

ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO_2 POR SOL-GEL E EVAPORAÇÃO *E-BEAM**

Rosana Rocha Cunha¹

Angela de Mello Ferreira²

Aline Geice Vitor Silva³

Magnum Augusto Moraes Lopes de Jesus⁴

Resumo

Estudou-se as propriedades de filmes finos de TiO_2 depositados em substratos de vidro. Os filmes foram obtidos pelos métodos Sol-gel e Evaporação por feixe de elétrons (*e-beam*) visando obter a propriedade autolimpante. Essa propriedade dos filmes de TiO_2 está relacionada à hidrofiliçidade fotoinduzida e pode viabilizar várias aplicações tecnológicas como a obtenção de vidros autolimpantes para módulos fotovoltaicos. O tetraisopropóxido de titânio foi utilizado como precursor no método sol-gel com deposição *dip-coating*. Na evaporação *e-beam*, partiu-se do TiO_2 sólido. Os filmes passaram por diferentes tratamentos térmicos e as propriedades dos filmes obtidos pelas duas técnicas de deposição. A cristalinidade da fase anatásio foi identificada por DRX de baixo ângulo. A espessura foi medida por perfilometria e Microscopia de Força Atômica, obtendo-se valores próximos de 170 nm. Parâmetros como topografia, rugosidade e tamanho dos cristais de anatásio foram avaliados. A transmitância das placas de vidro com os filmes depositados foi medida por espectrofotometria UV-Vis. O caráter hidrofílico dos filmes finos foi comprovado por meio de medidas do ângulo de contato com água. Os filmes obtidos por ambas as técnicas apresentaram boa capacidade autolimpante devido ao efeito da hidrofiliçidade fotoinduzida sob radiação UV.

Palavras-chave: Dióxido de titânio; Filmes finos; Efeito autolimpante.

STUDY OF TiO_2 THIN FILMS OBTAINED BY SOL-GEL METHOD AND *E-BEAM* EVAPORATION

Abstract

The properties of TiO_2 thin films deposited on glass substrates were studied. These films were obtained by Sol-gel method and electron beam (*e-beam*) evaporation aiming their self-cleaning ability. This property of TiO_2 films may be related to photo-induced hydrophilicity and has technological applications such as self-cleaning glass photovoltaic modules. Titanium tetraisopropoxide was used as a precursor in dip-coating sol-gel method. In *e-beam* evaporation, TiO_2 target was used. The films have undergone different heat treatments and film properties obtained by the two deposition techniques were compared. The crystallinity of the anatase phase was identified by low angle X-ray diffraction. The thickness of the films was measured by profilometry and Atomic Force Microscopy obtaining values close to 170 nm. Parameters such as topography, roughness and crystallite size of the films were evaluated. The optical transmittance of the deposited glass films was measured by UV-Vis spectrophotometry. The hydrophilic character of the thin films was evaluated by water contact angle measurements. All these properties are important in assessing the potential application of TiO_2 films such as self-cleaning surfaces. TiO_2 films obtained by both techniques have presented good photoinduced hydrophilicity under ultraviolet light.

Keywords: Titanium dioxide; Thin films; Self-cleaning effect.

¹ Bacharel em Química Tecnológica, Mestranda em Engenharia de Materiais, CEFET/MG, Brasil.

² Engenheira Química, Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, professora do Departamento de Química do CEFET/MG, Brasil.

³ Engenheira de Materiais, Mestranda em Engenharia de Materiais, CEFET/MG, Brasil.

⁴ Bacharel em Química Tecnológica, Mestre em Engenharia de Materiais, CEFET/MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O mercado globalizado cada vez mais competitivo tem provocado uma incessante busca por inovações que gerem soluções 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.

Atualmente, com o desenvolvimento da nanotecnologia, o estudo de materiais poliméricos, cerâmicos, metálicos e compósitos foi impulsionado devido às novas propriedades e aplicações tecnológicas que a dimensão nanométrica permite. Nesse contexto, os estudos com o TiO_2 (dióxido de titânio) tem recebido atenção especial devido às suas propriedades vantajosas como estabilidade física e química, amplo espectro antibiótico e propriedades catalíticas, além de ser um composto inorgânico de baixa toxicidade [1].

Apesar do grande progresso que a ciência 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 .

Apesar de várias empresas multinacionais terem lançado produtos que incorporam revestimentos autolimpantes atualmente, ainda há muito o que se desenvolver nesta área para ampliação das aplicações. Como exemplo, tem-se o vidro Active, desenvolvido por um dos maiores fabricantes de vidro no mundo (Pilkington), que apresenta superfície modificada com um filme de TiO_2 depositado via um *spray* pirolítico CVD (deposição química de vapor). Este filme tem propriedade fotocatalítica e exerce função auto-limpante quando exposto à radiação solar ultravioleta [2]. Porém, este vidro não possui todas as propriedades requeridas para sua aplicação em sistemas cuja transmitância é um fator importante, como a área de energia solar. Assim novos estudos voltados à otimização dos filmes de TiO_2 quanto à sua transmitância se fazem necessários.

Atualmente, plantas com enormes áreas de módulos fotovoltaicos já estão em operação, com isso surgiram muitos problemas associados à contaminação por poeira na superfície dos módulos, decorrente de poluição e fenômenos naturais. Essas sujidades diminuem a eficiência de absorção dos raios solares diminuindo significativamente o desempenho elétrico das células [3].

O objetivo deste estudo consiste na comparação das propriedades ópticas e microestruturais de filmes finos de TiO_2 , depositados mediante as técnicas sol-gel e evaporação *e-beam*. Como segundo objetivo, este estudo visa avaliar o efeito das variáveis de processo na microestrutura e conseqüentemente nas propriedades do filme, como transmitância e ângulo de contato com a água. Pretende-se nesse estudo avaliar a pertinência do uso desse filme em módulos fotovoltaicos a fim de promover o efeito autolimpante dos mesmos.

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 predominante [4]. 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 [5]. Por este motivo, desde a década de 80, muitas pesquisas buscam desenvolver a segunda geração de fotocatalisadores envolvendo TiO_2 , para que possam operar não apenas abaixo do UV mas também na região do visível [5,6]

Outros estudos sobre o TiO_2 se referem ao seu caráter super-hidrofílico [7,8] e super-hidrofóbico [9] que propiciam, mediante mecanismos diferentes, a

característica autolimpante. Essa propriedade depende do tipo de deposição bem como da rugosidade e energia superficial do material obtido [4,9].

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 (Figura 1). 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 [10].

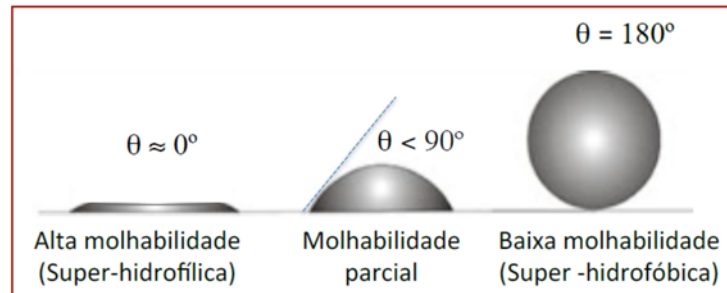


Figura 1: Ângulo de contato e molhabilidade (Do próprio autor).

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 [11].

O **método sol-gel** pode ser empregado na obtenção de uma variedade de materiais para uma série aplicações em diferentes áreas do conhecimento. Fibras, filmes finos, vidros, aerogéis, xerogéis e nanopartículas podem ser preparados utilizando-se esta técnica.

A preparação de óxidos através mediante sol-gel é baseada em reações inorgânicas de polimerização de alcóxidos metálicos. Uma solução contendo o precursor molecular, o alcóxido, é convertida por reações de hidrólise e condensação em um sol e posteriormente em um gel que, ao secar, resulta em um material sólido poroso. Esta técnica permite a produção de materiais de alta pureza sob baixas temperaturas e com diferentes composições, microestruturas entrelaçadas e com maior homogeneidade química [12]. As reações de hidrólise e condensação são afetadas por parâmetros como: pH, temperatura, tempo de reação, concentração dos reagentes, natureza e concentração de catalisadores ácidos ou básicos e proporção molar entre a água e o alcóxido. O controle destes parâmetros, bem como o tipo de secagem e tratamento térmico empregados permite variar a estrutura, morfologia e as propriedades do produto final [4].

A **técnica de Evaporação por feixe de elétrons (e-beam)** é um processo de PVD (*physical vapor deposition*) de evaporação térmica. Neste processo, 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. Esse aquecimento é feito mediante bombardeamento por feixes energéticos de elétrons, que são gerados por emissão termiônica de um cátodo adequado. 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 (disposto acima do sólido a ser evaporado) sem antes sofrer colisões [11].

Essa técnica fornece filmes de alta qualidade, com boa aderência ao substrato e de

alta pureza [13].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção dos Filmes pelo Método Sol-gel

A primeira etapa consistiu no preparo da solução precursora contendo isopropóxido de titânio (IV) 97%, isopropanol e água. A proporção molar alcóxido: álcool: água foi de aproximadamente 2: 200: 1, respectivamente, e o pH foi ajustado para 2 com solução ácida de HCl. Manteve-se a agitação por 3 horas e deixou-se descansar por 24 horas.

As soluções preparadas foram utilizadas para o processo de deposição dos filmes finos, pelo método de imersão (dip-coating), em substrato de vidro borossilicato (lâminas de microscópio) com dimensões de 25,4 x 76,2 mm e espessura de 1-2 mm.

2.1.2 Obtenção dos filmes finos – Metodologia Dip-coating

Após lavagem com detergente neutro, água destilada e isopropanol, os substratos foram deixados em estufa por 20 minutos a 80°C para secagem. Os filmes foram confeccionados pelo processo de imersão com velocidade controlada por meio do equipamento *Dip-coater* Marconi® Modelo MA 765. A velocidade de imersão/emersão foi de 1 mm/s. Foram realizadas 5 deposições de modo a obter uma espessura comparável com as amostras depositados por evaporação *e-beam*.

2.1.3 Tratamento Térmico

Após cada recobrimento as amostras foram submetidas ao 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 seu grau de cristalinidade. Este tratamento foi realizado em forno mufla durante 1 hora nas temperaturas de 200, 400 e 600 °C. A temperatura de cristalização da fase anatásio do TiO₂ justifica a escolha da temperatura de tratamento [3]. Taxas de aquecimento e resfriamento lento (aproximadamente 1°C. min⁻¹) foram empregadas para produzir filmes finos cristalinos.

2.2 Obtenção dos Filmes pelo Método de Evaporação por Feixe de Elétrons

As amostras dos filmes finos depositados pelo método de evaporação *e-beam* foram preparadas no evaporador Kenosistec® UHV Thin Film Equipment - utilizando TiO₂ sólido da Kurt J. Lesker® – USA, com 99,99% de pureza e tamanho de partícula de 1- 4 nm.

2.3 Caracterização

As amostras obtidas foram caracterizadas por meio das técnicas: Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia de Força Atômica (MFA), Espectroscopia do Ultravioleta-visível e Medida de ângulo de contato.

Na DRX utilizou-se o acessório específico para filmes finos do difratograma SHIMADZU XRD 7000 e realizou-se uma interpretação qualitativa dos difratogramas dos filmes obtidos mediante sol-gel. 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. A partir do espectrofotômetro no UV-vis VARIAN CARY 50 foi obtido o espectro de transmitância (%T) dos filmes. O ensaio para a determinação do caráter hidrofílico dos filmes foi realizado através do medidor de ângulo de contato *Drop Shape Analyser DSA 100* da Krüss®.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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).

3.1 Análise por Difratoimetria de Raios X (DRX)

As Figuras 2a e 2b mostram, respectivamente, os difratogramas dos filmes finos de TiO₂ obtidos por Sol-gel e Evaporação e-beam.

Na Figura 2a, os picos observados são exclusivamente característicos da fase cristalina anatásio do TiO₂. Como esperado, com base no trabalho de Viana (2011) [4], 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 em 2θ igual a 25,33° e 48,08°. 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 TiO₂. As mesmas observações podem ser feitas para o difratograma das amostras depositadas por *e-beam* (Figura 2b). Embora esse difratograma apresente uma quantidade elevada de ruído, foi possível identificar a fase anatásio e também traços de rutilo na amostra tratada a 600°C.

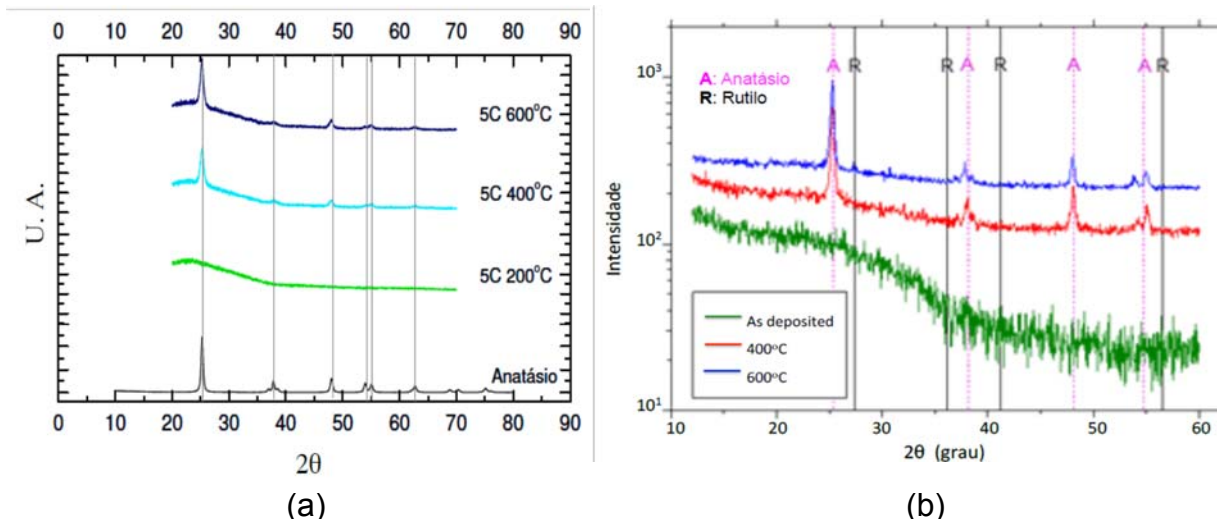
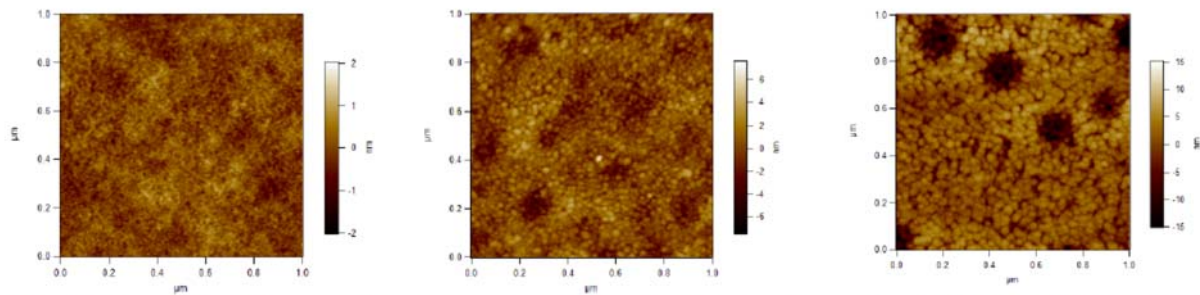


Figura 2: Difratogramas de raios X dos filmes finos de TiO₂ depositados (a) pelo método sol-gel e (b) por evaporação *e-beam* sobre vidro borossilicato.

3.2 Microscopia de Força Atômica (MFA)

As imagens de MFA dos filmes finos de TiO₂ depositados em 5 camadas sobre substratos de borossilicato pelo método sol-gel são mostradas nas Figuras 3 e 4. A Figura 3 apresenta as imagens das amostras obtidas mediante sol-gel, submetidas

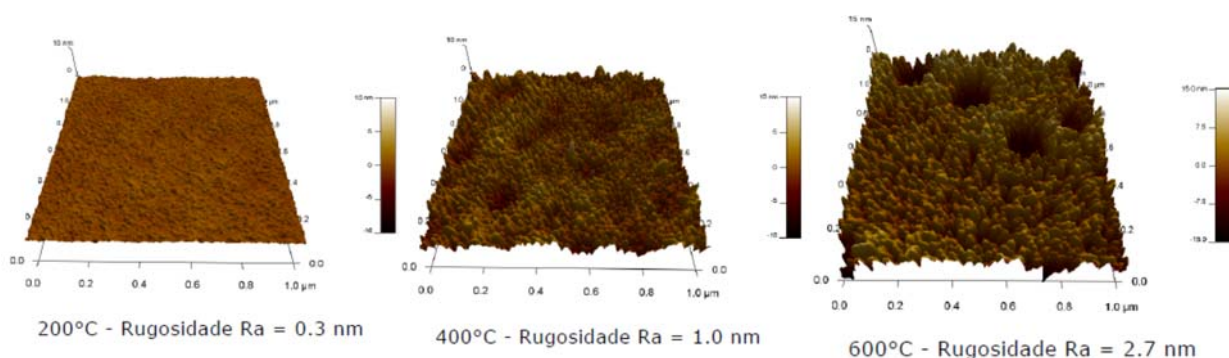
aos diferentes tratamentos térmicos, com os respectivos valores de tamanho de partícula. Conforme verificado na DRX, o filme tratado a 200 °C permaneceu com estrutura amorfa, apresentando tamanho médio de partícula muito pequeno (1,4 nm). A partir de 400 °C verifica-se a formação dos cristais de anatásio, que apresentaram tamanho médio de 6,2 nm. Nos filmes tratados a 600 °C foi possível observar o aumento dos grãos, chegando a 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 para 600 °C, se transformam em poros. Resultados semelhantes são relatados por Viana (2011) [4].



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 3: Imagens 2D de microscopia de força atômica (MFA) dos filmes finos de TiO₂ depositados sobre substratos de borosilicato em 5 camadas pelo método sol-gel.

As imagens de MFA também foram utilizadas para avaliar a rugosidade média (Ra) superficial. Para a amostra tratada a temperatura de 200 °C verificou-se que o filme possui uma superfície homogênea com rugosidade média (Ra) de 0,3 nm sem crescimento de grãos (Figura 4). No filme tratado a temperatura de 400 °C é possível observar a presença dos grãos de anatásio resultando em valor médio de rugosidade igual a 1,0 nm. Para o filme tratado a 600 °C é verificado a presença de grãos maiores, poros mais profundos e uma rugosidade média de 2,7 nm, significativamente superior às demais. aumento da temperatura de tratamento térmico resultou no aumento da cristalinidade, tamanho de grão de anatásio e também o aumento da rugosidade do filme.



200°C - Rugosidade Ra = 0.3 nm

400°C - Rugosidade Ra = 1.0 nm

600°C - Rugosidade Ra = 2.7 nm

Figura 4: Imagens 3D de microscopia de força atômica (MFA) dos filmes finos de TiO₂ depositados sobre substratos de borosilicato com 5 camadas pelo método sol-gel.

A amostras com 5 recobrimentos apresentaram espessura média de 164 ± 10 nm determinada mediante a medição de 5 pontos de uma ranhura feita no filme utilizando MFA. Os filmes se apresentaram bastante finos com espessuras inferiores a algumas citadas na literatura [4,14]. Euvananont et al. (2008) [14] produziram filmes de 3 camadas com espessuras de 360 nm. Viana (2011) [4] produziu filmes de 5 camadas com espessuras entre 160 e 192 nm.

As imagens topográficas de MFA dos filmes de TiO₂ depositados por evaporação *e-beam* podem ser vistas na Figura 5. Os filmes obtidos por *e-beam* também apresentaram aumento da rugosidade com o aumento da temperatura de tratamento, passando de 0,42 nm (400°C) para 0,91 nm (600°C), portanto, apresentando rugosidades inferiores aos valores medidos para os filmes obtidos por sol-gel.

A espessura dos filmes depositados por evaporação foi medida por perfilometria mediante Perfilômetro Veeco® modelo Dektak 150, obtendo-se um valor de 175 nm.

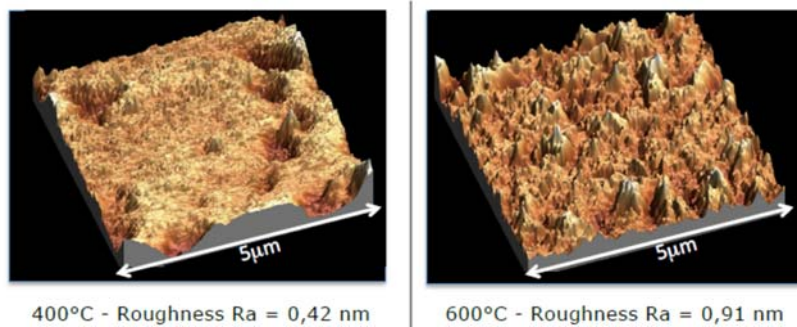


Figura 5: Imagens topográficas (3D) de MFA dos filmes finos de TiO₂ depositados sobre substratos de borossilicato pelo método de Evaporação *e-beam*.

3.3 Medida da Transmitância na Faixa UV-Vis

A Figura 6 apresenta os espectros de transmitância na região UV-Vis dos filmes de TiO₂ preparados a partir dos métodos sol-gel e evaporação *e-beam*.

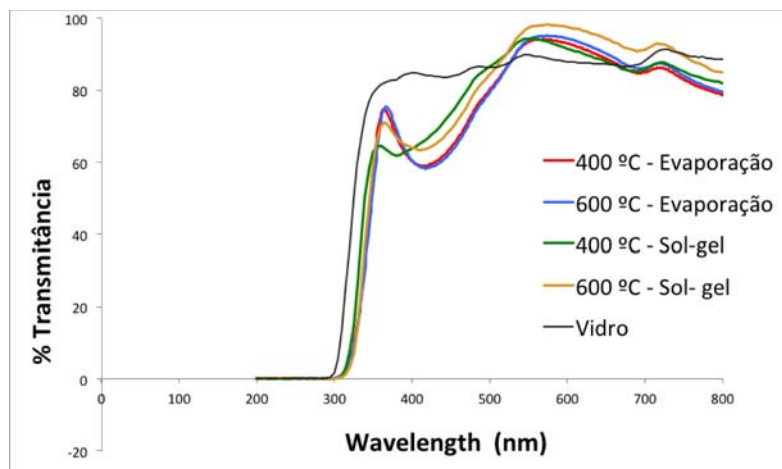


Figura 6: Espectro UV-Vis de transmitância dos filmes depositados por sol-gel e *e-beam*.

É possível verificar que não houve grandes variações da transmitância dos filmes finos de TiO₂ 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 30% na transmitância dos filmes em relação ao vidro não depositado. Essa queda na %T é correspondente à absorção intrínseca do TiO₂. Não obstante, apesar do recobrimento causar uma redução na transmitância da luz solar, a falta dele pode acarretar problemas maiores devido ao acúmulo de sujidades, o que pode causar levar a uma perda de transmitância maior.

Wenzel (1936) [15] e Cassie et al. (1944) [10] 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) [16], 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.

3.4 Medidas de ângulo de contato

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 e fazendo uso de equações matemáticas. Os resultados das medidas de ângulo de contato são mostrados na Tabela 1. Observa-se uma tendência de diminuição dos ângulos de contato com o aumento de temperatura de tratamento térmico dos filmes finos.

Considerando as temperaturas 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 *e-beam* 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 hidrofobicidade fotoinduzida da fase anatásio é ainda mais acentuada, já que o ângulo de contato foi de 0°.

Zhang et al. (2007) [5] 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. Ou seja, 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. Lembrando que a temperatura de 600°C é mais adequada porque resulta numa maior cristalinidade da fase anatásio, que é justamente a fase relacionada à fotoatividade e, portanto, ao efeito autolimpante.

Tabela 1. Resultados das medidas de ângulo de contato

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

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

De um modo geral, as técnicas empregadas mostraram resultado semelhante em termos de propriedades tais como transmitância e cristalinidade, a não ser pelos menores valores de rugosidade das amostras obtidas por evaporação *e-beam*. Todas as amostras apresentaram hidrofobicidade fotoinduzida que confere à superfície um efeito autolimpante.

Com relação às técnicas propriamente ditas, ambas 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. Em contrapartida, no sol-gel e na deposição *dip-coating* o funcionamento e o controle dos parâmetros são simples e podem ser facilmente adaptados em processos industriais contínuos de recobrimento. O sol contendo isopropóxido de titânio se mostraram bastante estáveis se preparadas de forma correta, podendo ser utilizadas várias vezes em diversos recobrimentos.

Com relação ao tratamento térmico, verificou-se que a 600°C obtém-se maior quantidade, da fase anatásio.

Dado o exposto, conclui-se que 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 dióxido de titânio formados por redes cristalinas de anatásio, livres de trincas, com boa homogeneidade e com super-hidrofobicidade fotoinduzida, apresentando alto potencial para aplicações tecnológicas, tais como utilização em painéis solares de módulos fotovoltaicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e ao CEFET-MG pelo recursos financeiros, RSE-Ricerca Sistema Elettrico - Piacenza Itália pelo uso do evedorador E-beam, ao INCT-Acqua pelo apoio para as análises de MFA.

REFERÊNCIAS

- 1 Silva SS, Magalhaes F, Sansiviero MTC. Nanocompositos semicondutores ZnO/TiO₂. Testes fotocatalíticos, Química Nova, v. 33, n. 1: p. 85-89, 2010.
- 2 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.
- 3 Vivar M, Herrero R, Moretón R, Moreno FM, 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.
- 4 Viana MM. 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.
- 5 Ji P, Takeuchi M, Cuong TM, 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.
- 6 Anpo M, Takeuchi M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. Journal of Catalysis. v.216, n.1-2: p.505,2003.
- 7 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.
- 8 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.
- 9 Nakajima A, Hashimoto K, Watanabe T. Recent Studies on Super-Hydrophobic Films. Monatshefte für Chemie. v. 132: p. 31-41. 2001.
- 10 Cassie ABD, Baxter S. Wettability of porous surfaces. Transactions of the Faraday Society. v 40, p. 546-551, 1944.
- 11 Khan AF. Effects of annealing on structural, optical and electrical properties of SnO₂, TiO₂, Ge and multi-layer TiO₂-Ge thin films prepared by physical vapor deposition techniques. 2010. 223p. Tese (Doutorado em Filosofia e Engenharia de Materiais) - Pakistan Institute of Engineering and Applied Sciences Islamabad, Pakistan.
- 12 Nassar EJ, Ciuffi KJ, Goncalves RR, Messaddeq Y, RIBEIRO SJL. Filmes de titanio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”. Química Nova, v. 26, n. 5, p. 674-677, 2003.
- 13 Tatsch PJ. Acesso em: 12 julho 2012. 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>>.
- 14 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.
- 15 Wenzel RN. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water, Industrial & Engineering Chemistry, v. 28, v. 8, p. 988-994, 1936.
- 16 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.