

PROPRIEDADES ÓPTICAS, MICROESTRUTURAS E MECANICAS DE FILMES FINOS SUPERHIDROFÍLICOS DE TiO_2 OBTIDOS PELA ROTA SOL-GEL

FERREIRA, Angela de Mello^{1,3}; SILVA NETO, João Trajano²; SILVA, Aline Geice Vitor¹; CUNHA, Rosana Rocha¹; JESUS, Magnum Augusto Moraes Lopes¹

¹Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG.
angelimello@des.cefetmg.br;

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – Sudeste de Minas Gerais.

³Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Naturais, água e Biodiversidade. INCT-Acqua.

RESUMO: A deposição de filmes finos pode atribuir funcionalidade a uma superfície e proporcionar contribuições em vários campos científicos, tecnológicos e domésticos. Entre as principais aplicações do dióxido de titânio pode-se citar as tintas especiais, superfícies superhidrofílicas, roupas impermeáveis e superfícies fotocatalíticas. Neste trabalho, filmes finos de óxido de titânio foram produzidos pelo método de sol-gel por *dip-coating* visando o efeito autolimpante. Os filmes finos com diferentes números de camadas foram caracterizados quanto à molhabilidade pela medição do ângulo de contato, antes e após 30 minutos de exposição à luz UV-C. Após essa exposição, pôde-se observar um aumento na molhabilidade com redução significativa nos ângulos de contato, confirmando a propriedade de hidrofiliicidade fotoinduzida. O filme nanoestruturado obtido apresentou a fase cristalina do anatásio, com transparência e livre de microfissuras. Para caracterização utilizou-se ensaios de microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do ultravioleta-visível, difratometria de raios X e medição do ângulo de contato.

Palavras-chave: Tecnologia sol-gel; Hidrofiliicidade fotoinduzida, dióxido de titânio

ABSTRACT: The deposition of thin films can assign functionality to a surface and provide contributions in various scientific, technological and domestic fields. Among its applications are the special inks, superhydrophilic surfaces, waterproof clothing and photocatalytic surfaces. In this paper, thin films of titanium oxide were produced by sol-gel method with dip-coating method aiming at the self-cleaning effect. The thin films with different numbers of layers were characterized by measuring the contact angle before and after 30 minutes exposure to UV-C light. After this exposure, it was observed an increase in wettability with a significant reduction in the contact angles, confirming the properties of photoinduced hydrophilicity. The nanostructured film obtained presents a crystal lattice of anatase, with transparency and free of microcracks. For the characterization were used tests of atomic force microscopy, scanning electron microscopy, spectroscopy in the region of the ultraviolet-visible, X-ray diffraction and contact angle measuring.

Keywords: sol-gel technology; photoinduced hydrophilicity, titanium dioxide.

INTRODUÇÃO

Na última década houve um aumento no número de estudos em ciência dos materiais, particularmente os relacionados aos materiais nanoestruturados. Nesse contexto, surgiram inúmeras potenciais aplicações tecnológicas, tais como: eletrônica, ótica, tribológica, biotecnológica, geração de energia, indústria e construção civil [1]. Materiais de dióxido de titânio nanoestruturado (TiO_2) têm sido frequentemente empregados em estudos de modificação de superfícies devido às diversas aplicações em potencial, tais como: fotocatalise, produção de células solares fotovoltaicas, revestimentos ópticos, purificação de água e revestimentos autolimpantes [2] [3].

A presença e acúmulo de sujidades em algumas superfícies podem acarretar perdas de eficiência estética, funcional e de higiene dos ambientes, podendo acarretar prejuízos à saúde dos indivíduos que habitam o ambiente. Um importante fator relacionado à limpeza e manutenção das superfícies afetadas é a taxa de deposição de partículas suspensas na atmosfera, provenientes dos poluentes expelidos por automóveis ou processos industriais [4].

Algumas pesquisas mostram a diminuição da eficiência de painéis solares devido ao acúmulo de sujidades sobre o vidro dos módulos com células fotovoltaicas. Antenas de transmissão podem parar de funcionar pelo mesmo motivo e superfícies metálicas ou de concreto podem ter sua longevidade diminuída devido ao acúmulo de agentes corrosivos. Tal fato pode ocorrer em qualquer instalação, principalmente em instalações industriais localizadas em cidades litorâneas ou mesmo plataformas marítimas [5].

Revestimentos autolimpantes tem sido objeto de pesquisas científicas, o que permite vislumbrar a possibilidade de aplicações nos mais variados campos tecnológicos, tais como: têxteis (roupas), automotiva (vidros, carrocerias e espelhos), construção (vidros, fachadas, portas, perfis de janelas e telhados), agricultura (cobertura de estufas), domésticos (banheiros, cozinha, ferragens e torneiras), aplicações ópticas (câmeras, lentes, telescópios, sensores ópticos, equipamentos ópticos), aplicações marítimas (proteção anticorrosiva), energia (painéis solares) e aeroespaciais (antiaderente) [6]. Nestes casos, o fator determinante para a remoção da sujeira, por meio da aplicação de água em superfícies com propriedades autolimpantes, é a forma como a água se mantém e se desloca sobre essa superfície. A molhabilidade da superfície de um sólido é regida pela interação entre sua microestrutura e as moléculas do líquido. Uma vez conhecidas as propriedades químicas e microestruturais da superfície é possível alterá-las visando à modificação da molhabilidade [7].

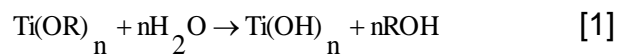
Entre os semicondutores o TiO_2 se destaca devido ao seu baixo custo e disponibilidade comercial, bem como pelas suas propriedades antibacterianas e hidrofílicas provenientes da sua característica fotocatalítica quando irradiado com luz UV-C [8]. Nas reações fotoquímicas os elétrons e buracos fotogerados migram para a superfície do semicondutor onde podem induzir a redução e oxidação de moléculas adsorvidas. O TiO_2 , é um dos mais populares e promissores materiais em aplicação fotocatalítica, devido ao forte poder oxidante dos seus buracos [9].

O TiO_2 possui três estruturas polimórficas: rutilo (tetragonal), anatásio (tetragonal) e brookita (ortorrômbico). Entre elas, a fase anatásio é conhecida por exibir melhor comportamento fotocatalítico, enquanto rutilo é a fase mais estável. Embora a energia de banda proibida (3,23 eV) da fase de anatásio ser mais larga do que a do rutilo (3,02 eV), a recombinação de elétrons e buracos ocorre muito mais rapidamente na superfície da fase de rutilo [10].

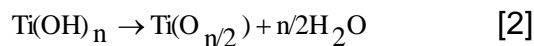
As propriedades dos filmes de TiO₂ (atividade fotocatalítica, reatividade, propriedades ópticas, condutividade elétrica, fotosensibilidade, etc) dependem do método de preparação e são determinadas pela morfologia da superfície, composição da fase, estrutura e porosidade do filme. Os filmes podem ser depositados por diferentes técnicas tais como: deposição química de vapor, diferentes variantes do método de deposição física de vapor (*sputtering*) e a tecnologia sol-gel. A popularidade da tecnologia sol-gel para síntese de filmes nanocristalinos de TiO₂ é explicada pela possibilidade de variação das condições de síntese a fim de atingir as características desejadas do filme depositado. Além disso, uso de um tratamento térmico adicional permite controlar a cristalinidade e a composição de fases do filme formadas. O tratamento dos filmes amorfos de TiO₂, na faixa de temperaturas de 500-700°C, leva a um considerável aumento no conteúdo da fase cristalina anatásio. A transição de fase de anatásio para rutilo ocorre a temperaturas de 700-900°C [3].

A química do processo sol-gel é baseada principalmente nas reações de hidrólise (Eq. [1]) e de condensação (Eq. [2] e [3]) de alcóxidos metálicos que conduzem à formação de uma rede sólida tridimensional.

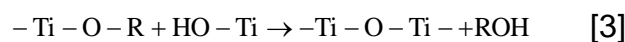
reação de hidrólise



reação de condensação aquosa



reação de condensação alcoólica



A grande contribuição desse trabalho está em avaliar a pertinência da aplicação dos filmes superhidrofílicos e autolimpantes de TiO₂ em painéis solares. Os filmes de dióxido de titânio apresentam duas propriedades interessantes que o torna atraente para aplicação em energia solar : a superhidrofilidade fotoinduzida que favorece a autolimpeza via facilidade de molhabilidade da superfície e o efeito fotocatalítico que proporciona a decomposição de contaminantes orgânicos que normalmente contaminam a superfície dos vidros dos painéis solares.

O objetivo desse trabalho é desenvolver filmes finos superhidrofílicos e fotocatalíticos de dióxido de titânio na fase cristalina anatásio em substrato de vidro pelo processo sol-gel a partir do tetraisopropóxido de titânio Ti [OCH(CH₃)₂]₄ e avaliar suas propriedades ópticas, estruturais e mecânicas. O controle das propriedades ópticas é muito importante para assegurar boa transmitância do filme para aplicações em energia solar. Além disso, fatores como aderência são determinantes para verificar seu potencial em aplicações em ambientes externos e com vida longa.

MATERIAIS E MÉTODOS

A solução sol-gel de TiO₂ foi preparada com a mistura de tetraisopropóxido de titânio IV 97%, acetilacetona, ácido clorídrico, álcool isopropílico e água destilada. Para o preparo de 100 mL de solução foi realizada a adição lenta, gota a gota, de 0,8 ml acetilacetona e 4 mL de isopropóxido de titânio. Por último, foi feita adição de ácido

clorídrico gota a gota à solução principal até o ajuste do pH igual a 2 e posterior agitação por mais três horas. A solução final apresentou coloração amarela típica. Os recobrimentos foram realizados por imersão com velocidade controlada (*dip-coating*) em substrato de vidro com dimensões 76,2 x 25,4 x 1mm. Antes do início da deposição as lâminas de vidro foram limpas com álcool e depois água destilada e secas a 100°C. Em seguida, foi realizada a imersão do substrato na solução precursora, utilizando o equipamento *dip coater* MA-765 da marca Marconi, Fig. 1, com velocidade constante de 1 mm/s com 3 segundos de submersão estacionária e posterior emersão também com velocidade constante de 1 mm/s. Em seguida, o filme de uma das faces da lâmina foi removido com um lenço limpo, embevecido em álcool isopropílico. Após o recobrimento, as amostras foram secas em estufa à temperatura de 80°C por 20 minutos. Após a secagem, o procedimento de deposição é repetido para obtenção de amostras com 1, 3 e 5 recobrimentos.



Figura 1- Dip coater- MA-765 da marca Marconi

As fases cristalográficas dos filmes finos de dióxido de titânio foram caracterizadas por meio da difração de raios X de baixo ângulo através do acessório específico para filmes finos utilizando equipamento da SHIMADZU XRD 7000. As condições de operação foram as seguintes: Radiação Cu K α (35 KV/ 40 mA), velocidade do goniômetro foi de 0,02° por passo em 2 θ , com tempo de contagem de 5 segundos (por passo) e coletados de 20° a 70° em 2 θ . A interpretação do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF 02 (ICDD, 2003). As medidas de rugosidade, espessura e tamanho de partícula das amostras foram feitas em Microscópio de Varredura por Sonda e Nanoindentador, modelo Asylum[®] Research – MFP – 3D. A partir do espectrofotômetro no UV-vis VARIAN, modelo ES80 foi obtido o espectro de transmitância (%T) dos filmes. O ensaio para a determinação do caráter hidrofílico dos filmes foi realizado através da medição do ângulo de contato no Goniômetro da marca Digidrop. A aderência dos filmes de TiO₂ foi avaliada medindo-se a carga crítica no ponto em que se observou a primeira delaminação do filme. A aplicação da carga e a formação da ranhura foram feitas no equipamento VTT Tech ScratchTester. Os parâmetros

utilizados foram: velocidade de translação de 10mm/min, velocidade de aplicação da carga de 100N/min, carga inicial entre 0 e 1N e carga final de 40 N. Os testes de resistência a abrasão em um tribômetro Biceri. Esse teste ocorreu entre uma amostra fixada no braço do tribômetro que realizava movimentos recíprocos e um pin fixo, onde foi colado uma esponja da marca Scotch Brite. Antes do teste, a esponja foi lubrificada com um detergente comercial (MISTOL) diluído em água destilada (66% detergente + 34% água destilada). O tempo de teste foi de 7 horas, o que correspondeu a 25000 ciclos de movimento da superfície móvel. Ambos os testes mecânicos foram executados em condições ambientais (25°C, 30% umidade relativa do ar).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

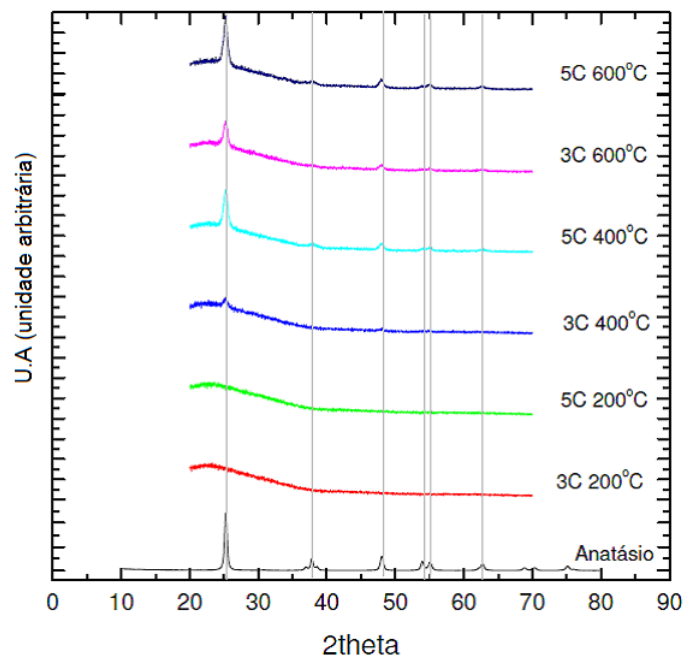
A confirmação da fase cristalina anatásio nos filmes de TiO₂ foi realizada pela análise de difração de raios X (DRX) nas amostras com 3 e 5 camadas de recobrimento (3C e 5C). As mesmas foram tratadas termicamente a 200, 400 e 600°C. A tabela 1 apresenta os parâmetros estruturais do anatásio.

Tabela 1: Parâmetros estruturais do anatásio (PDF 02, ICDD 2003).

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

A Fig. 2 apresenta os difratogramas das amostras com 3 e 5 camadas tratadas a diferentes temperaturas, com resfriamento lento. Foi possível observar que os filmes tratados a 200°C possuem estrutura amorfa por não apresentarem os picos característicos das fases cristalinas esperadas para este material. Observou-se também que o aumento da temperatura favorece a cristalização da fase anatásio como verificado pelo aumento da intensidade das reflexões características desta fase na Figura 2. Estes resultados estão de acordo com os resultados relatados na literatura, que mostram a fase cristalina anatásio se formando a partir de tratamentos térmicos de 400°C, sendo ainda mais proeminente a 600°C [10].

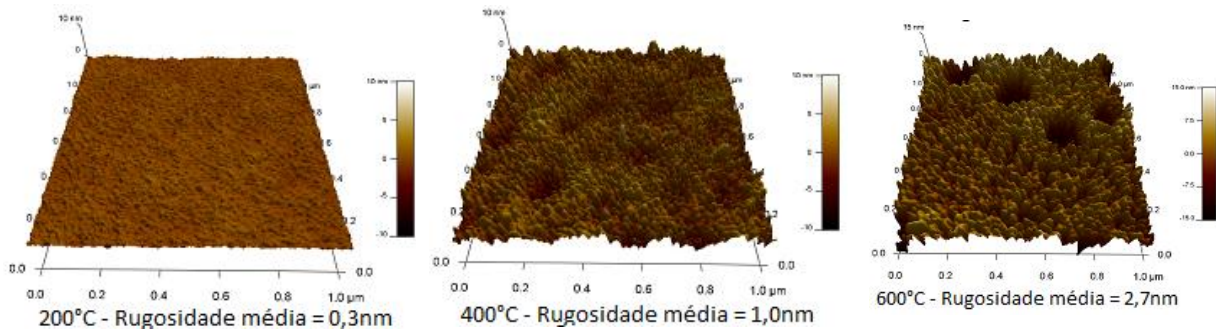
Figura 1 - Difratograma do filme fino de TiO₂ com diferentes camadas e tratamentos térmicos.



Nos filmes tratados a temperatura de 400°C com resfriamento lento foi verificada a presença da fase cristalina anatásio através da reflexão correspondente ao plano (1 0 1) e da reflexão correspondente ao plano (2 0 0). A fase anatásio também foi verificada, porém com maior intensidade, nos filmes tratados a 600°C. O aumento do número de camadas e consequente aumento da espessura do filme contribuiu para maior intensidade dos picos das principais reflexões características do anatásio, o que pode ser explicado pela melhoria da incidência do feixe de raios-X.

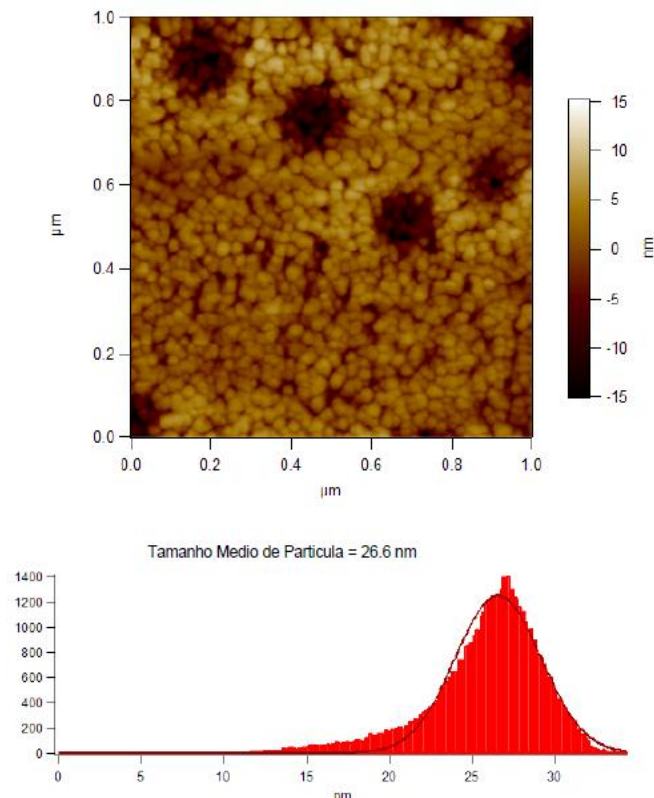
A avaliação da rugosidade foi realizada nos filmes com 5 camadas por meio do ensaio de microscopia de força atômica (AFM). A Fig. 2 mostra a morfologia do filme com 5 camadas tratado termicamente a 200°C(a), a 400°C(b) e a 600°C(c). A 200°C o filme é praticamente amorfo e apresenta baixa rugosidade média com valor de 0,3nm. Com o aumento da temperatura para 400°C é possível perceber nitidamente a formação dos cristais e o aumento da rugosidade média do material sobe para 1,0nm. A 600°C a rugosidade chega a 2,7nm. A rugosidade aumenta com o aumento da temperatura devido às transformações na morfologia do material e crescimento dos cristais de anatásio. As amostras tratadas a 600°C (Fig. 2 c) apresentam cristais maiores com presença mais evidente de poros.

Figura 2 - Imagens de AFM em filme com 5 camadas tratado a 200°C(a), 400°C(b) e 600°C(c);



A Fig. 3 apresenta o tamanho médio das partículas de anatásio no filme com 5 camadas tratado a 600°C. A 600°C a porosidade do filme é mais evidente e o tamanho de partícula chega a 26,6nm com uma curva de distribuição mostrando uma variação de 15 a 35 nm. Valores médios próximos a 25 a 30 nm tem sido relatados na literatura[11].

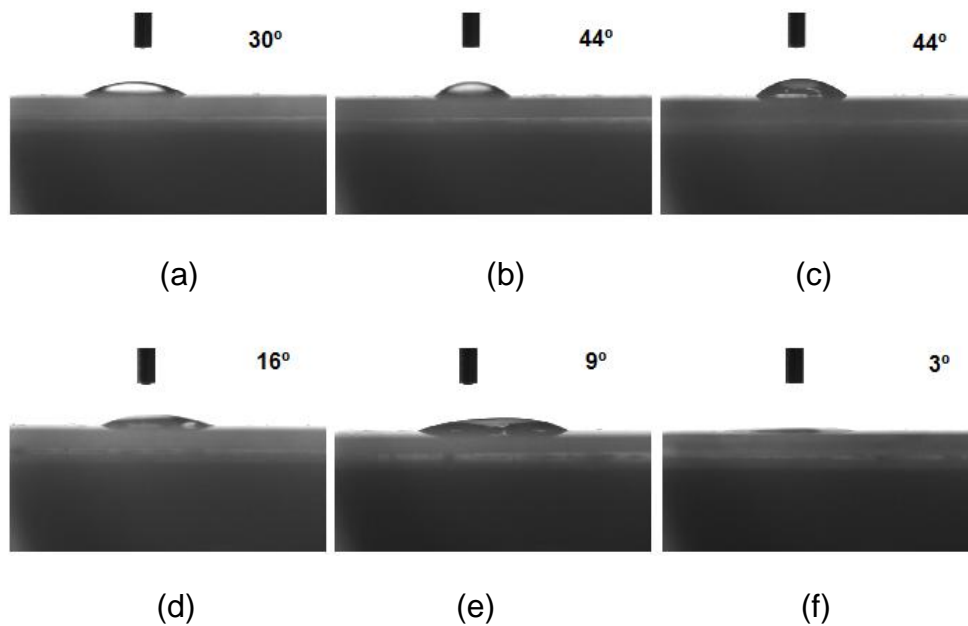
Figura [3] - Imagem de AFM com tamanho médio das partículas dos filmes com 5 camadas: tratado a 600°C.



A avaliação da hidrofobicidade fotoinduzida foi realizada nos filmes tratados a 400 °C através da medição do ângulo de contato. A Fig 4 apresenta os ângulos de contato dos filmes com 1, 3 e 5 camadas tratados termicamente a 400 °C antes e após exposição a luz UV. Após a exposição, os ângulos sofreram reduções significativas, se aproximando

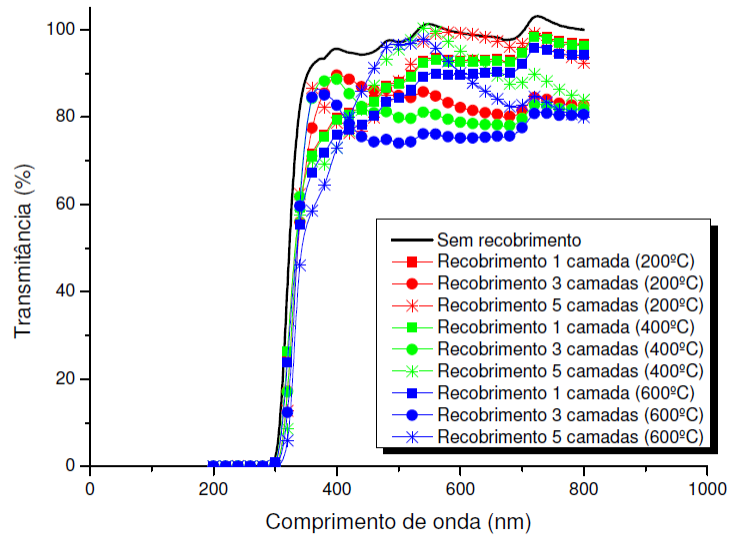
da molhabilidade completa no filme com 5 camadas, podendo ser classificada como superhidrofílica. Esse resultado sugere que a formação dos cristais de anatásio formados a 400°C apresenta elevada capacidade de formação de grupos –OH com a incidência de luz UV, confirmando assim a propriedade de hidrofiliicidade fotoinduzida do anatásio. Este resultado corrobora os resultados de DRX, onde as reflexões características da fase anatásio foram identificadas.

Figura 4 - Ângulos de contato de uma gota de água deionizada sobre os filmes de TiO₂ tratados a 400°C antes e após exposição a luz UV dos filmes de 1 camada (a) e (d); 3 camadas (b) e (e), 5 camadas (c) e (f).



A Fig 5 apresenta o espectro de transmitância UV-Vis dos filmes de TiO₂ com 1, 3 e 5 camadas de recobrimento e tratados a diferentes temperaturas além do espectro do substrato sem recobrimento. Através do espectro é possível verificar que todas as amostras recobertas apresentaram redução na transmitância quando comparadas ao substrato sem recobrimento. Foi possível verificar também que nos filmes de mesma espessura, ou seja, mesmo número de camadas a elevação da temperatura de tratamento térmico reduziu a transmitância, indicando assim a grande influência do tratamento térmico.

Figura [5] - Espectros de transmitância UV-Vis de filme fino de TiO₂, com diferentes camadas e tratamentos e substrato sem recobrimento.



Todas as amostras com recobrimento do filme fino de dióxido de titânio apresentaram uma redução da transmitância quando comparadas com o vidro sem recobrimento. Analisando os resultados mostrados na Figura 5, foi possível verificar que nesses filmes a temperatura de tratamento térmico tem significativa influência na transmitância. Desta forma, verificou-se uma redução na transmitância com a elevação da temperatura de tratamento térmico com reduções superiores a 10% em algumas regiões do espectro quando comparados os filmes tratados a 200 e 400°C. Essa redução pode ser relacionada com a formação da fase cristalina anatásio e também ao aumento do tamanho de grão. A diminuição da transmitância nos filmes tratados a temperaturas superiores também foi verificado anteriormente [12]. A transmitância é uma propriedade muito importante para aplicação na área da energia solar, logo os filmes finos de 1 camada tratado a 400 °C parece ser a melhor opção neste caso, pois apresentaram uma redução de transmitância por volta de 10% em relação ao vidro sem recobrimento e apresentou boa hidrofobicidade quando exposta a radiação UV.

Os resultados da caracterização mecânica podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores de aderência e de transmitância no ensaio de abrasão para os filmes de TiO₂ tratados a 400, 500 e 600°C.

Filme	TiO ₂ 400°C	TiO ₂ 500°C	TiO ₂ 600°C
Aderência (N)	20,7	24,0	24,3
Transmitância antes do ensaio de abrasão (%)	81,8	80,9	81,1
Transmitância depois do ensaio de abrasão (%)	81,8	81,0	80,6

Os filmes de TiO_2 apresentaram uma aderência variando de 20 a 25N. A aderência aumentou com o aumento da temperatura de calcinação, pois um aumento na temperatura de calcinação proporciona uma maior densificação do filme fino e, assim, melhora as suas propriedades mecânicas [13]. Esse efeito foi mais significativo de 400°C para 500°C do que de 500°C para 600°C. Filmes de TiO_2 com elevada temperatura de calcinação proporcionam filmes com melhor aderência e, conseqüentemente melhor durabilidade, apesar de prejudicar a transmitância dos mesmos. De fato, a durabilidade dos filmes depende majoritariamente da adesão dos filmes ao substrato, pois isso vai determinar a facilidade em removê-lo do substrato. Dessa forma, os filmes de TiO_2 com boa aderência podem manter o efeito autolimpante e antiembaçamento por mais tempo nas condições de ambientes externos [13].

Os filmes de TiO_2 mantiveram a transmitância antes e após 25000 ciclos no ensaio de abrasão, demonstrando como esses filmes não seriam danificados ou removidos em um processo de limpeza convencional da superfície na qual ele foi depositado. Esse resultado corrobora com os resultados de aderência, pois os filmes apresentaram elevados valores de aderência e estão bem aderidos ao substrato de maneira suficiente para resistir à um processo abrasivo, como o de uma limpeza convencional com detergente e esponja. Se a aderência dos filmes não fosse satisfatória, eles provavelmente não resistiriam ao atrito gerado pelo contato com a esponja com detergente. Assim, todos os filmes de TiO_2 obtidos apresentaram boas propriedades mecânicas, as quais são essenciais para uma longa durabilidade em ambientes externos.

CONCLUSÃO

Os filmes sintetizados e a sua caracterização mostrou que após tratamentos térmicos com temperaturas a partir de 400°C foi possível obter a fase cristalina anatásio com o aumento da fase a 600°C. Verificou-se que o aumento das temperaturas de tratamento térmico diminui a transmitância dos filmes. Os filmes com cinco camadas de recobrimento apresentaram os melhores índices de transmitância no espectro analisado na faixa de 350 a 800nm, possuindo alguns pontos próximos a 100% de transmissão da luz incidente. Os filmes produzidos apresentaram espessura reduzida, sendo 45 nm para 1 camada e 170 nm para 5 camadas. Através dos resultados de AFM, foi verificada a formação de grãos de anatásio a 400°C e, como esperado, houve o aumento do tamanho desses grãos a 600°C, passando de 6nm para 26,6 nm. Os filmes com 1 camada não foram eficientes quanto à propriedade de hidrofiliçidade foto-induzida. Amostras de filmes produzidos com 3 e 5 camadas e tratados a 200°C, 400°C e 600°C apresentaram a propriedade de hidrofiliçidade fotoinduzida e molhabilidade bastante elevada após 30 min de incidência de luz UV-C, nas amostras tratadas a 400°C, 600°C. A amostra com 5 camadas de recobrimento e tratada a 400°C apresentou os melhores valores das propriedades de hidrofiliçidade foto-induzida e transmitância. Foram obtidos filmes livres de trincas, boa homogeneidade, com propriedade de hidrofiliçidade foto-induzida e com bom potencial para aplicações tecnológicas tais como utilização em painéis solares. Através dos testes de aderência, foi possível verificar o grande potencial de aplicações dos filmes a ambientes externos por longos períodos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] I. P. Parkin, R. G. Palgrave, Journal Materials Chemistry, **15**, (2015), 1689.

- [2] S. Sönmezoglu, G. Çankaya, N. Serin, *Applied Physics*, **107**, (2012) 233.
- [3] V. I. Shapovalov, O. A. Shilova, I. V. Smirnova, A. V. Zavyalov, A. E. Lapshin, O. V. Magdysyuk, M. F. Panov, V. V. Plotnikov, N. S. Shutova, *Glass Physics and Chemistry*, (2011) , **37**, 150.
- [4] J. Brito, J. Paramés, *Teoria e Prática na Engenharia Civil*, **15**, (2010), 55-62.
- [5] X. M. Li, D. Reinhoudt, C. Calama, *Chemical Society Reviews*, **36**, (2007), 1350 – 1368.
- [6] S. Kenig, *Surface Engineering*, **25**, n. 2, (2009), 89-92.
- [7] K. Tadanaga, et al. *Chemical Materials*, **12**, n.3, (2000) 590 - 592.
- [8] X. Wang, X. Hou, W. Luan, D. Li, K. Yao, *Applied Surface Science*, **258**, (2012), 8241.
- [9] C. Su, B.Y. Hong, C. M. Tseng, *Catalysis Today*, **96**, (2004), 119.
- [10] K. H. Yoon, J. S. Noha, C. H. Kwon, M. Muhammedc, *Materials Chemistry and Physics*, **95**, (2006), 79.
- [11] M. M. Viana, T. D. S. Mohallem, G. L. T. Nascimento, and N. D. S. Mohallem. *Brazilian Journal of Physics*, **36**, (2006), 3B.
- [12] R. Mechiakh, et al. *Optical Materials*, **30**, (2007), 645-651.
- [13] C. Luo, L. Chuang, S. Yang, *Applied Surface Science*, **25**, (2011), 297–303.