

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciência Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

Anna Clara Reggiani Lopes Carvalho

**ESTUDO COMPARATIVO DE ROTAS DE SÍNTESE DE
NANORECOBRIMENTOS DE TiO₂ COM PROPRIEDADES FOTOATIVAS**

Belo Horizonte

2025

Anna Clara Reggiani Lopes Carvalho

**ESTUDO COMPARATIVO DE ROTAS DE SÍNTESE DE
NANORECOBRIMENTOS DE TiO₂ COM PROPRIEDADES FOTOATIVAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Marcelo Machado Viana

Coorientador: Manuel Noel Paul Georges Houmard

Belo Horizonte

2025

Ficha Catalográfica

C331e
2025
D
Carvalho, Anna Clara Reggiani Lopes.
Estudo comparativo de rotas de síntese de nanorecobrimentos de TiO₂ com propriedades fotoativas [manuscrito] / Anna Clara Reggiani Lopes Carvalho. 2025.
121 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Marcelo Machado Viana.
Coorientador: Manuel Noel Paul Georges Houmard.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.
Bibliografia: f. 109-121.

1. Físico-química – Teses. 2. Dióxido de titânio – Teses. 3. Filmes finos – Teses. 4. Nanopartículas – Teses. 5. Fotocatálise – Teses. 6. Nanotecnologia – Teses. 7. Raios X – Difração – Teses. 8. Microscopia eletrônica – Teses. 9. Espectroscopia de ultravioleta – Teses. 10. Revestimentos – Teses. I. Viana, Marcelo Machado, Orientador. II. Houmard, Manuel Noel Paul Georges, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEx



"Estudo Comparativo de Rotas de Síntese de Nanorecobrimentos de TiO₂ com Propriedades Fotoativas"

Anna Clara Reggiani Lopes Carvalho

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Marcelo Machado Viana - Orientador
UFMG

Prof. Manuel Noel Paul Georges Houmard - Coorientador
UFMG

Prof. Gustavo Henrique de Magalhães Gomes
UNIFEI

Prof. Eduardo Henrique Martins Nunes
UFMG



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Machado Viana, Professor do Magistério Superior**, em 03/08/2025, às 19:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Henrique de Magalhães Gomes, Usuário Externo**, em 04/08/2025, às 08:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Manuel Noel Paul Georges Houmard, Professor(a)**, em 11/08/2025, às 19:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Henrique Martins Nunes, Professor do Magistério Superior**, em 13/08/2025, às 13:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 4408429 e o código CRC 28DA28A2.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório do CTNano/UFMG e no Laboratório 306 do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais sob a orientação do Prof. Dr. Marcelo Machado Viana e coorientação do Prof. Dr. Manuel Noel Paul Georges Houmard.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por sempre me dar forças e me guiar pelo melhor caminho. Por se fazer presente nos detalhes e cuidar de todas as coisas.

Aos meus pais, Meire e Marcelo, por nunca medirem esforços para que eu pudesse realizar os meus sonhos e por sempre me incentivarem a persistir, mesmo diante das dificuldades. Obrigada por me ensinarem que vale a pena tentar quantas vezes forem necessárias. A vocês, que são e sempre serão os meus maiores exemplos, dedico este trabalho.

À minha irmã Cecília e ao Bento por serem as melhores companhias em todos os momentos.

Às minhas avós Irma e Eni e aos meus avôs José Fonseca e José Henrique por todo amor e carinho que sinto quando estou ou penso em vocês.

Ao meu primo e cientista Hugo, que me inspirou a trilhar este caminho.

Agradeço aos meus amigos. É uma honra dividir momentos e criar memórias com vocês.

Em especial, agradeço às minhas amigas Luísa e Amanda, por toda ajuda nas sínteses, por todas as conversas e incentivos, por todos os encontros corridos entre um teste fotocatalítico e outro, mas que sempre significaram muito para mim. Vocês são incríveis e é maravilhoso tê-las como amigas e parceiras de profissão.

Agradeço aos professores Marcelo Machado Viana e Manuel Houmard por todo aprendizado e pela oportunidade de ter realizado o mestrado em um projeto tão promissor. Agradeço também à professora Dayse Carvalho da Silva Martins, por todo acolhimento e ajuda oferecida durante esse período.

Aos meus amigos do Laboratório LIMaN pela companhia diária e por serem sempre dispostos a colaborar com boas ideias e soluções.

À Sthéfany e à Malu, pelo apoio e pela colaboração durante todo o período de desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Diogo Maia por toda ajuda nas análises de reflectância difusa e por sempre deixar os momentos mais leves. Você se tornou muito especial em minha vida.

Ao Maurício Bessa, do Centro de Microscopia, por todo auxílio, disposição e paciência durante as análises de MET e AFM.

À equipe do LCPNano, pelos treinamentos e por serem tão prestativos durante a realização das análises.

Agradeço aos professores da minha banca avaliadora, Eduardo Henrique Martins Nunes, Gustavo Henrique de Magalhães Gomes e Guilherme Ferreira de Lima por terem aceitado o convite e por fazerem parte de um momento tão importante para mim.

Ao CTNano, por toda infraestrutura disponibilizada para a realização das sínteses e caracterizações. Em especial, a todos que fazem parte dos projetos que trabalhei.

Agradeço ao Departamento de Química da UFMG por ser a minha segunda casa há tantos anos e por sua importância fundamental em minha formação profissional e crescimento pessoal.

À FAPEMIG, pelo bolsa concedida durante o mestrado e pelo apoio financeiro fornecido aos projetos APQ-03450-21, APQ-01309-22 e APQ-04807-23

Agradeço também à FUNDEP, CAPES, CNPq e novamente à FAPEMIG por possibilitarem o desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma estiveram presentes durante uma das etapas mais importantes da minha vida.

"Lights will guide you home."

Fix You, Coldplay

RESUMO

A crescente geração de poluentes orgânicos, resultante do desenvolvimento industrial e urbano, constitui uma das principais preocupações ambientais do século XXI. A inadequada disposição desses contaminantes em corpos hídricos demanda soluções tecnológicas eficazes e sustentáveis para minimizar seus impactos. Nesse contexto, nanomateriais funcionais, como o dióxido de titânio (TiO_2), têm ganhado destaque por suas propriedades físico-químicas, especialmente em processos de fotodegradação de poluentes. O TiO_2 é amplamente estudado por apresentar elevada estabilidade, forte atividade fotocatalítica sob radiação UV e um ótimo custo-benefício, sendo aplicado em sensores, baterias, pigmentos e superfícies autolimpantes. Assim, este trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de filmes finos de TiO_2 com propriedades autolimpantes, sintetizados pelas rotas sol-gel e hidrotérmica. Foram propostas cinco diferentes rotas de síntese para obtenção de soluções e suspensões cristalinas contendo nanopartículas de TiO_2 . A produção dos filmes finos foi realizada utilizando a técnica de imersão por dip-coating. As amostras preparadas foram caracterizadas por difração de raios X, reflectância difusa, transmitância, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de transmissão e elipsometria, para que fossem possíveis obter dados relevantes quanto à morfologia, estrutura cristalina, propriedades ópticas e desempenho fotocatalítico. A superhidrofilicidade induzida dos recobrimentos foi investigada por testes de molhabilidade e medidas dos ângulos de contato entre a superfície do filme e uma gota de água destilada. A eficiência fotocatalítica dos filmes foi avaliada a partir da degradação do corante orgânico rodamina B, simulando um contaminante ambiental. Os resultados indicaram, portanto, um grande potencial de aplicação desses revestimentos em remediações ambientais e em superfícies autolimpantes. O filme SCMicro 5C degradou mais de 40% do corante modelo, enquanto o filme SM 5C apresentou uma superfície com molhabilidade considerável após pouco tempo sob irradiação UV-C, exibindo um ângulo de contato de 28° antes da irradiação e menor do que 10° após irradiado.

Palavras-chave: Dióxido de titânio; filmes finos; nanopartículas; fotocatalise; recobrimentos autolimpantes.

ABSTRACT

The increasing generation of organic pollutants, resulting from industrial and urban development, is one of the main environmental concerns of the 21st century. The inadequate disposal of these contaminants into water bodies demands effective and sustainable technological solutions to minimize their impacts. In this context, functional nanomaterials, such as titanium dioxide (TiO_2), have gained prominence due to their physicochemical properties, especially in pollutant photodegradation processes. TiO_2 has been widely studied for its high stability, strong photocatalytic activity under UV radiation, and excellent cost-effectiveness, being applied in sensors, batteries, pigments, and self-cleaning surfaces. Thus, this work aimed to obtain and characterize TiO_2 thin films with self-cleaning properties, synthesized through sol-gel and hydrothermal routes. Five different synthesis routes were proposed for obtaining crystalline solutions and suspensions containing TiO_2 nanoparticles. The thin films were produced using the dip-coating immersion technique. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction, diffuse reflectance, transmittance, atomic force microscopy, transmission electron microscopy, and ellipsometry, in order to obtain relevant data regarding morphology, crystalline structure, optical properties, and photocatalytic performance. The induced superhydrophilicity of the coatings was investigated through wettability tests and contact angle measurements between the film surface and a drop of distilled water. The photocatalytic efficiency of the films was evaluated through the degradation of the organic dye rhodamine B, simulating an environmental contaminant. The results indicated great potential for applying these coatings in environmental remediation and self-cleaning surfaces. The SCMicro 5C film degraded more than 40% of the model dye, while the SM 5C film exhibited considerable wettability after a short period under UV-C irradiation, showing a contact angle of 28° before irradiation and less than 10° after irradiation.

Keywords: Titanium dioxide; thin films; nanoparticles; photocatalysis; self-cleaning coatings.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Objetivos do Desenvolvimento Sustentável que são contemplados por este trabalho.....	24
Figura 2. Células unitárias correspondentes às estruturas cristalinas do TiO ₂ (a) anatásio, (b) rutilo e (c) bruquita.....	26
Figura 3. Esquematização da formação dos pares elétron-buraco (e ⁻ /h ⁺) a partir da absorção de energia em um material semiconductor.....	27
Figura 4. Mudanças da característica de uma superfície observada para um filme fino de TiO ₂ puro após incidência de luz UV.....	31
Figura 5. Relação dos valores de ângulo de contato com a classificação das superfícies.....	33
Figura 6. Esquema representativo de molhabilidade e autolimpeza de recobrimentos contaminados com poluentes sólidos, que possuem superfícies superhidrofílicas e superfícies superhidrofóbicas.....	33
Figura 7. Hidrofilicidade induzida por incidência de radiação UV na superfície do semiconductor TiO ₂	34
Figura 8. Esquema simplificado das etapas de obtenção de um sistema sol-gel.....	37
Figura 9. Representação esquemática do equipamento <i>dip-coater</i> e da técnica para obtenção de filmes finos por imersão, conhecida como <i>dip-coating</i>	41
Figura 10. Etapas de lavagem dos substratos de borossilicato.....	45
Figura 11. Esquematização das etapas de síntese da SGI.....	46
Figura 12. Esquematização das etapas de síntese da SM.....	47
Figura 13. Esquematização das etapas de síntese da SCRO a partir da SM após 2 dias armazenada.....	48
Figura 14. Esquematização das etapas de síntese da SCRM a partir da SM pós aquecimento.....	49
Figura 15. Esquematização das etapas de síntese da SCMicro, em micro-ondas, a partir da SM pós aquecimento.....	49

Figura 16. Ilustração do esquema de deposição de camadas em filmes finos pelo método <i>dip-coating</i>	52
Figura 17. Filmes obtidos e nomeados de acordo com a solução ou suspensão utilizada para o recobrimento.....	58
Figura 18. Precipitados de TiO ₂ formados após tratamentos hidrotérmicos e por micro-ondas de (a) SCRO, (b) SCRM e (c) SCMicro.....	59
Figura 19. Soluções e suspensões preparadas pelas respectivas rotas de síntese descritas.....	59
Figura 20. Difractogramas de raios X dos pós derivados das soluções SGI e SM.....	60
Figura 21. Difractogramas de raios X dos pós derivados da suspensão cristalina SCRO. SCRO (pó) refere-se ao material não calcinado, enquanto SCRO C corresponde ao pó após a calcinação.....	61
Figura 22. Difractogramas de raios X dos pós derivados da suspensão cristalina SCRM. SCRM (pó) refere-se ao material não calcinado, enquanto SCRM C corresponde ao pó após a calcinação.....	64
Figura 23. Difractogramas de raios X dos pós derivados da suspensão cristalina SCMicro. SCMicro (pó) refere-se ao material não calcinado, enquanto SCMicro C corresponde ao pó após a calcinação.....	65
Figura 24. Imagens de MET (a-b; e-f) e HRTEM (c-d; g-h) para os filmes SGI 5C (a-d) e SM 5C (e-f)	68
Figura 25. Medida do espaçamento interplanar e identificação do plano cristalográfico (101) do TiO ₂ anatásio, correspondentes as amostras de HRTEM de (a) SGI 5C e (b) SM 5C.....	69
Figura 26. Áreas selecionadas para as amostras (a) SGI 5C e (c) SM 5C e padrões de difração de elétrons obtidos para as amostras (b) SGI 5C e (d) SM 5C.....	69
Figura 27. Espectros de EDS obtidos para (a) SGI 5C e (b) SM 5C.....	70
Figura 28. Imagens de MET (a-b; e-f) e HRTEM (c-d; g-h) para os filmes finos SCRO 5 (a-d) e SCRO 5C (e-f)	71

Figura 29. Medida do espaçamento interplanar e identificação do plano cristalográfico (101) do TiO ₂ anatásio, correspondentes as amostras de HRTEM de (a) SCRO 5 e (b) SCRO 5C.....	72
Figura 30. Áreas selecionadas para as amostras (a) SCRO 5 e (c) SCRO 5C e padrões de difração de elétrons obtidos para as amostras (b) SCRO 5 e (d) SCRO 5C.....	73
Figura 31. Espectros de EDS obtidos para (a) SCRO 5 e (b) SCRO 5C.....	73
Figura 32. Imagens de MET (a-b; e-f) e HRTEM (c-d; g-h) para os filmes finos SCRM 5 (a-d) e SCRM 5C (e-f)	74
Figura 33. Medida do espaçamento interplanar e identificação do plano cristalográfico (101) do TiO ₂ anatásio e (110) do rutilo, correspondentes as amostras de HRTEM de (a) SCRM 5, (b) SCRM 5C, (c) SCRM 5 e (d) SCRM 5C.....	76
Figura 34. Áreas selecionadas para as amostras (a) SCRM 5 e (c) SCRM 5C e padrões de difração de elétrons obtidos para as amostras (b) SCRM 5 e (d) SCRM 5C.....	77
Figura 35. Espectros de EDS obtidos para (a) SCRM 5 (b) SCRM 5C.....	77
Figura 36. Imagens de MET (a-b; e-f) e HRTEM (c-d; g-h) para os filmes finos SCMicro 5 (a-d) e SCMicro 5C (e-f)	78
Figura 37. Medida do espaçamento interplanar e identificação do plano cristalográfico (101) do TiO ₂ anatásio e (110) do rutilo, correspondentes as amostras de HRTEM de (a) SCMicro 5, (b) SCMicro 5C e (c) SCMicro 5C.....	79
Figura 38. Áreas selecionadas para as amostras (a) SCMicro C e (c) SCMicro 5C e padrões de difração de elétrons obtidos para as amostras (b) SCMicro 5 e (d) SCMicro 5C.....	80
Figura 39. Espectros de EDS obtidos para (a) SCMicro 5 (b) SCMicro 5C.....	80
Figura 40. Imagens de AFM dos filmes finos (a) SGI 5C e (b) SM 5C.....	81
Figura 41. Imagens de AFM dos filmes finos (a) SCRO 5 e (b) SCRO 5C.....	82
Figura 42. Imagens de AFM dos filmes finos (a) SCRM 5 e (b) SCRM 5C.....	83

Figura 43. Imagens de AFM dos filmes finos (a) SCMicro 5 e (b) SCMicro 5C.....	84
Figura 44. Espectros de transmitância dos filmes obtidos e do substrato de borossilicato puro, em que (a) corresponde aos filmes SGI 5C e SM 5C; (b) SCRO 5 e SCRO 5C; (c) SCRM 5 e SCRM 5C; (d) SCMicro 5 e SCMicro 5C.....	86
Figura 45. Espectros de reflectância para os filmes finos obtidos (a) SGI 5C, e SM 5C, (b) SCRO 5 e SCRO 5C, (c) SCRM 5 e SCRM 5C, (d) SCMicro 5 e SCMicro 5C.....	90
Figura 46. Curvas de Tauc para a determinação do <i>band gap</i> óptico das amostras (a) SGI 5C, (b) SM 5C, (c) SCRO 5, (d) SCRO 5C, (e) SCRM 5, (f) SCRM 5C, (g) SCMicro 5, e (h) SCMicro 5C.....	91
Figura 47. Espectros das constantes ópticas n (índice de refração) e k (coeficiente de extinção) para os filmes finos.....	95
Figura 48. Imagem das soluções de rodamina B, em diferentes concentrações, preparadas para as curvas de calibração.....	98
Figura 49. Taxa de fotobranqueamento da solução de rodamina B quando exposta à radiação UV-C.....	99
Figura 50. Pares comparativos da taxa de branqueamento de uma solução de rodamina B quando exposta a radiação UV-C, em que (a) SGI 5C e SM 5C, (b) SCRO 5 e SCRO 5C, (c) SCRM 5 e SCRM 5C, (d) SCMicro 5 e SCMicro 5C.....	100
Figura 51. Porcentagens dos testes de fotodegradação do corante rodamina B na presença dos respectivos filmes de TiO ₂ após 180 minutos de irradiação, já descontando os percentuais de degradação pela fotólise e adsorção.....	101
Figura 52. Porcentagens de fotobranqueamento da solução de rodamina B durante os testes de reuso do catalisador SCMicro 5C.....	103
Figura 53: Porcentagem de degradação após os ciclos de reuso para amostra SCMicro 5C, levando em conta a degradação pela fotólise e adsorção.....	104
Figura 54. Ângulos de contato entre as amostras e uma gota de água destilada antes e após a irradiação com lâmpada UV-C.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Identificação das amostras produzidas a partir de diferentes tipos de recobrimento, número de camadas e calcinação.....	53
Tabela 2. Dados de ângulo 2θ do pico mais intenso, largura à meia altura (FWHM) e tamanho médio de cristalito das amostras de TiO_2 analisadas.....	65
Tabela 3. Valores de rugosidade obtidos para os diferentes filmes finos.....	85
Tabela 4. Valores de <i>band gap</i> óptico correspondentes aos filmes finos preparados nesse trabalho.....	93
Tabela 5. Dados obtidos por elipsometria para os filmes finos de TiO_2	94
Tabela 6. Comparativo entre os valores de band gap obtidos por reflectância difusa e elipsometria para os filmes da rota hidrotérmica e micro-ondas.....	97
Tabela 7. Valores de R^2 obtidos para cada uma das curvas de calibração.....	98
Tabela 8. Valores de R^2 para os testes de reuso do filme SCMicro 5C.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM: microscopia de força atômica

Band gap: banda de energia proibida

BC: banda de condução

Bulk: material com dimensões suficientemente grandes

BV: banda de valência

DRX: difração de raios X

e⁻: elétrons

EDS: espectroscopia por energia dispersiva

Egap: *band gap* óptico

FFT: transformada de Fourier

FWHM: largura à meia altura

h⁺: buracos

HRTEM: microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

hν: energia

IFFT: transformada inversa de Fourier

In situ: no próprio local

k: coeficiente de extinção

LCPNano: Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais da UFMG

M: metal

MET: microscopia eletrônica de transmissão

MSE: erro quadrático médio ou *mean square error*

n: índice de refração

ODS: Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

ONU: Organização das Nações Unidas

P25: dióxido de titânio comercial

R: grupo ligante

R²: coeficiente de determinação

RMS: raiz média quadrada ou *root mean square*

rpm: rotações por minuto

SAED: difração de elétrons em área selecionada

SCMicro 5: filme fino obtido a partir da suspensão cristalina via micro-ondas, com 5 camadas

SCMicro 5C: filme fino obtido a partir da suspensão cristalina via micro-ondas com 5 camadas, calcinado

SCMicro: suspensão cristalina sintetizada via micro-ondas

SCRM 5: filme fino obtido a partir da suspensão cristalina rota modificada, com 5 camadas

SCRM 5C: filme fino obtido a partir da suspensão cristalina rota modificada, com 5 camadas, calcinado

SCRM: suspensão cristalina sintetizada por rota modificada

SCRO 5: filme fino obtido a partir da suspensão cristalina rota original, com 5 camadas

SCRO 5C: filme fino obtido a partir da suspensão cristalina rota original, com 5 camadas, calcinado

SCRO: suspensão cristalina sintetizada pela rota original

SGL 5C: filme fino obtido a partir da solução sol-gel em isopropanol, com 5 camadas e calcinado

SGL: solução sol-gel em isopropanol

SM 5C: filme fino obtido a partir da solução mãe, com 5 camadas e calcinado

SM: solução mãe

TiO₂: dióxido de titânio

TIPT: isopropóxido de titânio IV

UFMG: Universidade Federal de Minas Gerais

UV: ultravioleta

UV-C: faixa da radiação ultravioleta com comprimentos de onda entre 100 e 280 nanômetros

UV-Vis: ultravioleta-visível

Δ : delta

θ : ângulo

2θ : ângulo de Bragg

λ : comprimento de onda

ρ : densidade

Ψ : psi

η : coeficiente de viscosidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 Dióxido de Titânio	26
2.2 Propriedades dos materiais autolimpantes	32
2.3 Rotas sol-gel e hidrotérmica	35
2.4 Filmes finos	39
3. OBJETIVOS	44
4. METODOLOGIA	45
4.1 Limpeza dos substratos de borossilicato	45
4.2 Preparação das suspensões e soluções de TiO₂	45
4.2.1 Solução sol-gel em isopropanol (SGI).....	46
4.2.2 Solução mãe (SM).....	46
4.2.3 Suspensão cristalina – rota original (SCRO).....	47
4.2.4 Suspensão cristalina – rota modificada (SCRM).....	48
4.2.5 Suspensão cristalina – rota micro-ondas (SCMicro).....	49
4.3 Medidas de densidade e coeficiente de viscosidade das soluções e suspensões	50
4.4 Preparação dos filmes finos de TiO₂	51
4.5 Caracterização dos filmes obtidos	53
4.5.1 Difração de raios X (DRX).....	53
4.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	53
4.5.3 Microscopia de força atômica (AFM).....	54
4.5.4 Espectroscopia na região do UV-Vis em modo transmitância.....	54
4.5.5 Espectroscopia de reflectância difusa.....	54

4.5.6 Elipsometria espectroscópica.....	55
4.6 Testes de aplicação.....	56
4.6.1 Testes fotocatalíticos.....	56
4.6.2 Medidas de ângulo de contato.....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1 Obtenção dos filmes finos.....	58
5.2 Difração de raios X (DRX).....	60
5.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	67
5.4 Microscopia de força atômica (AFM).....	81
5.5. Espectroscopia na região do UV-Vis em modo transmitância.....	85
5.6 Espectroscopia de reflectância difusa.....	90
5.7 Elipsometria espectroscópica.....	94
5.8 Testes de aplicação.....	97
6. CONCLUSÕES.....	108
REFERÊNCIAS.....	110

1. INTRODUÇÃO

O progresso econômico e tecnológico intensificado nas últimas décadas está intrinsecamente relacionado ao aumento dos impactos ambientais adversos. A rápida e crescente urbanização, a industrialização, o aumento populacional, a dependência de fontes não renováveis de energia e a incessante exploração de recursos naturais estão entre os principais fatores que provocam grandes impactos no meio ambiente [RASHID *et al.*, 2024].

Os corpos d'água, por exemplo, sofrem diariamente com o descarte de subprodutos gerados por atividades humanas e industriais [RASHID *et al.*, 2024]. Estima-se que a indústria têxtil seja responsável por mais de 17% da poluição dos recursos hídricos e os corantes, por sua vez, apresentam alta resistência à degradação. Portanto, é preciso encontrar técnicas eficientes para tratar águas residuais contaminadas [SHARMA *et al.*, 2018].

O desenvolvimento social, urbano, econômico e industrial está naturalmente vinculado à disponibilidade e ao consumo de energia, sendo este um elemento essencial para a consolidação de processos produtivos e logísticos. Nesse contexto, os combustíveis fósseis ainda representam a principal matriz energética global, devido à sua alta densidade energética e ampla infraestrutura de produção e distribuição. Entretanto, por se tratar de uma fonte não renovável e emissora de gases estufa, responsáveis por alterações climáticas, a energia derivada dos combustíveis fósseis têm sido uma constante fonte de preocupação. Com isso, surge a necessidade de investir em fontes limpas e renováveis de energia, possibilitando a diversificação da matriz energética [HOU *et al.*, 2023].

Logo, diante dos problemas mencionados, fica evidente a necessidade do surgimento de novas tecnologias capazes de contribuir para soluções de problemas ambientais. Nesse contexto as nanopartículas surgem como protagonistas, tendo ganhado enorme visibilidade e popularidade nos últimos anos, devido a possibilidade do desenvolvimento de novos nanomateriais e o seu uso em remediações ambientais. As nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), um dos materiais mais amplamente estudados, tem alto potencial para aplicação em fotocatalise, energia solar, baterias íon-lítio, células solares sensibilizadas por corantes, supercapacitores, materiais autolimpantes, sensores e marcadores biológicos, além do seu uso como pigmento

[PALAJONNALA NARASIAH *et al.*, 2022; ŽERJAV *et al.*, 2022; DIAMANTOPOULOS *et al.*, 2020].

Descoberto no século XVIII, o dióxido de titânio (TiO_2) teve seu uso inicialmente restrito à função de pigmento branco. No entanto, graças às suas propriedades físico-químicas como elevada estabilidade química, expressiva atividade fotocatalítica sob irradiação UV e custo relativamente baixo, esse semicondutor passou a ser amplamente explorado em diversas aplicações tecnológicas e ambientais [NAGARAJ *et al.*, 2025; DIAMANTOPOULOS *et al.*, 2020; RAHIMI *et al.*, 2016]. Entretanto, o seu uso pode ser limitado em algumas situações devido ao seu elevado valor de banda de energia proibida (*band gap*), baixa área superficial e rápida recombinação dos pares elétron-buraco (e^-/h^+) formados [XIE *et al.*, 2022; NAGARAJ *et al.*, 2019].

Apesar dessas limitações, o TiO_2 e nanomateriais a base desse óxido seguem amplamente utilizados. Portanto, é de se esperar que os esforços se concentrem em contornar tais limitações [GATOU *et al.*, 2024].

Em se tratando de materiais autolimpantes, o TiO_2 se destaca pelo fato de possibilitar a ocorrência da fotocatalise e hidrofiliçidade ao mesmo tempo, na superfície de um filme fino. Além disso, a possibilidade de poder tornar a sua superfície superhidrofílica é algo bastante positivo. Materiais fotocatalisadores utilizados para recobrimentos possuem a capacidade de decompor contaminantes orgânicos quando entram em contato com sua superfície. E a hidrofiliçidade ou superhidrofiliçidade faz com que a água se espalhe mais facilmente pelo material, formando uma fina camada que auxilia na remoção de resíduos, permitindo que a superfície seja limpa, por exemplo, pela água da chuva. Portanto, é notável o grande potencial do TiO_2 como material essencial na elaboração de filmes finos funcionais, abrindo caminho para diversas aplicações tecnológicas [McDONALD e CUI, 2011; EUVANANONT *et al.*, 2008; GUAN, 2005; FUJISHIMA *et al.*, 2000].

Este trabalho apresenta uma breve revisão bibliográfica abordando o dióxido de titânio (TiO_2), com ênfase em nanopartículas e filmes finos com propriedades autolimpantes. São discutidos os principais métodos de síntese, técnicas de recobrimento e potenciais aplicações ambientais. Na sequência, estão descritos os objetivos, a metodologia empregada, os principais resultados obtidos e as conclusões.

De forma geral, o estudo teve como propósito investigar e caracterizar nanorecobrimientos de TiO_2 , com foco em suas propriedades físico-químicas.

Além disso, foi desenvolvido com foco em seis dos dezessete Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS), propostos pela Organização das Nações Unidas (ONU), conforme destacados pela Figura 1



Figura 1. Objetivos do Desenvolvimento Sustentável que são contemplados por este trabalho (Adaptado de: Nações Unidas, 2015).

De acordo com a Agenda 2030, elaborada pela ONU, os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável representam um chamado às ações globais para erradicar a pobreza, promover a paz e garantir prosperidade para as pessoas em todo o mundo, além de impulsionar iniciativas importantes voltadas à proteção do meio ambiente e do clima (NAÇÕES UNIDAS, 2015)

A pesquisa aqui desenvolvida contribui diretamente para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) ao focar no estudo e desenvolvimento de materiais à base de nanopartículas de TiO_2 , com potenciais aplicações ambientais. Revestimentos em módulos fotovoltaicos à base de TiO_2 visam melhorar a eficiência de conversão energética dos painéis solares, representando um avanço positivo para a diversificação da matriz energética e a redução da emissão de poluentes provenientes de fontes não renováveis de energia, estando em consonância, portanto, com os ODS 7, 9, 11, 12 e 13.

Os materiais desenvolvidos neste trabalho também se mostraram promissores na degradação de um poluente emergente que pode estar presente em corpos d'água, contribuindo, assim, para o cumprimento do ODS de número 6.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é classificado como um óxido metálico semicondutor, de ocorrência natural. Além disso, é um material cerâmico, que possui diversas e distintas aplicações, se apresentando predominantemente em três formas cristalinas: anatásio, rutilo e bruquita, conforme ilustrado pela Figura 2 [DAS *et al.*, 2022; RACOVITA, 2022]. Descoberto no final do século XVIII e com o início de sua produção comercial na década de 1920, o TiO_2 vem sendo amplamente empregado como pigmento, revestimentos, agente com propriedades bactericidas, bem como componente de superfícies autolimpantes [RAHIMI *et al.*, 2016; CHEN e MAO, 2007].

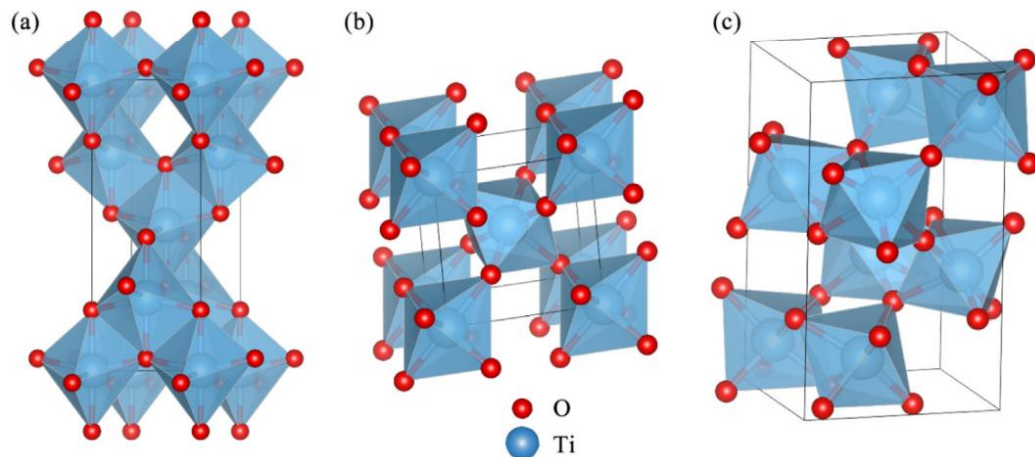


Figura 2. Células unitárias correspondentes às estruturas cristalinas do TiO_2 (a) anatásio, (b) rutilo e (c) bruquita (ZU *et al.*, 2021).

Entretanto, desde que Fujishima e Honda relataram pela primeira vez, em 1972, que a fotodegradação de moléculas de água, poderia ocorrer em um eletrodo de TiO_2 , sob irradiação de luz UV, a propriedade fotocatalítica do dióxido de titânio vem sendo largamente estudada, proporcionando ao óxido novas aplicações, voltadas para remediação ambiental e eficiência energética [CHEN e MAO, 2007; FUJISHIMA e HONDA, 1972].

Em especial, as nanopartículas de TiO_2 vêm assumindo um protagonismo e têm se mostrado promissoras quando associadas ao desenvolvimento de novas tecnologias devido, principalmente, ao custo acessível, estabilidade, boa atividade fotocatalítica e a alta fotoestabilidade [ARUN *et al.*, 2023; GOULART *et al.*, 2020;

NOGUEIRA e JARDIM, 1998]. O TiO_2 já foi amplamente classificado como um material atóxico, considerado seguro tanto para o ser humano quanto para o meio ambiente, o que elevou ainda mais sua utilização. No entanto, esse conceito tem sido questionado e revisado, especialmente no que diz respeito à exposição humana, após descobertas recentes associarem nanopartículas de TiO_2 a potenciais riscos pulmonares [THAKUR *et al.*, 2024].

Os semicondutores são amplamente utilizados em aplicações fotocatalíticas. Estruturalmente, esses materiais apresentam uma banda de valência (BV), de energia mais baixa, no qual os elétrons estão localizados, e uma banda de condução (BC), de mais alta energia. Entre essas duas bandas existe uma lacuna de energia, conhecida como banda de energia proibida (*band gap*), cujo valor corresponde exatamente à diferença energética entre a banda de valência e a banda de condução. Quando o material é irradiado com energia compatível ou superior ao seu valor de *band gap* os elétrons da banda de valência são fotoexcitados e migram para a banda de condução, formando pares elétron-buraco (e^-/h^+), os quais são responsáveis pela ocorrência da atividade fotocatalítica, conforme esquematizado na Figura 3 [KANG *et al.*, 2019].

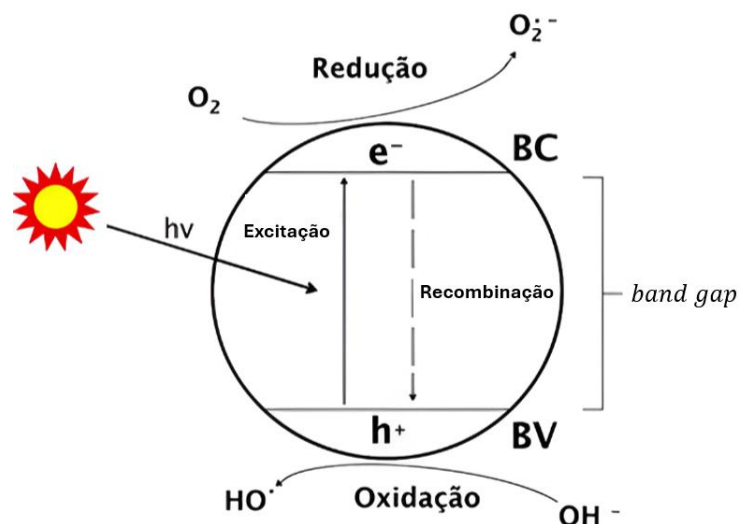
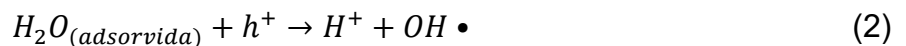


Figura 3. Esquematização da formação dos pares elétron-buraco (e^-/h^+) a partir da absorção de energia em um material semicondutor (Adaptado de Pandoli *et al.*, 2015).

O mecanismo da fotodegradação promovido pelo TiO_2 baseia-se na geração de radicais livres reativos, formados a partir da incidência de luz. Os buracos (h^+) gerados na BV, em decorrência da promoção do elétron (e^-) para a BC, possuem enorme capacidade de oxidar outras espécies, uma vez que a ausência dos elétrons

os faz atuar como bons agentes redutores. Em contrapartida, os elétrons presentes na BC atuam como agentes oxidantes, ou seja, possuem alto potencial de redução de outras espécies [JIANG *et al.*, 2021].

Resumidamente, o par elétron-buraco (e^-/h^+) é formado conforme representado pela Equação 1. Os buracos podem reagir com a água (H_2O) adsorvida na superfície do catalisador ou então com íons hidróxido (OH^-), formando radicais hidroxila (OH^\bullet), de acordo com as Equações 2 e 3. Os elétrons, por sua vez, reagem com moléculas de oxigênio (O_2) presentes na atmosfera e as reduzem ao radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$), que ainda pode reagir com prótons (H^+) e formar radicais peróxidos (HO_2^\bullet), como indica as Equações 4 e 5. Dessa forma, compostos orgânicos podem sofrer degradação oxidativa ou clivagem redutiva ao reagir com as espécies radicalares [JIANG *et al.*, 2021; FUJISHIMA e HONDA, 1972].



A atividade fotocatalítica do TiO_2 apresenta dependência direta em relação ao seu *band gap*, embora não seja o único fator de influência [FREYRIA *et al.*, 2020; ZARHRI *et al.*, 2020]. Isso implica que a absorção do TiO_2 se restringe a comprimentos de onda (λ) correspondentes a energias entre 3,0 e 3,4 eV ($\lambda < 380$ nm), faixa que compreende a radiação ultravioleta, responsável por apenas cerca de 4% do espectro solar. Assim, a ativação fotocatalítica do TiO_2 depende da presença de radiação UV. [FREYRIA *et al.*, 2020; DONG *et al.*, 2015]. Além disso, a curta distância de difusão dos portadores de carga, que favorece a recombinação rápida dos pares elétron-buraco (e^-/h^+), também é capaz de influenciar e muitas vezes reduzir significativamente sua eficiência fotocatalítica [FREYRIA *et al.*, 2020].

Ganguly *et al.* (2015), relataram que a taxa de recombinação e^-/h^+ pode ser atenuada a partir do aumento da cristalinidade do material fotocatalisador, uma vez que os defeitos cristalinos diminuem e conseqüentemente reduzem regiões de

aprisionamento e recombinação. A área superficial de um material semiconductor também é de grande importância para as reações de oxidação e redução durante a fotocatalise. A medida em que o tamanho de uma partícula é reduzido, observa-se um aumento significativo nessa área, o que tende a facilitar a ocorrência das reações e melhorar o desempenho da fotocatalise do TiO₂ quando em escala nanométrica [CHEN e MAO, 2007]. Entretanto, existe certa divergência na literatura quanto à definição de um tamanho ideal para máxima atividade fotocatalítica. Estudos apontam tanto partículas muito pequenas, com cerca de 3 nm, quanto partículas maiores, em torno de 30 nm, como eficientes sob diferentes condições e sistemas reacionais [ALMQUIST, 2010].

Li *et al.* (2020), concluíram experimentalmente que as nanopartículas entre 10 nm e 20 nm apresentaram as maiores porcentagens de degradação de materiais orgânicos. Kočí *et al.* (2009) relataram que nanopartículas de 14 nm tiveram melhor desempenho na redução fotocatalítica de moléculas de CO₂. Já Krýsa *et al.* (2004) mostraram que nanopartículas entre 3 nm e 4 nm tiveram a fotoatividade reduzida quando comparadas com nanopartículas de 15 nm do TiO₂ comercial (P25). Os autores atribuíram a redução na atividade fotocatalítica à maior aglomeração das menores partículas (3 nm e 4 nm), uma vez que a amostra P25 apresentou um menor grau de aglomeração.

Para a fase rutilo, o valor típico de *band gap* é de aproximadamente 3,0 eV, enquanto para anatásio tal valor aumenta para 3,2 eV e, por sua vez, para a fase bruquita, o valor de *band gap* é comumente reportado próximo de 3,4 eV [FREYRIA *et al.*, 2020]. No entanto, a fase cristalina do nanocristal pode influenciar significativamente suas propriedades ópticas e eletrônicas, especialmente em função de efeitos de confinamento quântico, os quais podem induzir alterações nos valores da banda proibida [SADIA *et al.*, 2024].

O rutilo, embora seja a forma mais estável termodinamicamente do TiO₂, apresenta atividade fotocatalítica reduzida se comparado à fase anatásio [SCLAFANI e HERRMANN, 1996; AMANO *et al.*, 2022]. Essa limitação torna-se particularmente evidente na presença de oxigênio (O₂). A explicação para o fato gira em torno de que o O₂ precisa estar adsorvido na superfície do catalisador para que ocorra a reação de redução e formação dos radicais. Entretanto, a quantidade de O₂ adsorvida depende

do nível de hidroxilação da superfície, característica fortemente influenciada pela rota de síntese. De modo geral, o rutilo obtido em altas temperaturas tende a apresentar baixa hidroxilação, o que compromete a adsorção de O₂ e, conseqüentemente, reduz sua atividade fotocatalítica. Além disso, nanopartículas de rutilo formadas em temperaturas mais altas costumam ter área superficial menor, o que limita ainda mais a eficiência das reações. Por fim o rutilo também exibe baixa mobilidade eletrônica se comparado a da anatase, dificultando o transporte dos portadores de carga e favorecendo sua recombinação. [AMANO *et al.*, 2022; OHNO *et al.*, 2001; SCLAFANI e HERRMANN, 1996].

Apesar de a fase anatásio apresentar um *band gap* maior que a do rutilo, sua atividade fotocatalítica é mais eficiente. Embora o aumento da largura da banda proibida reduza a faixa de comprimentos de onda absorvíveis, esse efeito também pode elevar a posição da banda de valência, favorecendo a transferência de elétrons do semicondutor para as moléculas adsorvidas na superfície [LUTTRELL *et al.*, 2014]. Além disso, é bem estabelecido que a eficiência de um processo fotocatalítico está intimamente relacionada à capacidade dos portadores de carga, elétrons e buracos, migrarem até a superfície do semicondutor, onde participam das reações de oxirredução. No caso do rutilo, a presença de armadilhas eletrônicas profundas e a mobilidade eletrônica reduzida dificultam e prejudicam o transporte dos elétrons para a superfície. Como consequência, muitos desses elétrons ficam aprisionados no interior da estrutura cristalina, aumentando a probabilidade de recombinação com os buracos antes que possam ser consumidos durante as reações. Esse mecanismo limita significativamente o desempenho fotocatalítico do rutilo [ŽERJAV *et al.*, 2022; LUTTRELL *et al.*, 2014].

Além disso, semicondutores com lacuna de banda indireta, como a anatásio, tendem a apresentar tempos de vida mais longos para os portadores de carga, tornando a recombinação menos provável de acontecer imediatamente. Em compensação semicondutores com lacuna de banda direta, como o rutilo, tendem a ter tempos de vida de portadores de carga mais curtos. A recombinação tende a ocorrer de forma mais rápida e eficiente [LUTTRELL *et al.*, 2014].

Por essas razões e também por apresentar bons resultados diante da degradação oxidativa de poluentes orgânicos presentes tanto no ar quanto na água,

a fase cristalina anatásio do TiO_2 tem sido mais estudada do que rutilo para essa finalidade [AMANO *et al.*, 2022].

A síntese da bruquita pura, sem rutilo ou anatásio, é mais complexa, o que fez com que essa fase cristalina fosse de menor interesse para as pesquisas. Contudo, observa-se um crescente aumento nas pesquisas voltadas à síntese da bruquita, dado seu potencial promissor como material ativo em aplicações fotocatalíticas. [DI PAOLA *et al.*, 2013].

Outra importante característica do TiO_2 está relacionada ao fato desse semicondutor apresentar propriedades relacionadas a fenômenos de superfície. Em filmes finos por exemplo, a superfície do catalisador pode se tornar superhidrofílica (ângulo entre a gota e superfície $\theta < 10^\circ$) por fotoindução, conforme representado pela Figura 4. A superhidrofilicidade induzida expandiu ainda mais as possibilidades de aplicação do TiO_2 como revestimentos de superfícies autolimpantes, entre outros [BHARTI *et al.*, 2016; TAKEUCHI *et al.*, 2009].

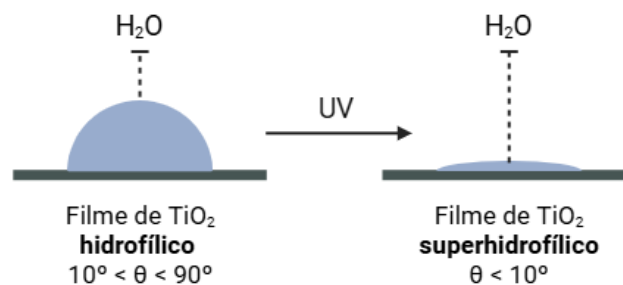


Figura 4. Mudanças da característica de uma superfície observada para um filme fino de TiO_2 puro após incidência de luz UV (Fonte: autoria própria)

Geralmente, revestimentos a base de TiO_2 tem grande utilização como materiais hidrofílicos. No entanto, os filmes puros desse óxido podem ter sua aplicação restrita em alguns casos, já que na ausência de radiação UV a hidrofilicidade do TiO_2 é consideravelmente reduzida, uma vez que os pares elétron-buraco (e^-/h^+) se combinam em uma velocidade alta. Entretanto, para muitas aplicações, como superfícies autolimpantes, espelhos para carros e até fachadas de edifícios, é desejável que a superfície seja hidrofílica, tornando fundamental o controle rigoroso dos parâmetros que garantam a manutenção dessa característica [BHARTI *et al.*, 2016].

Apesar das limitações, o TiO_2 continua sendo amplamente usado como fotocatalisador em reações que envolvem oxidação e redução em sua superfície. Portanto, diversos estudos vêm sendo realizados buscando soluções para contornar ou amenizar as limitações supracitadas [DONG *et al.*, 2015].

2.2 Propriedades dos materiais autolimpantes

O desenvolvimento de materiais autolimpantes de alta eficiência constitui uma área de pesquisa em crescente expansão, impulsionada pelas inúmeras aplicações em superfícies expostas a ambientes externos. Tais materiais apresentam propriedades físico-químicas que possibilitam a remoção espontânea de contaminantes sólidos ou orgânicos, principalmente por meio do escoamento de água, como a proveniente da chuva. Essa funcionalidade está diretamente relacionada a características como superhidrofilicidade, fotocatalise e micro/nanoestruturação da superfície [BANERJEE *et al.*, 2015]. Quando superfícies entram em contato com a água, a molhabilidade se torna uma propriedade relevante para análise. A princípio, é possível molhar qualquer superfície, mas algumas exibem baixa interação com a gota de água, enquanto outras apresentam grande afinidade e se molham com facilidade [PARVATE *et al.*, 2020].

Em módulos fotovoltaicos, por exemplo, a presença de um recobrimento autolimpante é altamente relevante, pois o acúmulo de sujeira ao longo do tempo pode reduzir em até 30% a eficiência dos painéis solares. Nesse contexto, materiais autolimpantes têm sido desenvolvidos com o objetivo de mitigar esse problema, e os recobrimentos à base de TiO_2 se destacam como soluções promissoras para essa aplicação [NEVES *et al.*, 2021].

Caracterizações por ângulo de contato são capazes de fornecer características sobre a molhabilidade de uma superfície. Se o ângulo (θ) entre a gota de água e a superfície for maior que 90° ($\theta > 90^\circ$) o material possui uma superfície hidrofóbica. Para valores de $\theta > 150^\circ$, a classificação passa a ser superhidrofóbico. E caso os resultados obtidos sejam $10^\circ < \theta < 90^\circ$ e $\theta < 10^\circ$, as superfícies serão hidrofílicas ou superhidrofílicas, respectivamente [BANERJEE *et al.*, 2015], conforme indica a Figura 5. Existem também alguns autores na literatura que consideram uma superfície superhidrofílica quando $\theta < 5^\circ$, como exemplo podemos mencionar os trabalhos de

Eshaghi *et al.* (2011) e Nakamura *et al.* (2002). Para este trabalho, as superfícies superhidrofílicas serão consideradas para ângulos menores que 10° .

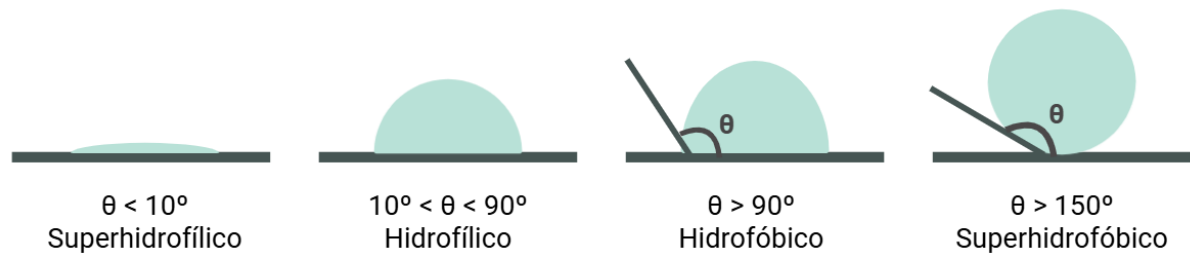


Figura 5. Relação dos valores de ângulo de contato com a classificação das superfícies (Fonte: autoria própria).

Em superfícies hidrofílicas a água tem facilidade de se espalhar e durante o espalhamento é capaz de proporcionar a lavagem dos contaminantes. Para as superfícies hidrofóbicas, o mecanismo consiste no rolamento da gota de água, que, por não interagir de forma eficiente, consegue arrastar os poluentes, o que também torna a superfície autolimpante [BANERJEE *et al.*, 2015]. A representação das superfícies e as respectivas interações com as gotas de água estão representadas pela Figura 6.

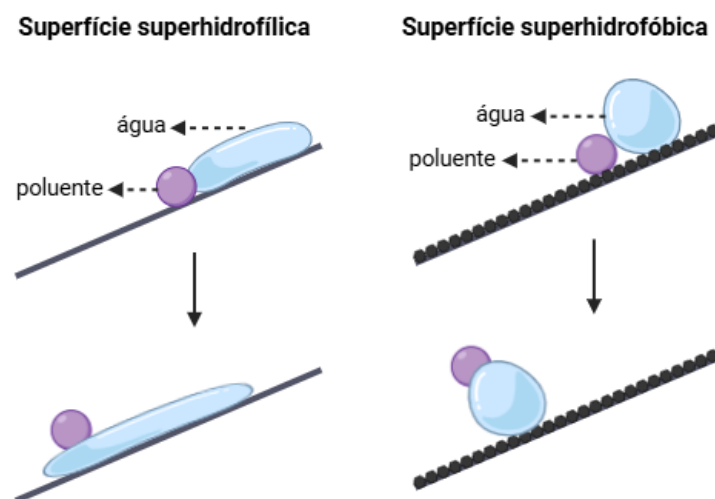


Figura 6. Esquema representativo de molhabilidade e autolimpeza de recobrimentos contaminados com poluentes sólidos, que possuem superfícies superhidrofílicas e superfícies superhidrofóbicas (Fonte: autoria própria).

Em 1999, Watanabe e colaboradores concluíram que superfícies mais hidrofílicas podem ser obtidas a partir da incidência de luz UV, que origina os pares elétron-buraco e também vacâncias de oxigênio. De forma geral, os buracos formados

e não consumidos durante a formação de espécies radicalares são capazes de provocar uma reação diretamente com a superfície do TiO_2 , deixando uma lacuna de oxigênio, enquanto os elétrons provocam a redução do Ti^{4+} para Ti^{3+} . E então, através de uma adsorção dissociativa, a água consegue ocupar esse espaço vazio e os grupos OH tornam a superfície superhidrofílica. Na ausência de luz UV, o O_2 presente no ar atmosférico volta a ocupar o lugar dos grupos OH e o material perde sua superhidrofiliabilidade, conforme ilustrado pela Figura 7 [NAKATA e FUJISHIMA, 2012; NAKAMURA *et al.*, 2002; WATANABE *et al.*, 1999; WANG *et al.*, 1998].

Watanabe *et al.* (1999), também observaram que a água interage melhor com superfícies que possuem oxigênios em ponte (Ti-O-Ti), uma vez que apresentam maior reatividade. Sendo assim, as hidroxilas formadas em superfícies que não possuem oxigênios em ponte são menos estáveis do que aquelas formadas em superfícies que possuem esse tipo de oxigênio. Essa diferença afeta a molhabilidade da superfície, fazendo com que o aumento da hidrofiliabilidade seja mais lenta sob luz UV, ao passo de que o retorno a um estado de menor hidrofiliabilidade ocorra mais rapidamente quando a iluminação é removida. Isso significa que a estrutura cristalina também é capaz de influenciar nos fenômenos de superfície [NAKAMURA *et al.*, 2002; WATANABE *et al.*, 1999]. A Figura 7 representa o fenômeno que ocorre na superfície do TiO_2 a partir da incidência de radiação UV e também mostra a reversibilidade do processo ao remover a fonte de radiação.

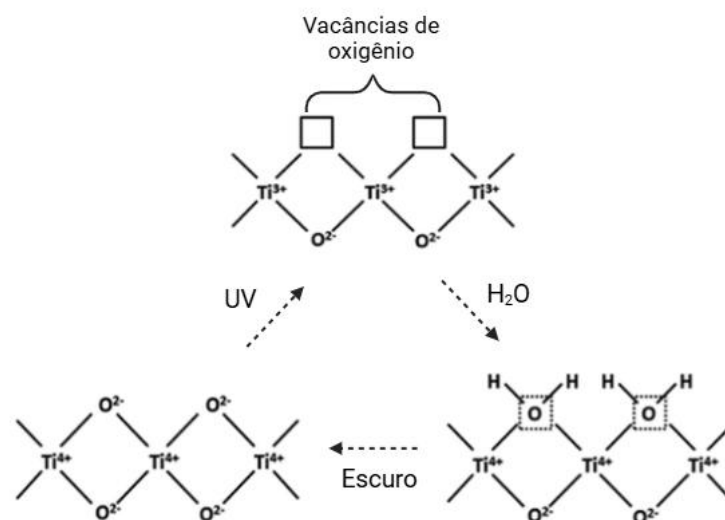


Figura 7. Hidrofiliabilidade induzida por incidência de radiação UV na superfície do semicondutor TiO_2 (Adaptado de Wei *et al.*, 2023)

A rugosidade de um material está relacionada a variações de superfície em escalas muito pequenas, da ordem de micrômetros ou nanômetros. Ela pode surgir durante etapas da síntese, ou ao modificar a superfície do material propositalmente. À medida em que a rugosidade diminui, mais lisa é aquela superfície [ZENG *et al.*, 2025]. A molhabilidade de um material também é influenciada por variações da rugosidade da superfície. Para superfícies que exibem baixa rugosidade, é amplamente aceita a justificativa de que a molhabilidade ocorre em função das vacâncias de oxigênio formadas a partir da incidência de luz e o ângulo de contato pode ser calculado por uma equação proposta por Young, em 1805, que prevê um equilíbrio mecânico entre tensões de superfícies sólido-ar, sólido-líquido e líquido-ar. Entretanto, a equação de Young só funciona de maneira adequada para superfícies ideais, que possuem, dentre as principais características, superfícies lisas, homogêneas e não reativas. Como poucos materiais seguem o conceito de idealidade, outras teorias surgiram para explicar o fenômeno de maneira mais abrangente [ZENG *et al.*, 2025; BHARTI *et al.*, 2016; CHAU *et al.*, 2009].

Acredita-se que o cientista Robert Wenzel tenha sido o primeiro a estudar a relação de uma superfície rugosa com o ângulo de contato. Ele observou que a rugosidade da superfície potencializava o comportamento da gota: em superfícies hidrofóbicas, a gota se comportava de forma ainda mais hidrofóbica, e o mesmo efeito era observado para superfícies hidrofílicas, no qual o caráter hidrofílico parecia ser ainda maior. O seu modelo leva em consideração que a gota é capaz de molhar e penetrar nas irregularidades da superfície. Outro modelo também foi proposto por Cassie-Baxter, que surgiu como um complemento para o modelo de Wenzel, e descreve o comportamento de uma gota que não penetra em superfícies porosas ou rugosas. Para Cassie, quando a gota de água rola sobre a superfície, sem aderência, ela apresenta um comportamento hidrofóbico. Por outro lado, se a gota se adere a superfície, nota-se um comportamento hidrofílico [ZENG *et al.*, 2025; BHARTI *et al.*, 2016; CHAU *et al.*, 2009].

2.3 Rotas sol-gel e hidrotérmica

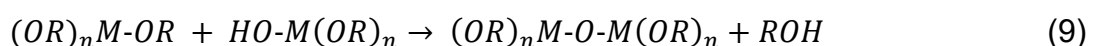
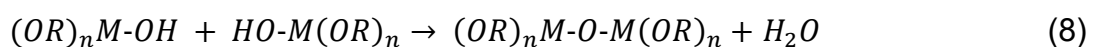
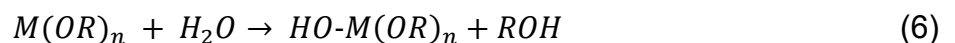
As primeiras descobertas sobre o processo sol-gel aconteceram no século XIX, com estudos de Ebelman, em 1846. Mais especificamente, foi observado que um gel se formava quando o precursor tetracloreto de silício (SiCl_4) era exposto ao ar. Algum

tempo depois, a obtenção desse mesmo gel foi associada a umidade do ar, uma vez que seria suficiente para provocar uma reação de hidrólise do SiCl_4 , seguida de um processo de condensação. Como consequência do estudo pioneiro, o interesse na rota-sol gel tornou-se evidente, motivando diversos outros trabalhos nessa área [NAVAS *et al.*, 2021; DANKS *et al.*, 2016].

Segundo Brinker e Scherer (1990), podemos definir um coloide como uma suspensão cuja fase dispersa apresenta partículas da ordem de tamanho variando 1 a 1000 nm e que realizam movimento browniano. As suspensões coloidais existem de formas distintas, a depender do dispersante e da fase dispersa. Um aerossol, por exemplo, possui partículas dispersas em um gás, enquanto uma emulsão consiste em pequenas gotas de um líquido em outro líquido. Já um sol, é definido pela presença de partículas sólidas dispersas em um líquido dispersante. A partir desses coloides tanto polímeros quanto materiais cerâmicos podem ser obtidos [BRINKER e SCHERER, 1990].

No processo sol-gel, portanto, um coloide (sol) é transformado em uma rede sólida (gel), a partir de precursores variados. Entretanto, é comum que esses precursores sejam alcoóxidos metálicos, como o isopropóxido de titânio IV, uma vez que conseguem ser hidrolisados com facilidade pela água. Essa tendência está relacionada com o fato de que os metais são consideravelmente menos eletronegativos que o oxigênio, o que torna as ligações M-O-C (metal-oxigênio-cadeia carbônica) mais polarizadas, elevando as taxas e reduzindo a dificuldade de ocorrência da hidrólise [ESPOSITO, 2019; BRINKER e SCHERER, 1990].

De maneira geral, podemos resumir as principais reações que ocorrem em uma síntese sol-gel, a partir de um alcoóxido, da seguinte forma [BRINKER e SCHERER, 1990]:



em que M corresponde a um metal (ou semimetal) e R um grupo ligante. Caso R seja um radical alquila, o grupo OR será, portanto, um alcóxi e ROH será um álcool correspondente. As Equações 6 e 7 correspondem a hidrólise do precursor. Na Equação 6, especificamente, nem todos os grupos OR foram substituídos por grupos OH, o que pode ser explicado por uma menor quantidade de água ou do catalisador presente no meio reacional. Entretanto, caso essas quantidades sejam suficientemente altas, a hidrólise tende a ser completa, o que significa que todos os grupos OR tendem a ser substituídos, conforme a Equação 7. Já as Equações 8 e 9 se referem a etapa de condensação, que pode ocorrer entre duas moléculas parcialmente hidrolisadas, liberando água (Equação 8) ou entre uma molécula parcialmente hidrolisada e o alcóxido, liberando um álcool (Equação 9). A medida em que as reações de hidrólise e condensação acontecem, o sol, caracterizado por um aglomerado de espécies poliméricas em crescimento é formado. Posteriormente, ocorre a formação do gel, que corresponde a uma estrutura polimérica tridimensional que se originou de ligações químicas estabelecidas entre os aglomerados. A partir desse ponto nota-se um significativo aumento da viscosidade do sol-gel [ESPOSITO, 2019; BRINKER e SCHERER, 1990]. A Figura 8 esquematiza as etapas de síntese de um sol-gel.



Figura 8. Esquema simplificado das etapas de obtenção de um sistema sol-gel (Fonte: autoria própria).

A rota sol-gel tem se destacado devido ao seu baixo custo e enorme versatilidade em relação ao produto final, que incluem filmes finos, nanopartículas, fibras, dentre outros. Além disso, possibilita um bom controle de parâmetros e propriedades durante a síntese, como: pH, temperatura, rugosidade, área superficial, tamanho de partículas, além de fornecer materiais de alta qualidade [NAVAS *et al.*, 2021; DESHMUKH *et al.*, 2020].

Em um contexto geológico, entender como os minerais se formam na natureza, sob altas pressões e temperatura (em relação a outros métodos de síntese) e na

presença de água, foi algo fundamental para o desenvolvimento da rota hidrotérmica. Em 1945, Schafthaul teve êxito ao obter cristais de quartzo através de ácido salicílico e a partir daí a técnica foi se tornando útil para reproduzir reações que já ocorriam na natureza, o que levou a sua popularidade e difusão. Em 1892 Karl Josef Bayer proporcionou a primeira aplicação comercial da rota ao obter hidróxido de alumínio por lixiviação da bauxita [BYRAPPA e YOSHIMURA, 2001; MOREY, 1953].

Ao longo do tempo, várias definições para a síntese hidrotérmica já foram propostas, mas nunca de forma consensual. Diante disso, Byrappa e Yoshimura (2001), sugeriram uma definição mais ampla e abrangente, sendo que qualquer reação heterogênea que ocorra na presença de um solvente, em temperatura maior do que a ambiente, com pressões acima de 1 atm e sob sistema fechado, pode ser considerada uma rota hidrotérmica [BYRAPPA e YOSHIMURA, 2001].

Em se tratando da síntese hidrotérmica, podemos considerar um método vantajoso por necessitar de temperaturas relativamente baixas para a cristalização do material, dispensando tratamentos térmicos adicionais como a calcinação, por exemplo. Além disso, o método hidrotérmico de síntese destaca-se por seu baixo impacto ambiental, uma vez que ocorre em sistemas fechados e se utiliza água como solvente. Durante essa rota, também é possível controlar as variáveis da reação, o que afeta diretamente a característica do produto obtido. Solvente utilizado, tempo de envelhecimento de uma solução, temperatura e pressão são alguns dos fatores que afetam desde o tamanho da partícula até a fase cristalina do produto final [SAIF *et al.*, 2012].

É comum encontrar publicações na literatura que associam o método sol-gel e o hidrotérmico. No trabalho publicado por Mohammadnezhad e Amini (2016), nanopartículas de TiO_2 na fase anatásio foram obtidas a partir de uma solução sol-gel, seguida de um tratamento hidrotérmico a 200 °C. Langlet e colaboradores (2003), também obtiveram sucesso ao sintetizar nanocristais de TiO_2 por uma combinação entre as rotas sol-gel e hidrotérmica. Nesse caso, a síntese aconteceu em 150 °C, uma temperatura ainda mais baixa do que a proposta pelo trabalho anteriormente citado.

As síntese hidrotérmica para o TiO_2 apresenta muitas vantagens, das quais vale a pena destacar a baixa temperatura de obtenção da fase cristalina anatásio,

reconhecida pelo seu bom desempenho em fotocatalise, a formação de nanocristais com poucos defeitos e grande área superficial, alto grau de pureza do produto obtido e também apresenta vantagens em relação ao custo-benefício [MAMAGHANI *et al.*, 2019; BYRAPPA e ADSCHIRI, 2007; YU *et al.*, 2006]. A necessidade de tecnologias sustentáveis cresce a cada dia e, nesse contexto, os nanomateriais apresentam propriedades interessantes e diversas possibilidades de aplicação. Portanto, é necessário focar em rotas de síntese de baixo impacto ambiental e que se mostrem eficientes na obtenção do produto final. Sendo assim, as rotas sol-gel e hidrotérmica tem se mostrado promissoras para a obtenção de novos nanomateriais [BAIG *et al.*, 2021; DARR *et al.*, 2017].

2.4 Filmes finos

Os filmes finos podem ser definidos como camadas de um recobrimento, cuja espessura é da ordem de nanômetros (ou micrômetros), que são depositadas ao longo de um substrato [SAKTHINATHAN *et al.*, 2025]. Os filmes finos correspondem ao produto mais antigo produzido a partir de uma rota sol-gel [BRINKER e SCHERER, 1990]. No decorrer dos anos, vêm sendo utilizados com finalidades distintas, incluindo recobrimentos ópticos, remediação ambiental, superfícies autolimpantes, produção de dispositivos eletrônicos e até mesmo em peças de arte para decoração. Entretanto, como se trata de um material útil tanto para indústria quanto para o meio acadêmico, muitas pesquisas ainda são desenvolvidas, uma vez que a forma como o filme é produzido, além da sua composição, podem ser determinantes para a sua aplicação [PANT *et al.*, 2019; WASA, 2015].

Em relação aos materiais *bulk*, os filmes finos apresentam uma vantagem quanto a necessidade de menor consumo de matérias primas, incluindo reagentes tóxicos, uma vez que a deposição do material ocorre somente na superfície. Além disso, os filmes finos podem ser obtidos a partir do recobrimento de vários substratos distintos [PANT *et al.*, 2019; WASA, 2015], o que resulta em maior variedade de materiais produzidos.

Existem diversas técnicas de recobrimento e obtenção dos filmes finos. Os métodos físicos de deposição mais utilizados consistem em: evaporação térmica, deposição por laser pulsado, deposição por vapores físicos, síntese assistida por laser *in situ*, litografia, evaporação por feixe de elétrons e deposição assistida por íons. Já

os métodos químicos mais tradicionais são: *spin coating*, *dip-coating*, *spray coating* e deposição química a vapor [SIVAPERUMAN *et al.*, 2024].

De maneira geral, seja qual for a técnica utilizada, o surgimento do filme, que é uma película fina por cima de um substrato, se dá por fases de nucleação aleatória e em seguida ocorrem outras etapas de nucleação contínua, até o seu crescimento. A nucleação, bem como crescimento e microestrutura dos filmes são dependentes das condições de síntese, do que será depositado, das características do substrato e da metodologia utilizada para o recobrimento. Muitas vezes, os filmes finos podem apresentar características não observadas para materiais mais espessos [WASA, 2015]. Os filmes finos preparados a partir de recobrimentos nanométricos, por exemplo, podem originar superfícies maiores e mais funcionais, o que afeta diretamente o desempenho em fotocatalise [PANT *et al.*, 2019].

Neste trabalho, os filmes foram obtidos por meio do método de deposição por imersão, conhecido como *dip-coating*. Por isso, os parágrafos seguintes serão dedicados a uma breve descrição e discussão dessa técnica.

Em um contexto histórico, a origem do *dip-coating* ocorreu em meados de 1940 e alguns anos depois já havia se tornado essencial para produção de espelhos retrovisores e vidros antirreflexivos, por exemplo. Os filmes obtidos a partir de precursores líquidos são produzidos pela deposição do líquido em um substrato de interesse, seguidos de processos adequados de pós-tratamento da amostra, de acordo com a metodologia utilizada. O recobrimento feito por imersão, mais especificamente via *dip-coating*, é um método muito difundido em produções industriais e laboratórios, pois exhibe um alto custo-benefício. De um modo geral, é uma técnica simples, barata e capaz de produzir filmes de boa qualidade [PUETZ e AEGERTER, 2004].

A imersão pelo método *dip-coating* consiste no mergulho do substrato em um líquido, seguido da sua retirada a partir de uma velocidade constante e controlada. A velocidade de retirada é um fator determinante nas características do filme, uma vez que, nesse momento, o líquido escorre pela superfície do substrato, dando origem à fina película [PUETZ e AEGERTER, 2004].

Em um trabalho experimental, Roy *et al.* (2018) concluíram que a espessura dos filmes de TiO₂ aumentou à medida em que a velocidade de retirada do substrato também aumentava. Os autores ainda mencionam que para atingir a espessura desejada por eles, da ordem de 85 nm, foi necessária uma redução dessa velocidade. A Figura 9 ilustra como é o funcionamento de um *dip-coater* (equipamento) e a consequente obtenção dos recobrimentos por *dip-coating* (técnica).

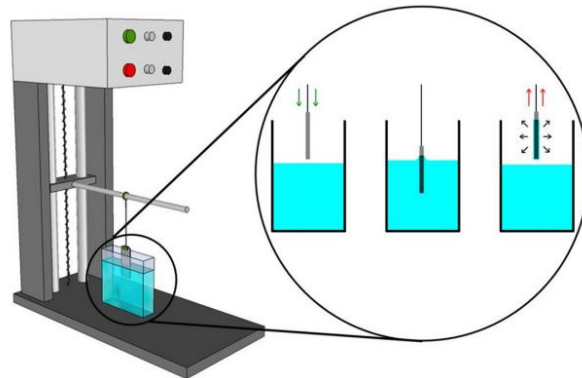


Figura 9. Representação esquemática do equipamento *dip-coater* e da técnica para obtenção de filmes finos por imersão, conhecida como *dip-coating* (Coan *et al.*, 2013).

É importante mencionar que as propriedades físicas e químicas do líquido em que o filme será mergulhado, como viscosidade e concentração, além da velocidade de retirada do substrato, afetam profundamente as características do recobrimento obtido [PUETZ e AEGERTER, 2004]. Brinker *et al.* (1991), afirmam, em um trabalho publicado, que espessura do filme está diretamente associada à linha de corrente (*streamline*) que separa o líquido arrastado pelo substrato daquele que permanece no recipiente. Além disso, uma competição entre outras várias forças atuantes, incluindo a da gravidade, afetam a espessura do filme. Quando a viscosidade e a velocidade de retirada do substrato são altas a ponto de amenizar a curvatura da linha divisória, a espessura é dada de acordo com a Equação 10 [BRINKER *et al.*, 1991]:

$$h = c(\eta U_0 / \rho g)^{1/2} \quad (10)$$

no qual h é a espessura do filme, c é uma constante, η é a viscosidade do líquido de imersão, U_0 a velocidade de retirada do substrato, ρ é a densidade do líquido e g a aceleração da gravidade [BRINKER *et al.* 1991].

Entretanto, para recobrimentos realizados a partir de uma solução sol-gel, geralmente têm-se velocidades de retirada e viscosidades relativamente baixas. Logo,

a tensão superficial acaba se tornando uma variável relevante para a espessura, conforme a Equação 11, proposta por Landau-Levich:

$$h = c \cdot \frac{(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (11)$$

em que, agora, a variável γ corresponde a tensão superficial líquido-ar [BRINKER *et al.*, 1991; PUETZ e AEGERTER, 2004].

A equação derivada por Landau-Levich não leva em conta taxas de evaporação ou gelificação do líquido, apesar de ser capaz de oferecer uma boa relação e entendimento entre outras importantes variáveis envolvidas durante o processo [PUETZ e AEGERTER, 2004].

Porém, diversos líquidos, incluindo as soluções sol-gel, utilizados para recobrimentos não são considerados fluidos Newtonianos, isso significa que a evaporação do solvente é capaz de provocar variações na viscosidade, além de outros parâmetros já mencionados. O pH e concentração da solução também podem sofrer variações, influenciando diretamente as reações de condensação em cadeia, o que influenciaria diretamente a espessura [FAUSTINI *et al.*, 2010].

Em um artigo publicado no ano de 1991, Brinker e colaboradores concluíram que a espessura do filme é um resultado de vários fatores, incluindo a complexidade do líquido precursor, as taxas de condensação e evaporação do solvente, pressão capilar entre a interface do líquido e do ar ocorrida durante a evaporação do solvente, além da velocidade de retirada do substrato [BRINKER *et al.*, 1991].

Sendo assim, o modelo proposto por Landau-Levich, pode falhar em algumas situações experimentais mais complexas, podendo ser necessário algumas adaptações, de acordo com as condições experimentais [FAUSTINI *et al.*, 2010; PUETZ e AEGERTER, 2004].

É importante ressaltar, que durante a obtenção do recobrimento por imersão, qualquer trepidação ou alterações significativas de temperatura e umidade do local de trabalho, também podem afetar as características do filme fino produzido [PUETZ e AEGERTER, 2004].

De forma geral, as técnicas de deposição em filmes são adaptáveis e multifuncionais. Entretanto, todas apresentam vantagens e limitações [FAUSTINI *et al.*, 2010], sendo fundamental estudar a metodologia mais adequada e optar por uma técnica que seja mais eficiente em relação ao objetivo final.

3. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho consistiu na síntese e caracterização de filmes finos produzidos à base de diferentes soluções e suspensões contendo nanopartículas de TiO_2 . Os recobrimentos foram avaliados quanto à superhidrofilicidade fotoinduzida e desempenho na fotodegradação do contaminante modelo rodamina B, visando o desenvolvimento de superfícies autolimpantes sob luz UV.

Em relação aos objetivos específicos deste trabalho, foram desenvolvidas as seguintes atividades:

- Desenvolvimento de diferentes rotas de síntese para a produção de nanorecobrimentos de TiO_2 suportados em substratos de borossilicato pelo método de imersão (*dip-coating*).
- Caracterizações físico-químicas e ópticas dos filmes finos e das nanopartículas de TiO_2 obtidos pelas rotas sol-gel, hidrotérmica e micro-ondas.
- Avaliação do efeito da temperatura de calcinação nas características dos filmes finos de TiO_2 .
- Avaliação da superhidrofilicidade fotoinduzida por irradiação UV-C na superfície dos filmes finos de TiO_2 .
- Estudo da atividade fotocatalítica dos filmes finos contendo nanopartículas de TiO_2 , visando avaliar sua eficiência na fotodegradação do poluente emergente rodamina B, utilizado como corante modelo.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritas as etapas desenvolvidas durante o procedimento experimental realizado para a preparação de soluções e suspensões de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), através das rotas sol-gel e hidrotérmica, visando sua obtenção na fase cristalina anatásio e, posteriormente, utilizadas para recobrimentos em filmes finos, depositados em substratos de borossilicato.

4.1 Limpeza dos substratos de borossilicato

Antes de realizar os recobrimentos dos filmes finos de TiO_2 , as lâminas de vidro foram cuidadosamente limpas com detergente alcalino, água destilada, acetona e isopropanol.

As lâminas foram submersas em cada um dos respectivos líquidos durante 20 minutos e em ultrassom de banho, de modo a garantir a remoção de gordura e todas as demais impurezas de forma eficiente, como esquematizado pela Figura 10. Em seguida, foram secas utilizando ar comprimido e armazenadas em recipiente adequado, de modo a evitar contaminações.

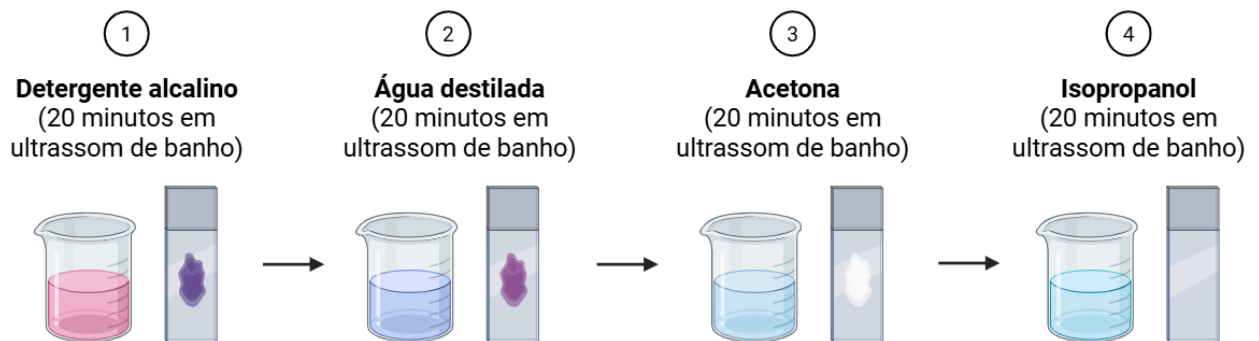


Figura 10. Etapas de lavagem dos substratos de borossilicato.

4.2 Preparação das suspensões e soluções de TiO_2

Os filmes finos de TiO_2 foram preparados a partir de suspensões e soluções obtidas por cinco diferentes rotas de síntese. Os reagentes utilizados nessa etapa foram: isopropanol 99,5% (Biograde), etanol 99,8% (Sciavicco), isopropóxido de titânio IV (TIPT) 97% (Sigma-Aldrich), ácido clorídrico (HCl) 37% (FMAIA), ácido acético (CH_3COOH) 100% (Química Moderna), acetilacetona 99,5% (Êxodo) e água deionizada. As rotas de síntese foram realizadas conforme descritas seguir:

4.2.1 Solução sol-gel em isopropanol (SGI)

A solução sol-gel em isopropanol (SGI) foi preparada utilizando isopropóxido de titânio IV (TIPT) como precursor, conforme descrito em Viana *et al.* (2006). O TIPT foi adicionado ao isopropanol, sob agitação, seguida da adição de ácido acético (CH_3COOH) e gotas de ácido clorídrico (HCl), até obtenção do pH igual a 2. A proporção molar entre TIPT:isopropanol:água foi de 2:200:1.

A solução resultante foi armazenada sob refrigeração e ao abrigo de luz, até atingir um coeficiente de viscosidade de 3,22 cP e uma densidade de $0,810 \text{ g cm}^{-3}$. Somente após alcançar esses valores, foi utilizada na produção dos filmes finos. A etapas de síntese estão representadas pela Figura 11.

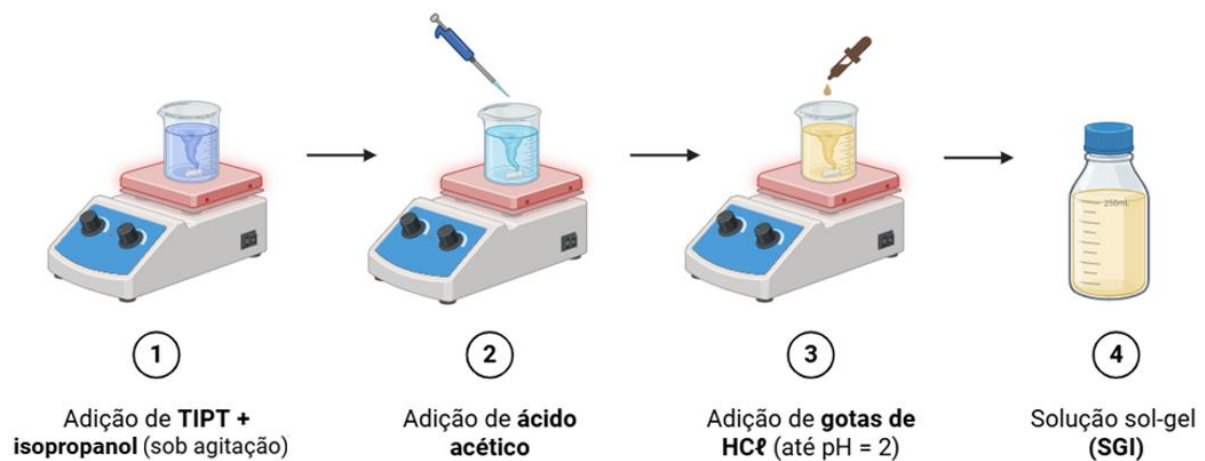


Figura 11: Esquematização das etapas de síntese da SGI.

4.2.2 Solução mãe (SM)

A solução sol-gel em etanol, chamada de solução mãe (SM) por dar origem às suspensões cristalinas que serão descritas a seguir, foi preparada seguindo a metodologia apresentada por Langlet *et al.* (2003) e novamente estudada por Houmard *et al.* (2008). A rota de síntese foi realizada a partir do preparo de duas soluções alcoólicas: a primeira contendo TIPT e etanol e a segunda composta por água deionizada, HCl e etanol. Ambas foram mantidas sob agitação por 10 minutos e, posteriormente, a solução de TIPT foi adicionada à segunda solução, conforme apresentado pela Figura 12. A proporção molar entre TIPT:água: HCl foi de 1:0,82:0,13.

A rota de síntese, conforme descrita pelos artigos anteriormente citados, mantém a SM em repouso por dois dias e posteriormente promove o tratamento hidrotérmico a partir da hidratação, seguida da autoclavagem. No entanto, como neste caso o interesse era somente sintetizar a SM, as etapas de hidratação e autoclavagem não foram executadas. A solução resultante foi armazenada em um recipiente de borossilicato devidamente vedado para evitar evaporações, sendo mantida em um local ao abrigo de luz e a temperatura ambiente. A SM foi utilizada para recobrimentos quando atingiu um coeficiente de viscosidade de 2,02 cP e uma densidade de 0,817 g cm⁻³.

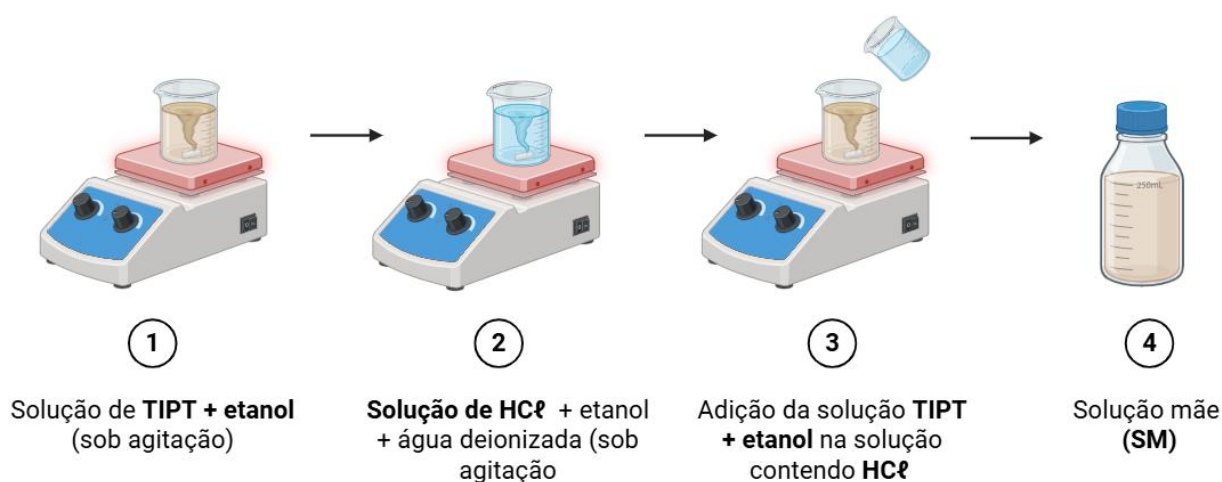


Figura 12. Esquematização das etapas de síntese da SM.

4.2.3 Suspensão cristalina – rota original (SCRO)

A suspensão cristalina – rota original (SCRO) foi obtida a partir de metodologias propostas por Langlet *et al.* (2003), Houmard *et al.* (2008) e adaptada conforme indicada no trabalho de Palhares (2019).

O TIPT, foi inicialmente adicionado ao etanol e em seguida misturado com outra solução contendo etanol, ácido clorídrico e água deionizada, o que originou a solução mãe (SM), rota descrita anteriormente. Esta solução foi armazenada por dois dias, devidamente vedada, ao abrigo de luz e em temperatura ambiente. Após o período mencionado, a solução que estava em repouso foi submetida ao tratamento hidrotérmico, que consiste em sua hidratação e autoclavagem. A hidratação da SM foi realizada a partir do gotejamento lento de água através de uma bureta, sob intensa agitação. Após o término, a proporção molar entre água:TIPT foi de 90:1. A solução resultante foi levada para tratamento térmico a 130 °C, por 6 horas, em autoclave.

Durante a autoclavagem ocorreu a formação de um precipitado de nanopartículas TiO_2 , já na fase cristalina anatase. O líquido residual foi removido com o auxílio de uma pipeta. O precipitado foi novamente disperso em 180 mL de etanol e levado ao ultrassom de banho por 30 minutos. A Figura 13 esquematiza as etapas de preparo dessa suspensão. Os filmes finos recobertos com a SCRO foram preparados quando a suspensão cristalina apresentou um coeficiente de viscosidade igual a 2,20 cP e densidade de $0,812 \text{ g cm}^{-3}$.

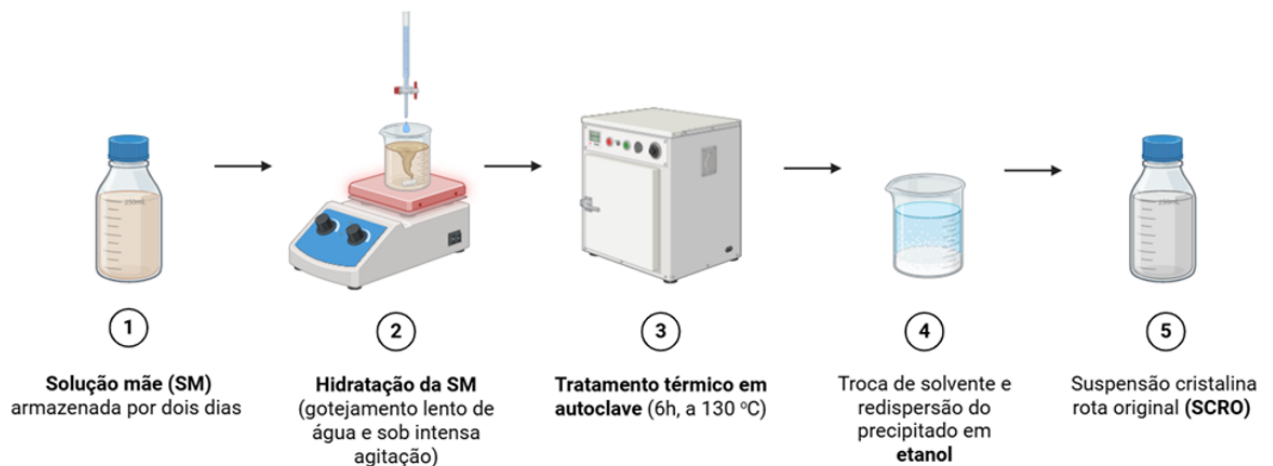


Figura 13. Esquematização das etapas de síntese da SCRO a partir da SM após 2 dias armazenada.

4.2.4 Suspensão cristalina – rota modificada (SCRM)

Para a síntese da suspensão cristalina – rota modificada (SCRM), a solução mãe (SM), utilizada como solução precursora, foi preparada conforme a metodologia proposta por Langlet *et al.* (2003), novamente realizada por Houmard *et al.* (2008) e modificada por Palhares (2019). Logo após a sua síntese, a SM foi aquecida a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 hora e resfriada, ao natural, até atingir a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Em seguida, a própria SM foi gotejada em 71 mL de água deionizada. Posteriormente, a solução resultante foi submetida a um tratamento térmico em autoclave por 6 horas, a $130 \text{ }^\circ\text{C}$. O processo resultou na formação de um aglomerado de TiO_2 semelhante ao obtido na rota anterior, porém ligeiramente mais quebradiço. O líquido residual foi removido e o TiO_2 disperso em 180 mL de etanol e em banho ultrassônico, por 2 horas e 30 minutos. As etapas de síntese estão esquematizadas na Figura 14.

A síntese da SCRM difere da síntese da SCRO, uma vez que a SM não foi armazenada por dois dias, mas sim aquecida por uma hora, com o objetivo de escalonar a obtenção do material. Além disso, houve a inversão no processo de

gotejamento: na síntese da SCRM, a solução mãe (SM) foi gotejada em água. O tempo de dispersão da SCRM foi maior se comparado ao tempo de dispersão da SCRO. Os filmes finos foram preparados quando a respectiva suspensão apresentou coeficiente de viscosidade igual a 2,77 cP e densidade de 0,820 g cm⁻³.

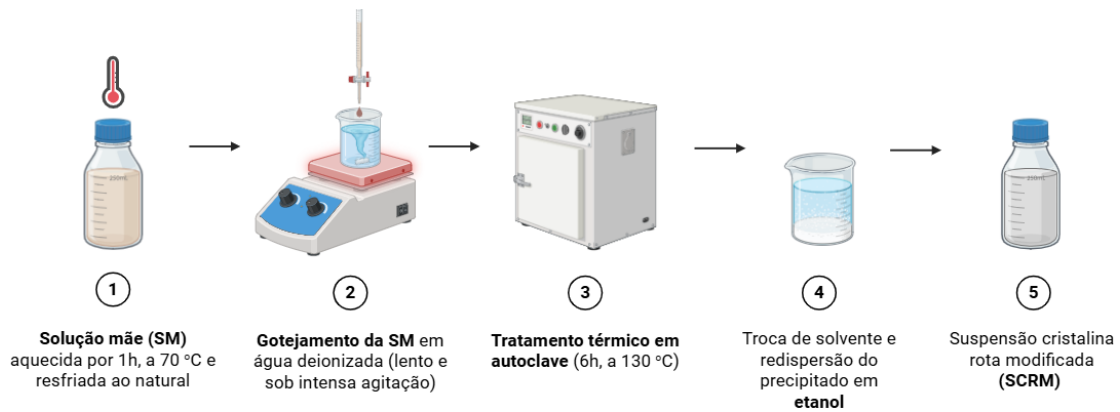


Figura 14. Esquematização das etapas de síntese da SCRM a partir da SM pós aquecimento.

4.2.5 Suspensão cristalina – rota micro-ondas (SCMicro)

Para a síntese da suspensão cristalina – rota micro-ondas (SCRMicro), a solução mãe (SM) precursora, também foi preparada conforme as metodologias propostas por Langlet *et al.* (2003) e Houmard *et al.* (2008) e modificada por Palhares (2019). Em seguida, a SM foi aquecida a 70 °C por 1 hora e após o seu resfriamento, foi gotejada em 71 mL de água deionizada. A solução resultante foi submetida a um tratamento térmico em micro-ondas (Milestone flexiWAVE), configurado em potência de 700 W, de modo a atingir uma temperatura de 70 °C com rampa de 6 minutos, se mantendo em patamar pelos outros 4 minutos restantes. As etapas de síntese estão resumidas pela Figura 15.

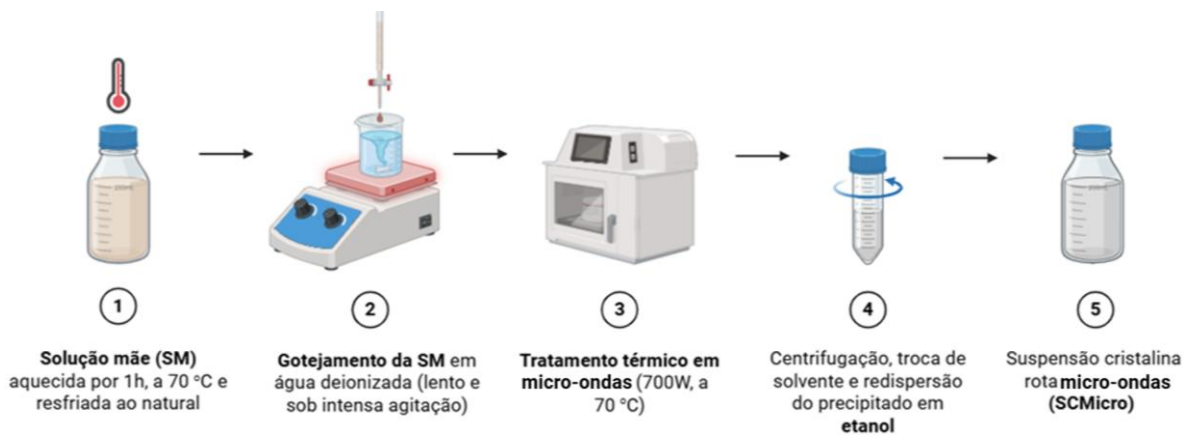


Figura 15. Esquematização das etapas de síntese da SCMicro, em micro-ondas, a partir da SM pós aquecimento.

O tratamento em micro-ondas resultou em um aglomerado de TiO_2 com aspecto gelatinoso, que foi centrifugado por três vezes, durante 10 minutos cada, em 4.300 rpm. O líquido resultante entre cada centrifugação foi removido com o auxílio de uma pipeta. Posteriormente, foram adicionados 180 mL de etanol ao aglomerado gelatinoso, que foi disperso em banho ultrassônico durante 3 horas e 30 minutos. Os filmes finos foram preparados quando a SCMicro apresentou coeficiente de viscosidade igual a 7,80 cP e densidade de $0,832 \text{ g cm}^{-3}$.

As rotas de síntese para SCRO, SCRM e SCMicro foram desenvolvidas com o objetivo de obter nanopartículas suspensas de TiO_2 já na fase anatásio, eliminando a necessidade de posterior calcinação.

4.3 Medidas de densidade e coeficiente de viscosidade das soluções e suspensões

Fatores físico-químicos, incluindo densidade e viscosidade, tem grande importância nas características dos filmes finos. As pequenas variações durante o processamento dos recobrimentos podem influenciar de forma bastante significativa nas características morfológicas do filme, na sua cristalinidade e na forma em como as moléculas se organizam e interagem [GMUCOVÁ, 2021]. Portanto, é de grande importância conhecer valores de densidade e viscosidade das soluções e suspensões precursoras antes de iniciar os recobrimentos.

Para as medidas de densidade (ρ), foi utilizado um picnômetro de borossilicato. Inicialmente, a massa do picnômetro foi medida com a vidraria vazia, em seguida com água destilada e por fim com a solução ou suspensão de interesse. As medidas foram realizadas em triplicata e os valores médios foram utilizados para os cálculos finais. Uma vez conhecida a temperatura e considerando os valores de massa do picnômetro vazio e com água destilada, foi possível determinar o seu volume. Com esse volume, calculou-se a densidade de cada suspensão ou solução sintetizada.

Os coeficientes de viscosidade (η) foram obtidos com o auxílio de um viscosímetro de Ostwald. A metodologia foi baseada na medição do tempo em que cada um dos líquidos gastou para escoar através de um capilar, sob ação da força da gravidade. Foram medidos valores de tempo de escoamento para água e para cada

uma das suspensões ou soluções sintetizadas. As medidas foram realizadas em triplicata e o valor utilizado para o cálculo foi uma média aritmética.

Pela equação de Poiseuille (Equação 12), é possível calcular o coeficiente de viscosidade desde que sejam conhecidos o raio do capilar e a diferença de altura entre os reservatórios superior e inferior da vidraria de Ostwald.

$$\eta = \left(\frac{\pi r^4 gh}{8V} \right) \rho t \quad (12)$$

Entretanto, para o trabalho em questão, a viscosidade foi obtida comparando-se os tempos de escoamento das soluções e suspensões sintetizadas com o da água destilada.

Pelo fato de viscosidade ter sido determinada de forma relativa, é possível realizar simplificações na Equação 13, de modo que:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (13)$$

em que η_1 é a viscosidade do líquido de interesse e η_2 a viscosidade da água. Com a temperatura previamente conhecida, assim como os valores de densidade (ρ) e os respectivos tempos (t) de escoamento medidos, foi possível obter os coeficientes de viscosidade para cada um dos líquidos em questão.

4.4 Preparação dos filmes finos de TiO₂

Os filmes finos foram obtidos a partir da deposição de cada uma das soluções ou suspensões nas lâminas de vidro de borossilicato previamente limpas. Todas as deposições foram realizadas em um ambiente com umidade relativa do ar abaixo de 38% e temperatura entre 28,6 °C e 31,7 °C, sendo que a variação se deve ao dia em que cada recobrimento foi realizado. Em todos os casos, a deposição foi realizada por *dip-coating*, um método que consiste na imersão controlada do substrato de vidro nas soluções ou suspensões, utilizando um equipamento com braço mecânico que opera em velocidade constante. Para este trabalho, a velocidade de retirada dos substratos foi de 54 mm/min. Os procedimentos de imersão foram feitos até que fossem obtidos filmes de 5 camadas. Após a deposição de cada camada, foi realizado um tratamento térmico em estufa, a 80 °C por 20 minutos, com o objetivo de aumentar a eficiência de adesão de uma camada na outra. A SCRM e SCMicro foram mantidas sob agitação

entre os períodos de deposição de uma camada e outra. A Figura 16 ilustra como ocorre a deposição por *dip-coating*.

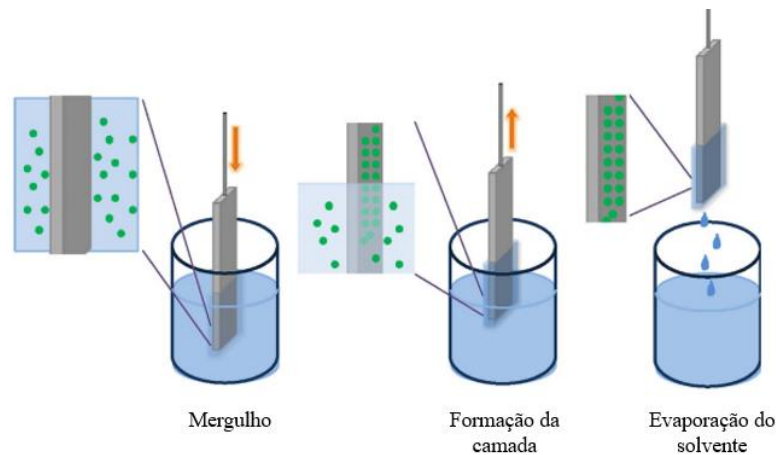


Figura 16. Ilustração do esquema de deposição de camadas em filmes finos pelo método *dip-coating*. (Adaptado de: HEDAYAT *et al.*, 2017).

Todos os filmes obtidos a partir da SGI e da SM foram calcinados de modo a possibilitar a formação da fase cristalina anatásio do TiO_2 .

As rotas de síntese para SCRO, SCRM e SCMicro já formam a fase anatásio durante os respectivos tratamentos térmicos. Entretanto, metade dos filmes preparados a partir dessas suspensões também foram calcinados. Em todos os casos, a calcinação ocorreu em forno com rampa de aquecimento de $2^\circ \text{C min}^{-1}$ e mantidos a 400°C por 2 horas. Em alguns casos, durante as etapas dos processos de síntese, pode ocorrer a formação do TiO_2 na fase cristalina rutilo, o que será discutido no próximo capítulo, denominado Resultados e Discussão.

Os filmes foram nomeados com base no número de camadas, no tipo de suspensão ou solução depositada, e na necessidade ou não de calcinação, respectivamente, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1. Identificação das amostras produzidas a partir de diferentes tipos de recobrimento, número de camadas e calcinação.

Amostra	Solução/Suspensão	Nº de camadas	Calcinação (C)
SGI 5C	Sol-gel em isopropanol	5	Sim
SM 5C	Solução mãe	5	Sim
SCRO 5	Suspensão cristalina – rota original	5	Não
SCRO 5C	Suspensão cristalina – rota original	5	Sim
SCRM 5	Suspensão cristalina – rota modificada	5	Não
SCRM 5C	Suspensão cristalina – rota modificada	5	Sim
SCMicro 5	Suspensão cristalina – rota micro-ondas	5	Não
SCMicro 5C	Suspensão cristalina – rota micro-ondas	5	Sim

4.5 Caracterização dos filmes obtidos

4.5.1 Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Anton Paar XRDynamic-500, localizado no Departamento de Química da UFMG, equipado com tubo de Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) como fonte de radiação. As medidas de DRX foram realizadas para os pós correspondentes, com o objetivo de determinar a fase cristalina presente nas amostras. A identificação dos picos característicos foi feita com base no banco de dados do software HighScore e o tamanho dos cristalitos foi calculado por meio da Equação 14, conhecida como Equação de Scherrer [SCHERRER, 1918]

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (14)$$

em que D se refere ao tamanho do cristalito, K é uma constante, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, β corresponde a largura a meia altura do pico e θ é o ângulo de Bragg.

4.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram adquiridas através do microscópio Tecnai G2-20 - FEI SuperTwin, operando sob alto vácuo, emitindo um feixe de elétrons acelerados a 200 kV, gerado por um filamento de

tungstênio. As amostras foram preparadas por raspagem da superfície dos filmes com uma lâmina e os resíduos coletados foram depositados sobre grades de cobre revestidas com carbono, com malha de 200 mesh. Para favorecer a adesão das partículas, as grades foram previamente mergulhadas em isopropanol. Após a preparação, as amostras foram armazenadas em ambiente protegido da luz e com baixa umidade, até o momento da análise.

4.5.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para a obtenção das imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM), utilizou-se o microscópio Asylum Research MFP-3D-AS, localizado no Centro de Microscopia da UFMG, operando em modo oscilatório com contato intermitente (tapping mode), com a sonda AC160TS-R3 (Olympus) caracterizada por uma frequência de excitação de 75,393 kHz e constante de mola igual a 26 N m⁻¹. As imagens foram adquiridas com um tamanho de varredura de 1 µm, resolução de 512 pixels, resultando em um tamanho de pixel de 2 nm. A taxa de varredura foi fixada em 1 Hz.

4.5.4 Espectroscopia na região do UV-Vis em modo transmitância

Medidas de transmitância foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-2600, localizado na Escola de Engenharia da UFMG, configurado em modo transmitância, realizando varredura entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm e abertura de fenda igual a 1 nm.

4.5.5 Espectroscopia de reflectância difusa

As medidas de reflectância difusa foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-2600, localizado na Escola de Engenharia da UFMG, equipado com uma esfera de integração ISR-2600 plus. Os espectros foram obtidos utilizando-se o modo reflexão, em uma faixa de varredura variando 200 a 800 nm e abertura de fenda igual a 5 nm. A fim de evitar interferências do substrato, durante as medidas de reflectância difusa, foi utilizado um material preto opaco na parte posterior dos filmes.

O método de Tauc e a Teoria de Kubelka-Munk foram combinados e aplicados aos resultados obtidos para que fosse possível encontrar valores de *band gap* óptico (E_{gap}). O método de Tauc considera que existe uma dependência entre o coeficiente de absorção óptica (α) e a energia, portanto a relação pode ser expressa da seguinte forma [MAKUŁA *et al.*, 2018]:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = C(h\nu - E_{gap}) \quad (15)$$

em que h é a constante de Plank, ν corresponde a frequência do fóton, n é um termo dependente da natureza da transição eletrônica dominante que ocorre no material semicondutor, podendo ser igual a $\frac{1}{2}$ para transições diretas permitidas, $\frac{3}{2}$ para transições diretas proibidas, 2 para transições indiretas permitidas e 3 para transições indiretas proibidas, C é uma constante e E_{gap} é o valor do *band gap* óptico da amostra. [MAKUŁA *et al.*, 2018; HARYŃSKI *et al.*, 2022]

A teoria de Kubelka-Munk propõe que os espectros de reflectância podem ser convertidos nos correspondentes espectros de absorção por meio da função representada pela Equação 16 [MAKUŁA *et al.*, 2018]:

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (16)$$

no qual $F(R_{\infty})$ relaciona a reflectância da amostra em relação a um padrão de referência por meio do quociente e leva em consideração que o material é infinitamente espesso. Nessa relação, o coeficiente de absorção é dado por K e o de espalhamento por S . Substituindo α por $F(R_{\infty})$ na equação proposta por Tauc, encontramos o que propõe a Equação 17 [MAKUŁA *et al.*, 2018]:

$$[F(R_{\infty})h\nu]^{\frac{1}{n}} = C(h\nu - E_{gap}) \quad (17)$$

Foi plotado um gráfico $[F(R_{\infty})h\nu]^{\frac{1}{n}} \times h\nu$, de tal forma que o *band gap* óptico pode ser determinado a partir da intercessão da regressão linear com o eixo x contendo valores de energia, que corresponde ao produto $(h\nu)$. [MORALES *et al.* 2007]. Para o TiO_2 na fase anatase, o valor de n é igual a 2, já que é considerado um semicondutor de *band gap* indireto [LANDI JR *et al.* 2022].

4.5.6 Elipsometria espectroscópica

A caracterização por elipsometria espectroscópica foi realizada com o objetivo de se obter a espessura óptica e *band gap* óptico (E_{gap}) das amostras. As medidas foram feitas em um elipsometrô M-2000, da marca J.A. Woollam Co. Inc., localizado no Laboratório LCPNano, do ICEx/UFMG. Para um melhor resultado e de modo a evitar interferências do porta amostra, uma fita adesiva opaca foi colada na parte de

trás dos filmes finos analisados. Os dados para a obtenção dos espectros foram obtidos para os ângulos de 50°, 55°, 60 e 65°, com o intervalo do comprimento de onda variando de 246 a 1678 nm. O MSE foi calculado em função de Psi (Ψ) e Delta (Δ).

A elipsometria é uma técnica de caracterização indireta. As mudanças de polarização sofridas pela luz polarizada incidente na amostra, fornece espectros em função de Ψ e Δ . Psi (Ψ) representa a variação relativa da amplitude entre as componentes paralela (p) e perpendicular (s) da luz polarizada refletida, enquanto Delta (Δ) indica a diferença de fase entre essas duas componentes após a reflexão na superfície. O procedimento para obtenção dos parâmetros desejados consiste no ajuste dos dados medidos experimentalmente a um modelo matemático. Em outras palavras, o ajuste deve ser feito para minimizar o erro entre os dados experimentais e os teóricos. O *mean square error* ou erro quadrático médio (MSE) é uma medida que quantifica o quanto o modelo teórico se aproxima do experimental [NOSIDLAK *et al.*, 2020; SHAABAN *et al.*, 2015].

Geralmente, um MSE abaixo de 10 é satisfatório e significa que os resultados obtidos são próximos da realidade. Entretanto, é uma medida que depende da complexidade da amostra [GOMES, 2017].

4.6 Testes de aplicação

Os filmes finos obtidos foram avaliados de acordo com dois parâmetros: degradação do corante rodamina B via fotodegradação por irradiação UV-C e teste de molhabilidade e superhidrofilicidade através da medição dos ângulos de contato da superfície antes e após irradiação.

4.6.1 Testes fotocatalíticos

Os filmes preparados foram submetidos a testes fotocatalíticos e a atividade de cada recobrimento foi avaliada com base na descoloração de soluções do corante rodamina B. Para a realização dos testes, os filmes foram submersos em 130 mL de solução, de concentração inicial 10 ppm. Inicialmente, a fim de avaliar a adsorção do corante, cada um dos filmes permaneceu por 60 minutos no escuro, sem exposição à radiação. Ao final desse período, foi coletada uma alíquota correspondente ao tempo logo após os 60 minutos, denominado t_0 . Em seguida, iniciou-se a irradiação com luz

UV, sendo coletadas alíquotas da solução nos tempos correspondentes a 30, 60, 90, 120, 150, e 180 minutos de exposição, que indicam, respectivamente, os tempos, t_1 , t_2 , t_3 , t_4 , t_5 e t_6 . A irradiação foi realizada utilizando duas lâmpadas UV-C, de 15 W e 254 nm. A distância do sistema até a fonte de luz foi de 8 cm e a solução se manteve sob agitação durante todo o teste. As alíquotas foram analisadas em um espectrofotômetro UV-Vis para Líquidos Shimadzu/UV-1900i. O teste de reuso do catalisador foi realizado somente para a amostra que apresentou o maior percentual de degradação do corante. As condições do teste dos ciclos do catalisador foram as mesmas apresentadas anteriormente.

4.6.2 Medidas de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas a partir do software ImageJ. Inicialmente, 3 gotas de água destilada foram colocadas em regiões diferentes, na superfície de cada um dos filmes. O ângulo resultante foi igual a média dos valores de ângulos previamente obtidos. Em seguida, os filmes foram submetidos a irradiação, por 1 hora, em câmara escura, utilizando duas lâmpadas UV-C, de 15 W e 254 nm. Os ângulos de contato foram novamente medidos após 5 minutos de irradiação, seguido de uma nova medida após 10 minutos (totalizando 15 minutos) e, por fim, depois de mais 45 minutos (totalizando 1 hora). No momento da irradiação, os filmes estavam a uma distância de 8 cm da fonte.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Obtenção dos filmes finos

Os filmes finos com 5 camadas, depositados sobre substratos de borossilicato, foram preparados conforme a metodologia proposta neste trabalho. A Figura 17 mostra que os filmes exibem boa transparência e suas diferentes colorações podem estar associadas tanto à natureza da solução ou suspensão utilizada quanto à espessura do filme, devido a efeitos de interferência óptica. Para uma caracterização mais completa, estes filmes foram submetidos a análises adicionais, enquanto os pós obtidos pela secagem das respectivas soluções/suspensões precursoras dos filmes foram caracterizados por DRX.



Figura 17. Filmes obtidos e nomeados de acordo com a solução ou suspensão utilizada para o recobrimento.

A nomenclatura dos filmes inclui o nome da solução ou suspensão utilizada para o recobrimento, seguido do número de camadas depositadas (neste caso, 5). Quando acompanhado da letra “C”, indica que o filme foi submetido à calcinação.

As soluções SGI e SM, por seguirem uma rota sol-gel, não precisaram ser dispersas em ultrassom e se mostram estáveis coloidalmente por um período superior a 2 meses. As suspensões cristalinas SCRO e SCRM, que combinam os métodos sol-gel e hidrotérmico, formam, ao final do processo, um aglomerado de nanopartículas de TiO_2 (Figura 18) que precisou ser disperso em etanol. A dispersão da SCRO ocorreu de maneira simples, necessitando de aproximadamente 30 minutos em ultrassom de banho. A SCRO se manteve estável por pelo menos 4 meses após o preparo. Já a SCRM necessitou de aproximadamente 2 horas e 30 minutos em ultrassom de banho para se dispersar completamente. Quando em contato com o ar atmosférico, a SCRM apresentou sinais de gelificação. Portanto, entre a deposição de

uma camada e outra dos filmes, a suspensão foi submetida à ultrassonicação. A SCMicro formou um aglomerado gelatinoso de nanopartículas após a síntese. A dispersão desse aglomerado foi extremamente difícil, necessitando de no mínimo 3 horas e 30 minutos em ultrassom de banho. A SCMicro se mostrou mais instável, mesmo armazenada em recipiente vedado e ao abrigo de calor, do que as demais rotas hidrotérmicas, gelificando com menos de 10 dias após a síntese. Por conta disso, também foi levada ao ultrassom de banho entre as deposições de camadas nos filmes finos.

As Figuras 18 e 19 apresentam os precipitados formados durante as rotas hidrotérmicas e as soluções e suspensões obtidas, respectivamente.

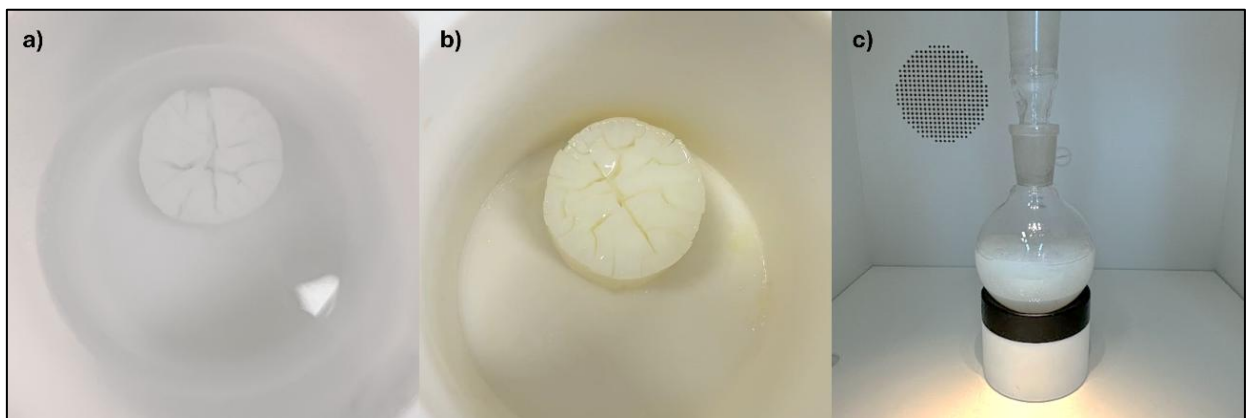


Figura 18. Precipitados de TiO_2 formados após tratamentos hidrotérmicos e por micro-ondas de (a) SCRO, (b) SCRM e (c) SCMicro.

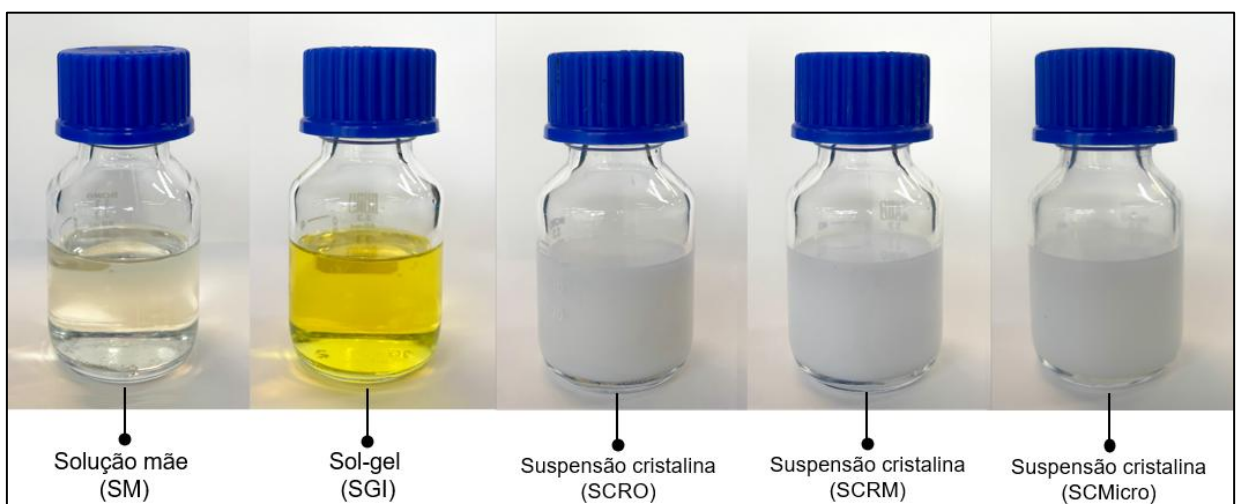


Figura 19. Soluções e suspensões preparadas pelas respectivas rotas de síntese descritas.

5.2 Difração de raios X

As soluções e suspensões preparadas foram submetidas a aquecimento, em estufa, a 50 °C, até a evaporação completa dos solventes. Em seguida, os pós foram macerados manualmente de modo a garantir uma homogeneização adequada. Os pós resultantes das soluções SGI e SM foram necessariamente calcinados de modo a possibilitar a formação do TiO₂ anatásio. Os pós derivados das rotas hidrotérmicas e micro-ondas, SCRO e SCRM e SCMicro, foram divididos em duas alíquotas, sendo que uma parte foi submetida à calcinação em forno, com taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ e mantida a 400 °C por 2 horas, enquanto a outra parte não foi calcinada.

Foi realizada a análise por difração de raios X de cada um das amostras obtidas. A Figura 20 apresenta os difratogramas dos pós derivados a partir das duas únicas soluções que não foram sintetizadas pela rota hidrotérmica ou micro-ondas, SGI e SM, mas que diferem entre si quanto aos procedimentos de síntese adotados.

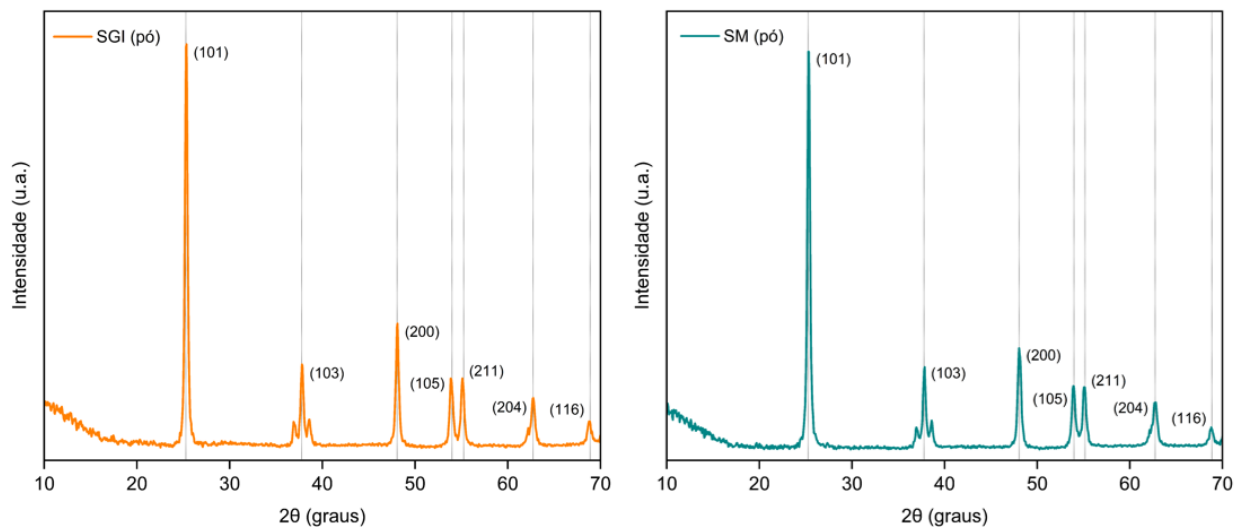


Figura 20. Difratogramas de raios X dos pós derivados das soluções SGI e SM.

É possível observar que, apesar de diferenças nas rotas de síntese das soluções SGI e SM, os respectivos pós apresentaram perfis de difratograma de raios X similares, com picos característicos da fase cristalina anatásio do TiO₂ (ICDD PDF 00-021-1272). Isso é um indicativo de que a temperatura de calcinação a 400 °C foi suficiente para que cristais de anatásio fossem formados, o que já foi relatado no trabalho desenvolvido por LAL *et al.* (2021). Embora os padrões de DRX apresentem perfis bastante semelhantes, foram observadas sutis variações na intensidade e na

largura à meia altura dos picos, as quais influenciam, ainda que discretamente, no tamanho médio dos cristalitos, conforme indicado na Tabela 2.

No caso da síntese hidrotérmica da SCRO, já era esperado que, após o tratamento térmico em autoclave, as nanopartículas em suspensão fossem obtidas diretamente na fase cristalina anatásio, conforme demonstrado pelos trabalhos de LANGLET *et al.* (2003) e HOUMARD *et al.* (2008), sem que houvesse a necessidade de calcinação. Ainda assim, as análises de difração de raios X foram realizadas tanto para o pó não calcinado quanto para uma outra amostra calcinada, conforme ilustrado no difratograma da Figura 21.

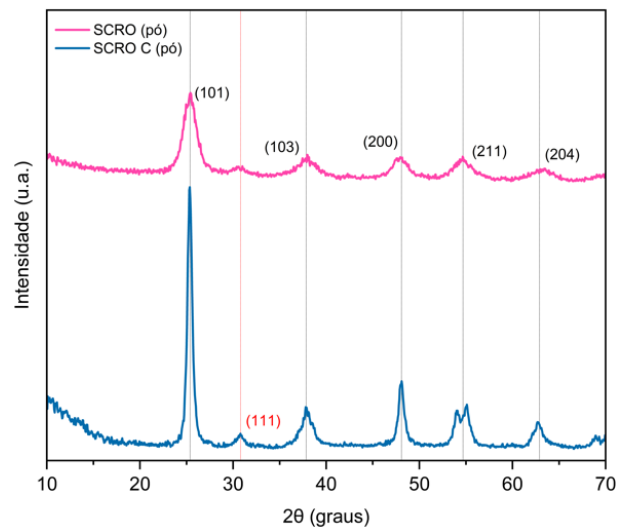


Figura 21. Difratogramas de raios X dos pós derivados da suspensão cristalina SCRO. SCRO (pó) refere-se ao material não calcinado, enquanto SCRO C corresponde ao pó após a calcinação.

A partir da indexação dos picos dos difratogramas, é possível confirmar que a fase cristalina anatásio já havia sido formada para a amostra não calcinada e se manteve a fase termodinamicamente mais estável após a calcinação. No entanto, observa-se que a etapa de calcinação afeta significativamente a intensidade e a largura à meia altura dos picos de difração, refletindo diretamente na cristalinidade e no tamanho médio dos cristalitos formados. Um comportamento semelhante, caracterizado pelo aumento do tamanho médio dos cristalitos e na cristalinidade após a calcinação, também foi observado no trabalho desenvolvido por Kim *et al.* (2021).

Para o pó derivado da SCRO que não foi calcinado, os picos de difração apresentaram menor intensidade e maior largura, o que indica a presença de nanopartículas menores, enquanto, após a calcinação, os picos tornaram-se mais

intensos e finos, refletindo um aumento no tamanho dos cristalitos [MATHEWS *et al.*, 2009]. Um pico correspondente a fase cristalina bruquita, próximo de $2\theta = 30,80^\circ$ foi identificado para as duas amostras, indicando que uma pequena porcentagem desses cristais também se formou durante os procedimentos de síntese.

A presença de picos pouco intensos de bruquita pode ser atribuída à formação parcial dessa fase cristalina como intermediária durante a síntese hidrotérmica. Estudos demonstram que, a temperatura em torno de 180°C , valores determinados de pH, concentração e tempo de reação adequadamente ajustados, são capazes de provocar a nucleação competitiva de bruquita [LI *et al.*, 2007]. A maior taxa de conversão de anatásio para bruquita foi observada com o aumento do tempo de reação sob condições hidrotérmicas, conforme relatado por Wang e Li (2019), reforçando essa tendência.

Foi observado que para os pós derivados da rota de síntese modificada, SCRM, houve a formação preferencial de cristalitos na fase anatásio durante o tratamento térmico em autoclave, o que pode ser confirmado pelos picos indexados no difratograma da Figura 22, além disso, é possível identificar, embora pouco intenso, o pico principal para a fase bruquita. A predominância da fase anatásio também foi observada após a calcinação. Entretanto, um pico correspondente a fase cristalina rutilo (2θ próximo de $27,40^\circ$ graus) surgiu no difratograma. O pico principal da fase da bruquita (2θ próximo de $30,80^\circ$ graus) permaneceu para a amostra calcinada.

É esperado que durante a síntese de TiO_2 , através dos mais variados métodos, a fase anatásio seja predominante. Sob uma perspectiva termodinâmica, a anatase pode recristalizar mais rapidamente devido à sua energia livre de superfície ser menor, embora o rutilo apresente um menor valor de energia livre de Gibbs. Em outras palavras, isso quer dizer que a maior energia superficial dos nanocristais de rutilo pode tornar a formação da anatase energeticamente mais favorável durante o processo de cristalização. Entretanto, dependendo das condições de síntese, a formação da rutilo também pode ocorrer. Fatores como temperatura e tempo de tratamento térmico exercem influência significativa na obtenção das diferentes fases cristalinas. A formação do rutilo, por exemplo, já foi reportada em uma ampla faixa de temperaturas, variando de 400°C a 1200°C . Além disso, tanto a taxa quanto o tempo de duração do aquecimento também desempenham um papel importante nesse

processo. Conseqüentemente, a cinética da transformação de fase deve ser analisada considerando todos os fatores que influenciam essas condições [HANAOR e SORREL, 2011].

Além disso, estudos adicionais indicam que a síntese em meio ácido envolve mais do que o controle da condensação. A formação das fases cristalinas do TiO₂ também é dependente do pH. O rutilo, por exemplo, tem preferência em ser formado em meios mais ácidos [SHIN *et al.*, 2005]. As rotas de síntese desenvolvidas neste trabalho ocorreram preferencialmente em meio ácido, conforme descrito na metodologia. Portanto, a formação de uma determinada porcentagem de rutilo pode estar associada ao pH do meio.

É possível determinar a porcentagem das fases anatásio e rutilo presentes na amostra seguindo o método de Spurr e Myers, conforme a Equação 18:

$$X_R = \frac{1}{1+0,8 \frac{I_A}{I_R}} \quad (18)$$

em que X_R é a fração mássica de rutilo na amostra, I_R é a intensidade do pico (110) do rutilo e I_A a intensidade do pico (101) da anatásio. A fração mássica de anatásio (X_A), basta subtrair de 1 o valor encontrado para X_R [MOSTAGHNI e ABED, 2016; SPURR e MYERS, 1957].

Dessa forma, considerando que para amostra calcinada temos $I_A = 2511,30$ e $I_R = 136,30$ as porcentagens calculadas são de 93,65% para anatásio e 6,35% para o rutilo. Entretanto, como também foi detectada a presença de bruquita para essa amostra, as porcentagens obtidas para anatásio e rutilo devem ser ajustadas para valores ligeiramente menores, a fim de incluir também a fração correspondente à bruquita, uma vez que esse método não é adequado para quantificação precisa quando há mais de duas fases presentes.

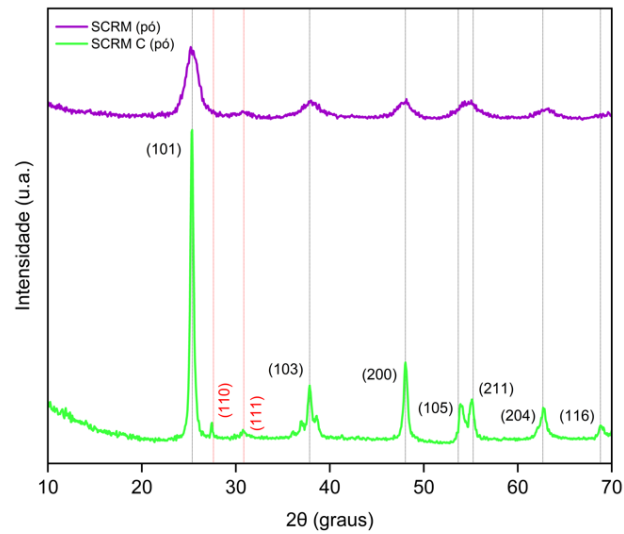


Figura 22. Difratogramas de raios X dos pós derivados da suspensão cristalina SCRМ. SCRМ (pó) refere-se ao material não calcinado, enquanto SCRМ C corresponde ao pó após a calcinação.

Observa-se que os difratogramas de raios X das amostras em pó não calcinada e calcinada, SCRМ e SCRМ C, indicaram um aumento na intensidade dos picos e uma redução na largura após a calcinação, o que reflete o crescimento dos cristalitos. Esse comportamento também foi relatado por Mathews *et al.* (2009).

Para a suspensão cristalina sintetizada via micro-ondas, o difratograma de raios X da amostra não calcinada, SCМicro, revelou a presença do pico principal da fase anatásio. No entanto, este pico apresentou intensidade significativamente menor e maior largura em comparação às demais rotas hidrotérmicas, indicando uma menor cristalinidade e a presença de partículas de menor tamanho. Comportamento semelhante também foi relatado por Fu *et al.* (2023).

Para a amostra em pó calcinada, SCМicro C, o pico principal e outros demais picos correspondentes a fase anatásio são mais intensos. Nota-se também a formação de uma pequena fração da fase rutilo na amostra calcinada, evidenciada pela presença do pico correspondente ao plano (110), conforme indicado na Figura 23. As porcentagens de anatase e rutilo na amostra calcinada (considerando que $I_A = 2263,10$ e $I_R = 203,11$) correspondem a 89,91% e 10,09%, respectivamente.

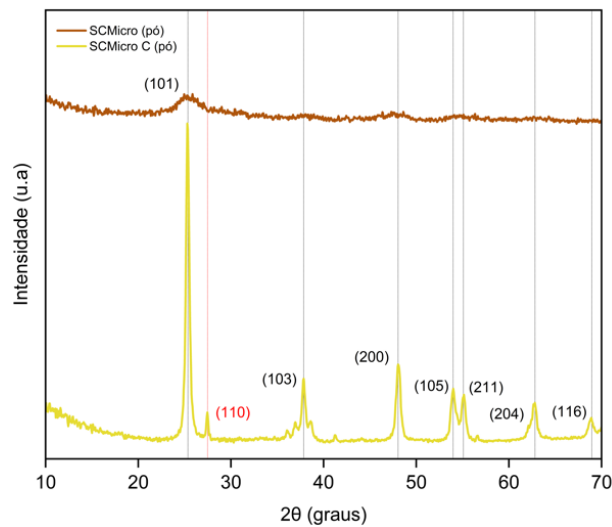


Figura 23: Difratogramas de raios X dos pós derivados da suspensão cristalina SCMicro. SCMicro (pó) refere-se ao material não calcinado, enquanto SCMicro C corresponde ao pó após a calcinação.

Os dados relativos ao ângulo do pico mais intenso e à largura à meia altura (FWHM) dos difratogramas das amostras SCMicro (pó) e SCMicro C (pó) reforçam a significativa diferença no tamanho dos cristalitos antes e após a calcinação. A Tabela 2 reúne os principais parâmetros obtidos por difração de raios X para as amostras analisadas, incluindo os ângulos (2θ) dos picos mais intensos da fase anatásio, as larguras à meia altura (FWHM), os índices de Miller correspondentes e os tamanhos médios dos cristalitos calculados pela equação de Scherrer.

Tabela 2. Dados de ângulo 2θ do pico mais intenso, largura à meia altura (FWHM) e tamanho médio de cristalito na fase anatásio das amostras de TiO_2 analisadas.

Amostra (em pó)	Ângulo (2θ)	Índice de Miller (hkl)	Largura a meia altura (2θ / graus)	Tamanho médio do cristalito (nm)
SGI	25,30° (anatásio)	(101)	0,3352	24
SM	25,30° (anatásio)	(101)	0,3457	23
SCRO	25,40° (anatásio)	(101)	1,6396	5
SCRO C	25,33° (anatásio)	(101)	0,6318	13
SCRM	25,28° (anatásio)	(101)	1,5484	5
SCRM C	25,30° (anatásio)	(101)	0,4215	19
SCMicro	25,32° (anatásio)	(101)	1,9627	4
SCMicro C	25,30° (anatásio)	(101)	0,4262	18

Durante a síntese das nanopartículas de TiO_2 observou-se a predominância da fase anatásio em todas as amostras, independentemente da rota de síntese utilizada ou do tamanho médio dos cristalitos, que variou de 4 nm a 24 nm. Está bem estabelecido que em condições ambientes (25 °C e 1 atm), o rutilo macrocristalino é termodinamicamente mais estável do que as fases consideradas metaestáveis anatásio e bruquita, entretanto, estudos mostram que a estabilidade termodinâmica depende de diversos outros fatores, inclusive do tamanho dos cristais obtidos [ZHANG e BANFIELD, 2000; ZHANG e BANFIELD, 1998].

Zhang e Banfield (1998), demonstraram a partir de experimentos e estudos de natureza termodinâmica que a medida em que as partículas se tornam suficientemente pequenas, a energia livre total, resultante das contribuições volumétricas e superficiais, da fase cristalina rutilo, se torna maior do que a energia livre total da fase anatásio, o que promove a inversão da estabilidade de fases anatásio-rutilo. Dessa forma, para nanocristais de TiO_2 com tamanhos inferiores a 14 nm, a fase anatásio torna-se termodinamicamente mais estável do que a fase rutilo.

Entretanto, mesmo para nanopartículas maiores que 14 nm, observou-se a fase anatásio como predominante. Uma hipótese para o fato observado pode ser justificada por fatores cinéticos e pelas próprias condições de síntese. A formação das fases cristalinas do TiO_2 também depende fortemente da taxa de aquecimento, tempo e temperatura utilizadas durante o tratamento térmico [TÚBIO *et al.*, 2015]. As condições em que a amostra é submetida afetam de maneira significativa as propriedades da estrutura e morfologia das nanopartículas [YIHUNIE, 2023].

No trabalho desenvolvido por Yihunie (2023), a transformação da fase anatásio para rutilo iniciou em 600 °C e a conversão completa para nanocristais de rutilo ocorreu em 800 °C. O estudo conduzido por Lal *et al.*, 2021 também concluiu que a transformação completa de nanocristais anatásio em rutilo ocorreu em 800° C, resultando em maiores nanocristais de rutilo quando comparados ao anatásio. Em contrapartida, Bakri *et al.*, 2017, observaram a conversão completa de fase anatásio → rutilo em temperaturas maiores do que 900 °C. Em todos os casos mencionados, as metodologias de síntese diferem em diversos parâmetros, incluindo o reagente utilizado, temperatura, tempo de processamento da reação, entre outros. Tais diferenças nas condições de síntese certamente afetam o produto obtido. Assim, uma

hipótese para as variações de temperaturas relatadas está relacionada as condições em que a síntese ocorreu.

Segundo Hanaor e Sorrel (2011), é amplamente aceito que, no ar, a fase cristalina anatásio se transforma em rutilo, de forma irreversível, em temperaturas próximas a 600 °C, embora outros valores também já tenham sido reportados. Os diversos fatores envolvidos como: tamanho do cristal, área de superfície, pH, taxa de aquecimento, incluindo outros, devem ser levados em conta, uma vez que influenciem diretamente em qual temperatura a transformação tende a ocorrer. A formação de fases cristalinas do TiO₂ é, portanto, fortemente dependente das condições de síntese. Além disso, a conversão de fase anatásio em rutilo ocorre preferencialmente por um mecanismo reconstrutivo, no qual a quebra e a formação de novas ligações são mais significativas do que simples distorções estruturais da rede cristalina, que preservariam a maior parte das ligações originais [KARUNADASA e MANORATNE, 2022; HANAOR e SORREL, 2011].

A energia de ativação associada a conversão de anatásio em rutilo também depende fortemente das condições e parâmetros experimentais. Por isso, uma extensa faixa já foi reportada na literatura, abrangendo valores que variam de 147 kJ/mol a 837 kJ/mol [MEHRANPOUR *et al.*, 2010; HSIANG e LIN, 2008].

Portanto, além do tamanho dos nanocristais, outros fatores extremamente relevantes, dependentes de cinética e termodinâmica, também contribuem para a predominância em relação a obtenção de uma determinada fase cristalina durante a síntese de TiO₂.

5.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), padrão de difração de elétrons e espectros EDS foram obtidos a fim de caracterizar a morfologia, perfil cristalográfico e composição química das amostras. A Figura 24 traz as imagens obtidas para os filmes SGI 5C e SM 5C.

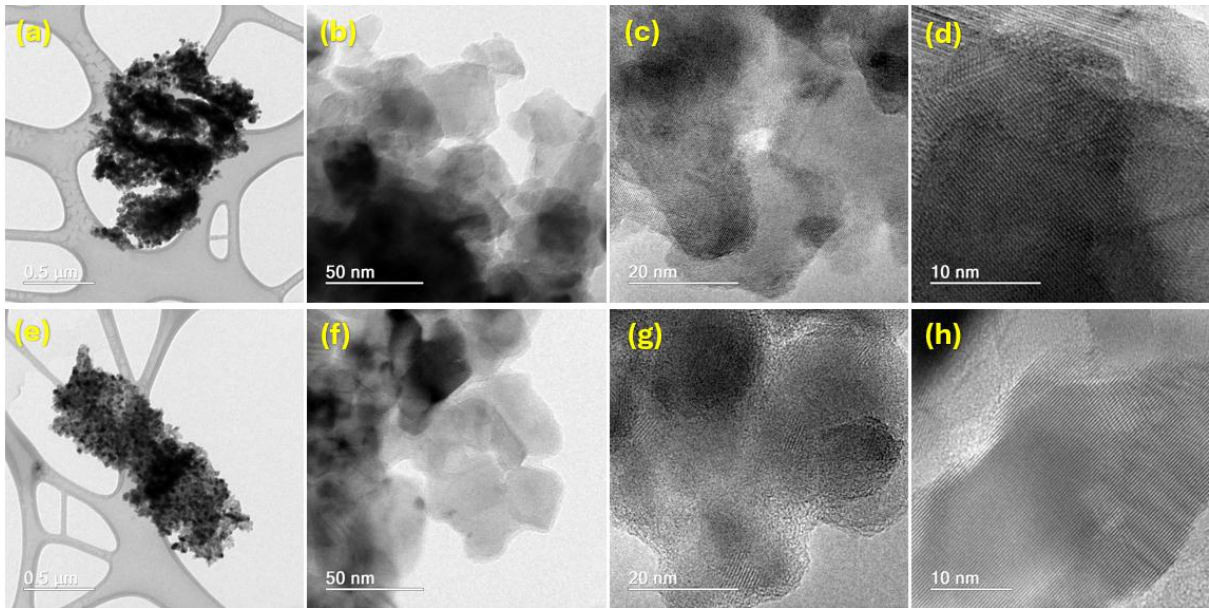


Figura 24. Imagens de MET (a-b; e-f) e HRTEM (c-d; g-h) para os filmes SGI 5C (a-d) e SM 5C (e-f).

As imagens de alta resolução (HRTEM), identificadas como (c), (d) (g) e (h), apresentam de maneira bastante nítida as franjas de rede observadas para as respectivas amostras, indicando que um material cristalino foi obtido em ambos os filmes. Pelas imagens (b) e (f), podemos concluir que policristais foram formados, já que é possível identificar orientações distintas e regiões de fronteiras entre eles. Também é possível perceber que as nanopartículas se encontram aglomeradas e não são homogêneas em termos da morfologia. A morfologia dos cristais é compatível com a fase cristalina anatásio, que tende a exibir partículas poliedrais, o que também foi observado no trabalho de Yu *et al.*, 2012.

O cálculo das distâncias interplanares foi realizado por meio de imagens de alta resolução processadas via transformada de Fourier (FFT) e transformada inversa de Fourier (IFFT), permitindo a determinação dos espaçamentos entre os planos cristalinos e a identificação dos planos cristalográficos específicos da fase de TiO_2 presente na amostra, conforme apresentado pela Figura 25. Para os cristais derivados das soluções SGI e SM, a distância interplanar foi de 0,354 nm, estando dentro do esperado em relação ao plano cristalográfico (101), considerado o principal para a fase anatásio. As distâncias interplanares obtidas experimentalmente estão em excelente concordância com o valor teórico de 0,352 nm, que corresponde ao pico mais intenso (101) da fase anatásio do TiO_2 , conforme o padrão ICDD PDF 00-021-1272. Essa compatibilidade confirma a presença da fase anatásio na amostra.

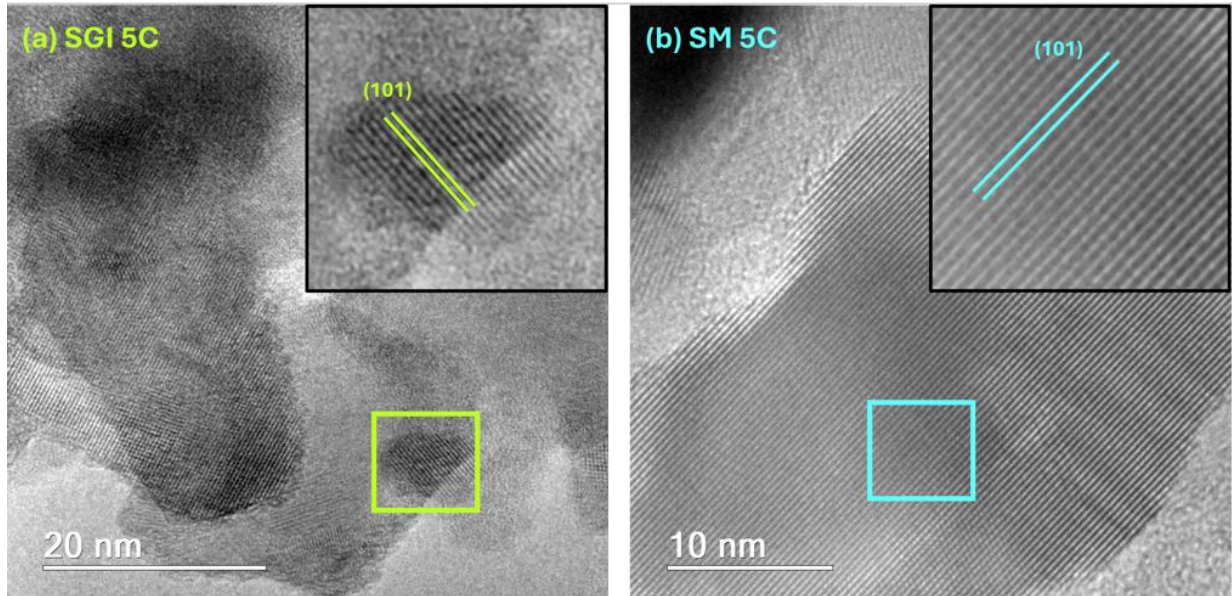


Figura 25: Medida do espaçamento interplanar e identificação do plano cristalográfico (101) do TiO_2 anatásio, correspondentes as amostras de HRTEM de (a) SGI 5C e (b) SM 5C.

Foi realizada a difração de elétrons em área selecionada (SAED) para as duas amostras em questão. A Figura 26 associa a área e o padrão de difração sendo (a) e (b) referentes a SGI 5C e (c) e (d) referentes a SM 5C

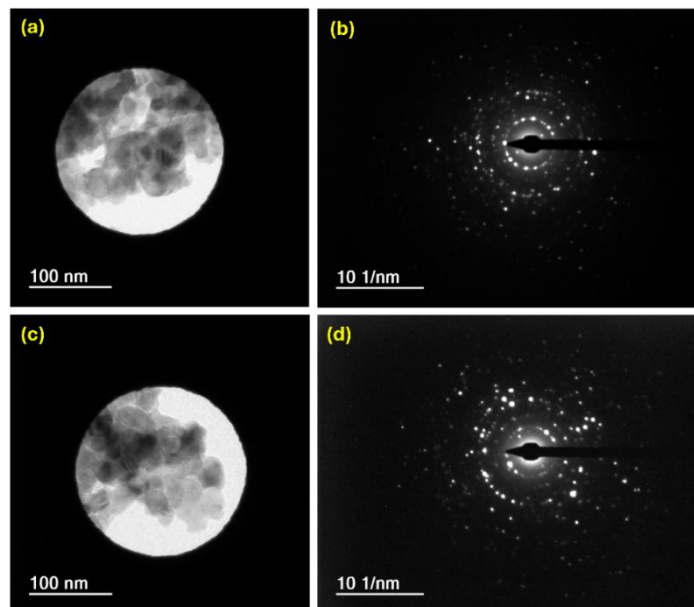


Figura 26: Áreas selecionadas para as amostras (a) SGI 5C e (c) SM 5C e padrões de difração de elétrons obtidos para as amostras (b) SGI 5C e (d) SM 5C.

Os padrões de difração das amostras SGI 5C e SM 5C são bastante semelhantes, exibindo anéis contínuos que são compostos por múltiplos spots bem definidos. Essa característica indica que as amostras são policristalinas, contendo

numerosos cristais com orientações predominantemente aleatórias. A presença dos spots nesses anéis sugere que, embora a estrutura geral seja policristalina, os cristalitos individuais são grandes o suficiente e bem definidos a ponto de gerarem reflexões pontuais, em contraste com anéis completamente difusos, típicos de materiais com cristais nanométricos ou altamente desordenados [GONG *et al.*, 2025].

A descontinuidade dos anéis e a presença dos spots também pode ser uma consequência do tamanho das partículas em função da área da amostra em que foi feita a difração de elétrons. Quando as nanopartículas são maiores, elas tendem a estar presentes em menores quantidades na área selecionada para a difração, o que resulta no aparecimento desses spots ao invés de anéis contínuos no padrão de difração [GUO *et al.*, 2024].

Os espectros de EDS, obtidos com o objetivo de caracterizar a composição da amostra, revelam a presença predominante de titânio (Ti) e oxigênio (O) para as duas rotas de síntese. O cloro (Cl), que apareceu em baixa intensidade, pode ser derivado do HCl utilizado no preparo das soluções. A presença do cobre (Cu) e carbono (C) é justificada por serem os principais componentes do porta amostras. Já os elementos sódio (Na), cálcio (Ca) e silício (Si) provavelmente são componentes do substrato de borossilicato, utilizado como base para os recobrimentos. Na Figura 27 estão os dois espectros de EDS obtidos.

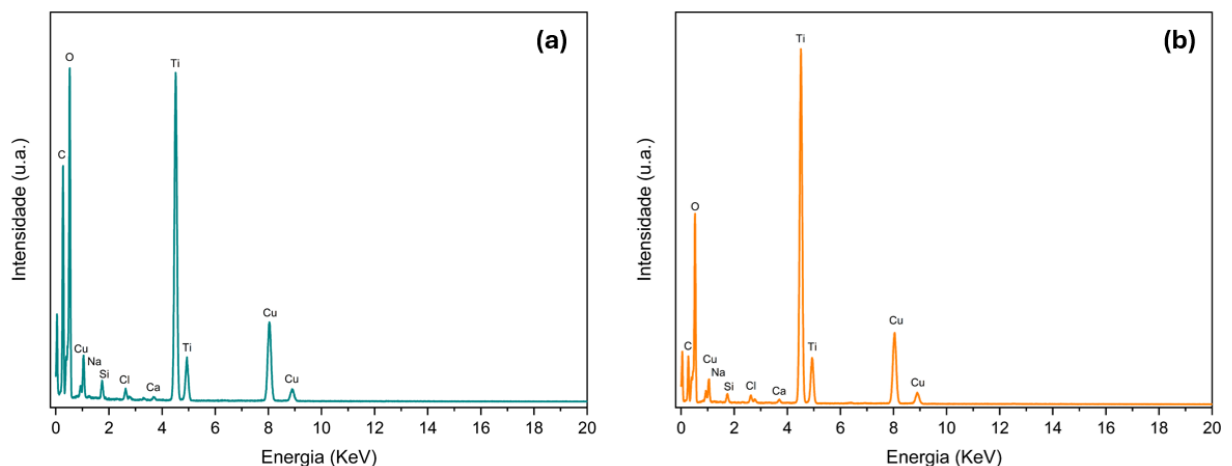


Figura 27. Espectros de EDS obtidos para (a) SGI 5C e (b) SM 5C.

Para as amostras SCRO 5 e SCRO 5C, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão estão apresentadas na Figura 28.

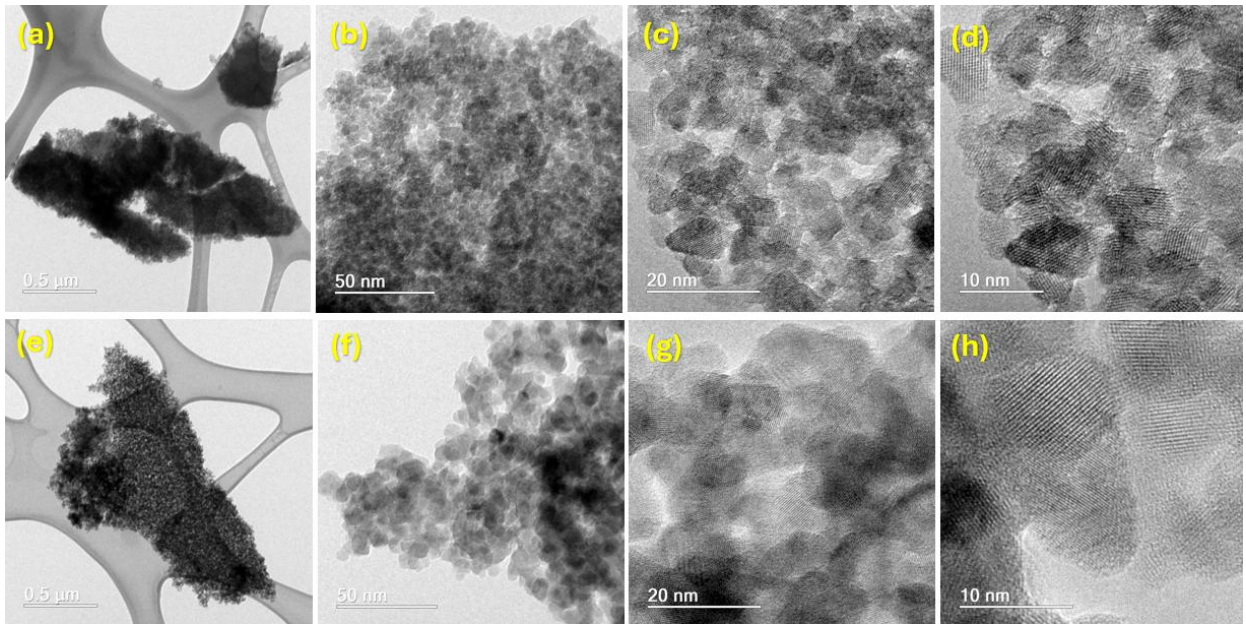


Figura 28. Imagens de MET (a-b; e-f) e HRTEM (c-d; g-h) para os filmes finos SCRO 5 (a-d) e SCRO 5C (e-f).

As imagens de alta resolução (c) e (d) para SCRO 5 e (g) e (h) para SCRO 5C, mostram a presença de franjas de rede, indicando a obtenção de estruturas formadas por policristais. Os limites de borda das nanopartículas são facilmente visualizados, indicando que as duas amostras possuem nanocristais não homogêneos e orientados em direções distintas. Conforme citado anteriormente, os cristais de anatásio tendem a apresentar morfologias poliédricas, o que é compatível com as imagens obtidas neste trabalho, em concordância com as observações de Ge *et al.* (2016). Embora os difratogramas para SCRO 5 e SCRO 5C tenham apresentado um pico pouco intenso identificado para a fase bruquita, não foi possível determinar a presença desses cristais nas regiões das amostras analisadas por MET.

O cálculo das distâncias interplanares e a identificação dos planos cristalográficos foram realizados utilizando o mesmo procedimento adotado anteriormente, para as amostras SGI 5C e SM 5C. As amostras SCRO 5 e SCRO 5C apresentaram distâncias interplanares da ordem de 0,352 nm e 0,353 nm, respectivamente, que correspondem ao plano cristalográfico (101) da fase anatásio, de acordo com o ICDD PDF 00-021-1272. A Figura 29 apresenta as regiões das amostras e os respectivos planos identificados.

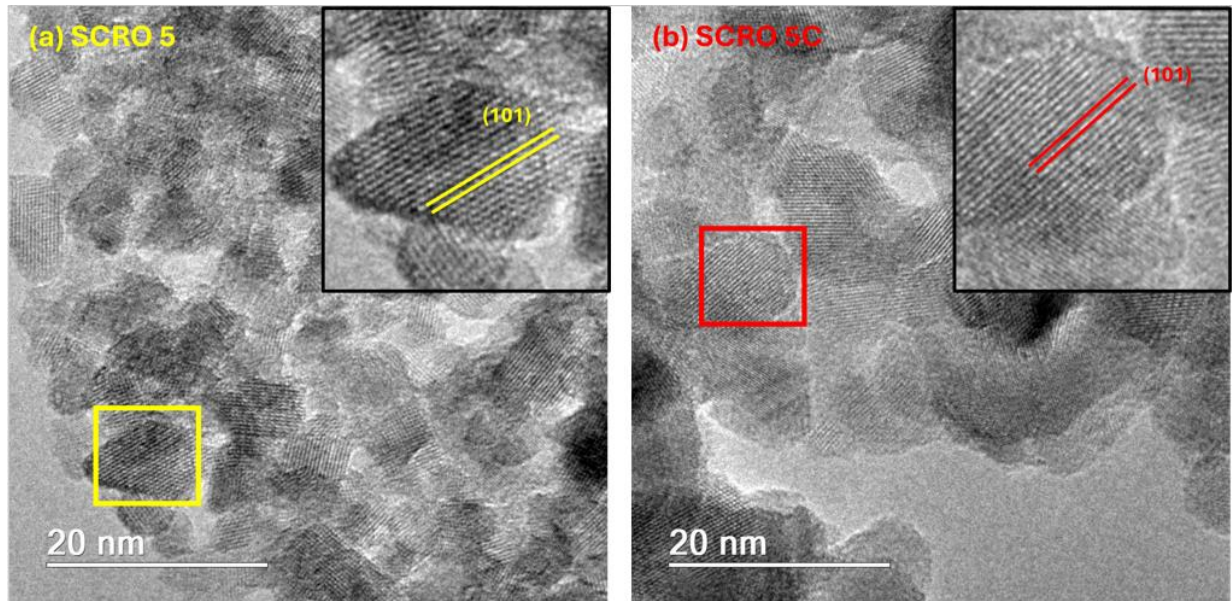


Figura 29: Medida do espaçamento interplanar e identificação do plano cristalográfico (101) do TiO_2 anatásio, correspondentes as amostras de HRTEM de **(a)** SCRO 5 e **(b)** SCRO 5C.

Os padrões de difração de elétrons para as amostras SCRO 5 e SCRO 5C, conforme apresentados pela Figura 30, são semelhantes e exibem anéis circulares definidos e contínuos. Nota-se a ausência de spots bem definidos para o padrão de difração (b). Isso indica que a amostra é altamente policristalina, com cristais muito pequenos e orientações aleatórias. O fato de os cristais serem relativamente pequenos faz com que a difração ocorra em múltiplas direções, resultando na formação de anéis de difração. Em contrapartida, quando os cristais são maiores e isolados, a difração ocorre em direções específicas, produzindo spots discretos no padrão, ao invés de anéis contínuos e suaves. Além disso, pelo fato de as nanopartículas serem menores, uma maior quantidade estará presente na área selecionada, favorecendo a formação de anéis contínuos de difração.

O padrão de difração de elétrons da amostra SCRO 5C, embora ainda seja predominantemente formado por anéis contínuos, apresenta alguns *spots* de baixa intensidade. O aparecimento desses *spots* pode ser atribuído ao aumento do tamanho das nanopartículas, o que, para uma mesma área selecionada, reduz a quantidade de nanocristalitos e conseqüentemente também reduz o número de orientações cristalinas diferentes, fazendo com que os *spots* comecem a aparecer no padrão de difração [GUO *et al.*, 2024].

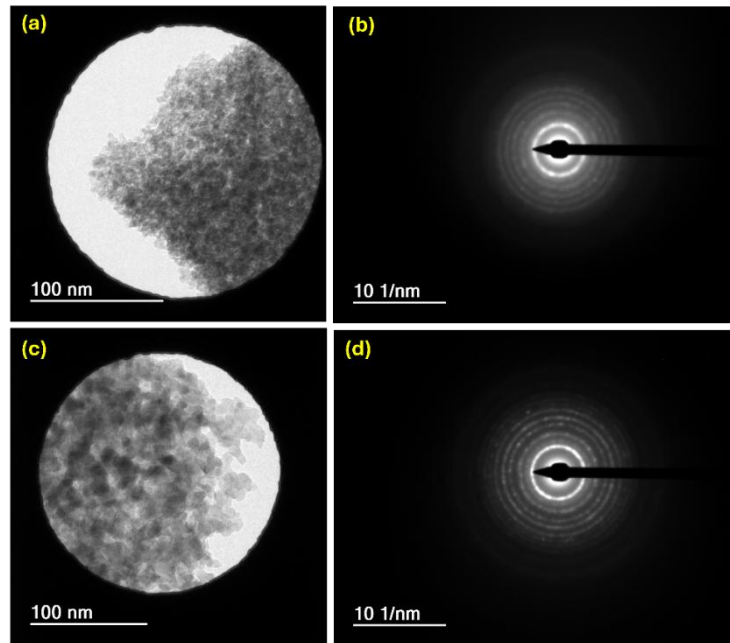


Figura 30: Áreas selecionadas para as amostras **(a)** SCRO 5 e **(c)** SCRO 5C e padrões de difração de elétrons obtidos para as amostras **(b)** SCRO 5 e **(d)** SCRO 5C.

Os espectros de EDS, conforme apresentados na Figura 31, indicam os elementos Ti e O como predominantes na composição em massa. O outros elementos que também aparecem no espectro já tiveram a presença justificada na descrição do espectro para as rotas SGI 5C e SM 5C.

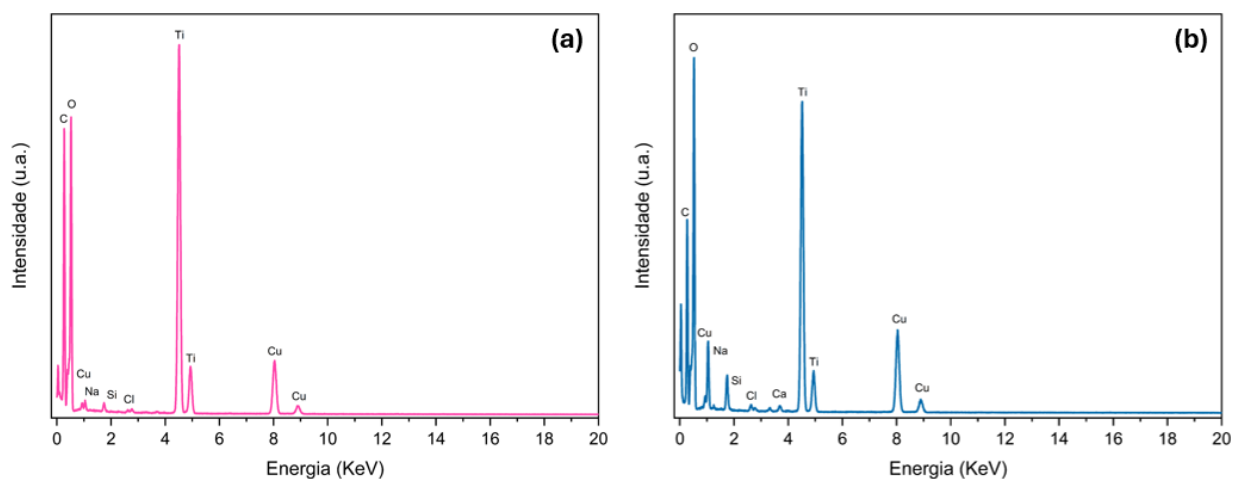


Figura 31. Espectros de EDS obtidos para **(a)** SCRO 5 e **(b)** SCRO 5C

Em relação as amostras SCRM 5 e SCRM 5C, a Figura 32 reúne as imagens obtidas por MET e HRTEM.

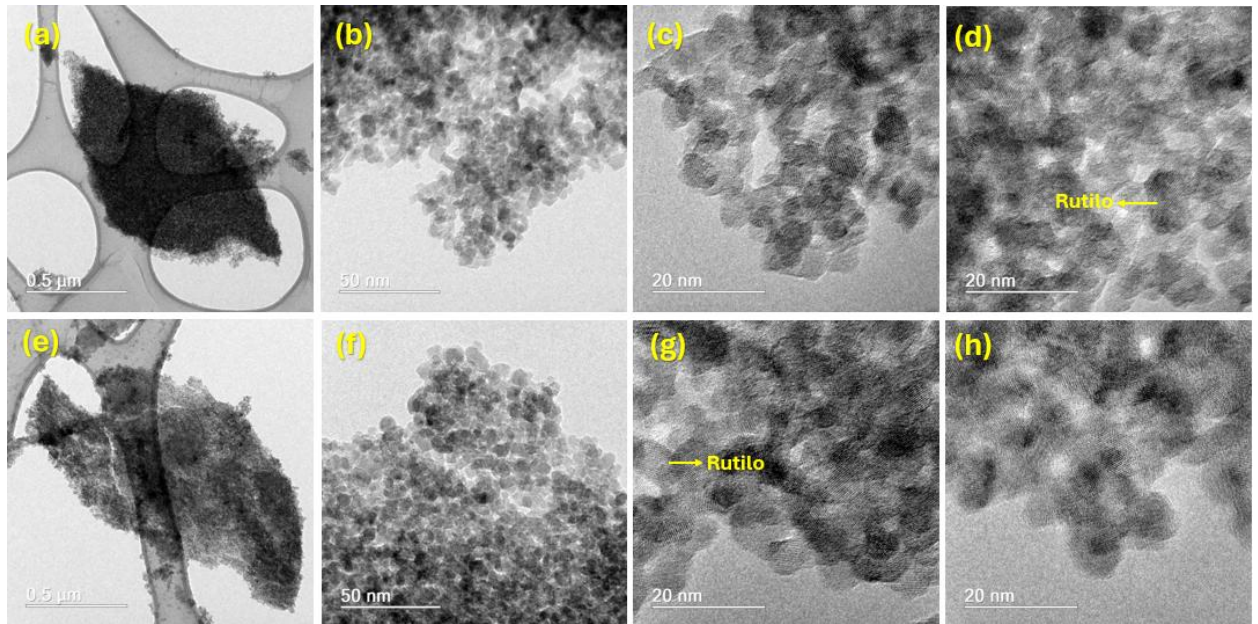


Figura 32. Imagens de MET (a-b; e-f) e HRTEM (c-d; g-h) para os filmes finos SCR5 (a-d) e SCR5C (e-f).

As nanopartículas, tanto para a SCR5 quanto para SCR5C, se mostraram aglomeradas, não homogêneas e policristalinas. A formação dos cristais pode ser confirmada pelas franjas de rede, facilmente visualizadas pelas imagens de alta resolução (c), (d), (g) e (h). Os nanocristais possuem bordas bem definidas e nota-se que estão distribuídos aleatoriamente pela amostra, em orientações distintas. Além dos cristais anatásio, de forma poliédrica, também foi possível identificar outros cristais mais alongados e achatados, que correspondem ao rutilo. Embora o difratograma também tenha indicado a presença de bruquita para a amostra SCR5C, esta fase não foi identificada em nenhuma imagem obtida.

As diferenças entre as etapas das rotas de síntese da suspensão cristalina SCRO e SCR5 podem ser responsáveis pela maior aglomeração das nanopartículas nas amostras da síntese modificada, o que dificultou a estimativa precisa do tamanho médio dos cristalitos pelas imagens de MET. A aglomeração pode levar a uma subestimação do tamanho real dos cristalitos calculados por MET, já que a técnica tem certa limitação para identificar partículas individuais em aglomerados densos, tendendo a focar preferencialmente em regiões menos agregadas. Além disso, a calcinação pode tornar as bordas das nanopartículas aparentemente menos definidas por motivos práticos de aglomeração e sobreposição, o que dificulta ainda mais uma estimativa do tamanho médio.

Em contraste, o DRX mede o tamanho dos cristalitos. O fato de a calcinação resultar no crescimento desses cristalitos provoca o afinamento dos picos de difração, fazendo com que o cálculo do tamanho médio através do difratograma seja mais sensível e eficaz em detectar o aumento. Portanto, um valor maior obtido por DRX sugere que houve um crescimento efetivo dos cristalitos. Portanto, a aglomeração visível nas imagens de MET não implica, necessariamente, que os cristalitos individuais não cresceram. Na verdade, a dificuldade de visualização e distinção de partículas individuais no MET, devido à aglomeração e sobreposição dos cristais, pode mascarar o tamanho real dos cristalitos.

O cálculo das distâncias interplanares e a identificação dos planos cristalográficos para os cristais anatásio e rutilo foram realizados. As amostras SCRM 5 e SCRM 5C apresentaram distâncias interplanares com valores próximos de 0,353 nm e 0,352 nm, respectivamente, que correspondem ao principal plano cristalográfico da fase anatásio (101), conforme ICDD PDF 00-021-1272.

Para os cristais de rutilo, as distâncias encontradas foram de aproximadamente 0,329 nm para SCRM 5 e 0,334 nm para SCRM 5C, o que corresponde ao plano cristalográfico 110, sendo o principal para a fase cristalina em questão. Esse espaçamento é compatível com o plano (110) da fase rutilo do dióxido de titânio (TiO_2), que apresenta valor teórico, de acordo com o padrão ICDD PDF 00-021-1276, da ordem de 0,325 nm. A pequena diferença observada pode ser atribuída a imperfeições na orientação do plano durante a aquisição da imagem, ou pequenas imprecisões associadas à calibração da medida. A Figura 33 representa as regiões em que as distâncias interplanares foram medidas para cristais de anatásio e rutilo, assim como os respectivos planos cristalográficos.

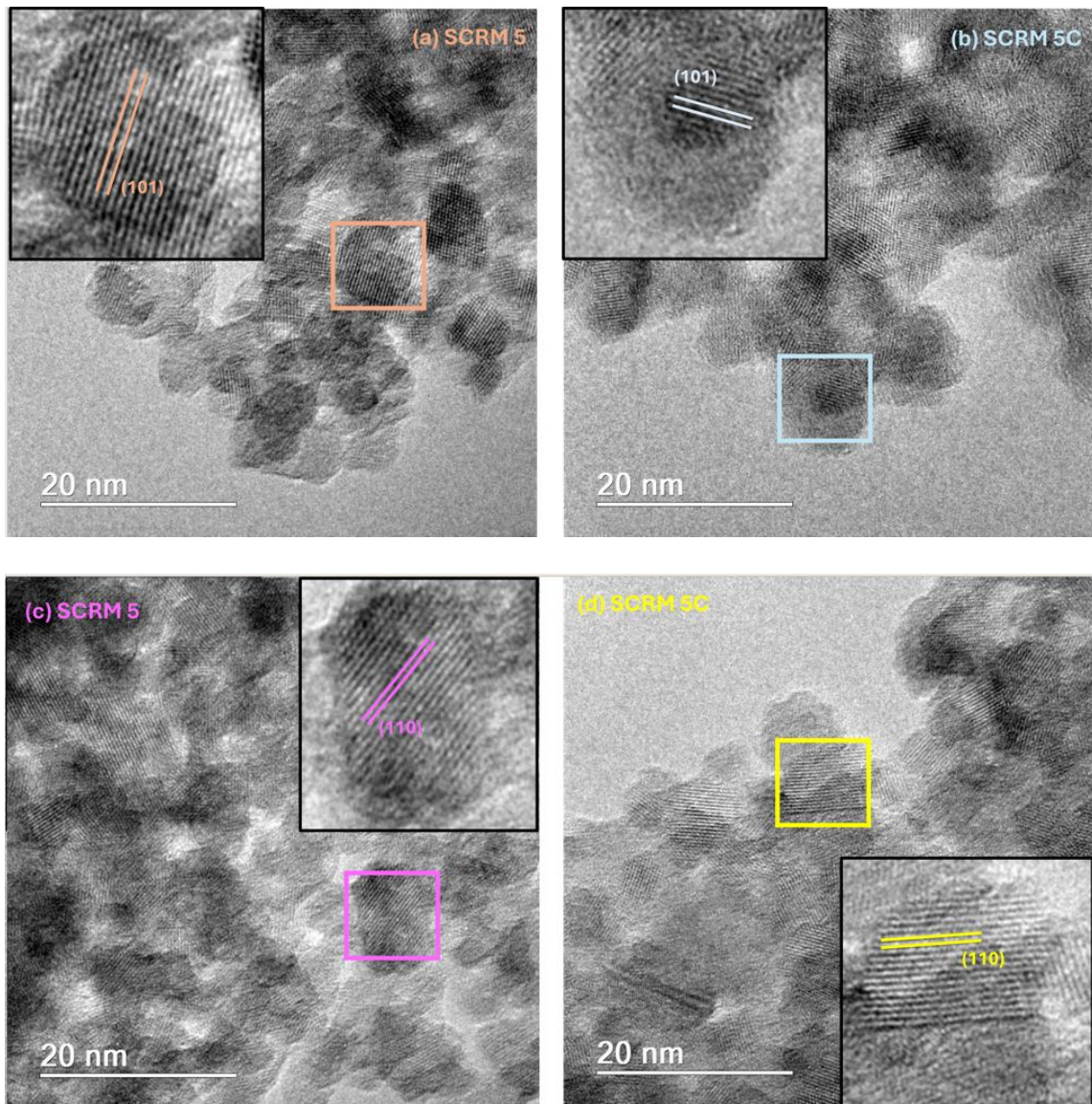


Figura 33: Medida do espaçamento interplanar e identificação do plano cristalográfico (101) do TiO_2 anatásio e (110) do rutilo, correspondentes as amostras de HRTEM de (a) SCRM 5, (b) SCRM 5C, (c) SCRM 5 e (d) SCRM 5C.

Os padrões de difração de elétrons para as amostras SCRM 5 e SCRM 5C, conforme apresentados pela Figura 34, são bastante semelhantes, exibindo anéis circulares definidos e contínuos. Nota-se a ausência de *spots* bem definidos, principalmente para o padrão (b). Isso indica que a amostra é altamente policristalina, com cristais pequenos e orientados aleatoriamente. Já para amostra SCRM 5C, é observada a presença de alguns *spots* ao longo dos anéis, indicando crescimento no tamanho das partículas, seguindo a mesma tendência apresentada para SCRO 5 e SCRO 5C.

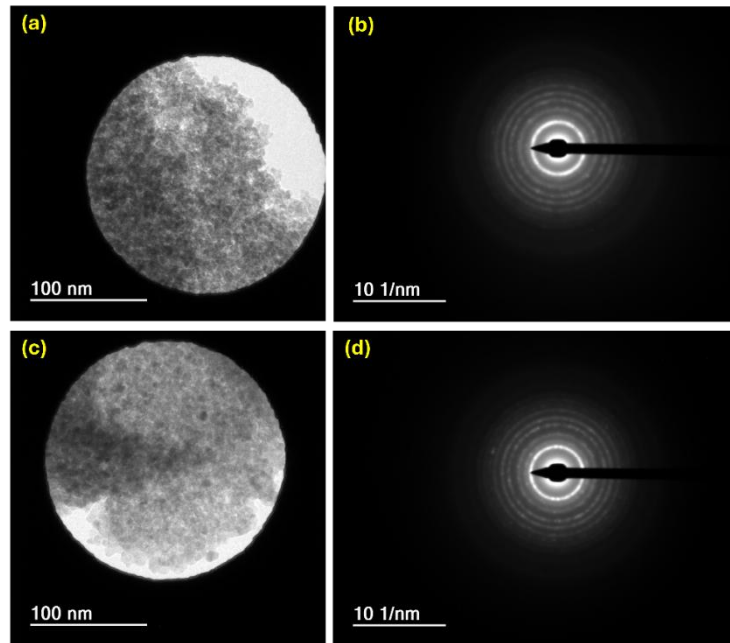


Figura 34. Áreas selecionadas para as amostras (a) SCRM 5 e (c) SCRM 5C e padrões de difração de elétrons obtidos para as amostras (b) SCRM 5 e (d) SCRM 5C.

Os espectros de EDS da Figura 35 apresentam maiores intensidades para os elementos Ti e O, seguindo o mesmo comportamento dos outros espectros mostrados anteriormente.

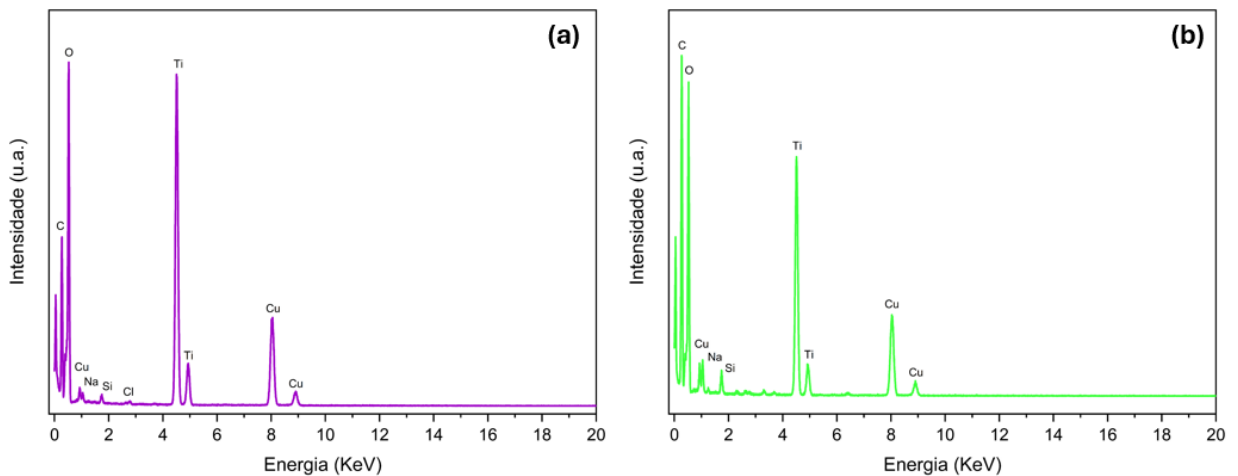


Figura 35. Espectros de EDS obtidos para (a) SCRM 5 (b) SCRM 5C.

A Figura 36 contém as imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para as amostras SCMicro 5 e SCMicro 5C.

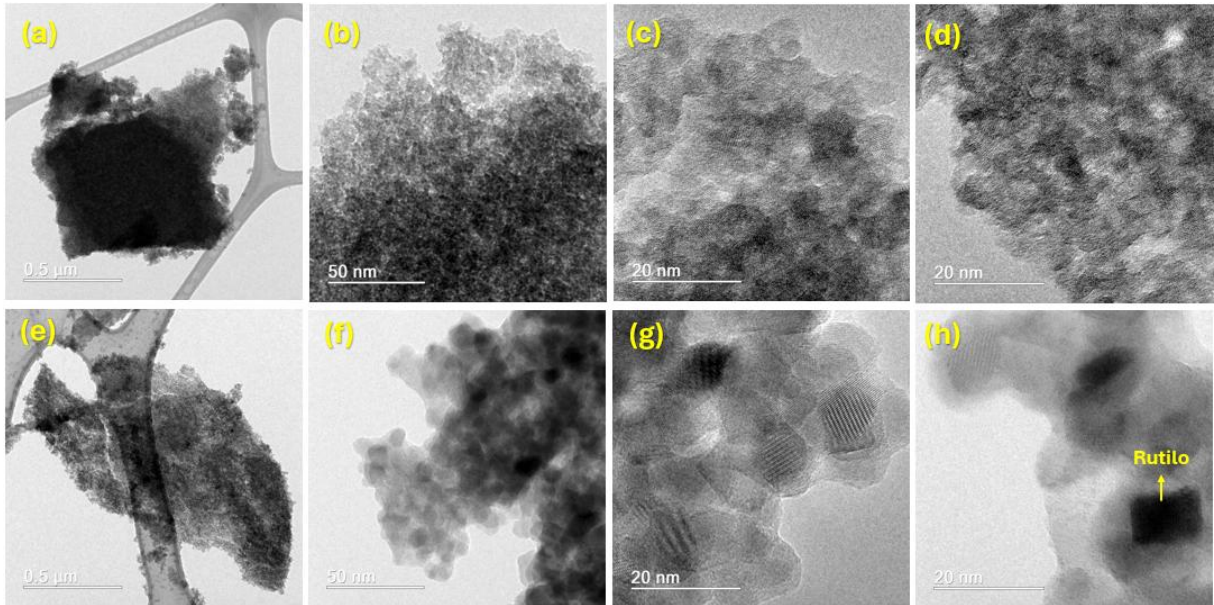


Figura 36. Imagens de MET (a-b; e-f) e HRTEM (c-d; g-h) para os filmes finos SCMicro 5 (a-d) e SCMicro 5C (e-f).

As nanopartículas observadas para a SCMicro e SCMicro C, se mostraram altamente aglomeradas, policristalinas e não homogêneas. A formação dos cristais pode ser confirmada a partir da visualização de franjas de rede das imagens de alta resolução (c), (d), (g) e (h). Os nanocristais possuem bordas definidas e estão distribuídos aleatoriamente, em orientações distintas na amostra. Além dos cristais poliédricos da fase anatásio, também foi possível identificar, somente para a amostra SCMicro 5C, um cristal mais alongado e achatado, que corresponde à fase rutilo.

A distância interplanar medida para um cristal da amostra SCMicro 5 foi de 0,355 nm, que corresponde ao plano cristalográfico (101) da fase anatásio. Já para a amostra SCMicro 5C as distâncias foram medidas tanto para um cristal poliédrico facetado, quanto para um de forma achatada. Os valores encontrados foram de 0,351 nm e 0,334 nm, respectivamente, o que corresponde aos planos da fase anatásio (101) e rutilo (110). A relação entre a distância e o plano cristalográfico foi feita a partir do banco de dados ICDD PDF 00-021-1272 (TiO_2 anatásio) e ICDD PDF 00-021-1276 (TiO_2 rutilo). As imagens foram apresentadas na Figura 37.

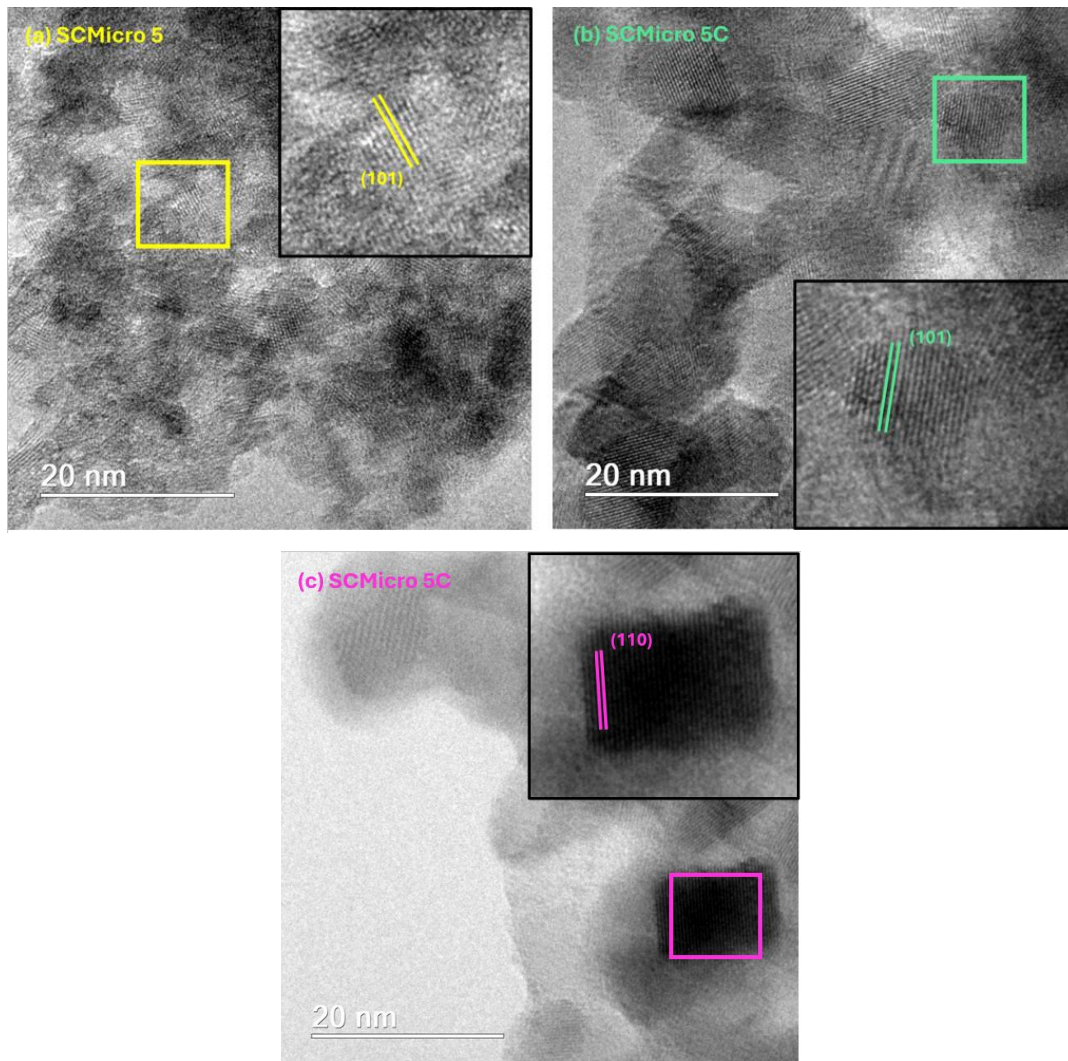


Figura 37. Medida do espaçamento interplanar e identificação do plano cristalográfico (101) do TiO_2 anatásio e (110) do rutilo, correspondentes as amostras de HRTEM de (a) SCMicro 5, (b) SCMicro 5C e (c) SCMicro 5C.

O padrão de difração de elétrons das amostras, caracterizado pela formação de anéis contínuos, indica a presença de estruturas policristalinas, conforme a Figura 38. Para SCMicro 5 nota-se que há pouquíssimos *spots* presentes nos anéis, indicando que os nanocristais são extremamente pequenos, o que faz com que a difração ocorra em várias direções. De fato, os nanocristais para SCMicro 5, derivados da suspensão SCMicro, são da ordem de ~ 4 nm, como mostram as análises por DRX. Ao analisarmos o padrão de difração de elétrons para a amostra SCMicro 5C, os *spots* aparecem de maneira mais intensa, o que indica que os nanocristais são maiores e estão em menor quantidade para uma mesma área selecionada em comparação com a SCMicro 5 [GUO *et al.*, 2024].

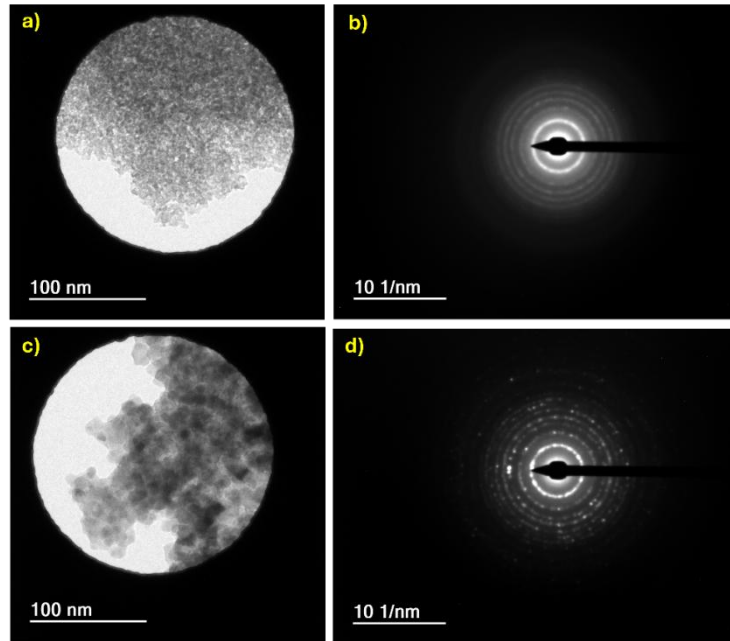


Figura 38. Áreas selecionadas para as amostras **(a)** SCMicro C e **(c)** SCMicro 5C e padrões de difração de elétrons obtidos para as amostras **(b)** SCMicro 5 e **(d)** SCMicro 5C.

O espectro de EDS apresentou o mesmo comportamento das amostras analisadas anteriormente, com o Ti e O predominando os picos mais intensos e os demais elementos, que já tiveram a presença justificada, aparecem em intensidades muito menores, conforme indicado pela Figura 39.

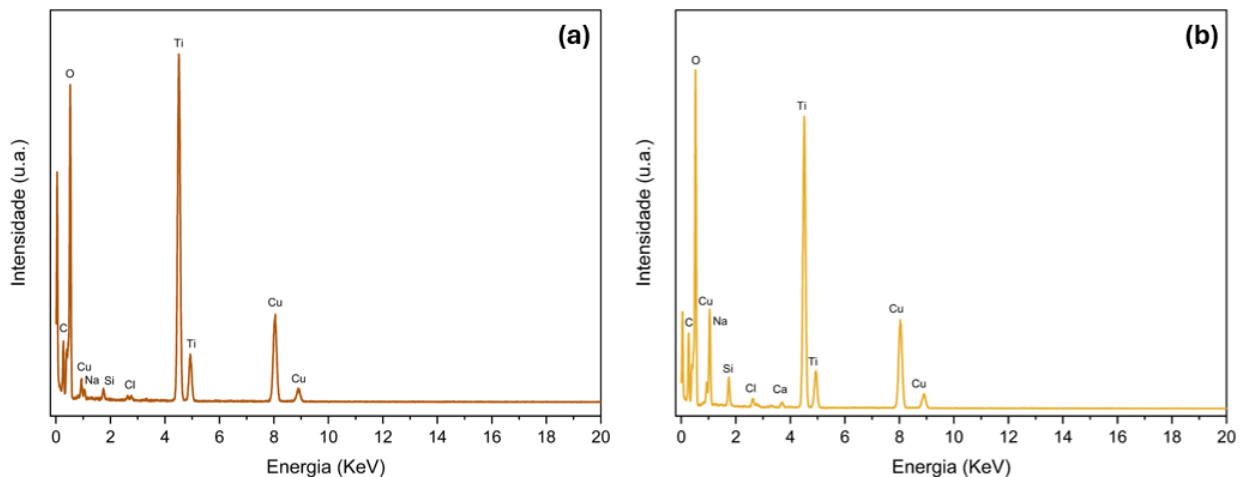


Figura 39. Espectros de EDS obtidos para **(a)** SCMicro 5 **(b)** SCMicro 5C.

Embora o tamanho das nanopartículas não tenha sido calculado por MET, conforme justificado anteriormente, é possível perceber visualmente um aumento para todos os filmes após a calcinação. De certa forma, podemos relacionar tal resultado com os que foram obtidos por DRX. A análise por difração de raios X demonstrou que

os picos difratados se tornaram mais estreitos após a calcinação, indicando um aumento no tamanho médio dos cristalitos. Essa tendência está de acordo com a equação de Scherrer, que relaciona o alargamento dos picos à dimensão dos domínios coerentemente cristalinos. Dessa forma, podemos concluir que o tratamento térmico promoveu não apenas o crescimento das partículas observadas por MET, mas também o aumento do tamanho dos cristalitos constituintes, mesmo no contexto de uma estrutura policristalina.

5.4 Microscopia de força atômica (AFM)

Para informações de topografia e rugosidade foram feitas medidas de AFM para todos os filmes produzidos através das diferentes rotas de síntese. A Figura 40 apresenta imagens de AFM para os filmes SGI 5C e SM 5C.

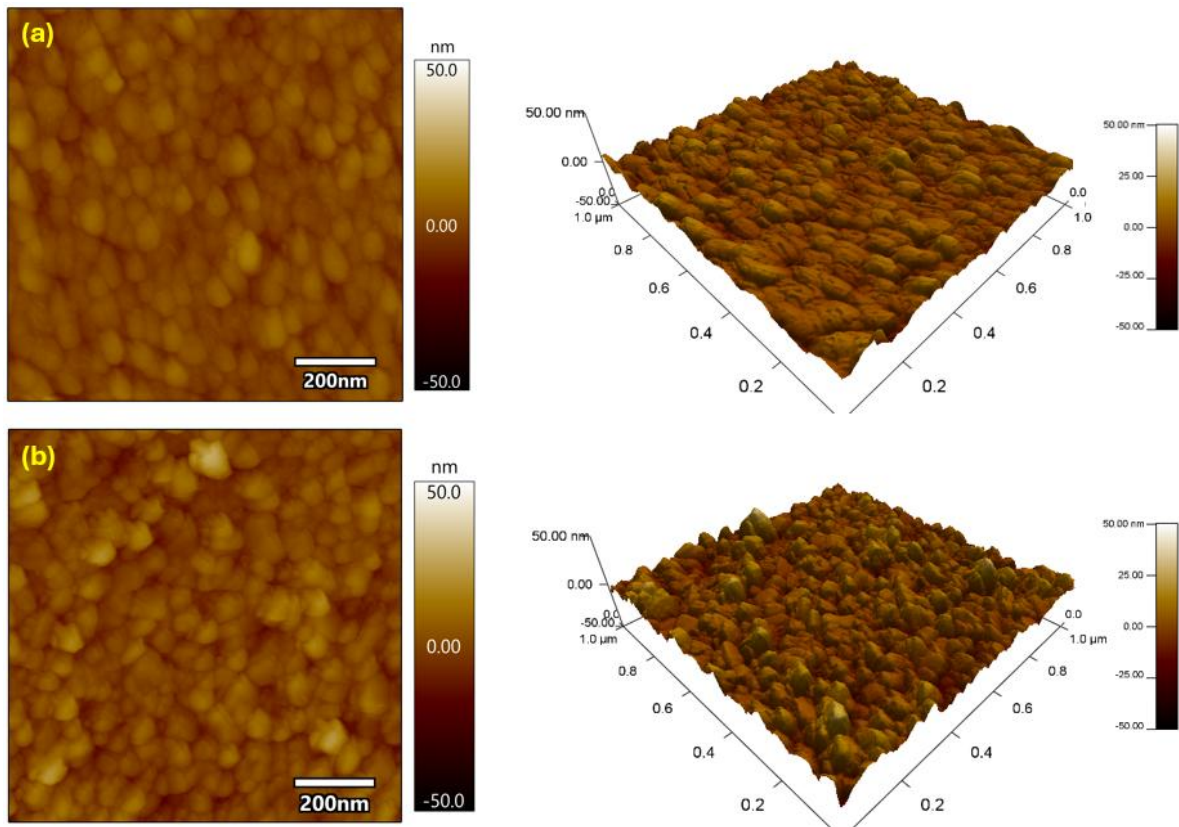


Figura 40. Imagens de AFM dos filmes finos (a) SGI 5C e (b) SM 5C.

Pelas imagens de AFM nota-se que as partículas de TiO_2 para os recobrimentos SGI 5C e SM 5C se apresentam bem conectadas e bem distribuídas na superfície. Além disso, também possuem contornos irregulares de grão. Visualmente, é possível prever que tamanhos médios dos cristais são semelhantes, o que já foi confirmado pela análise por DRX (SGI = 24 nm e SM = 23 nm). Apesar

de apresentar imagens semelhantes, é possível notar uma leve variação na topografia das amostras, uma vez que a imagem (a), obtida para os filmes produzidos com a solução SGI, embora não apresentem uma superfície homogênea, mostra ter um relevo menos irregular do que os filmes recobertos com a SM. O valor para a rugosidade (RMS) referente aos filmes produzidos com a SGI foi de 3,66 nm. Já os recobrimentos realizados com a SM apresentaram uma superfície ainda menos homogênea e mais acidentada, cujo valor encontrado para a rugosidade (RMS) foi de 5,41 nm.

As imagens de AFM para as superfícies dos filmes SCRO 5 e SCRO 5C, recobertos com a suspensão cristalina SCRO, estão representadas na Figura 41.

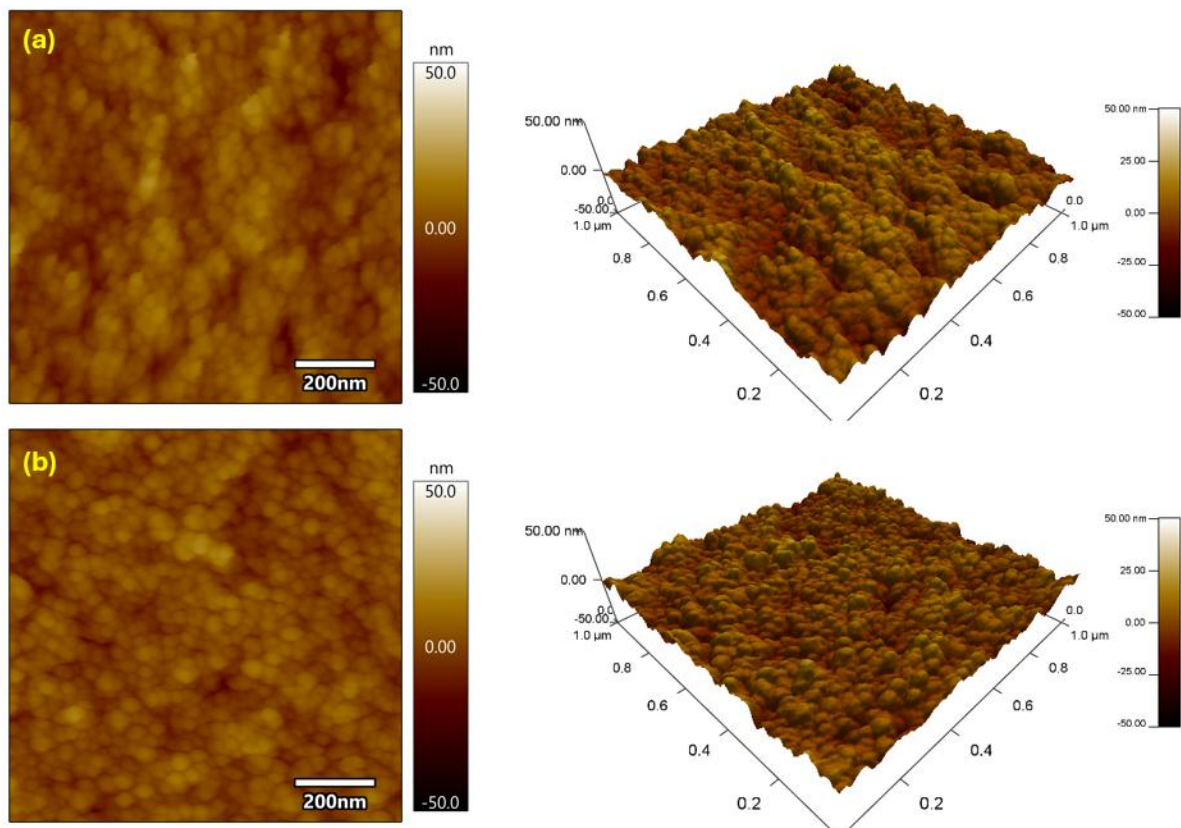


Figura 41. Imagens de AFM dos filmes finos (a) SCRO 5 e (b) SCRO 5C.

A partir das análises das imagens, é notável que a calcinação provoca modificações na topografia da superfície. Para a amostra submetida a calcinação (b), nota-se a redução de espaçamento entre as partículas, uma vez que o tratamento em temperaturas relativamente altas é capaz de promover a densificação dos filmes. Além disso, também é possível perceber nanopartículas maiores e com bordas mais bem definidas, indicando que a calcinação também

promoveu aumento do tamanho médio das nanopartículas e elevou o grau de cristalinidade da estrutura. Para o filme SCRO 5, a rugosidade medida foi de 5,45 nm, enquanto para o SCRO 5C a RMS reduziu para 4,78 nm. Isso é um indicativo de que a superfície para a amostra calcinada se tornou mais regular a partir do aquecimento.

As amostras SCRM 5 e SCRM 5C apresentaram um comportamento semelhante aos filmes descritos anteriormente. A Figura 42 confirma que a calcinação promoveu mudanças significativas na superfície.

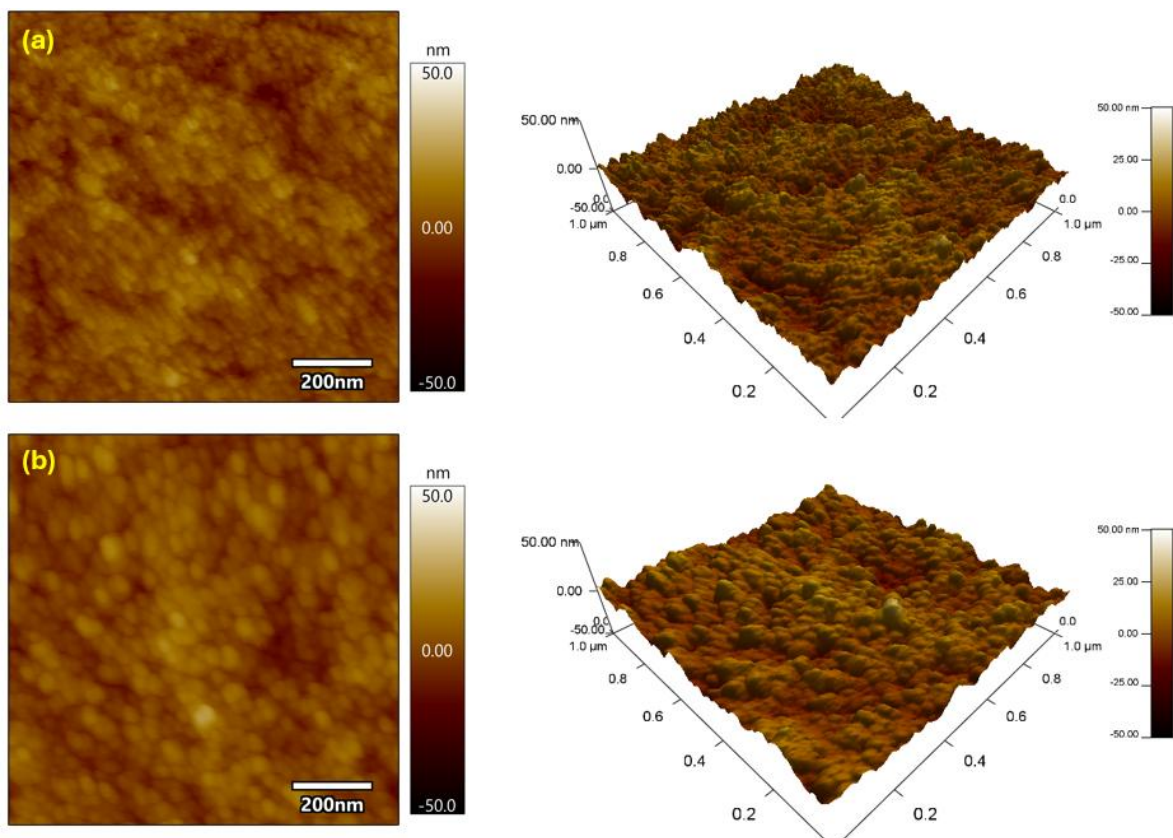


Figura 42: Imagens de AFM dos filmes finos (a) SCRM 5 e (b) SCRM 5C.

É notável uma maior densificação para o filme SCRM 5C (b), o aumento do tamanho médio dos cristais, fato que corrobora com os resultados obtidos por DRX, e também o maior grau de cristalinidade. As rugosidades medidas foram de 5,47 nm para SCRM e 5,25 nm para SCRM C. Embora a variação tenha sido pequena, da ordem de 0,22 nm, indica que o crescimento dos cristais resultou em uma superfície ligeiramente menos irregular.

A Figura 43 apresenta as imagens de AFM obtidas para as superfícies dos filmes SCMicro 5 e SCMicro 5C. Observa-se que os cristais da amostra SCMicro 5

(a) estão fortemente aglomerados e pouco definidos morfologicamente, o que pode estar relacionado à baixa estabilidade coloidal da suspensão e à consequente dificuldade de dispersão. Além disso, as partículas são significativamente menores e a superfície apresenta uma rugosidade de 3,98 nm. A imagem 3D para SCMicro 5 apresenta um menor crescimento dos grãos e uma superfície mais homogênea, apesar de ainda serem visíveis as irregularidades. Já a amostra SCMicro 5C (b) confirma que a calcinação promove o crescimento dos cristais e a densificação dos filmes. A rugosidade medida SCMicro 5C foi de 3,49 nm. Apesar da amostra SCMicro 5C apresentar um valor de rugosidade ligeiramente menor, o que indicaria uma superfície com menor irregularidade topográfica, a análise morfológica por AFM mostrou que a superfície apresentou uma textura mais bem definida, exibindo cristais com contornos mais nítidos em comparação com SCMicro 5. Isso sugere que a calcinação promoveu uma melhora na cristalinidade, resultando em uma estrutura mais organizada e densa. A diminuição do RMS reflete a redução de grandes variações topográficas, como poros ou elevações isoladas.

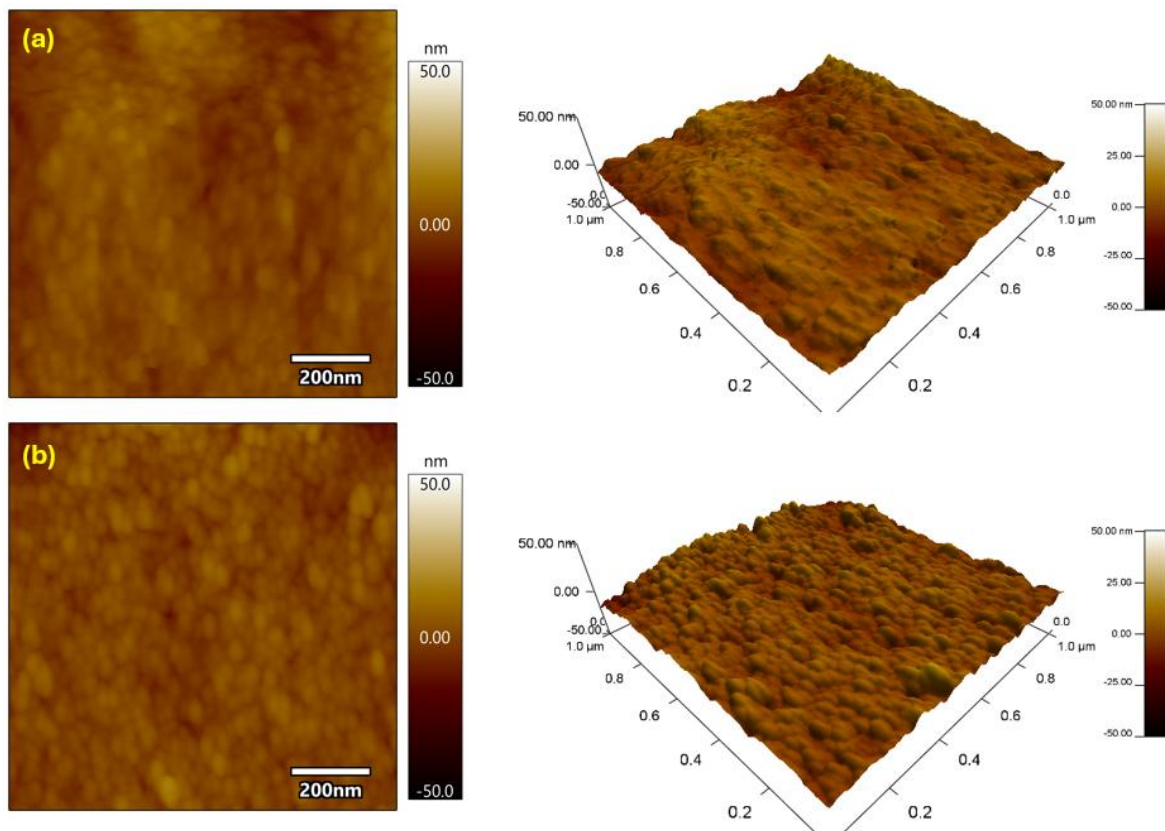


Figura 43. Imagens de AFM dos filmes finos (a) SCMicro 5 e (b) SCMicro 5C.

Com o objetivo de tornar mais fácil a comparação entre os valores de rugosidade obtidas para cada um dos filmes, os dados foram organizados conforme a Tabela 3.

Tabela 3. Valores de rugosidade obtidos para os diferentes filmes finos.

Filme Fino	RMS (nm)
SIG 5C	3,66
SM 5C	5,41
SCRO 5	5,45
SCRO 5C	4,78
SCRM 5	5,47
SCRM 5C	5,25
SCMicro 5	3,98
SCMicro 5C	3,49

5.5 Espectroscopia na região do UV-Vis em modo transmitância

A caracterização óptica dos filmes finos também foi realizada por espectroscopia de transmitância em um espectrofotômetro UV-Vis, operando na faixa de comprimentos de onda de 200 a 800 nm, abrangendo tanto a região do ultravioleta (λ variando de 200~400 nm), sensível à absorção de semicondutores como o TiO_2 , quanto a região do visível (λ variando de 400~760 nm). Figura 44 reúne os espectros de transmitância obtidos para cada um dos filmes.

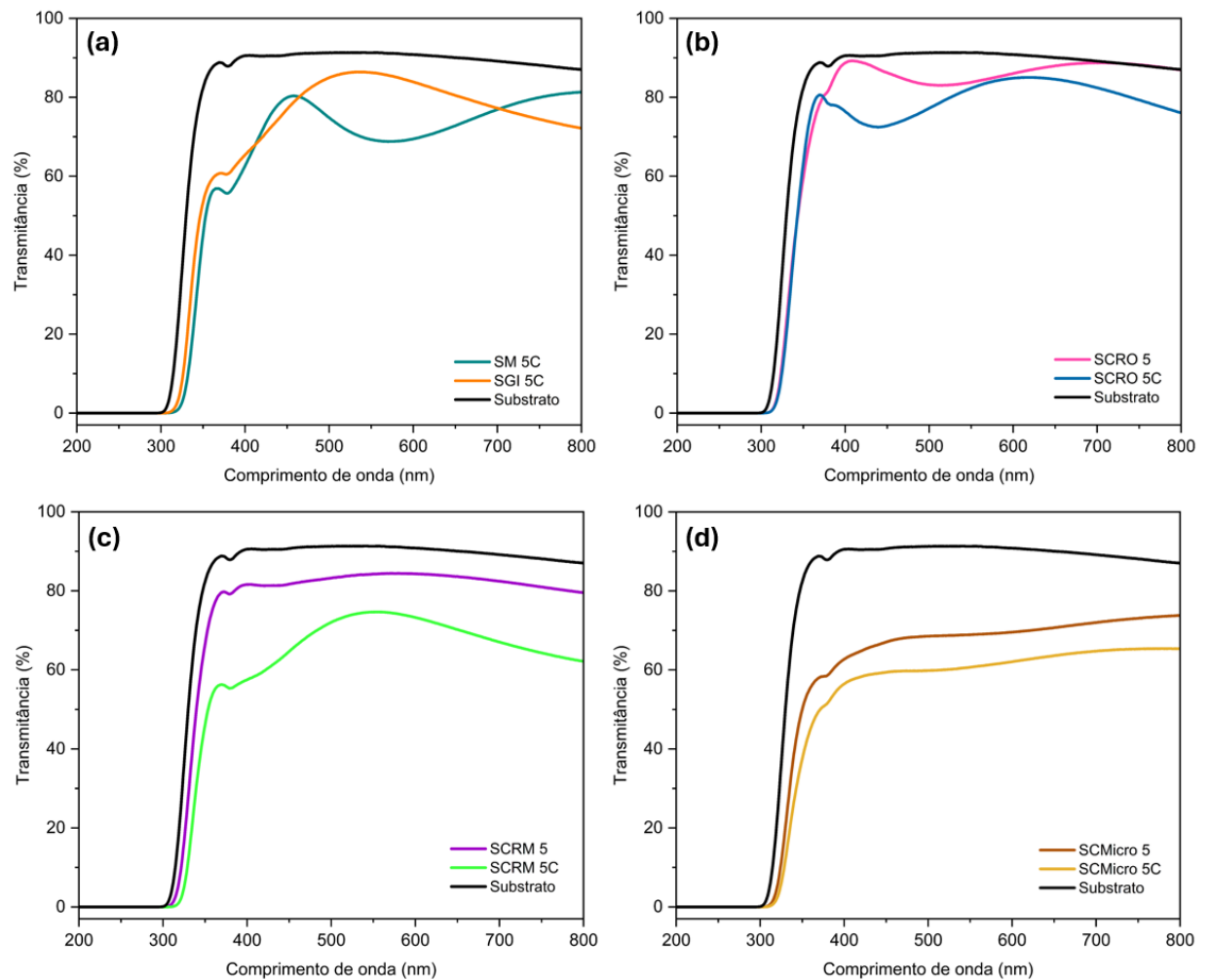


Figura 44. Espectros de transmitância dos filmes obtidos e do substrato de borossilicato puro, em que **(a)** corresponde aos filmes SGI 5C e SM 5C; **(b)** SCRO 5 e SCRO 5C; **(c)** SCRM 5 e SCRM 5C; **(d)** SCMicro 5 e SCMicro 5C.

É possível observar, pelos resultados obtidos, que em todos os casos os filmes apresentaram uma porcentagem de transmitância acima de 50% entre 400 nm e 760 nm, que corresponde a região do visível no espectro eletromagnético. Observa-se também que a calcinação resultou em uma redução da transmitância dos filmes em comparação com as amostras não calcinadas, indicando que SCRO 5, SCRM 5 e SCMicro 5 apresentaram maiores porcentagens de transmitância do que os seus respectivos filmes submetidos a calcinação (SCRO 5C, SCRM 5C e SCMicro 5C). Já as amostras SGI 5C e SM 5C, que não foram sintetizadas pela rota hidrotérmica, passaram necessariamente pela etapa de calcinação, o que impossibilita uma comparação direta dos efeitos da calcinação sobre a porcentagem de transmitância desses filmes.

Ben Karoui *et al.* (2015) observaram uma tendência semelhante em relação a calcinação. As amostras preparadas por eles apresentaram uma redução na porcentagem de transmitância com o aumento da temperatura de calcinação, que variou de 300 °C a 600 °C. Os autores sugerem que a redução da transmitância, definida por Gonçalves *et al.*, 2021, como a fração da luz que atravessa diretamente o material, está diretamente relacionada ao aumento do tamanho dos cristais após a calcinação, o que pode intensificar o espalhamento e reduzir a quantidade de luz transmitida de forma direta.

Wang *et al.* (2013) também associaram o aumento da temperatura de calcinação com a redução da porcentagem de transmitância e atribuíram o fenômeno a maior densificação dos filmes e também à possível formação da fase rutilo, que possui maior índice de refração em comparação à fase anatásio do TiO₂.

Além disso, observa-se que todos os espectros apresentam uma absorção significativa de luz em comprimentos de onda inferiores a aproximadamente 380 nm, o que está de acordo com o valor do *band gap* óptico da fase anatásio do TiO₂, comumente reportado como 3,20 eV. A queda acentuada na transmitância nessa região se deve à excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, característica de um semicondutor com transição direta ou indireta próxima do ultravioleta [ZERIBI *et al.*, 2022; MUGUNDAN *et al.*, 2015; HABIBI *et al.*, 2007].

Sabe-se que quando a luz incidente possui energia maior ou igual ao *band gap* do material, os elétrons da banda de valência são promovidos para a banda de condução, fazendo com que o TiO₂ apresente atividade fotocatalítica. Essa migração dos elétrons acontece, principalmente, quando o TiO₂ é irradiado com luz ultravioleta (UV), cuja faixa de comprimento de onda varia de 100 a 400 nm. A absorção significativa do TiO₂, conforme evidenciado pela Figura 44, ocorre predominantemente na região do ultravioleta do espectro eletromagnético. Em compensação, na região do visível ($\lambda = 400$ a 760 nm), observa-se uma absorção extremamente baixa ou praticamente inexistente. Esse comportamento confirma que a atividade fotocatalítica do TiO₂ está fortemente associada à exposição à radiação UV, que possui energia suficiente para promover transições eletrônicas no semicondutor [JIANG *et al.*, 2021; SCUDERI *et al.*, 2017; SCHNEIDER *et al.*, 2014; DIFFEY, 2002].

Geralmente, a transmitância de um filme fino é reduzida com o aumento de sua espessura. Zeribi *et al.* (2022) afirmam em seu trabalho que o aumento da espessura dos filmes provoca uma redução na transmitância, em especial em comprimentos de onda que correspondem ao visível no espectro eletromagnético. Ben Karoui *et al.* (2015) e Habibi *et al.* (2007) também relataram uma redução da transmitância a partir do aumento da espessura dos filmes, o que reforça essa tendência observada.

As franjas de interferência surgem quando com comprimento de onda incidente apresenta mesma ordem de grandeza do que a espessura física do filme analisado [STENZEL e WILBRANDT, 2025]. E quanto maior a espessura dos filmes, mais franjas de interferência tendem a estar presentes em um espectro de transmitância. Entretanto, sabe-se que a espessura física influencia fortemente nas propriedades ópticas de um filme fino, incluindo o índice de refração. As variações na espessura ou no índice de refração são capazes de promover interferências construtivas ou destrutivas, o que moldará diretamente a aparência do espectro e a espessura óptica do filme [STENZEL e WILBRANDT, 2025; TCHENKA *et al.*, 2025; GUNGOR *et al.*, 2016; KUBINYI *et al.*, 1996].

Para uma espessura física (d) conhecida, a Equação 19 relaciona comprimentos de onda máximos e mínimos de um espectro de transmissão

$$2n_0d = m\lambda_0 \quad (19)$$

em que λ_0 corresponde aos valores máximos ou mínimos do comprimento de onda, n_0 é o índice de refração naquele comprimento de onda e m é o número de ordem inteira da interferência (franja) [FANG *et al.*, 2017]. Por uma análise matemática, conclui-se que o produto n_0d , que corresponde a espessura óptica, determina diretamente o valor de m , associado às franjas de interferência, portanto, o aumento de d ou o aumento de n_0 contribuem para a presença de mais franjas, desde que mantenha a relação $2n_0d > \lambda$ coerente. Isso significa que, mesmo se a espessura física de um filme diminuir, é possível um espectro com mais franjas de interferência devido ao aumento do índice de refração.

Para as amostras analisadas, sugere-se que a SM 5C tenha maior espessura do que a SGI 5C, devido as franjas de interferência serem mais significativas. Em

relação as amostras SCRO 5 e SCRO 5C, SCRM 5 e SCRM 5C, nota-se que a calcinação provocou uma alteração no espectro de transmitância, podendo ser um indicativo de que o tratamento térmico resultou em um maior índice de refração e menor espessura, uma vez que a calcinação tende, de fato, a reduzir a espessura física da amostra, conforme observado também para os resultados de elipsometria, discutidos na seção 5.7 deste capítulo. Um comportamento semelhante foi relatado por Kim *et al.* (2002).

Já para as amostras SCMicro 5 e SCMicro 5C, nota-se a redução na transmitância, mas não há indícios significativos do deslocamento das franjas de interferência, o que sugere que os filmes apresentem espessuras ópticas próximas. Além disso, uma outra hipótese, é que os defeitos estruturais podem suavizar ou até mesmo deslocar franjas de interferência. A intensificação do campo de luz, isto é, o aumento significativo da intensidade luminosa em uma região muito pequena e localizada, provocada pela presença de um defeito estrutural ocorre principalmente ao aumento da interferência entre a luz incidente e a luz que é difratada ou refletida pelo próprio defeito. Esse efeito se torna ainda mais relevante quando apresenta tamanho próximo ao comprimento de onda da luz incidente no material. Nessa escala as ondas interagem de forma mais eficiente, gerando padrões de interferência que amplificam localmente o campo óptico. Em filmes finos, essa intensificação pode mudar a forma de como a luz se propaga no material, afetando o índice de refração e a fase das ondas. Essas mudanças influenciam diretamente a formação e o contraste das franjas de interferência no espectro de transmitância, podendo causar mudanças na periodicidade, deslocar máximos e mínimos, ou até enfraquecer as franjas, dependendo de como os defeitos estão distribuídos e da sua quantidade [STENZEL e WILBRANDT, 2025; LING *et al.*, 2022].

A medida da transmitância é um parâmetro fundamental para o desenvolvimento de filmes finos. Em uma possível aplicação como revestimentos para vidros acoplados a módulos fotovoltaicos, por exemplo, utilizar um material mais transparente e antirreflexivo significa que uma maior quantidade de energia será capaz de atingir os módulos, aumentando sua eficiência. Além disso, caso o revestimento seja autolimpante, a vida útil do material pode se prolongada, aumentando a eficiência de conversão energética ao longo do tempo. [LIU *et al.*, 2025; LUO *et al.*, 2023; SASANI GHAMSARI e BAHRAMIAN, 2008]

5.6 Espectroscopia de reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa obtidos mostram que, para todos os filmes, a reflectância é inferior a 15%, conforme representado pelos espectros da Figura 45. Esse baixo índice de reflexão pode representar um diferencial para aplicações como revestimentos antirreflexivos em módulos fotovoltaicos, no qual a minimização das perdas ópticas por reflexão na interface ar-superfície é essencial para maximizar a eficiência de conversão. Reflexões indesejadas reduzem a quantidade de luz absorvida pelas células, impactando negativamente o desempenho do sistema. [SEIFI *et al.* 2023]. Estudos têm evidenciado que filmes nanoestruturados de TiO_2 podem reduzir significativamente a reflectância em módulos fotovoltaicos, favorecendo uma maior absorção da luz incidente e, por consequência, contribuindo para o aumento da eficiência de conversão energética [AFZAL *et al.*, 2021; HOCINE *et al.*, 2013].

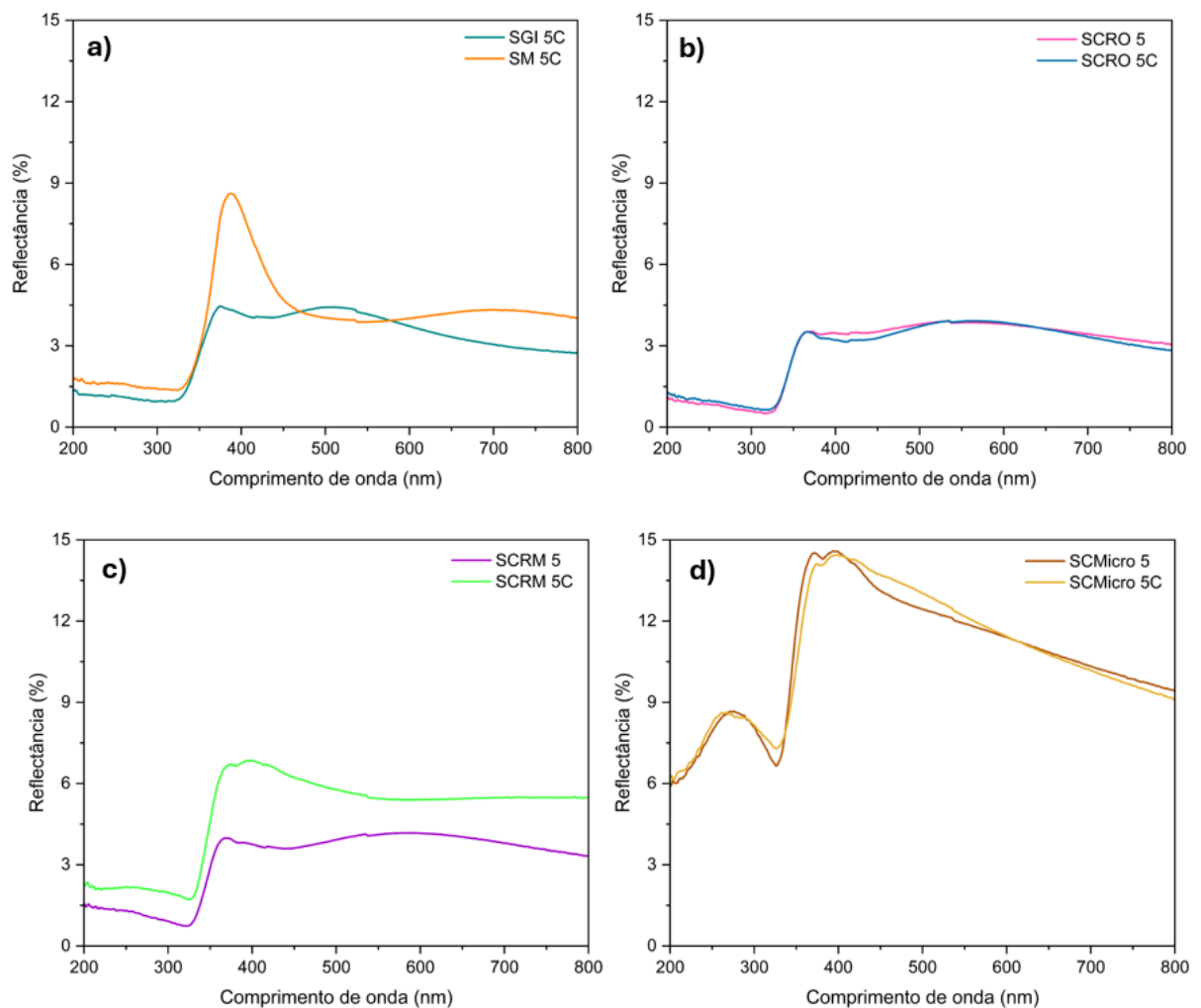
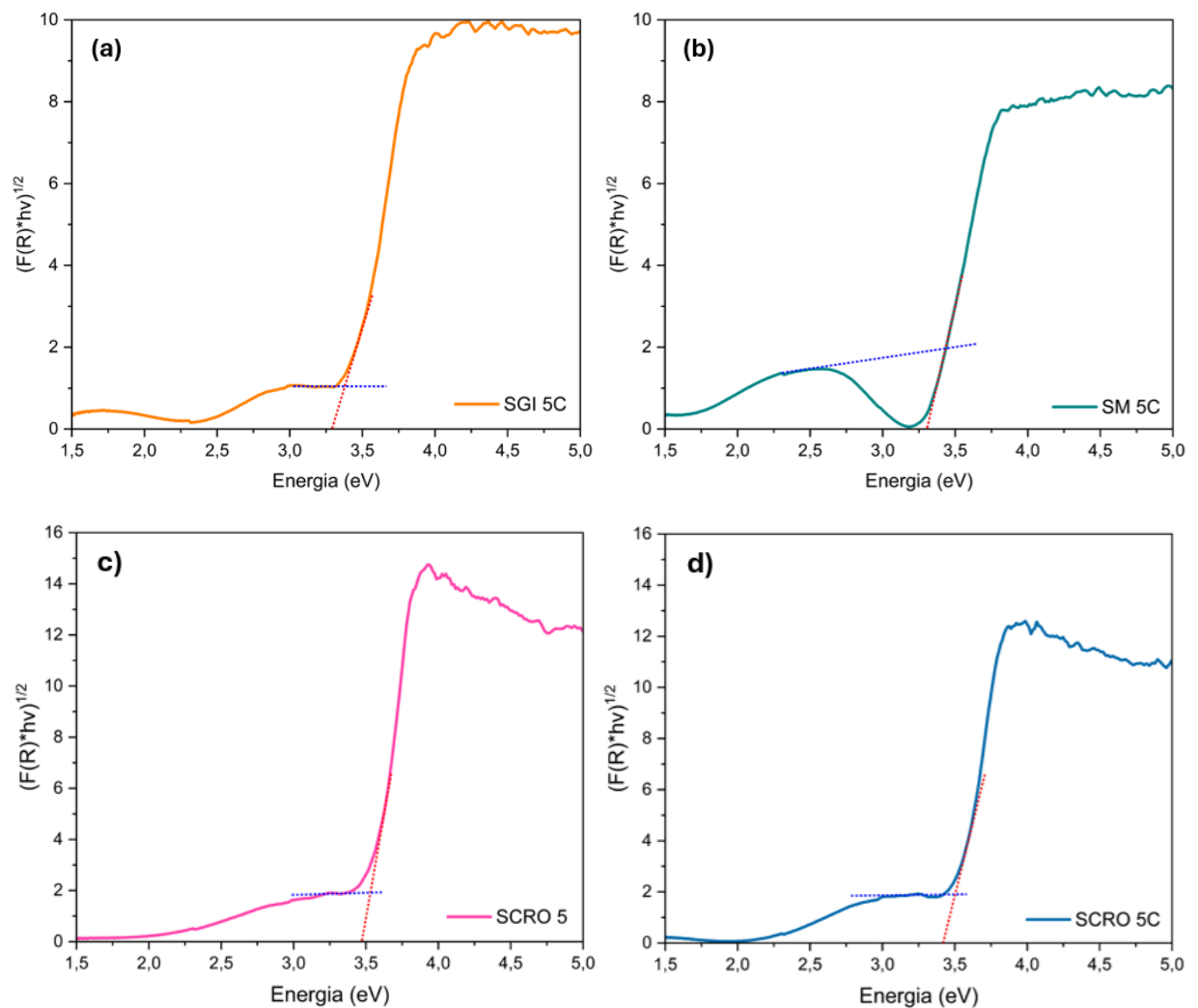


Figura 45. Espectros de reflectância para os filmes finos obtidos (a) SGI 5C, e SM 5C, (b) SCRO 5 e SCRO 5C, (c) SCRM 5 e SCRM 5C, (d) SCMicro 5 e SCMicro 5C.

As medidas de reflectância difusa foram realizadas com o objetivo de se obter o *band gap* óptico para os materiais em questão. Para isso, foram plotados gráficos da função $F(R)$, que é uma combinação do método de Tauc e a função de Kubelka-Munk, *versus* Energia (eV). Na região em que a absorção começa a aumentar abruptamente, a curva de Tauc exibe um comportamento linear. A extrapolação dessa região até interceptação com o eixo x fornece o valor estimado do *band gap* óptico. As extrapolações foram realizadas conforme o trabalho publicado por Makuła *et al.* (2018), em que além do ajuste aplicado para a região linear, outro ajuste também foi realizado para inclinações que surgem abaixo da absorção fundamental. Assim, o valor aproximado para o E_{gap} é fornecido pela interseção das duas linhas. O modelo de ajuste proposto se adequa melhor às curvas obtidas para os filmes produzidos neste trabalho, já que são observadas outras inclinações abaixo da principal. A Figura 46 apresenta as curvas de Tauc para determinação do *band gap* óptico.



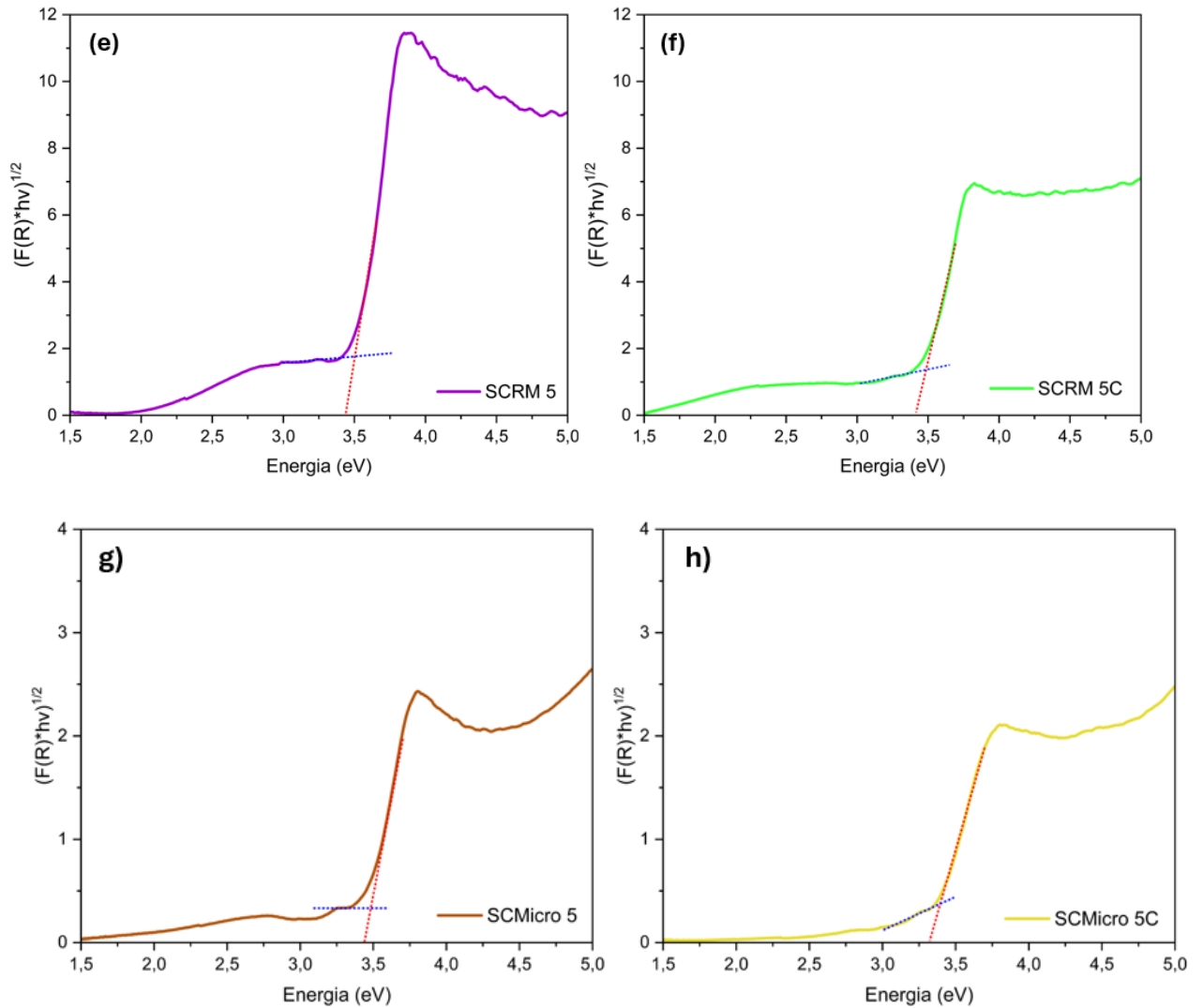


Figura 46. Curvas de Tauc para a determinação do *band gap* óptico das amostras (a) SGI 5C, (b) SM 5C, (c) SCRO 5, (d) SCRO 5C, (e) SCRM 5, (f) SCRM 5C, (g) SCMicro 5, e (h) SCMicro 5C.

A energia de Urbach é uma medida que representa a extensão da região onde a absorção de luz ocorre de forma gradual próxima ao limite do *band gap* em materiais semicondutores ou isolantes. Assim, as absorções adicionais observadas logo abaixo do valor principal do E_{gap} estão associadas à cauda da energia de Urbach e podem ser usadas como um parâmetro quantitativo para avaliar a desordem e defeitos estruturais nos filmes. Dessa forma, variações na microestrutura dos filmes finos provavelmente causam o surgimento dessas absorções secundárias e menos intensas, que se manifestam abaixo do valor da banda proibida [GITONGA RIUNGU *et al.*, 2021; URBACH, 1953].

A Tabela 4 reúne os valores de *band gap* óptico, obtidos a partir da interseção entre as duas linhas traçadas.

Tabela 4. Valores de *band gap* óptico correspondentes aos filmes finos preparados nesse trabalho.

Filme Fino	<i>Band gap</i> óptico (eV)
SIG 5C	3,39
SM 5C	3,43
SCRO 5	3,51
SCRO 5C	3,49
SCRM 5	3,50
SCRM 5C	3,47
SCMicro 5	3,50
SCMicro 5C	3,37

Para o TiO₂ anatásio, é esperado um valor de *band gap* óptico próximo a 3,2 eV para um material estendido (bulk) [WAN *et al.*, 2007]. Os resultados encontrados para este trabalho estão ligeiramente acima do esperado.

Entretanto, a variação no *band gap* é um comportamento amplamente relatado na literatura, principalmente para nanopartículas. O método de síntese e as condições em que as nanopartículas são submetidas após o preparo, afetam diretamente as propriedades ópticas e conseqüentemente os valores de *band gap* [ZHANG e XU, 2020]. O efeito do confinamento quântico surge quando as nanopartículas apresentam um raio suficientemente pequeno, apresentando tamanhos comparáveis ao raio de Bohr do par elétron-buraco, resultando em níveis de energia parecidos com os encontrados em átomos. Em outras palavras o movimento dos elétrons fica restrito e os níveis de energia que antes formavam uma faixa contínua passam a ser “degraus” discretos, semelhantes aos de um átomo isolado [YAMUNA *et al.*, 2025; KAMBHAMPATI, 2021].

Lee *et al.* (2010) sugerem em seu trabalho que nanopartículas de TiO₂ menores do que 10 nm estão sujeitas aos efeitos do confinamento quântico e conseguiram observar uma relação de dependência entre o tamanho do cristal e o valor de *band gap* em um trabalho experimental. Além disso, os autores chegaram a reportar valores de *band gap* entre 3,32 eV e 3,46 eV, a depender dos parâmetros experimentais. Outros autores, como Reddy *et al.* (2013) e Tian *et al.* (2005), também já reportaram um aumento do *band gap* em função do tamanho da nanopartícula.

Foi observado que os maiores valores de *band gap* óptico estão associados aos filmes (SCRO 5 , SCRM 5 e SCMicro 5) que resultaram em nanopartículas de menores tamanhos, em torno de 5 nm, o que é condizente com os efeitos de confinamento quântico. Sabe-se que para as outras amostras calcinadas (SGI 5C, SM 5C, SCRO 5C, SCRM 5C e SCMicro 5C), ocorreu o crescimento dos cristais, o que pode influenciar as propriedades ópticas do material e reduzir ligeiramente os valores de *band gap* óptico em comparação com as demais rotas de síntese.

Portanto, conclui-se que as variações nos valores encontrados para os respectivos *band gaps* ópticos observadas neste trabalho estão dentro de uma faixa aceitável e condizente com o esperado, principalmente para as nanopartículas que apresentam um tamanho menor do que 10 nm.

5.7 Elipsometria espectroscópica

Medidas de elipsometria foram realizadas com o objetivo de determinar a espessura óptica, o *band gap* óptico e também o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k) dos recobrimentos de TiO₂.

O modelo utilizado para relacionar os parâmetros experimentais medidos (Ψ e Δ) com dados teóricos foi o de Tauc-Lorentz, que se ajustou bem diante dos valores obtidos para o MSE. Além disso, foi necessário adicionar o parâmetro que corresponde a variações de espessura ao longo do recobrimento (*% thickness non-uniformity*). Os dados aproximados obtidos para espessura e *band gap* óptico estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Dados obtidos por elipsometria para os filmes finos de TiO₂.

Filme fino	Espessura (nm)	<i>Band gap</i> óptico (eV)	MSE
SGI 5C	119,8 ± 0,6	3,37 ± 0,54	6,695
SM 5C	164,5 ± 1,4	3,42 ± 0,06	6,187
SCRO 5	165,8 ± 1,2	3,49 ± 0,07	9,589
SCRO 5C	150,1 ± 1,4	3,41 ± 0,06	7,977
SCRM 5	172,1 ± 0,8	3,49 ± 0,70	8,997
SCRM 5C	154,6 ± 0,5	3,46 ± 0,04	6,744
SCMicro 5	272,1 ± 0,9	3,54 ± 0,11	10,847
SCMicro 5C	252,4 ± 0,6	3,36 ± 0,06	8,442

Com base nos dados obtidos, observa-se que a espessura do filme SM 5C é superior à do filme SGI 5C, conforme já indicado pelas interferências nos espectros de transmitância mostrados na Figura 24. Ao comparar os filmes não calcinados (SCRO 5, SCRM 5 e SCMicro 5) com suas respectivas versões calcinadas (SCRO 5C, SCRM 5C e SCMicro 5C), nota-se uma redução nas espessuras após a calcinação, seguindo a tendência esperada. Os índices n e k também foram obtidos e os espectros estão representados na Figura 47.

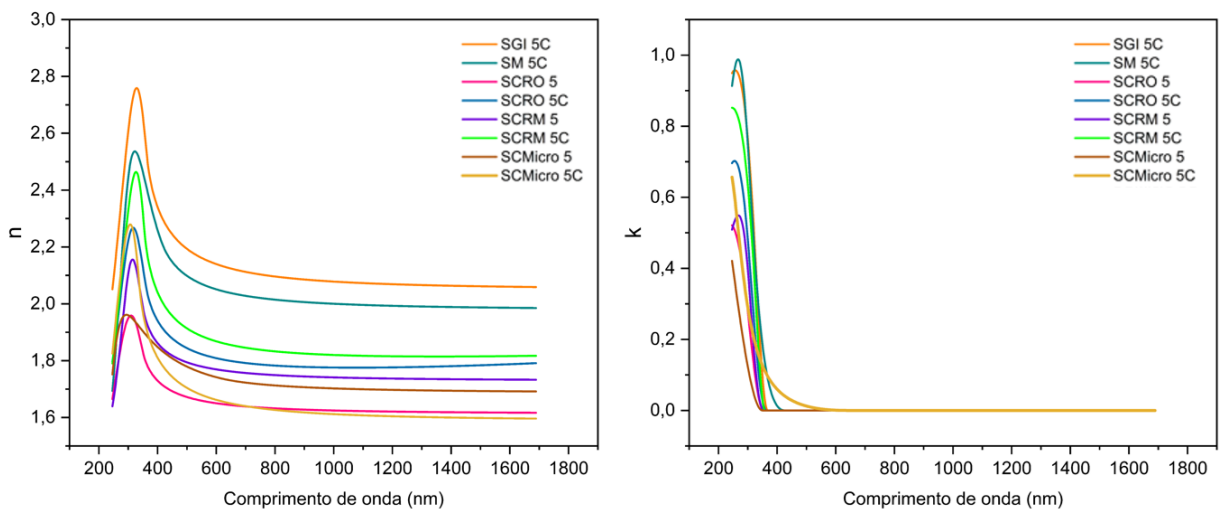


Figura 47. Espectros das constantes ópticas n (índice de refração) e k (coeficiente de extinção) para os filmes finos.

O índice de refração (n) está intimamente ligado ao comportamento da luz ao atravessar um material. Ele determina a velocidade de propagação da luz e também controla o ângulo de refração. Já o coeficiente de extinção (k), é uma parte imaginária do índice de refração, que se relaciona com a absorção de luz pelo material [ION *et al.*, 2017; HILFIKER e WOOLLAM, 2005].

A partir dos dados obtidos, é possível notar variações nos valores de n . Entretanto, para todos os filmes, existe um máximo alcançado em torno de 380 nm. Isso significa que, nessa região, a energia dos fótons se aproxima do *band gap* do material, aumentando a densidade de estados disponíveis para transições eletrônicas [WANG *et al.*, 2013]. Esse comportamento indica o início do processo de absorção óptica, refletindo uma forte interação da radiação incidente com os elétrons da banda de valência. Tal resultado está em concordância com os espectros de transmitância obtidos.

Em relação ao coeficiente de extinção (k), nota-se uma tendência a zero logo após comprimentos de onda próximos a 380 nm. Isso significa que, acima dessa faixa, os filmes tornam-se praticamente transparentes, indicando que a absorção óptica diminui significativamente e que a energia dos fótons não é mais suficiente para promover transições eletrônicas entre bandas. Sendo assim, podemos afirmar que os filmes são predominantemente transparentes na região do visível.

Sabe-se que a espessura do material também afeta as propriedades ópticas [HILFIKER e WOOLLAM, 2005]. Observa-se, que todos os filmes calcinados (SCRO 5C, SCRM 5C e SCMicro 5C) apresentaram maiores índices de refração do que os pares correspondentes, não calcinados (SCRO 5, SCRM 5, SCMicro 5), o que pode estar relacionado à redução da porosidade e ao aumento da densidade óptica promovidos pelo tratamento térmico.

Observa-se que o filme SGI 5C apresenta o maior índice de refração (n) associado à menor espessura, enquanto o filme SM 5C possui um índice de refração menor, maior espessura, se comparado ao SGI 5C, além de maior rugosidade superficial, confirmada por AFM. Essa diferença pode ser atribuída principalmente às características microestruturais e morfológicas distintas dos filmes resultantes dos processos de síntese utilizados. Embora ambos os filmes tenham sido obtidos pela rota sol-gel, há diferenças importantes nos procedimentos adotados, nos reagentes utilizados e nas condições de armazenamento. Essas variações influenciam diretamente as propriedades finais dos filmes, como densidade, rugosidade superficial e espessura, refletindo nas diferenças observadas no índice de refração entre SGI 5C e SM 5C. O filme SGI 5C, calcinado e com menor rugosidade superficial, apresenta maior densidade óptica do material, refletida em um índice de refração mais elevado, pois a luz interage com um meio mais homogêneo e uniforme. A maior uniformidade superficial também contribui para a menor espessura medida.

Em contrapartida, o filme SM 5C apresenta maior espessura e índice de refração reduzido, associado a uma superfície mais rugosa. A maior rugosidade contribui para a dispersão e espalhamento da luz, o que pode reduzir o índice de refração efetivo medido. Além disso, a superfície irregular está frequentemente correlacionada com maior porosidade e menor densidade, o que também reduz o índice de refração e aumenta a espessura do filme.

Dessa forma, as diferenças observadas entre os filmes SGI 5C e SM 5C em termos de índice de refração, espessura e rugosidade refletem as características microestruturais, morfológicas e de densificação distintas, influenciadas pelas rotas de síntese e tratamentos térmicos aplicados a cada filme.

Portanto, apesar da espessura influenciar as propriedades ópticas, o índice de refração também está diretamente relacionado à densidade do material, que, por sua vez, depende da microestrutura desenvolvida durante a síntese e o tratamento térmico.

Em relação aos valores do *band gap* óptico, apesar das pequenas diferenças observadas em comparação aos obtidos pelas curvas de Tauc, mantém-se a mesma tendência nos recobrimentos das rotas hidrotérmicas. Os filmes contendo as menores partículas apresentaram valores maiores de *band gap* óptico quando comparados aos respectivos filmes calcinados. Esses resultados indicam a presença do efeito de confinamento quântico nas partículas menores, o qual pode ocasionar o aumento do *band gap* óptico [LEE *et al.*, 2010]. Como a calcinação promove o aumento do tamanho das nanopartículas, o efeito de confinamento quântico tende a ser atenuado.

A comparação entre amostras calcinadas e não calcinadas não foi possível para SGI 5C e SM 5C, pois ambas foram necessariamente submetidas a calcinação. A Tabela 6 reúne os valores de *band gap* obtidos por reflectância e elipsometria para os filmes obtidos a partir das rotas hidrotérmicas.

Tabela 6. Comparativo entre os valores de *band gap* obtidos por reflectância difusa e elipsometria para os filmes da rota hidrotérmica e micro-ondas.

Técnica	<i>Band gap</i> óptico dos filmes (eV)					
	SCRO 5	SCRO 5C	SCRM 5	SCRM 5C	SCMicro 5	SCMicro 5C
Reflectância difusa	3,54	3,49	3,50	3,47	3,51	3,37
Elipsometria	3,49 ± 0,07	3,41 ± 0,06	3,49 ± 0,70	3,46 ± 0,04	3,54 ± 0,11	3,36 ± 0,06

5.8 Testes de aplicação

Os testes de aplicação foram realizados a partir da avaliação da atividade fotocatalítica dos recobrimentos na degradação do corante modelo rodamina B e

também da molhabilidade e superhidrofilicidade induzida, medida pelo ângulo de contato.

Para os testes de fotocatalise, foi construída uma curva de calibração específica para cada experimento. As curvas foram obtidas a partir de soluções preparadas com diferentes proporções de rodamina e água, nas seguintes concentrações: 1 ppm, 3 ppm, 5 ppm, 7 ppm e 10 ppm de rodamina B, conforme representado pela Figura 48.

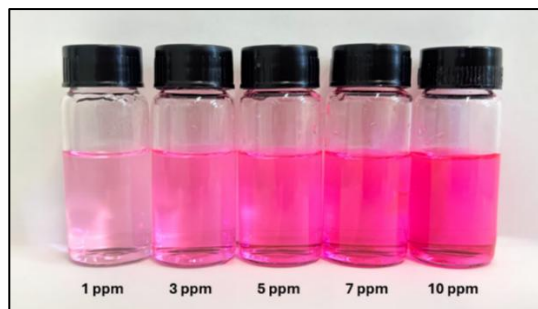


Figura 48. Imagem das soluções de rodamina B, em diferentes concentrações, preparadas para as curvas de calibração.

Na Tabela 7 estão indicados os valores dos coeficientes de determinação (R^2) obtidos para cada uma das curvas de calibração. O R^2 é um parâmetro estatístico importante, que indica o quão bem os dados se ajustam a ao modelo proposto. Os valores desse parâmetro podem variar entre 0 e 1, sendo que, quanto mais próximo de 1, melhor é o ajuste do modelo aos dados.

Tabela 7 Valores de R^2 obtidos para cada uma das curvas de calibração

Curva de calibração	R^2
Fotólise	0,984
SGI 5C	0,9995
SM 5C	0,9996
SCRO 5	0,9994
SCRO 5C	0,9997
SCRM 5	0,9999
SCRM 5C	0,9982
SCMicro 5	0,9995
SCMicro 5C	0,9991

Os resultados dos testes fotocatalíticos para o corante rodamina B, na presença de radiação UV-C, indicaram diferentes capacidades de degradação para as amostras. No entanto, na maior parte dos casos, a presença do filme catalisador degradou pelo menos 30% a mais do corante em relação a fotólise. A Figura 49 mostra a taxa de branqueamento da solução de rodamina B contendo cada um dos filmes com os respectivos recobrimentos, sem considerar valores de adsorção e fotólise.

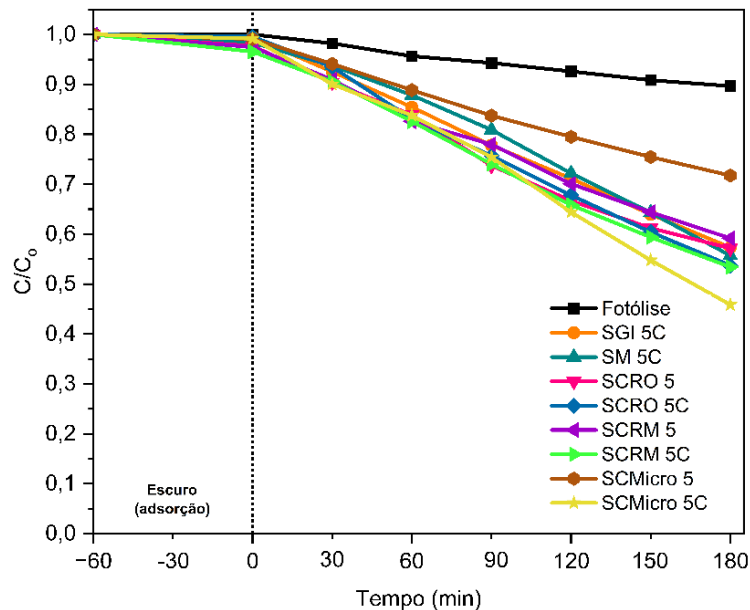


Figura 49. Taxa de fotobranqueamento da solução de rodamina B quando exposta à radiação UV-C.

De um modo geral, o filme SCMicro 5C apresentou a maior taxa de fotobranqueamento do corante rodamina B em relação a todos os outros recobrimentos obtidos. Com o objetivo de avaliar o impacto da calcinação, do tamanho das nanopartículas e do grau de cristalinidade, as curvas de fotobranqueamento foram organizadas em pares, conforme a Figura 50. Os pares SGI 5C e SM 5C representam filmes obtidos pela rota sol-gel, ambos submetidos à calcinação. Os demais pares comparativos são: SCRO 5 e SCRO 5C, SCRM 5 e SCRM 5C, e SCMicro 5 e SCMicro 5C.

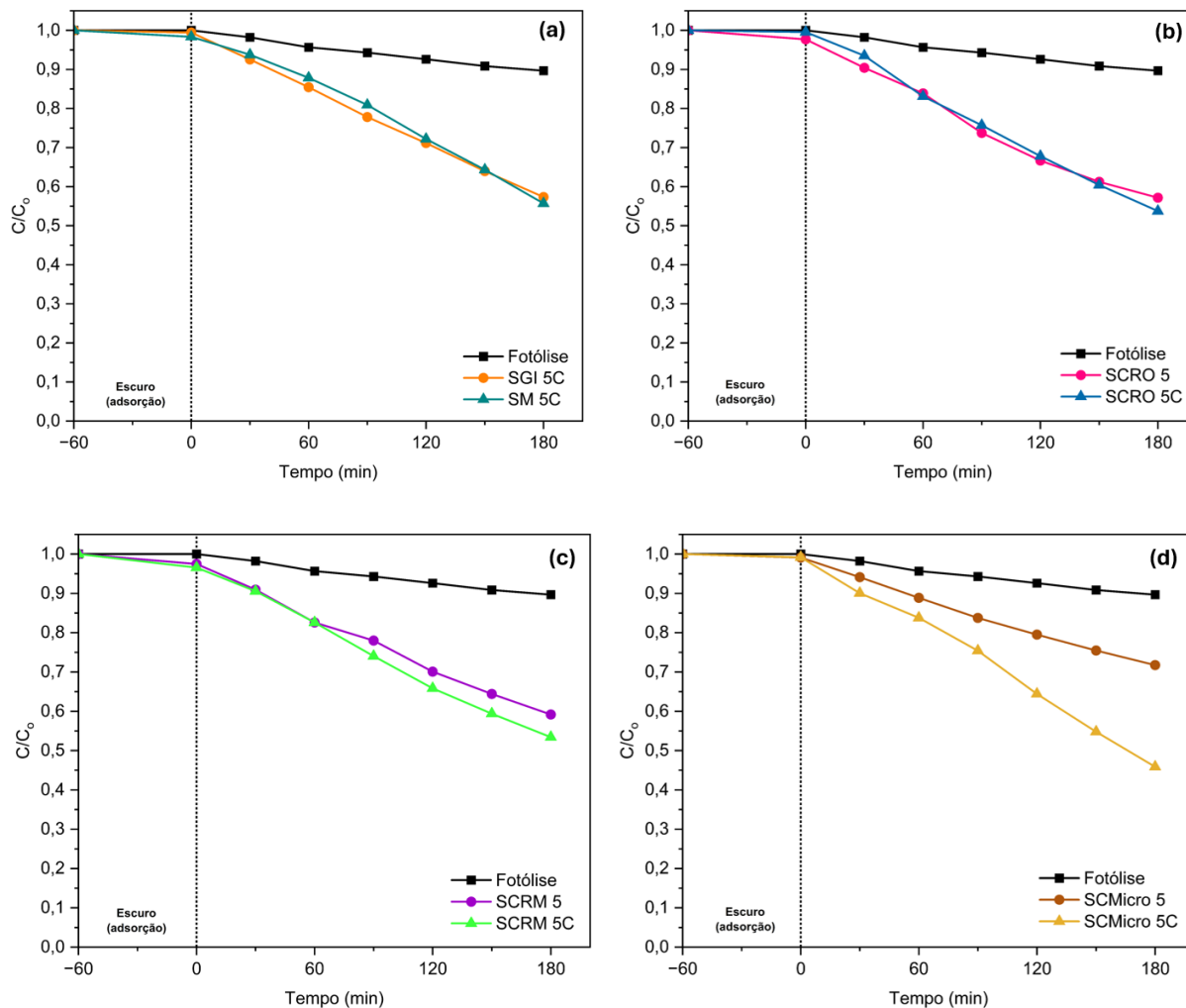


Figura 50 Pares comparativos da taxa de branqueamento de uma solução de rodamina B quando exposta a radiação UV-C, em que (a) SGI 5C e SM 5C, (b) SCRO 5 e SCRO 5C, (c) SCRM 5 e SCRM 5C, (d) SCMicro 5 e SCMicro 5C.

Comparando, inicialmente, os filmes SGI 5C e SM 5C, ambos obtidos a partir de soluções preparadas pela rota sol-gel e submetidos à calcinação, observa-se que as porcentagens de fotobranqueamento do corante foram muito semelhantes. Os tamanhos médios das nanopartículas também se mostraram próximos entre as duas amostras, e ambos apresentaram picos intensos nos difratogramas de DRX, indicando elevado grau de cristalinidade. Além disso, os valores de *band gap* óptico não apresentaram variações significativas. Apesar de o filme SM 5C apresentar uma espessura consideravelmente maior, esse fator não parece ter impactado negativamente o desempenho do fotocatalisador, sugerindo que, nesse caso, a espessura não foi o parâmetro determinante para a eficiência da degradação, apesar de ser relevante em outros casos.

Entretanto, ao comparar os pares SCRO 5 e SCRO 5C, SCRM 5 e SCRM 5C, bem como SCMicro 5 e SCMicro 5C, observa-se que em todos os casos a calcinação elevou a porcentagem de fotobranqueamento da rodamina B, sendo o resultado ainda mais discrepante para as amostras SCMicro 5 e SCMicro 5C. A hipótese de maior eficiência de degradação para amostras calcinadas está relacionada ao aumento da cristalinidade do material após a calcinação, o que pode ser confirmado pelos difratogramas apresentados. Um comportamento semelhante, em relação a temperatura de calcinação, também foi observado por Yu *et al.*, 2002.

As amostras não calcinadas apresentaram partículas bastante pequenas e devido ao efeito de confinamento quântico e elevação do *band gap*, o desempenho fotocatalítico pode ter sido prejudicado. Além disso, pelas imagens de AFM e MET, as partículas menores se mostraram mais aglomeradas, o que pode reduzir a área específica do filme e consequentemente afetar o desempenho fotocatalítico. As porcentagens reais de degradação de cada um dos filmes, desconsiderando a porcentagem de degradação da fotólise (10,33%) e das respectivas porcentagens de adsorção, estão indicadas na Figura 51, a fim de facilitar a comparação entre a eficiência dos catalisadores.

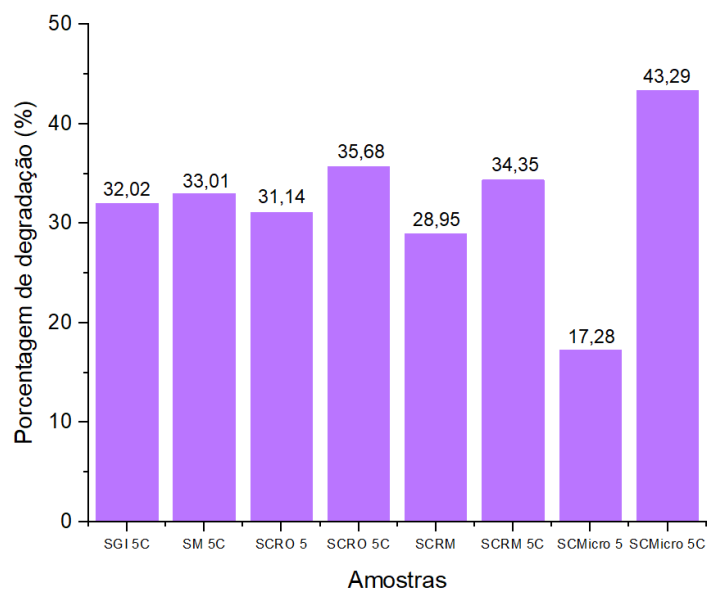


Figura 51. Porcentagens dos testes de fotodegradação do corante rodamina B na presença dos respectivos filmes de TiO₂ após 180 minutos de irradiação, já descontando os percentuais de degradação pela fotólise e adsorção.

De todos os filmes avaliados, o SCMicro 5C destacou-se por apresentar o melhor desempenho fotocatalítico, alcançando um percentual de degradação de

43,29%. Em contraste, o filme recoberto com a mesma solução, porém não calcinado, degradou apenas 17,28% do corante. Os demais filmes apresentaram resultados próximos e intermediários, com percentuais de degradação em torno de 30%.

Embora seja amplamente relatado que a fase cristalina anatásio apresenta melhor atividade fotocatalítica do que o rutilo, alguns autores sugerem que uma combinação sinérgica entre proporções específicas de anatásio-rutilo pode melhorar o desempenho fotocatalítico. Um possível mecanismo para isso está na transferência de elétrons fotoexcitados das nanopartículas de rutilo que podem migrar para a banda de condução das nanopartículas da fase anatásio, aumentando o desempenho em fotocatalise [KIM *et al.*, 2021; KHO *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2009]. Portanto, uma hipótese para que o filme recoberto com a SCMicro 5C tenha exibido maior capacidade de degradar o corante, pode estar relacionada a maior porcentagem de rutilo (10,09%) encontrada para essa rota, conforme indicam os dados de DRX. Além disso, a amostra SCMicro 5C apresentou os menores valores de *band gap* óptico se comparados com todos os outros filmes produzidos. Tal fato se confirma pelos dados de reflectância difusa e elipsometria, em que os valores encontrados foram de 3,37 eV e $3,36 \pm 0,06$ eV, respectivamente. Nesse caso, a espessura do filme também pode ter influenciado para um melhor desempenho deste catalisador em relação aos demais. No trabalho publicado por Dundar *et al.* (2020) foi observado que o desempenho fotocatalítico melhorou com o aumento da espessura, até aproximadamente 200 nm, sendo que para filmes mais espessos do que isso, o desempenho fotocatalítico foi reduzido. Ainda de acordo com os autores, para filmes muito finos, menores do que 100 nm, pouca quantidade de luz consegue ser absorvida pelo catalisador, o que reduz a eficiência em fotocatalise, enquanto espessuras muito acima de 200 nm favorecem a rápida combinação do par elétron-buraco, o que também prejudica a eficiência do catalisador [DUNDAR *et al.*, 2020].

No presente trabalho, o filme de maior espessura (SCMicro 5, cerca de 272 nm) apresentou o pior desempenho na degradação do corante, enquanto o filme SCMicro 5C, com aproximadamente 254 nm, obteve os melhores resultados. Apesar de sua espessura estar acima de 200 nm, este último destacou-se no desempenho fotocatalítico, reforçando a ideia de que a espessura do filme pode influenciar significativamente na fotocatalise, mas outros fatores como o *band-gap* e a presença

de rutilo na amostra, também tendem a ser relevantes em relação à eficiência de fotodegradação do corante.

Foi realizado um teste de reuso, envolvendo 3 ciclos, para o filme catalisador que apresentou o melhor desempenho na fotocatalise, SCMicro 5C. As curvas de calibração foram obtidas seguindo a mesma metodologia proposta anteriormente. Os valores de R^2 estão na Tabela 8.

Tabela 8. Valores de R^2 para os testes de reuso do filme SCMicro 5C.

Curva de calibração	R^2
Ciclo 1	0,9988
Ciclo 2	0,9979
Ciclo 3	0,9978

A Figura 52 apresenta o resultado dos testes, indicando que para o número de ciclos propostos, a porcentagem de degradação sofreu uma leve redução à medida em que o filme foi utilizado.

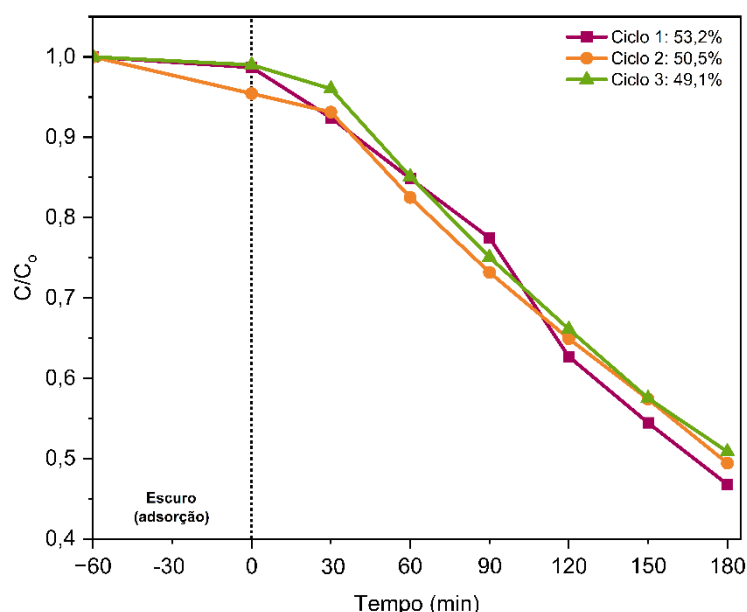


Figura 52. Porcentagens de fotobranqueamento da solução de rodamina B durante os testes de reuso do catalisador SCMicro 5C.

Ao levar em consideração a porcentagem de degradação pela fotólise e a adsorção do corante na superfície do filme as porcentagens reais de degradação para o teste de reuso, realizados com uma outra amostra do filme SCMicro 5C, são mostradas na Figura 53. Observa-se que o percentual de degradação do corante no

Ciclo 1 foi bastante próximo daquele obtido no teste de fotobranqueamento, mesmo considerando amostras diferentes de um mesmo recobrimento. Embora a porcentagem observada no Ciclo 2 tenha sido ligeiramente inferior à do Ciclo 3, essa diferença encontra-se dentro da margem de erro experimental.

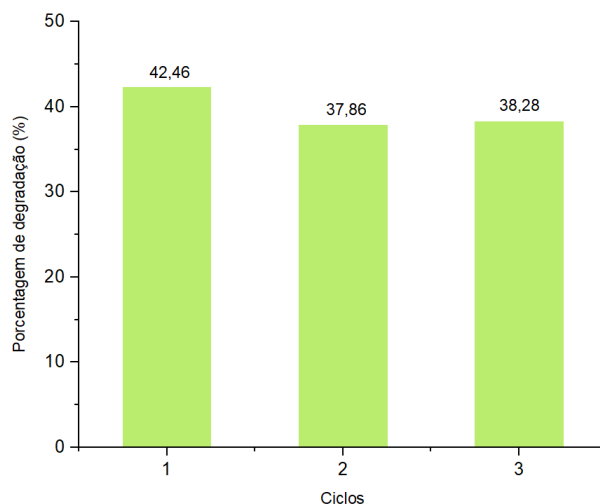
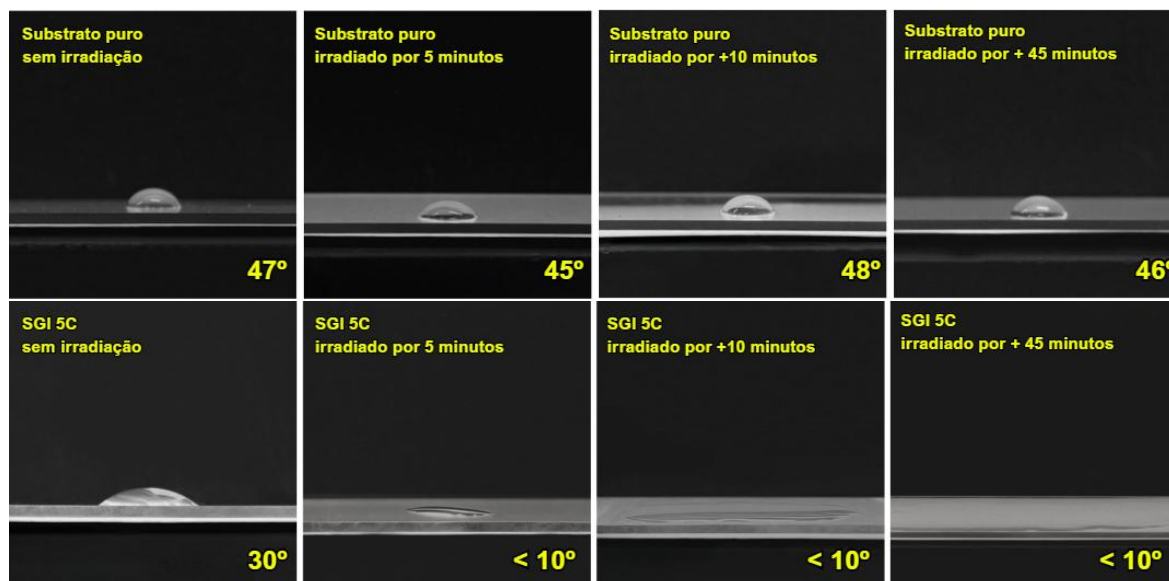
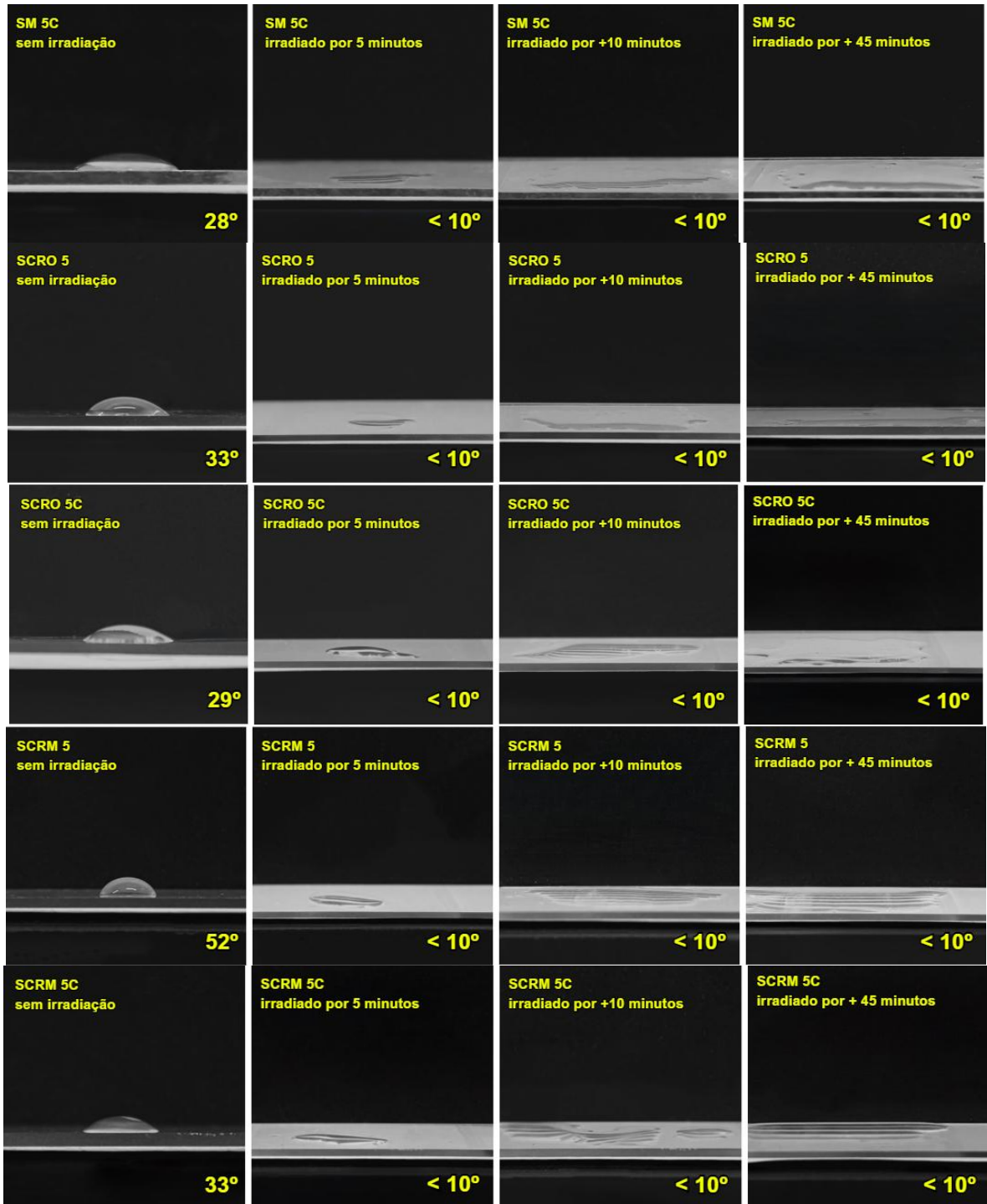


Figura 53: Porcentagem de degradação após os ciclos de reuso para amostra SCMicro 5C, levando em conta a degradação pela fotólise e adsorção.

Para avaliar a molhabilidade das superfícies, os filmes foram submetidos ao teste da gota de água, possibilitando a medição dos ângulos de contato. A Figura 54 mostra os respectivos ângulos encontrados antes e após irradiação UV-C, para cada um dos filmes obtidos e para o substrato de borossilicato puro.





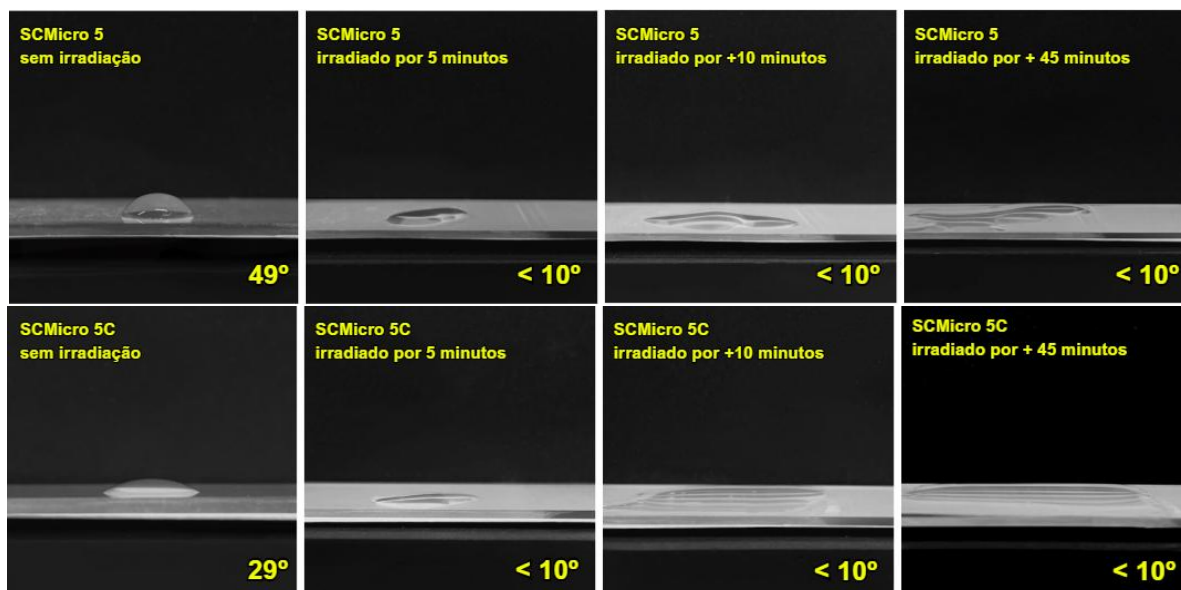


Figura 54. Ângulos de contato entre as amostras e uma gota de água destilada antes e após a irradiação com lâmpada UV-C.

As imagens capturadas com os respectivos ângulos de contato antes da irradiação, mostram que todos os filmes de TiO_2 apresentavam uma superfície hidrofílica, com ângulo de contato entre 10° e 90° graus. Além do mais, após 5 minutos de incidência da radiação já foi possível perceber a modificação da superfície, que se tornou superhidrofílica. O caráter superhidrofílico das superfícies de TiO_2 ficou ainda mais evidente à medida em que o tempo de exposição a luz UV-C foi aumentado. Em compensação, o substrato de borossilicato puro não apresentou modificações significativas em sua superfície.

O comportamento observado segue o que foi apresentado por Wang *et al.* (1997), que discutiram a formação de superfícies mais hidrofílicas em filmes de TiO_2 sob incidência de luz UV. Esse processo ocorre devido à geração dos pares elétron-buraco, que levam a formação das vacâncias de oxigênio, modificando a superfície do material e aumentando sua afinidade com a água. As vacâncias de oxigênio correspondem a lacunas deixadas pela saída de átomos de oxigênio da estrutura, gerando sítios altamente reativos, que conseguem adsorver de moléculas de água. O ângulo de contato diminui porque a criação dessas vacâncias, associadas a presença de grupos $-\text{OH}$, aumenta a afinidade da superfície com a água, fazendo com que as gotas se espalhem mais.

As amostras SGI e SM apresentaram comportamentos semelhantes no teste de ângulo de contato. Os dados de AFM mostram que a superfície do filme recoberto

com a SM é mais rugosa (RMS = 5,41 nm) do que o filme recoberto com a SGI (RMS = 3,65 nm). A pequena variação no ângulo de contato inicial pode ser explicada pelo modelo de Wenzel, que descreve que a rugosidade tende a potencializar o caráter da superfície. Sendo assim, as superfícies hidrofílicas com maior rugosidade tendem a ser ainda mais hidrofílicas (superhidrofílicas), potencializando do efeito da molhabilidade e favorecendo a formação de uma película contínua de água.

Entretanto, também foi possível observar que o ângulo inicial das amostras não calcinadas (SCRO 5, SCRM 5 e SCMicro 5) foram maiores do que as suas respectivas amostras calcinadas (SCRO 5C, SCRM 5C e SCMicro 5C). Um comportamento semelhante foi relatado por Park *et al.* (2021), que utilizou o termo superfície “hidrofílica termoinduzida” para mostrar que a calcinação promoveu a redução significativa do ângulo de contato em filmes finos de TiO₂. Os autores ainda atribuem que a cristalinidade foi um fator determinante para o fato observado.

Embora a rugosidade superficial das amostras calcinadas tenha sido ligeiramente inferior às das não calcinadas, conforme dados de AFM, o ângulo de contato também foi menor, indicando maior hidrofilicidade. Isso sugere que a melhoria na molhabilidade não está relacionada apenas à morfologia, mas também às mudanças estruturais promovidas pela calcinação, como o aumento da cristalinidade da e a remoção de impurezas orgânicas que poderiam modificar a interação da água com a superfície do filme de TiO₂ [DONG *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2014]

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram apresentadas cinco rotas de síntese para as soluções e suspensões utilizadas nos recobrimentos de filmes finos. Foi possível otimizar o tempo de produção da SCRO a partir de alterações na rota original, o que possibilitou o surgimento de rotas alternativas (SCRM e SCMicro). Com isso, o tempo de síntese foi reduzido de 5 para 2 dias no caso da SCRM, e de 5 para apenas 1 dia no caso da SCMicro. Entretanto, essas modificações na rota resultaram em filmes finos com propriedades bastante diferentes, como transmitância e espessura, por exemplo.

As diferentes soluções e suspensões preparadas apresentaram características bastante distintas. Em relação as rotas hidrotérmicas e micro-ondas, a suspensão cristalina SCRO apresentou o menor tempo necessário para a dispersão (30 minutos) e o maior tempo de estabilidade, aproximadamente 4 meses. Em contrapartida, a SCMicro necessitou de aproximadamente 3 horas e 30 minutos de dispersão em ultrassom de banho e se manteve estável por um período inferior a 10 dias.

Os filmes sintetizados pela rota hidrotérmica e micro-ondas não precisam ser necessariamente calcinados, o que pode ser um ponto positivo em caso de recobrimentos realizados em substratos que não suportam altas temperaturas.

Com base nas sínteses, recobrimentos e caracterizações realizados, foi possível preparar filmes finos funcionais de TiO_2 que se mostraram eficientes para aplicações como revestimentos autolimpantes. Além disso, esses filmes apresentaram atividade fotocatalítica após irradiação com luz UV-C. Todos os recobrimentos produzidos exibiram ângulos de contato inferiores a 10° após curto período de irradiação.

O filme SCMicro 5C se mostrou o mais promissor em relação a degradação do corante modelo rodamina B e o filme SM 5C apresentou os menores ângulos de contato antes da irradiação e após 5 minutos irradiado. Conseqüentemente, foi o filme que apresentou a melhor molhabilidade da superfície.

Portanto, conclui-se que os objetivos propostos neste trabalho foram plenamente alcançados, evidenciando-se a otimização das rotas de síntese e a compreensão das influências dos processos sobre as propriedades dos filmes finos.

As caracterizações confirmaram a funcionalidade dos recobrimentos em termos da atividade fotocatalítica e comportamento superhidrofílico, demonstrando bom potencial para aplicações ambientais e tecnológicas.

REFERÊNCIAS

- AFZAL, A. *et al.* Antireflective self-cleaning TiO₂ coatings for solar energy harvesting applications. **Frontiers in Materials**, v. 8, 2021.
- ALMQUIST, C. Considerations of particle size in aqueous phase photocatalysis kinetics with TiO₂. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 13, n. 3, 2010.
- AMANO, F.; YAMAMOTO, A.; KUMAGAI, J. Highly active rutile TiO₂ for photocatalysis under Violet light irradiation at 405 nm. **Catalysts**, v. 12, n. 10, p. 1079, 2022.
- ARUN, J. *et al.* Synthesis and application of titanium dioxide photocatalysis for energy, decontamination and viral disinfection: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 21, n. 1, p. 339–362, 2023
- BAIG, N.; KAMMAKAKAM, I.; FALATH, W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials Advances**, v. 2, n. 6, p. 1821–1871, 2021.
- BAKRI, A. S. *et al.* Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties. **AIP Conference Proceedings**, v. 1788, p. 030030-1–030030-8, 2017
- BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis. B: Environmental**, v. 176–177, p. 396–428, 2015.
- BEN KAROUI, M.; KADDACHI, Z.; GHARBI, R. Optical properties of nanostructured TiO₂ thin films. **Journal of Physics: Conference Series, Bristol**, v. 596, p. 012012, 2015.
- BHARTI, B.; KUMAR, S.; KUMAR, R. Superhydrophilic TiO₂ thin film by nanometer scale surface roughness and dangling bonds. **Applied Surface Science**, v. 364, p. 51–60, 2016.
- BRINKER, C. J. *et al.* Fundamentals of sol-gel *dip-coating*. **Thin Solid Films**, v. 201, n. 1, p. 97–108, 1991.
- BRINKER, C. Jeffrey; SCHERER, George W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. 1. ed. Amsterdam: Academic Press, 1990. 908 p.
- BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, n. 2, p. 117–166, 2007.
- BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of Hydrothermal Technology: a Technology for Crystal Growth and Materials Processing**. Norwich: Noyes Publications, 2001.

- CHAU, T. T. *et al.* A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 150, n. 2, p. 106–115, 2009.
- CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.
- COAN, T. *et al.* Preparation of PMMA/hBN composite coatings for metal surface protection. **Materials Research**, v. 16, n. 6, p. 1366–1372, 2013.
- DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016.
- DARR, J. A. *et al.* Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanoparticles: Applications and future directions. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 17, p. 11125–11238, 2017.
- DAS, R.; AMBARDEKAR, V.; PRATIM BANDYOPADHYAY, P. Titanium dioxide and its applications in mechanical, electrical, optical, and biomedical fields. Em: **Titanium Dioxide - Advances and Applications**. [s.l.] IntechOpen, 2022.
- DESHMUKH, K. *et al.* Recent advances and future perspectives of sol-gel derived porous bioactive glasses: a review. **RSC Advances**, v. 10, n. 56, p. 33782–33835, 2020.
- DI PAOLA, A.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 36–73, 2013.
- DIAMANTOPOULOS, N. C. *et al.* Band gap measurements of nano-meter sized rutile thin films. **Nanomaterials**, v. 10, n. 12, p. 2379, 2020.
- DIFFEY, B. L. Sources and measurement of ultraviolet radiation. **Methods**, v. 28, n. 1, p. 4–13, 2002.
- DONG, H. *et al.* An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. **Water Research**, v. 79, p. 128–146, 2015.
- DONG, L. *et al.* Photocatalytic CO₂ reduction over postcalcinated atomically thin TiO₂ nanosheets: Residual carbon removal and structure transformation. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 41, n. 101262, p. 101262, 2020.
- DUNDAR, I. *et al.* Thickness effect on photocatalytic activity of TiO₂ thin films fabricated by ultrasonic spray pyrolysis. **Catalysts**, v. 10, n. 9, p. 1058, 2020.
- ESHAGHI, A. *et al.* Photo-induced superhydrophilicity of nanocomposite TiO₂-SiO₂ thin film. **Materials Science-Poland**, v. 29, n. 1, p. 22–28, 2011.

ESPOSITO, S. "Traditional" sol-gel chemistry as a powerful tool for the preparation of supported metal and metal oxide catalysts. **Materials**, v. 12, n. 4, p. 668, 2019.

EUVANANONT, C. *et al.* TiO₂ optical coating layers for self-cleaning applications. **Ceramics International**, v. 34, n. 4, p. 1067–1071, 2008.

FANG, Y. *et al.* Determining the refractive index dispersion and thickness of hot-pressed chalcogenide thin films from an improved Swanepoel method. **Optical and Quantum Electronics**, v. 49, n. 7, 2017.

FAUSTINI, M. *et al.* Preparation of Sol–Gel films by dip-coating in extreme conditions. **The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces**, v. 114, n. 17, p. 7637–7645, 2010.

FAUSTINI, M. *et al.* Preparation of Sol–Gel films by dip-coating in extreme conditions. **The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces**, v. 114, n. 17, p. 7637–7645, 2010.

FREYRIA, F. S. *et al.* Effects of the brookite phase on the properties of different nanostructured TiO₂ phases photocatalytically active towards the degradation of N-phenylurea. **Chemistry Open**, v. 9, n. 9, p. 903–912, 2020.

FU, N. *et al.* Effect of calcination temperature on the structure, crystallinity, and photocatalytic activity of core-shell SiO₂@TiO₂ and mesoporous hollow TiO₂ composites. **Coatings**, v. 13, n. 5, p. 852, 2023.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 28, p. 4683–4690, 2000.

GANGULY, A. *et al.* Oxide-based nanostructures for photocatalytic and electrocatalytic applications. **CrystEngComm**, v. 17, n. 47, p. 8978-9001, 2015.

GATOU, M.-A. *et al.* Photocatalytic TiO₂-based nanostructures as a promising material for diverse environmental applications: A review. **Reactions**, v. 5, n. 1, p. 135–194, 2024.

GE, J. *et al.* Supersaturation-controlled growth of polyhedra-assembled anatase TiO₂ hollow nanospheres. **Materials Letters**, v. 181, p. 216–219, 2016.

GITONGA RIUNGU, G. *et al.* Optical band energy, Urbach energy and associated band tails of nano crystalline TiO₂ films at different annealing rates. **American Journal of Nanosciences**, v. 7, n. 1, p. 28, 2021.

GMUCOVÁ, K. Structural properties versus electronic structure of donor-acceptor alternating copolymers: A review. **Synthetic Metals**, v. 274, n. 116718, p. 116718, 2021.

- GOMES, Gustavo Henrique de Magalhães. **Preparação e caracterização de filmes finos de TiO₂ dopados com nióbio pelo método sol-gel**. 2017. XII, 73 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.
- GONÇALVES, L. F. F. F. et al. Laser welding of thermoplastics: An overview on lasers, materials, processes and quality. **Infrared Physics & Technology**, v. 119, n. 103931, p. 103931, 2021.
- GONG, T. et al. Recent developments in transmission electron microscopy for crystallographic characterization of strained semiconductor heterostructures. **Crystals**, v. 15, n. 2, p. 192, 2025.
- GOULART, S. *et al.* Sensitization of TiO₂ nanoparticles with natural dyes extracts for photocatalytic activity under visible light. **Dyes and Pigments: an International Journal**, v. 182, n. 108654, p. 108654, 2020.
- GUAN, K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films. **Surface & Coatings Technology**, v. 191, n. 2–3, p. 155–160, 2005.
- GUNGOR, T.; GUNGOR, E.; SAKA, B. Fast and interference fringe independent optical characterization of zinc oxide nano thin films using model-based genetic algorithm for optoelectronic applications. **Nanomaterials and Nanotechnology**, v. 6, p. 184798041667378, 2016.
- GUO, L. *et al.* Structural analysis of nanocrystals by pair distribution function combining electron diffraction with crystal tilting. **IUCrJ**, v. 11, n. Pt 2, p. 202–209, 2024.
- HABIBI, M. H.; TALEBIAN, N.; CHOI, J.-H. The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films. **Dyes and Pigments: an International Journal**, v. 73, n. 1, p. 103–110, 2007.
- 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, 2011.
- HARYŃSKI, Ł. *et al.* A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV–Vis spectroscopy data. **Optical Materials**, v. 127, n. 112205, p. 112205, 2022.
- HEDAYAT, N.; DU, Y.; ILKHANI, H. Review on fabrication techniques for porous electrodes of solid oxide fuel cells by sacrificial template methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 1221–1239, 2017.
- HILFIKER, J. N.; WOOLLAM, J. A. INSTRUMENTATION | Ellipsometry. Em: **Encyclopedia of Modern Optics**. [s.l.] Elsevier, 2005. p. 297–307.

- HOCINE, D. *et al.* Improved efficiency of multicrystalline silicon solar cells by TiO₂ antireflection coatings derived by APCVD process. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 1, p. 113–117, 2013.
- HOU, H. *et al.* Exploring the role of fossil fuels and renewable energy in determining environmental sustainability: Evidence from OECD countries. **Sustainability**, v. 15, n. 3, p. 2048, 2023.
- HOUWARD, M. *et al.* Enhanced persistence of natural super-hydrophilicity in TiO₂–SiO₂ composite thin films deposited via a sol–gel route. **Surface Science**, v. 602, n. 21, p. 3364–3374, 2008.
- HSIANG, H.-I.; LIN, S.-C. Effects of aging on nanocrystalline anatase-to-rutile phase transformation kinetics. **Ceramics International**, v. 34, n. 3, p. 557–561, 2008.
- ION, V. *et al.* Optical properties of complex oxide thin films obtained by pulsed laser deposition. Em: ITINA, T. E. (Ed.). **Laser Ablation - From Fundamentals to Applications**. Londres, England: InTech, 2017.
- JIANG, D. *et al.* A review on metal ions modified TiO₂ for photocatalytic degradation of organic pollutants. **Catalysts**, v. 11, n. 9, p. 1039, 2021.
- JIANG, D. *et al.* A review on metal ions modified TiO₂ for photocatalytic degradation of organic pollutants. **Catalysts**, v. 11, n. 9, p. 1039, 2021.
- JIANG, L. *et al.* Oxygen-deficient WO₃/TiO₂/CC nanorod arrays for visible-light photocatalytic degradation of methylene blue. **Catalysts (Basel, Switzerland)**, v. 11, n. 11, p. 1349, 2021b.
- KAMBHAMPATI, P. Nanoparticles, nanocrystals, and quantum dots: What are the implications of size in colloidal nanoscale materials? **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 12, n. 20, p. 4769–4779, 2021.
- KANG, X. *et al.* Titanium dioxide: From engineering to applications. **Catalysts**, v. 9, n. 2, p. 191, 2019.
- KARUNADASA, K. S. P.; MANORATNE, C. H. Microstructural view of anatase to rutile phase transformation examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 314, n. 123377, p. 123377, 2022.
- KHO, Y. K. *et al.* Photocatalytic H₂ evolution over TiO₂ nanoparticles. The synergistic effect of anatase and rutile. **The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces**, v. 114, n. 6, p. 2821–2829, 2010.
- KIM, D. J. *et al.* Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol–gel *dip-coating*. **Materials Letters**, v. 57, n. 2, p. 355–360, 2002.

- KIM, M. G. *et al.* Effects of calcination temperature on the phase composition, photocatalytic degradation, and virucidal activities of TiO₂ nanoparticles. **ACS Omega**, v. 6, n. 16, p. 10668–10678, 2021.
- KOČÍ, K. *et al.* Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂. **Applied Catalysis. B, Environmental**, v. 89, n. 3–4, p. 494–502, 2009.
- KRÝSA, J. *et al.* The effect of thermal treatment on the properties of TiO₂ photocatalyst. **Materials Chemistry and Physics**, v. 86, n. 2–3, p. 333–339, 2004.
- KUBINYI, M. *et al.* Determination of the thickness and optical constants of thin films from transmission spectra. **Thin Solid Films**, v. 286, n. 1–2, p. 164–169, 1996. ISSN 0040-6090.
- LAL, M.; SHARMA, P.; RAM, C. Calcination temperature effect on titanium oxide (TiO₂) nanoparticles synthesis. **Optik**, v. 241, n. 166934, p. 166934, 2021.
- LANDI, S., Jr *et al.* Evaluation of band gap energy of TiO₂ precipitated from titanium sulphate. **Physica. B, Condensed Matter**, v. 639, n. 414008, p. 414008, 2022.
- LANGLET, M. *et al.* Liquid phase processing and thin film deposition of titania nanocrystallites for photocatalytic applications on thermally sensitive substrates, **J. Mater. Sci.**, vol. 38, no. 19, pp. 3945–3953, 2003.
- LEE, Y.-C. *et al.* The effects of the nanostructure of mesoporous TiO₂ on optical band gap energy. **Journal of Sol-gel Science and Technology**, v. 56, n. 1, p. 33–38, 2010.
- LI, D. *et al.* Effects of particle size on the structure and photocatalytic performance by alkali-treated TiO₂. **Nanomaterials**, v. 10, n. 3, p. 546, 2020.
- LI, J.-G.; ISHIGAKI, T.; SUN, X. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: Phase-selective synthesis and physicochemical properties. **The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces**, v. 111, n. 13, p. 4969–4976, 2007.
- LI, W. *et al.* Highly thermal stable and highly crystalline anatase TiO₂ for photocatalysis. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 14, p. 5423–5428, 2009.
- LING, X.; CHEN, X.; LIU, X. Revisiting defect-induced light field enhancement in optical thin films. **Micromachines**, v. 13, n. 6, p. 911, 2022.
- LIU, J. *et al.* Transmittance improvement and photocatalyst performance of complex environment tolerant SiO₂-TiO₂ thin film on photovoltaic glass. **Ceramics International**, 2025.
- LUO, M. *et al.* Non-fluorinated superhydrophobic film with high transparency for photovoltaic glass covers. **Applied Surface Science**, v. 609, n. 155299, p. 155299, 2023.

- LUTTRELL, T. *et al.* Why is anatase a better photocatalyst than rutile? Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, v. 4, n. 1, p. 4043, 2014.
- MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 2018.
- MAMAGHANI, A. H.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C.-S. Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance. **Chemosphere**, v. 219, p. 804–825, 2019.
- MATHEWS, N. R. *et al.* TiO₂ thin films – Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties. **Solar Energy**, v. 83, n. 9, p. 1499–1508, 2009.
- MCDONALD, B. T.; CUI, T. Superhydrophilic surface modification of copper surfaces by Layer-by-Layer self-assembly and Liquid Phase Deposition of TiO₂ thin film. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, n. 1, p. 1–6, 2011.
- MEHRANPOUR, H. *et al.* Study on the phase transformation kinetics of sol-gel Drived TiO₂ nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2010, n. 1, p. 1–5, 2010.
- MOHAMMADNEZHAD, G.; AMINI, M. M. A simple hydrothermal route for the low-temperature processing of nanocrystalline TiO₂. **Journal of Sol-gel Science and Technology**, v. 77, n. 2, p. 378–385, 2016.
- MORALES, A. Escobedo; MORA, E. Sanchez; PAL, Umapada. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. **Revista Mexicana de Física**, v. 53, n. 5, p. 18–22, 2007.
- MOREY, G. W. Hydrothermal synthesis. **Journal of the American Ceramic Society. American Ceramic Society**, v. 36, n. 9, p. 279–285, 1953.
- MOSTAGHNI, F.; ABED, Y. Structural, optical and photocatalytic properties of Co-TiO₂ prepared by sol-gel technique. **Materials Research**, v. 19, n. 4, p. 741–745, 2016.
- MUGUNDAN, S. *et al.* Synthesis and characterization of undoped and cobalt-doped TiO₂ nanoparticles via sol–gel technique. **Applied Nanoscience**, v. 5, n. 4, p. 449–456, 2015.
- NAÇÕES UNIDAS. **A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável**. Brasília: Nações Unidas no Brasil, 2015. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/91863-agenda-2030-para-o-desenvolvimento-sustentavel>.
- NAGARAJ *et al.* Tuning the optical band Gap of pure TiO₂ via photon induced method. **Optik**, v. 179, p. 889–894, 2019.

NAGARAJ, K. *et al.* Photocatalytic advancements and applications of titanium dioxide (TiO₂): Progress in biomedical, environmental, and energy sustainability. **Next Research**, v. 2, n. 1, p. 100180, 2025.

NAKAMURA, M. *et al.* Study on hydrophilic property of hydro-oxygenated amorphous TiO_x:OH thin films. **Surface Science**, v. 507–510, p. 778–782, 2002.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169–189, 2012.

NAVAS, D. *et al.* Review on Sol-Gel synthesis of perovskite and oxide nanomaterials. **Gels**, v. 7, n. 4, p. 275, 2021.

NEVES, J. C.; MOHALLEM, N. D. S.; VIANA, M. M. Materiais autolimpantes: conceitos, propriedades e aplicações. **Revista Virtual de Química**, v. 13, n. 2, p. 540–550, 2021.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

NOSIDLAK, N. *et al.* The determination of the electronic parameters of thin amorphous organic films by ellipsometric and spectrophotometric study. **Coatings**, v. 10, n. 10, p. 980, 2020.

OHNO, T.; SARUKAWA, K.; MATSUMURA, M. Photocatalytic activities of pure rutile particles isolated from TiO₂ powder by dissolving the anatase component in HF solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 105, n. 12, p. 2417–2420, 2001.

PALAJONNALA NARASIAH, B. *et al.* Biogenic photo-catalyst TiO₂ nanoparticles for remediation of environment pollutants. **ACS Omega**, v. 7, n. 30, p. 26174–26189, 2022.

PALHARES, Hugo Guimarães. **Otimização das propriedades fotocatalíticas de nanocompósitos TiO₂-SiO₂ sintetizados por tecnologia sol-gel e processo hidrotermal**. 2025. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2025.

PANDOLI, O. *et al.* Prototyping of photocatalytic microreactor and testing of photodegradation of organic dye. **Química Nova**, 2015.

PANT, B.; PARK, M.; PARK, S.-J. Recent advances in TiO₂ films prepared by sol-gel methods for photocatalytic degradation of organic pollutants and antibacterial activities. **Coatings**, v. 9, n. 10, p. 613, 2019.

PARK, S. *et al.* Thermoinduced and photoinduced sustainable hydrophilic surface of sputtered-TiO₂ thin film. **Coatings**, v. 11, n. 11, p. 1360, 2021.

- PARVATE, S.; DIXIT, P.; CHATTOPADHYAY, S. Superhydrophobic surfaces: Insights from theory and experiment. **The Journal of Physical Chemistry. B**, v. 124, n. 8, p. 1323–1360, 2020.
- PUETZ, J.; AEGERTER, M. A. *Dip-coating* technique. In: AEGERTER, M. A.; MENNIG, M. (org.). **Sol-gel Technologies for Glass Producers and Users**. Boston: Springer, 2004. cap. 3.
- RACOVITA, A. D. Titanium dioxide: Structure, impact, and toxicity. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 9, p. 5681, 2022.
- RAHIMI, N.; PAX, R. A.; GRAY, E. M. Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 86–105, 2016.
- RASHID, R. *et al.* Advancements in TiO₂-based photocatalysis for environmental remediation: Strategies for enhancing visible-light-driven activity. **Chemosphere**, v. 349, p. 140703, 2024.
- REDDY, K. MADHUSUDAN. *et al.* Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, [S.l.], v. 78, n. 1, p. 239–245, 2003.
- ROY, S. *et al.* Electrical characteristics of dip coated TiO₂ thin films with various withdrawal speeds for resistive switching applications. **Applied Surface Science**, v. 449, p. 181–185, 2018.
- SADIA, S. I. *et al.* Crystallographic biography on nanocrystalline phase of polymorphs titanium dioxide (TiO₂): A perspective static review. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 50, p. 51–64, 2024.
- SAIF, M. *et al.* Improvement of the structural, morphology, and optical properties of TiO₂ for solar treatment of industrial wastewater. **Journal of Nanoparticle Research: an Interdisciplinary Forum for Nanoscale Science and Technology**, v. 14, n. 11, 2012.
- SAKTHINATHAN, S. *et al.* A review of thin-film growth, properties, applications, and future prospects. **Processes**, v. 13, n. 2, p. 587, 2025.
- SASANI GHAMSARI, M.; BAHRAMIAN, A. R. High transparent sol–gel derived nanostructured TiO₂ thin film. **Materials Letters**, v. 62, n. 3, p. 361–364, 2008.
- SCHERRER, P.** Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, **Mathematisch-Physikalische Klasse**, vol. p. 98–100, 1918
- SCHNEIDER, J. *et al.* Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 2014.
- SCLAFANI, A.; HERRMANN, J. M. Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of Titania in pure liquid

organic phases and in aqueous solutions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 32, p. 13655–13661, 1996.

SCUDERI, V. *et al.* Optical and photocatalytic properties of TiO₂ nanoplates. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 8, p. 190–195, 2017.

SEIFI, A. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of highly transparent superhydrophilic doped TiO₂ thin films for improving the self-cleaning property of solar panel covers. **Ceramics International**, v. 49, n. 2, p. 1678–1689, 2023.

SHAABAN, E. R. *et al.* Optical characterization of polycrystalline ZnSe_{1-x}Te_x thin films using variable angle spectroscopic ellipsometry and spectrophotometry techniques. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 39, p. 735–741, 2015.

SHARMA, M. *et al.* TiO₂-GO nanocomposite for photocatalysis and environmental applications: A green synthesis approach. **Vacuum**, v. 156, p. 434–439, 2018

SHIN, H. *et al.* Crystal phase evolution of TiO₂ nanoparticles with reaction time in acidic solutions studied via freeze-drying method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 1, p. 15–21, 2005.

SIVAPERUMAN, K. *et al.* Binary and ternary metal oxide semiconductor thin films for effective gas sensing applications: A comprehensive review and future prospects. **Progress in Materials Science**, v. 142, n. 101222, p. 101222, 2024.

SPURR, R. A.; MYERS, H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 760–762, 1957.

STENZEL, O.; WILBRANDT, S. Theoretical aspects of thin film optical spectra: Underlying models, model restrictions and inadequacies, algorithms, and challenges. **Applied Sciences**, v. 15, n. 4, p. 2187, 2025.

TAKEUCHI, M. *et al.* Photo-induced superhydrophilicity on TiO₂ thin films prepared by an ionized cluster beam deposition method. **Catalysis Letters**, v. 131, n. 1–2, p. 189–193, 2009.

TCHENKA, A. *et al.* Influence of refractive index, thickness and extinction coefficient on thin film reflectance. **The Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 206, n. 112849, p. 112849, 2025.

THAKUR, N. *et al.* A critical review on the recent trends of photocatalytic, antibacterial, antioxidant and nanohybrid applications of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles. **The Science of the Total Environment**, v. 914, n. 169815, p. 169815, 2024.

TIAN, GUANG-LEI; HE, HONG-BO; SHAO, JIAN-DA. Effect of microstructure of TiO₂ thin films on optical band gap energy. **Chinese Physics Letters**, v. 22, n. 7, p. 1787–1790, 2005

- TUBÍO, C. R. *et al.* Anatase and rutile TiO₂ monodisperse microspheres by rapid thermal annealing: A method to avoid sintering at high temperatures. **Materials Letters**, v. 141, p. 203–206, 2015.
- URBACH, F. “The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids.” **Physical Review**, v 92, 1324 (1953).
- VIANA, M. M. *et al.* Nanocrystalline titanium oxide thin films prepared by sol-gel process. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 3b, p. 1081–1083, 2006.
- WAN, L. *et al.* Anatase TiO₂ films with 2.2eV band gap prepared by micro-arc oxidation. **Materials Science & Engineering. B, Solid-state Materials for Advanced Technology**, v. 139, n. 2–3, p. 216–220, 2007.
- WANG, R. *et al.* Light-induced amphiphilic surfaces. **Nature**, v. 388, n. 6641, p. 431–432, 1997.
- WANG, R. *et al.* Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces. **Advanced Materials**, v. 10, n. 2, p. 135–138, 1998.
- WANG, X. *et al.* Optical constants of crystallized TiO₂ coatings prepared by sol-gel process. **Materials**, v. 6, n. 7, p. 2819–2830, 2013.
- WANG, Y.; LI, Y. Template-free preparation and photocatalytic and photoluminescent properties of brookite TiO₂ hollow spheres. **Journal of Nanomaterials**, v. 2019, p. 1–7, 2019.
- WASA, K. Thin films as material engineering. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 28, n. 6, p. 1665–1680, 2015.
- WATANABE, T. *et al.* Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. **Thin Solid Films**, v. 351, n. 1–2, p. 260–263, 1999.
- WEI, Y. *et al.* Recent advances in photocatalytic self-cleaning performances of TiO₂-based building materials. **RSC Advances**, v. 13, n. 30, p. 20584–20597, 2023.
- XIE, Y. *et al.* Nonmetallic mineral as the carrier of TiO₂ photocatalyst: A review. **Frontiers in Catalysis**, v. 2, 2022.
- YAMUNA, B. *et al.* Quantum dots in nanotechnology: Advances in therapeutics, drugs delivery and imaging. **International Journal of Pharmaceutical Investigation**, v. 15, n. 3, p. 759–769, 2025.
- YANG, L. *et al.* Effect of annealing temperature on wettability of TiO₂ nanotube array films. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 621, 2014.
- YIHUNIE, Moges Tsega. Effect of temperature sintering on grain growth and optical properties of TiO₂ nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2023, p. 1–10, 2023.

- YU, J. *et al.* Effects of calcination temperature on the photocatalytic activity and photo-induced super-hydrophilicity of mesoporous TiO₂ thin films. **New Journal of Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 607–613, 2002.
- YU, J. *et al.* Effects of pH on the microstructures and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline titania powders prepared via hydrothermal method. **Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical**, v. 258, n. 1–2, p. 104–112, 2006.
- YU, Y. *et al.* Low-cost synthesis of robust anatase polyhedral structures with a preponderance of exposed 001 facets for enhanced photoactivities. **Nano Research**, v. 5, n. 6, p. 434–442, 2012.
- ZARHRI, Z. *et al.* Synthesis, structural and crystal size effect on the optical properties of sprayed TiO₂ thin films: Experiment and DFT TB-mbj. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 819, n. 153010, p. 153010, 2020.
- ZENG, H. *et al.* Surface roughness and its role in flotation behavior, wettability, and bubble–particle interactions: A systematic review. **Applied Sciences**, v. 15, n. 8, p. 4557, 2025.
- ZERIBI, F. *et al.* Dependence of the physical properties of titanium dioxide (TiO₂) thin films grown by sol-gel (spin-coating) process on thickness. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 11, n. 2, art. 023003, 2022.
- ŽERJAV, G. *et al.* Brookite vs. rutile vs. anatase: What`s behind their various photocatalytic activities? **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107722, 2022.
- ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 9, p. 2073–2076, 1998.
- ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry. B**, v. 104, n. 15, p. 3481–3487, 2000.
- ZHANG, Y.; XU, X. Machine learning band gaps of doped-TiO₂ photocatalysts from structural and morphological parameters. **ACS Omega**, v. 5, n. 25, p. 15344–15352, 2020.
- ZU, M. *et al.* Sustainable engineering of TiO₂-based advanced oxidation technologies: From photocatalyst to application devices. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 78, p. 202–222, 2021.