

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**  
**CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAI**

CAMILA DANTAS VIEIRA

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓTICAS DE FILMES DE  $\text{TiO}_2$  EM SUBSTRATOS  
DE VIDRO OBTIDOS VIA SOL-GEL E RECOBRIMENTO *DIP-COATING*.**

BELO HORIZONTE

2018

CAMILA DANTAS VIEIRA

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓTICAS DE FILMES DE  $\text{TiO}_2$  EM SUBSTRATOS  
DE VIDRO OBTIDOS VIA SOL-GEL E RECOBRIMENTO *DIP-COATING*.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Marcello Rosa Dumont

BELO HORIZONTE

2018

CAMILA DANTAS VIEIRA

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓTICAS DE FILMES DE  $\text{TiO}_2$  EM SUBSTRATOS  
DE VIDRO OBTIDOS VIA SOL-GEL E RECOBRIMENTO *DIP-COATING*.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
no Curso de Graduação em Engenharia de  
Materiais do Centro Federal de Educação  
Tecnológica de Minas Gerais como requisito  
parcial para obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia de Materiais.

Aprovado em:   /   /

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont – Orientador

---

Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Danielle Marra de Freitas

Dedico este trabalho à minha mãe (*in memorian*), irmã, pai, avó, namorado e a todos que de alguma forma fizeram parte da minha formação e desta conquista.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelas conquistas até o momento e por muitas que ainda virão.

À minha família, pelo amor, apoio e por acreditarem em mim desde o início.

Ao Matheus, meu namorado, pela ajuda, suporte e por me incentivar a me tornar uma pessoa melhor a cada dia.

Aos meus amigos, por facilitarem essa jornada, mesmo que muitos deles não façam mais parte dela.

Ao professor Marcello, pela orientação e atenção durante a execução deste trabalho.

Ao Rafael, pela ajuda na execução do trabalho, durante a síntese e recobrimento das amostras.

Aos funcionários do laboratório de Química do CEFET-MG, e à aluna de mestrado Cláudia que me ajudou com as análises de FTIR.

Aos funcionários do DEMAT, e ao CEFET-MG que me proporcionou sete anos e meio de muita aprendizagem

## RESUMO

A engenharia de superfícies é um campo de estudos cujo objetivo é alterar, convenientemente, as propriedades de uma superfície de forma a conferir ao substrato novas propriedades. Essas novas características podem permitir uma melhor performance e/ou redução de custo de um material, dentre outras características. Neste trabalho foi utilizado um método de modificação de superfícies, o recobrimento por filmes finos de dióxido de titânio, a fim de alterar as propriedades óticas de transmitância e absorção da radiação do vidro. Esse filme torna a superfície capaz de absorver ou transmitir determinados comprimentos de onda do ultravioleta ao infravermelho. As amostras foram obtidas via síntese sol-gel e técnica de recobrimento *dip-coating*, variando-se o número de camadas e o tratamento térmico. Foram realizadas caracterizações de espectroscopia de ultravioleta-visível e de infravermelho para a análise das propriedades óticas dos filmes obtidos. Verificou-se que, para todas as amostras recobertas a transmitância teve uma redução com relação à amostra sem recobrimento, revelando a característica protetora do  $\text{TiO}_2$ . Conclui-se que o  $\text{TiO}_2$  pode ser eficaz na diminuição da transmitância de vidros, porém as aplicações para cada tipo de recobrimento, considerando-se a quantidade de camadas e o tipo de tratamento térmico, devem ser analisadas criteriosamente conforme as necessidades.

Palavras-chave: Dióxido de titânio. Filmes finos. Sol-gel. *Dip-coating*. Superfícies óticas seletoras.

## **ABSTRACT**

Surface engineering is a field of study whose purpose is to conveniently change the properties of a surface in order to give the substrate new properties. These new features can allow better performance and / or material cost reduction, among other characteristics. In this paper, a method of surface modification, the coating of titanium dioxide thin films, was used in order to alter the optical properties of transmittance and absorption of radiation in glass. This film makes the surface capable of absorbing or transmitting certain wavelengths from ultraviolet to infrared. The samples were obtained by sol-gel synthesis and dip-coating technique, varying the number of layers and the heat treatment. Ultraviolet-visible and infrared spectroscopy were performed to analyze the optical properties of the obtained films. It was verified that, for all coated samples, the transmittance had a reduction with respect to the sample without coating, revealing the protective characteristic of  $\text{TiO}_2$ . It is concluded that  $\text{TiO}_2$  can be effective in reducing glass transmittance, but the applications for each type of coating, considering the number of layers and the type of the heat treatment, should be carefully analyzed as required.

Key words: Titanium dioxide. Thin films. Sol-gel. Dip-coating. Optical selector surfaces.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 01-Esquema do processo de gelatinização para sistemas coloidais. ....                            | 16 |
| Figura 02-Esquema do processo de gelatinização para sistemas poliméricos.....                           | 17 |
| Figura 03-Alcóxido metálico TEOS precursor do processo sol-gel para obtenção do SiO <sub>2</sub> ....   | 18 |
| Figura 04-Alcóxido metálico TTIP precursor do processo sol-gel para obtenção do TiO <sub>2</sub> . .... | 18 |
| Figura 05-Esquema de agregação das partículas coloidais durante o processo sol-gel.....                 | 21 |
| Figura 06-Estágios do revestimento <i>dip-coating</i> .....                                             | 23 |
| Figura 07-Arranjo molecular do TiO <sub>2</sub> . ....                                                  | 24 |
| Figura 08-Estrutura da fase rutilo do dióxido de titânio.....                                           | 26 |
| Figura 09-Estrutura da fase anatase do dióxido de titânio. ....                                         | 26 |
| Figura 10-Espectros da radiação solar do ultravioleta ao infravermelho. ....                            | 29 |
| Figura 11-Fluxograma da metodologia do trabalho. ....                                                   | 31 |
| Figura 12-Esquema de preparação da solução sol-gel.....                                                 | 33 |
| Figura 13-Esquema de preparação do substrato. ....                                                      | 33 |
| Figura 14-Fluxograma de atividades das amostras 1C, 1S, 3C e 3S.....                                    | 34 |
| Figura 15-Amostra 1S. ....                                                                              | 38 |
| Figura 16-Amostra 3S. ....                                                                              | 38 |
| Figura 17-Amostra 1C.....                                                                               | 39 |
| Figura 18-Amostra 3C.....                                                                               | 39 |
| Figura 19-Espectros de transmitância das amostras na região do UV-vis. ....                             | 40 |
| Figura 20-Espectros de transmitância das amostras na região do infravermelho.....                       | 46 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| Tabela 01-Fases Cristalinas do $\text{TiO}_2$ . .....     | 25 |
| Tabela 02-Especificações dos equipamentos utilizados..... | 32 |
| Tabela 03-Amostras obtidas e suas características.....    | 35 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                  |                                                        |
|------------------|--------------------------------------------------------|
| SiO <sub>2</sub> | Dióxido de silício.                                    |
| T                | Transmitância                                          |
| TEOS             | Tetraetoxissilano ou tetraetilortosilicato.            |
| TiO <sub>2</sub> | Dióxido de titânio ou titânia.                         |
| TTIP             | Isopropóxido de titânio ou tetraisopropilortotitanato. |
| UV               | Ultravioleta                                           |
| UV-vis           | Ultravioleta-visível                                   |

## SUMÁRIO

|                                                                                           |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>                                                                 | <b>12</b> |
| <b>2 OBJETIVO .....</b>                                                                   | <b>14</b> |
| <b>2.1 Objetivos Gerais.....</b>                                                          | <b>14</b> |
| <b>2.2 Objetivos Específicos .....</b>                                                    | <b>14</b> |
| <b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                                                      | <b>15</b> |
| <b>3.1 O Processo Sol-gel.....</b>                                                        | <b>15</b> |
| 3.1.1 <i>Definição .....</i>                                                              | <i>15</i> |
| 3.1.2 <i>Sistema Coloidal .....</i>                                                       | <i>16</i> |
| 3.1.3 <i>Componentes da solução sol-gel.....</i>                                          | <i>17</i> |
| 3.1.4 <i>Transição sol-gel.....</i>                                                       | <i>19</i> |
| 3.1.5 <i>Técnica de deposição de filme finos pelo processo sol-gel: Dip-coating. ....</i> | <i>21</i> |
| <b>3.2 Titânia .....</b>                                                                  | <b>23</b> |
| 3.2.1 <i>Propriedades da titânia.....</i>                                                 | <i>23</i> |
| 3.2.3 <i>Sol-gel de titânia .....</i>                                                     | <i>27</i> |
| 3.2.3 <i>Revestimentos de titânia em vidros .....</i>                                     | <i>28</i> |
| <b>3.3 Espectros da radiação solar .....</b>                                              | <b>28</b> |
| <b>4 METODOLOGIA.....</b>                                                                 | <b>31</b> |
| <b>4.1 Materiais .....</b>                                                                | <b>31</b> |
| <b>4.2 Preparação da solução sol-gel .....</b>                                            | <b>32</b> |
| <b>4.3 Preparação do substrato .....</b>                                                  | <b>33</b> |
| <b>4.4 Processo de recobrimento <i>dip-coating</i> .....</b>                              | <b>34</b> |
| <b>4.5 Tratamentos térmicos.....</b>                                                      | <b>34</b> |
| 4.5.1 <i>Secagem das placas.....</i>                                                      | <i>35</i> |
| 4.5.2 <i>Calcinação das placas .....</i>                                                  | <i>35</i> |
| <b>4.6 Caracterização .....</b>                                                           | <b>35</b> |

|                                                                               |           |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.6.1 Espectroscopia de Ultravioleta-visível (UV-vis).....                    | 36        |
| 4.6.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..... | 36        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                                        | <b>37</b> |
| <b>5.1 Solução sol-gel e obtenção dos filmes de titânia .....</b>             | <b>37</b> |
| <b>5.2 Espectroscopia de Ultravioleta-visível .....</b>                       | <b>40</b> |
| 5.2.1 Análise geral para todo o espectro (200 nm a 800 nm).....               | 40        |
| 5.2.2 Análise para o intervalo UV-C.....                                      | 41        |
| 5.2.3 Análise para o intervalo UV-B.....                                      | 42        |
| 5.2.4 Análise para o intervalo UV-A.....                                      | 43        |
| 5.2.5 Análise para o intervalo de luz visível .....                           | 43        |
| 5.2.6 Análise para o intervalo IR-A .....                                     | 45        |
| <b>5.3 Espectroscopia de Infravermelho .....</b>                              | <b>45</b> |
| <b>6 CONCLUSÕES.....</b>                                                      | <b>48</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                                       | <b>50</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A busca pela economia de energia e corte de gastos está se tornando uma questão, cada vez mais presente e que pesa nas decisões na hora de se escolher o melhor tipo de material para uma determinada aplicação. Isso não é diferente na área da construção civil, arquitetura e automotiva em que o uso de vidros espectralmente seletivos pode permitir projetos de edifícios e automóveis mais eficientes energeticamente, além de proteger os indivíduos contra os raios ultravioleta e proporcionar ambientes mais confortáveis. O uso de um vidro com propriedades ótica seletoras, ou seja, que bloqueia a passagem de parte da radiação ultravioleta e radiação infravermelha, enquanto permite alta transmitância para a luz visível, reduz a quantidade do uso de ar condicionado e luz artificial, além de proteger contra os perigos dos raios UV (CANNAVALE *et al*, 2009).

O emprego da engenharia de superfícies, como principal finalidade de alterar as propriedades de um material a fim de conferir à ele propriedades específicas melhorando a sua performance de acordo com a aplicação, vem se mostrando uma solução de baixo custo e grande eficácia na Engenharia de Materiais. A utilização do dióxido de titânio como recobrimento em superfícies de vidros tem tido cada vez mais demanda, uma vez que este recobrimento traz ao vidro além das propriedades óticas seletoras já mencionadas, outras propriedades singulares como hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade (afinidade ou não afinidade com a água), fotodegradação ou fotocatalise, propriedades autolimpantes, dentre outras (CUNHA *et al*, 2015). As propriedades óticas do dióxido de titânio se devem, principalmente, ao fato de que este material tem características protetoras contra os raios ultravioleta nas superfícies e produtos em que se encontram, pois absorvem a luz nessa faixa de radiação e em outras (GÁZQUEZ *et al*, 2016).

Um filme de titânia pode ser sintetizado em uma superfície pela técnica de síntese de materiais conhecida como sol-gel, que é capaz de produzir materiais com elevada pureza a baixas temperaturas e baixo custo, e possibilidade de utilizar uma variedade de precursores e técnicas para deposição produzindo formas variadas. Um dos aspectos tecnológicos mais importantes do processo sol-gel, é que antes da formação do gel, a solução é ideal para a formação de filmes finos (BRINKER *et al.*, 1990; LEVY *et al*, 1995).

Uma das técnicas de deposição de materiais utilizadas para o processo de síntese sol-gel é o processo *dip-coating*, que consiste no revestimento por imersão do substrato na solução. Esse método produz filmes com extensa área de revestimento a baixos custos de equipamento e produção, além da simplicidade (BRINKER *et al.*, 1990).

Foi observado, em trabalhos anteriores, que os revestimentos de titânia em lâminas de vidro são capazes de reduzir a transmitância do vidro para o intervalo de comprimento de onda do ultravioleta ao visível. Dessa maneira, visando obter uma análise mais detalhada quanto ao comportamento ótico desses filmes para um espectro de luz mais amplo, foi feita uma avaliação desde a radiação ultravioleta até a infravermelha.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 Objetivos Gerais

Avaliar as propriedades óticas de superfícies de vidro recobertas com dióxido de titânio pelo processo de síntese sol-gel e método de recobrimento *dip-coating*.

### 2.2 Objetivos Específicos

Produzir uma solução sol-gel para a síntese de filmes finos de titânia.

Recobrir lâminas de vidro com finas camadas de titânia pelo método *dip-coating* via rota sol-gel, variando o número de camadas e o tratamento térmico.

Avaliar os resultados de transmitância das lâminas recobertas para os comprimentos de onda do ultravioleta ao visível.

Avaliar a característica seletora de radiação eletromagnética dos filmes de titânia e sua possível aplicação em vidros.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O Processo Sol-gel

##### 3.1.1 Definição

O processo Sol-gel refere-se a uma rota de síntese de materiais cerâmicos ou híbridos em que, durante o processo, ocorre a transição do sistema sol para o sistema gel. Essa transição parte de uma solução coloidal (sol) para um estado semi-sólido rico em líquido (gel) formando macromoléculas, que ocupam toda a solução, por meio de alterações físico-químicas na suspensão e formação de ligações de polimerização inorgânica (ALFAYA *et al.*, 2001; BRINKER *et al.*, 1990).

Segundo Cunha *et al.* (2015) essa técnica de síntese de materiais produz materiais com elevada pureza a baixas temperaturas. Além disso, permite a formação de microestruturas entrelaçadas e mais homogêneas quimicamente, obtenção de materiais em várias formas, como partículas, monólitos, filmes finos, dentre outros e obtenção de materiais com diferentes composições. O método sol-gel é utilizado por um número crescente de cientistas e pesquisadores devido à sua versatilidade que permite a preparação de um grande número de materiais utilizando-se uma variedade de precursores e técnicas para se obter formas diversas (LEVY *et al.*, 1995).

Os produtos do processo sol-gel podem apresentar propriedades interessantes como elevada dureza, resistência térmica e mecânica, alta porosidade, resistência química e alta pureza, como já citado (BRINKER *et al.*, 1990). Esses produtos podem ser obtidos em diversas formas como fibras, filmes, sólidos ou compósitos devidos às propriedades reológicas do sol e do gel que permitem técnicas como eletrofiação, revestimento por imersão (também chamado de dip-coating) e impregnação (LIVAGE *et al.*, 1989).

O uso de equipamentos simples e de baixo custo é uma das principais vantagens dessa técnica, além do controle preciso da morfologia, da espessura e da área dos filmes formados, e a utilização de baixa temperatura de processamento e sem desperdícios. No entanto, a instabilidade das soluções obtidas e dos reagentes precursores e a produção de resíduos líquidos são umas das principais desvantagens (SILVA, 2001; WANG *et al.*, 2009).

O processo sol-gel para a obtenção de revestimentos em vidros já é bastante difundido, uma vez que o processo apresenta elevada velocidade e se mostra totalmente adequado para a produção contínua (CUNHA *et al*, 2015).

### 3.1.2 Sistema Coloidal

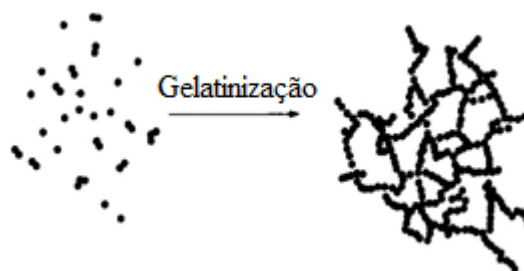
Um sistema coloidal é uma dispersão heterogênea com partículas de dimensões muito pequenas - de 1 nm a 1000 nm - o que resulta em forças gravitacionais desprezíveis, em que as interações dominantes são as de van der Waals e eletrostáticas. Originalmente, o termo colóide é usado para macromoléculas que não passam através de membranas porosas (BRINKER *et al*, 1990).

O sistema sol, uma das fases de um colóide, é uma dispersão estável de partículas coloidais em um líquido, com dimensões entre 1 nm e 100 nm, em que o disperso (substância em menor quantidade) é um sólido e o dispersante (substância em maior quantidade) é um líquido (HENCH *et al*, 1990; HIRATSUKA *et al*, 1994).

Já o gel, a outra fase do colóide, é formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais ou poliméricas - sendo um gel coloidal ou um gel polimérico - que tem em seus interstícios uma fase líquida. Essa estrutura contínua do sólido com líquido em seu interior, proporciona a elasticidade do gel. No gel, o disperso é um líquido e o dispersante é um sólido. As partículas do gel possuem dimensões maiores que as do sol, até 1000 nm (BRINKER *et al*, 1990).

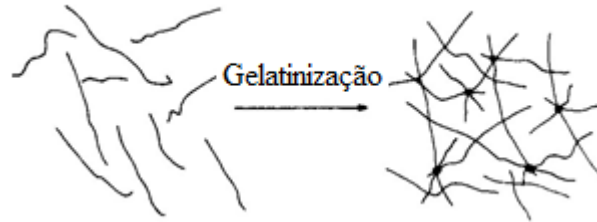
Nas figuras 1 e 2 são representados os processos de gelatinização (formação do gel). Na figura 1 é mostrado um gel coloidal, resultante da aglomeração linear de partículas primárias, e na figura 2 é mostrado um gel polimérico, resultado de interações entre longas cadeias poliméricas lineares.

**Figura 01-Esquema do processo de gelatinização para sistemas coloidais.**



Fonte: HIRATSUKA *et al.*, 1994 (adaptado).

**Figura 02-Esquema do processo de gelatinização para sistemas poliméricos.**



Fonte: HIRATSUKA *et al.*, 1994 (adaptado).

Os géis podem ser classificados em 4 categorias ou combinações de substâncias: estruturas lamelares bem ordenadas; redes poliméricas covalentes desordenadas; redes poliméricas formadas por agregação física desordenadas e estruturas particularmente desordenadas (HENCH *et al*, 1990).

### 3.1.3 Componentes da solução sol-gel

Segundo Cunha *et al* (2015), são utilizados alguns componentes principais na preparação de uma solução para o processo sol-gel, que são essenciais para as reações de polimerização inorgânica, e formação das macromoléculas do gel. São eles:

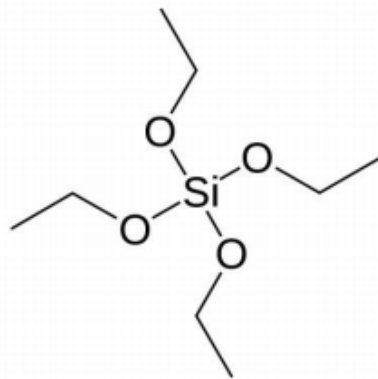
- Precursores;
- Solvente;
- Água;
- Catalisador;
- Estabilizante.

Os precursores são a fonte dos óxidos que se desejam sintetizar por meio da técnica sol-gel. Os mais utilizados são os alcóxidos metálicos, pois reagem prontamente com a água, por serem ácidos de Lewis fortes, e capazes de sofrer hidrólise mais facilmente. Outros precursores, menos utilizados atualmente, são os alcóxidos de silício, no entanto resultam em reações de hidrólise 105 vezes mais lentas que as reações de hidrólise dos alcóxidos metálicos. Essa velocidade de reação pode ser aumentada com a adição de catalisadores (NASCIMENTO, 2007).

Podem ser utilizados, também, como precursores, outros compostos capazes de gerar óxidos, como ânions acetilacetonatos, oxalatos, acetatos, cloretos e nitratos metálicos como sais de cloreto, nitratos, sulfetos, entre outros (ALFAYA *et al*, 2001).

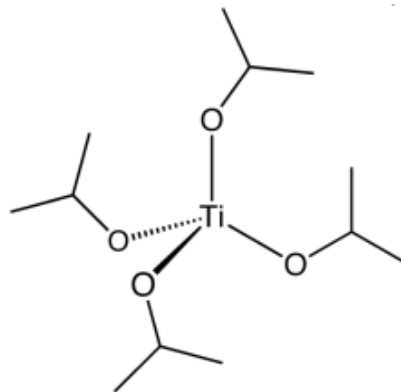
Um dos precursores mais utilizados para a produção de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) é o tetraetoxissilano ou tetraetilortosilicato (TEOS), e para a produção de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o isopropóxido de titânio ou tetrakis(isopropil)ortotitanato (TTIP) (CUNHA *et al*, 2015). Esses precursores alcóxidos metálicos estão representados nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

**Figura 03-Alcóxido metálico TEOS precursor do processo sol-gel para obtenção do  $\text{SiO}_2$ .**



Fonte: CUNHA *et al*, 2015.

**Figura 04-Alcóxido metálico TTIP precursor do processo sol-gel para obtenção do  $\text{TiO}_2$ .**



Fonte: CUNHA *et al*, 2015.

Outro componente essencial é o solvente, que tem como função evitar a separação inicial das fases durante o processo sol-gel, controlar a concentração da água e do precursor e possibilitar a obtenção de uma solução inicial homogênea - por meio de um solvente comum à água e ao precursor, sendo este, geralmente, um álcool -, uma vez que a água e o precursor podem ser

imiscíveis. A água e o precursor influenciam diretamente na velocidade de formação do gel. A água tem como principal função auxiliar as reações de hidrólise dos precursores (LEVY *et al*, 1995). Segundo Brinker *et al*. (1990) quanto maior for a razão de água, maior é a velocidade da reação de hidrólise.

Os catalisadores são utilizados para acelerar as reações de hidrólise e garantir que elas sejam completas, além de acelerar as reações de condensação dentro de uma faixa de pH de 2 a 10. Os mais utilizados são os ácidos minerais, amônia, ácido acético, hidróxido de potássio, aminas, ácido fluorídrico, entre outros. Os ácidos minerais mais fortes são melhores catalisadores, já que diminuem o tempo de gelificação. O pH ótimo para os catalisadores ácidos é 4 e para os básicos é 8 (BRINKER *et al.*, 1990).

Em alguns casos, é utilizado um estabilizante, como a acetilcetona e dietanolamina, a fim de controlar as reações de hidrólise, como por exemplo para reações de obtenção de titânia (CUNHA *et al*, 2015).

#### 3.1.4 Transição sol-gel

Basicamente, a transição da fase de sol para a fase gel se dá por meio de reações de polimerização inorgânica. Essas ligações são formadas em duas etapas, as reações de hidrólise do alcóxido seguidas pela condensação das espécies hidratadas, que formam as partículas coloidais ou cadeias poliméricas, obtendo-se o sol. Apesar das reações de condensação só serem possíveis após a hidrólise dos precursores, esses dois tipos de reações acontecem simultaneamente, o que torna o processo complexo. Em seguida, a interação dessas partículas coloidais ou das cadeias poliméricas entre si forma a fase gel (HENCH *et al*, 1990).

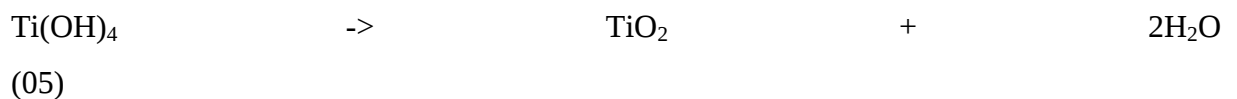
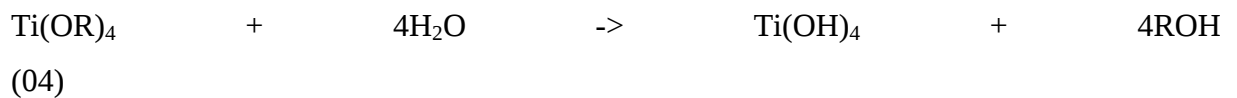
A primeira etapa consiste na hidrólise dos grupos alcóxidos por substituição nucleofílica de grupos alcóxidos (O-R) por grupos hidroxila (O-H). Essa etapa está representada pela equação 1, em que M representa o metal, e R o radical:



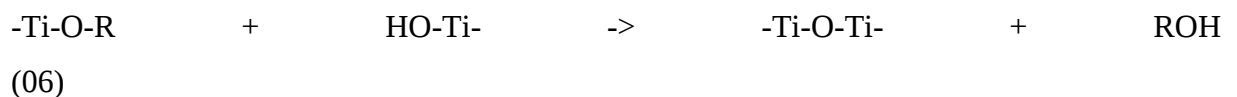
Na segunda etapa há a condensação dos grupos  $M(OH)_n$  formando ligações Metal-Oxigênio-Metal, água ou álcool. As equações 02 e 03 representam as reações de condensação aquosa e alcoólica, respectivamente (BRINKER *et al.*, 1990).



Utilizando o isopropóxido de titânio ou tetraisopropilortotitanato (TTIP), para a obtenção do dióxido de titânio, temos as seguintes reações:

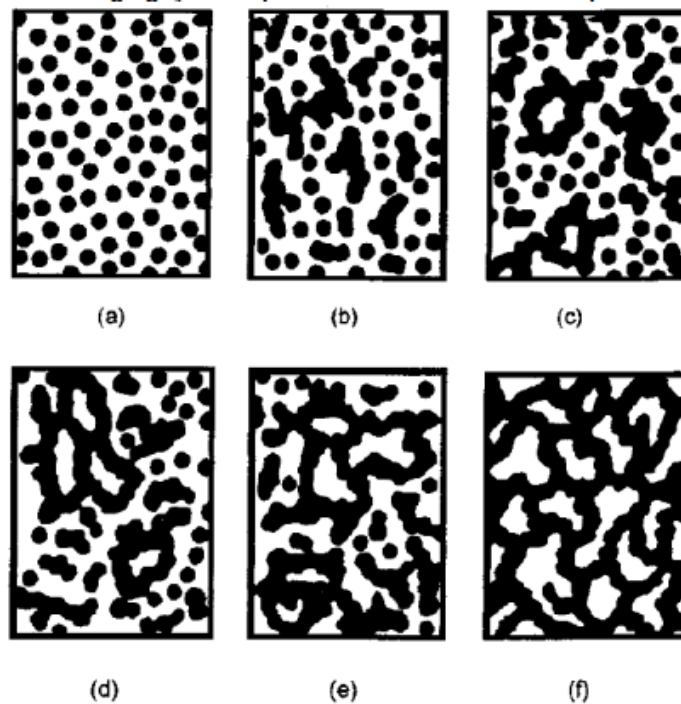


Ou



Na figura 5 é apresentado um esquema de formação da estrutura do gel durante a transição do processo sol-gel (HIRATSUKA *et al.*, 1994; WANG *et al.*, 2009). As etapas são explicadas abaixo e representadas pelas letras de (a) a (f):

**Figura 05-Esquema de agregação das partículas coloidais durante o processo sol-gel.**



Fonte: BRINKER *et al*, 1990.

(a): Inicialmente há partículas coloidais formando a fase sol;

(b) e (c): Há a formação de ramificações por meio de ligações entre as partículas, e formação de um microgel;

(d): Essa rede cresce até ocupar cerca de metade do volume da solução, formando a fase gel. A viscosidade tende ao infinito;

(e): As cadeias continuam a crescer, incorporando mais partículas coloidais ao redor, até formar uma rede contínua por toda a solução;

(f): Uma rede contínua ocupa todo o volume.

### *3.1.5 Técnica de deposição de filme finos pelo processo sol-gel: Dip-coating.*

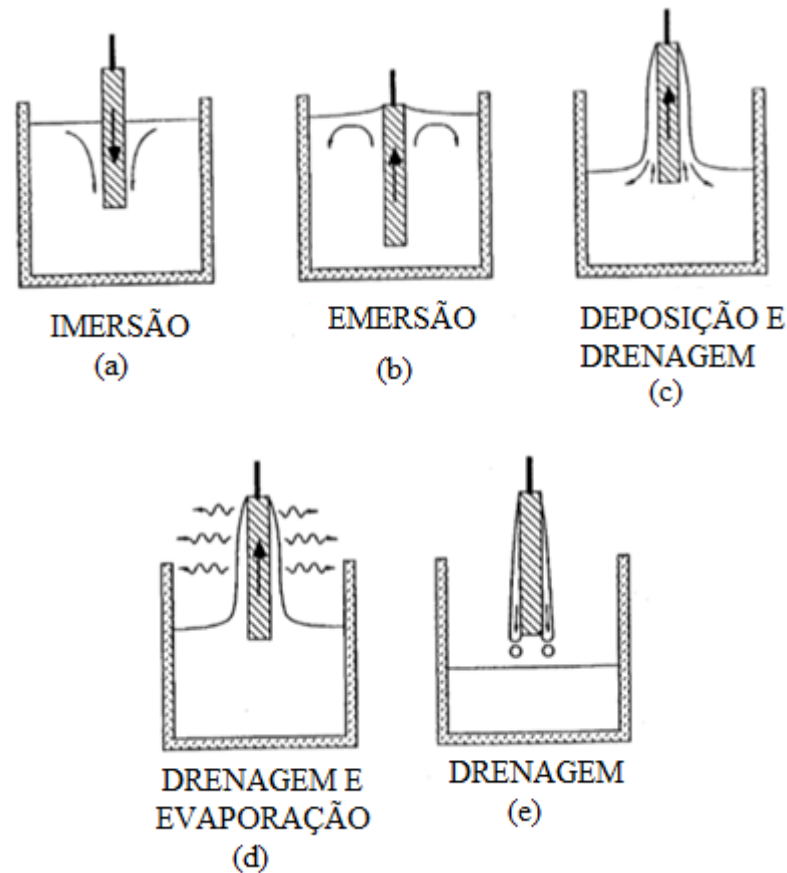
Um filme de sol-gel pode ser aplicado como revestimento em uma superfície por técnicas diferentes. Um dos aspectos tecnológicos mais importantes do processo sol-gel, é que antes da formação do gel, a solução é ideal para a formação de filmes finos (BRINKER *et al.*, 1990).

Filmes finos e transparentes de titânia podem ser feitos por diferentes métodos como métodos de fase de vapor como deposição química de vapor (CVD), evaporação reativa e por feixe de elétrons e pulverização catódica ou *sputtering*. No entanto, o método sol-gel para a produção do óxido se mostra mais vantajoso, já que é possível ter maior controle da microestrutura do filme (CARDOSO *et al*, 2016; GARZELLA *et al*, 2000).

As técnicas de deposição de filmes finos mais utilizadas são: *dip-coating* (revestimento por imersão), *spin-coating*, spray e eletrodeposição. Após a deposição do filme em um substrato, ocorre a contração do volume do mesmo devido à evaporação da água e do solvente, o que pode gerar tensão interna. Essa tensão interna pode resultar em trincas, e para evitá-las é necessário que se tenha um bom controle das condições de formação do filme durante a sua deposição no substrato (WANG *et al*, 2009).

A técnica de *dip-coating* consiste no revestimento por imersão do substrato na solução. O método *dip-coating* produz filmes com extensa área de revestimento e baixos custos de equipamento e produção. O processo é dividido em 5 etapas: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação (BRINKER *et al.*, 1990). Na figura 6 é esquematizada a técnica de *dip-coating* e suas etapas.

**Figura 06-Estágios do revestimento *dip-coating*.**



Fonte: BRINKER *et al.*, 1990 - adaptado.

O substrato após descer no sentido da solução arrasta o líquido em uma camada limite e a mesma se divide em duas (figuras 6-a e 6-b). Ao subir, deixando a solução, a camada interna se move para cima com o substrato, enquanto que a camada externa retorna para o banho (figura 6-c). Em seguida, a medida que o substrato deixa a solução, ocorre a drenagem da mesma simultaneamente à evaporação do solvente (figura 6-d). Após sair totalmente da solução o substrato é drenado (figura 6-e). Se for utilizado um solvente volátil, a etapa de evaporação irá acompanhar todas as etapas desde a saída do substrato da solução (BRINKER *et al.*, 1990).

## 3.2 Titânia

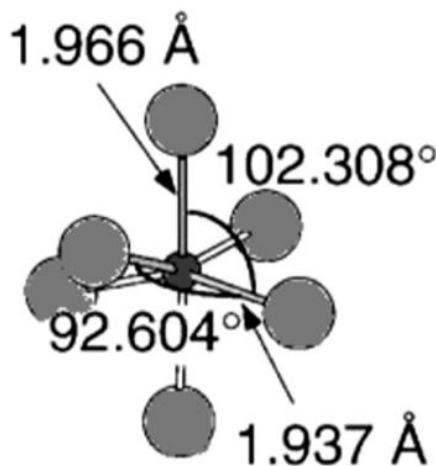
### 3.2.1 Propriedades da titânia

A titânia (ou dióxido de titânio) é um material sólido inorgânico, branco e opaco. Por apresentar tais características, é muito utilizada na produção de pigmentos para a indústria de revestimentos (óticos e autolimpantes), sendo o pigmento branco mais utilizado no mundo, apresentando 57 % de sua produção destinada a essas indústrias (FELTRIN *et al*, 2013).

É o pigmento branco mais utilizado, pois é capaz de dispersar a luz visível proporcionando brilho, alvura e opacidade aos revestimentos. Além disso, é utilizado na fotocatalise, como, por exemplo, no tratamento de água e efluentes, degradando muitos produtos orgânicos que são perigosos, atuando, dessa maneira, como fungicida, bactericida, viricida e agente esterilizador. Outras aplicações são na indústria de adesivos, papéis e papelões, plásticos e borrachas, tintas de impressão, catalisadores, cerâmicas (muito utilizado na composição de vidros, esmaltes para porcelanas e metais) e nas indústrias farmacêuticas e de cosméticos, entre outras (FELTRIN *et al*, 2013; VIANA, 2006; GÁZQUEZ *et al*, 2016).

A molécula de dióxido de titânio possui cada átomo de titânio ligado a 6 átomos de oxigênio, e cada átomo de oxigênio ligado a 3 átomos de titânio. A figura 7 apresenta uma molécula de dióxido de titânio com seus ângulos de ligação, em que a bola mais escura representa o átomo de titânio e as mais claras os átomos de oxigênio.

**Figura 07-Arranjo molecular do  $\text{TiO}_2$ .**



Fonte: FELTRIN *et al*, 2013.

As principais propriedades do  $\text{TiO}_2$  são: elevada estabilidade química (em uma ampla faixa de pH), elevada resistência térmica e resistência à corrosão, baixa condutividade de elétrons – o que faz desse óxido um ótimo protetor anti-corrosivo para substratos metálicos –, alta

tenacidade, elevado ponto de fusão, elevado índice de refração, alta capacidade de dispersão (como já citado) e fotoestabilidade (VIANA, 2006; WANG *et al*, 2009).

Este material cerâmico é encontrado na natureza em três fases cristalinas: anatase, rutilo e broquito. Na tabela 1 são apresentadas essas três fases cristalinas e suas principais características.

**Tabela 01-Fases Cristalinas do TiO<sub>2</sub>.**

| <b>Fases<br/>Cristalinas</b> | <b>Átomos por<br/>células unitárias<br/>(z)</b> | <b>Arranjo</b> | <b>Parâmetros de<br/>Rede/Å</b> | <b>Densidade<br/>g/cm<sup>-3</sup></b> |
|------------------------------|-------------------------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------------------------------|
| <b>Anatase</b>               | 4                                               | Tetragonal     | a=b=3,783<br>c=9,510            | 3,895                                  |
| <b>Broquito</b>              | 8                                               | Ortorrômbica   | a=9,166<br>b=5,436<br>c=5,135   | 4,123                                  |
| <b>Rutilo</b>                | 2                                               | Tetragonal     | a=b=4,593<br>c=2,959            | 4,274                                  |

Fonte: Viana, 2006 (adaptado).

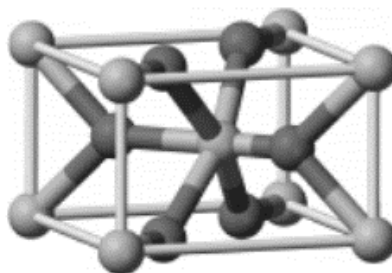
As duas formas comerciais do dióxido de titânio são a anatase e o rutilo. A fase anatase, também conhecida como octaedrina, é encontrada na natureza na cor castanha e utilizada apenas em algumas aplicações específicas. É a fase que possui maior atividade fotocatalítica, e é metaestável, ou seja, se transforma irreversivelmente na fase rutilo quando há a presença de impurezas na matéria prima que origina o TiO<sub>2</sub> ou dependendo do modo de preparo utilizado. A anatase é uma fase muito instável a altas temperatura, por isso a sua aplicação em cerâmicas é limitada (já que o processamento das cerâmicas exige altas temperaturas). A titânia, na forma anatase, é empregada principalmente na indústria de papel, fibras e cerâmicas, por ser menos abrasiva. A titânia comercial apresenta cerca de 75 % da fase anatase e 25 % da fase rutilo. O tamanho médio das partículas de anatase é 25 nm e das de rutilo é 85 nm (GÁZQUEZ *et al*, 2016, OHNO *et al*, 2001; SALEIRO *et al*, 2010; TSAI e TENG, 2004).

A fase rutilo, é a fase sintetizada pelo processo sol-gel. É encontrada nas cores vermelho e prata sendo uma fase termodinamicamente mais estável que a anatase, e mais utilizada comercialmente, uma vez que pode dispersar a luz mais eficientemente e tem maior

durabilidade (por esses motivos é muito empregada na indústria de tintas e plásticos). Essa capacidade maior de dispersar a luz é devida ao seu maior índice de refração levando a um maior poder opacificante. As nanoestruturas de rutilo se apresentam transparentes para a luz visível e com propriedades refletoras para a luz ultravioleta (ORLIKOWSKI *et al*, 2012; FELTRIN *et al*, 2013).

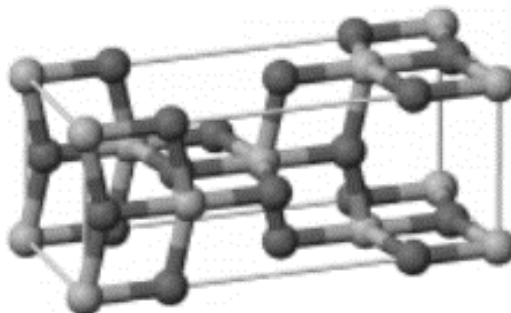
Nas figuras 8 e 9 estão representadas as estruturas das fases rutilo e anatase do dióxido de titânio, respectivamente, em que as bolas mais escuras representam o oxigênio e as bolas mais claras representam o titânio.

**Figura 08-Estrutura da fase rutilo do dióxido de titânio.**



Fonte: FELTRIN *et al*, 2013.

**Figura 09-Estrutura da fase anatase do dióxido de titânio.**



Fonte: FELTRIN *et al*, 2013.

Os pigmentos de dióxido de titânio têm características protetoras contra os raios ultravioleta (UV) nas superfícies e produtos em que se encontram, pois absorvem a luz na faixa da região do UV. A fase rutilo absorve ondas com comprimentos menores que 400 nm (comprimento de onda correspondente à radiação UV), absorvendo, também, os raios que estão ligeiramente mais próximos a faixa da luz visível. Já a fase anatase absorve ondas menores que 350 nm. Apesar disso, a fase anatase é 10 vezes mais eficiente na absorção de luz (GÁZQUEZ *et al*, 2016).

Existem diferentes formas de produzir o dióxido de titânio, que são pela sulfatação, cloretação e pelo método sol-gel. Na sulfatação, o minério bruto de titânio reage com ácido sulfúrico levando a reações de digestão, hidrólise e calcinação e posterior moagem da titânia. Esse método de produção é ideal para a produção comercial, e gera uma grande quantidade de rejeitos de sulfato de ferro. Já a cloretação, é mais utilizada, pois gera menos resíduos, em que o rutilo reage com o cloro gasoso na presença de coque, levando a processos de oxidação, calcinação e posterior moagem para controle da granulometria. O método sol-gel é uma forma de sintetizar quimicamente o dióxido de titânio em laboratório (GÁZQUEZ *et al*, 2016; FELTRIN *et al*, 2013).

### 3.2.3 Sol-gel de titânia

Existem algumas maneiras de se obter uma solução sol-gel de titânia variando-se os reagentes e as condições de reação. Podem ser feitos dissolvendo o precursor Titanato de Sódio em ácido clorídrico (HCl) concentrado, com adição de uma base fraca como  $K_2CO_3$  (carbonato de potássio),  $(NH_4)_2CO_3$  (carbonato de amônio) ou  $Na_2CO_3$  (carbonato de sódio) a fim de evitar pH muito baixo (LIVAGE *et al*, 1989).

Segundo Livage *et al* (1989), estudos mais recentes utilizam a rota metal-orgânica para a formação de sol-gel de titânia, por meio de precursores alcóxidos de  $Ti(OR)_4$ . Géis monolíticos de titânia (com apenas uma fase) podem ser obtidos por esses precursores e catalisadores de ácido inorgânico, ou pela modificação química dos alcóxidos de titânio com ácido acético, acetilcetona ou peróxido de hidrogênio.

As partículas coloidais da solução sol-gel de titânia são cristalinas e formadas pela fase anatase ou rutilo, o que vai depender do pH e da natureza dos contra-íons (LIVAGE *et al*, 1989).

Segundo Garzella *et al* (2000), as vantagens dos filmes de dióxido de titânio produzidos pelo processo sol-gel são as seguintes:

- Apresentam propriedades imutáveis com o tempo, uma vez que o precursor do óxido é totalmente hidrolisado e condensado para produzir o filme;
- Formam, facilmente, filmes livres de trincas e rachaduras;
- Possuem propriedades facilmente controladas pela variação das razões molares dos reagentes.

### 3.2.3 Revestimentos de titânia em vidros

A titânia apresenta boas propriedades para ser utilizada em aplicações de recobrimento, já que confere ao substrato características particulares (WANG *et al*, 2009).

Os filmes finos de  $\text{TiO}_2$  apresentam aplicações específicas como, por exemplo, em filtros ultravioleta para materiais óticos e de embalagem, em revestimentos antirreflexo para células fotovoltaicas e coletores de aquecimento solar, em fotocatalisadores para purificação e tratamento de água, efluentes e ar, e em filmes cerâmicos finos ou membranas com porosidade controlada e sensores integrados de umidade, como foi verificado no trabalho de Garzella *et al* (2000).

Filmes de dióxido de titânio, como já mencionado, funcionam bem como revestimentos óticos. Dessa maneira, uma das principais aplicações dos vidros revestidos com óxidos é em vidros de janelas e fachadas de edifícios. Nesses casos, a transmissão de luz é controlada de acordo com a exposição solar de forma a minimizar o uso de ar condicionado, diminuindo os custos com resfriamento no verão. Outras aplicações dos revestimentos de óxidos, que vierem depois das aplicações óticas, são em filmes eletrônicos, protetores, membranas e sensores (BRINKER *et al.*, 1990).

Os revestimentos óticos podem alterar a reflectância, transmitância ou absorção de radiação de substratos de vidro. A reflectância corresponde à fração de energia solar que é refletida em uma superfície/interface em relação à energia incidente. A Transmitância corresponde à fração de energia solar que atravessa uma superfície/interface em relação à energia incidente (BRINKER *et al.*, 1990).

## 3.3 Espectros da radiação solar

A maior parte de toda a energia que chega e incide sob a superfície da Terra, cerca de 99,97 %, é originada do Sol, sendo o restante de outras estrelas, interior da Terra, lâmpadas e combustão. Essa energia pode ser transferida por meio dos processos de condução, convecção e radiação. A radiação se propaga por meio de ondas eletromagnéticas, cuja particularidade é se propagar no vácuo não necessitando de um meio material para a sua transferência. As

ondas eletromagnéticas têm as seguintes características: comprimento de onda, frequência, período e velocidade, sendo esta última constante, de 300.000 km/s, no vácuo e variando conforme o meio (CARVALHO *et al.*, 20015).

Para se entender melhor o conceito de radiação, é importante o entendimento de algumas propriedades dos materiais. São elas: emissividade, absortividade, refletividade e transmissividade. A emissividade compara o poder emissivo de um corpo qualquer com o poder emissivo do corpo negro à mesma temperatura. Absortividade relaciona a fração da radiação incidente que foi absorvida pelo corpo com relação ao feixe incidente. Refletividade relaciona a fração da radiação incidente que foi refletida pelo corpo com relação ao feixe incidente. E por último, a transmissividade relaciona a fração da radiação incidente que foi transmitida pelo corpo com relação à radiação incidente (CALLISTER, 2007; Cosmetic Innovation, 2015).

O Sol emite radiação em comprimentos de ondas acima de 150 nm. No entanto, o olho humano só consegue enxergar a radiação na faixa dos comprimentos de ondas de, aproximadamente, 400 nm a 760 nm, denominada região visível e quando a radiação visível atravessa um prisma, ela é separada em suas cores equivalentes. Abaixo de 400 nm é denominada radiação ultravioleta e, acima de 760 nm, de radiação infravermelha. A radiação ultravioleta, com comprimentos de onda menores que 400 nm, possui elevada energia. Já a radiação infravermelha, possui comprimentos de onda acima de 760 nm, e é mais conhecida como calor (CARVALHO *et al.*, 20015). A proporção de radiação solar em diferentes regiões do espectro que incide sob a superfície terrestre é de 7 % para a radiação ultravioleta, 43 % para a luz visível, 49 % para a luz infravermelha e 1 % para outros tipos. O espectro de radiação solar é esquematizado na figura 10 (Cosmetic Innovation, 2015).

**Figura 10-Espectros da radiação solar do ultravioleta ao infravermelho.**



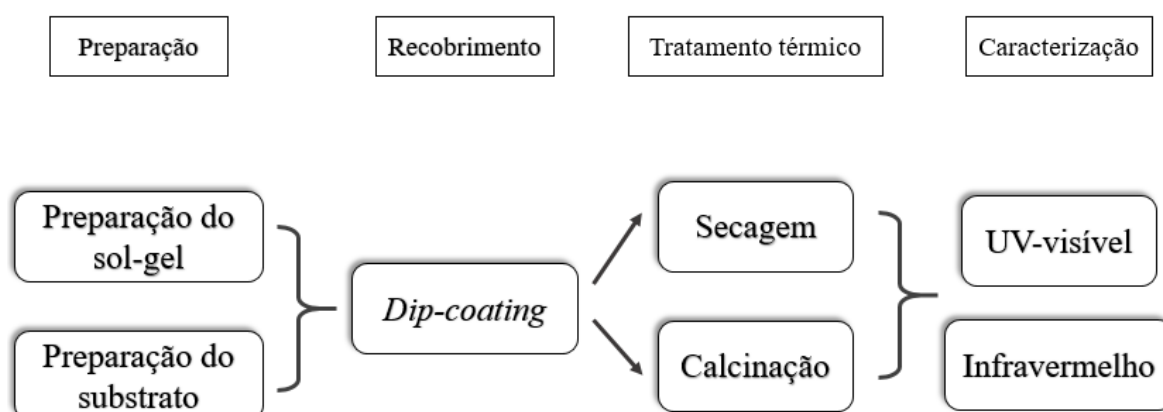
Fonte: Cosmetic Innovation, 2015.

A propriedade de cor, é percebida pelo olho humano, pois a cor observada em um material é resultado da combinação de comprimentos de onda, dentro do intervalo visível, que são transmitidos. Para um material transparente, e incolor, a absorção de luz é uniforme para todo o espectro de luz visível, como acontece nos vidros inorgânicos de alta pureza. Para materiais coloridos, como por exemplo o rubi, ocorrem picos de absorção na região azul-violeta e na região amarelo-verde, e a luz que é transmitida combinada à luz reemitida, proporciona ao rubi a cor vermelha (CALLISTER, 2007).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A obtenção de filmes finos de titânia em substratos de vidro foi possível por meio do método de síntese via sol-gel utilizando a deposição pelo método *dip-coating*. A figura 11 representa um esquema das atividades realizadas:

**Figura 11-Fluxograma da metodologia do trabalho.**



Fonte: Próprio autor.

### 4.1 Materiais

Para a preparação da solução sol-gel foram utilizados os seguintes reagentes:

- **Precursor:** Isopropóxido de Titânio (IV) ( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ), com concentração de 97 %, da marca *Aldrich Chemistry*;
- **Solvente:** Isopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ), com concentração de 99,5 %, da *Aldrich Chemistry*;
- **Estabilizante:** Acetilcetona P.A. ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ), da *Aldrich Chemistry*;
- **Controlador de pH:** Ácido Clorídrico ( $\text{HCl}$ ), com concentração de 37 %, da *Vetec Química Fina*.

Para o substrato foram utilizadas lâminas para microscópio de vidro borossilicato lisas, de 2 mm de espessura e dimensões 25,4 mm x 76,2 mm, da marca *Global Glass*.

Os equipamentos utilizados para a obtenção e caracterização dos filmes são mostrados na tabela 2.

**Tabela 02-Descrição dos equipamentos utilizados.**

| <b>Equipamento</b>                 | <b>Modelo</b>                                          | <b>Fabricante</b>                             |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Agitador Magnético com Aquecimento | 752 A                                                  | FISATOM<br>Equipamento<br>Científicos<br>LTDA |
| <i>Dip-coating</i>                 | MA 765                                                 | Marconi                                       |
| Espectrofotômetro UV-Vis           | Cary 50                                                | VARIAN                                        |
| Estufa e Incubadora                | Heratherm<br>OGS180 –<br>250°C                         | Themo<br>Scientific                           |
| Espectrofotômetro de Infravermelho | IRPrestige-<br>21                                      | Shimadzu                                      |
| Forno mufla digital                | SP1200<br>Com 1<br>Rampa e 1<br>Patamar -<br>220 Volts | SP Labor                                      |

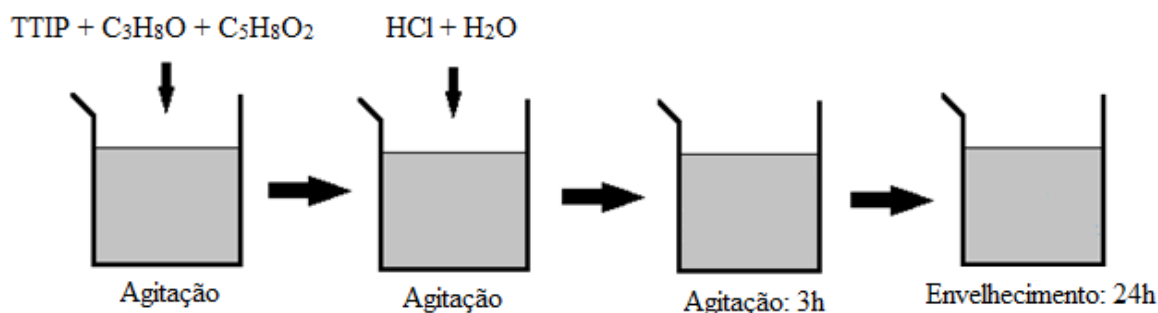
Fonte: Próprio autor.

#### **4.2 Preparação da Solução sol-gel**

A solução sol-gel foi produzida conforme a metodologia do artigo de Cunha *et al.* (2015) Silva Neto (2013), em que foram estudadas a deposição de filmes finos de TiO<sub>2</sub> pelo processo sol-gel em substratos de vidro.

Primeiramente, houve a mistura sob agitação magnética do isopropóxido de titânio (precursor), do álcool isopropílico (solvente) e da acetilcetona (estabilizante). Em seguida, foi adicionada a água e o pH foi ajustado para 2 com a adição do ácido clorídrico (controlador de pH), também sob agitação à temperatura ambiente. A solução foi mantida sob agitação por 3 horas e envelhecida por 24 horas, também em temperatura ambiente. A rota de produção da solução está representada na figura 12.

**Figura 12-Eschema de preparação da solução sol-gel.**



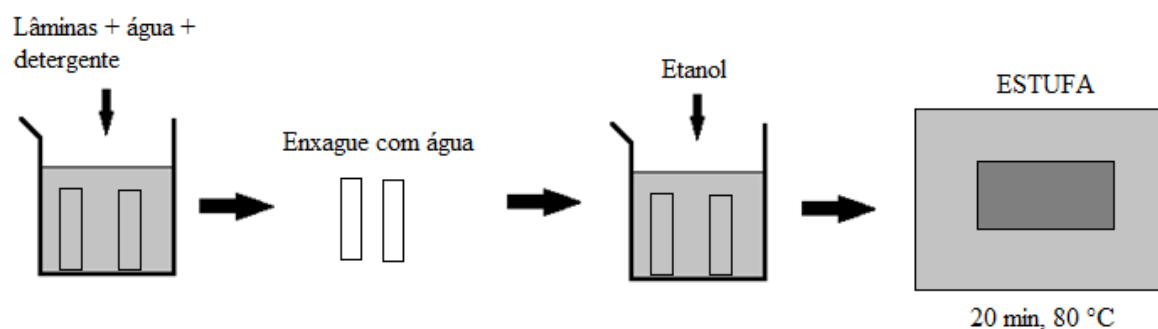
Fonte: Próprio autor.

### 4.3 Preparação do substrato

A preparação do substrato foi feita a fim de retirar as impurezas superficiais como partículas e poeira. Para isso, as lâminas de vidro foram mergulhadas em um béquer com água deionizada e detergente neutro e deixadas por cerca de 5 minutos. Após, as lâminas foram enxaguadas abundantemente com água deionizada, e em seguida mergulhadas em um béquer com etanol 95 % onde foram deixadas por cerca de 5 minutos.

Em seguida, os substratos foram retirados e secados em estufa *Thermo Scientific* por 20 minutos a  $80^\circ\text{C}$  para a secagem completa antes de serem posicionadas no equipamento de *dip-coating*. O esquema de preparação do substrato está representado na figura 13.

**Figura 13-Eschema de preparação do substrato.**



Fonte: Próprio autor.

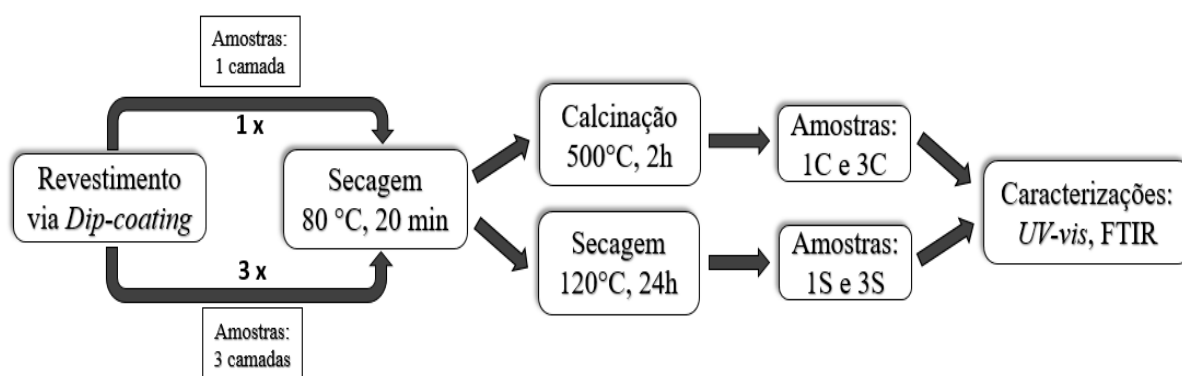
#### 4.4 Processo de recobrimento *dip-coating*

O equipamento utilizado para o processo de recobrimentos das lâminas de vidro por imersão foi o *Dip-Coater Marconi®* Modelo MA 765. Foi utilizada uma velocidade controlada de imersão e emersão da amostra na solução sol-gel de 1 mm/s. Foram realizados recobrimentos com 1 e com 3 camadas da solução sol-gel. Duas lâminas foram recobertas com 3 camadas de titânia e outras duas lâminas forma recobertas com apenas uma camada de titânia.

Após cada recobrimento, que durou cerca de 2 minutos, as lâminas foram secadas em estufa a 80 °C por 20 minutos para a evaporação do solvente. Após a última deposição, as lâminas passaram por tratamentos térmicos distintos: tratamento térmico à baixa temperatura denominado de secagem e calcinação.

As sequências das atividades realizadas estão apresentadas no fluxograma da figura 14.

**Figura 14-Fluxograma de atividades das amostras 1C, 1S, 3C e 3S.**



Fonte: Próprio autor.

#### 4.5 Tratamentos térmicos

A fim de melhorar o grau de cristalinidade dos filmes formados, e degradar e evaporar possíveis reagentes residuais na síntese da titânia as amostras foram submetidas a dois tratamentos térmicos distintos, de secagem e de calcinação.

#### 4.5.1 Secagem das placas

Duas amostras (1 e 3 camadas do filme de titânia) foram submetidas ao processo de secagem. As amostras foram submetidas à temperatura de 120 °C durante 24 horas, em estufa *Thermo Scientific* modelo *Heratherm OGS 180 – 250 °C*.

#### 4.5.2 Calcinação das placas

A calcinação, também, foi realizada com o mesmo número de amostras com as mesmas características das amostras que foram submetidas à secagem. Foi utilizado um forno mufla Modelo SP1200 da SPLabor à temperatura de 500 °C por 2h, e o resfriamento, até a temperatura ambiente, aconteceu dentro do forno, a fim de evitar a formação de trincas na superfície do filme devido ao choque térmico.

Foram obtidas quatro amostras, duas amostras com apenas uma camada do filme e duas com três camadas do filme, e nomeadas de acordo com o número de camadas (1 ou 3) e com o tipo de tratamento térmico a que foram submetidas (secagem ou calcinação), conforme está mostrado na tabela 3.

**Tabela 03-Amostras obtidas e suas características.**

| <b>Amostra</b> | <b>Número de Camadas</b> | <b>Tratamento térmico</b> |
|----------------|--------------------------|---------------------------|
| <b>1C</b>      | 1                        | Calcinação                |
| <b>3C</b>      | 3                        | Calcinação                |
| <b>1S</b>      | 1                        | Secagem                   |
| <b>3S</b>      | 3                        | Secagem                   |

Fonte: Próprio autor.

#### 4.6 Caracterização

A fim de determinar as propriedades óticas dos filmes de TiO<sub>2</sub>, foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia de Ultravioleta-visível (UV-vis) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). O

objetivo dos espectros de absorção (UV-vis e FTIR) é medir a capacidade dos filmes em absorver ou não a radiação de um intervalo de comprimento de onda.

#### *4.6.1 Espectroscopia de Ultravioleta-visível (UV-vis)*

Foi utilizado o espectrofotômetro de Ultravioleta-visível *Varian Cary 50*. A partir do espectrofotômetro *UV-vis* foi possível caracterizar a amostra obtendo-se um espectro de transmitância (T) e/ou absorbância dos filmes na região do ultravioleta ao visível numa faixa de comprimento de onda de 200 nm a 1000 nm.

#### *4.6.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

Foram obtidas as características de absorção e transmitância dos filmes de titânia na região do infravermelho, de número de onda de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  no modo de reflexão total atenuada (ATR), no espectrômetro IR Prestige-21 da Shuimadzu.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Solução sol-gel e obtenção dos filmes de titânia

A obtenção dos filmes de titânia por meio da técnica sol-gel utilizando-se o método de *dip-coating* para produzir o recobrimento, se mostrou adequada e eficaz.

A solução sol-gel obtida se mostrou estável, mesmo após algumas semanas da sua produção, já que não apresentou nenhuma mudança visual na sua aparência e coloração. A solução apresentou-se transparente com coloração amarelada - típico de uma solução precursora de  $\text{TiO}_2$  com acetilacetona - homogênea e sem formação de precipitados e aglomerados, ideal para a formação de filmes finos por síntese via sol-gel. A estabilidade e homogeneidade da solução confirma a reprodutibilidade da rota desenvolvida por Silva Neto (2013) e utilizada por Cunha *et al* (2015). Os mesmos resultados, quanto às características da solução, foram encontrados por Cunha *et al.* (2015).

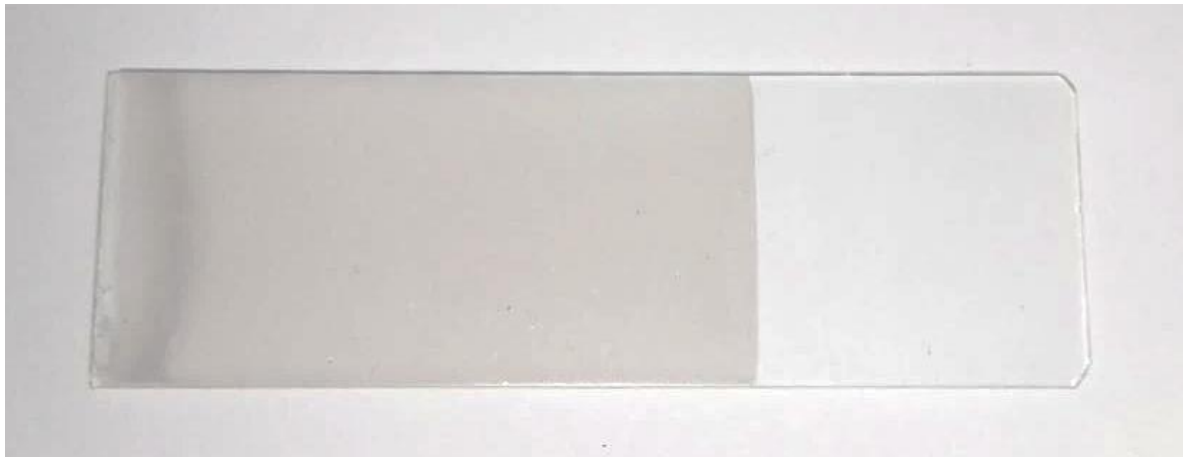
O processo de recobrimento via dip-coating se mostrou ideal para a formação dos filmes finos de titânia. As amostras produzidas por essa técnica se mostraram, visualmente, livres de trincas e poros, aderentes e transparentes. Durante o processo de recobrimento, foi possível observar na fase de drenagem a fase de evaporação acontecendo simultaneamente, assim como encontrado na bibliografia e abordado por Brinker *et al.* (1990). Nesta fase ocorre a evaporação somente de parte dos solventes que acontece à temperatura ambiente, sendo que a maior parte da evaporação e degradação dos componentes resultantes da síntese da titânia acontece durante os tratamentos térmicos.

Após cada secagem em estufa, que ocorreu após cada recobrimento, não foi observada nenhuma alteração na aparência dos filmes. Além disso, os filmes de titânia mantiveram a mesma aparência, mesmo após, cerca de, 3 meses, da que apresentaram imediatamente após os recobrimentos e tratamentos térmicos.

Após os tratamentos térmicos de secagem e calcinação, foi observado que na amostra 3C (3 camadas e calcinada) o filme apresentou ligeiro embaçamento no centro da amostra, podendo ser originado de algum resíduo ou sujeira que estava no forno. No entanto, tomou-se o cuidado de realizar as análises na porção da amostra que não estava embaçada. As outras amostras não apresentaram nenhuma alteração na aparência após o tratamento térmico.

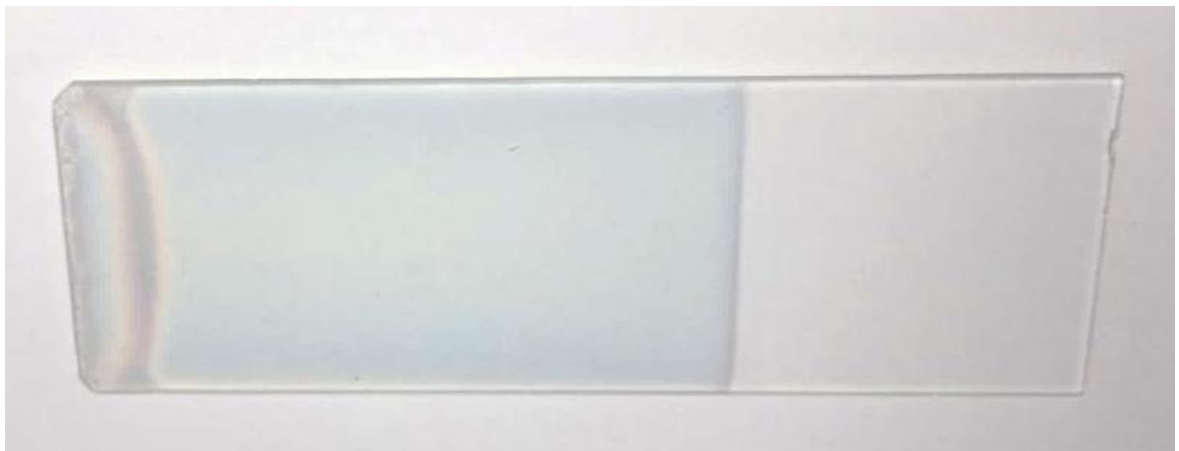
Adicionalmente, os filmes apresentaram uma leve coloração dependente do número de camadas (1 ou 3). As amostras com 3 camadas se apresentaram mais azuladas do que as amostras com 1 camada, que se apresentaram mais acinzentadas e amareladas, no entanto a coloração amarelada não apareceu tão evidente nas fotos das figuras 15 e 16. Além da coloração diferente, as amostras 3S e 3C apresentaram maior iridescência, ou seja, uma série de reflexos brilhantes e coloridos. Já as amostras 1S e 1C se mostraram levemente mais escuras e amareladas, como já citado, e com menor iridescência. Nas figuras 15, 16, 17 e 18 é possível observar essa característica nas 4 amostras, e diferenciar a separação entre o vidro recoberto com o filme de titânia e o vidro sem recobrimento.

**Figura 15-Amostra 1S.**



Fonte: Próprio autor.

**Figura 16-Amostra 3S.**



Fonte: Próprio autor.

**Figura 17-Amostra 1C.**



Fonte: Próprio autor.

**Figura 18-Amostra 3C.**



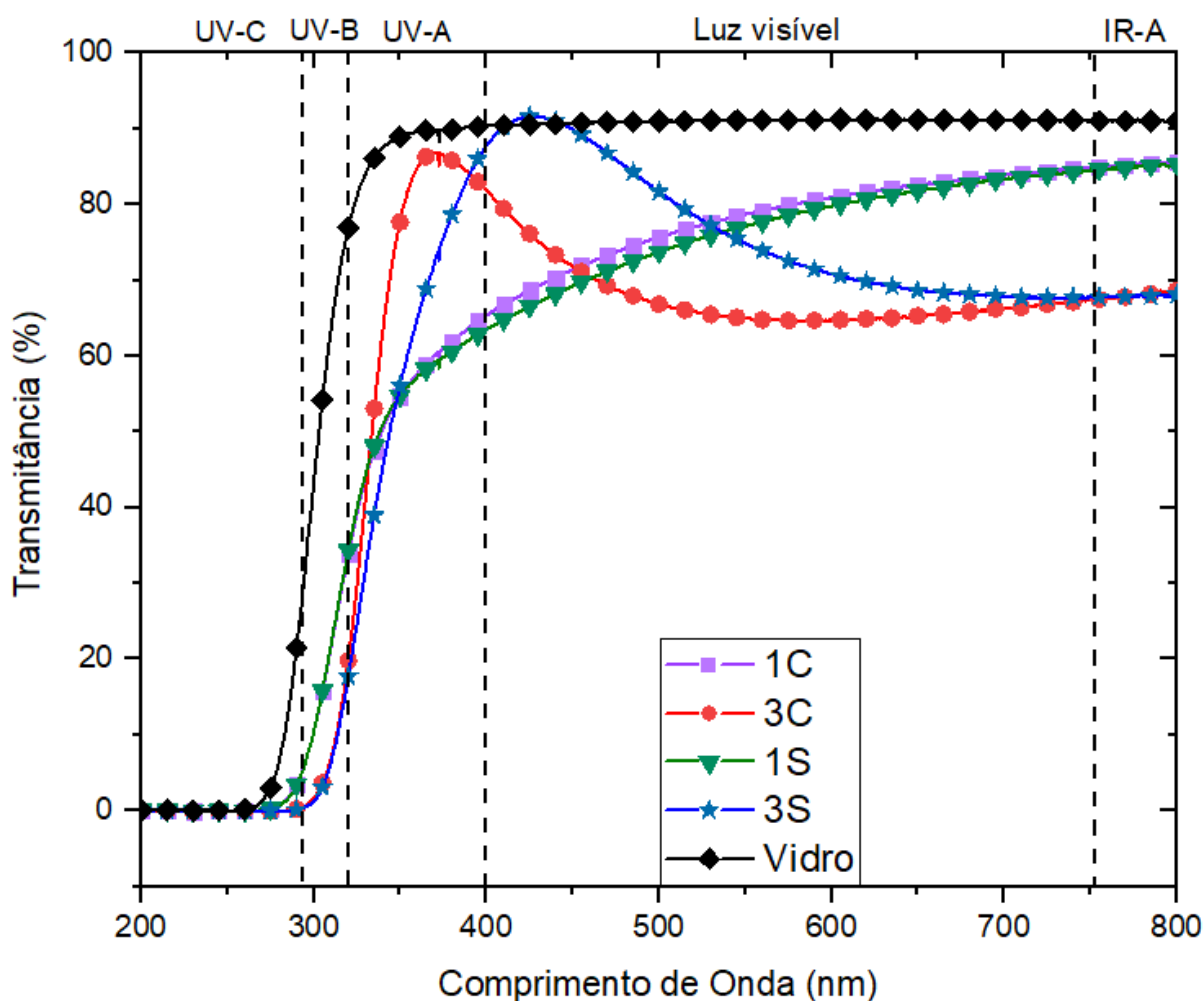
Fonte: Próprio autor.

A característica de aumento da iridescência, que está diretamente ligada ao aumento da reflexão, é proporcional ao aumento do número de camadas de  $\text{TiO}_2$ , conforme observado. Esse resultado, também foi observado por Cunha (2015), uma vez que o aumento da quantidade de  $\text{TiO}_2$  aumenta o índice de refração do filme e, conseqüentemente, os torna mais reflexivos. Uma maior característica reflexiva, conseqüente de maior quantidade de titânia, implica em menor transmitância dos filmes, como espera-se que ocorra nos filmes com 3 camadas, com relação aos filmes com 1 camada.

## 5.2 Espectroscopia de Ultravioleta-visível

Os espectros de transmitância (T) das 4 amostras de vidro recobertas com os filmes de titânia, na região do ultravioleta ao visível, estão apresentados no gráfico da figura 19. Foi analisada a transmitância de uma amostra sem revestimento (vidro), para efeito comparativo das propriedades.

**Figura 19-Espectros de transmitância das amostras na região do UV-vis.**



Fonte: Próprio autor.

### 5.2.1 Análise geral para todo o espectro (200 nm a 800 nm)

A partir dos resultados obtidos por meio da análise do gráfico de Transmitância (%) versus Comprimento de Onda (nm), é possível observar que a transmitância, ou a porcentagem de luz da região do comprimento de onda do ultravioleta ao visível que atravessa a amostra,

diminui, para todas as amostras, com a adição do recobrimento de titânia. Com outras palavras, a absorção da radiação, nesse intervalo de comprimento de onda, aumenta com relação ao vidro sem recobrimento. Isso é possível, porque, segundo vários autores, a titânia tem característica protetora na região do ultravioleta, já que absorve intrinsecamente parte da luz nessa faixa de comprimento de onda, consequentemente, não deixando a luz atravessar o vidro, ou ser transmitida através dele (Blanco *et al.*, 2015; Cunha *et al.*, 2015; Gázquez *et al.*, 2016).

Para as amostras com uma camada de  $\text{TiO}_2$ , foram encontrados, no trabalho de Silva Neto (2013) e Cunha *et al.* (2015), resultados de transmitância UV- vis semelhantes ao da figura 19, com a mesmo padrão de crescimento da curva, para amostras calcinadas a 400 °C, 500 °C e 600 °C. Para uma camada observou-se que a temperatura de tratamento térmico não influenciou na transmitância. O mesmo não se pode dizer para amostras com 3 camadas de  $\text{TiO}_2$ , pois, nesse caso, a temperatura influenciou na transmitância. Assim como encontrado por Silva Neto (2013), para amostras com 5 camadas calcinadas, a redução na transmitância não foi constante em todo o espectro analisado, resultado semelhante à figura 19 para amostras com 3 camadas.

### 5.2.2 Análise para o intervalo UV-C

É possível observar que, para comprimentos de onda menores que, aproximadamente, 260 nm, na região do UV-C, todas as amostras apresentam 100 % de absorção da radiação ultravioleta, não deixando nenhuma fração ser transmitida através do vidro. Dessa maneira, conclui-se que esta é uma característica do próprio vidro, independentemente da presença ou não do recobrimento. Para comprimentos de onda muito baixos, até 260 nm, o próprio vidro já consegue absorver 100 % dessa radiação.

Para valores entre 260 nm e 290 nm, ainda na região do UV-C, a amostra de vidro sem recobrimento apresenta uma perda na absorção da radiação com relação às amostras recobertas. Essa redução na absorção corresponde à, aproximadamente, 24 % para o vidro puro, contra 4 % para as amostras 1C e 1S, e 0 % para as amostras 3C e 3S. Isso mostra que, para comprimentos de onda maiores que 260 nm a titânia começa a demonstrar sua característica protetora, absorvedora de radiação UV.

Os resultados para esse intervalo de radiação UV não são relevantes para a sua aplicação em vidros de janelas (que está exposto à luz do sol), por exemplo, uma vez que os raios UV-C não chegam até a atmosfera terrestre, pois são completamente absorvidos pela camada de ozônio. No entanto, eles são importantes para entender como se comporta o filme de titânia em todo o intervalo de radiação UV (CARDOSO, 2018).

### 5.2.3 Análise para o intervalo UV-B

Na região do UV-B, entre 290 nm e 320 nm, o vidro sem recobrimento continua a apresentar maior transmitância (ou menor absorção) sendo esta, crescente com o aumento do comprimento de onda, da mesma maneira que ocorre com todas as amostras. As amostras 1C e 1S apresentam mesma transmitância entre si, assim como as amostras 3C e 3S. As amostras com 1 camada de recobrimento apresentam menor absorção da radiação UV-B do que as amostras com 3 camadas de recobrimento. Este é um resultado esperado, uma vez que, o maior número de camadas representa uma maior quantidade de titânia e maior absorção da radiação ultravioleta.

Para fins de exemplificação e comparação, para o comprimento de onda de 300 nm, as amostras 1C e 1S têm T de cerca de 10 %, e o vidro apresenta T de cerca de 44 %. Isso representa uma redução na transmitância de, cerca de, 34 %, resultado aproximado ao encontrado por Cunha *et al.* (2015) em seu trabalho, para amostras de vidro recobertas com titânia pelo processo sol-gel e recobrimento via *dip-coating*.

Nesse intervalo do espectro (região UV-B), é possível observar, que o tipo de tratamento térmico não influenciou nas taxas de absorção de radiação UV-B, o que importou foi apenas o número de camadas de titânia. O mesmo resultado foi verificado no trabalho de Cunha *et al.* (2015), em que não houve grandes variações da transmitância dos filmes de  $\text{TiO}_2$  em placas de vidro em função do método de deposição ou da temperatura de tratamento empregada.

Os resultados para o intervalo de radiação UV-B são mais relevantes do que os resultados para o UV-C, pois os raios UV-B são absorvidos parcialmente pela camada de ozônio, chegando uma parcela até nós. Eles apresentam maior incidência, principalmente, entre as 10 h e 16 h, podendo causar vermelhidão na pele, queimaduras, surgimento de manchas e aumentar o risco de desenvolvimento de câncer de pele. Dessa maneira, o vidro recoberto com uma e três camadas de titânia é muito eficaz contra essa radiação, evitando que a pele seja exposta aos tipos de perigos citados acima (CARDOSO, 2018).

### *5.2.4 Análise para o intervalo UV-A*

Na região do UV-A, entre 320 nm e 400 nm, a transmitância do vidro continua a crescer até atingir um patamar em que, aproximadamente, 90% da luz consegue ser transmitida através dele. Esse comportamento segue constante até o comprimento de onda de 800 nm já na região do visível (fim do ensaio).

Dentre as amostras com 3 camadas de  $\text{TiO}_2$ , a amostra calcinada apresentou menor taxa de absorção da radiação UV-A, do que a amostra secada. Apesar de não ser um comportamento esperado (esperou-se que a amostras calcinada absorvesse mais a radiação UV), esse comportamento pode ser explicado pela composição do filme de titânia secado, que pode ainda apresentar vestígios dos reagentes orgânicos utilizados para produzir a solução sol-gel. Esses reagentes vestigiosos, que não foram queimados e/ou volatilizados completamente à temperatura de 120 °C, podem influenciar na taxa de absorção de radiação UV-A do filme.

Em contrapartida, dentre as amostras com 1 camada, não houve grande diferença na taxa de absorção da radiação. Observa-se que, a amostra calcinada apresenta taxa de absorção de UV-A menor do que a amostra secada, porém essa diferença é inferior a 1 %.

A radiação UV-A é a de maior incidência na Terra, pois nenhuma parcela dela é absorvida pela camada de ozônio. Além disso os raios UV-A tem incidência igual durante todo o dia em qualquer estação, e podem causar danos nas camadas mais internas da pele danificando fibras e provocando envelhecimento precoce (CARDOSO, 2018).

As amostras que mostraram melhor desempenho no bloqueio à passagem dos raios UV-A foram as amostras com uma camada, seguidas da amostra com 3 camadas do filme secada. O fato de as amostras secadas a 120 °C absorverem mais a radiação UV-A, pode ser interessante para aplicações em larga escala e de cunho industrial, já que a secagem é um processo mais simples e barato.

### *5.2.5 Análise para o intervalo de luz visível*

Na região da luz visível, entre 400 nm e 760 nm, a transmitância do vidro se mantém constante a, aproximadamente, 90 % (como já citado na seção anterior). Nessa região, a absorção de luz visível das amostras 3C e 3S aumenta, enquanto que, para as amostras 1C e 1S reduz em função do aumento do comprimento de onda. É possível observar, então, que

para comprimentos de onda maiores, que se aproximam do infravermelho, as amostras com 3 camadas de titânia protegem mais o vidro do que as amostras com 1 camada. Dessa maneira, para aplicações em que se procura bloquear a entrada de calor em um ambiente, é recomendável que se use um vidro recoberto com 3 camadas de titânia. Já para aplicações em que se deseja bloquear maior quantidade de radiação ultravioleta, principalmente na região do UV-A, é mais efetivo utilizar o vidro recoberto com 1 camada de titânia.

Ainda na região da luz visível, as amostras com 3 camadas apresentam maior transmitância do que as amostras com 1 camada, até, aproximadamente, 460 nm para a amostra 3C, e 540 nm para a amostra 3S, sendo este, um comportamento não esperado.

No entanto, comparando-se as amostras com mesmo número de camadas, a amostra 3C apresenta maior absorção da luz visível do que a amostra 3S, o que é esperado, uma vez que a calcinação permite a cristalinização da estrutura, além de gerar filmes mais densos, e aumento do tamanho dos grãos. Este fenômeno que ocorre a partir da calcinação ajuda no bloqueio da passagem da radiação através do vidro, fato que foi observado no trabalho de Viana *et al.* (2011), em que amostras recobertas com titânia tratadas à 200 °C, assim como as amostras 3S e 1S tratadas a 120 °C, não apresentaram formação de cristais, sendo, então, amorfas. Já amostras tratadas à temperatura acima de 400 °C (amostras 3C e 1C), apresentaram a fase cristalina anatásio, o que diminui a razão de luz que atravessa o vidro, com a presença de formação de grãos.

Aplicações para o vidro recoberto com 3 camadas de  $\text{TiO}_2$ , podem se dar em ambientes onde se deseja uma menor passagem de luz visível do que o vidro comum, resultando em um ambiente mais confortável e menos iluminado. No entanto, não é interessante quanto ao gasto de energia elétrica, uma vez que se tem um menor aproveitamento da luz do dia. Por outro lado, para comprimentos de onda dentro da luz visível que se aproximam da radiação infravermelho (calor), a transmitância é menor, resultando em menor gasto de ar condicionado para resfriar o ambiente.

Conforme observado as amostras com 3 camadas de  $\text{TiO}_2$  apresentaram-se mais coloridas com coloração mais azulada do que as amostras com 1 camada. Isso pode ser observado, também, no gráfico no intervalo da luz visível. As amostras com 3 camadas apresentam maior transmitância para as cores mais próximas ao violeta e azul (menores comprimentos de onda do espectro visível), por isso apresentaram coloração mais azulada. Já as amostras com 1 camada, se apresentam mais acinzentadas e amareladas e menos azuladas que as amostras 3C

e 3S, uma vez que a transmitância para as cores azul e violeta é bem menor. O que ocorreu, nestas amostras, foi uma mistura das cores mais próximas ao vermelho resultando na cor mais acinzentada e amarelada.

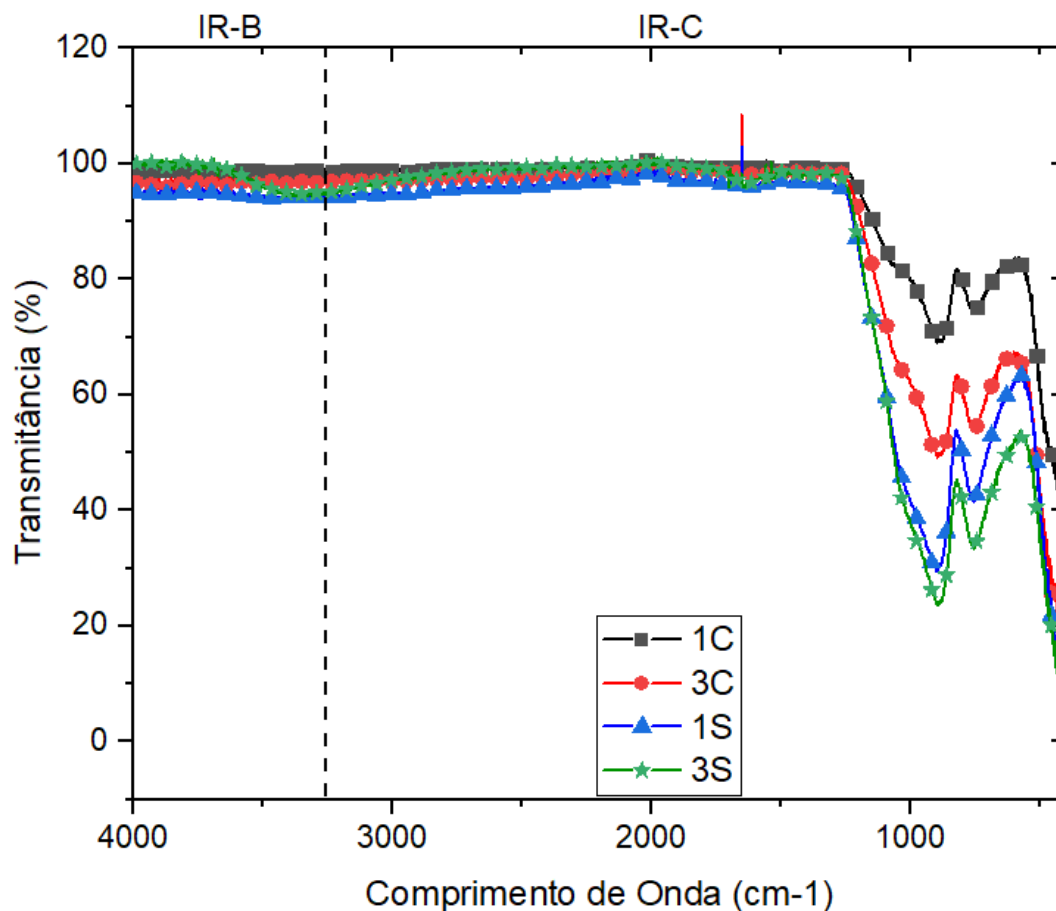
#### *5.2.6 Análise para o intervalo IR-A*

Na região do infravermelho, acima de 760 nm (IR-A), as amostras têm valores de absorção/transmitância constantes. As amostras 3C e 3S absorvem cerca de 32 % da radiação IR-A, enquanto que as amostras 1C e 1S absorvem cerca de 15 %, e o vidro sem recobrimento, cerca de 10 %. Isto mostra que, a titânia, também é eficiente no bloqueio da radiação infravermelho de baixo comprimento de onda.

### **5.3 Espectroscopia de Infravermelho**

Os espectros de Transmitância das amostras na região do infravermelho estão representados no gráfico da figura 20. Neste ensaio os resultados obtidos do vidro sem recobrimento não se mostraram coerentes inviabilizando a análise comparativa com as amostras sem revestimento.

**Figura 20-Espectros de transmitância das amostras na região do infravermelho.**



Fonte: próprio autor.

É possível observar que, para todas as amostras e o vidro, a banda de absorção de radiação infravermelha, ocorreu para o mesmo número de onda, aproximadamente a  $800\text{ cm}^{-1}$ . Essa banda corresponde à ligação Si-O do material que compõe o vidro, e mostra que essa ligação absorve esse comprimento de onda indicando a sua existência.

Observa-se que a banda de absorção do vidro sem recobrimento é a que tem a maior transmitância, seguida das amostras 3S, 1S, 3C e 1C nessa ordem. Isso mostra que o recobrimento de titânia tem um ganho na absorção da radiação infravermelha com relação ao vidro sem recobrimento, assim como ocorre para a radiação ultravioleta.

As amostras secadas apresentam transmitância maior que as amostras calcinadas, uma vez que as amostras calcinadas apresentam estrutura cristalinizada que bloqueia a passagem da radiação infravermelha, absorvendo-a. O mesmo ocorre para a maioria do espectro de radiação ultravioleta e visível, como já visto.

Tanto para as amostras secadas quanto para as calcinadas entre si, a amostra com 1 camada apresenta maior absorção de radiação do que a amostra com 3 camadas. Conclui-se que para a radiação infravermelha a maior quantidade de  $\text{TiO}_2$  significa uma menor absorção, o contrário do que se espera para a radiação ultravioleta conforme mostrado neste trabalho e encontrado na bibliografia. Como não foi encontrado nada na bibliografia a respeito da absorção de radiação infravermelha no filme de titânia, pode-se dizer que a titânia como recobrimento no vidro diminui a transmitância do vidro até uma certa quantidade. A partir desta quantidade de titânia, o filme auxilia na passagem da radiação infravermelha, aumentando a transmitância do vidro com relação à amostra com menor quantidade de titânia.

Aplicações para o vidro com filme de titânia em que se deseja bloquear a radiação infravermelha são relevantes, principalmente para vidros calcinados e recobertos com apenas 1 camada, em que se tem um ganho na absorção de, aproximadamente, 52 % com relação ao vidro sem recobrimento.

## 6 CONCLUSÕES

O presente trabalho possibilitou concluir que, de fato, o filme de  $\text{TiO}_2$  no vidro confere ao mesmo propriedades óticas protetoras de radiação eletromagnética na região do ultravioleta ao infravermelho. Isso ocorre porque a titânia como recobrimento é capaz de absorver uma fração da radiação, diminuindo a transmitância do vidro. Para diferentes números de camadas e tratamentos térmicos, observou-se comportamentos diferentes do filme quanto à transmissão da radiação, que variou ao longo do espectro do UV- visível.

Para comprimentos de onda do UV-C até o UV-B, as amostras com 3 camadas apresentaram maior absorção que as amostras com 1 camada e o vidro sem recobrimento. Isso porque o maior número de camadas significa maior quantidade de  $\text{TiO}_2$  aumentando o efeito absorvedor de radiação UV desse material.

Na região do UV-A, dentre as amostras com 3 camadas, a calcinada apresentou maior transmitância do que a amostra secada. Isso pode ser explicado pelo fato de que as amostras secadas ainda apresentam reagentes que não foram completamente volatilizados e/ou degradados, que podem interferir na absorção da radiação. Já dentre as amostras com 1 camada o tratamento térmico não teve influência na transmitância, e isso ocorre para todo o espectro do UV-vis.

Para comprimentos de onda da região do visível até, aproximadamente, 460 nm para a amostra com 3 camadas calcinada, e 540 nm para a amostra com 3 camadas secada, as amostras com 3 camadas apresentaram transmitância superior às amostras com 1 camada. Após os valores citados, comparando-se as amostras secada e calcinada com 3 camadas, verificou-se que a calcinada apresenta menor transmitância devido à sua estrutura cristalinizada que absorve mais a radiação UV. Verifica-se que para comprimentos de onda próximos ao infravermelho as amostras com 3 camadas de titânia absorveram mais a radiação.

A análise para a absorção da radiação infravermelha mostrou que o recobrimento de titânia, de fato absorve a radiação diminuindo a transmitância do vidro. Esse efeito é mais intenso para vidros recobertos com 1 camada e calcinado, mostrando que a cristalinização auxilia na absorção da radiação infravermelha, e a menor quantidade de titânia é mais eficaz na proteção do vidro.

Conclui-se que o filme de dióxido de titânio é eficaz na diminuição da transmitância de vidros, no entanto, os tipos de recobrimento e as características que estes conferem aos vidros e ao ambiente devem ser analisadas criteriosamente conforme as necessidades.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. **A utilização de materiais obtidos pelo processo sol-gel na construção de biossensores.** Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. Química Nova, v.25, n. 5, 2002, p. 835-841.

BLANCO, E.; GONZÁLEZ-LEAL, J. M.; SOLAR, M. R. **Photocatalytic TiO<sub>2</sub> sol-gel thin films:** optical and morphological characterization. Solar Energy, v. 222, 2015, p.11-23.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel science:** the physics and chemistry of sol-gel processing. 1990, Academic Press, Inc. 462 p.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering:** an introduction. 7 ed. New York: Ed. John Wiley & Sons, 2007.

CANNAVALE, A., *et al.* **Multifunctional bioinspired sol-gel coatings for architectural glasses.** Building and Environment, v. 45, 2010, p. 1233-1243.

CARDOSO, M. **Radiação ultravioleta.** Info Escola. Disponível em : < <https://www.infoescola.com/fisica/radiacao-ultravioleta/> >. Acesso em 15 jun 2018.

CARVALHO, L. G.; DANTAS, A. A. A.; NETO, P. C. **Radiação solar.** Universidade Federal de Lavras – Departamento de Engenharia. Núcleo de Agrometeorologia e Climatologia. 2015, 20 p.

CORRIU, R. J. P.; LECLERCQ, D. **Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes.** VCH Wiley-VCH, Weinheim, Germany. Angew. Chem. V. 35, 1996, p. 1420-1436.

Cosmetic Innovation. **Fotoproteção:** uma forma simples e segura contra o envelhecimento da pele. Disponível em: <https://www.cosmeticinnovation.com.br/fotoprotecao-uma-forma-simples-e-segura-contra-o-envelhecimento-da-pele/>. Acesso em: 06 maio de 2018.

CUNHA, R. R., *et al.* **Estudo da deposição de filmes finos de TiO<sub>2</sub> por sol-gel e evaporação e-beam.** 70º Congresso Anual da ABM- Internacional e 15º ENEMET. Rio de Janeiro, RJ. 10 p., 2015.

FELTRIN, J. *et al.* **Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I:** síntese, estrutura e fotoatividade. Cerâmica, v. 59, 2013, p. 620-632.

GARZELLA, C. *et al.* **TiO thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications.** Department of Chemistry and Physics for Engineering and Materials and I.N.F.M., University of Brescia, Brescia, Italy. Elsevier, Sensors and Actuators B, v. 68, 2000, p. 189-196.

GÁZQUEZ, M. J.; BOLÍVAR, J. P.; GARCIA-TENORIO, M.; VACA, F. **A review of the production cycle of titanium dioxide pigment.** Materials Sciences and Applications, v. 5, 2014, p. 441-158.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. **The sol-gel process**. Department of Materials Science and Engineering, Advanced Materials Research Center, University of Florida, Gainesville, Florida. American Chemical Society, Chemical Reviews, v. 90, n. 1, 1990, p. 33-72.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **O processo sol-gel: uma visão físico-química**. Instituto de Química, UNESP, Araraquara, SP. Química Nova, 1995, v. 18, p. 171-181.

LEVY, D.; ESQUIVIAS, L. **Sol-gel processing of optical and electrooptical materials**. VCH Wiley-VCH, Weinheim, Germany. Advanced Materials, v. 7, n. 2, 1995, p. 120-129.

LIU, J-X. *et al.* **Sol-gel deposited TiO film on NiTi surgical alloy for biocompatibility to improvement**. Department of Materials Science and Engineering, Dalian Institute of Light Industry, Dalian, China. Elsevier, Thin Solid Films, v. 429, 2003, p. 225-230.

LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. **Sol-gel chemistry of transition metal oxides**. Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France. Pergamon Press plc, Review article, Prog. Solid St. Chem., v. 18, 1998, p. 259-341.

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

OHNO, T; SARUKAWA, K; TOKIEDA, K; MATSUMURA, M. **Morphology of TiO<sub>2</sub> photocatalyst (Degusa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases**. Journal of Catalysis, v. 203, p. 82-86, 2001.

ORLIKOWSKI, J; TRYBA, B; ZIEBRO, J; MORAWSKI, A; PRZEPIÓRSKI, J. **A new method for preparation of rutile phase titania photoactive under visible light**. Catalysis Communications, v. 24, p. 5-10, 2012.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. **Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha**. Cerâmica, v. 56, p. 162-167, 2010.

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

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

TSAL, Chien-Cheng; TENG, Hsisheng. **Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment**. Chemistry Materials, v. 16, p. 4352-4358, 2004.

VIANA, Bartolomeu Cruz. **Propriedades estruturais e vibracionais de nanocristais de TiO<sub>2</sub> dispersos em matriz vítrea porosa**. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. **Sol-gel coatings on metals for corrosion protection.** Department of Coatings and Polimeric Materials, North Dakota State University, Fargo, USA. Elsevier, Review article, Progress in Organic Coatings, v. 64, 2009, p. 327-338.

ZHANG, Q; GAO, L; GUO, J. **Effects of calcinations on the photocatalytic properties of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared by TiCl<sub>4</sub> hidrolisis.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 26, p. 207-215, 2000.