

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

STELA DA SILVA CAMINHAS

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO NAS  
PROPRIEDADES IMPERMEABILIZANTES E FOTOCATALÍTICAS DO  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  EM  
FIBRAS DE ALGODÃO.

BELO HORIZONTE

2018

STELA DA SILVA CAMINHAS

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO NAS  
PROPRIEDADES IMPERMEABILIZANTES E FOTOCATALÍTICAS DO  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  EM  
FIBRAS DE ALGODÃO.

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: Marcello Rosa Dumont

BELO HORIZONTE

2018

STELA DA SILVA CAMINHAS

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO NAS  
PROPRIEDADES IMPERMEABILIZANTES E FOTOCATALÍTICAS DO  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  EM  
FIBRAS DE ALGODÃO.

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. Sidney Nicodemos da Silva

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Roberta Viana

## RESUMO

Desde a descoberta do efeito autolimpante de objetos como folhas de lótus e asas de insetos encontradas na natureza, superfícies super-hidrofóbicas têm recebido grande atenção devido à sua ampla gama de aplicações e principalmente em tecidos super-hidrofóbicos. A sílica é a partícula mais propícia para se criar nano-rugosidade em superfícies têxteis e assim produzir eficientemente superfícies super-hidrofóbicas e o dióxido de titânio é capaz de proporcionar características como auto-limpeza, proteção UV e efeito fotocatalítico. Neste trabalho buscou-se a síntese de revestimentos à base de sílica, dióxido de titânio e um composto  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  pela técnica de sol-gel, com o intuito de averiguar as propriedades hidrofóbicas e fotocatalíticas de ambos os óxidos sobre a fibra de algodão e destacar o que obteve as melhores características. As amostras de tecido, 100% algodão, foram imersas nas soluções. A caracterização dos filmes formados foram realizadas através de fluorescência de raio-x e sua morfologia analisada por MEV, confirmando a presença dos óxidos na composição dos filmes. O teste fotocatalítico foi realizado por um período de 60 horas, em uma câmara com potência de 15 W, analisando a decomposição das manchas sob luz UV e foi possível perceber a influência do tratamento hidrotérmico e a ação da sílica nos resultados. Os resultados obtidos demonstraram que o tratamento hidrotérmico e os tecidos tratados com  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , possuem grande potencial de aplicação comercial, pois apresentaram maior decomposição de mancha e maior ação impermeabilizante.

Palavras-chave: Sol-gel. Sílica. Dióxido de titânio. Hidrotérmico

## ABSTRACT

Since the discovery of the self-cleaning effect of leaves such as lotus leaves and nature images, superhydrophobic surfaces have a greater capacity to respond to their wide range of applications and especially in superhydrophobic tissues. Silica is a particle best suited to create nano-roughness on all surfaces and is able to help super-hydrophobic and titanium dioxide to be able to improve the characteristics of self-cleaning, UV protection and photocatalytic effect. This work was carried out on a database coating silica, titanium dioxide and a  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  compound by the sol-gel technique, in order to ascertain how hydrophobic and photocatalytic properties of both are on a fiber of cotton and highlight what won as best features. As fabric samples, 100 % cotton, were immersed in the solutions. The characterization of the formed films was carried out through the fluorescence of the x-gene and its morphology by SEM, confirming the presence of the oxides in the composition of the films. The photocatalytic test was performed for a period of 60 hours in a chamber with a power of 15 W, analyzing the decomposition of the waves under UV light and it was possible to perceive an influence of the hydrological process and a silica action in the results. The results showed that hydrothermal processing and  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  treated fabrics have great potential for commercial application, greater action of stain decomposition and higher waterproofing action.

Keywords: Sol-gel. Silica. Titanium dioxide. Hydrothermal

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Efeito Lótus.....	9
Figura 2 – Hidrólise e condensação envolvendo a produção de sol-gel derivado da sílica .....	12
Figura 3 – Representação esquemática do mecanismo fotocatalítico do TiO <sub>2</sub> .....	14
Figura 4 – Fluxograma metodologia.....	17
Figura 5 – Fluxograma de preparação dos sóis.....	18
Figura 6 – Imagens obtidas ao MEV das amostras de algodão revestido .....	23
Figura 7 – Gota de água na superfície das amostras tratadas.....	25
Figura 8 – Degradação das manchas de café nas amostras tratadas, 0 a 24 horas.....	26
Figura 9 – Degradação das manchas de café nas amostras tratadas, 36 a 60 horas.....	27
Figura 10 – Degradação das manchas de café nas amostras não tratadas.....	28

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Tabela 1 – Identificação das amostras .....	19
Tabela 2 – Resultado da análise de fluorescência de raios-x (erro estimado em 5 %). ....	30

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	6
2 OBJETIVOS.....	7
2.1 OBJETIVO GERAL.....	7
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	7
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
3.1 NANOTECNOLOGIA NA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	8
3.1.1 Impermeabilização de têxteis.....	9
3.2 SOL-GEL.....	10
3.2.1 Técnica.....	11
3.3 REVESTIMENTO À BASE DE SÍLICA.....	12
3.4 REVESTIMENTOS À BASE DE TITÂNIA.....	13
3.5 INTERAÇÃO $\text{SiO}_2$ E $\text{TiO}_2$ .....	14
3.6 TRATAMENTO HIDROTÉRMICO.....	15
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
4.1 MATERIAIS.....	17
4.2 PREPARAÇÃO DOS SÓIS.....	17
4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	19
4.4 TRATAMENTO TÉRMICO.....	19
4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	20
4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	20
4.5.2 Análise de comportamento hidrofóbico.....	20
4.5.3 Ensaio Fotocatalítico.....	20
4.5.4 Fluorescência de raios-X (FRX).....	21
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
5.1 SÍNTESE DOS SÓIS.....	22
5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	22
5.3 ANÁLISE DE HIDROFOBICIDADE.....	24
5.4 TESTE FOTOCATALÍTICO.....	26
5.5 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR QUALITATIVA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X.....	30
6 CONCLUSÃO.....	32
REFERÊNCIAS.....	33



## 1 INTRODUÇÃO

Desde a descoberta do efeito autolimpante de coisas como folhas de lótus e asas de insetos encontradas na natureza, superfícies super-hidrofóbicas têm recebido grande atenção devido à sua ampla gama de aplicações como tubos de água de escoamento sem atrito, tratamento hidrofóbico em pára-brisas de veículos e tecidos super-hidrofóbicos, etc [1].

A partir do final dos anos 1960, se desenvolve uma história em que o principal personagem é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Esta história começou com a conversão de energia solar fotoeletroquímica e depois mudou para a área de fotocatalise ambiental, incluindo superfícies de autolimpeza, e mais recentemente na área de hidroflicidade fotoinduzida [2]. Pesquisas anteriores sugerem que o  $\text{TiO}_2$ , em comparação com os outros nanomateriais, possui um maior potencial de aplicação em acabamento têxtil. No campo têxtil, o mecanismo fotocatalítico do dióxido de titânio tem extensivamente sido empregado para conferir novas propriedades, como auto-limpeza e proteção UV para roupas [2].

O método sol-gel tem sido estudado visando preparar precursores de cerâmica e vidros inorgânicos a temperaturas relativamente baixas. Certamente, um dos aspectos tecnologicamente mais importantes do processo sol-gel, é que antes da gelificação, o sol é ideal para preparar películas finas por processos tão comuns como mergulhando, girando ou pulverizando. A tecnologia sol-gel levou a materiais conceitualmente novos compostos de orgânicos e agrupamentos inorgânicos [3].

Neste trabalho busca-se sintetizar sóis de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e o composto por ambos, analisando a influência do tratamento hidrotérmico nas fibras de algodão, tanto em seu comportamento hidrofóbico quanto em sua ação fotocatalítica, utilizando-se do processo sol-gel para depositar na superfície das amostras os óxidos de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . De mesmo modo, analisar a decomposição de manchas de café sob a luz UV.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a ação impermeabilizante e fotocatalítica de revestimentos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  e o combinação formada por ambos, além da influência do tratamento hidrotérmico nas características estudadas.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir sóis de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ;
- Revestir tecidos feitos com fibras de algodão com os sóis obtidos, por *dip-coating*;
- Tratar as amostras com tratamentos térmicos de calcinação e hidrotérmico;
- Caracterizar o revestimento produzido, pelas técnicas de FRX e MEV;
- Medir a molhabilidade do filme;
- Analisar a capacidade fotocatalítica dos tecidos tratados.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 NANOTECNOLOGIA NA INDÚSTRIA TÊXTIL

A fim de melhorar o desempenho dos materiais têxteis funcionais, que são aproveitados amplamente em aplicações técnicas como: embalagens de alimentos, tecidos médicos e de proteção automobilístico e aeroespacial, a nanotecnologia vem sendo considerada uma opção futurística que substitui a química, física e físico-químicas convencionais [2].

Com dimensões entre 1 a 100 nanômetros, a nanotecnologia está relacionada com materiais que apresentam estruturas com propriedades físicas, químicas, biológicas e funcionalidades expressivamente novas, devido ao seu tamanho em nanoescala. Materiais ‘nanoestruturados’ possuem tamanho de grão menor que 100 nm, o que causa um significativo aumento de área superficial e uma alta exposição de átomos de superfície gerando propriedades físicas excelentes [2].

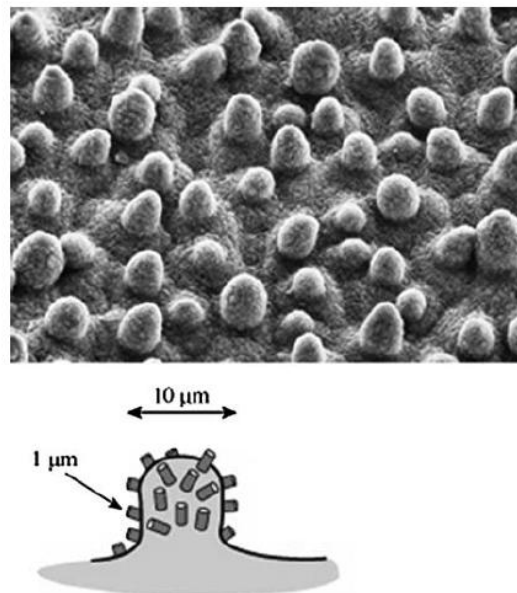
A nanotecnologia é considerada uma tecnologia importante, graças ao seu potencial em fazer mudanças no nível fundamental, que motivará no futuro próximo o seu desenvolvimento tecnológico e também terá implicações econômicas, sociais e ecológicas. Logo, a nanotecnologia se mostra uma promessa considerável nas áreas de eletrônica, materiais biomédicos, bio-base e outros materiais avançados, segurança humana e proteção ambiental, mas também em produtos diversificados e de consumo, incluindo têxteis. [4]

Mesmo a indústria têxtil sendo uma pequena parte da pesquisa global nas áreas emergentes da nanotecnologia, as fibras e as indústrias têxteis foram, as primeiras a implementar com sucesso esses avanços e demonstraram as aplicações da nanotecnologia para o uso do consumidor. No setor têxtil, as pesquisas se empregam especialmente no uso de nanopartículas e na criação de nanoestruturas durante os processos de fabricação e acabamento para conferir propriedades anti-bacterianas, de repelência à água, resistentes ao solo, antiestáticas, de retardamento à chama e melhoradas em têxteis [4]. O enfoque nanotecnológico começa com a produção de nanofibras ou fibras nanocompostas para formação de nanoestruturas e peças de vestuário nanoeletrônicas para produzir uma ampla gama de têxteis inteligentes [2].

### 3.1.1 Impermeabilização de têxteis

Em 1990, Wilhelm Barthlott descobriu que a planta de lótus deve a propriedade de auto limpeza à alta densidade de protuberâncias de superfície minúsculas (Figura 1). Esse fenômeno é conhecido como "Efeito Lótus", onde existem superfícies super-hidrofóbicas e fenômeno de autolimpeza, devido a estrutura da folha possuir materiais de baixa energia superficial e rugosidade em nanoescala. Estas protuberâncias enlaçam depósitos de solo impedindo-os de aderir e quando chove, a água desliza ao redor como gotas, removendo a poeira enquanto se move [2].

**Figura 1 – Efeito Lótus**



Fonte: JOSHI, M.; BHATTACHARYYA (2011)

A qualidade de auto-limpeza pode ser desenvolvida como uma inovação tecnológica quando reproduzida na superfície de tecidos. Dessa forma, superfícies super-hidrofóbicas produzidas usando processos nano-tecnológicos vêm sendo alvo de grande atenção tanto para a pesquisa fundamental quanto para aplicações práticas. São inúmeras as aplicações para esse tipo de tecido, incluindo tecidos de abrigo ou certas peças de vestuário.

Entende-se que as superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas são regidas pela rugosidade superficial e composição química. Normalmente, a alteração da química da superfície está sempre em união com o aperfeiçoamento da rugosidade superficial, para formar os filmes

super-hidrofóbicos. Essas superfícies podem ser preparadas controlando a topografia da superfície através de vários métodos de processamento, como método sol-gel, método híbrido orgânico / inorgânico, método CVD, método eletroquímico, método de gravação, método de plasma, método de separação de fases, modelo e outros métodos [2].

### 3.2 SOL-GEL

O processo sol-gel pode ser definido como a produção de um óxido por reações de condensação progressiva, através de precursores moleculares em meio líquido [5]. Este processo foi utilizado primeiramente em escala industrial em 1939, quando foi empregado na deposição de finas camadas de óxidos em vidros. No mesmo período descobriu-se que mesmo sendo submetidos à secagem em condições supercríticas, os géis não tem sua estrutura destruída, demonstrando a existência de um esqueleto estrutural sólido em seu interior, possibilitando a formação de corpos com cerca de 95% de porosidade [6].

O termo sol é utilizado para definir uma dispersão estável em um fluido, de partículas coloidais (com dimensões nanométricas), enquanto o termo gel pode ser aplicado para um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios [7].

O método consiste em três etapas fundamentais, sendo elas: mistura de vários óxidos em solução, podendo-se fazer o uso de precursores orgânicos metálicos, posteriormente a formação da fase sol, sendo a gelificação o passo chave para manter a homogeneidade química durante a dessecação e por último a moldagem durante ou após a gelificação na forma final antes que ocorra a queima [8].

A viscosidade da fase sol garante a possibilidade de se preparar filmes por "dip-coating", "spraying" ou "spin-coating". As diversas características do processo sol-gel, como precursores metalo-orgânicos, solventes orgânicos e baixas temperaturas de processamento, comportam a introdução de moléculas orgânicas dentro da rede inorgânica. Essas moléculas podem alterar as características da matriz, como por exemplo, modificar suas propriedades mecânicas, possibilitar a moldagem precisa de peças, facilitar o processamento de fibras e filmes, possibilitar o controle de porosidade e o ajuste do balanço hidrofóbico e hidrofílico.

Devido a sua síntese em condições brandas, o processo sol-gel permite a produção de novos compostos híbridos organo-inorgânicos com atributos singulares [9].

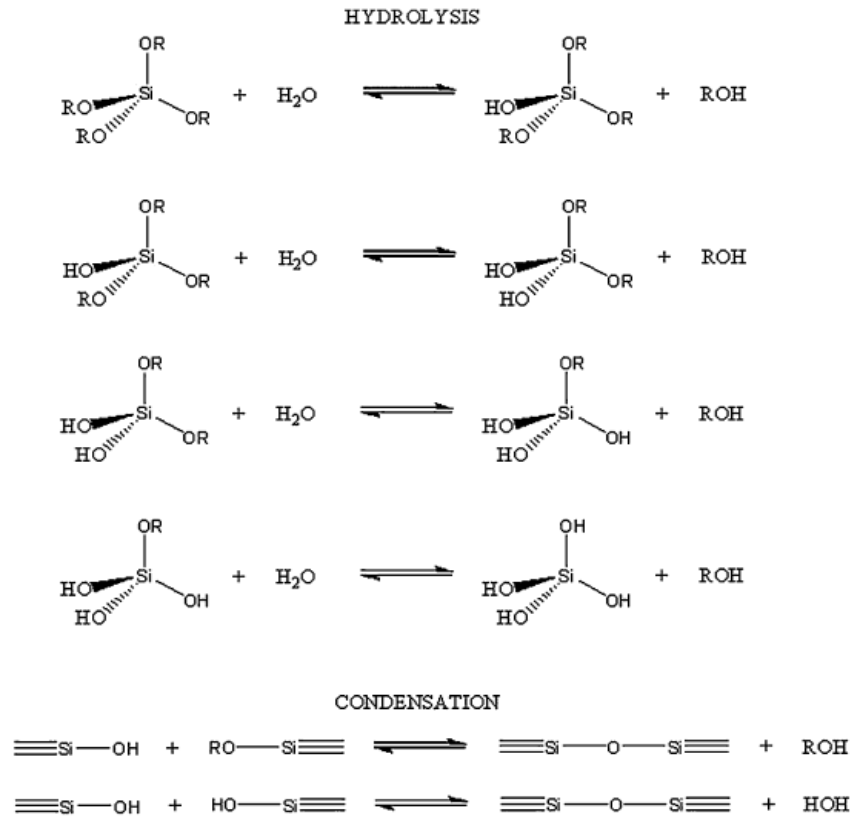
### 3.2.1 Técnica

Existem basicamente duas formas de preparação de revestimentos sol-gel, sendo eles o método inorgânico e o método orgânico. O método inorgânico está relacionado com a evolução das redes, formando-se uma suspensão coloidal (normalmente óxidos) e gelificação do sol (suspensão coloidal de partículas muito pequenas, 1-100 nm) para formar uma rede em fase líquida contínua. Porém o método mais vastamente empregado é orgânico, que parte de uma solução aquosa de sais inorgânicos ou alcóxido metálico (compostos formados por alcoóis que são capazes de reagir com metais alcalinos e alcalino-terrosos), como precursores  $M(OR)_n$  em um álcool ou outro solvente orgânico de baixo peso molecular. Neste caso, M representa um elemento formador de rede, tais como Si, Ti, Zr, Al, Fe, B, etc., e R é tipicamente um grupo alquila ( $C_xH_{2x+1}$ ).

A formação de sol-gel ocorre geralmente em quatro etapas: (a) Hidrólise, (b) condensação e polimerização de monômeros para formar cadeias e partículas, (c) crescimento das partículas, (d) aglomeração das estruturas poliméricas, ocorrendo a formação de redes que se estendem por todo o meio líquido, resultando em espessamento, que forma um gel [5].

Dessas reações apenas a reação de hidrólise é bem conhecida, sendo que as reações de condensação se iniciam antes mesmo que as reações de hidrólise terminem, ou seja, ocorrem simultaneamente, envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação tornando o mecanismo altamente complexo. Essas reações que ocorrem durante a formação do sol e do gel, têm forte influência sobre a composição e as propriedades do produto final, sendo de importância primordial, uma compreensão básica a cerca da cinética e das reações envolvidas para controle do processo [7]. Na figura 2 é possível ver algumas das reações de hidrólise e condensação que ocorrem em uma síntese de sol-gel derivado da sílica:

Figura 2 – Hidrólise e condensação envolvendo a produção de sol-gel derivado da sílica



Fonte: WANG, D.; BIERWAGEN (2009)

O método sol-gel tem sido estudado visando preparar precursores de cerâmica e vidros inorgânicos a temperaturas relativamente baixas. O tetraetilortosilicato (TEOS) é um precursor de sílica comum, porque possui uma taxa de reação relativamente lenta e controlável. Certamente, um dos aspectos tecnologicamente mais importantes do processo sol-gel, é que antes da gelificação, o sol é ideal para preparar películas finas por processos tão comuns como mergulhando, girando ou pulverizando. A tecnologia sol-gel levou a materiais conceitualmente novos compostos de orgânicos e agrupamentos inorgânicos [3].

### 3.3 REVESTIMENTO À BASE DE SÍLICA

A sílica é a partícula mais propícia para se criar nano-rugosidade em superfícies têxteis e assim produzir eficientemente superfícies super-hidrofóbicas. O revestimento nanocompósito

desenvolvido com nanopartículas de sílica, em um agente repelente de água à base de perfluoroacrilato, produz tecidos de algodão super-hidrofóbicos. Como tal sílica não pode se ligar à superfície do algodão, a nanorugosidade causada pelas partículas de sílica não é durável. No entanto, as partículas de sílica podem ser adequadamente funcionalizadas para aderir à superfície do algodão. Partículas de sílica funcionalizadas com aminoácidos aplicadas em tecido de algodão funcionalizado com epóxi, apresentam excelente super-hidrofobicidade (cerca de 170 °C) [2].

Além de possuir o efeito lótus repelente à água, a nanossílica é usada para produzir resistência a rugas em seda, para reduzir o atrito e o desgaste do nylon-6 e do revestimento de PU. Como a nanossílica possui estabilidade térmica muito alta, também reduz o pico de liberação de calor da matriz polimérica, tornando o tecido útil para têxteis retardadores de chama. [10].

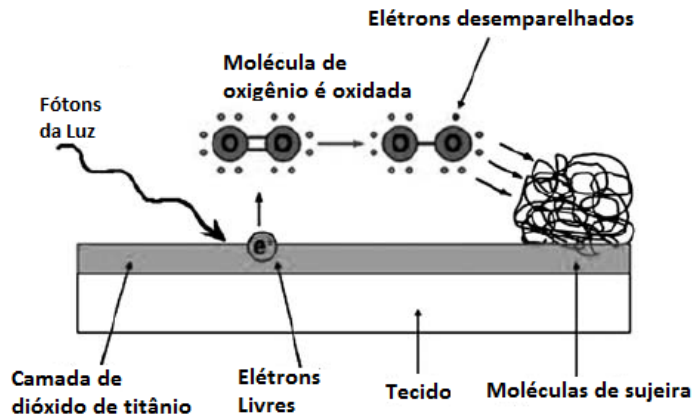
### 3.4 REVESTIMENTOS À BASE DE TITÂNIA

A integração da nanociência na indústria têxtil atraiu grande atenção científica nos últimos anos de acordo com Joshi e Bhattacharyya (2013). Isso se deve a compreensão das propriedades das nanopartículas e particularmente do dióxido de titânio, onde foi possível para os cientistas idealizarem produtos com novos recursos que atendam às crescentes demandas [1].

Entre os nanomateriais, o dióxido de titânio tem sido alvo de muitas pesquisas em vários campos. A aplicação de  $\text{TiO}_2$  aumentou principalmente graças à sua não-toxicidade, alta eficiência fotocatalítica, físico-química estabilidade e acessibilidade. Basicamente, elétrons são gerados no  $\text{TiO}_2$  junto com orifícios positivos sob exposição ao raio UV, este reage com as moléculas de oxigênio e água para produzir ânions superóxidos ( $\text{O}_2^-$ ) e radicais hidroxilo ( $\text{OH}^+$ ), o mecanismo é demonstrado na Figura 3. Essas espécies têm como sua característica a capacidade latente de decompor poluentes orgânicos e transformá-los em compostos não perigosos [11]. Pesquisas anteriores sugerem que o  $\text{TiO}_2$ , em comparação com os outros nanomateriais, possui um maior potencial de aplicação em acabamento têxtil. No campo têxtil, o mecanismo fotocatalítico do dióxido de titânio tem extensivamente tem sido empregado para conferir novas propriedades, como auto-limpeza e proteção UV para roupas [2].



Figura 3 – Representação esquemática do mecanismo fotocatalítico do  $\text{TiO}_2$



Fonte: JOSHI, M.; BHATTACHARYYA (2011)

Cristalitos de dióxido de titânio tornaram-se promissores materiais fotocatalíticos devido à sua capacidade de catalisar a degradação completa de muitos contaminantes orgânicos e toxinas ambientais. O  $\text{TiO}_2$  na fase anatase possui a mais alta fotoatividade entre as diferentes fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$ . Os processos Sol-gel oferecem um meio atrativo de produção de filmes finos à base de  $\text{TiO}_2$ , a baixas temperaturas, que podem estender a aplicação de  $\text{TiO}_2$  anatase a substratos com baixa resistência térmica [12].

### 3.5 INTERAÇÃO $\text{SiO}_2$ E $\text{TiO}_2$

A eficiência do dióxido de nano-titânio puro em conferir propriedades fotocatalíticas não eliminam a necessidade de se buscar outras e novas abordagens para melhorar a sua qualidade. Com a associação da sílica, a matriz vem sendo relatada como eficaz no aumento da capacidade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ . Há evidências suficientes que indicam que os sistemas  $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$  são fotocatalisadores eficazes. De forma abrangente, o  $\text{SiO}_2$  possui algumas propriedades que podem ser úteis para tornar o  $\text{TiO}_2$  mais eficaz. Sendo estas características, inércia química, transparência na região UV, e alta área de superfície específica são de suma importância [1]. Principalmente, o tipo e concentração de componentes, homogeneidade e configuração são parâmetros efetivos em as propriedades dos sistemas  $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$  [13]. Aumentando a área específica de superfície na vizinhança do fotocatalisador, aumentando a

acidez e redução da aglomeração de partículas estão entre os impactos importantes da adição de  $\text{SiO}_2$  [1].

Daoud e Xin introduziram a nucleação e crescimento de anatase de dióxido de titânio na superfície do tecido de algodão a baixa temperatura, que foi considerado como um avanço no nano-acabamento de têxteis. Em seu estudo, tecidos de algodão foram cobertos com uma camada de revestimento uniforme de dióxido de titânio e as propriedades fotocatalíticas foram avaliadas com base na atividade antimicrobiana [14]. Da mesma forma, Qi et al. usou amostras de algodão tratadas com sol-gel a base de  $\text{TiO}_2$  e avaliou a propriedade de auto-limpeza com base na cor remoção de manchas de alimentos [15]. Além disso, eles estudaram as propriedades fotocatalíticas baseadas na degradação do Neolan blue 2G e Cibacron azul F-R em soluções aquosas, bem como a atividade bactericida de tecidos [15].

A mistura de 1: 1 de colóides de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  leva a uma estrutura organizada de partículas de  $\text{TiO}_2$  altamente dispersas sempre envolvidas por sílica amorfa durante o processo de imersão e posterior tratamento térmico no algodão. A espessura da camada de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  nas fibras de algodão está na faixa de 20-30 nm. A atividade fotocatalítica de tais tecidos de algodão revestidos com  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  para descolorir vinho tinto é mais eficiente do que os revestidos com  $\text{TiO}_2$  [2].

### 3.6 TRATAMENTO HIDROTÉRMICO

O tratamento hidrotérmico, usado como um tratamento alternativo ao tratamento térmico convencional, é comumente aplicado para cristalizar titânia amorfa. Esse tratamento pode ser utilizado para se obter nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com propriedades físicas almejavéis e boa seletividade de fase.

Conforme K. Byrappa [16], o termo hidrotérmico habitualmente refere-se a qualquer reação heterogênea na presença de solventes aquosos ou mineralizadores sob condições de alta pressão e temperatura para dissolver e recristalizar (recuperar) materiais que são relativamente insolúveis em condições normais.

O tratamento hidrotérmico é comumente atribuído à ação da água a alta temperatura e pressão para alterar as propriedades físicas do material, para se obter o material com as propriedades requeridas. Mesmo que o mecanismo envolvido ainda não seja conhecido, o tratamento

hidrotérmico vem sendo empregado com o objetivo de se atingir materiais cerâmicos, com morfologia, tamanho, grau de aglomeração e seletividade de fase bem controlada [16]. Alterando-se a temperatura e/ou duração de tratamento hidrotérmico e a concentração dos reagentes, é possível se controlar estas propriedades.

A priorização da fase é obtida geralmente, através do ajuste de pH da solução ou pela adição de mineralizantes (ex: fluoretos e cloretos de metais alcalinos) durante o tratamento hidrotérmico. No experimento de Reyes-Coronado et al [17], foram preparadas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  de fase única nas formas anatase, rutilo e brookita a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  utilizando tratamento hidrotermal em meio ácido. As nanopartículas de anatase foram preparadas utilizando ácido acético, por outro lado as partículas de rutilo e brookita foram feitas usando ácido clorídrico. No mesmo estudo pode-se observar que o desenvolvimento das partículas sobre condições hidrotermais também pode ser controlado ajustando-se o tempo de duração e a temperatura do tratamento.

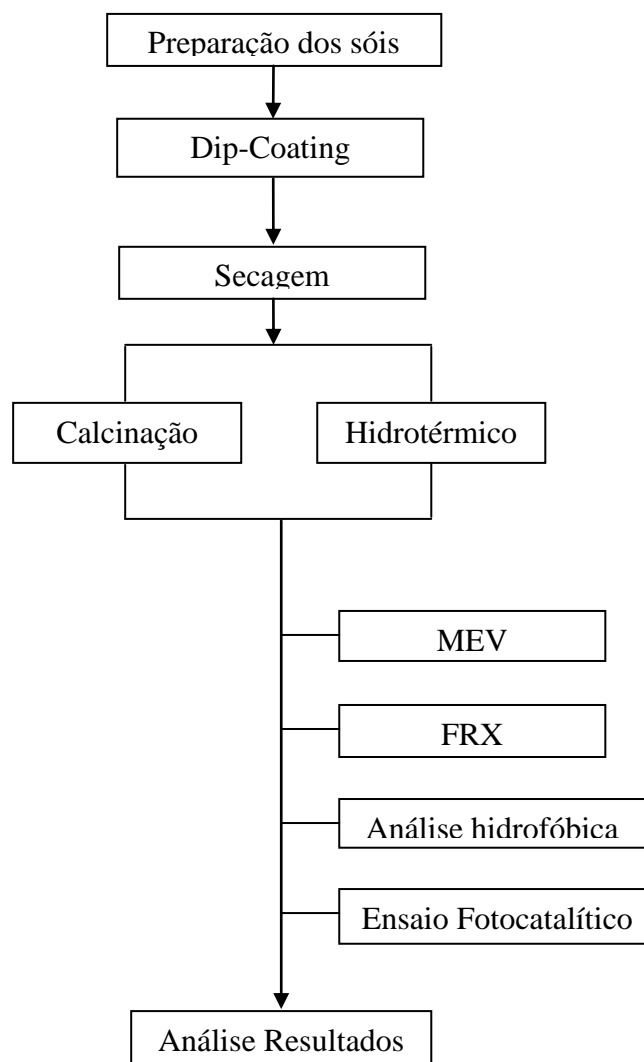
Em outro estudo, como o de D. V. Bavykin et al. obtiveram-se  $\text{TiO}_2$  com elevada atividade fotocatalítica pelo tratamento hidrotermal de  $\text{TiOSO}_4$  a  $230\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 h na presença de ácido sulfúrico e ácido acético, além de outros ácidos minerais. Já Wang e colaboradores [5], produziram  $\text{TiO}_2$  por tratamento hidrotérmico a  $80\text{-}240\text{ }^\circ\text{C}$ , usando como precursor o isopropóxido de titânio, obtendo-se as fases anatase e rutilo.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

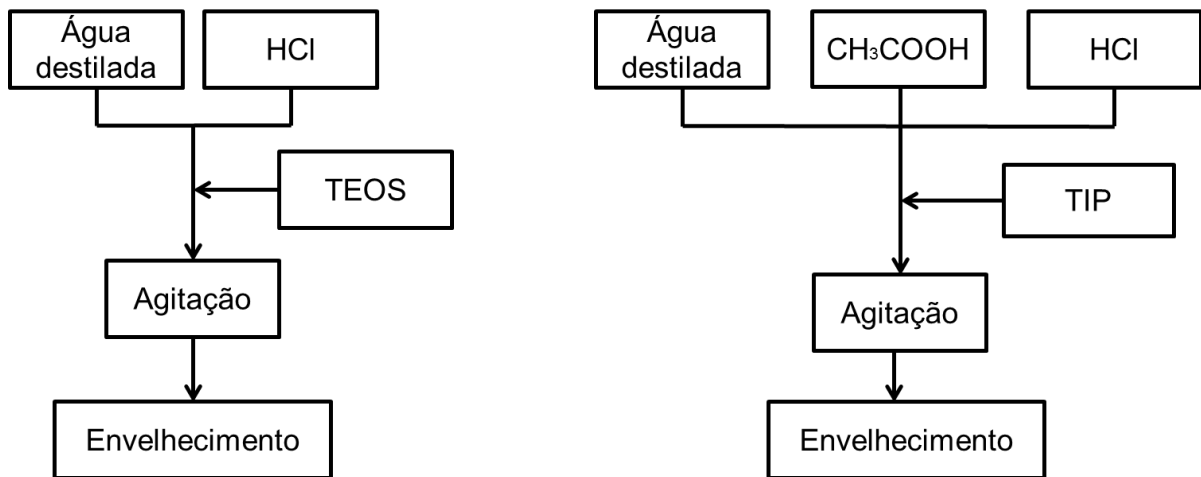
Tecidos comerciais 100 % algodão foram utilizados como substrato. Isopropóxido de titânio (TIP 97 %) (Sigma-Aldrich, EUA) e tetraetilortossilicato (TEOS 98 %) (Sigma-Aldrich, China), foram usados como precursores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  respectivamente. Foram empregados água destilada como solvente, ácido clorídrico (37 %, Neon) e ácido acético (99,98 % P.A., Neon) como catalisador e agente estabilizante na síntese dos sois.

**Figura 4 – Fluxograma metodologia**



## 4.2 PREPARAÇÃO DOS SÓIS

Figura 5 - Fluxograma de preparação dos sóis



Fonte: Próprio Autor

Os sóis foram preparados com base no procedimento citado por Packdel e Dauod [1]. O sol-gel de  $\text{TiO}_2$ , foi preparado adicionando TIP (97 %) em um béquer contendo água destilada, HCl e Ácido acético, na proporção molar de 288:0,03:5, respectivamente. O sol permaneceu sob agitação constante à  $60\text{ }^\circ\text{C}$  utilizando agitador e aquecedor IKA C-MAG HS7 por 3 horas.

O sol-gel de  $\text{SiO}_2$ , foi preparado adicionando o precursor TEOS à uma solução aquosa de HCl com  $\text{pH} = 3$ , na proporção molar TEOS:Solução de 1:40 e permaneceu sob agitação à temperatura ambiente 3 horas. Os sóis passaram por um período de envelhecimento de 48 horas.

O sol composto foi preparado misturando os sóis de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ , em uma razão volumétrica de 1:1 sob agitação por uma hora.

#### 4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os tecidos foram recortados em retângulos de 15 mm x 20 mm. As amostras foram imersas nas soluções de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e no composto 1:1 de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , durante um intervalo de 10 minutos e então as amostras foram retiradas da solução e secas em estufa com circulação de ar (Cienlab) à 80 °C durante 10 minutos.

Posteriormente os tecidos foram imersos em água destilada, buscando neutralizar o pH e novamente foram levados à estufa para secagem à 80 °C durante 10 minutos.

**Tabela 1 – Identificação das amostras**

<b>Amostras</b>	<b>Identificação</b>
<b><math>\text{SiO}_2</math> - Calcinação</b>	S
<b><math>\text{TiO}_2</math> - Calcinação</b>	T
<b><math>\text{SiO}_2/\text{TiO}_2</math> - Calcinação</b>	ST
<b><math>\text{SiO}_2</math> - Hidrotérmico</b>	SH
<b><math>\text{TiO}_2</math> - Hidrotérmico</b>	TH
<b><math>\text{SiO}_2/\text{TiO}_2</math> - Hidrotérmico</b>	STH

Fonte: Próprio Autor

#### 4.4 TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras passaram por tratamentos térmicos distintos sendo que no tratamento convencional, as amostras foram tratadas em estufa (Cienlab) à 120 °C.

No tratamento hidrotérmico, as amostras foram depositadas em recipientes de vidro e fechadas com papel filme, dentro de uma autoclave (Prismatec, Autoclave vertical CS) à 120 °C, para manter para ambas as amostras a mesma condição do experimento.

A definição do tempo de exposição à 120 °C dos dois tratamentos foi definida a partir de dados empíricos visando o maior tempo de exposição possível sem causar danos estéticos ao

tecido. Neste contexto algumas amostras foram inicialmente expostas por 1 hora e após exposição o tempo foi ajustado.

## 4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 4.5.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As seis amostras revestidas com a  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV) para analisar as características morfológicas do filme formado sobre a fibra de algodão. O equipamento utilizado foi o Shimadzu SSX-550. Os corpos de prova passaram por uma etapa de preparação prévia para deposição de ouro, Foram realizadas ampliações (apenas como referência de ampliação no próprio equipamento) de 500 vezes e 1.000 vezes nas amostras revestidas.<sup>5</sup>

### 4.5.2 *Análise de comportamento hidrofóbico*

As amostras revestidas foram colocadas em uma superfície plana e gotas de água foram depositadas sobre a superfície do tecido, utilizando um conta-gotas. Em cada amostra, foram colocadas 3 gotas cada, representando aproximadamente 150  $\mu\text{L}$ . A molhabilidade ou não do tecido e formato das gotas foram registados por equipamento fotográfico digital.

### 4.5.3 *Ensaio Fotocatalítico*

Uma câmara de radiação UV foi desenvolvida de forma a simular a ação da luz UV natural sobre a amostra. Uma lâmpada UV da marca Moran Light, de 15 W de potência foi colocada em uma caixa fechada à uma distância, perpendicular aos tecidos, de 215 mm. Os tecidos de algodão foram tingidos com uma gota de solução de café com uma concentração de 10 g/L e ficaram expostos à radiação UV em temperatura ambiente por um período de 60 horas, sendo monitoradas a cada 12 horas.

#### *4.5.4 Fluorescência de raios-X (FRX)*

Para a técnica de Fluorescência de raios-X, cada sol sintetizado residual, após o revestimento das fibras de algodão, foi seco sob agitação a 65 °C agitador IKA C-MAG HS7 até completa evaporação dos solventes e os pós obtidos foram submetidos aos mesmos tratamento convencional e hidrotérmico que as amostras revestidas. Estes pós foram analisados no Shimadzu EDX-720 em atmosfera de ar.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SÍNTESE DOS SÓIS

Foram obtidos sóis de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , em todos os casos obteve-se sóis translúcidos, incolores e isentos de precipitados. Os sóis permaneceram-se estáveis por cerca de 5 semanas, possibilitando a manipulação sem a necessidade de preparação de um novo sol. Após o período de 5 semanas, observou-se que o sol de  $\text{TiO}_2$  apresentou uma turbidez, que em caso de recobrimento de materiais transparentes, seria um fator limitante ao uso, mas por outro lado os sóis de  $\text{SiO}_2$  e composto permaneceram estáveis até o final do experimento.

Após a imersão completa nos sóis e secagem em estufa, observou-se que as amostras não exibiram mudança de cor e nem mudança de textura ao toque. Ao se realizar a calcinação e o tratamento hidrotérmico no período de uma hora, as amostras recobertas com  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  apresentaram uma degradação excessiva do material, sendo necessária a adequação do tempo, para minimizar os danos ao tecido, padronizando o tempo de dois minutos. Nesse tempo não houve degradação do tecido e nem mudanças bruscas de cor.

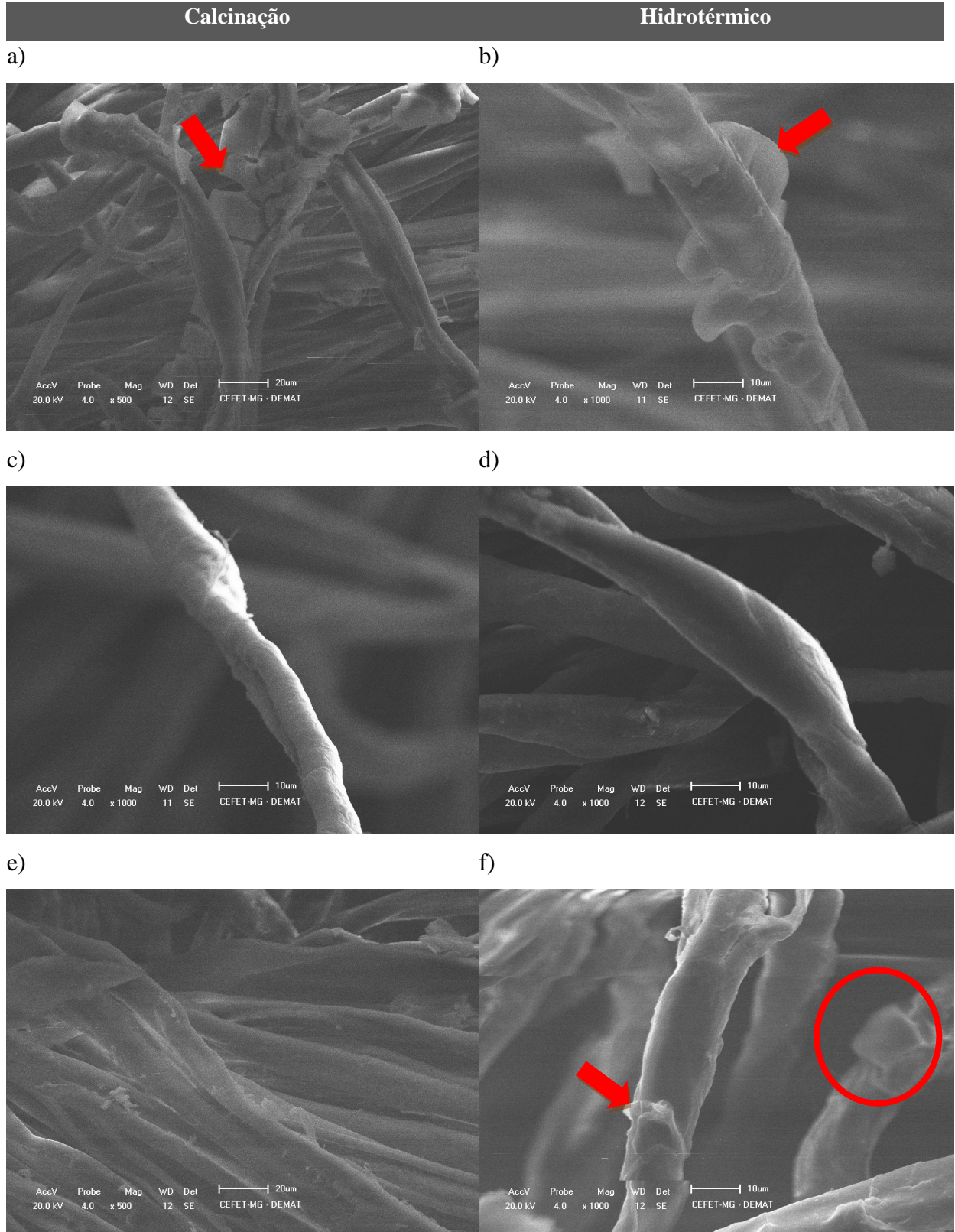
Houve também a necessidade de uma etapa de enxágue em água destilada, antes dos tratamentos térmicos, para neutralizar a acidez do tecido, pois observou-se que a acidez dos sóis também geravam uma fragilização nas fibras de algodão. Feito isso obteve-se os tecidos revestidos com os sóis preparados.

### 5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens obtidas ao MEV das morfologias das amostras analisadas estão demonstradas na Figura 6.

**Figura 6 – Imagens obtidas ao MEV das amostras de algodão revestido**

**a)  $\text{SiO}_2$  estufa 120 °C, b)  $\text{SiO}_2$  tratamento hidrotérmico. c)  $\text{TiO}_2$  estufa 120 °C, d)  $\text{TiO}_2$  tratamento hidrotérmico. e)  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  estufa 120 °C, f)  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  tratamento hidrotérmico.**



Fonte: Próprio Autor

Observa-se que nas amostras com o revestimento de  $\text{SiO}_2$ , é possível notar uma característica de trincas e aglomerações, o que sugere a formação de um revestimento sobre as fibras. Já nas amostras tratadas com  $\text{TiO}_2$ , é possível notar uma característica mais uniforme sobre todo comprimento da fibra, enquanto que nas amostras revestidas com o composto  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , como sinalizado, apresentaram trincas e aglomerações.

As imagens indicam a formação de um revestimento sobre as fibras, no entanto pode-se perceber que nas amostras revestidas com sol-gel de  $\text{SiO}_2$ , em ambos os tratamentos térmicos (a e b), desenvolveram-se aglomerações e em outros casos o filme se apresenta como pequenas placas descontínuas, isso se deve ao processo de secagem do revestimento, o qual pode ter provocado uma elevada contração no material e o surgimento das trincas. Porém na amostra submetida ao tratamento hidrotérmico houve maior adesão na fibra.

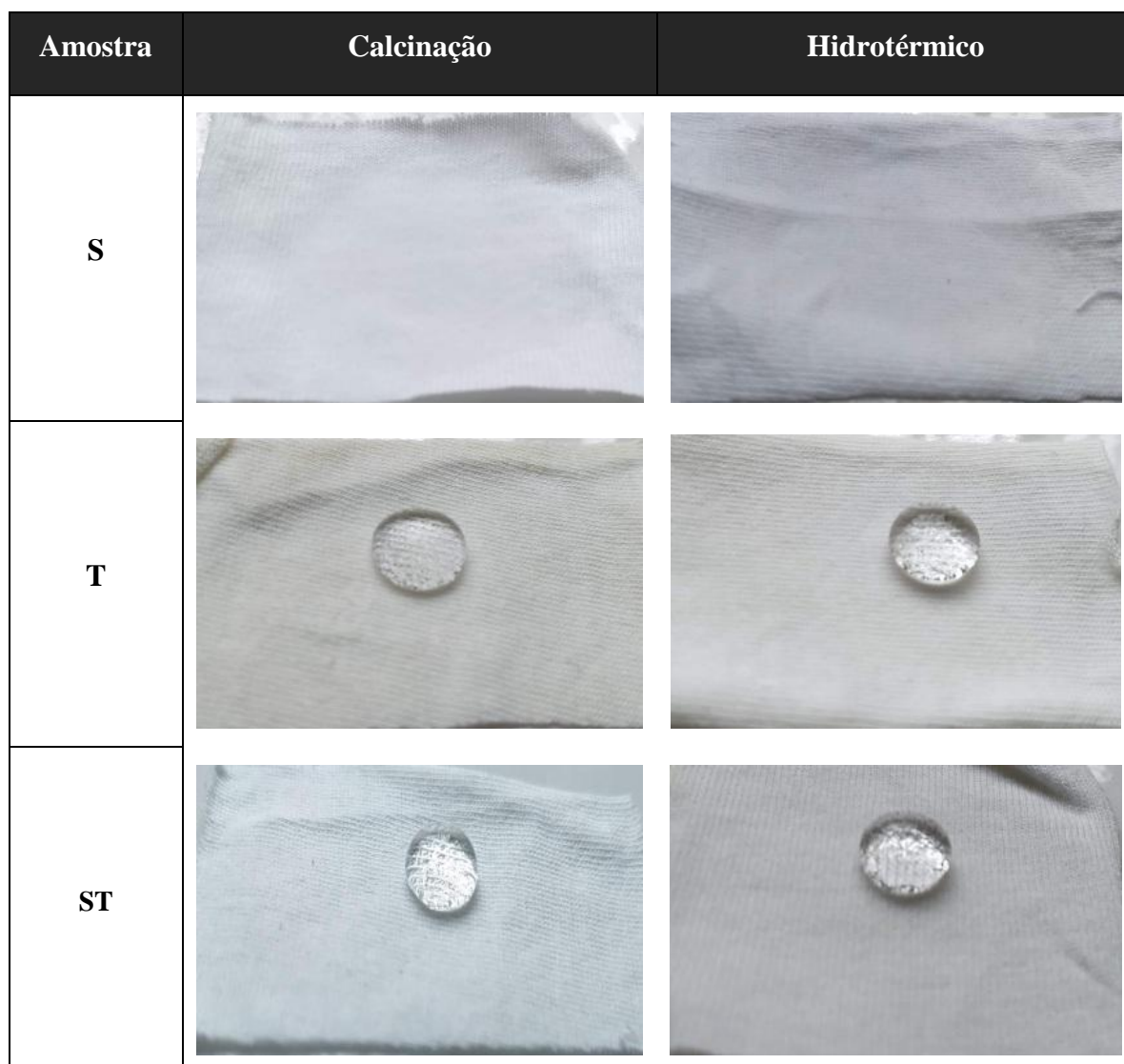
Já os revestidos com sol-gel de  $\text{TiO}_2$ , figura 6c e 6d, apresentaram uma característica uniforme e constante sobre toda a extensão da fibra. Da mesma forma, pode-se observar que os sóis compostos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  criaram uma camada uniforme e contínua de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  na superfície das fibras. Como não foi observada nenhuma aglomeração óbvia de partículas, de acordo com Pakdel e Daoud [1], isso reforça a relação entre a ausência de aglomerações e alta capacidade fotocatalítica das camadas e indica que foi um método satisfatório para esse tipo de filme, em ambos os tratamentos térmicos.

De acordo com Joshi e Bhattacharyya [2], o revestimento de silício não pode de ligar-se à superfície do algodão, mas as partículas de sílica podem ser adequadamente funcionalizadas para aderir à superfície do algodão, quando funcionalizadas com aminoácidos em algodão também funcionalizado com epóxi. As imagens obtidas para os revestimentos foram similares aos apresentados por Packdel e Daoud [1], que especialmente nos revestimentos de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  exibiram uma aparência de descamação das fibras, demonstrando uma característica comum à esse tipo de revestimento.

### 5.3 ANÁLISE DE HIDROFOBICIDADE

Os resultados obtidos pelo teste de hidrofobicidade são demonstrados na figura 7.

**Figura 7 – Gota de água na superfície das amostras tratadas**



Fonte: Próprio Autor

As amostras imersas em sol-gel de  $\text{SiO}_2$  não apresentaram característica hidrofóbica, não havendo diferenciação notável entre os tratamentos térmicos, figura 7, esse fato pode ser explicado pois a sílica não apresenta comportamento hidrofóbico devido à abundância de grupos hidroxila em sua superfície, sendo necessário para hidrofobização da sílica, o uso de silanos alquilados ou fluorados [17].

Para as amostras revestidas com óxido titânio, observou-se uma alta hidrofobicidade, pois, as gotas não molhavam o tecido mesmo após 30 minutos. Isso se deve a incorporação de partículas de óxido titânio na superfície do algodão, gerando uma superfície rugosa e sendo eficiente na hidrofobização do algodão [18]. Sendo que a mostra submetida ao tratamento

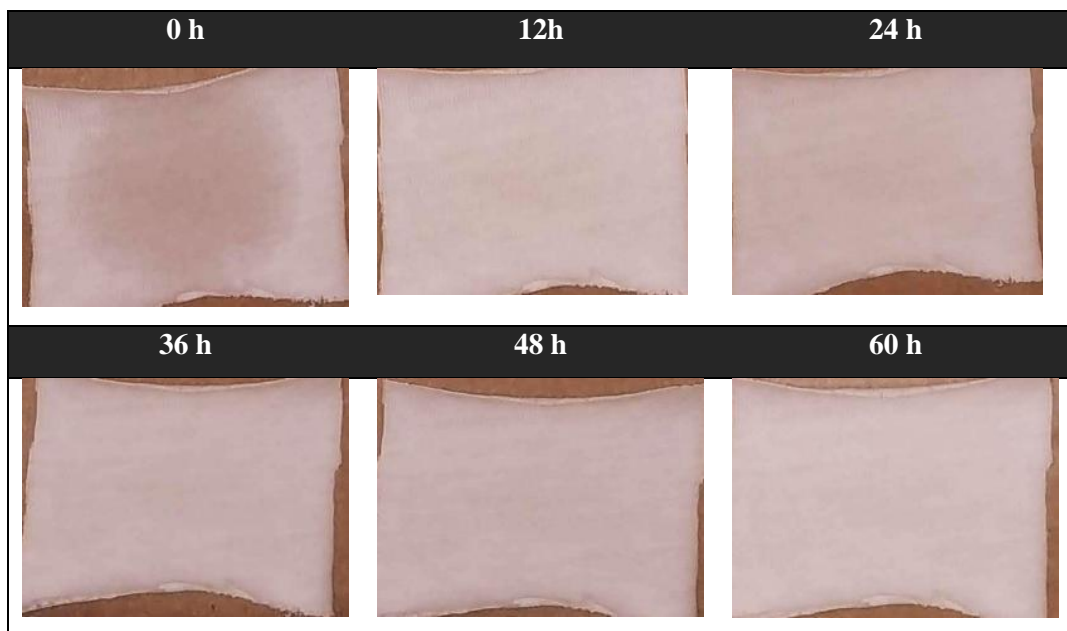
hidrotérmico, exibiu uma gota mais arredondada, indicando um ângulo de contato superior, ou seja, mais hidrofóbico.

Já as amostras imersas em sol-gel de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , observou-se também um comportamento hidrofóbico porém menos durável que o tratado somente com  $\text{TiO}_2$ , visto que após alguns minutos a gota penetrava e era absorvida pelo algodão. Isso se deve a associação com a sílica que pode aumentar a quantidade grupos hidroxila, que por sua vez aumenta a adsorção de moléculas de água [19]. Da mesma forma que as amostras de  $\text{TiO}_2$ , as amostras referentes ao tratamento hidrotérmico, apresentando comportamento mais esféricos indicando ângulos superiores.

#### 5.4 TESTE FOTOCATALÍTICO

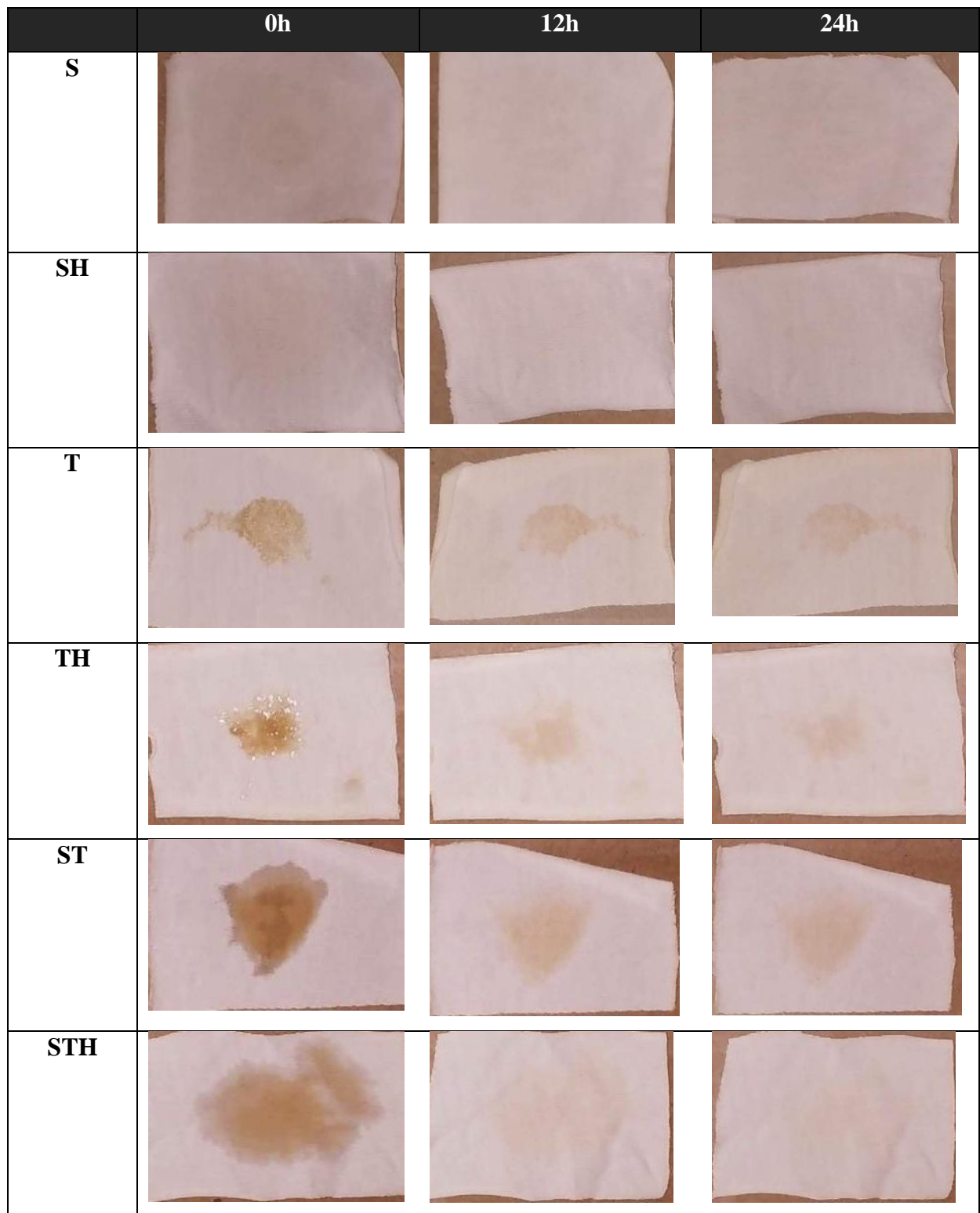
As imagens contidas nas figuras 8, 9 e 10 foram as obtidas no teste fotocatalítico. Na figura 8 estão as imagens representativas do tecido sem recobrimento, a figura 9 estão das primeiras 24 horas e na figura 10 as imagens das últimas horas do teste.

**Figura 8 – Degradação das manchas de café nas amostras não tratadas**



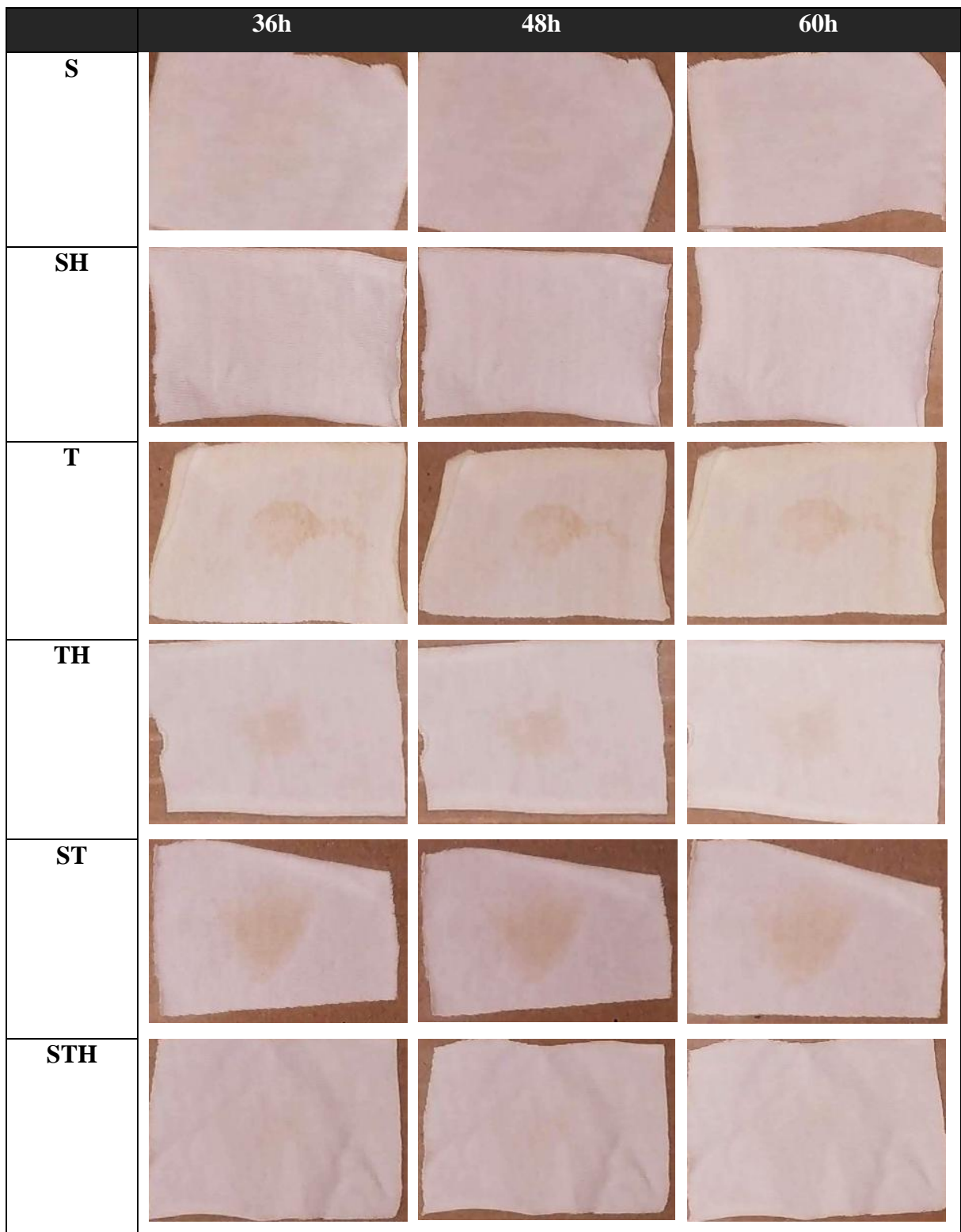
Fonte: Próprio Autor

Figura 9 – Degradação das manchas de café nas amostras tratadas, 0 a 24 horas.



Fonte: Próprio Autor

Figura 10 – Degradação das manchas de café nas amostras tratadas, 36 a 60 horas



Fonte: Próprio Autor

As amostras revestidas com  $\text{SiO}_2$  e as amostras não revestidas (Figura 6), apresentaram um padrão de espalhamento da gota muito similar. Isso levou a uma completa dispersão das gotas de café, de modo que não se formaram manchas muito nítidas, também devido à concentração da solução de café.

Amostras revestidas com  $\text{TiO}_2$  e compósito  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  apresentaram efeito de decomposição sobre as manchas de café. As amostras com óxido titânio apresentaram efeito mais intensificado quando submetidas ao tratamento hidrotérmico. Segundo Tan et al. [19], partículas de  $\text{TiO}_2$  com maior cristalinidade e menos defeitos possuem maior atividade fotocatalítica, pois geralmente, os defeitos podem atuar como centro de recombinação das cargas fotogeradas. Segundo Braga, Rafael [20], os resultados obtidos no tratamento hidrotérmico à 120 °C, demonstram que é possível sobre temperaturas brandas, obter-se a cristalização da fase anatase.

Observou-se que a adição de  $\text{SiO}_2$  aumentou a propriedade de remoção de cor do  $\text{TiO}_2$ , por outro lado não houve nenhuma decomposição de mancha em tratamento tratado com  $\text{SiO}_2$  puro ou não tratado, demonstrando a dependência das atividades fotocatalíticas da presença de  $\text{TiO}_2$ . Em geral, o efeito sinérgico da sílica pode ser principalmente atribuído a proporcionar uma maior área de superfície para adsorção de mancha e também uma maior acidez superficial devido à ligação Ti-O-Si [1].

Vale a pena mencionar que a forma da mancha em amostras contendo  $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$  difere da amostra revestida apenas com  $\text{TiO}_2$ . A presença de dióxido de titânio puro tornou o tecido hidrofóbico impedindo uma completa disseminação capilar de gotículas de café, portanto, uma mancha menor e mais escura. Por outro lado, aumentando a concentração de sílica na camada de revestimento conferiu uma propriedade hidrofílica ao tecido revestido levando a dispersão completa de gotículas de café. Além disso, a presença de sílica pode aumentar a quantidade de grupos hidroxila na superfície, o que, por sua vez, leva a uma maior quantidade de moléculas de água adsorvidas [21].

Guan [19] relata em seu estudo, que a hidrofiliabilidade da superfície pode aumentar o potencial fotocatalítico, devido também aos grupos hidroxila envolvidos nas interações fotocatalíticas. Tem sido relatado que as partículas de  $\text{TiO}_2$  têm grande afinidade com a hidroxila e grupos carboxilo [22]. Devido a isso, ligações covalentes entre os grupos hidroxila de algodão e sistemas compostos de  $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$  desempenham o papel principal na produção de uma camada de revestimento durável sobre os tecidos.



## 5.5 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR QUALITATIVA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X

Os resultados obtidos pela fluorescência de raios-X estão expostos na tabela 1.

**Tabela 1 – Resultado da análise de fluorescência de raios-x (erro estimado em 5 %).**

Amostras	% Encontrada nas amostras	
<b>SiO<sub>2</sub> - Convencional</b>	SiO <sub>2</sub>	100 %
<b>SiO<sub>2</sub>- Hidrotérmico</b>	SiO <sub>2</sub>	100 %
<b>TiO<sub>2</sub> - Convencional</b>	TiO <sub>2</sub>	94 %
	Cl	6 %
<b>TiO<sub>2</sub> - Hidrotérmico</b>	TiO <sub>2</sub>	94 %
	Cl	6 %
<b>SiO<sub>2</sub>/ TiO<sub>2</sub>-Convencional</b>	TiO <sub>2</sub>	62 %
	SiO <sub>2</sub>	34 %
	Cl	4 %
<b>SiO<sub>2</sub>/ TiO<sub>2</sub>-Hidrotérmico</b>	TiO <sub>2</sub>	62 %
	SiO <sub>2</sub>	34 %
	Cl	5 %

Fonte: Próprio Autor

Foram encontrados nas amostras de revestimento os elementos listados na tabela 1, sendo que as amostras de sol-gel de SiO<sub>2</sub>, foram encontrados em sua composição 100% óxido de silício. Nos revestimentos de TiO<sub>2</sub>, foram encontrados TiO<sub>2</sub>, Cl, CaO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo que o óxido de ferro foi localizado apenas em um tratamento sugerindo contaminação da amostra e o cloro é resíduo do ácido clorídrico utilizado na síntese.

Nos composto  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , foram encontrados os elementos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e Cl, sendo que o óxido de titânio em maior quantidade. Os resultados demonstram que em nenhum dos tratamentos térmicos, houve eliminação completa de Cloro.

## 6 CONCLUSÃO

Neste estudo, a adição de  $\text{SiO}_2$  é apresentada como um método eficaz para reforçar a eficiência do  $\text{TiO}_2$ , e em associação ao tratamento hidrotérmico tem efeito superior tanto na ação impermeabilizante quanto na ação fotocatalítica. A remoção de cor das manchas de café foi empregada para avaliar a atividade fotocatalítica de tecidos funcionalizados. As amostras revestidas com sol de  $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$  mostraram uma maior remoção de cor fotocatalítica da mancha de café em comparação com o tecido revestido com  $\text{TiO}_2$  puro.

As amostras que foram tratadas pelo tratamento hidrotérmico apresentaram maior descoloração devido às mudanças efetivas causadas na superfície do algodão, mudanças tais que conferiram o efeito Lotus e tornou as superfícies mais hidrofóbicas. Soles de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e compostos de  $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$  com proporção molar de 1:1, foram desenvolvidos com sucesso e posteriormente aplicados a tecidos de algodão. O papel do  $\text{SiO}_2$  pode ser explicado proporcionando uma área de superfície específica mais alta na vizinhança do  $\text{TiO}_2$  e também aumentando a acidez da superfície do fotocatalisador.

O tratamento hidrotérmico possui relação direta com as propriedades requeridas e demonstrou uma ótima opção para gerar mudanças duráveis na superfície do tecido, sem que prejudicasse sua integridade em um intervalo curto de tempo. Em comparação com a calcinação convencional, o tratamento térmico provou que está ligado à melhora da ação fotocatalítica e da ação impermeabilizante.

As principais conclusões a serem tiradas é a capacidade do tratamento hidrotérmico em gerar mudanças duráveis no tecido, proporcionando uma melhora da atividade fotocatalítica e hidrofóbica. Também pode-se confirmar o papel sinérgico da sílica no reforço da eficiência fotocatalítica de dióxido de titânio em têxteis.

## REFERÊNCIAS

1. PAKDEL, E.; DAOUD, W. A. Self-cleaning cotton functionalized with TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>: Focus on the role of silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, Victoria, p. 1-7, Setembro 2013.
2. JOSHI, M.; BHATTACHARYYA, A. Nanotechnology – a new route to highperformance. **Textile Process**, New Delhi, v. 43, September 2011.
3. ZELCA, Z.; VIHODCEVA, S.; KUKLE, S. Sol–gel coating processing optimization for natural fibres. **Functional Materials**, Estônia, v. 66, p. 467–472, Maio 2017.
4. ZHAO, Q. Q.; BOXMAN, A.; CHOWDHRY, U. Nanotechnology in the chemical industry – opportunities and challenges. **Journal of Nanoparticle Research**, Wilmington, p. 567–572, 2003.
5. WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, Fargo, v. 64, p. 327–338, Agosto 2009.
6. HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: Uma visão físico-química. **Química Nova**, Araraquara, p. 172-180, agosto 1995.
7. ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS OBTIDOS PELO PROCESSO DE SOL-GEL NA CONSTRUÇÃO DE. **Química Nova**, Campinas, v. 25, n. 5, p. 835-84, Janeiro 2002.
8. ROY, R. Ceramics by the Solution-Sol-Gel Route. **Science**, Washington, v. 238, p. 1664-1669, dezembro 1987.
9. ZOPPI, R. A.; NUNES, S. P. Uso do Processo Sol-Gel na Obtenção de Materiais Híbridos Organo-Inorgânicos: Preparação, Caracterização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Campinas, p. 27-36, outubro 1997.
10. WONG, Y. W. H. et al. SELECTED APPLICATIONS OF NANOTECHNOLOGY IN TEXTILES. **AUTEX Research Journal**, Hong Kong, v. 6, Março 2006.
11. FUJISHIMA, A.; N.RAO, T.; A.TRYK, D. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, Toquio, p. 1-21, Março 2000.
12. QI, K. et al. Facile preparation of anatase/SiO<sub>2</sub> spherical nanocomposites and their application in self-cleaning textiles. **Journal of Materials Chemistry**, Massachusetts, junho 2007.
13. REN, J. et al. Silica–Titania mixed Oxides: Si–O–Ti Connectivity, Coordination of Titanium, and Surface Acidic Properties. **Catalysis Letters**, v. 124, p. 185-194, Agosto 2008.
14. DAOUD, W. A.; XIN, J. H. Low Temperature Sol-Gel Processed Photocatalytic Titania

- Coating. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Hong kong, v. 29, p. 25–29, Janeiro 2004.
15. QI, K. et al. Self-cleaning cotton. **Journal of Materials Chemistry**, Hong Kong, v. 16, p. 4567-4574 , setembro 2006.
  16. SUCHANEK, W. L.; RIMAN, R. E. Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. **Advances in Science and Technology**, v. 45, p. 184-193, 2006.
  17. BAE, G. Y. et al. Superhydrophobicity of cotton fabrics treated with silica nanoparticles and water-repellent agent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, p. 170-175, setembro 2009.
  18. CHAO-HUA XUE, S.-T. J. H.-Z. C. & M. W. Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol–gel coating of TiO<sub>2</sub> and surface hydrophobization. **Science and Technology of Advanced Materials** , v. 9, setembro 2008.
  19. GUAN, K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> films. **Surface and Coatings Technology**, Shanghai, v. 191, p. 155-160, Fevereiro 2005.
  20. TAN, B. et al. A comparison of TiO<sub>2</sub> coated self-cleaning cotton by the sols from peptizing and hydrothermal routes. **Surface and Coatings Technology**, Shanghai , v. 232, p. 26-32, outubro 2013.
  21. BRAGA, R. M. D. L. **DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS E PRECIPITADOS DE DIÓXIDO DE**. Belo Horizonte: [s.n.], 2018.
  22. DAOUD, W. A. et al. Self-Cleaning Keratins. **Chemistry of Materials**, Hong Kong, p. 1242–1244, janeiro 2008.
  23. VASCONCELOS, D. C. L. et al. Structural Characterization and Corrosion Behavior of Stainless Steel Coated With Sol-Gel Titania. **Journal of Materials Engineering and Performance**, Minas Gerais, v. 21, p. 411-417, Março 2012.
  24. SACILOTTO, D. G. **Obtenção e caracterização de revestimento hidrofóbico utilizando viniltrióxido de silano (VTES) como precursor em solução sol-gel sobre aço inoxidável AISI 204 por dip-coating**. Porto Alegre: [s.n.], 2015.
  25. OOIJ, W. J. V. **METHOD OF PREVENTING CORROSION OF METALS USING SILANES**. 5,750,197, 12 maio 1998.
  26. YASAKAU, K. **Proteção activa de corrosão na liga AA2024 por revestimentos sol-gel com inibidores de corrosão**. Aveiro: [s.n.], 2011.
  27. DALMORO, V. **Revestimentos a base de sílica e ácido fosfônico para proteção anticorrosiva da liga de alumínio AA2024-T3**. Porto Alegre: [s.n.], 2013.
  28. FARDAD, M. A. Catalysts and the structure of SiO<sub>2</sub> sol-gel films. **JOURNAL OF**

- MATERIALS SCIENCE**, Arizona, p. 1835 – 1841, 2000.
29. BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, Porto Alegre, v. 32, p. 19926-1936, 2009.
30. BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **HANDBOOK OF HYDROTHERMAL TECHNOLOGY**. New Jersey: NOYES PUBLICATIONS, 2001.
31. REYES-CORONADO, D. et al. Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase. **Nanotechnology**, Mérida, p. 1-10, janeiro 2008.
32. WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, v. 49, 2003.