



Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

Rafael Mouco de Lucca Braga

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS E PRECIPITADOS DE DIÓXIDO DE  
TITÂNIO PELO PROCESSO SOL-GEL E TRATAMENTO HIDROTÉRMICO**

Belo Horizonte

Julho de 2018

Rafael Mouco de Lucca Braga

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS E PRECIPITADOS DE DIÓXIDO DE  
TITÂNIO PELO PROCESSO SOL-GEL E TRATAMENTO HIDROTÉRMICO**

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

Orientadora

Professora Dra. Angela de Mello Ferreira

Coorientador

Professor Dr. Marcello Rosa Dumont

Belo Horizonte

Julho de 2018

Braga, Rafael Mouco de Lucca.  
B813d Desenvolvimento de filmes finos e precipitados de dióxido de titânio pelo processo sol-gel e tratamento hidrotérmico / Rafael Mouco de Lucca Braga. - 2018.  
95 f. : il., fotos, grafs., tabs.  
Orientadora: Angela de Mello Ferreira.  
Coorientador: Marcello Rosa Dumont.  
Dissertação (mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2018.  
Bibliografia.

1. Dióxido de titânio. 2. Filmes finos. 3. Precipitação (Química). 4. Processo sol-gel. 5. Tratamento térmico. I. Ferreira, Angela de Mello. II. Dumont, Marcello Rosa. III. Título.

CDD: 620.189322



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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

*DISSERTAÇÃO DE MESTRADO*  
*“DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS E*  
*PRECIPITADOS DE TiO<sub>2</sub> PELO PROCESSO SOL-GEL E*  
*TRATAMENTO HIDROTÉRMICO”*

Autor: Rafael Mouco de Lucca Braga

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

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

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

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont (COORIENTADOR)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

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

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Gabriela Cordeiro Silva  
Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP

Belo Horizonte, 12 de Julho de 2018.

## **AGRADECIMENTOS**

À Profa. Dra. Ângela de Mello Ferreira e ao Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont pela oportunidade de desenvolvimento juntos desse trabalho e pelos conhecimentos compartilhados.

Aos pesquisadores Dra. Maria Teresa Freire Vieira, Dra. Ana Paula Piedade, Fábio Cerejo, Rodrigo Coelho, Simone Tonicchia, João Pinheiro, Daniel Samec, Celina Tempka, Anaïs Gongalves e Belisa Grilo pela ajuda e conhecimentos compartilhados durante o intercambio na UNIVERSIDADE DE COIMBRA - PORTUGAL.

Aos técnicos e pesquisadores do CEFET-MG e UNIVERSIDADE DE COIMBRA por toda a ajuda e pelos conhecimentos compartilhados.

Ao CEFET-MG e UNIVERSIDADE DE COIMBRA pelo apoio financeiro e pela infraestrutura concedida.

Aos meus pais, avós, família e amigos pelo apoio incondicional em todos os momentos.

À todos que contribuíram de alguma forma para esse trabalho.

Obrigado por tudo!

## RESUMO

Sistemas constituídos por dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) têm atraído interesse em várias áreas de pesquisa devido as inúmeras aplicações em diferenciados ramos da indústria, tais como: farmacêutica, de pigmentos, alimentos, purificação de água, baterias, construção civil, entre outras. Em filmes finos é o principal material utilizado em superfícies autolimpantes devido a sua atividade fotocatalítica que resulta na hidrofobicidade fotoinduzida melhorando muito a molhabilidade da superfície pela água. Para apresentar essas características, o  $\text{TiO}_2$  deve estar em específica fase cristalográfica (anatásio), que usualmente é obtida por calcinação à elevada temperatura (entre  $400^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ ). Diante do exposto foi verificada a aplicabilidade de um tratamento denominado de hidrotérmico para realizar a cristalização da titânia sob temperaturas moderadas. A grande vantagem do método hidrotérmico, que consiste no aquecimento em um recipiente fechado, sob temperatura e/ou pressão controlada, é o processamento a baixa temperatura, tipicamente a  $120^\circ\text{C}$ , o que possibilita a aplicação desta técnica em inúmeros substratos (polímeros, tecidos, entre outros) e, conseqüentemente, traz uma grande economia de energia. Neste trabalho foi investigada a influência de rotas alternativas para filmes finos e precipitados de  $\text{TiO}_2$  obtidos pelo processo sol-gel. Filmes finos, com uma, três e cinco camadas de recobrimento foram obtidos pelo método de imersão/emersão (dip-coating) e após a obtenção dos filmes a solução resultante foi precipitada. Foram avaliadas diferentes rotas de tratamentos, aplicando isoladamente as etapas de secagem, tratamento hidrotérmico e calcinação e também a combinação das mesmas. Os filmes finos obtidos foram caracterizados quanto à sua homogeneidade, morfologia, transmitância e molhabilidade. Nos precipitados, foram investigadas as fases cristalinas, atividade fotocatalítica, área superficial específica, distribuição de tamanho e volume dos poros, tamanho do cristal e cristalinidade. Para essas caracterizações foram utilizados os ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis), difratometria de raios X (DRX), microscopia ótica (MO), fluorescência de raios X (FRX), ensaio de adsorção de nitrogênio, medição do ângulo de contato no goniômetro e análise da decomposição por azul de metileno. Precipitados de  $\text{TiO}_2$  com boa atividade fotocatalítica, elevada cristalinidade e com os picos referentes aos planos cristalográficos da fase anatásio foram obtidos pela rota a baixa

temperatura com a utilização do tratamento hidrotérmico. Foi possível identificar nas amostras, micro e mesoporos, uma área superficial entre 40m<sup>2</sup>/g e 180m<sup>2</sup>/g e tamanho médio do cristal de 3nm para as amostras provenientes da secagem, 6nm hidrotérmico e 12nm calcinadas. Todos os filmes finos produzidos pelas diferentes rotas, apresentaram-se livres trincas, com boa homogeneidade, transmitância entre 60% e 90% e propriedade de hidroflicidade e superhidroflicidade (com ângulo de contato menor que 5°) depois de exposta a luz UV.

Palavras-chave: sol-gel, óxido de titânio, filmes finos, precipitado, tratamento térmico, tratamento hidrotérmico, *dip-coating*.

## ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) systems have attracted interest in various research areas due to the numerous applications in different branches of the industry, such as: pharmaceutical, pigment, food, water purification, batteries, civil construction, and among others. In thin films it is the main material used in self-cleaning surfaces due to its photocatalytic activity, which results in photoinduced hydrophilicity, greatly improving water wettability. In order to present these characteristics, TiO<sub>2</sub> must be in a specific crystallographic phase (anatase), which is usually obtained by high temperature calcination (between 400°C and 500°C). In view of the above, the applicability of a hydrothermal treatment to crystallize the titania under moderate temperatures was verified. The great advantage of the hydrothermal method, which consists in heating in a closed vessel under temperature and/or controlled pressure, is the low temperature processing, typically at 120°C, which allows the application of this technique in numerous substrates (polymers, tissues, among others) and consequently brings great energy savings. At this work, the influence of alternative routes for thin films and TiO<sub>2</sub> precipitates obtained by the sol-gel process was investigated. Thin films with one, three and five layers of coatings were obtained by the *dip-coating* method and after obtaining the films the resulting solution was precipitated. Different treatments routes were evaluated, applying the steps of drying, hydrothermal treatment and calcination, as well as the combination of these. The thin films obtained were characterized for their homogeneity, morphology, transmittance and wettability. In the precipitates the crystalline phases, photocatalytic activity, specific surface area, pore size and volume distribution, crystal size and crystallinity were investigated. For the characterization, the following tests were used: scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy, X-ray diffractometry (XRD), optical microscopy (OM), X-ray fluorescence, nitrogen adsorption test, contact angle measurement on the goniometer and analysis of methylene blue decomposition. TiO<sub>2</sub> precipitates with good photocatalytic activity, high crystallinity and with the peaks related to the anatase phase crystallographic planes were obtained by the route at low temperature with the use of the hydrothermal treatment. It was possible to identify in the samples, micro and mesopores, a surface area between 40m<sup>2</sup>/g and 180m<sup>2</sup>/g and average crystal size of 3nm for samples from the drying, 6nm hydrothermal and 12nm calcined. All the thin

films produced by the different routes presented free cracks, with good homogeneity, transmittance between 60% and 90%, and hydrophilicity and superhydrophilicity (with a contact angle of less than 5°) after exposure to UV light.

Keywords: sol-gel, titanium oxide, thin films, precipitate, heat treatment, hydrothermal treatment, dip-coating.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Algumas aplicações da síntese pelo método sol-gel.....	22
Figura 2 - Alcóxido metálico (TTIP) precursor do processo sol-gel para obtenção de TiO <sub>2</sub> .....	26
Figura 3 - Esquema de agregação das partículas coloidais durante o processo sol-gel .....	27
Figura 4 - Processo de gelificação para (a) sistemas coloidais e (b) sistemas poliméricos .....	28
Figura 5 - Etapas do processo de recobrimento dip-coating.....	29
Figura 6 - Representação esquemática do comportamento do sol durante a retirada do substrato.....	30
Figura 7 - Processo de dip-coating no estado estacionário.....	31
Figura 8 - Etapas do processo de recobrimento spin-coating .....	32
Figura 9 - Fluxograma para preparação de filmes finos pelo processo sol-gel .....	33
Figura 10 - Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme .....	33
Figura 11 - Difratoogramas de raios X de filmes finos de TiO <sub>2</sub> calcinados a 200, 400 e 600°C .....	34
Figura 12 - Microscopia de força atômica (MFA) em 2D de filmes finos de TiO <sub>2</sub> calcinados a diferentes temperaturas.....	35
Figura 13 - Microscopia de força atômica (MFA) em 3D de filmes finos de TiO <sub>2</sub> calcinados a diferentes temperaturas.....	35
Figura 14 - Padrões DRX de amostras não calcinadas. (A) TiO <sub>2</sub> seca a 120°C e (B) TiO <sub>2</sub> com tratamento hidrotérmico.....	38
Figura 15 - Imagens MET não calcinadas.....	39
Figura 16 - Padrões DRX de filmes de TiO <sub>2</sub> após o tratamento hidrotérmico em diferentes tempos.....	40
Figura 17 - Padrões DRX de TiO <sub>2</sub> por método sol-gel e tratamento hidrotérmico em diferentes proporções molares. A=2,85:1; B=3,5:1 e C=6,0:1 em proporção água/TIOT .....	41
Figura 18 - Fluxograma da preparação da solução precursora de TiO <sub>2</sub> .....	48
Figura 19 - Substratos utilizados no processo de deposição .....	49
Figura 20 - Equipamento de dip-coating Marconi (MA 765) .....	50
Figura 21 - Fluxograma do processo de recobrimento.....	50

Figura 22 - Forno Thermo marca Heratherm OGS180.....	52
Figura 23 - Forno mufla marca SPLabor SP 1200 .....	53
Figura 24 - Autoclave vertical marca Primatec CS75 .....	53
Figura 25 - Detalhamento das amostras obtidas e as respectivas caracterizações realizadas.....	54
Figura 26 - Aspecto da solução após o preparo.....	58
Figura 27 - Precipitado proveniente da solução .....	59
Figura 28 - Padrão DRX de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> referentes a fase anatásio .....	59
Figura 29 - Difractogramas obtidos dos precipitados tratados conforme as rotas S, H, SH, C, SC, HC e SHC .....	60
Figura 30 - Difractograma das amostras submetidas aos tratamentos das rotas S, H e SH .....	61
Figura 31 - Difractograma proveniente da solução B com as curvas referentes as rotas C, SC, HC e SHC .....	62
Figura 32 - Micrografias dos precipitados provenientes das sete rotas.....	65
Figura 33 - Isotermas de sorção gasosa (esquerda) e distribuição de tamanho de poro (direita) das amostras H (acima) e SH (abaixo) .....	66
Figura 34 - Isotermas de sorção gasosa (esquerda) e distribuição de tamanho de poro (direita) das amostras C (acima) e SC (abaixo) .....	67
Figura 35 - Isotermas de sorção gasosa (esquerda) e distribuição de tamanho de poro (direita) das amostras HC (acima) e SHC (abaixo) .....	68
Figura 36 - Isoterma de sorção gasosa da amostra S.....	69
Figura 37 - Curva de calibração para o azul de metileno .....	71
Figura 38 - Concentração de azul de metileno por tempo de irradiação .....	71
Figura 39 - Filme fino com cinco camadas após o processo de recobrimento apenas seco em estufa .....	73
Figura 40 - Amostra proveniente da rota SHC com cinco camadas de recobrimento e visíveis trincas .....	73
Figura 41 - Amostras provenientes das rotas S, H e C com uma e três camadas de recobrimento .....	74
Figura 42 - Imagens de microscópio ótico (100x) das rotas C, H e S com cinco e três camadas de recobrimento .....	75
Figura 43 - Imagens de microscópio ótico (100x) das rotas SH, SC, HC e SHC com cinco e três camadas de recobrimentos.....	76

Figura 44 - Imagens de microscópio ótico (100x) das rotas S, H e C com uma camada de recobrimento.....	77
Figura 45 - Micrografias dos filmes com três camadas provenientes das sete rotas com aumento de 500x.....	78
Figura 46 - Espectro de transmitância UV-Vis dos filmes finos de TiO <sub>2</sub> com três camadas que passaram pelas rotas S, H, C, SH, SC, HC e SHC.....	79
Figura 47 - Espectro de transmitância UV-Vis dos filmes finos de TiO <sub>2</sub> com três camadas que passaram pelas rotas S, H, C.....	80
Figura 48 - Espectro de transmitância UV-Vis dos filmes finos de TiO <sub>2</sub> com três camadas que passaram pelas rotas C, SC, HC e SHC.....	81
Figura 49 - Ângulos de contato de uma gota de água sobre as superfícies das amostras sem recobrimento e rotas S, H e C.....	82
Figura 50 - Ângulos de contato de uma gota de água sobre as superfícies das amostras com três camadas de recobrimento SH, SC, HC e SHC.....	82
Figura 51 - Amostras na câmara de radiação ultravioleta.....	83
Figura 52 - Ângulos de contato de uma gota de água sobre as superfícies das amostras sem recobrimento e rotas S, H e C após UV.....	83
Figura 53 - Ângulos de contato de uma gota de água sobre as superfícies das amostras rotas SH, SC, HC e SHC após UV.....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros obtidos e observados na literatura que utilizaram tratamento hidrotérmico.....	42
Tabela 2 - Parâmetros estruturais das fases cristalinas de TiO <sub>2</sub> .....	43
Tabela 3 - Parâmetros do processo observados na literatura para a produção de filmes finos e precipitados de TiO <sub>2</sub> pelo processo sol-gel .....	46
Tabela 4 - Especificações dos reagentes utilizados.....	47
Tabela 5 - Rotas de tratamento térmico estudadas.....	52
Tabela 6 - Parâmetros estruturais do anatásio (PDF 02, ICDD 2003) .....	60
Tabela 7 - Tamanho de cristalito e cristalinidade das amostras obtidos pelos métodos Scherrer e de deconvolução de picos.....	63
Tabela 8 - Composição química dos precipitados referentes as amostras das rotas obtidas.....	64
Tabela 9 - Dados obtidos pelo ensaio de adsorção gasosa .....	69
Tabela 10 - % Decomposição do azul de metileno após duas horas de irradiação com luz ultravioleta.....	72
Tabela 11 - Ângulos de contatos obtidos antes e depois da exposição a luz UV.....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A - Absortância

Ab - Absorbância

AFM - Microscopia de Força Atômica

BC - Banda de condução

BV - Banda de valência

C - Calcinação

c - Velocidade da luz

CO<sub>2</sub> - Gás carbônico

CVD - Chemical vapor deposition

d - Distância interplanar

DRX - Difração de Raios X

E - Energia

eV - Elétron-volt

f - Constante de força da ligação

FRX - Fluorescência de raios X

H - Hidrotérmico

HCl - Ácido Clorídrico

I - Intensidade

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry, União Internacional de Química Pura e Aplicada

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

mg – Miligrama

mL - Mililitro

mm/s - Milímetros por segundo

MO - Microscopia Ótica

nm - Nanômetro

OH - Hidroxila

PEG - Polietileno glicol

PM - Peso molecular

PSG - Processo Sol-Gel

PVD - Physical vapor deposition

R - Refletância

S - Secagem

T - Transmitância

TBOT - Tetrabutílorotitanato

TBT - Tetrabutoxido de titânio

TEOS - Tetraetoxisilano

TEOT - Tetraetilortotitanato

TiO<sub>2</sub> - Dióxido de titânio

TTIP - Tetraisopropilortotitanato, tetraisopropóxido de titânio

u.a. - Unidades arbitrárias

UC - Universidade de Coimbra

UV/vis - Espectroscopia UV/Visível

V - Volt

µm - Micrometro

## LISTA DE SIMBOLOS

cP - centipoise

e - Elétron

h - Constante de Planck

U - Velocidade de imersão do substrato

W- Trabalho

$\eta$  – Viscosidade

$\theta$  - Ângulo de contato

$\lambda$  - Comprimento de onda

$\rho$  - Densidade da solução

u - Frequência

$\bar{u}$  - Número de Onda

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>20</b>
2.1 Objetivo Geral .....	20
2.2 Objetivos Específicos .....	20
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>21</b>
3.1 Técnicas de Deposição de Filmes Finos.....	21
3.2 Processo Sol-Gel .....	23
3.2.1 Histórico .....	23
3.2.2 Reações Químicas do Processo Sol-Gel .....	24
3.2.3 Processo de Gelificação.....	27
3.2.4 Recobrimento via Sol-Gel .....	29
3.2.5 Secagem e Tratamento Térmico .....	32
3.3 Tratamento Hidrotérmico.....	36
3.4 Dióxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> ) .....	42
<b>4. METODOLOGIA .....</b>	<b>47</b>
4.1 Filmes Finos e Precipitados de TiO <sub>2</sub> .....	48
4.1.1 Preparação da Solução Precursora .....	48
4.1.2 Preparação do Substrato e Processo de Recobrimento .....	49
4.1.3 Obtenção do Precipitado.....	51
4.2 Secagem, Tratamento Térmico e Hidrotérmico.....	51
4.3 Caracterização das Amostras .....	54
4.3.1 Difractometria de Raios X .....	54
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	55
4.3.3 Fluorescência de Raios X .....	55
4.3.4 Análise de Área Superficial Específica – Brunauer, Emmett, Teller (BET).....	55
4.3.5 Microscopia Ótica.....	55
4.3.6 Espectroscopia UV/Visível .....	56
4.3.7 Ângulo de Contato .....	56
4.3.8 Câmara de Radiação UV .....	56
4.3.9 Capacidade Fotocatalítica .....	56
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>58</b>
5.1 Solução Precursora.....	58

5.2 Precipitados de TiO <sub>2</sub> .....	58
5.2.1 Difração de Raios X .....	59
5.2.2 Fluorescência de Raios X .....	64
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	65
5.2.4 Análise de área superficial - BET .....	65
5.2.5 Atividade Fotocatalítica .....	70
5.3 Filmes Finos de TiO <sub>2</sub> .....	72
5.3.1 Microscopia Ótica.....	74
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	77
5.3.3 Transmitância.....	78
5.3.4 Ângulo de Contato .....	81
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>86</b>
<b>7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....</b>	<b>88</b>
<b>8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>89</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>90</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Diversas técnicas de deposição têm sido relatadas para deposição de filmes finos de dióxido de titânio. Dentre elas, o método sol-gel se destaca, pois possibilita o recobrimento de áreas pequenas ou grandes, a um baixo custo sem a necessidade de usar sistemas à vácuo. O método sol-gel aparece como um método adequado para a obtenção de revestimentos em vidro, com velocidade de processo elevada, adequado para a produção contínua, permitindo o uso de uma variedade de precursores químicos (ÇAMURLU et al., 2009).

Amplamente estudado nos últimos anos, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é tido como um material promissor na proteção ambiental devido à sua excelente atividade fotocatalítica, e também em aplicações como pigmento industrial, dentífrico, alimentar e têxtil, purificador de água, na construção civil, baterias e em remédios. Numerosos estudos mostraram seu desempenho único na fotodegradação devido à sua baixa toxicidade, insolubilidade em água e alta estabilidade química frente a diversos meios reacionais (OMRI, 2015).

As propriedades estruturais do  $\text{TiO}_2$  têm forte influência nas suas atividades. Morfologia, tamanho de partícula, área superficial e a cristalinidade são parâmetros importantes a serem considerados. Um grande problema é que as propriedades e fases adequadas, normalmente são encontradas quando o  $\text{TiO}_2$  passa por tratamento térmico a elevadas temperaturas ( $T > 400^\circ\text{C}$ ), e amostras sem calcinação apresentam baixa atividade fotocatalítica devido a estrutura amorfa. Entretanto, o processo de calcinação muitas vezes produz aglomeração de partículas além de provocar a transformação de fase indesejada, como rutilo e bruquita (LEYVA-PORRAS et al., 2015).

O tratamento em alta temperatura pode também causar danos aos substratos onde os filmes são depositados causando empenamento ou degradação dos mesmos. Diante do exposto, o tratamento denominado de hidrotérmico, surge como alternativa para realizar a cristalização de titânia sob temperaturas moderadas. O método hidrotérmico é conduzido em baixa temperatura e é uma tecnologia amigável ao meio ambiente, pois a reação ocorre em meio aquoso e fechado, permitindo que alguns reagentes sejam recuperados e reutilizados após o arrefecimento (SECK, 2013).

Assim, neste trabalho foram obtidos e caracterizados precipitados e filmes finos de  $\text{TiO}_2$  utilizando o método sol-gel. Esses produtos foram submetidos a diferentes rotas de tratamento térmico tais como secagem, calcinação e tratamento hidrotérmico. Diferentes combinações de tratamentos foram avaliadas. Os resultados foram comparados entre si e com dados empíricos.

Uma importante contribuição desse trabalho é viabilizar a obtenção de filmes e nanopartículas de anatásio em substratos sensíveis à temperaturas elevadas ( $T > 250^\circ\text{C}$ ) através do desenvolvimento de uma rota com temperaturas mais brandas, mas primeiramente garantindo a funcionalidade desse rota em substratos de vidro.

É importante ressaltar que esse trabalho está inserido num projeto de pesquisa com parceria entre o CEFET-MG e a Universidade de Coimbra (Portugal) e obteve menção honrosa pelo segundo lugar dentre os trabalhos apresentados no I Simpósio Brasileiro Sobre Materiais e Pesquisas Relacionadas, realizado na Universidade Federal de Juiz de Fora.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Desenvolver e caracterizar filmes finos e precipitados de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) obtidos pelo processo sol-gel utilizando uma rota com tratamento hidrotérmico a baixa temperatura em comparação ao tratamento térmico tradicional.

### 2.2 Objetivos Específicos

Avaliar o efeito das etapas de secagem, calcinação e método hidrotérmico separadamente e também de forma combinada nas propriedades do material obtido;

Estudar uma rota química adequada para obtenção de precipitados viabilizando a utilização desta rota em filmes finos;

Estudar uma rota química adequada para a obtenção de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  pelo método sol-gel via *dip-coating*;

Comparar as fases e propriedades encontradas do  $\text{TiO}_2$  nas diferentes rotas de tratamento térmico utilizadas;

Realizar a caracterização óptica e microestrutural dos filmes e material em pó nanoparticulado obtidos.

Avaliar as propriedades fotocatalítica dos filmes obtidos através da medida do ângulo de contato na presença da radiação UV;

Avaliar a atividade fotocatalítica dos precipitados obtidos através de ensaios de degradação de corantes orgânicos.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Técnicas de Deposição de Filmes Finos

Existem diversas técnicas com particularidades distintas capazes de preparar filmes finos. Essas técnicas podem ser divididas em dois grandes grupos levando em conta a natureza da deposição. São então citadas as deposições físicas e químicas.

Dentre os métodos físicos pode-se destacar a Deposição Física de Vapores (PVD) ou também *Sputtering*. O processo PVD consiste num grupo de técnicas de deposição, as quais tem em comum o fato de permitirem o transporte de material no estado sólido entre o material do alvo e o substrato a ser revestido. Dentre as principais técnicas PVD pode-se citar a evaporação e a pulverização (GORAL et al., 2013).

No processamento denominado de *Sputtering*, quando em uma atmosfera rarefeita é aplicada uma diferença de potencial de algumas centenas de volt entre o cátodo (alvo) e o ânodo (porta-substratos), estabelece-se entre eles uma descarga eléctrica luminosa (plasma). Nestas condições é possível, dentro de uma câmara de deposição, acelerar os íons originados pela descarga do plasma e orientá-los no sentido do cátodo, recorrendo-se ao efeito do campo eléctrico induzido. Inversamente, os elétrons dirigem-se para o ânodo e eventualmente ao colidirem com os átomos do gás ionizam-nos positivamente. Os íons ao chocarem com o cátodo ejetam átomos do alvo em todas as direções, depositando-se subsequentemente em todos os obstáculos que encontrem; ao mesmo tempo libertam ainda mais elétrons que fomentam a ionização do gás (GORAL et al., 2013).

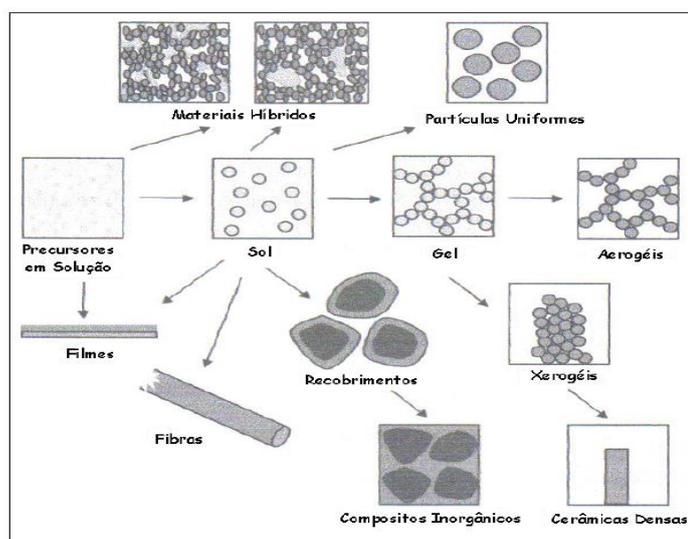
Dentre os métodos químicos pode-se citar a Deposição Química de Vapores (CVD), sol-gel e spray pirólise. Os processos CVD consistem, basicamente, na introdução de reagentes gasosos no interior de uma câmara de deposição. Os gases reagem quimicamente na superfície do material a ser revestido. Neste processo ocorre o crescimento do revestimento na superfície do substrato. Assim, moléculas gasosas, chamada de precursor, reagem e se forma o material sólido, na forma de filmes, sobre o substrato (RASOULNEZHAD et al., 2017).

Essas técnicas, PVD e CVD, exigem um maquinário robusto e dispendioso. Partindo dessa desvantagem, outros processos como sol-gel e spray pirólise se destacam por serem mais viáveis economicamente. O método de spray pirólise consiste na pulverização de uma solução metálica sob um substrato aquecido onde ocorre a formação do filme. Quando as finas gotículas de solução colidem sob o substrato, espalham-se em forma de disco e, em contato com sua superfície quente, sofrem decomposição endotérmica, gerando o óxido (RODRIGUES, 2013).

Na comparação direta com spray pirólise, o processo sol-gel tem se tornado promissor na preparação e deposição de filmes finos por possibilitar processamentos a baixas temperaturas e permitir um melhor controle das etapas do processo. O estudo de filmes finos preparados por sol-gel vem desempenhando um papel importante nas indústrias de alta tecnologia, com diversas aplicações em vários setores, dentre eles em telecomunicações, revestimentos protetores, revestimentos ópticos, entre outros (JESUS, 2015).

O método sol-gel, portanto, pode contribuir no segmento de síntese de novos materiais e também no desenvolvimento de técnicas para a fabricação e processamento de materiais em formas distintas, podendo ser mais eficiente que os métodos tradicionais em diversos pontos, se bem preparado. Sem gastos de energia extras pode-se confeccionar certos monólitos, fibras e filmes, como visualizado na figura 1 (SILVA FILHO, 2007).

**Figura 1 - Algumas aplicações da síntese pelo método sol-gel**



Fonte: SILVA FILHO, 2007.

## 3.2 Processo Sol-Gel

O processo sol-gel (PSG), segundo Brinker (1990), é baseada em uma polimerização inorgânica. Trata-se de uma transição da solução em forma coloidal, denominada “sol”, para um estado semissólido abundante em líquido, chamado de “gel”, onde uma molécula alcança dimensões macroscópicas que se estendem por toda a solução.

Como vantagens desse processo pode-se citar o fato de demandar equipamentos simples, econômicos e também pela capacidade de um controle preciso do arranjo local e morfológico dos filmes depositados. Em contrapartida, as desvantagens desse processo são a geração de resíduos líquidos e dificuldades na estabilidade das soluções e dos reagentes precursores (JESUS, 2015).

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

### 3.2.1 Histórico

Os primeiros estudos sobre o PSG deram-se no em meados do século XIX com os trabalhos de Ebelmen e Graham a respeito de géis a base de sílica expostos à umidade atmosférica, entretanto o interesse da comunidade científica da época foi pequeno. Eles observaram que a hidrólise do tetraetil ortossilicato em condições ácidas produzia sílica amorfa (SILVA FILHO, 2007).

Na década de 30, Kistler mostrou que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é efetuada em condições supercríticas, demonstrando a existência do esqueleto estrutural sólido no interior dos géis e, portanto, preparar corpos com porosidade elevada. Na mesma época, Schott Glass utilizou o PSG em escala industrial para a deposição de recobrimentos delgados de óxidos sobre vidros (HIRATSUKA, 1995).

Roy e colaboradores, por volta de 1950, descobriram o potencial do método sol-gel para a produção de géis altamente homogêneos, onde várias composições

de cerâmicas puderam ser sintetizadas, como óxidos de alumínio, titânio, zircônio, entre outros (SILVA FILHO, 2007).

Dislich, no final dos anos 60, viabilizou a preparação de vidros multicomponentes ao controlar a taxa das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos, durante a transição sol-gel. No final dos anos 70, após a demonstração por Yoldas e Yamane et al. de que monólitos podiam ser produzidos por meio da secagem cuidadosa de géis, vários grupos de pesquisa aplicaram o processo sol-gel na preparação de corpos monolíticos de sílica usados como performas para a fabricação de fibras ópticas (VIANA, 2011).

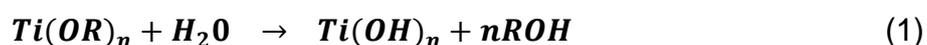
A partir disso, Mackenzie enfatizou, durante a década de 1970, que cerâmicas e vidros deixaram de ser materiais convencionais e passaram a ser considerados “materiais da era espacial”. Desde esse período até os dias de hoje verifica-se um crescente no uso do PSG em diversas áreas e estudos sobre esse método são desenvolvidos a cada dia (VIANA, 2011 apud JESUS, 2015).

### 3.2.2 Reações Químicas do Processo Sol-Gel

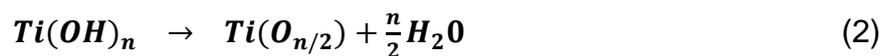
No processo sol-gel, a transição do estado “sol” para “gel” acontece pelas reações de hidrólise e condensação. Essas reações dos precursores acontecem geralmente em meio alcóolico e pela hidrólise, se tem a formação do sol. Ao mesmo tempo tem-se as reações de poli condensação formando a estrutura do gel. A partir dessas definições, pode-se dividir o PSG em duas etapas, onde na primeira, se tem a hidrólise do grupo alcóxido devido à substituição nucleofílica de grupos alcóxidos (O-R) por grupos hidroxilas (O-H). Já na segunda tem-se a formação do gel pela condensação dos grupos  $M(OH)_n$  formados na hidrólise, produzindo ligações Metal-Oxigênio-Metal e subprodutos como água ou álcool (BRINKER et al., 1990).

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

Hidrólise:



Condensação aquosa:



ou Condensação alcoólica:



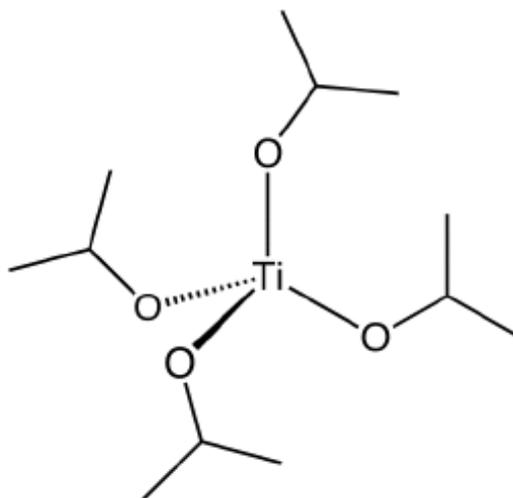
Alguns componentes básicos são utilizados durante preparação de uma solução no processo sol-gel, dentre esses componentes pode-se citar os precursores, o solvente, a água e o catalisador. O PSG baseia-se na formação de uma rede de óxido polimérico por meio da hidrólise e policondensação do alcóxido de ametal. Para um melhor controle da microestrutura durante o processo, é vital separar os passos de condensação do hidrolisado. Para atingir esse objetivo, é comum incorporar também aditivos como ácidos carboxílicos ou b-dicetonas, causando a formação de complexos com o metal e hidrólise mais lenta (SECK et al., 2013).

Focando a atenção nos precursores, comumente são utilizados alcóxidos metálicos, mas também é normal o uso de espécies contendo ânions acetilacetonatos, acetatos, oxalatos, cloretos e nitratos metálicos a fim de se obter óxidos simples ou multicomponentes. Devido a reação imediata com a água, atualmente é prudente no processo sol-gel a utilização de alcóxidos como precursores (MELIAN, 2012).

Quando se escolhe o precursor, deve ser considerado a sua solubilidade e/ou estabilidade térmica de seus substituintes orgânicos. Outros fatores que interferem diretamente nessa escolha são a cinética das reações envolvidas e também a compatibilidade desse com os demais componentes da sua solução que compõe a rede estrutural do gel, onde uma escolha feita erroneamente pode comprometer o resultado final da pesquisa (BRINKER et al., 1990).

Dentre os diversos precursores utilizados na formação do  $TiO_2$ , o isopropóxido de titânio ou tetraisopropilortotitanato (TTIP) é um dos mais comuns e sua estrutura molecular pode ser visualizada na figura 2. Como solvente, normalmente utiliza-se um álcool, que é adicionado com o intuito de evitar a separação inicial das fases durante o processamento sol-gel e que também tem como função ajudar no controle da concentração de água e do precursor que influenciam na cinética de gelificação (BRINKER et al., 1990).

**Figura 2 - Alcóxido metálico (TTIP) precursor do processo sol-gel para obtenção de TiO<sub>2</sub>**



Fonte: SMART, 2012.

A água reage durante a reação de hidrólise (Equação 1) do precursor. O aumento da razão molar H<sub>2</sub>O:M geralmente aumenta a velocidade da reação de hidrólise do precursor, enquanto aumentando-se essa razão e mantendo a relação solvente:M constante, a concentração do óxido formado é reduzida. Essa redução diminui a taxa das reações de hidrólise e condensação, aumentando o tempo de gelificação. O aumento da razão H<sub>2</sub>O:M causa um aumento da velocidade da reação inversa da condensação aquosa devido a alteração do equilíbrio dessa reação (BRINKER et al., 1990).

Uma utilização frequente no PSG é o emprego de um catalisador que faz a reação de hidrólise (Equação 1) ser mais rápida e completa. Entre os diversos catalisadores aplicados estão os ácidos minerais, aminas, amônia, ácido acético, hidróxido de potássio, ácido fluorídrico, entre outros. Os ácidos minerais são considerados catalisadores mais eficientes que as bases de concentração equivalente, pelo fato de reduzirem o tempo de gelificação. As soluções catalisadas com ácidos fracos demoram mais tempo para atingir o ponto de gel comparado aos ácidos fortes (BRINKER et al., 1990).

Os catalisadores influenciam as reações de condensação (Equações 2, 3), aumentando a cinética de reação das mesmas, entretanto os efeitos dos catalisadores são melhores observados na faixa de pH de 2 a 10. Fora dessa faixa os catalisadores afetam pouco as reações de condensação. O pH ideal para as

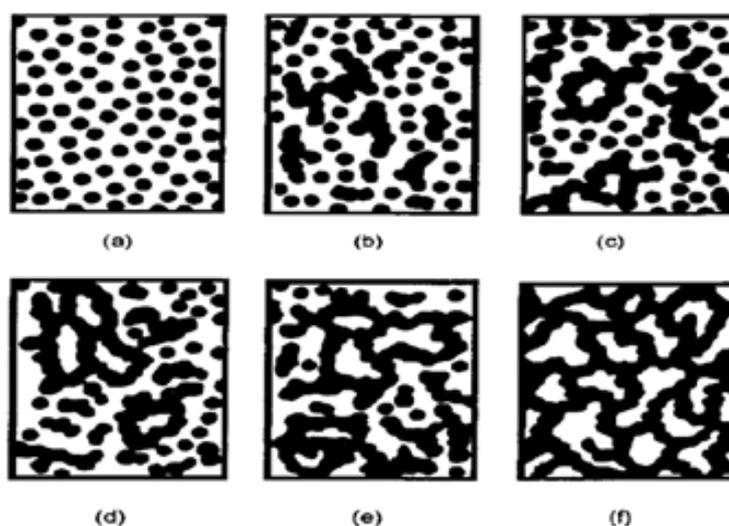
reações catalisadas por ácidos é em torno de 4 e para as reações catalisadas por base é em torno de 8 (BRINKER et al., 1990).

Na formulação das soluções precursoras de titânio também é adicionado um agente estabilizante, o qual tem a função de controlar ou reduzir a taxa de hidrólise do alcóxido de titânio. O estabilizante mais comumente utilizado nessas formulações é a acetilacetona e em alguns trabalhos a dietanolamina. Esses estabilizantes se ligam a um sítio reativo da molécula do alcóxido metálico e a reação de hidrólise é controlada, reagindo mais lentamente (TAHERI-NASSAJ et al., 2013).

### 3.2.3 Processo de Gelificação

Processo de gelificação é um outro nome dado à transição sol-gel, que se inicia com a formação de fragmentos sólidos agregados que crescem até se estenderem por todo o sol, como é visualizado na figura 3 (MORAIS apud JESUS, 2015).

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



Fonte: BRINKER et. al., 1990

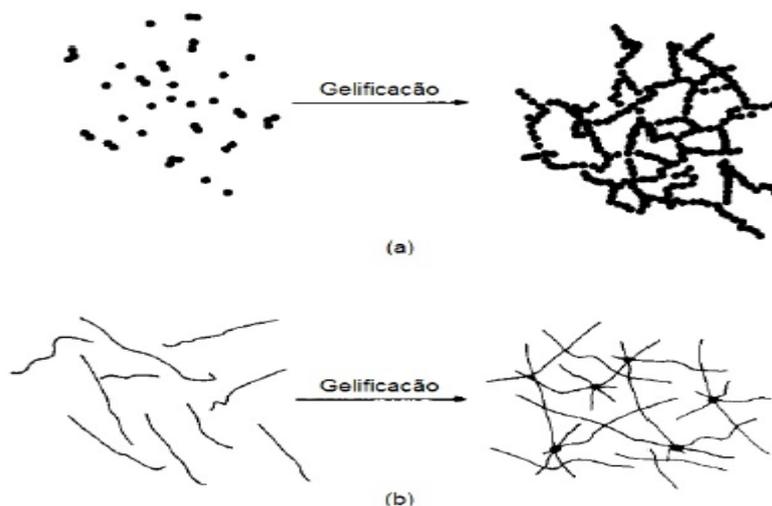
Nesse processo de geleificação, inicialmente o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (sol) que resultam da polimerização do monômero (a). Estas partículas se ligam formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (b) e regiões de micro-gel, onde o índice de refração e a densidade são próximos

aos da dispersão, e, por esse motivo, não decantam (c). O sistema passa a apresentar um comportamento elástico quando o crescimento dessas regiões estruturadas atinge aproximadamente a metade do volume total, atingindo o ponto de gel (d). Ao fim (e-f) as regiões estruturadas crescem conjuntamente e tem-se uma rede ocupando todo o volume do sistema, denominando assim o processo (MORAIS apud JESUS, 2015).

O termo sol refere-se a uma dispersão de partículas coloidais estável em um fluido e, por outro lado, o termo gel pode designar o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (HIRATSUKA, 1995).

Desse modo, segundo Hiratsuka (1995), os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Já os géis poliméricos são preparados a partir de soluções que promovem as reações de polimerização e, neste caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares. Visualizam-se os dois casos citados anteriormente na figura 4.

**Figura 4 - Processo de gelificação para (a) sistemas coloidais e (b) sistemas poliméricos**



Fonte: Adaptado de HIRATSUKA et. al., 1995.

Resumindo, a expressão do PSG é um fenômeno no qual há formação de uma fase sólida amorfa, o gel, a partir de um líquido homogêneo, uma dispersão molecular ou suspensão coloidal. Ressalta-se que a transição sol-gel é diferente da solidificação clássica de um líquido, pois após a transição a estrutura sólida

permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida (HIRATSUKA, 1995).

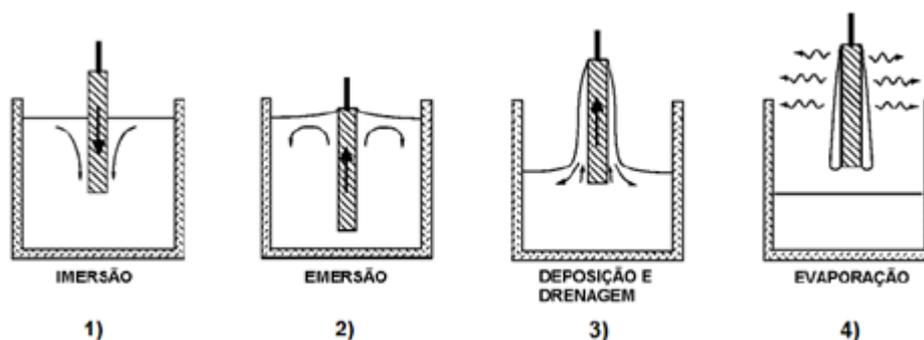
Um fato interessante é que as reações químicas do processo sol-gel não terminam na gelificação. Rearranjos estruturais continuam a acontecer por certo tempo, dentro do interior dos poros do gel molhado. Mesmo após o ponto de gelificação, grupos hidroxil se difundem no gel dando continuidade às reações de condensação. Essa etapa do processo é conhecida como envelhecimento e pode ocasionar alterações estruturais da rede do gel ou enrijecimento da rede com ligações cruzadas adicionais (BRINKER, 1990).

### 3.2.4 Recobrimento via Sol-Gel

Os dois principais métodos de recobrimento via sol-gel são: *dip-coating* (deposição por imersão e emersão do substrato) e *spin-coating* (deposição por rotação do substrato). Existem também outros processos que são considerados menos usuais, que são: *spray-coating*, *roll-coating*, entre outros (NASSAR et al., 2003).

O processo *dip-coating*, que é apresentado pela figura 5, segundo Brinker (1990) é um processo que se dá por imersão do substrato em uma solução.

**Figura 5 - Etapas do processo de recobrimento dip-coating**



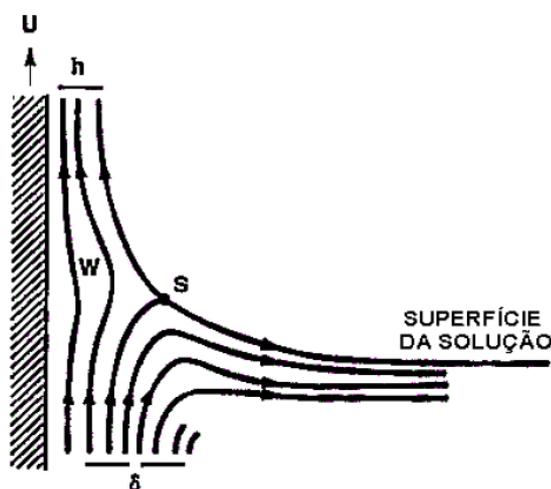
Fonte: BRINKER et. al., 1990.

Essa imersão pode acontecer uma ou se repetir por diversas vezes, permitindo que uma série de filmes finos se aumente até um produto final com maior espessura. Esse processo é comumente dividido em quatro etapas, que são: imersão; emersão; deposição e drenagem; evaporação.

O comportamento do sol durante a retirada do substrato é visualizado na figura 6, onde a camada limite formada é dividida em duas partes, uma retorna para o sol, e a outra parte acompanha o substrato. As letras visualizadas na imagem são referentes as seguintes características:  $U$  = velocidade de retirada;  $S$  = ponto de estagnação;  $h$  = espessura do filme líquido;  $\delta$  = camada limite. Esse fenômeno ocorre devido à atuação de seis forças, descritas a seguir (SILVA, 2001).

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

**Figura 6 - Representação esquemática do comportamento do sol durante a retirada do substrato**



Fonte: Adaptado de BRINKER et al., 1990.

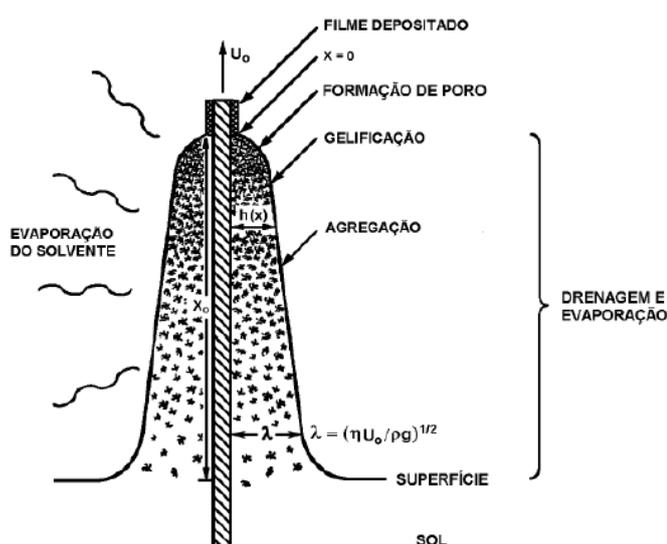
Landau e Levich (1942) apud Silva (2001) observaram o comportamento de filmes líquidos e relacionaram as forças envolvidas através da velocidade de imersão do substrato ( $U$ ), da viscosidade do líquido ( $\eta$ ), da densidade da solução ( $\rho$ ), da aceleração da gravidade ( $g$ ) e da tensão superficial ( $\gamma_{LV}$ ), determinando assim sua espessura ( $h$ ) pela Equação 4 a seguir:

$$h = 0,94 \cdot \left( \frac{\eta \cdot U}{\gamma_{LV}} \right)^{1/6} \cdot \left( \frac{\eta \cdot U}{\rho \cdot g} \right)^{1/2} \quad (4)$$

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

É mostrado na figura 7 o processo de *dip-coating* em estado estacionário, evidenciando a sequência de estruturação que se resulta do processo de drenagem e, conseqüente, evaporação de solvente e reações de polimerização. O filme é formado pela evaporação vigorosa gerada pela drenagem gravitacional que ocorre no substrato quando é retirado do sol. As reações de condensação induzem a formação de uma estrutura mais compacta para o gel formado no substrato. O ponto de gelificação é considerado quando o gel se torna rígido o suficiente para resistir à força gravitacional (BRINKER et al., 1990).

**Figura 7 - Processo de dip-coating no estado estacionário**

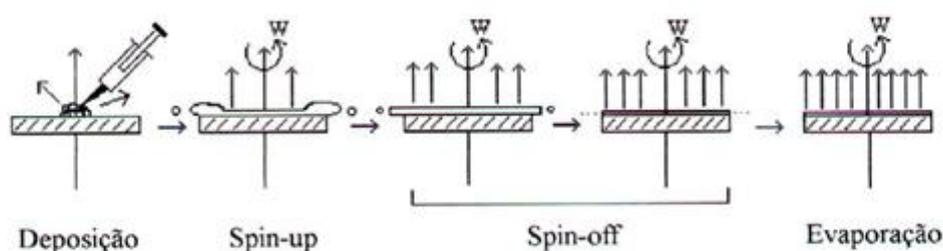


Fonte: BRINKER et. al. apud JESUS, 2015.

O método de spin-coating consiste em adicionar gotas da solução sobre o substrato, previamente limpo, durante um movimento de rotação. Esse processo, comumente é dividido em quatro etapas, que são: deposição; “spin-up”; “spin-off” e

evaporação. Durante o processo, a evaporação dos solventes mais voláteis permite acelerar as reações de hidrólise e condensação que iniciam a partir do contato com a umidade do ar ambiente, como é visualizado na figura 8.

**Figura 8 - Etapas do processo de recobrimento spin-coating**



Fonte: NASSAR et al., 2003.

A força centrífuga do substrato tem função de espalhar a solução sobre o substrato de forma homogênea, deixando uma camada extremamente fina na superfície (NASSAR et al., 2003).

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

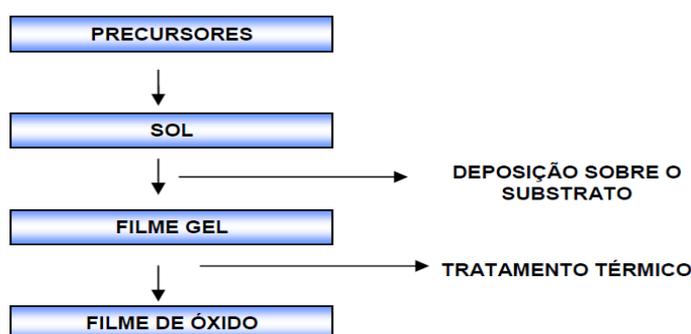
### 3.2.5 Secagem e Tratamento Térmico

A fim de obter um material com suficiente estabilidade mecânica e química para ser manuseado, o líquido intersticial presente na rede sólida do gel deve ser removido por evaporação. Portanto, após a deposição do sol sobre o substrato, o sistema é exposto ao ar com umidade controlada e nesse momento é iniciado o fenômeno de transição sol-gel. Após essa exposição ao ar por alguns minutos, no caso de géis coloidais ocorre à formação de uma rede sólida tridimensional

mediante sucessivas reações de hidrólise e condensação, e o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico (VIANA, 2011).

Com a sinterização (densificação) a uma temperatura apropriada, os solventes orgânicos e moléculas de água são eliminados, permitindo a formação do óxido. Após isso o filme é submetido a um tratamento térmico final, com as finalidades de eliminar os radicais indesejáveis, controlar a porosidade, a estrutura (amorfa ou cristalina) e a morfologia desses materiais. Essa formação de filmes finos é ilustrada esquematicamente na figura 9 (SIMÊNCIO, 2009).

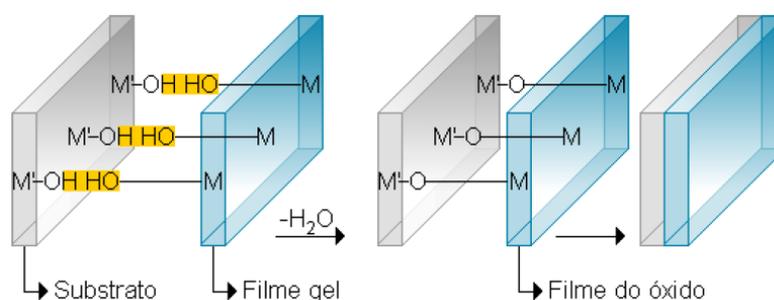
**Figura 9 - Fluxograma para preparação de filmes finos pelo processo sol-gel**



Fonte: SIMÊNCIO, 2009.

A Formação de filmes com boa aderência ao substrato se dá por ligações do tipo  $M'-O-M$ , onde  $M'$  é o metal presente no substrato e  $M$  o metal presente no gel, como visualizado na figura 10.

**Figura 10 - Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme**



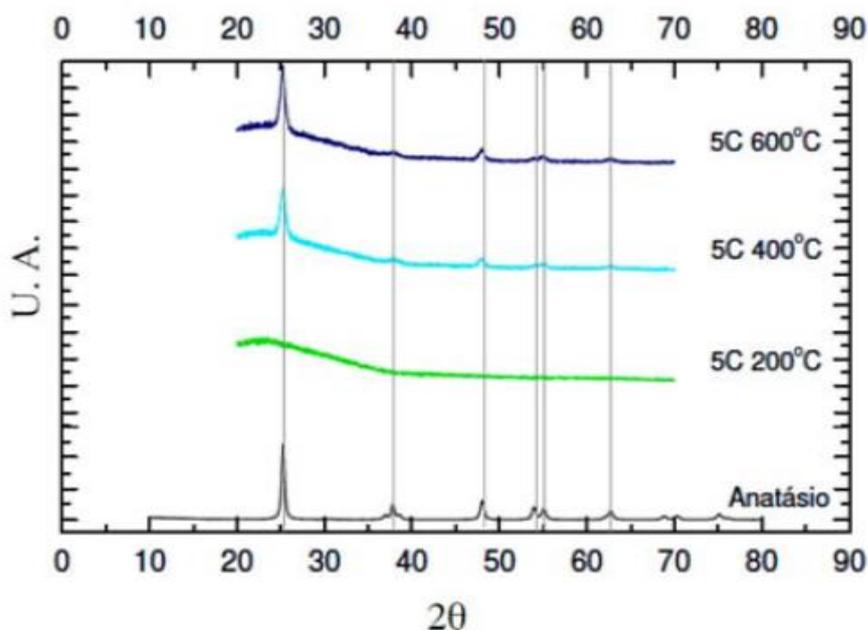
Fonte: SIMÊNCIO, 2009.

A obtenção dos filmes finos deve ser realizada enquanto a viscosidade do sol permanecer baixa, entre 2cP e 10cP. Se a viscosidade aumenta, o sol se transforma

em um gel úmido. Esse, por sua vez pode ser submetido a secagem controlada, podendo formar materiais porosos ou nanoestruturados, ainda com uma certa quantidade de água e espécies orgânicas (VIANA, 2011).

Quando verifica-se o assunto relacionando ao dióxido de titânio, algumas fases específicas são buscadas com o tratamento térmico (essas serão detalhadas posteriormente), e de acordo com o trabalho de Cunha (2015), o tratamento térmico de  $\text{TiO}_2$ , visando obter a fase anatásio, comumente se dá entre temperaturas de 200 a 600°C. Em seu trabalho, Cunha estudou o efeito de diferentes temperaturas no tratamento, durante 1 hora e com taxas de resfriamento lento (aproximadamente 1°C. min<sup>-1</sup>), nas propriedades finais de filmes finos de  $\text{TiO}_2$ . Quando o tratamento foi feito em 200°C não houve 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  $2\theta$  igual a 25,33° e 48,08°, como observado na figura 11.

**Figura 11 - Difratogramas de raios X de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  calcinados a 200, 400 e 600°C**

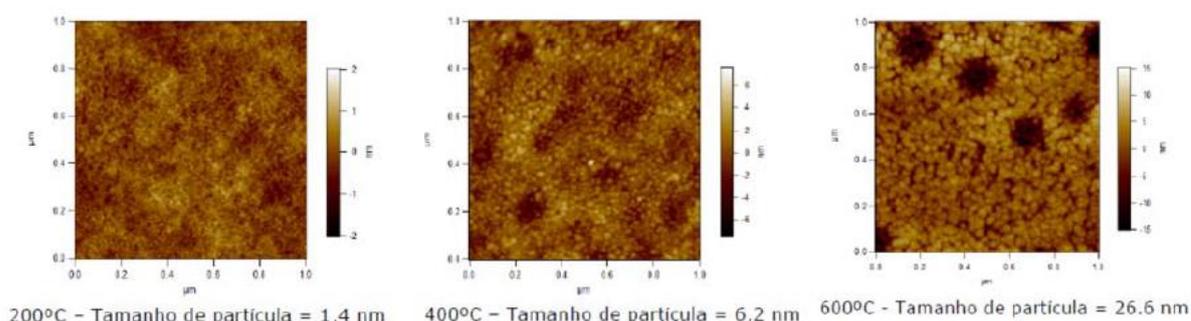


Fonte: CUNHA, 2015.

CUNHA e colaboradores (2015) estudaram o efeito da temperatura na microestrutura de filmes de  $\text{TiO}_2$ . Segundo este estudo, o aumento da temperatura

de tratamento resultou em um aumento da intensidade dos picos característicos da fase anatásio evidenciando um aumento de cristalinidade e um aumento no tamanho dos nanocristalitos de  $\text{TiO}_2$ . Segundo estes autores, o tamanho de partícula e a rugosidade também são afetados com a variação de temperatura do tratamento térmico, conforme mostrado nas figuras 12 e 13.

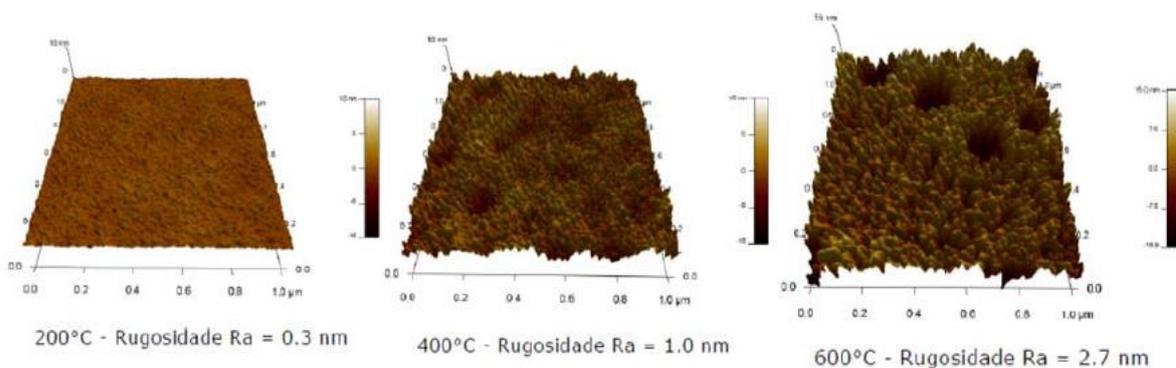
**Figura 12 - Microscopia de força atômica (MFA) em 2D de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  calcinados a diferentes temperaturas**



Fonte: CUNHA, 2015.

De acordo com o trabalho de Cunha (2015), alguns filmes tratados a 200°C permaneceram com estrutura amorfa, apresentando tamanho médio de partícula muito pequeno (1,4nm). A partir de 400°C verificou-se a formação dos cristais de anatásio, que apresentaram tamanho médio de 6,2nm. Nos filmes tratados a 600°C foi possível observar o aumento dos grãos, chegando a um tamanho médio de 26,6nm, como é visualizado na figura 12.

**Figura 13 - Microscopia de força atômica (MFA) em 3D de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  calcinados a diferentes temperaturas**



Fonte: CUNHA, 2015.

Quanto a rugosidade, segundo Cunha (2015), para amostras tratada a temperatura de 200°C verificou-se que o filme possui uma superfície homogênea com rugosidade média (Ra) de 0,3nm sem crescimento de grãos. Nos filmes tratados a temperatura de 400°C é possível observar a presença dos grãos de anatásio resultando em valor médio de rugosidade igual a 1,0nm. Já para os filmes tratados a 600°C verifica-se a presença de grãos maiores, poros mais profundos e uma rugosidade média de 2,7nm, significativamente superior às demais, como é visualizado na figura 13. Conclui-se que o aumento da temperatura de tratamento térmico resulta no aumento da cristalinidade, tamanho de grão de anatásio e o aumento da rugosidade do filme.

### **3.3 Tratamento Hidrotérmico**

Tipicamente, os precipitados obtidos por sol-gel são amorfos e requerem algum tratamento térmico subsequente, com temperaturas variando entre 200 e 800°C, que leva à cristalização. O processo de calcinação muitas vezes produz aglomeração de partículas e uma outra coisa é que o grão crescente pode induzir a transformação de fase. O tratamento hidrotérmico está presente como uma alternativa para produzir a cristalização de titânia sob temperaturas moderadas (SECK et al., 2013).

A definição do método hidrotérmico, consiste em aquecimento dos materiais em um recipiente fechado, geralmente realizado em meio aquoso, em uma autoclave ou reator, sob temperatura e/ou pressão controlada. Quando a autoclave é aquecida, o aumento da pressão provoca o fenômeno conhecido como superaquecimento da água, que faz com que o meio continue líquido mesmo em temperatura elevadas (SMART, 2012).

Por utilizar equipamentos simples e possuir baixo custo operacional, o tratamento hidrotérmico permite ainda a aplicação de diversas condições de tratamento, podendo obter produtos finais com propriedades físicas e químicas diferentes, área superficial elevada e alta taxa de transferências de elétrons (WONG, 2011).

As condições do tratamento hidrotérmico podem ter grande influência no material obtido. Com alterações em fatores como tipo de álcali utilizado, precursor,

temperatura e tempo de tratamento é possível obter nanoestruturas de diferentes morfologias (SMART, 2012).

A temperatura utilizada no tratamento hidrotérmico, segundo a revisão de Wong (2011), exerce um papel importante na nucleação e no crescimento cristalino, sendo que para temperaturas abaixo de 100°C e acima de 180°C os resultados encontrados não são favoráveis a essa nucleação e crescimento.

Variando as condições de tempo e temperatura foi encontrado resultados mostrando que quanto maior a temperatura aplicada, menos tempo foi necessário para observar a mudança cristalina no produto obtido. Mantendo o tempo de tratamento em 12 horas e variando a temperatura (110, 130 e 150°C), encontra-se a formação de estruturas de diferentes morfologias (WONG, 2011).

O tratamento hidrotérmico a baixa temperatura ( $T \sim 120^\circ\text{C}$ ) é uma tecnologia amigável ao meio ambiente, no sentido de que a reação ocorre em meio aquoso e fechado, usando água como meio de reação, permitindo que alguns reagentes sejam recuperados e reutilizados após o arrefecimento, no caso de síntese. Nesse tratamento, a fase, o tamanho, a morfologia das partículas e a cristalinidade podem ser facilmente controlados modificando alguns dos fatores que compreendem as condições hidrotérmicas (SECK et al., 2013).

Seck e colaboradores (2013), realizaram um experimento para obter gel de  $\text{TiO}_2$  com envelhecimento por 48 horas. O gel resultante foi colocado em um recipiente de teflon dentro de uma autoclave de aço inoxidável, que foi então aquecida a 150°C por 24 horas e pressão de trabalho de 198kPa. Pôde-se verificar, que nesse trabalho com tratamento hidrotérmico administrado ao gel amorfo, sem calcinação subsequente, conferiu cristalinidade à amostra, com uma composição compreendendo fase de anatásio pura (100%), um tamanho médio de cristal de 6,5nm, área de superfície de 182,3 m<sup>2</sup>/g e intervalo de banda de 3,26eV.

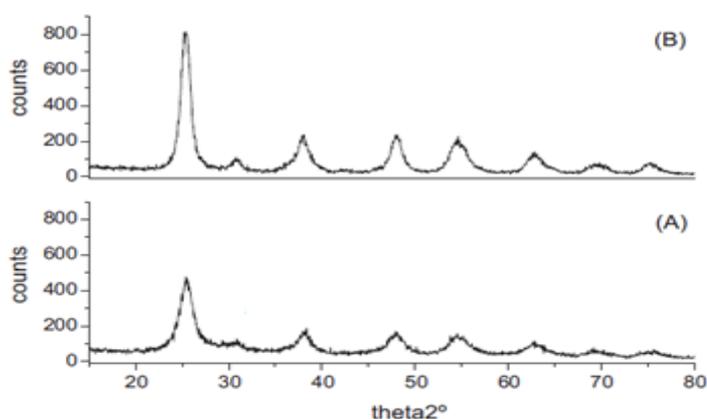
O tratamento hidrotérmico tem sido amplamente utilizado como um método eficiente para controlar a composição da fase e a morfologia, e fornecer um padrão estrutural e propriedades superficiais para aplicações fotocatalíticas (MELIAN et al., 2012).

Em seu trabalho, Melian (2012) investigou o efeito do tratamento hidrotérmico de baixa temperatura nas propriedades estruturais, morfológicas e texturais e fotoatividade de catalisadores. As partículas de  $\text{TiO}_2$  foram preparadas utilizando uma solução precursora obtida a partir da adição de isopropóxido de Titânio (TTIP) /

isopropanol (38,7mL e 38,4mL, respectivamente) a 450mL de água sob agitação vigorosa. Após a adição de TTIP, obteve-se um precipitado branco e manteve-se o sistema sob agitação à temperatura ambiente durante uma semana. A suspensão resultante foi dividida em duas partes, sendo uma parte do precipitado amorfo foi diretamente filtrada, lavada, seca a 120°C e a outra parte foi submetida a tratamento hidrotérmico antes da filtração. A suspensão de precipitado branco foi então colocada em um recipiente de Teflon dentro da autoclave de aço inoxidável, que foi aquecido em um forno a 120°C por 24 horas e com pressão de trabalho de 198 kPa.

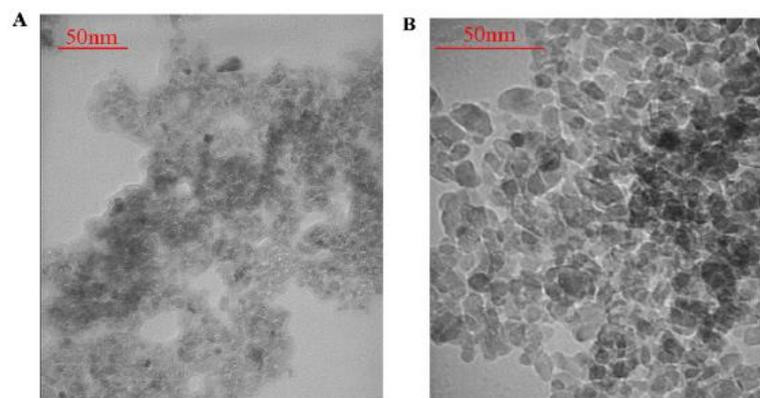
Na figura 14, pode verificar os padrões DRX correspondentes ao plano (1 0 1) das amostras não calcinadas, sendo (A) TiO<sub>2</sub> seca a 120°C e (B) TiO<sub>2</sub> com tratamento hidrotérmico. A intensidade do pico de difração da fase anatásio no tratamento hidrotérmico torna-se mais forte e a largura do pico torna-se mais estreita do que no TiO<sub>2</sub> somente seco, o que revela que os tamanhos de grãos se tornam maiores (MELIAN et al., 2012).

**Figura 14 - Padrões DRX de amostras não calcinadas. (A) TiO<sub>2</sub> seca a 120°C e (B) TiO<sub>2</sub> com tratamento hidrotérmico.**



Fonte: Adaptado de MELIAN, 2012.

Na figura 15, pode-se notar por meio das imagens MET das amostras não calcinadas, sendo (A) TiO<sub>2</sub> seca e (B) TiO<sub>2</sub> por tratamento hidrotérmico, que a amostra de TiO<sub>2</sub> somente seca exibe um tamanho de partícula inferior ao TiO<sub>2</sub> com tratamento hidrotérmico. Nesse exemplo, o tratamento hidrotérmico induziu o aumento no tamanho das partículas sem alterar a morfologia ou a agregação (MELIAN, 2012).

**Figura 15 - Imagens MET não calcinadas**

Fonte: Adaptado de MELIAN, 2012.

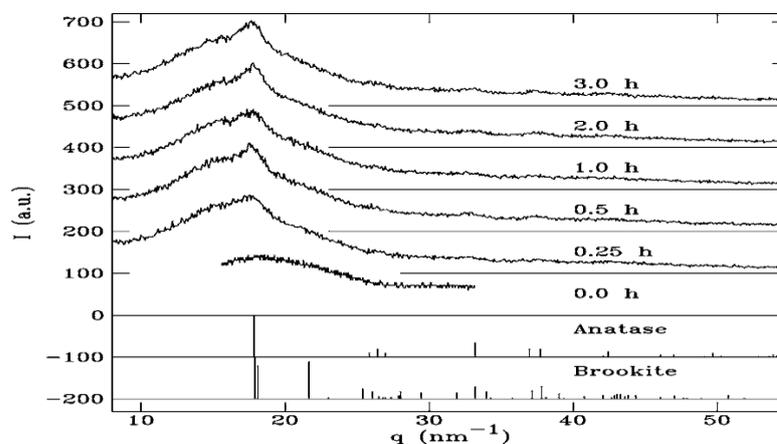
Ainda neste trabalho, Melian e colaboradores (2012), as amostras após o tratamento hidrotérmico ou após a secagem a 120°C foram calcinadas em diferentes temperaturas e comparadas. Os picos são mais intensos e mais estreitos para o conjunto de amostras hidrotérmicas, independentemente da temperatura de calcinação. Este fato indica uma cristalinidade maior nessas amostras que é uma das vantagens do tratamento hidrotérmico.

Em seu trabalho, Ashrit (2002) obteve filmes finos de TiO<sub>2</sub> na forma de anatásio utilizando um método sol-gel modificado com polietileno glicol (PEG). Primeiramente o tetra-n-butóxido de titânio foi misturado com etanol num recipiente e agitou-se durante 30 min. Uma mistura de água que continha 3% em peso de HCl e etanol foram vertidos sob agitação na solução transparente para promover a hidrólise. O polímero (PEG) foi adicionado lentamente a esta solução e agitado durante uma hora, e a solução resultante foi utilizada para o revestimento de película de TiO<sub>2</sub>.

Os substratos foram revestidos via *dip-coating* a partir da solução mencionada com velocidades variadas (entre 0,1 e 4 mm/s). Os filmes finos foram então secos a 80°C durante 30min no forno. Essas amostras foram então imersas em água fervente em uma autoclave a uma temperatura de 100°C e mantidas em períodos que variam de 15 a 180 minutos (ASHRIT, 2002).

Na figura 16, Ashrit (2002), apresenta os padrões de difração de raios X de incidência de reflexão dos filmes de TiO<sub>2</sub>, que mostra picos com maiores intensidades nas amostras com maior tempo de tratamento.

**Figura 16 - Padrões DRX de filmes de TiO<sub>2</sub> após o tratamento hidrotérmico em diferentes tempos**



Fonte: ASHRIT, 2002.

A solução obtida pelo método sol-gel é uma maneira conveniente de formar revestimentos de TiO<sub>2</sub> sobre vários substratos. No entanto, o revestimento sem calcinação mostra baixa atividade fotocatalítica devido à presença de TiO<sub>2</sub> amorfo. Destinado a melhorar este método, Tan et al. (2013), em seu estudo, acompanhou o crescimento dos cristalitos de anatásio de TiO<sub>2</sub> para formar revestimentos em tecidos de algodão autolimpantes fotocatalíticos, por peptização e método hidrotérmico. O método hidrotérmico foi mais eficaz tanto nos resultados de fotocatalise e também no tamanho médio de nanocristalinos de anatásio formado, com valores entre 10nm e 15nm e já pelo método de peptização obteve-se entre 3nm e 5nm (TAN et al., 2013).

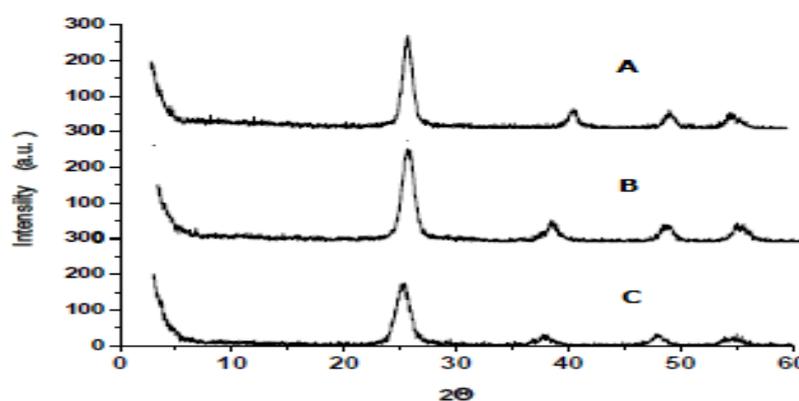
Valencia et al. (2010), em seu trabalho, avaliou as propriedades ópticas das nanopartículas de dióxido de titânio sintetizadas pelo método sol-gel seguido por um tratamento hidrotérmico. O precursor utilizado foi o tetraisopropil-ortotitanato de titânio (TIOT) que com água foi adicionado gota a gota no solvente de 2-propanol, agitando continuamente durante 2 horas.

Em seguida foram adicionadas 3 gotas de HCl 3M. Para a cristalização sob pressão, a solução obtida foi colocada em um reator de aço-teflon e aquecida a 200°C durante 2 horas. Após esse tratamento a amostra foi filtrada e lavada com 30mL de 2-propanol e secada a 100°C durante 1 hora. Variou-se nesse trabalho o nível de proporção água/TIOT/propanol, e com isso foram analisados os resultados.

Visualiza-se na figura 17 os espectros DRX das amostras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas, onde são detectados picos característicos de TiO<sub>2</sub> correspondentes à

fase anatásio em diferentes proporções de reagentes, sendo A=2,85:1; B=3,5:1 e C=6,0:1 em proporção água/TIOT, e chega-se a conclusão que quanto menor a proporção água/TIOT, nesses casos, os picos característicos serão melhores definidos e mais cristalinos.

**Figura 17 - Padrões DRX de TiO<sub>2</sub> por método sol-gel e tratamento hidrotérmico em diferentes proporções molares. A=2,85:1; B=3,5:1 e C=6,0:1 em proporção água/TIOT**



Fonte: Adaptado de VALENCIA, 2010.

Calia et al. (2017) pesquisou em seu trabalho uma comparação de revestimentos de TiO<sub>2</sub> como superfícies autolimpantes e fotocatalíticas aplicados em pedras naturais utilizadas em fachadas de edifícios. Os revestimentos foram obtidos a partir de suspensões coloidais à base de água e álcool de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> que foram sintetizadas por sol-gel, seguido de processo hidrotérmico e depois pulverizadas com diferentes cargas na superfície de algumas pedras calcárias. A obtenção deste produto se deu por meio dos precursores: TTIP, propanol, etanol, água e HCl, onde o sólido obtido foi submetido ao tratamento hidrotérmico dentro de uma autoclave a 125°C durante 30 minutos com pressão de 200 kPa (CALIA, 2017).

Este estudo visou avaliar o papel dos substratos, a natureza das dispersões de titânia e as cargas de TiO<sub>2</sub>, na determinação de características e propriedades das superfícies de pedra fotocatalíticas, para obter revestimentos adequados para aplicações reais em edifícios. Os resultados globais mostraram que todos os revestimentos obtidos foram capazes de fornecer a superfície fotocatalítica em ambos os calcários, com registros de uma alta eficiência de autolimpeza nas superfícies revestidas, independentemente das pedras utilizadas (CALIA, 2017).

A fim de organizar e resumir os dados da literatura foi construída a tabela 1 mostrada abaixo. Os principais parâmetros e propriedades obtidos no processo de tratamento hidrotérmico são resumidos nesta tabela. Este levantamento serviu de base para o desenvolvimento da rota de obtenção dos filmes e precipitados de  $\text{TiO}_2$  desse trabalho. Nessa tabela são referenciados o tempo e a temperatura utilizada em cada trabalho estudado, sendo esse para filme ou partícula e também o equipamento, sendo esse uma autoclave ou um reator.

**Tabela 1 - Parâmetros obtidos e observados na literatura que utilizaram tratamento hidrotérmico**

Material obtido	Tempo	Temperatura	Equipamento	Referência
Partícula	30 minutos	125°C	autoclave (200 kPa)	CALIA et al. (2017)
Filme e Partícula	8 horas	150°C	reator	ONRI et al. (2015)
Partícula	24 horas	150°C	autoclave (198 kPa)	SECK et al. (2013)
Filme	12 horas	200°C	reator	TAN et al. (2013)
Partícula	24 horas	120°C	autoclave (198 kPa)	MELIAN et al. (2012)
Filme e Partícula	12 horas	110 a 150°C	reator	WONG et al. (2011)
Partícula	2 horas	200°C	autoclave	VALENCIA et al. (2010)
Filme	15 a 180 minutos	100°C	autoclave	ASHRIT et al. (2002)

Fonte: próprio autor.

### 3.4 Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ )

Qualificado como o nono elemento mais abundante, o titânio constitui cerca de 0,62% da massa da crosta terrestre. As principais características do titânio são: ductilidade, baixa densidade e alta resistência mecânica. Por essas propriedades,

esse material abrange diversas aplicações, partindo de estruturas de veículos, implantes ósseos, materiais esportivos resistentes e leves, entre outras. Quando exposto ao oxigênio, uma fina camada de óxido se forma, e isso disponibiliza resistência química à corrosão ao material. Com isso as combinações por demandas de ductilidade combinada a baixo peso e altas resistências mecânicas, química e térmica são frequentes para esse material (CALLISTER, 2000).

Apesar dessas diversas aplicações, cerca de 95% do titânio utilizado no mundo não é aplicado em forma metálica, e sim na forma de óxido, considerado um material cerâmico. Podendo ser chamado de titânia ou dióxido de titânio, esse material também possui diversas propriedades interessantes, como alta dureza, baixa reatividade química, alto índice de refração à luz visível e semicondutância fotossensível (VIANA, 2011).

Sistemas constituídos por  $TiO_2$  têm atraído interesse em várias áreas de pesquisa por possibilitar inúmeras aplicações tecnológicas em diferenciados ramos da indústria. Pode-se citar aplicações na indústria farmacêutica, de pigmentos, alimentos e cosméticos, além de outras relacionadas às propriedades semicondutoras do  $TiO_2$  em que há destaque para as aplicações fotocatalíticas, principalmente envolvendo a fotodegradação de poluentes orgânicos (VIANA, 2011).

Segundo Leyva-Porras, (2015), as estruturas do cristal mais comuns formadas pelo  $TiO_2$  são anatásio, rutilo e bruquita, embora existam outras menos estudadas, e essas são apresentadas na tabela 2 com seus parâmetros estruturais.

**Tabela 2 - Parâmetros estruturais das fases cristalinas de  $TiO_2$**

Fases Cristalinas	Átomos por Célula Unitária (Z)	Simetria	PARÂMETROS DE REDE / Å	Densidade $g.cm^{-3}$
Anatásio	4	Tetragonal	a=b=3,783 c=9,510	3,895
Bruquita	8	Ortorrômbica	a=9,166 b=5,436 c=5,135	4,123
Rutilo	2	Tetragonal	a=b=4,593 c=2,959	4,274

Fonte: Adaptado de VIANA, 2011.

A forma mais comum e mais estável é a rutilo. As diferenças na estrutura levam a mudanças importantes nas propriedades, como por exemplo em células fotovoltaicas e processos fotocatalíticos, onde os valores relatados no intervalo de banda são 3,2eV e 3,0eV para anatásio e rutilo, respectivamente. Por esta razão, entre as estruturas de  $\text{TiO}_2$ , a anatásio é comumente preferida, uma vez que é mais eficiente em termos de propriedade fotocatalítica (LEYVA-PORRAS et al., 2015).

As fases metaestáveis, anatásio e bruquita, se convertem para o rutilo após aquecimento. O  $\text{TiO}_2$  amorfo cristaliza na forma anatásio por aquecimento entre a temperatura de 400°C a 500°C. A fase rutilo é obtida por aquecimento a temperaturas mais altas (800°C), ou mesmo por tratamento térmico a 400°C por tempos prolongados (VIANA, 2011).

O  $\text{TiO}_2$  tem sido amplamente estudado como um material promissor para a proteção ambiental durante a última década devido à sua excelente atividade fotocatalítica. Numerosos estudos mostraram seu desempenho único na fotodegradação de componentes tóxicos em águas residuais, como fenóis, herbicidas, pesticidas, corantes e surfactantes (OMRI et al., 2015).

Essa grande aplicação fotocatalítica se dá devido ao seu alto poder de oxidação, disponibilidade comercial, natureza não tóxica e fotoestabilidade. Entretanto, muitos autores relataram que a atividade fotocatalítica deste semicondutor é altamente dependente das propriedades físicas como a estrutura de cristal, tamanho de partícula, área de superfície específica e a densidade de grupos hidroxilo. Por essa razão, é muito importante preparar  $\text{TiO}_2$  com uma boa morfologia (SECK et al., 2013).

Embora existam centenas de novos materiais fotocatalíticos,  $\text{TiO}_2$  ainda é o fotocatalisador mais frequentemente estudado devido aos seus méritos de baixo preço, grande disponibilidade e alta atividade fotocatalítica. Revestir uma superfície com nanomateriais fotocatalisadores pode permitir que este possua a capacidade de uma substância orgânica em decomposição, matando microrganismos patogênicos e removendo manchas, utilizando a luz solar e as chuvas (TAN et al., 2013).

A irradiação UV estimula o  $\text{TiO}_2$  a formar pares de buracos e elétrons livres, que podem reagir com oxigênio, água ou grupo hidroxilado de superfície para gerar radicais altamente ativos como superóxido e radicais hidroxilares. Uma ampla gama de poluentes orgânicos, podem ser degradados ou destruídos sob o ataque desses

radicais. Existe ainda várias aplicações de  $\text{TiO}_2$  em autolimpeza de superfície, como janelas e paredes exteriores (TAN et al., 2013).

O dióxido de titânio, graças a essas propriedades citadas, tem sido utilizado na funcionalidade também de têxteis e com esse método a baixa temperatura essas aplicações tornam-se viáveis e econômicas, onde estudos nos dias de hoje buscam interagir as propriedades autolimpante e hidrofílica do  $\text{TiO}_2$  em aplicações como em algodão e lã (PAKDEL et al., 2013)

Pakdel e colaboradores (2013), estudaram em seu trabalho a autolimpeza e a hidrofílicidade com a utilização de nanocompositos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  em tecidos de lã que foram funcionalizados por meio de um método sol-gel de baixa temperatura. TTIP e TEOS foram utilizados como precursores de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ , respectivamente. A autolimpeza e a hidrofílicidade dos tecidos de lã foram analisadas avaliando-se a remoção da mancha de café sob medidas de ângulos de contato UV e de gotículas de água, respectivamente. A função de autolimpeza e a hidrofílicidade dos tecidos de lã foram melhoradas com sucesso através da integração de sílica nos nanocompostos. Aumentando a concentração de sílica, o nanocompósito mostrou maior capacidade na decomposição das manchas.

Kazemi et al. (2011) em seu estudo testou a superhidrofílicidade e também a atividade fotocatalítica de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  com estrutura anatásio, desenvolvidos pelo método de imersão sol-gel. Foi utilizada uma solução de  $\text{TiCl}_4$  e etanol como precursor, e variou o tempo de envelhecimento da solução antes do recobrimento, com tempos entre 0 e 24 horas. Verificou-se que com o aumento do tempo de envelhecimento os rendimentos, fotocatalítico e superhidrofílico, atingem um valor máximo, simultaneamente.

Os principais parâmetros e propriedades observados em alguns artigos para a produção de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  pelo processo sol-gel são apresentados na tabela 3. Esses dados serviram de base para o desenvolvimento da rota de obtenção dos filmes de  $\text{TiO}_2$  desse trabalho.

Nesta tabela visualiza-se os precursores, algumas concentrações utilizadas, tempo e temperatura de secagem e calcinação e se teve tratamento hidrotérmico no trabalho. Com essas informações pôde-se entender melhor e sintetizar como estão os estudos a respeito de precipitados e filmes finos de  $\text{TiO}_2$ .

**Tabela 3 - Parâmetros do processo observados na literatura para a produção de filmes finos e precipitados de TiO<sub>2</sub> pelo processo sol-gel**

Reagentes	Concentração	Secagem	Calcinação	T.H.	Referência
TBOT, Etanol, Ácido acético	-	60°C por 4 horas	Não	Sim	ONRI et al. (2015)
TBT, Etanol, Água, Ácido cítrico	3.5:50:60.8: 0.36	100°C por 24 horas	600 e 800°C por 3 horas	Sim	SECK et al. (2013)
TTIP, Isopropanol e Água	38,7 e 38,4 mL a 450 mL	120°C por 12 horas	500 a 700°C por 2 horas	Sim	MELIAN et al. (2012)
TEOT, 2-propanol, HCl e Água	Diversas	100°C por 1 hora	Não	Sim	VALENCIA et al. (2010)
TBT, Etanol, Água, HCl, PEG	1:4 (Água para TBT)	80°C por 30 minutos	Não	Sim	ASHRIT et al. (2002)
TTIP, Isopropanol e Água	2:200:1	80°C por 20 minutos	200, 400 e 600°C p 1 hora	Não	CUNHA et al. (2015)
TTIP, Propanol, Etanol, Água e HCl	-	Não	Não	Sim	CALIA et al. (2017)
TTIP, TEOS, Ácido clorídrico e acético	Diversas	80°C por 5 minutos	Cura a 120°C por 2 minutos	Não	PAKDEL et al. (2013)
TTIP, TEOS, HCl, H <sub>2</sub> O, Álcool Isopropílico e Acetilacetona	-	80°C	400, 500 e 600°C	Não	JESUS (2015)
TTIP, HCl, Acetilacetona, H <sub>2</sub> O e Álcool Isopropílico	-	80°C	200, 400 e 600°C	Não	SILVA NETO (2013)
TiCl <sub>4</sub> , etanol e Água	-	80°C por 30 minutos	150, 300 e 450°C	Não	KASEMI (2011)

Fonte: próprio autor.

#### 4. METODOLOGIA

Neste capítulo, estão descritos os materiais e métodos empregados no desenvolvimento de filmes finos e precipitados de TiO<sub>2</sub> por meio do método sol-gel, com diferentes rotas de tratamentos térmicos.

Após a definição da solução, preparadas de forma adaptada a metodologia estabelecida nos trabalhos de Silva Neto (2013) e Jesus (2015), que utilizaram os reagentes descritos na tabela 4, partiu-se para os parâmetros de deposição do filme no substrato, tais como: limpeza do substrato, velocidade de imersão, quantidade de deposições, temperatura de secagem utilizada após a deposição de cada camada e temperatura de cura.

**Tabela 4 - Especificações dos reagentes utilizados**

Reagente	Fornecedor	P.M.
Isopropóxido de titânio (IV) P.A. (Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ) 97%	Aldrich™ Chemistry	284,22
Álcool Isopropílico P.A. [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COH] 99,5%	Impex	60,10
Acetilacetona P.A. (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	Aldrich™ Chemistry	100,12
Ácido Clorídrico P.A. (HCl) 37%	Vetec - Química Fina	36,46
Água deionizada	-	-

Fonte: próprio autor

Uma vez acentuados estes parâmetros, foram definidas as diferentes rotas de tratamentos térmicos utilizadas, variando-se em secagem, tratamento hidrotérmico e calcinação, com suas respectivas temperaturas e tempo. Por fim, os filmes finos e precipitados foram caracterizados quanto às suas propriedades.

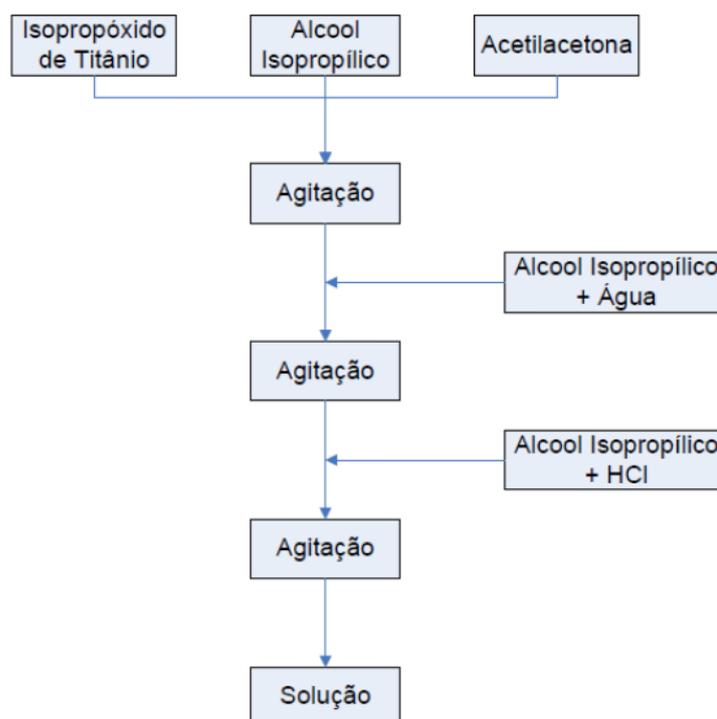
As etapas de obtenção, processamento e caracterização, dos precipitados e dos filmes finos, serão detalhadas separadamente nas próximas seções.

## 4.1 Filmes Finos e Precipitados de $\text{TiO}_2$

### 4.1.1 Preparação da Solução Precursora

Na obtenção da solução, foram utilizados os reagentes citados na tabela 4. O isopropóxido de titânio foi utilizado como precursor, o álcool isopropílico como solvente, o ácido clorídrico para ajuste do pH, a acetilacetona com a função de estabilizante e uma quantidade pequena de água. A rota precursora é apresentada pelo fluxograma da figura 18.

**Figura 18 - Fluxograma da preparação da solução precursora de  $\text{TiO}_2$**



Fonte: próprio autor

Em um béquer o isopropóxido de titânio (4mL) foi adicionado em álcool isopropílico (80mL) e estabilizante sob agitação por 60 minutos à temperatura ambiente. Na solução resultante foi vertida, gota a gota, uma mistura de água (0,12mL ou duas gotas) e álcool isopropílico (20mL), seguida de agitação por mais 60 minutos. Logo após foi adicionada, gota a gota, de uma solução de álcool

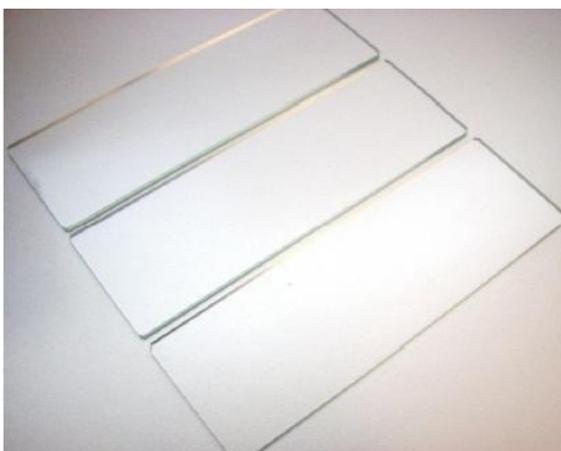
isopropílico (9mL) e ácido clorídrico (3mL) para acerto do pH para 2. Após esse acerto do pH, a solução seguiu em agitação por mais 3 horas.

A solução obtida foi armazenada para o envelhecimento por 24 horas para então ser feito o recobrimento dos substratos e depois sua precipitação.

#### 4.1.2 Preparação do Substrato e Processo de Recobrimento

Foram utilizadas lâminas de vidro (25mm x 75mm x 1mm) da marca Menzel Gläser como substratos, visualizado na figura 19. Esses substratos de vidro foram cuidadosamente limpos em banho de limpeza por ultrassom seguindo os quatro passos a seguir, sendo cada um efetuado em 20 minutos: começando por uma lavagem das lâminas com água e detergente; posteriormente, foram enxaguados com água deionizada; por último, imersos em álcool isopropílico. Em cada etapa o material foi mantido em banho por 20 (vinte) minutos. Em seguida as amostras foram secas em estufa a 80°C. Após a secagem em estufa, os substratos foram resfriados até temperatura ambiente antes de iniciar a deposição.

**Figura 19 - Substratos utilizados no processo de deposição**



Fonte: SILVA NETO, 2013

O recobrimento dos filmes de  $\text{TiO}_2$  foi realizado 24 horas após a preparação da solução utilizando-se um equipamento de *dip-coating* Marconi (MA 765), como apresentado na figura 20.

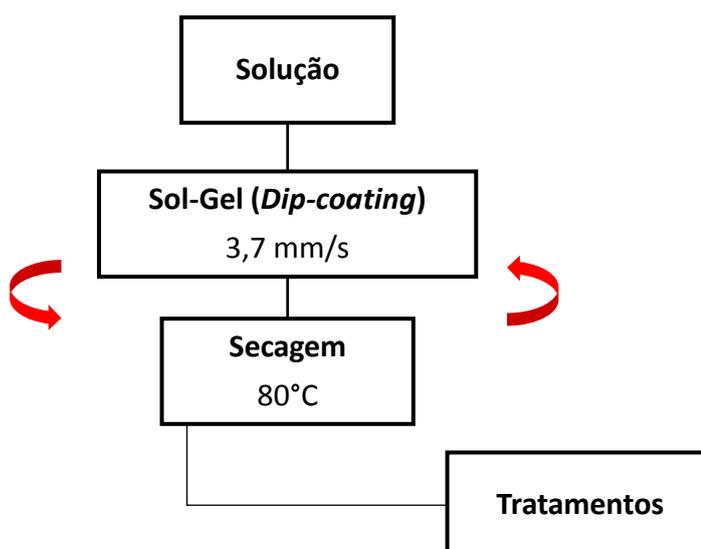
**Figura 20 - Equipamento de *dip-coating* Marconi (MA 765)**



Fonte: SILVA NETO, 2013

Neste processo, os substratos de vidro limpos foram mergulhados e retirados da solução, a uma velocidade constante de 3,7mm/s e, após esta etapa, os filmes foram secos em uma estufa a 80°C por 20 minutos, como apresentado no fluxograma da figura 21.

**Figura 21 - Fluxograma do processo de recobrimento**



Fonte: próprio autor

A cada ciclo citado anteriormente foi produzida uma camada de recobrimento. Foram realizados recobrimento com uma, três e cinco camadas.

#### 4.1.3 Obtenção do Precipitado

A solução restante no béquer após os recobrimentos foi seca em uma estufa a 60°C até virar pó, depois foi moída em graal e pistilo e seguiu para as mesmas rotas de tratamentos dos filmes. O objetivo era caracterizar o precipitado gerado a partir da mesma solução utilizada para a obtenção dos filmes finos e obter alguns resultados de caracterização tais como DRX e análise de porosidade que seriam difíceis de realizar nos filmes finos.

## 4.2 Secagem, Tratamento Térmico e Hidrotérmico

Os precipitados e filmes finos obtidos foram submetidos a 7 (sete) diferentes rotas de tratamentos (denominadas por H, S, C, SHC, HC, SC e SH). Essas rotas variam em secagem, calcinação e tratamento hidrotérmico de acordo com a listagem a seguir:

H: somente tratamento hidrotérmico a 120°C por 60 minutos

S: somente secagem a 120°C por 24 horas

C: somente calcinação a 500°C por 2 horas

SHC: secagem a 120°C por 24 horas, tratamento hidrotérmico a 120°C por 60 minutos e calcinação a 500°C por 2 horas

HC: tratamento hidrotérmico a 120°C por 60 minutos e calcinação a 500°C por 2 horas

SC: secagem a 120°C por 24 horas e calcinação a 500°C por 2 horas

SH: secagem a 120°C por 24 horas e tratamento hidrotérmico a 120°C por 60 minutos

O intuito da variação dessas rotas foi a verificação das fases comumente encontradas do TiO<sub>2</sub>, mas em temperaturas de tratamentos mais amenas. A tabela 5 mostra resumidamente as sete rotas de tratamentos, sendo que quando marcada com um “X”, entende-se que a etapa participará da rota.

**Tabela 5 - Rotas de tratamento térmico estudadas**

Amostra	Secagem 120°C por 24 horas	T. H. 120°C por 60 minutos	Calcinação 500°C por 2 horas
H		X	
S	X		
C			X
SHC	X	X	X
HC		X	X
SC	X		X
SH	X	X	

Fonte: próprio autor

A secagem foi efetuada em um forno Thermo (Heratherm OGS180) a 120°C por 24 horas em atmosfera normal, como é apresentado na figura 22. Essas amostras passaram por um resfriamento lento dentro do forno e quando já em temperatura ambiente foram armazenadas em embalagens plásticas.

**Figura 22 - Forno Thermo marca Heratherm OGS180**

Fonte: próprio autor

O tratamento térmico foi efetuada em um forno mufla (SPLabor SP 1200) a 500°C durante 2 horas em atmosfera normal, como é apresentado na figura 23. Essas amostras passaram por um resfriamento lento dentro do forno até temperatura ambiente e foram armazenadas em embalagens plásticas.

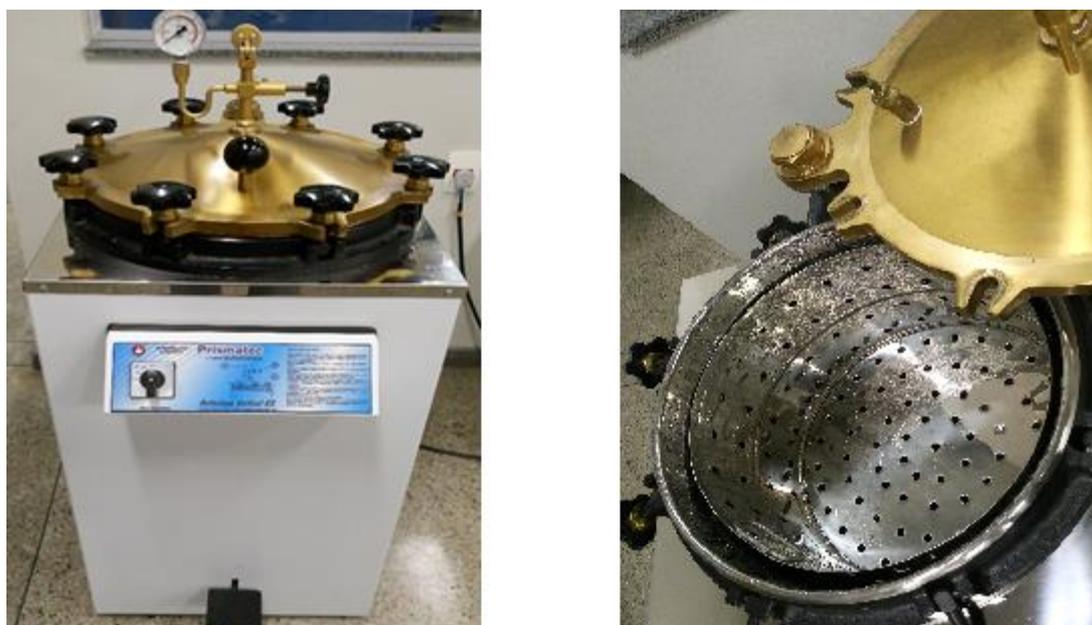
**Figura 23 - Forno mufla marca SPLabor SP 1200**



Fonte: próprio autor

O tratamento hidrotérmico foi realizado em uma autoclave vertical (Primatec CS75) a 120°C e pressão de 130 kPa durante 60 minutos, como é apresentado na figura 24. A temperatura e pressão escolhidas foram embasadas com a revisão bibliográfica. Essas amostras passaram por um resfriamento lento dentro da autoclave e quando já em temperatura ambiente foram armazenadas em embalagens plásticas.

**Figura 24 - Autoclave vertical marca Primatec CS75**



Fonte: próprio autor

Após o desenvolvimento das diferentes rotas de tratamentos propostas neste trabalho, as amostras seguiram para às devidas caracterizações.

### 4.3 Caracterização das Amostras

Com o intuito de investigar, nos precipitados: fases cristalinas encontradas, atividade fotocatalítica, tamanho médio do cristal, cristalinidade, área superficial, tamanho e volume dos poros e elementos químicos presentes; e nos filmes: transmitância, morfologia, molhabilidade e integridade, utilizou-se as seguintes técnicas de caracterização: difratometria de raios X (DRX), área superficial específica por adsorção de nitrogênio, fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis), ângulo de contato no goniômetro microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise da decomposição por azul de metileno, capacidade fotocatalítica, como apresentado na figura 25.

**Figura 25 - Detalhamento das amostras obtidas e as respectivas caracterizações realizadas**



Fonte: próprio autor

#### 4.3.1 Difratometria de Raios X

As fases cristalográficas dos precipitados de dióxido de titânio foram caracterizadas por meio da difração de raios x (DRX). Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro de raios X Shimadzu (modelo XRD 7000).

Para essa análise o equipamento operou com as seguintes condições: radiação Cu K-alfa de (40kV/30mA), coletados em  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , com passo de  $2^\circ/\text{min}$ .

#### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada nos precipitados de dióxido de titânio para o estudo da morfologia e tamanho de partículas. Nos filmes foram analisadas possíveis presenças de imperfeições. Essas análises foram feitas com o auxílio do microscópio Shimadzu SSX-550. As amostras foram recobertas com ouro para tornar a superfície condutora e assim obter as imagens.

#### 4.3.3 Fluorescência de Raios X

Para análise da composição química elementar das amostras (análise semi-quantitativa) foi utilizado a espectrometria de fluorescência de raios X. Esta análise foi realizada utilizando o aparelho Shimadzu EDX-720.

#### 4.3.4 Análise de Área Superficial Específica – Brunauer, Emmett, Teller (BET)

Os precipitados foram submetidos ao ensaio de área superficial específica por adsorção gasosa a fim de conhecer a área superficial específica, tamanho e volume médio dos poros. O ensaio foi realizado com o equipamento NOVA 2200 marca Quantachrome.

O cálculo da área superficial específica foi realizado pelo método Brunauer, Emmett, Teller (BET) multiponto e as análises da distribuição do tamanho de poros e volume de poros calculados pelo modelo DFT (density functional theory) e pelo modelo Monte Carlo considerando o modelo de equilíbrio NLDFIT para poro cilíndrico de carbono à 77 K.

#### 4.3.5 Microscopia Ótica

Por meio da técnica de microscopia ótica, os filmes foram analisados e as imagens digitalizadas com a utilização do microscópio Fortel com sistema de captura de imagens Kontrol modelo M713. As imagens foram obtidas com ampliações de 100x.

#### 4.3.6 Espectroscopia UV/Visível

Para avaliação da transmitância dos filmes obtidos foi utilizado o equipamento VARIAN CARY 50. A partir deste espectrofotômetro foi obtido o espectro de transmitância (T) dos filmes na região ultravioleta/visível no intervalo de 200nm a 800nm.

#### 4.3.7 Ângulo de Contato

A medição do ângulo de contato dos filmes foi realizada com utilização do goniômetro marca KRUSS DS 100. As medições foram obtidas logo após a deposição de uma gota de água deionizada (volume = 7 $\mu$ l) no filme em posição horizontal, antes e depois da exposição das amostras à radiação UV por 30 (trinta) minutos.

#### 4.3.8 Câmara de Radiação UV

Para exposição das amostras à radiação UV, foi utilizada uma câmara de radiação, equipada com uma lâmpada fluorescente de mercúrio marca Techlux, de 15W de potência e  $\lambda = 254\text{nm}$ . As amostras foram depositadas na câmara a uma distância de 5 (cinco) centímetros da lâmpada, com o filme voltado para cima e permaneceram sob incidência de luz UV por 30 (trinta) minutos. Houmard et al. (2011), Silva Neto (2013) e Jesus (2015) verificaram que 30 (trinta) minutos de irradiação com luz ultravioleta é o suficiente para reduzir consideravelmente o ângulo de contato dos filmes de TiO<sub>2</sub>.

#### 4.3.9 Capacidade Fotocatalítica

A atividade fotocatalítica dos precipitados foi avaliada pela capacidade dos mesmos em degradar o corante azul de metileno sob ação de luz ultravioleta sob agitação. Em um erlemeyer foram colocados 100mL de uma solução 10ppm de azul de metileno e adicionado também 10mg dos precipitados. O erlemeyer foi colocado

em uma câmara de radiação UV, sob agitação, a uma distância de cinco (cinco) centímetros em relação a lâmpada. A câmara de radiação é equipada com uma lâmpada fluorescente marca Techlux, de 15W de potência e  $\lambda = 254\text{nm}$ .

Para fins de comparação, duas outras amostras foram preparadas, uma contendo dióxido de titânio comercial e outra com apenas o corante, que também foram expostas a luz UV na mesma condição. A variação na concentração do azul de metileno da solução foi monitorada por meio do espectrofotômetro VARIAN CARY 50, onde foram medida a absorbância no comprimento de onda 664nm. O tempo total de irradiação foi de duas horas e as amostras foram coletadas em intervalos de 30 (trinta) minutos.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Solução Precursora

A solução obtida, utilizada na obtenção dos filmes finos e precipitados, após o preparo e envelhecimento por 24 horas apresentou-se homogênea, estável e com coloração amarela, conforme destacado na figura 26. A coloração amarela transparente é descrita por vários autores como indicação de boa qualidade para produção de filmes aderentes, livres de trincas e sem opacidade.

Verificou-se que a solução resultante permaneceu estável, após a utilização nos recobrimentos, por um período superior a 60 dias.

**Figura 26 - Aspecto da solução após o preparo**



Fonte: próprio autor

### 5.2 Precipitados de TiO<sub>2</sub>

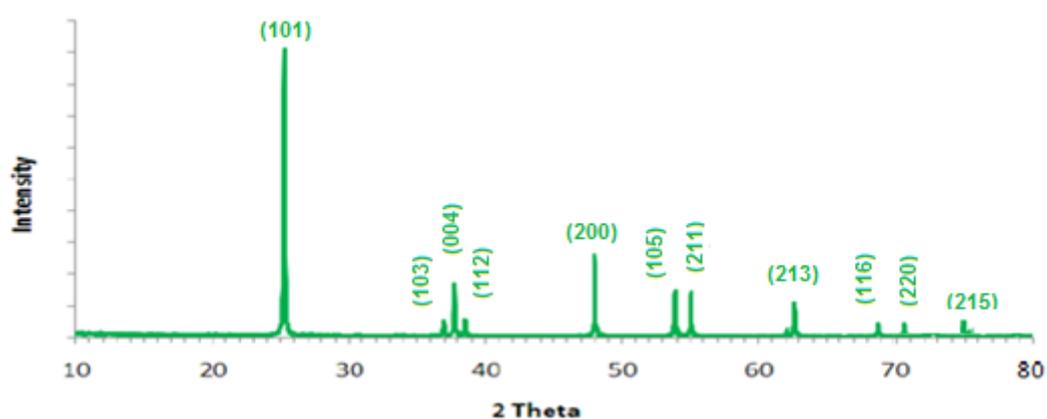
A solução foi submetida à evaporação do solvente em estufa a 60°C gerando no final precipitados. O sólido obtido foi moído em graal e pistilo, como é visualizado na figura 27, depois seguiu para as diferentes rotas de tratamentos (H, S, C, SHC, HC, SC e SH) e posteriormente para as devidas caracterizações.

**Figura 27 - Precipitado proveniente da solução**

Fonte: próprio autor

### 5.2.1 Difração de Raios X

Os difratogramas dos precipitados de  $\text{TiO}_2$  foram comparados com o difratograma referente a nanopartícula de titânia na fase anatásio obtido na literatura (JCPDS 21-1272), como pode ser observado na figura 28, e também nos parâmetros estruturais do anatásio, que é apresentado na tabela 6.

**Figura 28 - Padrão DRX de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  referentes a fase anatásio**

Fonte: PEAK LIST JCPDS 21-1272

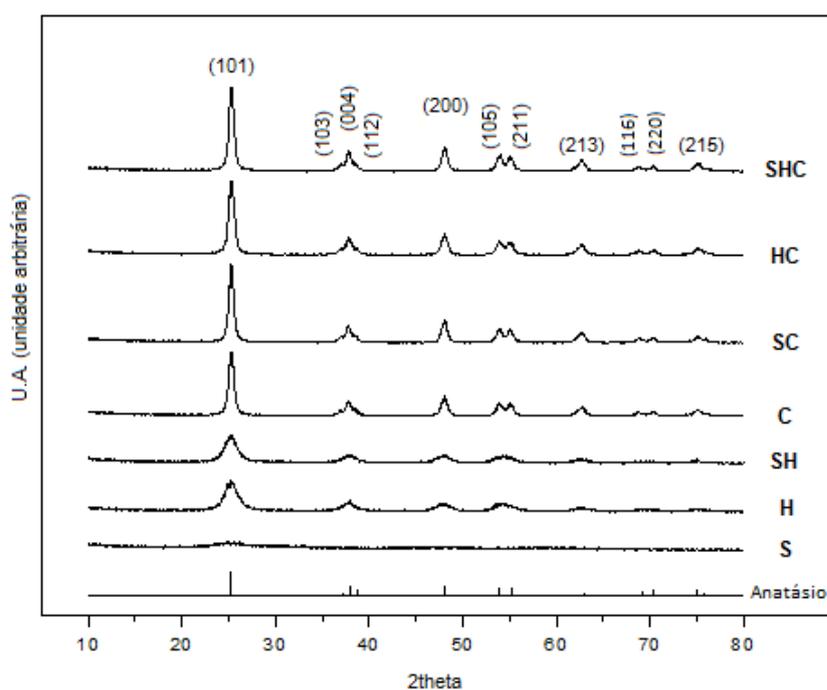
Tabela 6 - Parâmetros estruturais do anatásio (PDF 02, ICDD 2003)

2-THETA	INTENSIDADE	PLANOS CRISTALOGRAFICOS		
	RELATIVA	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

Fonte: próprio autor

A Figura 29 mostra os resultados da DRX de todas as setes rotas de tratamentos (H, S, C, SHC, HC, SC e SH).

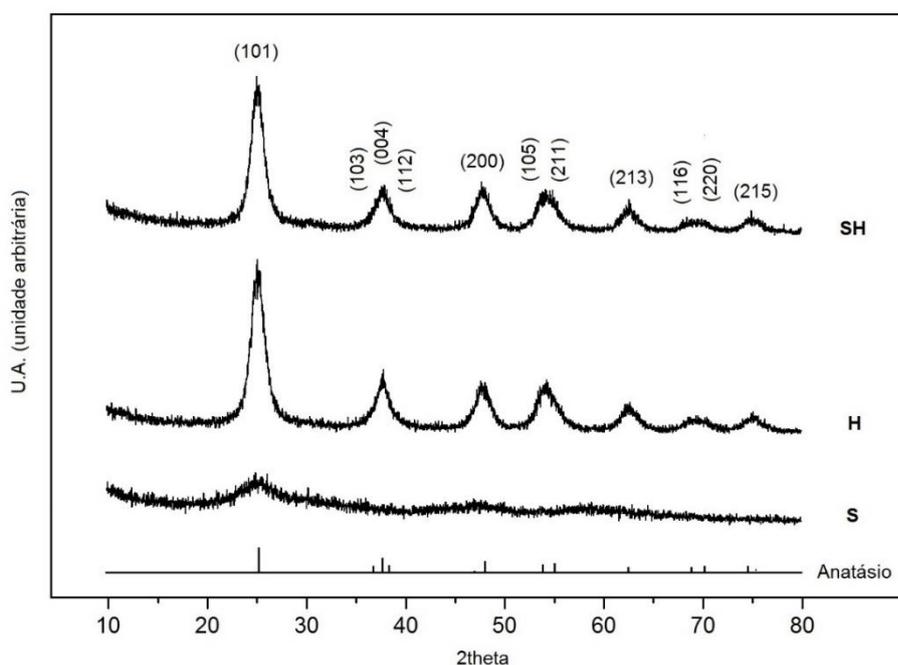
**Figura 29 - Difractogramas obtidos dos precipitados tratados conforme as rotas S, H, SH, C, SC, HC e SHC**



Fonte: próprio autor

A diferença mais evidente de resultado se encontra nas três rotas simples (S, H e C) onde consegue-se confirmar a aplicabilidade do tratamento hidrotérmico. No difratograma referente a rota S não se observa fases cristalinas, indicando que a amostra ainda se encontra amorfa. Os difratogramas dos materiais obtidos pelas rotas H e SH confirmam a funcionalidade do tratamento hidrotérmico. A presença da fase cristalina anatásio foi verificada através da reflexão correspondente aos planos (1 0 1), (0 0 4) e (2 0 0), que correspondem aos três picos mais intensos em  $2\theta$  igual a  $25,33^\circ$ ,  $37,82^\circ$  e  $48,08^\circ$ . Este resultado mostra que é possível obter a cristalização da fase anatásio em condições de temperatura mais brandas. É possível observar também que os picos das amostras H e SH são de baixa intensidade e alargados, sugerindo uma baixa cristalização. A fim de melhor avaliar a diferença entre as amostras S, H e SH é apresentada a figura 30.

**Figura 30 - Difratograma das amostras submetidas aos tratamentos das rotas S, H e SH**



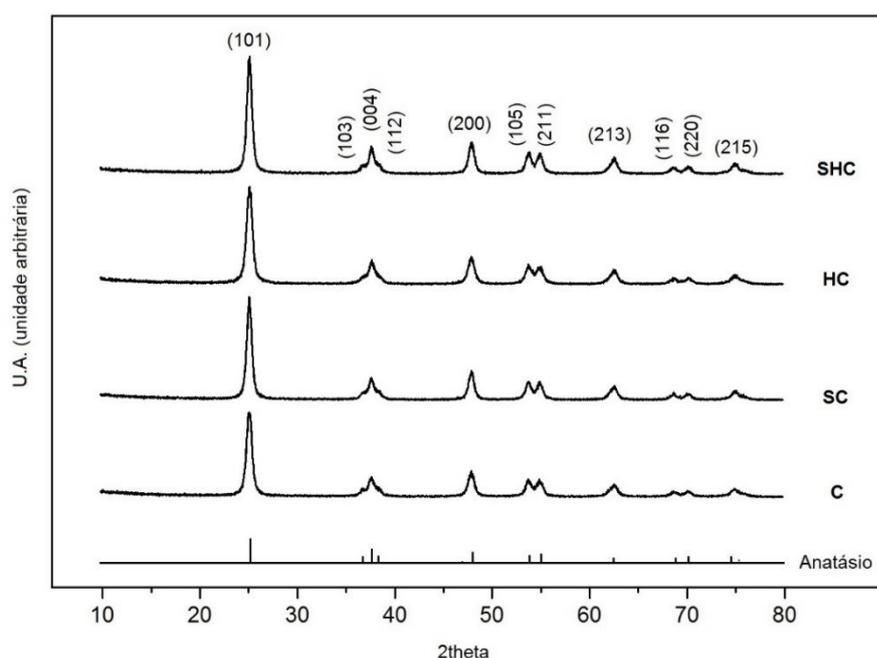
Fonte: próprio autor

Observando os difratogramas da Figura 30 e comparando os dados de tamanho de cristal e cristalinidade mostrados na tabela 7, conclui-se que a secagem que antecedeu o tratamento hidrotérmico, melhorou um pouco a cristalinidade (de 32% para 37%) mas o tamanho dos cristalitos (6nm) praticamente não varia. Esse mesmo valor de tamanho de cristalitos foi encontrado por Cunha (2015), mas com a

utilização da calcinação a 400°C por duas horas, que evidencia os resultados do método hidrotérmico.

Os difratogramas relativos às amostras resultantes das rotas C, SC, HC e SHC são mostrados na figura 31. Todas amostras submetidas à calcinação apresentaram todos os picos característicos aos planos cristalográficos referentes a fase anatásio, com alta intensidade e consequentemente cristalinidade mais elevada do que os valores observados pelas amostras não calcinadas, vide valores apresentados na tabela 7. Os resultados sugerem que a combinação das etapas de secagem e ou tratamento hidrotérmico com a calcinação resultou num material mais cristalino (amostra SHC), que provavelmente se deve ao tempo maior total de tratamento feito nessa amostra, que passou por todos os tratamentos propostos.

**Figura 31 - Difratograma proveniente da solução B com as curvas referentes as rotas C, SC, HC e SHC**



Fonte: próprio autor

Como já mencionado anteriormente, Melian (2012), verificou que a partir do momento que a intensidade do pico de difração da fase anatásio torna-se mais intenso e a largura do pico torna-se mais estreita, os tamanhos de grãos são maiores. Isso indica um tamanho de grão maior para as amostras que passaram pela calcinação, e dentre essas amostras um tamanho de grão ligeiramente maior referente a amostra SHC.

Por meio dos difratogramas, foram calculados o tamanho médio de cristalitos e a cristalinidade de cada amostra, pela equação de Scherrer e método da deconvolução de picos, respectivamente. Os resultados, mostrados na tabela 7, comprovam a cristalinidade para a rota hidrotérmica. Quanto a rota SHC pode-se confirmar um tamanho médio de cristalitos e uma cristalinidade ligeiramente maior quando comparado as demais amostras calcinadas.

**Tabela 7 - Tamanho de cristalito e cristalinidade das amostras obtidos pelos métodos Scherrer e de deconvolução de picos**

Amostras	Temperaturas (°C)	Tamanho do Cristalito (nm)		Cristalinidade (%)
		Média	Desvio Padrão	
S	120	-	-	-
H	120	5,83	0,29	32,49
SH	120, 120	6,33	0,58	37,35
C	500	12,33	1,15	50,29
SC	120, 500	13,00	1,00	54,29
HC	120, 500	14,33	1,15	55,65
SHC	120, 120, 500	14,67	0,58	56,68

Fonte: próprio autor

Os dados mostrados na tabela 7, confirmam a relação da análise de Melian (2012), se referindo a comparação da largura e intensidade dos picos com os respectivos tamanhos de grãos.

Outro dado importante que o tratamento dos difratogramas mostrou foi a confirmação da estrutura cristalina tetragonal, como já era esperado para essa fase do TiO<sub>2</sub>, por meio dos parâmetros de rede obtidos referentes aos ângulos  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  e aos comprimentos  $a=b=3,783\text{nm}$  e  $c=9,497\text{nm}$ , quando comparado ao cartão base do óxido de titânio anatásio (card 86-1157 0.037).

Diante dos resultados obtidos pelo DRX, pode-se concluir que a cristalização da fase anatásio ocorreu também pelo tratamento hidrotérmico, mesmo em uma temperatura considerada baixa (120°C), formando cristal de 6nm e cristalinidade de 32% a 37%. Verificou-se também que as demais formas cristalográficas, rutilo e bruquita não estão presentes em nenhuma das sete rotas. Como mencionado anteriormente, Viana (2011), a formação da fase rutilo e bruquita ocorre somente a partir de 800°C.

A literatura apresenta vários trabalhos onde a fase anatásio é obtida em temperaturas superiores a 300°C e os resultados obtidos neste trabalho mostraram que também é possível obter a cristalização do anatásio pelo método hidrotérmico a 120°C numa autoclave. Pode-se comparar o tamanho médio do cristal das amostras que passaram pelo tratamento hidrotérmico (H e SH) com as amostras do trabalho de Cunha (2015) que passaram por calcinação por 400°C, com tamanho médio dos cristais para essas amostras igual a 6nm, o que valoriza ainda mais os resultados obtidos neste trabalho.

A baixa intensidade desses picos pode ser explicada pelo pequeno tempo de tratamento hidrotérmico utilizado na autoclave, devido as suas limitações, pois como mencionado anteriormente, Melian (2012) e Ashrit (2002) verificaram que quanto maior o tempo de tratamento hidrotérmico maior será a intensidade dos picos.

### 5.2.2 Fluorescência de Raios X

Os resultados do ensaio FRX são apresentados na tabela 9, onde pode-se verificar os elementos químicos presentes, assim como estabelecer uma proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na devida amostra.

**Tabela 8 - Composição química dos precipitados referentes as amostras das rotas obtidas**

Amostras	TiO <sub>2</sub> (%)	Cl (%)
S	92,75	7,25
H	95,55	4,45
SH	95,71	4,29
C	100,00	-
SC	100,00	-
HC	100,00	-
SHC	100,00	-

Fonte: próprio autor

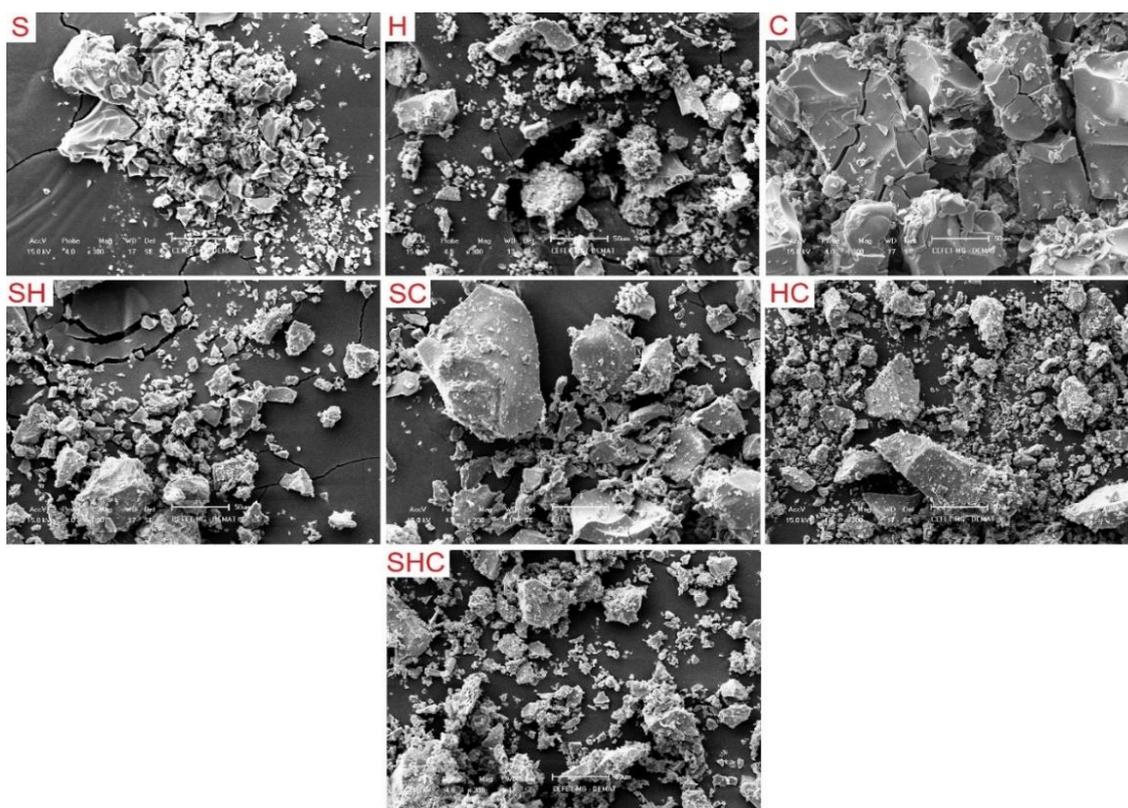
Nota-se que os tratamentos (secagem e hidrotérmico) não eliminaram totalmente o cloro presente no ácido clorídrico utilizado na obtenção das soluções. Já as amostras que passaram pela calcinação contaram com a total eliminação deste elemento e foi encontrado uma proporção de 100% de TiO<sub>2</sub>.

### 5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas pelo ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura dos precipitados que passaram pelas sete rotas, são apresentadas na figura 32, por imagens com um aumento de 300 vezes.

Nota-se a presença de partículas compactas. É possível observar a presença de material muito fino, que está aderido às partículas maiores. Em termos de morfologia, não se notam grandes diferenças entre as amostras que passaram pelas diferentes rotas de tratamentos por meio destas imagens. Imagens de microscopia de transmissão seriam necessárias para avaliar melhor a diferença da morfologia entre as amostras.

**Figura 32 - Micrografias dos precipitados provenientes das sete rotas**



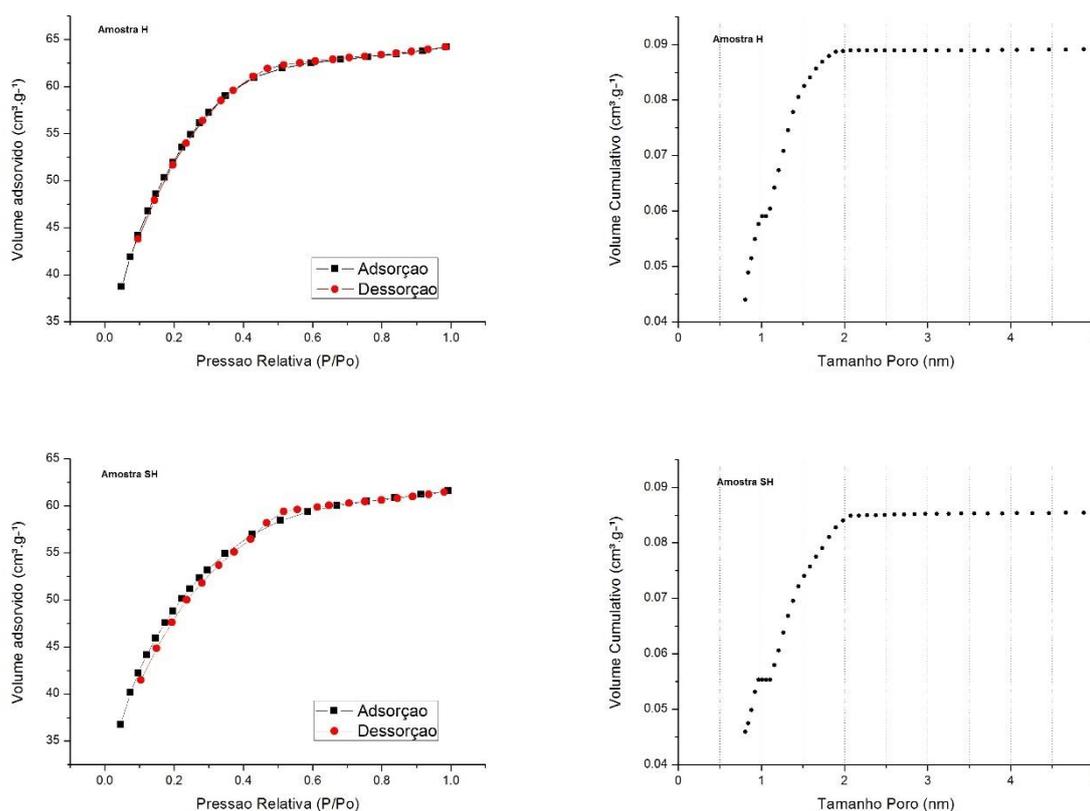
Fonte: próprio autor

### 5.2.4 Análise de área superficial - BET

O valor de área superficial específica, obtidos pelo método BET, foi de  $179\text{m}^2/\text{g}$  (+/-  $8\text{ m}^2/\text{g}$ ) para a amostra H e  $167\text{m}^2/\text{g}$  (+/-  $8\text{ m}^2/\text{g}$ ) para a amostra SH, seguido das amostras HC, SHC, SC e C com valores de  $54\text{m}^2/\text{g}$ ,  $53\text{m}^2/\text{g}$ ,  $48\text{m}^2/\text{g}$  e  $43\text{m}^2/\text{g}$  (+/-  $3\text{ m}^2/\text{g}$ ) respectivamente. Este resultado pode ser explicado pelo fato das amostras H e SH possuírem valor médio dos cristalitos menores (6nm) em comparação das demais amostras (12nm), corroborando com os resultados de DRX.

As isotermas de sorção gasosa obtidas para as diferentes amostras e as distribuições de tamanho de poros com seus volumes cumulativos foram divididas por semelhança e são apresentadas nas figuras seguintes. Na figura 33, visualizam-se os dados referentes as amostras H e SH.

**Figura 33 - Isotermas de sorção gasosa (esquerda) e distribuição de tamanho de poro (direita) das amostras H (acima) e SH (abaixo)**



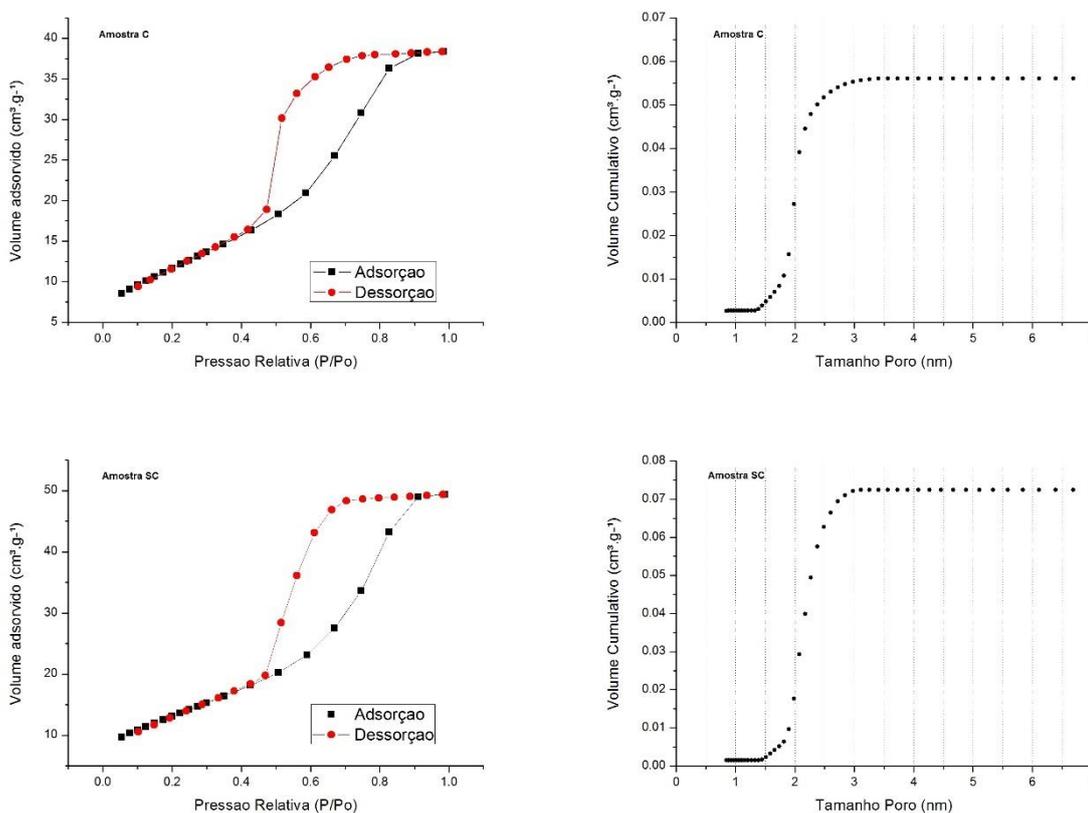
Fonte: próprio autor

Pela análise das isotermas, não foi possível encontrar ciclo de histerese. As distribuições de tamanho de poro mostram a presença de poros a partir de aproximadamente 0,8nm. O tamanho médio de poro encontrado foi de 0,8nm e o

volume foi de  $0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $\pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Tais evidências sugerem a presença de microporos (poros menores que  $2\text{nm}$ ). Uma outra hipótese seria a obstrução dos poros por grupos de radicais orgânicos presentes na estrutura do precursor e também moléculas de solvente, pois estas amostras não foram tratadas a alta temperatura e estes grupos orgânicos não foram decompostos, como deve ter ocorrido com amostras calcinadas.

Na figura 34, pode-se visualizar estes dados referentes aos materiais provenientes das rotas C e SC.

**Figura 34 - Isotermas de sorção gasosa (esquerda) e distribuição de tamanho de poro (direita) das amostras C (acima) e SC (abaixo)**

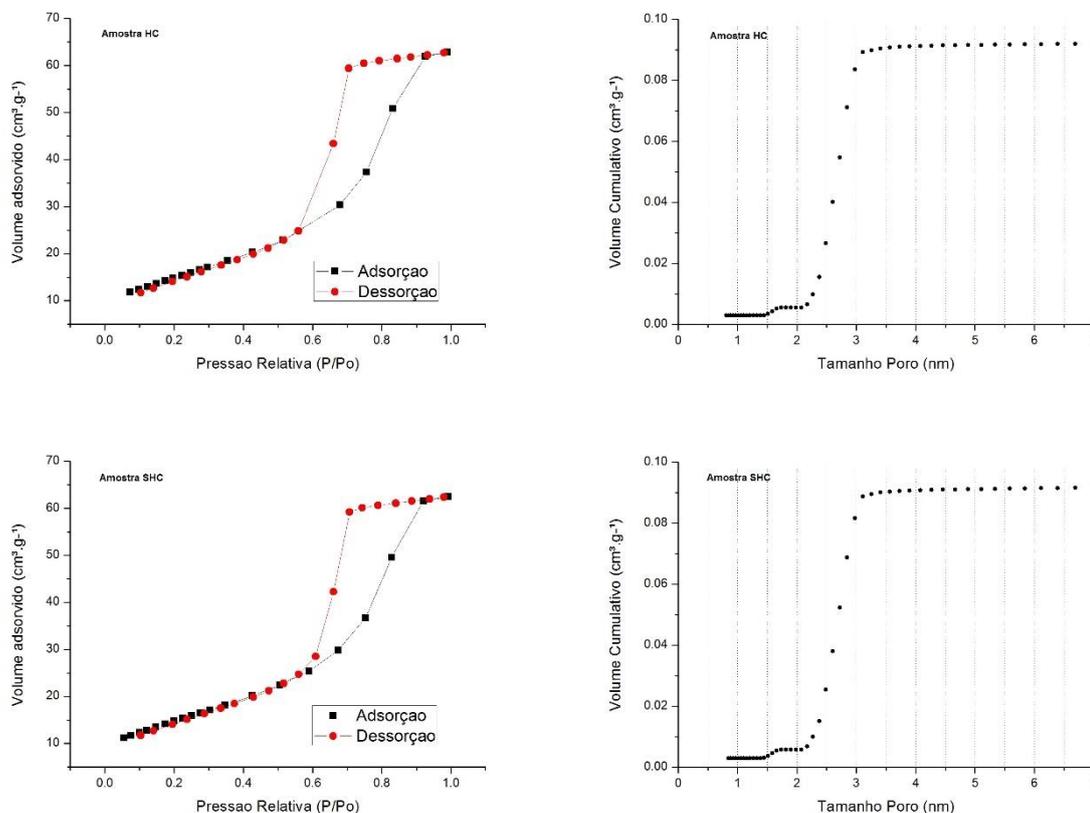


Fonte: próprio autor

A análise das isotermas indica ciclo de histerese a partir de  $p/p_0 = 0,5$  até  $p/p_0 = 0,9$ . As distribuições de tamanho de poro mostram a presença de poros a partir de aproximadamente  $1,5\text{nm}$ . O tamanho médio de poro encontrado foi de  $2,0\text{nm}$  e o volume foi de  $0,06\text{cm}^3/\text{g}$  ( $\pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Tais evidências sugerem a presença de microporos e mesoporos (cujos poros têm diâmetro de  $2\text{nm}$  a  $50 \text{ nm}$ ).

Na figura 35, visualizam-se os dados referentes as amostras HC e SHC.

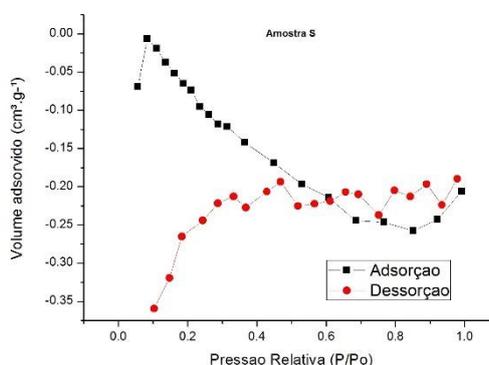
**Figura 35 - Isotermas de sorção gasosa (esquerda) e distribuição de tamanho de poro (direita) das amostras HC (acima) e SHC (abaixo)**



Fonte: próprio autor

A análise das isotermas indica ciclo de histerese a partir de  $p/p_0 = 0,6$  até  $p/p_0 = 0,9$ . As distribuições de tamanho de poro mostram a presença de poros a partir de aproximadamente 1,5nm. O tamanho médio de poro encontrado foi de 2,8nm e o volume foi de 0,09 cm<sup>3</sup>/g (+/- 0,01 cm<sup>3</sup>/g). Tais evidências sugerem a presença de micro e mesoporos.

Na figura 36, visualiza-se o gráfico referente a amostra S, que teve seus resultados considerados inconclusivos apesar das inúmeras tentativas de obtenção. Isso se deve, provavelmente pelo fato do material ser macroporoso e a técnica de adsorção de N<sub>2</sub> não ser adequado para este tipo de material.

**Figura 36 - Isoterma de sorção gasosa da amostra S**

Fonte: próprio autor

Os valores e dados de área superficial específica, tamanho médio e volume de poros e histerese, para as amostras S, H, C, SH, SC, HC e SHC são resumidos e apresentados na tabela 10.

**Tabela 9 - Dados obtidos pelo ensaio de adsorção gasosa**

Amostras	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Tamanho médio de poros (nm)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Isoterma / Histerese
S	Inconclusivo	Inconclusivo	Inconclusivo	Inconclusivo
H	179 (+/- 8)	0,8 (+/- 0,2)	0,09 (+/- 0,01)	I / -
SH	167 (+/- 8)	0,8 (+/- 0,2)	0,09 (+/- 0,01)	I / -
C	43 (+/- 3)	2,0 (+/- 0,3)	0,06 (+/- 0,01)	IV / H2
SC	48 (+/- 3)	2,1 (+/- 0,3)	0,07 (+/- 0,01)	IV / H2
HC	54 (+/- 3)	2,8 (+/- 0,3)	0,09 (+/- 0,01)	V / H2
SHC	53 (+/- 3)	2,8 (+/- 0,3)	0,09 (+/- 0,01)	V / H2

Fonte: próprio autor

As isotermas apresentadas para as amostras H e SH são caracterizadas como isotermas Tipo I de materiais microporosos. As isotermas das amostras C e SC são caracterizadas como isotermas Tipo IV com histereses tipo H2 e das amostras HC e SHC são caracterizadas como isotermas Tipo V com histereses tipo H2, conforme recomendação da IUPAC.

Os valores obtidos quanto a área superficial das amostras está diretamente relacionada aos tratamentos feitos nestas e, conseqüentemente, ao tamanho médio dos cristalitos. As amostras que passaram pela calcinação tendem a ter seus poros

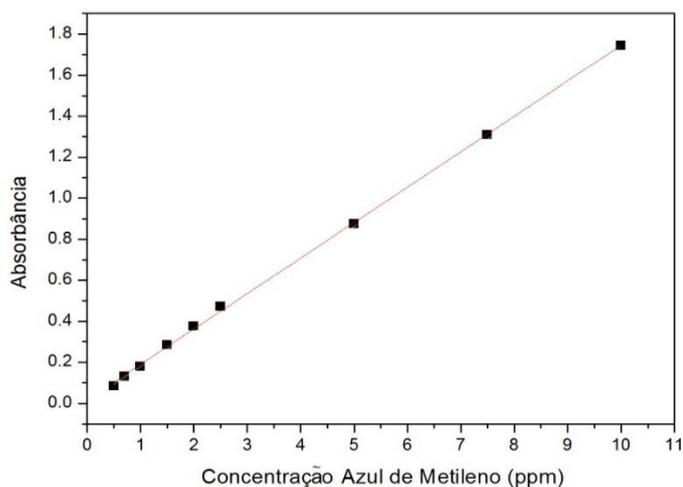
desobstruídos, pois as moléculas de solventes e os radicais orgânicos (isopropóxidos) presentes nos precursores sofrem decomposição térmica e desobstruem os poros. Existe também a tendência destes poros reduzirem de tamanho levando a uma maior densificação do material. A área superficial está também diretamente ligada ao tamanho dos cristais. Cristais maiores tendem a apresentar menor área superficial específica. Já as amostras que passaram por tratamentos com temperaturas mais amenas apresentaram poros menores, que pode ser explicado pela obstrução por moléculas orgânicas ainda não decompostas. Estas amostras apresentaram tamanho médio dos cristalitos menor, o que resultou numa maior área superficial específica.

#### 5.2.5 Atividade Fotocatalítica

A diminuição da concentração de azul de metileno em função do tempo de irradiação com luz ultravioleta foi determinada a partir da absorbância máxima ( $\lambda = 664\text{nm}$ ) das soluções em contato com as amostras, em diferentes intervalos de tempo. Foram utilizados como parâmetros duas soluções, uma com dióxido de titânio comercial e uma outra com somente o azul de metileno.

Inicialmente, construiu-se uma curva de calibração (figura 37) para correlacionar a absorbância medida com a concentração de azul de metileno na solução a partir de uma regressão linear dos dados. A partir da regressão linear foi obtida a relação  $y = 0,128x + 0,0169$  ( $y =$  absorbância,  $x =$  concentração em ppm) e com essa equação foi possível relacionar a absorbância das soluções em contato com as amostras com suas respectivas concentrações em função do tempo de irradiação.

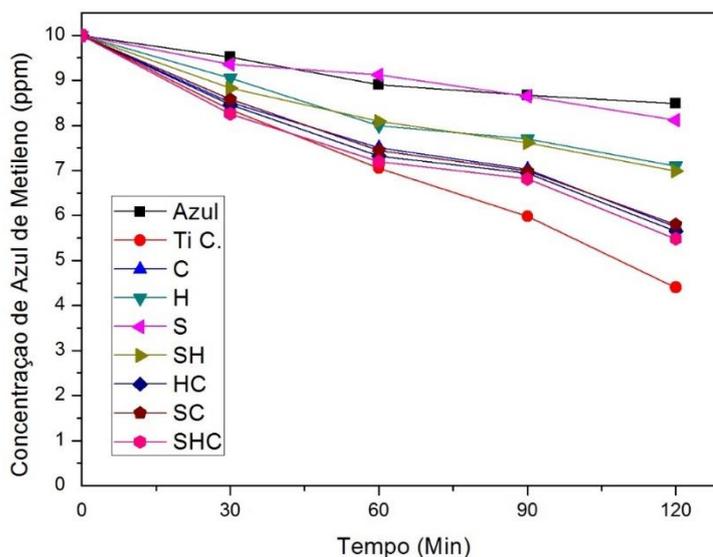
**Figura 37 - Curva de calibração para o azul de metileno**



Fonte: próprio autor

A partir disso foram plotadas curvas de concentração de azul de metileno (ppm) por tempo de irradiação (minutos) para as amostras provenientes das sete rotas propostas no trabalho (S, H, C, SH, SC, HC, SHC), além dos dois parâmetros selecionados ( $\text{TiO}_2$  comercial e amostra pura), como é apresentado na figura 38.

**Figura 38 - Concentração de azul de metileno por tempo de irradiação**



Fonte: próprio autor

Para melhor detalhar e resumir os resultados obtidos, foi montada uma tabela (tabela 11), que lista a % de decomposição do corante, ao final do experimento para cada amostra.

**Tabela 10 - % Decomposição do azul de metileno após duas horas de irradiação com luz ultravioleta**

Amostras	Decomposição (%)
Somente azul met.	15,74
S	19,41
H	29,52
SH	30,67
C	42,90
SC	42,44
HC	43,81
SHC	45,60
TiO <sub>2</sub> comercial	51,35

Fonte: próprio autor

Observou-se que a amostra contendo o titânio comercial, seguido das amostras SHC, HC, SC e C foram as que apresentaram as melhores atividades fotocatalíticas, e por fim, das amostras SH, H, S e somente o azul de metileno.

Observou-se também que à medida que a temperatura de calcinação aumenta e que se tem maior cristalinidade, a atividade fotocatalítica dos filmes é favorecida. O aumento de temperatura favorece a formação de cristais de anatásio (SILVA NETO, 2013), o que favorece o aumento da atividade fotocatalítica nos filmes de TiO<sub>2</sub>.

As amostras H e SH apresentaram uma atividade fotocatalítica considerável, mesmo com menor presença da fase anatásio em sua estrutura, o que valoriza o tratamento hidrotérmico e os resultados obtidos neste trabalho.

Este resultado corrobora com os resultados de DRX, exemplificando a relação de % de cristalinidade proporcional a % de decomposição do azul de metileno, o que era esperado.

### 5.3 Filmes Finos de TiO<sub>2</sub>

Com a solução B, filmes finos de TiO<sub>2</sub> com cinco camadas foram produzidos pelo método de recobrimento *dip-coating*. Após 24 horas de envelhecimento em temperatura ambiente, se mostraram visivelmente livres de trincas, aderentes e

transparentes como visualiza-se na figura 39. Essas amostras seguiram para as diferentes rotas de tratamentos (H, S, C, SHC, HC, SC e SH).

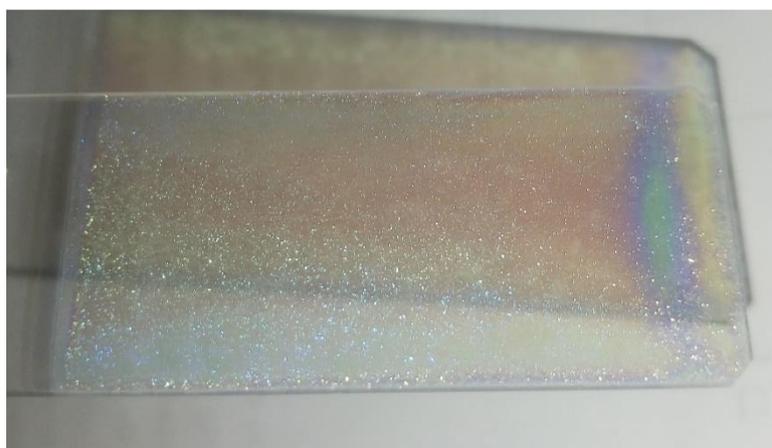
**Figura 39 - Filme fino com cinco camadas após o processo de recobrimento apenas seco em estufa**



Fonte: próprio autor

Após diversas tentativas, as amostras com cinco camadas de recobrimento que passaram pelos tratamentos iniciais S, H e C (secagem a 120°C por 24 horas, tratamento hidrotérmico a 120°C por 60 minutos e calcinação a 500°C por duas horas) apresentavam-se com consideráveis trincas visíveis a olho nu, e que foram aumentando na sequência dos tratamentos seguintes (por exemplo nas rotas SH, HC, SC e SHC), como é apresentado na figura 40 e detalhadas posteriormente nas análises de microscopia ótica.

**Figura 40 - Amostra proveniente da rota SHC com cinco camadas de recobrimento e visíveis trincas**



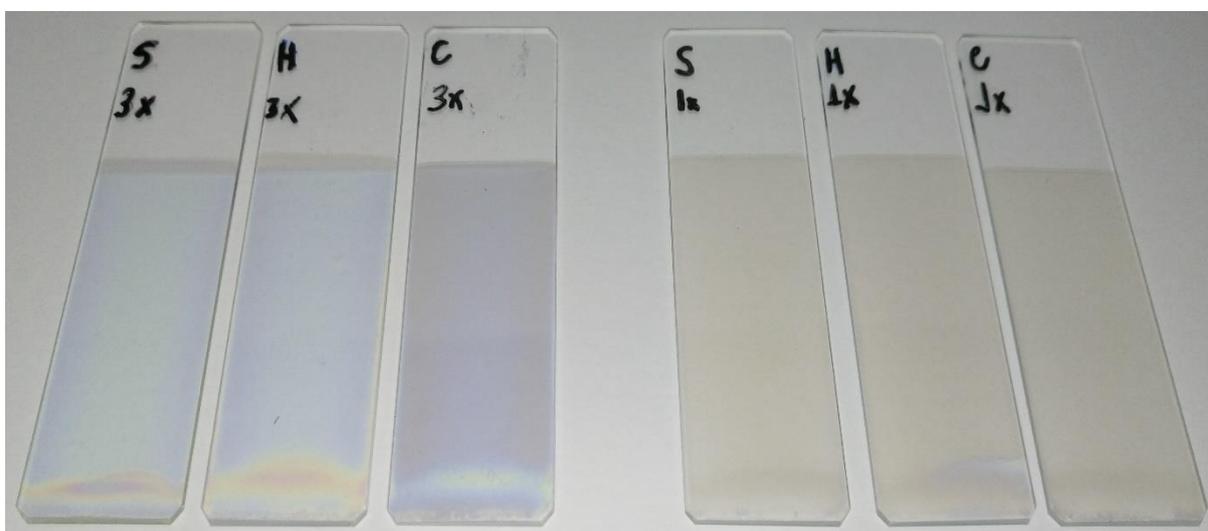
Fonte: próprio autor

Por esse motivo foram estudadas as possíveis causas de aparecimentos dessas imperfeições nas amostras descritas e uma possível solução para esse problema foi a variação do número de camadas obtidas, devido ao fato de que pela interface criada entre as camadas, quando não efetuadas em perfeitas condições, propiciaria ou ocasionaria falhas que com o acúmulo de mais camadas tenderiam a se propagar.

A partir disso foram obtidos, também, recobrimentos com uma e três camadas, com o intuito de buscar amostras sem trincas e compreender esse aparecimento de imperfeições.

Após as devidas rotas de tratamentos nessas novas amostras com uma e três camadas de recobrimentos, estas apresentavam-se visivelmente livres de trincas, sem imperfeições e transparentes, como é visualizado, por exemplo, na figura 41 as rotas S, H e C.

**Figura 41 - Amostras provenientes das rotas S, H e C com uma e três camadas de recobrimento**



Fonte: próprio autor

### 5.3.1 Microscopia Ótica

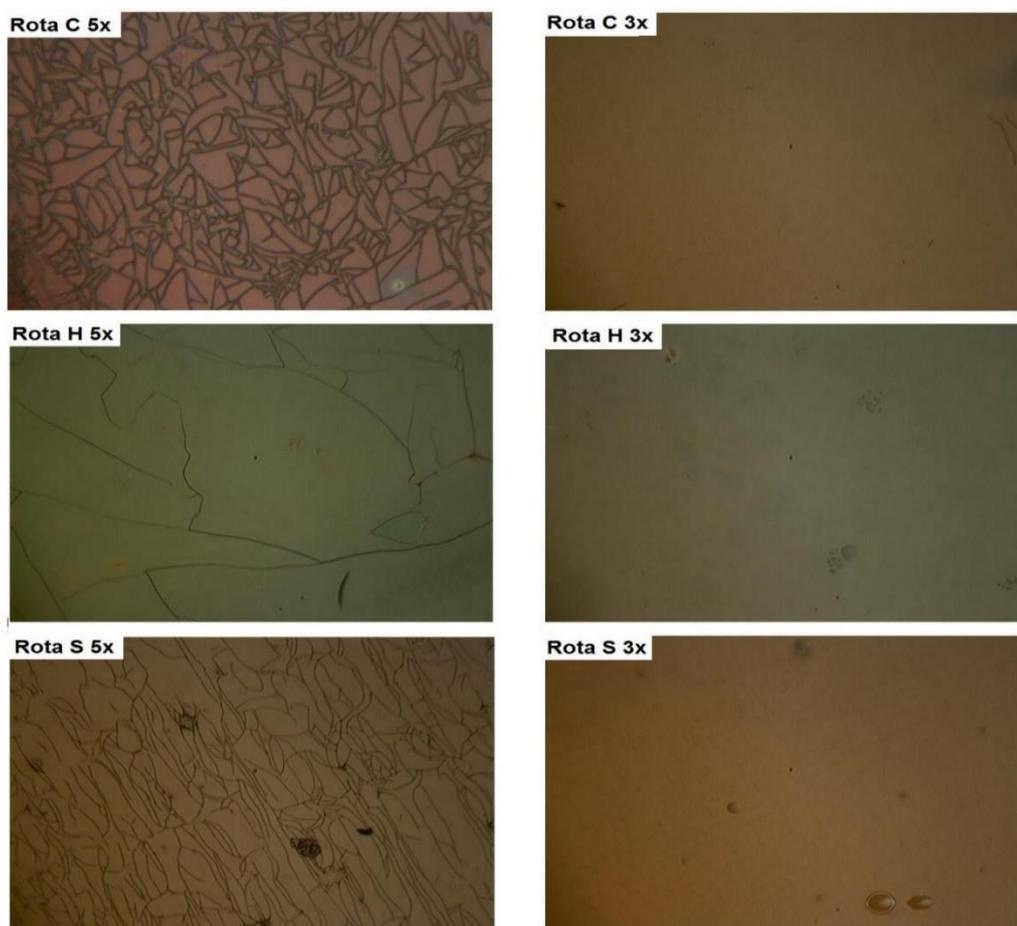
Os filmes produzidos com uma, três e cinco camadas de recobrimento foram caracterizados por microscopia ótica para avaliação da sua integridade e presença de possíveis imperfeições. Verificou-se durante o desenvolvimento desse trabalho

que a etapa de limpeza e secagem dos substratos é de fundamental importância para a obtenção de filmes homogêneos.

Os filmes com cinco camadas de recobrimento, em sua maioria, resultaram em filmes com presença de diversas falhas como trincas ou falta de aderência. Os defeitos nos filmes foram aparentes logo após os primeiros tratamentos (S, C e H), antes mesmo das misturas de tratamentos propostos (SC, SH, HC e SHC). Já os filmes com uma e três camadas se encontraram livres de trincas e com boa qualidade.

Nas imagens obtidas pelo microscópio óptico com ampliação de 100x, figura 42, é possível verificar a integridade dos filmes obtidos. Os filmes, provenientes das rotas C, H e S com cinco camadas de recobrimento possuem diversas trincas. Já nos filmes com três camadas de recobrimento, provenientes dessas mesmas rotas C, H e S pode-se verificar a ausência de falhas ou imperfeições.

**Figura 42 - Imagens de microscópio óptico (100x) das rotas C, H e S com cinco e três camadas de recobrimento**



Fonte: próprio autor

Essas falhas exemplificadas na figura 42 referentes as amostras com cinco camadas, foram aumentando no decorrer dos tratamentos. Na figura 43, são visualizados falhas e/ou imperfeições ainda maiores nas imagens referentes as rotas SH, HC, SC e SHC. Já nessas mesmas rotas, mas com três camadas de recobrimento somente pequenas falhas ou nenhuma, são encontradas.

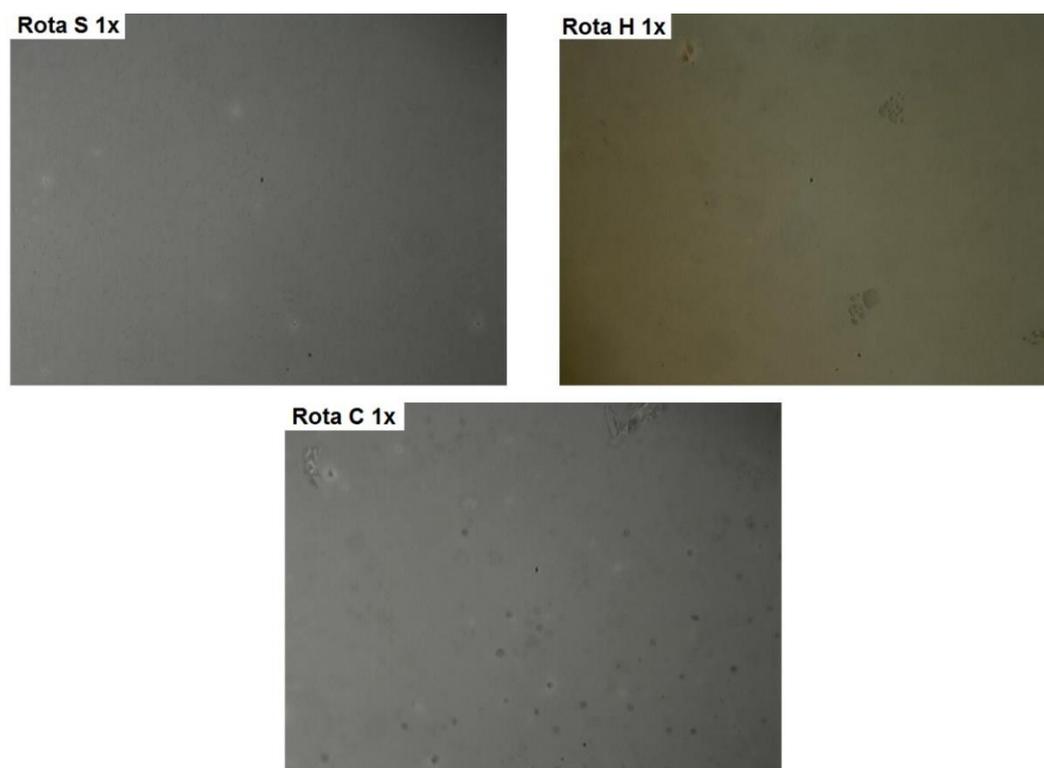
**Figura 43 - Imagens de microscópio ótico (100x) das rotas SH, SC, HC e SHC com cinco e três camadas de recobrimentos**



Fonte: próprio autor

Na figura 44, com ampliação de 100x, visualizam-se imagens obtida de filmes produzidos com somente uma camada de recobrimento das rotas S, H e C. Pode-se verificar uma ausência imperfeições em todas estas rotas.

**Figura 44 - Imagens de microscópio ótico (100x) das rotas S, H e C com uma camada de recobrimento**



Fonte: próprio autor

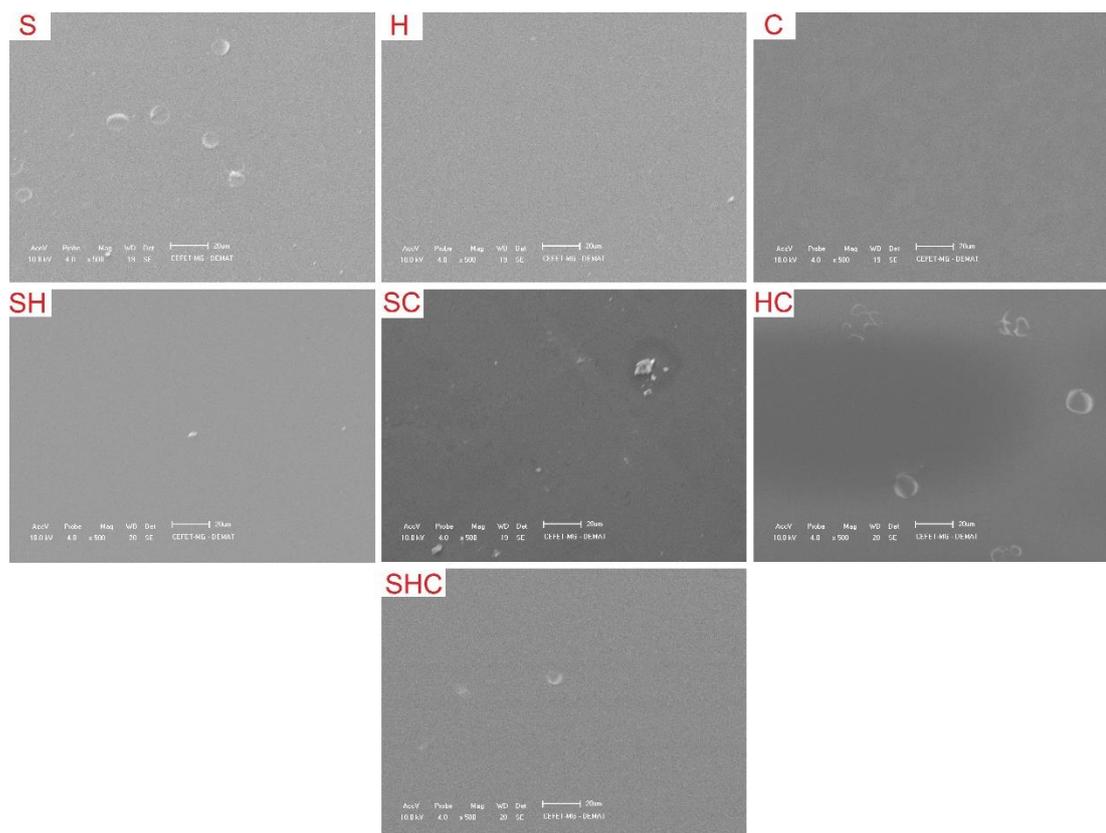
Devido aos problemas evidenciados nos filmes com cinco camadas de recobrimento, os resultados discutidos nos próximos itens se referem preferencialmente aos filmes obtidos três camadas.

### 5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Pelo ensaio de microscopia eletrônica de varredura, foi reavaliado a morfologia e possíveis presenças de imperfeições nos filmes com três camadas de recobrimento (anteriormente feita pelo ensaio de microscopia ótica, com menores ampliações).

Por esse ensaio pode-se confirmar, agora com ampliações maiores, o que tinha sido encontrado no ensaio de microscopia ótica, com filmes ausentes de trincas e imperfeições e com boa qualidade. As imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura com ampliação de 500x é apresentada na figura 45.

**Figura 45 - Micrografias dos filmes com três camadas provenientes das sete rotas com aumento de 500x**

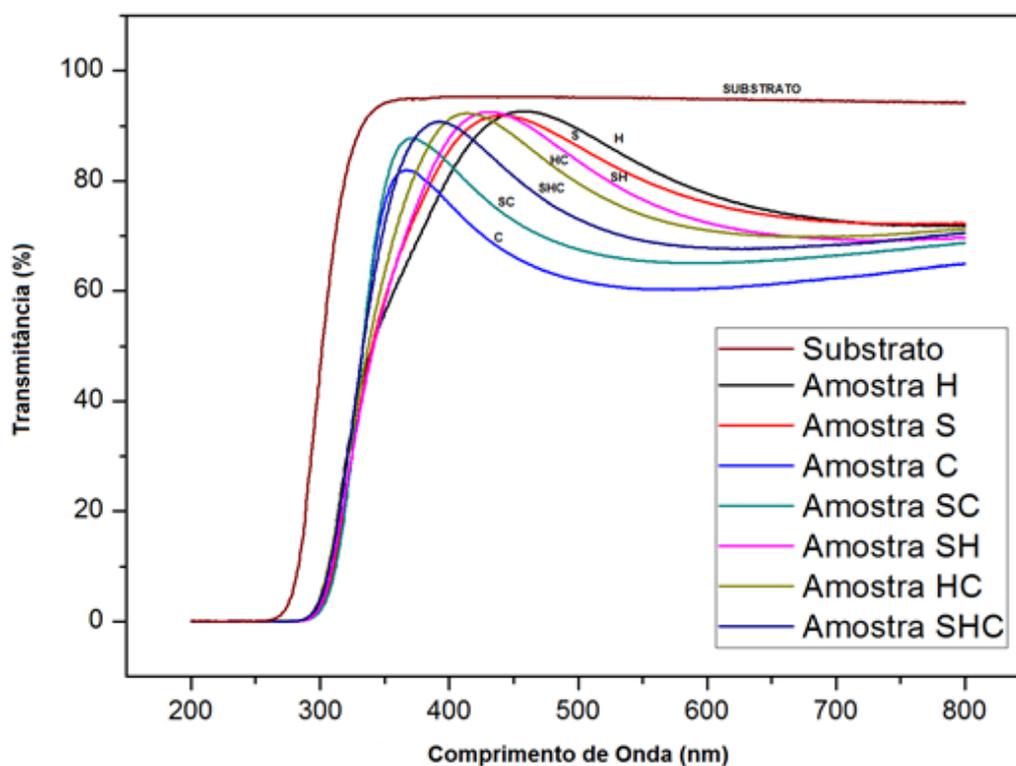


Fonte: próprio autor

### 5.3.3 Transmittância

O espectro de transmitância dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  com três camadas de recobrimento que passaram por todas as rotas de tratamento (S, H, C, SH, SC, HC e SHC) pode ser visto na figura 46. Foram encontrados valores de transmitância entre, aproximadamente, 60% e 90% para as amostras, e pode-se visualizar por esse gráfico que todas as rotas estão com resultados entre as rotas C e H.

**Figura 46 - Espectro de transmitância UV-Vis dos filmes finos de TiO<sub>2</sub> com três camadas que passaram pelas rotas S, H, C, SH, SC, HC e SHC**

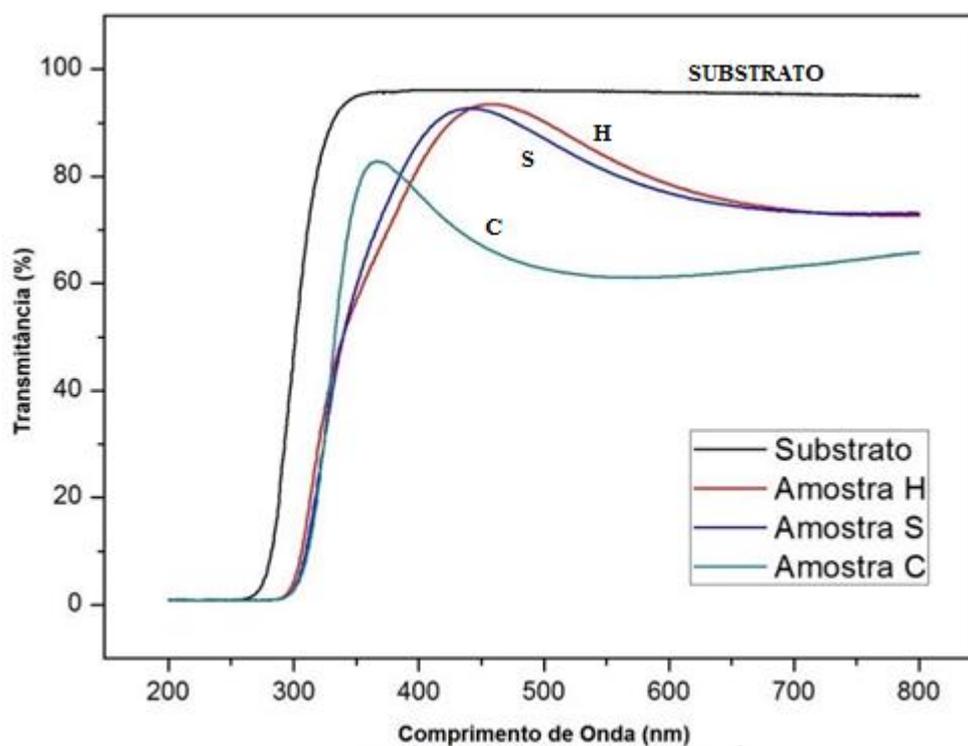


Fonte: próprio autor

Já é sabido pelos estudos anteriores de Silva Neto (2013) e Jesus (2015), que os filmes cristalinos de TiO<sub>2</sub> reduzem a transmitância do vidro sem recobrimento em até 30%, e isso pode ser observado nos resultados de transmitância da figura 4. As amostras que foram submetidas ao tratamento hidrotérmico apresentaram os melhores valores de transmitância (amostras, H e SH). Estudos anteriores mostram que filmes bem cristalizados de TiO<sub>2</sub> reflete mais a luz devido ao alto índice de refração, e conseqüentemente transmite menos luz ocasionando a uma perda de transmitância. O tratamento hidrotérmico a qual foram submetidas essas amostras, de alguma forma, forneceu melhores valores de transmitância, provavelmente pelo fato de ter menor % de cristalinidade, deve apresentar menores valores de índice de refração resultando em mais transmitância da luz.

Com o intuito de ajudar na compreensão, devido ao grande número de amostras, o gráfico de espectro de transmitância UV-Vis dos filmes finos de TiO<sub>2</sub> foi destrinchado, primeiramente pelas rotas de tratamento S (secagem), H (tratamento hidrotérmico) e C (calcinação), como é visualizado na figura 47.

**Figura 47 - Espectro de transmitância UV-Vis dos filmes finos de TiO<sub>2</sub> com três camadas que passaram pelas rotas S, H, C**



Fonte: próprio autor

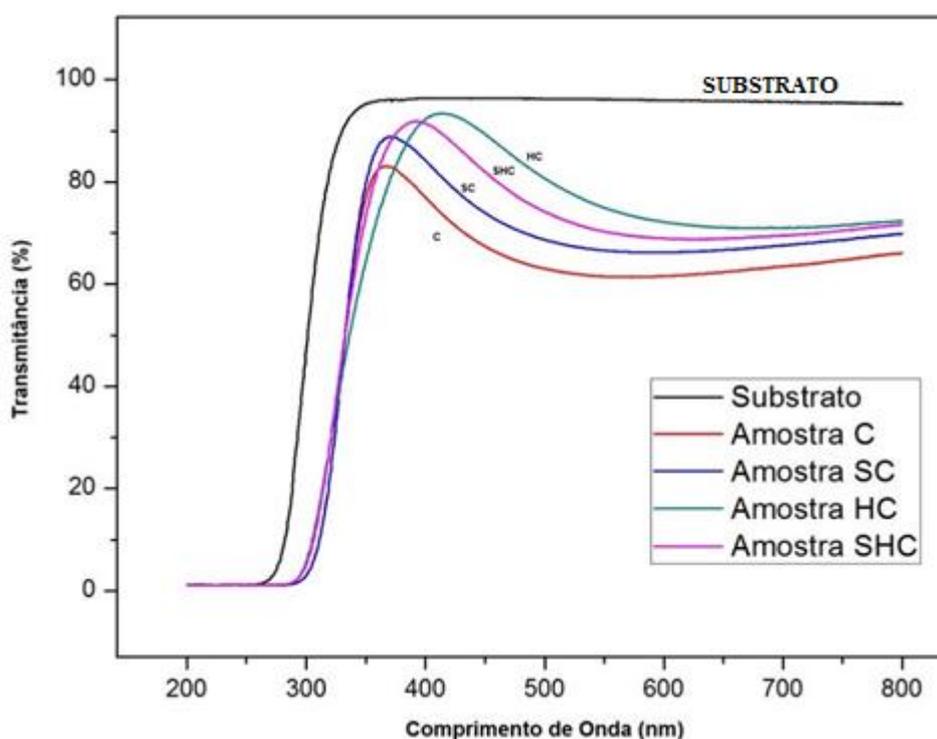
Os filmes de TiO<sub>2</sub> que passaram pela rota C apresentaram transmitância elevada (> 80%) na região da luz incidente (300nm - 400nm). Observou-se também uma variação no valor da transmitância ao longo do espectro de radiação com aproveitamento entre 60% e 70% da luz incidente entre 400nm e 800nm.

Os filmes de TiO<sub>2</sub> que passaram pelas rotas S e H apresentaram transmitância elevada (> 90%) na região da luz incidente (400nm - 500nm). Observou-se também uma variação no valor da transmitância ao longo do espectro de radiação com aproveitamento entre 70% e 80% da luz incidente entre 500nm e 800nm. Verificou-se uma boa transmitância para o filme obtido pelo tratamento hidrotérmico e pela secagem, com valor superior ao obtido pela amostra calcinada.

A diminuição da transmitância nos filmes tratados a temperaturas superiores também foi verificada por Mechiakh et al (2007) em suas pesquisas. Saini et al (2003) estudou a variação das propriedades ópticas de filmes finos de TiO<sub>2</sub> produzidos pelo processo sol-gel e tratados a diferentes temperaturas e associa a diminuição da transmitância ocorrida com o aumento da temperatura à maior absorção da luz incidente gerada pelo aumento do tamanho dos grãos.

Quando comparado somente os filmes que passaram pela calcinação a 500°C (rotas C, SC, HC e SHC) tem-se curvas com o mesmo formato, mudando apenas o valor final de transmitância para cada uma, sendo um valor um pouco acima de 90% para a rota HC, seguido pelas rotas SHC, SC e C, como é visualizado na figura 48. Este resultado é explicado pelo fato do tratamento hidrotérmico aumentar a porosidade das amostras fazendo que essas funcionem como superfície anti-reflexiva, e portanto aumenta a sua transmitância.

**Figura 48 - Espectro de transmitância UV-Vis dos filmes finos de TiO<sub>2</sub> com três camadas que passaram pelas rotas C, SC, HC e SHC**



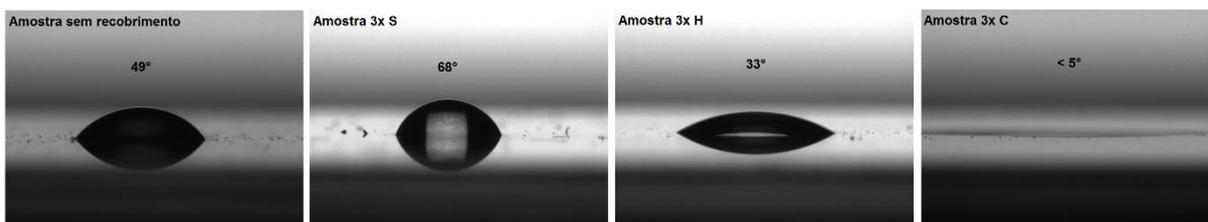
Fonte: próprio autor

#### 5.3.4 Ângulo de Contato

Foi medido o ângulo de contato, com gota de água deionizada, dos filmes de TiO<sub>2</sub> desenvolvidos no trabalho (amostras com três camadas de recobrimentos das rotas S, H, C, SH, SC, HC, SHC) antes da exposição à radiação ultravioleta e após 30 minutos de irradiação, como feito por Silva Neto (2013) e Jesus (2015) em seus trabalhos. Inicialmente, a medida do ângulo de contato foi realizada no substrato

sem recobrimento e nas amostras com três recobrimentos provenientes das rotas S, H e C, como é visualizado na figura 49.

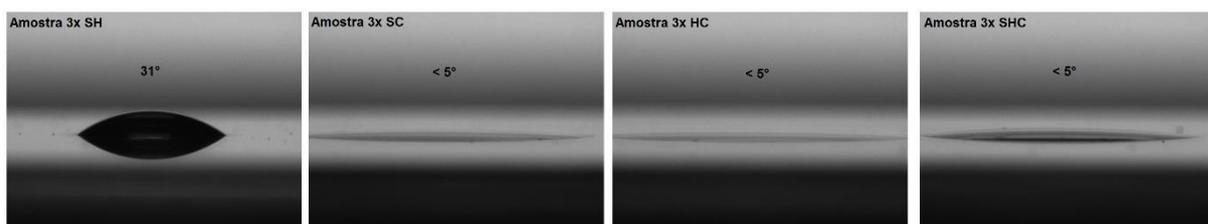
**Figura 49 - Ângulos de contato de uma gota de água sobre as superfícies das amostras sem recobrimento e rotas S, H e C**



Fonte: próprio autor

Por meio da análise da figura 57, foi possível verificar que lâminas de microscopia utilizadas como substrato apresentaram característica hidrofílica com ângulo de contato igual a  $49^\circ$ , ou seja, menor que  $90^\circ$ . Também foi possível verificar, nas amostras que não passaram pela calcinação, um ângulo de contato bastante superior em relação a que passou por esse tratamento. Foi obtido um ângulo de contato maior para a amostra S, que somente passou pela secagem, ( $68^\circ$ ). Já na amostra proveniente de tratamento hidrotérmico, amostra H, esse ângulo de contato sofreu um decréscimo, ficando em  $33^\circ$ . Na amostra calcinada, amostra C, pode-se visualizar um caráter superhidrofílico (quando o ângulo de contato é menor que  $5^\circ$ ). Após essa análise inicial foram obtidos os ângulos de contatos das amostras restantes, que incluem mais de um tratamento térmico, como é apresentado na figura 50.

**Figura 50 - Ângulos de contato de uma gota de água sobre as superfícies das amostras com três camadas de recobrimento SH, SC, HC e SHC**

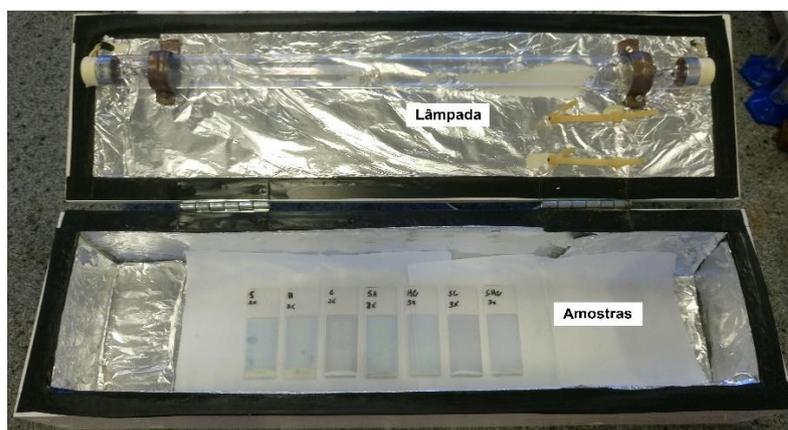


Fonte: próprio autor

Pela análise da figura 53, foi obtido um resultado bem próximo para a amostra SH, quando comparada a amostra H, com um ângulo de contato de  $31^\circ$ . Já para as demais amostras, que passaram pela calcinação (SC, HC e SHC), foi possível confirmar a característica superhidrofílica obtida anteriormente na amostra C.

Um dado importante é o fato de que na amostra S ainda não ocorreu a formação dos cristais de anatásio do  $\text{TiO}_2$  e nas amostras H e SH essa cristalização ainda se encontra em números inferiores quando comparado as amostras calcinadas. Após as verificações dos ângulos de contato, as amostras avaliadas foram expostas a radiação ultravioleta por 30 (trinta) minutos na câmara de radiação, como é apresentado na figura 51.

**Figura 51 - Amostras na câmara de radiação ultravioleta**



Fonte: próprio autor

Depois desta exposição à luz ultravioleta por 30 minutos, foi efetuada uma nova medida dos ângulos de contatos das amostras. A figura 52 apresenta estes resultados da superfície sem recobrimento e das amostras S, H e C.

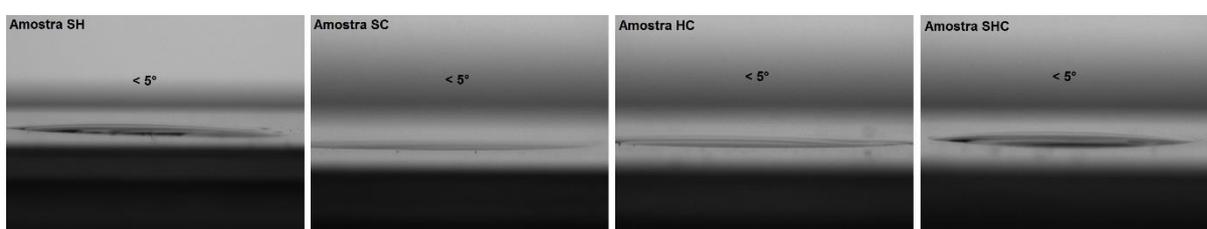
**Figura 52 - Ângulos de contato de uma gota de água sobre as superfícies das amostras sem recobrimento e rotas S, H e C após UV**



Fonte: próprio autor

Em comparação aos resultados obtidos antes da exposição à radiação ultravioleta, houve um pequeno decréscimo nos ângulos de contatos obtidos para as amostras sem recobrimento e amostra S, com valores de 44° e 66°, respectivamente. Na amostra H, agora pode-se encontrar o caráter superhidrofílico e para a amostra C essa característica permaneceu. Na figura 53 é apresentado os resultados das amostras SH, SC, HC e SHC após a exposição à luz ultravioleta.

**Figura 53 - Ângulos de contato de uma gota de água sobre as superfícies das amostras rotas SH, SC, HC e SHC após UV**



Fonte: próprio autor

O mesmo pode-se concluir na figura 56, onde agora pode-se encontrar o caráter superhidrofílico na amostra SH quando comparado à mesma amostra antes da exposição ultravioleta. Nas demais amostras (SC, HC e SHC) o caráter superhidrofílico permaneceu. Os valores de ângulo de contato antes e depois da exposição a UV, são resumidos e apresentados na tabela 12.

**Tabela 11 - Ângulos de contatos obtidos antes e depois da exposição a luz UV**

Amostras	Ângulo de contato (°)	
	Antes UV	Depois UV
Sem recobrimento	49°	44°
S	68°	66°
H	33°	< 5°
SH	31°	< 5°
C	< 5°	< 5°
SC	< 5°	< 5°
HC	< 5°	< 5°
SHC	< 5°	< 5°

Fonte: próprio autor

Estes resultados encontrados nas amostras H e SH, confirmam as propriedades que o tratamento hidrotérmico implicou, com produtos semelhantes aos encontrados nas amostras calcinadas. Os ângulos de contato com a água tão baixos após a exposição a luz ultravioleta tornam o tratamento hidrotérmico promissor para as aplicações como superfícies autolimpantes superhidrofílicas em filmes finos de  $\text{TiO}_2$ . Já na amostra S (somente seca), como já era esperado, por essa ainda se encontrar amorfa, não foi destacada a propriedade superhidrofílica depois da exposição UV.

## 6. CONCLUSÕES

Filmes finos e precipitados de  $\text{TiO}_2$  obtidos pelo processo sol-gel, utilizando uma rota com tratamento hidrotérmico a baixa temperatura em substituição a calcinação tradicional, foram desenvolvidos, caracterizados e apresentaram resultados promissores.

Foi possível observar, por meio dos resultados de DRX, os picos referentes a reflexão equivalente aos planos cristalográficos da fase anatásio, inclusive nas amostras obtidas pelo tratamento hidrotérmico (H e SH). Precipitados de  $\text{TiO}_2$  com boa cristalinidade de 36% e 55% e com tamanho médio de cristal de 6nm e 12nm foram obtidos por meio do tratamento hidrotérmico e calcinação a  $500^\circ\text{C}$  respectivamente.

Os resultados de FRX obtidos, indicaram a presença do cloro como contaminante, pois foi utilizado ácido clorídrico na obtenção da solução nas amostras que não passaram pela calcinação (S, H e SH). Nas demais amostras foi encontrado somente o  $\text{TiO}_2$ .

Os resultados de MEV, para precipitados, indicam a presença de partículas compactas. Em termos de morfologia, não se notou grandes mudanças sofridas pelas amostras que passaram pelas rotas com o processo de calcinação com a resolução e o aumento utilizados na análise.

Pela adsorção gasosa pode-se verificar uma relação direta aos tratamentos térmicos realizados. As amostras que passaram por tratamento a alta temperatura (C, SC, HC e SHC) apresentaram maior valor médio dos cristalitos (12nm), valor de área superficial menor ( $43\text{m}^2/\text{g}$ ,  $48\text{m}^2/\text{g}$ ,  $54\text{m}^2/\text{g}$ ,  $53\text{m}^2/\text{g}$ ) e tamanho médio dos poros maiores (entre 2,0nm e 2,8nm) com presença de micro e mesoporos. Já as amostras que passaram por tratamentos com temperaturas mais amenas (H e SH) apresentaram menor valor médio dos cristalitos (6nm), área superficial elevada ( $179\text{m}^2/\text{g}$  e  $167\text{m}^2/\text{g}$ ) e tamanho médio dos poros menores (0,8nm) com presença de microporos.

Pelo ensaio de capacidade fotocatalítica foi medido a diminuição da concentração de azul de metileno em função do tempo de irradiação com luz ultravioleta e verificou-se boa atividade fotocatalítica com eficiência entre 42% e 45% para as amostras calcinadas e entre 29% e 30% para as amostras obtidas pelo

tratamento hidrotérmico, cujas propriedades são essenciais para a aplicação como superfície autolimpante.

Foram obtidos filmes finos com trincas e imperfeições quando se utilizou o recobrimento com cinco camadas. Já com o recobrimento em uma e três camadas obteve-se filmes de boa qualidade, homogeneidade, transparência e sem trincas, que foi comprovado pelo ensaio MO e MEV.

Pela análise no UV-Vis foram medidas as transmitâncias dos filmes. As amostras S, H e SH apresentaram valores de transmitância entre 70% e 90%, enquanto que as amostras calcinadas apresentaram valores de transmitância menores, entre 60% a 70%.

Todas as amostras apresentaram baixo ângulo de contato após radiação UV, significando que todas as superfícies obtidas apresentaram características superhidrofílicas sob ação desta radiação.

Os produtos preparados neste trabalho foram bem-sucedidos pois mostraram ser possível se obter a cristalização da fase anatásio em temperatura moderada o que viabiliza a aplicação desta técnica em vários substratos que não podem ser submetidos a altas temperaturas. A transmitância pode ser ainda maior, caso os filmes também sejam antireflexivos. O ângulo de contato e a atividade fotocatalítica podem ser melhorados, com a maior formação de anatásio na estrutura do material e uma forma de melhorar essa característica seria aumentando o tempo do tratamento hidrotérmico nas respectivas amostras.

Um outro fator importante que vale destacar é que o tratamento hidrotérmico combinado com a calcinação beneficia o produto final conferindo melhores propriedades microestruturais e fotocatalíticas.

## 7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados encontrados são totalmente satisfatórios, pois foi possível cristalizar o produto de  $\text{TiO}_2$  a uma temperatura considerada baixa ( $120^\circ\text{C}$ ) pelo tratamento hidrotérmico e pôde-se confirmar características dessa fase pelos ensaios efetuados.

Por esse motivo o trabalho ganha grande importância abrindo o leque para futuras aplicações, como por exemplo, da utilização em substratos poliméricos e em tecidos, pois não será necessária uma calcinação a elevadas temperaturas.

A utilização do tratamento hidrotérmico para cristalização de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  desenvolvidas nesse trabalho foi desenvolvido pela primeira vez no CEFET-MG.

Este trabalho obteve menção honrosa pelo segundo lugar dentre os trabalhos apresentados no I Simpósio Brasileiro Sobre Materiais e Pesquisas Relacionadas, realizado na Universidade Federal de Juiz de Fora.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a utilização do tratamento hidrotérmico por diferentes tempos.
- Estudar a utilização do tratamento hidrotérmico em um reator.
- Utilização dessas rotas em diferentes substratos, como por exemplo, poliméricos e em tecidos.
- Trabalhar o recobrimento dos filmes com diferentes velocidades no processo dip-coating.
- Trabalhar a utilização de filmes híbridos, como por exemplo, filmes  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .
- Expor o produto obtido neste trabalho para testar suas propriedades de autolimpeza.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHRIT, P. V.; BADILESCU, S.; LOTTICI, P. P.; BRUNING, R. Low temperature sol-gel preparation of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  thin films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.24, n.2, p.247-252, 2002.

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

BLANCHARD, C. R., Atomic force microscopy. **The Chemical Educator**, v.1, n.5, p. 1-8, New York, 1996.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. 3. ed. San Diego: Academic Press, 1990.

CALIA, A.; LETTIERI, M.; MASIERI, M.; PAL S. Limestones coated with photocatalytic  $\text{TiO}_2$  to enhance building surface with self-cleaning and depolluting abilities. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 1036-1047, 2017.

CALLISTER, W. D. Jr. et. al. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

ÇAMURLU, H. E.; KESMEZ, O.; BURUNKAYA, E.; ARPAÇ, E. Sol-gel preparation and characterization of anti-reflective and self-cleaning  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  double-layer nanometric films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 93, p. 1833–1839, 2009.

CUNHA R. R.; FERREIRA, A. M.; SILVA, A. G.; JESUS, M. A. Estudo da deposição de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  por solgel e evaporação e-beam. **Congresso Anual da ABM**, v. 70, p. 828–837, 2015.

DUMONT, M. **Desenvolvimento de aluminas- $\gamma$  mesoporosas dopada com céria e zircônia pelo processo sol-gel para aplicações em catalisadores**

**automotivos**. 2016. 195f. Tese (Doutorado) – Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais.

DUMONT, M.; NUNES, E.; VASCONCELOS, W. Use of A design-of-experiments approach for preparing ceria-zirconia-alumina samples by sol-gel process. **Ceramics International**, v. 42, p. 9488-9495, 2016.

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

KASEMI, M.; MOHAMMADIZADEH, M. Superhydrophilicity and photocatalytic activity of sol-gel deposited nanosized titania thin films. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 6432-6437, 2011.

GORAL, M.; KOTOWSKI, S.; NOWOTNIK, A. PS-PVD deposition of thermal barrier coatings. **Surface & Coatings Technology**, v.237, p.51-55, 2013.

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

HOUARD, M.; BERTHOMÉ, G.; JOUD, J. C.; LANGLET, M. Enhanced cleanability of super-hydrophilic TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite surfaces prepared via a sol-gel route. **Surface Science**, v.605, p. 456-462, 2011.

JESUS, M. A. **Desenvolvimento de superfícies autolimpantes superhidrofílicas e fotocatalíticas obtidas pela deposição de filmes finos de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> pelo método sol-gel**. 2015. 125f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2015.

LEYVA-PORRAS, C.; TOXQUI-TERAN, A.; YOSHIDA, M. Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by an acid assisted solegel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v.647, p.627-636, 2015.

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

MELIAN, E. P.; DIAZ, O. G.; RODRIGUEZ, J. M. Effect of hydrothermal treatment on structural and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> synthesized by sol-gel method. **Applied Catalysis A: General**, v. 411-412, p. 153-159, 2012.

MIAO, H.; HU, X.; LI, C.; SUNA, Q.; YUANYUAN, H. Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanostructure films and their photoelectrochemical properties. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 418-424, 2015.

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

OMRI, A.; BENZINA, M.; BENNOUR, F. Industrial application of photocatalysts prepared by hydrothermal and sol-gel methods. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.21, p.356-362, 2015.

PAKDEL, E.; DAOUD, W. A.; WANG, X. Self-cleaning and superhydrophilic wool by TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite. **Applied Surface Science**, v. 275, p. 397-402, 2013.

RASOULNEZHAD, H.; KAVEI, G.; K., AHMADIA, K.; RAHIMIPOUR, M. R. Combined sonochemical/CVD method for preparation of nanostructured carbon-doped TiO<sub>2</sub> thin film. **Applied Surface Science**, v.408, p.1-10, 2017.

RODRIGUES, C. H. M.; TONIATO, M. The influence of deposition parameters in the morphology of electrolytes for SOFC based on 8YSZ films deposited by spray pyrolysis. **Cerâmica**, v. 59, p. 451-459, 2013.

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

SECK, E.I.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M.; MELIAN, E. P. Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through sol–gel and sol–gel–hydrothermal synthesis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.400, p.31-40, 2013.

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

SILVA NETO, J. T. **Propriedades ópticas e estruturais de filmes finos de TiO<sub>2</sub> produzidos pelo processo sol-gel**. 99f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2013

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

SING, K. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). **Pure and Applied Chemistry**, 57, 1985. 603-619. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY Technical Reports and Recommendations.

SIMÊNCIO, E. C. A. **Preparação e caracterização de filmes finos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Zr obtidos pelo processo de sol-gel**. 2009. 67f. Dissertação (Mestrado) – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009

SMART, L.; MOORE, E. **Solid state chemistry: an introduction** 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.

TAHERI-NASSAJ, E.; BIGLU, Y. F. G. Investigation of phase separation of nanocrystalline anatase from TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> thin film. **Ceramics International**, v. 39, p. 2511–2518, 2013.

TAN, B.; GAO, B.; GUO J. A comparison of TiO<sub>2</sub> coated self-cleaning cotton by the sols from peptizing and hydrothermal routes. **Surface & Coatings Technology**, v. 232, p. 26–32, 2013.

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

VIANA, M. M. **Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO<sub>2</sub> e de Ag/TiO<sub>2</sub> produzidos pelo processo sol-gel**. 2011. 138f. Tese (Doutorado) – Ciências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2011.

WONG, C. L.; TAN, Y. N.; MOHAMED, A. R. A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 1669-1680, 2011.