

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Magnum Augusto Moraes Lopes de Jesus

**DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAIS DE  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  PELO MÉTODO SOL-GEL  
PARA APLICAÇÕES NAS ÁREAS DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE**

**DEVELOPMENT OF  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  NANOMATERIALS BY SOL-GEL METHOD FOR  
APPLICATIONS IN ENERGY AND ENVIRONMENTAL AREAS**

Belo Horizonte

2019

UFMG/ICEx/DQ. 1360<sup>a</sup>

T. 621<sup>a</sup>

Magnum Augusto Moraes Lopes de Jesus

**DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAIS DE TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> PELO MÉTODO SOL-GEL  
PARA APLICAÇÕES NAS ÁREAS DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

Belo Horizonte

2019

Ficha Catalográfica

J585d Jesus, Magnum Augusto Moraes Lopes de  
2019 Desenvolvimento de nanomateriais de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  pelo  
T método sol-gel para aplicações nas áreas de energia e  
meio ambiente [manuscrito] / Magnum Augusto Moraes  
Lopes de Jesus. 2019.  
[xvii], 102 f. : il.

Orientadora: Nelcy Della Santana Mohallem.  
Coorientadora: Angela de Mello Ferreira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Filmes finos - Teses  
3. Dióxido de titânio - Teses 4. Sílica - Teses 5.  
Microscopia eletrônica - Teses 6. Materiais  
nanoestruturados - Teses 7. Química ambiental - Teses 8.  
Nanotecnologia - Teses I. Mohallem, Nelcy Della Santana,  
Orientadora II. Ferreira, Angela de Mello, Coorientadora  
III. Título.

CDU 043



**"Desenvolvimento de Nanomateriais de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  pelo Método Sol-Gel para Aplicações nas Áreas de Energia e Meio Ambiente"**

**Magnum Augusto Moraes Lopes de Jesus**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Profª. Nelcy Della Santina Mohallem - Orientadora  
UFMG

  
Profª. Angela de Melo Ferreira - Coorientadora  
CEFET-MG

  
Profª. Dayse Iara dos Santos  
UNESP

  
Prof. Gabriel Leonardo Tacchi Nascimento  
CEFET-MG

  
Profª. Arilza de Oliveira Porto  
UFMG

  
Prof. Marcelo Machado Viana  
UFMG

Belo Horizonte, 30 de julho de 2019.

Este trabalho foi desenvolvido sob orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nelcy Della Santina Mohallem e co-orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Angela de Mello Ferreira.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que sempre me ajuda e me fortalece todos os dias.

A minha orientadora Prof. Dra. Nelcy Della Santana Mohallem e co-orientadora Prof. Dra. Angela de Mello Ferreira pela oportunidade de trabalharmos juntos, pelos conhecimentos científicos compartilhados, pelos conselhos e apoio nos momentos difíceis, e pelo otimismo e carinho em toda a nossa convivência.

Ao Prof. Dr. André Ferlauto e ao Gustavo H. M. Gomes pelas medidas e conhecimentos compartilhados de elipsometria.

À Dra Luciana Moreira pela atenção, disponibilidade e medidas de AFM e nanoindentação.

À Prof. Dra. Raquel Vieira Mambrini pela atenção e ensaios de fotodegradação da quinolina.

À pesquisadora Maria Sylvia Dantas pela atenção, disponibilidade e medidas de espectroscopia Raman.

A todos os integrantes e amigos do Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN) da UFMG, em especial ao Gustavo, Luiz e Sunday por toda a amizade, ajuda nos experimentos, discussões científicas e apoio em todos os momentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

Ao CEFET-MG e ao Centro de Microscopia da UFMG pelo suporte para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus pais pelo apoio incondicional e incentivo em todos os momentos.

A minha esposa Verônica por todo amor, amizade e companheirismo.

A toda minha família e amigos por me fazer tão feliz.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a obtenção de filmes finos e partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  (com  $x = 0, 20, 40, 60, 80$  e  $100\%$ ) pelo processo sol-gel para aplicações nas áreas de energia e meio ambiente. O método de mistura das soluções precursoras, no processo sol-gel, permitiu uma variação sistemática da composição (proporção  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) e a avaliação dessa mudança nas propriedades ópticas, estruturais, texturais e de superfície dos materiais obtidos. Além disso, a repetição das etapas de secagem e deposição permitiram um bom controle da espessura dos filmes no processo de *dip-coating*. A transmitância dos filmes foi discutida em termos das franjas de interferência e da modulação do índice de refração em função da proporção  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Os valores de índice de refração ( $n$ ), coeficiente de extinção ( $k$ ), e *band gap* ( $E_g$ ) obtidos das análises elipsométricas foram relacionados às mudanças nos espectros UV-Vis. A construção dos modelos estruturais dos filmes  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  para uma análise elipsométrica precisa foram baseados em uma compreensão dos modelos teóricos. O substrato de vidro e o filme de  $\text{SiO}_2$  foram modelados por Cauchy; o filme de  $\text{TiO}_2$  por Tauc-Lorentz e os filmes de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  pelas teorias de Bruggeman. Uma função de gradiente do índice de refração foi necessária para ajustar os filmes mais espessos com o menor erro quadrático médio (MSE). Além disso, os valores de índice de refração permitiram o cálculo da porosidade total dos filmes, usando a equação de Lorentz-Lorentz. As imagens de microscopia de força atômica mostraram claramente o efeito da adição de  $\text{SiO}_2$  no  $\text{TiO}_2$ , reduzindo o tamanho de partícula e a rugosidade RMS (de  $1,4\text{nm}$  para  $0,3\text{ nm}$ ). A baixa rugosidade dos filmes de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  foi correlacionada com suas maiores durezas. Todos os filmes de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  apresentaram uma super-hidrofilicidade persistente o que os torna promissores na aplicação como superfícies autolimpantes. No teste de sujidade, os filmes de  $\text{TiO}_2$  apresentaram um ótimo desempenho com perdas de transmitância menores que  $8\%$  em todo o intervalo de teste, enquanto os filmes de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  apresentaram um melhor desempenho no período chuvoso. As partículas de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  apresentaram uma estrutura micromesoporosa, demonstrada pela distribuição de tamanho de poros obtida por DFT. A diminuição da intensidade e o alargamento dos picos dos difratogramas das partículas  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  com o aumento da  $\%\text{SiO}_2$  demonstrou uma maior dispersão de partículas menores de  $\text{TiO}_2$  anatásio na matriz de sílica. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão confirmaram que as partículas de  $\text{TiO}_2$  anatásio estão homogeneamente distribuídas dentro da matriz amorfa e porosa de  $\text{SiO}_2$ . As propriedades texturais das partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  foram avaliadas pela comparação das teorias de BET, DR, Langmuir e DFT. As partículas de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  apresentaram uma capacidade de adsorção e

atividade fotocatalítica superiores ao  $\text{TiO}_2$  contra os contaminantes azul de metileno e quinolina.

Palavras-chave:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , nanomateriais, filmes finos, processo sol-gel,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  particulado.



## ABSTRACT

The objective of this work was to obtain  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  thin films and particles (with  $x = 0, 20, 40, 60, 80$  and  $100\%$ ) by the sol-gel process for applications in energy and environment areas. The method of precursor solutions mixing, in the sol-gel process, allowed a systematic variation of the composition ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ratio) and the evaluation of this change in the optical, structural, textural and surface properties of the obtained materials. In addition, the repetition of the drying and deposition steps allowed a good control of the films thickness in the dip-coating process. Transmittance of the films were discussed by means of the interference fringes and refractive index modulation as a  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ratio function. The values of refractive index ( $n$ ), extinction coefficient ( $k$ ), and band gap ( $E_g$ ) obtained from ellipsometric analyses were related to the changes in UV-Vis spectra. The construction of the  $x\text{TiO}_2/(100 - x)\text{SiO}_2$  structural models for a precise ellipsometric analyses were based on a comprehension of theoretical models. The glass substrate and  $\text{SiO}_2$  film were modeled by Cauchy;  $\text{TiO}_2$  film by Tauc-Lorentz and  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  by Bruggeman theories. A graded refractive index function was necessary to fit the thicker films with low mean square error (MSE). Moreover, the refractive index values permitted the calculation of total porosity of the films, using Lorentz-Lorentz equation. Atomic force microscopy images showed clearly the effect of  $\text{SiO}_2$  addition on  $\text{TiO}_2$ , reducing the particle size and root mean square roughness (from 1.4 to 0.3 nm). The lowest roughness of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  films was correlated with their enhanced hardness. All  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  films showed a persistent superhydrophilicity that makes them promise in application as self-cleaning surfaces. In the soiling test,  $\text{TiO}_2$  films showed an optimal performance with transmittance losses lower than 8% over the entire test interval, while  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  films presented better performance in the rainy season.  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  particles presented a micro-mesoporous structure, demonstrated by the DFT pore size distribution. The decrease in intensity and the broadening of the peaks in the  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  diffractograms with the increasing of  $\% \text{SiO}_2$  demonstrated a better dispersion of smaller  $\text{TiO}_2$  anatase particles in the silica matrix. Transmission electron microscopy images confirmed that  $\text{TiO}_2$  anatase particles are homogeneously distributed within the amorphous and porous  $\text{SiO}_2$  matrix. The textural properties of the  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  particles were evaluated by comparing the BET, DR, Langmuir and DFT theories. The  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  particles showed a superior adsorption capacity and photocatalytic activity comparing to  $\text{TiO}_2$  against methylene blue and quinoline contaminants.

Keywords:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , nanomaterials, thin films, sol-gel process, particulate  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Versatilidade de nanomateriais obtidos pelo processo sol-gel. Fonte: ALBITRES, 2016 [2].	7
Figura 2 – Reação do alcóxido de titânio com a acetilacetona. Fonte: BRINKER et al., 1990 [1].	11
Figura 3 – Alcóxidos metálicos precursores do processo sol-gel para obtenção do compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , em a) TTIP e em b) TEOS. Fonte: do próprio autor.	12
Figura 4 – Protonação do grupo alcóxido pelo catalisador ácido. Fonte: BRINKER et al., 1990 [1].	13
Figura 5 – Esquema de agregação das partículas coloidais durante o processo sol-gel. Fonte: MEAKIN, 1988 [10].	14
Figura 6 – Estágios no método dip-coating. Fonte: Adaptado de BRINKER et al., 1990 [1].	15
Figura 7 – Representação esquemática do comportamento do sol durante a retirada do substrato. Fonte: Adaptado de BRINKER et al., 1990 [1].	16
Figura 8 – Estágio de deposição no estado estacionário. Fonte: Adaptado de BRINKER et al., 1990 [1].	17
Figura 9 – Número de publicações de 1998 a 2019, realizando a pesquisa na plataforma Science Direct com os termos “ $\text{TiO}_2$ ”, “ $\text{SiO}_2$ ” e “thin film”.	21
Figura 10 – Formação dos portadores de carga foto gerados (elétron e buraco) no $\text{TiO}_2$ após absorção de luz ultravioleta. Fonte: Adaptado de NAKATA et al., 2012 [74].	23
Figura 11 – Formação de radicais no $\text{TiO}_2$ após irradiação em luz ultravioleta. Fonte: Adaptado de NAKATA et al., 2012 [74].	23
Figura 12 – Mecanismo da super-hidrofilicidade fotoinduzida na superfície do $\text{TiO}_2$ . Fonte: Adaptado de FUJISHIMA et al., 2000 [75].	25
Figura 13 – Esquema geral da obtenção dos filmes de $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$ . “x” corresponde as proporções molares Ti/Si da solução precursora (x = 0, 20, 40, 60, 80 e 100%).	33
Figura 14 – Espectros UV-Visível dos filmes de 1-5 camadas de: a) $\text{TiO}_2$ , b) $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ , c) $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ , d) $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ , e) $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ , f) $\text{SiO}_2$ e g) comparação entre os filmes de 5 camadas (filmes depositados em um lado do substrato e tratados a $500^\circ\text{C}$ ).	40
Figura 15 – Modelo de estrutura dos filmes de $\text{SiO}_2$ : a) de 1 camada; b) 2 a 5 camadas.	43
Figura 16 – Modelo de estrutura dos filmes de $\text{TiO}_2$ : a) de 1 camada; b) 2 a 5 camadas.	44
Figura 17 – Modelo de estrutura dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ : a) de 1 camada; b) 2 a 5 camadas.	44

Figura 18 – a) Variação da espessura (a) e <i>band gap</i> (b) em função da composição dos filmes e do número de camadas. ....	46
Figura 19 – Valores do índice de refração ( $n_1$ ) em função do comprimento de onda para os filmes de 1-5 camadas de: a) $\text{TiO}_2$ , b) $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ , c) $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ , d) $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ , e) $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ , f) $\text{SiO}_2$ e g) comparação entre os filmes de 5 camadas. ....	49
Figura 20 – Valores do coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda para os filmes de 1-5 camadas de: a) $\text{TiO}_2$ , b) $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ , c) $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ , d) $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ , e) $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ , f) $\text{SiO}_2$ e g) comparação entre os filmes de 5 camadas. ....	51
Figura 21 – a) Fração volumétrica de $\text{SiO}_2$ (%) nos filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e b) variações da porosidade total nos filmes $x\text{TiO}_2/(100 - x)\text{SiO}_2$ . ....	51
Figura 22 – Difratoograma plotado em 3D dos filmes de 5 camadas: $\text{TiO}_2$ , $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ , $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ , $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ , $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ . ....	53
Figura 23 – Espectro Raman dos filmes $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$ de 5 camadas. Todos tratados a $500^\circ\text{C}$ e com espessura entre 173-197nm. ....	54
Figura 24 – Imagens $2 \times 2 \mu\text{m}$ de MFA dos filmes $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$ de 5 camadas: a) $\text{TiO}_2$ 5c, b) $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ 5c, c) $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ 5c, d) $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ 5c, e) $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ 5c e f) $\text{SiO}_2$ 5c. Todos tratados a $500^\circ\text{C}$ e com espessura entre 173-197nm. ....	56
Figura 25 – Imagens $2 \times 2 \mu\text{m}$ de MFA em 3D dos filmes $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$ de 5 camadas: a) $\text{TiO}_2$ 5c, b) $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ 5c, c) $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ 5c, d) $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ 5c, e) $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ 5c e f) $\text{SiO}_2$ 5c. Todos tratados a $500^\circ\text{C}$ e com espessura entre 173-197nm. ....	57
Figura 26 – Perdas de transmitância dos filmes $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$ nos períodos de exposição de: a) $T = 60$ dias; b) $T = 120$ dias; c) $T = 180$ dias; d) $T = 240$ dias; e) precipitação acumulada em cada período (0-60, 61-120, 121-180, 181-240). ....	62
Figura 27 – Número de publicações de 1998 a 2019, realizando a pesquisa na plataforma Science Direct com os termos “ $\text{TiO}_2$ ”, “ $\text{SiO}_2$ ” e “particles” [130]. ....	64
Figura 28 – Estrutura química do azul de metileno e da quinolina. Fonte: CHEMICAL SYNTHESIS DATABASE, 2019 [135]. ....	67
Figura 29 – Difratoograma plotado em 3D das partículas de $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$ : $\text{TiO}_2$ , $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ , $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ , $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ e $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ . ....	73
Figura 30 – Espectro na região do infravermelho das partículas de $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$ : $\text{TiO}_2$ , $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ , $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ , $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ e $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ . ....	74
Figura 31 – Imagens de MET das partículas $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$ ( $x = 0, 20, 40, 60, 80$ e $100\%$ ) - a) $\text{TiO}_2$ , b) $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ , c) $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ , d) $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ , e) $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ e f) $\text{SiO}_2$ . ....	76
Figura 32 – a) Imagens de MET de alta resolução das amostras - a) $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ , b) $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ e c) padrão de difração de elétrons das partículas de $\text{TiO}_2$ anatásio, mostrando os anéis de difração consistentes com o $\text{TiO}_2$ anatásio (PDF nº. 21-1272). ....	77

Figura 33 – Distribuição de tamanho de poro obtida por DFT e isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> correspondente às partículas de xTiO <sub>2</sub> /(100-x)SiO <sub>2</sub> (x = 0, 20, 40, 60, 80 e 100%) - a) TiO <sub>2</sub> , b) Si <sub>20</sub> Ti <sub>80</sub> , c) Si <sub>40</sub> Ti <sub>60</sub> , d) Si <sub>60</sub> Ti <sub>40</sub> , e) Si <sub>80</sub> Ti <sub>20</sub> e f) SiO <sub>2</sub> .....	79
Figura 34 – Fotodegradação do corante AM sobre as partículas de xTiO <sub>2</sub> /(100-x)SiO <sub>2</sub> (x = 0, 20, 40, 60, 80 e 100%).....	82
Figura 35 – a) MET de alta resolução da região analisada da amostra Si <sub>40</sub> Ti <sub>60</sub> com AM adsorvido e mapas químicos obtidos por STEM-EELS de: b) silício (Si), c) titânio (Ti), d) carbono (C) e e) Si, Ti e C juntos.....	84
Figura 36 – Fotodegradação da quinolina (QN) sob luz ultravioleta com as partículas de xTiO <sub>2</sub> /(100-x)SiO <sub>2</sub> (x = 0, 20, 40, 60, 80 e 100%), a) sem a adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , b) com a adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Carga parcial positiva $\delta(M)$ para metais em vários alcóxidos. ....	11
Tabela 2 – Alcóxidos de silícios mais comuns na preparação do gel de sílica. ....	11
Tabela 3 – Tempo de gelificação para vários catalisadores em um sol-gel preparado com TEOS e concentração do catalisador de 0,05 mol/mol de TEOS. ....	13
Tabela 4 – Parâmetros estruturais das fases cristalinas do $TiO_2$ . ....	22
Tabela 5 – Identificação dos filmes de $xTiO_2/(100-x)SiO_2$ obtidas pelo processo sol-gel. Na coluna identificação, “c” significa “camada” e “y” representa o número de camadas em cada filme ( $y = 1, 2, 3, 4, 5$ ). ....	34
Tabela 6 – Valores de rugosidade RMS, dureza (H) e profundidade máxima de penetração dos filmes $xTiO_2/(100-x)SiO_2$ de 5 camadas. ....	55
Tabela 7 – Valores de ângulo de contato dos filmes $xTiO_2/(100-x)SiO_2$ armazenados no escuro (ausência de radiação ultravioleta). ....	59
Tabela 8 – Transmitância média inicial dos filmes $xTiO_2/(100-x)SiO_2$ de 5 camadas e do substrato de vidro utilizados no teste para avaliação da capacidade autolimpante. ....	60
Tabela 9 – Identificação das partículas $xTiO_2/(100-x)SiO_2$ com diferentes razões molares Ti/Si ( $x = 0, 20, 40, 60, 80$ e $100\%$ ). ....	68
Tabela 10 – Áreas superficiais específicas (SSA) aparente e volumes de poro (DFT e ponto único) obtidos para as partículas de $xTiO_2/(100-x)SiO_2$ . ....	78
Tabela 11 – Áreas superficiais específicas (SSA) aparentes obtidas por DR e Langmuir para as partículas de $xTiO_2/(100-x)SiO_2$ . ....	80
Tabela 12 – Porcentagem de azul de metileno (%AM) adsorvida em 60 minutos pelas partículas de $xTiO_2/(100-x)SiO_2$ ( $x = 0, 20, 40, 60, 80$ e $100\%$ ). ....	81
Tabela 13 – Porcentagem de remoção de quinolina sob radiação ultravioleta após 180 minutos (sem/com adição de $H_2O_2$ ) para as partículas de $xTiO_2/(100-x)SiO_2$ ( $x = 0, 20, 40, 60, 80$ e $100\%$ ). ....	85

## ABREVIATURAS

- Acac - Acetilacetona
- AM - Azul de metileno
- BET - Brunauer-Emmett-Teller
- BJH - Barrett-Joyner-Halenda
- CEFET-MG - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
- DR - Dubinin-Radushkevich
- DFT - Teoria do funcional da densidade
- DRX - Difração de raios X
- EELS - Electron energy loss spectroscopy ou espectroscopia de perda de energia dos elétrons
- EMA - *Effective medium approximation* ou aproximação de meio efetivo
- GRIN - *Gradient index*
- IspOH - Isopropanol
- MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MFA - Microscopia de Força Atômica
- MOFs - *Metal-organic frameworks*
- MSE - *Mean square error* ou erro médio quadrático
- NCCs - *Nitrogen containing compounds* ou compostos nitrogenados
- NIR - *Near infrared* ou infravermelho próximo
- POA - Processos oxidativos avançados
- RMS - *Root mean square*
- SSA - *Specific surface area* ou área superficial específica
- STEM - Scanning transmission electron microscopy ou microscopia eletrônica de varredura por transmissão
- TTIP - Isopropóxido de titânio ou tetraisopropil ortotitanato
- TEOS - Tetraetil ortosilicato ou tetraetoxissilano
- UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais
- UV - Ultravioleta
- VIS - Visível
- QN - Quinolina

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....	2
1.1	Introdução .....	2
1.2	Objetivos .....	5
2	PROCESSO SOL-GEL .....	7
2.1	Histórico .....	8
2.2	Reações .....	9
2.3	Transição sol-gel .....	14
2.4	Método <i>dip-coating</i> .....	15
2.5	Secagem e tratamento térmico .....	18
3	FILMES FINOS DE TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	20
3.1	Introdução .....	20
3.2	Filmes finos .....	20
3.2.1	Dióxido de titânio - TiO <sub>2</sub> .....	21
3.2.2	Dióxido de silício ou sílica - SiO <sub>2</sub> .....	25
3.3	Aplicações dos filmes finos de TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	26
3.3.1	Superfícies com índice de refração variável .....	26
3.3.2	Superfícies fotocatalíticas .....	27
3.3.3	Superfícies antirreflexivas .....	28
3.3.4	Superfícies autolimpantes super-hidrofílicas .....	29
3.3.5	Superfícies resistentes ao desgaste mecânico .....	31
3.4	Metodologia experimental de obtenção dos filmes .....	32
3.4.1	Limpeza dos substratos .....	32
3.4.2	Preparação das soluções .....	32
3.4.3	Deposição dos filmes finos .....	33
3.5	Caracterização dos filmes .....	34
3.5.1	Espectroscopia UV-Visível .....	34

3.5.2	Elipsometria.....	35
3.5.3	Difração de raios X.....	35
3.5.4	Espectroscopia Raman.....	36
3.5.5	Microscopia de força atômica (MFA) .....	36
3.5.6	Medidas de ângulo de contato.....	36
3.6	Teste para avaliação da capacidade autolimpante dos filmes.....	37
3.7	Resultados e Discussão.....	38
3.7.1	Espectroscopia UV-Visível.....	38
3.7.2	Elipsometria.....	41
3.7.3	Difração de raios X.....	52
3.7.4	Espectroscopia Raman.....	54
3.7.5	Microscopia de força atômica (MFA) .....	55
3.7.6	Medidas de ângulo de contato.....	58
3.7.7	Teste para avaliação da capacidade autolimpante dos filmes .....	60
4	TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> PARTICULADO .....	64
4.1	Aplicações das partículas de TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	64
4.2	Propriedades e microestrutura das partículas de TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	65
4.3	Relevância dos contaminantes azul de metileno e quinolina.....	66
4.4	Metodologia experimental de obtenção das partículas de TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	68
4.5	Caracterização das partículas de TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	69
4.5.1	Difração de raios X.....	69
4.5.2	Espectroscopia na região do infravermelho .....	69
4.5.3	Adsorção gasosa.....	70
4.5.4	Microscopia eletrônica de transmissão.....	70
4.6	Testes de capacidade de adsorção e atividade fotocatalítica.....	71
4.7	Resultados e Discussão.....	72
4.7.1	Difração de raios X.....	72
4.7.2	Espectroscopia na região do infravermelho .....	73



4.7.3	Microscopia eletrônica de transmissão .....	74
4.7.4	Adsorção gasosa .....	78
4.8	Testes de capacidade de adsorção e atividade fotocatalítica com azul de metileno e quinolina .....	81
5	CONCLUSÕES .....	88
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90
	PRODUÇÃO CIENTÍFICA .....	102

**CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

# 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 Introdução

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o fotocatalisador mais utilizado no mundo, pois oferece propriedades interessantes como: índice de refração alto, *band gap* na região do ultravioleta, elevado poder oxidante na decomposição de componentes orgânicos, longa durabilidade, transparência na região do visível (na forma de filme fino), estabilidade química e toxicidade nula. Por outro lado, o dióxido de silício ou sílica ( $\text{SiO}_2$ ) proporciona um baixo índice de refração, proteção mecânica e contra abrasão, elevada área superficial específica, alta capacidade de adsorção e porosidade controlada. Dessa forma, a obtenção de nanocompósitos de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , na forma de filmes finos e partículas, é almejada para diversas aplicações, pois permite uma combinação/melhora nas propriedades desses óxidos.

Filmes finos são uma classe de nanomateriais que oferecem muitas possibilidades de aplicações como recobrimentos em diferentes tipos de substratos. A formação de filmes compósitos de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  é interessante, pois esses filmes podem ser aplicados como superfícies autolimpantes, antirreflexivas, resistentes ao desgaste mecânico, anticorrosivas e antiembaçantes. Esse interesse é comprovado com o crescente aumento no número de publicações relacionadas a esse nanomaterial.

Por outro lado, as partículas de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  possuem larga aplicação nas áreas de catálise e adsorção, pois esse nanomaterial combina a elevada área superficial da sílica com a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , resultando em um nanomaterial promissor no tratamento de diversos efluentes líquidos ou gasosos.

Os filmes e as partículas de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  podem ser obtidos pelo processo sol-gel, o qual se destaca dentre os métodos de obtenção de cerâmicas finas pelas seguintes vantagens: controle preciso da morfologia e espessura dos filmes; obtenção de materiais com elevada pureza, resistência térmica e mecânica. Além disso, esse processo permite a preparação de diversas outras formas de materiais como aerogéis, xerogéis e monólitos, que também possuem larga aplicabilidade. Os princípios do processo sol-gel e as etapas necessárias para a obtenção dos filmes e das partículas de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  são abordados no capítulo 2 dessa tese.

Algumas estratégias são utilizadas no preparo dos compósitos de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  como: mistura das soluções precursoras de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ ; deposição de multicamadas alternadas de

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>; pré-cristalização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e mistura com a solução precursora de SiO<sub>2</sub>, etc. A primeira estratégia é adotada nesse trabalho por facilitar o controle das propriedades ópticas, estruturais, mecânicas e de superfície dos materiais obtidos, pela variação da composição química (proporção TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>).

Estudos sistemáticos que discutem a relação da proporção de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> com as propriedades dos filmes e das partículas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> são escassos. Além disso, vários fenômenos ainda não foram bem compreendidos nos materiais obtidos pela estratégia de mistura das soluções precursoras.

Em relação aos filmes de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, são necessários estudos que discutam a variação das constantes ópticas com a proporção TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> e com a espessura; a super-hidrofilicidade persistente desses filmes; a melhora das propriedades mecânicas e a variação da rugosidade nos filmes de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>; dentre outros. A discussão de todos esses aspectos, a metodologia de obtenção e de caracterização dos filmes; e os testes de sujidade para avaliar a capacidade autolimpante; são abordados no capítulo 3 dessa tese.

Em relação às partículas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, são necessários estudos que discutam a mudança microestrutural que ocorre nesses compósitos com a mistura de TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> em diferentes proporções; a formação e a caracterização da estrutura porosa dos compósitos TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>; a cristalização do TiO<sub>2</sub> anatásio com a variação da quantidade de SiO<sub>2</sub>; a melhora na capacidade de adsorção e na atividade fotocatalítica desses compósitos; dentre outros. Todos esses aspectos; a metodologia de obtenção e de caracterização das partículas; além de testes de aplicação como a fotodegradação do azul de metileno e da quinolina; são tratados no capítulo 4 dessa tese.

Portanto, no intuito de responder e discutir todas essas questões, foram obtidos filmes finos e partículas de xTiO<sub>2</sub>/(100-x)SiO<sub>2</sub> (com x = 0, 20, 40, 60, 80 e 100%) pelo processo sol-gel. As propriedades ópticas e espessura dos filmes foram analisadas por espectroscopia UV-Vis e elipsometria. A identificação das fases cristalinas dos materiais foi realizada com o auxílio da difração de raios X e da espectroscopia Raman. A espectroscopia na região do infravermelho proporcionou a identificação das principais ligações presentes. As propriedades estruturais (morfologia, rugosidade) foram determinadas pela microscopia de força atômica; enquanto a nanoindentação acoplada a esse microscópio permitiu a caracterização das propriedades mecânicas dos filmes (dureza, módulo de Young). Medidas de ângulo de contato com a água permitiram a determinação do caráter hidrofílico/hidrofóbico das superfícies. A estrutura porosa das partículas foi analisada pela técnica de adsorção gasosa de N<sub>2</sub>, enquanto a microestrutura dessas partículas foi investigada pela microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O entendimento da influência da composição (controlada pela proporção  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) na microestrutura e nas propriedades já mencionadas permitiu a avaliação do potencial dos filmes e das partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  para diversas aplicações na área de energia e meio ambiente. Por fim, as conclusões e as referências utilizadas ao longo do trabalho estão presentes nos capítulos 5 e 6 dessa tese.

## 1.2 Objetivos

O objetivo geral do trabalho consiste em sintetizar e caracterizar o compósito  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  na forma de filmes finos e partículas pelo processo sol-gel para serem aplicados como superfícies autolimpantes e na fotodegradação de contaminantes orgânicos.

Os objetivos específicos são:

- Obter filmes finos de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$ , com  $x$  variando de 0 a 100% visando a otimização das propriedades ópticas, estruturais e de superfície dos filmes;
- Realizar a caracterização das propriedades ópticas dos filmes por espectroscopia UV-Vis e elipsometria;
- Realizar a caracterização dos filmes obtidos para avaliação do efeito da composição (proporção  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) nas suas características morfológicas, texturais e estruturais, e, conseqüentemente, em suas propriedades físicas;
- Avaliar o caráter super-hidrofílico dos filmes obtidos e suas propriedades mecânicas;
- Realizar testes de sujidade para avaliar a capacidade autolimpante dos filmes obtidos.
- Obter partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$ , com  $x$  variando de 0 a 100% visando a otimização da microestrutura, da atividade fotocatalítica e da capacidade de adsorção;
- Caracterizar os nanomateriais obtidos por técnicas microscópicas tais como: microscopia de força atômica (MFA), nanoindentação e microscopia eletrônica de transmissão (MET) de alta resolução;
- Caracterizar a estrutura porosa das partículas pela técnica de adsorção gasosa.
- Realizar testes de adsorção e testes fotocatalíticos com as partículas, avaliando a sua eficiência em degradar o corante azul de metileno e o contaminante quinolina sob ação de luz ultravioleta;

**CAPÍTULO 2 - PROCESSO SOL-GEL**

## 2 PROCESSO SOL-GEL

O processo sol-gel é um método bastante versátil pois permite a preparação de nanomateriais em variadas formas como filmes finos, materiais particulados, monólitos, aerogéis, xerogéis, fibras, etc [1]. A diversidade de nanomateriais que podem ser obtidos no processo sol-gel por ser visto na Figura 1.

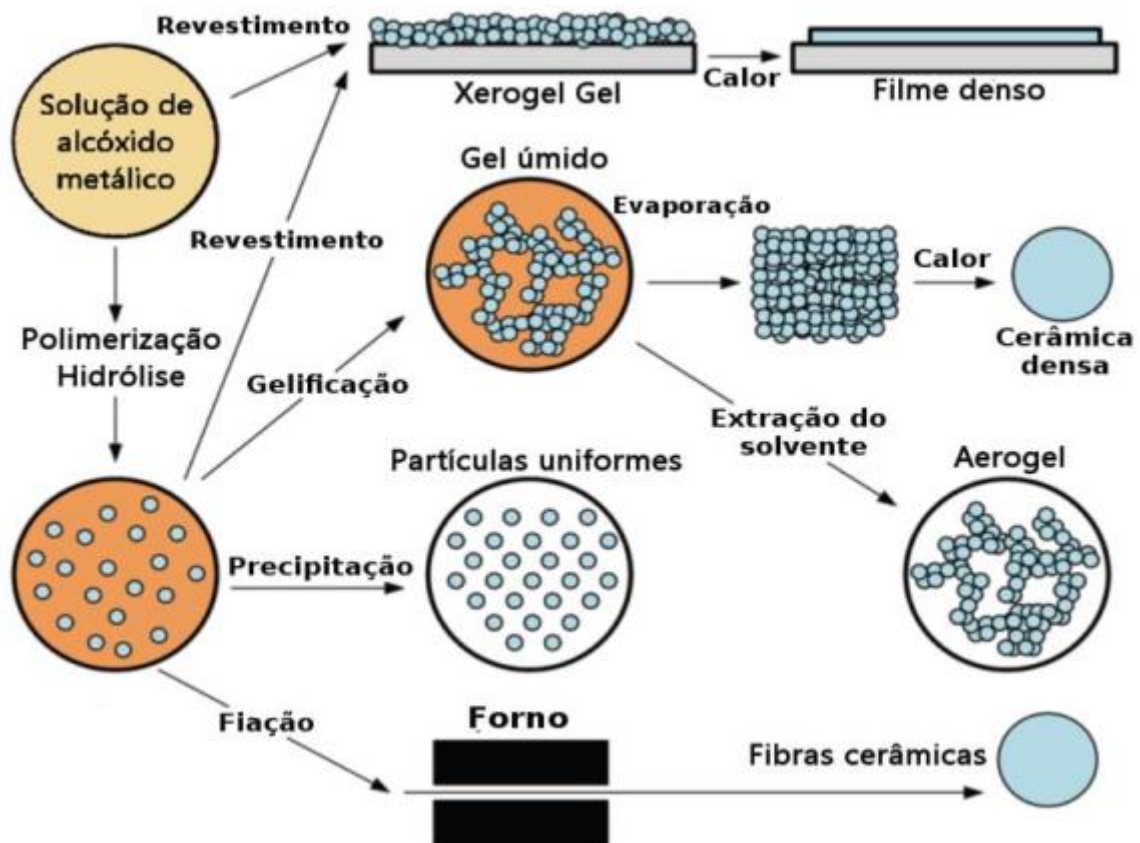


Figura 1 – Versatilidade de nanomateriais obtidos pelo processo sol-gel. Fonte: ALBITRES, 2016 [2].

Além disso, o processo sol-gel possibilita a obtenção de materiais com elevada pureza, resistência térmica e mecânica, durabilidade química e com um bom controle de espessura e porosidade [1]. Esse processo é realizado a baixas temperaturas, fazendo dele um método de “química doce” ou “química branda”, apesar de que um tratamento térmico posterior será necessário. Na obtenção de filmes finos, substratos de tamanhos e formas diferentes podem ser recobertos com os filmes pelo processo sol-gel a um baixo custo, pois se elimina a necessidade do uso de sistemas à vácuo. A principal vantagem desse processo é o controle preciso da morfologia dos materiais, e o bom controle da espessura dos filmes.



Nas próximas seções serão abordados o histórico do processo sol-gel, as principais reações, a transição sol-gel, o método *dip-coating* para obtenção dos filmes finos e as etapas de secagem e tratamento térmico. A maior parte das informações foi retirada do livro [1] de Brinker et al. (1990), o qual discute os fundamentos do processo sol-gel e reúne toda a literatura relacionada a esse processo até o ano de 1990. Atualmente, esse livro ainda é considerado pela comunidade científica como a principal referência sobre o processo sol-gel.

## 2.1 Histórico

A primeira vez em que o processo sol-gel foi utilizado foi por volta de 1840, em que Elbemen percebeu que um alcóxido metálico, preparado a partir da reação entre tetracloreto de silício ( $\text{SiCl}_4$ ) e etanol, gelificava quando exposto à umidade atmosférica. Entretanto, somente na década de 30 as pesquisas sobre o processo sol-gel ganharam maior interesse científico e industrial. Em 1939, a Schott Glass utilizou o processo sol-gel em escala industrial para a deposição de recobrimentos delgados de óxidos sobre vidros [1]. Nessa época, Kistler, em trabalho pioneiro, mostrou que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é efetuada em condições hipercríticas. Isso permitiu preparar materiais com porosidade elevada, de grande interesse para isolamento térmico e acústico [3].

Em 1956, R. Roy reportou a hidrólise de soluções contendo alcóxidos e sais como método para a produção de vidros homogêneos [4]. Entre os anos 1950 e 1960 o processo sol-gel foi utilizado para sintetizar um grande número de cerâmicas a base de óxidos envolvendo os elementos químicos Al, Si, Ti e Zr, que não podiam ser obtidas por métodos tradicionais de produção de cerâmicas. No fim da década de 60, Dislich mostrou a viabilidade de preparar vidros multicomponentes pelo processo sol-gel, controlando-se a taxa das reações de hidrólise e condensação dos alcóxidos, durante a transição sol-gel [5]. Desde então, verificou-se uma explosão do uso do método e o surgimento de novos materiais, como os compósitos, com aplicações nas mais diversas áreas tecnológicas. As pesquisas cresceram de forma marcante a partir de 1980, quando importantes estudos sobre a produção de géis monolíticos, fibras e filmes foram publicados [6].

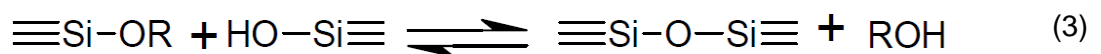
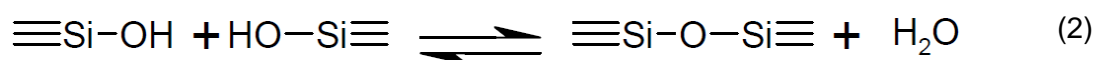
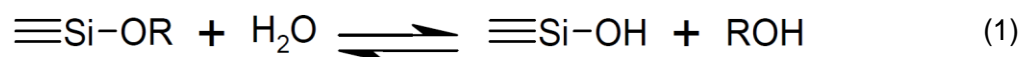
## 2.2 Reações

O processo sol-gel é baseado na polimerização inorgânica, ou seja, uma transição da solução em forma coloidal (sol) para um estado semi-sólido rico em líquido (gel), em que uma molécula alcança dimensões macroscópicas as quais se estendem por toda solução [1]. Um coloide é uma suspensão em que a fase dispersa é muito pequena (~1-1000nm) cujas forças gravitacionais são negligenciáveis e as interações são dominadas por forças de curto alcance, como as atrativas de Van de Waals e as de carga superficiais. O sol é definido como uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um meio líquido [1].

Essa polimerização inorgânica ocorre através de reações de hidrólise e condensação dos em um meio alcóolico formando o sol. Ao mesmo tempo as reações de policondensação (aquosa ou alcóolica) formam a estrutura do gel. Assim, a transição de sol para gel ocorre por basicamente duas etapas. Na primeira, ocorre a hidrólise do grupo alcóxido devido à substituição nucleofílica de grupos alcóxidos (O-R) por grupos hidroxilas (O-H). Na segunda ocorre a formação do gel pela condensação dos grupos M(OH)<sub>n</sub> formados na hidrólise, produzindo ligações metal-oxigênio-metal e subprodutos como água ou álcool [1].

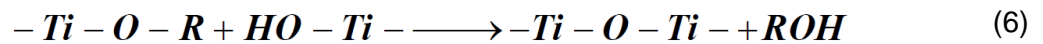
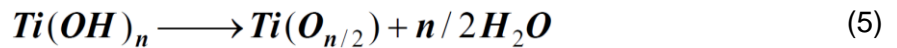
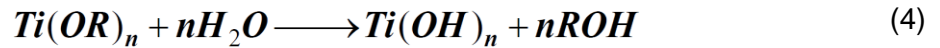
No processo sol-gel são utilizados os precursores alcóxidos metálicos como também espécies contendo ânions acetilacetatos, oxalatos, acetatos, cloretos e nitratos metálicos a fim de se obter óxidos simples ou multicomponentes. Atualmente, o processo sol-gel utilizando alcóxidos como precursores são preferíveis por causa da reação imediata com água desses compostos [7]. Os principais elementos que formam os alcóxidos metálicos são os metais de transição Ti, V e Zr; os metais do grupo III A (B e Al) e o Si, o mais utilizado.

As etapas referentes às reações de hidrólise (Equação 1), condensação aquosa (Equação 2) e condensação alcóolica (Equação 3) do alcóxido de silício para a formação do gel de SiO<sub>2</sub>, podem ser vistas a seguir de acordo com Brinker (1990, apud NASCIMENTO, 2007) [7].



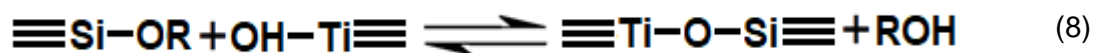
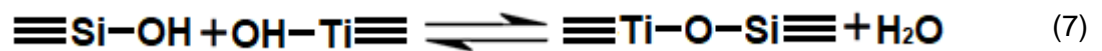
CAPÍTULO 2 - PROCESSO SOL-GEL

Seguindo o mesmo raciocínio, as etapas referentes às reações de hidrólise (Equação 4), condensação aquosa (Equação 5) e condensação alcoólica (Equação 6) do alcóxido de titânio para a formação do gel de TiO<sub>2</sub>, podem ser vistas a seguir de acordo com Brinker (1990, apud VIANA, 2011) [8].



Vários fatores distinguem os alcóxidos com metais de transição dos alcóxidos de silício. Primeiramente, a baixa eletronegatividade dos metais de transição os torna mais eletrofílicos e assim mais suscetíveis às reações de hidrólise, condensação e outras reações nucleofílicas. Os metais de transição também apresentam várias coordenações estáveis, e quando a coordenação está insaturada, eles podem expandir sua coordenação via olação, oxolação, ponte com alcóxido, ou outros mecanismos nucleofílicos. Além disso, a maior reatividade dos alcóxidos de metais de transição requer que eles sejam processados em condições de hidrólise mais restritas de modo a preparar géis homogêneos em vez de precipitados. Por fim, a maior velocidade das reações nucleofílicas fazem com que os estudos da hidrólise e condensação dos alcóxidos de metais de transição sejam mais difíceis comparados ao alcóxido de silício [1].

Quando as soluções precursoras de TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> são misturadas, alcóxidos precursores de titânio e silício (hidrolisados ou não) podem sofrer condensação aquosa (Equação 7) ou alcoólica (Equação 8), resultando na formação da ligação Ti-O-Si.



Essa ligação estará presente nos compósitos de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, e sua importância para a melhora da adsorção e da atividade fotocatalítica desse material será discutida nos próximos capítulos dessa tese.

A diferença de eletronegatividade do alcóxido de silício em relação aos demais alcóxidos pode ser vista na Tabela 1, que mostra a carga parcial positiva no metal de diferentes alcóxidos [1].

**Tabela 1 – Carga parcial positiva  $\delta(M)$  para metais em vários alcóxidos.**

Alcóxido	Zr(OEt) <sub>4</sub>	Ti(OEt) <sub>4</sub>	Nb(OEt) <sub>4</sub>	Ta(OEt) <sub>4</sub>	VO(OEt) <sub>4</sub>	W(OEt) <sub>4</sub>	Si(OEt) <sub>4</sub>
$\delta(M)$	+0,65	+0,63	+0,53	+0,49	+0,46	+0,43	+0,32

Fonte: Adaptado de BRINKER et al., 1990.

A carga parcial positiva do Ti é quase duas vezes maior que a do Si, o que torna a velocidade de reação dos alcóxidos de titânio bem maior que a dos respectivos alcóxidos de silício. Os valores da taxa de hidrólise para o Si(OEt)<sub>4</sub> estão na faixa de  $k_h = 10^{-4}$  a  $10^{-6} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  em pH = 3, que pode ser extrapolado para  $5 \times 10^{-9} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  em pH 7; enquanto que uma estimativa da taxa de hidrólise mínima para um Ti(OR)<sub>4</sub> em pH = 7 é de  $k_h = 10^{-3} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ , mais que 5 ordens de grandeza maior [1]. Essa maior velocidade de hidrólise dos alcóxidos de titânio torna necessário o uso de ligantes quelantes para retardar a taxa de hidrólise e condensação desses alcóxidos. Um ligante quelante comumente utilizado na preparação do sol-gel de titânio é a acetilacetona (acac), cuja reação com o alcóxido pode ser vista na Figura 2 abaixo.

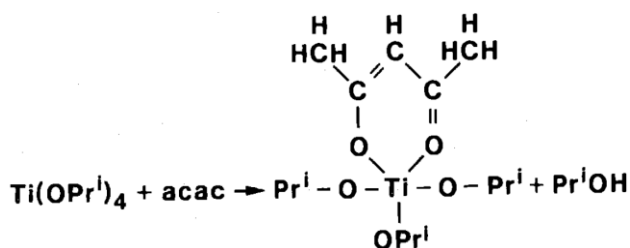


Figura 2 – Reação do alcóxido de titânio com a acetilacetona. Fonte: BRINKER et al., 1990 [1].

A Tabela 2 mostra os alcóxidos de silícios mais utilizados no processo sol-gel.

**Tabela 2 – Alcóxidos de silícios mais comuns na preparação do gel de sílica.**

NOME DO COMPOSTO	FÓRMULA MOLECULAR
Tetrametoxisilano (TMOS)	Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
Tetraetoxisilano (TEOS)	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
Tetra-n-propoxisilano	Si(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>4</sub>
Tetra-n-butoxisilano	Si(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>4</sub>
Tetrakis (2-metoxietóxi) silano	(MeOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Si
Metiltrietoxisilano	MeSi(OEt) <sub>3</sub>
Metiltrimetoxisilano	MeSi(OMe) <sub>3</sub>
Metil tri-n-propoxisilano	MeSi(n-OPr) <sub>3</sub>

Fonte: BRINKER et al., 1990 [1].

A escolha do alcóxido precursor deve ser feita com base na solubilidade e/ou estabilidade térmica de seus substituintes orgânicos. A seleção do precursor também é

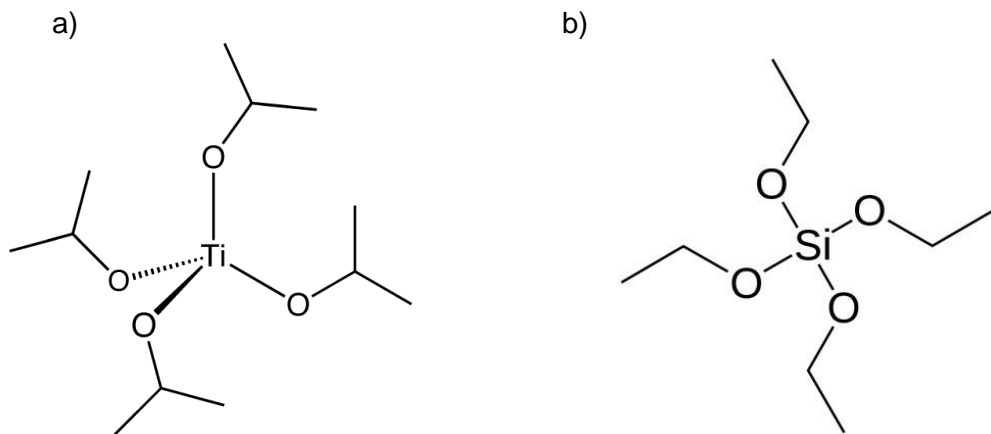
CAPÍTULO 2 - PROCESSO SOL-GEL

diretamente influenciada pela velocidade das reações envolvidas e pela compatibilidade dele com os demais componentes do sol que irão compor a rede estrutural do gel. Efeitos indutivos e estéricos dos precursores devem ser observados com os demais componentes do sol, pois influenciarão diretamente na cinética de reação [1].

O precursor mais utilizado na preparação do  $\text{TiO}_2$  é o isopropóxido de titânio ou tetraisopropilortotitanato (TTIP), cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 3-a. Já na formação do  $\text{SiO}_2$ , o tetraetoxissilano ou tetraetilortosilicato (TEOS) é o precursor mais utilizado, cuja fórmula estrutural pode ser vista na Figura 3-b.

Nas reações de hidrólise e de condensação alcóolica do TTIP e do TEOS, será liberado isopropanol e etanol, respectivamente. O solvente nessas reações é um álcool e ele é adicionado para evitar a separação inicial das fases durante o processamento sol-gel e, também, para controlar a concentração de água e do precursor que influenciam na velocidade da gelificação [1].

A água reage durante a reação de hidrólise do precursor, como visto nas Equações 1 e 4. O aumento da razão molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{M}$  (conhecido como fator  $r$ ) geralmente aumenta a velocidade da reação de hidrólise do precursor, enquanto que aumentando-se essa razão e mantendo a relação solvente: M constante, a concentração do óxido formado é reduzida.



**Figura 3 – Alcóxidos metálicos precursores do processo sol-gel para obtenção do composto  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , em a) TTIP e em b) TEOS. Fonte: do próprio autor.**

O aumento do fator  $r$  causa um aumento da velocidade da reação inversa da condensação aquosa devido à alteração do equilíbrio dessa reação [1]. Como a água também é liberada na reação de condensação aquosa (Equações 2 e 5), um fator  $r$  igual a 2 é teoricamente suficiente para promover a completa hidrólise e condensação do alcóxido de silício e gerar sílica anidra [1], como pode ser visto na Equação 9.



A reação de hidrólise (Equações 1 e 4) é mais rápida e completa quando são utilizados catalisadores ácidos ou básicos. Apesar dos ácidos minerais e da amônia serem os mais utilizados, outros catalisadores como ácido acético, hidróxido de potássio, aminas, ácido fluorídrico; também são utilizados. Os ácidos minerais são catalisadores mais eficientes do que as bases de mesma concentração, por diminuírem de forma mais significativa o tempo de gelificação. As soluções catalisadas com ácidos fracos demoram mais tempo para atingir o ponto de gel comparado aos ácidos fortes [1].

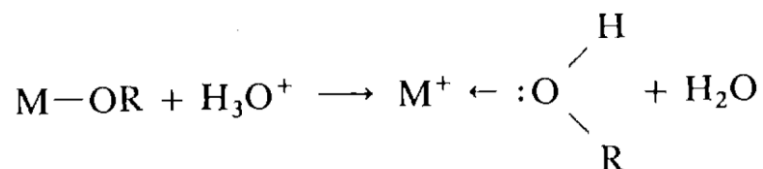
A Tabela 3 mostra o tempo de gelificação de um sol preparado com TEOS, etanol e os seguintes catalisadores [9].

**Tabela 3 – Tempo de gelificação para vários catalisadores em um sol-gel preparado com TEOS e concentração do catalisador de 0,05 mol/mol de TEOS.**

Catalisador	pH Inicial	Tempo de Gelificação (horas)
HF	1,90	12
HCl	0,05	92
HBr	0,20	285
HI	0,30	400
HNO <sub>3</sub>	0,05	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,05	106
CH <sub>3</sub> COOH	3,70	72
NH <sub>4</sub> OH	9,95	107
Nenhum	5,00	1000

Fonte: Adaptado de MACKENZIE, 1986 [9].

Os ácidos servem para protonar os grupos alcóxidos, aumentando a velocidade da reação ao produzir bons grupos abandonadores e eliminar o requisito da transferência de próton no estado de transição, como pode ser visto na Figura 4.



**Figura 4 – Protonação do grupo alcóxido pelo catalisador ácido. Fonte: BRINKER et al., 1990 [1].**

Os efeitos dos catalisadores são melhor observados na faixa de pH de 2 a 10, enquanto fora dessa faixa os catalisadores afetam pouco as reações de condensação. O pH ótimo para as reações catalisadas por ácidos é em torno de 4 e para as reações catalisadas por base é em torno de 8 [1].

### 2.3 Transição sol-gel

O fenômeno da transição sol-gel ocorre quando uma suspensão coloidal se transforma em gel através da formação de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, resultando na consolidação de uma rede sólida tridimensional aberta e ainda impregnada pela fase líquida [3]. Dessa forma, o sistema que era inicialmente viscoso adquire um caráter elástico, o que é bem diferente de uma solidificação clássica de um líquido.

O esquema da Figura 5 ilustra as etapas e modificações estruturais que ocorrem nessa transição.

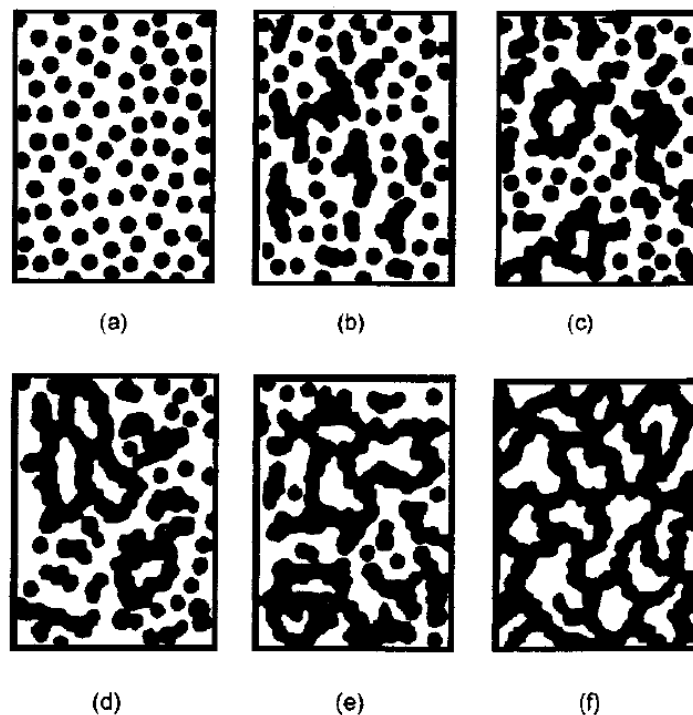


Figura 5 – Esquema de agregação das partículas coloidais durante o processo sol-gel. Fonte: MEAKIN, 1988 [10].

## CAPÍTULO 2 - PROCESSO SOL-GEL

Na primeira etapa (Figura 5-a), o sistema é formado por partículas coloidais dispersas (sol) provenientes da polimerização do monômero. De acordo com as condições de preparação do sol-gel (pH, temperatura, etc) essas partículas podem se ligar gerando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais, as quais são chamadas regiões de microgel (Figura 5-b). Nessas regiões, o índice de refração e a densidade são próximos aos da dispersão, e assim, não decantam (Figura 5-c). Essas regiões expandem até que a rede sólida ocupe metade do volume total, a viscosidade tende ao infinito e o sol alcance o ponto de gel (Figura 5-d). A partir, desse ponto as regiões de microgel crescem de forma contínua (Figura 5-e) através da incorporação de partículas do sol até que a fase gel ocupe todo o volume do sistema (Figura 5-f) [3].

Esse processo de gelificação é bem diferente da precipitação, a qual é indesejada no processo sol-gel. No precipitado o índice de refração e a densidade são maiores que o da fase líquida, o que o torna visível e passível a decantação. Por outro lado, o índice de refração e a densidade do gel são próximos ou idênticos aos da solução líquida, tornando-o invisível a olho nu e impossibilitado de sofrer decantação [3].

### 2.4 Método *dip-coating*

O método *dip-coating* ou método de imersão é dividido em quatro estágios: (1) imersão, (2) emersão, (3) deposição e drenagem, (4) evaporação, como pode ser visto na Figura 6.

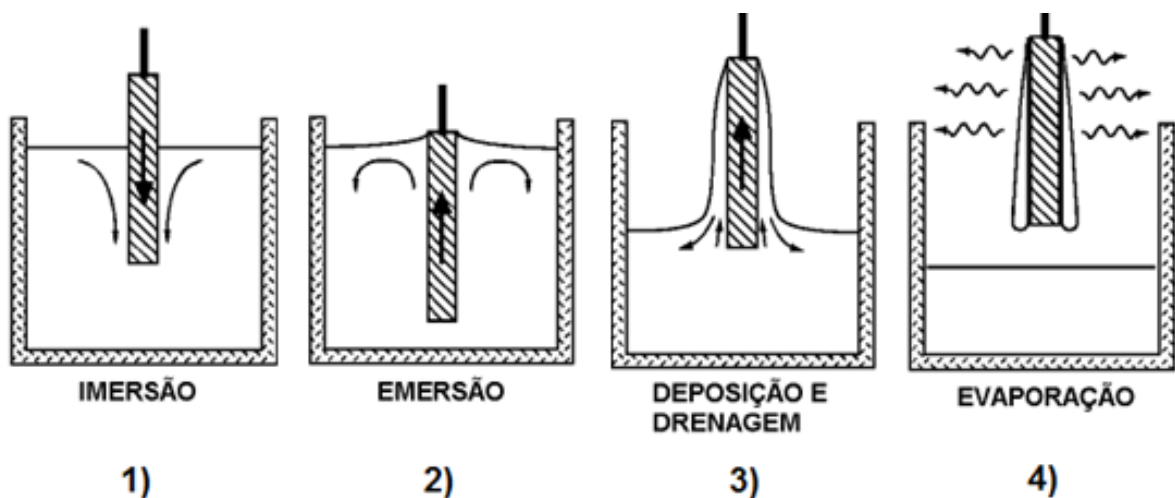


Figura 6 – Estágios no método *dip-coating*. Fonte: Adaptado de BRINKER et al., 1990 [1].



Com solventes voláteis como álcoois, a etapa de evaporação geralmente acompanha à emersão, deposição e drenagem. O substrato em movimento arrasta a camada limite do líquido e carrega uma parte dela para a região de deposição, enquanto a outra parte retorna à solução (estágio 3). Esse estágio de deposição e drenagem pode ser visto de forma mais clara na Figura 7, onde  $U$  é a velocidade de retirada,  $S$  o ponto de estagnação,  $h$  a espessura do filme líquido e  $\delta$  a camada limite.

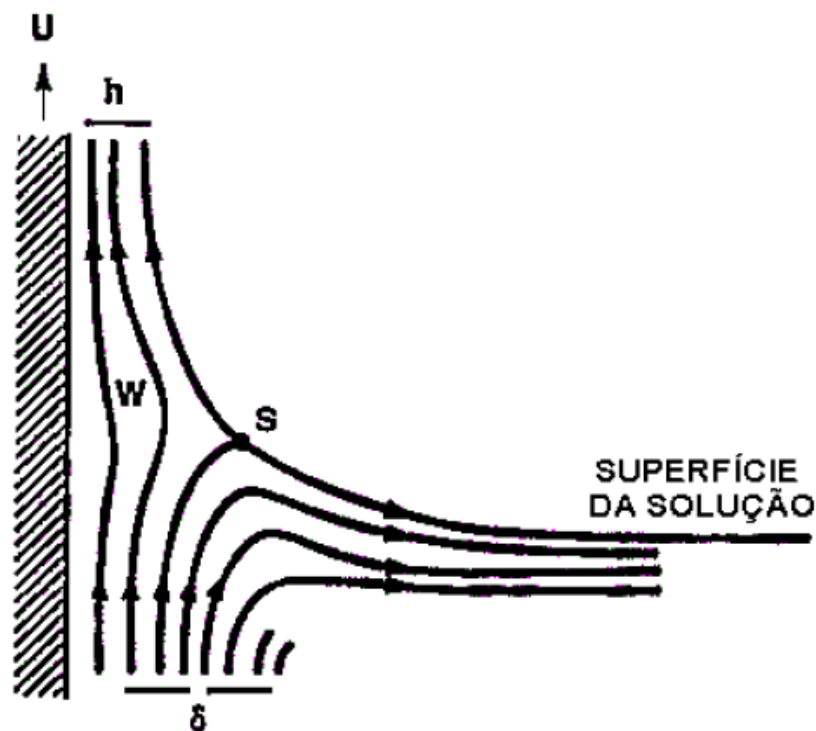


Figura 7 – Representação esquemática do comportamento do sol durante a retirada do substrato. Fonte: Adaptado de BRINKER et al., 1990 [1].

A espessura do filme depositado é influenciada pela atuação de seis forças:

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

Landau e Levich (1942) apud Brinker et al. (1990) observaram o comportamento de filmes líquidos e relacionaram as forças envolvidas através da velocidade de emersão do substrato ( $U$ ), da viscosidade do líquido ( $\eta$ ), da densidade da solução ( $\rho$ ), da aceleração da

gravidade ( $g$ ) e da tensão superficial ( $\gamma_{LV}$ ) [11], determinando assim sua espessura ( $h$ ) pela Equação 10 a seguir:

$$h = 0,94 \cdot \left( \frac{\eta \cdot U}{\gamma_{LV}} \right)^{1/6} \cdot \left( \frac{\eta \cdot U}{\rho \cdot g} \right)^{1/2} \quad (10)$$

Na Equação 10 é observada uma relação direta da espessura do filme de líquido ( $h$ ) com a viscosidade da solução ( $\eta$ ) e a velocidade de emersão ( $U$ ).

A Figura 8 representa de forma esquemática o estágio de deposição (etapa 3, Figura 6) em estado estacionário.

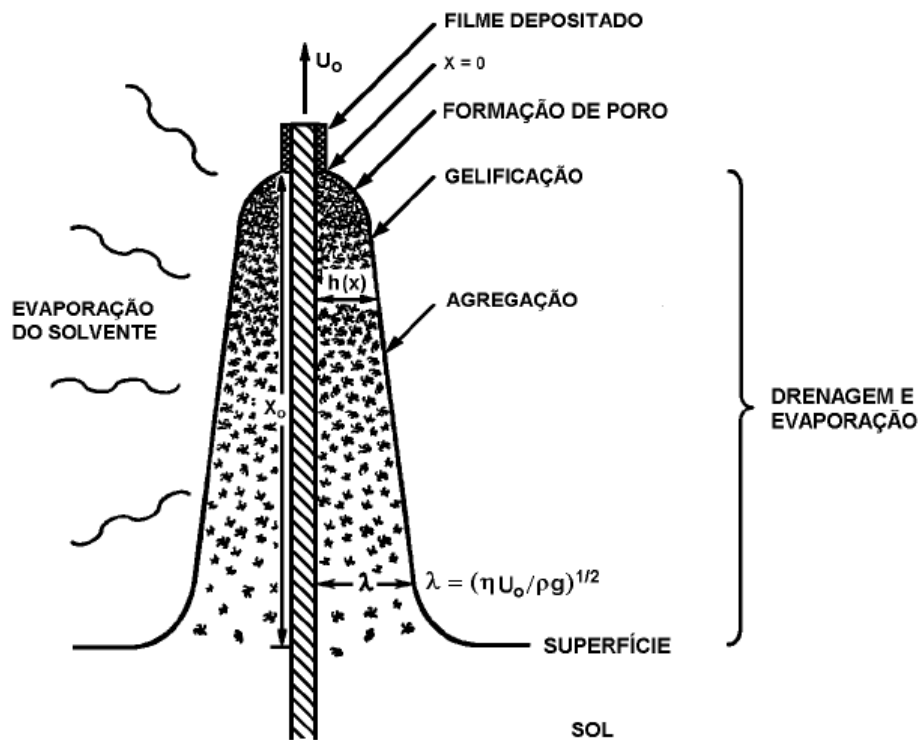


Figura 8 – Estágio de deposição no estado estacionário. Fonte: Adaptado de BRINKER et al., 1990 [1].

Espécies poliméricas que formam a solução são concentradas na superfície do substrato pela drenagem gravitacional acompanhada da evaporação vigorosa e também de reações de condensação. A concentração da solução aumenta em um fator de 20 a 30 forçando a aproximação dos precursores inicialmente diluídos. Dessa forma, a viscosidade aumenta progressivamente devido ao aumento de concentração e conseqüentemente a ocorrência das reações de condensação. Essas reações induzem a formação de uma

estrutura mais compacta para o gel formado no substrato. O ponto de gelificação é considerado quando o gel se torna rígido o suficiente para resistir à força gravitacional [1].

## **2.5 Secagem e tratamento térmico**

A obtenção dos filmes finos deve ser realizada enquanto a viscosidade do sol permanecer baixa, entre 2 e 10 cP, pois acima desse valor o sol gelifica. Em viscosidades elevadas, a solução se gelifica por completo e um gel úmido é formado. Esse gel pode ser submetido à uma secagem controlada, podendo formar materiais porosos e nanoestruturados. A discussão sobre os filmes finos obtidos nesse trabalho será realizada no capítulo 3 e a discussão sobre as partículas micromesoporosas obtidas será feita no capítulo 4.

Após a deposição, o filme recoberto sofre um processo de secagem no qual o solvente será removido do gel úmido.

Finalmente, os materiais necessitam passar por um tratamento térmico, o qual tem a função de formar as fases cristalinas almejadas para o material, eliminar os radicais indesejáveis, controlar a porosidade, a estrutura e a morfologia desses materiais [6, 8].

**CAPÍTULO 3 - FILMES FINOS DE TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>**

### 3 FILMES FINOS DE $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

#### 3.1 Introdução

Segundo a IUPAC [12], filme fino é um filme cuja espessura é da ordem ou menor de uma escala característica, que é um parâmetro que caracteriza o perfil de densidade de uma dada quantidade física. Uma vez que um filme pode parecer operacionalmente fino ou espesso, de acordo com o procedimento aplicado, também é recomendado que o procedimento de medição empregado seja especificado (por exemplo, filme elipsometricamente fino, filme opticamente fino, etc).

Filmes finos têm atraído um grande interesse científico e tecnológico por oferecerem uma ampla variedade de aplicações como recobrimento em diferentes tipos de substratos. Dentre essas aplicações, podemos citar algumas bastante relevantes: superfícies antirreflexivas [13-30], autolimpantes [13, 15, 17, 22, 24-47], antiembaçantes [13, 25], anticorrosivas [20, 48-50], resistentes ao desgaste [16, 25, 49, 51-53], antifogo [54], resistentes a ultravioleta [55], antimicrobianas [56-59], fotocatalíticas para tratamento de efluentes [16, 57-71], dentre outras.

Vários autores trabalham com filmes finos multifuncionais, em que o mesmo material pode ser utilizado para mais de uma função, como por exemplo: filmes antirreflexivos e autolimpantes [13, 15, 17, 22-30], antiembaçantes e autolimpantes [13, 25], antirreflexivos, autolimpantes e resistentes ao desgaste [19, 23], antirreflexivos, resistentes ao desgaste e fotocatalíticos [16], antimicrobianos e fotocatalíticos [58, 59], etc. Todas essas aplicações podem ser obtidas realizando o recobrimento do substrato desejado com filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

#### 3.2 Filmes finos

Os filmes finos de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  são bastante estudados devido ao potencial de aplicação em diferentes áreas. A grande relevância desses materiais pode ser avaliada pelo gráfico da Figura 9.

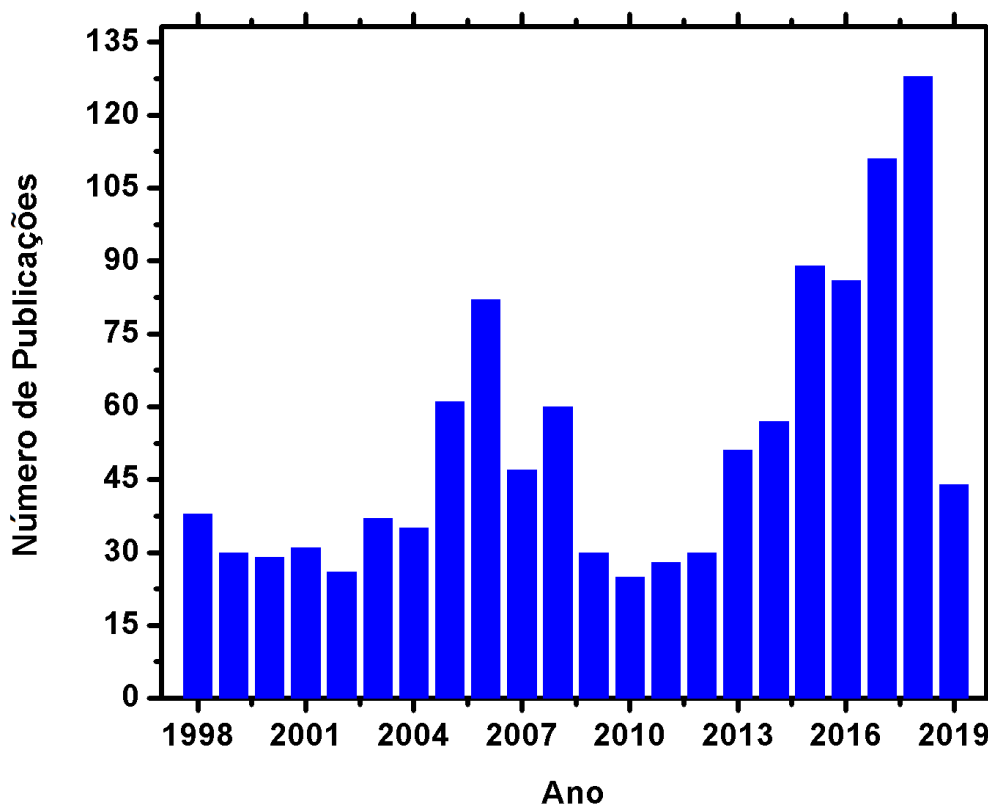


Figura 9 – Número de publicações de 1998 a 2019, realizando a pesquisa na plataforma Science Direct com os termos “ $\text{TiO}_2$ ”, “ $\text{SiO}_2$ ” e “thin film”.

Esse gráfico foi construído através de uma pesquisa de artigos na plataforma do Science Direct, utilizando os termos “ $\text{TiO}_2$ ”, “ $\text{SiO}_2$ ” e “thin film”. Entre eles foi utilizado o operador booleano “and”. Substituindo o termo “thin film” pelo termo “coating”, o número de publicações aumentou ligeiramente, pelo fato de “coating” ser um termo mais amplo. De 1998 até 2019 é observado um crescimento no número de publicações, principalmente a partir de 2015, sendo que apenas no ano de 2018 foram publicados 128 trabalhos; mais do que o triplo do número de trabalhos publicados em 1998. Esse grande interesse científico é justificado pela multifuncionalidade desses materiais e pela ascensão do processo sol-gel para obtenção desses filmes finos.

### 3.2.1 Dióxido de titânio - $\text{TiO}_2$

O primeiro relato da descoberta do elemento titânio foi em 1791 pelo químico e metalurgista inglês William Gregor (1761-1817), que o descobriu na forma de óxido nas areias ferríferas (conhecidas como “terra titanosa”), as quais eram constituídas principalmente pelo

### CAPÍTULO 3 - FILMES FINOS DE TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

mineral ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>). Em 1794, o titânio foi redescoberto por Martin Heinrich Klaproth, ao realizar a extração do mineral rutilo (TiO<sub>2</sub>). Ainda hoje, esses minerais são as principais fontes de Ti [8].

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um semicondutor com *band gap* de 3,2 eV e que apresenta como principais fases cristalinas o rutilo, o anatásio e a bruquita. O rutilo é a fase mais estável termodinamicamente a altas temperaturas, enquanto o anatásio e a bruquita são metaestáveis e podem se converter para rutilo de forma irreversível. O anatásio é a fase mais fotoativa do TiO<sub>2</sub>, a qual gerará a maior quantidade de pares elétron/buraco sob radiação ultravioleta (UV) [72]. A Tabela 4 a seguir mostra os parâmetros estruturais das formas cristalográficas dessas três fases cristalinas.

**Tabela 4 – Parâmetros estruturais das fases cristalinas do TiO<sub>2</sub>.**

FASES CRISTALINAS	ÁTOMOS POR CÉLULA UNITÁRIA (Z)	SIMETRIA	PARÂMETROS DE REDE / Å	DENSIDADE g.cm <sup>-3</sup>
Anatásio	4	tetragonal	a = b = 3,783 c = 9,510	3,895
Bruquita	8	ortorrômbica	a = 9,166 b = 5,436 c = 5,135	4,123
Rutilo	2	tetragonal	a = b = 4,593 c = 2,959	4,274

**Fonte: Adaptado de VIANA, 2011 [8].**

Desde a descoberta da fotólise eletroquímica da água em um eletrodo de TiO<sub>2</sub> por Fujishima e Honda em 1972 [73], o interesse científico e tecnológico por esse material cresceu, tornando o TiO<sub>2</sub> o fotocatalisador mais estudado e usado para diversas aplicações. As propriedades que justificam esse fato são: super-hidrofilicidade (em filmes finos), forte poder oxidante para decomposição de poluentes orgânicos, estabilidade química, não toxicidade, transparência na região do visível e longa durabilidade [74].

O dióxido de titânio, principalmente na fase anatásio, absorve radiação na região do ultravioleta ( $\lambda < 387\text{nm}$ ) que corresponde ao valor de 3,2eV da sua banda de energia proibida (*band gap*). Essa absorção permite que um elétron da banda de valência (BV) passe para a banda de condução (BC), formando portadores de carga fotogerados (elétron e buraco), como pode ser visto na Figura 10.



Figura 10 – Formação dos portadores de carga foto-gerados (elétron e buraco) no TiO<sub>2</sub> após absorção de luz ultravioleta. Fonte: Adaptado de NAKATA et al., 2012 [74].

A fotocatalise no TiO<sub>2</sub> ocorre quando os buracos e elétrons foto-gerados reagem com espécies moleculares adsorvidas ou próximas da superfície, como oxigênio (O<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O). Os buracos da banda de valência difundem pela superfície do TiO<sub>2</sub> e reagem com moléculas de água adsorvidas, gerando radicais hidroxilas (<sup>•</sup>OH), enquanto que os elétrons da banda de condução difundem e reagem com oxigênio molecular do ar, produzindo ânions radicais superóxidos (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) [74]. Esse processo pode ser visto no esquema da Figura 11.

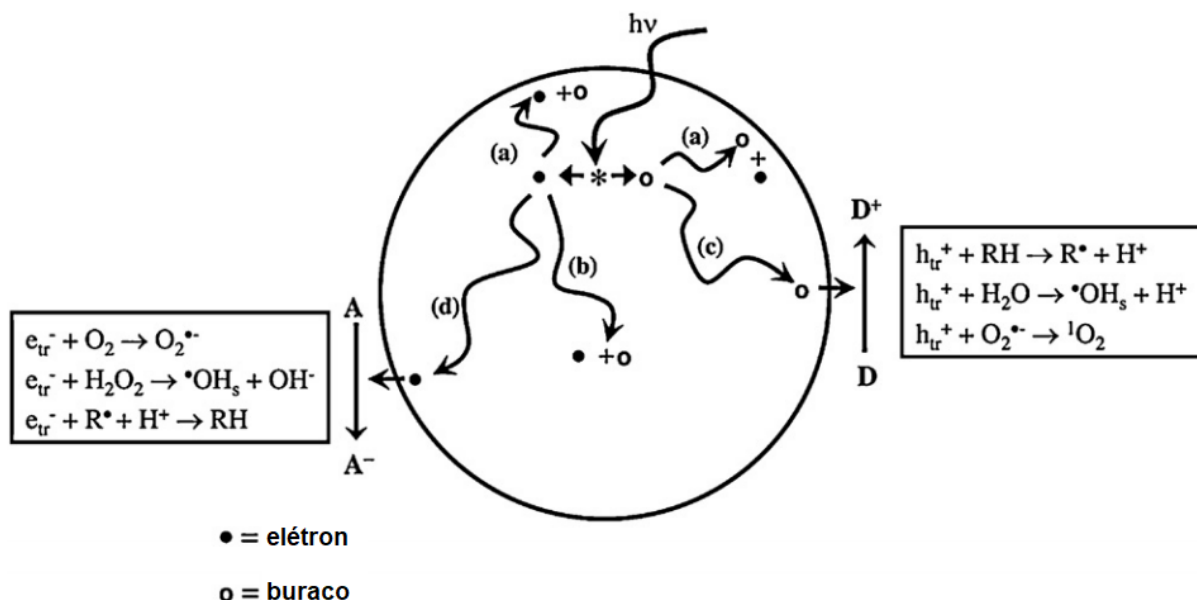


Figura 11 – Formação de radicais no TiO<sub>2</sub> após irradiação em luz ultravioleta. Fonte: Adaptado de NAKATA et al., 2012 [74].



Esses radicais formados são altamente reativos e promovem a decomposição dos contaminantes orgânicos (em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) que estão em contato com a superfície do fotocatalisador. Todas essas etapas são desejadas no processo de fotocatalise, entretanto pode ocorrer a recombinação dos portadores de cargas, o que compromete bastante a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>. Qualquer modificação estrutural ou química no TiO<sub>2</sub> que retarde esse processo de recombinação, aumente o tempo de vida dos elétrons e buracos fotogerados e promova uma maior adsorção das moléculas na superfície contribui para a melhora da atividade fotocatalítica do material.

Outra propriedade importante do TiO<sub>2</sub> é a super-hidrofilicidade, na qual o ângulo de contato da água com a superfície fica menor que 5° sob irradiação com luz ultravioleta. O que mais chama atenção no TiO<sub>2</sub> é que a hidrofilicidade e a fotocatalise podem ocorrer simultaneamente na mesma superfície, apesar de seus mecanismos serem completamente diferentes [32].

A super-hidrofilicidade ocorre através de mudanças químicas na superfície do TiO<sub>2</sub> (Figura 12 a). A maior parte dos buracos fotogerados (Figura 10) é consumida pela reação direta com a água (como já dito) ou com as espécies adsorventes orgânicas, produzindo radicais ·OH. Porém, uma pequena proporção de buracos são capturados pelo oxigênio da rede do TiO<sub>2</sub>, reagindo com ele e enfraquecendo a ligação Ti-O [74], como pode ser visto na Figura 12 b. Moléculas de água podem reagir nessas posições, formando novos grupos hidroxilas (Figura 12 c).

Esses grupos hidroxilas produzidos nesse processo são termodinamicamente menos estáveis e tem elevada energia superficial, o que leva a formação da superfície super-hidrofílica. Essa propriedade é essencial na obtenção de superfícies autolimpantes super-hidrofílicas, pois é formado um filme de água sobre a superfície que arrasta os contaminantes para fora dela [13, 15, 17, 22, 24-26, 31-42]. Além disso, a super-hidrofilicidade evita a formação de pequenas gotículas na superfície evitando o seu embaçamento [13, 25]; e aumenta a adsorção de poluentes, proporcionando uma maior atividade fotocatalítica [16, 58-65].

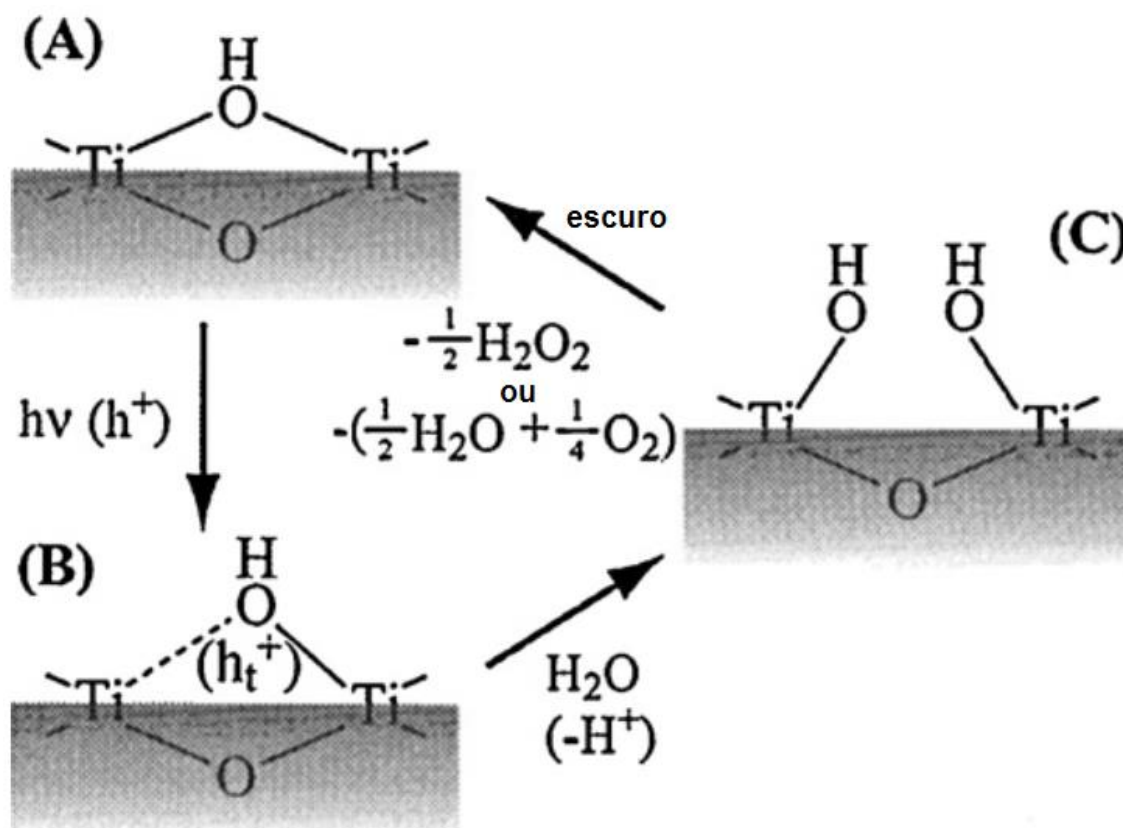


Figura 12 – Mecanismo da super-hidrofilicidade fotoinduzida na superfície do TiO<sub>2</sub>. Fonte: Adaptado de FUJISHIMA et al., 2000 [75].

### 3.2.2 Dióxido de silício ou sílica - SiO<sub>2</sub>

O silício é o metal mais abundante da crosta terrestre e na natureza são observadas várias evidências das reações de hidrólise e condensação de silicatos para formar géis e partículas de polisilicatos. A opala, por exemplo, é composta por partículas amorfas de sílica (SiO<sub>2</sub>) ligadas por um gel silicato de baixa densidade [76].

A síntese de géis a partir de precursores alcóxidos ocorreu após a primeira preparação do tetracloreto de silício (SiCl<sub>4</sub>) em 1824. Em 1845, Ebelmen reagiu SiCl<sub>4</sub> com etanol para formar o tetraetil ortosilicato (TEOS) [77], o qual, ainda hoje, é o alcóxido mais utilizado na obtenção de SiO<sub>2</sub> pelo método sol-gel. Em 1850, Mendeleev propôs que a hidrólise do SiCl<sub>4</sub> leva a formação do produto (Si(OH)<sub>4</sub>), o qual é submetido a repetidas reações de condensação para formar polisiloxanos de alta massa molecular [78]. Brinker, et al. (1990) dedicaram um capítulo inteiro de seu livro, para discutir as reações de hidrólise e condensação de silicatos em sistemas aquosos e orgânicos para a formação de SiO<sub>2</sub> pelo método sol-gel [1]. Algumas dessas reações foram discutidas na seção 2.2 desse trabalho.

Uma das aplicações tecnológicas mais importantes do processo sol-gel é a preparação de filmes finos [1]. Nesse contexto, os filmes de SiO<sub>2</sub> se destacam por oferecerem várias propriedades como antirreflexo, antibrilho, proteção contra abrasão, melhora na resistência mecânica, dieletricidade, porosidade controlada, maior área superficial; dentre outros [7]. A partir dessas propriedades as possibilidades de aplicação são enormes; fazendo com que esse material possa ser aplicado em: revestimentos de tubos de raios catódicos, coletores solares, células solares, circuitos integrados, fibras ópticas, painéis de display de vídeo, sensores, membranas, filtros, catalisadores, etc [7].

### **3.3 Aplicações dos filmes finos de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>**

Os filmes de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> vem sendo estudados para substituir os filmes de TiO<sub>2</sub> em todas as aplicações já citadas. Na maior parte dos artigos, os filmes de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> são denominados como compósitos ou nanocompósitos.

#### **3.3.1 Superfícies com índice de refração variável**

Filmes finos com índice de refração variável são de grande interesse para uma grande variedade de dispositivos ópticos como guias de onda [79, 80], superfícies antirreflexivas [13-28, 30], filtros [20], etc. Esses materiais GRIN (*gradient index*) são heterogêneos, onde o índice de refração varia de ponto a ponto. Dessa forma esse material pode amplificar ou atenuar a intensidade da irradiação da luz, tipicamente de um laser. Os guias de onda ópticos com confinamento em 2D são os principais componentes de circuitos integrados fotônicos [80]. Filmes de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> são ótimos candidatos na aplicação como guias de onda planos, devido a possibilidade de ajustar o índice de refração do material. A mistura de SiO<sub>2</sub> puro (n~1,45) e TiO<sub>2</sub> puro (n~2,50), em diferentes proporções, pode levar a um fácil controle do índice de refração final. Esses guias de onda planos atraem grande atenção por ser um elemento fundamental na integração de componentes em vários circuitos ópticos integrados.

### 3.3.2 Superfícies fotocatalíticas

O uso do TiO<sub>2</sub> para o tratamento de água é limitado devido a alguns fatores como: aglomeração das nanopartículas, dificuldade em coletar o pó de TiO<sub>2</sub> suspenso na água (o qual se tornará um poluente secundário) e o TiO<sub>2</sub> puro não absorve na região do visível [60]. Para aumentar a atividade fotocatalítica do material nas regiões do UV e do visível e, conseqüentemente, utilizar plenamente a luz solar, várias estratégias vêm sendo adotadas. Uma delas é desenvolver ou combinar materiais suporte ao TiO<sub>2</sub> para diminuir a sua agregação e a segunda é realizar a dopagem do TiO<sub>2</sub> com elementos metálicos e não-metálicos [60, 81].

O SiO<sub>2</sub> se mostrou um excelente suporte para o TiO<sub>2</sub> devido a sua inércia química, transparência no UV e elevada área superficial. Como suporte inerte o SiO<sub>2</sub> possibilita a diminuição da agregação do TiO<sub>2</sub>, melhora a adsorção dos contaminantes na superfície do fotocatalisador (por aumentar o número de grupos hidroxila na superfície e a área superficial específica) e aumenta a sua atividade fotocatalítica. Isso ocorre, pois o SiO<sub>2</sub> restringe o crescimento do anatásio ao prevenir o contato das partículas de TiO<sub>2</sub> [60, 62]. Dessa forma, partículas menores de anatásio proporcionam uma maior superfície de contato com o catalisador, favorecendo a fotocatalise.

Entretanto, a maior parte dos compósitos TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> são ativados apenas sob radiação ultravioleta, limitando sua aplicação em luz solar. Dessa forma, a dopagem desse material é bastante promissora para deslocar a fotocatalise para a região do visível. A dopagem com elementos metálicos e não metálicos é bastante utilizada para melhorar a fotoatividade sob luz visível, em que os metais estão dispersos na superfície ou no interior dos filmes de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> [82].

Na literatura foram encontrados filmes de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> dopados com Ag [39, 50, 58, 66, 67, 83], Au [68], Co [65, 69], Co<sup>2+</sup>/F<sup>-</sup> [71], V [43], Cr [44], Ce [65], N [84], Fe [85], dentre outros. A maior parte desses trabalhos tem como objetivo a melhora da atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>, principalmente sob luz visível. A dopagem com elementos metálicos aumenta o tempo de vida dos pares elétron/buraco devido à ressonância plasmônica produzida pela oscilação coletiva dos elétrons superficiais desses metais. Os metais atuam como mediadores, capturando e liberando os elétrons fotogerados na superfície do TiO<sub>2</sub>. Os dopantes não metálicos criam estados de energia intermediários ao *band gap* do TiO<sub>2</sub> que atuam como aceptores e doadores, o que diminui o *band gap* do TiO<sub>2</sub> e desloca sua absorção para a região do visível [60].

### 3.3.3 Superfícies antirreflexivas

Além de melhorar a atividade fotocatalítica dos filmes de TiO<sub>2</sub>, a adição de SiO<sub>2</sub> proporciona um aumento na transmitância ao diminuir o índice de refração desses materiais [42]. Vários autores realizam um controle da espessura e da porosidade das camadas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> a fim de obter filmes antirreflexivos, os quais são bastante utilizados em coletores solares, células solares, lasers de alta energia, parabrisas, vidros arquitetônicos, dentre outros [13-28, 30]. Recobrimentos antirreflexivos de uma camada reduzem a refletância e aumentam a transmitância em uma faixa bem curta de comprimento de onda, enquanto recobrimentos com duas ou multicamadas produzem esse efeito em faixas mais amplas de comprimento de onda, as quais são necessárias para aplicação em células solares e coletores solares. Superfícies antirreflexivas depositadas sobre vidros e janelas, por exemplo, são compostas de várias camadas transparentes de filmes finos com índice de refração alto e baixo [16]. Para que a reflexão seja evitada, é necessário que ocorra uma interferência destrutiva entre a luz refletida das interfaces filme-substrato e ar-filme. Para vidros com índice de refração de 1,52, o filme com espessura de um quarto do comprimento de onda deve ter índice de refração de 1,22.

Nos últimos anos, outras considerações foram desenvolvidas para melhorar a transmitância de substratos de vidro ao introduzir nanoporos na superfície dos filmes de SiO<sub>2</sub> [25]. Além da abordagem de que a espessura óptica do material (espessura x índice de refração do filme) deve ser  $\frac{1}{4}$  do comprimento de onda para se atingir a condição de mínima refletância, outras duas abordagens são amplamente utilizadas. A primeira é alternar camadas de materiais com alto e baixo índice de refração (como TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>) para produzir padrões de interferência multicamadas de modo que as ondas refletidas vão se cancelar e a condição de refletância zero é atingida. Dessa forma, essa condição é satisfeita para mais de um comprimento de onda. A segunda abordagem é obter filmes com um gradiente de índice de refração contínuo (materiais GRIN) que proporcione propriedades antirreflexivas. Isso é realizado com uma diminuição gradual do índice de refração do filme para o índice de refração do substrato [14].

Nas últimas décadas as superfícies antirreflexivas encontraram muitas aplicações nas áreas de óptica, oftalmologia, telas flexíveis e dispositivos solares. Atualmente, essas superfícies necessitam exibir novas funcionalidades dependendo das demandas do mercado. O uso como lentes oftálmicas, filtros de câmera, relógios, necessitam de uma redução da refletância associada a boas propriedades mecânicas. Vários materiais já foram estudados como superfícies antirreflexivas, como TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, MgF<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. Dentre

eles, TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> se destacam por terem uma diferença grande de índice de refração, boa transparência e baixa absorção no visível/infravermelho próximo, excelente custo-benefício, abundância, não-toxicidade, além de oferecer elevada estabilidade mecânica, química e térmica [16, 27].

### **3.3.4 Superfícies autolimpantes super-hidrofílicas**

As superfícies autolimpantes se destacaram nos últimos anos tanto na área da pesquisa como nas aplicações comerciais. Essas superfícies apresentam as vantagens de reduzir os custos com manutenção e proteção contra a acumulação de poeira. Como essas superfícies requerem menos manutenção, elas economizam tempo e dinheiro em comparação a materiais não modificados [86]. Os principais setores de aplicação destes filmes incluem o têxtil (roupas autolimpantes), o automotivo (filmes para lâmpadas, vidros, espelhos), da construção civil (vidros, janelas, fachadas, portas), agricultura (estufas), doméstico (banheiros, acessórios de cozinha, torneiras), fotovoltaica (painéis fotovoltaicos), entre outros. Assim, um grande esforço está sendo direcionado para o desenvolvimento de filmes para aplicações autolimpantes, incluindo um grande número de patentes publicadas [47, 87].

Os recobrimentos autolimpantes estão divididos em duas categorias: super-hidrofóbico (ângulo de contato com a água maior que 150°) e super-hidrofílico (ângulo de contato com a água menor que 5°). Os recobrimentos de ambos os tipos apresentam o efeito autolimpante com a ação da água, sendo o primeiro pela formação de gotículas de água rolantes e o segundo pelo espalhamento de água que carregam a sujeira para fora da superfície [87].

As superfícies super-hidrofílicas compostas por um fotocatalisador apresentam, além dessa propriedade, a capacidade de decompor a sujeira formada por compostos orgânicos na presença de luz solar devido a sua atividade fotocatalítica. O principal material utilizado para as aplicações autolimpantes em superfícies hidrofílicas é o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) devido a suas propriedades físicas e químicas. O TiO<sub>2</sub> não apenas é eficiente em fotocatalisar o processo de decomposição dos contaminantes da superfície e gerar superfícies super-hidrofílicas na presença de luz ultravioleta, como também é não-tóxico, estável quimicamente, barato, e relativamente fácil de manusear e depositar na forma de filmes finos [74].

### CAPÍTULO 3 - FILMES FINOS DE TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

Desde que Fujishima e Honda (1972) [73] reportaram sobre a capacidade do TiO<sub>2</sub> em decompor a molécula de água em moléculas de hidrogênio e oxigênio pela fotocatalise induzida por ultravioleta, várias aplicações dos recobrimentos de TiO<sub>2</sub> em cerâmicas e vidros são bastante estudados. Atualmente, vidros autolimpantes Pilkington Active™, SGG Bioclean, Sun Clean™ por PPG, Hydrotect por TOTO Ltd., 3MTM Easy Clean coatings estão disponíveis comercialmente [88]. Todos esses materiais são recobertos por uma fina camada transparente de dióxido de titânio que combina uma super-hidrofilicidade e a fotocatalise para promover o efeito autolimpante, removendo as sujidades da superfície. Entretanto, na ausência de radiação ultravioleta ou luz solar a super-hidrofilicidade do material com TiO<sub>2</sub> puro é gradualmente perdida e o efeito autolimpante é prejudicado. Observou-se que com a adição de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) ao TiO<sub>2</sub> formando o compósito TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, o aumento do ângulo de contato com a água na superfície do material é retardado e a super-hidrofilicidade é mantida por um longo tempo mesmo na ausência de radiação ultravioleta [45]. Não apenas a propriedade hidrofílica, mas também a atividade fotocatalítica é aprimorada nos filmes de compósito TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> [66, 71]. A adição de SiO<sub>2</sub> gera uma acidez de Bronsted no material que aumenta a quantidade de grupos hidroxilas na superfície do filme e conseqüentemente sua super-hidrofilicidade. Esses grupos podem capturar os buracos foto gerados e retardar a recombinação elétron buraco [89]. Essas cargas dos elétrons e buracos podem favorecer uma adsorção de água molecular ou dissociativa na superfície do compósito TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, o que irá aprimorar as propriedades de molhabilidade, resultando em uma super-hidrofilicidade natural e persistente dos filmes do compósito mesmo em ambientes escuros [45]. Além disso, esses grupos hidroxilas aumentam a adsorção de contaminantes na superfície do material, aumentando consideravelmente a atividade fotocatalítica dos filmes de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Ainda, em aplicações que exigem uma elevada transmitância, os filmes finos de TiO<sub>2</sub> não são ideais por diminuir a transmitância do substrato [32].

Assim, os recobrimentos com o compósito TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> podem apresentar grande potencial para substituir os recobrimentos de TiO<sub>2</sub> como superfícies autolimpantes em ambientes externos ou em ambientes internos em que a incidência de luz ultravioleta é limitada. O fato dos filmes de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> serem super-hidrofílicos e fotocatalíticos permite que eles também sejam aplicados como superfícies antiembaçantes [13, 25] e anti-impressão digital [13].

### **3.3.5 Superfícies resistentes ao desgaste mecânico**

A resistência mecânica é uma propriedade fundamental em diversos substratos como vidros, metais, polímeros, etc. A melhora dessa propriedade é estudada há várias décadas, sendo que os tratamentos térmicos e químicos são bastante utilizados com esse propósito [51]. Todas as aplicações em ambientes externos que são expostas a condições adversas necessitam de uma proteção contra o impacto abrasivo de partículas de poeira e areia, com o intuito de aumentar a durabilidade dos materiais base [16]. Essa proteção pode ser conferida pela aplicação de filmes finos como TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, dentre outros. Esse material deve apresentar uma boa robustez mecânica e aderência ao substrato para que possa desempenhar bem o seu papel. Alguns pesquisadores utilizam filmes finos de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> como proteção ou para aprimorar as propriedades mecânicas de diversos tipos de substratos. Ele é escolhido pela sua resistência química, elevada transparência na região do visível, não toxicidade, índice de refração estável e excelente estabilidade ambiental.



### 3.4 Metodologia experimental de obtenção dos filmes

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  foram obtidos por imersão pelo processo sol-gel em substratos de vidro previamente limpos. As soluções foram preparadas com os reagentes precursores, agitadas por 1 hora e envelhecidas por 24 horas.

Os filmes foram secos a cada deposição e esse processo foi repetido para se controlar a espessura. Finalmente, um tratamento térmico foi realizado para densificar e formar as fases cristalinas almejadas.

Após a síntese, os materiais foram caracterizados quanto as suas propriedades ópticas, estruturais, mecânicas e de superfície.

Todas essas etapas estão detalhadas nas seções seguintes.

#### 3.4.1 Limpeza dos substratos

Lâminas de microscópio de vidro (Global Glass, 25x75x1mm) foram utilizadas como substrato na deposição dos filmes finos. Elas foram lavadas em ultrassom por 15min (cada ciclo) com água e detergente, água destilada e etanol, sequencialmente. Após a lavagem, as lâminas foram secas na estufa a 100°C por 20min e armazenadas em um porta-amostra limpo.

#### 3.4.2 Preparação das soluções

A solução precursora de  $\text{TiO}_2$  foi preparada com isopropóxido de titânio (TTIP) (Alfa Aesar, 95% de pureza), isopropanol (IspOH) (Neon, 99,7% de pureza), ácido clorídrico (HCl) (Synth, 37% de pureza) e acetilacetona (Acac) (Merck, 99% de pureza), como precursor, solvente, catalisador e estabilizante, respectivamente. O pH da solução foi acertado para 3. Essa solução foi envelhecida por 24 horas antes de ser usada.

A solução para obtenção de  $\text{SiO}_2$  foi preparada a partir do tetraetil ortosilicato (TEOS) (Aldrich, 98% de pureza), isopropanol (IspOH) e ácido clorídrico (HCl), como precursor, solvente e catalisador, respectivamente. O pH da solução foi acertado para 3. Em seguida, a solução foi mantida sob refluxo por 24 horas a 60°C antes de ser utilizada.

### CAPÍTULO 3 - FILMES FINOS DE $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Na preparação das soluções precursoras de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , as soluções anteriores de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  foram misturadas por 1 hora. Ao todo, 6 soluções precursoras foram preparadas para sintetizar os filmes  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  com proporções molares Ti/Si de  $x = 0, 20, 40, 60, 80$  e  $100\%$ . A densidade final de todas as soluções foi de  $0,8 \text{ g/mL}$  e a viscosidade foi fixada em  $2,2 \text{ cP}$  para a deposição dos filmes.

#### 3.4.3 Deposição dos filmes finos

O recobrimento dos substratos foi realizado em um equipamento *dip-coating* fabricado no laboratório, nas condições ambientais ( $25^\circ\text{C}$ , umidade relativa do ar de  $28\%$ ). A velocidade de retirada foi fixada em  $1 \text{ mm/s}$ . Após cada deposição, os filmes foram secos a  $80^\circ\text{C}$  em estufa por  $10 \text{ min}$  e esse processo foi repetido de 1 a 5 vezes para a deposição de várias camadas e controle da espessura dos filmes. Finalmente, os filmes foram tratados no forno (Nabertherm, modelo L08/14) a  $500^\circ\text{C}$  por 1 hora (taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C/min}$ ) em ar e resfriados lentamente até a temperatura ambiente. Os filmes foram depositados em apenas um lado do substrato.

Um esquema geral da obtenção dos filmes de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  pode ser visto na Figura 13.

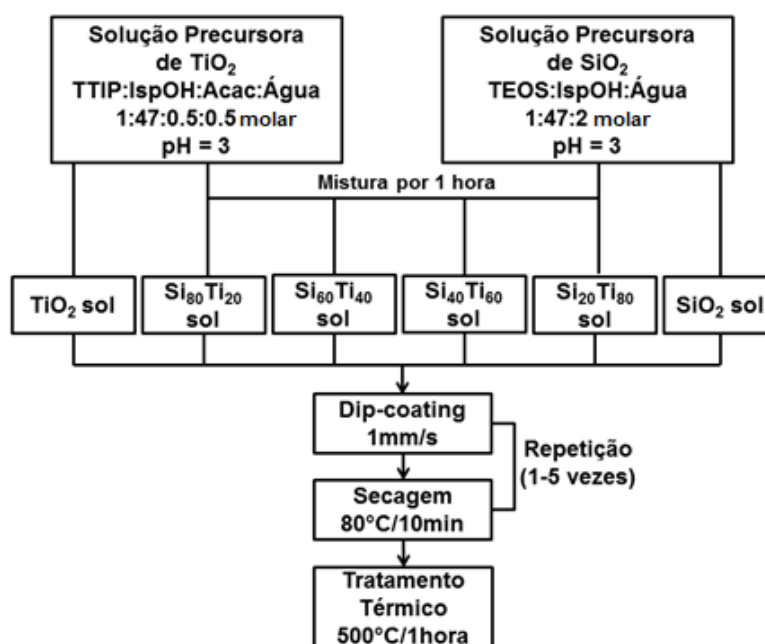


Figura 13 – Esquema geral da obtenção dos filmes de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$ . “x” corresponde as proporções molares Ti/Si da solução precursora ( $x = 0, 20, 40, 60, 80$  e  $100\%$ ).

Todos os filmes obtidos, seus parâmetros de síntese e suas identificações estão na Tabela 5.

**Tabela 5 – Identificação dos filmes de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  obtidas pelo processo sol-gel. Na coluna identificação, “c” significa “camada” e “y” representa o número de camadas em cada filme (y = 1, 2, 3, 4, 5).**

<b>Identificação</b>	<b>Composição</b>
$\text{SiO}_2$ yc	100% $\text{SiO}_2$
$\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ yc	80% $\text{SiO}_2$ /20% $\text{TiO}_2$
$\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ yc	60% $\text{SiO}_2$ /40% $\text{TiO}_2$
$\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ yc	40% $\text{SiO}_2$ /60% $\text{TiO}_2$
$\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ yc	20% $\text{SiO}_2$ /80% $\text{TiO}_2$
$\text{TiO}_2$ yc	100% $\text{TiO}_2$

### 3.5 Caracterização dos filmes

Os filmes finos  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  foram caracterizados quanto as suas propriedades ópticas, estruturais, mecânicas e de superfície.

#### 3.5.1 Espectroscopia UV-Visível

A espectroscopia UV-Visível foi utilizada para se obter os espectros de % de transmitância (%T) dos filmes na região do ultravioleta-visível (faixa de 200-800 nm) com o intuito de comparar as mudanças no espectro de transmitância devido as variações de composição e espessura dos filmes de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$ . As medidas foram realizadas no espectrofotômetro Varian Cary 100 pertencente ao departamento de química da UFMG. A linha base dessa medida foi o ar.

### 3.5.2 Elipsometria

O elipsômetro M2000 (com compensador de rotação da empresa J. Woollam) com luz polarizada na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-VIS-NIR) foi utilizado na detecção das mudanças em  $\psi$  ( $\Psi$  - relacionado à mudança de amplitude) e  $\Delta$  ( $\Delta$  - relacionado à mudança de fase) da radiação refletida pela amostra. Esse equipamento está localizado no departamento de física da UFMG. O índice de refração ( $n$ ), o coeficiente de extinção ( $k$ ), *band gap* ( $E_g$ ), espessura e proporção dos óxidos foram determinados pela análise dos dados elipsométricos com o auxílio do programa Complete EASE. Nesse programa os espectros de  $\Psi$  e  $\Delta$  foram ajustados, por uma análise de regressão dos mínimos quadrados, considerando um modelo óptico de multicamadas para os filmes e usando funções analíticas (exemplo: Cauchy, Tauc-Lorentz) para descrever o espectro do índice de refração de cada camada. O erro médio quadrático (MSE - *mean square error*), na análise de regressão foi calculado usando os dados N, C, S, em que  $N = \cos(2\Psi)$ ,  $C = \sin(2\Psi)\cos(\Delta)$ , e  $S = \sin(2\Psi)\sin(\Delta)$ . A porosidade dos filmes foi calculada dos valores de índice de refração obtidos na aproximação de meio efetivo de Lorentz-Lorentz. Os dados elipsométricos foram obtidos na faixa de 240 a 1700 nm, e para cada amostra  $\psi$  e  $\Delta$  foram obtidos em quatro diferentes ângulos de incidência: 50°, 55°, 60°, e 65°. Para evitar uma reflexão traseira na amostra, uma fita opaca foi colocada na parte de trás do substrato de vidro.

### 3.5.3 Difração de raios X

A identificação das fases cristalinas dos filmes foi realizada através das análises de difração de raios X (DRX) realizadas no departamento de engenharia de materiais (DEMAT) do CEFET-MG utilizando o acessório de filme fino no equipamento SHIMADZU 7000 nas seguintes condições de operação: radiação Cu K $\alpha$  (40 KV / 30 mA), ângulo de incidência de 0,5°, velocidade do goniômetro 0,02°2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 2 segundos por passo e coletados de 20° a 80° em 2 $\theta$ . A interpretação qualitativa do difratograma foi efetuada por comparação com padrões contidos no software *Search-Match*.

### **3.5.4 Espectroscopia Raman**

A confirmação das fases cristalinas dos filmes xTiO<sub>2</sub>/(100-x)SiO<sub>2</sub> foi realizada em um equipamento Jobin Yvon/Horiba modelo LabRam HR 800 equipado com laser de hélio (633 nm, 20 mW) e acoplado a um microscópio óptico Olympus BX41. Esse equipamento está localizado no departamento de engenharia metalúrgica e de materiais da UFMG.

### **3.5.5 Microscopia de força atômica (MFA)**

A medição de rugosidade, do tamanho das partículas e análise das propriedades mecânicas com a nanoindentação foram realizadas no Microscópio de Varredura por Sonda e NanoIndentador, modelo Asylum Research- MFP-3D, escaneamento (x e y) de até 90 µm , com isolamento de vibrações e ruídos externos do Centro de Microscopia da UFMG. O ensaio de MFA foi realizado no modo de contato intermitente e a rugosidade (RMS) foi obtida a partir da varredura de área 2x2 µm. Foi utilizada a ponta C160TS-R3 (silício, constante elástica = 26 N/m) na análise. As amostras não necessitaram de nenhum pré-tratamento para serem analisadas.

### **3.5.6 Medidas de ângulo de contato**

As medidas de ângulo de contato da superfície com a água permitem determinar o caráter hidrofílico/hidrofóbico da superfície. Uma pipeta de Pasteur foi utilizada para depositar uma gota de água destilada na superfície dos filmes e a imagem da gota espalhada foi adquirida com uma câmera profissional. A partir dessa imagem, o ângulo de contato da gota com a superfície foi medido com o software ImageJ. As medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN) da UFMG.

### **3.6 Teste para avaliação da capacidade autolimpante dos filmes**

O teste de aplicação da capacidade autolimpante dos filmes é baseado em um teste de sujidade, em que as amostras de vidro (com e sem filmes finos) foram expostas ao tempo para avaliar o efeito autolimpante por um período de 8 meses (240 dias). O protocolo desse teste foi desenvolvido em trabalhos anteriores do grupo [46]. Os filmes  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  de 5 camadas foram selecionados e expostos no campus II do CEFET-MG. A capacidade autolimpante foi avaliada medindo-se a transmitância inicial de cada amostra e depois em intervalos de 60 dias. Foi calculada a transmitância média na região de interesse do espectro (300-1000 nm) para cada amostra. Para cada intervalo de tempo foi calculada a perda de transmitância em relação ao valor inicial, subtraindo a transmitância média em determinado tempo pela transmitância média inicial da amostra.

### 3.7 Resultados e Discussão

Os filmes xTiO<sub>2</sub>/(100-x)SiO<sub>2</sub> foram obtidos com sucesso pelo processo sol-gel, mostrando um aspecto homogêneo e livre de fraturas. As soluções precursoras foram desenvolvidas em um período de 6 meses e a partir delas foram obtidos 6 tipos de soluções (com diferentes composições) e 5 filmes de cada solução com espessuras diferentes (1 a 5 camadas), totalizando 30 amostras diferentes. Cada amostra foi obtida em triplicata, totalizando 150 amostras que foram utilizadas nas caracterizações e testes de aplicação.

#### 3.7.1 Espectroscopia UV-Visível

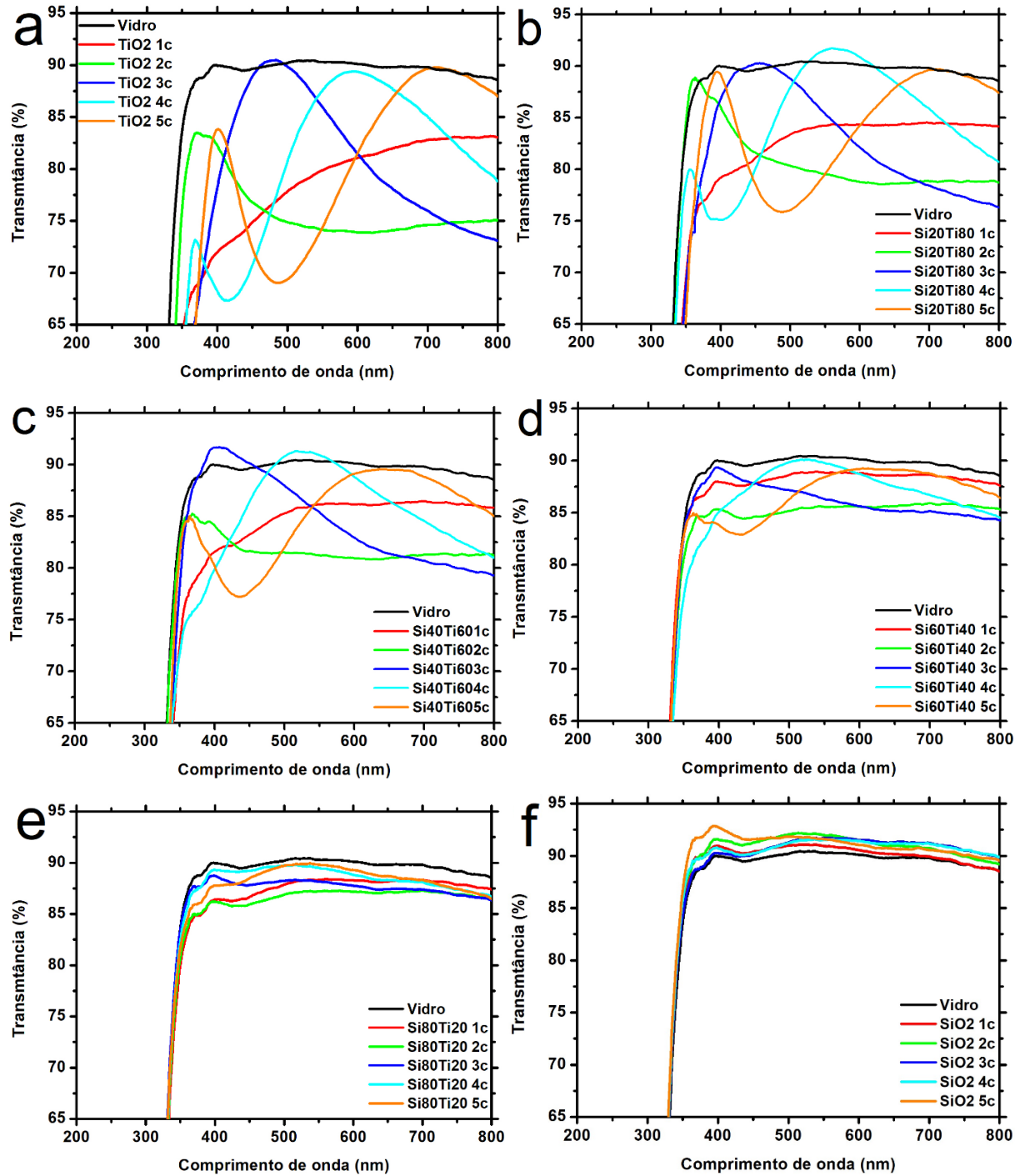
A Figura 14 apresenta os espectros de todos os filmes obtidos nesse trabalho, mantendo a composição fixa e variando o número de camadas nas Figuras 14 a-f e uma comparação dos filmes com 5 camadas de composições diferentes (Figura 14 g).

O aumento do número de camadas (aumento de espessura) dos filmes promove o aparecimento de franjas de interferência no espectro devido à interação da luz com o filme [90]. As interferências formadas pelas reflexões internas resultam na simplificação da Equação 11 [91], de modo a obter o mínimo de refletividade e o máximo de transmissão:

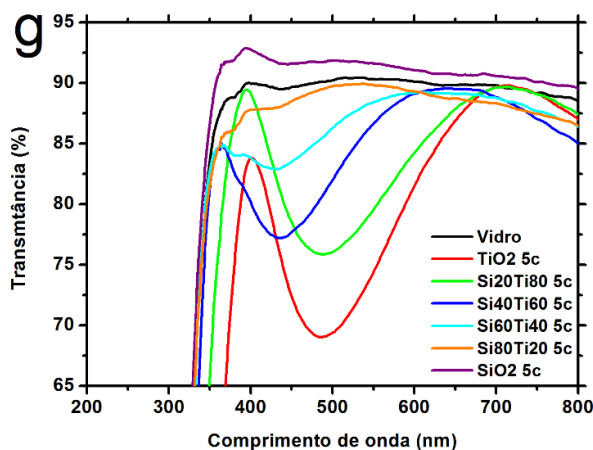
$$n_1 \cdot t = \frac{\lambda}{4} \cdot K \rightarrow t = K \cdot \frac{\lambda}{4 \cdot n_1} \quad (11)$$

Onde t é a espessura do filme, n<sub>1</sub> é o índice de refração do filme, λ o comprimento de onda e K é um número inteiro da ordem da interferência.

A Equação 11 mostra que à medida que a espessura dos filmes aumenta, a quantidade dessas franjas de interferência também aumenta. A formação dessas franjas é evidenciada nos espectros das Figuras 14 a-c. Esses filmes são os que possuem a maior %TiO<sub>2</sub> em sua composição e o maior índice de refração (n<sub>1</sub>). Observou-se na Equação 11 que quanto maior n<sub>1</sub>, menor deverá ser a espessura necessária para a formação das interferências. Deste modo, os espectros das Figuras 14 d-f praticamente não apresentaram franjas de interferência devido a maior quantidade de SiO<sub>2</sub>.

CAPÍTULO 3 - FILMES FINOS DE  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 





**Figura 14 – Espectros UV-Visível dos filmes de 1-5 camadas de: a) TiO<sub>2</sub>, b) Si<sub>20</sub>Ti<sub>80</sub>, c) Si<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub>, d) Si<sub>60</sub>Ti<sub>40</sub>, e) Si<sub>80</sub>Ti<sub>20</sub>, f) SiO<sub>2</sub> e g) comparação entre os filmes de 5 camadas (filmes depositados em um lado do substrato e tratados a 500°C).**

Os filmes de 5 camadas de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (Si<sub>20</sub>Ti<sub>80</sub> e Si<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub>) exibiram 2 máximos de porcentagem de transmitância na interferência. O método de envelope, aperfeiçoado por Swanepoel em 1983, permite o cálculo das propriedades ópticas (índice de refração e coeficiente de extinção) e da espessura desses filmes a partir dos dados de transmitância [90]. Entretanto, para que esse método seja preciso é necessário que o filme apresente uma espessura de algumas centenas de nanômetros, que irão gerar uma maior quantidade de franjas de interferência e permitirão o cálculo das propriedades ópticas. Como os filmes desse trabalho não atendem a esse requisito (espessura dos filmes menor que 200 nm, abordado na próxima seção); a técnica de elipsometria foi utilizada na obtenção das propriedades ópticas e espessura desses filmes.

A relação de  $n_1$  com a transmitância foi avaliada pela equação de Fresnel para refletividade mínima (Equação 12) [91], a qual é obtida considerando-se que o filme fino é homogêneo e tem uma absorção desprezível:

$$T = 1 - \left( \frac{n_1^2 - n_0 \cdot n_2}{n_1^2 + n_0 \cdot n_2} \right)^2 \quad (12)$$

Em que  $n_1$  = índice de refração do filme,  $n_0$  = índice de refração do ar e  $n_2$  = índice de refração do vidro. O segundo termo dessa equação representa a refletância em termos desses índices.

Essa relação foi evidenciada na Figura 14 g, que compara o espectro de transmitância dos filmes de 5 camadas com diferentes composições. O filme de SiO<sub>2</sub> puro é antirreflexivo e o de TiO<sub>2</sub> puro apresenta a menor transmitância próximo de 500 nm, devido

aos seus respectivos índices de refração ( $n_1 = 1,45$  para SiO<sub>2</sub> denso e  $n_1 = 2,5$  para TiO<sub>2</sub> denso). A transmitância dos filmes nanocompósitos apresentou valores intermediários de transmitância, entre a transmitância dos filmes puros, bastante coerentes com a porcentagem de óxidos presentes em sua estrutura, cuja ordem de %T a 500 nm foi: TiO<sub>2</sub> < Si<sub>20</sub>Ti<sub>80</sub> < Si<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub> < Si<sub>60</sub>Ti<sub>40</sub> < Si<sub>80</sub>Ti<sub>20</sub> < SiO<sub>2</sub>. Os filmes nanocompósitos, com elevadas transparências, são adequados para as aplicações na área de energia solar como superfícies autolimpantes [42, 46]. Por exemplo, uma elevada transmitância é relevante, pois ela é diretamente relacionada à eficiência da célula solar [86, 92], assim, filmes com menor quantidade de TiO<sub>2</sub> são adequados para essa aplicação. Por outro lado, a quantidade de TiO<sub>2</sub> é essencial para conferir a propriedade autolimpante à superfície [42, 46, 86].

Como esperado, o aumento no número de camadas aumenta a espessura dos filmes, e promove o aparecimento das franjas de interferência nos espectros, possibilitando a modulação da transmitância dos filmes nas regiões desejadas, como pode ser visto nas Figuras 14 a-f (principalmente nas Figuras 14 a-c, em que as variações de transmitância são mais significativas em função da espessura dos filmes).

### 3.7.2 Elipsometria

Na caracterização óptica dos filmes, as curvas obtidas na análise elipsométrica foram ajustadas a diferentes modelos. Esse ajuste foi realizado no programa Complete EASE de modo a obter o menor valor de MSE (*mean square error*), sendo que um MSE em torno de 5 ou menor já configura uma análise confiável.

Primeiramente, as propriedades ópticas do substrato de vidro foram ajustadas pelo modelo de Cauchy. Nesse modelo, o coeficiente de extinção ( $k$ ) é zero na região de estudo, e o índice de refração ( $n$ ) tem uma relação empírica com o comprimento de onda, assim o material não absorve na região analisada [93]. A Equação 13 mostra que o modelo ajusta uma função do índice de refração do material em relação ao comprimento de onda com uma série de potências simples:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (13)$$

Onde A, B e C são constantes que serão ajustadas nesse modelo.

CAPÍTULO 3 - FILMES FINOS DE TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

As propriedades ópticas dos filmes de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> foram determinadas usando o modelo de Tauc-Lorentz, o qual é uma função analítica consistente do tipo Kramers–Kronig. Essa função contém um oscilador de Lorentz para descrever as transições eletrônicas interbandas, e incorpora a função Tauc para descrever a absorção de luz na vizinhança da banda e fixar a absorção em zero para as energias do fóton abaixo do *band gap* [94]. Usando a função de Tauc-Lorentz, o valor de *band gap* dos filmes de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> podem ser determinados.

O modelo de Lorentz possibilita o cálculo da função dielétrica do material através dos parâmetros medidos, como pode ser visto na Equação 14:

$$\varepsilon = 1 + \sum_j \frac{A_j E n_{0j}}{-E n_{0j}^2 + i \Gamma_j E n} \quad (14)$$

Onde  $A_j = e^2 N_e / (\varepsilon_0 m_e)$ ,  $e$  é a carga do elétron,  $N_e$  a quantidade de elétrons por volume de material,  $\varepsilon_0$  permissividade elétrica no vácuo,  $m_e$  a massa do elétron,  $E_n$  a energia do fóton incidente,  $\Gamma$  é uma constante proporcional à força viscosa do elétron no meio devido a polarização dielétrica e  $\omega$  representa a frequência de ressonância. A constante dielétrica é definida como a soma de diversos osciladores e o subscrito  $j$  denota o  $j$ ésimo oscilador.

A constante dielétrica complexa do material ( $\varepsilon_2$ ) é apresentada no modelo de Tauc em função da energia do fóton ( $E_n$ ) e do *band gap* ( $E_g$ ), como pode ser visto na Equação 15:

$$\varepsilon_2 = A_{Tauc} (E_n - E_g)^2 / E_n^2 \quad (15)$$

No modelo de Tauc-Lorentz [93] (Equação 16),  $\varepsilon_2$  é obtida multiplicando-se as equações 14 e 15:

$$\varepsilon_2 = \frac{A E n_0 C (E_n - E_g)^2}{(E_n^2 - E n_0^2)^2 + C^2 E n^2} \frac{1}{E_n} \quad (16)$$

A partir desses modelos teóricos, alguns modelos da estrutura dos filmes foram montados para se realizar a análise elipsométrica com o menor MSE possível.

O modelo da estrutura dos filmes de SiO<sub>2</sub> pode ser visto na Figura 15.

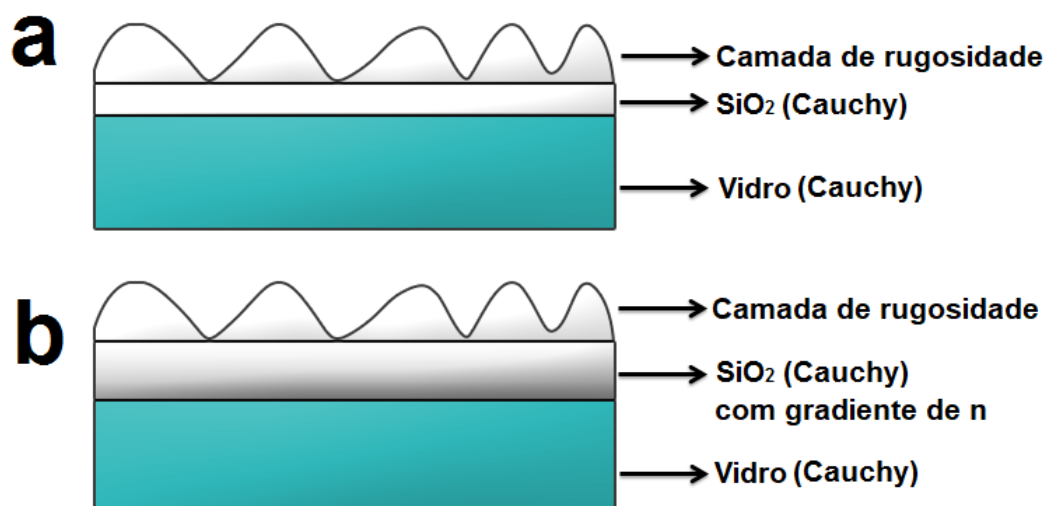


Figura 15 – Modelo de estrutura dos filmes de SiO<sub>2</sub>: a) de 1 camada; b) 2 a 5 camadas.

Todos os filmes de SiO<sub>2</sub> foram modelados por Cauchy ( $k = 0$ ), que fornece os valores de índice de refração e espessura. A análise dos filmes com múltiplas camadas, ou seja, de maior espessura, demonstrou a necessidade de se incorporar uma função de gradiente para o índice de refração ( $n_1$ ) para se obter um ajuste satisfatório. Ou seja, filmes com mais de duas camadas não possuem o mesmo  $n_1$  em relação ao eixo  $z$  do filme, pois  $n_1$  é maior na camada mais próxima do substrato e a densidade diminui na camada mais externa. Assim, o filme é mais denso próximo ao substrato, e a densidade diminui na parte mais externa. Sreemany et al. (2007) observaram um efeito parecido em filmes de TiO<sub>2</sub> puro, o qual foi associado a um aumento da porosidade, pois esse é um dos principais defeitos decorrentes do processo de densificação quando o filme é tratado termicamente [95]. De fato, quando a primeira camada é depositada e seca, ela fica um pouco porosa. A próxima camada é impregnada na primeira, e o filme é submetido a um novo processo de secagem, fazendo com que a camada mais interna fique mais densa do que a mais externa. Dessa forma, o aumento do número de camadas (ou da espessura) resulta em um gradiente do índice de refração ( $n_1$ ). Para um melhor entendimento e comparação dos resultados de índice de refração, o valor médio de  $n_1$  foi utilizado nos gráficos. Os modelos de estrutura dos filmes de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> também necessitaram dessa função de gradiente de  $n_1$  a partir de 2 camadas.

Uma camada simulando a rugosidade formada por SiO<sub>2</sub>+vazio foi adicionada na parte superior no modelo da Figura 15, sendo que o valor dessa rugosidade representa a espessura dessa camada.

O modelo de Tauc-Lorentz foi adotado para os filmes de TiO<sub>2</sub>, pois, além das constantes ópticas e da espessura, foi determinado o valor de *band gap*. O modelo construído para essas amostras pode ser visto na Figura 16.

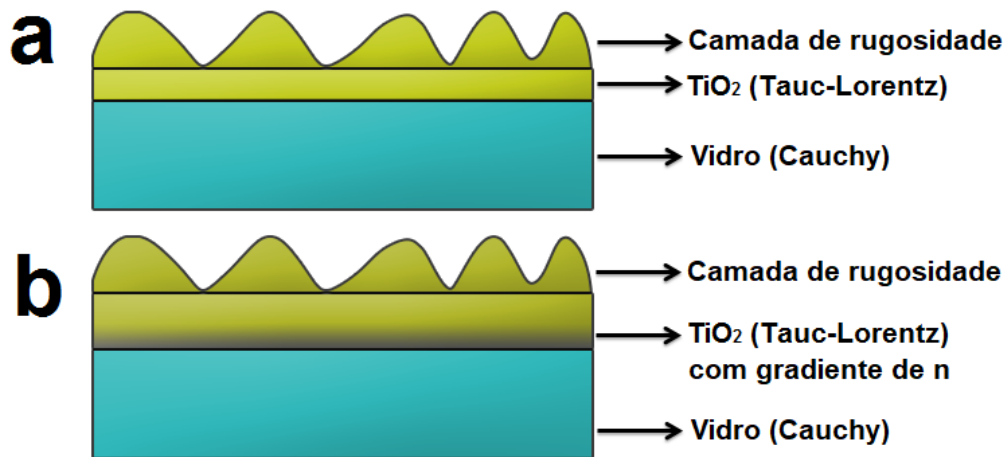


Figura 16 – Modelo de estrutura dos filmes de  $\text{TiO}_2$ : a) de 1 camada; b) 2 a 5 camadas.

Para os filmes compósitos de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , uma aproximação de meio efetivo (EMA - *effective medium approximation*) foi usada para combinar as propriedades dos dois óxidos. A EMA fornece as frações volumétricas de cada óxido além de outras propriedades [93]. O modelo da estrutura dos filmes de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  pode ser visto na Figura 17.

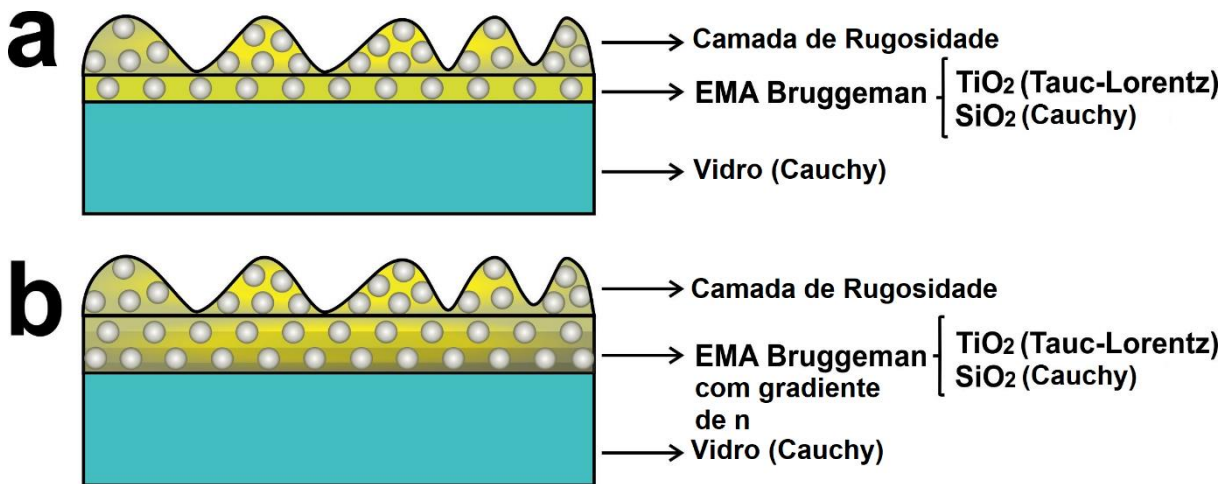


Figura 17 – Modelo de estrutura dos filmes de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ : a) de 1 camada; b) 2 a 5 camadas.

A relação de Lorentz-Lorentz [93] fornece a relação das constantes dielétricas quando o meio é composto por duas fases, a e b, como pode ser visto na Equação 17:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = f_a \frac{\varepsilon_a - 1}{\varepsilon_a + 2} + (1 - f_a) \frac{\varepsilon_b - 1}{\varepsilon_b + 2} \quad (17)$$

CAPÍTULO 3 - FILMES FINOS DE TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

Onde  $\epsilon_a$  e  $\epsilon_b$  representam as constantes dielétricas das fases a e b, respectivamente, e  $f_a$  e  $(1-f_a)$  mostram cada fração volumétrica [93]. Quando esse material dielétrico está presente numa matriz de constante dielétrica  $\epsilon_h$ , a Equação 17 é reescrita na forma da Equação 18:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_h}{\epsilon_a + 2\epsilon_h} + (1 - f_a) \frac{\epsilon_b - \epsilon_h}{\epsilon_b + 2\epsilon_h} \quad (18)$$

Na teoria de meio efetivo de Bruggeman (adotada na modelagem da camada de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) é assumido que  $\epsilon = \epsilon_h$ , e essa EMA é expressada na Equação 19 [93]:

$$f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} + (1 - f_a) \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon} = 0 \quad (19)$$

Para obter uma análise elipsométrica sistemática, alguns parâmetros foram fixados para evitar maiores variações entre as amostras analisadas. O modelo de Cauchy é bastante simples para os filmes finos de SiO<sub>2</sub>, já que existem apenas alguns parâmetros para ajustar esse modelo aos dados experimentais como espessura, rugosidade e as constantes A e B do modelo de Cauchy. Apesar do modelo do SiO<sub>2</sub> ser simples, o modelo de Tauc-Lorentz para o TiO<sub>2</sub> é mais complexo e vários parâmetros são mantidos fixos para se obter uma boa reprodutibilidade. Nas análises dos compósitos TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, se tem um aumento nos parâmetros, pois é utilizado uma mistura de dois diferentes modelos, Cauchy para o SiO<sub>2</sub>, Tauc-Lorentz para o TiO<sub>2</sub> e o uso da EMA para obter a fração volumétrica de SiO<sub>2</sub> nos filmes compósitos. Para se conseguir uma boa reprodutibilidade, as análises de todos os filmes compósitos foram feitas estabelecendo que a fração de SiO<sub>2</sub> é a do filme de SiO<sub>2</sub> mais denso, que é o SiO<sub>2</sub> 1c (em torno de 45 nm de espessura).

Baseado nos modelos de estrutura das Figuras 15, 16 e 17, as propriedades dos filmes foram determinadas com MSE < 5, demonstrando a elevada confiabilidade dos resultados.

A Figura 18 a mostra como a espessura dos filmes varia de forma linear com o número de camadas depositadas ( $R > 0,97$ ), devido a um rigoroso controle dos parâmetros relacionados ao processo de deposição como concentração, viscosidade, tempo de envelhecimento, velocidade de emersão, etc.

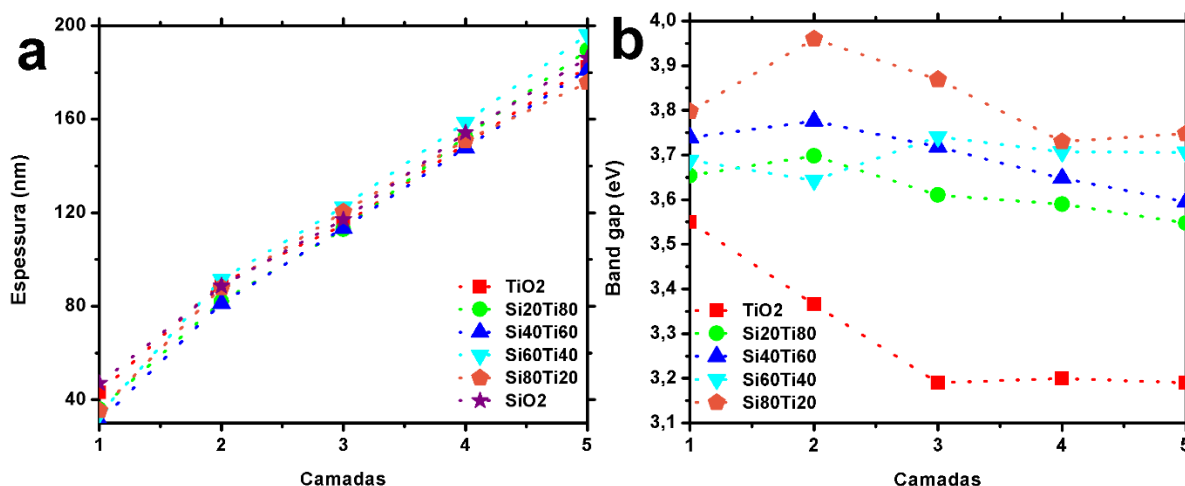


Figura 18 – a) Variação da espessura (a) e *band gap* (b) em função da composição dos filmes e do número de camadas.

Esse controle preciso da espessura dos filmes foi alcançado por alguns motivos. Primeiramente, as soluções foram preparadas com a mesma concentração e envelhecidas no mesmo intervalo de tempo. Dessa forma, a viscosidade atingida em todas as soluções precursoras ficou próxima. Além disso, a velocidade de emersão no processo de *dip-coating* também foi a mesma. Esses dois parâmetros foram fixados, pois ambos alteram a espessura da camada formada e têm relação diretamente proporcional com ela (ver Equação 10).

Alguns pesquisadores variam a velocidade de retirada [13, 18, 20, 25, 34] ou a viscosidade [7] para realizar o controle da espessura dos filmes. A primeira estratégia é bastante utilizada na literatura, levando a um bom controle da espessura; entretanto, ao utilizar o equipamento de *dip-coating* em velocidades mais elevadas, algumas vibrações no substrato podem fazer com que o filme não se deposite de forma uniforme. Na segunda estratégia, o controle da viscosidade é experimentalmente mais complicado de ser realizado, pois as soluções podem perder a sua estabilidade e gelificarem rapidamente. Uma vez que a solução gelificou, ela não pode mais ser utilizada na produção de novos filmes.

Portanto, nesse trabalho esses dois parâmetros (velocidade de retirada e viscosidade) foram fixados e o controle da espessura foi realizado repetindo o processo de emersão e secagem. Esse controle da espessura e do índice de refração dos filmes é fundamental na obtenção de guias de onda e de superfícies antirreflexivas como visto nas seções 3.3.1 e 3.3.3, respectivamente.

A Figura 18 b mostra os valores de *band gap* obtidos da função analítica de Tauc-Lorentz, e esses valores revelam que o *band gap* aumenta à medida que a de %SiO<sub>2</sub> nos filmes aumenta. A mistura de SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> restringe o crescimento dos grãos de TiO<sub>2</sub> anatásio ao inibir a difusão e reduzir o contato das partículas [62, 72]. Dessa forma, a tendência é que

os cristais de TiO<sub>2</sub> anatásio se tornem cada vez menores com o aumento da %SiO<sub>2</sub> nos filmes e o valor de *band gap* aumente proporcionalmente. Esse efeito é conhecido como efeito do tamanho quântico [96]. No caso do TiO<sub>2</sub>, esse deslocamento para a região do azul (*blue-shift*) é em torno de 0,1-0,8eV [96], como visto na Figura 18 b. A Equação 20 rege a relação entre a energia de *band gap* E\* e o raio R das partículas semicondutoras [96]:

$$E^* \approx E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \frac{1}{\mu'} - \frac{1,8e^2}{\epsilon' R} \quad (20)$$

Onde  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida, e é a carga do elétron, E<sub>g</sub> é o *band gap* do sólido estendido (*bulk*),  $\mu'$  é a massa aparente reduzida do elétron e do buraco na região quântica, e  $\epsilon'$  é a constante dielétrica aparente do semicondutor [96]. Essa equação mostra que uma diminuição no valor de R leva a um aumento de E\*, ou seja, ocorrerá um deslocamento do espectro para a região do azul; para menores comprimentos de onda e maior energia.

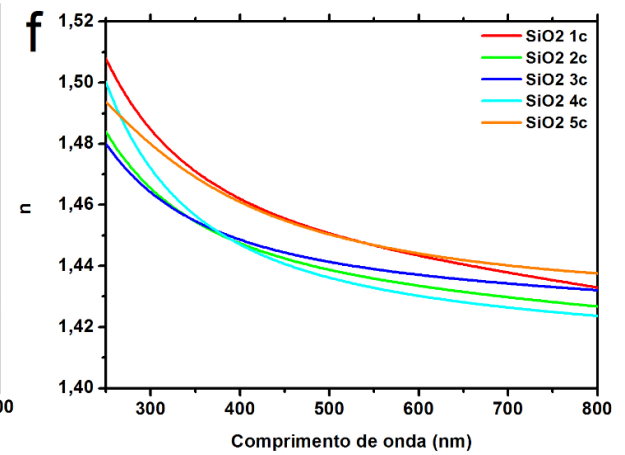
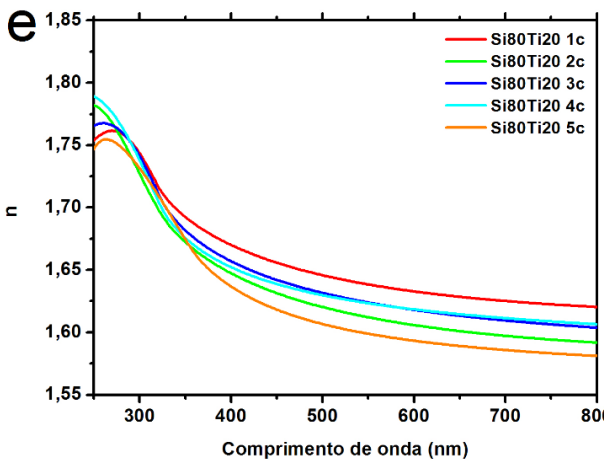
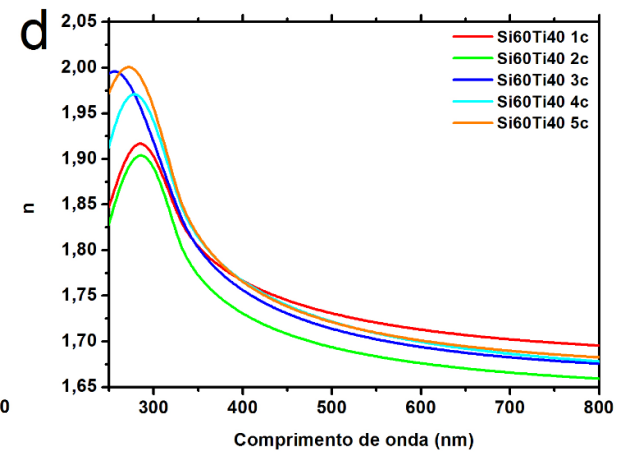
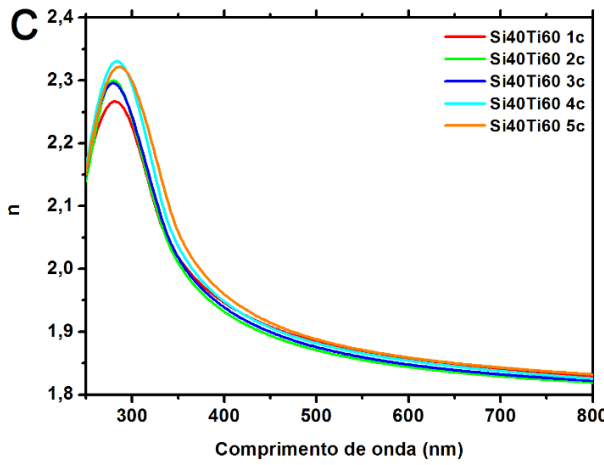
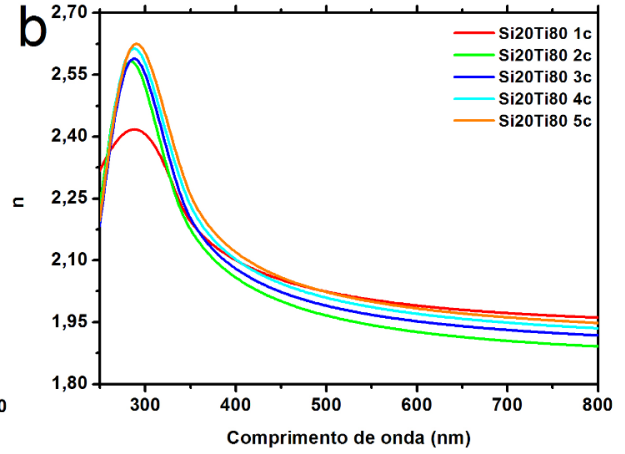
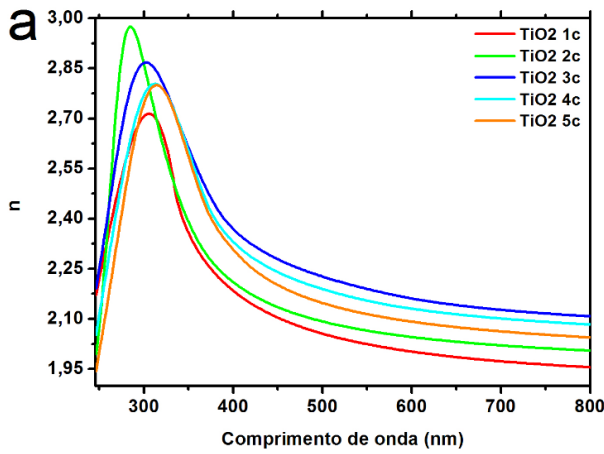
Em relação ao aumento de espessura dos filmes, foi observada uma leve redução do *band gap* (0,1-0,2eV) comparando os filmes de 1 e 5 camadas da Figura 18 b. À medida que a espessura do filme aumenta, a razão área/volume e a energia livre de Gibbs de superfície do material diminuem, fazendo com que as propriedades e o valor do *band gap* do TiO<sub>2</sub> se aproxime ao do *sólido* estendido (3,2eV) [97].

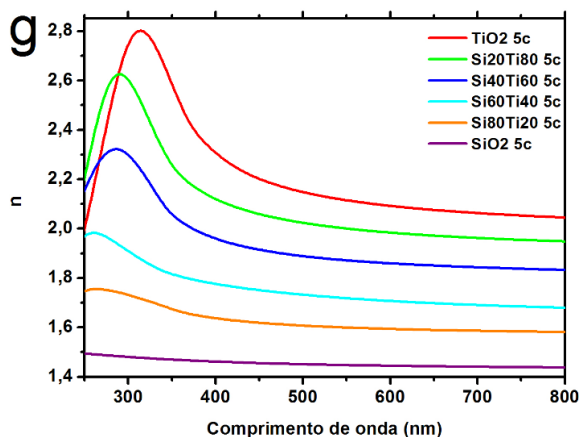
As Figuras 19 e 20 apresentam os gráficos de índice de refração (n<sub>1</sub>) e coeficiente de extinção (k), respectivamente, em função do comprimento de onda. Para os filmes cujas camadas apresentam um gradiente de n<sub>1</sub> e k, foi utilizado na análise elipsométrica apenas a média dos valores obtidos, para se ter uma melhor comparação entre os espectros das diferentes amostras.

O índice de refração do substrato de vidro n<sub>0</sub> (Global Glass) utilizado foi de 1,52 em  $\lambda=633\text{nm}$  (obtido pelo modelo de Cauchy). Como os filmes de SiO<sub>2</sub> exibiram propriedades antirreflexivas (ver Figura 14 f) era esperado que o n<sub>1</sub> < n<sub>0</sub>. A Figura 19 f mostra que n<sub>1</sub> < n<sub>0</sub> para todos os filmes de SiO<sub>2</sub>; a qual representa uma das estratégias para se ter a propriedade antirreflexiva (como visto na seção 3.3.3).



CAPÍTULO 3 - FILMES FINOS DE TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

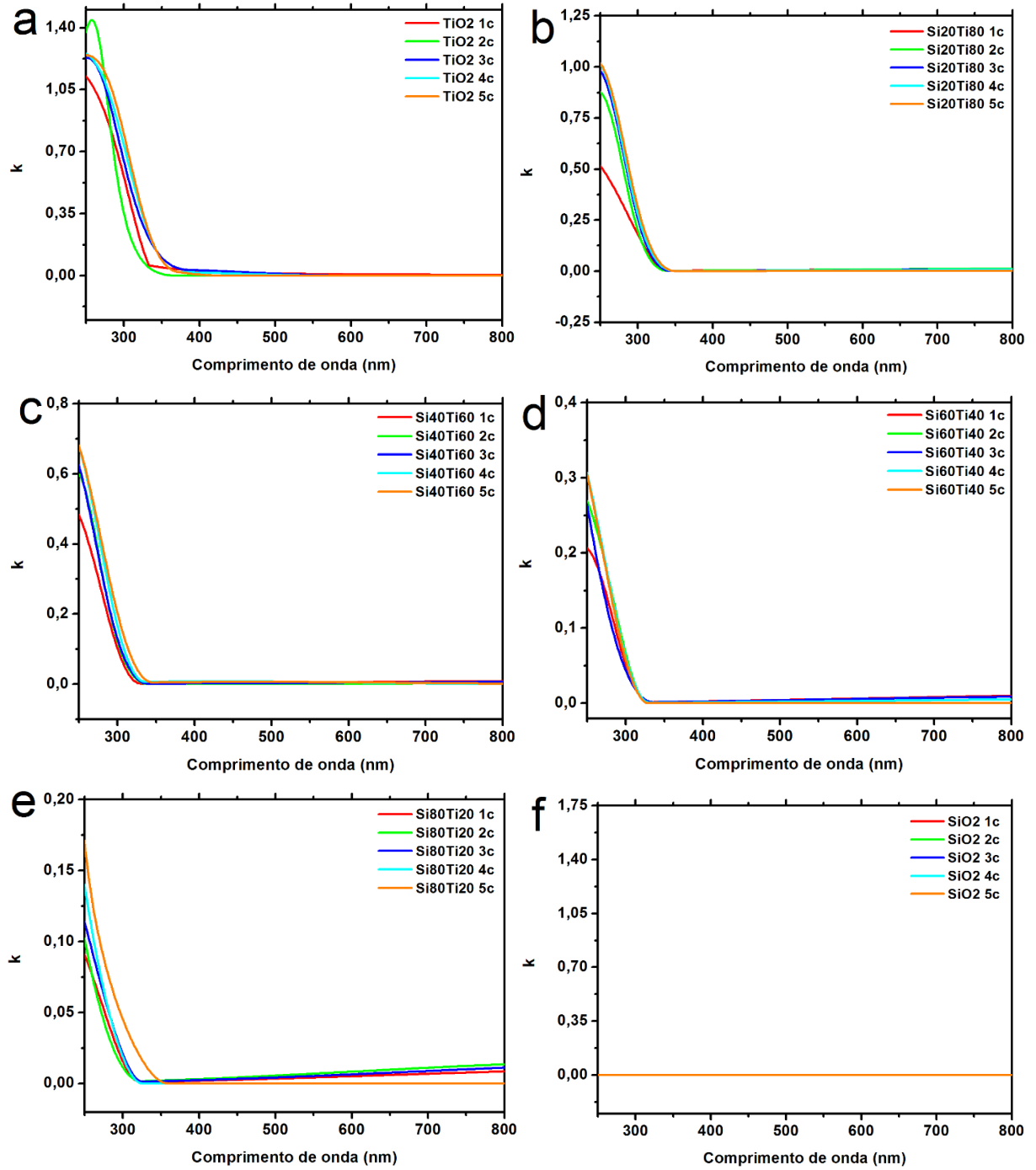




**Figura 19 – Valores do índice de refração ( $n_1$ ) em função do comprimento de onda para os filmes de 1-5 camadas de: a)  $\text{TiO}_2$ , b)  $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ , c)  $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ , d)  $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ , e)  $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ , f)  $\text{SiO}_2$  e g) comparação entre os filmes de 5 camadas.**

A Figura 19 g evidencia a possibilidade de obter um valor desejado de  $n_1$  nos filmes  $x\text{TiO}_2/(100 - x)\text{SiO}_2$ , apenas controlando a composição química. Os valores de  $n_1$  (em  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) variaram de 2,08 para 1,44 com o aumento da  $\%\text{SiO}_2$ . Esse controle preciso de  $n_1$  é muito importante no *design* de superfícies com índice de refração variável (seção 3.3.1) e superfícies antirreflexivas (seção 3.3.3). Na Figura 19 g também fica clara a relação direta do aumento de  $n_1$  à medida que se aumenta a  $\%\text{TiO}_2$  o que levou a uma redução da  $\%T$  dos filmes (Figura 14 g) já que esses parâmetros são inversamente proporcionais (ver Equação 12). Não foi observado uma relação clara entre  $n_1$  e a variação de espessura, como visto nas Figuras 19 a-f, entretanto nos filmes de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  a primeira camada é mais densa que as camadas subsequentes já que  $n_1$  da primeira camada é o maior.

As Figuras 20 a-f mostram a tendência dos filmes mais espessos (de 5 camadas) começarem a absorver ( $k \neq 0$ ) em comprimentos de onda maiores e em menores energias. Essa é outra evidência que o *band gap* dos filmes mais espessos deve ser levemente menor que os demais, como já verificado na Tabela 7. A Figura 20 g evidencia novamente o efeito do tamanho quântico [96], em que os filmes de  $x\text{TiO}_2/(100 - x)\text{SiO}_2$  com maior tamanho de partícula terão menor *band gap* e vão começar a absorver ( $k \neq 0$ ) em maiores comprimento de onda. Assim, o deslocamento do coeficiente de extinção para a região do azul com o aumento de  $\%\text{SiO}_2$  também é observado.

CAPÍTULO 3 - FILMES FINOS DE  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 

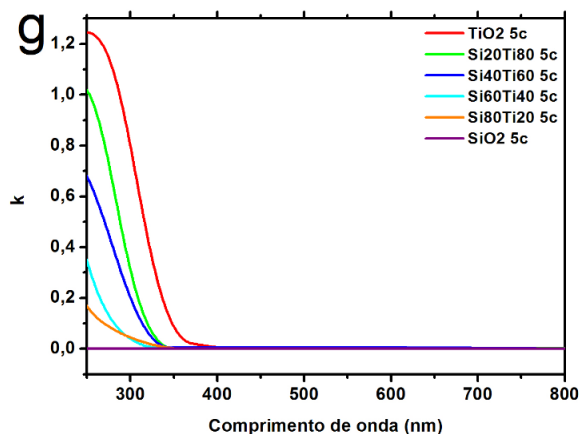


Figura 20 – Valores do coeficiente de extinção ( $k$ ) em função do comprimento de onda para os filmes de 1-5 camadas de: a)  $\text{TiO}_2$ , b)  $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ , c)  $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ , d)  $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ , e)  $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ , f)  $\text{SiO}_2$  e g) comparação entre os filmes de 5 camadas.

A análise dos resultados de elipsometria dos filmes compósitos também forneceu a fração volumétrica relativa entre as fases  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ , as quais foram calculadas usando a aproximação de meio efetivo (EMA) de Bruggeman [93]. Os valores obtidos foram bastante consistentes com a composição química planejada na metodologia experimental, como pode ser visto na Figura 21 a.

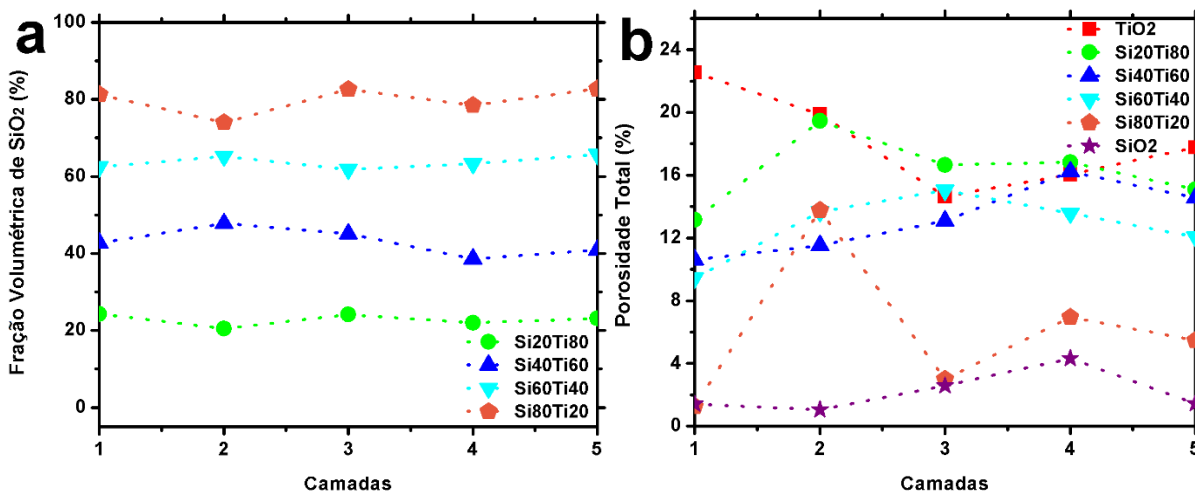


Figura 21 – a) Fração volumétrica de  $\text{SiO}_2$  (%) nos filmes de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  e b) variações da porosidade total nos filmes  $x\text{TiO}_2/(100 - x)\text{SiO}_2$ .

Além disso, dos valores obtidos de índice de refração da Figura 19, foi possível obter uma estimativa da porosidade total dos filmes, utilizando a equação de Lorentz-Lorentz (Equação 21).

$$P = 1 - \left( \frac{n_{poroso}^2 - 1}{n_{poroso}^2 + 2} \right) / \left( \frac{n_{denso}^2 - 1}{n_{denso}^2 + 2} \right) \quad (21)$$

Onde P é a porosidade total,  $n_{poroso}$  é  $n_1$  medido em  $\lambda = 633$  nm.  $n_{denso}$  para os filmes compósitos é calculado usando os valores obtidos das frações volumétricas de TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> pela EMA (Figura 21 a), e considerando os valores de referência de  $n_{denso}$  das fases densas ( $n_{denso} = 2,50$  para o TiO<sub>2</sub> e  $n_{denso} = 1,45$  para o SiO<sub>2</sub>). É importante enfatizar que devido à complexidade da microestrutura dos filmes, o cálculo dos valores de porosidade representa uma estimativa simples para efeitos de comparação.

A Figura 21 b mostra a porosidade total estimada dos filmes  $x\text{TiO}_2/(100 - x)\text{SiO}_2$ . A maior porosidade dos filmes de TiO<sub>2</sub> deve estar relacionada a maior taxa de hidrólise e condensação do alcóxido precursor de titânio, causando uma formação mais rápida do filme, com mais solventes que geram poros durante o processo de secagem. Em relação aos filmes de SiO<sub>2</sub>, o refluxo da solução precursora de SiO<sub>2</sub> gera um material mais denso que o filme de TiO<sub>2</sub>. Além disso, o alcóxido de silício é menos reativo e o filme é formado mais lentamente, tendendo a ser mais denso e menos poroso. Alguns autores utilizam agentes formadores de poros para controlar a quantidade e o tamanho dos poros formados nos filmes de SiO<sub>2</sub> [13, 58, 59, 63, 64, 70], pois a redução da porosidade diminui o índice de refração e aumenta a transmitância do filme. Para os filmes de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, é visto que um aumento na fração de SiO<sub>2</sub> resulta em filmes mais densos, entretanto os valores de porosidade estão espalhados de alguma forma nos filmes com diferentes camadas. Essa oscilação nos valores de porosidade pode ser atribuída às limitações da EMA utilizada em estimar o índice de refração de referência dos filmes compósitos, devido ao fato das fases TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> não estarem completamente separadas.

### 3.7.3 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) foi realizada no intuito de identificar as fases cristalinas presentes nos materiais. Os filmes com 5 camadas foram selecionados para as caracterizações estruturais e mecânicas, pois suas maiores espessuras facilitam as medidas. A Figura 22 mostra os difratogramas dos filmes de 5 camadas.

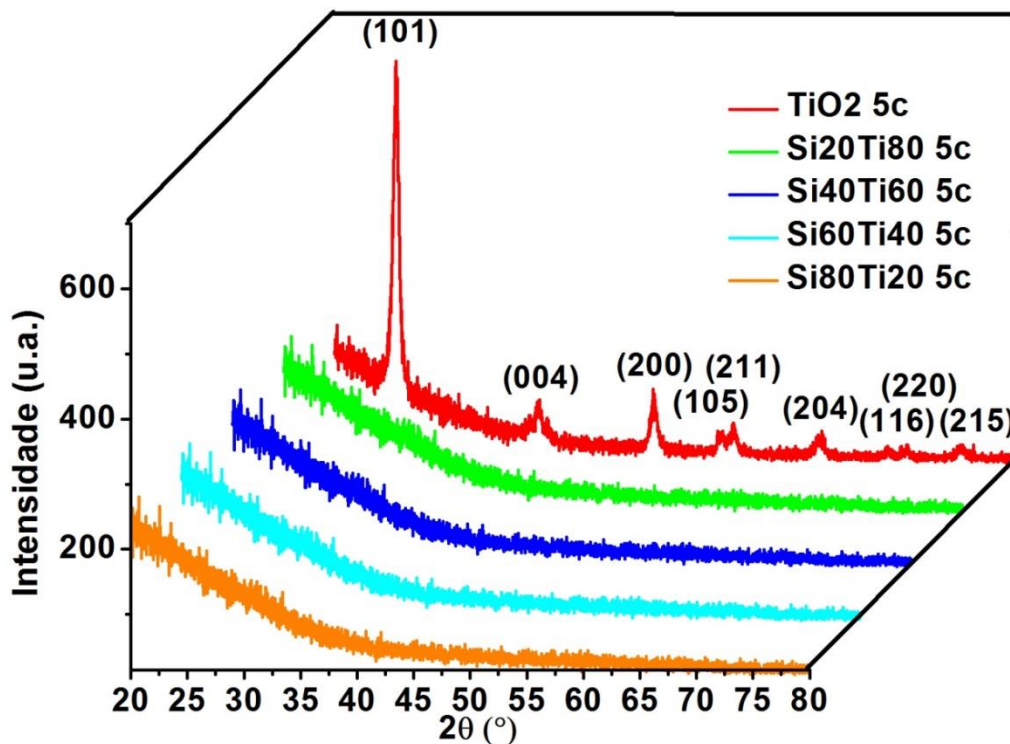


Figura 22 – Difratograma plotado em 3D dos filmes de 5 camadas:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ ,  $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ ,  $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ ,  $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ .

Observou-se que apenas o filme de  $\text{TiO}_2$  puro apresentou reflexões, as quais foram identificadas como características da fase cristalina anatásio (PDF N°1-562). Yu et al. (2000) afirmam a necessidade do filme de  $\text{TiO}_2$  ter mais que 500nm de espessura (depositado em substrato de vidro) para que a fase anatásio seja identificada por DRX [98]. Nesse trabalho, foi utilizado o acessório para análise de filmes finos, que reduz a interferência do substrato na medida e possibilitou a identificação da fase anatásio em filmes de  $\text{TiO}_2$  com espessura em torno de 181nm.

A mistura de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  restringe o crescimento dos grãos de anatásio, pois inibe o processo de difusão, reduz o contato entre as partículas e, assim, diminui o número de sítios disponíveis para a nucleação heterogênea [72, 99]. Assim, o menor tamanho dos cristais de anatásio aliado à limitação da difração de raios X em detectar nanocristais (possivelmente espalhados na matriz amorfa de  $\text{SiO}_2$ ), demonstram o caráter nanocristalino dos filmes de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Rahmani et al. (2011) conseguiram detectar a fase anatásio em filmes de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  com 15% de  $\text{SiO}_2$  [62]. Entretanto, os filmes obtidos por esses pesquisadores devem apresentar uma espessura bem superior aos desse trabalho (apesar de não informar o valor), pois eles foram depositados com uma velocidade 5 vezes maior e repetiram o processo de deposição e secagem 10 vezes. Ambos os fatores favorecem a obtenção de um filme mais espesso.

Devido a pequena dimensão dos cristais de TiO<sub>2</sub> anatásio nos filmes de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> e a possibilidade de eles estarem bastante dispersos e em pouca quantidade; a espectroscopia Raman foi utilizada na tentativa de identificação dessa fase nos filmes compósitos, por ser uma técnica mais pontual.

### 3.7.4 Espectroscopia Raman

A Figura 23 mostra os espectros Raman obtidos dos filmes xTiO<sub>2</sub>/(100-x)SiO<sub>2</sub> de 5 camadas.

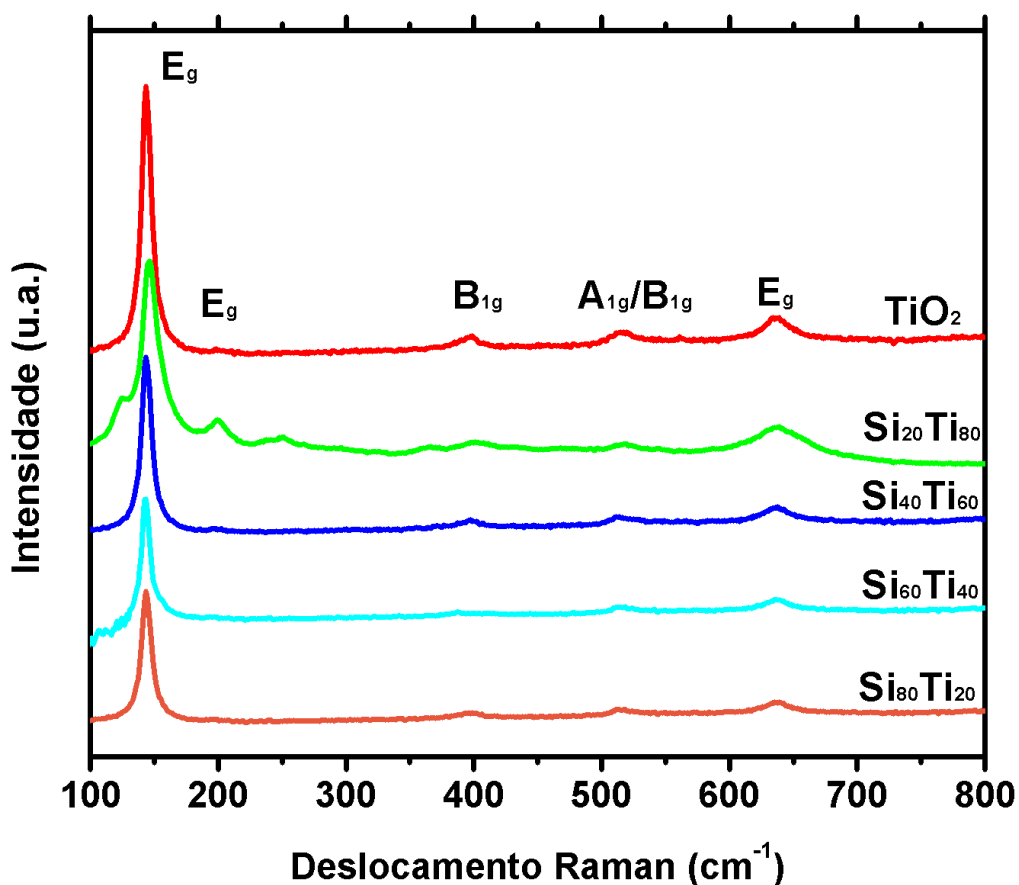


Figura 23 – Espectro Raman dos filmes xTiO<sub>2</sub>/(100-x)SiO<sub>2</sub> de 5 camadas. Todos tratados a 500°C e com espessura entre 173-197nm.

Hanaor et al. (2010) sugerem que a espectroscopia Raman seja utilizada no lugar do DRX na identificação das fases nanocristalinas em filmes finos por ser mais eficiente e sensível [72]. Dessa forma, os filmes de 5 camadas foram analisados pela espectroscopia

Raman com o intuito de identificar a fase anatásio. Os modos Raman (ou fônons) referentes ao TiO<sub>2</sub> anatásio são: E<sub>g</sub> em 143 cm<sup>-1</sup> e 196 cm<sup>-1</sup>, B<sub>1g</sub> em 393 cm<sup>-1</sup>, A<sub>1g</sub>/B<sub>1g</sub> em 514 cm<sup>-1</sup> e E<sub>g</sub> em 639 cm<sup>-1</sup>. Esses modos estão deslocados e consistentes com um filme de TiO<sub>2</sub> tratado a 500°C [100]. A fase anatásio foi identificada em todas as regiões analisadas do filme de TiO<sub>2</sub>. Com o aumento da %SiO<sub>2</sub>, se tornou mais difícil encontrar regiões com o sinal da fase anatásio devido a segregação de fases que ocorre nos filmes de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. A presença de anatásio em todos os filmes TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> é importante para as aplicação que demandam uma elevada fotoatividade, como nas superfícies autolimpantes [42, 46] e no tratamento de ar/água [64]. Kermadi et al. (2014) não conseguiram detectar sinal de anatásio nos filmes de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> em nenhuma proporção Si/Ti [20], provavelmente devido à baixa espessura de seus filmes (<80 nm).

### 3.7.5 Microscopia de força atômica (MFA)

A Figura 24 mostra as imagens 2x2µm de MFA dos filmes xTiO<sub>2</sub>/(100-x)SiO<sub>2</sub> (5 camadas, espessura entre 173-197nm e tratados a 500°C com o aumento progressivo da %SiO<sub>2</sub>, evidenciando que as superfícies dos filmes são livres de fraturas. A Figura 25 mostra as imagens 2x2µm em 3D das mesmas amostras da Figura 24. Os valores de rugosidade RMS (*root mean square*), dureza (H) e profundidade máxima de penetração encontrados no ensaio de nanoindentação dos filmes xTiO<sub>2</sub>/(100-x)SiO<sub>2</sub> de 5 camadas são apresentados na Tabela 10. Os valores de rugosidade medidos nas imagens 2x2µm da Figura 24 também estão presentes na Tabela 6.

**Tabela 6 – Valores de rugosidade RMS, dureza (H) e profundidade máxima de penetração dos filmes xTiO<sub>2</sub>/(100-x)SiO<sub>2</sub> de 5 camadas.**

Amostra	Rugosidade RMS (nm)	H (GPa)	Profundidade Máxima de Penetração (nm)
TiO <sub>2</sub> 5c	2,2±0,2	4,5±0,2	91±2
Si <sub>20</sub> Ti <sub>80</sub> 5c	0,5±0,1	7,4±1,4	73±1
Si <sub>40</sub> Ti <sub>60</sub> 5c	0,2±0,1	7,5±0,5	77±5
Si <sub>60</sub> Ti <sub>40</sub> 5c	0,7±0,1	7,5±0,5	76±2
Si <sub>80</sub> Ti <sub>20</sub> 5c	1,2±0,1	7,3±0,4	78±1
SiO <sub>2</sub> 5c	6,0±0,2	4,5±0,6	95±5



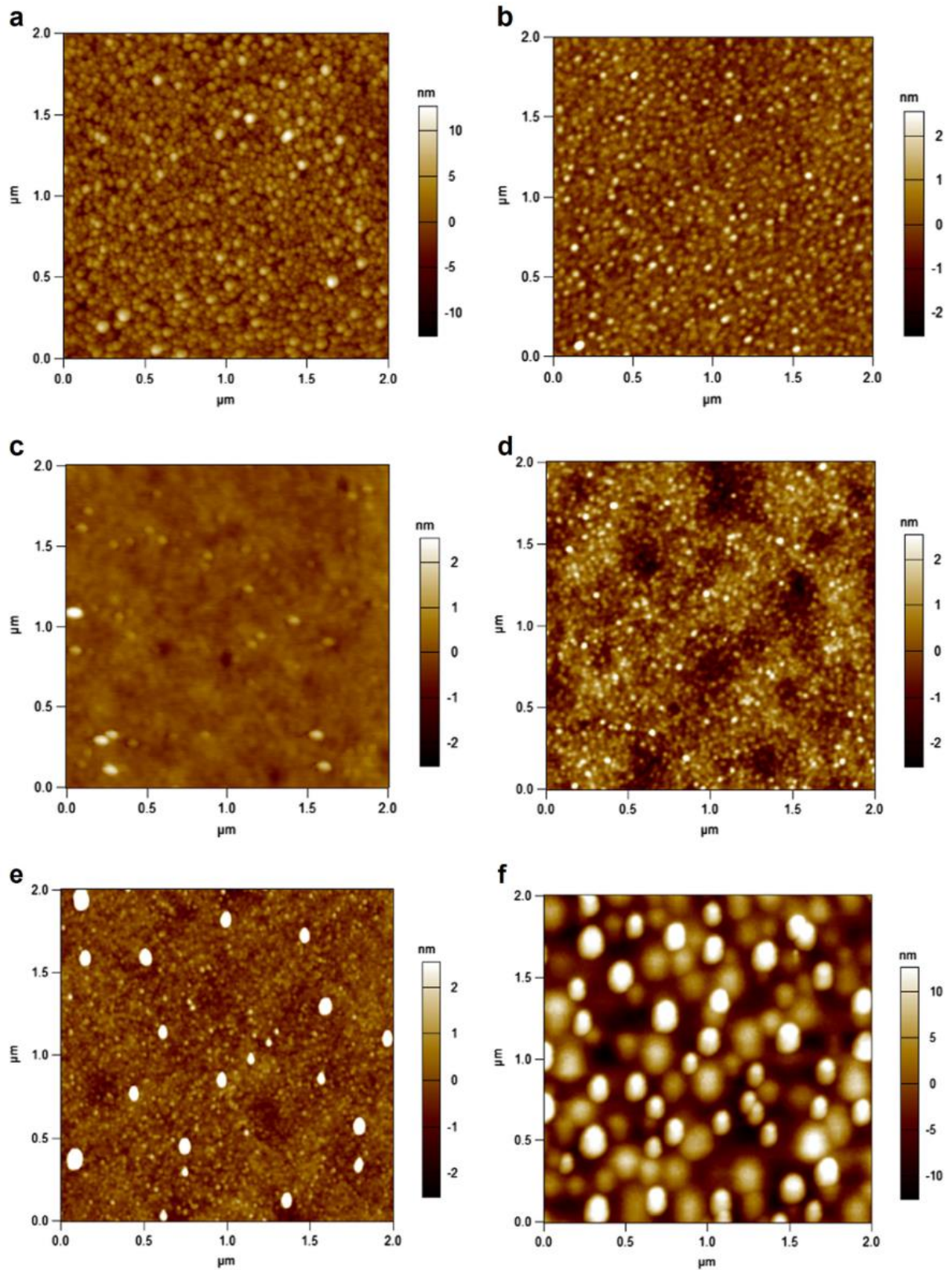


Figura 24 – Imagens  $2 \times 2 \mu\text{m}$  de MFA dos filmes  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  de 5 camadas: a)  $\text{TiO}_2$  5c, b)  $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$  5c, c)  $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$  5c, d)  $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$  5c, e)  $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$  5c e f)  $\text{SiO}_2$  5c. Todos tratados a  $500^\circ\text{C}$  e com espessura entre 173-197nm.

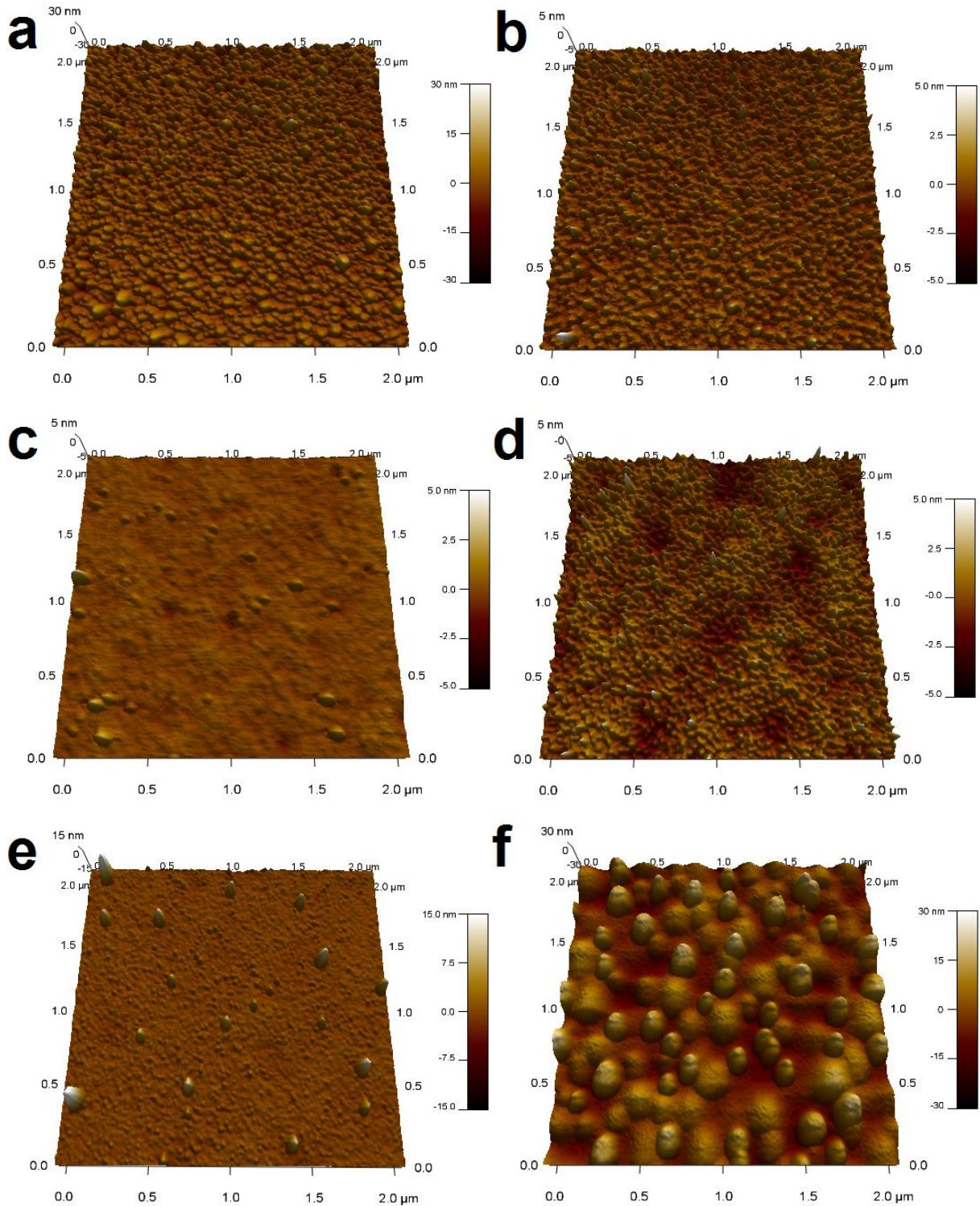


Figura 25 – Imagens  $2 \times 2 \mu\text{m}$  de MFA em 3D dos filmes  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  de 5 camadas: a)  $\text{TiO}_2$  5c, b)  $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$  5c, c)  $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$  5c, d)  $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$  5c, e)  $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$  5c e f)  $\text{SiO}_2$  5c. Todos tratados a  $500^\circ\text{C}$  e com espessura entre 173-197nm.

A superfície do TiO<sub>2</sub> é formada por partículas uniformemente distribuídas com rugosidade RMS de 2,2 nm, enquanto a superfície do SiO<sub>2</sub> é composta por partículas bem maiores, levando a uma maior rugosidade (6 nm). Após a mistura das soluções precursoras de TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> em todas as proporções molares, a microestrutura dos filmes mudou significativamente, e os valores de rugosidade diminuíram para valores entre 0,2 e 1,2 nm. Essa “suavização” da superfície é provavelmente devido ao menor tamanho das partículas nos filmes de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, causado pela difusão das espécies durante o envelhecimento da solução precursora e durante o tratamento térmico utilizado para a formação do filme. Essa diminuição do tamanho das partículas com o aumento da %SiO<sub>2</sub> corrobora com o aumento do *band gap* verificado na seção 3.6.2, devido ao efeito do tamanho quântico.

A Tabela 6 mostra a relação da diminuição da rugosidade com o aumento da dureza dos filmes de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. A dureza desses filmes aumentou significativamente (1,66 x maior) em relação aos filmes puros de TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>. Essa melhora na dureza pode ser associada com a menor rugosidade dos filmes compósitos devido a redução do tamanho de partícula [52], já que filmes menos rugosos apresentam maior resistência a nucleação e extensão de microfissuras, resultando em uma maior rigidez, força e tenacidade de acordo com a teoria das fraturas mecânicas [51]. Além disso, o melhor acoplamento de dois tipos de nanopartículas promovem a formação de filmes mais densos e de maior dureza. Usualmente, o tipo de substrato interfere nos resultados das medidas da nanoindentação. Entretanto, esses resultados mostram uma comparação de filmes depositados no mesmo tipo de substrato de vidro, e com espessuras na mesma ordem de magnitude. Esse fato deve eliminar a influência do substrato possibilitando uma análise comparativa.

A melhora significativa da dureza nos filmes de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> em todas as proporções Si/Ti é importante, pois filmes de elevada transmitância com pouca quantidade de TiO<sub>2</sub> (o Si<sub>80</sub>Ti<sub>20</sub>, por exemplo) e filmes de baixa transmitância com elevada quantidade de TiO<sub>2</sub> (o Si<sub>20</sub>Ti<sub>80</sub>, por exemplo) terão a mesma resistência mecânica apesar de oferecerem vantagens diferentes. Portanto, em ambas as situações, os filmes de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> terão maior durabilidade em ambientes externos por oferecerem maior resistência ao desgaste mecânico.

### **3.7.6 Medidas de ângulo de contato**

O caráter hidrofílico/hidrofóbico dos filmes xTiO<sub>2</sub>/(100-x)SiO<sub>2</sub> foi analisado com medidas de ângulo de contato com a água, como pode ser visto na Tabela 7. Esses filmes

CAPÍTULO 3 - FILMES FINOS DE TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

foram armazenados em um porta-amostra fechado (na ausência de radiação ultravioleta), o qual foi previamente limpo. Esse ambiente permite a entrada de moléculas que podem se adsorver na superfície do filme, já que não é completamente fechado.

**Tabela 7 – Valores de ângulo de contato dos filmes xTiO<sub>2</sub>/(100-x)SiO<sub>2</sub> armazenados no escuro (ausência de radiação ultravioleta).**

<b>Amostra</b>	<b>t = 0</b>	<b>t = 1 mês</b>	<b>t = 3 meses</b>	<b>t = 6 meses</b>
Vidro	30±1	30±1	30±1	30±1
TiO <sub>2</sub> 5c	< 5°	< 5°	9±1	25±1
Si <sub>20</sub> Ti <sub>80</sub> 5c	< 5°	< 5°	< 5°	< 5°
Si <sub>40</sub> Ti <sub>60</sub> 5c	< 5°	< 5°	< 5°	< 5°
Si <sub>60</sub> Ti <sub>40</sub> 5c	< 5°	< 5°	< 5°	< 5°
Si <sub>80</sub> Ti <sub>20</sub> 5c	< 5°	< 5°	< 5°	< 5°
SiO <sub>2</sub> 5c	< 5°	< 5°	8±1	11±1

Ângulos de contato menores que 5° ( $\theta < 5^\circ$ ) já caracterizam uma superfície como super-hidrofílica, cuja propriedade é fundamental na aplicação como superfície autolimpante [86]. O substrato de vidro limpo, anteriormente hidrofílico ( $5^\circ < \theta < 90^\circ$ ), se torna super-hidrofílico após a deposição dos filmes finos.

É interessante que a super-hidrofilicidade se mantenha por um tempo elevado, em locais com irradiação ultravioleta limitada, que permite a manutenção da propriedade autolimpante; por exemplo, em ambientes internos ou em dias nublados. Os filmes de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (em todas as proporções Ti/Si) mantêm a super-hidrofilicidade por um período de até 6 meses, enquanto os filmes de TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> já começam a elevar o ângulo de contato após um período de 3 meses.

Essa super-hidrofilicidade persistente dos filmes de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> é atribuída por alguns autores [32, 101, 102] ao aumento da acidez nas regiões intergranulares após a formação das ligações Ti-O-Si, que induz uma maior quantidade de grupos hidroxila na superfície do filme. A formação dessas ligações é evidenciada pela espectroscopia na região do infravermelho. Além disso, a diminuição da rugosidade dos filmes após a mistura com SiO<sub>2</sub> (ver Tabela 12) pode contribuir para o aumento da molhabilidade nos filmes de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, pois a gota de água irá se espalhar melhor em uma superfície mais lisa.

A super-hidrofilicidade dos filmes que possuem TiO<sub>2</sub> pode ser recuperada após irradiação com luz ultravioleta. Essa recuperação também é muito importante, já que o ângulo de contato aumenta devido à contaminação da superfície por compostos orgânicos.

### 3.7.7 Teste para avaliação da capacidade autolimpante dos filmes

O teste de aplicação dos filmes  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  como superfícies autolimpantes foi realizado no período de 8 meses ou 240 dias, iniciando em julho/2018 e terminando em fevereiro/2019. Os espectros de transmitância inicial dos filmes de 5 camadas utilizados nesse teste estão evidenciados na Figura 14 g. A transmitância média inicial obtida na faixa de 300-1000 nm para cada filme testado (0 dias de exposição), pode ser vista na Tabela 8. Para cada intervalo de tempo foi calculada a perda de transmitância em relação ao valor inicial, subtraindo a transmitância média em determinado tempo pela transmitância média inicial da amostra.

**Tabela 8 – Transmitância média inicial dos filmes  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  de 5 camadas e do substrato de vidro utilizados no teste para avaliação da capacidade autolimpante.**

Amostra	Transmitância Média Inicial (%)
Vidro	85,96
$\text{TiO}_2$	70,52
$\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$	78,96
$\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$	81,29
$\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$	82,48
$\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$	84,27
$\text{SiO}_2$	86,26

Os dados de perda de transmitância de todos os filmes testados nesse período podem ser vistos na Figura 26. Nesse período de exposição, observou-se que o filme de  $\text{TiO}_2$  puro obteve o melhor desempenho como superfície autolimpante, mantendo uma perda de transmitância menor que 8% durante o período mais seco (Figura 26 a) e menor que 4% durante o período mais chuvoso (Figuras 26 b-d). Esse bom desempenho pode estar relacionado a maior quantidade de  $\text{TiO}_2$  anatásio presente nesse filme, proporcionando um maior efeito autolimpante durante todo o período de exposição.

Durante o período mais seco (Figura 26 a), apenas o filme  $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$  apresentou um melhor desempenho (em relação ao vidro) dentre os filmes de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . No período mais chuvoso, os filmes de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  tiveram uma autolimpeza mais significativa de modo que, ao final de 240 dias de exposição (Figura 26 d), os filmes  $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ ,  $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$  e  $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$  tiveram melhores desempenhos que o vidro não recoberto. Essa é uma indicação de que os filmes de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  apresentam um melhor desempenho durante os períodos mais chuvosos. Apesar dos filmes de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  não terem mostrado um desempenho tão bom quanto o  $\text{TiO}_2$  puro ao longo do teste, a utilização desses filmes como superfícies autolimpantes em painéis

### CAPÍTULO 3 - FILMES FINOS DE TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

fotovoltaicos é indicada devido a sua maior transmitância em relação ao filme de TiO<sub>2</sub> (como visto na Figura 14 g). Notadamente o filme Si<sub>80</sub>Ti<sub>20</sub> apresenta uma porcentagem de transmitância 12% maior que o filme de TiO<sub>2</sub> puro. Essa maior transmitância irá proporcionar uma maior eficiência da célula solar, já que uma maior quantidade de radiação chegará na célula [46, 86].

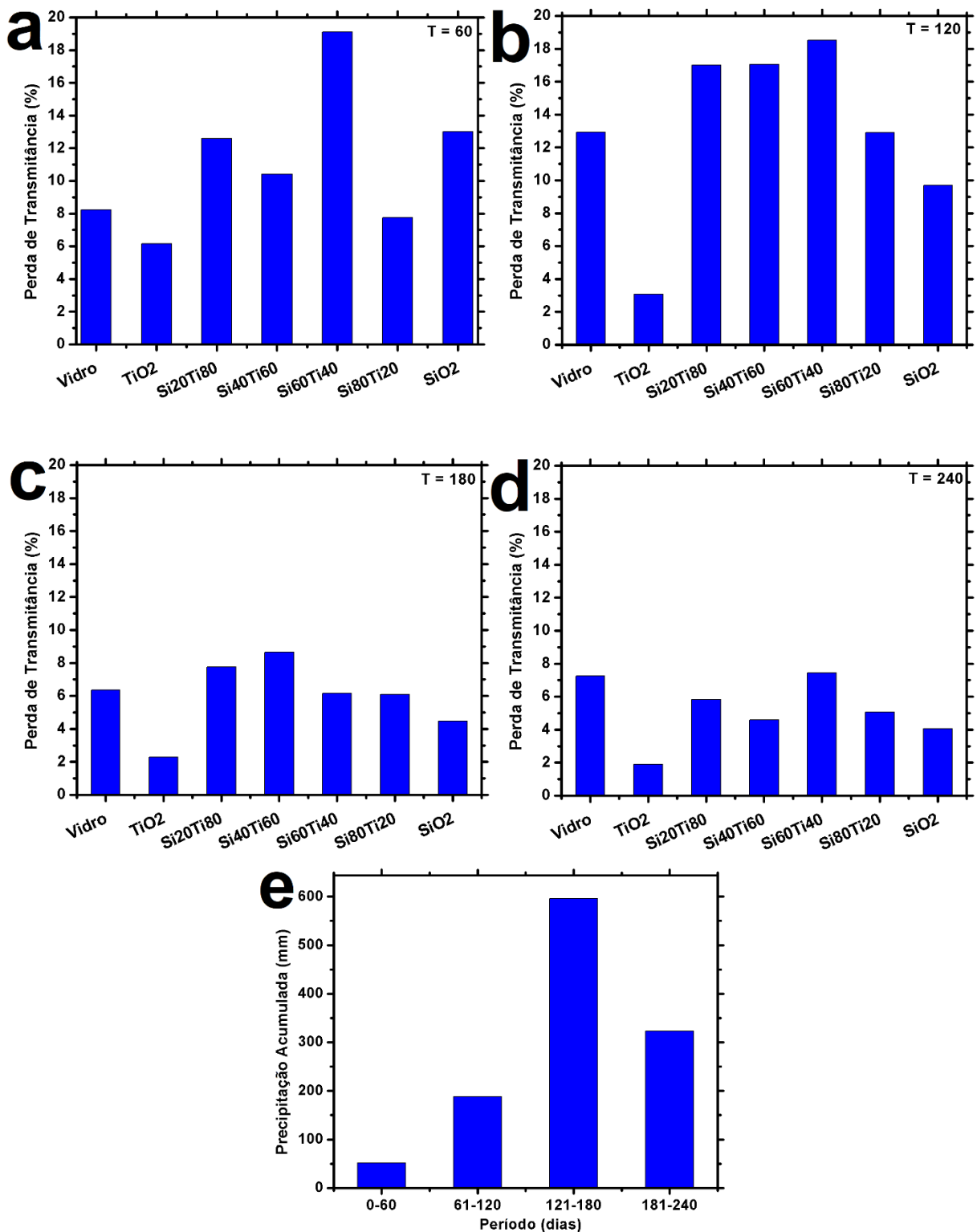


Figura 26 – Perdas de transmitância dos filmes  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  nos períodos de exposição de: a) T = 60 dias; b) T = 120 dias; c) T = 180 dias; d) T = 240 dias; e) precipitação acumulada em cada período (0-60, 61-120, 121-180, 181-240).

**CAPÍTULO 4 - TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> PARTICULADO**



## 4 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> PARTICULADO

### 4.1 Aplicações das partículas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

As partículas ou pós de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> apresentam muitas aplicações na área ambiental, principalmente como materiais adsorventes e fotocatalisadores para o tratamento de efluentes contaminados por diversos contaminantes [103-121]. Além dessas aplicações, esses materiais ainda podem ser utilizados como catalisadores para reações orgânicas [122-126], na produção de H<sub>2</sub> [106, 127, 128], em células solares sensibilizadas por corante [129], etc.

O crescente interesse da comunidade científica por esse material, devido à relevância de suas aplicações, pode ser visto na Figura 27.

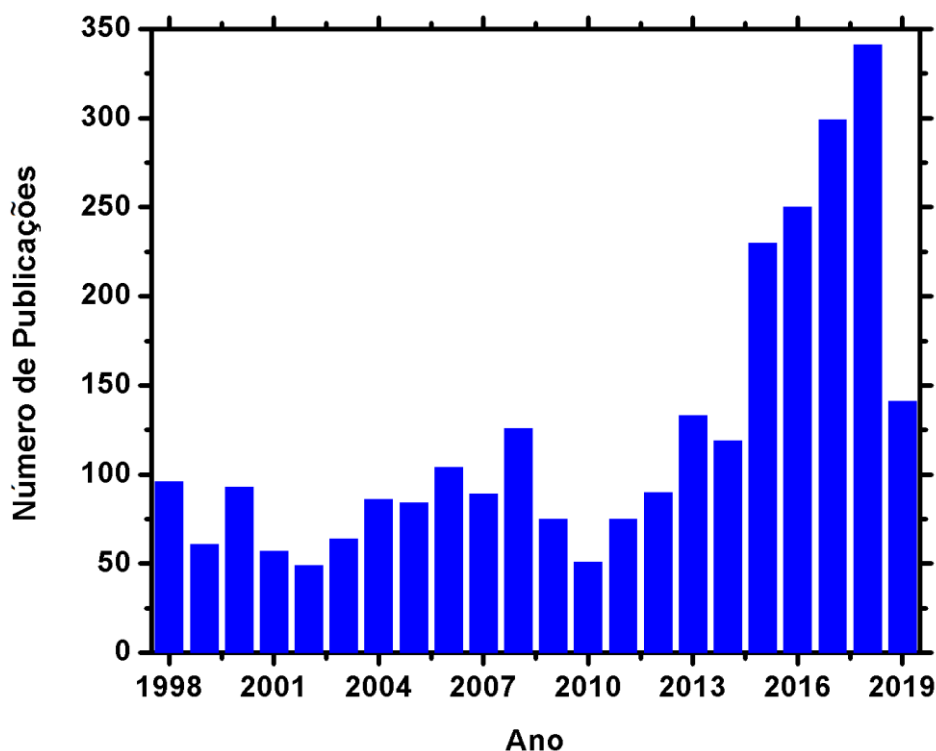


Figura 27 – Número de publicações de 1998 a 2019, realizando a pesquisa na plataforma Science Direct com os termos “TiO<sub>2</sub>”, “SiO<sub>2</sub>” e “particles” [130].

Esse gráfico foi construído através de uma pesquisa de artigos na plataforma do Science Direct, utilizando os termos “TiO<sub>2</sub>”, “SiO<sub>2</sub>” e “particles”. Pode-se observar que nos últimos 4 anos houve um grande crescimento no número de publicações relacionadas a esse material, provavelmente devido à descoberta de novas formas de se alterar a microestrutura desses materiais, possibilitando que esse material seja utilizado em novas aplicações. O número de publicações no ano de 2018 é mais do que o triplo de publicações do ano de 1998, demonstrando que nesses 20 anos o interesse da comunidade científica por esse material aumentou significativamente. Na próxima seção veremos as propriedades e a microestrutura das partículas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> que justificam o crescente interesse por esses materiais.

## 4.2 Propriedades e microestrutura das partículas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

Grande parte das propriedades do TiO<sub>2</sub> e do SiO<sub>2</sub> puros já foram discutidas nas seções 3.2.1 e 3.2.2, respectivamente. O TiO<sub>2</sub> é o fotocatalisador mais utilizado no mundo, pois ele é abundante, não-tóxico, apresenta uma elevada estabilidade química e possui um largo *band gap* (3,2 eV) [74]. Entretanto esse material sofre com uma baixa eficiência fotônica e baixa capacidade de adsorção, o que reduz a sua atividade fotocatalítica. A combinação do TiO<sub>2</sub> anatásio com um material suporte como SiO<sub>2</sub>, pode superar todas essas deficiências. Essa combinação oferece uma melhora na capacidade de adsorção, estabilidade térmica (evita a transformação de anatásio para rutilo), maior área superficial específica e também a criação de novos sítios catalíticos que melhoram a atividade fotocatalítica [82].

O processo sol-gel é bastante utilizado na síntese de partículas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, pois permite um bom controle da microestrutura desses materiais, especialmente da estrutura porosa. Os materiais porosos são importantes para vários tipos de aplicações e atraem pesquisadores de diversas áreas. O controle da hierarquia dos poros (tamanho e forma) proporciona propriedades variadas e seletivas, que permite a aplicação dos materiais como adsorventes, fotocatalisadores, e em sensores/detectores. Geralmente, materiais com microporos (< 2 nm) são importantes no fenômeno de adsorção seletiva, como as zeólitas usadas na separação dos gases nitrogênio e oxigênio. Os mesoporos (2-50 nm) são importantes na adsorção de moléculas maiores como moléculas de corantes, enquanto os macroporos (> 50nm) facilitam o fenômeno de transferência de massa no interior do material [131]. Além da porosidade, a área superficial específica é um importante parâmetro para os materiais cuja aplicação é baseada em um fenômeno de superfície, pois elevadas áreas resultam em uma maior resposta do material de acordo com a sua aplicação. Por exemplo,

um dispositivo catalítico com maior área superficial específica terá uma maior taxa de conversão comparado a um dispositivo de baixa área.

Partículas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mesoporosas são utilizadas na descontaminação de efluentes contaminados por corantes, metais, e diversos outros contaminantes [103-120]. Por outro lado, partículas microporosas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> são pouco investigadas na literatura para as mesmas aplicações [121, 132, 133].

Nesse trabalho, partículas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> micromesoporosas foram obtidas pelo processo sol-gel, e essa microestrutura foi detalhadamente caracterizada e investigada, já que quase não há informações sobre esse tipo de estrutura na literatura para o composto TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Esse material foi testado na adsorção/fotodegradação dos contaminantes azul de metileno e quinolina.

### **4.3 Relevância dos contaminantes azul de metileno e quinolina**

O avanço tecnológico possibilita um elevado ritmo de produção nas indústrias, entretanto, essa produção traz consigo uma quantidade grande de efluentes contaminados, que se não forem tratados antes do descarte em um corpo d'água podem trazer sérias consequências aos ecossistemas.

Dentre esses efluentes estão os gerados pelas indústrias têxteis, os quais são compostos por vários tipos de corantes. Os corantes são substâncias químicas utilizadas em indústrias como as têxteis, de impressão, de cosméticos, dentre outras. A presença desses corantes altera a cor da água e reduz a dissolução de oxigênio na água. Além disso, os corantes retardam o crescimento de organismos aquáticos e impedem a fotossíntese devido à sua capacidade de absorver e refletir a luz solar que entra no corpo d'água. Vários métodos são empregados para tratar efluentes têxteis, como processos de filtração com membrana, osmose reversa, coagulação, adsorção, fotocatalise, etc [113, 134]. Dentre esses métodos a adsorção combinada à fotocatalise se destaca por ser um processo simples, eficiente e de baixo custo. O corante azul de metileno é um poluente modelo largamente utilizado em testes da capacidade de adsorção e da atividade fotocatalítica de materiais que possuem essas propriedades. Dessa forma, nesse trabalho, o corante azul de metileno será utilizado nesses testes. A estrutura química do azul de metileno pode ser vista na Figura 28 a.

Outro poluente bastante relevante é a quinolina, a qual é um típico contaminante de águas residuais e de combustíveis fósseis, e pertence à classe dos contaminantes nitrogenados (NCCs). A estrutura química da quinolina pode ser vista na Figura 28 b.

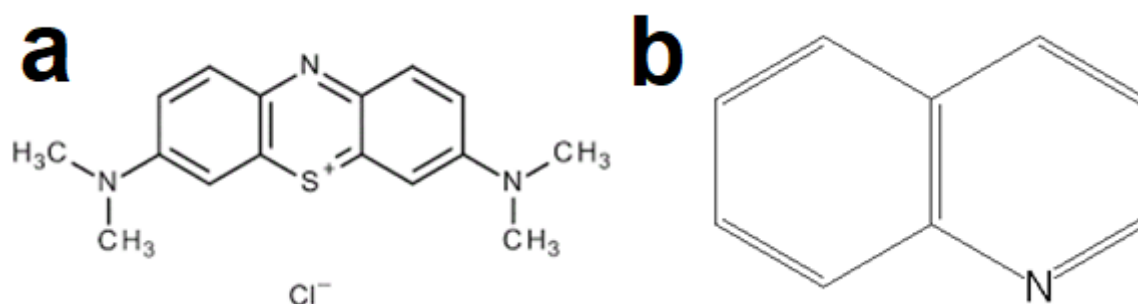


Figura 28 – Estrutura química do azul de metileno e da quinolina. Fonte: CHEMICAL SYNTHESIS DATABASE, 2019 [135].

A queima dessa classe de contaminantes gera a produção de gases NO<sub>x</sub>, os quais causam sérias consequências para o meio ambiente e para a saúde humana [136]. A presença do átomo de nitrogênio no anel piridínico da quinolina garante uma elevada solubilidade em água. Consequentemente, ela aparece como um contaminante tanto do solo quanto de águas residuais próximas a instalações de combustíveis fósseis, indústrias farmacêuticas, destilação de alcatrão de carvão, fábricas de papel e celulose, etc. A quinolina e alguns NCCs são considerados carcinogênicos, tóxicos, e teratogênicos pela agência de vigilância sanitária americana [137]. Além disso, a quinolina é uma substância recalcitrante e persistente, assim, encontrar uma forma efetiva de removê-la de águas residuais ou de combustíveis fósseis é um grande desafio. Dentre os processos utilizados na remoção de NCCs, a adsorção e os processos oxidativos avançados (POAs) são os considerados os mais promissores. Vários adsorventes baseados em carvão e em aluminas [138], *metal-organic frameworks* (MOFs) [139-143], carvão ativado [144, 145] e sílicas mesoporosas [146, 147] foram utilizados no processo de remoção de NCCs por adsorção. Alternativamente, os POAs geram radicais oxidantes poderosos ( $\cdot\text{OH}$  e  $\cdot\text{O}_2$ ) que decompõem NCCs recalcitrantes como quinolina.

Dentre os POAs, a fotocatalise com TiO<sub>2</sub> é geralmente escolhida, devido as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> serem efetivas na fotodegradação da quinolina. Jing et al. (2012) conseguiram 91,5% de remoção de quinolina em suspensão aquosa com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (com tamanho médio de 16nm) sob radiação ultravioleta ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) [148]. A combinação de TiO<sub>2</sub> com outros materiais, na forma de nanocompósitos, é atrativa para melhorar a taxa de fotodegradação do TiO<sub>2</sub> e para incluir propriedades adicionais ao material. Por exemplo, focando na fotodegradação da quinolina, o compósito TiO<sub>2</sub>/óxido de grafeno é sensível à luz visível [149], enquanto o compósito Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> possui propriedades magnéticas que facilitam a sua separação [150]. Nesse contexto, os nanocompósitos de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, especialmente o TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> micromesoporoso, ainda não foram explorados para a

fotodegradação da quinolina em meio aquoso. Assim, nesse trabalho, a fotodegradação da quinolina sob radiação ultravioleta foi realizada na presença dos nanocompósitos micromesoporosos de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  obtidos pelo processo sol-gel. A próxima seção aborda a metodologia utilizada na obtenção desse material.

#### 4.4 Metodologia experimental de obtenção das partículas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

O procedimento de obtenção das soluções precursoras de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  é o mesmo que o descrito na seção 3.4.2. As soluções de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  foram misturadas por 1 hora para se obter as partículas  $x\text{SiO}_2/(100-x)\text{TiO}_2$  com diferentes razões molares Ti/Si ( $x = 0, 20, 40, 60, 80$  e  $100\%$ ). Em seguida, as soluções foram gelificadas a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  para acelerar a formação do gel. Finalmente, os géis foram submetidos a um tratamento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora. As partículas e suas respectivas identificações são mostrados na Tabela 9.

**Tabela 9 – Identificação das partículas  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  com diferentes razões molares Ti/Si ( $x = 0, 20, 40, 60, 80$  e  $100\%$ ).**

Identificação	Composição
$\text{SiO}_2$	$100\%\text{SiO}_2$
$\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$	$80\%\text{SiO}_2/20\%\text{TiO}_2$
$\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$	$60\%\text{SiO}_2/40\%\text{TiO}_2$
$\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$	$40\%\text{SiO}_2/60\%\text{TiO}_2$
$\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$	$20\%\text{SiO}_2/80\%\text{TiO}_2$
$\text{TiO}_2$	$100\%\text{TiO}_2$

## 4.5 Caracterização das partículas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

As partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  foram caracterizadas quanto às suas propriedades microestruturais, texturais e tipos de ligações presentes.

### 4.5.1 Difração de raios X

A difração de Raios X (DRX) foi realizada em um equipamento SHIMADZU 7000 com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  (40KV / 30mA), velocidade do goniômetro de  $0.02^\circ 2\theta$  por passo com contagem de tempo de 2 segundos por passo e coletados de  $20^\circ$  até  $80^\circ 2\theta$ . Esse equipamento encontra-se no departamento de engenharia de materiais (DEMAT) do CEFET-MG. O tamanho ( $r$ ) do cristalito foi estimado pela Equação de Scherrer (Equação 22).

$$r = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (22)$$

Onde  $B$  é o alargamento da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima, e  $K$  é uma constante de proporcionalidade em função da forma geométrica da partícula ( $K = 0,9$  para partícula esférica).

O padrão utilizado na análise foi o hexaboreto de lantânio ( $\text{LaB}_6$ ) em pó com granulometria menor que  $10 \mu\text{m}$  e pureza acima de 99%.

### 4.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho

As amostras foram misturadas com uma quantidade adequada de  $\text{KBr}$  e analisadas em um espectrômetro Shimadzu IR-Prestige-21 (com acessório de refletância difusa e faixa  $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ ) localizado no departamento de química do CEFET-MG.

### 4.5.3 Adsorção gasosa

A avaliação das propriedades texturais como área superficial específica e volume de poros foi realizada em um equipamento Autosorb – Quantachrome. A temperatura de desgasificação foi de 200°C para todas as amostras. A área superficial específica das partículas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> foi obtida pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), enquanto a área das demais partículas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> foram obtidas pelos métodos BET, Dubinin-Radushkevich (DR) e Langmuir, utilizando o intervalo correto de P/P<sub>0</sub> em cada análise. A distribuição do tamanho dos poros de todas as amostras foi obtida pela teoria do funcional da densidade (DFT).

### 4.5.4 Microscopia eletrônica de transmissão

As microscopias eletrônicas de transmissão (MET) em 120 kV (FEI Tecnai G2-12 – SpiritBiotwin) e em 200 kV (FEI Tecnai G2-20 - SuperTwin) foram utilizadas para analisar a morfologia, fases cristalinas, tamanho e distribuição das partículas nas amostras. O microscópio a 200 kV é equipado com um detector de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) com resolução de 1 eV. Na análise de MET, as amostras foram dispersas em acetona e adicionadas em grades de cobre com *holey carbon* de 200 *mesh*. Os equipamentos se encontram no Centro de Microscopia da UFMG.

## 4.6 Testes de capacidade de adsorção e atividade fotocatalítica

O teste de capacidade de adsorção foi realizado adicionando 25 mg da amostra em 45 mL de uma solução de azul de metileno com concentração de 10 ppm. Os materiais permaneceram em contato por 60 min para se atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção. Após isso, uma alíquota foi retirada, centrifugada e a absorbância foi medida em um espectrofotômetro UV-Vis (Varian, Cary 50) na faixa de 500-750 nm.

No teste de fotodegradação do azul de metileno, foi utilizada uma lâmpada de mercúrio UV-C de 15 W (Techlux, com emissão máxima em  $\lambda = 254$  nm). A distância entre a lâmpada e a amostra foi fixada em 20 cm. Uma nova solução de azul de metileno com concentração de 10 ppm foi adicionada aos materiais do teste de adsorção. Após a lâmpada ser ligada, uma alíquota foi coletada no intervalo de 30 min por 2 horas.

O teste de fotodegradação da quinolina foi realizado utilizando um reator equipado com um agitador magnético e uma lâmpada UV-C de 250 W (OSRAM, com emissão máxima em  $\lambda = 254$  nm). 80 mg da amostra foi adicionada em 40 mL de solução de quinolina (concentração = 50 ppm), resultando em uma concentração final do fotocatalisador de 2,0 g/L. Essa mistura, foi agitada por 3 horas em ambiente escuro, para se atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção. Depois, a primeira alíquota foi retirada, centrifugada, e a absorbância foi medida em um espectrofotômetro UV-Vis (Varian, Cary 50) na banda de  $\lambda = 312,8$  nm. Finalmente, a lâmpada foi ligada, e uma alíquota foi coletada em intervalos fixos de 30 min por 3 horas. A mesma metodologia foi repetida, adicionando-se 1 mL de peróxido de hidrogênio (30%) na mistura reacional do teste. O protocolo desse teste foi realizado de acordo com a metodologia desenvolvida por Mambrini et al. (2017) [136].



## 4.7 Resultados e Discussão

As partículas  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  foram obtidas com sucesso pelo processo sol-gel, mostrando um aspecto homogêneo. As soluções precursoras utilizadas foram as mesmas dos filmes finos, as quais foram envelhecidas e gelificadas a  $60^\circ\text{C}$  e tratadas a  $500^\circ\text{C}$ . Foram obtidos 6 tipos diferentes de partículas (6 composições) com uma massa em torno de 5 gramas de cada. Essa quantidade foi suficiente para os ensaios de caracterização e testes de aplicação.

### 4.7.1 Difração de raios X

A Figura 29 mostra os difratogramas das partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$ . O  $\text{TiO}_2$  puro apresentou todos os picos característicos da fase anatásio (PDF nº 21-1272) em 25,2, 37,7, 48,0, 53,8, 55,0, 62,7, 68,8, 70,3, 75,1, os quais correspondem aos planos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) e (215), respectivamente. Nenhum pico relacionado à fase rutilo foi encontrado nas amostras. O aumento na quantidade de  $\text{SiO}_2$  resulta no alargamento e na redução da intensidade dos picos referente ao anatásio. Isso sugere uma redução no tamanho do cristalito de anatásio de 14nm ( $\text{TiO}_2$ ) para 5 nm ( $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ ), estimado pela equação de Scherrer (em relação ao pico (1 0 1) do  $\text{TiO}_2$  anatásio), e uma melhor dispersão dos nanocristais. A redução do tamanho dos cristais de anatásio e sua dispersão em uma matriz porosa são bastante atrativos para melhorar a atividade fotocatalítica do material [82].

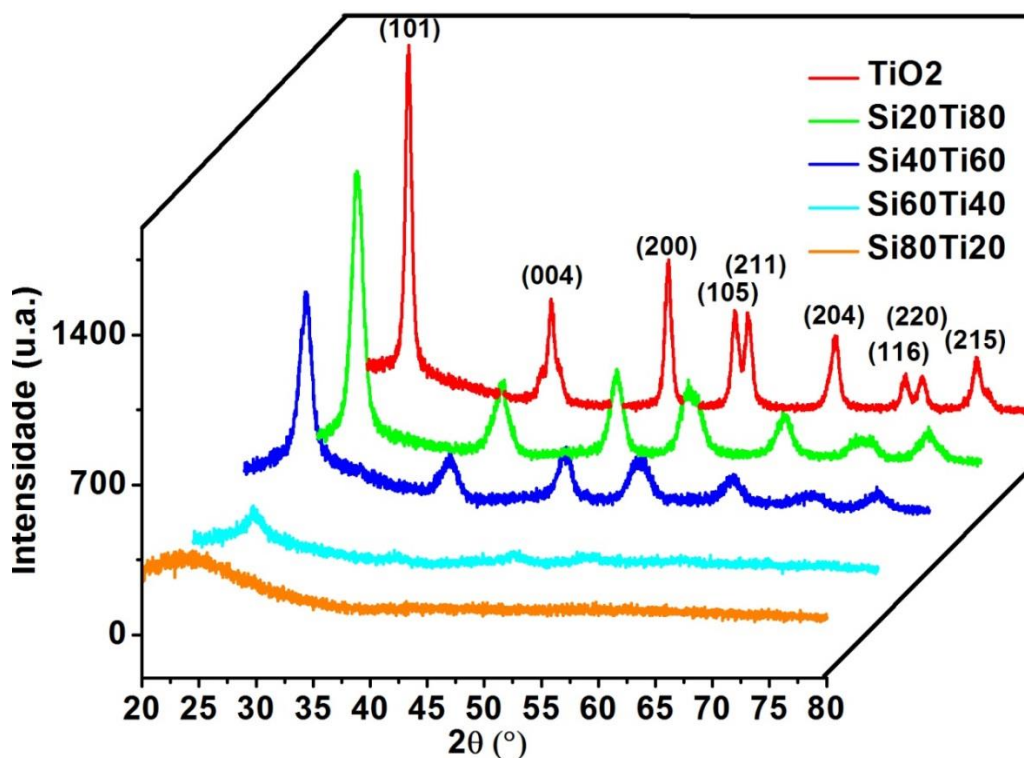


Figura 29 – Difratoograma plotado em 3D das partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$ :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ ,  $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ ,  $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$  e  $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ .

#### 4.7.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada na identificação das ligações presentes nas partículas, especialmente a ligação Ti-O-Si, cuja formação é associada à melhora da atividade fotocatalítica no composto  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , devido a formação de novos sítios catalíticos [32]. A Figura 30 mostra os espectros na região do infravermelho das partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$ .

As bandas em  $448\text{cm}^{-1}$ ,  $950\text{cm}^{-1}$  e  $1079/1083\text{cm}^{-1}$  correspondem aos modos Ti-O-Ti, estiramento assimétrico Ti-O-Si e modos Si-O-Si, respectivamente [26, 43]. Os estiramentos Ti-O-Ti estão presentes em todas as amostras da Figura 30, pois todas possuem o  $\text{TiO}_2$  em diferentes proporções. Os estiramentos Si-O-Si foram identificados apenas nos pós de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  em todas as proporções preparadas. A banda referente ao estiramento Ti-O-Si também é característica de uma mistura homogênea entre os óxidos  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ , e foi identificada nas partículas de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  em todas as proporções preparadas. Assim todas essas partículas de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  possuem um potencial em substituir o  $\text{TiO}_2$  puro como fotocatalisador.

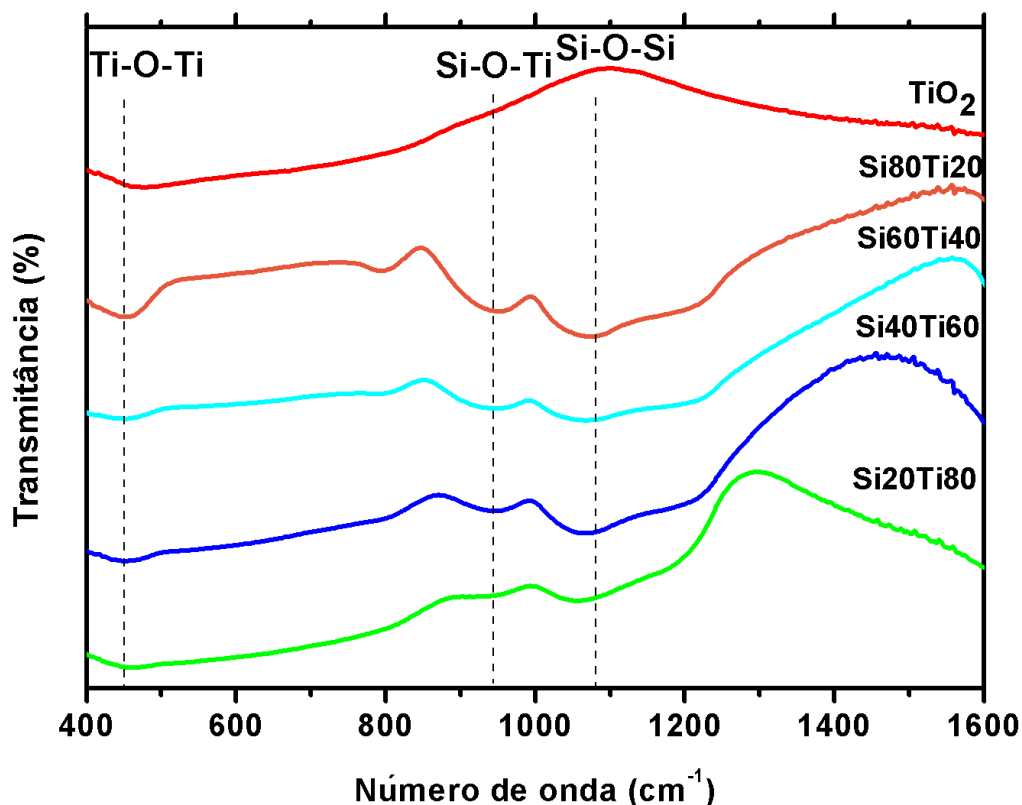


Figura 30 – Espectro na região do infravermelho das partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ ,  $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ ,  $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ ,  $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$  e  $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ .

### 4.7.3 Microscopia eletrônica de transmissão

A morfologia das partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  foram analisadas nas imagens de MET obtidas em 120 kV, como pode ser visto na Figura 31. A amostra de  $\text{TiO}_2$  puro se mostrou constituída de partículas com formas quase esféricas (Figura 31 a), com  $12 \pm 1$  nm de diâmetro.  $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$  apresentou diferentes tamanhos de partículas de  $\text{TiO}_2$  ( $8 \pm 2$  nm) misturadas em uma matriz amorfa de  $\text{SiO}_2$  (Figura 31 b). A Figura 31 c mostrou que  $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$  possui uma distribuição homogênea de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na matriz de  $\text{SiO}_2$ . Aumentando a quantidade de  $\text{SiO}_2$  (Figuras 31 d-e), se tornou mais difícil de visualizar as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , devido a menor quantidade e tamanho dessas nanopartículas. Finalmente, a amostra de  $\text{SiO}_2$  puro revelou uma matriz porosa amorfa (Figura 31 f).

Para uma identificação mais clara das partículas de  $\text{TiO}_2$  anatásio na matriz amorfa de  $\text{SiO}_2$ , imagens de MET de alta resolução foram obtidas para as amostras  $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$  e  $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$  como visto na Figura 32. Na Figura 32 a, a amostra  $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$  mostrou uma grande

#### CAPÍTULO 4 - TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> PARTICULADO

quantidade de nanocristais de TiO<sub>2</sub> dentro da matriz de SiO<sub>2</sub>, de acordo com a composição química proposta. Aumentando a quantidade de SiO<sub>2</sub> para 60% (Figura 32 b), verificou-se que nanopartículas menores de TiO<sub>2</sub> apareceram mais dispersas na matriz porosa de SiO<sub>2</sub>. Também foi observada a presença de microporos (< 2 nm). A dispersão e o tamanho das nanopartículas pode afetar positivamente a capacidade de adsorção e a atividade fotocatalítica das amostras [82]. A Figura 32 c mostrou o padrão de difração de elétrons dos nanocristais de TiO<sub>2</sub>, mostrando que todos eles são consistentes com a fase TiO<sub>2</sub> anatásio (PDF nº 21-1272).

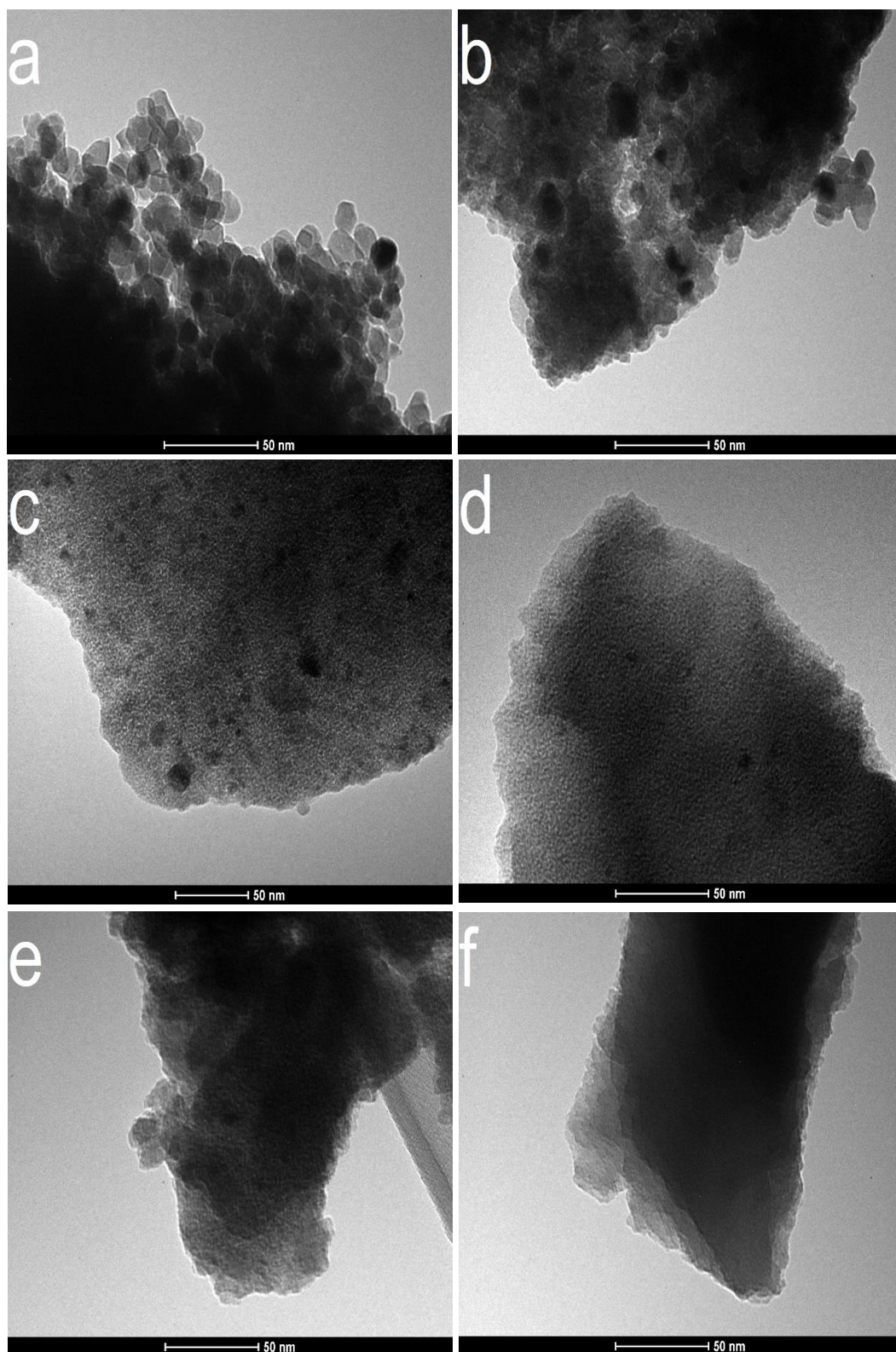


Figura 31 – Imagens de MET das partículas  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  ( $x = 0, 20, 40, 60, 80$  e  $100\%$ ) - a)  $\text{TiO}_2$ , b)  $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ , c)  $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ , d)  $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ , e)  $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$  e f)  $\text{SiO}_2$ .

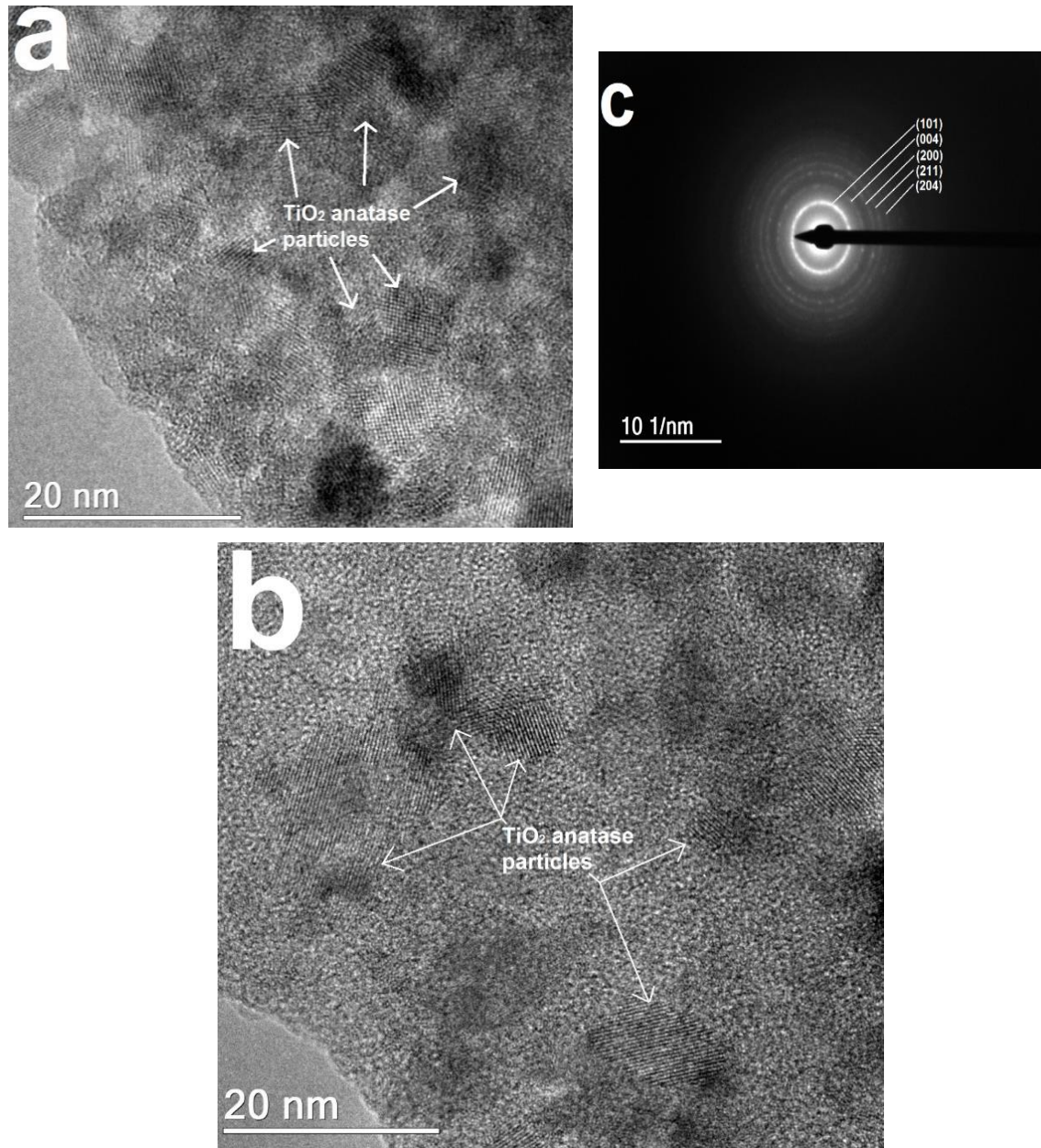


Figura 32 – a) Imagens de MET de alta resolução das amostras - a)  $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ , b)  $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$  e c) padrão de difração de elétrons das partículas de  $\text{TiO}_2$  anatásio, mostrando os anéis de difração consistentes com o  $\text{TiO}_2$  anatásio (PDF n°. 21-1272).

#### 4.7.4 Adsorção gasosa

As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> e os gráficos de distribuição de tamanho de poros obtidos pela teoria do funcional da densidade (DFT) foram selecionados para analisar a textura das amostras, como mostrado na Figura 33. Como as partículas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> são formadas por uma combinação de microporos e mesoporos, o DFT é um método adequado para essa análise, já que ele é independente da condensação capilar, como o BJH, e pode ser usado em toda a faixa de microporos/mesoporos. A isoterma de adsorção-dessorção de TiO<sub>2</sub> é do tipo IV (Figura 33 a), a qual é característica de materiais mesoporosos [151]. Essa amostra tem uma ampla distribuição de mesoporos de 25 a 115 Å com uma largura média de poro igual a 65 Å (ou 6,5 nm). Alternativamente, as partículas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> e de SiO<sub>2</sub> apresentaram uma isoterma do tipo I-b [151], a qual é característica de adsorventes microporosos com alguns mesoporos (Figuras 33 b-f).

O método BET não é a melhor opção para a determinação da área superficial específica (SSA - *specific surface area*) de materiais com isotermas do tipo I, já que não considera o mecanismo de preenchimento dos microporos durante a adsorção de gás. Entretanto ele foi usado para determinar a área superficial aparente das amostras, conforme recomendado pelo relatório da IUPAC (ajustando os intervalos de P/P<sub>0</sub> de 0.05-0.2 onde a constante C é positiva) [151]. O volume de poro acumulado obtido por DFT e o volume de poro obtido no ponto de P/P<sub>0</sub> igual a 0,9957 foram obtidos para comparação. Esses resultados estão evidenciados na Tabela 10.

**Tabela 10 – Áreas superficiais específicas (SSA) aparente e volumes de poro (DFT e ponto único) obtidos para as partículas de xTiO<sub>2</sub>/(100-x)SiO<sub>2</sub>.**

Amostra	SSA aparente - BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Constante C do BET	DFT Volume de poro acumulado (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poro em ponto único (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
TiO <sub>2</sub>	90	40	0,1883	0,1973
Si <sub>20</sub> Ti <sub>80</sub>	152	147	0,0962	0,1046
Si <sub>40</sub> Ti <sub>60</sub>	208	175	0,1266	0,1368
Si <sub>60</sub> Ti <sub>40</sub>	363	258	0,1952	0,2149
Si <sub>80</sub> Ti <sub>20</sub>	271	246	0,1477	0,1610
SiO <sub>2</sub>	349*	-116	0,1850	0,1973

\*Valor não confiável.

a – O volume de poro em ponto único foi calculado em P/P<sub>0</sub> igual a 0,9957.

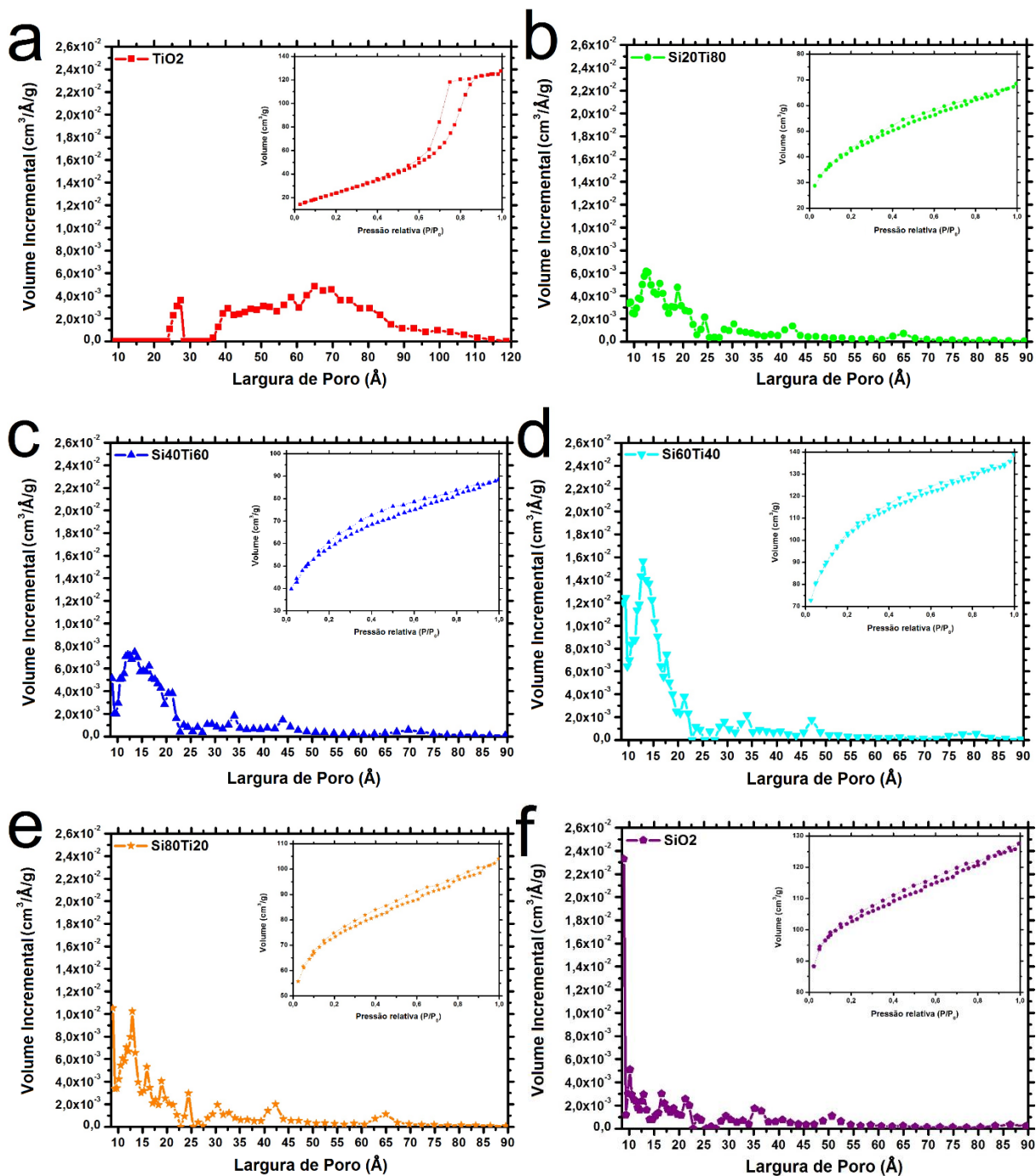


Figura 33 – Distribuição de tamanho de poro obtida por DFT e isoterma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  correspondente às partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  ( $x = 0, 20, 40, 60, 80$  e  $100\%$ ) - a)  $\text{TiO}_2$ , b)  $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ , c)  $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$ , d)  $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ , e)  $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$  e f)  $\text{SiO}_2$ .

Aumentando a quantidade de  $\text{SiO}_2$  nos compósitos, a SSA também aumentou até um máximo de 60% de  $\text{SiO}_2$ . A porosidade das amostras avaliadas pelos dois métodos mostrou a mesma tendência, em que a amostra  $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$  apresentou a maior porosidade. Esses resultados mostraram a importância da preparação do compósito  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  para modelar áreas superficiais e porosidade específicas, levando a valores ótimos. Os métodos de



CAPÍTULO 4 - TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> PARTICULADO

Langmuir e DR também foram usados para obter a SSA dos compósitos TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> e comparar com o SiO<sub>2</sub> puro, como pode ser visto na Tabela 11, já que a isoterma do SiO<sub>2</sub> não preencheu os requisitos do relatório da IUPAC (constante C negativa). Além disso, o método DR pode ser aplicado a isotermas que apresentam preenchimento de microporos.

**Tabela 11 – Áreas superficiais específicas (SSA) aparentes obtidas por DR e Langmuir para as partículas de xTiO<sub>2</sub>/(100-x)SiO<sub>2</sub>.**

Amostra	SSA aparente - DR (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	SSA aparente - Langmuir (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub>	-	-
Si <sub>20</sub> Ti <sub>80</sub>	203	208
Si <sub>40</sub> Ti <sub>60</sub>	276	282
Si <sub>60</sub> Ti <sub>40</sub>	482	492
Si <sub>80</sub> Ti <sub>20</sub>	342	345
SiO <sub>2</sub>	461	462

No geral, as áreas obtidas por BET estão subestimadas em torno de 32% em relação as áreas obtidas pelos métodos DR e Langmuir. As áreas avaliadas pelos métodos de DR e Langmuir são consistentes entre si e estes resultados também confirmam o mesmo comportamento do BET, em que o aumento da quantidade de SiO<sub>2</sub> também aumenta a área superficial das amostras, até um máximo de 60% de sílica.

Esse máximo de SSA pode estar relacionado ao tamanho das partículas de TiO<sub>2</sub> dispersas na sílica. A amostra com maior SSA (Si<sub>60</sub>Ti<sub>40</sub>) e maior porosidade possui as menores partículas dispersas. Nas amostras com maiores quantidades de TiO<sub>2</sub>, a cristalização e a aglomeração das nanopartículas ocorre mais facilmente diminuindo a porosidade e a SSA. A amostra Si<sub>80</sub>Ti<sub>20</sub>, no entanto, possui as menores nanopartículas de TiO<sub>2</sub> que se depositam em parte dos poros, diminuindo o SSA comparado ao SiO<sub>2</sub>.

Zhao et al. (2005) obtiveram microesferas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> micromesoporas, calcinadas a 700°C, com SSA igual a 552 m<sup>2</sup>/g e tamanho de poro em torno de 2,2 nm [133]. Yu et al. (2016) desenvolveram adsorventes microporosos de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> com SSA igual a 499 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e tamanho de poro em torno de 2.2 nm [132]. Comparando esses materiais com a amostra Si<sub>60</sub>Ti<sub>40</sub>, uma distribuição de microporos mais estreita foi obtida (Figura 33 d), com menores tamanhos de microporos (~1,3 nm) e valores próximos de SSA (482 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Além disso, a microestrutura da amostra Si<sub>60</sub>Ti<sub>40</sub> é composta por uma distribuição homogênea de partículas de TiO<sub>2</sub> anatásio dentro da matriz amorfa e porosa de SiO<sub>2</sub> (Figura 32 b).

A fim de verificar se as propriedades texturais das amostras contribuem para o aumento da capacidade de adsorção e da atividade fotocatalítica dos nanocompósitos de

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , o corante azul de metileno e a quinolina foram escolhidos como potenciais poluentes.

#### 4.8 Testes de capacidade de adsorção e atividade fotocatalítica com azul de metileno e quinolina

O equilíbrio de adsorção do sistema (amostra + corante azul de metileno) foi atingido após 60 minutos, como observado por outros autores [105, 109]. Nesse período, a porcentagem de azul de metileno (%AM) adsorvida pelas amostras pode ser vista na Tabela 12.

**Tabela 12 – Porcentagem de azul de metileno (%AM) adsorvida em 60 minutos pelas partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  ( $x = 0, 20, 40, 60, 80$  e  $100\%$ ).**

Amostra	%AM
$\text{TiO}_2$	18%
$\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$	60%
$\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$	63%
$\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$	92%
$\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$	47%
$\text{SiO}_2$	24%

A amostra de  $\text{TiO}_2$  adsorveu uma pequena quantidade do corante azul de metileno (AM) (18%), provavelmente devido a sua baixa SSA; enquanto a amostra  $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$  adsorveu 92% de AM. Essa elevada capacidade de adsorção pode ser associada com a elevada SSA e porosidade da amostra  $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ . As amostras  $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$  e  $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$  adsorveram 63% e 60% de AM, respectivamente. As amostras  $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$  e  $\text{SiO}_2$  (ambas com elevadas SSA) adsorveram uma pequena quantidade de AM (47% e 24%, respectivamente). Isso indica que a SSA não é o único fator que afeta o processo de adsorção de AM na superfície das partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$ . A formação da ligação Ti-O-Si resulta em novos grupos carregados ( $\text{SiO}_x^+$  e  $\text{TiO}_x^-$ ) que contribuem para a melhora da capacidade de adsorção das amostras [152]. Isso poderia explicar as elevadas capacidades de adsorção das amostras  $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$  e  $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$ , já que elas apresentam proporções ótimas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ , resultando numa maior formação de ligações Ti-O-Si associada a elevados valores de SSA e porosidade.

A Figura 34 mostra os resultados da fotodegradação do corante AM para as partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$ . A reação de fotodegradação do AM segue um modelo de pseudo primeira ordem, do tipo  $\ln(C/C_0) = kt$ , onde C é a concentração de AM na solução em

CAPÍTULO 4 - TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> PARTICULADO

determinado tempo (t), C<sub>0</sub> é a concentração inicial de AM (em t = 0) e k é a constante aparente da reação dada em min<sup>-1</sup>. Os valores calculados de k são 0,0075, 0,0122, 0,0360, 0,0325, 0,0067 e 0,0012 min<sup>-1</sup> para as amostras de TiO<sub>2</sub>, Si<sub>20</sub>Ti<sub>80</sub>, Si<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub>, Si<sub>60</sub>Ti<sub>40</sub>, Si<sub>80</sub>Ti<sub>20</sub> e SiO<sub>2</sub>, respectivamente. O valor baixo de k para o SiO<sub>2</sub>, que não é um fotocatalisador, é devido a fotólise do AM sob luz UV. A amostra Si<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub> seguida da Si<sub>60</sub>Ti<sub>40</sub>, apresentaram as melhores atividade fotocatalíticas que foram associadas as suas elevadas capacidades de adsorção. Essas amostras descontaminaram completamente a solução do corante AM em 120 minutos. Os fatores que explicam esse desempenho são a redução do tamanho do cristalito de TiO<sub>2</sub> anatásio associado a uma boa dispersão das nanopartículas de anatásio na matriz de SiO<sub>2</sub> (como visto nas Figuras 31 e 32), e também uma elevada SSA (como visto na Tabela 11). Além disso, a melhora da atividade fotocatalítica das amostras do compósitoTiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> é associada à formação da ligação Ti-O-Si, a qual cria novos sítios catalíticos na estrutura do TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> [82, 153].

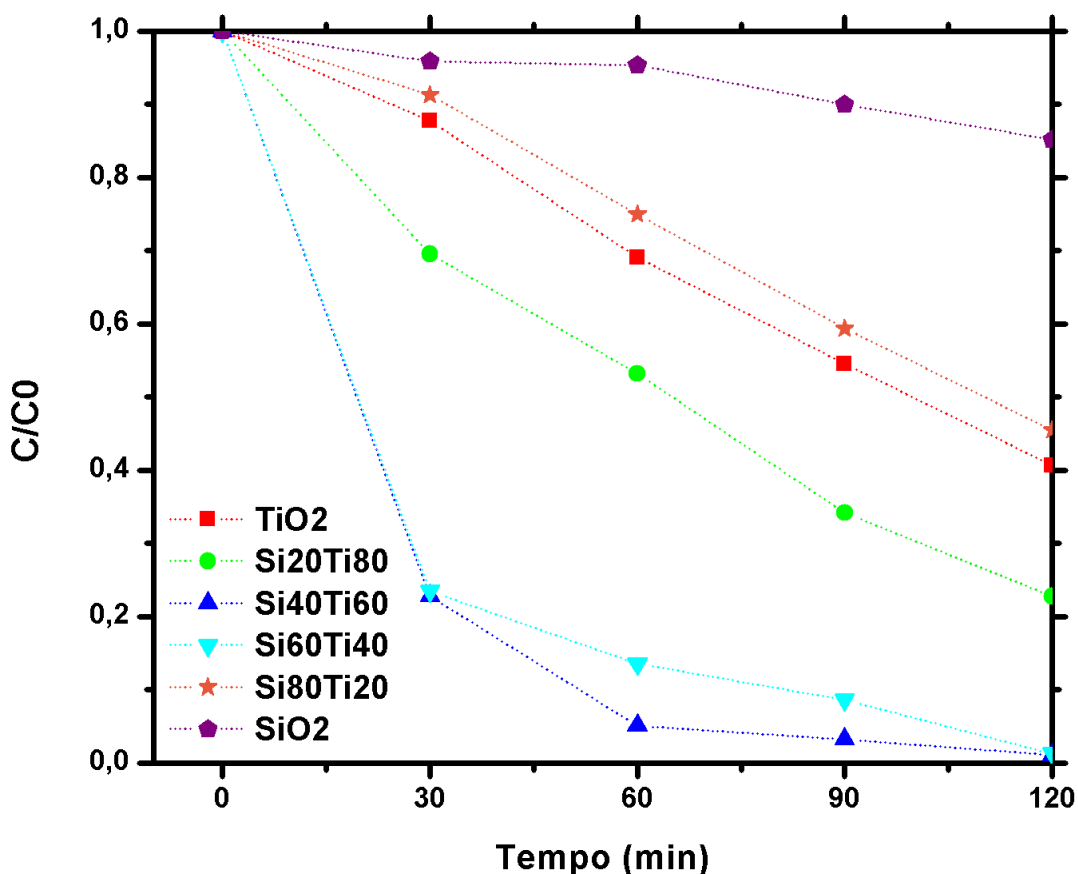


Figura 34 – Fotodegradação do corante AM sobre as partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  (x = 0, 20, 40, 60, 80 e 100%).

#### CAPÍTULO 4 - TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> PARTICULADO

Com o objetivo de visualizar a interação do corante AM com as partículas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, a amostra Si<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub> com AM adsorvido em sua superfície foi analisada por STEM/EELS em 200 kV, como pode ser visto na Figura 35. A identificação do corante AM foi feita pelo mapeamento do carbono, já que a fórmula química do AM é C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S, e as partículas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> não possuem carbono em suas estruturas. A Figura 35 a apresenta a região analisada a amostra Si<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub>, e as Figuras 35 b-d os mapeamentos químicos do Si, Ti e C, respectivamente. As Figuras 35 d-e evidenciam uma homogênea adsorção do corante AM através de toda a área do composto TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Considerando as distribuições de Si (Figura 35 b) e Ti (Figura 35 c), o corante AM foi adsorvido preferencialmente em regiões com maior quantidade de TiO<sub>2</sub>.

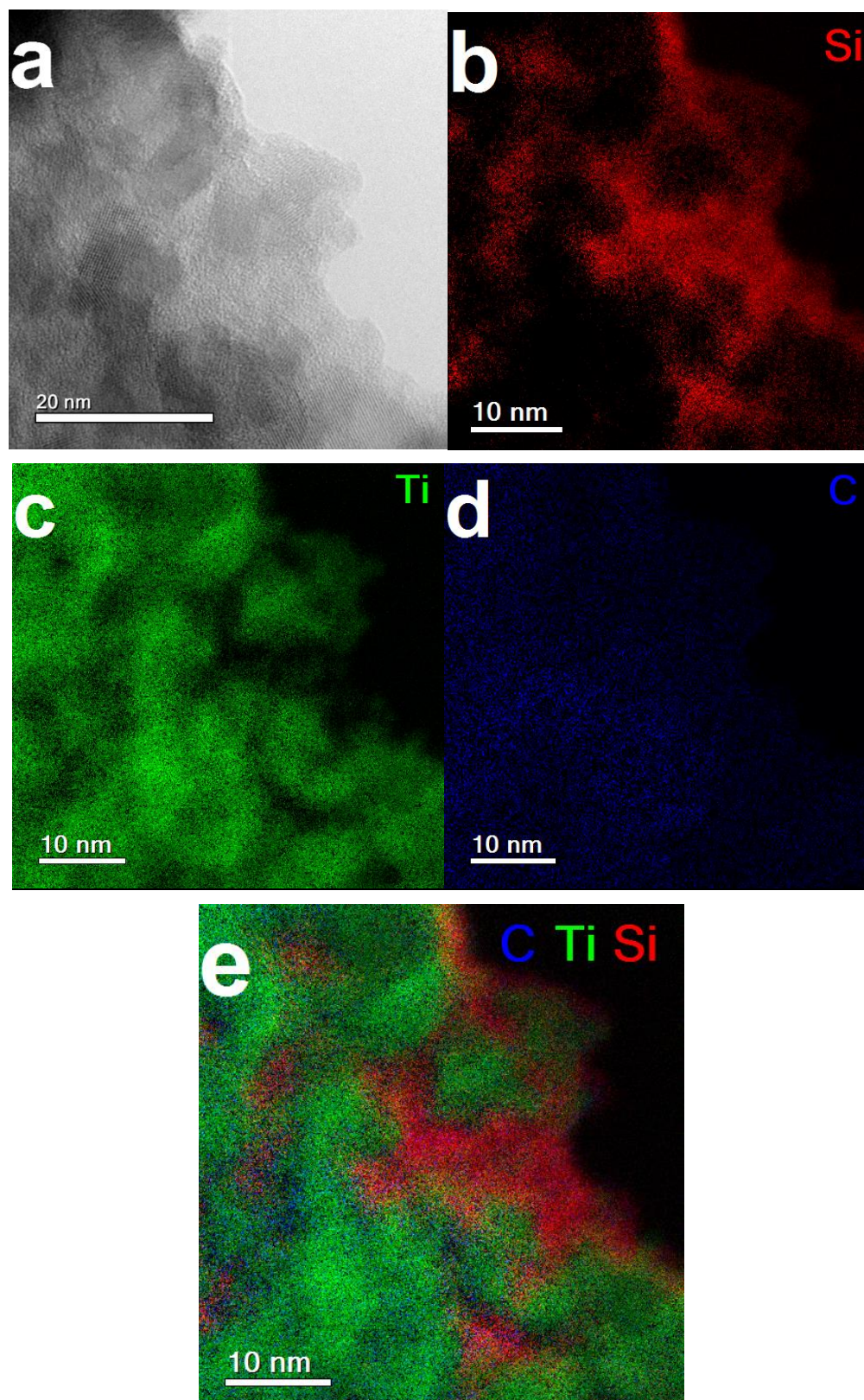


Figura 35 – a) MET de alta resolução da região analisada da amostra  $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$  com AM adsorvido e mapas químicos obtidos por STEM-EELS de: b) silício (Si), c) titânio (Ti), d) carbono (C) e e) Si, Ti e C juntos.

CAPÍTULO 4 -  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  PARTICULADO

A Figura 36 mostra os resultados da fotodegradação da quinolina sob radiação UV pelas partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$ . Uma agitação por 3 horas no escuro foi suficiente para alcançar o equilíbrio de adsorção/dessorção. Nos 30 minutos iniciais do teste, ainda sem ligar a lâmpada UV, foi feita uma medida para mostrar que o processo de adsorção já não estava mais influenciando na remoção de quinolina. O evento de fotólise da quinolina também não influenciou significativamente os valores obtidos, pois na Figura 36-a pode ser verificado na curva “QN sem fotocatalisador” que a quantidade de quinolina praticamente não se altera apenas com a ação da luz UV.

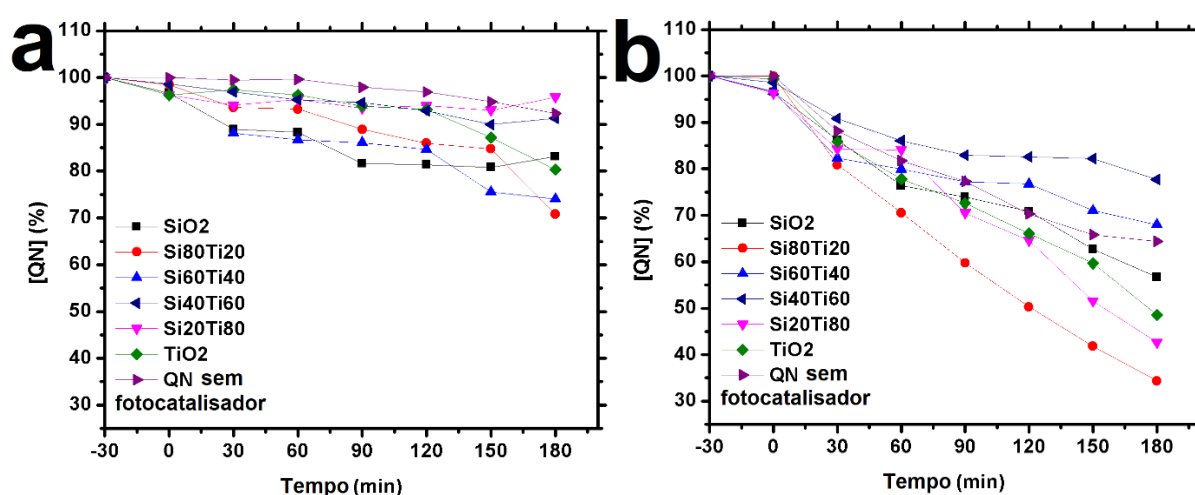


Figura 36 – Fotodegradação da quinolina (QN) sob luz ultravioleta com as partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  ( $x = 0, 20, 40, 60, 80$  e  $100\%$ ), a) sem a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , b) com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

As porcentagens de remoção de quinolina de cada amostra sob radiação ultravioleta após 180 min (sem/com adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pode ser vista na Tabela 13.

Tabela 13 – Porcentagem de remoção de quinolina sob radiação ultravioleta após 180 minutos (sem/com adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para as partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  ( $x = 0, 20, 40, 60, 80$  e  $100\%$ ).

Amostra	Remoção de QN sem adição de $\text{H}_2\text{O}_2$ (%)	Remoção de QN com adição de $\text{H}_2\text{O}_2$ (%)
$\text{TiO}_2$	20%	51%
$\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$	4%	57%
$\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$	9%	22%
$\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$	25%	32%
$\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$	29%	66%
$\text{SiO}_2$	17%	43%

Quando a lâmpada UV foi ligada e a fotodegradação da quinolina iniciou ( $t = 0$ ), a amostra  $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$  obteve o melhor desempenho após 180 min, alcançando 29% e 66% de

#### CAPÍTULO 4 - TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> PARTICULADO

remoção de quinolina sem e com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente. Essa elevada remoção pode ser associada a combinação de uma elevada SSA (DR SSA=342 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e uma melhor distribuição de nanocristalitos bastante pequenos de TiO<sub>2</sub> anatásio (5,0 nm, de acordo com os resultados do DRX). Além disso, as Figuras 31 e 32 mostraram que o aumento da quantidade de SiO<sub>2</sub> resulta em compósitos de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> com partículas de TiO<sub>2</sub> anatásio altamente dispersas, chegando em uma microestrutura ótima da amostra Si<sub>80</sub>Ti<sub>20</sub> para a fotodegradação da quinolina. Além disso, a amostra Si<sub>80</sub>Ti<sub>20</sub> apresentou a banda Ti-O-Si mais intensa, a qual é associada com a criação de novos sítios catalíticos [82, 153]. A amostra Si<sub>20</sub>Ti<sub>80</sub> não obteve um bom resultado de fotodegradação sem a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura 36 a), entretanto, com a luz e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura 36 b) foi obtida uma remoção de 57% da quinolina após 180 min. Esse resultado sugere que essa fotodegradação deve ocorrer por mecanismo radicalar com formação de radical hidroxil (OH<sup>•</sup>). Além disso, essa remoção pode ser associada à elevada quantidade de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatásio presente na estrutura dessa amostra (Figura 32 a). A amostra de TiO<sub>2</sub> obteve uma remoção de 20% sem o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de 51% com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O melhor desempenho das amostras Si<sub>80</sub>Ti<sub>20</sub> e Si<sub>20</sub>Ti<sub>80</sub> em relação ao TiO<sub>2</sub> puro demonstra a importância em se preparar compósitos TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> com o intuito de melhorar a atividade fotocatalítica dos materiais, pois eles oferecem uma maior SSA e a formação da ligação Ti-O-Si.

**CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES**



## 5 CONCLUSÕES

Os filmes e partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  (com  $x = 0, 20, 40, 60, 80$  e  $100\%$ ) foram obtidos com sucesso pelo processo sol-gel para aplicações nas áreas de energia e meio ambiente. A variação sistemática da composição (proporção  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) permitiu um estudo eficiente das propriedades ópticas, estruturais, texturais e de superfície dos materiais obtidos.

O uso dos modelos estruturais dos filmes de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  obtidos pela análise elipsométrica associado à espectroscopia UV-Vis e microscopia de força atômica forneceu uma análise confiável e coerente das propriedades ópticas e mecânicas das amostras. A modulação da transmitância, do índice de refração (de 2,08 a 1,44 em  $\lambda = 633$  nm), e da espessura é essencial no projeto de filmes finos para aplicações ópticas. A redução do tamanho de partícula e rugosidade dos filmes (de 1,41 a 0,3 nm) após a mistura de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  resultou em uma maior dureza (1,66 x maior em filmes de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ), o que é importante para aplicações externas. A super-hidrofilicidade persistente dos filmes de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ( $\theta < 5^\circ$ ) tornou esses materiais promissores para atuarem como superfícies autolimpantes super-hidrofilicas. O melhor desempenho dos filmes de  $\text{TiO}_2$  no teste de sujeidade foi associada a maior quantidade de  $\text{TiO}_2$  anatásio presente nesses filmes. Os filmes de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  apresentaram um melhor desempenho no período chuvoso, com uma redução significativa nas perdas de transmitância em relação ao vidro. Esse teste mostrou que os filmes de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  são promissores para serem aplicados na área de energia solar, especificamente como superfícies autolimpantes super-hidrofilicas em módulos fotovoltaicos.

O efeito da mistura de  $\text{SiO}_2$  com  $\text{TiO}_2$  foi claramente verificado pela redução do tamanho do cristalito de  $\text{TiO}_2$  observada nos difratogramas das partículas  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  e nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, que evidenciaram uma maior dispersão de partículas menores de  $\text{TiO}_2$  anatásio na matriz amorfa e porosa de sílica. A estrutura micromesoporosa das partículas de  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  foi bastante explorada pela comparação das teorias de BET, DR, Langmuir e DFT. A amostra  $\text{Si}_{60}\text{Ti}_{40}$  apresentou uma elevada área superficial específica (DR SSA =  $482 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), a qual foi associada à sua elevada capacidade de adsorção e fotodegradação do corante azul de metileno. A amostra  $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$  mostrou o melhor desempenho na fotodegradação da quinolina com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (66% em 180 min), devido a uma elevada SSA e volume de poros, pequeno tamanho dos cristais de  $\text{TiO}_2$  anatásio ( $< 5\text{nm}$ ) dispersos na matriz de sílica, e formação da ligação Ti-O-Si. Todas essas propriedades tornaram as partículas de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  promissoras na aplicação como adsorventes/fotocatalisadores na área ambiental.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing**. San Diego: Academic Press, 1990.
- [2] ALBITRES, G.A.V. **Nanocompósitos Poliméricos e a Perspectiva de Aplicação na Indústria Têxtil**. 2016. 31f., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [3] HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. O PROCESSO SOL-GEL: UMA VISÃO FÍSICO-QUÍMICA. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- [4] ROY, R. Ceramics by the Solution-Sol-Gel Route. **Science**, v. 238, p. 1664-1669, 1987.
- [5] DISLICH, H. Sol-Gel preparation of supported metal catalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 10, p. 363-370, 1971.
- [6] BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing**. San Diego: Academic Press, 1990.
- [7] NASCIMENTO, G.L.T. **Caracterização de ORMOSILs na forma de monólitos e filmes finos preparados pelo processo sol-gel para aplicações ópticas**. 2007. 167f. (Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [8] VIANA, M.M. **Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO<sub>2</sub> e de Ag/TiO<sub>2</sub> produzidos pelo processo sol-gel**. 2011. 138f. (Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [9] MACKENZIE, J.D. **Science of Ceramic Chemical Processing**. New York: Wiley, 1986.
- [10] MEAKIN, P. Models for Colloidal Aggregation. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 39, p. 237-267, 1988.
- [11] LANDAU, L.; LEVICH, B. Dragging of a liquid by a moving plate. **Acta Physicochim**, v. 17, p. 42-54, 1942.
- [12] NIC, M.; JIRAT, J.; KOSATA, B. IUPAC Gold Book - thin film. 2006. Disponível em: <<https://goldbook.iupac.org/html/T/T06345.html>>. Acesso em: 14 de maio de 2019.
- [13] FAUSTINI, M.; NICOLE, L.; BOISSIÈRE, C.D.; INNOCENZI, P.; SANCHEZ, C.M.; GROSSO, D. Hydrophobic, Antireflective, Self-Cleaning, and Antifogging Sol-Gel Coatings: An Example of Multifunctional Nanostructured Materials for Photovoltaic Cells. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 15, p. 4406-4413, 2010.
- [14] GLAUBITT, W.; LÖBMANN, P. Antireflective coatings prepared by sol-gel processing: Principles and applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 11, p. 2995-2999, 2012.
- [15] GULDIN, S.; KOHN, P.; STEFIK, M.; SONG, J.; DIVITINI, G.; ECARLA, F.; DUCATI, C.; WIESNER, U.; STEINER, U. Self-cleaning antireflective optical coatings. **Nano Letters**, v. 13, n. 11, p. 5329-5335, 2013.
- [16] MAZUR, M.; WOJCIESZAK, D.; KACZMAREK, D.; DOMARADZKI, J.; SONG, S.; GIBSON, D.; PLACIDO, F.; MAZUR, P.; KALISZ, M.; PONIEDZIALEK, A. Functional photocatalytically active

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- and scratch resistant antireflective coating based on TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**, v. 380, p. 165-171, 2016.
- [17] MIAO, L.; SU, L.F.; TANEMURA, S.; FISHER, C.A.J.; ZHAO, L.L.; LIANG, Q.; XU, G. Cost-effective nanoporous SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coatings on glass substrates with antireflective and self-cleaning properties. **Applied Energy**, v. 112, p. 1198-1205, 2013.
- [18] YE, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, X.; HU, T.; JI, R.; DING, B.; JIANG, B. Sol-gel preparation of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> broadband antireflective coating for solar cell cover glass. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 111, p. 160-164, 2013.
- [19] CHANG, Y.-C.; WEI, H.-S.; KUO, C.-C.; LIAO, W.-B.; HUANG, S.-R.; LEE, C.-C. High transmittance superhydrophilic thin film with superior mechanical properties. **Thin Solid Films**, 2016.
- [20] KERMADI, S.; AGOUDJIL, N.; SALI, S.; BOUMAOUR, M.; BOURGEOIS, S.; MARCO DE LUCAS, M.C. Sol-gel synthesis of xTiO<sub>2</sub>(100-x)SiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films: Structure, optical and antireflection properties. **Thin Solid Films**, v. 564, p. 170-178, 2014.
- [21] NI, J.; ZHAO, X.; ZHAO, Q.; ZHENG, M. Improved visible transparency of SiO<sub>2</sub>/ZnO:Al/CEO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> multilayer films with high UV absorption and infrared reflection rate. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 30, n. 5, p. 941-946, 2015.
- [22] KESMEZ, Ö.; ERDEM ÇAMURLU, H.; BURUNKAYA, E.; ARPAÇ, E. Sol-gel preparation and characterization of anti-reflective and self-cleaning SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> double-layer nanometric films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 10, p. 1833-1839, 2009.
- [23] MAO, Q.; ZENG, D.; XU, K.; XIE, C. Fabrication of porous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> multifunctional anti-reflection coatings by sol-gel spin coating method. **RSC Advances**, v. 4, n. 101, p. 58101-58107, 2014.
- [24] PRADO, R.; BEOBIDE, G.; MARCAIDE, A.; GOIKOETXEA, J.; ARANZABE, A. Development of multifunctional sol-gel coatings: Anti-reflection coatings with enhanced self-cleaning capacity. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 6, p. 1081-1088, 2010.
- [25] YAO, L.; HE, J.; GENG, Z.; REN, T. Fabrication of mechanically robust, self-cleaning and optically high-performance hybrid thin films by SiO<sub>2</sub>&TiO<sub>2</sub> double-shelled hollow nanospheres. **Nanoscale**, v. 7, n. 30, p. 13125-13134, 2015.
- [26] ZHANG, H.; FAN, D.; YU, T.; WANG, C. Characterization of anti-reflective and self-cleaning SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite film. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 66, n. 2, p. 274-279, 2013.
- [27] KESMEZ, Ö.; AKARSU, E.; ÇAMURLU, H.E.; YAVUZ, E.; AKARSU, M.; ARPAÇ, E. Preparation and characterization of multilayer anti-reflective coatings via sol-gel process. **Ceramics International**, v. 44, n. 3, p. 3183-3188, 2018.
- [28] LIN, W.; ZHENG, J.; YAN, L.; ZHANG, X. Sol-gel preparation of self-cleaning SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> double-layer antireflective coating for solar glass. **Results in Physics**, v. 8, p. 532-536, 2018.
- [29] WU, J.; WANG, H.; BAO, L.; ZHONG, J.; CHEN, R.; SUN, L. Novel raspberry-like hollow SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanocomposites with improved photocatalytic self-cleaning properties: Towards antireflective coatings. **Thin Solid Films**, v. 651, p. 48-55, 2018.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [30] TAO, C.; ZOU, X.; DU, K.; ZHOU, G.; YAN, H.; YUAN, X.; ZHANG, L. Fabrication of robust, self-cleaning, broadband TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> double-layer antireflective coatings with closed-pore structure through a surface sol-gel process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 747, p. 43-49, 2018.
- [31] BOROJJENY, B.S.; AFSHAR, A.; DOLATI, A. Photoactive and self-cleaning TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> thin films on 316L stainless steel. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 20, p. 6355-6360, 2012.
- [32] 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**, v. 191, n. 2-3, p. 155-160, 2005.
- [33] LATTHE, S.; LIU, S.; TERASHIMA, C.; NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. Transparent, Adherent, and Photocatalytic SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Coatings on Polycarbonate for Self-Cleaning Applications. **Coatings**, v. 4, n. 3, p. 497-507, 2014.
- [34] LIU, Z.; ZHANG, X.; MURAKAMI, T.; FUJISHIMA, A. Sol-gel SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> bilayer films with self-cleaning and antireflection properties. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 11, p. 1434-1438, 2008.
- [35] 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**, v. 401, p. 1-7, 2013.
- [36] PAKDEL, E.; DAOUD, W.A.; WANG, X. Self-cleaning and superhydrophilic wool by TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite. **Applied Surface Science**, v. 275, p. 397-402, 2013.
- [37] PARK, E.J.; YOON, H.S.; KIM, D.H.; KIM, Y.H.; KIM, Y.D. Preparation of self-cleaning surfaces with a dual functionality of superhydrophobicity and photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 367-371, 2014.
- [38] PINHO, L.; ELHADDAD, F.; FACIO, D.S.; MOSQUERA, M.J. A novel TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material. **Applied Surface Science**, v. 275, p. 389-396, 2013.
- [39] PINHO, L.; ROJAS, M.; MOSQUERA, M.J. Ag-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings with enhanced photoactivity for self-cleaning application on building materials. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 144-154, 2015.
- [40] SOKLIČ, A.; TASBIHI, M.; KETE, M.; ŠTANGAR, U.L. Deposition and possible influence of a self-cleaning thin TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> film on a photovoltaic module efficiency. **Catalysis Today**, v. 252, p. 54-60, 2015.
- [41] XU, Y.J.; LIAO, J.X.; CAI, Q.W.; YANG, X.X. Preparation of a highly-reflective TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag thin film with self-cleaning properties by magnetron sputtering for solar front reflectors. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 113, p. 7-12, 2013.
- [42] JESUS, M.A.M.L.D.; NETO, J.T.D.S.; TIMÓ, G.; PAIVA, P.R.P.; DANTAS, M.S.S.; FERREIRA, A.D.M. Superhydrophilic self-cleaning surfaces based on TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite films for photovoltaic module cover glass. **Applied Adhesion Science**, v. 3, n. 1, 2015.
- [43] MOKHTARIMEHR, M.; PAKSHIR, M.; ESHAGHI, A.; SHARIAT, M.H. Super-hydrophilic property of vanadium doped TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sol-gel derived thin film. **Thin Solid Films**, v. 532, p. 123-126, 2013.
- [44] ESHAGHI, A.; ESHAGHI, A. Optical and hydrophilic properties of Cr doped TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanostructure thin film. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 7, p. 2464-2467, 2012.

## CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [45] HOUMARD, M.; RIASSETTO, D.; ROUSSEL, F.; BOURGEOIS, A.; BERTHOMÉ, G.; JOUD, J.C.; LANGLET, M. Morphology and natural wettability properties of sol-gel derived TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite thin films. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 5, p. 1405-1414, 2007.
- [46] JESUS, M.A.M.L.D.; TIMÒ, G.; AGUSTÍN-SÁENZ, C.; BRACERAS, I.; CORNELLI, M.; FERREIRA, A.D.M. Anti-soiling coatings for solar cell cover glass: Climate and surface properties influence. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 185, p. 517-523, 2018.
- [47] MONTEIRO, A.S.; DOMENEGUETTI, R.R.; WONG CHI MAN, M.; BARUD, H.S.; TEIXEIRA-NETO, E.; RIBEIRO, S.J.L. Bacterial cellulose-SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> organic-inorganic hybrid membranes with self-cleaning properties. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 89, n. 1, p. 2-11, 2018.
- [48] KIRTAY, S. Characterization of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Hybrid Corrosion Protective Coatings on Mild Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 23, n. 12, p. 4309-4315, 2014.
- [49] PAVLOVSKA, I.; MALNIEKS, K.; MEZINSKIS, G.; BIDERMANIS, L.; KARPE, M. Hard TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sol-gel coatings for enamel against chemical corrosion. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 206-210, 2014.
- [50] ADAMCZYK, A.; ROKITA, M. The structural studies of Ag containing TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> gels and thin films deposited on steel. **Journal of Molecular Structure**, v. 1114, p. 171-180, 2016.
- [51] KARBAY, I.H.C.; BUDAKOGLU, R.; ZAYIM, E.O. Improvement of mechanical properties of glass substrates. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 1890-1894, 2015.
- [52] YAZICI, M.; ÇOMAKLI, O.; YETIM, T.; YETIM, A.F.; ÇELIK, A. Effect of sol aging time on the wear properties of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite films prepared by a sol-gel method. **Tribology International**, v. 104, p. 175-182, 2016.
- [53] ZHANG, Z.; ZHANG, P.; GUO, L.; GUO, T.; YANG, J. Effect of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sol-gel coating on the cpTi-porcelain bond strength. **Materials Letters**, v. 65, n. 7, p. 1082-1085, 2011.
- [54] RAJENDRAN, V.; DHINESHBABU, N.R.; KANNA, R.R.; KALER, K.V.I.S. Enhancement of Thermal Stability, Flame Retardancy, and Antimicrobial Properties of Cotton Fabrics Functionalized by Inorganic Nanocomposites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, p. 19512-19524, 2014.
- [55] DENG, H.; ZHANG, H. In situ synthesis and hydrothermal crystallization of nanoanatase TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> coating on aramid fabric (HTiSiAF) for UV protection. **Microscopic Research and Technique**, v. 78, n. 10, p. 918-925, 2015.
- [56] MUNAFÒ, P.; GOFFREDO, G.B.; QUAGLIARINI, E. TiO<sub>2</sub>-based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: An overview. **Construction and Building Materials**, v. 84, p. 201-218, 2015.
- [57] PETER, A.; MIHALY-COZMUTA, L.; MIHALY-COZMUTA, A.; NICULA, C.; ZIEMKOWSKA, W.; BASIAK, D.; DANCIU, V.; VULPOI, A.; BAIA, L.; FALUP, A.; CRACIUN, G.; CIRIC, A.; BEGEA, M.; KISS, C.; VATUIU, D. Changes in the microbiological and chemical characteristics of white bread during storage in paper packages modified with Ag/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, Ag/N-TiO<sub>2</sub> or Au/TiO<sub>2</sub>. **Food Chemistry**, v. 197, p. 790-798, 2016.
- [58] ROLDÁN, M.V.; CASTRO, Y.; PELLEGRINI, N.; DURÁN, A. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> sol-gel coatings doped with Ag nanoparticles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 76, n. 1, p. 180-194, 2015.

## CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [59] ROLDAN, M.V.; DE ONA, P.; CASTRO, Y.; DURAN, A.; FACCENDINI, P.; LAGIER, C.; GRAU, R.; PELLEGRINI, N.S. Photocatalytic and biocidal activities of novel coating systems of mesoporous and dense TiO<sub>2</sub>-anatase containing silver nanoparticles. **Materials Science and Engineering C**, v. 43, p. 630-640, 2014.
- [60] MOMENI, M.; SAGHAFIAN, H.; GOLESTANI-FARD, F.; BARATI, N.; KHANAHMADI, A. Effect of SiO<sub>2</sub> Addition on Photocatalytic Activity, Water Contact Angle and Mechanical Stability of Visible Light Activated TiO<sub>2</sub> Thin Films Applied on Stainless Steel by a Sol Gel Method. **Applied Surface Science**, 2016.
- [61] NIKKANEN, J.-P.; HUTTUNEN-SAARIVIRTA, E.; SALMINEN, T.; HYVÄRINEN, L.; HONKANEN, M.; ISOTAHDON, E.; HEINONEN, S.; LEVÄNEN, E. Enhanced photoactive and photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> sol-gel coated steel by the application of SiO<sub>2</sub> intermediate layer. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174-175, p. 533-543, 2015.
- [62] RAHMANI, E.; AHMADPOUR, A.; ZEBARJAD, M. Enhancing the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanocrystalline thin film by doping with SiO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 2-3, p. 709-713, 2011.
- [63] SMIRNOVA, N.P.; SUROVTSEVA, N.I.; FESENKO, T.V.; DEMIANENKO, E.M.; GREBENYUK, A.G.; EREMENKO, A.M. Photodegradation of dye acridine yellow on the surface of mesoporous TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> films: spectroscopic and theoretical studies. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 333-346, 2015.
- [64] ŠULIGOJ, A.; ŠTANGAR, U.L.; RISTIĆ, A.; MAZAJ, M.; VERHOVŠEK, D.; TUŠAR, N.N. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> films from organic-free colloidal TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles as photocatalyst for removal of volatile organic compounds from indoor air. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 184, p. 119-131, 2016.
- [65] YAO, Y.; ZHAO, N.; FENG, J.-J.; YAO, M.-M.; LI, F. Photocatalytic activities of Ce or Co doped nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite films. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 4735-4738, 2013.
- [66] LÉONARD, G.L.M.; MALENGREAU, C.M.; MÉLOTTE, Q.; LAMBERT, S.D.; BRUNEEL, E.; VAN DRIESSCHE, I.; HEINRICHS, B. Doped sol-gel films vs. powders TiO<sub>2</sub>: On the positive effect induced by the presence of a substrate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 449-459, 2016.
- [67] ZHAO, J.-X.; ZHANG, B.-P.; LI, Y.; YAN, L.-P.; WANG, S.-J. Optical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>/Ag-SiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 535, p. 21-26, 2012.
- [68] LEVCHUK, I.; SILLANPÄÄ, M.; GUILLARD, C.; GREGORI, D.; CHATEAU, D.; PAROLA, S. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> porous composite thin films: Role of TiO<sub>2</sub> areal loading and modification with gold nanospheres on the photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 383, p. 367-374, 2016.
- [69] ZHAO, N.; YAO, Y.; FENG, J.-J.; YAO, M.-M.; LI, F. Enhanced Photocatalytic Activity of Co Surface Doped Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composite Films. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 9, p. 5855-5864, 2012.
- [70] LI, Y.; BASTAKOTI, B.P.; IMURA, M.; HWANG, S.M.; SUN, Z.; KIM, J.H.; DOU, S.X.; YAMAUCHI, Y. Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> hybrid films as an efficient photocatalyst by polymeric micelle assembly. **Chemistry**, v. 20, n. 20, p. 6027-6032, 2014.
- [71] LI, F.; LI, H.; GUAN, L.-X.; YAO, M.-M. Nanocrystalline Co<sup>2+</sup>/F<sup>-</sup> codoped TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite films for environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 1-10, 2014.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [72] HANAOR, D.A.H.; SORRELL, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855-874, 2010.
- [73] FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.
- [74] NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169-189, 2012.
- [75] FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK, D.A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, p. 1-21, 2000.
- [76] ILLER, R.K. **THE CHEMISTRY OF SILICA: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry**. New York: JOHN WILEY & SONS, 1979.
- [77] EBELMEN, M. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 15, p. 319, 1845.
- [78] MENDELEYEV, D.L. **Khim. Zur. Sock. I. Eng.**, v. 4, p. 65, 1860.
- [79] PREDOANA, L.; PREDĂ, S.; ANASTĂSESCU, M.; STOICA, M.; VOICESCU, M.; MUNTEANU, C.; TOMESCU, R.; CRISTEA, D. Nanostructured Er<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel thin films for integrated optics. **Optical Materials**, v. 46, p. 481-490, 2015.
- [80] GÓMEZ-VARELA, A.I.; CASTRO, Y.; DURÁN, A.; DE BEULE, P.A.A.; FLORES-ARIAS, M.T.; BAO-VARELA, C. Synthesis and characterization of erbium-doped SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel and dip-coating techniques onto commercial glass substrates as a route for obtaining active GRadiant-INDEX materials. **Thin Solid Films**, v. 583, p. 115-121, 2015.
- [81] BAK, C.; KANG, H.W.; LEE, C.; JEONG, D.-Y.; EOM, H. Laser irradiation synthesis and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> hybrid thin films. **Thin Solid Films**, v. 678, p. 32-41, 2019.
- [82] CHEN, J.; QIU, F.; XU, W.; CAO, S.; ZHU, H. Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub>-based materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 495, p. 131-140, 2015.
- [83] JUNLABHUT, P.; BOONRUANG, S.; MEKPRASART, W.; PECHARAPA, W. Ag nanoparticle-doped SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> hybrid optical sensitive thin film for optical element applications. **Surface and Coatings Technology**, 2016.
- [84] HOROVITZ, I.; AVISAR, D.; BAKER, M.A.; GRILLI, R.; LOZZI, L.; DI CAMILLO, D.; MAMANE, H. Carbamazepine degradation using a N-doped TiO<sub>2</sub> coated photocatalytic membrane reactor: Influence of physical parameters. **J Hazard Mater**, v. 310, p. 98-107, 2016.
- [85] LIN, L.; WANG, H.; LUO, H.; XU, P. Enhanced photocatalysis using side-glowing optical fibers coated with Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 307-308, p. 88-98, 2015.
- [86] MIDTDAL, K.; JELLE, B.P. Self-cleaning glazing products: A state-of-the-art review and future research pathways. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 109, p. 126-141, 2013.
- [87] RIOS, P.F.; DODIUK, H.; KENIG, S. Self-cleaning coatings. **Surface Engineering**, v. 25, n. 2, p. 89-92, 2013.



CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [88] PIISPANEN, M.; HUPA, L. Comparison of self-cleaning properties of three titania coatings on float glass. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 3, p. 1126-1131, 2011.
- [89] ANG, T.P.; TOH, C.S.; HAN, Y.-F. Synthesis, Characterization, and Activity of Visible-Light-Driven Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Mixed Oxide Photocatalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 10560–10567, 2009.
- [90] SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 16, p. 1214-1222, 1983.
- [91] FANDERLIK, I. Optical properties of glass. **Glass Science and Technology**, v. 5, 1983.
- [92] MAGHAMI, M.R.; HIZAM, H.; GOMES, C.; RADZI, M.A.; REZADAD, M.I.; HAJIGHORBANI, S. Power loss due to soiling on solar panel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 1307-1316, 2016.
- [93] FUJIWARA, H. **Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications**. England: John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [94] TAUC, J.; GRIGOROVIC, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **Physica Status Solidi**, v. 15, p. 627-637, 1966.
- [95] SREEMANY, M.; SEN, S. Influence of calcination ambient and film thickness on the optical and structural properties of sol-gel TiO<sub>2</sub> thin films. **Materials Research Bulletin**, v. 42, p. 177–189, 2007.
- [96] SATOH, N.; NAKASHIMA, T.; KAMIKURA, K.; YAMAMOTO, K. Quantum size effect in TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 2, p. 106-111, 2008.
- [97] EUFINGER, K.; POELMAN, D.; POELMAN, H.; GRYSE, R.D.; MARIN, G.B. TiO<sub>2</sub> thin films for photocatalytic applications. **Thin Solid Films: Process and Applications**, p. 189-227, 2008.
- [98] YU, J.; ZHAO, X. Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO<sub>2</sub> thin films. **Materials Research Bulletin**, v. 35, p. 1293–1301, 2000.
- [99] FARHANG GHOJE BIGLU, Y.; TAHERI-NASSAJ, E. Investigation of phase separation of nanocrystalline anatase from TiO<sub>2</sub> · SiO<sub>2</sub> thin film. **Ceramics International**, v. 39, n. 3, p. 2511-2518, 2013.
- [100] ZHANG, W.F.; HE, Y.L.; ZHANG, M.S.; YIN, Z.; CHEN, Q. Raman scattering study on anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals. **Journal of Physics D: Applied Physics** v. 33, p. 912–916, 2000.
- [101] HOUMARD, M.; RIASSETTO, D.; ROUSSEL, F.; BOURGEOIS, A.; BERTHOMÉ, G.; JOUD, J.C.; LANGLET, M. Enhanced persistence of natural super-hydrophilicity in TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite thin films deposited via a sol-gel route. **Surface Science**, v. 602, n. 21, p. 3364-3374, 2008.
- [102] LIU, Y.Y.; QIAN, L.Q.; GUO, C.; JIA, X.; WANG, J.W.; TANG, W.H. Natural superhydrophilic TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 479, n. 1-2, p. 532-535, 2009.
- [103] YANYAN, L.; KURNIAWAN, T.A.; YING, Z.; ALBADARIN, A.B.; WALKER, G. Enhanced photocatalytic degradation of acetaminophen from wastewater using WO<sub>3</sub> /TiO<sub>2</sub> /SiO<sub>2</sub> composite under UV-VIS irradiation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 243, p. 761-770, 2017.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [104] WANG, Y.; XING, Z.; LI, Z.; WU, X.; WANG, G.; ZHOU, W. Facile synthesis of high-thermostably ordered mesoporous TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: An effective bifunctional candidate for removing arsenic contaminations. **J Colloid Interface Sci**, v. 485, p. 32-38, 2017.
- [105] NADRAH, P.; GABERŠČEK, M.; SEVER ŠKAPIN, A. Selective degradation of model pollutants in the presence of core@shell TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Applied Surface Science**, v. 405, p. 389-394, 2017.
- [106] HU, M.; CAO, Y.; LI, Z.; YANG, S.; XING, Z. Ti<sup>3+</sup> self-doped mesoporous black TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite as remarkable visible light photocatalyst. **Applied Surface Science**, v. 426, p. 734-744, 2017.
- [107] CHANG, W.; YAN, L.; BIN, L.; SUN, R. Photocatalytic activity of double pore structure TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> monoliths. **Ceramics International**, v. 43, n. 8, p. 5881-5886, 2017.
- [108] DONG, R.-L.; NA, C.; ZHANG, H.-P.; CHEN, Z.-D.; JIN, C.-C. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mesoporous microspheres with intelligently controlled texture. **Materials & Design**, v. 89, p. 830-838, 2016.
- [109] ULLAH, S.; FERREIRA-NETO, E.P.; PASA, A.A.; ALCÂNTARA, C.C.J.; ACUÑA, J.J.S.; BILMES, S.A.; MARTÍNEZ RICCI, M.L.; LANDERS, R.; FERMINO, T.Z.; RODRIGUES-FILHO, U.P. Enhanced photocatalytic properties of core@shell SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 333-343, 2015.
- [110] PETER, A.; MIHALY-COZMUTA, L.; MIHALY-COZMUTA, A.; NICULA, C.; CADAR, C.; JASTRZĘBSKA, A.; KURTYCZ, P.; OLSZYNA, A.; VULPOI, A.; DANCIU, V.; RADU, T.; BAIA, L. Silver functionalized titania-silica xerogels: Preparation, morpho-structural and photocatalytic properties, kinetic modeling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 890-902, 2015.
- [111] GHASEMI MOBTAKER, H.; AHMADI, S.J.; MORADI DEHAGHI, S.; YOUSEFI, T. Coupling system application in photocatalytic degradation of methylorange by TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag. **Rare Metals**, v. 34, n. 12, p. 851-858, 2015.
- [112] LLANO, B.; HIDALGO, M.C.; RIOS, L.A.; NAVÍO, J.A. Effect of the type of acid used in the synthesis of titania-silica mixed oxides on their photocatalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150-151, p. 389-395, 2014.
- [113] GUO, N.; LIANG, Y.; LAN, S.; LIU, L.; JI, G.; GAN, S.; ZOU, H.; XU, X. Uniform TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> hollow nanospheres: Synthesis, characterization and enhanced adsorption-photodegradation of azo dyes and phenol. **Applied Surface Science**, v. 305, p. 562-574, 2014.
- [114] LIU, J.-X.; SHI, F.; BAI, L.-N.; FENG, X.; WANG, X.-K.; BAO, L. Synthesis of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> aerogel via ambient pressure drying: effects of sol pre-modification on the microstructure and pore characteristics. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 69, n. 1, p. 93-101, 2013.
- [115] DONG, W.; SUN, Y.; MA, Q.; ZHU, L.; HUA, W.; LU, X.; ZHUANG, G.; ZHANG, S.; GUO, Z.; ZHAO, D. Excellent photocatalytic degradation activities of ordered mesoporous anatase TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites to various organic contaminants. **J Hazard Mater**, v. 229-230, p. 307-320, 2012.
- [116] MA, J.; SUN, N.; WANG, C.; XUE, J.; QIANG, L. Facile synthesis of novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> core-shell microspheres with mesoporous structure and their photocatalytic performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 743, p. 456-463, 2018.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [117] YAPARATNE, S.; TRIPP, C.P.; AMIRBAHMAN, A. Photodegradation of taste and odor compounds in water in the presence of immobilized TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> photocatalysts. **J Hazard Mater**, v. 346, p. 208-217, 2018.
- [118] DONG, C.; JI, J.; YANG, Z.; XIAO, Y.; XING, M.; ZHANG, J. Research progress of photocatalysis based on highly dispersed titanium in mesoporous SiO<sub>2</sub>. **Chinese Chemical Letters**, v. 30, n. 4, p. 853-862, 2019.
- [119] WANG, W.; CHEN, H.; FANG, J.; LAI, M. Large-scale preparation of rice-husk-derived mesoporous SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> as efficient and promising photocatalysts for organic contaminants degradation. **Applied Surface Science**, v. 467-468, p. 1187-1194, 2019.
- [120] FERREIRA-NETO, E.P.; ULLAH, S.; SIMÕES, M.B.; PERISSINOTTO, A.P.; DE VICENTE, F.S.; NOESKE, P.-L.M.; RIBEIRO, S.J.L.; RODRIGUES-FILHO, U.P. Solvent-controlled deposition of titania on silica spheres for the preparation of SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> core@shell nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 570, p. 293-305, 2019.
- [121] MOROZOV, R.; KRIVTSOV, I.; AVDIN, V.; AMGHOUS, Z.; GORSHKOV, A.; PUSHKOVA, E.; BOL'SHAKOV, O.; BULANOVA, A.; ILKAEVA, M. Microporous composite SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> spheres prepared via the peroxo route: Lead(II) removal in aqueous media. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 497, p. 71-81, 2018.
- [122] WANG, X.; XUE, J.; WANG, X.; LIU, X. Heterogeneous Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite materials as novel catalytic systems for selective epoxidation of cyclohexene by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **PLoS One**, v. 12, n. 5, p. e0176332, 2017.
- [123] WU, Q.; ZHANG, C.; ZHANG, B.; LI, X.; YING, Z.; LIU, T.; LIN, W.; YU, Y.; CHENG, H.; ZHAO, F. Highly selective Pt/ordered mesoporous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts for hydrogenation of cinnamaldehyde: The promoting role of Ti(2.). **J Colloid Interface Sci**, v. 463, p. 75-82, 2016.
- [124] LI, W.; CHENG, H.; LIN, W.; LIANG, G.; ZHANG, C.; ZHAO, F. Fabrication of hybrid mesoporous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>(Et) supported Ni nanoparticles: An efficient and air/water stable catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 411, p. 214-221, 2016.
- [125] DE CHIARA, M.L.V.; PAL, S.; LICCIULLI, A.; AMODIO, M.L.; COLELLI, G. Photocatalytic degradation of ethylene on mesoporous TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: Effects on the ripening of mature green tomatoes. **Biosystems Engineering**, v. 132, p. 61-70, 2015.
- [126] SMEETS, V.; BEN MUSTAPHA, L.; SCHNEE, J.; GAIGNEAUX, E.M.; DEBECKER, D.P. Mesoporous SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> epoxidation catalysts: Tuning surface polarity to improve performance in the presence of water. **Molecular Catalysis**, v. 452, p. 123-128, 2018.
- [127] WU, C.-M.; PENG, R.; DIMITRIJEVIC, N.M.; RAJH, T.; KOODALI, R.T. Preparation of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> aperiodic mesoporous materials with controllable formation of tetrahedrally coordinated Ti<sup>4+</sup> ions and their performance for photocatalytic hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 1, p. 127-136, 2014.
- [128] RUNGJAROENTAWON, N.; ONSURATOOM, S.; CHAVADEJ, S. Hydrogen production from water splitting under visible light irradiation using sensitized mesoporous-assembled TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxide photocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 15, p. 11061-11071, 2012.
- [129] TONG, H.; ENOMOTO, N.; INADA, M.; TANAKA, Y.; HOJO, J. Hydrothermal synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> core-shell composites for dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 130, p. 329-334, 2014.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [130] LIAN, D.; DAI, J.; ZHANG, R.; NIU, M.; HUANG, Y. Enhancing the resistance against oxidation of polyphenylene sulphide fiber via incorporation of nano TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and its mechanistic analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 129, p. 77-86, 2016.
- [131] ALOTHMAN, Z. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874-2902, 2012.
- [132] YU, B.; LI, N.; HE, W.; JI, J.; ZHANG, S.; CHEN, H. Multifunctional solar wall for dehumidification, heating and removal of formaldehyde: Part 1. System description, preparation and performance of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> adsorbent. **Building and Environment**, v. 100, p. 203-214, 2016.
- [133] ZHAO, L.; YU, J.; CHENG, B. Preparation and characterization of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite microspheres with microporous SiO<sub>2</sub> core/mesoporous TiO<sub>2</sub> shell. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 6, p. 1818-1824, 2005.
- [134] OLUSEGUN, S.J.; DE SOUSA LIMA, L.F.; MOHALLEM, N.D.S. Enhancement of adsorption capacity of clay through spray drying and surface modification process for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 1719-1728, 2018.
- [135] Chemical Synthesis Database - Quinoline. 2019. Disponível em: < <http://www.chemsynthesis.com/base/chemical-structure-839.html> >. Acesso em: 20 de maio de 2019.
- [136] MAMBRINI, R.V.; MAIA, C.Z.; ARDISSON, J.D.; DE SOUZA, P.P.; MOURA, F.C.C. Fe/C and FeMo/C hybrid materials for the biphasic oxidation of fuel contaminants. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 142-150, 2017.
- [137] PADOLEY, K.V.; MUDLIAR, S.N.; PANDEY, R.A. Heterocyclic nitrogenous pollutants in the environment and their treatment options--an overview. **Bioresour Technol**, v. 99, n. 10, p. 4029-4043, 2008.
- [138] ALMARRI, M.; MA, X.; SONG, C. Selective Adsorption for Removal of Nitrogen Compounds from Liquid Hydrocarbon Streams over Carbon- and Alumina-Based Adsorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 951-960, 2009.
- [139] AHMED, I.; HASAN, Z.; KHAN, N.A.; JHUNG, S.H. Adsorptive denitrogenation of model fuels with porous metal-organic frameworks (MOFs): Effect of acidity and basicity of MOFs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 123-129, 2013.
- [140] AHMED, I.; JUN, J.W.; JUNG, B.K.; JHUNG, S.H. Adsorptive denitrogenation of model fossil fuels with Lewis acid-loaded metal-organic frameworks (MOFs). **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 623-629, 2014.
- [141] AHMED, I.; KHAN, N.A.; YOON, J.W.; CHANG, J.S.; JHUNG, S.H. Protonated MIL-125-NH<sub>2</sub>: Remarkable Adsorbent for the Removal of Quinoline and Indole from Liquid Fuel. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 9, n. 24, p. 20938-20946, 2017.
- [142] SEO, P.W.; AHMED, I.; JHUNG, S.H. Adsorption of indole and quinoline from a model fuel on functionalized MIL-101: effects of H-bonding and coordination. **Phys Chem Chem Phys**, v. 18, n. 22, p. 14787-14794, 2016.
- [143] SARKER, M.; SONG, J.Y.; JEONG, A.R.; MIN, K.S.; JHUNG, S.H. Adsorptive removal of indole and quinoline from model fuel using adenine-grafted metal-organic frameworks. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 593-601, 2018.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [144] WEN, J.; HAN, X.; LIN, H.; ZHENG, Y.; CHU, W. A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, n. 1, p. 29-36, 2010.
- [145] LI, N.; ALMARRI, M.; MA, X.-L.; ZHA, Q.-F. The role of surface oxygen-containing functional groups in liquid-phase adsorptive denitrogenation by activated carbon. **New Carbon Materials**, v. 26, n. 6, p. 470-478, 2011.
- [146] KWON, J.M.; MOON, J.H.; BAE, Y.S.; LEE, D.G.; SOHN, H.C.; LEE, C.H. Adsorptive desulfurization and denitrogenation of refinery fuels using mesoporous silica adsorbents. **ChemSusChem**, v. 1, n. 4, p. 307-309, 2008.
- [147] KORIAKIN, A.; PONVEL, K.M.; LEE, C.-H. Denitrogenation of raw diesel fuel by lithium-modified mesoporous silica. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 649-655, 2010.
- [148] JING, J.; LI, W.; BOYD, A.; ZHANG, Y.; COLVIN, V.L.; YU, W.W. Photocatalytic degradation of quinoline in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension. **Journal of Hazardous Materials**, v. 237-238, p. 247-255, 2012.
- [149] JING, J.; ZHANG, Y.; LI, W.; YU, W.W. Visible light driven photodegradation of quinoline over TiO<sub>2</sub>/graphene oxide nanocomposites. **Journal of Catalysis**, v. 316, p. 174–181, 2014.
- [150] JING, J.; LI, J.; FENG, J.; LI, W.; YU, W.W. Photodegradation of quinoline in water over magnetically separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 355-360, 2013.
- [151] THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, 2015.
- [152] GUAN, K.; LU, B.; YIN, Y. Enhanced effect and mechanism of SiO<sub>2</sub> addition in super-hydrophilic property of TiO<sub>2</sub> films. **Surface and Coatings Technology**, v. 173, n. 2-3, p. 219-223, 2003.
- [153] BALACHANDRAN, K.; VENCKATESH, R.; SIVARAJ, R.; RAJIV, P. TiO<sub>2</sub> nanoparticles versus TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites: a comparative study of photo catalysis on acid red 88. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc**, v. 128, p. 468-474, 2014.

**ANEXOS**

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### Artigos Publicados

JESUS, M. A. M. L.; GOMES, G. M. H.; FERLAUTO, A. S.; SEARA, L. M.; FERREIRA, A. M.; MOHALLEM, N. D. S. A systematic study of multifunctional  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  thin films prepared by sol-gel process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.18, p. 1-12, 2018.

### Artigos Submetidos para Publicação

JESUS, M. A. M. L.; LIMA, L. F. S.; FERREIRA, A. M.; MOHALLEM, N. D. S. Characterization of micro-mesoporous  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  nanocomposites obtained by sol-gel process with adsorption capacity and photocatalytic activity. **Journal of Materials Science and Engineering B**, v. xx, p. xx, 2019.

### Capítulos de Livro Publicados

MOHALLEM, N. D. S.; VIANA, M. M.; JESUS, M. A. M. L.; GOMES, G. M. H.; LIMA, L. F. S.; ALVES, E. D. L. **Pure and Nanocomposite Thin Films Based on  $\text{TiO}_2$  Prepared by Sol-Gel Process: Characterization and Applications In: Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment**. 1 ed. In Tech, p. 81-98, 2018.

### Trabalhos publicados em anais de eventos (resumos)

JESUS, M. A. M. L.; FERREIRA, A. M.; GOMES, G. H. M.; FERLAUTO, A. S.; MOHALLEM, N. D. S. **Multifunctional sol-gel  $x\text{TiO}_2/(100-x)\text{SiO}_2$  thin films: promising surfaces for self-cleaning applications** In: 7<sup>th</sup> International Congress on Ceramics, 2018, Foz do Iguaçu.

JESUS, M. A. M. L.; FERREIRA, A. M.; FREITAS, G. B.; MAMBRINI, R. V.; MOHALLEM, N. D. S. **UV-Photodegradation of Quinoline by Micro-Mesoporous  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  Nanocomposites** In: Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2019, Barcelona.