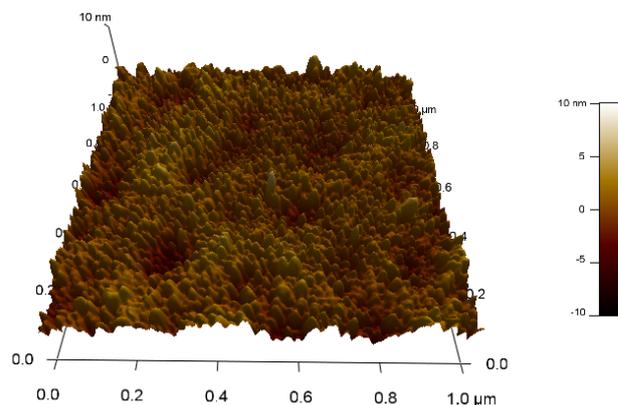
600°C - Tamanho de partícula = 26.6 nm

Figura 27 – Imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes finos de TiO_2 depositados sobre substratos de borossilicato em 5 camadas pelo método sol-gel.

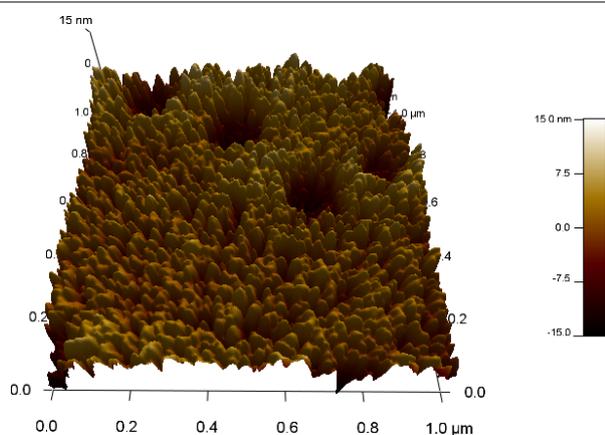
Como observado por VIANA (2011), os filmes tratados em menores temperaturas (200 °C) são formados topograficamente por um uma estrutura condizente com a de um gel polimérico, como pode ser observado nas imagens 3D.



200°C - Rugosidade Ra = 0.3 nm



400°C - Rugosidade Ra = 1.0 nm



600°C - Rugosidade Ra = 2.7 nm

Figura 28 - Imagens (3D) de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes finos de TiO_2 depositados sobre substratos de borossilicato em 5 camadas pelo método sol-gel.

As imagens de AFM também foram utilizadas para mensurar a rugosidade média Ra da superfície dos filmes. Como mostrado na Figura 29, Ra é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (y_i), dos vales e picos em relação à linha média, dentro do percurso de medição (l_m).

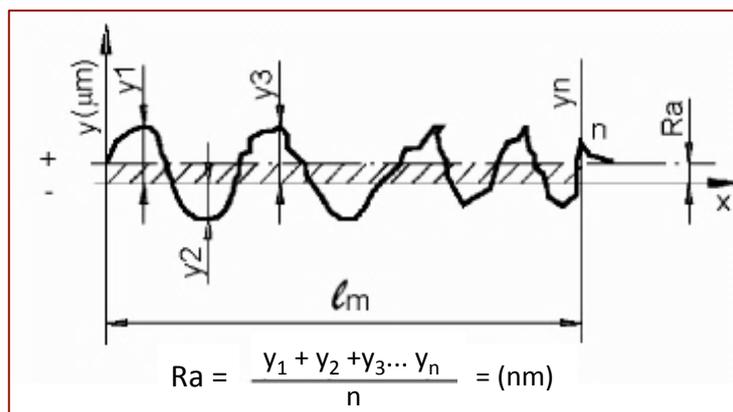


Figura 29 - Medida de Rugosidade (Adaptado de <<http://www.rebrac.com.br>>)

Para a amostra tratada a temperatura de 200 °C verificou-se que o filme possui uma superfície homogênea com rugosidade média (R_a) de 0,3 nm sem crescimento de grãos na direção z (Figura 28). No filme tratado a temperatura de 400 °C é possível observar a “projecção” dos grãos de anatásio resultando em valor médio de rugosidade igual a 1,0 nm. Para temperatura de 600 °C é verificado a presença de grãos maiores e a formação de poros, conferindo uma rugosidade média igual a 2,7 nm, significativamente superior às demais.

Ou seja, concordando com os resultados da difratometria de raio X, observa-se que o aumento da temperatura de tratamento térmico provoca o aumento da cristalinidade, isto é, do tamanho de partícula e como consequência, observa-se também o aumento da rugosidade.

A determinação da espessura média dos filmes, que também foi feita mediante AFM, consistiu num procedimento de realizar um risco nos filmes após secagem em estufa (80 °C) por meio de uma lâmina afiada de aço cirúrgico. A amostra foi posicionada no microscópio de modo que a varredura da sonda ocorresse no degrau causado pelo risco, permitindo verificar a diferença de nível na superfície do substrato. Como resultado obteve-se um valor médio de 164 nm.

Os filmes se apresentaram bastante finos com espessuras inferiores a algumas citadas na literatura, como exemplo pode-se citar EUVANANONT *et al.* (2008) que produziram filmes de 3 camadas com espessuras de 360 nm. Não obstante, o valor encontrado está de acordo com a literatura, VIANA

(2011), por exemplo, produziu filmes de 5 camadas com espessuras entre 160 e 192 nm.

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes finos de TiO_2 depositados sobre substratos de borosilicato pelo método de Evaporação *e-beam* são mostradas nas Figuras 30 e 31, que apresentam as imagens 2D e 3D.

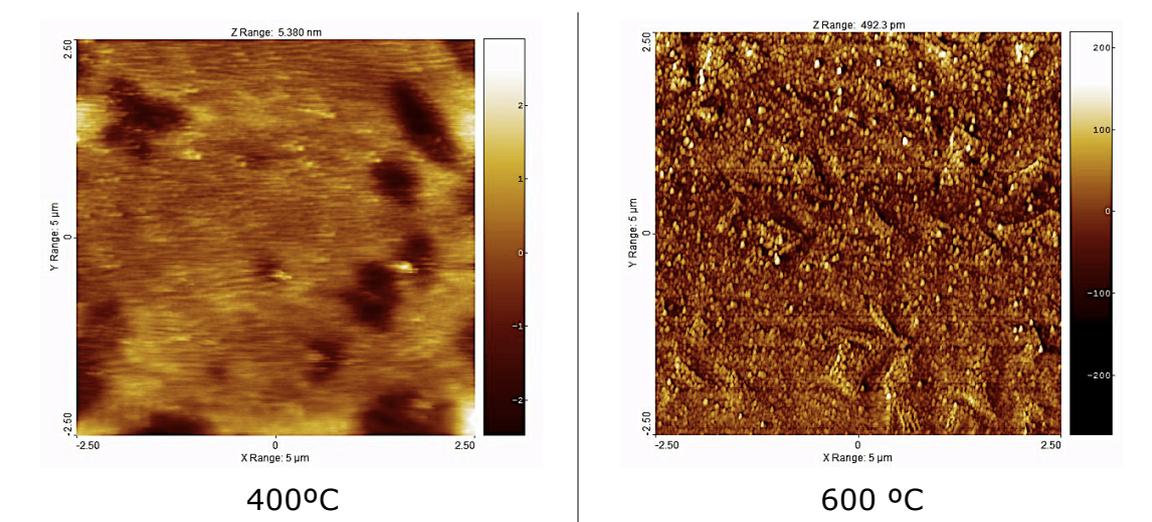
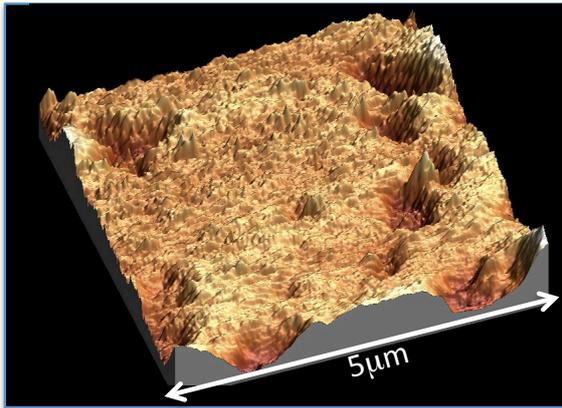


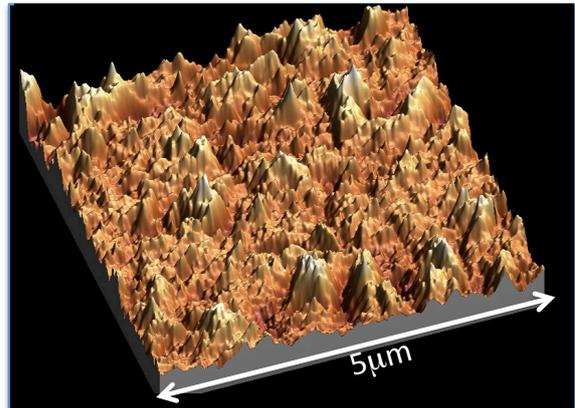
Figura 30 – Imagens (2D) de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes finos de TiO_2 depositados sobre substratos de borosilicato pelo método de Evaporação *e-beam*.

A resolução das imagens das amostras obtidas por *e-beam* não foi apropriada, inviabilizando a determinação do tamanho de partícula. Observando as marcas “impressas” na superfície da amostra tratada a 600 °C (Figura 30), sugere-se que houve algum problema na sonda durante a aquisição.

Observa-se, no filme tratado a 400 °C, algumas regiões escuras na imagem, sugerindo a presença de poros, essas depressões podem ser melhor visualizadas na imagem 3D (Figura 31).



400°C - Roughness Ra = 0,42 nm



600°C - Roughness Ra = 0,91 nm

Figura 31 - Imagens topográficas (3D) de AFM dos filmes finos de TiO_2 depositados sobre substratos de borossilicato pelo método de Evaporação *e-beam*.

Como esperado, a formação de cristais no filme tratado a 600°C é mais acentuada do que no filme tratado a 400°C. Com isso, embora o acréscimo não seja muito significativo, há um aumento da rugosidade com o aumento da temperatura de tratamento, passando de 0,42 para 0,91 nm. Rugosidades inferiores aos valores medidos para os filmes obtidos por sol-gel.

É importante ressaltar a necessidade de melhorar a aquisição das imagens de AFM das amostras obtidas por evaporação *e-beam*, de forma a melhorar a confiabilidade das medidas de rugosidade, possibilitar a determinação do tamanho de partícula e melhorar avaliação da morfologia da superfície do material.

A espessura dos filmes depositados por evaporação foi medida por perfilometria mediante Perfilômetro Veeco® modelo Dektak 150, obtendo-se um valor de 175 nm. Os perfilômetros de superfície são dispositivos utilizados para avaliar o perfil de superfícies, fazendo medições de forma eletromecânica. Seu princípio de funcionamento é semelhante ao de um microscópio de varredura por sonda. A mesa que contém a amostra move-se horizontalmente abaixo da ponteira de diamante, de acordo com uma varredura programada. Com a movimentação da amostra, o instrumento gera um sinal proporcional à altura de sua superfície. O perfil da amostra ao longo do percurso da ponteira é armazenado e processado em computador.

4.3. Resultados dos Testes de aplicação

4.3.1. Medida da Transmitância na faixa UV-Vis

A Figura 32 apresenta os espectros de transmitância na região UV-Vis dos filmes de TiO_2 preparados a partir dos métodos sol-gel e evaporação por feixe de elétrons- tratados nas diferentes temperaturas empregadas.

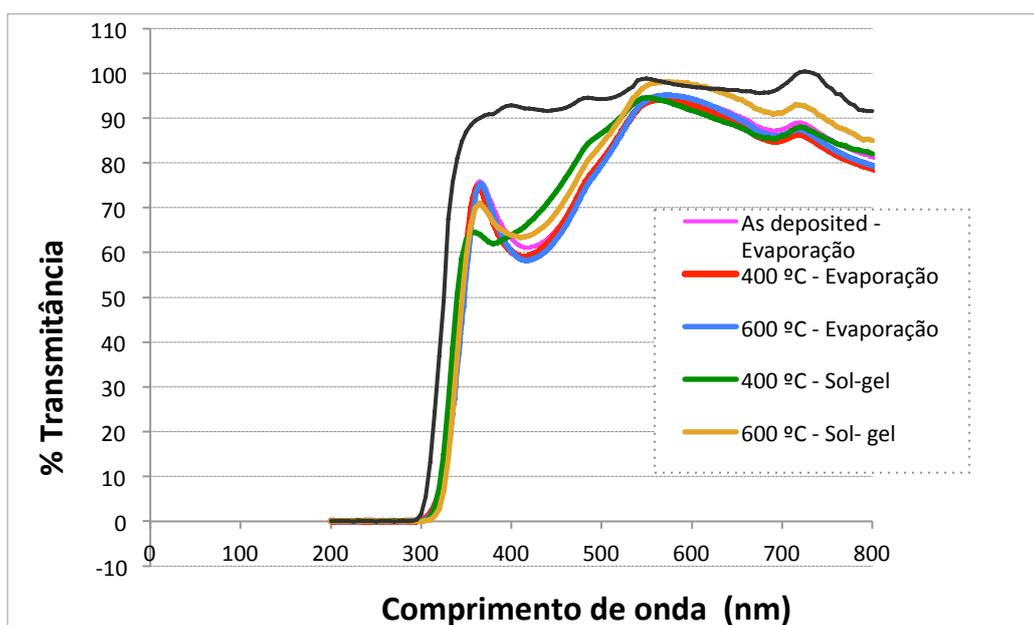


Figura 32 - Espectro de transmitância dos filmes depositados por sol-gel e evaporação *e-beam* na região UV-Vis.

Por meio dos resultados é possível verificar que não houveram grandes variações da transmitância dos filmes finos de TiO_2 em função do método de deposição ou da temperatura de tratamento empregada. Todas as amostras apresentaram uma boa transmitância na região do visível entre 500 e 750 nm, quando $\%T > 80$. Na região de 300 a 450 nm observou-se uma diminuição de aproximadamente 20% na transmitância dos filmes em relação ao vidro não depositado. Essa queda na $\%T$ é correspondente à absorção intrínseca do TiO_2 , entretanto ela pode ocasionar perdas de rendimento, indesejáveis para aplicação em painéis solares, portanto esta propriedade deve ser melhor estudada a fim de ser melhorada em trabalhos futuros. Não

obstante, apesar do recobrimento causar uma redução na transmitância da luz solar, a falta dele permite o acúmulo de sujidades, o que pode causar uma perda de transmitância maior.

WENZEL (1936) e CASSIE *et al.* (1944) estudaram o efeito da rugosidade sobre a molhabilidade das superfícies apontando que a variação da área de interface entre a superfície sólida e o líquido, causada pela alteração da rugosidade, afeta diretamente a tensão interfacial. Segundo WANG *et al.* (2011), em geral ocorre o aumento da hidrofobicidade do filme com a elevação da rugosidade, mas a rugosidade da superfície deve ser inferior a 100 nm para manter o filme transparente, de modo que a hidrofobicidade e transmitância são propriedades inversamente dependentes. Ao elevar a rugosidade da superfície aumentam-se as regiões de espalhamento de luz diminuindo a transparência. Portanto, o controle preciso da rugosidade é necessário para satisfazer ambas as propriedades.

Para uma melhor avaliação da transmitância, mais amostras de cada tipo devem ser obtidas para melhorar a representatividade e, portanto a confiabilidade da caracterização. Com isso, pode-se analisar com mais precisão o efeito da rugosidade, da temperatura de tratamento, do método empregado e da espessura (variando o número de camadas) na transmitância dos filmes.

4.3.2. Testes Hidrofobicidade/Hidrofilicidade

O *software* do medidor de ângulo (DSA 100 - Krüss®) realiza a medida a partir da forma da gota (*Drop Shape Analyser*), aproximando o seu contorno por um círculo de raio r fazendo uso da equação trigonométrica mostrada na Figura 33, onde b é a altura medida da gota desde a plataforma do substrato até a interface líquido/gás paralela à plataforma.

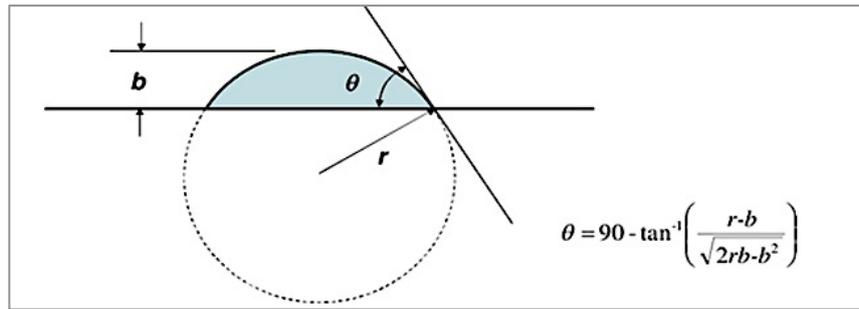


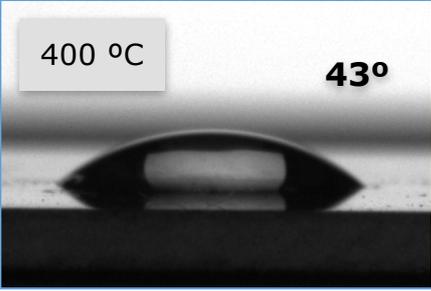
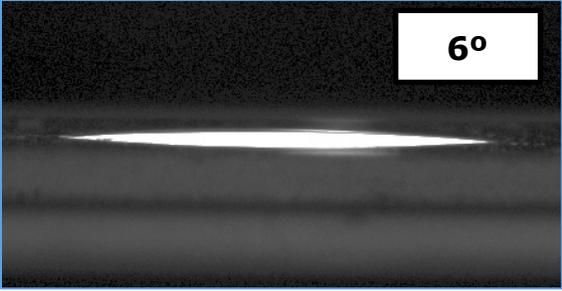
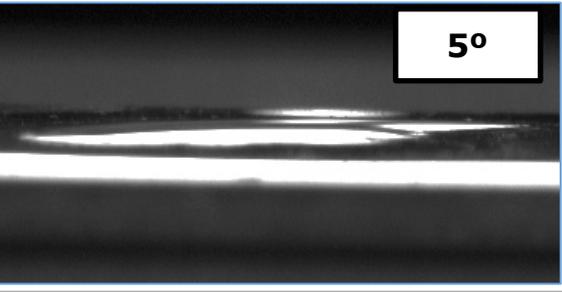
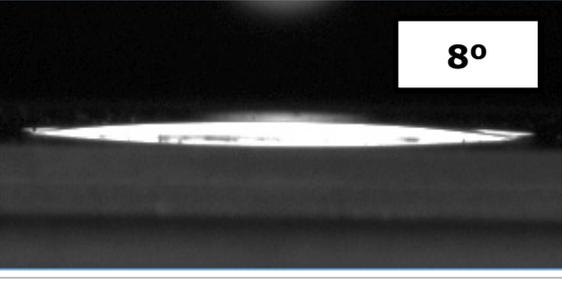
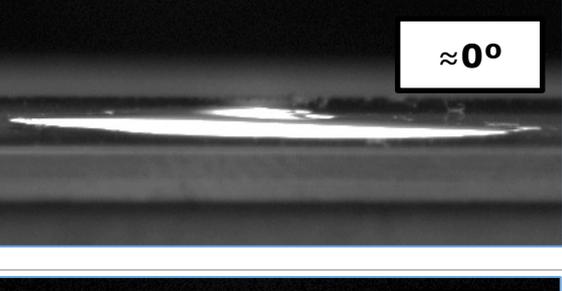
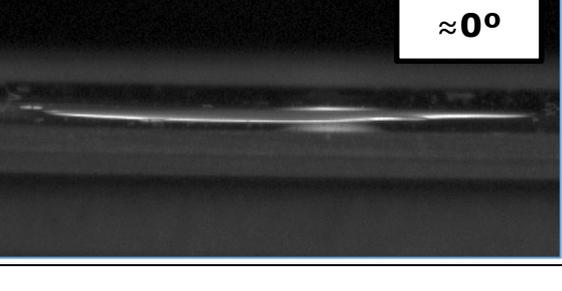
Figura 33 – Método de determinação do ângulo de contato (Adaptado de <http://www.ufpi.br>, 2013).

Os resultados das medidas de ângulo de contato são mostrados na Tabela 2.

Observa-se uma tendência de diminuição dos ângulos de contato com o aumento de temperatura de tratamento térmico dos filmes finos. Considerando as temperatura de 400°C (início da formação de anatásio) e 600°C, as amostras obtidas por sol-gel apresentaram uma redução de 43° para 30°. Para a técnica de evaporação os ângulos encontrados foram 88° (sem tratamento térmico), 53° (400°C) e 19° (600°C).

Após a irradiação com UV-C por 30 min, o grau de molhabilidade aumenta consideravelmente para todas as amostras, isto é, o material se torna super-hidrofílico. Nos filmes depositados por evaporação a hidroflicidade fotoinduzida da fase anatásio é ainda mais acentuada, já que o ângulo de contato é 0°.

Tabela 2 – Resultados das medidas de ângulo de contato.

	Antes da exposição à luz UV	Após a exposição à luz UV
Sol-gel	 <p>400 °C 43°</p>	 <p>6°</p>
	 <p>600 °C 30°</p>	 <p>5°</p>
Evaporação e-beam	 <p><i>As deposited</i> 88°</p>	 <p>8°</p>
	 <p>400 °C 53°</p>	 <p>≈ 0°</p>
	 <p>600 °C 19°</p>	 <p>≈ 0°</p>

ZHANG e colaboradores (2007) verificaram que a elevação da área interfacial sólido-líquido, ocasionada pelo aumento da rugosidade, diminui a energia livre da superfície proporcionando a elevação do ângulo de contato. Em contrapartida, a redução da rugosidade, com redução da área de contato sólido-líquido, eleva a energia livre da superfície aumentando a afinidade da gota de água com a superfície, diminuindo o ângulo de contato.

As amostras tratadas a 600 °C apresentaram rugosidade de 2,7 e 0,91 nm, para sol-gel e evaporação respectivamente. De acordo com o explicado acima, isso explica o menor ângulo de contato observado nos filmes obtidos pela técnica de evaporação, principalmente após irradiação com luz UV. Neste aspecto, pode se dizer que a evaporação *e-beam* é mais vantajosa, uma vez que o aumento da temperatura não provoca um aumento tão significativo da rugosidade quanto na deposição sol-gel (*dip-coating*). Lembrando que a temperatura de 600°C é preferida porque resulta numa maior cristalinidade da fase anatásio, que é justamente a fase relacionada à fotoatividade e, portanto, ao efeito autolimpante.

4.4. Comparação das duas técnicas de deposição empregadas

A Tabela 3 resume todos os resultados obtidos. Como pode ser visto, de um modo geral, as técnicas empregadas mostraram resultado semelhante em termos de propriedades, a não ser pelos menores valores de rugosidade das amostras obtidas por evaporação *e-beam*, que podem ser associados a maior hidrofiliabilidade, inerente e fotoinduzida, das amostras tratadas a 600 °C. Sendo este, portanto, um fator a ser explorado em trabalhos futuros.

Com relação às técnicas propriamente ditas, ambas (*e-beam* e sol-gel) possuem vantagens e desvantagens. A evaporação *e-beam* tem custo mais elevado por possuir instrumentação mais cara ao trabalhar com fonte de elétrons e vácuo, além de manutenção mais cara e dispendiosa. Em contrapartida, o sol-gel, em especial o processo de *dip-coating*, possui um equipamento de simples funcionamento e controle, o qual é facilmente adaptado a processos industriais contínuos de recobrimento. As soluções de isopropóxido de titânio são bastante estáveis se preparadas de forma

correta, podendo ser utilizadas várias vezes em diversos recobrimentos. O controle dos parâmetros de deposição é mais simples no método sol-gel à medida que a composição da solução e velocidades de deposição podem ser facilmente alteradas. Já na evaporação por feixe de elétrons, o controle desses parâmetros exige *softwares* mais complexos e é necessário controlar o ambiente sob vácuo. Ambas as técnicas, apresentam altas taxas de deposição, alta reprodutibilidade e geram materiais de elevada pureza.

Com relação ao tratamento térmico, verificou-se que a 600 °C obtém-se os melhores resultados, que podem ser associados à presença, em maior quantidade, da fase anatásio. No entanto, para aplicação em elevada escala, é uma questão a ser melhor estudada, pois haverá maior gasto de energia com o tratamento a essa temperatura.

Portanto, para aplicação em escala industrial um estudo mais detalhado de custo benefício deve ser realizado, abordando tanto as técnicas quanto os tipos de tratamento térmico.

Tabela 3 - Compilação dos resultados para comparação das duas técnicas

<i>Técnica</i>	<i>Sol-gel</i>		<i>Evaporação e-beam</i>	
	400°C	600°C	400°C	600°C
<i>Propriedade</i>				
<i>Fases presentes</i>	Anatásio		Anatásio* e rutilo	
<i>Tamanho de partícula</i>	6,2	26,6	-	
<i>Rugosidade</i>	1,0	2,7	0,42	0,91
<i>Ângulo de contato antes do UV</i>	43°	30°	53°	19°
<i>Ângulo de contato depois do UV</i>	6°	5°	0°	0°
<i>Transmitância</i>	Perfil óptico semelhante para todas as amostras			

* Fase predominante no filme obtido por evaporação

5. Conclusão e Considerações finais

As técnicas de deposição Sol-gel (*Dip-coating*) e Evaporação por feixe de elétrons (*e-beam*) se mostraram viáveis na obtenção dos filmes nanoestruturados de TiO₂ formados por redes cristalinas de anatásio, livres de trincas, com boa homogeneidade e com super-hidrofilicidade fotoinduzida, apresentando alto potencial para aplicações tecnológicas, tais como utilização em painéis solares de módulos fotovoltaicos.

A alta resolução da microscopia (AFM) empregada na caracterização permitiu a determinação de parâmetros importantes como espessura, tamanho de partícula e rugosidade. Dada a relação entre rugosidade, transmitância e ângulo de contato, concluiu-se que a rugosidade é um fator a ser melhor explorado e a transmitância uma propriedade a ser melhorada.

De modo geral, em termos de propriedade do produto final, as técnicas de deposição empregadas mostraram resultados semelhantes. Mas inferiu-se que uma melhor caracterização, com maior representatividade, e uma análise mais detalhada de custo – benefício devem ser realizadas.

5.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

Como foi verificado nesse trabalho, pequena quantidade de anatásio é suficiente para proporcionar a hidrofilicidade fotoinduzida ao filme, assim, tendo em vista os valores de transmitância alcançados, existe a possibilidade de se obter valores de transmitância superiores para um material compósito, empregando outro óxido além do TiO₂, por exemplo o SiO₂. Essa é uma alternativa interessante para a continuidade desse trabalho.

Uma sugestão de caracterização, para avaliação da eficiência dos filmes finos como superfícies autolimpantes, seria um ensaio prático de aplicabilidade deixando as placas em um ambiente externo, expostas no tempo, durante períodos chuvosos e não chuvosos.

Uma outra sugestão interessante para trabalhos futuros, seria explorar as propriedades fotocatalíticas dos filmes obtidos na decomposição de poluentes orgânicos. Uma das grandes dificuldades da utilização do TiO₂ na

forma na forma de pós é a etapa de remoção do material particulado depois de finalizado o processo. Por isso o desenvolvimento na forma de filmes finos imobilizados em substratos pode diminuir custos e aumentar a praticidade dos processos de tratamento de efluentes.

Dado o exposto, conclui-se que tanto o dióxido de titânio, puro ou como material híbrido, quanto os revestimentos autolimpantes precisam ser ainda mais estudados, pois ainda há muito potencial nesse campo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84- 88, 2004.

AMORESI, R. A. C., CAVALHEIRO, A. A., SANTOS, S. A. L. Parâmetros Experimentais de Recobrimento de Substratos de Vidro com Dióxido de Titânio Obtidos pelo Método Sol-Gel. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – ENIC. v. 1, n. 1 (2), 2010. Mato Grosso do Sul. **Anais...** Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. 2010. Disponível em: <<http://periodicos.uems.br/index.php/enic/article/view/1025/285>> Acesso em jun. 2013

ANPO,M.; TAKEUCHI,M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. **Jornal of Catalysis**. v.216, n.1-2, p.505,2003.

BENEDIX R., DEHN F., QUAAS J., ORGASS M. Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials. **Lacer** **5**. 157-168, 2000. Disponível em: <<http://nanocoating.se/SjalvrengorandebyggnadsmaterialgenomTitandioxidochPCO.pdf>> Acesso em Ago. 2012.

BESSERGUENEV, V.G.; PEREIRA, R.J.F.; MATEUS, M.C.; KHMELINSKII, I.V.; NICULA, R.C.; BURKEL, E. TiO₂:(Fe, S) Thin Films Prepared from Complex Precursors by CVD, Physical Chemical Properties, and Photocatalysis. **International Journal of Photoenergy**. Volume 2012, 12p. 2012.

BIANCHI, R.F.; PANSSIERA, M.F.; LIMA, J.P.H.; YAGURA, L.; ANDRADE, A.M.; FARIÁ, R.M. Spin coater based on brushless dc motor of hard disk

drivers. **Progress in Organic Coatings – An international journal**. v. 57, p. 33–36, 2006.

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

BURKARTER, E. Desenvolvimento de Superfícies Super-hidrofóbicas de Politetrafluoretileno. 2010. 138p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Paraná.

CASSIE, A. B. D., BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Transactions of the Faraday Society**. v 40, p. 546-551, 1944.

COELHO, S. D. **Produção de Nanopartículas de TiO₂ para Tratamento de Água Residuais e Aplicação em Células Fotovoltaicas**. 2008. 61p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade do Porto, Cidade do Porto.

ESHAGHI, A.; MOZAFFARINIA, R.; PAKSHIR, M.; ESHAGHI, A. Photocatalytic properties of TiO₂ sol-gel modified nanocomposite films. **Ceramics International**. V. 37, p. 327–331, 2011.

EUVANANONT, C.; JUNIN, C.; IMPOR, K.; LIMTHONGKUL, P.; THANACHAYANONT, C. TiO₂ Optical coating layers for self-cleaning applications. **Ceramics international**, Pathumthani, v. 34, p. 1067-1071, 2008.

FERREIRA, Antonio A. P.; YAMANAKA, Hideko. Microscopia de Força Atômica aplicada em Imunoensaios. **Quim. Nova**, Vol. 29, No. 1, 137-142. 2006.

FREITAS, F. E.; **Célula Solar de SnO₂/TiO₂ Preparada por Spray-pirólise Ativada com Corante Orgânico**. 2006. 106 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira.

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

HIROSE, J.; TAKANOHASHI, H.; OGAWA, S. *New Hybrid Self-Cleaning Coating for PV Module*. In: EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE, 24. 2009, Hamburg. **Anais...** Germany: Clean Energy R&D Center, 2009. p. 3317 – 3320.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6a ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HORCAS, I.; GÓMEZ-RODRÍGUES, J. M.; COLCHERO, J.; GÓMEZ-HERRERO, J.; BARO, A. M. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. **Rev. Sci. Instrum.** 78, 013705, 2007.

MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, H. A. J. L.; GARBIN, J. R.; RIBEIRO, C. Deposition of TiO₂ and Ag:TiO₂ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. **Applied Catalysis B: Environmental – Journal.** V. 90, p. 205–212, 2009.

MASAHASHI, N.; SEMBOSHI, S.; OHTSU, N.; OKU, M. Microstructure and superhydrophilicity of anodic TiO₂ films on pure titanium. **Thin Solid Films.** V. 516, p. 7488- 7496, 2008.

MECHIAKH, R.; SEDRINE, N. B.; NACEUR, J. B.; CHTOUROU, R. Elaboration and characterization of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip-coating. **Surface & Coatings Technology.** V. 206, p. 243–249, 2011.

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

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em Fotocatálise: Uma Revisão sobre Estratégias de Síntese de Fotocatalisadores em Escala Nanométrica. **Química Nova.** Vol. 32, No. 8, 2181-2190, 2009.

NAKAJIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. Recent Studies on Super-Hydrophobic Films. **Monatshefte für Chemie.** v. 132. p. 31-41. 2001.

NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; GONCALVES, 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.

JI, P.; TAKEUCHI, M.; CUONG, T. M.; ZHANG, J.; MATSUPKA, M.; ANPO, M. Recent advances in visible light-responsive titanium oxide-based photocatalysts. **Chemical Intermediates.** v.36, n.4, p.327 - 347, 2010.

LIAO, H. **Sol-gel Synthesis and Photocatalytic Characterization of Immobilized TiO₂ Films.** 2009. Licentiate Thesis in Chemistry. School of Chemical Science and Engineering Nuclear Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm.

PARK, N. G.; LAGEMAAT, J.; FRANK, A. J. Comparison of Dye- Sensitized Rutile- and Anatase-Base TiO₂ Solar Cells. **Journal of Physical Chemistry.**

V. 104, p. 8989-8994, 2000.

PASCOALI, S. **Obtenção e Caracterização de Filmes de TiO₂ Depositados Sobre Cerâmica de Revestimento VIA Magnetron Sputtering DC**. 2007.185p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SHAW, D. J., **Introdução à Química de Colóides e Superfícies**. 1ª Ed, São Paulo, Edgard Blucher/Edusp, 1975.

SILVA FILHO, R. B. **Estudo de caracterização de rotas de síntese de dióxido de titânio**. 2007. 100p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

SILVA, S. S.; MAGALHAES, F. e SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompositos semicondutores ZnO/TiO₂. Testes fotocatalíticos, **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 85-89, 2010.

SILVERSTEIN, T. P.; Polarity, Miscibility and Surface Tension of Liquids. **Journal of Chemical Education**, v. 70, n. 3, p. 253, 1993.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER F.James.; TIMOTHY A. Nieman. **Princípios de Análise de Instrumental**. 5ª Ed; Porto Alegre; Bookman, 2002.

SONG, S.; JING, L.; LI S.; FU, H.; LUAN, Y.; Superhydrophilic anatase TiO₂ film with the micro- and nanometer-scale hierarchical surface structure. **Materials Letters**. V. 62, p. 3503-3505, 2008.

TATSCH, P. J. Deposição de Filmes Finos. V Oficina de Microeletrônica, Campinas, 06 de fevereiro de 2006. Disponível em: <<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>>. Acesso em: 12 julho 2012.

VIANA, M. M. **Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO₂ e de AgO₂ produzidos pelo processo sol-gel**. 2011.115 p. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

VIVAR, M.; HERRERO, R.; MORETÓN, R.; MORENO, F. M.; SALA, G. Effect of Soiling on PV Concentrators: Comparison with Flat Modules. In:

PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE - PVSC. 33. 2008. San Diego – USA . Universidad Politécnica de Madrid - Instituto de Energía Solar.

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

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

YOSHIDA, M. M.; FLORES, W. A.; FIERRO, K. G.; PANDO, L. V.; MORALEZ, R. S.; SANTIAGO, P. S.; SÁNCHEZ, R. M.; YACAMÁN, M. J. Growth and structure of TiO₂ thin films deposited inside borosilicate tubes by spray pyrolysis. **Surface and Coatings Technology**. Volume 200, Pages 4111–4116. 2006.

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

WENZEL, R. N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water, **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 28, v. 8, p. 988-994, 1936.

URLs (Figuras buscadas na Web):

AHK - *Lösungen Durch Technik*. **Dip-coating** - Figura 6. Disponível em: <<http://www.ahk-service.de/main/coating-technologies/beschichtungsverfahren/dip-coating/?L=1>> Acesso em set. 2012.

UFPI - **Técnica De Ângulo De Contato**. Figuras 17 e 33. Disponível em: <<http://www.ufpi.br/heurison/index/pagina/id/5443>> Acesso em agosto de 2013.

KRÜSS GmbH – *Advancing Surface Science*. **Drop Shape Analyzer** – Figura 22. Disponível em: <<http://www.kruss.de/de/produkte/kontaktwinkel/dsa100.html>> Acesso em jul. 2013.

MIDWEST *Tugsten Service*. **Electron Beam Evaporation** – Figura 11. Disponível em: <<http://www.docstoc.com/docs/15930911/Electron-Beam-Evaporation>> Acesso em jul. 2013.

REBRAC – Instrumentos de Medição. **Medida de Rugosidade** - Figura 29. Disponível em : <<http://www.rebrac.com.br/downloads/RUGOSIDADE%20-par%C3%A2metros-.pdf>> Acesso em ago. 2013.

7. Anexos

7.1. Tabela 4 - Especificações dos reagentes utilizados no método Sol-gel

<i>Reagente</i>	<i>Fabricante/ Fornecedor</i>	<i>Lote</i>	<i>Fabricação</i>	<i>Validade</i>	<i>PM (g/mol)</i>
Isopropóxido de titânio (IV) - $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ 97%	Aldrich™ Chemistry	STBC2494B	11.07.2011	07.11.2016	284,22
Isopropanol P.A. $[(CH_3)_2COH]$ 99,5%	Impex	131082-BQ	12.2009	12.2013	60,10
Acetilacetona P.A. $(C_5H_8O_2)$ 99%	Merck	-	-	-	100,12
Ácido Clorídrico P.A. (HCl) 37%	Vetec-Química Fina	1201313	02.2012	02.2017	36,46
Dióxido de Titânio (TiO_2) sólido 99,99%	Kurt J. Lesker® – USA	-	-	-	79,866

7.2 - Tabela 5 – Especificações dos equipamentos utilizados.

Equipamento	Modelo	Fabricante	Local
Agitador Magnético com Aquecimento	752 A	FISATOM Equipamento Científicos LTDA	Laboratório de Pesquisa (CEFET-MG)
Dip-coater	MA 765	Marconi	Laboratório de Pesquisa (CEFET-MG)
Estufa e Incubadora	Heratherm OGS180 – 250°C	Thermo Scientific	Laboratório de Pesquisa (CEFET-MG)
Forno Mufla Digital Microprocessado	SP-1200 Com 1 Rampa e 1 Patamar - 220 Volts	SP Labor – Equipamentos para Laboratório	Laboratório de Pesquisa (CEFET-MG)
Difratômetro de Raios-x	XRD-7000	SHIMADZU	Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (CEFET-MG)
Evaporador por feixe de elétrons	UHV Thin Film Equipment e-beam & thermal evaporation	Kenosistec	Ricerca sul Sistema Energetico – RSE S.p.A.
Equipamento de RTP	RTP - AS-One	Annealsys	Ricerca sul Sistema Energetico – RSE S.p.A.
Perfilômetro	Veeco®	Dektak 150	Ricerca sul Sistema Energetico – RSE S.p.A.
Microscópio (AFM) de Varredura por Sonda	Modelo Asylum Research MFP – 3D	Asylum	Centro de Microscopia da UFMG
Medidor de Ângulo de Contato	Drop Shape Analiser DSA 100	Krüss	Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (CEFET-MG)
Espectrofotômetro UV-Vis	Cary 50	VARIAN	Laboratório de Química Instrumental (CEFET-MG)