

Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química

Juliana Cardoso Neves

**FILMES FINOS HÍBRIDOS DE TiO<sub>2</sub>-Mo E TiO<sub>2</sub>-Cr MODIFICADOS COM  
AGENTES HIDROFÓBICOS: PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E DE  
SUPERFÍCIE**

BELO HORIZONTE  
2021

UFMG/ICEx/DQ. 1.470  
T. 667

Juliana Cardoso Neves

**FILMES FINOS HÍBRIDOS DE TiO<sub>2</sub>-Mo E TiO<sub>2</sub>-Cr MODIFICADOS COM  
AGENTES HIDROFÓBICOS: PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E DE  
SUPERFÍCIE**

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

Orientador: Prof. Marcelo Machado Viana

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Nelcy Della Santina Mohallem

BELO HORIZONTE  
2021

Ficha Catalográfica

N518f Neves, Juliana Cardoso  
2021 Filmes finos híbridos de  $TiO_2$ -Mo e  $TiO_2$ -Cr  
T modificados com agentes hidrofóbicos [manuscrito] :  
propriedades estruturais, ópticas e de superfície /  
Juliana Cardoso Neves. 2021.  
[ix], 122 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Marcelo Machado Viana.

Coorientadora: Nelcy Della Santina Mohallem.

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

Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses. 2. Filmes finos - Teses.  
3. Dióxido de titânio - Teses. 4. Materiais  
nanoestruturados - Teses. 5. Agentes ativos de  
superfícies - Teses. 6. Molibdênio - Teses. 7. Filmes  
finos - Propriedades ópticas - Teses. I. Viana, Marcelo  
Machado, Orientador. II. Mohallem, Nelcy Della  
Santina, Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



**Agentes Hidrofóbicos:**

**"Filmes Finos Híbridos de TiO<sub>2</sub>-Mo e TiO<sub>2</sub>-Cr Modificados Com Propriedades Estruturais, Ópticas e de Superfície"**

**Juliana Cardoso Neves**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Marcelo Machado Viana - Orientador  
UFMG

Profa. Nelcy Della Santina Mohallem - Coorientadora  
UFMG

Prof. Gabriel Leonardo Tacchi Nascimento  
CEFET-MG

Profa. Leila Rosa de Oliveira Cruz  
Instituto Militar de Engenharia

Prof. Fabiano Vargas Pereira  
UFMG

Prof. Luciano Andrey Montoro  
UFMG

Belo Horizonte, 15 de outubro de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Machado Viana, Professor do Magistério Superior**, em 15/10/2021, às 11:19, 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 **Leila Rosa de Oliveira Cruz, Usuário Externo**, em 16/10/2021, às 08:53, 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 **Luciano Andrey Montoro, Professor do Magistério Superior**, em 16/10/2021, às 13:28, 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 **Nelcy Della Santina Mohallem, Professora do Magistério Superior**, em 17/10/2021, às 18:59, 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 **Fabiano Vargas Pereira, Professor do Magistério Superior**, em 18/10/2021, às 11:55, 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 **Gabriel Leonardo Tacchi Nascimento, Usuário Externo**, em 18/10/2021, às 17:05, 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](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1019103** e o código CRC **EA26C64B**.

Ainda àqueles que são motivo  
dos meus sorrisos.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Nanoestruturados do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, sob a orientação do Prof. Dr. Marcelo Machado Viana e coorientação da Profa. Dra. Nelcy Della Santina Mohallem.

## Agradecimentos

A Deus, que está sempre no comando de tudo.

Aos meus pais, Kleber e Jussara, por todo o amor, confiança, incentivo e apoio incondicional. Ao meu irmão Lucas, pela amizade, apoio e companheirismo; e aos demais familiares, pela torcida.

Ao Lucas, por sempre me incentivar a ser uma pessoa melhor, em todos os aspectos da minha vida. Por ser minha carinhosa companhia nos mais diversos cenários, me encorajando a alçar voos cada vez maiores, ouvindo pacientemente minhas angústias e comemorando comigo todas as conquistas.

Aos meus amigos, por sempre me apoiarem e torcerem por mim, seja nos momentos de glória e também nos de frustração, e por entenderem as minhas ausências em alguns momentos.

Ao Professor Dr. Marcelo Machado Viana, por aceitar o meu convite de ser sua primeira orientanda de doutorado. Acredito ter sido uma trajetória de grande crescimento para nós dois! Obrigada pela oportunidade, por acreditar em mim e em minhas ideias malucas, por todo o suporte nos momentos difíceis, pelos conselhos e pelas valiosas contribuições científicas, que foram determinantes tanto para a execução deste trabalho quanto para a minha formação profissional.

À Professora Dra. Nelcy Della Santina Mohallem, pela orientação, oportunidade, apoio e aprendizado.

Aos queridos colegas do Lab. 219, por proporcionaram um ambiente de trabalho tão agradável! Obrigada a todos pelo convívio, amizade, conhecimentos compartilhados, auxílio na execução de alguns procedimentos e suporte em momentos desafiadores. Vocês fizeram com que toda essa trajetória fosse muito mais leve e especial!

Agradeço também a todos os colegas do Grupo GAI AH e do LMN, pelo convívio, apoio e amizade. Em especial ao Luiz, Gustavo e Sunday, pela amizade, paciência e disponibilidade em compartilhar conhecimentos, e também pelo apoio no uso de alguns equipamentos.

Aos colegas do CIT SENAI, por todo o apoio, aprendizado e convívio durante os últimos meses desta trajetória. Em especial ao Luiz, Blenda, Ana Clara e Mayra, pela convivência diária, amizade e muitos cafés e sobremesas das sextas-feiras.

I am grateful to Professor Dr. Andrew Mills for generously giving me the opportunity to join his research group during my Split PhD, and for the support in the most varied situations, from technical-scientific to visa issues. Unfortunately, the time we worked together had to be shortened due to the COVID-19 pandemic, but it was already an experience of a lot of learning and growth. I would also like to thank everyone in Professor Mills' group, as well as QUB's employees, for their welcome, kindness and all the support given.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), pelas medidas de XPS.

À Dra. Luciana Seara, pela costumeira atenção e disponibilidade na realização de medidas de AFM e nanoindentação.

À Dra. Claudia Vasconcelos, por todo o apoio técnico e científico.

Ao MSc. Gustavo Gomes, pelo imenso auxílio nas análises de elipsometria.

À querida MSc. Anne Veloso, pela disponibilidade, dedicação e paciência em confeccionar generosamente pra minha tese algumas das figuras científicas mais lindas que eu já vi!

Aos funcionários da secretaria do Programa de Pós-Graduação em Química da UFMG, em especial, às queridas Carol, Fabi, Alessandra e Simone, pelo auxílio e atenção na resolução das intermináveis questões burocráticas.

Aos porteiros, meninas da equipe de limpeza e demais funcionários do Departamento de Química da UFMG, pelo apoio e gentileza.

Ao CNPq, pela bolsa concedida de Doutorado no País.

À CAPES, pela bolsa concedida de Doutorado Sanduíche, no âmbito do programa CAPES PrInt.

Agradeço abundantemente ao Roberto, técnico que acompanhou todo o meu processo CAPES PrInt, pelas álacres saudações, paciência e todo apoio dado na resolução dos diversos problemas burocráticos enfrentados durante essa desafiadora fase.

A todos que puderam, de alguma forma, colaborar na execução deste trabalho, bem como contribuir na minha formação tanto acadêmica quanto profissional.

## Sumário

|   |      |
|---|------|
| Lista de Figuras .....  | i    |
| Lista de Tabelas .....  | v    |
| Lista de Abreviaturas e Siglas .....  | vi   |
| Resumo .....  | viii |
| Abstract .....  | ix   |
| Capítulo 1. Introdução .....  | 1    |
| Capítulo 2. Revisão Bibliográfica .....   | 4    |
| 2.1 – Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ).....   | 5    |
| 2.2 – Modificação de TiO <sub>2</sub> com metais de transição .....   | 8    |
| 2.3 – Filmes finos e processo sol-gel.....  | 13   |
| 2.4 – Materiais autolimpantes.....  | 17   |
| 2.5 – Modificação superficial de filmes finos baseados em TiO <sub>2</sub> .....                                  | 22   |
| Capítulo 3. Objetivos .....   | 26   |
| Capítulo 4. Parte Experimental.....   | 28   |
| 4.1- Materiais.....   | 29   |
| 4.2 - Preparação de filmes finos de TiO <sub>2</sub> .....  | 29   |
| 4.3 - Modificação dos filmes finos de TiO <sub>2</sub> com agentes hidrofóbicos.....                              | 30   |
| 4.4 - Preparação dos filmes finos de TiO <sub>2</sub> contendo íons de Cr .....                                   | 31   |
| 4.4.1 Filmes finos de TiO <sub>2</sub> modificados com CrCl <sub>3</sub> .....                                    | 31   |
| 4.4.2 Filmes finos de TiO <sub>2</sub> modificados conjuntamente com CrCl <sub>3</sub> e agente hidrofóbico ..... | 32   |
| 4.5 - Preparação dos filmes finos de TiO <sub>2</sub> contendo íons de Mo .....                                   | 32   |
| 4.6 – Caracterização dos filmes obtidos .....   | 33   |
| 4.7 - Testes de aplicação .....   | 35   |
| Capítulo 5. Resultados e Discussão .....  | 36   |
| 5.1- Filmes finos modificados com agentes hidrofóbicos .....  | 37   |
| 5.2- Filmes finos modificados com íons de Cr .....  | 55   |
| 5.2.1 Filmes finos de TiO <sub>2</sub> modificados com CrCl <sub>3</sub> .....                                    | 55   |
| 5.2.2 Filmes finos de TiO <sub>2</sub> modificados conjuntamente com CrCl <sub>3</sub> e agente hidrofóbico ..... | 73   |
| 5.3- Filmes finos modificados com íons de Mo .....  | 76   |
| Capítulo 6. Conclusões .....  | 92   |
| Capítulo 7. Referências Bibliográficas .....  | 94   |

|   |     |
|---|-----|
| Capítulo 8. Apêndices .....   | 104 |
| APÊNDICE A – Caracterização dos agentes hidrofóbicos .....  | 105 |
| APÊNDICE B – Análises por XPS de amostras envolvendo PDMS ou CrCl <sub>3</sub> ou precursores de molibdênio .....     | 107 |
| APÊNDICE C – Otimização da modificação superficial de filmes finos de TiO <sub>2</sub> com agentes hidrofóbicos ..... | 111 |
| APÊNDICE D – Técnicas de caracterização.....  | 114 |
| 1. Difração de raios X.....   | 114 |
| 2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....  | 114 |
| 3. Microscopia eletrônica de transmissão.....   | 115 |
| 4. Microscopia de força atômica e nanoindentação .....  | 115 |
| 5. Espectroscopia na região do UV-vis .....   | 117 |
| 6. Espectroscopia de reflectância difusa .....  | 118 |
| 7. Elipsometria espectroscópica .....   | 119 |
| 8. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X .....   | 120 |
| APÊNDICE E – Produção científica .....  | 122 |
| 1. Artigos publicados .....   | 122 |
| 2. Trabalhos publicados em anais de eventos (resumos) .....   | 122 |

## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.</b> Representação da formação de pares elétron/buraco em um semicondutor absorvendo energia [Adaptado de BANERJEE <i>et al</i> , 2015].   | 5  |
| <b>Figura 2.</b> Representação da hidrofilicidade fotoinduzida da superfície de TiO <sub>2</sub> [Adaptado de SAKAI <i>et al</i> , 2003].  | 7  |
| <b>Figura 3.</b> Diagramas esquemáticos ilustrando a transferência de elétrons fotoinduzida de (a) TiO <sub>2</sub> dopado com V e (b) filmes compósitos de WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> . Adaptado de [BANERJEE <i>et al</i> , 2015].  | 9  |
| <b>Figura 4.</b> Frequência de artigos publicados contendo (TiO <sub>2</sub> ou titanium dioxide) e (molybdenum) e (doped ou composite ou nanocomposite).  | 11 |
| <b>Figura 5.</b> Frequência de artigos publicados contendo (TiO <sub>2</sub> ou titanium dioxide) e (chromium) e (doped ou composite ou nanocomposite).  | 13 |
| <b>Figura 6.</b> Representação esquemática dos estágios no processo de transição sol-gel. [Adaptado de BRINKER & SCHERER, 1990].   | 14 |
| <b>Figura 7.</b> Esquema dos estágios de deposição de filmes finos via método de dip coating.  | 16 |
| <b>Figura 8.</b> Representação de diferentes condições de molhabilidade de superfícies [Retirado de NEVES <i>et al</i> , 2021].  | 19 |
| <b>Figura 9.</b> Mecanismos autolimpantes relacionados à molhabilidade de uma superfície.  | 20 |
| <b>Figura 10.</b> Representação esquemática do mecanismo autolimpante envolvido no Efeito Lótus.   | 21 |
| <b>Figura 11.</b> Representação esquemática da ação combinada dos mecanismos autolimpantes que ocorrem em uma superfície superhidrofóbica e fotocatalítica [Adaptado de NEVES <i>et al</i> , 2021].  | 22 |
| <b>Figura 12.</b> Representação estrutural do polidimetilsiloxano com terminação vinílica (AHV) e do polidimetilsiloxano com terminação hidróxi (AHH).   | 29 |
| <b>Figura 13.</b> Difractogramas de raios X de filmes finos de TiO <sub>2</sub> modificados pela rota A.   | 37 |
| <b>Figura 14.</b> Difractogramas de raios X de filmes finos de TiO <sub>2</sub> modificados pela rota B.   | 38 |
| <b>Figura 15.</b> Espectros de Ti2p para as amostras (a) 400 TiO <sub>2</sub> ; (b) 400 AHH RA; (c) 400 AHH RB; (d) 400 AHV RB; Espectros de O1s para as amostras (e) 400 TiO <sub>2</sub> ; (f) 400 AHH RA; (g) 400 AHH RB; (h) 400 AHV RB. | 40 |
| <b>Figura 16.</b> Representação das reações, sob irradiação com UV-A, entre a superfície de TiO <sub>2</sub> e os agentes hidrofóbicos (a) AHH; (b) AHV.   | 41 |
| <b>Figura 17.</b> Imagens de AFM de filmes finos calcinados a 200 °C de (a) TiO <sub>2</sub> sem modificação, e (b) funcionalizado com o agente hidrofóbico AHH pela rota A; e   |    |

|   |    |
|---|----|
| calcinados a 400 °C de (c) TiO <sub>2</sub> sem modificação, e (d) funcionalizado com o agente hidrofóbico AHH pela rota A. ....  | 42 |
| <b>Figura 18.</b> Imagens de AFM de filmes finos calcinados a 400 °C de (a) TiO <sub>2</sub> sem modificação; e funcionalizados pela rota B com o agente hidrofóbico (b) AHH e (c) AHV. ....  | 44 |
| <b>Figura 19.</b> Imagens de microscopia óptica e de AFM (2D e 3D) em diferentes ampliações para a amostra 400 AHV RB. ....   | 45 |
| <b>Figura 20.</b> Imagens de AFM de filmes finos calcinados a 500 °C de (a) TiO <sub>2</sub> sem modificação; e funcionalizados pela rota B com o agente hidrofóbico (b) AHH e (c) AHV. ....  | 47 |
| <b>Figura 21.</b> Espectros de UV-vis para os diferentes filmes finos funcionalizados pela rota A, calcinados a (a) 200 °C e (b) 400 °C; e funcionalizados pela rota B, calcinados a (c) 400 °C e (d) 500 °C. ....  | 48 |
| <b>Figura 22.</b> Espectros de reflectância difusa para os diferentes filmes finos funcionalizados pela rota A, calcinados a (a) 200 °C e (b) 400 °C; e funcionalizados pela rota B, calcinados a (c) 400 °C e (d) 500 °C. ....   | 50 |
| <b>Figura 23.</b> Ângulos de contato entre uma gota de água destilada e a superfície de diferentes filmes finos funcionalizados com agentes hidrofóbicos. ....  | 52 |
| <b>Figura 24.</b> (a) Espectros de absorção para diferentes alíquotas de uma solução de rodamina B na presença da amostra 500 AHV RB; (b) Taxa de fotobranqueamento de uma solução de rodamina B na presença de diferentes amostras. ....   | 52 |
| <b>Figura 25.</b> (a) Rendimentos catalíticos para a amostra 500 AHV RB, em função de sua reutilização no fotobranqueamento de uma solução 5 ppm rodamina B; (b) Ângulos de contato entre uma gota de água destilada e a superfície da amostra 500 AHV RB, antes e depois dos testes de reuso. .... | 54 |
| <b>Figura 26.</b> Difratogramas de raios X de filmes finos de TiO <sub>2</sub> modificados com CrCl <sub>3</sub> e calcinados a 500 °C. ....  | 55 |
| <b>Figura 27.</b> Difratogramas de raios X de amostras em pó de TiO <sub>2</sub> modificados com CrCl <sub>3</sub> e calcinados a 500 °C (A = TiO <sub>2</sub> anatásio; R = TiO <sub>2</sub> rutilo).....  | 56 |
| <b>Figura 28.</b> Espectros de Ti2p para as amostras (a) 500 TiO <sub>2</sub> ; (c) 500 Cr 10%; Espectros de O1s para as amostras (b) 500 TiO <sub>2</sub> ; (d) 500 Cr 10%; Espectro de Cr2p para a amostra (e) 500 Cr 10%. ....   | 58 |
| <b>Figura 29.</b> Imagens de AFM de filmes finos das amostras (a) 500 TiO <sub>2</sub> ; (b) 500 Cr 0,5%, (c) 500 Cr 1%, (d) 500 Cr 5% e (e) 500 Cr 10%. ....   | 60 |
| <b>Figura 30.</b> Micrografias de MET para as amostras (a-b) 500 TiO <sub>2</sub> ; (c-d) 500 Cr 5% e (e-f) 500 Cr 10%. ....  | 61 |
| <b>Figura 31.</b> Micrografia de MET e espectros EELS para a amostra 500 Cr 10%. ....   | 62 |
| <b>Figura 32.</b> Espectros de UV-vis (à esquerda) e curvas de Tauc construídas (à direita) para os diferentes filmes finos modificados com CrCl <sub>3</sub> e calcinados a 500 °C. ....   | 63 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 33.</b> Espectros de reflectância difusa (à esquerda) e curvas de Tauc construídas (à direita) para os diferentes filmes finos modificados com CrCl <sub>3</sub> .....   | 64 |
| <b>Figura 34.</b> Espectros de n e k para filmes finos de TiO <sub>2</sub> calcinados a diferentes temperaturas.....   | 66 |
| <b>Figura 35.</b> Espectros de n e k para filmes finos de TiO <sub>2</sub> modificados com diferentes concentrações de Cr <sup>3+</sup> e calcinados a 400 °C. ....  | 69 |
| <b>Figura 36.</b> Curvas de nanoindentação para as amostras (a) 500 TiO <sub>2</sub> ; (b) 500 Cr 0,5%; (c) 500 Cr 1%; (d) 500 Cr 5% e (e) 500 Cr 10%.....   | 70 |
| <b>Figura 37.</b> Dados obtidos por nanoindentação para diferentes filmes de TiO <sub>2</sub> puro e modificados com Cr <sup>3+</sup> . ....   | 71 |
| <b>Figura 38.</b> Ângulos de contato entre uma gota de água destilada e a superfície de diferentes filmes finos modificados com CrCl <sub>3</sub> .....  | 71 |
| <b>Figura 39.</b> Taxa de fotobranqueamento de solução de rodamina B na presença de diferentes filmes modificados com CrCl <sub>3</sub> , com exposição à radiação UV-C.....   | 72 |
| <b>Figura 40.</b> Imagens de AFM para as amostras (a,b) 500 TiO <sub>2</sub> ; (c,d) 500 Cr 10%; (e,f) 500 Cr 10% AHV 5.....   | 74 |
| <b>Figura 41.</b> Ângulos de contato entre uma gota de água destilada e a superfície de diferentes filmes finos modificados com CrCl <sub>3</sub> e AHV.....   | 75 |
| <b>Figura 42.</b> Difrátogramas de raios X de filmes finos de TiO <sub>2</sub> modificados com (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> e calcinados a 500 °C.....  | 76 |
| <b>Figura 43.</b> Difrátogramas de raios X de amostras em pó de TiO <sub>2</sub> modificados com diferentes precursores de molibdênio e calcinados a 500 °C (A = TiO <sub>2</sub> anatásio; R = TiO <sub>2</sub> rutilo). ....   | 77 |
| <b>Figura 44.</b> Espectros de Ti2p para as amostras (a) 500 TiO <sub>2</sub> ; (c) 500 molibdato 2%; (e) 500 cloreto 2%; Espectros de O1s para as amostras (b) 500 TiO <sub>2</sub> ; (d) 500 molibdato 2%; (f) 500 cloreto 2%; Espectro de Mo3d para as amostras (g) 500 molibdato 2%; (h) 500 cloreto 2%..... | 79 |
| <b>Figura 45.</b> Imagens de AFM das amostras (a) 500 TiO <sub>2</sub> ; (b) 500 molibdato 0,5%, (c) 500 molibdato 1%, (d) 500 molibdato 1,5% e (e) 500 molibdato 2%. ....   | 81 |
| <b>Figura 46.</b> Imagens de AFM das amostras (a) 500 TiO <sub>2</sub> ; (b) 500 cloreto 0,5%, (c) 500 cloreto 1%, (d) 500 cloreto 1,5% e (e) 500 cloreto 2%.....  | 82 |
| <b>Figura 47.</b> Micrografias de MET para as amostras (a-b) 500 TiO <sub>2</sub> ; (c-d) 500 molibdato 2% e (e-f) 500 cloreto 2%. ....  | 84 |
| <b>Figura 48.</b> (a) Micrografia de STEM-ADF para a amostra 500 molibdato 2%; (b) Espectros EDS de diferentes regiões dessa amostra; (c) Padrão de difração de elétrons de área selecionada da região 2. ....   | 85 |
| <b>Figura 49.</b> (a) Micrografia de STEM-ADF para a amostra 500 cloreto 2%; (b) Padrão de difração de elétrons de área selecionada da região 1; (c) Espectro EDS e mapa dos elementos Ti, O e Mo ao longo da amostra. ....  | 86 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figura 50.</b> Espectros de reflectância difusa (à esquerda) e curvas de Tauc construídas (à direita) para filmes finos de TiO <sub>2</sub> modificados com diferentes precursores de molibdênio.<br>.....              | 88  |
| <b>Figura 51.</b> Ângulos de contato entre uma gota de água destilada e a superfície de filmes finos modificados com diferentes precursores de molibdênio.....   | 89  |
| <b>Figura 52.</b> Taxa de fotobranqueamento de solução de rodamina B com exposição à radiação UV-C na presença de diferentes filmes modificados com (a) molibdato de amônio; (b) cloreto de molibdênio. ....               | 90  |
| <b>Figura A1.</b> Espectro FTIR para os agentes hidrofóbicos polidimetilsiloxano com terminação vinílica (AHV) e polidimetilsiloxano com terminação hidróxi (AHH). ....  | 105 |
| <b>Figura A2.</b> Curvas TG para os agentes hidrofóbicos (a) AHV e (b) AHH, obtidas sob atmosfera de ar sintético. ....  | 106 |
| <b>Figura B1.</b> Espectros de C1s para as amostras (a) 400 AHH RA; (b) 400 AHH RB; (c) 400 AHV RB; Espectros de Si2p para as amostras (d) 400 AHH RA; (e) 400 AHH RB; (f) 400 AHV RB.....                                 | 107 |
| <b>Figura C1.</b> Representação estrutural dos agentes hidrofóbicos: polidimetilsiloxano com terminação vinílica (AHV); 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e 1H, 1H, 2H, 2H - perfluorooctiltriétoxissilano (FTES). .... | 111 |
| <b>Figura D1.</b> Representação esquemática de uma indentação. Retirado de [NEVES, 2017].<br>.....   | 117 |
| <b>Figura D2.</b> Princípio de medição de um elipsômetro [Adaptado de FUJIWARA, 2007].<br>.....  | 120 |

## Lista de Tabelas

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tabela 1.</b> Denominação das diferentes amostras geradas no estudo de modificação superficial. ....  | 31  |
| <b>Tabela 2.</b> Denominação das diferentes amostras geradas no estudo de modificação com sal de cromo. ....   | 32  |
| <b>Tabela 3.</b> Denominação das diferentes amostras geradas no estudo de modificação dos filmes de TiO <sub>2</sub> com precursores de molibdênio. ....                                   | 33  |
| <b>Tabela 4.</b> Valores de <i>band gap</i> óptico de filmes de TiO <sub>2</sub> puro e modificados com agentes hidrofóbicos. ....   | 51  |
| <b>Tabela 5.</b> Valores de rugosidade (RMS) da superfície de filmes de TiO <sub>2</sub> modificados com CrCl <sub>3</sub> e calcinados a 500 °C, considerando imagens de 2 x 2 μm. ....   | 59  |
| <b>Tabela 6.</b> Valores de <i>band gap</i> óptico de filmes de TiO <sub>2</sub> puro e modificados com CrCl <sub>3</sub> . ....   | 65  |
| <b>Tabela 7.</b> Dados obtidos por elipsometria para filmes de TiO <sub>2</sub> puro. ....   | 65  |
| <b>Tabela 8.</b> Dados obtidos por elipsometria para diferentes filmes de TiO <sub>2</sub> modificados com CrCl <sub>3</sub> . ....  | 67  |
| <b>Tabela 9.</b> Valores de rugosidade (RMS) da superfície de filmes de TiO <sub>2</sub> modificados com diferentes precursores de molibdênio, considerando imagens de 2 x 2 μm. ....      | 83  |
| <b>Tabela 10.</b> Valores de espaçamento interplanar determinados a partir de padrão de difração de elétrons obtido da amostra 500 molibdato 2%. ....                                      | 86  |
| <b>Tabela 11.</b> Valores de espaçamento interplanar determinados a partir de padrão de difração de elétrons obtido da amostra 500 cloreto 2%. ....  | 87  |
| <b>Tabela 12.</b> Valores de <i>band gap</i> óptico de filmes de TiO <sub>2</sub> puro e modificados com diferentes precursores de molibdênio. ....  | 89  |
| <b>Tabela B1.</b> Resultados da análise XPS de diferentes filmes finos de TiO <sub>2</sub> funcionalizados com PDMS. ....  | 108 |
| <b>Tabela B2.</b> Resultados da análise XPS de diferentes filmes finos de TiO <sub>2</sub> modificados com CrCl <sub>3</sub> . ....  | 109 |
| <b>Tabela B3.</b> Resultados da análise XPS de diferentes filmes finos de TiO <sub>2</sub> modificados com precursores de molibdênio. ....   | 110 |
| <b>Tabela C1.</b> Resultados experimentais para modificações superficiais de filmes de TiO <sub>2</sub> envolvendo diferentes agentes hidrofóbicos. ....                                   | 112 |
| <b>Tabela C2.</b> Resultados experimentais para modificações superficiais de filmes de TiO <sub>2</sub> modificados com CrCl <sub>3</sub> envolvendo diferentes agentes hidrofóbicos. .... | 113 |

## Lista de Abreviaturas e Siglas

A – absorvância

AFM – Microscopia de força atômica, do inglês *atomic force microscopy*

AHH – Polidimetilsiloxano com terminação hidróxi

AHV - Polidimetilsiloxano com terminação vinílica

APTES – 3-aminopropiltrietóxisilano

b – caminho óptico

*Band gap* – Banda de energia proibida

c – concentração

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

DRX – Difração de Raios-X

$e^-$  - elétrons excitados para a banda de condução

EDS – Espectroscopia de raios-x por dispersão de energia, do inglês *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*

EELS – Espectroscopia de perda de energia de elétrons, do inglês *Electron energy loss spectroscopy*

$E_{\text{gap}}$  - *band gap* óptico

FTES – 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctiltrietóxisilano

FTIR – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

$h^+$  - buracos criados na banda de valência após a fotoexcitação

$h\nu$  – energia do fóton

K – coeficiente de absorção aparente

k – coeficiente de extinção

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MO – Microscopia óptica

MSE – erro mínimo quadrado, do inglês *mean squared error*

MVS – Microscopia de varredura por sonda

n – índice de refração

PDMS – polidimetilsiloxano

PTFE – politetrafluoretileno

$R_{\infty}$  - reflexão difusa

RMS – raiz média quadrada, do inglês *root mean square*

S – coeficiente de espalhamento aparente

STEM-ADF – Microscopia de varredura por transmissão no modo campo escuro anular, do inglês *annular dark-field scanning transmission electron microscopy*

T – transmitância

TG - Termogravimetria

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

UV – ultravioleta

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*

$\alpha$  – absorvidade molar

$\Delta$  - diferença de fase

$\phi$  - função trabalho

$\psi$  – amplitude

## Resumo

Além de ser largamente utilizado em diversos setores da indústria moderna, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) tem despertado grande interesse tecnológico, sendo vislumbrado como um componente no desenvolvimento de materiais autolimpantes. Diversas são as propriedades que influenciam a capacidade autolimpante de um recobrimento, dentre as quais se destacam uma superfície com molhabilidade adequada, além de uma efetiva atividade fotocatalítica, permitindo um melhor aproveitamento do espectro de radiação solar. Estratégias promissoras na busca pela adequação dessas propriedades morfológicas e estruturais podem envolver a modificação do  $\text{TiO}_2$  com metais, bem como a funcionalização de sua superfície.

A fim de modular a molhabilidade do material final, foi realizada a síntese de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados com dois tipos de polidimetilsiloxanos (PDMS) diferentes, e por meio de duas rotas de modificação distintas. As amostras obtidas foram caracterizadas quanto a sua estrutura, morfologia, propriedades ópticas e de superfície. Variações significativas na molhabilidade e rugosidade foram observadas em alguns casos. Por exemplo, a amostra calcinada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , após ser modificada com PDMS de terminação vinílica, teve seu ângulo de contato alterado de  $29^\circ$  para  $124^\circ$ , além de apresentar expressivo aumento de rugosidade, e uma funcionalização não uniforme ao longo da superfície do filme. Isso permitiu que esse recobrimento apresentasse caráter hidrofóbico e fotocatalítico simultaneamente, o que é bastante desejável.

Na tentativa de alterar a região de absorção de radiação do  $\text{TiO}_2$  para energias menores, foram preparados filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados com diferentes concentrações de  $\text{CrCl}_3$ . Após a caracterização estrutural, morfológica, óptica, mecânica e de superfície desses filmes, observou-se que a adição de  $\text{Cr}^{3+}$  ao sistema causou modificação significativa nas propriedades do material final. A amostra calcinada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e contendo 10% mol de Cr apresentou considerável diminuição no valor de *band gap*, atingindo valores correspondentes à região de radiação visível. A preparação de um filme do  $\text{TiO}_2$  modificado conjuntamente com  $\text{CrCl}_3$  e PDMS de terminação vinílica também foi realizada, permitindo a preparação de um recobrimento superhidrofóbico e potencialmente fotocatalítico.

Foi realizada também a preparação de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados com dois tipos de precursores de molibdênio diferentes, em diferentes concentrações. Esse estudo se deu de modo a avaliar o impacto do tipo de precursor de molibdênio nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e de superfície das amostras preparadas. Observou-se que todos os filmes apresentaram superhidrofilicidade mesmo sob luz visível, e que as propriedades estruturais, ópticas e morfológicas se mostraram distintas, a depender do precursor de molibdênio utilizado.

**Palavras-chave:** filmes finos; dióxido de titânio; funcionalização; nanocompósitos; molhabilidade.

## Abstract

Besides being widely used in several segments of modern industry, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) has aroused great technological interest, being envisaged as a component of materials used as self-cleaning coatings. Several properties influence the self-cleaning ability of a coating, but a surface with acceptable wettability and an effective photocatalytic activity, allowing a better use of the entire spectrum of solar radiation, are determining factors in the development of a good self-cleaning surface. Promising strategies in the search for the adequacy of these morphological and structural properties may involve the TiO<sub>2</sub> modification with metals, as well as the functionalization of its surface.

With the purpose of modulating the wettability of the final material, synthesis of TiO<sub>2</sub> thin films modified with two different types of polydimethylsiloxanes (PDMS), and through two distinct modification routes, was carried out. The samples obtained were characterized in terms of their structure, morphology, optical and surface properties. Significant variations in wettability and roughness were observed in some cases. For example, the sample calcined at 400 °C, after being modified with the vinyl-terminated PDMS, had its contact angle changed from 29° to 124°, in addition to presenting a significant increase in roughness, and a non-uniform functionalization along the surface of the film. This allowed this coating to be simultaneously hydrophobic and photocatalytic, which is very desirable.

In order to modify the region of titanium dioxide radiation absorption to lower energies, TiO<sub>2</sub> thin films modified with CrCl<sub>3</sub> different concentrations were prepared. After structural, morphological, optical, mechanical and surface characterization of these films, it was observed that the insertion of Cr<sup>3+</sup> to the system caused a significant modification in the properties of the final material. The sample calcined at 500 °C and containing 10% mol Cr showed a pronounced decrease in the *band gap*, reaching values corresponding to the region of visible radiation. The preparation of a TiO<sub>2</sub> film simultaneously modified with CrCl<sub>3</sub> and vinyl-terminated PDMS was also carried out, allowing the preparation of a superhydrophobic and potentially photocatalytic coating.

The preparation of TiO<sub>2</sub> thin films modified with two different types of molybdenum precursors was also carried out, in order to assess the impact of the type of molybdenum precursor on the structural, morphological, optical and surface properties of the prepared samples. It was observed that all films showed superhydrophilicity even under visible light, and that the structural, optical and morphological properties were different, depending on the molybdenum precursor used.

**Keywords:** thin films; titanium dioxide; functionalization; nanocomposites; wettability.

## **Capítulo 1. Introdução**

O desenvolvimento e utilização de novos materiais sempre teve profunda relação com as diversas etapas de evolução da sociedade, desde os primórdios de nossa história, e tem permitido que grandes mudanças tecnológicas pudessem ser realizadas. Muitas das mudanças referentes a esses progressos estão intimamente ligadas à disponibilidade de materiais adequados para suprir demandas cada vez mais desafiadoras e arrojadas, tendo em vista a criação de alternativas que levem ao aumento da qualidade de vida das pessoas [ASSUNÇÃO, 2010].

É possível considerar que estamos na era dos Materiais Multifuncionais [ASSUNÇÃO, 2010], onde cada material ou combinação de materiais encontra seu espaço nas mais diversas necessidades tecnológicas atuais, destacando-se cada vez mais a relevância dos materiais no nosso cotidiano. Nesse sentido, a nanotecnologia tem fomentado o desenvolvimento de países com elevados níveis de industrialização, bem como de países emergentes como o Brasil, sendo muitas vezes um fator determinante no crescimento científico e tecnológico de diversos setores [MCTI, 2015].

Nanomateriais à base de dióxido de titânio representam uma versátil classe de materiais cerâmicos, que podem ser utilizados, entre outras aplicações, como recobrimentos. Para que isso seja possível, muitas vezes é necessário que o material utilizado apresente uma combinação de propriedades que permitam tanto uma boa integridade mecânica, bem como adequadas características ópticas e atividade fotocatalítica.

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um material de extrema relevância industrial, sendo largamente utilizado em diversos setores da indústria moderna, com destaque para o setor de tintas. Além de ser considerado o mais importante pigmento industrial branco, esse óxido apresenta interessantes propriedades fotocatalíticas e de superhidrofilicidade, o que permite que esse seja vislumbrado como um efetivo componente no desenvolvimento de recobrimentos com características autolimpantes [BANERJEE *et al*, 2015].

Porém, essas interessantes propriedades possuem algumas limitações. Por apresentar uma larga banda de energia proibida (*band gap*), o  $\text{TiO}_2$  absorve radiação com energia apenas na região do ultravioleta, o que restringe a utilização da luz solar no processo fotocatalítico. Além disso, a taxa de relaxação na estrutura do material irradiado é relativamente alta, fazendo com que o tempo de vida dos sítios ativos nesse processo seja limitado [GANGULY *et al*, 2015]. Uma estratégia promissora para reverter essas questões é a modificação do  $\text{TiO}_2$  com metais de transição, como o cromo e o molibdênio, que podem modificar os valores de *band gap* bem como diminuir as taxas de recombinação dos pares elétron-buraco, favorecendo a atividade fotocatalítica do material final [KURTOGLU, 2011].

O comportamento de superhidrofilicidade do  $\text{TiO}_2$  também é uma propriedade de grande interesse tecnológico, já que pode ser relacionado a propriedades de autolimpeza de uma superfície. Porém, esse comportamento só é observado quando esse material é irradiado com radiação de energia compatível com seu *band gap*, o que

limita a ocorrência do comportamento autolimpante do  $\text{TiO}_2$  a aplicações *outdoor*, por exemplo. Nesse sentido, estratégias de modificação do  $\text{TiO}_2$  com metais de transição têm sido estudadas, buscando alterar a composição química e/ou morfologia da superfície desses recobrimentos, de modo que comportamentos superhidrofílicos possam ocorrer sem a necessidade de irradiação ultravioleta (UV).

Além disso, apesar de as superfícies superhidrofílicas apresentarem comportamento autolimpante, elas podem não ser efetivas para determinados tipos de aplicação. Para aplicações que envolvem, por exemplo, a necessidade de impedimento da formação de biofilmes em uma determinada superfície, as superfícies superhidrofóbicas são mais úteis, já que permitem uma menor adesão de bactérias sobre a superfície [SETHI & MATNIK, 2018; CHEN *et al*, 2019]. Nesse sentido, a modificação superficial de filmes finos baseados em  $\text{TiO}_2$  é uma estratégia muito promissora na busca pelo desenvolvimento de materiais com propriedades que possam ser moduladas de acordo com a aplicação desejada. Com uma funcionalização envolvendo moléculas de caráter hidrofóbico, espera-se que seja possível a preparação de filmes com propriedades tanto fotocatalíticas quanto superhidrofóbicas simultaneamente, visando um comportamento autolimpante mais versátil, o que é um desafio tecnológico.

Com isso, busca-se garantir que a funcionalidade destes materiais se mantenha por um maior tempo, minimizando os mecanismos de deterioração com o uso ou sob condições de exposição ambiental. Desse modo, o desenvolvimento de materiais híbridos e nanocompósitos com propriedades moduláveis de acordo com a aplicação desejada é de grande interesse tecnológico-científico-industrial, uma vez que permitem que a associação de materiais possa melhorar ainda mais algumas propriedades.

Nesse trabalho, uma breve revisão bibliográfica será inicialmente apresentada, abordando temas como o dióxido de titânio, os filmes finos modificados com metais de transição, a modificação superficial de filmes finos, e materiais autolimpantes. Em seguida, serão explicitados os objetivos gerais e específicos do trabalho. No capítulo seguinte, os procedimentos realizados na preparação e execução dos experimentos são detalhadamente descritos. Posteriormente, os resultados experimentais são apresentados, bem como suas discussões, envolvendo tanto os filmes funcionalizados com agentes hidrofóbicos, quanto os filmes modificados com precursores de cromo ou de molibdênio. Logo após, são apresentadas as conclusões do trabalho, seguido das referências bibliográficas. Por fim, são apresentados os apêndices, envolvendo caracterizações complementares (Apêndices A e B); estudos de otimização da modificação superficial de filmes de  $\text{TiO}_2$  com agentes hidrofóbicos (Apêndice C); uma breve fundamentação teórica sobre as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho (Apêndice D); e a produção científica gerada durante o curso de doutoramento (Apêndice E).

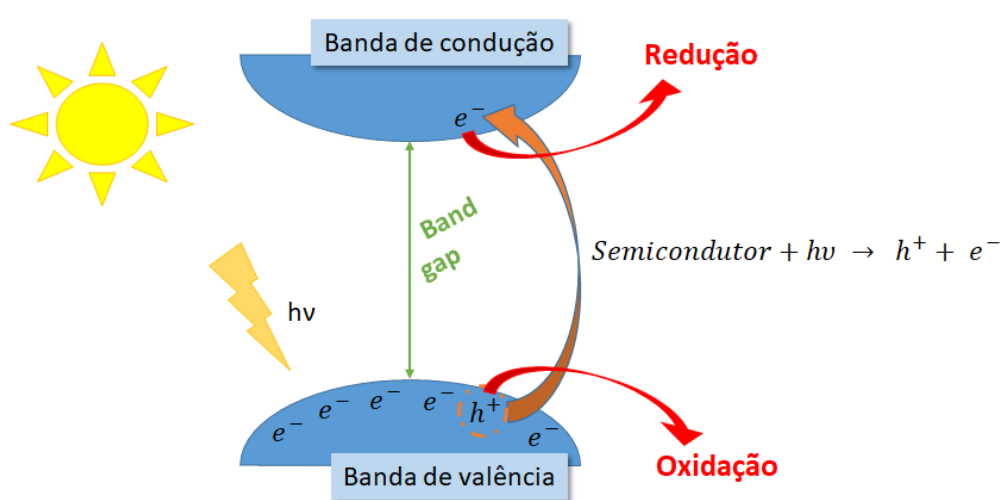
## **Capítulo 2. Revisão Bibliográfica**

## 2.1 – Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um material cerâmico semicondutor com banda de energia proibida (*band gap*) na faixa de 3,0 a 3,2 eV, e cujas estruturas cristalinas mais comuns são o rutilo, o anatásio e a bruquita [BANERJEE *et al*, 2015]. Este óxido apresenta importantes características, como alta estabilidade física e química, boa abundância, além de baixo custo [BANERJEE *et al*, 2015; AQUINO *et al*, 2016; KURTOGLU, 2011]. Essas características fazem com que o TiO<sub>2</sub> apresente elevado interesse industrial, sendo largamente utilizado nas mais diversas áreas, como nas indústrias automobilística, de construção civil, de cosméticos, plásticos, e especialmente na confecção de tintas, sendo considerado atualmente o mais importante pigmento industrial branco [BANERJEE *et al*, 2015].

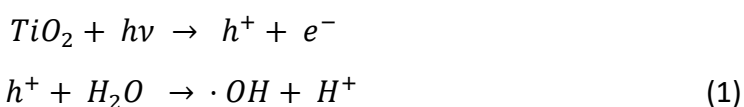
Nos últimos anos, o TiO<sub>2</sub> tem também despertado grande interesse tecnológico, e muitos projetos de pesquisa e desenvolvimento têm explorado suas propriedades fotocatalíticas e de superhidrofilicidade sob irradiação por ultravioleta (UV). Isso faz com que esse material seja vislumbrado como componente de novos materiais com características autolimpantes ou bactericidas, por exemplo [BANERJEE *et al*, 2015].

As propriedades fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub> foram primeiramente relatadas em 1972 por Fujishima e Honda [FUJISHIMA & HONDA, 1972], e estão relacionadas com a formação de pares elétron/buraco na estrutura do material irradiado (Figura 1). É sabido que um semicondutor apresenta um *band gap*, isto é, uma diferença de energia entre a banda de valência e banda de condução, geralmente na região do UV-visível. Quando esse tipo de material absorve fótons de energia compatível com seu *band gap* ( $h\nu$ ), elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução, permitindo a formação de elétrons fotoexcitados ( $e^-$ ), além de buracos com potencial de redução ( $h^+$ ). Após o chamado tempo de relaxação, há uma recombinação do par, com esses elétrons promovidos sendo retornados aos níveis de valência.



**Figura 1.** Representação da formação de pares elétron/buraco em um semicondutor absorvendo energia [Adaptado de BANERJEE *et al*, 2015].

Tanto o elétron fotoexcitado quanto os buracos produzidos podem se envolver em reações de oxirredução, levando à formação de espécies radicalares que apresentam elevado potencial de degradação de moléculas orgânicas. Os  $h^+$  formados na banda de valência têm a capacidade de produzir  $\cdot OH$  por meio da oxidação de água adsorvida na superfície do semicondutor (equação 1). Já os elétrons excitados para a banda de condução levam à formação de radicais como o  $\cdot O_2^-$ , devido à redução de moléculas de oxigênio presentes na atmosfera (equação 2). Esses radicais altamente reativos gerados são capazes de degradar moléculas orgânicas, permitindo que o  $TiO_2$  possa ser vislumbrado em demandas tecnológicas como na decomposição de poluentes orgânicos em efluentes, em superfícies autolimpantes, entre outras aplicações [BANERJEE *et al*, 2015; GOMES, 2017; GANGULY *et al*, 2015].



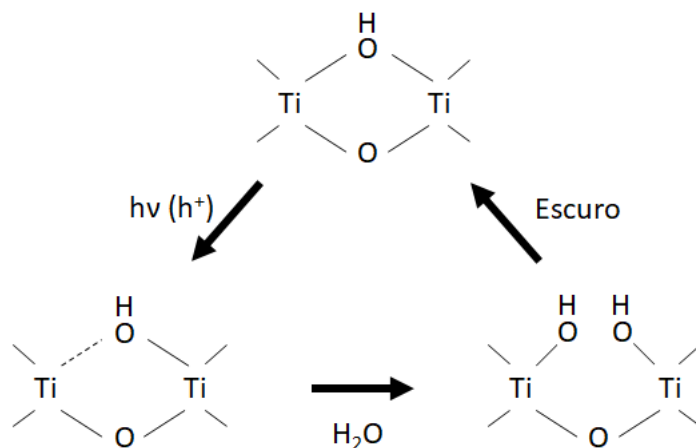
Alguns fatores estão intimamente relacionados com o desempenho fotocatalítico de um semicondutor. O *band gap* do material é um dos parâmetros de extrema importância na fotocatalise, uma vez que irá definir qual é a energia necessária para que a excitação dos elétrons ocorra de fato e, portanto, qual deve ser a região espectral dos fótons utilizados para a excitação. Quanto menor o valor de *band gap*, menor é a energia necessária para a excitação dos elétrons e, portanto, fótons com comprimentos de onda cada vez mais próximos da região de radiação visível são absorvidos. Essa é uma característica muito desejável quando se pensa em semicondutores trabalhando com radiação solar e/ou visível, já que permite um maior aproveitamento da radiação solar nesse processo.

Outro fator determinante na atividade fotocatalítica é o mecanismo de separação e difusão das cargas, que, se eficiente, permite diminuir a ocorrência da recombinação, isto é, a relaxação dos elétrons excitados. Além disso, a área superficial do semicondutor fotocatalisador deve ser adequada, a fim de garantir que as reações de oxidação e redução na superfície possam ocorrer [GANGULY *et al*, 2015]. Para a maioria das aplicações, tem-se observado que uma área superficial alta é determinante no desempenho de fotocatalisadores, de modo que se busca preparar esses materiais contendo partículas de diâmetros consideravelmente menores do que 100 nm [SCHNEIDER *et al*, 2014].

O tamanho das partículas é outro fator que deve ser cuidadosamente avaliado quando se busca desenvolver um fotocatalisador. Isso porque cada fase cristalina do material tem sua fotoatividade característica, e o tamanho das partículas está fortemente relacionado com a estabilidade das fases. O rutilo é a fase termodinamicamente mais estável a altas temperaturas, mas as fases anatásio e bruquita, que são metaestáveis e podem se converter em rutilo, são bastante comuns em amostras sintéticas e de grãos finos naturais. Isso porque quando o tamanho da partícula é menor que 14 nm, fenômenos de superfície passam a se manifestar de forma

significativa e, assim, a fase mais estável termodinamicamente passa a ser a anatásio, que é sabido como a mais fotoativa das três fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$ . Desse modo, um bom controle do tamanho das partículas deve ser feito para garantir que se tenha uma estabilidade de fases na amostra [ZHANG & BANFIELD, 1998; RANADE *et al*, 2002] e, portanto, o método de síntese deve ser cuidadosamente escolhido de acordo com as aplicações pretendidas para o material. No caso das aplicações envolvendo propriedades fotocatalíticas, o processo sol-gel tem se mostrado uma alternativa interessante, sendo um método de síntese bastante conhecido na produção de  $\text{TiO}_2$  nanoparticulado, tanto na forma de pó quanto de filmes finos.

Outra propriedade do  $\text{TiO}_2$  de extrema relevância é a superhidrofilicidade fotoinduzida, que se dá pelas reações de oxirredução que ocorrem em sua superfície (Figura 2). Conforme mencionado anteriormente, após o  $\text{TiO}_2$  ser irradiado com luz UV, pares  $e^-/h^+$  são formados. Grande parte desses  $h^+$  fotogerados são consumidos na formação de espécies radiculares importantes nos processos de degradação de moléculas orgânicas. Contudo, uma pequena parte dos  $h^+$  formados se envolve em reações com a superfície do  $\text{TiO}_2$  em si. Essas reações levam à formação de vacâncias de oxigênio na superfície, que podem ser saturadas por grupamentos OH, devido à adsorção molecular ou dissociativa de umidade [NAKATA & FUJISHIMA, 2012; SAKAI *et al*, 2003; WANG *et al*, 1998].



**Figura 2.** Representação da hidrofilicidade fotoinduzida da superfície de  $\text{TiO}_2$  [Adaptado de SAKAI *et al*, 2003].

Esse comportamento de superhidrofilicidade fotoinduzida também permite que o  $\text{TiO}_2$  seja utilizado como componente em recobrimentos autolimpantes. Com a formação de grupamentos hidroxila na superfície do  $\text{TiO}_2$ , após irradiação com luz UV, as interações entre essa superfície e a água são intensificadas. Assim, a superfície do  $\text{TiO}_2$  passa a apresentar ângulos de contato menores do que  $5^\circ$ , levando à formação de um filme de água sobre a superfície, que carrega consigo sujidades para fora da superfície.

É importante ressaltar que tanto as propriedades de superhidrofilicidade fotoinduzida quanto de fotocatalise podem ser relacionadas a comportamentos

autolimpantes, embora os mecanismos de autolimpeza envolvidos em cada caso sejam completamente diferentes. De todo modo, o comportamento de autolimpeza do  $\text{TiO}_2$  é de grande importância tecnológica. Alguns produtos com finalidades autolimpantes que envolvem o  $\text{TiO}_2$  já estão sendo inclusive comercializados, e vem sendo empregados em diversos casos. Como exemplos de aplicações, temos os recobrimentos de vidro que foram utilizados no National Opera Hall, na China, e o revestimento do telhado do Dubai International Cricket Stadium [BANERJEE *et al*, 2015]. No Brasil, alguns estádios de futebol como o Estádio Nacional de Brasília Mané Garrincha e o estádio do Mineirão também já utilizam esse tipo de recobrimento em suas coberturas [ARAÚJO, 2012].

Porém, devido a seu largo *band gap*, o  $\text{TiO}_2$  só é capaz de absorver radiação em comprimentos de onda menores do que 388 nm (região do UV) para a formação de pares elétron/buraco. Tanto em aplicações envolvendo a autolimpeza quanto em outras demandas tecnológicas envolvendo processos fotocatalíticos, o largo *band gap* do  $\text{TiO}_2$  é um fator limitante na utilização da luz visível e/ou luz solar, já que menos do que 5% da radiação proveniente do Sol está na região do UV. Além disso, a taxa de recombinação entre os pares elétron/buraco nesse material é bastante elevada, o que gera grandes impactos na atividade fotocatalítica [GANGULY *et al*, 2015; MARCHELEK *et al*, 2016].

A fim de reverter essas limitações, há vários esforços na comunidade científica pelo desenvolvimento de estratégias de adequações nas propriedades morfológicas e estruturais do material, bem como a possibilidade de formação de compósitos envolvendo  $\text{TiO}_2$  e diversos tipos de materiais [BANERJEE *et al*, 2015; GANGULY *et al*, 2015]. A dopagem de  $\text{TiO}_2$  com não metais, com metais de transição, terras raras, sensibilização por corantes, modificação da superfície com diversos tipos de material, além da combinação de semicondutores de *band gap* um pouco diferentes são algumas das estratégias promissoras [BANERJEE *et al*, 2015; GANGULY *et al*, 2015; AY & PERKGOZ, 2015].

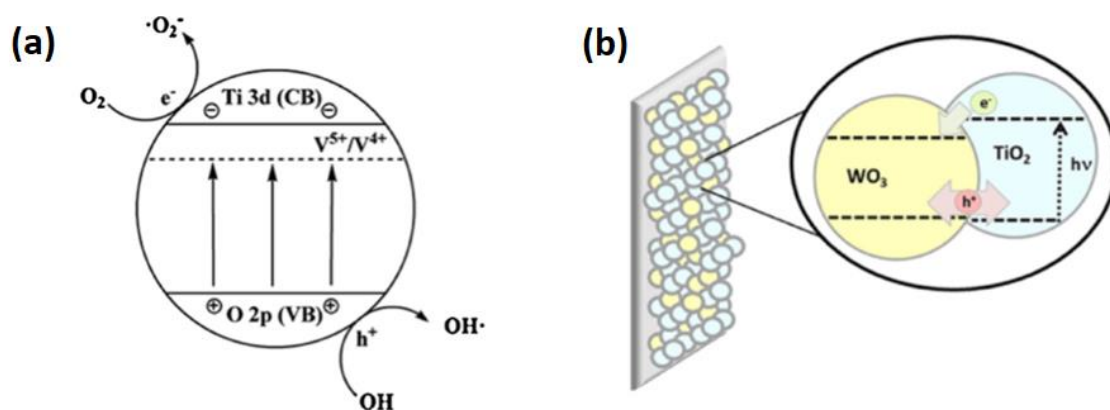
## 2.2 – Modificação de $\text{TiO}_2$ com metais de transição

A modificação de dióxido de titânio com metais de transição, como o cromo e o molibdênio, é uma estratégia promissora no desenvolvimento de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  visando aplicações tecnológicas. Seja por meio da dopagem de  $\text{TiO}_2$  com íons metálicos ou pela combinação de  $\text{TiO}_2$  com outros óxidos, a produção desses materiais modificados com metais de transição permite que melhorias no desempenho fotocatalítico do material final sejam alcançadas. Isso porque tal modificação pode levar a diminuições na taxa de recombinação elétron/buraco, bem como alterações importantes no *band gap* do material final [BANERJEE *et al*, 2015].

Essa modificação do  $\text{TiO}_2$  envolvendo metais de transição pode se dar de várias formas (Figura 3). Uma das possibilidades é pela dopagem, isto é, por meio da inserção de um íon metálico na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$ , caso esse íon inserido apresente número

de oxidação e raio iônico compatíveis para a ocorrência desse fenômeno, como é o caso de alguns metais de transição do bloco d [CUI *et al*, 2019]. Nesse caso, o metal de transição adicionado se comportará como um defeito na estrutura, podendo levar a modificações na estrutura de banda do material final (Figura 3.a), entre outras propriedades, bem como influenciar na transição de fases do  $\text{TiO}_2$ . Tais alterações levam a diferentes capacidades de absorção de radiação eletromagnética pelo material final, o que pode ser bastante útil quando se busca melhorias na absorção de uma região específica de radiação eletromagnética pelo material, como a região de radiação solar [BANERJEE *et al*, 2015].

Outra possibilidade é esse íon metálico inserido permanecer no sistema na forma de um óxido adicional, com a formação de um nanocompósito. A modificação do  $\text{TiO}_2$  com um outro óxido metálico permite, entre outras alterações importantes, aumentar a separação de cargas por meio da formação de heterojunções (Figura 3.b), o que pode levar a diminuições na taxa de recombinação de pares elétron/buraco. Nesse caso, caminhos alternativos de relaxação do elétron fotoexcitado são criados, levando a alterações no tempo de recombinação desses pares, resultando assim no aumento da atividade fotocatalítica do material final [KRISHNA *et al*, 2013; BANERJEE *et al*, 2015].



**Figura 3.** Diagramas esquemáticos ilustrando a transferência de elétrons fotoinduzida de (a)  $\text{TiO}_2$  dopado com V e (b) filmes compósitos de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ . Adaptado de [BANERJEE *et al*, 2015].

Vários mecanismos têm sido propostos na tentativa de elucidação da melhora de algumas propriedades importantes nas aplicações tecnológicas do  $\text{TiO}_2$ , quando esse é modificado com diferentes íons metálicos. Liu e colaboradores (2011) observaram um estreitamento do *band gap* quando filmes finos de  $\text{TiO}_2$  foram dopadas com vanádio e modificados com carbono [LIU *et al*, 2011], enquanto que Qu e colaboradores (2010) explicaram o aumento da atividade fotocatalítica e hidrofiliabilidade de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificado com  $\text{ZnO}$  pela formação de defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio [QU *et al*, 2010]. Bsiri e colaboradores (2016) prepararam filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados com  $\text{Cr}^{3+}$  e também perceberam uma diminuição significativa nos valores de *band gap* dos filmes, devido à formação de óxido de cromo na matriz de  $\text{TiO}_2$  [BSIRI *et al*, 2020]. Um comportamento similar foi observado por Yoon e colaboradores (2018), na preparação de filmes finos mesoporosos de  $\text{TiO}_2$  dopados com molibdênio: os autores observaram aumento na atividade fotocatalítica do material final, bem como

melhora na capacidade de absorção de radiação na região de luz visível [YOON *et al*, 2018].

No caso do desenvolvimento de materiais para fins tecnológicos envolvendo o  $\text{TiO}_2$  e molibdênio, uma estratégia comumente estudada é a que envolve a incorporação de átomos de Mo na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$ . Isso porque, se comparado a outros dopantes metálicos, o molibdênio é uma das opções mais promissoras, especialmente no que diz respeito aos seus múltiplos estados de valência possíveis e aos raios iônicos similares ao do  $\text{Ti}^{4+}$ . Além disso, é conhecido por apresentar altos limites de solubilidade em  $\text{TiO}_2$  anatásio, quando submetido a tratamentos térmicos envolvendo temperaturas próximas a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  [LIU *et al*, 2019; CUI *et al*, 2019].

A estratégia de dopagem tem se mostrado efetiva quando se busca aumentar a capacidade de absorção de energia eletromagnética na região do visível, já que essa metodologia pode levar, principalmente, a inserção de estados de energia intermediários ao *band gap* [CUI *et al*, 2019]. Bhattacharyya e colaboradores (2014) avaliaram o impacto da dopagem do  $\text{TiO}_2$  com Mo nas propriedades fotocatalíticas do material final e observaram diminuições nos valores de *band gap* devido à formação de estados intermediários de energia [BHATTACHARYYA *et al*, 2014]. Li e colaboradores (2011) também observaram diminuições no valor de *band gap* para regiões do visível, devido aos processos de formação de estados intermediários de energia decorrente da dopagem do  $\text{TiO}_2$ -Mo [LI *et al*, 2011].

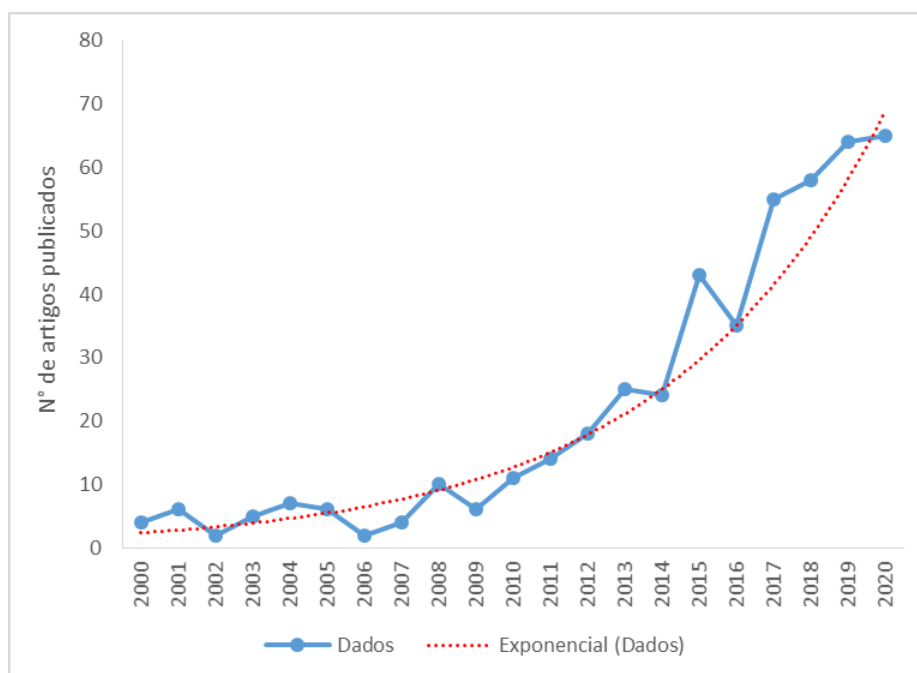
Além disso, melhorias na performance fotocatalítica de materiais envolvendo  $\text{TiO}_2$  dopado com Mo também têm sido reportadas. Jiang e colaboradores (2019) prepararam filmes compósitos envolvendo polivinil álcool e  $\text{TiO}_2$  dopado com  $\text{Mo}^{5+}$  e atribuíram a performance fotocatalítica melhorada de seus materiais aos efeitos de recristalização do anatásio e/ou as modificações das propriedades semicondutoras induzidas pela dopagem com o  $\text{Mo}^{5+}$  [JIANG *et al*, 2019]. Já Cui e colaboradores (2019) atribuíram a melhora nas propriedades fotocatalíticas de seus filmes finos de  $\text{TiO}_2$ - $\text{Mo}^{5+}$  e  $\text{TiO}_2$ - $\text{Mo}^{3+}$  aos efeitos sinérgicos de cristalinidade, *band gap* e área superficial [CUI *et al*, 2019].

Alguns trabalhos também relatam a produção de nanomateriais envolvendo  $\text{TiO}_2$  e molibdênio por meio da incorporação de óxidos desse metal na matriz de  $\text{TiO}_2$ . O óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) é um óxido semicondutor com *band gap* de 2,9 eV e que apresenta promissoras propriedades, desejáveis em diversas aplicações industriais [LI *et al*, 2016]. Em condições ambientes, os dois polimorfos cristalinos mais estáveis exibem estrutura intrínseca lamelar, o que permite que esse material seja capaz de acomodar cátions entre suas camadas, bem como oferecer superior transferência de cargas [KUMAR *et al*, 2014; QU *et al*, 2017]. Desse modo, é um material que têm despertado grande interesse na comunidade científica, e suas promissoras aplicações têm sido extensivamente estudadas, inclusive como fotocatalisador. Agarwal e colaboradores (2017) observaram uma boa performance na capacidade de fotodegradação de morfina por nanopartículas de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{MoS}_2$  [AGARWAL *et al*, 2017]. Já Lahan e colaboradores

(2016) ancoraram nanopartículas de  $\text{MoO}_3$  em nanofolhas de grafeno, com o objetivo de melhorar as propriedades fotocatalíticas desse semicondutor, visando aplicações no tratamento de água [LAHAN *et al*, 2016].

Nesse sentido, a formação de nanocompósitos formados por  $\text{MoO}_3$  e  $\text{TiO}_2$  é uma estratégia propícia ao desenvolvimento de materiais para fins autolimpantes. Li e colaboradores (2017) estudaram algumas propriedades de nanobastões de  $\text{MoO}_3$  revestidos com  $\text{TiO}_2$ , e citam que esse compósito pode possibilitar melhorias na separação das cargas geradas no processo fotocatalítico, devido à possibilidade de acoplamento das bandas de energia desses dois compostos [LI *et al*, 2017]. Melhorias na eficiência fotocatalítica desse tipo de compósito também foram observadas por Liu e colaboradores (2016), que avaliaram essas propriedades de compósitos  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  na forma particulada, concluindo que essa hibridização favorece a redução do *band gap* do material final, permitindo que esse seja capaz de absorver fótons de mais baixa energia, na região do visível [LIU *et al*, 2016]. Kokorin e colaboradores (2018) também observaram pronunciada atividade oxidativa induzida, devido a formação de nanoheterojunções entre esses óxidos [KOKORIN *et al*, 2018].

Assim, estudos envolvendo nanomateriais baseados em  $\text{TiO}_2$  e íons molibdênio, seja na forma de pós [KHAN *et al*, 2017], filmes finos [LIU *et al*, 2019], ou outras conformações como nanotubos [QI *et al*, 2017], têm sido reportados de maneira crescente na literatura nos últimos anos (Figura 4), com um aumento exponencial do número de artigos envolvendo o tema, nos últimos 20 anos. Esse comportamento indica, portanto, que esse é um assunto de grande relevância atual, e que há uma boa perspectiva de mais estudos nessa área.



Fonte: Web of Science, 2021.

**Figura 4.** Frequência de artigos publicados contendo ( $\text{TiO}_2$  ou titanium dioxide) e (molybdenum) e (doped ou composite ou nanocomposite).

A produção de filmes finos híbridos, envolvendo  $\text{TiO}_2$  e molibdênio, pode ser realizada por meio de diferentes metodologias, como por deposição a laser [SILVESTRE *et al*, 2017], sputtering [SREEDHAR *et al*, 2018], pirólise por spray [MARDARE *et al*, 2014]; sol-gel [LIU *et al*, 2019], ou até por imersão do filme  $\text{TiO}_2$  em uma solução contendo íons  $\text{Mo}^{5+}$  [KURTOGLU *et al*, 2011]. Além disso, diferentes precursores de molibdênio têm sido utilizados na preparação das soluções sol-gel precursoras, como  $\text{MoCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_5$  [LIU *et al*, 2019; CHEN *et al*, 2019], Mo metálico [WANG *et al*, 2000], ácido molibídico [BHATTACHARYYA *et al*, 2014] e molibdato de amônio [DU *et al*, 2005].

Já no caso do desenvolvimento de materiais para aplicações tecnológicas cujas formulações são baseadas em  $\text{TiO}_2$  e cromo, a estratégia de incorporação de íons desse metal na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  também vem sendo bastante reportada. Assim como o molibdênio, o cromo também é um metal de transição bastante adequado como dopante do  $\text{TiO}_2$ , já que tanto o seu raio iônico quanto as posições dos seus estados de energia são apropriados para essa finalidade. Isso permite que a dopagem do  $\text{TiO}_2$  com íons de Cr leve à ganhos na capacidade de absorção de luz na região do visível do material final [SONG *et al*, 2021]. Sertel e colaboradores (2020) prepararam filmes finos de Cr- $\text{TiO}_2$  para aplicação desses materiais como sensores de gás e observaram diminuições nos valores de *band gap* devido à formação de estados intermediários de energia, como consequência da dopagem [SERTEL *et al*, 2020]. Takle e colaboradores (2019) também observaram diminuições significativas nos valores de *band gap* após prepararem catalisadores de Cr- $\text{TiO}_2$ , visando aplicações desses materiais no tratamento de água residual [TAKLE *et al*, 2019].

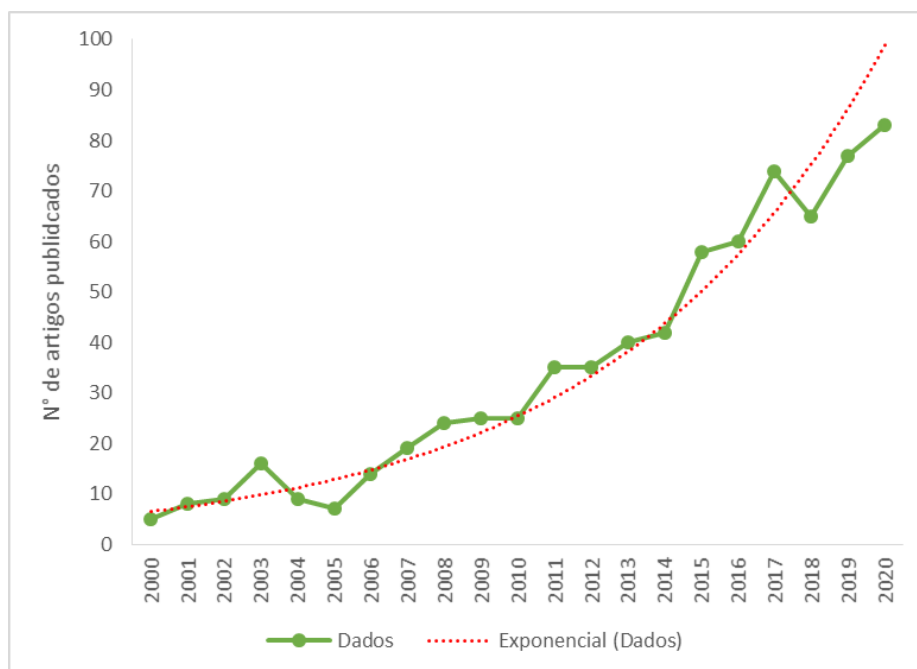
Melhorias na atividade fotocatalítica desses materiais também são observadas: Phung e colaboradores (2017) avaliaram a atividade fotocatalítica de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados com diferentes dopantes e observaram que a dopagem com  $\text{Cr}^{3+}$  levou a aumentos na capacidade fotocatalítica sob luz visível do material final [PHUNG *et al*, 2017]. Peng e colaboradores (2012) também observaram expressivas melhorias na capacidade fotocatalítica sob luz visível de filmes finos de Cr- $\text{TiO}_2$  [PENG *et al*, 2012].

Há também relatos da preparação de nanomateriais envolvendo  $\text{TiO}_2$  e cromo por meio da combinação entre o  $\text{TiO}_2$  e óxidos de cromo, especialmente o óxido de cromo III ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é também um semicondutor importante na fotocatalise, apresentando um *band gap* de 2,9 eV, despertando, assim, grande interesse tecnológico. Singh e colaboradores (2015) avaliaram a capacidade de fotodegradação de clorofenóis por nanocompósitos magnéticos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , obtendo resultados promissores [SINGH *et al*, 2015]. Já Su e colaboradores (2014) observaram que nanopartículas esféricas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foram capazes de degradar satisfatoriamente alaranjado de metila sob radiação UV [SU *et al*, 2014].

Desse modo, o aumento da atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  pela formação de nanocompósitos com o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , também tem se mostrado uma estratégia promissora. Shaislamov e colaboradores (2012) observaram superiores capacidades fotocatalíticas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  modificados com nanopartículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , quando irradiados com

luz visível [SHAISLAMOV *et al*, 2012]. Ahmed e colaboradores (2017) avaliaram diferentes formulações de nanocompósitos mesoporosos de  $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  frente à degradação fotocatalítica de azul de metileno, obtendo resultados satisfatórios [AHMED *et al*, 2017].

Assim como observado para os compósitos envolvendo  $\text{TiO}_2$  e molibdênio, nota-se uma crescente quantidade de publicações de nanocompósitos baseados em  $\text{TiO}_2$  e cromo nos últimos 20 anos, conforme apresentado na Figura 5, destacando grande interesse por esse tipo de modificação.



Fonte: Web of Science, 2021.

**Figura 5.** Frequência de artigos publicados contendo ( $\text{TiO}_2$  ou titanium dioxide) e (chromium) e (doped ou composite ou nanocomposite).

Muitos procedimentos de deposição são utilizados na preparação de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados com cromo, sendo a técnica de sputtering [ZHAO *et al*, 2017; KOLLBEK *et al*, 2016] uma das mais utilizadas. Além dessa, pode-se citar a deposição a laser [CAO *et al*, 2013], sol-gel [BSIRI *et al*, 2020], deposição química de vapor [PÄRNA *et al*, 2007], entre outros.

### 2.3 – Filmes finos e processo sol-gel

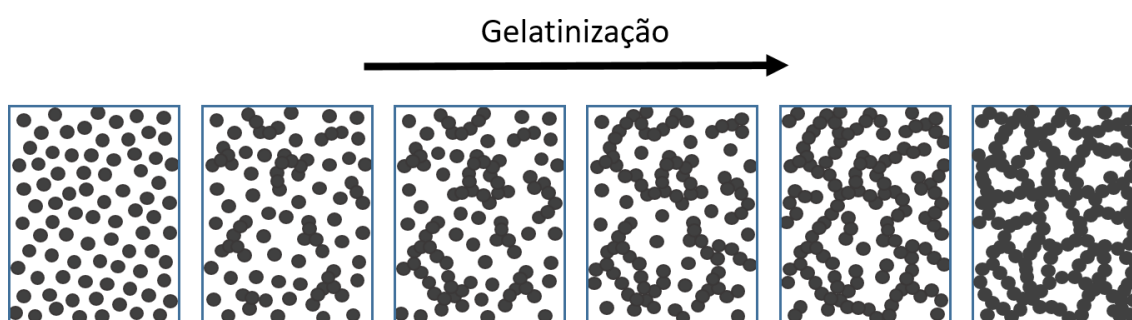
Filmes finos podem ser entendidos como uma camada delgada de um material, com espessuras variando entre nanômetros ( $10^{-9}$  m) até alguns micrômetros ( $10^{-6}$  m). Podem ser utilizados em diversas aplicações, como no desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos, revestimentos ópticos, camadas magnéticas em dispositivos de gravação, entre outros. Atualmente, os filmes finos têm ganhado destaque em aplicações

tecnológicas, sendo considerados importantes candidatos na utilização para fins autolimpantes [REZENDE, 2004; SILVEIRA, 2016; JESUS, 2015].

Diversas são as técnicas de preparação de filmes finos, que incluem deposição química de vapor, deposição eletroforética, sputtering, entre outras. Porém, aqueles processos que podem envolver a utilização de uma solução sol-gel, como o dip coating ou spin coating, apresentam algumas vantagens frente aos outros processos. Dentre essas vantagens, pode-se citar o seu baixo custo, alta pureza e homogeneidade, baixas temperaturas de síntese, e principalmente a possibilidade de controlar de forma precisa a microestrutura do filme preparado, no que diz respeito ao volume e tamanho dos poros, bem como de sua área superficial. Desse modo, além do processo sol-gel permitir a preparação de materiais em diversas conformações, como pós, monólitos, xerogéis e filmes, é um processo especialmente adequado quando se busca estratégias de síntese de filmes finos [BRINKER & SCHERER, 1990].

O processo sol-gel pode ser entendido como uma polimerização inorgânica, em que uma suspensão coloidal é utilizada para a formação de um gel. Assim, esse método envolve a preparação de uma dispersão estável de partículas coloidais em uma fase líquida (sol), e posterior desestabilização desse sol para a obtenção de um estado semi-sólido rico em líquido (gel). Essa desestabilização pode ser feita por meio de variações no pH do meio ou por secagem do sol de forma gradativa, com a formação de um sólido amorfo, homogêneo e transparente [BRINKER & SCHERER, 1990].

O processo de gelificação se dá pela formação de pequenas cadeias ramificadas tridimensionais, constituídas por fragmentos sólidos agregados, que crescem gradativamente (Figura 6). Como tanto o índice de refração quanto a densidade dessas cadeias não se diferenciam significativamente ao da fase líquida, essas não precipitam e continuam crescendo até a formação completa do gel. Como o gel não apresenta precipitação de nenhuma fase cristalina, ele é então calcinado a altas temperaturas para a cristalização do óxido formado, bem como para a remoção de componentes voláteis presos nos poros do gel [BRINKER & SCHERER, 1990; WEST, 2014].

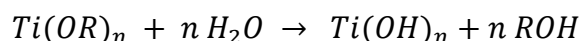


**Figura 6.** Representação esquemática dos estágios no processo de transição sol-gel. [Adaptado de BRINKER & SCHERER, 1990].

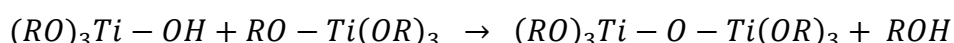
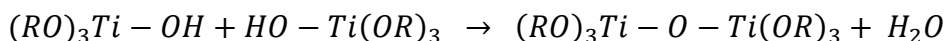
Um dos precursores mais utilizados nesse processo são os alcóxidos metálicos, como o isopropóxido de titânio, e a síntese do sol geralmente se dá pela preparação de uma solução alcoólica desses precursores, em presença de água. A água vai promover a

hidrólise do grupo alcóxido, que é geralmente catalisada por ácidos. Além disso, ocorre simultaneamente uma polimerização inorgânica por meio de reações de condensação, que permitem a estruturação do sol para a formação do gel [BRINKER & SCHERER, 1990; WEST, 2014].

- Hidrólise do grupo alcóxido, com a substituição de grupos –OR por –OH:



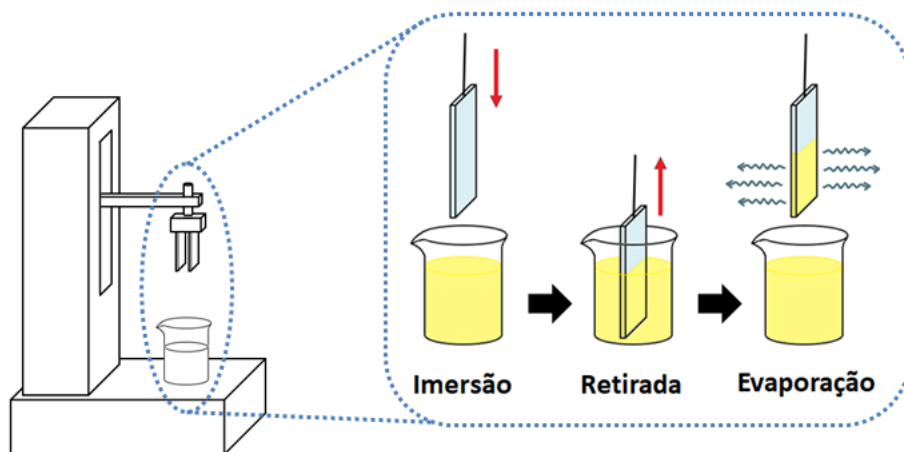
- Polimerização de condensação, com a formação de ligações Ti-O-Ti:



A composição, estrutura e viscosidade dos produtos da reação dependem fortemente do grau de hidrólise/condensação. Desse modo, um controle cauteloso das variáveis do processo se faz necessário para alcançar o produto desejado. O controle preciso de parâmetros relacionados à microestrutura, como volume e tamanho dos poros e área superficial, é possível no processo sol-gel pois, durante a preparação do sol, fatores como tamanho e a extensão das ramificações das espécies da solução antes da deposição, além das relativas taxas de condensação e evaporação durante a deposição do filme, podem ser controlados. Como esses fatores estão intimamente relacionados com a porosidade dos filmes, sua microestrutura pode ser modulada conforme as necessidades de aplicação [BRINKER & SCHERER, 1990].

A presença de algumas substâncias no sistema pode interferir nas taxas de hidrólise e condensação e, portanto, na transição sol-gel. A água é um dos componentes importantes na condução desse processo, e a relação entre sua concentração e a do metal (H<sub>2</sub>O:M), conhecida como fator r, afeta as velocidades das reações. O aumento de r leva a alterações na velocidade das reações hidrólise e condensação aquosa, interferindo nos tempos de gelificação e, portanto, é um fator importante a ser avaliado. Já a acetilacetona é um agente quelante bastante utilizado na estabilização do sol, que se liga ao alcóxido metálico inibindo a ocorrência das reações de gelificação no sítio metálico [BRINKER & SCHERER, 1990].

Um dos processos de deposição de filmes no qual a solução precursora pode ser uma solução sol-gel é o método *dip coating* ou de imersão. Esse processo consiste na imersão de um substrato numa solução precursora, e posterior retirada desse substrato, realizando para isso movimentos com direção e velocidade controladas. Assim, por meio de evaporação do solvente e a ocorrência das reações de condensação características do processo sol-gel, essa solução pode ser adequadamente depositada formando uma camada de filme fino (Figura 7).



**Figura 7.** Esquema dos estágios de deposição de filmes finos via método de dip coating.

Na etapa de retirada do substrato, diversas são as forças atuando na formação do filme, como aquelas envolvendo a tensão superficial, as relacionadas à viscosidade do sol, além da força da gravidade. Desse modo, a espessura de uma camada depositada está intimamente relacionada com as propriedades físico-químicas do sol, além da velocidade de retirada do substrato:

$$h = c_1 \left( \frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (3)$$

onde  $h$  é a espessura da camada;  $\eta$  é a viscosidade da solução precursora;  $U$  é a velocidade de retirada do substrato;  $\rho$  é a densidade da solução precursora;  $g$  é a aceleração da gravidade e  $c_1$  é uma constante de proporcionalidade. A espessura do recobrimento formado num substrato pode ser controlada também por meio da deposição consecutiva de diversas camadas, envolvendo a realização sucessiva das etapas de imersão, retirada e evaporação, até que a espessura desejada seja atingida [BRINKER & SCHERER, 1990].

Durante o processo de deposição, a evaporação do solvente permite que as espécies poliméricas inorgânicas presentes no sol sejam concentradas na superfície do substrato, e que interações físicas e químicas dessas espécies com o substrato ocorram. Esse aumento de concentração do sol nas proximidades da superfície do substrato tem grandes contribuições na formação do filme, uma vez que permite que as reações de condensação sejam favorecidas nessa região, já que ali haverá uma maior proximidade entre as espécies poliméricas. Desse modo, a formação de um recobrimento na forma de gel é facilitada, cujo ponto de gelificação é atingido quando esse filme for rígido o suficiente para resistir à força gravitacional [BRINKER & SCHERER, 1990; GOMES, 2017].

Como esse filme depositado está na forma de gel, a rede tridimensional formada durante o processo de gelificação ainda apresenta grande quantidade de matéria orgânica em torno de si. Desse modo, um tratamento térmico desse filme se faz necessário, de modo a remover os solventes presentes por meio de secagem, que se dá geralmente após cada procedimento de deposição. Após a deposição de todas as camadas desejadas, o filme formado sobre o substrato é então submetido ao processo

de calcinação, que permite definir tanto a textura, quanto a fase cristalina e a morfologia dos recobrimentos preparados [BRINKER & SCHERER, 1990; GOMES, 2017].

## 2.4 – Materiais autolimpantes

Apesar de o conceito de autolimpante ainda não ter sido muito bem delineado pela comunidade científica, pode-se entender que materiais com essas características são aqueles capazes de se manterem limpos, mesmo em condições envolvendo sujidades [HECKENTHALER *et al*, 2019; DALAWAI *et al*, 2020]. Dessa forma, sujeiras depositadas sobre esses materiais podem ser facilmente removidas, por meio da ação de uma fonte externa como o sol, o vento ou a água da chuva, permitindo então que essa superfície se mantenha limpa.

Nesse sentido, as superfícies autolimpantes têm despertado grande interesse nos últimos anos, do ponto de vista tanto científico, quanto tecnológico e industrial [SETHI & MANIK, 2018]. Isso porque essas superfícies apresentam vantagens importantes, permitindo que custos de manutenção sejam reduzidos, já que a necessidade de um outro tipo de limpeza dessas superfícies se torna muito menos frequente. Além disso, esses materiais podem atuar como uma barreira de proteção, seja contra danos físicos, poluição ambiental, processos de corrosão, processos biológicos, dentre outros, possibilitando o aumento da durabilidade dessas superfícies [SETHI & MANIK, 2018].

Assim, por causa de suas propriedades únicas, as aplicações possíveis dos materiais autolimpantes são amplas e nos mais diversos setores. Na área de energia, por exemplo, os recobrimentos autolimpantes vem sendo largamente estudados. Arabatzis e colaboradores (2018) avaliaram o impacto do acúmulo de sujidades sobre a superfície de módulos fotovoltaicos na eficiência de geração de energia elétrica por esse processo. Os autores concluíram que esse acúmulo de sujeira pode levar a interferências significativas, com perdas em torno de 30% na eficiência do processo, sendo a aplicação de recobrimentos autolimpantes uma estratégia eficiente na mitigação desse problema [ARABATZIS *et al*, 2018]. Já Lu e colaboradores (2020) investigaram a eficiência na redução do acúmulo de diferentes tipos de sujidades sobre a superfície de módulos fotovoltaicos revestidos com recobrimentos autolimpantes baseados em nanopartículas de SiO<sub>2</sub> e silicone [LU *et al*, 2020].

Na área de conservação de bens culturais, como obras de arte e demais monumentos históricos, diversos trabalhos envolvendo materiais autolimpantes também têm sido publicados. Cao e colaboradores (2020) apresentam em seu artigo de revisão as vantagens da utilização de recobrimentos superhidrofóbicos na conservação de monumentos históricos de pedra. Esse tipo de recobrimento permite a prevenção da absorção e penetração de água, a qual tem sido considerada uma das causas mais importantes em diversos fenômenos de degradação desses monumentos, dentre os quais pode-se citar a dissolução de componentes solúveis das pedras, aumento da

susceptibilidade à colonização de micro-organismos, bem como deposição de contaminantes atmosféricos [CAO *et al*, 2020]. Caponetti e colaboradores (2021) avaliaram a efetividade da capacidade autolimpante de diferentes recobrimentos baseados em nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e agentes hidrofóbicos, para serem utilizados na conservação do Templo G, situado no Parque Arqueológico de Selinunte (Itália) [CAPONETTI *et al*, 2021]. Já Kong e colaboradores (2018) prepararam recobrimentos superhidrofóbicos baseados em nanopartículas de SiO<sub>2</sub> e fluoroalquilsilanos, para serem usados na proteção de pinturas chinesas [KONG *et al*, 2018].

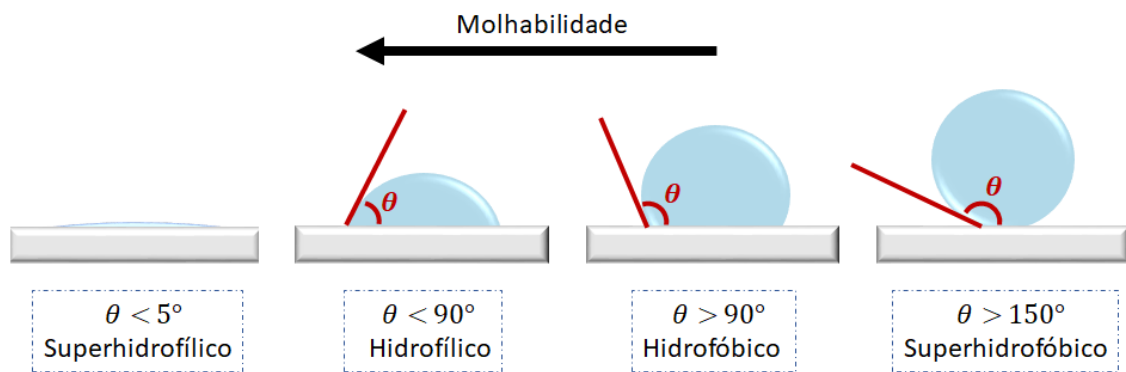
Como materiais para a prevenção de adesão de gelo, também são observados números expressivos de estudos envolvendo recobrimentos autolimpantes. Rodič e colaboradores (2020) prepararam uma superfície de alumínio modificada com fluoroalquilsilano, com propriedades autolimpantes e anti-gelo [RODIČ *et al*, 2020]. Já Zhu e colaboradores (2020) prepararam recobrimentos transparentes baseados em nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/PDMS, com notáveis características fotocatalíticas, superhidrofóbicas e anti-gelo, visando aplicação em janelas de carros e edifícios [ZHU *et al*, 2020].

Na área médica, visando o desenvolvimento de tecidos para ambientes hospitalares, superfícies anti-virais e máscaras de proteção, entre outras aplicações, a utilização de materiais autolimpantes tem se mostrado de extrema relevância e vem despertando cada vez mais atenção, especialmente em momentos de emergência sanitária global, como a que estamos vivendo atualmente. Tang e colaboradores (2020) discutem em seu artigo de revisão a importância da ciência de materiais no provisionamento de ferramentas e tecnologias que podem auxiliar no enfrentamento da pandemia envolvendo o SARS-COV-2, incluindo a utilização de materiais autolimpantes [TANG *et al*, 2020]. Kumar e colaboradores (2020) modificaram a superfície de máscaras cirúrgicas com recobrimentos envolvendo nanopartículas de Cu, que apresentaram propriedades antivirais com auto-esterilização e reuso, devido à mecanismos fotocatalíticos e de hidrofobicidade [KUMAR *et al*, 2020].

Outras importantes aplicações de materiais autolimpantes incluem o setor de tintas, com o desenvolvimento de tintas autolimpantes para automóveis e aeronaves [YU *et al*, 2016]; de construção civil, no desenvolvimento de janelas inteligentes e demais materiais de construção [GARLISI *et al*, 2020]; na área ambiental, com o estudo de recobrimentos de proteção contra poluição ambiental [LUNA *et al*, 2019]; proteção anti-corrosiva [JIN *et al*, 2021]; entre outras.

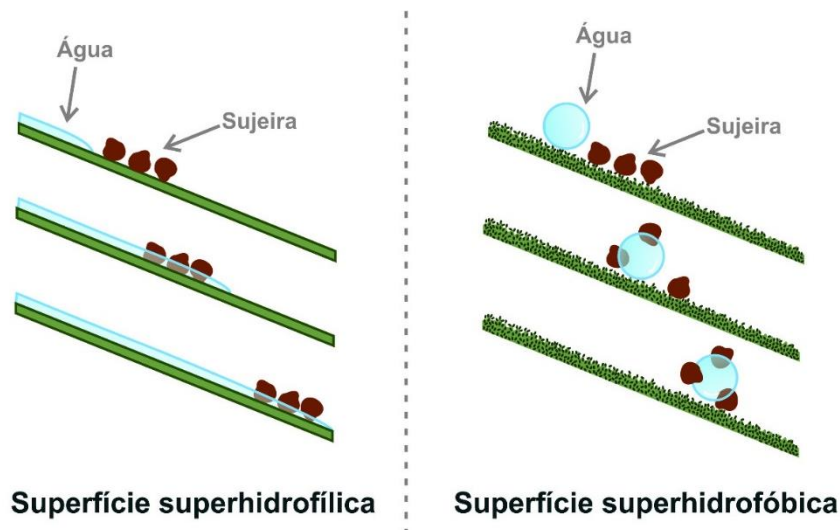
A autolimpeza de uma superfície pode ser governada por diferentes mecanismos, que podem atuar de forma combinada ou não, dependendo da aplicação pretendida. Isso porque cada tipo de mecanismo de autolimpeza se mostra mais efetivo na eliminação de um tipo específico de sujidade predominante e, no caso de mecanismos combinados, o leque de aplicação de um determinado material autolimpante pode ser ampliado. Portanto, o entendimento dos mecanismos autolimpantes envolvidos é de extrema importância no desenvolvimento de superfícies autolimpantes adequadas para uma dada aplicação.

Um dos principais mecanismos autolimpantes são aqueles envolvendo a molhabilidade, uma propriedade que permite o entendimento de como se dá a interação entre um líquido e uma superfície sólida. Desse modo, por meio da avaliação dos diferentes formatos que uma gota apresenta quando entra em contato com diferentes superfícies, bem como do ângulo de contato entre essa gota e cada superfície, é possível inferir sobre o caráter hidrofílico/hidrofóbico de materiais (Figura 8).



**Figura 8.** Representação de diferentes condições de molhabilidade de superfícies [Retirado de NEVES et al, 2021].

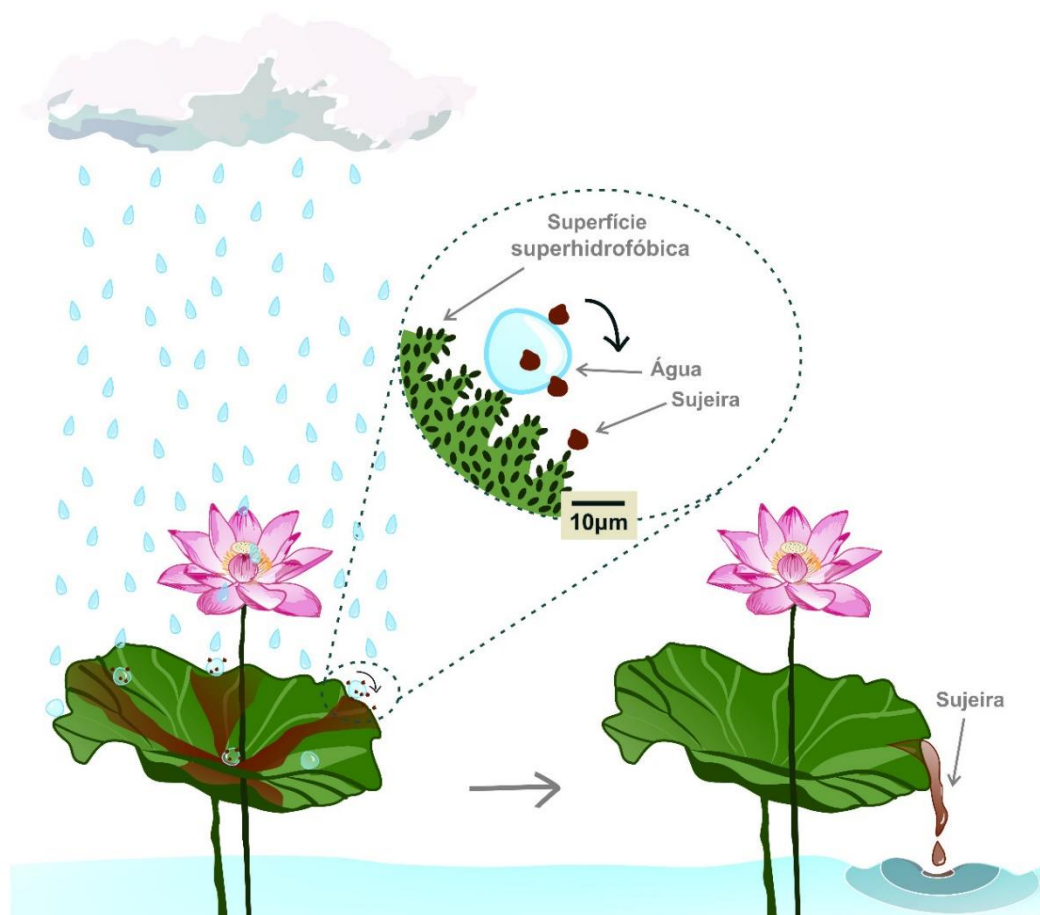
O comportamento autolimpante envolvendo mecanismos relacionados a essa propriedade de superfície é observado em casos de condições de molhabilidade específicas, como as que levam à superhidrofobicidade ou à superhidrofilicidade (Figura 9). No caso das superfícies superhidrofílicas, o ângulo de contato entre as gotas de água e essa superfície será próximo de  $0^\circ$ . Assim, ao caírem sobre ela, essas gotas formarão uma película d'água contínua, com capacidade de lixiviar possíveis sujidades contidas ali, mantendo assim essa superfície limpa. Por outro lado, no caso de superfícies superhidrofóbicas, as gotas de água, ao entrarem em contato com essa superfície, terão um ângulo de contato próximo a  $180^\circ$ . Nesse caso, gotas rolantes são formadas sobre a superfície e, portanto, escorrerão rapidamente sobre ela, carreando consigo os contaminantes presentes [BANERJEE *et al*, 2015; AQUINO *et al*, 2016]. Assim, sujidades de natureza predominantemente inorgânica, como poeira e areia, podem ser facilmente suprimidas de superfícies que apresentem tanto comportamentos superhidrofílicos ou superhidrofóbicos.



**Figura 9.** Mecanismos autolimpantes relacionados à molhabilidade de uma superfície.

É importante ressaltar que apesar de ambas as superfícies superhidrofílicas e superhidrofóbicas apresentarem comportamento autolimpante, cada uma delas será mais adequada para um determinado tipo de aplicação. As superfícies superhidrofílicas, por exemplo, geralmente são mais adequadas para aplicações que exigem uma superfície transparente, já que a camada de água formada sobre ela permite a passagem de feixes de luz sem grandes interferências. Já as superfícies superhidrofóbicas, que frequentemente apresentam algum grau de opacidade, podem ser mais adequadas para aplicações com a necessidade de impedimento da formação de biofilmes, já que essas superfícies levam à baixa adesão de bactérias [SETHI & MANIK, 2018; CHEN *et al*, 2019].

O comportamento autolimpante envolvendo a superhidrofobicidade, também conhecido como Efeito Lótus (Figura 10), é uma estratégia tecnológica que surgiu a partir de estudos biomiméticos, isto é, de uma avaliação do que ocorre na natureza, em alguns organismos vivos. Essa condição foi inicialmente observada em superfícies de algumas plantas, e já era conhecida ainda na década de 1970. Porém, apenas em 1997, o comportamento autolimpante de diversas espécies de plantas foi investigado de maneira sistemática [NEINHUIS & BARTHLOTT, 1997]. Nesse estudo, os autores identificaram a presença de alguns tipos de ceras, excretadas na superfície das plantas, e que conferiam a essas superfícies um caráter hidrofóbico. Além disso, foi observada a presença de estruturas de dimensões micro e nanométricas, de forma a compor uma superfície cuja morfologia apresentasse rugosidades hierárquicas e ordenadas, característica que também é relacionada à comportamentos de hidrofobicidade. Assim, o comportamento superhidrofóbico dessas superfícies foi atribuído ao efeito sinérgico da geometria e também da composição química dessas superfícies [NEINHUIS & BARTHLOTT, 1997].



**Figura 10.** Representação esquemática do mecanismo autolimpante envolvido no Efeito Lótus.

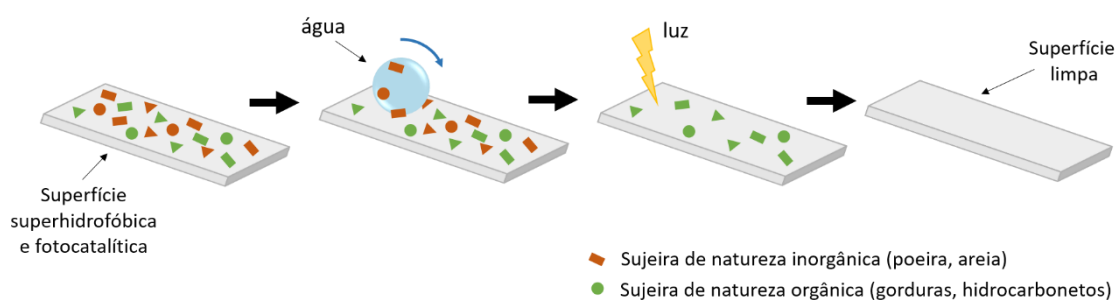
Desse modo, esses dois parâmetros precisam ser cuidadosamente avaliados no desenvolvimento de recobrimentos autolimpantes cujos mecanismos envolvem condições específicas de molhabilidade. A morfologia da superfície deve ser muito bem controlada, para garantir que o recobrimento apresente uma estrutura com rugosidade adequada. Além disso, deve-se atentar para a composição química dessa superfície, que dependendo dos grupos funcionais presentes, pode permitir uma apropriada interação superfície/água, ou mesmo possibilitar que uma modificação superficial seja feita, por meio da incorporação de algumas moléculas à estrutura do recobrimento, a fim de adequar essas interações às aplicações desejadas [BANERJEE *et al*, 2015; SETHI & MANIK, 2018].

Outro importante mecanismo autolimpante que pode ser citado é aquele que envolve a fotocatalise. Conforme já mencionado anteriormente, os processos fotocatalíticos têm como consequência a formação de espécies radiculares altamente reativas, e com elevado potencial de degradação de moléculas orgânicas. Nesse sentido, a fotocatalise pode ser considerada um mecanismo autolimpante, já que é possível que sujidades de natureza orgânica, como por exemplo gorduras e hidrocarbonetos, possam ser eliminadas de superfícies que apresentam propriedades fotocatalíticas, caso as condições para a ocorrência desse fenômeno sejam atendidas.

## 2.5 – Modificação superficial de filmes finos baseados em TiO<sub>2</sub>

A modificação da superfície de filmes finos baseados em TiO<sub>2</sub>, envolvendo agentes hidrofóbicos, é uma abordagem promissora na busca por aprimorar as propriedades autolimpantes desse material. Isso porque, com essa modificação superficial, espera-se que seja possível que os filmes preparados apresentem mecanismos autolimpantes combinados [BANERJEE *et al*, 2015; CHEN *et al*, 2019].

Essa combinação de mecanismos de autolimpeza, com o material apresentando tanto propriedades fotocatalíticas quanto comportamento superhidrofóbico simultaneamente, permite que diferentes tipos de sujeira possam ser eliminados por uma mesma superfície (Figura 11). Conforme já abordado anteriormente, as superfícies superhidrofílicas e superhidrofóbicas apresentam expressivo comportamento autolimpante frente a sujeiras de natureza inorgânica, devido aos mecanismos de autolimpeza relacionados à molhabilidade, que permitem a remoção dessas sujidades. Porém, é sabido que tais mecanismos não são tão eficientes na eliminação de componentes orgânicos, como óleos. Desse modo, a estratégia de combinar mecanismos de autolimpeza é encorajadora [CHEN *et al*, 2019].



**Figura 11.** Representação esquemática da ação combinada dos mecanismos autolimpantes que ocorrem em uma superfície superhidrofóbica e fotocatalítica [Adaptado de NEVES *et al*, 2021].

Diversas são as metodologias que vêm sendo reportadas para a preparação desses materiais, sendo a mais simples a estratégia que envolve o ancoramento de diferentes tipos de moléculas na superfície do TiO<sub>2</sub>, com o auxílio de agentes de acoplamento [CHEN *et al*, 2019]. Porém, a maioria desses agentes de acoplamento se decompõem após irradiação UV, o que é um fator limitante às aplicações pretendidas. Nesse sentido, outras estratégias de preparação desses materiais vêm sendo preferidas, dentre as quais pode-se citar a síntese de recobrimentos envolvendo nanocompósitos poliméricos, preparação de recobrimentos via sputtering, uso de templates para a construção de estruturas que levam a rugosidades hierárquicas (isto é, rugosidades com dimensões micro e nanométricas dispostas de forma conjunta), e até modificação direta da superfície do fotocatalisador de óxido metálico [CHEN *et al*, 2019]. Além disso, a utilização de alguns agentes hidrofóbicos específicos, como o polidimetilsiloxano (PDMS) e o politetrafluoroetileno (PTFE), têm se destacado. Essas macromoléculas têm se mostrado agentes hidrofóbicos bastante adequados como componentes de

fotocatalisadores hidrofóbicos de óxidos metálicos, já que apresentam notável estabilidade contra processos de fotodegradação. Isso porque a alta diferença de eletronegatividade das ligações Si-O e C-F fazem com que essas ligações sejam muito mais difíceis de serem rompidas, se comparadas com outras ligações comumente presentes nas estruturas químicas de agentes hidrofóbicos [CHEN *et al*, 2019].

Muitas das preparações de recobrimentos fotocatalíticos superhidrofóbicos são comumente realizadas por meio da incorporação de semicondutores (na forma de pó) ao agente hidrofóbico, formando um compósito polimérico, e não propriamente funcionalizando a superfície do semicondutor [BANERJEE *et al*, 2015; CHEN *et al*, 2019]. Contudo, é importante ressaltar que para que essa estratégia atinja os objetivos esperados, deve-se atentar para que a nanopartícula incorporada à matriz polimérica esteja parcialmente exposta, evitando assim que a capacidade fotocatalítica do material final seja inibida. Desse modo, diversas são as formas de preparação que vem sendo relatadas: Park e colaboradores (2014) desenvolveram superfícies autolimpantes como propriedades de superhidrofobicidade e fotocatalise simultaneamente, baseadas em  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{/PDMS}$ . De modo a minimizar o encapsulamento e a aglomeração do semicondutor, os autores prepararam inicialmente uma camada adesiva de PDMS contendo nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  modificados com PDMS, adicionando posteriormente as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sobre essa camada [PARK *et al*, 2014]. Zhao e colaboradores (2015) prepararam recobrimentos envolvendo um nanocompósito polimérico  $\text{TiO}_2\text{/PDMS}$ . Para isso, os autores prepararam estruturas de PDMS via impressão 3D, de modo que a geometria dessa superfície fosse ordenada, análoga às cerdas de uma escova. As nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foram então posteriormente incorporadas a essa estrutura impressa, levando à formação de uma superfície apresentando rugosidades hierárquicas [ZHAO *et al*, 2015].

São relatadas também sínteses de filmes finos de  $\text{TiO}_2\text{/PDMS}$  com a formação de compósitos cerâmicos, em que uma pequena concentração dessas moléculas poliméricas é adicionada a soluções sol-gel de  $\text{TiO}_2$ , para a formação do filme fino [QIAN *et al*, 2017; AHANGARANI *et al*, 2016]. Nesse caso, como a incorporação do agente hidrofóbico ocorre em todo o material e não somente na superfície, o semicondutor também pode estar encapsulado nas moléculas poliméricas, o que pode interferir de forma negativa nas propriedades fotocatalíticas do material final. Além disso, a calcinação do material final para a cristalização do  $\text{TiO}_2$  leva à degradação do polímero adicionado, dificultando que o material final apresente as propriedades esperadas. De toda forma, a estratégia de preparação de superfícies fotocatalíticas superhidrofóbicas por meio de soluções sol-gel modificadas pode ser útil se os agentes hidrofóbicos adicionados forem utilizados como templates, visando a construção de superfícies com rugosidades hierárquicas.

A utilização de templates como metodologia de preparação de superfícies fotocatalíticas superhidrofóbicas pode se dar, inclusive, de outras formas. Um dos primeiros trabalhos envolvendo essa estratégia foi o publicado por Yuan & Jin (2010), em que os autores preparam recobrimentos bioinspirados de  $\text{TiO}_2$ , utilizando

polietilenoimina como template para a formação de estruturas altamente rugosas, conferindo superhidrofobicidade ao material final [YUAN & JIN, 2010]. Já Liu e colaboradores (2013) desenvolveram filmes finos de  $\text{TiO}_2$  transparentes e superhidrofóbicos, utilizando fuligem de chama como template para a preparação de uma superfície rugosa, que é posteriormente funcionalizada com fluorossilanos [LIU *et al*, 2013].

Outras metodologias de preparo envolvem a síntese de superfícies fotocatalíticas superhidrofóbicas via sputtering. Nesse caso, estratégias interessantes relacionadas a essa técnica de deposição incluem a utilização de alvos combinados de  $\text{TiO}_2$  e um dado agente hidrofóbico, como é o caso dos recobrimentos desenvolvidos por Ratova e colaboradores (2017). Os filmes finos de  $\text{TiO}_2$ -PTFE preparados por esses autores apresentaram ângulo de contato de  $\sim 152^\circ$  e atividade fotocatalítica envolvendo a fotodegradação de azul de metileno [RATOVA *et al*, 2017]. É reportada também a preparação de filmes finos fotocatalíticos superhidrofóbicos via sputtering por meio de metodologias que levam a uma deposição não uniforme. Kamegawa e colaboradores (2012) prepararam filmes superhidrofóbicos de  $\text{TiO}_2$ -PTFE via sputtering, cuja superfície do material final apresentou uma estrutura análoga a ilhas (compostas por  $\text{TiO}_2$ ), dispostas num “mar” de PTFE, o que permitiu que o recobrimento preparado apresentasse atividade fotocatalítica, envolvendo a degradação de ácido oleico [KAMEGAWA *et al*, 2012]. Já Kamegawa e colaboradores (2017) utilizaram uma espécie de máscara para a construção de microestruturas periódicas de  $\text{TiO}_2$  na matriz de PTFE, para a preparação de recobrimentos fotocatalíticos superhidrofóbicos baseados em  $\text{TiO}_2$ -PTFE [KAMEGAWA *et al*, 2017].

Uma metodologia ainda pouco explorada na preparação de superfícies fotocatalíticas superhidrofóbicas, mas bastante promissora, é a modificação direta da superfície de filmes de  $\text{TiO}_2$  com agentes hidrofóbicos, permitindo que esses agentes se liguem covalentemente apenas na superfície do filme do óxido fotocatalisador, visando a formação de estruturas ordenadas e de alta rugosidade. É sabido que o aumento da rugosidade em superfícies que já apresentam um comportamento hidrofóbico irá permitir que essas superfícies aumentem cada vez mais sua hidrofobicidade, já que, neste caso, bolhas de ar podem ficar aprisionadas entre essas rugosidades, favorecendo a diminuição das interações intermoleculares entre a superfície e uma gota de água disposta sobre ela. Wooh e colaboradores (2017) prepararam filmes e pós hidrofóbicos baseados em fotocatalisadores, incluindo o  $\text{TiO}_2$ , por meio da funcionalização covalente desses materiais com moléculas de PDMS, sob irradiação UV-A. Os autores observaram um aumento considerável na hidrofobicidade da superfície desses materiais funcionalizados, que foi atribuído ao PDMS adicionado [WOOH *et al*, 2017]. Embora os autores não tenham avaliado especificamente se essa funcionalização da superfície se mostrou não uniforme ou não, uma estratégia interessante seria preparar superfícies fotocatalíticas superhidrofóbicas por meio da funcionalização direta e não uniforme da superfície de filmes de  $\text{TiO}_2$  com agentes hidrofóbicos, visando a construção de rugosidades adequadas à obtenção de uma superfície superhidrofóbica, além de

permitir que parte do  $\text{TiO}_2$  fique exposto para a manutenção da atividade fotocatalítica do material final.

## **Capítulo 3. Objetivos**

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar uma metodologia combinada baseada no processo sol-gel para o preparo de filmes finos de  $\text{TiO}_2$ , além de filmes finos de  $\text{TiO}_2$ -Cr modificados com agentes hidrofóbicos e de  $\text{TiO}_2$ -Mo, visando o estudo das propriedades ópticas, estruturais e de superfície dos recobrimentos produzidos.

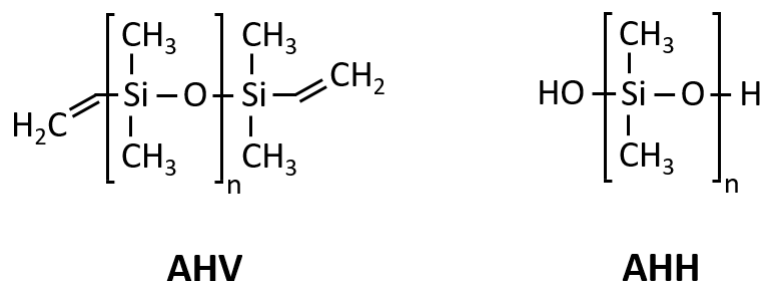
Como objetivos específicos, buscou-se:

- Modificar a superfície de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  com diferentes tipos de agentes hidrofóbicos e avaliar o potencial de aplicação desses materiais como recobrimentos autolimpantes;
- Preparar filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados com  $\text{CrCl}_3$  e/ou polidimetilsiloxano com terminação vinílica (AHV), e avaliar as propriedades estruturais, ópticas e de superfície dos filmes preparados;
- Preparar filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados com diferentes precursores de molibdênio e avaliar o impacto do uso desses diferentes precursores nas propriedades estruturais, ópticas e de superfície dos filmes preparados.

## **Capítulo 4. Parte Experimental**

## 4.1- Materiais

Os agentes hidrofóbicos utilizados foram o polidimetilsiloxano com terminação vinílica (AHV) e o polidimetilsiloxano com terminação hidróxi (AHH), ambos da Aldrich. As estruturas desses materiais são apresentadas na Figura 12.



**Figura 12.** Representação estrutural do polidimetilsiloxano com terminação vinílica (AHV) e do polidimetilsiloxano com terminação hidróxi (AHH).

Os demais reagentes utilizados neste trabalho foram: isopropóxido de titânio IV (Aldrich), isopropanol (Merck), ácido acético (CRQ), acetilacetona (Merck), ácido clorídrico (Neon), tolueno (Vetec), etanol absoluto (Merck),  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich),  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Neon),  $\text{MoCl}_5$  (Aldrich).

## 4.2 - Preparação de filmes finos de $\text{TiO}_2$

Para a síntese dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$ , foi preparada uma solução sol-gel precursora, em um ambiente que apresentava umidade relativa do ar abaixo de 20% e temperatura de 25 °C. Essa solução, baseada em isopropóxido de titânio IV e isopropanol, foi obtida conforme descrito no trabalho de Viana e colaboradores [VIANA *et al*, 2006]. Após sua preparação, essa solução foi reservada para posterior deposição em substratos de borossilicato, que foram previamente limpos com isopropanol. A solução sol-gel preparada só foi utilizada na síntese dos filmes finos quando essa passou a apresentar uma densidade de 0,81 g  $\text{cm}^{-3}$ , bem como um coeficiente de viscosidade de 2,00 cP.

Os filmes finos foram depositados em lâminas de vidro por meio do processo de dip-coating. Nesse processo, o substrato é imerso na solução sol-gel por meio de um braço mecânico, e retirado com velocidade constante. Nesse caso, a velocidade de retirada foi de 0,09  $\text{cm s}^{-1}$ . Esse procedimento de imersão foi repetido até que se atingisse uma espessura de filme desejada, sendo que após cada imersão e formação de mais uma camada de recobrimento, o filme era submetido a um pré-tratamento em estufa a 80 °C por 20 minutos. Nesse caso, foram preparados filmes de cinco camadas. Quando os filmes atingiam a espessura de 5 camadas (espessura total em torno de 150 nm), esses eram levados a um tratamento térmico em forno, com uma taxa de aquecimento de 2 °C  $\text{min}^{-1}$ , e mantidos em isoterma por 1 h. Nesse tratamento térmico, foram preparados filmes calcinados de 100 a 500 °C. Os filmes gerados nessa etapa foram nomeados primeiramente de acordo com o valor de sua temperatura de calcinação, seguido do sufixo “ $\text{TiO}_2$ ”.

### 4.3 - Modificação dos filmes finos de TiO<sub>2</sub> com agentes hidrofóbicos

A modificação de filmes finos de TiO<sub>2</sub> com agentes hidrofóbicos se deu por duas rotas distintas, conforme descrições abaixo:

- Rota A:

Em um ambiente apresentando umidade relativa do ar de 33% e temperatura de 26 °C, foi preparada uma solução sol-gel precursora modificada, por meio de uma mistura envolvendo isopropóxido de titânio IV, isopropanol e polidimetilsiloxano com terminação hidróxi. A adição do agente hidrofóbico ao sistema se deu de modo que sua concentração final no sol fosse de 1 mmol L<sup>-1</sup>. A essa mistura, mantida sob agitação magnética, foram adicionadas gotas de ácido acético, acetilacetona e ácido clorídrico. Em seguida, a mistura resultante permaneceu sob agitação por 30 minutos e, após esse tempo, foi reservada para posterior deposição em substratos de borossilicato previamente limpos com isopropanol. Essa deposição foi feita por meio do processo de dip-coating, com velocidade de retirada de 0,09 cm s<sup>-1</sup>, e se deu apenas quando o sol passou a apresentar uma densidade de 0,80 g cm<sup>-3</sup>, e um coeficiente de viscosidade de 2,12 cP.

O procedimento de deposição foi realizado de modo que fossem geradas amostras contendo cinco camadas. Após a formação de cada camada de recobrimento, as amostras eram submetidas a um pré-tratamento, que consistia em levar as amostras à estufa a 80 °C por 20 minutos. Após atingir espessura desejada (5 camadas), os filmes passaram por um tratamento térmico em forno. Nesse tratamento, os filmes foram aquecidos a 200 ou 400 °C a uma taxa de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup>, sendo mantidos em isoterma por 1 h. As amostras geradas por meio dessa rota foram denominadas de forma análoga aos filmes de TiO<sub>2</sub> puros, com uma diferença apenas no sufixo recebido. Os filmes submetidos à modificação pela rota A receberam o sufixo "AHH RA".

É importante citar que foi também preparado um sol-gel de TiO<sub>2</sub> contendo o polidimetilsiloxano com terminação vinílica utilizando essa rota de síntese, mas esse não se apresentou estável. Por esse motivo, optou-se por continuar os testes de funcionalização pela rota A apenas para os filmes modificados com o agente hidrofóbico com terminação hidróxi.

- Rota B:

Filmes finos de TiO<sub>2</sub> contendo cinco camadas foram preparados conforme procedimento descrito na seção 4.2, e calcinados a 400 ou a 500 °C. Após completo resfriamento dos filmes à temperatura ambiente, as lâminas preparadas foram acondicionadas em placas Petri, com os filmes virados para cima. Adicionou-se a essas placas uma solução 1 mmol L<sup>-1</sup> de um dos agentes hidrofóbicos (AHV ou AHH), tendo como solvente o tolueno, até que os filmes estivessem completamente submersos. O sistema foi levado à câmara UV e exposto à radiação UV-A (350 nm) por 30 min, sendo as amostras posicionadas a uma distância de 10 cm da lâmpada. Por fim, cada uma das

lâminas foi lavada exaustivamente com tolueno. As amostras modificadas por essa rota também foram denominadas de forma análoga aos filmes de TiO<sub>2</sub> puros: os filmes funcionalizados com o agente hidrofóbico AHV receberam o sufixo “AHV RB”, enquanto as modificadas com o agente hidrofóbico AHH receberam o sufixo “AHH RB”.

É importante mencionar que os parâmetros experimentais utilizados de modificação superficial envolvendo a Rota B foram determinados após a realização de testes de otimização (Apêndice C), em que parâmetros como tipo de solvente, tipo de agente hidrofóbico e concentração foram avaliados.

A Tabela 1 sumariza a nomenclatura das principais amostras obtidas no processo de funcionalização, para ambas as rotas.

**Tabela 1.** Denominação das diferentes amostras geradas no estudo de modificação superficial.

| <b>Amostra</b>             | <b>Temperatura de calcinação (°C)</b> | <b>Rota de funcionalização</b> | <b>Agente hidrofóbico adicionado</b> |
|----------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| <b>200 TiO<sub>2</sub></b> | 200                                   | -                              | -                                    |
| <b>400 TiO<sub>2</sub></b> | 400                                   | -                              | -                                    |
| <b>500 TiO<sub>2</sub></b> | 500                                   | -                              | -                                    |
| <b>200 AHH RA</b>          | 200                                   | A                              | AHH                                  |
| <b>400 AHH RA</b>          | 400                                   | A                              | AHH                                  |
| <b>400 AHV RB</b>          | 400                                   | B                              | AHV                                  |
| <b>400 AHH RB</b>          | 400                                   | B                              | AHH                                  |
| <b>500 AHV RB</b>          | 500                                   | B                              | AHV                                  |
| <b>500 AHH RB</b>          | 500                                   | B                              | AHH                                  |

#### 4.4 - Preparação dos filmes finos de TiO<sub>2</sub> contendo íons de Cr

##### 4.4.1 Filmes finos de TiO<sub>2</sub> modificados com CrCl<sub>3</sub>

Os filmes finos de TiO<sub>2</sub> modificados com um sal de cromo, CrCl<sub>3</sub>, foram sintetizados de forma análoga à descrita na seção 4.2: foi preparada uma solução sol-gel de TiO<sub>2</sub> modificada, envolvendo a mistura de isopropóxido de titânio IV, isopropanol e cloreto de cromo III hexahidratado. O CrCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, dissolvido em isopropanol, foi adicionado ao sistema de modo que sua concentração final fosse de 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 ou 15,0 % mol, em relação à quantidade presente de titânio. Após atingir densidade e coeficiente de viscosidade adequados, a solução resultante foi depositada pelo método de dip-coating, em substratos de borossilicato previamente limpos. Nesse processo, para cada concentração de cromo, foram geradas amostras de cinco camadas, que foram posteriormente calcinadas a 400 ou 500 °C. Os filmes finos obtidos nessa etapa foram nomeados primeiramente com o valor de temperatura em que foi calcinado, seguido do metal com que o filme de TiO<sub>2</sub> foi modificado e, por fim, sua concentração. A Tabela 2 sumariza a nomenclatura das principais amostras obtidas no processo de modificação com cloreto de cromo.

**Tabela 2.** Denominação das diferentes amostras geradas no estudo de modificação com sal de cromo.

| Amostra              | Temperatura de calcinação (°C) | Sal de cromo adicionado               | % mol de sal de cromo |
|----------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| 500 TiO <sub>2</sub> | 500                            | -                                     | -                     |
| 500 Cr 0,5%          |                                |                                       | 0,5                   |
| 500 Cr 1,0%          |                                |                                       | 1,0                   |
| 500 Cr 5,0%          | 500                            | CrCl <sub>3</sub> . 6H <sub>2</sub> O | 5,0                   |
| 500 Cr 10%           |                                |                                       | 10,0                  |
| 500 Cr 15%           |                                |                                       | 15,0                  |

#### 4.4.2 Filmes finos de TiO<sub>2</sub> modificados conjuntamente com CrCl<sub>3</sub> e agente hidrofóbico

Filmes finos de TiO<sub>2</sub> modificados com CrCl<sub>3</sub> foram preparados conforme procedimento descrito na seção 4.4.1. Esses filmes foram preparados utilizando uma concentração de 10% mol de Cr, sendo depositados em substratos de borossilicato de modo a conter cinco camadas. Após serem calcinados a 500°C e resfriados a temperatura ambiente, as amostras preparadas foram submetidas a modificação superficial com uma solução 5 mmol L<sup>-1</sup> de agente hidrofóbico AHV em tolueno, de forma análoga ao procedimento descrito na seção 4.3 – Rota B. Os recobrimentos resultantes dessa etapa foram então denominados como “500 Cr 10% AHV 5”.

É importante mencionar que os parâmetros experimentais utilizados de modificação superficial envolvendo a Rota B foram determinados após a realização de testes de otimização (Apêndice C), em que parâmetros como tipo de solvente, tipo de agente hidrofóbico e concentração foram avaliados.

#### 4.5 - Preparação dos filmes finos de TiO<sub>2</sub> contendo íons de Mo

Os filmes finos de TiO<sub>2</sub> modificados com precursor de molibdênio também foram sintetizados de forma análoga à descrita na seção 4.2, sendo preparadas amostras utilizando dois precursores diferentes de íons molibdênio: (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>. 4H<sub>2</sub>O ou MoCl<sub>5</sub>. Assim, preparou-se uma solução sol-gel de TiO<sub>2</sub> modificada, envolvendo a mistura de isopropóxido de titânio IV, isopropanol e um precursor de molibdênio.

Para as amostras envolvendo o molibdato de amônio, o (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>. 4H<sub>2</sub>O foi dissolvido em 1,3 mL de água destilada e posteriormente adicionado ao sistema, de modo que sua concentração final fosse de 0,5; 1,0; 1,5 ou 2,0 % mol, em relação à quantidade presente de Ti. A deposição dessas quatro soluções resultantes também se deu pelo método de dip-coating, utilizando substratos de borossilicato previamente limpos. Assim, para cada concentração de molibdato de amônio, amostras de cinco camadas foram preparadas, e posteriormente calcinadas a 500 °C.

Já para as amostras envolvendo o cloreto de amônio, o MoCl<sub>5</sub> foi dissolvido em isopropanol e adicionado ao sistema de modo que sua concentração final também fosse

de 0,5; 1,0; 1,5 ou 2,0 % mol, em relação à quantidade presente de Ti. A deposição, bem como etapa de calcinação dessas amostras seguiu os mesmos procedimentos empregados para as amostras envolvendo o molibdato de amônio.

Os filmes finos obtidos nessa etapa foram nomeados primeiramente com o valor de temperatura em que foi calcinado, seguido do precursor de molibdênio com que o filme de TiO<sub>2</sub> foi modificado e, por fim, sua concentração. A Tabela 3 sumariza a nomenclatura das diferentes amostras obtidas no processo de modificação com precursores de molibdênio.

**Tabela 3.** Denominação das diferentes amostras geradas no estudo de modificação dos filmes de TiO<sub>2</sub> com precursores de molibdênio.

| Amostra              | Temperatura de calcinação (°C) | Precursor de molibdênio adicionado  | % mol de precursor de molibdênio |
|----------------------|--------------------------------|---|----------------------------------|
| 500 TiO <sub>2</sub> | 500                            | -   | -                                |
| 500 molibdato 0,5%   |                                |   | 0,5                              |
| 500 molibdato 1%     | 500                            | (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> . 4H <sub>2</sub> O | 1,0                              |
| 500 molibdato 1,5%   |                                |   | 1,5                              |
| 500 molibdato 2%     |                                |   | 2,0                              |
| 500 cloreto 2%       |                                |   | 0,5                              |
| 500 cloreto 2%       | 500                            | MoCl <sub>5</sub>   | 1,0                              |
| 500 cloreto 2%       |                                |   | 1,5                              |
| 500 cloreto 2%       |                                |   | 2,0                              |

#### 4.6 – Caracterização dos filmes obtidos

Análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas por meio do equipamento XRD-7000 X-Ray Diffractometer, da Shimadzu. Para essas medidas, utilizou-se tubo de Cu K<sub>α</sub> (λ = 1,54 Å) e velocidade de varredura de 2° min<sup>-1</sup>. Para a estimativa das frações das fases anatásio e rutilo em algumas amostras, foi utilizada a equação desenvolvida por Spurr & Meyers (1957), envolvendo a razão entre as intensidades dos picos relacionados aos planos cristalográficos (110) do rutilo e (101) do anatásio [SPURR & MYERS, 1957].

Medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas com o auxílio do equipamento K-Alpha XPS, da Thermo. Para essas análises, utilizou-se como fonte de excitação monocromática um anodo de Al K<sub>α</sub> (E = 1486 eV) e canhão de raios X com spot size de 400 μm. Os espectros obtidos foram avaliados por meio de um ajuste envolvendo uma combinação de funções Gaussianas e Lorentzianas, realizado utilizando o programa Advantage V5.

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram adquiridas utilizando um equipamento MFP-3D, da Asylum Research. Para essas análises, utilizou-se sondas

de silício (modelo AC160TS-R3, da Olympus), com constante de mola de  $26 \text{ N m}^{-1}$  e frequência de ressonância de 300 kHz, operando em modo oscilatório com contato intermitente. Para determinação dos valores de rugosidade, utilizou-se o método *root mean square* (RMS), por meio do software do próprio equipamento.

Análises de microscopia óptica (MO) foram realizadas em um microscópio Olympus modelo BX50, utilizando luz refletida e ampliação de 10x. Para o registro das imagens obtidas, uma câmera fotográfica digital Sony Cyber-shot DSC H50 foi adaptada ao microscópio.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas por meio do equipamento *FEI TECNAI G2*, operando sob vácuo com feixe de elétrons de 200 kV, utilizando filamento de tungstênio. Cada um dos filmes analisados teve sua superfície raspada com uma lâmina e, sobre essa região raspada, foi adicionada uma gota de isopropanol. Em seguida, uma grade de cobre/carbono (poros de 200 mesh) foi depositada sobre essa região e só retirada para a análise após a completa secagem do solvente.

Medidas de espectroscopia na região do UV-visível foram realizadas utilizando o equipamento UV-3600 UV-VIS-NIR Spectrophotometer, da Shimadzu. Os espectros foram obtidos no modo transmissão, varrendo valores de comprimento de onda na faixa de 190-800 nm, e com abertura de fenda de 1,0 nm, e os valores de *band gap* óptico foram determinados pelo método de Tauc.

Análises de espectroscopia de reflectância difusa foram realizadas com o auxílio do equipamento UV-3600 UV-VIS-NIR Spectrophotometer, da Shimadzu, com acessório ISR-3100A. Para obtenção dos espectros, utilizou-se o modo reflexão, com abertura de fenda de 5,0 nm e faixa de varredura de comprimento de onda de 190-800 nm. Nesse caso, a determinação dos valores de *band gap* óptico foi feita por meio da combinação entre o método de Tauc e a teoria de Kubelka-Munk.

Medidas de elipsometria espectroscópica foram realizadas em um elipsômetro M-2000, da J.A. Woollam Co. Inc. Para a realização das análises, uma fita adesiva opaca foi colada na parte oposta do substrato, de modo a evitar reflexão desse com o porta-amostras. Os espectros foram obtidos em ângulos de 50°, 55°, 60° e 65°, numa faixa de comprimento de onda de 240-1700 nm, sendo os dados experimentais analisados com o auxílio do programa "Complete EASE". O mean squared error (MSE) foi calculado em função dos parâmetros N, C e S, onde  $N = \cos(2\Psi)$ ,  $C = \sin(2\Psi)\cos(\Delta)$  e  $S = \sin(2\Psi)\sin(\Delta)$ , de modo a garantir melhor ajuste do modelo.

Ensaio de nanoindentação foram realizados utilizando o nanoindentador Asylum Research, com ponta piramidal de diamante do tipo Berkovich. Em cada amostra analisada, realizou-se 36 indentações numa área de  $50 \times 50 \mu\text{m}$ , mantendo a força máxima de 1,0 mN.

## 4.7 - Testes de aplicação

Foi realizado o teste de molhabilidade das amostras preparadas, que consistiu em medir o ângulo de contato entre uma gota d'água e a superfície dos filmes preparados. Para isso, com o auxílio de uma pipeta Pasteur, foi depositada sobre o filme uma gota de água destilada e, após 30 segundos, uma imagem da interface superfície-gota foi obtida. Para isso, utilizou-se uma câmera fotográfica digital Sony Cyber-shot DSC H50. Posteriormente, com o auxílio do programa Image Java, foi possível medir nas imagens obtidas os ângulos de contato em cada uma das superfícies.

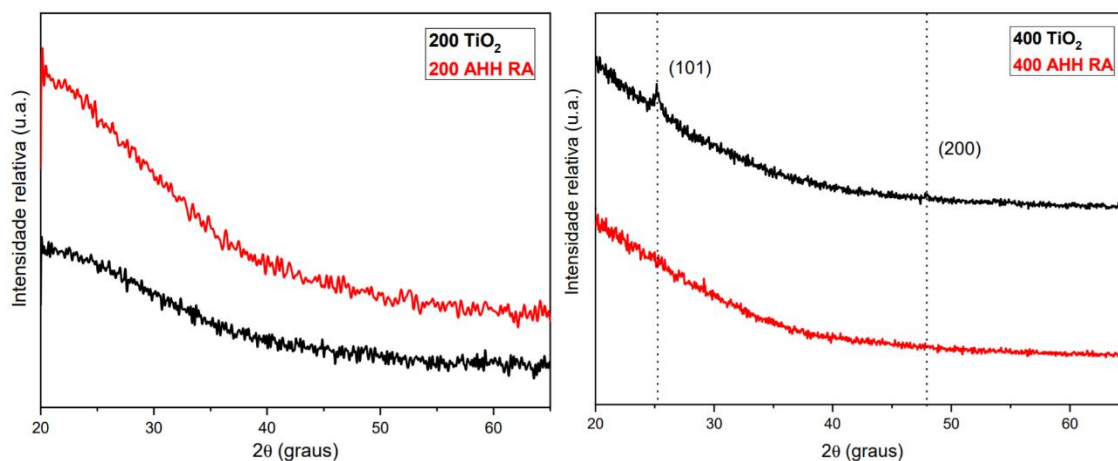
Além disso, foi estudado o comportamento fotocatalítico de diferentes filmes finos preparados, por meio da avaliação da capacidade de fotodescoloração de uma solução de rodamina B por esses recobrimentos. Para isso, após serem cortadas em um retângulo de 2 x 2,5 cm, as amostras foram imersas em 45 mL de uma solução de 5 ppm de rodamina B e posteriormente submetidas à radiação eletromagnética na região do UV. Essa exposição à radiação UV-C ocorreu com o sistema sob constante agitação e a uma distância de 10 cm da fonte de radiação. Nesse caso, duas lâmpadas de 15 W e 254 nm foram utilizadas. Após manter o sistema no escuro por 60 min, a fonte de radiação foi ligada, e alíquotas foram coletadas nos tempos de exposição 0, 30, 60, 120 e 180 min. Além disso, coletou-se uma alíquota no tempo denominado “-60”, que representa o momento imediatamente após o sistema ser submetido à fase do estudo no escuro. As alíquotas coletadas foram então analisadas em um espectrofotômetro UV-vis 100 Carry, para a construção de uma curva de absorbância em função do tempo de exposição.

Para os testes de reuso, as amostras selecionadas foram submetidas a um teste fotocatalítico envolvendo 5 ciclos. Cada ciclo iniciava com as amostras (dimensões 2 x 2,5 cm) sendo imersas em 45 mL de uma solução 5 ppm de rodamina B, e posteriormente expostas à radiação UV-C, conforme descrito anteriormente. Durante cada ciclo, alíquotas eram coletadas e analisadas conforme previamente descrito, e após a conclusão de cada um desses, as amostras eram lavadas com água destilada e utilizadas para o próximo ciclo.

## **Capítulo 5. Resultados e Discussão**

## 5.1- Filmes finos modificados com agentes hidrofóbicos

Os recobrimentos preparados foram primeiramente caracterizados por DRX, antes e depois de suas modificações. Essa técnica permite que sejam determinadas as fases cristalinas presentes nos filmes finos obtidos, além de observar possíveis alterações estruturais decorrentes da funcionalização com os agentes hidrofóbicos. Os difratogramas de raios X dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados ou não por meio da rota A estão apresentados na Figura 13.

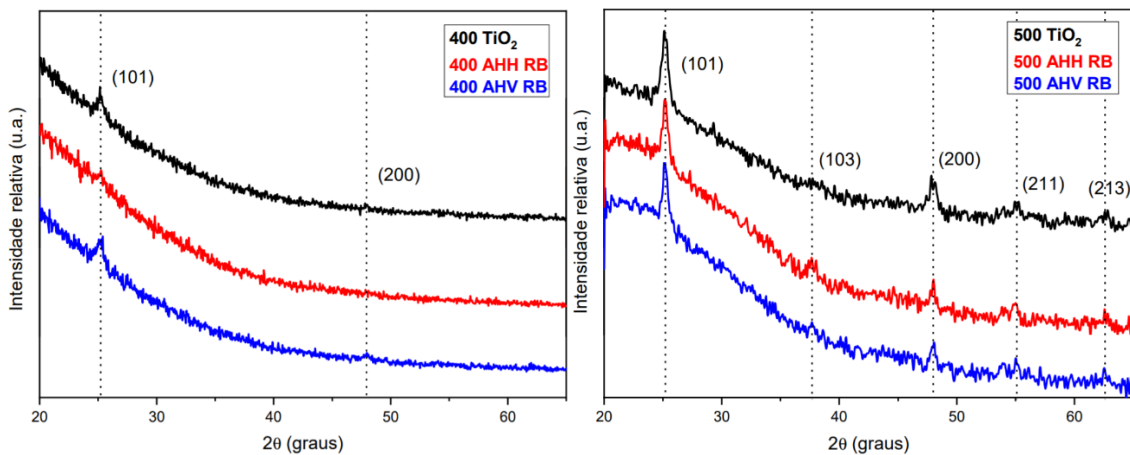


**Figura 13.** Difratogramas de raios X de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados pela rota A.

Observa-se que os filmes modificados pela rota A não apresentaram cristalinidade, independentemente da temperatura de calcinação a que foram submetidos. Esse resultado pode ser um indicativo de que a presença das moléculas de PDMS dispersas na matriz de  $\text{TiO}_2$  tenha prejudicado o crescimento e a cristalização das partículas de  $\text{TiO}_2$  no filme. Um comportamento similar também foi observado por Novotná e colaboradores, em filmes de  $\text{TiO}_2$  modificados com PDMS e calcinados a temperaturas acima de 350 °C. Os autores atribuíram essa inibição da cristalização à presença de  $\text{SiO}_2$  altamente disperso, formado a partir da decomposição térmica do PDMS nessas condições de calcinação [NOVOTNÁ *et al*, 2008].

Essa é uma hipótese compatível com os resultados obtidos neste trabalho, uma vez que a adição do AHH ao sistema se deu antes da calcinação dos filmes. Além disso, a calcinação dessas amostras ocorreu em temperaturas acima da estabilidade térmica do polímero adicionado (considerando curvas TG apresentadas no Apêndice A). De todo modo, é importante ressaltar que a degradação térmica do polímero nessa temperatura de calcinação já era esperada, uma vez que esse material foi utilizado nessa rota de funcionalização na tentativa de promover uma modificação na morfologia da superfície do filme formado, como será discutido na caracterização por AFM.

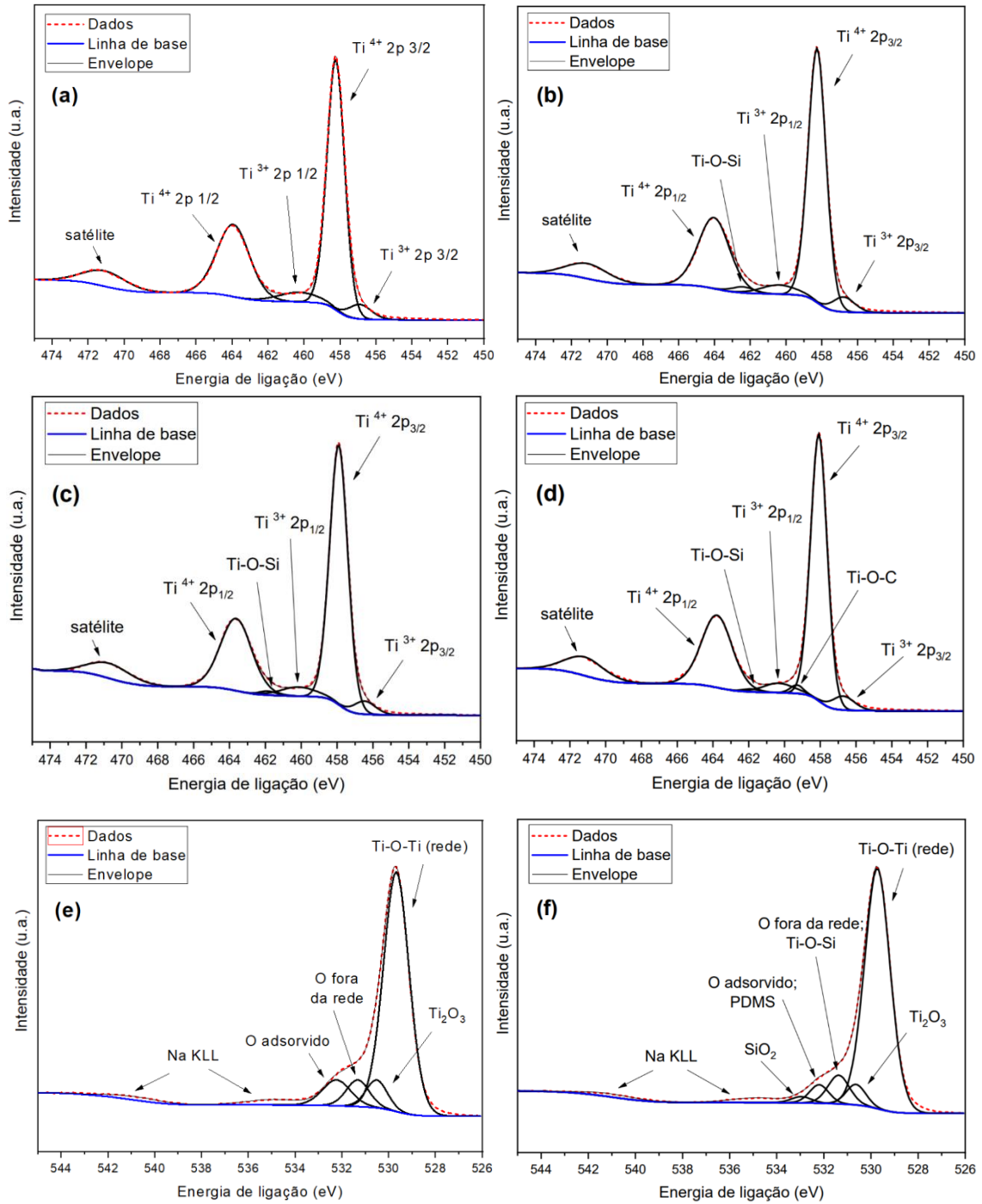
Já os difratogramas de raios X dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados por meio da rota B estão apresentados na Figura 14.

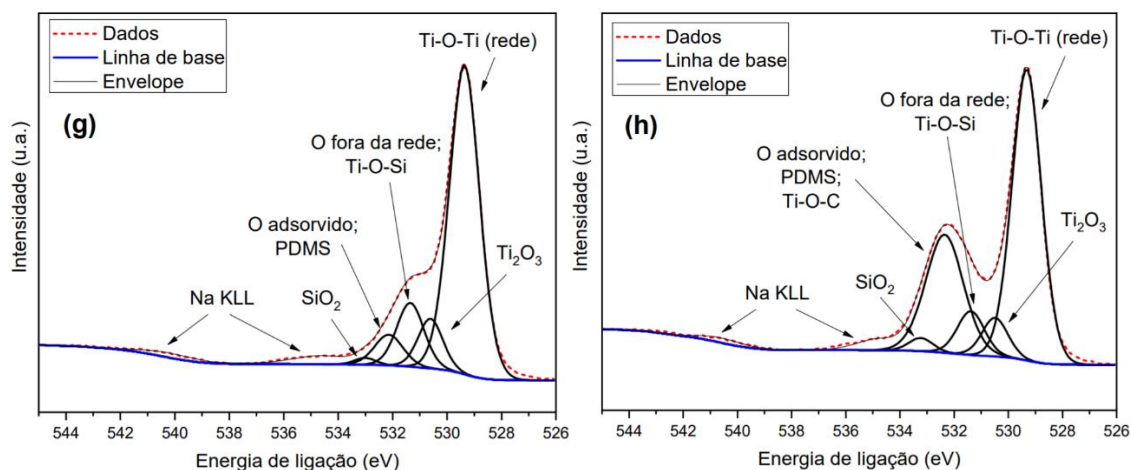


**Figura 14.** Difratogramas de raios X de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados pela rota B.

Observa-se que as amostras preparadas por essa rota apresentam cristalinidade, e os picos indexados são característicos da fase anatásio do  $\text{TiO}_2$  (PDF n° 4-477). Pode-se dizer que a maiores temperaturas, os picos passam a apresentar maior intensidade, o que é um indicativo de que a cristalinidade dos filmes é aumentada com o aumento da temperatura de calcinação. Observa-se também que a largura à meia altura dos picos tende a diminuir com o aumento da temperatura, o que é um indicativo que o tamanho dos cristalitos formados está aumentando [MATHEWS *et al*, 2009]. Além disso, pode-se dizer que a modificação superficial dos filmes finos pela rota B parece não alterar as fases cristalinas presentes, já que os difratogramas de amostras calcinadas a uma mesma temperatura são semelhantes. Esse comportamento já era esperado, uma vez que os filmes finos só são funcionalizados com os agentes hidrofóbicos após a deposição e calcinação da camada base de  $\text{TiO}_2$ . É importante ressaltar que a manutenção da cristalinidade dos filmes mesmo após a modificação superficial é um comportamento bastante promissor do ponto de vista das possíveis aplicações desses materiais, já que pode permitir que propriedades relacionadas com a cristalinidade, como a capacidade fotocatalítica dos filmes, possam ser preservadas.

A estrutura dos filmes também foi investigada por XPS, de modo a buscar um melhor entendimento sobre como se deram as interações entre a rede cristalina dos filmes de  $\text{TiO}_2$  e os diferentes agentes hidrofóbicos estudados. Para isso, as ligações químicas presentes em cada sistema foram avaliadas, por meio da caracterização das amostras 400  $\text{TiO}_2$ , 400 AHH RA, 400 AHH RB e 400 AHV RB. Os espectros de alta resolução dos sinais de fotoemissão de  $\text{Ti}2p$  e  $\text{O}1s$  para essas amostras estão apresentados na Figura 15. Os demais espectros, referentes a  $\text{Si}2p$  e  $\text{C}1s$ , bem como os valores de energia de ligação e % atômica correspondente a cada pico estão apresentados no Apêndice B.





**Figura 15.** Espectros de Ti2p para as amostras (a) 400 TiO<sub>2</sub>; (b) 400 AHH RA; (c) 400 AHH RB; (d) 400 AHV RB; Espectros de O1s para as amostras (e) 400 TiO<sub>2</sub>; (f) 400 AHH RA; (g) 400 AHH RB; (h) 400 AHV RB.

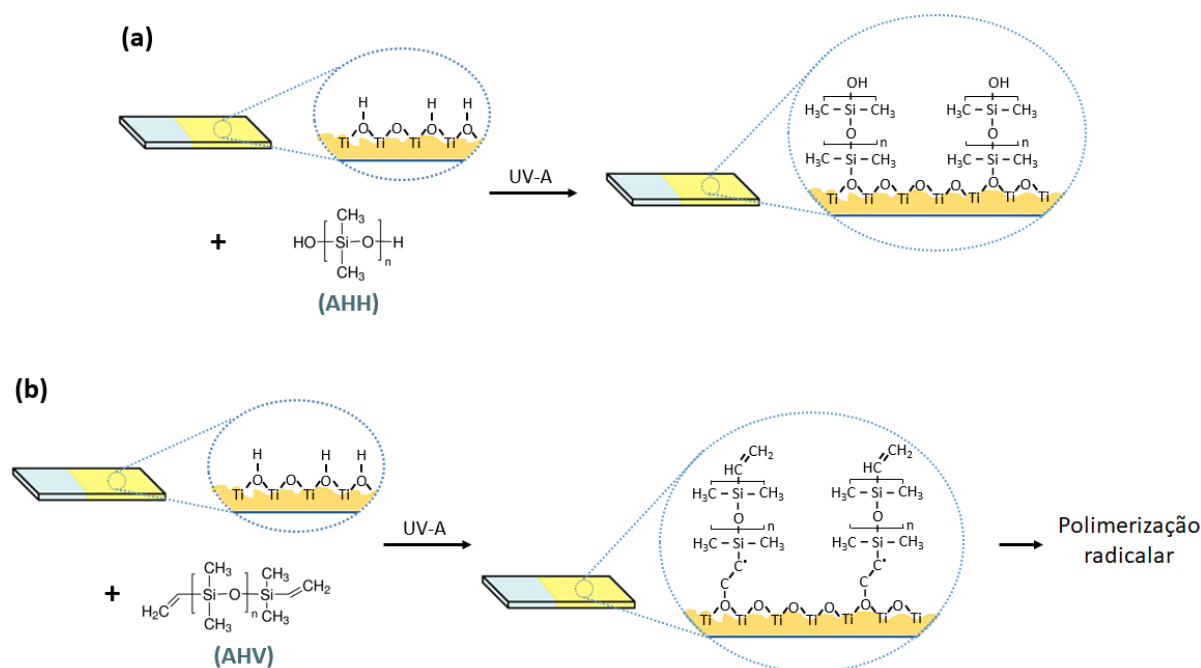
Picos de fotoemissão característicos de TiO<sub>2</sub> são observados nos espectros de Ti2p de todas as amostras (Figuras 15.a-d): um duplete em ~458,1 eV e ~463,7 eV, referente às ligações envolvendo Ti<sup>4+</sup> na rede do TiO<sub>2</sub>; e um pico satélite em ~471,0 [BHARTI *et al*, 2016; BIESINGER *et al*, 2010; WAGNER *et al*, 2003]. Nota-se que a diferença de energia entre os dois picos relacionados ao Ti<sup>4+</sup> é de 5,7 eV, o que confirma a presença da fase anatásio em todos os sistemas analisados [BHARTI *et al*, 2016; BIESINGER *et al*, 2010; WAGNER *et al*, 2003]. Observa-se também nesses espectros a presença de um duplete em ~456,6 eV e ~460,2 eV, referente às ligações envolvendo Ti<sup>3+</sup>, o que indica a presença de alguns defeitos estruturais na rede cristalina dos materiais [BHARTI *et al*, 2016]. Já nos espectros de O1s (Figuras 15.b,d,h,l), picos observados em ~529,5 e ~530,5 eV podem ser atribuídos às ligações O-Ti<sup>4+</sup> e O-Ti<sup>3+</sup>, respectivamente. Além disso, observa-se também sinais de fotoemissão em 531,3 e ~532,2 eV que podem ser relacionados à átomos de oxigênio fora da rede, bem como de moléculas de água adsorvidas [BHARTI *et al*, 2016; BIESINGER *et al*, 2010; WAGNER *et al*, 2003]. Sinais relacionados à presença de moléculas de PDMS são observados para todas as amostras modificadas com esse material: nos espectros de O1s, em ~532,2 eV; nos espectros de C1s, em ~284,6 eV; e nos espectros de Si2p, em 101,0, 101,8 e 102,4 eV (Apêndice B) [O'HARE *et al*, 2004; JIN *et al*, 2018].

Para as amostras modificadas com o PDMS de terminação hidróxi, foram observados nos espectros Ti2p (em 462,0 eV) e O1s (em 531,4 eV) picos relacionados à ligação Ti-O-Si [LUNG *et al*, 2015]. A presença desses picos nos espectros de todas as amostras funcionalizadas com esse agente hidrofóbico indica que a funcionalização com AHH ocorreu, independentemente da rota de síntese utilizada. Para a amostra 400 AHH RB, é possível que a funcionalização tenha ocorrido devido ao ataque dos grupos hidroxila (formados com a irradiação da superfície do TiO<sub>2</sub>) às moléculas de PDMS. Como resultado desse ataque, as ligações Si-OH presentes no polímero são quebradas, com posterior formação de ligações Ti-O-Si (Figura 16.a), conforme mecanismo proposto por Wooh e colaboradores [WOOH *et al*, 2017]. Já no caso da amostra 400 AHH RA, é provável que as ligações Si-OH presentes no polímero tenham sido atacadas pelos

grupos hidroxila que estavam disponíveis no sistema durante a formação da rede cristalina do TiO<sub>2</sub>.

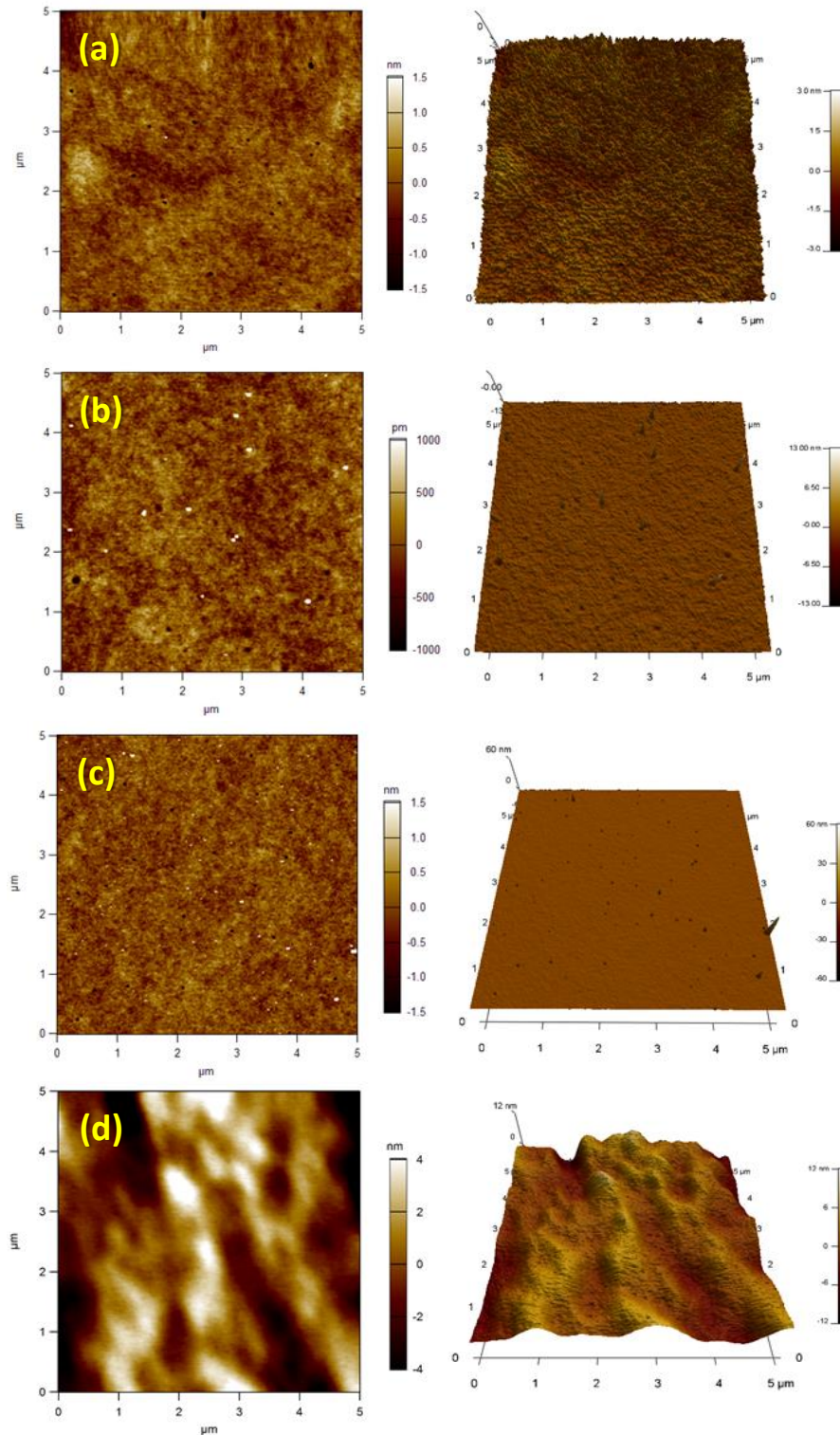
Por sua vez, a amostra modificada com o PDMS de terminação vinílica, 400 AHV RB, apresentou em seus espectros picos relacionados à ligação Ti-O-C, em ~459,3 eV no espectro de Ti2p, e em ~532,3 eV no espectro de O1s [DJELLABI *et al*, 2019]. A presença dessa ligação sugere que as cadeias de PDMS de terminação vinílica se ligaram covalentemente à superfície do TiO<sub>2</sub>, por meio de uma reação entre os grupos vinílicos do polímero e os radicais hidroxila formados na superfície do filme durante a exposição à radiação UV-A (Figura 16.b). Além disso, é importante ressaltar a possibilidade de ocorrência de uma polimerização radicalar do AHV nesse sistema. Esse tipo de polimerização pode ocorrer por meio de reações entre as ligações C=C de outras moléculas de AHV e os radicais presentes na estrutura. Essas reações podem levar à formação de uma estrutura tridimensional na superfície do TiO<sub>2</sub>, acarretando um aumento significativo da rugosidade na superfície.

Para essa amostra, também foram observados sinais relacionados às ligações Ti-O-Si, mesmo que em uma baixa extensão. Isso porque a quebra da ligação Si-O para a formação da ligação Ti-O-Si é também possível para a funcionalização envolvendo AHV, embora esse mecanismo não seja favorável nas condições de síntese dessa amostra. De todo modo, a presença de ambas as ligações pode contribuir com a estabilidade da porção polimérica nas superfícies preparadas, favorecendo sua durabilidade.



**Figura 16.** Representação das reações, sob irradiação com UV-A, entre a superfície de TiO<sub>2</sub> e os agentes hidrofóbicos (a) AHH; (b) AHV.

Foi realizada também a caracterização morfológica dos filmes modificados com agentes hidrofóbicos preparados pelas diferentes rotas de funcionalização. Para isso, utilizou-se as técnicas de AFM e microscopia óptica, que permitem avaliar propriedades como a topografia e rugosidade das superfícies das amostras. A Figura 17 apresenta as imagens de AFM para os filmes modificados pela rota A.



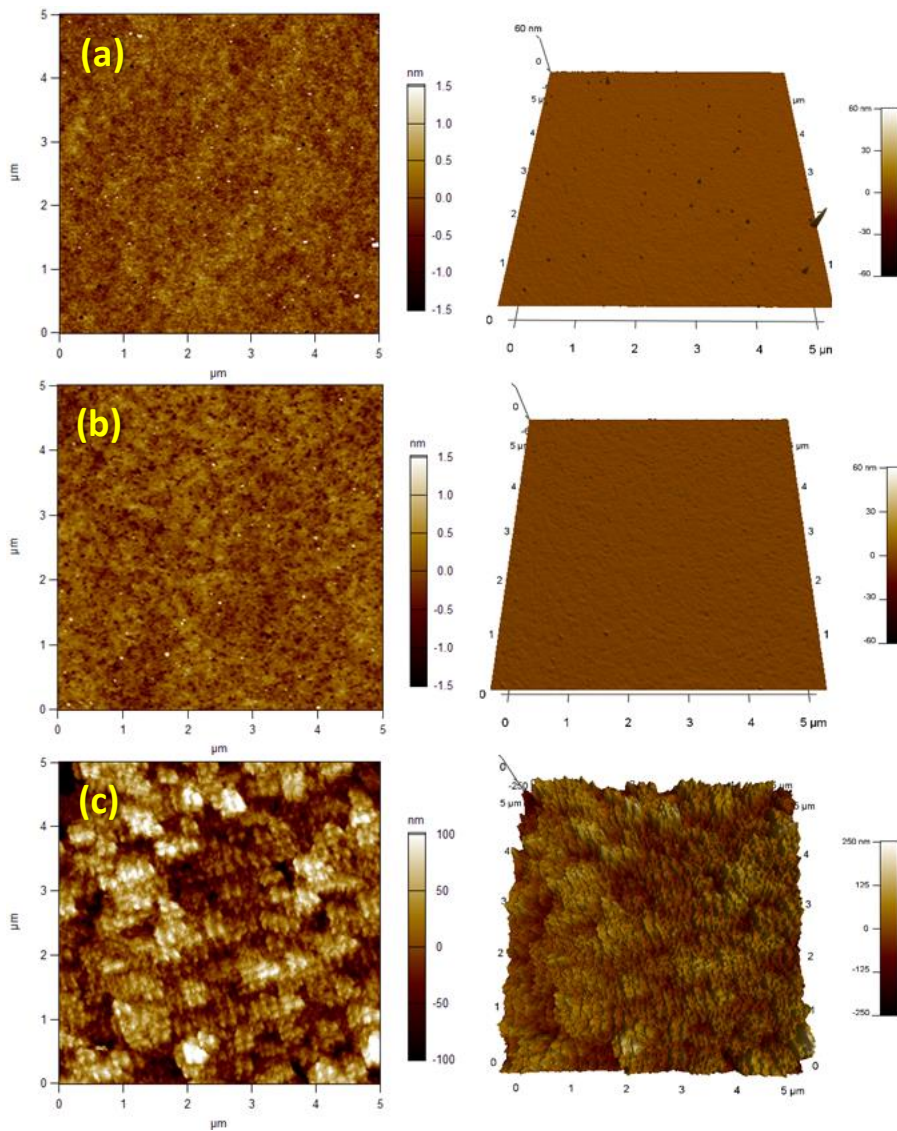
**Figura 17.** Imagens de AFM de filmes finos calcinados a 200 °C de (a) TiO<sub>2</sub> sem modificação, e (b) funcionalizado com o agente hidrofóbico AHH pela rota A; e calcinados a 400 °C de (c) TiO<sub>2</sub> sem modificação, e (d) funcionalizado com o agente hidrofóbico AHH pela rota A.

Nessas imagens, nota-se que as amostras calcinadas a 200 °C (Figuras 17.a e b) apresentaram superfícies com aspectos semelhantes, sem que variações na rugosidade fossem observadas com a funcionalização do filme, com RMS se mantendo a 0,28 nm. Já que a funcionalização pela rota A não levou a nenhuma mudança significativa na morfologia da superfície das amostras calcinadas a 200 °C, entende-se que após a calcinação nessa temperatura as moléculas de AHH presentes permaneceram dispersas de maneira homogênea e estáveis na matriz amorfa de TiO<sub>2</sub>.

Já para as amostras calcinadas a 400 °C (Figuras 17.c e d), a funcionalização pela rota A levou a algumas alterações na morfologia do filme. Após essa modificação, o filme calcinado a 400 °C apresentou uma superfície homogênea, porém, bem mais acidentada, o que fez com que o RMS aumentasse de 0,51 para 1,10 nm. Esse comportamento pode ser atribuído a possível degradação de parte do AHH presente, que a 400 °C já não apresenta estabilidade térmica (conforme observado nas curvas TG do AHH, apresentadas no Apêndice A), alterando assim a topografia do filme formado.

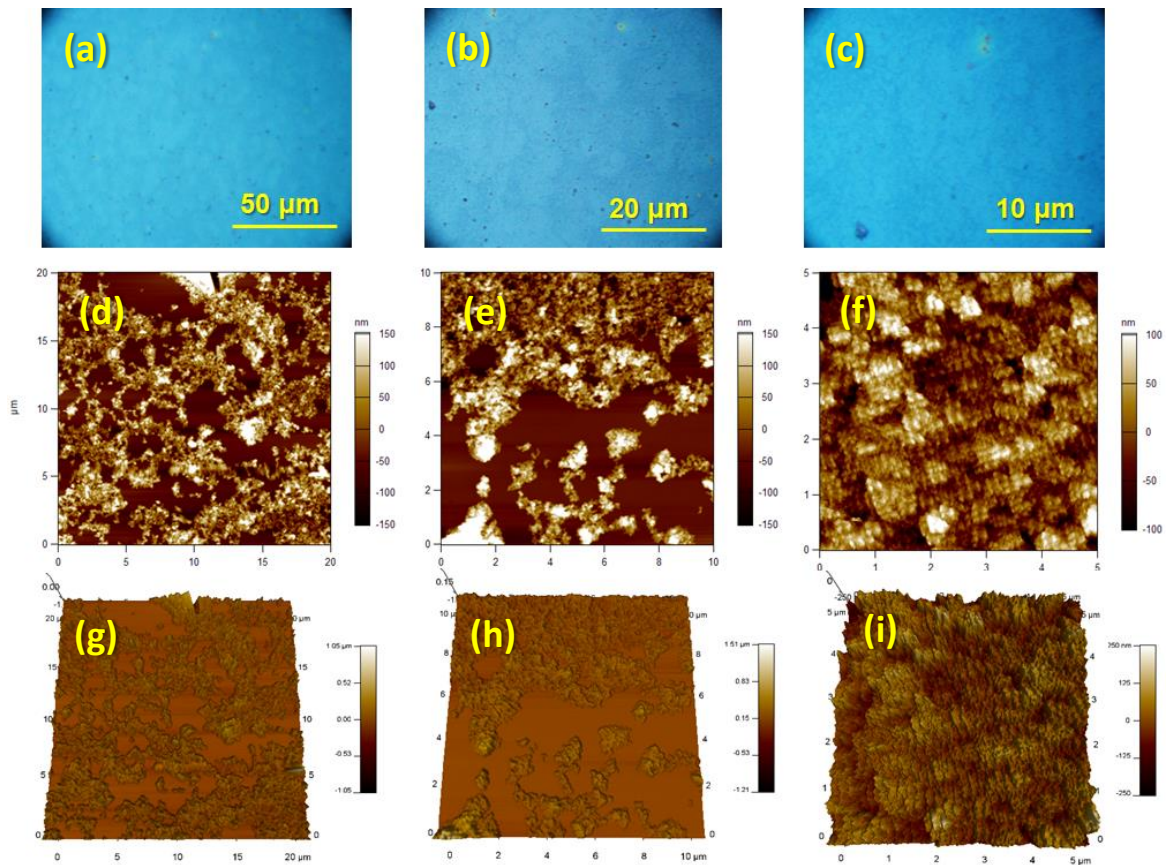
É importante ressaltar que a escolha pelo estudo desse tipo de rota de funcionalização, com a presença do polímero durante o processo de cristalização do TiO<sub>2</sub>, bem como a calcinação do filme a uma temperatura acima da estabilidade térmica do AHH, se deu de modo a verificar o que aconteceria com a estrutura do material após a degradação do polímero. É sabido que o desenvolvimento de uma superfície hidrofóbica pode se dar basicamente por meio de duas estratégias: pelo controle da composição química da superfície, ancorando grupos funcionais ou moléculas hidrofóbicas na estrutura do material; ou pelo controle da morfologia da superfície, pela criação de estruturas micrométricas e nanométricas [BANERJEE *et al*, 2015]. Desse modo, a degradação do AHH nesse processo se deu na tentativa de modificar a morfologia da superfície do filme, com o polímero funcionando como uma espécie de *template* para a modelagem de uma determinada estruturação na superfície do filme.

Já a Figura 18 apresenta as imagens de AFM para as amostras funcionalizadas pela rota B e calcinadas a 400 °C. Observa-se que a amostra 400 AHH RB (Figura 18.b) apresenta uma superfície bem lisa e homogênea, com rugosidade (RMS) de 0,26 nm, e com aspecto bastante semelhante à do filme de TiO<sub>2</sub> sem modificação (Figura 18.a), que por sua vez apresentou RMS = 0,51 nm. Essa diminuição na rugosidade com a funcionalização pode indicar que o AHH se depositou na superfície do filme de TiO<sub>2</sub> como uma nova camada sobre ele, tornando a superfície um pouco mais lisa. Já para a amostra 400 AHH RB (Figura 18.c), a rugosidade aumenta consideravelmente com a modificação (RMS = 41,3 nm), com a superfície desse filme passando a apresentar uma grande quantidade de porções bem altas (em torno de 200 nm), dispostas de maneira ordenada. Essas porções podem ser atribuídas ao agente hidrofóbico adicionado, que parece ter se orientado no filme da mesma forma que as cerdas em uma escova, comportamento que também foi observado por Wooh e colaboradores [WOOH *et al*, 2017]. Além disso, essas análises, assim como os resultados obtidos por XPS, corroboram a hipótese da ocorrência de uma polimerização radicalar na superfície dessa amostra após a funcionalização.



**Figura 18.** Imagens de AFM de filmes finos calcinados a 400 °C de (a) TiO<sub>2</sub> sem modificação; e funcionalizados pela rota B com o agente hidrofóbico (b) AHH e (c) AHV.

A Figura 18.c indica que o AHV foi depositado ao longo de toda a área de varredura (5 μm x 5 μm), o que nos leva a entender em um primeiro momento que esse comportamento ocorre em toda a superfície do filme. Porém, quando são feitas varreduras em áreas maiores, como de 20 μm e 10 μm de lado (Figuras 19.d e 19.e, respectivamente), percebe-se que aquelas porções mais altas não estão presentes ao longo de todo o filme. Em outras palavras, o AHV não se deposita de maneira uniforme em toda a extensão da amostra e há regiões em que a superfície do filme de TiO<sub>2</sub> está exposta. Essa heterogeneidade no depósito é percebida inclusive em imagens de microscopia óptica com diferentes ampliações, em que regiões de diferentes contrastes são observadas (Figura 19.a-c).



**Figura 19.** Imagens de microscopia óptica e de AFM (2D e 3D) em diferentes ampliações para a amostra 400 AHV RB.

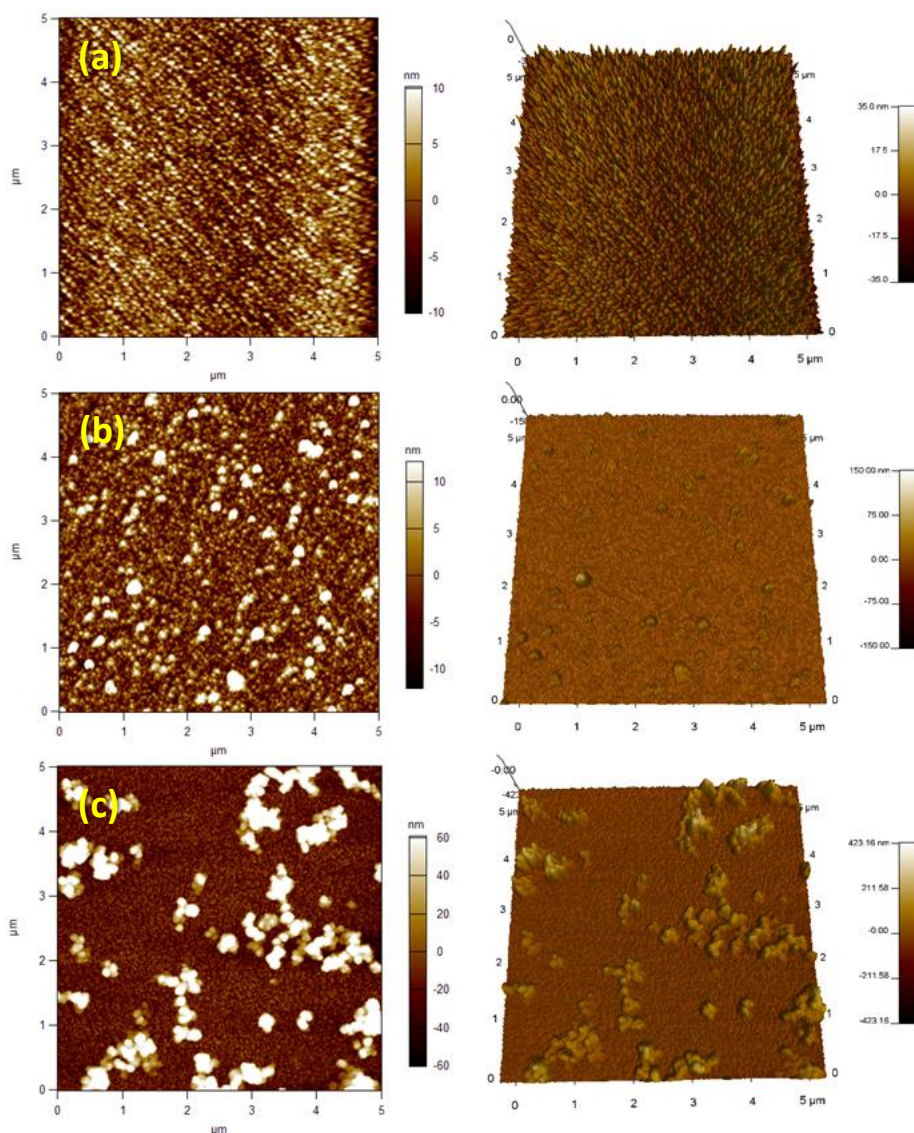
Esse é um comportamento bastante interessante e promissor quando se pensa na aplicação desse tipo de recobrimento como uma superfície autolimpante. Isso porque a funcionalização orientada das moléculas de PDMS faz com que a rugosidade da superfície aumente consideravelmente, permitindo que a superfície apresente um caráter mais hidrofóbico, o que, para algumas aplicações, é bastante desejável num recobrimento autolimpante. Sethi e Manik (2018) apresentam em seu artigo de revisão os avanços recentes envolvendo superfícies autolimpantes para aplicações industriais e, entre outros aspectos, indicam que a escolha de um recobrimento autolimpante para uma determinada aplicação é norteada principalmente pelas características de molhabilidade dessa superfície [SETHI & MANIK, 2018].

Além disso, o fato de a superfície não ter sido funcionalizada de forma homogênea, permitindo que regiões do filme tenham o  $\text{TiO}_2$  exposto, faz com que o material final possa também atuar como fotocatalisador. Como resultado, é possível que o mecanismo autolimpante, nesse caso, atue não só pelas propriedades de molhabilidade do filme, mas também por meio da atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , que está em parte exposto, comportamento bastante desejável. Banerjee e colaboradores (2015) destacam em seu artigo de revisão que os recobrimentos fotocatalíticos hidrofóbicos apresentam algumas vantagens frente às superfícies hidrofílicas, como redução da adesão bacteriana, propriedades anti embaçante, bem como superior ação limpante devido ao efeito lótus, características que são fundamentais para determinadas aplicações dessas superfícies [BANERJEE *et al*, 2015].

Essa possibilidade de desenvolver um material com propriedades tanto fotocatalíticas quanto hidrofóbicas por meio da funcionalização não uniforme foi o que nos motivou a escolher a rota B como um dos tipos de funcionalização promissora na composição desse estudo. Isso porque quando a superfície de um filme com atividade fotocatalítica é recoberta de maneira completa por um material como um polímero, a fotoatividade do material final é prejudicada de forma acentuada, já que os sítios ativos de fotodegradação presentes na estrutura do fotocatalisador estariam recobertos e, nesse caso, inativados [BANERJEE *et al*, 2015; YOSHIDA *et al*, 2006]. Por esse motivo, a funcionalização não uniforme da superfície com moléculas poliméricas foi estrategicamente escolhida para a aplicação proposta.

As imagens de AFM para as amostras funcionalizadas pela rota B e calcinadas a 500 °C estão apresentadas na Figura 20. Nessas imagens, porções mais altas (maiores que 100 nm) são observadas para os filmes funcionalizados com ambos os agentes hidrofóbicos, sendo que, para o filme 500 AHH RB (Figura 20.b), a presença dessas porções é bem menor se comparado ao filme 500 AHV RB (Figura 20.c).

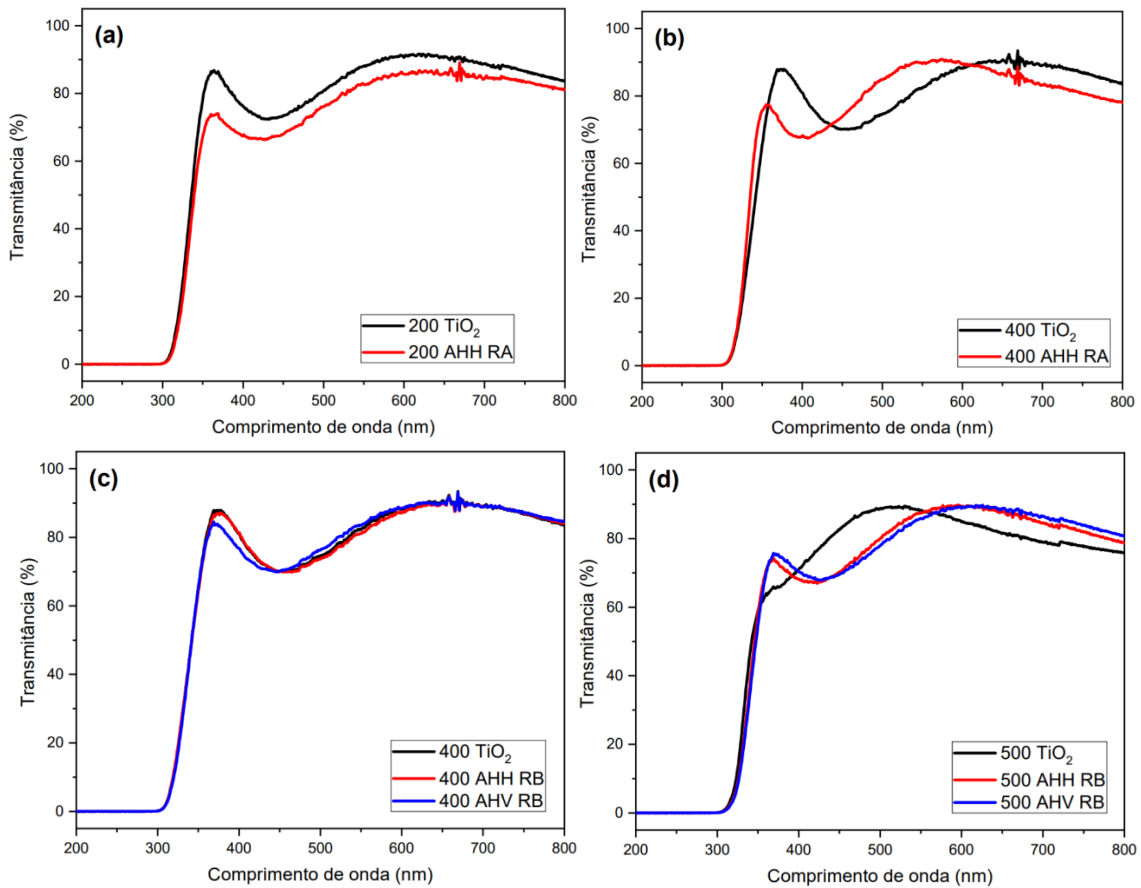
Avaliando a rugosidade desses filmes calcinados a 500 °C, observa-se que o filme funcionalizado com AHH apresenta RMS ligeiramente superior ao do filme de TiO<sub>2</sub> (7,88 e 5,07 nm, respectivamente), o que pode indicar uma discreta funcionalização da superfície com o agente hidrofóbico. Porém, quando a funcionalização é realizada com o AHV, o aumento da rugosidade é considerável (RMS = 35,6 nm), de forma análoga ao que foi observado para os filmes calcinados a 400 °C e funcionalizados pela rota B. Outro comportamento que concorda com os filmes calcinados a 400 °C e funcionalizados pela rota B é o de uma funcionalização não uniforme, permitindo que parte da superfície do filme de TiO<sub>2</sub> esteja exposta, o que também indica o filme 500 AHV RB como promissor candidato a um adequado recobrimento autolimpante.



**Figura 20.** Imagens de AFM de filmes finos calcinados a 500 °C de (a)  $\text{TiO}_2$  sem modificação; e funcionalizados pela rota B com o agente hidrofóbico (b) AHH e (c) AHV.

Observa-se que a temperatura de calcinação tem grande influência no processo de funcionalização dos filmes de  $\text{TiO}_2$  pela rota B, principalmente para a funcionalização com o AHV. Avaliando as imagens de AFM dos filmes calcinados a 400 ou 500 °C e funcionalizados pela rota B com o AHV, nota-se que o filme calcinado a 400 °C (Figura 18.c) apresenta quantidade superior de porções referentes ao agente hidrofóbico, se comparado ao filme calcinado a 500 °C (Figura 20.c), o que é compatível com os valores de RMS para essas amostras, reforçando a ideia de que a funcionalização pela rota B é favorecida quando se calcina os filmes a 400 °C.

As propriedades ópticas dos filmes funcionalizados com agentes hidrofóbicos também foram investigadas, por meio de análises de espectroscopia na região do UV-vis e de espectroscopia de reflectância difusa. Os espectros de UV-vis para os diferentes filmes estão apresentados na Figura 21.



**Figura 21.** Espectros de UV-vis para os diferentes filmes finos funcionalizados pela rota A, calcinados a (a) 200 °C e (b) 400 °C; e funcionalizados pela rota B, calcinados a (c) 400 °C e (d) 500 °C.

Para todas as amostras avaliadas, observa-se a ocorrência de uma significativa absorção na região de ~340 nm referente à transição eletrônica característica do TiO<sub>2</sub> [FUJISHIMA *et al*, 2008; HABIBI *et al*, 2007], além de espectros contendo franjas de interferência. A presença dessas interferências indica que a espessura da amostra analisada é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda incidente [ISARELACHVILI, 1973], o que é compatível com a espessura dos filmes produzidos (~150 nm). Além disso, essas franjas permitem avaliar de forma comparativa a espessura de diferentes amostras compostas por materiais de mesmo índice de refração.

Percebe-se que, para a rota B, o aumento da temperatura de calcinação leva a um deslocamento dessas franjas de interferências para comprimentos de onda menores, o que sugere que quanto maior a temperatura de calcinação, mais denso e, portanto, menos espesso é o filme de TiO<sub>2</sub> formado (Figuras 21.c e d). Observa-se também que para os filmes calcinados a 400 °C, os máximos de interferência são coincidentes e, portanto, essas amostras, em um primeiro momento, parecem apresentar espessuras semelhantes, o que já não é observado para aquelas calcinadas a 500 °C.

Nessa rota de modificação superficial, os filmes de TiO<sub>2</sub> são produzidos e calcinados antes da funcionalização com os agentes hidrofóbicos e, como foram oriundos de um mesmo sol precursor, espera-se que aqueles filmes calcinados a uma

mesma temperatura apresentem espessuras semelhantes. Como essa rota de funcionalização não produziu uma camada homogênea de agente hidrofóbico sobre os filmes de TiO<sub>2</sub> existentes, mas apenas algumas regiões micrométricas de maiores alturas, é natural pensar que essa funcionalização não tenha provocado uma alteração significativa na espessura final do filme. Porém, por mais que a funcionalização da superfície tenha sido não uniforme, é possível perceber indícios dessa modificação inclusive no microscópio óptico (Figuras 19.a-c), e seria improvável que as análises de espectroscopia na região do UV-vis não percebessem esse aumento na espessura, principalmente para a amostra 400 AHV RB, que apresentou uma funcionalização com a formação de uma estrutura ordenada em sua superfície.

É sabido que a posição dos máximos das franjas de interferência não é devida apenas a variações de espessura dos filmes, mas também é uma consequência de modificações nos índices de refração da amostra. Essa relação entre a espessura do filme e seu índice de refração pode ser entendida segundo a equação abaixo:

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

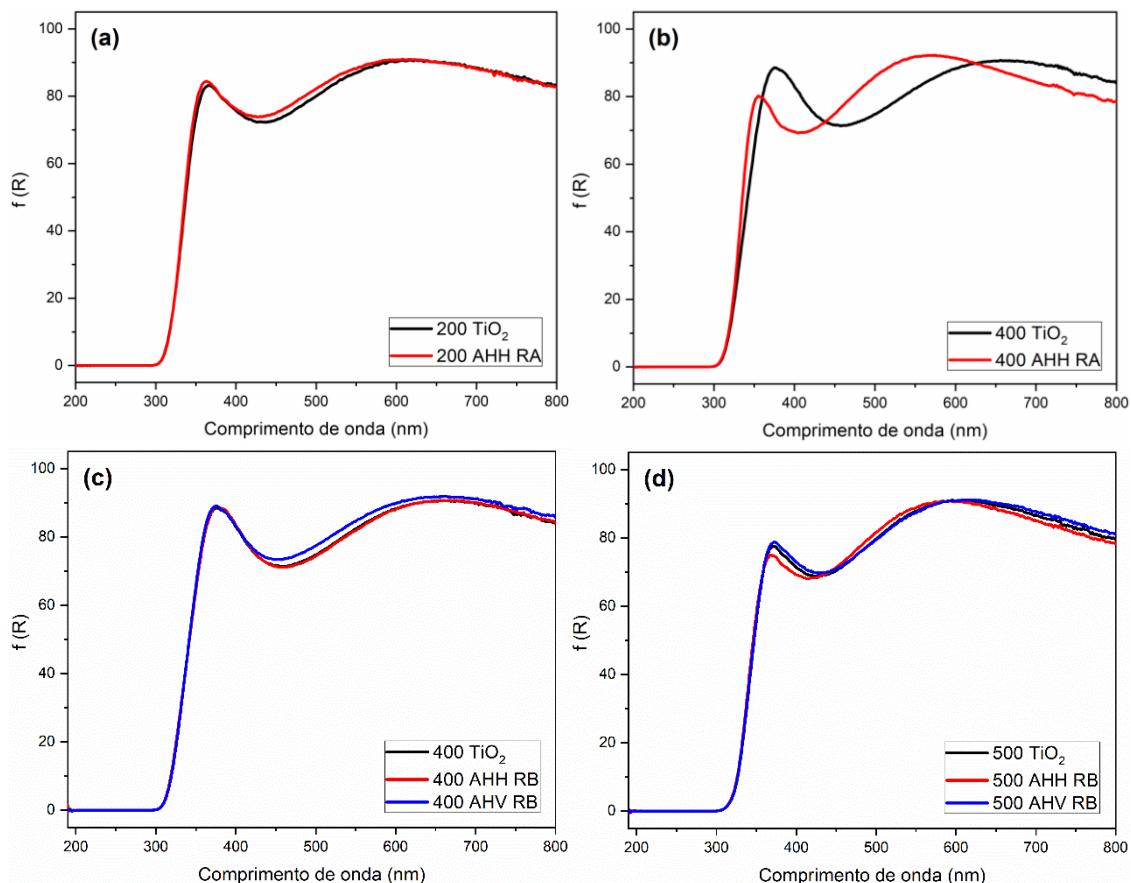
onde  $n_1$  é o índice de refração do filme num comprimento de onda  $\lambda$ ,  $t$  é a espessura do filme e  $K$  é um número inteiro relacionado à ordem de interferência que está ocorrendo [ISARELACHVILI, 1973].

Considerando que o índice de refração do PDMS é menor do que o do TiO<sub>2</sub> (cerca de 1,4 e 2,5, respectivamente), a coincidência dos máximos de interferência das amostras calcinadas a 400 °C e funcionalizadas pela rota B (Figura 21.c) pode ser devido a uma compensação entre os valores de espessura e índice de refração: com a funcionalização, a espessura pode estar aumentando na mesma proporção em que o índice de refração do material final está diminuindo. Já as amostras calcinadas a 500 °C (Figura 21.d) não apresentam esse comportamento, possivelmente pois a funcionalização dos filmes calcinados nessa temperatura é bem menos favorecida e, portanto, os valores de espessura não parecem variar tanto. Desse modo, os espectros dessas amostras parecem ter seus máximos de interferência deslocados para a esquerda em relação à amostra sem funcionalização como consequência da diminuição do índice de refração.

Já para a rota A, não se observa uma relação direta entre temperatura de calcinação e espessura, uma vez que o agente hidrofóbico foi adicionado ao sistema em um momento em que o filme ainda não tinha se formado e, portanto, pode estar interferindo de alguma forma a formação e organização da rede de ordenamento atômico do TiO<sub>2</sub>. Para as amostras calcinadas a 200 °C (Figura 21.a), um comportamento óptico próximo é observado entre as amostras, com a amostra funcionalizada apresentando uma absorção de radiação maior em toda a faixa de análise, devido a presença do polímero ao longo da estrutura do filme. Já para as amostras calcinadas a 400 °C (Figura 21.b), observa-se uma variação mais significativa entre o comportamento óptico dos filmes. O deslocamento percebido nas franjas de interferência pode estar relacionado a uma diminuição da espessura por conta da falta de estabilidade do AHH

na temperatura de 400 °C, que pode estar sendo perdido do sistema (conforme termogravimetria apresentada no Apêndice A).

Os espectros de reflectância difusa para os filmes modificados com agentes hidrofóbicos estão apresentados na Figura 22.



**Figura 22.** Espectros de reflectância difusa para os diferentes filmes finos funcionalizados pela rota A, calcinados a (a) 200 °C e (b) 400 °C; e funcionalizados pela rota B, calcinados a (c) 400 °C e (d) 500 °C.

Nota-se que esses espectros seguem a mesma tendência observada na análise de espectroscopia na região do UV-vis: para a rota A, a presença de moléculas de PDMS dispersas na matriz de  $TiO_2$  leva a algumas variações nas propriedades ópticas desses filmes, principalmente para o calcinado a 400 °C; e para a rota B, as amostras apresentam espectros com mesmo perfil, indicando que seus comportamentos ópticos foram mantidos após a funcionalização.

Avaliando os valores dispostos na Tabela 4, observa-se que não há grandes diferenças entre os valores de *band gap* dos filmes funcionalizados e seus respectivos filmes puros, para nenhuma das rotas de funcionalização. A amostra que apresentou maior diferença no valor de *band gap* após a funcionalização foi a 400 AHH RA, o que pode estar relacionado com o fato de essa amostra se apresentar amorfa após a modificação com o agente hidrofóbico, portanto, apresentar um valor de *band gap* um pouco mais elevado. Dessa forma, pode-se concluir que a modificação da superfície dos filmes não afetou significativamente a estrutura de banda das amostras. Esse é um

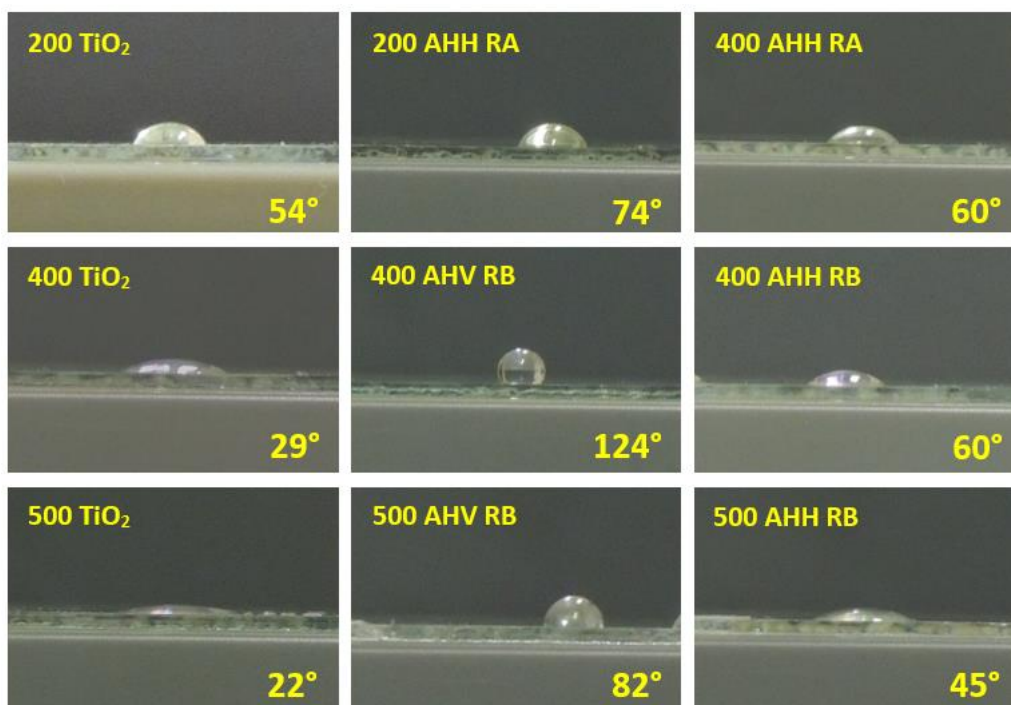
comportamento desejável, uma vez que, com a funcionalização, busca-se modificar a superfície dos filmes sem que as propriedades ópticas originais do TiO<sub>2</sub> relacionadas à fotocatalise sejam alteradas.

**Tabela 4.** Valores de *band gap* óptico de filmes de TiO<sub>2</sub> puro e modificados com agentes hidrofóbicos.

| Amostra              | Band gap (eV) |
|----------------------|---------------|
| 200 TiO <sub>2</sub> | 3,48(0)       |
| 200 AHH RA           | 3,53(6)       |
| 400 TiO <sub>2</sub> | 3,35(8)       |
| 400 AHH RA           | 3,52(9)       |
| 400 AHH RB           | 3,36(1)       |
| 400 AHV RB           | 3,37(5)       |
| 500 TiO <sub>2</sub> | 3,30(2)       |
| 500 AHV RB           | 3,31(1)       |
| 500 AHH RB           | 3,30(3)       |

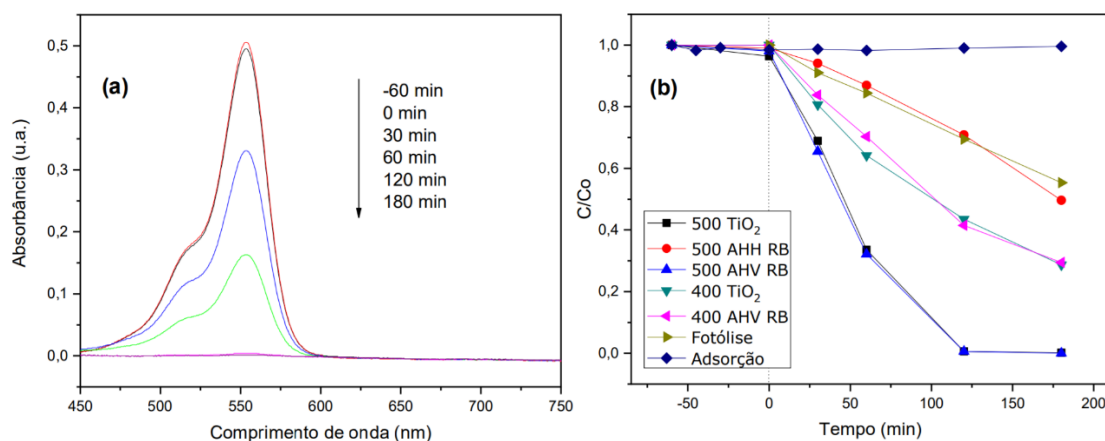
Foi investigada também a molhabilidade dos filmes produzidos, por meio do teste de gota, cujas imagens representativas estão dispostas na Figura 23. Nesse teste, observou-se que os filmes modificados com o AHV se mostraram mais hidrofóbicos, enquanto que aqueles modificados com o AHH tiveram um comportamento mais hidrofílico. Além disso, percebeu-se que cada rota de funcionalização se mostrou mais eficiente para um tipo de PDMS, considerando a capacidade de hidrofobização da superfície por esses materiais. O PDMS de terminação vinílica foi mais eficiente na funcionalização quando se utilizou a rota B, permitindo inclusive que um filme calcinado a 400 °C, de caráter hidrofílico, se tornasse hidrofóbico com esse procedimento. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de uma quantidade considerável de moléculas do AHV ter se depositado na superfície do filme de forma orientada, permitindo a criação de uma superfície de elevada rugosidade, similar ao que ocorre na superfície de algumas plantas [NEINHUIS & BARTHLOTT, 1997; GAO & GUO, 2017]. Já o AHH permitiu uma maior hidrofobização da superfície quando se realizou a funcionalização pela rota A.

Observou-se também que as amostras submetidas a maiores temperaturas de calcinação apresentaram superfícies com menores ângulos de contato com a água, comportamento que já era esperado. Isso porque o aumento da temperatura de calcinação de 200 para 400 e depois 500 °C permite que o filme passe de um estado amorfo para um estado cada vez mais cristalino. Nesse caso, a fase cristalina do TiO<sub>2</sub> formada é a fase anatásio, que é conhecida pelo seu elevado caráter hidrofílico [FUJISHIMA *et al*, 2008], o que faz com que os ângulos de contato com a água sejam cada vez menores.



**Figura 23.** Ângulos de contato entre uma gota de água destilada e a superfície de diferentes filmes finos funcionalizados com agentes hidrofóbicos.

A atividade fotocatalítica de algumas amostras, preparadas pela rota B, também foi avaliada, por meio de análises envolvendo o fotobranqueamento de uma solução de rodamina B. Os resultados desses testes fotocatalíticos estão apresentados na Figura 24.



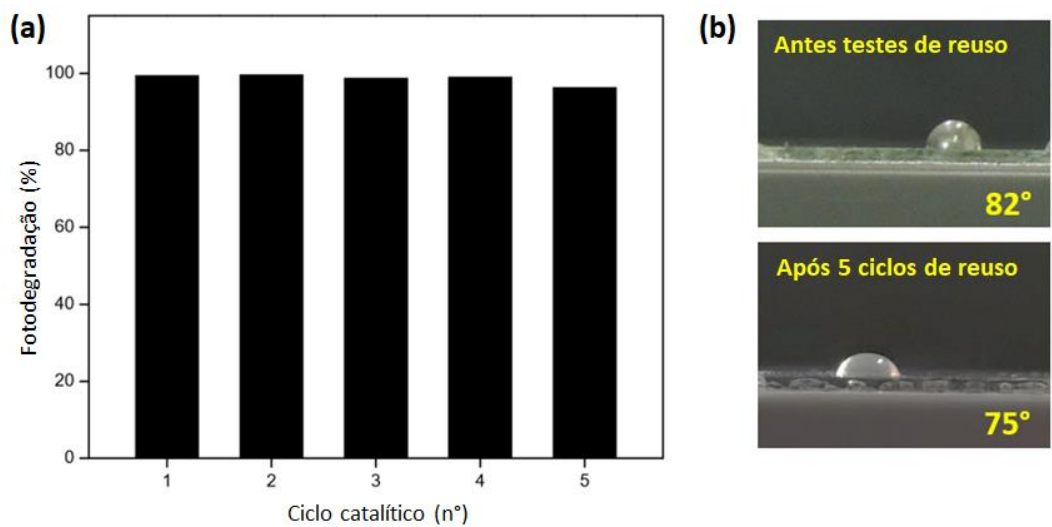
**Figura 24.** (a) Espectros de absorção para diferentes alíquotas de uma solução de rodamina B na presença da amostra 500 AHV RB; (b) Taxa de fotobranqueamento de uma solução de rodamina B na presença de diferentes amostras.

Para os filmes calcinados a 500 °C, observa-se que apenas as amostras 500 TiO<sub>2</sub> e 500 AHV RB apresentam atividade fotocatalítica. Nota-se, inclusive, que a taxa de fotobranqueamento dessas duas amostras é bastante similar, o que reforça a hipótese de que as amostras funcionalizadas com o PDMS de terminação vinílica podem agir como fotocatalisadores. Como essa funcionalização se dá de forma não uniforme, há regiões da superfície dessas amostras cujo TiO<sub>2</sub> está exposto, permitindo que a atividade

fotocatalítica do material final se mantenha. Já a amostra 500 AHH RB não apresentou capacidade de fotobranqueamento do corante, o que também está de acordo com os resultados obtidos por AFM. Nesse caso, o polímero depositado na superfície dessa amostra parece recobrir essa superfície de forma contínua, impedindo que o material final apresente atividade fotocatalítica. Já as amostras calcinadas a 400 °C apresentaram menor desempenho fotocatalítico no fotobranqueamento da solução de rodamina B. Esse comportamento já era esperado, e pode ser explicado pela menor cristalinidade apresentada por essas amostras, se comparado às amostras calcinadas a 500 °C, conforme discutido previamente nas análises de DRX.

É importante ressaltar que a atividade autolimpante de uma superfície não depende apenas de sua atividade fotocatalítica, mas também de suas características relacionadas à molhabilidade. O comportamento autolimpante de um recobrimento pode estar relacionado até mesmo a uma combinação desses dois fatores, e a natureza da sujidade também deve ser levada em consideração na escolha do melhor recobrimento para uma determinada aplicação. A amostra 400 AHV RB, por exemplo, não apresentou um desempenho fotocatalítico pronunciado, se comparado às demais amostras, mas se mostrou altamente hidrofóbica. Por apresentar uma superfície híbrida, esse recobrimento pode ser altamente vantajoso em aplicações em que a sujidade depositada seja majoritariamente de natureza inorgânica. Assim, grande parte da sujidade pode ser eliminada pelo efeito Lótus, enquanto sujidades orgânicas remanescentes podem ser degradadas por mecanismos fotocatalíticos. A amostra 500 AHV RB, por outro lado, apresentou o melhor desempenho fotocatalítico dentre as amostras analisadas, mas um ângulo de contato maior do que a amostra 500 TiO<sub>2</sub>. Um recobrimento com essas características pode ser vantajoso em aplicações como superfícies bactericidas, por exemplo. Isso porque além de apresentar uma pronunciada atividade fotocatalítica, pode permitir um decréscimo na adesão do biofilme devido ao seu maior ângulo de contato [BANERJEE *et al*, 2015; CRICK *et al*, 2011].

Foi realizado também um teste de reuso com a amostra 500 AHV RB, a fim de avaliar a sua durabilidade em relação aos testes fotocatalíticos. Os resultados desse estudo estão apresentados na Figura 25. Observa-se, na Figura 25.a, que o desempenho fotocatalítico dessa amostra ao longo dos 5 ciclos de reuso se manteve, o que indica que esse recobrimento pode ser utilizado sucessivas vezes, sem que sua eficiência fotocatalítica seja significativamente afetada. A fim de avaliar se essa manutenção da atividade fotocatalítica observada é devido a uma possível degradação parcial do agente hidrofóbico presente, mediu-se o ângulo de contato dessa amostra antes e após os testes de reuso (Figura 25.b). Notou-se que o ângulo de contato pouco variou, corroborando a hipótese de durabilidade desse tipo de funcionalização dos filmes.

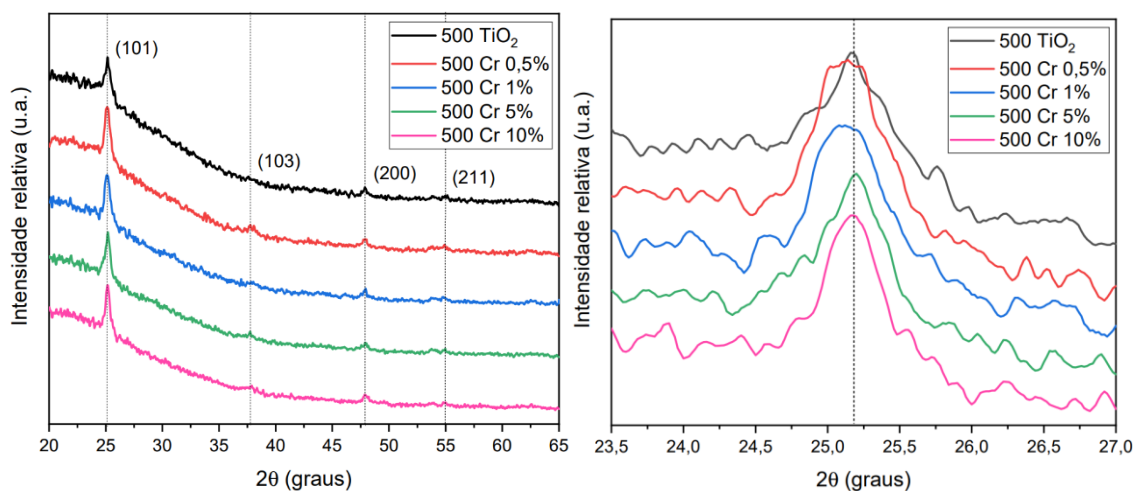


**Figura 25.** (a) Rendimentos catalíticos para a amostra 500 AHV RB, em função de sua reutilização no fotobranqueamento de uma solução 5 ppm rodamina B; (b) Ângulos de contato entre uma gota de água destilada e a superfície da amostra 500 AHV RB, antes e depois dos testes de reuso.

## 5.2- Filmes finos modificados com íons de Cr

### 5.2.1 Filmes finos de TiO<sub>2</sub> modificados com CrCl<sub>3</sub>

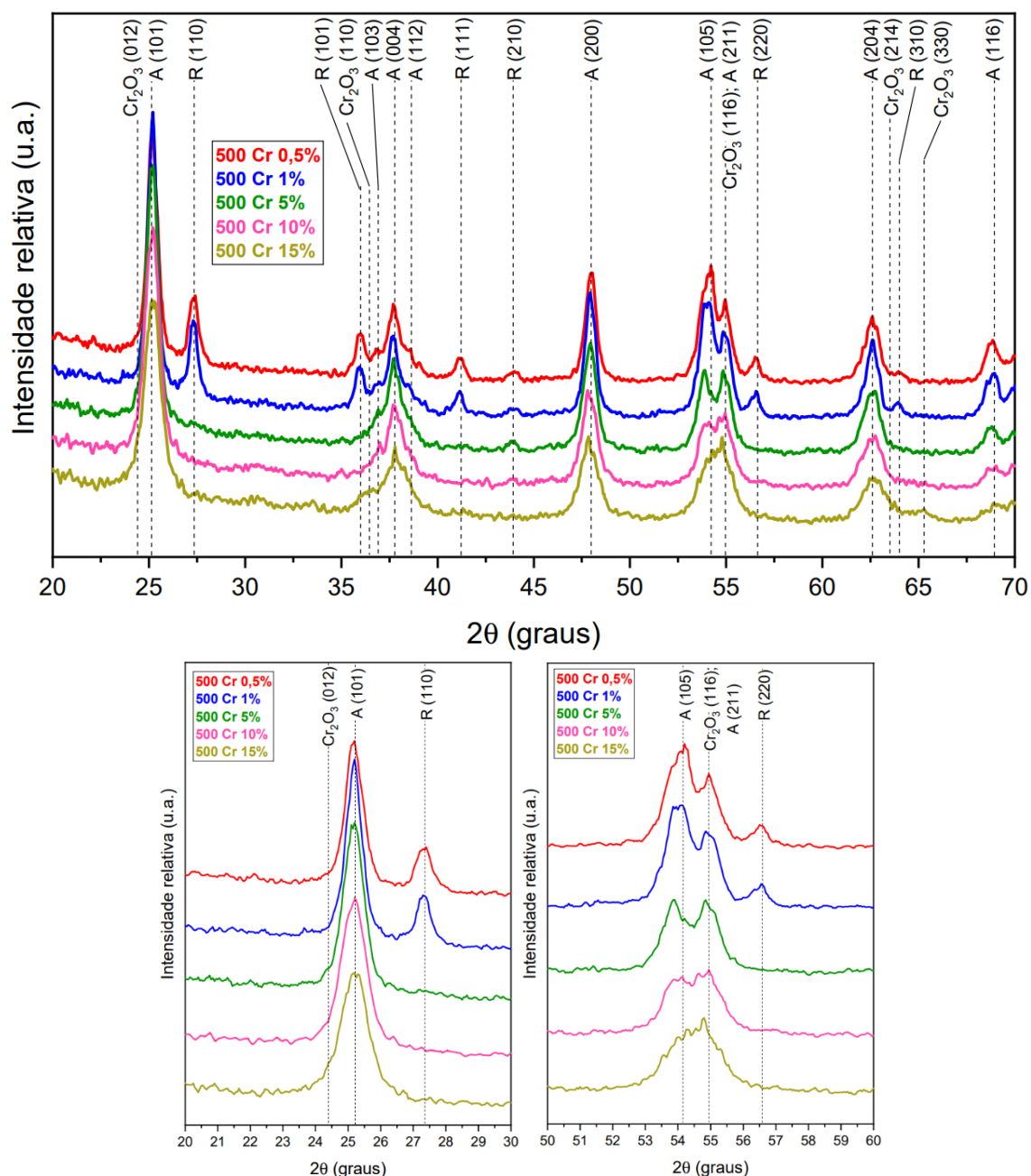
Primeiramente, foi realizada a caracterização estrutural desses filmes por meio da difração de raios X, de modo a avaliar as fases cristalinas presentes, bem como possíveis alterações na estrutura dos filmes decorrentes da adição de sal de cromo ao sistema. Os difratogramas referentes às amostras modificadas com CrCl<sub>3</sub> e calcinadas a 500 °C estão apresentados na Figura 26.



**Figura 26.** Difratogramas de raios X de filmes finos de TiO<sub>2</sub> modificados com CrCl<sub>3</sub> e calcinados a 500 °C.

Observa-se que todas as amostras avaliadas apresentam cristalinidade, com picos em seus difratogramas referentes à TiO<sub>2</sub> na fase cristalina anatásio (PDF nº 4-477). Nota-se que a adição crescente de íons Cr<sup>3+</sup> ao sistema não levou, nos difratogramas avaliados, à identificação de nenhum outro pico referente a algum plano cristalográfico de outro óxido, ou mesmo de outra fase do TiO<sub>2</sub>. Contudo, observou-se uma pequena alteração no formato do pico referente ao plano cristalográfico (101) do TiO<sub>2</sub>, especialmente para as amostras 500 Cr 5% e 500 Cr 10%. Essa alteração pode sugerir a possibilidade de formação de algum outro óxido, que não pôde ser detectado de forma clara, por apresentar concentração muito baixa. Outra possibilidade pode ser a de os átomos de cromo adicionados terem sido incorporados de forma intersticial e/ou substitucional na rede cristalina do TiO<sub>2</sub>, já que o raio iônico do Cr<sup>3+</sup> é compatível com a rede cristalina da fase anatásio [ASEMI *et al*, 2017; REN *et al*, 2016]. Nesse caso, como Cr<sup>3+</sup> e Ti<sup>4+</sup> apresentam raios iônicos similares (0,0755 nm e 0,0745 nm, respectivamente) [SHANNON, 1976], não são esperadas variações expressivas dos parâmetros de rede dos cristais formados em caso de uma dopagem substitucional [PENG *et al*, 2012]. Comportamentos similares ao observado nos resultados em questão foram observados tanto em estudos envolvendo dopagem [PHUNG *et al*, 2017; PENG *et al*, 2012] quanto envolvendo a formação de óxidos de cromo junto à matriz de TiO<sub>2</sub> [BSIRI *et al*, 2016].

A fim de investigar melhor essa questão, as soluções sol-gel utilizadas nas deposições dessas amostras foram envelhecidas, até que houvesse a formação de precipitados. Esses, foram posteriormente calcinados em forno, seguindo os mesmos procedimentos de calcinação empregados para os filmes finos análogos. Após a etapa de calcinação, esses materiais particulados foram então submetidos à análise por DRX de pó, cujos difratogramas estão apresentados na Figura 27.



**Figura 27.** Difratogramas de raios X de amostras em pó de  $\text{TiO}_2$  modificados com  $\text{CrCl}_3$  e calcinados a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (A =  $\text{TiO}_2$  anatásio; R =  $\text{TiO}_2$  rutilo).

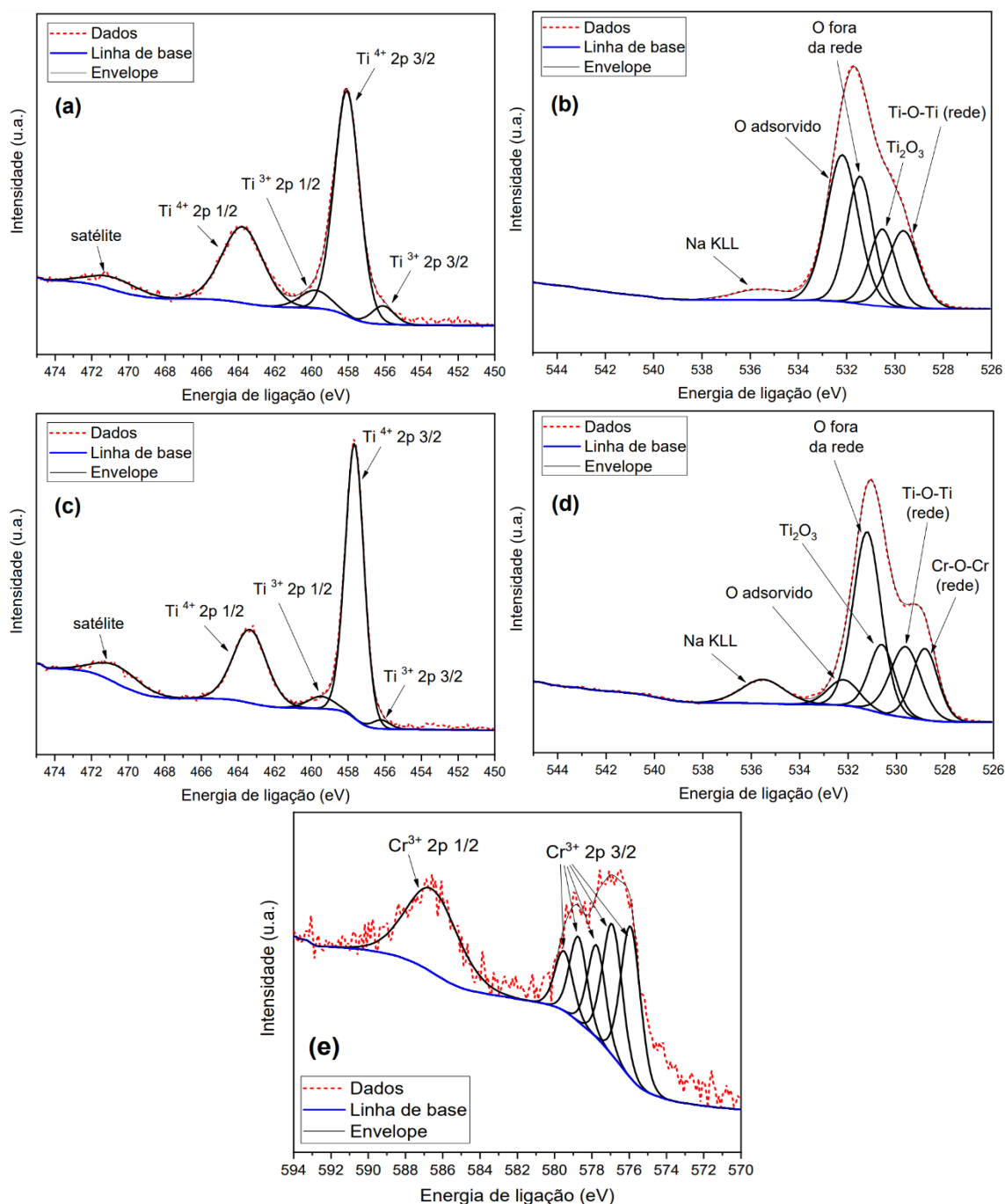
Foi possível indexar picos característicos do  $\text{TiO}_2$  na fase anatásio (PDF n° 4-477) para todas as amostras avaliadas, confirmando o que foi observado nos resultados de DRX das amostras em filme (Figura 26). Para as amostras contendo menores

concentrações de íons  $\text{Cr}^{3+}$  (500 Cr 0,5% e 500 Cr 1%), observou-se também a presença de picos referentes a planos cristalográficos da fase rutilo do  $\text{TiO}_2$ , indicando que a adição de  $\text{Cr}^{3+}$  em menores concentrações leva a uma transição de fase, de anatásio para rutilo, a temperaturas mais baixas do que o comumente é observado para o  $\text{TiO}_2$  sem modificação [LI & JENA, 2009; DACHILLE *et al*, 1968]. Para a amostra 500 Cr 0,5%, as frações da fase anatásio e rutilo calculadas foram 71% e 29%, respectivamente; enquanto que para a amostra 500 Cr 1%, foram 72% e 28%, respectivamente. Esse comportamento pode estar relacionado a uma incorporação substitucional de íons  $\text{Cr}^{3+}$  na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$ . Conforme discutido por Jun & Lee (2010), a substituição de alguns íons  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Cr}^{3+}$  na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  é possível, uma vez que esses íons possuem raios iônicos muito similares. Porém, após a ocorrência dessa substituição, a diferença no estado de oxidação desses íons leva a uma compensação de cargas na rede cristalina, com a formação de vacâncias de oxigênio. Esse efeito de compensação de cargas gera um estresse na estrutura, favorecendo a transição de fases anatásio-rutilo [JUN & LEE, 2010].

Já para as amostras contendo concentrações de íons Cr mais altas (500 Cr 5%; 500 Cr 10% e 500 Cr 15%), essa transição de fase do  $\text{TiO}_2$  parece não ocorrer, e a fase cristalina de  $\text{TiO}_2$  presente é apenas a anatásio. Contudo, foi possível identificar picos referentes a planos cristalográficos característicos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (PDF n° 1-1294), que se mostraram cada vez mais evidentes à medida em que a concentração de  $\text{Cr}^{3+}$  no sistema era aumentada, com destaque para o aparecimento de um ombro em  $\sim 24,5^\circ$  e o aumento da intensidade do pico em  $\sim 54,8^\circ$  (Figura 27). Assim, é possível que a modificação de  $\text{TiO}_2$  com concentrações mais altas de  $\text{Cr}^{3+}$  favoreça a formação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na estrutura, em detrimento da transição de fase anatásio-rutilo.

É importante ressaltar que materiais análogos preparados de diferentes formas (filme fino e pó, por exemplo) não necessariamente apresentam características estruturais coincidentes, mesmo que esses materiais sejam originados de uma mesma solução sol-gel precursora. Contudo, a estratégia de investigação da estrutura de pós teve como finalidade apenas servir como um direcionamento na construção de hipóteses para a elucidação estrutural dos filmes finos análogos, hipóteses essas que devem ser devidamente confirmadas por outros tipos de caracterizações dos filmes finos.

A caracterização estrutural dos filmes preparados foi também estudada por meio de análises por XPS, de modo a avaliar como se deu a interação entre a rede cristalina dos filmes de  $\text{TiO}_2$  e os íons  $\text{Cr}^{3+}$  adicionados ao sistema. Os espectros de alta resolução dos sinais de fotoemissão de  $\text{Ti}2p$ ,  $\text{O}1s$  e  $\text{Cr}2p$ , referentes as amostras 500  $\text{TiO}_2$  e 500 Cr 10%, estão apresentados na Figura 28, enquanto que os valores de energia de ligação e % atômica correspondente a cada pico estão apresentados no Apêndice B.



**Figura 28.** Espectros de Ti2p para as amostras (a) 500 TiO<sub>2</sub>; (c) 500 Cr 10%; Espectros de O1s para as amostras (b) 500 TiO<sub>2</sub>; (d) 500 Cr 10%; Espectro de Cr2p para a amostra (e) 500 Cr 10%.

Para ambas as amostras avaliadas, foi possível identificar picos de fotoemissão característicos de TiO<sub>2</sub> anatásio. Nos espectros de Ti2p (Figuras 28.a,c), foram observados dupletos que podem ser atribuídos às ligações envolvendo o Ti<sup>4+</sup> na rede do TiO<sub>2</sub>. Ambos dupletos apresentaram uma diferença de energia entre os picos de 5,7 eV, confirmando a presença da fase anatásio nessas amostras [BHARTI *et al*, 2016; BIESINGER *et al*, 2010; WAGNER *et al*, 2003]. Também foi identificado nesses espectros um dupletos relacionado às ligações envolvendo o Ti<sup>3+</sup> na rede do TiO<sub>2</sub>, em ~459,6 e ~456,1 eV, indicando a presença de alguns defeitos estruturais na rede cristalina do TiO<sub>2</sub> [BHARTI *et al*, 2016]; além de um pico satélite, em ~470,7 eV.

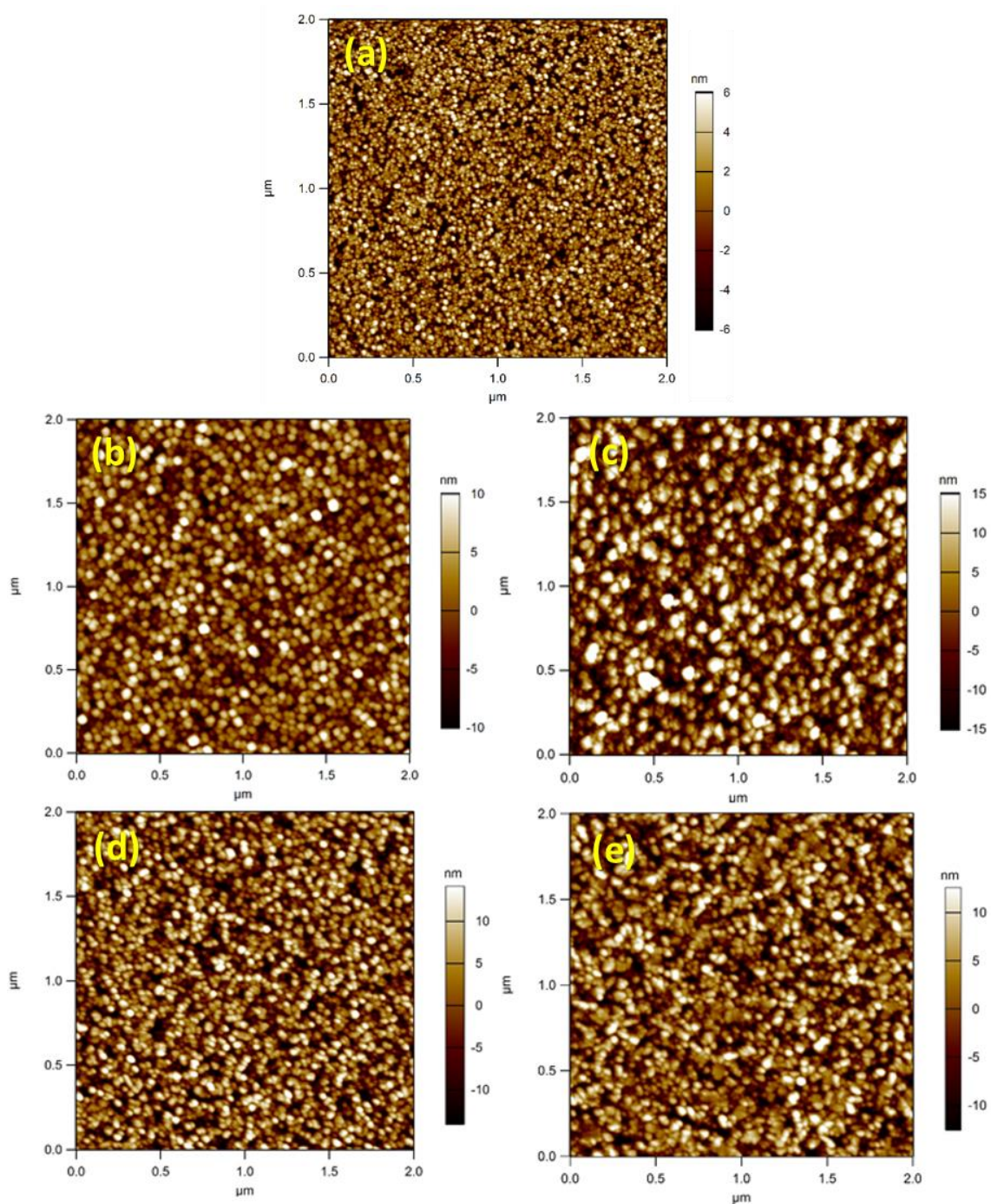
Picos de fotoemissão característicos do TiO<sub>2</sub> também foram observados nos espectros de O1s (Figuras 28.b,d), para ambas as amostras avaliadas: em ~529,6 eV, referente às ligações O-Ti<sup>4+</sup>; em ~530,6 eV, referente às ligações O-Ti<sup>3+</sup>; além de sinais de fotoemissão relacionados à átomos de oxigênio fora da rede, bem como de moléculas de água adsorvidas, em ~531,3 e 532,2 eV, respectivamente [BHARTI *et al*, 2016; BIESINGER *et al*, 2010; WAGNER *et al*, 2003]. Nota-se que com a adição de Cr<sup>3+</sup> ao sistema, a porcentagem atômica relacionada às moléculas de água adsorvidas diminuiu (Apêndice B, tabela B2). Além disso, houve o aparecimento de picos que podem ser relacionados ao oxigênio presente na rede do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em 528,8, 531,2 e 535,5 eV [BIESINGER *et al*, 2004].

Avaliando o espectro de Cr2p para a amostra 500 Cr 10% (Figura 28.e), foi possível identificar sinais de fotoemissão compatíveis com o Cr<sup>3+</sup> [BIESINGER *et al*, 2004]. Observou-se inclusive que o pico Cr2p<sub>3/2</sub> Cr<sup>3+</sup> se desdobrou em um quintupletto, com largura à meia altura de cada multipletto de ~1,0 eV, o que é característico em espectros de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [BIESINGER *et al*, 2004]. Observou-se também uma diferença de energia de ligação entre esses picos de 1,0; 0,8; 1,0 e 0,8 eV, respectivamente, além de razão de 1,1 entre as áreas do pico 1 (em 575,9 eV) e pico 2 (em 576,9 eV), o que confirma a presença de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no sistema, e corrobora os resultados obtidos por DRX das amostras em pó [BIESINGER *et al*, 2004].

Já as caracterizações morfológicas dessas amostras foram realizadas por meio de análises por AFM, onde foi possível investigar a textura e a rugosidade das superfícies dos filmes com a adição de CrCl<sub>3</sub>. As imagens de AFM para as amostras modificadas com diferentes concentrações de Cr<sup>3+</sup> e calcinadas a 500 °C são apresentadas na Figura 29. Nessas imagens, percebe-se que a inserção de íons de cromo no sistema levou a uma mudança na morfologia da superfície dos filmes, com a presença de nanopartículas de tamanhos variados, o que não se observava para o filme de TiO<sub>2</sub> sem modificação. As nanopartículas presentes nos filmes modificados se apresentam com formas muito mais assimétricas, como se partículas vizinhas se juntassem, coalescessem, o que pode indicar a presença de algum material diferente se formando e interagindo com a matriz de TiO<sub>2</sub> anatásio. Além disso, nota-se um aumento na rugosidade da superfície dos filmes com a inserção de CrCl<sub>3</sub> (Tabela 5), devido à presença dessas partículas com diversos tamanhos. Esse comportamento é compatível com os resultados de DRX e XPS, que indicam a presença de rutilo ou Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que se formaram juntamente às nanopartículas de TiO<sub>2</sub> na fase anatásio.

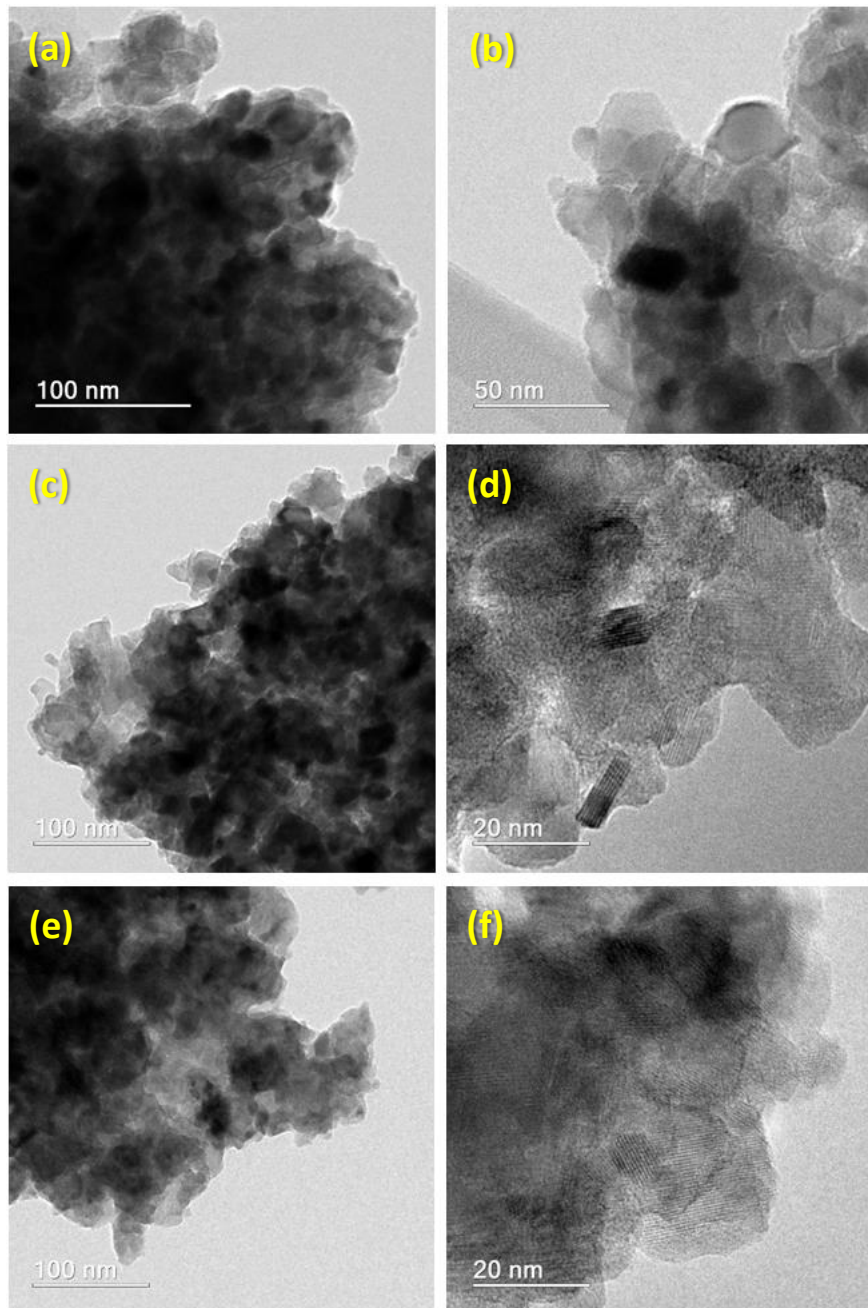
**Tabela 5.** Valores de rugosidade (RMS) da superfície de filmes de TiO<sub>2</sub> modificados com CrCl<sub>3</sub> e calcinados a 500 °C, considerando imagens de 2 x 2 µm.

| Amostra              | Rugosidade RMS (nm) |
|----------------------|---------------------|
| 500 TiO <sub>2</sub> | 2,90                |
| 500 Cr 0,5%          | 4,10                |
| 500 Cr 1%            | 8,50                |
| 500 Cr 5%            | 6,96                |
| 500 Cr 10%           | 6,96                |



**Figura 29.** Imagens de AFM de filmes finos das amostras (a) 500 TiO<sub>2</sub>; (b) 500 Cr 0,5%, (c) 500 Cr 1%, (d) 500 Cr 5% e (e) 500 Cr 10%.

Análises de microscopia eletrônica de transmissão também foram realizadas, a fim de avaliar aspectos morfológicos, cristalográficos e de composição química das amostras, antes e após a modificação com CrCl<sub>3</sub>. A Figura 30 apresenta exemplos de imagens obtidas para as amostras 500 TiO<sub>2</sub>, 500 Cr 5% e 500 Cr 10%.

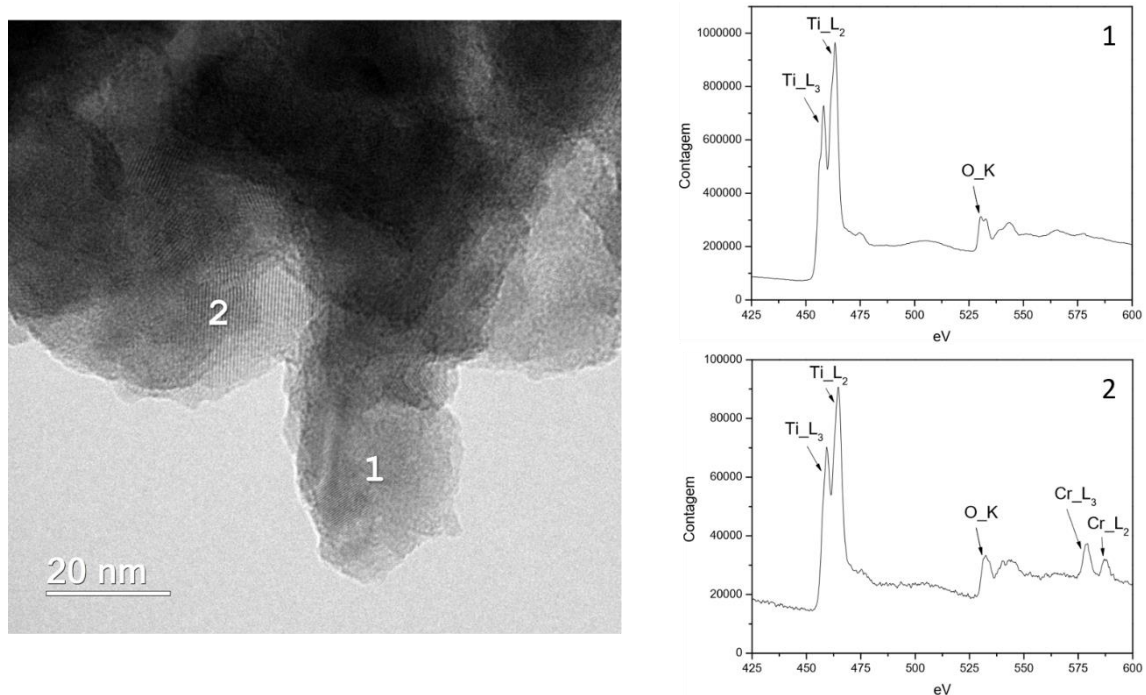


**Figura 30.** Micrografias de MET para as amostras (a-b) 500 TiO<sub>2</sub>; (c-d) 500 Cr 5% e (e-f) 500 Cr 10%.

Observa-se que, mesmo após a preparação das amostras para essa análise (que consistiu na raspagem da superfície dos filmes com uma lâmina), as partículas que compõem os filmes se mostraram conectadas, indicando uma boa estruturação dos filmes. Além disso, nota-se que todas as amostras analisadas se apresentam policristalinas, e que a modificação dos filmes com CrCl<sub>3</sub> parece não ter afetado as distâncias interplanares dos cristais de TiO<sub>2</sub> na fase anatásio. A morfologia das nanopartículas, no entanto, sofreu algumas modificações com a inserção de Cr<sup>3+</sup> no sistema, apresentando um caráter mais assimétrico decorrente da presença de nanopartículas de tamanhos variados, comportamento que também foi observado nas análises de AFM. Bsiri e colaboradores (2016) também observaram comportamento

similar, com a presença de nanopartículas de tamanhos distintos, como consequência da modificação de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  com nitrato de cromo (III) [BSIRI *et al*, 2016].

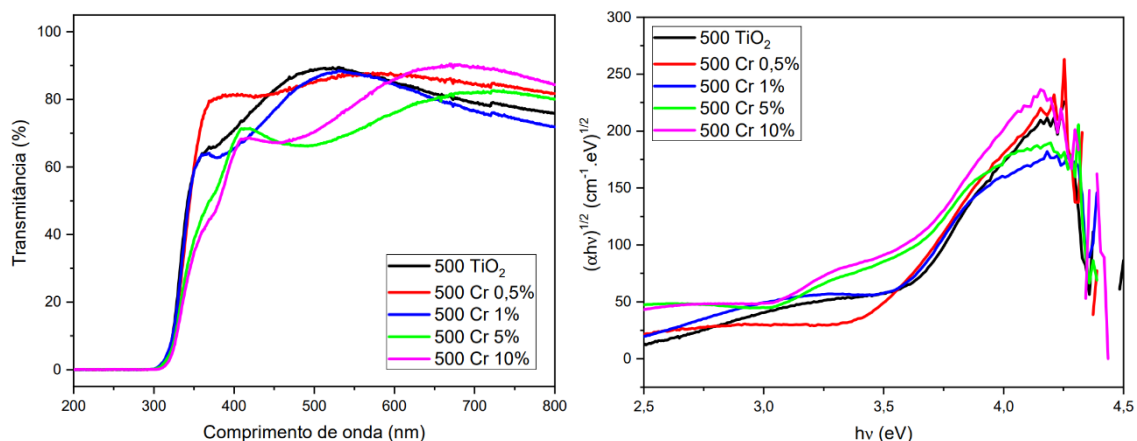
Espectros EELS obtidos para diferentes regiões da amostra 500 Cr 10% estão apresentados na Figura 31.



**Figura 31.** Micrografia de MET e espectros EELS para a amostra 500 Cr 10%.

Analisando os espectros EELS obtidos, nota-se a presença de bordas de ionização referentes ao Cr para algumas regiões, enquanto que em outras regiões estudadas a presença desse metal não foi detectada significativamente. Isso indica que o elemento Cr não se encontra disposto de forma homogênea ao longo da amostra, mas sim em regiões mais abundantes que outras. Observa-se também que a borda de ionização referente ao oxigênio tem seu aspecto modificado quando se tem o átomo de cromo presente na estrutura analisada. Isso indica que o ambiente químico a que o oxigênio está submetido é diferente [HOFER *et al*, 2016], o que corrobora a hipótese de que o cromo está presente na forma de óxido nas amostras com maior concentração de íons  $\text{Cr}^{3+}$ , e não incorporado na rede do  $\text{TiO}_2$ .

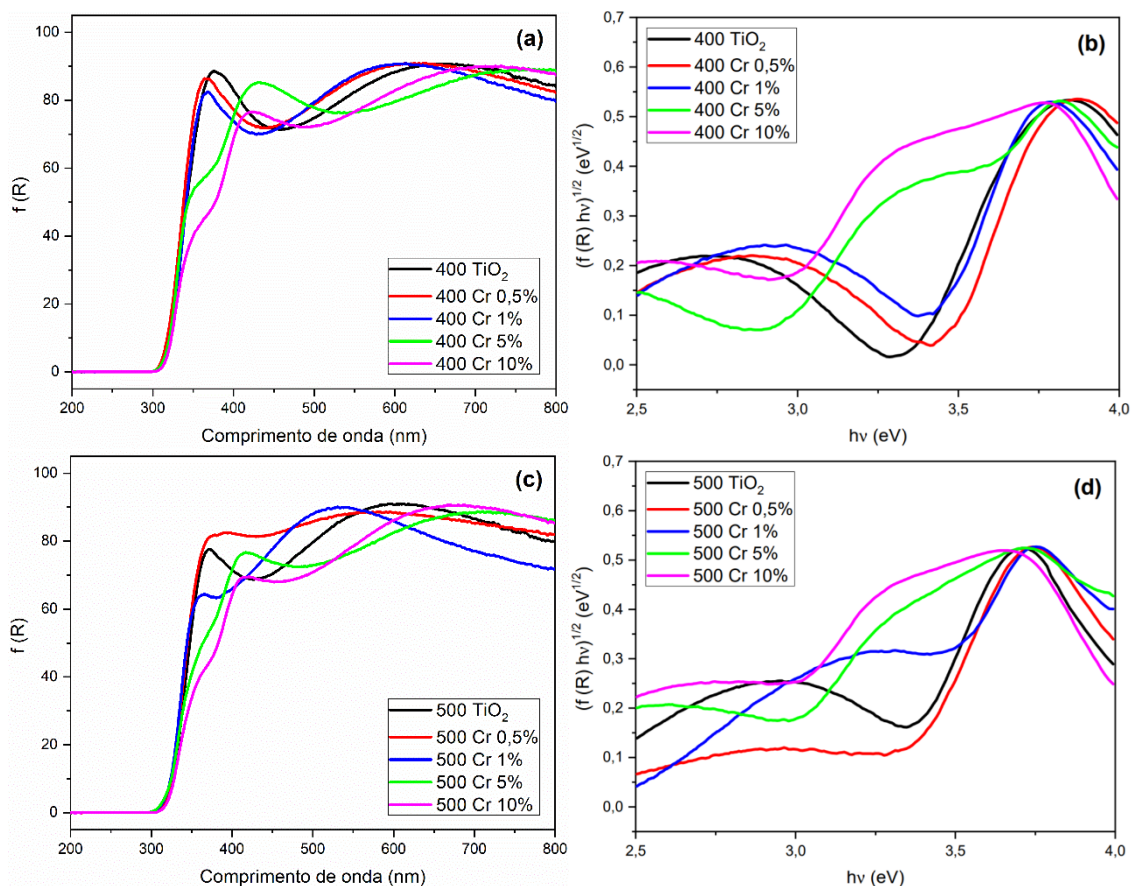
Em seguida, realizou-se a caracterização óptica dos filmes preparados, por meio das análises de espectroscopia na região do UV-vis, espectroscopia de reflectância difusa e elipsometria espectroscópica. A Figura 32 apresenta os espectros de UV-vis para os filmes modificados com  $\text{CrCl}_3$  nas diferentes concentrações e calcinados a 500 °C.



**Figura 32.** Espectros de UV-vis (à esquerda) e curvas de Tauc construídas (à direita) para os diferentes filmes finos modificados com  $\text{CrCl}_3$  e calcinados a  $500^\circ\text{C}$ .

Nesses espectros, além da ocorrência das franjas de interferência, que é relativa à espessura das amostras, observa-se que há uma significativa absorção de radiação na região de 300-400 nm e, para as amostras contendo maiores concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$ , essa absorção pode ser desmembrada em duas. À medida em que se aumenta a concentração do sal de cromo adicionado, as características ópticas dos filmes vão sofrendo significativas variações. Amostras com menores concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$  apresentaram variações pouco expressivas de suas propriedades ópticas, quando submetidas à modificação com  $\text{CrCl}_3$ . Já para os filmes contendo concentrações superiores a 5% mol de Cr, as modificações nas propriedades ópticas são mais evidentes. Além da absorção na região do UV, característica de filmes de  $\text{TiO}_2$ , observa-se também uma absorção mais próxima à região do visível, que pode ser relacionada a presença de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que apresenta valor de *band gap* óptico mais baixo (2,7-2,9 eV).

Já os espectros de reflectância difusa para as amostras modificadas com sal de cromo estão apresentados na Figura 33.



**Figura 33.** Espectros de reflectância difusa (à esquerda) e curvas de Tauc construídas (à direita) para os diferentes filmes finos modificados com  $\text{CrCl}_3$ .

Esses espectros seguem o mesmo comportamento observado para os espectros de UV-vis (modo transmitância): as propriedades ópticas dos filmes são modificadas com a inserção de  $\text{Cr}^{3+}$  no sistema. Para as amostras contendo 5 e 10% mol de  $\text{Cr}^{3+}$ , são observados dois eventos de absorção: um na região do UV, e outro mais próximo do visível.

Avaliando os valores de *band gap* óptico determinados para essas amostras (Tabela 6), observa-se que a modificação dos filmes de  $\text{TiO}_2$  leva a uma variação na estrutura de bandas do material final. Além disso, o aumento da concentração de  $\text{Cr}^{3+}$  adicionado tem como consequência a diminuição dos valores de *band gap*, comportamento que pode ser atribuído a formação de rutilo ou de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na estrutura dos filmes. Esse resultado é corroborado pelo estudo de Bsiri e colaboradores (2016), que também observaram a diminuição dos valores de *band gap* de filmes de  $\text{TiO}_2$  modificados com íons Cr para 2,7-2,9 eV, como uma consequência da formação de óxido de cromo na estrutura das amostras [BSIRI *et al*, 2016]. É importante ressaltar que por mais que sejam observadas duas regiões de absorção nos espectros tanto de UV-vis quanto de reflectância difusa para as amostras contendo 5 e 10% mol de Cr, foi possível determinar apenas um valor de *band gap* óptico para cada amostra, por meio desta técnica. Isso porque não foi possível distinguir essas duas transições separadamente nos gráficos de  $(f(R)hv)^{1/2} \times hv$ .

**Tabela 6.** Valores de *band gap* óptico de filmes de TiO<sub>2</sub> puro e modificados com CrCl<sub>3</sub>.

| <b>Amostra</b>       | <b>Band gap (eV)</b> |
|----------------------|----------------------|
| 500 TiO <sub>2</sub> | 3,30(2)              |
| 500 Cr 0,5%          | 3,31(6)              |
| 500 Cr 1%            | 3,25(7)              |
| 500 Cr 5%            | 2,84(1)              |
| 500 Cr 10%           | 2,75(0)              |

Foram realizadas também medidas de elipsometria, a fim de determinar propriedades ópticas e eletrônicas dos filmes finos de TiO<sub>2</sub> modificados ou não com CrCl<sub>3</sub>. A Tabela 7 traz os dados obtidos de espessura, *band gap* e MSE para filmes de TiO<sub>2</sub> sem modificação.

**Tabela 7.** Dados obtidos por elipsometria para filmes de TiO<sub>2</sub> puro.

| <b>Amostra</b>       | <b>Espessura (nm)</b> | <b>Band gap (eV)</b> | <b>MSE</b> |
|----------------------|-----------------------|----------------------|------------|
| 100 TiO <sub>2</sub> | 175,21 ± 0,02         | 3,457 ± 0,002        | 3,431      |
| 200 TiO <sub>2</sub> | 155,63 ± 0,03         | 3,467 ± 0,002        | 5,391      |
| 300 TiO <sub>2</sub> | 145,72 ± 0,02         | 3,445 ± 0,002        | 3,860      |
| 400 TiO <sub>2</sub> | 146,30 ± 0,03         | 3,409 ± 0,002        | 4,683      |
| 500 TiO <sub>2</sub> | 133,29 ± 0,14         | 3,305 ± 0,002        | 2,849      |

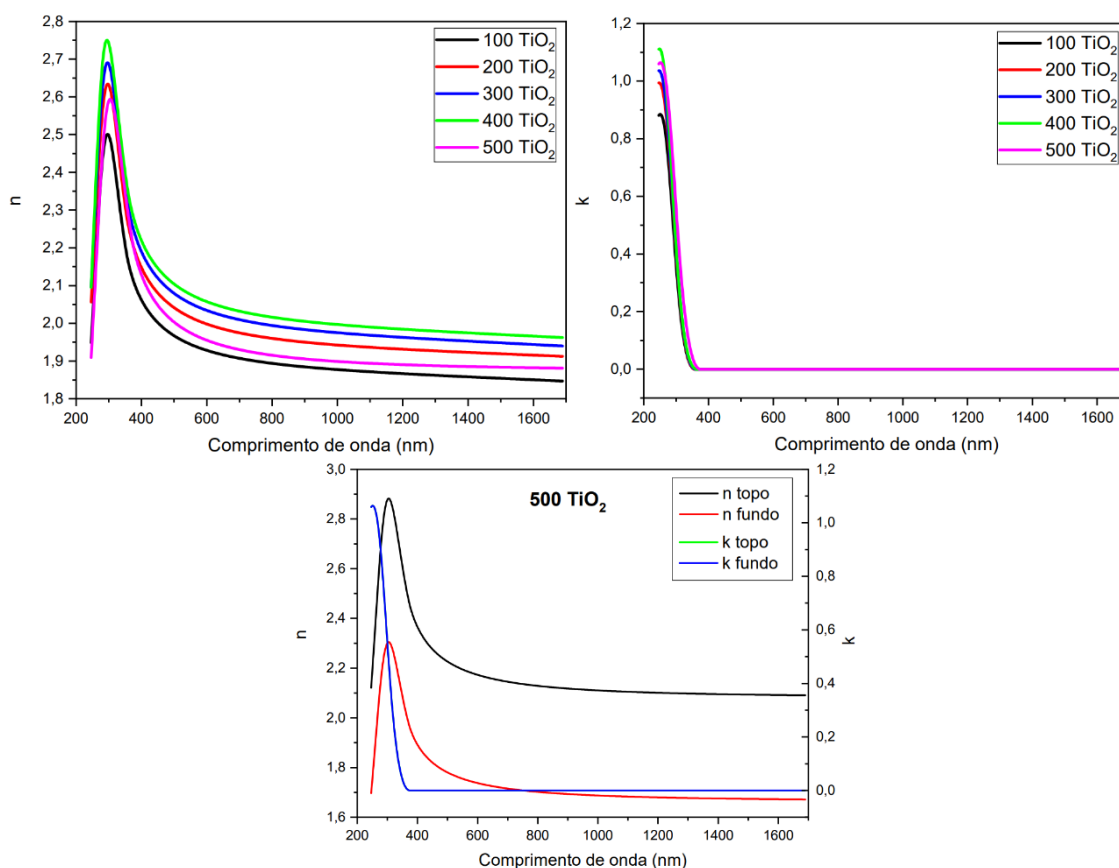
O MSE representa o erro relacionado ao tratamento dos dados obtidos, indicando a qualidade do ajuste entre a modelagem matemática proposta e os espectros de  $\Psi$  e  $\Delta$  adquiridos nas medidas. Como nesse caso o cálculo do MSE foi feito em função de N, C e S, considera-se aceitável que esse valor esteja abaixo de 10, embora esse limite dependa da complexidade da amostra [GOMES, 2017].

O modelo escolhido no tratamento desses dados foi o de Tauc-Lorentz, que se mostrou bastante adequado, considerando os valores de MSE obtidos. Foi necessário utilizar também o recurso de não-homogeneidade nos tratamentos, indicando nesse caso que a densidade dos filmes varia ao longo de suas espessuras. Esse já é um comportamento esperado, uma vez que, além do processo sol-gel levar a formação de filmes porosos, um maior número de camadas contribui com um gradiente de porosidade [GOMES, 2017]. A amostra 500 TiO<sub>2</sub> se mostrou a mais complexa, sendo necessário em sua análise a utilização do modelo de Tauc-Lorentz combinado ao “EMA-coupled”, que consiste em um modelo contendo, além do substrato, uma camada referente ao filme fino em si e outra imediatamente acima, que simula a rugosidade do filme. Essa camada referente à rugosidade é constituída de uma mistura entre o material que compõe o filme e 50% de poros.

Nota-se que a espessura das amostras tende a diminuir com o aumento da temperatura de calcinação, o que pode ser justificado pela densificação dos filmes

relacionada à perda de matéria orgânica e cristalização. Além disso, o valor de *band gap* das amostras começa a apresentar diminuições significativas a partir de 400 °C, que pode ser explicado pela formação da fase cristalina anatásio do TiO<sub>2</sub> a partir dessa temperatura, concordando com resultados de DRX.

A Figura 34 apresenta os espectros das constantes ópticas *n* e *k* (índice de refração e coeficiente de extinção, respectivamente) para os filmes finos de TiO<sub>2</sub> puro calcinados a diferentes temperaturas.



**Figura 34.** Espectros de *n* e *k* para filmes finos de TiO<sub>2</sub> calcinados a diferentes temperaturas.

Considerando um mesmo comprimento de onda, observa-se nesses espectros que à medida em que a temperatura de calcinação aumenta, os valores de índice de refração também aumentam, o que implica que o material está se densificando. Apenas a amostra calcinada a 500 °C não segue essa tendência, o que pode indicar uma possível difusão de átomos de silício provenientes do substrato para o filme, levando a uma diminuição nos valores de *n* do material final, já que os valores de *n* para SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> são, respectivamente, 1,4 e 2,5. Foi observado que ao expor esse tipo de substrato a temperaturas mais elevadas (em torno de 600 °C), esse se apresenta instável, sofrendo algumas deformações e comprometendo significativamente aspectos estruturais do filme. Habibi e colaboradores (2007) avaliaram o efeito da temperatura de calcinação em algumas propriedades de filmes finos de TiO<sub>2</sub> e também relataram que os substratos de vidro utilizados por eles só apresentavam resistência térmica até 550 °C [HABIBI *et al*, 2007]. Assim, é possível que já em temperaturas como 500 °C essa instabilidade térmica do substrato comece a se mostrar, mesmo que de forma sutil: alguns átomos

de silício que compõem a interface substrato-filme podem estar se misturando com a porção do filme de TiO<sub>2</sub> que está mais próxima ao substrato, fazendo com que o índice de refração do material final diminua. Essa hipótese é corroborada pela análise dos valores de *n* ao longo da espessura da amostra 500 TiO<sub>2</sub> (Figura 34), que indica que mais próximo do substrato (fundo), o filme apresenta índice de refração bem menor do que em regiões mais próximas da superfície (topo). Yu e colaboradores (2003), ao preparar filmes finos de TiO<sub>2</sub> via deposição em fase líquida utilizando substratos de quartzo, também observaram a difusão de Si da superfície do substrato para os filmes finos, quando esses eram calcinados a temperaturas de 700 °C ou superiores [YU *et al*, 2003].

Já o coeficiente de extinção está relacionado com a absorção de luz do material, e os espectros relacionados a esse parâmetro óptico indicam que aumentos na temperatura de calcinação levam a aumentos na absorção. Como o material está se tornando mais cristalino com o aumento da temperatura, a sua capacidade fotocatalítica também aumenta, o que explica esse aumento na absorção. Isso porque com o aumento da cristalinidade, há um ganho na rugosidade dos filmes devido ao crescimento das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, que leva a aumentos na área superficial ativa. Além disso, nas temperaturas avaliadas, observa-se um aumento da fase anatásio, que é a fase mais fotoativa do dióxido de titânio [HABIBI *et al*, 2007]. Assim, com uma maior absorção de luz, maior quantidade de transições eletrônicas fundamentais na fotocatalise podem ocorrer.

Os dados de espessura, *band gap* e MSE obtidos para as amostras modificadas com o sal de cromo estão dispostos na Tabela 8.

**Tabela 8.** Dados obtidos por elipsometria para diferentes filmes de TiO<sub>2</sub> modificados com CrCl<sub>3</sub>.

| Amostra     | Espessura (nm) | Band gap (eV)                  | MSE    |
|-------------|----------------|--------------------------------|--------|
| 400 Cr 0,5% | 157,81 ± 0,04  | 3,384 ± 0,003                  | 6,263  |
| 400 Cr 1%   | 147,79 ± 0,85  | 3,297 ± 0,003                  | 5,102  |
| 400 Cr 5%   | 204,16 ± 0,11  | 2,700 ± 0,039<br>3,354 ± 0,040 | 14,892 |
| 400 Cr 10%  | 182,46 ± 0,02  | 2,538 ± 0,020<br>3,512 ± 0,004 | 3,089  |

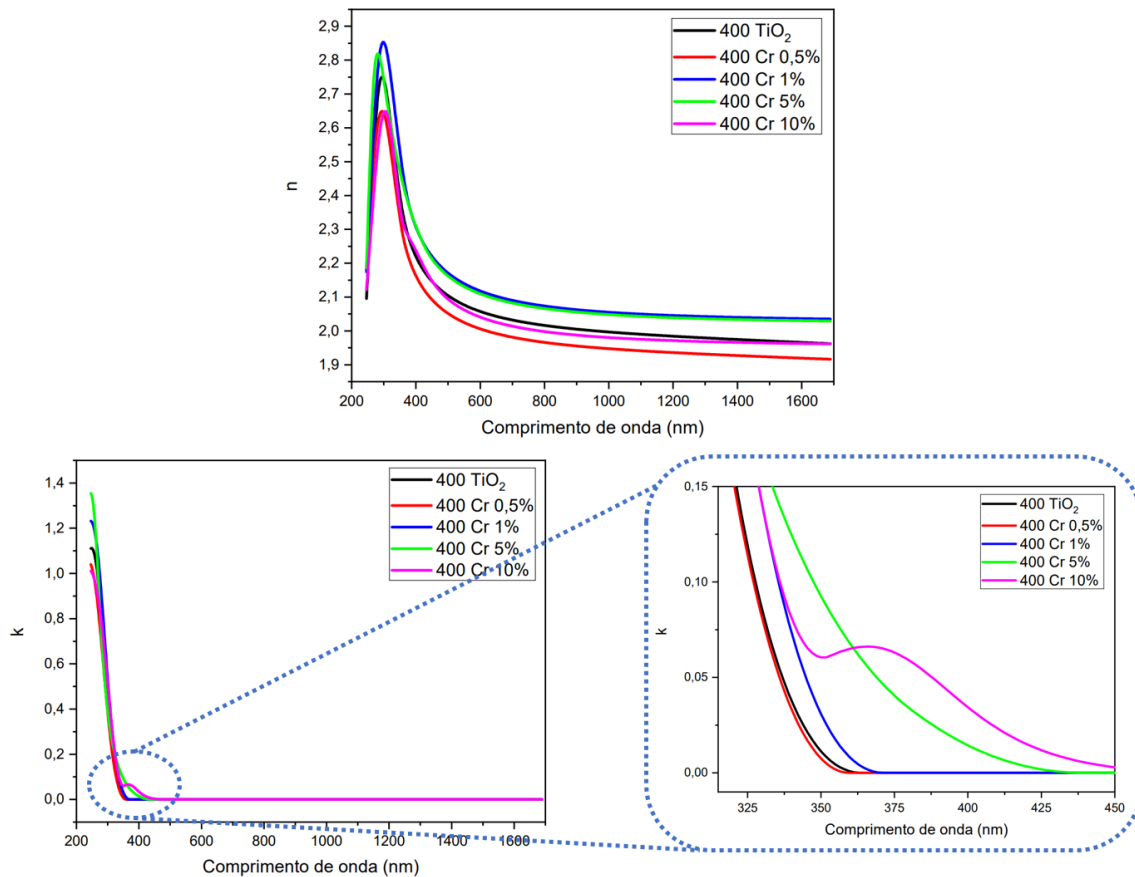
O modelo escolhido para o tratamento dessas análises também foi o de Tauc-Lorentz e, considerando os valores de MSE obtidos, os ajustes se mostraram satisfatórios. Nota-se que os valores de MSE são um pouco mais altos se comparados às amostras de TiO<sub>2</sub> puro. Esse é um comportamento natural, principalmente para os filmes contendo maiores concentrações de Cr<sup>3+</sup>, devido à maior complexidade desses. Também foi necessário a utilização dos recursos de gradiente de porosidade, EMA-coupled e não homogeneidade de espessura para que os modelos fossem adequadamente ajustados.

À medida que se aumenta a concentração de Cr<sup>3+</sup> no sistema, nota-se que a espessura também sofre variações. Bsiri e colaboradores (2016) observaram uma

diminuição na espessura de seus filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados com íons de cromo à medida que se aumentava a concentração desse metal no sistema. Os autores atribuíram esse comportamento à variação de densidade dos filmes, além da formação de pequenas partículas da fase rutilo, observada em suas amostras [BSIRI *et al*, 2016]. Um comportamento análogo pode estar ocorrendo com nossas amostras. A espessura diminui com o aumento da concentração de íons cromo, mas para as amostras com maiores concentrações desse metal (5 e 10% mol), há um aumento considerável. Isso deve ser devido ao crescimento das nanopartículas de óxido de cromo, cuja presença se mostrou mais evidente nessas mais altas concentrações.

Com relação aos valores de *band gap*, observa-se uma diminuição com o aumento da concentração de  $\text{Cr}^{3+}$ , comportamento que também é relatado em outros trabalhos [BSIRI *et al*, 2016] e é corroborado pelas medidas de reflectância difusa. Essa ocorrência pode ser atribuída à formação de rutilo e óxido de cromo no sistema, principalmente nas amostras com 5 e 10% mol de Cr que, devido à presença desse óxido, passaram a apresentar duas regiões de absorção de radiação: uma na faixa do visível, e outra na região do ultravioleta. A amostra 400 Cr 5% foi a que se mostrou mais complexa no tratamento dos dados, especialmente no ajuste dos parâmetros relacionados ao *band gap*. Essa amostra apresentou duas regiões de absorção de energia, mas que não puderam ser completamente distinguidas. Isso porque nessa amostra as duas transições eletrônicas parecem ocorrer em comprimentos de onda próximos, fazendo com que as regiões de absorção de energia se sobreponham. Essa dificuldade não foi enfrentada na análise da amostra 400 Cr 10%, que apresentou duas regiões de absorção distintas, o que nos leva a crer que a sobreposição das regiões de absorção na amostra contendo 5% mol de Cr é devido à baixa concentração de nanopartículas de óxido de cromo formadas nessa amostra.

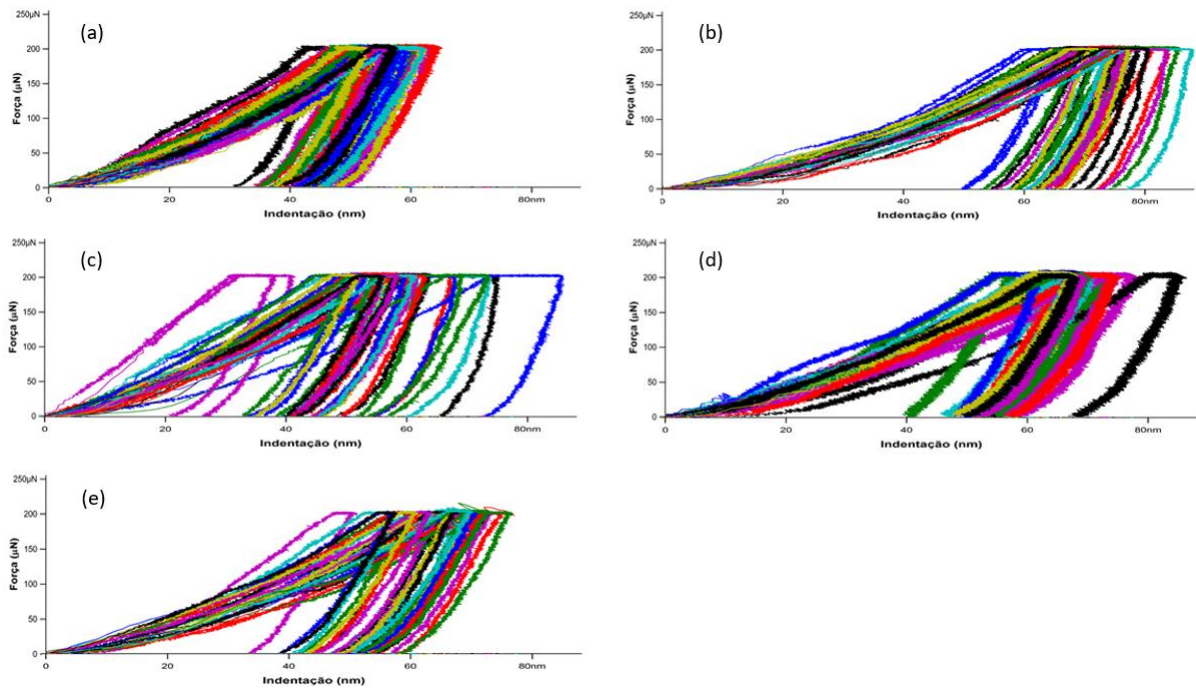
Os espectros de *n* e *k* referentes aos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados com  $\text{CrCl}_3$  e calcinados a 400 °C estão mostrados na Figura 35.



**Figura 35.** Espectros de  $n$  e  $k$  para filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados com diferentes concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$  e calcinados a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

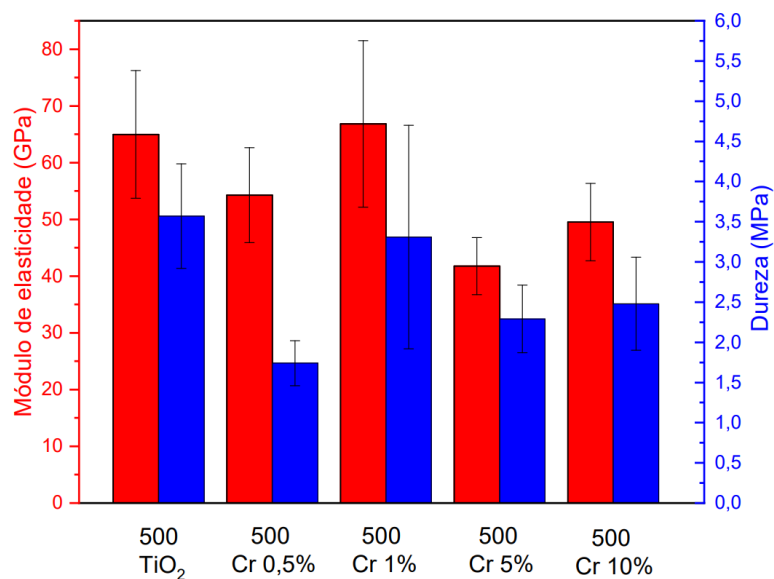
Nesses espectros, observa-se que o aumento da concentração de  $\text{Cr}^{3+}$  leva a variações no índice de refração dos filmes finos, mas sem que um comportamento linear seja observado. Essas variações estão relacionadas às alterações nas espessuras  $e$ , portanto, nas densidades dos filmes, conforme discutido anteriormente e corroborado pelo trabalho de Bsiri e colaboradores [BSIRI *et al*, 2016]. Já com relação aos valores de coeficiente de extinção, observa-se que à medida em que a quantidade de  $\text{Cr}^{3+}$  adicionada ao sistema aumenta, há a crescente ocorrência de uma absorção de energia em comprimentos de onda mais próximos da região do visível, sendo que para a amostra 400 Cr 10% a absorção de energia nessa região é mais definida. Esse comportamento pode ser também relacionado à formação de óxido de cromo no sistema.

A caracterização por nanoindentação dos filmes finos modificados com  $\text{CrCl}_3$  também foi realizada, de modo a avaliar algumas propriedades mecânicas desses recobrimentos. Na Figura 36 estão apresentadas as curvas força-deslocamento obtidas, enquanto que os valores médios para cada uma das propriedades estudadas estão apresentados na Figura 37.



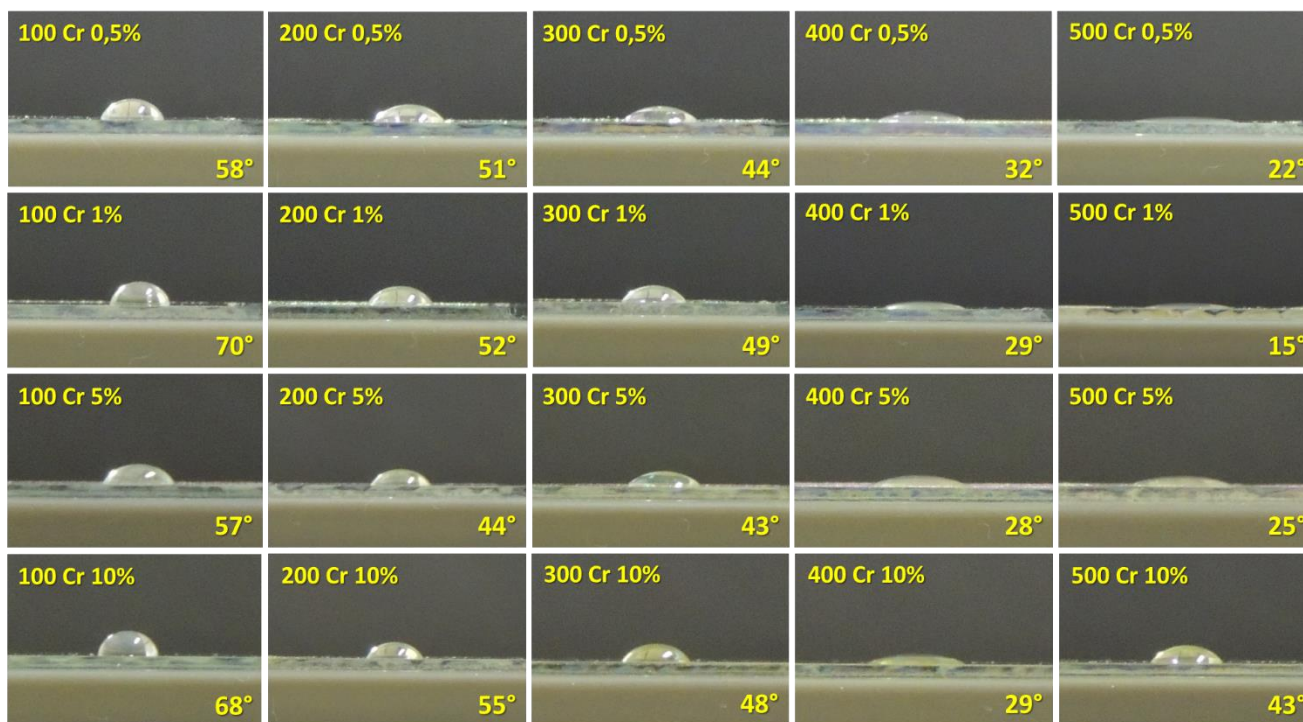
**Figura 36.** Curvas de nanoindentação para as amostras (a) 500 TiO<sub>2</sub>; (b) 500 Cr 0,5%; (c) 500 Cr 1%; (d) 500 Cr 5% e (e) 500 Cr 10%.

Observa-se que, após a modificação dos filmes finos com Cr<sup>3+</sup>, as curvas força-deslocamento não se mostraram muito homogêneas entre as indentações realizadas, principalmente para a amostra 500 Cr 1%, o que indica que a adição de Cr<sup>3+</sup> ao sistema gerou regiões com resposta mecânica distintas ao longo das amostras, e concorda com os resultados obtidos por MET. Observa-se também que tanto o módulo de elasticidade quanto a dureza sofreram variações expressivas com a modificação com Cr<sup>3+</sup> (Figura 37). O módulo de elasticidade é um indicativo da rigidez do material, e está relacionado à sua deformação elástica, enquanto que a dureza representa a resistência do material à deformação plástica [CALLISTER JR., 2008]. Essas variações nas propriedades mecânicas estudadas podem ser relacionadas às densidades das amostras. Gaillard e colaboradores (2009) avaliaram as medidas de nanoindentação de filmes finos de TiO<sub>2</sub> de diferentes microestruturas e observaram que amostras mais porosas apresentaram mais baixos valores de módulo de elasticidade e dureza [GAILLARD *et al*, 2009], já que esses poros podem se comportar como defeitos estruturais. Como discutido anteriormente nas análises de elipsometria, a medida em que se aumenta a concentração de Cr<sup>3+</sup> no sistema, um aumento na densidade dos filmes é observado. Com maiores concentrações de Cr (5 e 10%), há a presença mais evidente de nanopartículas de óxido de cromo, que fazem com que o comportamento das amostras desse sistema não seja linear.



**Figura 37.** Dados obtidos por nanoindentação para diferentes filmes de TiO<sub>2</sub> puro e modificados com Cr<sup>3+</sup>.

Análises de teste de gota também foram realizadas, a fim de avaliar a molhabilidade dos filmes modificados com Cr<sup>3+</sup> em diferentes concentrações e temperaturas de calcinação. Imagens representativas desse teste estão apresentadas na Figura 38.

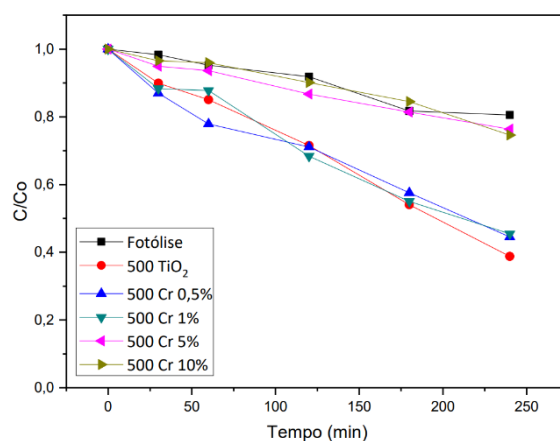


**Figura 38.** Ângulos de contato entre uma gota de água destilada e a superfície de diferentes filmes finos modificados com CrCl<sub>3</sub>.

Nessas imagens, observa-se que o aumento da temperatura de calcinação na maioria dos casos leva a diminuições nos valores de ângulo de contato, o que é esperado. Isso porque a maiores temperaturas de calcinação o filme fino passa de uma

fase amorfa para cristalina, com a formação, nesse caso, da fase anatásio, que apresenta comportamento bastante hidrofílico [FUJISHIMA *et al*, 2008]. Porém, a amostra 500 Cr 10% não seguiu essa tendência. Além disso, nota-se que os valores de ângulo de contato variam com o aumento da concentração de  $\text{Cr}^{3+}$ , porém, sem seguir um comportamento linear. Essa imprevisibilidade nos ângulos de contato pode ser devido à combinação de diversos fatores que apresentam influência na molhabilidade dos filmes, mas que nesse caso não tem um comportamento linear: a rugosidade da superfície e a composição da amostra, relacionado tanto a presença de rutilo ou  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  quanto a porcentagem de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  anatásio na composição do material final.

A Figura 39 apresenta os resultados referentes aos testes fotocatalíticos dos diferentes filmes finos modificados com  $\text{CrCl}_3$ , realizados envolvendo exposição à radiação na região do UV-C.



**Figura 39.** Taxa de fotobranqueamento de solução de rodamina B na presença de diferentes filmes modificados com  $\text{CrCl}_3$ , com exposição à radiação UV-C.

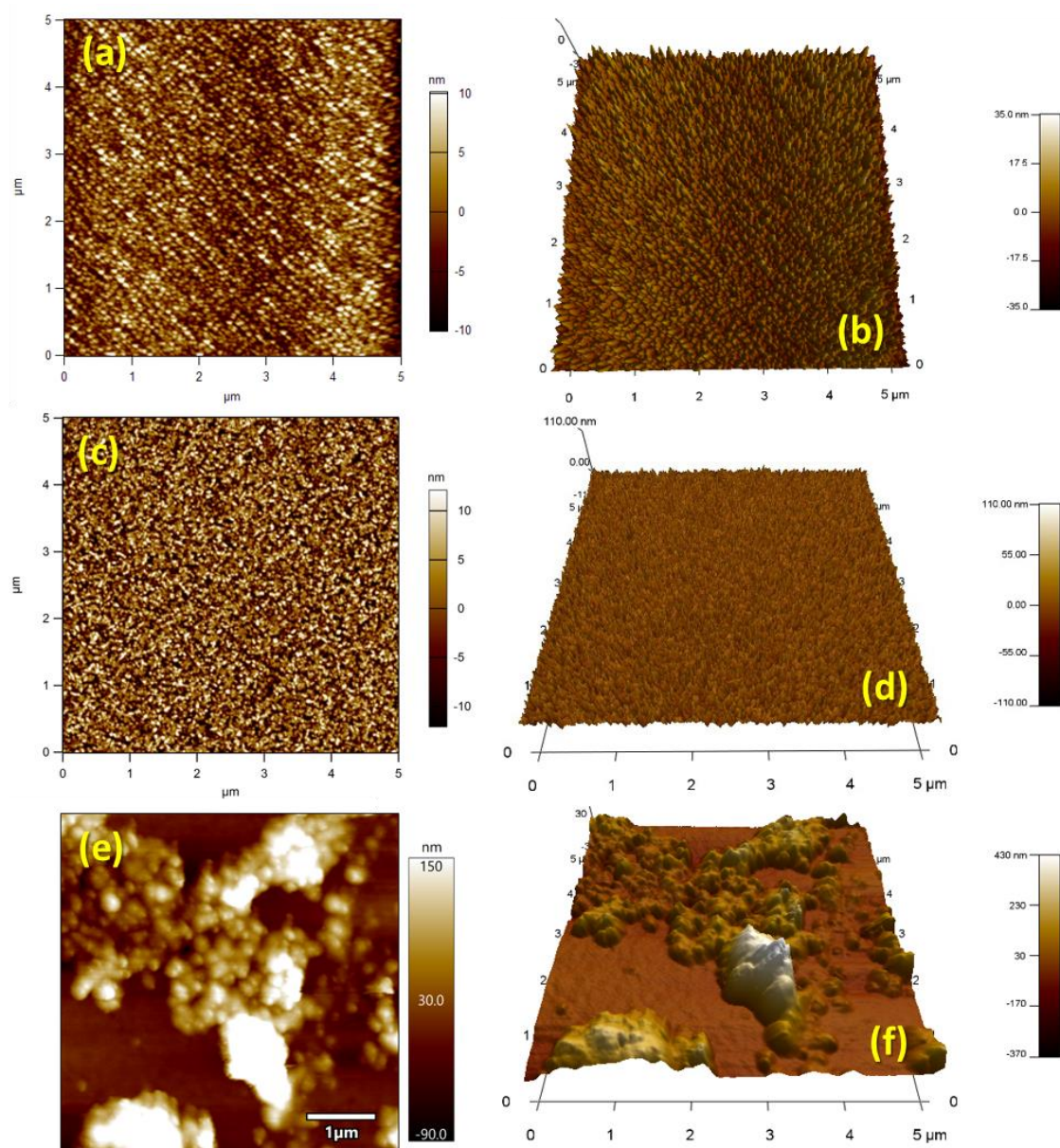
Observou-se que as amostras modificadas com  $\text{CrCl}_3$  contendo menores concentrações de íons  $\text{Cr}^{3+}$  (500 Cr 0,5% e 500 Cr 1%) não apresentaram uma variação significativa quanto à sua atividade fotocatalítica, se comparados ao filme de  $\text{TiO}_2$  sem modificação. Já as amostras contendo concentrações de íons Cr mais altas (500 Cr 5%; 500 Cr 10% e 500 Cr 15%) tiveram sua capacidade fotocatalítica reduzida, quando expostas à radiação UV-C. Esse comportamento pode ser devido à alteração na faixa de energia eletromagnética que esses materiais são capazes de absorver, conforme previamente discutido nas análises por espectroscopia de reflectância difusa e elipsometria. De todo modo, esse comportamento precisa ser melhor investigado com ensaios de avaliação da atividade fotocatalítica dessas amostras em luz visível.

Estudos mais detalhados sobre a atividade fotocatalítica, tanto em luz UV quanto em luz visível, dos filmes preparados estavam previstos neste trabalho para serem conduzidos durante o período de Doutorado Sanduíche na Queen's University Belfast (Reino Unido), com bolsa concedida pela CAPES. Porém, devido à pandemia envolvendo o SAS-COV-2, o estágio sanduíche foi suspenso e esse tipo de estudo teve de ser adiado para trabalhos futuros.

### 5.2.2 Filmes finos de TiO<sub>2</sub> modificados conjuntamente com CrCl<sub>3</sub> e agente hidrofóbico

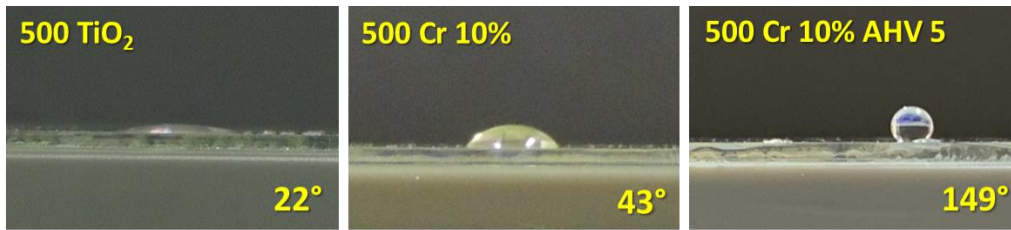
Para este sistema de filmes finos de TiO<sub>2</sub> modificados com íons de Cr, foram preparadas também amostras de TiO<sub>2</sub> modificadas conjuntamente com CrCl<sub>3</sub> e um agente hidrofóbico, visando a obtenção de recobrimentos capazes de absorver radiação eletromagnética na região do visível e que também apresentem um comportamento hidrofóbico. Após o teste de várias combinações de formulações para a preparação desse tipo de recobrimento (Apêndice C), a formulação que se mostrou mais adequada para o objetivo proposto foi a que envolveu a preparação de um filme de TiO<sub>2</sub> modificado conjuntamente com CrCl<sub>3</sub>, numa concentração de 10% mol de Cr, e polidimetilsiloxano com terminação vinílica (AHV), numa concentração de 5 mmol. Essa amostra preparada foi denominada como “500 Cr 10% AHV 5”, cujas caracterizações quanto à morfologia, molhabilidade e atividade fotocatalítica dessa superfície estão apresentadas abaixo.

De modo a avaliar a influência desse tipo de modificação nas propriedades de topografia e rugosidade dos recobrimentos preparados nesta etapa, análises por AFM foram realizadas, e as imagens obtidas estão apresentadas na Figura 40. Observa-se que a modificação conjunta com CrCl<sub>3</sub> e AHV levou a uma considerável alteração na morfologia dessa superfície, e aumento expressivo na rugosidade. Antes de qualquer modificação, o filme de TiO<sub>2</sub> calcinado a 500 °C (Figura 40.a,b) apresentava RMS = 2,30 nm, enquanto que o filme de TiO<sub>2</sub> modificado apenas com CrCl<sub>3</sub> (Figura 40.c,d) apresentou RMS = 5,82 nm, conforme previamente discutido. Já a modificação conjunta com CrCl<sub>3</sub> e AHV levou à formação de grande quantidade de porções com alturas maiores na superfície da amostra 500 Cr 10% AHV 5 (Figura 40.e,f) e RMS = 83,5 nm. Esse aumento considerável na rugosidade é compatível com o comportamento observado nos estudos de funcionalização de filmes de TiO<sub>2</sub> com AHV (seção 5.1), que indica que as porções mais altas formadas de modo heterogêneo na superfície podem ser atribuídas ao agente hidrofóbico adicionado.



**Figura 40.** Imagens de AFM para as amostras (a,b) 500 TiO<sub>2</sub>; (c,d) 500 Cr 10%; (e,f) 500 Cr 10% AHV 5.

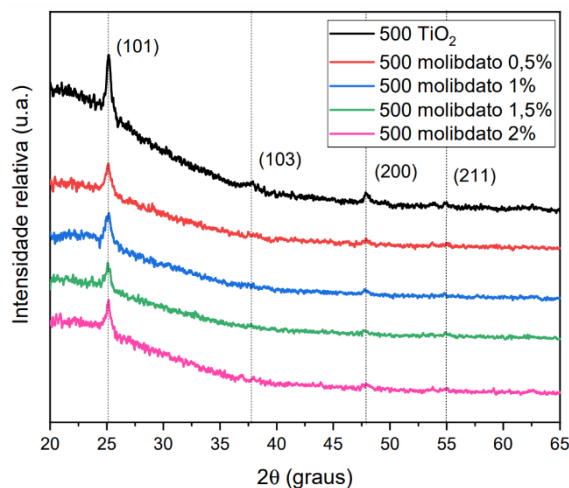
Foi avaliada também a molhabilidade do recobrimento preparado a partir da modificação conjunta com CrCl<sub>3</sub> e AHV, por meio de testes de gota, cujas imagens representativas estão apresentadas na Figura 41. Nesse teste, observou-se que a modificação conjunta com CrCl<sub>3</sub> e AHV ocasionou um aumento expressivo no ângulo de contato entre uma gota de água destilada e a superfície da amostra 500 Cr 10% AHV 5, permitindo-a que apresentasse comportamento superhidrofóbico. Esse comportamento é compatível com os resultados observados por AFM, e pode ser explicado pela formação de estruturas hierárquicas, de diferentes alturas, que permitem uma menor molhabilidade da gota.



**Figura 41.** Ângulos de contato entre uma gota de água destilada e a superfície de diferentes filmes finos modificados com CrCl<sub>3</sub> e AHV.

### 5.3- Filmes finos modificados com íons de Mo

Foi realizada primeiramente a caracterização estrutural, por meio da difração de raios X, dos filmes de  $\text{TiO}_2$  modificados com  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  ou com  $\text{MoCl}_5$ . Os difratogramas referentes às amostras modificadas com  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  e calcinadas a  $500^\circ\text{C}$  estão apresentados na Figura 42.



**Figura 42.** Difratogramas de raios X de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados com  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  e calcinados a  $500^\circ\text{C}$ .

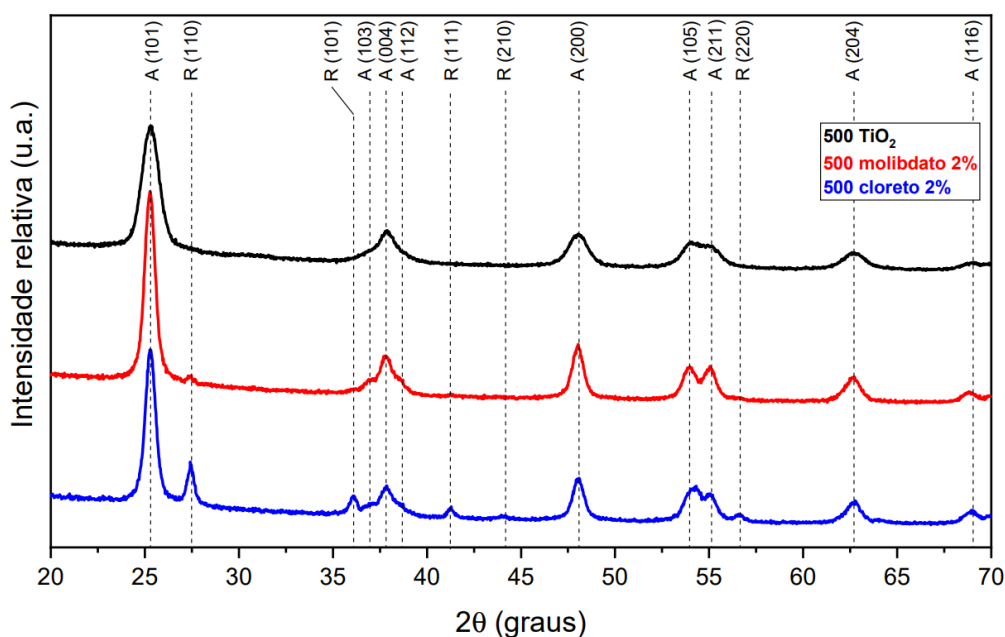
Observa-se que todas as amostras analisadas apresentam cristalinidade, com picos referentes apenas à fase cristalina anatásio do  $\text{TiO}_2$  (PDF n° 4-477). Os difratogramas das amostras modificadas com molibdato de amônio (Figura 42) se mostraram muito semelhantes ao referente à amostra  $500 \text{ TiO}_2$ . Nota-se que o pico relacionado ao plano (101) não sofre deslocamentos com o aumento da concentração desse precursor no sistema. Esse comportamento pode indicar que os íons  $\text{Mo}^{6+}$  adicionados ao sistema podem ter sido incorporados na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$ . Isso porque os valores de raio iônico entre os íons  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  são muito semelhantes (0,075 nm; 0,073 nm e 0,0745 nm, respectivamente) [SHANNON, 1976]. Isso permite a incorporação substitucional de átomos de Mo na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  sem levar a variações expressivas nos parâmetros de rede dos cristais formados no sistema e, portanto, sem que sejam observados deslocamentos dos picos presentes nos difratogramas. Bhattacharyya e colaboradores (2014) avaliaram o impacto da modificação de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com diferentes concentrações de ácido molíbdico e observaram comportamentos similares [BHATTACHARYYA *et al*, 2014].

Já os difratogramas referentes às amostras de filmes de  $\text{TiO}_2$  modificados com cloreto de molibdênio infelizmente não puderam ser obtidos, em função da impossibilidade de acesso ao equipamento, consequência das restrições impostas envolvendo a pandemia do coronavírus.

Considerando apenas o tamanho do raio dos cátions metálicos envolvidos, espera-se que a dopagem substitucional de  $\text{Mo}^{6+}$  ou  $\text{Mo}^{5+}$  não cause alterações significativas na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$ , já que o raio iônico entre esses íons e o  $\text{Ti}^{4+}$  é

semelhante. Porém, a dopagem com esses íons requer uma compensação de cargas na rede cristalina (seja por formação de vacâncias, injeção de oxigênio ou geração de elétrons), podendo levar ou não a distorções de rede, dependendo do caso [CHEN *et al*, 2018]. No caso da modificação com  $\text{MoCl}_5$ , o íon de molibdênio adicionado possivelmente está disponível no sistema como  $\text{Mo}^{5+}$ , o que sugere que sua incorporação na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  leve à formação significativa de vacâncias e, portanto, de defeitos e distorções na rede. Já no caso da modificação com molibdato de amônio, é provável que o íon de molibdênio não esteja disponível no sistema como  $\text{Mo}^{6+}$ , mas sim como  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , o que pode fazer com que a incorporação desse íon durante a formação da rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  ocorra de forma diferente, do ponto de vista da compensação de cargas. Contudo, esse comportamento necessita ser melhor investigado, por análises de DRX dessas amostras em pó, bem como por análises de XPS.

Visando levantar hipóteses para um melhor entendimento dessas questões, as amostras avaliadas neste capítulo foram também preparadas na forma de materiais particulados. Para isso, as soluções sol-gel utilizadas nas deposições dessas amostras foram envelhecidas, até que houvesse a formação de precipitados, que foram posteriormente calcinados em forno, conforme os procedimentos de calcinação empregados para os filmes finos análogos. Após a etapa de calcinação, esses materiais particulados foram então submetidos à análise por DRX de pó, cujos difratogramas estão apresentados na Figura 43.



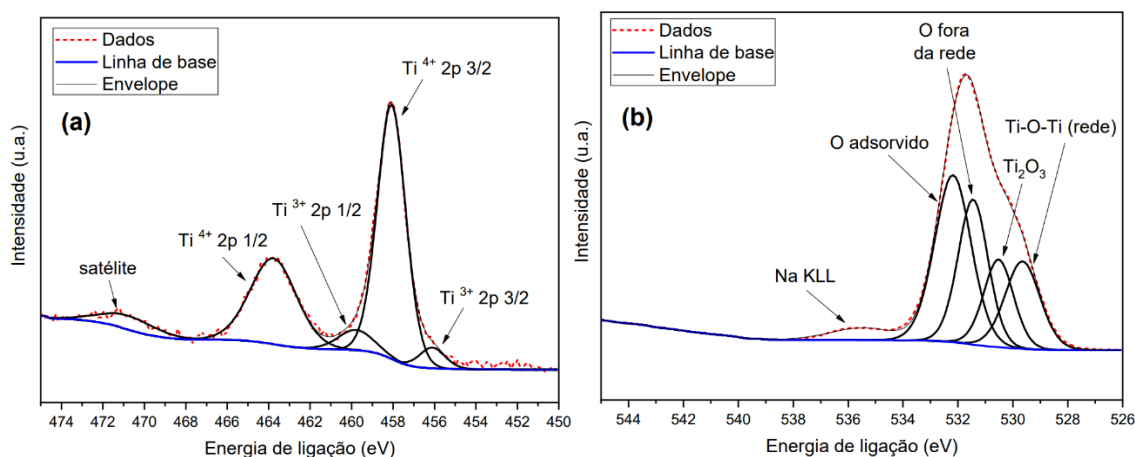
**Figura 43.** Difratogramas de raios X de amostras em pó de  $\text{TiO}_2$  modificados com diferentes precursores de molibdênio e calcinados a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (A =  $\text{TiO}_2$  anatásio; R =  $\text{TiO}_2$  rutilo).

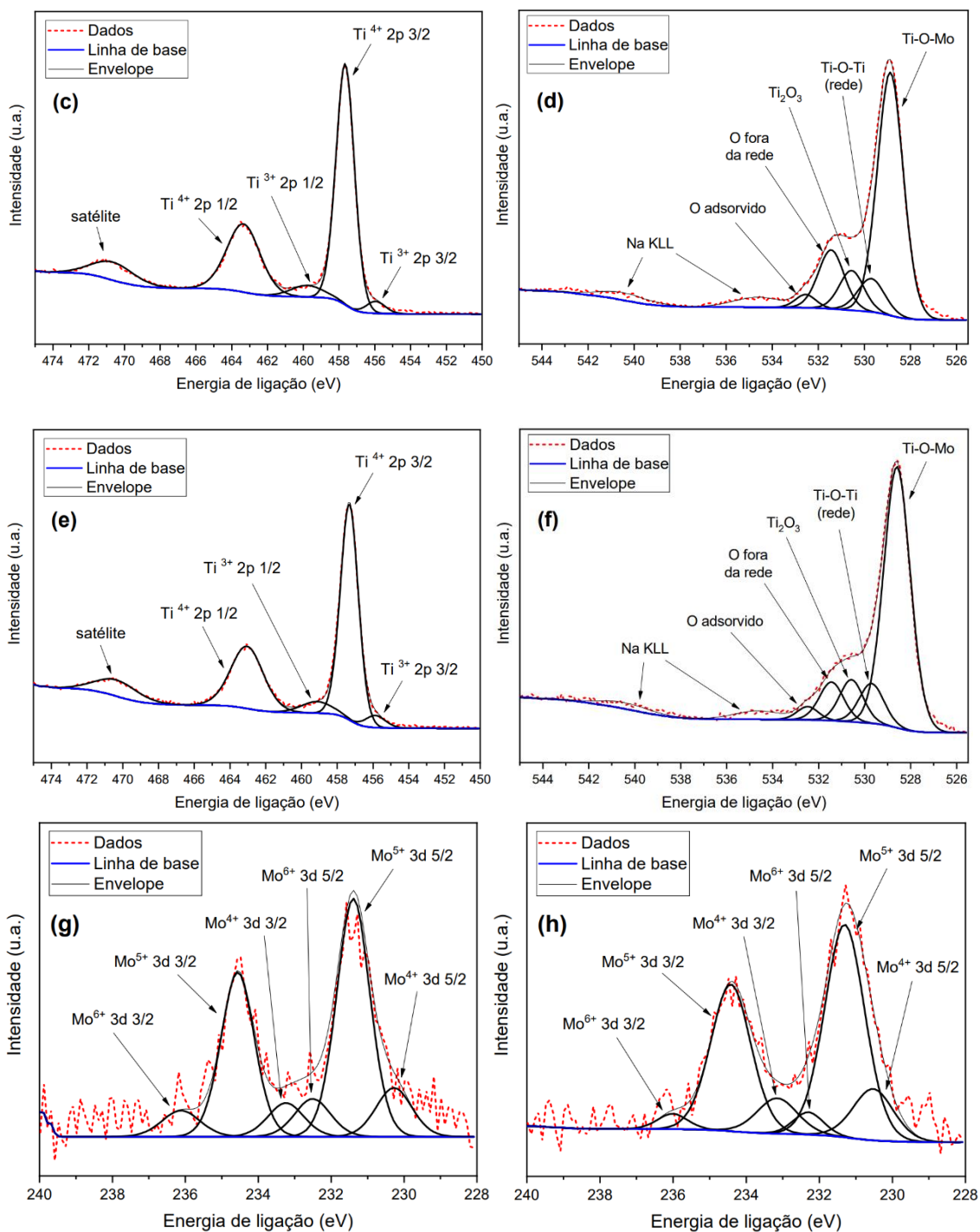
Observa-se para todas as amostras avaliadas a presença de picos que puderam ser indexados como  $\text{TiO}_2$  na fase anatásio (PDF n° 4-477), o que concorda com o observado nos resultados de DRX obtidos para essas amostras em filme. Para as amostras modificadas com os diferentes precursores de molibdênio, nota-se também a presença de picos que podem ser relacionados a planos cristalográficos da fase rutilo do

TiO<sub>2</sub>, especialmente para a amostra 500 cloreto 2%. Para a amostra 500 cloreto 2%, as frações da fase anatásio e rutilo calculadas foram 74% e 26%, respectivamente; enquanto que para a amostra 500 molibdato 2%, foram 94% e 6%, respectivamente. Esse comportamento indica que a modificação do TiO<sub>2</sub> com esses precursores leva a uma transição de fase, de anatásio para rutilo, a temperaturas mais baixas do que o comumente observado [LI & JENA, 2009; DACHILLE *et al*, 1968]. Assim como foi discutido anteriormente para algumas amostras de TiO<sub>2</sub> modificadas com íons de cromo, em capítulo anterior (seção 5.2.1), a transição de fases anatásio-rutilo decorrente da modificação de TiO<sub>2</sub> com metais de transição pode estar relacionada a um estresse na estrutura devido à compensação de cargas necessária, como consequência de uma dopagem Mo-TiO<sub>2</sub> [JUN & LEE, 2010]. Conforme previamente discutido, essa compensação de cargas pode se dar de maneiras diferentes, dependendo do precursor de molibdênio adicionado ao sistema, devido a forma com que esse íon de molibdênio se encontra disponível no meio durante a formação da rede cristalina do TiO<sub>2</sub>. Análises de XPS poderão fornecer informações importantes para um melhor entendimento dos aspectos estruturais envolvendo essas amostras.

Além disso, é importante ressaltar novamente aqui que materiais análogos preparados de diferentes formas (filme fino e pó, por exemplo) não necessariamente apresentam características estruturais coincidentes, mesmo que esses materiais sejam originados de uma mesma solução sol-gel precursora. Contudo, a estratégia de investigação da estrutura de pós teve como finalidade apenas servir como um direcionamento na construção de hipóteses para a elucidação estrutural dos filmes finos análogos, hipóteses essas que devem ser devidamente confirmadas por outros tipos de caracterizações dos filmes finos.

A caracterização estrutural desses filmes foi também estudada por meio de análises por XPS, de modo a avaliar como se deu a interação entre a rede cristalina dos filmes de TiO<sub>2</sub> e os íons de molibdênio adicionados ao sistema. Os espectros de alta resolução dos sinais de fotoemissão de Ti2p, O1s e Mo3d, referentes as amostras 500 TiO<sub>2</sub>, 500 molibdato 2% e 500 cloreto 2%, estão apresentados na Figura 44, enquanto que os valores de energia de ligação e % atômica correspondente a cada pico estão apresentados no Apêndice B.





**Figura 44.** Espectros de Ti2p para as amostras (a) 500 TiO<sub>2</sub>; (c) 500 molibdato 2%; (e) 500 cloreto 2%; Espectros de O1s para as amostras (b) 500 TiO<sub>2</sub>; (d) 500 molibdato 2%; (f) 500 cloreto 2%; Espectro de Mo3d para as amostras (g) 500 molibdato 2%; (h) 500 cloreto 2%.

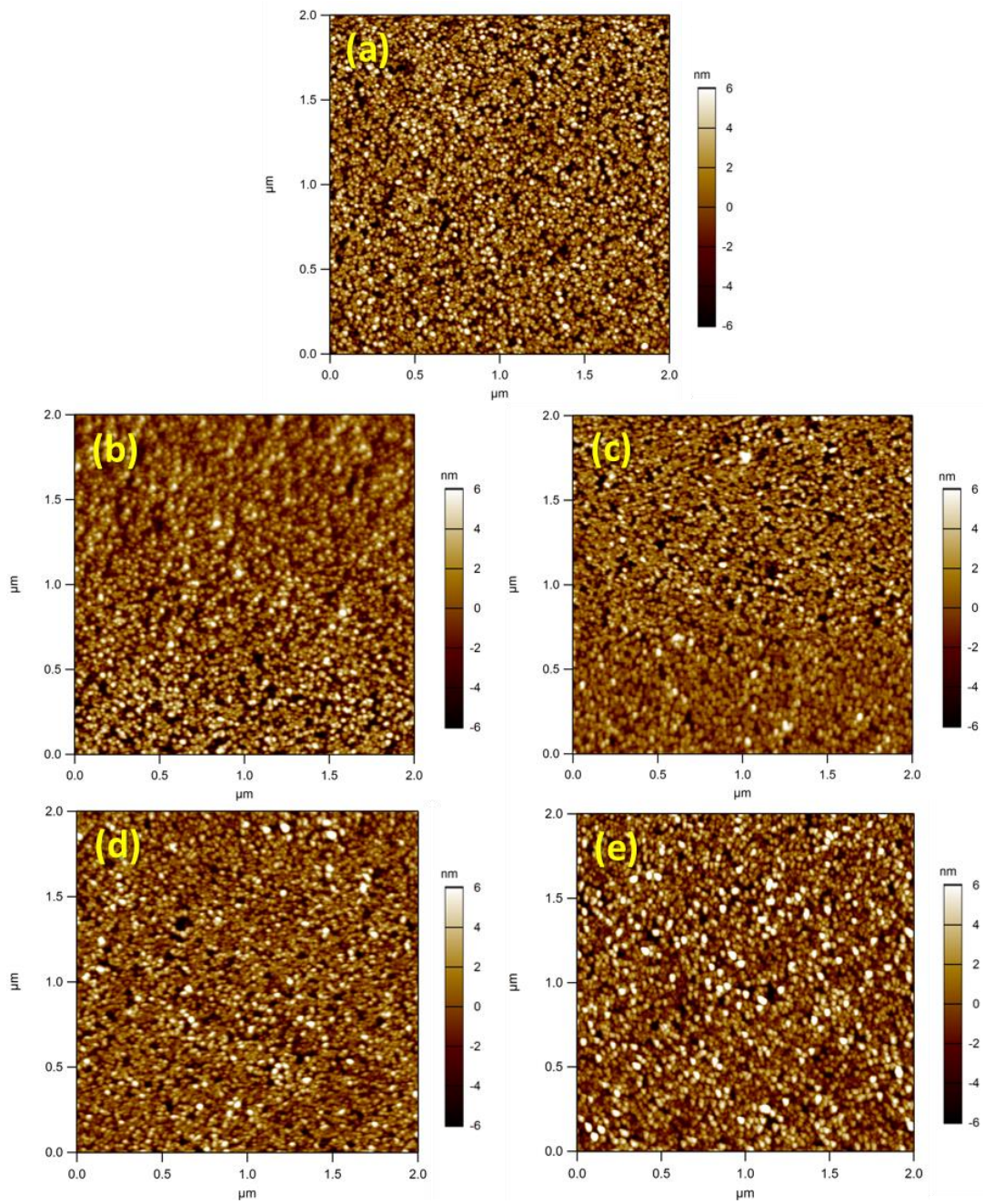
Nota-se que, para todas as amostras avaliadas, foram identificados picos característicos do TiO<sub>2</sub> na fase anatásio. Nos espectros de Ti2p (Figuras 44.a,c,e), observa-se a presença de dupletos relacionados às ligações envolvendo o Ti<sup>4+</sup> na rede do TiO<sub>2</sub> (~458,1 eV e ~463,7 eV), com diferença de energia entre os picos de 5,7 eV, confirmando a presença da fase anatásio nessas amostras [BHARTI *et al*, 2016; BIESINGER *et al*, 2010; WAGNER *et al*, 2003]. Observa-se, porém, que, para as amostras modificadas com algum dos precursores de molibdênio, esses dupletos sofreram um

pequeno deslocamento para menores valores de energia de ligação, se comparado ao TiO<sub>2</sub> sem modificação. Esses deslocamentos de picos, especialmente para a amostra 500 cloreto 2%, indicam que a modificação do sistema com esse tipo de precursor de Mo levou a um decréscimo na estabilidade da rede cristalina do TiO<sub>2</sub>, o que corrobora as análises de DRX para estas amostras em pó. Essa diminuição na estabilidade pode ser devido às dopagens substitucionais e/ou intersticiais, que podem acarretar em distorções na rede cristalina [CHEN *et al*, 2018], conforme previamente discutido. Nesses espectros, também foram identificados picos de fotoemissão característicos de ligações envolvendo o Ti<sup>3+</sup> (~456,0 e ~459,8 eV), além de um pico satélite (~470,6 eV) [BHARTI *et al*, 2016; BIESINGER *et al*, 2010].

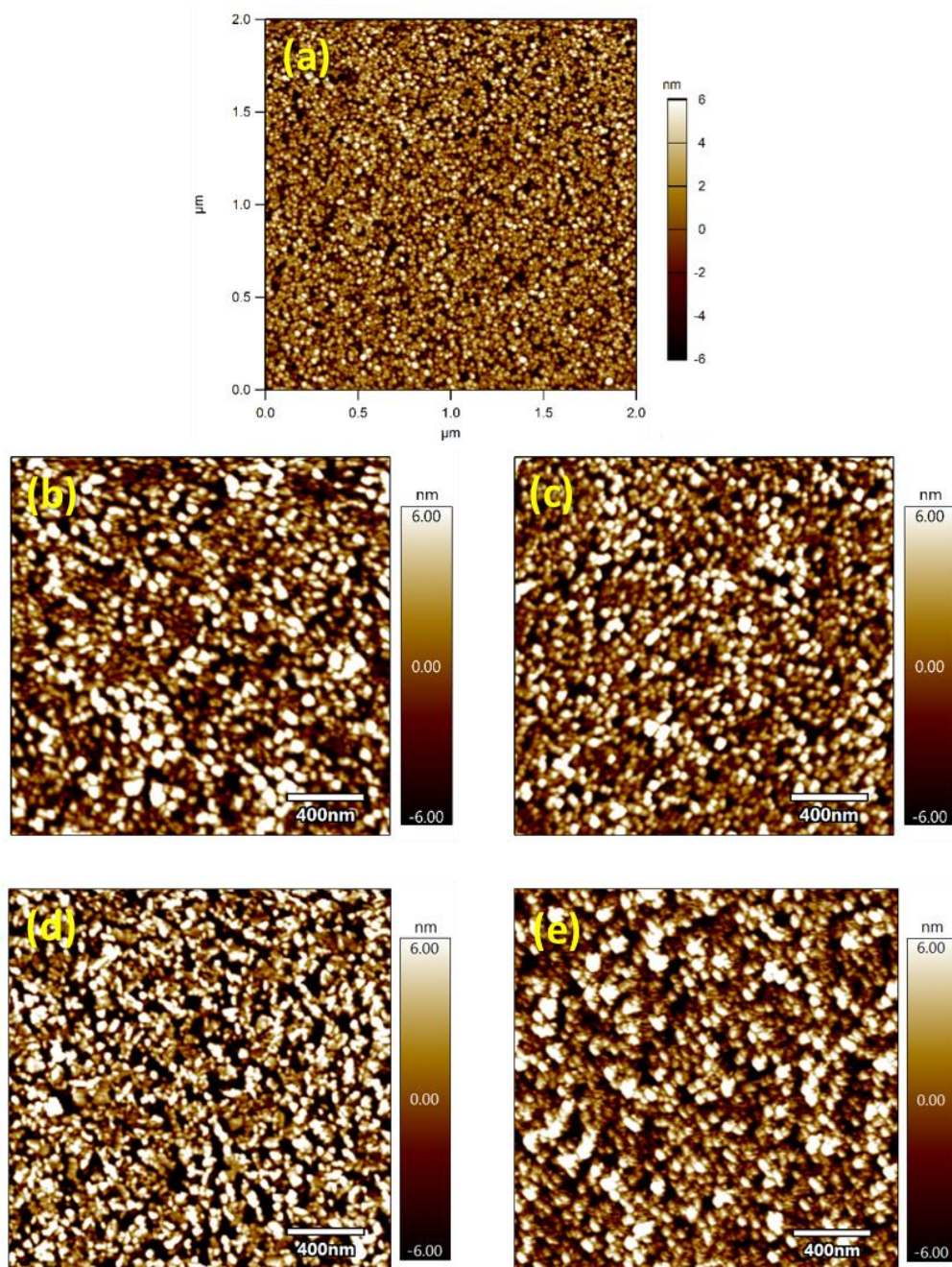
Um comportamento análogo é observado também nos espectros de O1s para essas amostras (Figuras 44.b.d.f): nota-se a presença de picos relacionados às ligações características da rede cristalina do TiO<sub>2</sub> anatásio, além da ocorrência, em menores valores de energia de ligação, de um pico referente às ligações Ti-O-Mo, devido a distorções na rede cristalina decorrentes da dopagem com Mo. Assim, para as amostras modificadas com precursores de molibdênio, puderam ser identificados picos referentes às ligações Ti-O-Mo (528,8 eV) e Ti-O-Ti (529,7 eV), além de pico referente às ligações O-Ti<sup>3+</sup> (~530,6 eV), sinais de fotoemissão relacionados à átomos de oxigênio fora da rede (~531,3 eV), bem como de moléculas de água adsorvidas (~532,2 eV) [BHARTI *et al*, 2016; BIESINGER *et al*, 2010; WAGNER *et al*, 2003]. Ainda nesses espectros, pode-se observar que, dentre as amostras modificadas com precursores de molibdênio, a porcentagem atômica de ligações envolvendo átomos de oxigênio fora da rede cristalina para a amostra 500 molibdato 2% é cerca de 50% maior, se comparado a amostra 500 cloreto 2% (Tabela B3 – Apêndice B). Esse comportamento corrobora a hipótese de que a dopagem de filmes de TiO<sub>2</sub> com diferentes precursores de molibdênio ocorre de maneiras distintas, do ponto de vista da formação da rede cristalina na presença dos dopantes, podendo levar até a diferenças nas propriedades dos filmes formados.

Já nos espectros de Mo3d, observa-se que para ambas as amostras o molibdênio apresenta diferentes estados de oxidação: Mo<sup>4+</sup>, Mo<sup>5+</sup> e Mo<sup>6+</sup> [CHEN *et al*, 2018]; [CUI *et al*, 2017]; [JIANG *et al*, 2019]; [LIU *et al*, 2019]. Nota-se, contudo, que para a amostra 500 molibdato 2% a porcentagem atômica de Mo<sup>6+</sup> é duas vezes maior, se comparada à da amostra 500 cloreto 2% (Tabela B3 – Apêndice B), o que corrobora a hipótese de que os diferentes precursores de molibdênio adicionados ao sistema foram incorporados na rede do TiO<sub>2</sub> de formas distintas.

Foram realizadas também caracterizações morfológicas por meio de análises de AFM, de modo a avaliar a textura e rugosidade da superfície dos filmes preparados. Imagens de AFM para os filmes de TiO<sub>2</sub> modificados com diferentes concentrações de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> estão apresentadas na Figura 45, enquanto que as imagens de AFM para os filmes de TiO<sub>2</sub> modificados com diferentes concentrações de MoCl<sub>5</sub> estão apresentadas na Figura 46.



**Figura 45.** Imagens de AFM das amostras (a) 500  $\text{TiO}_2$ ; (b) 500 molibdato 0,5%, (c) 500 molibdato 1%, (d) 500 molibdato 1,5% e (e) 500 molibdato 2%.



**Figura 46.** Imagens de AFM das amostras (a) 500 TiO<sub>2</sub>; (b) 500 cloreto 0,5%, (c) 500 cloreto 1%, (d) 500 cloreto 1,5% e (e) 500 cloreto 2%.

Avaliando as imagens obtidas por AFM, observa-se que a adição de molibdato de amônio ao sistema não levou a alterações expressivas na morfologia da superfície dos filmes (Figura 45), com nanopartículas apresentando geometrias e tamanhos semelhantes àquelas observadas na superfície da amostra 500 TiO<sub>2</sub>, bem como uma discreta diminuição nos valores de rugosidade (RMS) (Tabela 9). Esse comportamento é mais um indício de que os íons molibdato adicionados ao sistema nesse tipo de modificação podem ter sido incorporados na rede cristalina do TiO<sub>2</sub>, envolvendo uma dopagem. Du e colaboradores (2005) também prepararam filmes finos de TiO<sub>2</sub> modificados com molibdato de amônio via processo sol-gel e observaram pequenas diminuições nos valores de RMS com essa modificação. Os autores atribuíram esse

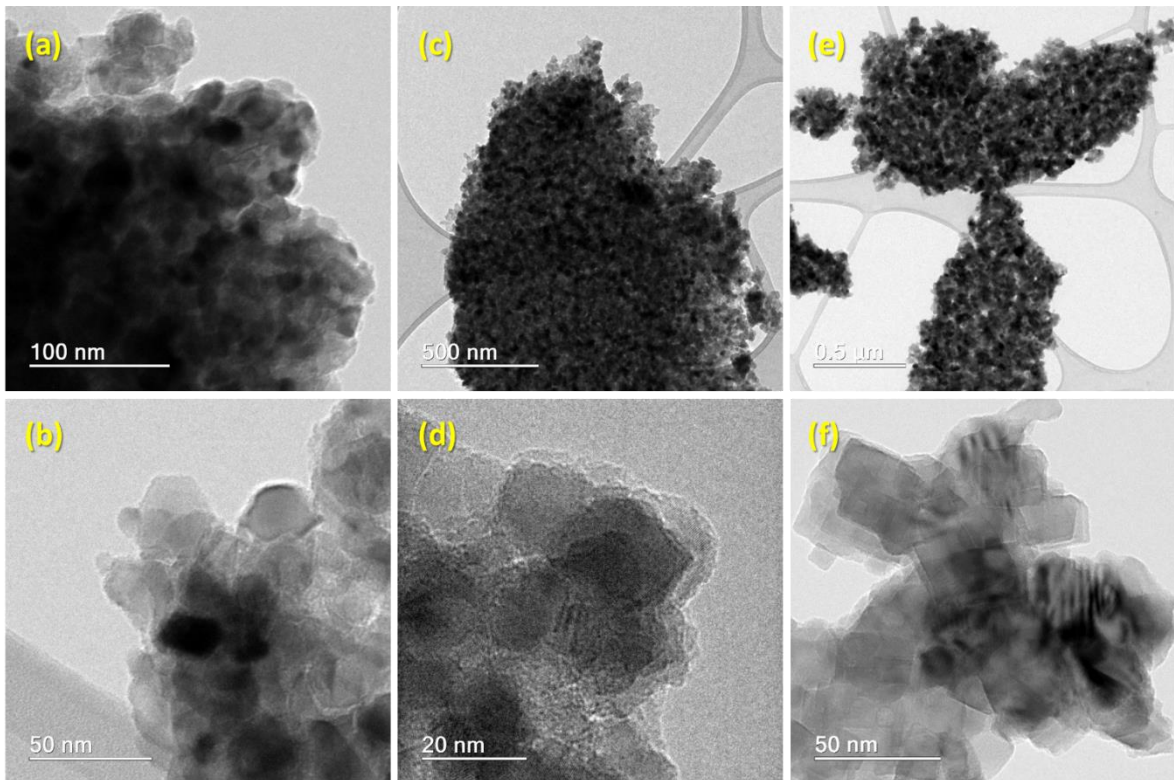
comportamento à presença de íons  $\text{Mo}^{6+}$  como dopantes na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$ , levando a ligeiras inibições no crescimento do grão [DU *et al*, 2005].

Já a modificação dos filmes de  $\text{TiO}_2$  com  $\text{MoCl}_5$  levou a variações significativas na textura da superfície dessas amostras (Figura 46). Observa-se que a inserção desse precursor de molibdênio ao sistema levou à formação de nanopartículas de tamanhos variados e geometria assimétrica, comportamento que não era observado na superfície da amostra 500  $\text{TiO}_2$ . Além disso, um aumento da rugosidade desses filmes é observado com a adição desse tipo de precursor de molibdênio ao sistema (Tabela 9). A alteração na textura da superfície de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados com  $\text{MoCl}_5$  levando a aumentos no RMS também foi observada em trabalhos de outros autores [CHEN *et al*, 2018; MITTAL *et al*, 2019]. Esse comportamento pode estar relacionado à formação da fase cristalina rutilo do  $\text{TiO}_2$ , formada juntamente às nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  anatásio. Além disso, é possível que a modificação dos filmes de  $\text{TiO}_2$  com  $\text{Mo}^{5+}$  possa ter levado a um aumento da nucleação e crescimento dos grãos de  $\text{TiO}_2$  anatásio, decorrentes da formação de defeitos na estrutura cristalina que agem como sítios de nucleação [CHEN *et al*, 2018], comportamentos que concordam com os resultados obtidos de DRX e XPS para essas amostras.

**Tabela 9.** Valores de rugosidade (RMS) da superfície de filmes de  $\text{TiO}_2$  modificados com diferentes precursores de molibdênio, considerando imagens de  $2 \times 2 \mu\text{m}$ .

| Amostra            | Rugosidade RMS (nm) |
|--------------------|---------------------|
| 500 $\text{TiO}_2$ | 2,90                |
| 500 molibdato 0,5% | 2,12                |
| 500 molibdato 1%   | 2,22                |
| 500 molibdato 1,5% | 2,20                |
| 500 molibdato 2%   | 2,60                |
| 500 cloreto 0,5%   | 4,81                |
| 500 cloreto 1%     | 4,30                |
| 500 cloreto 1,5%   | 6,03                |
| 500 cloreto 2%     | 4,64                |

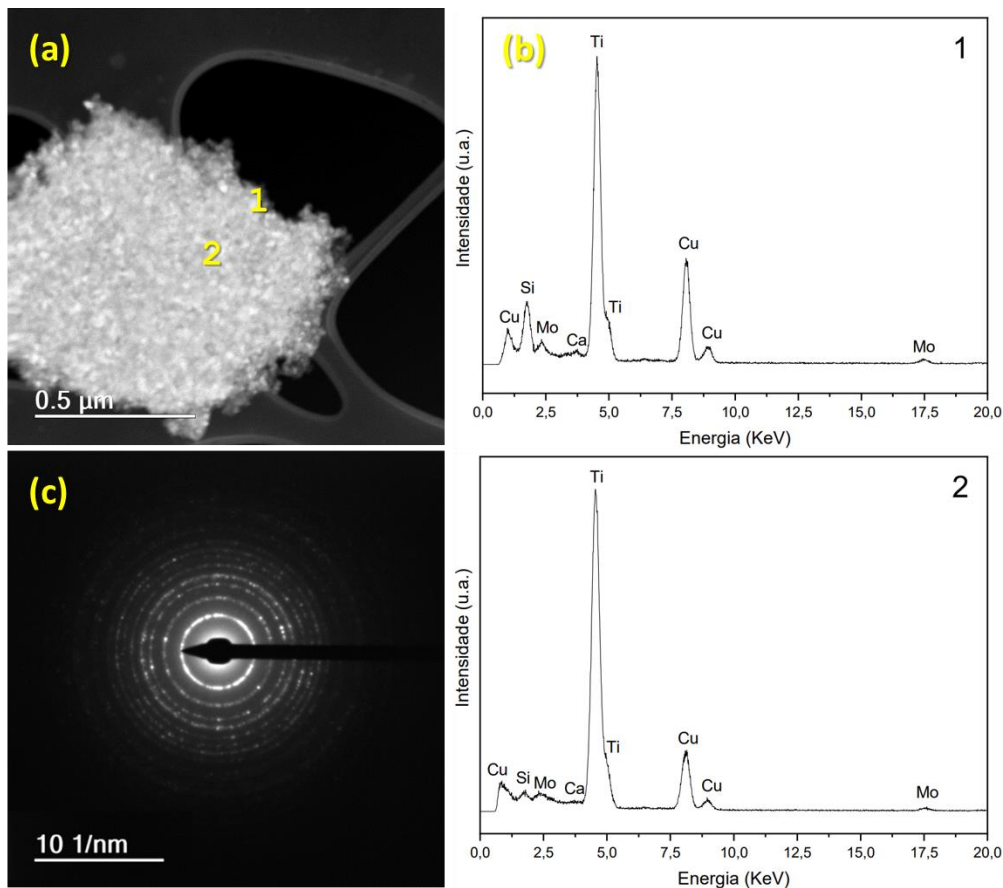
Análises de microscopia eletrônica de transmissão foram também realizadas, a fim de avaliar aspectos morfológicos, cristalográficos e de composição química das amostras, antes e após a modificação com os diferentes precursores de molibdênio. Exemplos de imagens obtidas para as amostras 500  $\text{TiO}_2$ , 500 molibdato 2% e 500 cloreto 2% estão apresentados na Figura 47.



**Figura 47.** Micrografias de MET para as amostras (a-b) 500 TiO<sub>2</sub>; (c-d) 500 molibdato 2% e (e-f) 500 cloreto 2%.

Nota-se que todos os filmes aqui avaliados apresentaram boa estruturação, já que as partículas que os compõem se mantiveram conectadas mesmo após a preparação das amostras para essa análise. Além disso, as amostras se apresentaram policristalinas. Para a amostra 500 molibdato 2%, não foi observada modificação aparente da cristalografia, da geometria e tamanho das nanopartículas do TiO<sub>2</sub> após a modificação com molibdato de amônio, corroborando os resultados obtidos por DRX e AFM. Já para a amostra 500 cloreto 2%, a geometria dos cristais parece ter sofrido algumas alterações, o que também concorda com o observado nas análises por DRX e AFM.

Imagens de STEM-ADF para a amostra 500 molibdato 2% foram obtidas, bem como espectros de EDS de duas regiões diferentes na amostra e o padrão de difração de elétrons de área selecionada da região 2 (Figura 48).



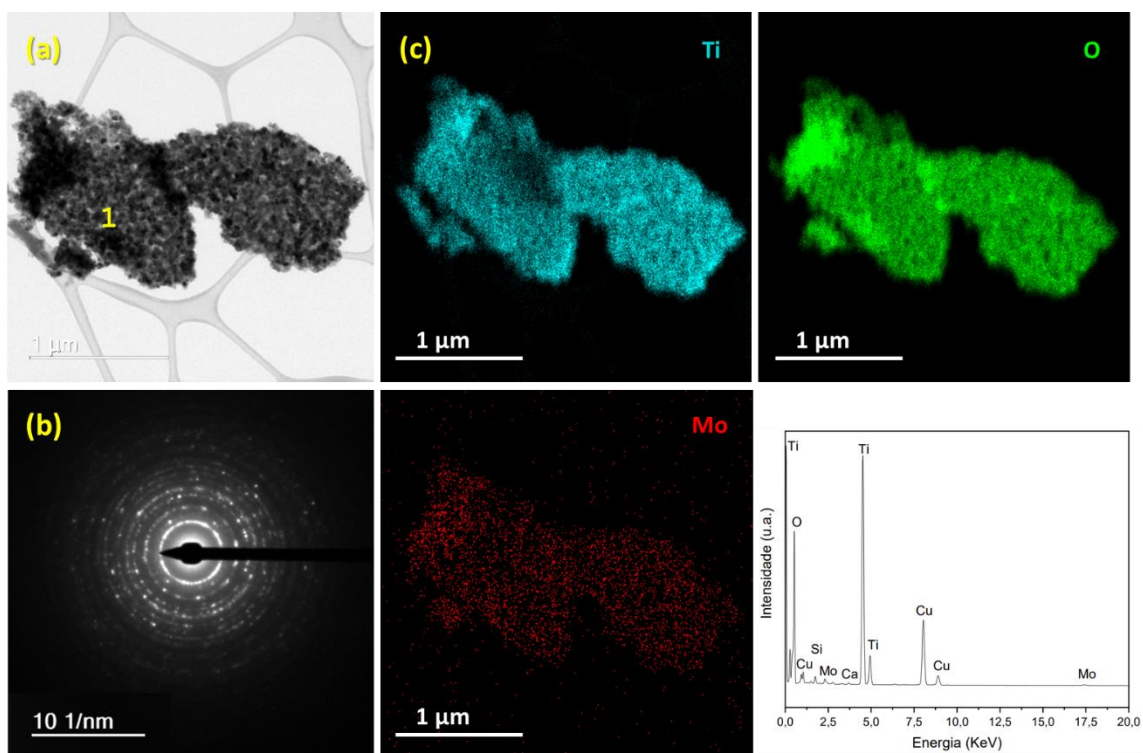
**Figura 48.** (a) Micrografia de STEM-ADF para a amostra 500 molibdato 2%; (b) Espectros EDS de diferentes regiões dessa amostra; (c) Padrão de difração de elétrons de área selecionada da região 2.

Nos espectros EDS exibidos (Figura 48.b), notam-se sinais referentes ao elemento Mo para duas regiões analisadas, o que confirma a presença desse elemento no material. Esse comportamento, inclusive, foi observado para outras regiões da amostra, indicando que o Mo parece estar presente de maneira uniforme ao longo do filme. O padrão de difração adquirido em uma dessas regiões (Figura 48.c) confirma que essa é uma amostra policristalina. Após calcular as distâncias interplanares presentes no sistema a partir desse padrão (Tabela 10), foi possível indexar os planos cristalográficos (101), (004), (200), (105), (204), (220), (215) e (303) do  $\text{TiO}_2$  na fase anatásio, corroborando os resultados obtidos por DRX. Considerando que todos os valores de distância interplanar determinados para essa amostra foram compatíveis apenas com os observados para a fase anatásio do  $\text{TiO}_2$ , e considerando também os raios iônicos dos cátions envolvidos, esses resultados corroboram a hipótese de a modificação dos filmes de  $\text{TiO}_2$  com molibdato de amônio ter levado a uma dopagem.

**Tabela 10.** Valores de espaçamento interplanar determinados a partir de padrão de difração de elétrons obtido da amostra 500 molibdato 2%.

| Distância interplanar (nm) | Plano cristalográfico correspondente |
|----------------------------|--------------------------------------|
| 0,352                      | (101) TiO <sub>2</sub> anatásio      |
| 0,238                      | (004) TiO <sub>2</sub> anatásio      |
| 0,190                      | (200) TiO <sub>2</sub> anatásio      |
| 0,168                      | (105) TiO <sub>2</sub> anatásio      |
| 0,148                      | (204) TiO <sub>2</sub> anatásio      |
| 0,134                      | (220) TiO <sub>2</sub> anatásio      |
| 0,126                      | (215) TiO <sub>2</sub> anatásio      |
| 0,117                      | (303) TiO <sub>2</sub> anatásio      |

Já as imagens de STEM-ADF obtidas para a amostra 500 cloreto 2%, além do padrão de difração de elétrons de área selecionada da região 1 e espectro EDS, estão apresentados na Figura 49.



**Figura 49.** (a) Micrografia de STEM-ADF para a amostra 500 cloreto 2%; (b) Padrão de difração de elétrons de área selecionada da região 1; (c) Espectro EDS e mapa dos elementos Ti, O e Mo ao longo da amostra.

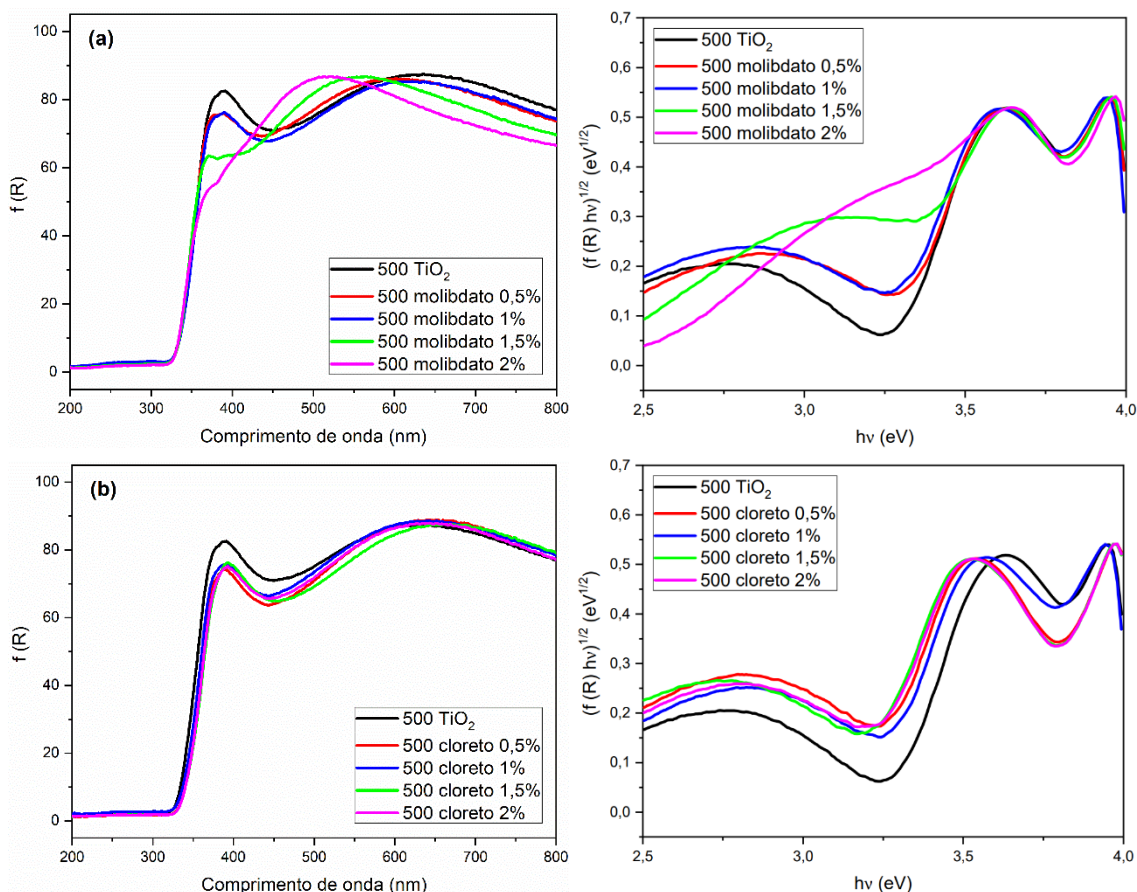
Sinais referentes ao Mo também são observados no espectro EDS referente à amostra 500 cloreto 2% (Figura 49.c), confirmando a presença desse elemento também nesse sistema. Avaliando o mapeamento dos elementos Mo, Ti e O ao longo da amostra, nota-se, inclusive, que o Mo está presente de maneira homogênea ao longo do filme. Foi adquirido o padrão de difração de elétrons para a região 1 (Figura 49.a,b), que se

mostrou característico de amostras policristalinas. As distâncias interplanares presentes no sistema a partir do padrão de difração obtido foram determinadas, permitindo a indexação dos planos cristalinos, conforme apresentado na Tabela 11. Foi possível indexar os planos cristalográficos (101), (004), (200), (105), (204), (220), (215) e (303) do TiO<sub>2</sub> na fase anatásio, com o plano (101) apresentando distância interplanar ligeiramente maior. Além disso, observou-se um sinal referente à distância interplanar de 0,323 nm, que pode estar associado a um plano cristalográfico do TiO<sub>2</sub> na fase rutilo, corroborando os resultados obtidos por DRX.

**Tabela 11.** Valores de espaçamento interplanar determinados a partir de padrão de difração de elétrons obtido da amostra 500 cloreto 2%.

| <b>Distância interplanar (nm)</b> | <b>Plano cristalográfico correspondente</b> |
|-----------------------------------|---|
| 0,357                             | (101) TiO <sub>2</sub> anatásio             |
| 0,323                             | (110) TiO <sub>2</sub> rutilo               |
| 0,239                             | (004) TiO <sub>2</sub> anatásio             |
| 0,192                             | (200) TiO <sub>2</sub> anatásio             |
| 0,170                             | (105) TiO <sub>2</sub> anatásio             |
| 0,148                             | (204) TiO <sub>2</sub> anatásio             |
| 0,135                             | (220) TiO <sub>2</sub> anatásio             |
| 0,126                             | (215) TiO <sub>2</sub> anatásio             |
| 0,117                             | (303) TiO <sub>2</sub> anatásio             |

A caracterização óptica dos filmes preparados foi também realizada, por meio das análises de espectroscopia de reflectância difusa. A Figura 50 apresenta os espectros de reflectância difusa para os filmes finos de TiO<sub>2</sub> modificados com os diferentes precursores de molibdênio.



**Figura 50.** Espectros de refletância difusa (à esquerda) e curvas de Tauc construídas (à direita) para filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados com diferentes precursores de molibdênio.

Em todos esses espectros observa-se a ocorrência das franjas de interferência, relativa à espessura das amostras, além de uma significativa absorção de radiação na região de 300-400 nm, característica de materiais envolvendo  $\text{TiO}_2$ . Para as amostras modificadas com molibdato de amônio (Figura 50.a), à medida em que se aumenta a concentração desse precursor no sistema, as características ópticas dos filmes sofrem significativas variações, seguindo uma tendência: os máximos das franjas de interferência são deslocados para a esquerda, indicando uma diminuição da espessura dos filmes; e os valores de band gap óptico diminuem (Tabela 12), o que pode ser atribuído à possível inserção de íons  $\text{Mo}^{6+}$  na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$ . Diminuições nos valores de band gap após a modificação de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  com molibdato de amônio também foram observados por Du e colaboradores (2005). Esse comportamento foi atribuído à uma variação da estrutura eletrônica do  $\text{TiO}_2$  pelo dopante  $\text{Mo}^{6+}$ , provocando a geração de um nível de energia menor ao da banda de condução do  $\text{TiO}_2$  [DU *et al*, 2005].

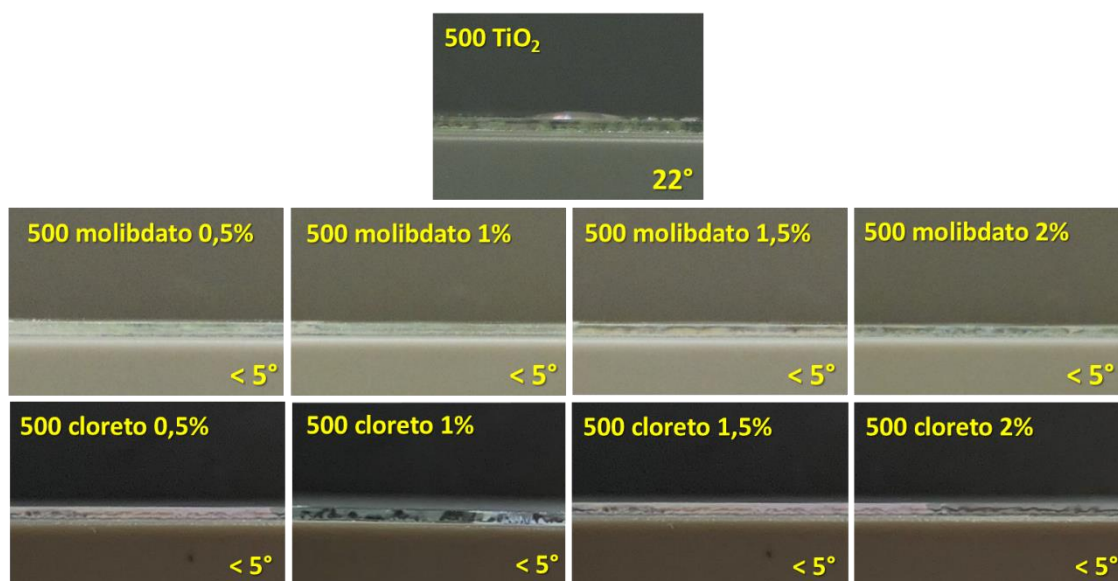
Já para as amostras modificadas com  $\text{MoCl}_5$  (Figura 50.b), observam-se discretas variações nas propriedades dos filmes de  $\text{TiO}_2$  após a modificação com esse precursor, com diminuições modestas nos valores de band gap (Tabela 12). Esse comportamento também foi observado por Chen e colaboradores (2018), em seus estudos envolvendo de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados com  $\text{MoCl}_5$  [CHEN *et al*, 2018]. Os autores

relacionaram a discreta alteração nas propriedades ópticas dos filmes a uma combinação dos efeitos de alteração das propriedades semicondutoras do material, decorrentes da dopagem substitucional do  $\text{Mo}^{5+}$  na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$ ; bem como dos efeitos de compensação de cargas consequentes dessa dopagem, que podem levar a distorções da rede e, portanto, a variações na estrutura eletrônica do material final [CHEN *et al*, 2018]. Essa hipótese concorda com o que foi observado nas análises de caracterizações estruturais, especialmente por DRX e XPS.

**Tabela 12.** Valores de band gap óptico de filmes de  $\text{TiO}_2$  puro e modificados com diferentes precursores de molibdênio.

| Amostra            | Band gap (eV) |
|--------------------|---------------|
| 500 $\text{TiO}_2$ | 3,28(1)       |
| 500 molibdato 0,5% | 3,26(4)       |
| 500 molibdato 1%   | 3,24(4)       |
| 500 molibdato 1,5% | 3,14(7)       |
| 500 molibdato 2%   | 2,71(4)       |
| 500 cloreto 0,5%   | 3,19(8)       |
| 500 cloreto 1%     | 3,22(3)       |
| 500 cloreto 1,5%   | 3,16(1)       |
| 500 cloreto 2%     | 3,17(2)       |

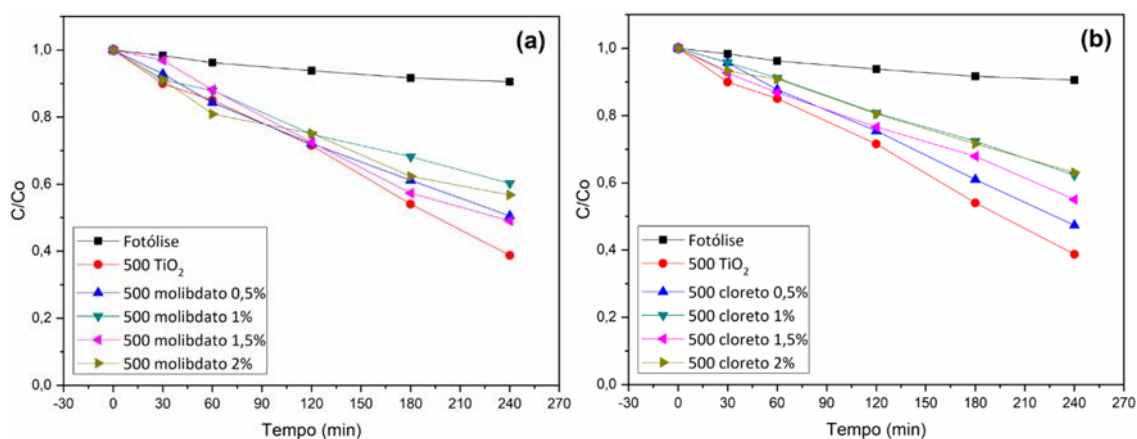
Testes de aplicação como análises de teste de gota e teste fotocatalítico dos filmes de  $\text{TiO}_2$  modificados com  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  ou com  $\text{MoCl}_5$  também foram realizados. A Figura 51 apresenta imagens representativas dos ângulos de contato determinados para essas amostras, de modo a avaliar suas molhabilidades.



**Figura 51.** Ângulos de contato entre uma gota de água destilada e a superfície de filmes finos modificados com diferentes precursores de molibdênio.

Observa-se que a modificação dos filmes de  $\text{TiO}_2$  com precursores de molibdênio levou a um considerável aumento na molhabilidade dessas superfícies, independente do precursor de molibdênio adicionado. Todas as amostras modificadas com algum desses precursores apresentaram ângulo de contato menor do que  $< 5^\circ$ , independente da concentração do precursor, o que configura essas superfícies como superhidrofílicas sem a necessidade de essas serem irradiadas com luz UV, o que é um comportamento bastante desejável. Contudo, é possível que os fatores que governam o comportamento superhidrofílico sob luz visível dessas amostras sejam distintos para cada tipo de precursor de molibdênio. No caso das amostras modificadas com molibdato de amônio, aspectos envolvendo as espécies químicas presentes na superfície, como maior quantidade de grupamento hidroxila, pode ter considerável contribuição na superhidrofilicidade desses filmes, hipótese que é corroborada pelas análises de XPS. Já no caso das amostras modificadas com  $\text{MoCl}_5$ , esse comportamento pode ser devido ao aumento da rugosidade da superfície desses recobrimentos após a modificação, comportamento que também foi observado nas análises por AFM.

Já a Figura 52 apresenta os resultados referentes aos testes fotocatalíticos dos filmes finos modificados com diferentes precursores de molibdênio, realizados envolvendo exposição à radiação na região do UV-C.



**Figura 52.** Taxa de fotobranqueamento de solução de rodamina B com exposição à radiação UV-C na presença de diferentes filmes modificados com (a) molibdato de amônio; (b) cloreto de molibdênio.

Observou-se que os diferentes filmes, tanto modificados com molibdato de amônio quanto modificados com cloreto de molibdênio, tiveram sua capacidade fotocatalítica reduzida, quando expostas à radiação UV-C, se comparado com a atividade fotocatalítica do filme de  $\text{TiO}_2$  sem modificação. Contudo, esse comportamento pode ser devido a diferentes fatores, para cada um dos sistemas modificados com um dos precursores de molibdênio. No caso do sistema envolvendo a modificação com molibdato de amônio, a variação da atividade fotocatalítica pode ter sido devido à alteração na faixa de energia eletromagnética que esses materiais são capazes de absorver para regiões mais próximas do visível, conforme observado nas análises por espectroscopia de reflectância difusa. Já para o sistema envolvendo a modificação com cloreto de molibdênio, tal alteração na atividade fotocatalítica pode

estar relacionada à presença de uma fração de rutilo no sistema. De todo modo, esse comportamento precisa ser melhor investigado com ensaios de avaliação da atividade fotocatalítica dessas amostras em luz visível, para confirmar tais hipóteses.

## **Capítulo 6. Conclusões**

Por meio desse trabalho, foi possível preparar de forma satisfatória filmes finos de  $\text{TiO}_2$  funcionalizados com agentes hidrofóbicos, por diferentes rotas de modificação. Esses se mostraram materiais promissores para serem utilizados como recobrimentos autolimpantes, para diferentes tipos de aplicação. As amostras denominadas 400 AHV RB e 500 AHV RB foram aquelas que se mostraram as melhores candidatas, já que esses filmes apresentaram uma superfície com hidrofobicidade bastante elevada, bem como não uniformidade na funcionalização, permitindo que regiões compostas apenas por  $\text{TiO}_2$  ficassem expostas. Esse comportamento possibilitou que os recobrimentos preparados se mantivessem transparentes e apresentassem, de forma conjunta, tanto propriedades de fotocatalise quanto de hidrofobicidade, o que é bastante desejável e vantajoso no desenvolvimento de superfícies autolimpantes, e não é comumente relatado.

Filmes finos nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$ -Cr puderam ser sintetizados a partir da preparação de uma solução sol-gel modificada, com a deposição dos filmes realizada pelo método *dip-coating*. Observou-se que a adição de  $\text{Cr}^{3+}$  promoveu modificações significativas nas propriedades do material final, principalmente nos valores de *band gap*, que passaram a se apresentar numa faixa mais próxima daquela correspondente à radiação visível. A amostra denominada 500 Cr 10% foi a que apresentou menor valor de *band gap* (2,75 eV), o que é bastante desejável no uso desse filme como superfície autolimpante, já que permite um melhor aproveitamento da radiação solar no processo de fotocatalise. Filmes modificados conjuntamente com agente hidrofóbico e sal de cromo também puderam ser preparados, apresentando tanto superhidrofobicidade quanto a possibilidade de atividade fotocatalítica sob luz visível, o que tem se mostrado um desafio tecnológico.

Além disso, foi possível realizar a preparação de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  modificados com diferentes precursores de molibdênio, por meio da preparação de uma solução sol-gel modificada. Todos os filmes preparados nessa etapa apresentaram propriedades superhidrofílicas sem a necessidade de uma exposição sob radiação UV, o que é um comportamento bastante útil, do ponto de vista do desenvolvimento de recobrimentos autolimpantes, já que pode permitir que o leque de aplicação desse tipo de recobrimento seja estendido. O estudo sistemático desse sistema se mostrou de extrema importância na avaliação e entendimento das diferenças de utilização de diferentes precursores de íons de molibdênio nas propriedades estruturais, ópticas e de superfície dos recobrimentos preparados, indicando que o tipo de precursor utilizado na modificação dos filmes de  $\text{TiO}_2$  está intimamente relacionado com as propriedades que o material final irá apresentar.

## **Capítulo 7. Referências Bibliográficas**

- AGARWAL, S. *et al.* Sonocatalytic, sonophotocatalytic and photocatalytic degradation of morphine using molybdenum trioxide and molybdenum disulfide nanoparticles photocatalyst. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 95-100, 2017.
- AHANGARANI, S. *et al.* Six-layer antireflection TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> coatings for solar covers: role of Triton and PDMS additives. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 7, p. 7141-7149, 2016.
- AHMED, M. A.; ABOU-GAMRA, Z. M.; SALEM, A. M. Photocatalytic degradation of methylene blue dye over novel spherical mesoporous Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by sol-gel using octadecylamine template. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 5, p. 4251-4261, 2017.
- AQUINO, J. M. *et al.* Comparison between microwave and muffle annealing of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes into crystalline anatase. **Materials Letters**, v. 167, p. 209-212, 2016.
- ARABATZIS, I. *et al.* Photocatalytic, self-cleaning, antireflective coating for photovoltaic panels: Characterization and monitoring in real conditions. **Solar Energy**, v. 159, p. 251-259, 2018.
- ARAÚJO, A. H. *et al.* COBERTURA MINEIRÃO–SOLUÇÃO INTEGRADA CONCRETO-AÇO. **Construmetal**, 2012.
- ASEMI, M.; MALEKI, S.; GHANAATSHOAR, M. Cr-doped TiO<sub>2</sub>-based dye-sensitized solar cells with Cr-doped TiO<sub>2</sub> blocking layer. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 81, n. 3, p. 645-651, 2017.
- ASSUNÇÃO, F. C. R. (Supervisão) **Materiais avançados no Brasil 2010-2022**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.
- AY, S. B.; PERKGOZ, N. K. Nanotechnological advances in catalytic thin films for green large-area surfaces. **Journal of Nanomaterials**, v. 16, n. 1, p. 313, 2015.
- BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of TiO<sub>2</sub> by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176, p. 396-428, 2015.
- BHARTI, B. *et al.* Formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. **Scientific reports**, v. 6, p. 32355, 2016.
- BHATTACHARYYA, K. *et al.* Effect of Mo-Incorporation in the TiO<sub>2</sub> Lattice: A mechanistic basis for photocatalytic dye degradation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 29, p. 15946-15962, 2014.
- BIESINGER, M. C. *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. **Applied surface science**, v. 257, n. 3, p. 887-898, 2010.

- BIESINGER, M. C. et al. X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds. **Surface and interface analysis**, v. 36, n. 12, p. 1550-1563, 2004.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic press, 1990.
- BSIRI, N. *et al.* Morphological, structural and ellipsometric investigations of Cr doped TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel and spin coating. **Ceramics International**, v. 42, n. 9, p. 10599-10607, 2016.
- BSIRI, N.; ZRIR, M. A.; BOUAICHA, M. Effect of Cr and Zr doping of TiO<sub>2</sub> on the opto-electrical properties of dye sensitized solar cells. **Optik**, v. 207, p. 163888, 2020.
- CALLISTER JR, W. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 7<sup>a</sup> Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- CAO, J. *et al.* A p-type Cr-doped TiO<sub>2</sub> photo-electrode for photo-reduction. **Chemical Communications**, v. 49, n. 33, p. 3440-3442, 2013.
- CAO, Y.; SALVINI, A.; CAMAITI, M. Current status and future prospects of applying bioinspired superhydrophobic materials for conservation of stone artworks. **Coatings**, v. 10, n. 4, p. 353, 2020.
- CAPONETTI, E. et al. Effectiveness of some protective and self-cleaning treatments: a challenge for the conservation of temple G stone in Selinunte. **Progress in Organic Coatings**, v. 151, p. 106020, 2021.
- CHEN, W. et al. Effect of doping on the properties and photocatalytic performance of titania thin films on glass substrates: Single-ion doping with Cobalt or Molybdenum. **Materials Chemistry and Physics**, v. 205, p. 334-346, 2018.
- CRICK, C. R. et al. An investigation into bacterial attachment to an elastomeric superhydrophobic surface prepared via aerosol assisted deposition. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 11, p. 3722-3727, 2011.
- CUI, Y. et al. Effect of precursor dopant valence state on the photocatalytic performance of Mo<sup>3+</sup>-or Mo<sup>5+</sup>-Doped TiO<sub>2</sub> thin films. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 126, p. 314-321, 2019.
- DACHILLE, F.; SIMONS, P. Y.; ROY, R. Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO<sub>2</sub>-II. **American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials**, v. 53, n. 11-12, p. 1929-1939, 1968.
- DALAWAI, S. P. et al. Recent advances in durability of superhydrophobic self-cleaning technology: A critical review. **Progress in Organic Coatings**, v. 138, p. 105381, 2020.
- DJELLABI, R. et al. Unravelling the mechanistic role of TiOC bonding bridge at titania/lignocellulosic biomass interface for Cr(VI) photoreduction under visible light. **Journal of colloid and interface science**, v. 553, p. 409-417, 2019.

DU, Y. K. et al. Improvement in the heat-induced hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> thin films by doping Mo (VI) ions. **Thin Solid Films**, v. 491, n. 1-2, p. 133-136, 2005.

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

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008.

GAILLARD, Y. *et al.* Nanoindentation of TiO<sub>2</sub> thin films with different microstructures. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 14, p. 1-9, 2009.

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

GAO, X.; GUO, Z. Biomimetic superhydrophobic surfaces with transition metals and their oxides: a review. **Journal of Bionic Engineering**, v. 14, n. 3, p. 401-439, 2017.

GARLISI, C. et al. Multilayer thin film structures for multifunctional glass: Self-cleaning, antireflective and energy-saving properties. **Applied Energy**, v. 264, p. 114697, 2020.

GOMES, G. H. M. **Preparação e caracterização de filmes finos de TiO<sub>2</sub> dopados com nióbio pelo método sol-gel.** 2017.

HABIBI, M. H.; TALEBIAN, N.; CHOI, J. H. The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films. **Dyes and pigments**, v. 73, p. 103-110, 2007.

HECKENTHALER, T. et al. Self-cleaning mechanism: Why nanotexture and hydrophobicity matter. **Langmuir**, v. 35, n. 48, p. 15526-15534, 2019.

HOFER, F. *et al.* Fundamentals of electron energy-loss spectroscopy. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, p. 012007, 2016.

ISRAELACHVILI, J. N., Thin Film Studies Using Multiple-Beam Interferometry. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 44, v. 2, p. 260-272, 1973.

JESUS, M. A. M. L. **Desenvolvimento de Superfícies Autolimpantes Superhidrofílicas e Fotocatalíticas Obtidas pela Deposição de Filmes Finos de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> pelo Método Sol-Gel,** 2015.

JIANG, Y. et al. Enhanced photocatalytic performance of nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films through combined effects of polymer conjugation and Mo-doping. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 7, p. 5266-5279, 2019.

JIN, Meng-Yi et al. Development of high performance nanofibrous composite membranes by optimizing polydimethylsiloxane architectures for phenol transport. **Journal of Membrane Science**, v. 549, p. 638-648, 2018.

JIN, Z. et al. Superhydrophobic Self-Cleaning Hierarchical Micro-/Nanocomposite Coating with High Corrosion Resistance and Durability. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2021.

JUN, Tae Ho; LEE, Kee Sun. Cr-doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited by RF-sputtering. **Materials Letters**, v. 64, n. 21, p. 2287-2289, 2010.

KAMEGAWA, Takashi; IRIKAWA, Koichi; YAMASHITA, Hiromi. Multifunctional surface designed by nanocomposite coating of polytetrafluoroethylene and TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Self-cleaning and superhydrophobicity. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-8, 2017.

KAMEGAWA, Takashi; SHIMIZU, Yuki; YAMASHITA, Hiromi. Superhydrophobic surfaces with photocatalytic self-cleaning properties by nanocomposite coating of TiO<sub>2</sub> and polytetrafluoroethylene. **Advanced Materials**, v. 24, n. 27, p. 3697-3700, 2012.

KHAN, A. Q. et al. Synthesis of molybdenum oxide-titanium dioxide nanocomposites with ultrashort laser ablation in water. **Optics express**, v. 25, n. 12, p. A539-A546, 2017.

KOKORIN, A. I. et al. Structure and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposites obtained by mechanochemical activation. **Russian Journal of Physical Chemistry B**, v. 12, n. 2, p. 330-335, 2018.

KOLLBEK, K. et al. Optical and electrical properties of Ti(Cr)O<sub>2</sub>: N thin films deposited by magnetron co-sputtering. **Applied Surface Science**, v. 380, p. 73-82, 2016.

KONG, X. et al. Superhydrophobic coating for antifouling of chinese paintings. **Langmuir**, v. 34, n. 28, p. 8294-8301, 2018.

KRISHNA, M. G.; VINJANAMPATI, M.; PURKAYASTHA, D. D. Metal oxide thin films and nanostructures for self-cleaning applications: current status and future prospects. **The European Physical Journal-Applied Physics**, v. 62, n. 3, 2013.

KUMAR, S. et al. Photoactive Antiviral Face Mask with Self-Sterilization and Reusability. **Nano Letters**, 2020.

KUMAR, V. et al. Topotactic phase transformation of hexagonal MoO<sub>3</sub> to layered MoO<sub>3</sub>-II and its two-dimensional (2D) nanosheets. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 19, p. 5533-5539, 2014.

KURTOGLU, M. E.; LONGENBACH, T.; GOGOTSI, Y. Synthesis of quasi-oriented  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelts and nanoplatelets on TiO<sub>2</sub> coated glass. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 22, p. 7931-7936, 2011.

KURTOGLU, M. **Effect of doping on the photocatalytic, electronic and mechanical properties of sol-gel titanium dioxide films**. 2011.

LAHAN, H. et al. MoO<sub>3</sub> nanoparticle anchored graphene as bifunctional agent for water purification. **Materials Research Express**, v. 3, n. 10, p. 105003, 2016.

- LI, C. *et al.* Mo-doped titania films: preparation, characterization and application for splitting water. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 2, p. 423-429, 2011.
- LI, N. *et al.* Interfacial-charge-transfer-induced photochromism of MoO<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> crystalline-core amorphous-shell nanorods. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 160, p. 116-125, 2017.
- LI, N. *et al.* One-step hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>@MoO<sub>3</sub> core-shell nanomaterial: microstructure, growth mechanism, and improved photochromic property. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 6, p. 3341-3349, 2016.
- LI, S.; JENA, P. Origin of the anatase to rutile conversion of metal-doped TiO<sub>2</sub>. **Physical Review B**, v. 79, n. 20, p. 201204, 2009.
- LIU, H. *et al.* Direct bandgap narrowing of TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> heterostructure composites for enhanced solar-driven photocatalytic activity. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 153, p. 1-8, 2016.
- LIU, H.; WU, Y.; ZHANG, J. A new approach toward carbon-modified vanadium-doped titanium dioxide photocatalysts. **ACS applied materials & interfaces**, v. 3, n. 5, p. 1757-1764, 2011.
- LIU, S. *et al.* Facile synthesis of transparent superhydrophobic titania coating by using soot as a nanoimprint template. **Rsc Advances**, v. 3, n. 45, p. 22825-22829, 2013.
- LIU, Z. *et al.* Structural and microstructural effects of Mo<sup>3+</sup>/Mo<sup>5+</sup> codoping on properties and photocatalytic performance of nanostructured TiO<sub>2</sub> Thin films. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 18, p. 11781-11790, 2019.
- LU, H. *et al.* Experimental investigation on deposition reduction of different types of dust on solar PV cells by self-cleaning coatings. **Solar Energy**, v. 206, p. 365-373, 2020.
- LUNA, M. *et al.* Au-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> photocatalysts for building materials: Self-cleaning and de-polluting performance. **Building and Environment**, v. 164, p. 106347, 2019.
- LUNG, C. Y. K. *et al.* Surface modification of titanium with thermally treated polydimethylsiloxane coating and the effect on resin to titanium adhesion. **Surface and Interface Analysis**, v. 47, n. 1, p. 105-112, 2015.
- MARCHELEK, M. *et al.* Some Unitary, Binary, and Ternary Non-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. In: **Semiconductor Photocatalysis-Materials, Mechanisms and Applications**. InTech, 2016.
- MARDARE, D. *et al.* Synthesis and hydrophilic properties of Mo doped TiO<sub>2</sub> thin films. **Journal of applied physics**, v. 115, n. 21, p. 213501, 2014.
- MATHEWS, N. R. *et al.* TiO<sub>2</sub> thin films—Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties. **Solar Energy**, v. 83, n. 9, p. 1499-1508, 2009.

MITTAL, D. et al. Intervalence charge transfer and thermodynamic effects on the photocatalytic performance of Fe/Mo single and codoped TiO<sub>2</sub> thin films. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 3, p. 1-14, 2019.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. **Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169-189, 2012.

NEINHUIS, C.; BARTHLOTT, W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. **Annals of botany**, v. 79, n. 6, p. 667-677, 1997.

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. 1-11, 2021.

NOVOTNÁ, P. et al. Two-component transparent TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/PDMS films as efficient photocatalysts for environmental cleaning. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, n. 2, p. 179-185, 2008.

O'HARE, Lesley-Ann; PARBHOO, Bhukan; LEADLEY, Stuart R. Development of a methodology for XPS curve-fitting of the Si 2p core level of siloxane materials. **Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films**, v. 36, n. 10, p. 1427-1434, 2004.

PARK, E. J. et al. Preparation of self-cleaning surfaces with a dual functionality of superhydrophobicity and photocatalytic activity. **Applied surface science**, v. 319, p. 367-371, 2014.

PÄRNA, R. et al. Influence of annealing on atomic layer deposited Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films. **Advanced Optical Materials, Technologies, and Devices**. International Society for Optics and Photonics, v. 6596, p. 659-618, 2007.

PENG, Yan-Hua; HUANG, Gui-Fang; HUANG, Wei-Qing. Visible-light absorption and photocatalytic activity of Cr-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystal films. **Advanced Powder Technology**, v. 23, n. 1, p. 8-12, 2012.

PHUNG, H. N. T. et al. Effect of co-doping and tri-doping with transition metals and a nonmetal on photocatalytic activity in visible light of TiO<sub>2</sub> thin film. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 70, n. 11, p. 995-1000, 2017.

Proposta da "Estratégia Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação (2016-2019) do Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) para o desenvolvimento Nacional, 2015.

QI, D. et al. Self-Assembly Approach for Synthesis of Nanotubular Molybdenum Trioxide/Titania Composite Anode for Lithium-Ion Batteries. **Energy Technology**, v. 5, n. 11, p. 2015-2025, 2017.

- QIAN, M. *et al.* Nanostructure-induced icephobic sol-gel coating for glass application. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 81, n. 1, p. 127-137, 2017.
- QU, Q. *et al.* Electronic structure, optical properties and band edges of layered MoO<sub>3</sub>: A first-principles investigation. **Computational Materials Science**, v. 130, p. 242-248, 2017.
- QU, Y. *et al.* Effects of the co-addition of Zn<sup>2+</sup> and sodium dodecylbenzenesulfonate on photocatalytic activity and wetting performance of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticle films. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 12, p. 3177-3181, 2010.
- RANADE, M. R. *et al.* Energetics of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 99, n. suppl 2, p. 6476-6481, 2002.
- RATOVA, Marina; KELLY, Peter J.; WEST, Glen T. Superhydrophobic photocatalytic PTFE-titania coatings deposited by reactive pDC magnetron sputtering from a blended powder target. **Materials Chemistry and Physics**, v. 190, p. 108-113, 2017.
- REN, H. *et al.* Multivalence charge transfer in doped and codoped photocatalytic TiO<sub>2</sub>. **Inorganic chemistry**, v. 55, n. 16, p. 8071-8081, 2016.
- REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. Editora Livraria da Física, 2004.
- RODIČ, P. *et al.* Easy and fast fabrication of self-cleaning and anti-icing perfluoroalkyl silane film on aluminium. **Coatings**, v. 10, n. 3, p. 234, 2020.
- SAKAI, N. *et al.* Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO<sub>2</sub> thin film surfaces by the reciprocal of contact angle. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 4, p. 1028-1035, 2003.
- SCHNEIDER, J. *et al.* Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: mechanisms and materials. **Chemical reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919-9986, 2014.
- SERTEL, B. C.; EFKERE, H. I.; OZCELIK, S. Gas Sensing Properties of Cr Doped TiO<sub>2</sub> Films Against Propane. **IEEE Sensors Journal**, v. 20, n. 22, p. 13436-13443, 2020.
- SETHI, S. K.; MANIK, G. Recent progress in super hydrophobic/hydrophilic self-cleaning surfaces for various industrial applications: a review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 57, n. 18, p. 1932-1952, 2018.
- SHAISLAMOV, U.; YANG, B.; PARK, K. Enhanced photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles under visible light. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 61, n. 5, p. 759-763, 2012.
- SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.

SILVEIRA, I. M. O. **Estudo dos Parâmetros de Processo para a Produção de Filmes Finos à Base de Sílica e Titânia Processados por Sol-Gel**, 2016.

SILVESTRE, A. J. *et al.* Co and (Co, Mo) doping effects on the properties of highly reduced TiO<sub>2</sub> anatase thin films. **Current Applied Physics**, v. 17, n. 2, p. 174-180, 2017.

SINGH, K. K. *et al.* Newly developed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanocomposite for photocatalytic decomposition of 4-chlorophenol in water. **Journal of Environmental Sciences**, 2015.

SONG, X. *et al.* Oxygen vacancies enable the visible light photoactivity of chromium-implanted TiO<sub>2</sub> nanowires. **Journal of Energy Chemistry**, v. 55, p. 154-161, 2021.

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

SREEDHAR, M. *et al.* Dye degradation studies of Mo-doped TiO<sub>2</sub> thin films developed by reactive sputtering. **Surface and Interface Analysis**, v. 50, n. 2, p. 171-179, 2018.

SU, J. *et al.* Synthesis of spherical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by a microwave refluxing method and their photocatalytic properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 15051-15055, 2014.

TAKLE, S. P. *et al.* Solar-light-active mesoporous Cr-TiO<sub>2</sub> for photodegradation of spent wash: an in-depth study using QTOF LC-MS. **RSC advances**, v. 9, n. 8, p. 4226-4238, 2019.

TANG, Z. *et al.* A materials-science perspective on tackling COVID-19. **Nature Reviews Materials**, v. 5, n. 11, p. 847-860, 2020.

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.

WAGNER, C. D. *et al.* NIST standard reference database 20, Version 3.4 (Web version). **National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD**, v. 20899, 2003.

WANG, R. *et al.* Photogeneration of highly amphiphilic TiO<sub>2</sub> surfaces. **Advanced Materials**, v. 10, n. 2, p. 135-138, 1998.

WANG, Z.; HU, X.; HELMERSSON, U. Peroxo sol-gel preparation: photochromic/electrochromic properties of Mo-Ti oxide gels and thin films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 10, p. 2396-2400, 2000.

WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. John Wiley & Sons, 2014.

WOOH, S. *et al.* Stable Hydrophobic Metal-Oxide Photocatalysts via Grafting Polydimethylsiloxane Brush. **Advanced Materials**, v. 29, n. 16, 2017.

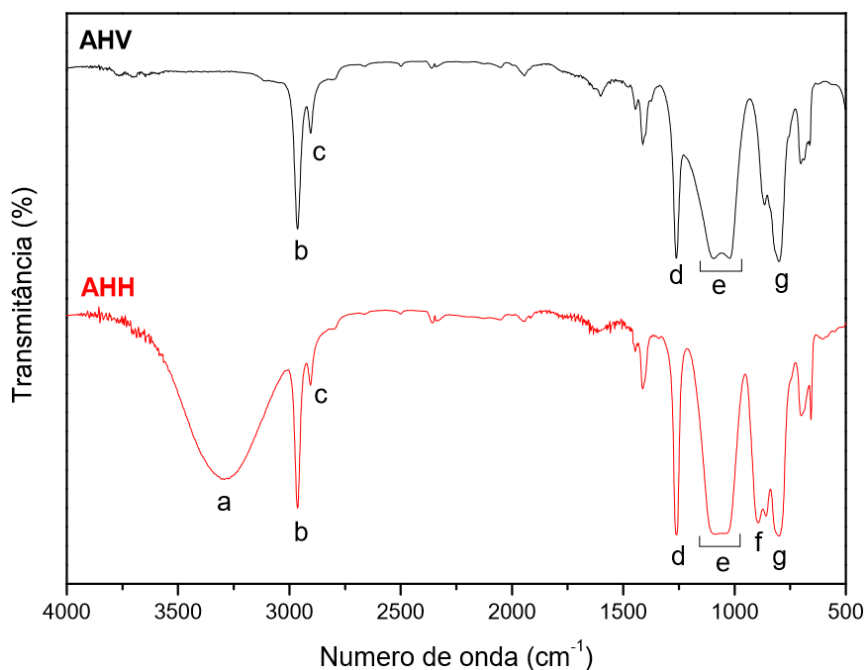
YOON, Y. H. *et al.* Photocatalytic performance of highly transparent and mesoporous molybdenum-doped titania films fabricated by templating cellulose nanocrystals. **Ceramics International**, v. 44, n. 14, p. 16647-16653, 2018.

- YOSHIDA, Naoya et al. Super-hydrophobic photocatalytic coatings utilizing apatite-based photocatalyst. **Thin Solid Films**, v. 502, n. 1-2, p. 108-111, 2006.
- YU, J-G *et al.* The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by liquid phase deposition. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 50, p. 13871-13879, 2003.
- YU, M.; LIU, F.; DU, F. Synthesis and properties of a green and self-cleaning hard protective coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 94, p. 34-40, 2016.
- YUAN, Jian-Jun; JIN, Ren-Hua. Bioinspired synthesis of continuous titania coat with tunable nanofiber-based network structure on linear polyethylenimine-covered substrates. **Langmuir**, v. 26, n. 6, p. 4212-4218, 2010.
- ZHANG, H. Z.; BANFIELD, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 9, p. 2073-2076, 1998.
- ZHAO, Y. et al. Catalytic, self-cleaning surface with stable superhydrophobic properties: printed polydimethylsiloxane (PDMS) arrays embedded with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 4, p. 2632-2640, 2015.
- ZHAO, Yu-Xiang *et al.* Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> films prepared by bipolar pulsed magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 320, p. 630-634, 2017.
- ZHU, T. et al. A transparent superhydrophobic coating with mechanochemical robustness for anti-icing, photocatalysis and self-cleaning. **Chemical Engineering Journal**, v. 399, p. 125746, 2020.

## **Capítulo 8. Apêndices**

## APÊNDICE A – Caracterização dos agentes hidrofóbicos

Na caracterização dos materiais de partida, foi realizada primeiramente uma análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR). Essa técnica foi utilizada a fim de obter informações sobre a estrutura química dos agentes hidrofóbicos, por meio da identificação dos respectivos grupos funcionais presentes em cada uma das amostras. Os espectros FTIR para o agente hidrofóbico polidimetilsiloxano com terminação vinílica (AHV) e para o polidimetilsiloxano com terminação hidróxi (AHH) são apresentados na Figura A1.

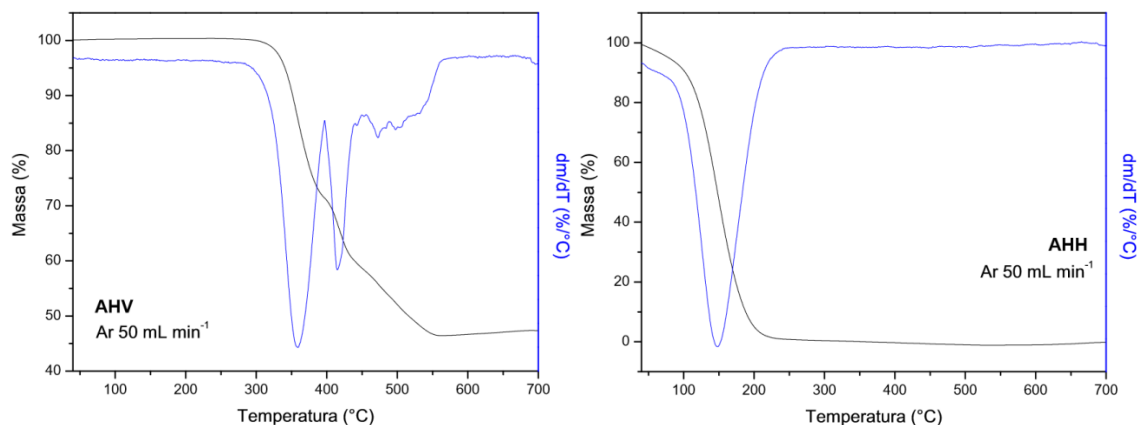


**Figura A1.** Espectro FTIR para os agentes hidrofóbicos polidimetilsiloxano com terminação vinílica (AHV) e polidimetilsiloxano com terminação hidróxi (AHH).

Em ambos os espectros, observa-se a presença das bandas b, c, d, e e g, que são características das ligações presentes na unidade repetidora do polidimetilsiloxano. As bandas observadas em 2964 e 2904  $\text{cm}^{-1}$  (b, c) podem ser atribuídas respectivamente ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H de grupamentos metila [PAVIA *et al*, 2010; SILVERSTEIN, 2006; RADHAKRISHNAN, 2006]. Já a banda (d), observada em 1262  $\text{cm}^{-1}$ , está associada à deformação de grupamentos metila que estão ligados aos átomos de Si [SILVERSTEIN, 2006; RADHAKRISHNAN, 2006]. Entre 1094 e 1020  $\text{cm}^{-1}$  (e), observam-se bandas que são referentes ao estiramento da ligação Si-O-Si [SILVERSTEIN, 2006], e em 800  $\text{cm}^{-1}$  (g), uma banda referente à vibração da ligação Si-C é observada [SILVERSTEIN, 2006; RADHAKRISHNAN, 2006].

Para o AHH, além das bandas b, c, d, e e g, uma larga banda é observada em 3292  $\text{cm}^{-1}$  (a), que pode ser associada às vibrações de estiramento da ligação O-H, presentes nos grupamentos Si-OH [SILVERSTEIN, 2006; RADHAKRISHNAN, 2006]. Observa-se também uma banda em 894  $\text{cm}^{-1}$  (f), que é atribuída à vibração da ligação Si-OH [SILVERSTEIN, 2006].

Foi feita também a caracterização térmica desses materiais por meio da análise termogravimétrica sob atmosfera de ar sintético, a fim de avaliar suas estabilidades térmicas. As curvas TG referentes ao AHV e ao AHH estão apresentadas na Figura A2.



**Figura A2.** Curvas TG para os agentes hidrofóbicos (a) AHV e (b) AHH, obtidas sob atmosfera de ar sintético.

Avaliando a curva TG para o AHV, observa-se que esse material apresenta estabilidade térmica até  $\sim 300$  °C, sendo que, após essa temperatura, diversos eventos de degradação térmica são observados. Esses eventos podem ser atribuídos à formação de oligômeros tanto cíclicos quanto lineares, que são posteriormente oxidados até a formação de óxido de silício [TOMER *et al*, 2012]. Ao final da análise, obteve-se um resíduo de 47,3% que pode ser atribuído à sílica possivelmente formada durante a medida.

Já o AHH apresenta uma estabilidade térmica bem baixa, sendo observado apenas um evento de perda de massa na curva TG. Esse evento, em 147,7 °C, pode ser atribuído tanto à queima do PDMS bem como à sua ebulição, já que, conforme especificações do fabricante, o ponto de ebulição desse material é em 182 °C. Por esse motivo, nenhum resíduo foi observado nesse caso.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

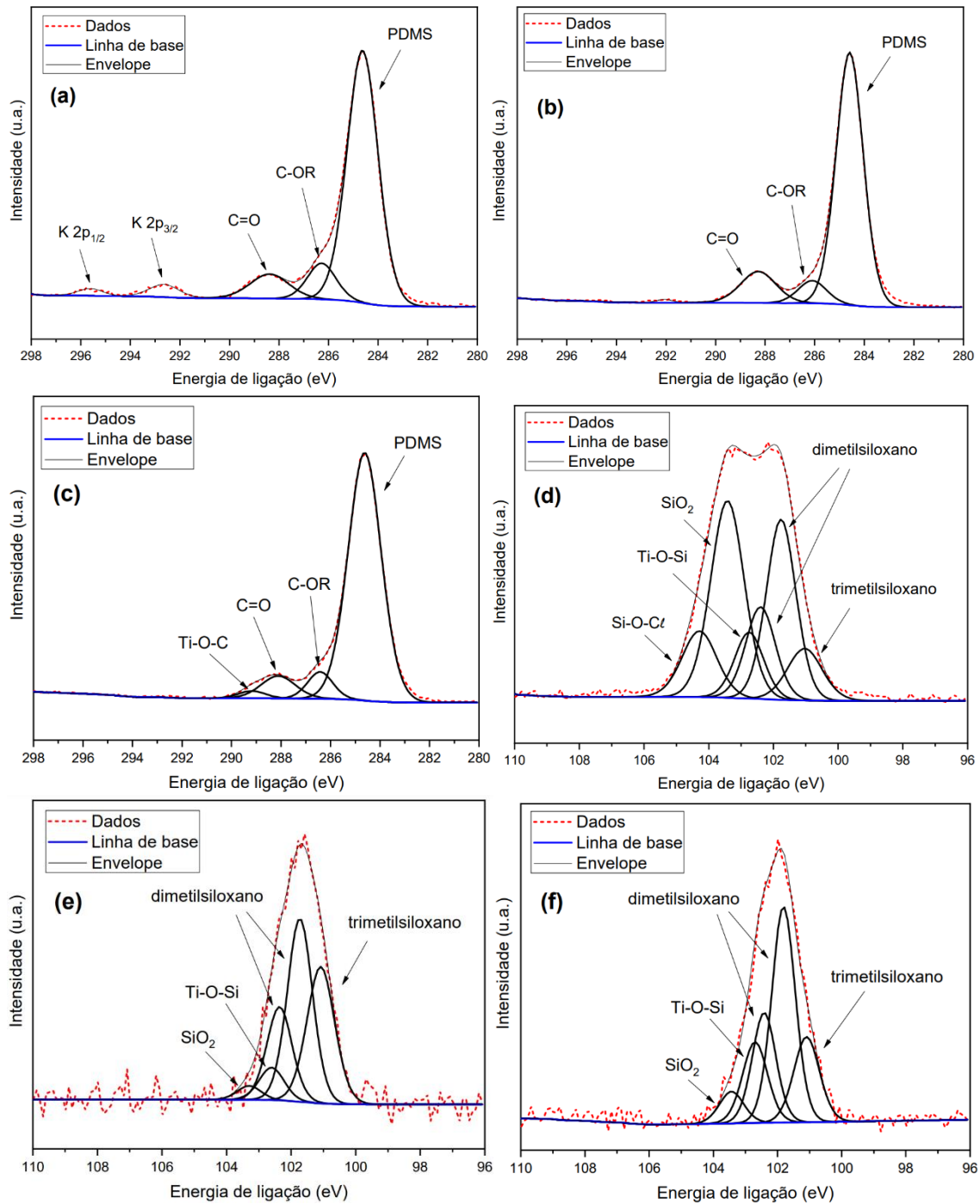
PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução a espectroscopia**. Tradução da 4ª ed. Norte Americana. Cengage Learning, 2010.

RADHAKRISHNAN, T. S. Thermal degradation of poly (dimethylsilylene) and poly (tetramethylsilylene-co-styrene). **Journal of applied polymer science**, v. 99, n. 5, p. 2679-2686, 2006.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

TOMER, Namrata S. *et al*. Oxidation, chain scission and cross-linking studies of polysiloxanes upon ageings. **Open Journal of Organic Polymer Materials**, v. 2, n. 02, p. 13, 2012.

APÊNDICE B – Análises por XPS de amostras envolvendo PDMS ou CrCl<sub>3</sub> ou precursores de molibdênio



**Figura B1.** Espectros de C1s para as amostras (a) 400 AHH RA; (b) 400 AHH RB; (c) 400 AHV RB; Espectros de Si2p para as amostras (d) 400 AHH RA; (e) 400 AHH RB; (f) 400 AHV RB.

**Tabela B1.** Resultados da análise XPS de diferentes filmes finos de TiO<sub>2</sub> funcionalizados com PDMS.

|             | 400 TiO <sub>2</sub>                 |                         |           | 400 AHH RA  |                         |           | 400 AHH RB  |                         |           | 400 AHH RB  |                         |           |
|-------------|--------------------------------------|-------------------------|-----------|---|-------------------------|-----------|---|-------------------------|-----------|---|-------------------------|-----------|
|             | Ligação                              | Energia de ligação (eV) | % Atômica | Ligação   | Energia de ligação (eV) | % Atômica | Ligação   | Energia de ligação (eV) | % Atômica | Ligação   | Energia de ligação (eV) | % Atômica |
| <b>Ti2p</b> | Ti2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>3+</sup> | 456,9                   | 2,4       | Ti2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>3+</sup>              | 456,8                   | 2,4       | Ti2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>3+</sup>              | 456,5                   | 2,2       | Ti2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>3+</sup>              | 456,7                   | 2,2       |
|             | Ti2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>4+</sup> | 458,2                   | 32,5      | Ti2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>4+</sup>              | 458,3                   | 33,2      | Ti2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>4+</sup>              | 457,9                   | 34,3      | Ti2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>4+</sup>              | 458,1                   | 31,4      |
|             | -                                    | -                       | -         | -   | -                       | -         | -   | -                       | -         | Ti-O-C  | 459,3                   | 3,5       |
|             | Ti2p <sub>1/2</sub> Ti <sup>3+</sup> | 460,3                   | 6,1       | Ti2p <sub>1/2</sub> Ti <sup>3+</sup>              | 460,4                   | 5,1       | Ti2p <sub>1/2</sub> Ti <sup>3+</sup>              | 460,1                   | 5,1       | Ti2p <sub>1/2</sub> Ti <sup>3+</sup>              | 460,3                   | 4,4       |
|             | -                                    | -                       | -         | Ti-O-Si   | 462,4                   | 4,3       | Ti-O-Si   | 461,9                   | 2,1       | Ti-O-Si   | 461,9                   | 1,5       |
|             | Ti2p <sub>1/2</sub> Ti <sup>4+</sup> | 463,9                   | 37,4      | Ti2p <sub>1/2</sub> Ti <sup>4+</sup>              | 464,0                   | 34,8      | Ti2p <sub>1/2</sub> Ti <sup>4+</sup>              | 463,6                   | 35,7      | Ti2p <sub>1/2</sub> Ti <sup>4+</sup>              | 463,8                   | 34,0      |
| Satélite    | 471,1                                | 21,6                    | Satélite  | 471,1   | 20,2                    | Satélite  | 470,7   | 20,6                    | Satélite  | 471,2   | 23,0                    |           |
| <b>O1s</b>  | Ti-O-Ti                              | 529,7                   | 76,0      | Ti-O-Ti   | 529,7                   | 80,4      | Ti-O-Ti   | 529,4                   | 69,9      | Ti-O-Ti   | 529,3                   | 55,1      |
|             | Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 530,5                   | 7,4       | Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | 530,6                   | 5,2       | Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | 530,6                   | 9,3       | Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | 530,5                   | 6,4       |
|             | OH                                   | 531,3                   | 7,5       | OH; Ti-O-Si                                       | 531,4                   | 8,0       | OH; Ti-O-Si                                       | 531,4                   | 13,1      | OH; Ti-O-Si                                       | 531,4                   | 7,6       |
|             | H <sub>2</sub> O                     | 532,2                   | 9,1       | H <sub>2</sub> O; PDMS                            | 532,2                   | 4,7       | H <sub>2</sub> O; PDMS                            | 532,1                   | 6,6       | H <sub>2</sub> O; PDMS; Ti-O-C                    | 532,4                   | 28,9      |
|             | -                                    | -                       | -         | SiO <sub>2</sub>                                  | 532,9                   | 1,7       | SiO <sub>2</sub>                                  | 533,0                   | 1,1       | SiO <sub>2</sub>                                  | 533,2                   | 2,0       |
| <b>Si2p</b> | -                                    | -                       | -         | O-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>               | 101,0                   | 9,9       | O-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>               | 101,1                   | 39,5      | O-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>               | 101,1                   | 21,6      |
|             | -                                    | -                       | -         | O <sub>2</sub> -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 101,8                   | 29,3      | O <sub>2</sub> -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 101,7                   | 48,5      | O <sub>2</sub> -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 101,8                   | 50,7      |
|             | -                                    | -                       | -         | -   | 102,4                   | -         | -   | 102,4                   | -         | -   | 102,4                   | -         |
|             | -                                    | -                       | -         | Ti-O-Si   | 102,8                   | 10,6      | Ti-O-Si   | 102,6                   | 8,5       | Ti-O-Si   | 102,7                   | 20,0      |
|             | -                                    | -                       | -         | SiO <sub>2</sub>                                  | 103,4                   | 36,2      | SiO <sub>2</sub>                                  | 103,3                   | 3,5       | SiO <sub>2</sub>                                  | 103,4                   | 7,7       |
| <b>C1s</b>  | -                                    | -                       | -         | Si-O-C <sub>l</sub>                               | 104,3                   | 14,0      | -   | -                       | -         | -   | -                       | -         |
|             | -                                    | -                       | -         | PDMS  | 284,6                   | 79,8      | PDMS  | 284,6                   | 79,6      | PDMS  | 284,6                   | 83,3      |
|             | -                                    | -                       | -         | C-O-C   | 286,3                   | 10,5      | C-O-C   | 286,1                   | 7,5       | C-O-C   | 286,4                   | 6,9       |
|             | -                                    | -                       | -         | O-C=O   | 288,4                   | 9,7       | O-C=O   | 288,3                   | 12,9      | O-C=O   | 288,1                   | 7,8       |
|             | -                                    | -                       | -         | -   | -                       | -         | -   | -                       | -         | Ti-O-C  | 289,2                   | 2,0       |

**Tabela B2.** Resultados da análise XPS de diferentes filmes finos de TiO<sub>2</sub> modificados com CrCl<sub>3</sub>.

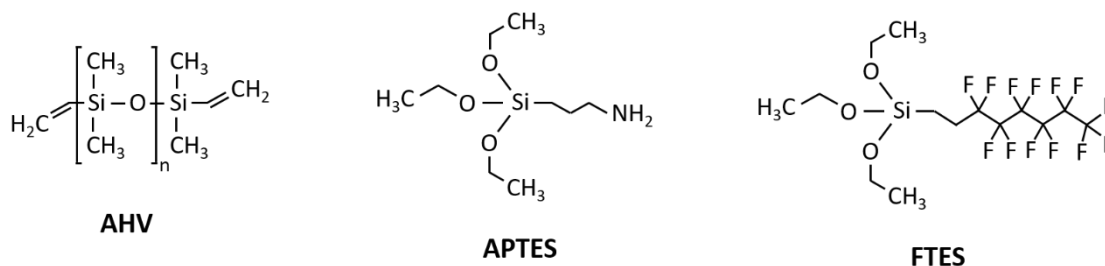
|             | 500 TiO <sub>2</sub>                 |                         |           | 500 Cr 10%                               |                         |           |
|-------------|--------------------------------------|-------------------------|-----------|--|-------------------------|-----------|
|             | Ligação                              | Energia de ligação (eV) | % Atômica | Ligação                                  | Energia de ligação (eV) | % Atômica |
| <b>Ti2p</b> | Ti2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>3+</sup> | 456,1                   | 2,5       | Ti2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>3+</sup>     | 456,2                   | 1,0       |
|             | Ti2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>4+</sup> | 458,1                   | 34,1      | Ti2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>4+</sup>     | 457,7                   | 34,8      |
|             | Ti2p <sub>1/2</sub> Ti <sup>3+</sup> | 459,8                   | 7,2       | Ti2p <sub>1/2</sub> Ti <sup>3+</sup>     | 459,5                   | 4,7       |
|             | Ti2p <sub>1/2</sub> Ti <sup>4+</sup> | 463,8                   | 40,3      | Ti2p <sub>1/2</sub> Ti <sup>4+</sup>     | 463,4                   | 35,8      |
|             | Satélite                             | 470,8                   | 15,9      | Satélite                                 | 470,6                   | 23,7      |
| <b>O1s</b>  | -                                    | -                       | -         | Cr-O-Cr                                  | 528,8                   | 15,5      |
|             | Ti-O-Ti                              | 529,7                   | 19,0      | Ti-O-Ti                                  | 529,6                   | 18,8      |
|             | Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 530,5                   | 16,2      | Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 530,6                   | 16,9      |
|             | OH                                   | 531,5                   | 27,0      | OH; Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 531,2                   | 40,9      |
|             | H <sub>2</sub> O                     | 532,2                   | 37,8      | H <sub>2</sub> O                         | 532,2                   | 7,9       |
| <b>Cr2p</b> | -                                    | -                       | -         | Cr2p <sub>3/2</sub> Cr <sup>3+</sup> (1) | 575,9                   | 30,2      |
|             |                                      |                         |           | Cr2p <sub>3/2</sub> Cr <sup>3+</sup> (2) | 576,9                   | 26,6      |
|             |                                      |                         |           | Cr2p <sub>3/2</sub> Cr <sup>3+</sup> (3) | 577,7                   | 16,9      |
|             |                                      |                         |           | Cr2p <sub>3/2</sub> Cr <sup>3+</sup> (4) | 578,7                   | 15,3      |
|             |                                      |                         |           | Cr2p <sub>3/2</sub> Cr <sup>3+</sup> (5) | 579,5                   | 11,0      |
|             |                                      |                         |           | Cr2p <sub>1/2</sub> Cr <sup>3+</sup>     | 586,6                   | -         |

**Tabela B3.** Resultados da análise XPS de diferentes filmes finos de TiO<sub>2</sub> modificados com precursores de molibdênio.

|             | 500 TiO <sub>2</sub>                 |                         |           | 500 molibdato 2%                     |                         |           | 500 cloreto 2%                       |                         |           |
|-------------|--------------------------------------|-------------------------|-----------|--------------------------------------|-------------------------|-----------|--------------------------------------|-------------------------|-----------|
|             | Ligação                              | Energia de ligação (eV) | % Atômica | Ligação                              | Energia de ligação (eV) | % Atômica | Ligação                              | Energia de ligação (eV) | % Atômica |
| <b>Ti2p</b> | Ti2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>3+</sup> | 456,1                   | 2,5       | Ti2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>3+</sup> | 456,0                   | 1,6       | Ti2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>3+</sup> | 455,9                   | 2,6       |
|             | Ti2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>4+</sup> | 458,1                   | 34,1      | Ti2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>4+</sup> | 457,7                   | 32,3      | Ti2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>4+</sup> | 457,3                   | 41,7      |
|             | Ti2p <sub>1/2</sub> Ti <sup>3+</sup> | 459,8                   | 7,2       | Ti2p <sub>1/2</sub> Ti <sup>3+</sup> | 459,8                   | 5,9       | Ti2p <sub>1/2</sub> Ti <sup>3+</sup> | 459,1                   | 8,3       |
|             | Ti2p <sub>1/2</sub> Ti <sup>4+</sup> | 463,8                   | 40,3      | Ti2p <sub>1/2</sub> Ti <sup>4+</sup> | 463,4                   | 35,6      | Ti2p <sub>1/2</sub> Ti <sup>4+</sup> | 463,1                   | 14,9      |
|             | Satélite                             | 470,8                   | 15,9      | Satélite                             | 470,6                   | 24,6      | Satélite                             | 470,4                   | 32,5      |
| <b>O1s</b>  | -                                    | -                       | -         | Ti-O-Mo                              | 528,9                   | 63,3      | Ti-O-Mo                              | 528,6                   | 68,5      |
|             | Ti-O-Ti                              | 529,7                   | 19,0      | Ti-O-Ti                              | 529,7                   | 8,9       | Ti-O-Ti                              | 529,7                   | 9,7       |
|             | Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 530,5                   | 16,2      | Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 530,6                   | 9,8       | Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 530,6                   | 9,8       |
|             | OH                                   | 531,5                   | 27,0      | OH                                   | 531,4                   | 15,3      | OH                                   | 531,4                   | 9,3       |
|             | H <sub>2</sub> O                     | 532,2                   | 37,8      | H <sub>2</sub> O                     | 532,6                   | 2,7       | H <sub>2</sub> O                     | 532,5                   | 2,7       |
| <b>Mo3d</b> | -                                    | -                       | -         | Mo3d <sub>5/2</sub> Mo <sup>4+</sup> | 230,3                   | 7,9       | Mo3d <sub>5/2</sub> Mo <sup>4+</sup> | 230,5                   | 9,1       |
|             | -                                    | -                       | -         | Mo3d <sub>5/2</sub> Mo <sup>5+</sup> | 231,4                   | 35,8      | Mo3d <sub>5/2</sub> Mo <sup>5+</sup> | 231,3                   | 37,9      |
|             | -                                    | -                       | -         | Mo3d <sub>5/2</sub> Mo <sup>6+</sup> | 232,5                   | 6,1       | Mo3d <sub>5/2</sub> Mo <sup>6+</sup> | 232,3                   | 3,0       |
|             | -                                    | -                       | -         | Mo3d <sub>3/2</sub> Mo <sup>4+</sup> | 233,2                   | 7,9       | Mo3d <sub>3/2</sub> Mo <sup>4+</sup> | 233,2                   | 9,1       |
|             | -                                    | -                       | -         | Mo3d <sub>3/2</sub> Mo <sup>5+</sup> | 234,6                   | 35,8      | Mo3d <sub>3/2</sub> Mo <sup>5+</sup> | 234,4                   | 37,9      |
|             | -                                    | -                       | -         | Mo3d <sub>3/2</sub> Mo <sup>6+</sup> | 236,1                   | 6,5       | Mo3d <sub>3/2</sub> Mo <sup>6+</sup> | 236,0                   | 3,0       |

## APÊNDICE C – Otimização da modificação superficial de filmes finos de TiO<sub>2</sub> com agentes hidrofóbicos

A fim determinar os parâmetros ótimos de modificação superficial de filmes finos de TiO<sub>2</sub>, visando a obtenção de superfícies transparentes e com comportamentos mais hidrofóbicos possíveis, foram realizadas diversas sínteses, variando parâmetros de reação como tipo de agente hidrofóbico (conforme apresentado na Figura C1); solvente de síntese (etanol ou tolueno) e concentração do agente hidrofóbico utilizado (0,25; 5; 100 mmol L<sup>-1</sup>).



**Figura C1.** Representação estrutural dos agentes hidrofóbicos: polidimetilsiloxano com terminação vinílica (AHV); 3-aminopropiltrietóxisilano (APTES) e 1H, 1H, 2H, 2H - perfluorooctiltrietóxisilano (FTES).

Para a síntese envolvendo o aminosilano, filmes finos de TiO<sub>2</sub> contendo 5 camadas foram depositados em lâminas de borossilicato previamente limpas, e calcinados a 500 °C, conforme procedimentos descritos previamente (seção 4.2). Após completo resfriamento das amostras, esses filmes foram acondicionados em frascos de polipropileno contendo 30 mL de uma solução de APTES, sob atmosfera de N<sub>2</sub> e agitação magnética por 24 horas. Nessa etapa, foram feitos testes utilizando concentrações de aminosilano no sistema de 0,25; 5 ou 100 mmol L<sup>-1</sup>; e como solventes etanol ou tolueno. É importante ressaltar que para esses testes, o tolueno utilizado foi previamente seco, envolvendo tratamento com peneiras moleculares [WILLIAMS & LAWTON, 2010]; e o etanol utilizado foi o etanol absoluto. Passado esse tempo, os filmes finos resultantes foram lavados exaustivamente com o solvente utilizado na etapa anterior e secos ao ar.

Já para a modificação com o fluorossilano, também foram preparados filmes finos de TiO<sub>2</sub> contendo 5 camadas, depositados em lâminas de borossilicato previamente limpas, e calcinados a 500 °C, conforme procedimentos descritos previamente (seção 4.2). Após completo resfriamento desses filmes, estes foram acondicionados em frascos de polipropileno contendo 30 mL de uma solução de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>, sob atmosfera de N<sub>2</sub> e agitação magnética por 24 horas. Passado esse tempo, os filmes foram lavados exaustivamente com água destilada e posteriormente submetidos à secagem sob vácuo a temperatura ambiente, por 18 h. Em seguida, as amostras foram levadas a frascos de polipropileno contendo 30 mL de uma solução de FTES, sob atmosfera de N<sub>2</sub> e agitação magnética por 24 horas. Assim como feito para o sistema envolvendo o aminosilano, foram feitos testes utilizando concentrações de fluorossilano no sistema de 0,25; 5 ou 100 mmol L<sup>-1</sup>; e como solventes etanol absoluto ou tolueno seco. Após essa etapa, as

amostras resultantes foram lavadas exaustivamente com o solvente utilizado na etapa anterior e secas ao ar.

Para definir os melhores parâmetros, as superfícies dos materiais sintetizados foram avaliadas quanto a sua molhabilidade, por meio do teste de gota, que avalia a interação entre uma gota de água destilada e cada superfície preparada. Os resultados desses testes estão apresentados na Tabela C1.

**Tabela C1.** Resultados experimentais para modificações superficiais de filmes de TiO<sub>2</sub> envolvendo diferentes agentes hidrofóbicos.

| Agente hidrofóbico | Solvente      | Concentração do agente hidrofóbico (mmol L <sup>-1</sup> ) | Ângulo de contato (°) |
|--------------------|---------------|--|-----------------------|
| APTES              | Etanol anidro | 0,25   | 50                    |
|                    |               | 5  | 61                    |
|                    |               | 100  | 54                    |
|                    | Tolueno seco  | 0,25   | 96                    |
|                    |               | 5  | 94                    |
|                    |               | 100  | 130                   |
| FTES               | Etanol anidro | 0,25   | 54                    |
|                    |               | 5  | 63                    |
|                    |               | 100  | 66                    |
|                    | Tolueno seco  | 0,25   | 62                    |
|                    |               | 5  | 81                    |
|                    |               | 100  | 98                    |

Observa-se que as amostras que apresentaram maior valor de ângulo de contato foram as que envolveram o tolueno como solvente e uma concentração de agente hidrofóbico de 100 mmol L<sup>-1</sup>. Porém, essas amostras citadas se mostraram opacas. Desse modo, o conjunto de parâmetros ótimo escolhido, para a obtenção satisfatória e viável de filmes de TiO<sub>2</sub> transparentes e hidrofóbicos, foi uma concentração do agente hidrofóbico de 5 mmol L<sup>-1</sup> e tolueno seco como solvente.

Esse conjunto de parâmetros ótimo foi escolhido para testes envolvendo a modificação superficial de filmes finos de TiO<sub>2</sub> previamente modificados com CrCl<sub>3</sub>. Para isso, foram preparados filmes finos TiO<sub>2</sub> previamente modificados com esse sal de cromo, conforme descrito previamente (seção 4.4.1). Esses filmes, contendo 5 camadas, foram preparados utilizando uma concentração de 10% mol de Cr, depositados em lâminas de borossilicatos previamente limpos e calcinados a 500 °C. A etapa de modificação superficial envolvendo o AHV foi feita conforme os procedimentos descritos na seção 4.4.2, enquanto que as envolvendo os agentes hidrofóbicos aminosilano e fluorossilano foram feitas conforme descrito anteriormente no presente item. Os resultados desses testes estão apresentados na Tabela C2.

Após avaliar os resultados obtidos, o conjunto de parâmetros ótimo escolhido para a modificação superficial de filmes finos de TiO<sub>2</sub> previamente modificados com CrCl<sub>3</sub> foi utilizando o AHV como agente hidrofóbico, numa concentração de 5 mmol L<sup>-1</sup> e utilizando tolueno seco como solvente.

**Tabela C2.** Resultados experimentais para modificações superficiais de filmes de TiO<sub>2</sub> modificados com CrCl<sub>3</sub> envolvendo diferentes agentes hidrofóbicos.

| <b>Agente hidrofóbico</b> | <b>Solvente</b> | <b>Concentração do agente hidrofóbico (mmol L<sup>-1</sup>)</b> | <b>Ângulo de contato (°)</b> |
|---------------------------|-----------------|---|------------------------------|
| APTES                     |                 |   | 46                           |
| FTES                      | <b>Tolueno</b>  | <b>5</b>  | 83                           |
| <b>AHV</b>                |                 |   | <b>149</b>                   |

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WILLIAMS, D. B. G.; LAWTON, M. Drying of organic solvents: quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants. **The Journal of organic chemistry**, v. 75, n. 24, p. 8351-8354, 2010.

## APÊNDICE D – Técnicas de caracterização

### 1. Difração de raios X

Considere um aparato com fendas de dimensões um pouco maiores do que o comprimento de onda da luz. Quando um feixe de luz passa por essas fendas, observa-se o efeito de difração, em que ocorrem desvios da propagação da luz em relação ao previsto pela óptica geométrica. Isso ocorre porque nesse caso é como se as fendas agissem como fontes secundárias de luz e a reirradiam em todas as direções. Como resultado, algumas ondas sofrem interferências construtivas e outras sofrem interferências destrutivas, parciais ou totais [WEST, 2014].

Assim como ocorre com a luz atingindo um aparato com fendas, a luz é também capaz de difratar em cristais, já que eles possuem estruturas regularmente repetitivas. Porém, para que o fenômeno de difração ocorra nessas condições, a radiação incidente deve apresentar comprimentos de onda similares às separações interatômicas (2-3 Å). Assim, ao se incidir um feixe de raios X sobre um cristal, onde os átomos estão regularmente espaçados, cada átomo se comportará como uma fonte de emissão esférica de radiação, e os raios X difratados que sofrerem interferências construtivas nesse processo trazem informações sobre os planos cristalográficos presentes na amostra [WEST, 2014].

Na difração de raios X, um feixe de raios X monocromático é difratado por pequenos cristais ou por um pó fino. Como nesse caso os cristais estão orientados de maneira aleatória, alguns deles terão orientação que permita que o feixe incidente seja reemitido na forma semelhante a uma reflexão, que ocorre em ângulos característicos. Assim, são medidas as intensidades desses feixes reemitidos em cada ângulo, permitindo que esses sinais sejam posteriormente relacionados com os planos cristalográficos presentes, entre outras informações estruturais da amostra. Essa é uma técnica de extrema importância na caracterização de materiais e de ampla utilização, já que permite conhecer a estrutura cristalina do material em estudo, bem como determinar o tamanho de partículas, identificação de fases cristalinas, entre outras informações [WEST, 2014; WASEDA *et al*, 2011].

### 2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho consiste na medição da intensidade de energia que é absorvida por uma amostra, quando um feixe de radiação na região do infravermelho do espectro eletromagnético incide sobre ela. Essa absorção está relacionada com os movimentos vibracionais das ligações numa molécula, e ocorre devido ao fato das frequências de radiação infravermelha serem equivalentes às frequências vibracionais de estiramento e deformação de ligações da maioria das moléculas mais covalentes. Assim, nesse processo apenas são absorvidas as energias correspondentes às energias vibracionais das ligações presentes na amostra, que levam a um aumento na amplitude dos movimentos vibracionais das ligações da molécula. Porém, para que ocorra absorção, é necessário que haja variação do momento de dipolo

elétrico da molécula, por decorrência de seu movimento vibracional. Desse modo, nem todas as vibrações acarretarão em absorção de radiação infravermelha, como é o caso das ligações simétricas [PAVIA *et al*, 2010]. É uma técnica de grande importância na caracterização de materiais, já que permite identificar diversas ligações presentes na amostra e, portanto, auxiliar na elucidação estrutural e identificação de grupos funcionais do material em estudo.

### 3. Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica baseia-se na incidência de um feixe de elétrons sobre uma amostra, que leva a geração de vários tipos de sinais. Dependendo do tipo de sinal que é detectado, é possível obter imagens em escala nanométrica, bem como importantes informações sobre a estrutura, composição química, entre outras. Desse modo, é uma técnica extremamente versátil e por isso tem se mostrado uma das mais importantes ferramentas para a nanotecnologia [MANNHEIMER, 2002; WEST, 2014].

Na microscopia eletrônica de transmissão (MET), os sinais detectados são aqueles relacionados a elétrons que atravessam e interagem com a amostra, e os contrastes nas imagens formadas estão relacionados com a espessura da amostra, o número atômico dos átomos presentes, fenômenos de difração, entre outras origens. Desse modo, permite que sejam observados detalhes morfológicos da microestrutura da amostra, além de sua estrutura cristalina, análise de defeitos e de interfaces em sólidos [MANNHEIMER, 2002; WEST, 2014].

Uma técnica geralmente acoplada ao microscópio eletrônico de transmissão é a espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS), que permite a realização de análise elementar de elementos leves. Para isso, um feixe monocromático de elétrons incide na amostra interagindo com ela de maneira inelástica e, portanto, causando eventos de perda de energia cinética característicos para cada elemento. Essa é uma técnica especialmente útil na identificação de elementos de baixo número atômico, bem como no mapeamento das distribuições desses elementos em nível nanométrico, na análise composicional associada com transições eletrônicas discretas e ionizações, entre outros [WEST, 2014].

### 4. Microscopia de força atômica e nanoindentação

As microscopias de varredura por sonda (MVS) são uma família de técnicas que surgiram com a necessidade do desenvolvimento de instrumentos que permitissem trabalhar em escala nanométrica de maneira adequada, chegando a uma resolução próxima da escala atômica e com boa resolução tanto nos eixos x e y quanto no z. Nesses microscópios, a superfície da amostra é varrida, em um movimento x-y, por uma sonda com dimensões nanométricas. A interação da sonda com a amostra resulta na geração de um sinal, que é captado e interpretado para a formação de uma imagem. Dependendo do tipo de interação sonda-amostra e, portanto, do fenômeno físico-

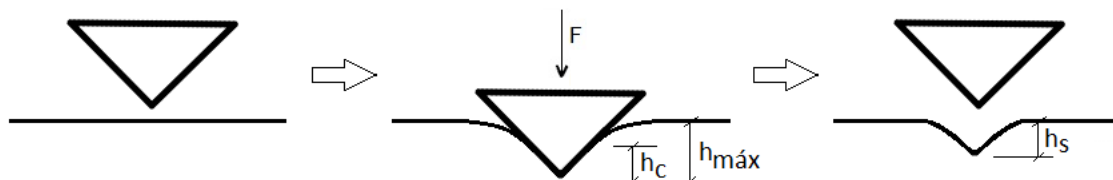
químico medido (corrente de tunelamento, força interatômica, força elétrica, força magnética, entre outros), tem-se um tipo de MVS diferente [MANNHEIMER, 2002].

A microscopia de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*) é uma das técnicas de MVS, em que as imagens são geradas por meio de medidas das forças de atração ou de repulsão entre a superfície da amostra e a sonda que a varre. A sonda utilizada consiste em uma agulha disposta na ponta de uma haste que, por ter baixa constante de mola, é muito sensível e pode sofrer facilmente deflexões por meio da ação de forças de ordem de grandeza muito baixa. Assim, é possível detectar e medir, com muita sensibilidade, a deflexão referente às interações entre a agulha e a amostra analisada. Diversas forças atuam para a deflexão da haste, sendo a principal a força de Van der Waals, que é da ordem de  $10^{-12}$  N. Essa deflexão é detectada por meio de um sistema óptico, em que um feixe a laser incide sobre a haste e é refletido para um fotodetector. Esse, por fim, transmite os dados de deflexão para um computador que os converte em imagem [MANNHEIMER, 2002; NEVES *et al*, 1998; HERRMANN *et al*, 1997].

Essa é uma técnica que não demanda métodos específicos de preparação de amostras, é não destrutiva, além de permitir que amostras condutoras ou não possam ser estudadas tanto em vácuo, pressão ambiente ou em meio líquido. Desse modo, tem se mostrado de extrema importância nas áreas de ciência dos materiais e de superfícies, pois permite o estudo morfológico e textural da superfície de amostras das mais diversas naturezas.

Um outro tipo de análise que pode ser realizada envolvendo o microscópio de força atômica é o estudo de nanoindentação. Nos ensaios de AFM convencionais, a sonda varre a superfície da amostra em um movimento x-y, gerando uma imagem topográfica dessa superfície. Já nos ensaios de nanoindentação, uma sonda de dimensões nanométricas conhecidas penetra a superfície da amostra de uma forma controlada, deixando uma marca. Com essa indentação, são geradas curvas de força-profundidade, possibilitando a caracterização de propriedades nanomecânicas da amostra. Assim, a nanoindentação tem se mostrado uma técnica bastante útil no estudo do comportamento mecânico de filmes finos, já que permite determinar propriedades importantes como o módulo de elasticidade e a dureza nesse tipo de amostra [OLIVER & PHARR, 2004].

Nesse ensaio, aplica-se uma força controlada na amostra por meio de um nanoindentador, que irá penetrar no material até uma dada profundidade. Essa força aplicada é então mantida constante por um determinado tempo, retirando-se posteriormente a carga, bem como o indentador (Figura 10).



**Figura D1.** Representação esquemática de uma indentação. Retirado de [NEVES, 2017].

## 5. Espectroscopia na região do UV-vis

Os métodos espectroscópicos consistem em medir a intensidade de radiação eletromagnética que é absorvida ou produzida por uma molécula ou espécie atômica de interesse, e são classificados de acordo com a região espectral da radiação eletromagnética que está envolvida na análise. Aqueles métodos espectroquímicos que utilizam tanto a radiação visível como a radiação ultravioleta e a infravermelha, são frequentemente denominados métodos ópticos. Isso porque, mesmo que o nervo óptico responda somente à região de radiação visível do espectro eletromagnético, as características dos instrumentos bem como a forma na qual visualizamos as interações desses três tipos de radiação com a matéria são similares [SKOOG, 2006].

A espectroscopia na região do UV-vis baseia-se na medição da intensidade de radiação eletromagnética absorvida, decorrente de transições eletrônicas entre níveis de energia, quando uma amostra é irradiada com um feixe de luz nas regiões do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético [SKOOG, 2006]. É uma técnica de grande importância na caracterização de materiais semicondutores, como os filmes finos baseados em  $\text{TiO}_2$ , já que permite determinar a energia referente ao *band gap* do material, que é uma transição eletrônica decisiva nas aplicações de semicondutores.

É importante ressaltar que existem duas formas diferentes de se medir o valor de *band gap* de um material, que em alguns casos nos leva a valores ligeiramente distintos: o *band gap* óptico e o *band gap* eletrônico. O *band gap* óptico corresponde à energia necessária que um fóton deve ter para ser absorvido por um material, levando à excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Já o *band gap* eletrônico é determinado pela energia necessária para a remoção de elétrons da banda de valência da amostra. Como nesse caso a amostra passa a estar em um estado ionizado, uma parcela de energia adicional é gasta, devido às interações coulombianas envolvidas no processo [BREDAS, 2014].

Na espectroscopia na região do UV-vis, a determinação do *band gap* óptico ( $E_{gap}$ ) é feita utilizando o método de Tauc, que consiste na construção de um gráfico que leva em consideração a energia do fóton incidente ( $h\nu$ ), a absorvidade molar do material ( $\alpha$ ) e um fator  $n$ , que depende do tipo de transição eletrônica ocorrendo no material:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = C (h\nu - E_{gap}) \quad (6)$$

Nessa equação, o fator  $n$  tem valor  $\frac{1}{2}$  para transições diretas permitidas,  $\frac{3}{2}$  para transições diretas proibidas, 2 para transições indiretas permitidas e 3 para transições indiretas proibidas; e  $C$  é uma constante [TAUC *et al*, 1966].

Para o cálculo da absorvidade molar em filmes finos, utiliza-se a lei de Beer, em que a absorvância,  $A$ , e a transmitância,  $T$ , da amostra podem ser relacionadas com o caminho óptico,  $b$ , e a sua concentração,  $c$ , [SKOOG, 2006], conforme equação abaixo:

$$\begin{aligned} A &= \alpha bc \\ -\log T &= \alpha bc \end{aligned} \quad (7)$$

Como se trata de um filme fino, isto é, uma amostra sólida, considera-se que a concentração deve ser igual a 1, e o caminho óptico é dado pela espessura do filme (em cm). Além disso, como o filme geralmente está suportado em um substrato, a contribuição desse nos valores de absorvância ou transmitância deve ser desconsiderada nos cálculos [GOMES, 2017]. Desse modo,  $\alpha$  será dado então por:

$$\alpha = \frac{-\log\left(\frac{T_{amostra}}{T_{substrato}}\right)}{b} \quad (8)$$

A energia referente ao *band gap* óptico é então determinada realizando-se uma regressão linear na região de excitação do gráfico de Tauc.

## 6. Espectroscopia de reflectância difusa

A interação da radiação eletromagnética com um dado material pode ser dividida em três diferentes contribuições: parte da radiação incidente pode ser absorvida pela amostra, parte pode ser refletida na superfície, e o restante é transmitido ao longo do material. Caso essa amostra apresente uma superfície rugosa (comparada ao comprimento de onda da luz incidente), a irregularidade da superfície faz com que o conjunto de feixes refletidos apresente muitas direções diferentes, levando a uma reflexão do tipo difusa [KNIGHT, 2012].

Nesse caso, ocorre um espalhamento dos fótons, e esses três fenômenos de interação da radiação com a matéria acabam não podendo ser corretamente distinguidos. Além disso, quando a distância média entre as regiões que agem como centros de espalhamento é menor do que três vezes o diâmetro da partícula, pode-se dizer que se tem um espalhamento dependente, levando a uma coerência de fase entre fótons espalhados por centros adjacentes [MORALES, 2007].

A fim de avaliar a contribuição de cada fenômeno separadamente nessas condições, foi proposto por Kubelka e Munk um modelo que descreve o comportamento da luz interagindo com uma amostra que apresenta espalhamento, por meio de uma relação entre a intensidade da luz incidente e os coeficientes de absorção e de espalhamento. A solução para a equação proposta é conhecida como teoria de Kubelka-Munk, e leva em conta algumas aproximações [MORALES, 2007; WECKHUYSSEN, 2004]. Considerando que a amostra é infinitamente espessa, a reflexão difusa da amostra,  $R_{\infty}$ ,

pode ser relacionada com o coeficiente de absorção aparente,  $K$ , e o coeficiente de espalhamento aparente,  $S$ , conforme a equação abaixo:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (9)$$

A espectroscopia de reflectância difusa mede, portanto, a intensidade de radiação eletromagnética que é refletida de forma difusa quando uma amostra é irradiada com um determinado comprimento de onda, e permite a determinação do  $E_{gap}$  de filmes finos baseados em semicondutores, sem que se precise conhecer a espessura da amostra avaliada. Para isso, a determinação do  $E_{gap}$  é feita construindo um gráfico baseado na equação abaixo, que é uma derivação do método de Tauc:

$$[F(R_{\infty}) h\nu]^{\frac{1}{n}} = C (h\nu - E_{gap}) \quad (10)$$

Se considerarmos que um material espalha a luz de maneira perfeitamente difusa, o coeficiente de absorção  $K$  da teoria de Kubelka-Munk se torna igual a  $2\alpha$ , e, portanto,  $F(R_{\infty})$  é proporcional à absorvidade molar [MORALES, 2007].

O cálculo da  $F(R_{\infty})$  em filmes finos é realizado com o auxílio da teoria de Kubelka-Munk, de modo que:

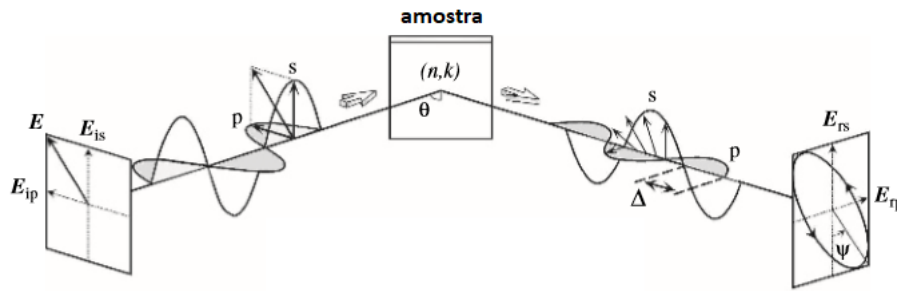
$$R_{\infty} = \frac{R_{amostra}}{R_{substrato}}$$

$$F(R_{\infty}) = \frac{\left(1 - \frac{R_{amostra}}{R_{substrato}}\right)^2}{2 \frac{R_{amostra}}{R_{substrato}}} \quad (11)$$

Desse modo, o cálculo do *band gap* óptico é análogo ao apresentado na seção 2.5.5: realiza-se uma regressão linear na região de excitação do gráfico construído, obtendo o valor de  $E_{gap}$  por meio da razão entre os coeficientes da regressão [MORALES, 2007].

## 7. Elipsometria espectroscópica

Considere um feixe de radiação monocromática de comprimento de onda e polarização conhecidos incidindo, com um ângulo  $\alpha$ , na superfície de uma amostra. Ao ser refletido por ela, esse feixe incidente pode sofrer uma mudança no seu estado de polarização, devido às características ópticas e estruturais da amostra. A elipsometria espectroscópica permite detectar, portanto, as modificações tanto na diferença de fase ( $\Delta$ ) quanto na amplitude ( $\psi$ ) do feixe incidente nesse processo, fornecendo essas informações como uma função de seu comprimento de onda ou energia [FUJIWARA, 2007].



**Figura D2.** Princípio de medição de um elipsômetro [Adaptado de FUJIWARA, 2007].

A partir da construção de um modelo matemático que se adeque satisfatoriamente aos dados experimentais obtidos, é possível avaliar as constantes ópticas da amostra analisada, bem como obter importantes informações como espessura, rugosidade, valores de *band gap* óptico, tamanho de partículas e sobre a estrutura de fases. Portanto, a elipsometria espectroscópica tem se mostrado uma técnica de extrema importância na caracterização de filmes finos baseados em semicondutores, pois permite a determinação de várias propriedades indispensáveis na elucidação da estrutura de um filme fino [FUJIWARA, 2007; TOMPKINS & MCGAHAN, 1999].

Muitos são os modelos matemáticos utilizados na análise dos dados obtidos por essa técnica, dentre os quais podemos citar o modelo de Cauchy e o de Tauc-Lorentz, frequentemente empregados na análise de filmes finos. O modelo de Cauchy é um modelo mais simples, que considera que não há absorção de radiação pela amostra na região de estudo e, portanto, o coeficiente de extinção é nulo. Assim, o índice de refração do material é ajustado em função do comprimento de onda, por meio de uma série de potências. Já o modelo de Tauc-Lorentz envolve tanto a determinação do *band gap*, por uma relação entre a constante dielétrica complexa e a energia do fóton, quanto a determinação da função dielétrica do material [FUJIWARA, 2007; GOMES, 2017].

## 8. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) consiste na incidência de um feixe monocromático de raios X com energia  $h\nu$  sobre a superfície de uma amostra, levando a uma ionização, de modo que elétrons de níveis mais internos dos átomos presentes são arrancados. Esses elétrons ejetados apresentam uma energia cinética que é característica de cada elemento e de seu ambiente químico, e é proporcional à energia de ligação:

$$E_c = h\nu - E_{lig} - \phi \quad (12)$$

em que  $E_c$  é a energia cinética do elétron ejetado;  $h\nu$  é a energia do feixe incidente;  $E_{lig}$  é a energia de ligação;  $\phi$  é a função trabalho. Desse modo, caracterizações por XPS permitem identificar de forma quantitativa os elementos químicos presentes, seus estados de oxidação e o ambiente químico, sendo uma ferramenta bastante útil na elucidação estrutural e identificação das ligações presentes na superfície da amostra.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BREDAS, Jean-Luc. Mind the gap!. **Materials Horizons**, v. 1, n. 1, p. 17-19, 2014.
- FUJIWARA, H. **Spectroscopic Ellipsometry – Principles and Applications**. John Wiley & Sons Ltda, Tokio, Japan, 2007.
- GOMES, G. H. M. **Preparação e caracterização de filmes finos de TiO<sub>2</sub> dopados com nióbio pelo método sol-gel**. 2017.
- HERRMANN, P. S. P. *et al.* Microscopia de Varredura por Força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 97, p. 51-61, 1997.
- KNIGHT, R. D. **Physics for scientists and engineers: a strategic approach**. 3ª Ed. Pearson, 2012.
- MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002.
- MORALES, A. E.; MORA, E. S.; PAL, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. **Revista mexicana de física**, v. 53, n. 5, p. 18-22, 2007.
- NEVES, B. R. A.; VILELA, J. M. C.; ANDRADE, M. S. Microscopia de varredura por sonda mecânica; uma introdução. **Cerâmica**, v. 44, n. 290, p. 212-219, 1998.
- NEVES, J. C. **Multifuncionalidade em compósitos poliméricos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em matriz epóxi**, 2017.
- OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of materials research**, v. 19, n. 1, p. 3-20, 2004.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução a espectroscopia**. Tradução da 4ª ed. Norte Americana. Cengage Learning, 2010.
- SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Pioneira, 2006.
- TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **physica status solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.
- TOMPKINS, H. G.; MCGAHAN, W. A. **Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide**. Wiley, 1999.
- WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. **X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems**. Springer Science & Business Media, 2011.
- WECKHUYSEN, B. M. **In-situ spectroscopy of catalysts**. Amer Scientific Pub, 2004.
- WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. John Wiley & Sons, 2014.

## APÊNDICE E – Produção científica

### 1. Artigos publicados

NEVES, J. C.; MOHALLEM, N. D. S.; VIANA, M.M. Polydimethylsiloxanes-modified TiO<sub>2</sub> coatings: The role of structural, morphological and optical characteristics in a self-cleaning surface. *Ceramics International*, v. 46, n. 8, p. 11606-11616, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.190>

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. 1-11, 2021. <https://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20210003>

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

NEVES, J. C.; VIANA, M. M.; MOHALLEM, N. D. S. Influence of Cr on mechanical and optical properties of Cr-modified-TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method. In: 42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2019, Joinville.

NEVES, J. C.; RODRIGUES, B. L.; MOHALLEM, N. D. S.; VIANA, M. M. Synthesis and characterization of titanium dioxide thin films modified with polydimethylsiloxanes. In: XVII Brazil MRS Meeting, 2018, Natal.

RODRIGUES, B. L.; NEVES, J. C.; DINIZ, A. S. A. C.; KAZMERSKI, L. L.; VIANA, M. M. Desenvolvimento de recobrimentos autolimpantes para aplicação em módulos fotovoltaicos. In: 3º Congresso do Instituto Politécnico da PUC Minas, 2018, Belo Horizonte.