



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS  
GERAIS**



**Dissertação de Mestrado**

**Aline Geice Vitor Silva**

**Desenvolvimento de filmes finos de sílica com propriedade  
autolimpante e antirreflexiva: síntese, funcionalização e  
caracterização.**

**Belo Horizonte**

**2016**



Aline Geice Vitor Silva

**Desenvolvimento de filmes finos de sílica com propriedade autolimpante e antirreflexiva: síntese, funcionalização e caracterização.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra Ângela de Mello Ferreira

Belo Horizonte

2016

Silva, Aline Geice Vitor.  
S586d Desenvolvimento de filmes finos de sílica com propriedade  
autolimpante e antirreflexiva : síntese, funcionalização e  
caracterização / Aline Geice Vitor Silva. - 2016.  
99 f. : il.; tabs. ; grafs ; fotos. --

Orientadora: Ângela de Mello Ferreira.  
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação  
Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2016.

Bibliografia.

1. Funcionalização. 2. Filmes finos. 3. Sílica. I. Ferreira, Ângela de  
Mello. II. Título.

CDD: 660.11



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

*DISSERTAÇÃO DE MESTRADO*  
*“DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE SÍLICA*  
*COM PROPRIEDADE AUTOLIMPANTE E*  
*ANTIRREFLEXIVA: SÍNTESE, FUNCIONALIZAÇÃO E*  
*CARACTERIZAÇÃO”*

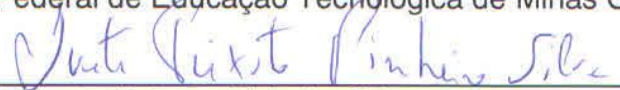
Autor: Aline Geice Vitor Silva


Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ângela de Mello Ferreira

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ângela de Mello Ferreira (ORIENTADORA)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Hermes de Souza Costa  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ivete Peixoto Pinheiro Silva  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão Paiva  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG

Belo Horizonte, 01 de Março de 2016.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por me guiar, dar visão e colocar oportunidades grandiosas na minha vida.

Aos meus pais, Alípio e Lúcia, meus irmãos Michel e Danielle e ao Adriano por entender os momentos de ausência, pelo incentivo e por sempre acreditar nos meus sonhos.

À professora Ângela Mello pelo incentivo, orientação e confiança.

Às professoras Ivete Peixoto e Patrícia Jota pela direção e ensinamentos.

Ao CEFET-MG (Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais) e a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelos recursos disponibilizados para realização dessa pesquisa e sua equipe pelo incentivo e suporte.

Aos amigos pelos momentos de aprendizado e diversão que passamos juntos.

“O segredo da criatividade está em dormir bem e abrir a mente para as possibilidades infinitas. O que é um homem sem sonhos?”

*Albert Einstein*

## RESUMO

Neste estudo, uma superfície super-hidrofóbica e antirreflexiva foi desenvolvida através da deposição de um filme fino sobre a superfície de um substrato de vidro, utilizando-se a tecnologia sol-gel. Um sol estável foi obtido usando-se o tetraetilortossilicato (TEOS) como precursor em meio alcoólico e as deposições foram realizadas pelo processo de recobrimento por imersão (*dip-coating*). O efeito super-hidrofóbico foi obtido pela deposição de filmes finos de SiO<sub>2</sub> e funcionalização subsequente utilizando o octadeciltriclorossilano (OTS) como agente de acoplamento. Os filmes depositados foram caracterizados quanto à sua transparência, porosidade, rugosidade, energia de superfície e propriedade autolimpante e antirreflexiva. Em relação à energia de superfície, foram realizadas medidas do ângulo de contato dos filmes finos, cujos valores foram menores que 5° após deposição do filme de sílica e 134° após sua funcionalização. Este resultado confirma o caráter hidrofílico inicial do filme de sílica e caráter hidrofóbico após sua funcionalização. Através das medidas de transmitância óptica por espectrofotometria UV-Vis observou-se que a transmitância do vidro aumentou em torno de 3% após o revestimento, o que é promissor, pois os filmes autolimpantes baseados em óxido de titânio promovem a redução da transmitância do vidro em torno de 10%, o que inviabiliza sua aplicação em alguns casos. No teste de exposição das superfícies ao meio ambiente, aqui denominado de teste *soiling*, o filme de sílica tratado a 500 °C e funcionalizado com radical octadecil apresentou melhor desempenho como superfície autolimpante, com menores perdas de transmitância em períodos secos. Neste trabalho, um filme fino de sílica transparente e super-hidrofóbico livre de trincas foi obtido por uma rota simples, com boa propriedade de autolimpeza, com bom potencial para várias aplicações tecnológicas, tais como materiais antiaderentes, gelofóbicos, proteção anticorrosão, vidros para módulos fotovoltaicos, etc.

**PALAVRAS-CHAVE:** funcionalização, filme fino, sílica, efeito autolimpante, recobrimento antirreflexo.

## ABSTRACT

In this study, a superhydrophobic and anti-reflexive surface was developed through the deposition of a thin film on the glass surface by sol-gel technology. A stable sol was obtained using tetraethylorthosilicate (TEOS) as precursor and the depositions were performed by dip-coating process on a slide microscope glass as substrate. The superhydrophobic effect was obtained by deposition of SiO<sub>2</sub> thin films and subsequent functionalization using a surfactant as a coupling agent. The deposited films were characterized in relation to transparency, porosity, roughness, surface energy and self-cleaning and anti-reflexive properties. Regarding the energy surface, contact angle measurements of the thin film were performed and the values were lower than 5° after deposition of the silica film and 134° after functionalization of the film. These results confirm the initial hydrophilic silica film character and the hydrophobic character after its functionalization. Through optics transmittance measurements by UV-Vis spectrophotometry it was revealed that the glass transmittance increased about 3% after coating, which is more promising than self-cleaning films based on titanium oxide because they reduce the glass transmittance around 10%, according to the literature, which prevents their use in some cases. In the surface outdoor exposure test, here called soiling test, the silica film treated at 500°C and functionalized with octadecyl radical showed a better performance as a self-cleaning surface, since it resulted in lower losses of transmittance in dry seasons. In this work, a silica transparent and superhydrophobic thin film of free of cracks was obtained by a simple route, with good self-cleaning property and good potential for several technological applications, such as non-stick and ice-phobic materials, anti-corrosion protection, glasses for photovoltaic modules, among others.

**KEYWORDS:** functionalization, silica, thin film, self-cleaning effect, anti-reflective coating.



## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Módulos fotovoltaicos PV instalados na “University of Bahrain”.....  | 17 |
| Figura 2 – Representação da combinação dos campos elétrico e magnético .....  | 22 |
| Figura 3 – Esquema da polarização de um raio incidente.....   | 23 |
| Figura 4 – Forma de propagação dos raios de luz através de (a) revestimento de camada única, e (b) revestimento multicamada do substrato ( $n_s > n_n$ , $n_s$ e $n_n$ são os índices de refração do substrato e dos revestimentos, respectivamente)..... | 25 |
| Figura 5 – Exemplos do efeito antirreflexo encontrados na natureza.....   | 26 |
| Figura 6 – Recobrimento autolimpante (a)super-hidrofílico e (b)super-hidrofóbico...   | 29 |
| Figura 7 – Esquema das estratégias de obtenção de uma superfície autolimpante .   | 29 |
| Figura 8 – Molhabilidade e ângulo de contato.....   | 30 |
| Figura 9 – Ilustração do ângulo de contato entre a gota e a superfície.....   | 31 |
| Figura 10 – Efeito autolimpante observado na folha da flor de lótus.....  | 32 |
| Figura 11 – Espectros de transmitância no intervalo de 65-95% do substrato de vidro e dos filmes de $TiO_2$ puro, $Si_{86}Ti_{14}$ , $Si_{40}Ti_{60}$ tratados a $500^\circ C$ . .....  | 33 |
| Figura 12 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das placas de vidro recobertas com solução de TEOS 5%p/p. ....   | 34 |
| Figura 13 – Ângulos de contato das superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas. ....  | 35 |
| Figura 14 – Rotas para obtenção de materiais pelo método sol-gel. ....  | 37 |
| Figura 15 – Fórmula estrutural do TEOS. ....  | 39 |
| Figura 16 – Evolução da viscosidade (à esquerda) e da elasticidade (à direita) versus o tempo para produção de sílica gel a partir de tetrametoxisilano.....  | 43 |
| Figura 17 – Esquema de agregação das partículas coloidais durante o processo sol-gel. ....  | 44 |
| Figura 18 – Etapas do processo dip-coating.....   | 47 |
| Figura 19 – Representação esquemática do comportamento do sol durante a retirada do substrato. $U$ = velocidade de retirada, $S$ = ponto de estagnação, $h$ = espessura do filme líquido e $\delta$ = camada limite.....                                  | 48 |
| Figura 20 – Processo de dip-coating no estado estacionário.....   | 49 |
| Figura 21 – Esquema do processo de gelificação para (a) sistemas coloidais e (b) sistemas poliméricos. ....   | 50 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 22 – Representação esquemática da deposição de filme utilizando a técnica spin-coating.....  | 51 |
| Figura 23 – Esquema da funcionalização da superfície de sílica.....   | 53 |
| Figura 24 – Organossilanos utilizados para funcionalização de sílica.....   | 53 |
| Figura 25 – Funcionalização de superfícies com compostos organossilanos. ....   | 55 |
| Figura 26 – Fórmula estrutural (a) OTS .....  | 55 |
| Figura 27 – Funcionalização de sílica pela incorporação de OTS.....   | 56 |
| Figura 28 – Medidas de ângulo de contato em função do tempo de imersão (a) $5 \times 10^{-5}$ M de OTS (b) $3 \times 10^{-3}$ M de OTS em tolueno .....   | 56 |
| Figura 29 – Dependência do ângulo de contato em função da funcionalização .....   | 57 |
| Figura 30 – Representação esquemática do preparo dos filmes antirreflexivos e autolimpantes. ....   | 58 |
| Figura 31 – Substratos utilizados na deposição dos filmes finos de $\text{SiO}_2$ . ....  | 59 |
| Figura 32 – Fluxograma do processo de recobrimento dos filmes de $\text{SiO}_2$ .....   | 60 |
| Figura 33 – Forno Mufla SPLabor SP-1200 .....   | 61 |
| Figura 34 – Microscópio de Força Atômica do Centro de Microscopia da UFMG. ....   | 62 |
| Figura 35 – Medidor de ângulo de contato KRUSS DS 100.....  | 63 |
| Figura 36 – Espectrofotômetro VARIAN CARY 50.....   | 64 |
| Figura 37 – Espectrofotômetro IR-FT da PERKIN-ELMER. ....   | 65 |
| Figura 38 – Exemplo de amostras fixadas em um suporte para serem expostas ao tempo em equipamento localizado no CEFET-MG. ....  | 65 |
| Figura 39 – Microscópio Óptico Krontronl KSTM .....   | 66 |
| Figura 40 – Filmes finos de Sílica: (a) 1 camada de $\text{SiO}_2$ ; (b) 3 camadas de $\text{SiO}_2$ ; (c) 5 camadas de $\text{SiO}_2$ ; (d) vidro de referência.....   | 67 |
| Figura 41 – Imagens de microscopia óptica das placas com aumento de 100x. ....  | 68 |
| Figura 42 – Medidas de ângulo de contato das amostras.....  | 68 |
| Figura 43 – Filmes finos de sílica funcionalizados com OTS: (a) 1 camada de $\text{SiO}_2$ ; (b) 3 camadas de $\text{SiO}_2$ ; (c) 1 camada de $\text{SiO}_2$ com excesso de OTS; (d) vidro de referência .....   | 69 |
| Figura 44 – Imagens de microscopia óptica das placas com aumento de 100x. ....  | 70 |
| Figura 45 – Amostras após funcionalização com OTS em superfície de sílica previamente depositadas (a) 1 imersão no sol de $\text{SiO}_2$ , (b) 3 imersões no sol de $\text{SiO}_2$ ; (c) 1 camada de $\text{SiO}_2$ com excesso de OTS; (d) vidro de referência ..... | 71 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 46 – Medidas de ângulo de contato das amostras.....  | 72 |
| Figura 47 – Vidro sem recobrimento(a); vidro com 1 camada de sílica(b); vidro com 1 camada de sílica funcionalizado com organossilano(c). .....   | 73 |
| Figura 48 – Espectro de infravermelho na região de alto número de onda.....   | 74 |
| Figura 49 – Espectro de transmitância obtido por UV-Vis dos filmes de SiO <sub>2</sub> com 1, 3 e 5 recobrimentos tratados a 500°C.....   | 75 |
| Figura 50 – Curva da variação de refletância em função do comprimento de onda..   | 76 |
| Figura 51 – Espectro de transmitância dos filmes de SiO <sub>2</sub> funcionalizados.....   | 78 |
| Figura 52 – Medida da espessura do filme tratado a 350°C .....  | 79 |
| Figura 53 – Imagens de MFA dos filmes: (a) Hidrofílico 350°C (Ra=1,45 nm), (b) Hidrofóbico 350°C (Ra=1,60 nm), (c) Hidrofílico 500°C (Ra= 2,12 nm), (d) Hidrofóbico 500°C (Ra= 2,54 nm) .....                             | 81 |
| Figura 54 – Filmes tratados a 350°C(a) e a 500°C(b) sem funcionalização.....  | 83 |
| Figura 55 – Filmes tratados a 350°C(a) e a 500°C(b) com funcionalização.....  | 83 |
| Figura 56 – Índice pluviométrico de Belo Horizonte. ....  | 85 |
| Figura 57 – Gráfico de Transmitância Média (%) x Tempo (dias), do vidro sem recobrimento, das amostras com filme de sílica tratados a 350°C (Si-3C-350, Si-3C-350-OTS) e tratados a 500°C (Si-3C-500, Si-3C-500-OTS)..... | 86 |
| Figura 58 – Gráfico: Perda de Transmitância (%) x Tempo. ....   | 87 |
| Figura 59 – Variação do ângulo de contato ao longo do tempo para amostra de SiO <sub>2</sub> tratada a 350°C com funcionalização.....   | 90 |
| Figura 60 – Gráfico da % Perda de Ângulo de Contato x Tempo.....  | 91 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 – Aplicações de alguns organossilanos utilizados na funcionalização de sílicas ..... | 54 |
| Tabela 2 – Medidas de espessura dos filmes tratados a 350°C .....                             | 80 |
| Tabela 3 – Medidas de rugosidade Ra dos filmes com 3 camadas de SiO <sub>2</sub> .....        | 81 |
| Tabela 4 – Valores de precipitação (mm) em função do tempo (dias) .....                       | 87 |
| Tabela 5 – Variação do ângulo de contato ao longo do tempo .....                              | 89 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ab – Absorbância

AC – Ângulo de Contato

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

c – Velocidade da luz

CO<sub>2</sub> – Gás carbônico

CPV – Painel fotovoltaico com sistema óptico concentrador

CVD – Chemical vapor deposition

E – Energia

g – grama

H<sub>2</sub>O – Água

I – Intensidade

IR – Índice de refração

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

mL – Mililitro

mm.s<sup>-1</sup> – Milímetros por segundo

nm – Nanômetro

OH<sup>-</sup> – Hidroxila

OTS – Octadeciltriclorossilano

P.A. – Para análise

PM – Peso molecular

PET – Poli (tereftalato de etileno)

PS – Poliestireno

PV – Painel fotovoltaico plano convencional

R – Refletância

SiO<sub>2</sub> – Óxido de silício

T – Transmitância

TEOS – Tetraetoxissilano

TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> – Compósito de dióxido de titânio e óxido de silício

TiO<sub>2</sub> – Dióxido de titânio

%(p/p) – Porcentagem peso por peso

## LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$  – Graus Celsius

$d$  – espessura do revestimento

$e^{-}$  – Elétron

$\text{eV}$  – Elétron-volt

$^{\circ}$  – Graus

$h^{+}$  – Lacuna

$n_a$  – índice de refração do ar

$n_c$  – índice de refração do recobrimento

$n_n$  – índice de refração do meio  $n$

$n_s$  – índice de refração do substrato

$Y_{LV}$  – Tensão superficial líquido-vapor

$Y_{sL}$  – Tensão superficial sólido-líquido

$Y_{sv}$  – Tensão superficial sólido-vapor

$\theta$  – Ângulo de contato

$\theta_B$  – ângulo de Brewster

$\lambda$  – Comprimento de onda

$\phi_i$  - ângulo de incidência

$\phi_r$  – ângulo de reflexão

$\phi_t$  – ângulo de transmissão ou de refração

# SUMÁRIO

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIA DO TEMA.....                           | 16 |
| 2     | OBJETIVOS .....  | 20 |
| 2.1   | Objetivo geral.....  | 20 |
| 2.2   | Objetivos específicos .....                                    | 20 |
| 3     | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                                     | 21 |
| 3.1   | Filmes antirreflexivos .....                                   | 21 |
| 3.1.1 | <i>Princípio da Antirreflexão</i> .....                        | 21 |
| 3.1.2 | <i>Filmes antirreflexivos de sílica</i> .....                  | 27 |
| 3.2   | Filmes Autolimpantes.....                                      | 28 |
| 3.2.1 | <i>Princípio da autolimpeza</i> .....                          | 28 |
| 3.2.2 | <i>Filmes autolimpantes</i> .....                              | 32 |
| 3.3   | Métodos de deposição de filmes finos .....                     | 36 |
| 3.3.1 | <i>Tecnologia Sol-Gel</i> .....                                | 36 |
| 3.4   | Funcionalização de superfícies.....                            | 51 |
| 4     | METODOLOGIA .....  | 58 |
| 4.1   | Substratos.....  | 59 |
| 4.2   | Solução Sol-Gel .....  | 59 |
| 4.3   | Processo de Recobrimento.....                                  | 60 |
| 4.4   | Tratamento Térmico.....  | 61 |
| 4.5   | Funcionalização .....  | 61 |
| 4.6   | Caracterização .....   | 62 |
| 4.6.1 | <i>Microscopia de Varredura por Sonda</i> .....                | 62 |
| 4.6.2 | <i>Ângulo de Contato</i> .....                                 | 63 |
| 4.6.3 | <i>Espectroscopia UV/Visível</i> .....                         | 64 |
| 4.6.4 | <i>Espectrofotometria na região do infravermelho</i> .....     | 64 |
| 4.6.5 | <i>Avaliação do efeito autolimpante - Ensaio Soiling</i> ..... | 65 |
| 4.6.6 | <i>Microscopia Óptica</i> .....                                | 66 |
| 5     | RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                   | 67 |
| 5.1   | Filmes super-hidrofílicos de SiO <sub>2</sub> .....            | 67 |
| 5.1.1 | <i>Microscopia Óptica</i> .....                                | 67 |
| 5.1.2 | <i>Ângulo de Contato</i> .....                                 | 68 |

|  |    |
|--|----|
| 5.2 Filmes super-hidrofóbicos após funcionalização com OTS.....  | 69 |
| 5.2.1 <i>Microscopia Óptica</i> .....                            | 70 |
| 5.2.2 <i>Ângulo de Contato</i> .....                             | 70 |
| 5.3 Espectrofotometria na região do infravermelho .....          | 73 |
| 5.4 Transmitância e Refletância.....                             | 74 |
| 5.5 Microscopia de Varredura por Sonda .....                     | 79 |
| 5.6 Soiling .....  | 84 |
| 5.7 Evolução do ângulo de contato com o tempo de exposição ..... | 89 |
| CONCLUSÕES .....   | 93 |
| 6 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS .....                                | 95 |
| 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....                         | 96 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                                 | 97 |



## 1 INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIA DO TEMA

A comunidade científica possui grande interesse na nanotecnologia devido às novas propriedades adquiridas pelos materiais antes não observadas em escala macroscópica.

Um aspecto interessante e motivador para o estudo e desenvolvimento dos nanomateriais funcionais. Esses materiais funcionais são projetados para aplicações específicas que requerem controle da sua estrutura em escala atômica com morfologia e dimensões controladas de acordo com as propriedades desejadas, como ressaltado por Ferreira et al, (2014).

Uma forma interessante de trabalhar com os nanomateriais é através da síntese de filmes finos nanoestruturados, onde as propriedades de superfície podem ser modificadas pela incorporação de grupos funcionais específicos ou pela introdução controlada de porosidade. Os revestimentos nanoestruturados se destacam por apresentarem novas propriedades físicas e químicas. De acordo com Zhang (2014), revestimentos com propriedade de autolimpeza, por exemplo, tem atraído atenção significativa da comunidade científica devido aos seus aspectos fundamentais e às amplas aplicações práticas. Dentre elas podem-se citar vidros de janelas para ambientes climatizados, coletores solares, módulos fotovoltaicos, telas de dispositivos eletrônicos, etc.

Nesse sentido, os revestimentos autolimpantes podem prevenir ou minimizar o acúmulo de sujidades em painéis fotovoltaicos, além de aumentar a transmitância dos vidros destes módulos. Uma boa transmitância da superfície que recobre os módulos é fundamental para o desempenho das células solares. A deposição da poeira produzida nos arredores, devido à poluição ou fenômenos naturais, está relacionada às condições ambientais nas quais a superfície está exposta. Normalmente, onde os níveis de radiação são mais elevados existe baixo índice de precipitação de chuva e o efeito do acúmulo de sujidade, também conhecido como efeito *soiling*, é mais grave. A chuva pode reduzir a sujeira, pois produz a limpeza natural da superfície.

De acordo com Sarver, Al-Qaraghuli e Kazmerski (2013) e Sayyah, Horenstein e Mazumder (2014), um dos problemas não considerados na implantação e operação da maioria dos sistemas solares é o impacto do acúmulo de sujidades como partículas de poeira ou sujeira em superfícies expostas ou intermediárias.

A figura 1 apresenta módulos fotovoltaicos (PV) instalados na “University of Bahrain” (UoB). Segundo Alnaser et al. (2015) essa região é composta por 2.088 painéis fotovoltaicos, com área total de 3.400 m<sup>2</sup> cuja limpeza manual apresenta elevado custo para ser realizada.

**Figura 1 – Módulos fotovoltaicos PV instalados na “University of Bahrain”.**



FONTE: Alnaser et al. (2015).

Segundo Vivar et al. (2008), as sujidades diminuem a transmitância dos módulos fotovoltaicos devido ao espalhamento da radiação incidente, reduzindo a intensidade que chega à célula. Em particular, painéis fotovoltaicos com sistema ópticos concentradores (CPV) podem apresentar perda de até 26% da corrente gerada quando o painel está sujo.

Muitas tecnologias têm sido desenvolvidas através da aplicação de filmes finos para modificar as propriedades de superfícies e interfaces. O desempenho e a confiabilidade dos produtos são baseados nas propriedades dos filmes finos

produzidos. Dependendo da aplicação, eles podem ser produzidos por diferentes métodos de recobrimentos. Os principais métodos de revestimento usados para esse fim são baseados em deposição de vapor, pulverização, evaporação e métodos de deposição de solução química. Entre estes, o método sol-gel parece ser um método de deposição adequado devido ao regime de operação simples, por apresentar custo e impacto ambiental relativamente baixos. A formação da película fina pelo método sol-gel envolve a preparação de um sol, sua deposição sobre uma superfície, formação de um estado gel e secagem desse gel. Dependendo dos parâmetros do sol e das condições de deposição e secagem, a estrutura do gel pode variar. Todas as três fases estão inter-relacionadas para determinar a estrutura final do filme fino (GULERYUZ et al, 2010).

Para obtenção de recobrimentos com propriedades autolimpantes e antirreflexivas é importante que os reagentes utilizados na síntese sol-gel tenham elevada pureza. O processo sol-gel permite a obtenção de materiais cerâmicos, vidro, vitrocerâmica e compósitos à baixa temperatura, com elevada pureza e homogeneidade. Este processo ocorre à baixa temperatura, possibilita o controle da morfologia e, sobretudo, a porosidade do produto final. Devido a essas vantagens e ao baixo custo de processamento, quando comparado a outros processos, ele tem sido bastante utilizado na área de recobrimento. (BRINKER & SCHERER, 1990).

A funcionalização de superfícies permite a obtenção de propriedades pela síntese de estruturas não experimentadas anteriormente, como variações na cristalinidade, rugosidade, porosidade. A variação dos parâmetros de síntese permite o surgimento de novas aplicações, como exposição ao meio ambiente externo, por exemplo.

O grupo de pesquisa do CEFET/MG tem trabalhado, juntamente com parceiros europeus, para desenvolver superfícies autolimpantes para módulos fotovoltaicos, visando prevenir ou minimizar o acúmulo de sujeira sobre os mesmos. Já houve estudos para o desenvolvimento de filmes super-hidrofílicos baseados em compósito de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  com resultados animadores (LOPES de JESUS, 2015). A grande contribuição desse trabalho está em utilizar outra estratégia de autolimpeza baseada em filmes super-hidrofóbicos e antirreflexivos compostos de filmes de sílica

funcionalizada. Nesse sentido, foi estudada a modificação das superfícies dos vidros, por meio da deposição de filmes funcionais capazes de conferir à superfície as propriedades autolimpante e antirreflexo, minimizar o efeito do acúmulo da sujeira e aumentar a transmitância em painéis solares. Neste trabalho desenvolveu-se um filme fino de sílica via sol-gel que apresente baixa refletividade e super-hidrofobicidade através da sua funcionalização utilizando-se compostos modificadores silanos. Além da síntese e caracterização, foi avaliado neste trabalho o efeito autolimpante das amostras produzidas, através da exposição em diferentes intervalos de tempos ao ar livre sobre o *tracker*, dispositivo presente no Campus II do CEFET/MG, cuja função é mover os módulos fotovoltaicos acompanhando o movimento do sol, de forma a captar a maior energia solar possível.

O presente trabalho fez parte de um projeto fruto de uma parceria entre o CEFET/MG e o RSE - Ricerca sul Sistema Elettrico S.p.A., instituição pública sediada em Milão – Itália, dedicada a pesquisas na área da produção de energia elétrica, sobretudo, ao desenvolvimento de células fotovoltaicas de alto desempenho. Esse instituto tem se dedicado nos últimos tempos ao desenvolvimento de células fotovoltaicas de alto desempenho e tem o objetivo de estudar as interações moleculares em superfícies de materiais sólidos. A abordagem neste campo de pesquisa é baseada em investigar os princípios básicos associados aos processos em escala nano e aplicando os resultados para os sistemas de nível macro.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de filmes finos de sílica funcionais através da tecnologia sol-gel visando obter superfícies antirreflexivas, super-hidrofóbicas e autolimpantes.

### 2.2 Objetivos específicos

Dentre os objetivos específicos destacam-se:

- Obtenção de filmes de  $\text{SiO}_2$  a partir da tecnologia sol-gel utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor pelo método *dip coating*;
- Funcionalização dos filmes finos de sílica através da sua modificação com composto silano visando a hidrofobização da superfície;
- Caracterização dos recobrimentos obtidos quanto às propriedades microestruturais, ópticas e energia de superfície;
- Avaliar a capacidade autolimpante das superfícies obtidas através da sua exposição ao ar livre por diferentes intervalos de tempo.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Filmes antirreflexivos

##### 3.1.1 Princípio da Antirreflexão

É do conhecimento comum que as superfícies lisas brilham mais que as rugosas. Isso é explicado pela ideia básica do antirreflexo, onde o aumento da rugosidade proporciona a redução da reflexão das superfícies. A reflexão ou perturbação óptica será zero se o meio para a propagação de luz não é alterado ou se os dois meios de comunicação têm o mesmo índice de refração (IR). Dessa forma, muitos materiais com micro e nanoestrutura são interessantes para a fabricação de recobrimentos antirreflexivos, incluindo o silício, sílica, titânia, zircônia, óxido de zinco, óxido de cobalto, óxido de estanho, de carbono, poli (tereftalato de etileno) (PET), poliestireno (PS) e nitreto de gálio. (YAO; HE, 2014).

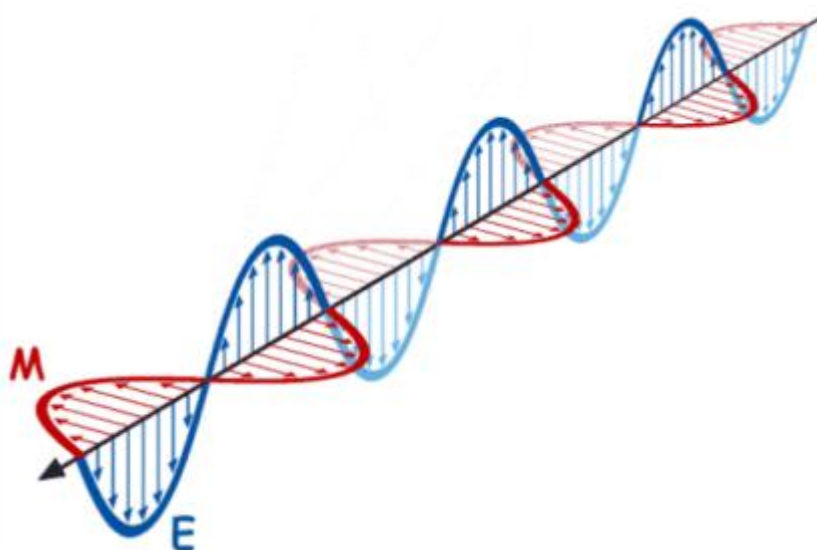
Os recobrimentos antirreflexivos aumentam a transmissão de luz. As equações de Fresnel oferecem o modelo matemático básico da reflexão de revestimentos. Quando a luz transita de um meio com dado índice de refração  $n_1$  para um segundo meio com um diferente índice de refração  $n_2$ , parte de sua energia é transferida para o segundo meio, formando a *onda transmitida* ou *refratada*, e outra parte retorna ao primeiro meio, constituindo a *onda refletida*. Os resultados dependem das características eletromagnéticas dos meios, da frequência, do ângulo de incidência e da polarização da onda eletromagnética.

A Lei de Snell fornece uma descrição do movimento da luz em diferentes meios. O raio refratado está no plano de incidência e tem um ângulo de refração  $\phi_t$  que está relacionado ao ângulo de incidência  $\phi_i$  através da equação (1), onde  $n_1$  e  $n_2$  são constantes adimensionais, denominadas *índices de refração*, e dependem do meio onde a luz está se propagando. (HALLIDAY; RESNICK ; WALKER, 2007).

$$n_1 \times \text{sen}\phi_i = n_2 \times \text{sen}\phi_t \quad (1)$$

A radiação eletromagnética pode ser descrita pela combinação de dois campos oscilantes, um elétrico e outro magnético, perpendiculares entre si como se pode ver na figura 2. Quando o plano que contém os três feixes (incidente, refletido e refratado/transmitido) é paralelo ao campo elétrico, a polarização é dita como paralela. A polarização é perpendicular quando esses planos forem perpendiculares (ROMÃO; HENRIQUES, 2005).

**Figura 2 – Representação da combinação dos campos elétrico e magnético**



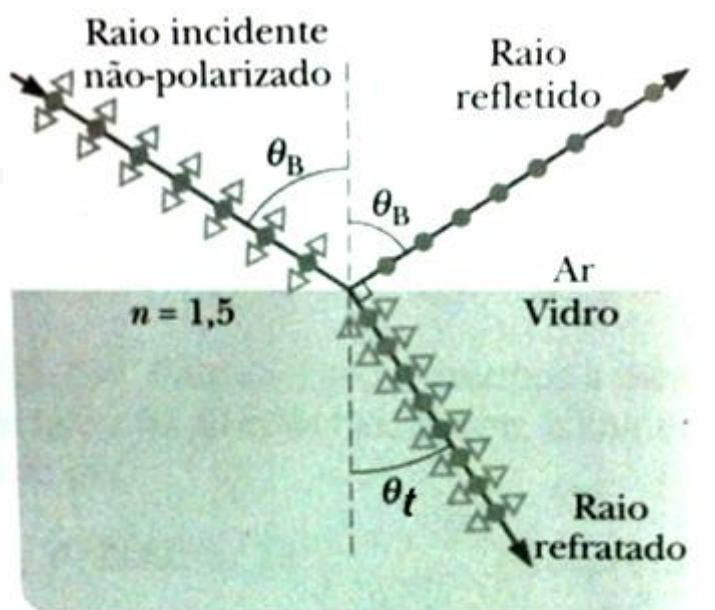
FONTE: Romão e Henriques (2005).

Para descrever estes fenômenos foram deduzidas as chamadas equações de Fresnel, batizadas com o nome do físico francês que dedicou sua investigação a estes fenômenos. Com base na teoria de Fresnel, a propriedade antirreflexo é também dependente da polarização da luz. A luz solar mostra um grau apreciável de polarização quando reflete luz em ângulos superficiais, devido ao fato de que a luz que reflete em ângulo raso proporciona a máxima reflexão da luz polarizada perpendicularmente.

Segundo Halliday e colaboradores (2007), para certo ângulo de incidência, conhecido como *ângulo de Brewster*, representado pelo símbolo  $\theta_B$ , a luz refletida possui apenas uma componente perpendicular. Observa-se experimentalmente que o ângulo de Brewster  $\theta_B$  é aquele para o qual os raios refletido e refratado são

perpendiculares. Na figura 3, o ângulo do raio refletido é  $\theta_B$  e o ângulo do raio refratado/transmitido é  $\theta_t$ .

**Figura 3 – Esquema da polarização de um raio incidente.**



- Campo elétrico perpendicular ao papel
- ◄► Campo elétrico paralelo ao papel

FONTE: Halliday, Resnick e Walker (2007).

Esses ângulos se relacionam pela equação (2), a seguir:

$$\theta_B + \theta_t = 90^\circ \quad (2)$$

Combinando as equações (1) e (2), obtém a equação (3), a seguir:

$$n_1 \operatorname{sen}\theta_B = n_2 \operatorname{sen}(90^\circ - \theta_B) = n_2 \operatorname{cos}\theta_B \quad (3)$$

Simplificando a Equação (3), tem-se a equação (4) que fornece o ângulo de Brewster.

$$\theta_B = \tan^{-1} \frac{n_2}{n_1} \quad (4)$$



É importante ressaltar que os índices da equação (4) não são arbitrários, já que os meios 1 e 2 foram previamente definidos. Se os raios incidente e refletido se propagam no ar, pode-se considerar  $n = 1$  e representar  $n_2$  como  $n$ ; neste caso, a equação (4) assume a seguinte forma:

$$\theta_B = \tan^{-1} n \quad (5)$$

A versão simplificada apresentada na equação (5) é conhecida como Lei de Brewster, em homenagem ao cientista escocês que a descobriu experimentalmente em 1812 (HALLIDAY, RESNICK e WALKER, 2007).

Os recobrimentos antirreflexivos podem aumentar a transmissão da luz em determinado meio. O índice de refração, que quantifica a velocidade da luz em um meio em relação à velocidade da luz no vácuo, é o principal parâmetro para caracterizar a transmissão de luz nesse. Para revestimentos de camada única, a equação de Fresnel, trabalha com as seguintes considerações:

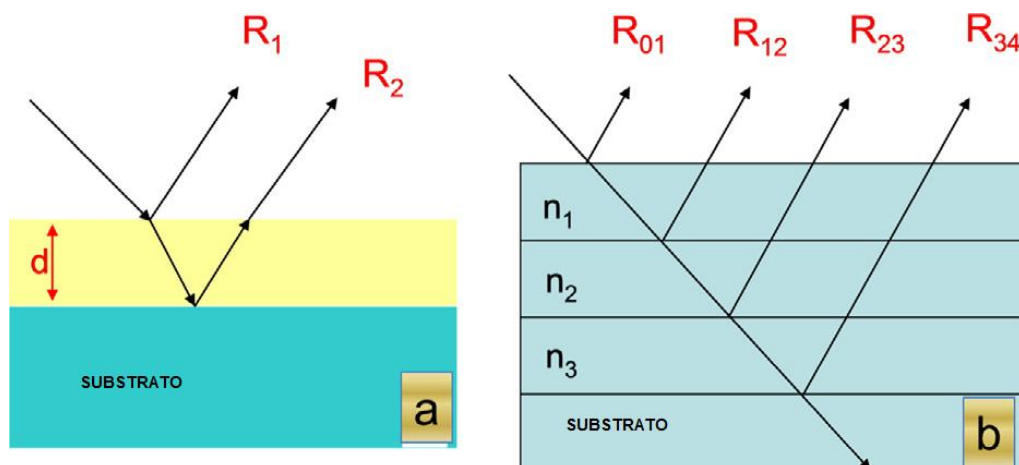
- (1) As ondas refletidas têm a mesma intensidade e uma onda é refletida a cada interface percorrida.
- (2) Outras interações ópticas, tais como dispersão, absorção, etc. são insignificantes.

A figura 4 ilustra a propagação dos raios de luz através de (a) um revestimento de camada única, e (b) revestimento multicamada do substrato. Supondo que haja uma interferência destrutiva entre a luz refletida a partir do revestimento do substrato e as interfaces ar-revestimento, não haverá qualquer reflexão.

Segundo Yao & He (2014), o índice de refração do revestimento ( $n_c$ ) para um recobrimento antirreflexivo homogêneo ideal precisa satisfazer as duas condições:

- (1)  $n_c = (n_a.n_s)^{1/2}$ , onde  $n_a$  e  $n_s$  são os índices de refração do ar e do substrato, respectivamente.
- (2)  $d = \lambda/4n_c$ , onde  $d$  é a espessura do revestimento,  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente e  $n_c$  o índice de refração do recobrimento.

**Figura 4 – Forma de propagação dos raios de luz através de (a) revestimento de camada única, e (b) revestimento multicamada do substrato ( $n_s > n_n$ ,  $n_s$  e  $n_n$  são os índices de refração do substrato e dos revestimentos, respectivamente).**



FONTE: Yao e He (2014) (traduzido)

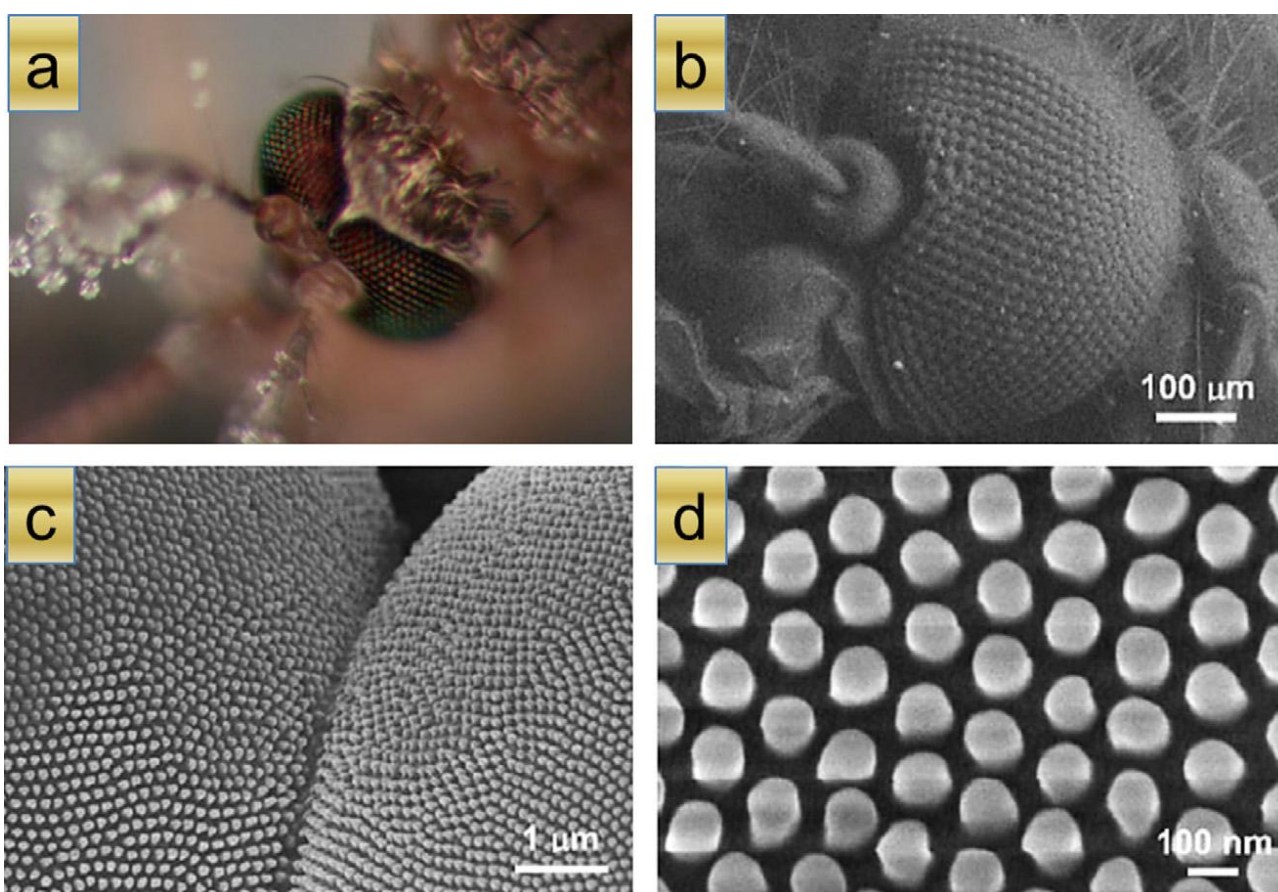
Como demonstrado na figura 4b, uma associação de recobrimentos com índices de refração muito próximos permite uma diminuição da variação brusca do índice de refração dos meios que a luz atravessa, proporcionando a diminuição da reflexão.

A partir da primeira relação apresentada [ $n_c = (n_a \cdot n_s)^{1/2}$ ], para um substrato de vidro ( $n_s = 1,5$ ), o índice de refração dos recobrimentos antirreflexivos devem ser aproximadamente 1,22. Os materiais naturais que apresentam índice de refração baixo são raros e difíceis de obter.

Nesse trabalho, foi possível diminuir a refletância da superfície, através da deposição de camadas de  $\text{SiO}_2$  porosa sobre o substrato de vidro. Na natureza é possível encontrar superfícies nanoestruturadas capazes de reduzir o reflexo da luz como é o caso dos componentes dos olhos de insetos (como olhos de traças e mariposas). Os olhos destes insetos apresentam excelentes propriedades ópticas, além de outras propriedades como alta sensibilidade, efeito antirreflexo e antiembaçamento, associadas às suas estruturas únicas em multi-escala conforme ilustrado na figura 5. Tais estruturas são fontes de inspiração para os esforços contínuos dos cientistas que pretendem desvendar os revestimentos nanoporos.

Os pesquisadores tentam reproduzir as estruturas presentes nos olhos desses insetos para a fabricação de matriz de nanopontas de silício que apresente estrutura de comprimento de onda baixo, capaz de suprimir a reflexão da radiação ultravioleta, por meio da parte visível do espectro. Os olhos das mariposas têm a córnea recoberta por protuberâncias. Essas protuberâncias são ordenadas de tal modo que a luz praticamente não reflete. É bastante provável que as mariposas tenham desenvolvido essa particularidade para escapar dos predadores noturnos (YAO; HE, 2014).

**Figura 5 – Exemplos do efeito antirreflexo encontrados na natureza**



Legenda: (a) Fotografia dos olhos de mosquito antirreflexo e antiembaçamento. (b) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de um único olho de mosquito. (c) Duas ommatidias vizinhas. (d) Nanomamilos hexagonais cobrindo uma superfície ommatidial

FONTE: Yao e He (2014).

### 3.1.2 Filmes antirreflexivos de sílica

Revestimentos antirreflexo de baixo custo são muito importantes para a fabricação em larga escala de painéis solares de alto desempenho. O vidro solar usado em módulos fotovoltaicos está sujeito, muitas vezes, à umidade, chuva e altas temperaturas durante sua operação, levando à corrosão irreversível do vidro e sua degradação (temperaturas máximas de 75°C e 96°C para os módulos montados em estruturas e sobre telhados, respectivamente).

Os trabalhos anteriormente realizados pelo grupo de pesquisa em Materiais Cerâmicos do CEFET/MG demonstram que a utilização de filmes de óxido de titânio com propriedade autolimpante comprometem a transmitância do vidro utilizado como substrato (SILVA NETO, 2012), e a formação de filmes híbridos, utilizando óxido de silício em sua composição, foram capazes de reduzir essa perda (LOPES DE JESUS, 2015). Dessa forma, neste trabalho optou-se por trabalhar apenas com filmes de óxido de silício e explorar suas propriedades autolimpantes e antirreflexivas.

Guldin e colaboradores (2013) ressaltam que o desenvolvimento dos revestimentos antirreflexo nanoestruturados apresenta desafios relacionados à durabilidade da propriedade antirreflexiva. Segundo sua pesquisa isso pode ser causado pela contaminação dos revestimentos por impurezas que preenchem os poros dos filmes e comprometem sua propriedade antirreflexiva. Dessa forma, os contaminantes se acumulam sobre a superfície do recobrimento e as moléculas de água condensam nesta região, levando à dispersão e reflexão da luz.

Outro fator preponderante diz respeito à propensão da superfície porosa de revestimentos antirreflexo adsorver contaminantes. As propriedades adsorptivas relacionam-se com a capacidade do material de imobilizar na sua superfície espécies presentes no ar, na água ou no solo (FERREIRA et al, 2014). Essas contaminações podem contribuir para variações do índice de refração e dos valores de transmissão, que são os principais obstáculos que impedem a utilização prática de revestimentos antirreflexivos nos módulos fotovoltaicos.

Segundo Zhang e colaboradores (2014), os filmes finos nanoporosos podem propiciar redução da refletância em substratos transparentes e podem ser fabricados a baixo custo, porém sua adequação é limitada para aplicações ao ar livre, pela sua fragilidade e dificuldade de limpeza. Uma alternativa sugerida em seu trabalho para contornar esse problema seria o desenvolvimento de revestimento multifuncional antirreflexo baseado em nanocompósitos porosos sílica-sílica a fim de combinar a propriedade antirreflexiva com a propriedade autolimpante.

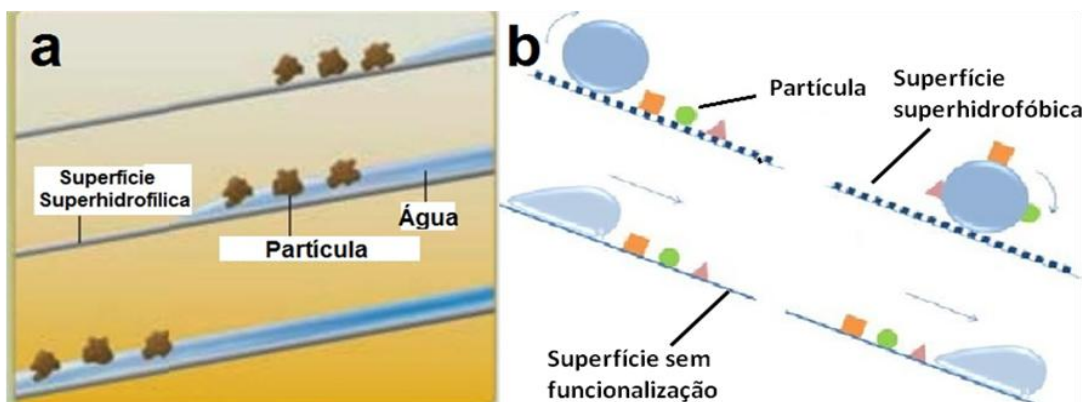
Para isso, estes pesquisadores utilizaram a estratégia da transformação dos poros abertos em poros fechados, com um diâmetro de 30-100nm, evitando assim a adsorção da umidade e a condensação capilar na superfície do recobrimento. Esse efeito pode ser obtido pela utilização de aditivos ao processo de síntese, mas seus estudos revelam que é difícil controlar o índice de refração desejado, com precisão, utilizando essa técnica. Em seu trabalho, foi utilizado como aditivo o polímero poli(ácido acrílico) (PAA) através do método de revestimento por imersão sol-gel. As nanopartículas ocas de sílica sintetizadas apresentaram diâmetro médio de 40nm e espessura de parede de 5nm. As nanopartículas ocas de sílica foram uniformemente distribuídas apresentando lacunas na ordem de dezenas de nanômetros. Além disso, o revestimento nanocompósito mostrou rugosidade média de 14,4nm, determinado a partir das medidas de AFM. Esta rugosidade de superfície tem potencial para melhorar a capacidade de molhabilidade, como sugerido pela equação Wenzel (ZHANG et al., 2014).

## **3.2 Filmes Autolimpantes**

### *3.2.1 Princípio da autolimpeza*

Os recobrimentos autolimpantes estão divididos em duas categorias: super-hidrofílico e super-hidrofóbico, como pode ser visto na figura 6. Os recobrimentos de ambos os tipos apresentam o efeito autolimpante com a ação da água, sendo que no super-hidrofóbico, ocorre a formação de gotículas de água rolantes e no super-hidrofílico, ocorre o espalhamento de água que carregam a sujeira para fora da superfície.

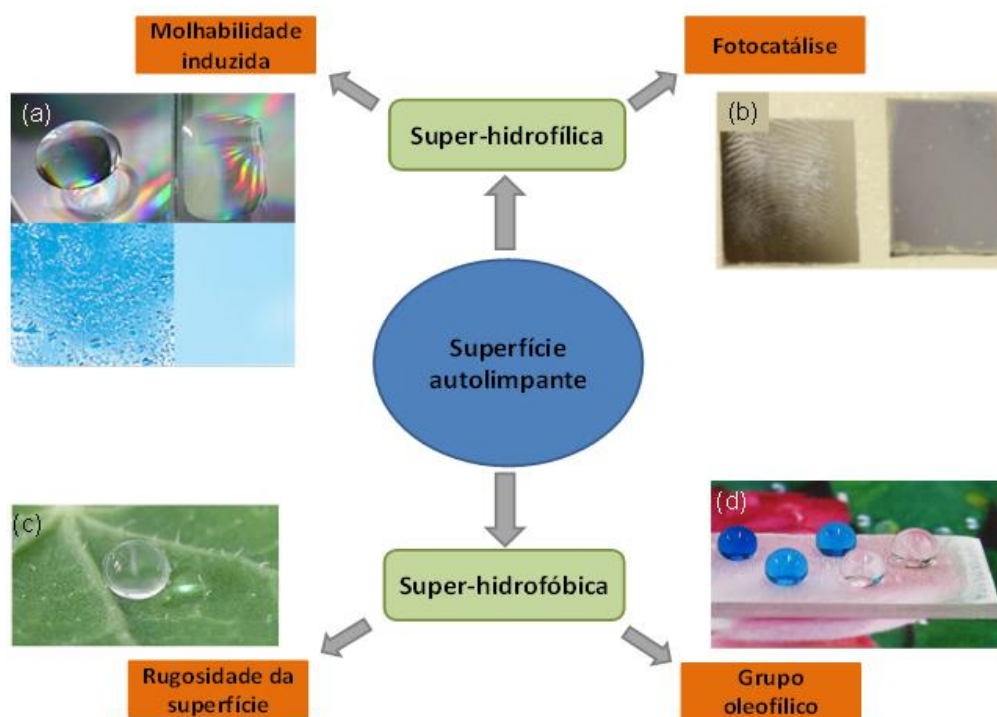
**Figura 6 – Recobrimento autolimpante (a)super-hidrofílico e (b)super-hidrofóbico.**



FONTE: Lopes de Jesus (2015).

A figura 7 apresenta alguns exemplos de superfícies autolimpantes. Essas superfícies podem ser superhidrofílicas (figuras 7a e 7b) ou super-hidrofóbicas (figura 7c e 7d) e apresentam características interessantes que serão discutidas a seguir.

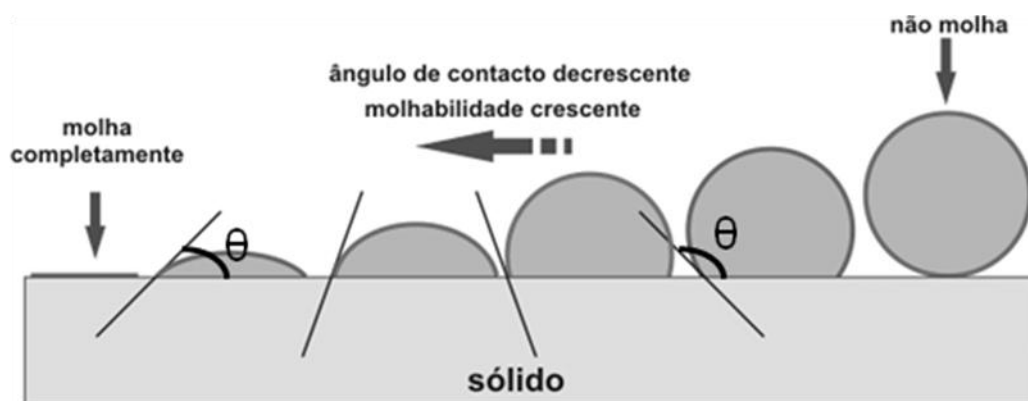
**Figura 7 – Esquema das estratégias de obtenção de uma superfície autolimpante**



FONTE: Gurav et al. (2015) e Guldin et al. (2013) (Adaptado).

A obtenção de uma superfície com molhabilidade especial (superhidrofilicidade ou superhidrofobicidade) pode contribuir grandemente para a diminuição do acúmulo de sujidades sobre a superfície. A molhabilidade é uma propriedade importante de uma superfície sólida e o ângulo de contato é comumente utilizado para caracterizar esta propriedade. Uma superfície pode apresentar diferentes características, dependendo da sua natureza física, como tensão superficial, ou dependendo da rugosidade e topologia da superfície. Ela pode ser hidrofílica, hidrofóbica, super-hidrofilica ou super-hidrofóbica, a depender do ângulo de contato apresentado (figura 8). Em superfícies hidrofóbicas alguns fenômenos da natureza são inibidos tais como adesão de neve, oxidação e condução de corrente elétrica. (YAO e HE, 2014).

**Figura 8 – Molhabilidade e ângulo de contato**



FONTE: Silva Neto (2012).

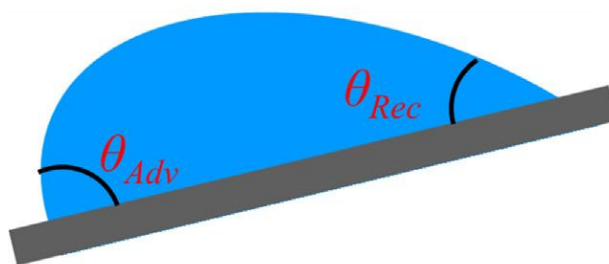
O ângulo de contato ( $\theta$ ) CA que define a molhabilidade de uma superfície plana pode ser calculado pela equação de Young (6).

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LG}} \quad (6)$$

Onde  $\gamma_{SG}$  é a tensão superficial interfacial para S(sólido)-G(gasoso),  $\gamma_{SL}$  para S(sólido)-L(líquido) e  $\gamma_{LG}$  para L(líquido)-G(gasoso). O ângulo de contato é o ângulo entre a tangente da superfície da gota de água na interface líquido-gás e a superfície do material.

Para o ângulo de contato ( $\theta$ ) maior que  $90^\circ$  a superfície é dita como hidrofóbica, se menor que  $90^\circ$  é dita hidrofílica, se maior que  $150^\circ$  é super-hidrofóbica e se abaixo de  $5^\circ$  é super-hidrofílica. Devido à heterogeneidade química, rugosidade da superfície e reorganização de superfície, diferentes ângulos de contato podem coexistir ao longo da linha do contato com o líquido. Como mostrado na figura 9, o ângulo de contato da gota na parte da frente é maior do que na parte de trás, o que corresponde ao ângulo de contato de avanço e recuo, respectivamente. A diferença entre os ângulos de contato de avanço e de recuo é definida como a histerese de ângulo de contato, o que é uma medida de quão bem uma gota de líquido se espalha sobre uma superfície sólida (YAO; HE, 2014).

**Figura 9 – Ilustração do ângulo de contato entre a gota e a superfície**



FONTE: Yao e He (2014).

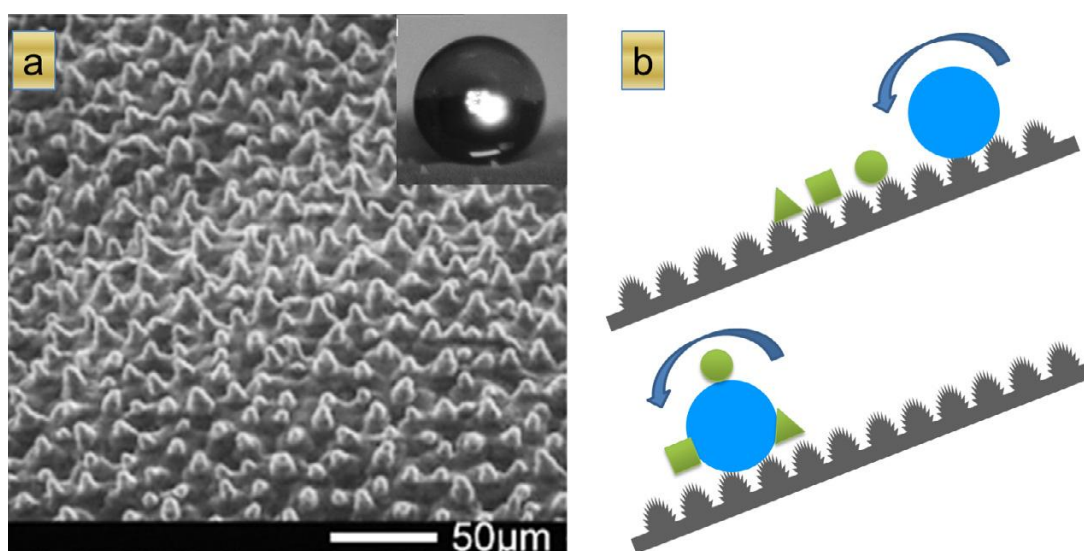
O caráter hidrofílico de uma superfície pode ser alterado para hidrofóbico e, conseqüentemente, organofílico se à superfície hidrofílica for acoplado um agente modificador, normalmente um organossilano. Os compostos utilizados na hidrofobização possuem radicais constituídos de cadeias carbônicas longas ( $n > 10$ ). Nas reações denominadas de funcionalização, a molécula do modificador é ligada quimicamente à superfície a ser modificada estabelecendo novas funções ao material. Ocorre a formação de ligações químicas de forte caráter covalente entre superfície do material e as moléculas do composto modificador (GUIMARÃES, 2007). Como um dos objetivos desse trabalho é a funcionalização de superfície super-hidrofílica para obtenção de superfícies super-hidrofóbicas, esse assunto será discutido com mais detalhes posteriormente.



A folha da planta de lótus é um modelo representativo para a superfície autolimpante super-hidrofóbica. Devido às células epidérmicas papilosas cobertas com cristais de cera, figura 10a, a superfície da folha é muito resistente e repelente a água.

Dessa forma, as gotas de água na superfície tornam-se esféricas e são capazes de rolar com facilidade. Quando uma gota de água rola sobre os contaminantes, as partículas de sujeira são adsorvidas na gota de água e deixam a superfície como ilustrado na figura 10b.

**Figura 10 – Efeito autolimpante observado na folha da flor de lótus**



FONTE: Yao e He (2014).

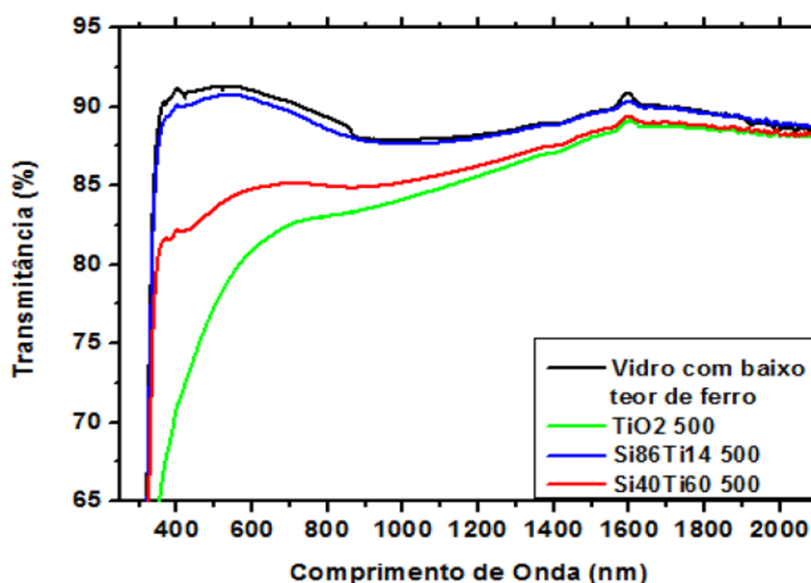
### 3.2.2 Filmes autolimpantes

As superfícies autolimpantes se destacaram nos últimos anos tanto na área da pesquisa como nas aplicações comerciais. Essas superfícies apresentam as vantagens de reduzir os custos com manutenção e proteção contra a acumulação de poeira. Os principais setores de aplicação destes filmes incluem o têxtil (roupas autolimpantes), o automotivo (filmes para lâmpadas, vidros, espelhos), da construção civil (vidros, janelas, fachadas, portas), agricultura (estufas), doméstico (banheiros, acessórios de cozinha, torneiras), fotovoltaica (painéis fotovoltaicos) entre outros. Assim, um grande esforço está sendo direcionado para o

desenvolvimento de filmes para aplicações autolimpantes, incluindo um grande número de patentes publicadas (KENIG, 2009).

Em sua pesquisa, Lopes de Jesus (2015), desenvolveu um filme compósito com alta transparência e atividade fotocatalítica (capacidade de decompor compostos orgânicos na presença de luz ultravioleta). Para evitar o acúmulo de sujidades sobre painéis solares, que afeta a eficiência da célula solar devido ao espalhamento da radiação, foram desenvolvidos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  devido a sua propriedade de fotocatalise e superhidrofilicidade foto-induzida (baixo ângulo de contato com a água). Como esse material apresenta algumas limitações como a redução da transmitância do vidro e o rápido restabelecimento do ângulo de contato em ambientes escuros, Lopes de Jesus (2015) desenvolveu uma metodologia para deposição de filmes compósitos  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , pelo método sol-gel. A partir desses filmes híbridos de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  foram obtidos resultados de elevada transmitância quando comparados aos filmes de  $\text{TiO}_2$ . A figura 11 apresenta os resultados de transmitância para os filmes de  $\text{TiO}_2$  puro; o compósito com 86% de sílica e 14% de titânio; e o compósito com 40% de sílica e 60% de titânio com tratamento térmico de  $500^\circ\text{C}$ .

**Figura 11 – Espectros de transmitância no intervalo de 65-95% do substrato de vidro e dos filmes de  $\text{TiO}_2$  puro,  $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ ,  $\text{Si}_{40}\text{Ti}_{60}$  tratados a  $500^\circ\text{C}$ .**

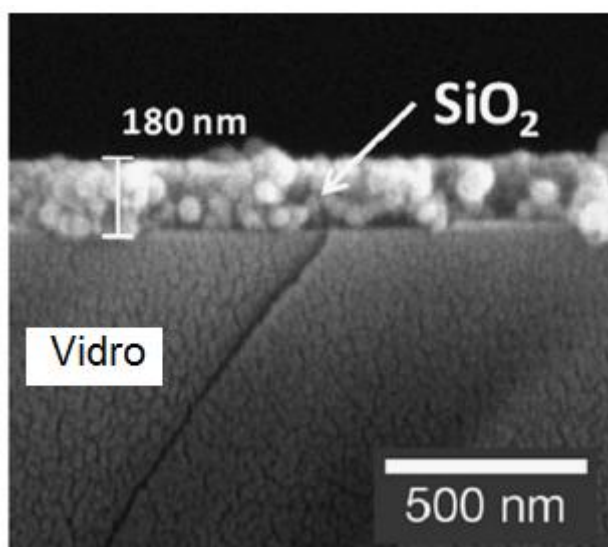


FONTE: Lopes de Jesus (2015).

Além da propriedade de autolimpeza, testes realizados comprovaram elevada aderência e boa resistência a abrasão dos filmes compostos.

Thompson e colaboradores (2013) desenvolveram um recobrimento para aplicações em vidros de painéis solares capaz de remover contaminantes quando molhado com água da chuva e transmitir mais luz solar em tempo nublado, sem depender dos materiais fotocatalíticos. A estratégia utilizada foi a imersão dos substratos de vidro em solução aquosa de nanopartículas coloidais de sílica SNOWTEX<sup>®</sup>, fornecidas pela *Nissan Chemical (USA)* nas concentrações de 1,25%, 2,5% e 5% (p/p). O diâmetro das nanopartículas de sílica variou de 18 a 25nm. A micrografia apresentada na figura 12 apresenta o filme obtido a partir da solução de sílica SNOWTEX<sup>®</sup> 5% (p/p). O filme fino depositado consiste em um filme hidrofílico com nanoporos obtido a partir de múltiplas camadas de nanopartículas de sílica. Os ensaios de ângulo de contato realizados caracterizaram o filme como super-hidrofílico por apresentar ângulo de contato menor que 5°. As análises de transmitância na faixa de 550 a 1000nm realizadas demonstraram um ganho de 5,4% em transmitância quando comparado ao substrato sem recobrimento.

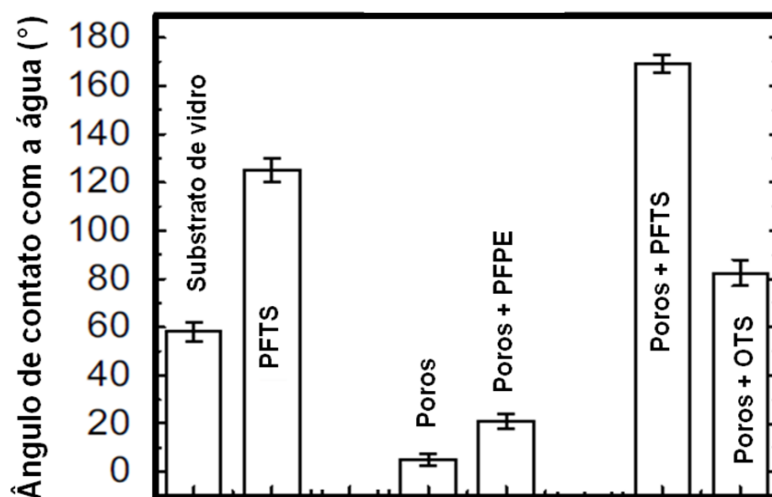
**Figura 12 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das placas de vidro recobertas com solução de TEOS 5%p/p.**



FONTE: Thompson et al. (2013).

Son e colaboradores (2012) utilizaram outra estratégia no sentido de comparar o caráter autolimpante de superfícies com diferentes ângulos de contato. Em suas investigações, substratos de vidro foram recobertos com diferentes compostos por diferentes técnicas e as variações do ângulo de contato e a transmitância das amostras foram avaliados para aplicações sobre vidro de módulos fotovoltaicos. Os substratos foram previamente recobertos com uma camada de alumínio de 200nm. Um molde resistente a ácidos foi colocado sobre essa camada e, após ataque ácido, a camada de alumínio se mostrou porosa. Em seguida, os filmes finos foram funcionalizados com perfluoropolieter (PFPE), Octadeciltriclorossilano (OTS) e Perfluorodeciltrióxissilano (PFTS), obtendo-se filmes super-hidrofílicos, hidrofílicos e super-hidrofóbicos, respectivamente, cujos valores de ângulo de contato podem ser visualizados na figura 13. Após 12 semanas de exposição ao ar livre, foi observado que as superfícies superhidrofílicas apresentaram perda de apenas 1,25% de transmitância, enquanto as superfícies super-hidrofóbicas apresentaram 2,62% de perda e o vidro sem recobrimento, 7,79%.

**Figura 13 – Ângulos de contato das superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas.**



FONTE: Son et al. (2012) (Adaptado).

### 3.3 Métodos de deposição de filmes finos

Várias técnicas físicas como *sputtering*, evaporação por feixe de elétrons (*e-beam*), *spray pirólise* e químicas como sol-gel e deposição química a vapor (CVD) têm sido utilizadas na obtenção de filmes finos de SiO<sub>2</sub> (LOPES DE JESUS, 2015).

O processo sol-gel aparece como um adequado método para a obtenção de revestimentos devido a sua velocidade de processo elevada, adequação para a produção contínua (especialmente no processo dip-coating) e permitir o uso de uma variedade de precursores químicos. Além disso, o baixo custo do método sol-gel é a razão mais importante de sua ampla utilização (ÇAMURLU et al., 2009). Ele se destaca também por permitir o preparo de materiais em várias formas, como materiais particulados, filmes finos, monólitos, entre outros. Esses materiais podem apresentar propriedades desejáveis, como dureza, durabilidade química, resistência térmica e mecânica, com porosidades diferenciadas e elevado grau de pureza (BRINKER et al, 1990).

#### 3.3.1 Tecnologia Sol-Gel

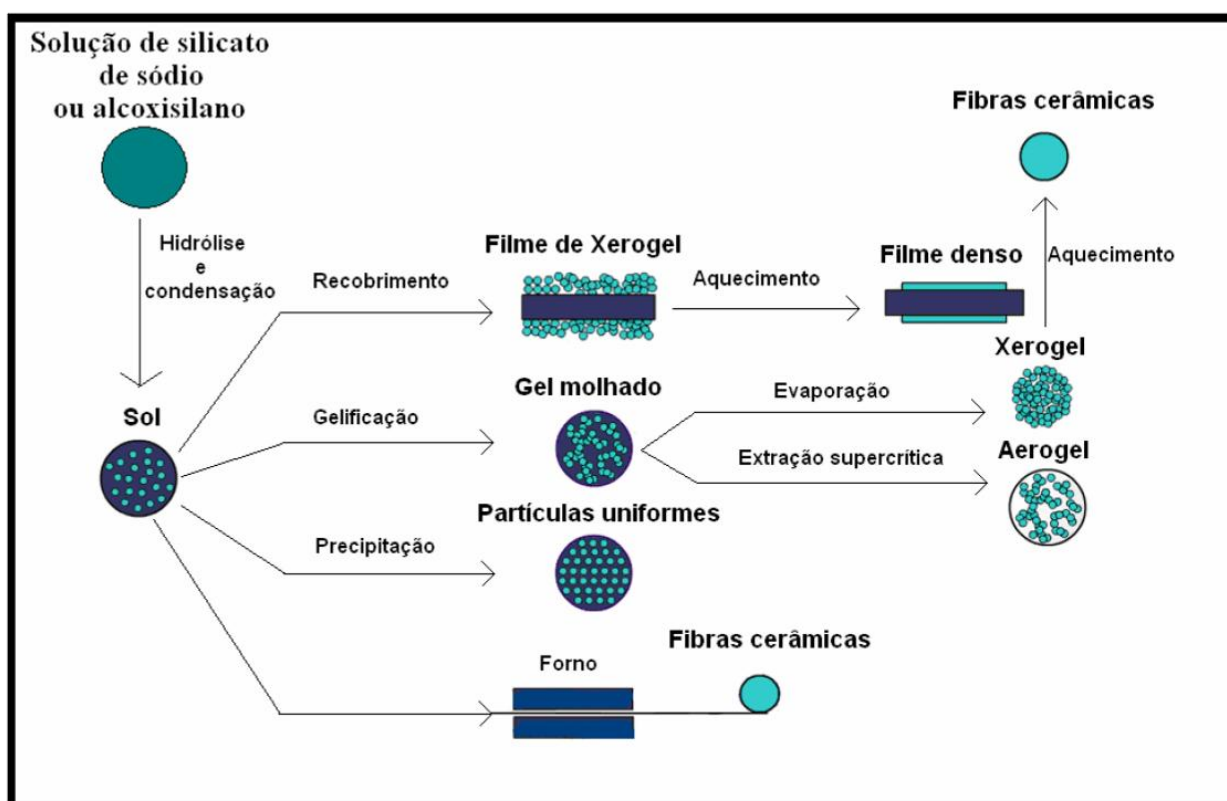
O processo Sol-Gel pode ser definido de forma ampla como o preparo de materiais cerâmicos através de um sol, gelificação desse sol e remoção do solvente utilizado. O sol pode ser obtido a partir de precursores orgânicos e inorgânicos, sendo densas partículas de óxidos ou *clusters* de polímeros e pode ser definido como uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um meio líquido. O colóide é um sistema constituído por uma fase dispersa com partículas menores que 1000nm. As forças gravitacionais são negligenciáveis e as interações predominantes provêm de forças como a atração de Van der Waals e das cargas superficiais. (BRINKER; SCHERER, 1990).

Os géis são definidos como redes rígidas e interconectadas formadas a partir da reação de polimerização do sol. Uma variedade de filmes e recobrimentos foi desenvolvida através do método sol-gel. A produção de recobrimentos antirreflexo e suas variações aplicadas em janelas de vidro para aumentar suas características de

isolamento têm sido estudadas. A tecnologia sol-gel é bastante utilizada pelo seu grande potencial na fabricação de materiais com alta porosidade e homogeneidade, além do processamento a baixas temperaturas, quando comparados aos processos convencionais de obtenção de materiais cerâmicos. (VASCONCELOS E HENCH, 1990).

O método sol-gel apresenta uma série de vantagens. Algumas delas são citadas por Vasconcelos e Hench (1990), como a disponibilidade de materiais de alta pureza, o que contribui para a fabricação de dispositivos ópticos de alto desempenho; possibilidade de modelar e variar a composição dos vidros desenvolvidos; produção de copolímeros em bloco; variedade na faixa de densidade dos materiais, áreas de superfície e tamanho de poros; produção de vidros refratários a baixas temperaturas; variação das propriedades reológicas. A figura 14 apresenta rotas de vários materiais inorgânicos que podem ser obtidos através da tecnologia sol-gel. As etapas apresentadas serão discutidas ao longo do texto.

**Figura 14 – Rotas para obtenção de materiais pelo método sol-gel.**



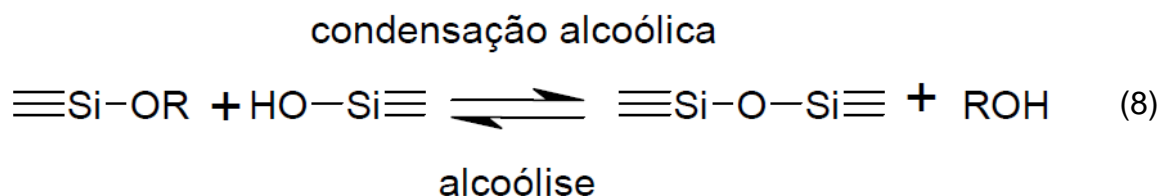
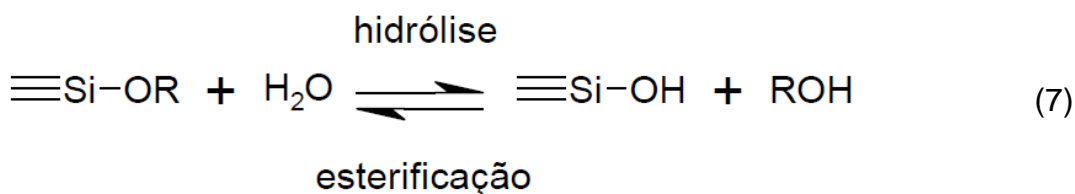
FONTE: Brambilla (2007).

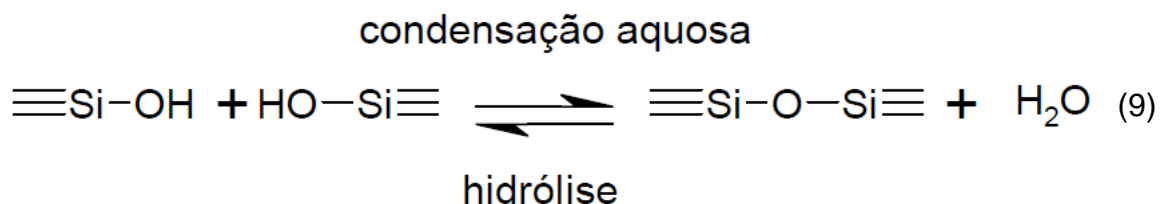
A metodologia sol-gel pode ser usada para produzir sílicas ópticas completamente densas e a sílica para materiais porosos opticamente transparentes. Existem duas alternativas para produzir materiais via sol-gel: (a) gelificação de suspensões coloidais ou (b) hidrólise e condensação de precursores químicos (alcóxidos). Sistemas coloidais, geralmente resultam em estruturas de escalas maiores, submicrométrica, enquanto os sistemas de alcóxido exibem estruturas menores, escala nanométrica. (VASCONCELOS; HENRY, 1990).

Uma das vantagens da técnica sol-gel é a produção de monólitos com grande aplicação em componentes ópticos. A sílica monolítica pode ser sintetizada (a) pela gelificação de padrões coloidais, (b) pela hidrólise e policondensação de precursores químicos alcóxidos seguidos pela secagem hiper-crítica do gel, produzindo os chamados aerogéis, (c) pela hidrólise e policondensação de precursores alcóxidos seguidos pela secagem a pressões atmosféricas, produzindo os chamados xerogéis. (VASCONCELOS; HENRY, 1990).

- Hidrólise e condensação

A seguir estão apresentadas as reações gerais (7), (8) e (9) utilizadas por Brinker e Scherer (1990) para descrever o processo sol-gel, onde R é um grupo alquil de composição:  $C_xH_{2x+1}$ :

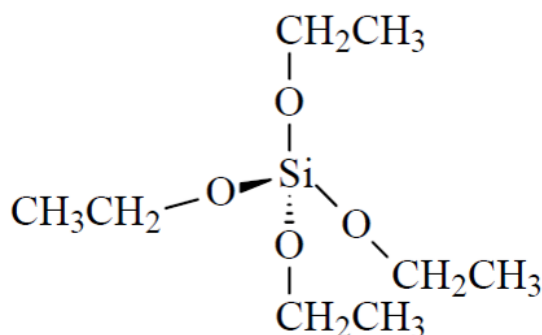




Na reação de hidrólise apresentada na equação (7), os grupamentos alquila (OR) são substituídos pelos grupamentos hidroxilas (OH). As subsequentes reações de condensação envolvendo grupos silanol formados produzem ligações siloxanos (Si-O-Si) e co-produtos de álcool (ROH) e água indicados pelas equações (8) e (9), respectivamente. Como a água e os alcóxidos são imiscíveis, o sol é comumente homogeneizado em presença de um álcool utilizado como solvente. Além disso, parâmetros como a razão molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$ , e a concentração do catalisador são muito importantes e determinam as características do produto obtido. A hidrólise ocorre através do ataque nucleofílico do átomo de oxigênio da água com o átomo de silício, produzindo um álcool e uma molécula hidrolisada do alcóxido de silício, independente do uso de catalisadores ácidos ou básicos.

Os precursores mais utilizados para o preparo de sílica pelo processo sol-gel são soluções aquosas de silicatos de sódio e alcoxisilanos. A escolha de um precursor específico deve ser feita com base em sua solubilidade e/ou estabilidade térmica de seus substituintes orgânicos. A figura 15 apresenta a fórmula estrutural do tetraetilortosilicato (TEOS), um dos mais utilizados.

**Figura 15 – Fórmula estrutural do TEOS.**



Ao comparar o átomo de silício com os átomos de metais de transição, o átomo de silício é menos eletropositivo e, portanto, menos susceptível ao ataque nucleofílico.



Dessa forma, os compostos de silício apresentam-se relativamente estáveis e de fácil manipulação.

A hidrólise é facilitada, mais rápida e completa quando são utilizados catalisadores. Os catalisadores mais empregados são os ácidos minerais, amônia, ácido acético, hidróxido de potássio, aminas, fluoreto de potássio, ácido fluorídrico, alcóxidos de titânio, alcóxidos e óxidos de vanádio. Os ácidos minerais são tidos como mais eficientes catalisadores que as bases de concentração equivalente, por diminuírem o tempo de gelificação. As soluções catalisadas com ácidos fracos demoram mais tempo para atingirem o ponto de gel do que as com ácidos fortes. (BRINKER; SCHERER, 1990).

Quando catalisada em meio ácido, as reações de hidrólise são mais rápidas que as reações de condensação. Sob condições ácidas, o átomo de oxigênio de um grupo Si-OR ou Si-OH é protonado em uma etapa inicial rápida. Além disso, a densidade eletrônica no átomo de silício é reduzida, o que o torna mais susceptível ao ataque nucleofílico pela molécula de água nas reações de hidrólise ou pelo grupo silanol nas reações de condensação (BRAMBILLA, 2007).

Se a catálise for realizada em meio básico, as reações de condensação são mais rápidas que as de hidrólise. Sob condições básicas, as reações de hidrólise e condensação ocorrem segundo um mecanismo  $S_N2$ . Na hidrólise, o grupo  $OH^-$  substitui o grupo  $OR$  e na condensação, o nucleófilo silanolato substitui o grupo  $OR$  ou o grupo  $OH$ . Cabe salientar, que os mecanismos apresentados são, em princípio, reversíveis e dependem dos parâmetros de realização dos experimentos, são eles: efeito estérico e indutivo do alcóxido-silano utilizado, natureza do catalisador (pH) razão molar grupo alcóxido/água, e solvente utilizado (BRAMBILLA, 2007).

Os catalisadores também influenciam as reações de condensação, pois aumentam a cinética das reações diretas (representadas nas Equações (8) e (9) com seta para direita) e pouco afetam as reações inversas. Porém, os efeitos dos catalisadores são melhor observados na faixa de pH de 2 a 10. Fora dessa faixa, os catalisadores têm pouca influência nas reações de condensação. Observa-se que, para reações

catalisadas por ácidos, o melhor pH é em torno de 4 e para catalisadores básicos, o pH deve ficar próximo a 8, otimizando a ação destes catalisadores. (BRINKER; SCHERER, 1990).

A estabilidade hidrolítica de alcoxisilanos é influenciada pelos fatores estéricos. Ramificações do grupo alcóxido ou aumento da cadeia promovem a diminuição da taxa de hidrólise dos alcoxisilanos. Isso significa que a taxa de reação diminui na seguinte ordem:  $\text{Si}(\text{OMe})_4 > \text{Si}(\text{OEt})_4 > \text{Si}(\text{O}^n\text{Pr})_4 > \text{Si}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ . Os efeitos indutivos dos substituintes do átomo de silício são muito importantes porque eles estabilizam ou desestabilizam os estados de transição durante as reações de hidrólise e condensação. A densidade eletrônica do átomo de silício diminui na seguinte ordem:  $\text{Si-R} > \text{Si-OR} > \text{Si-OH} > \text{Si-O-Si}$  (BRINKER; SCHERER, 1990).

O aumento da razão molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$  geralmente aumenta a velocidade da reação de hidrólise, equação (7). Aumentando essa razão e mantendo a relação solvente:Si constante, a concentração de silicatos formados é reduzida. Essa redução diminui a taxa das reações de hidrólise e condensação, aumentando o tempo de gelificação. Observando-se a equação (9), nota-se que o aumento da razão  $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$  causa um aumento da velocidade da reação inversa, diminuindo a taxa de condensação aquosa pela alteração do equilíbrio da equação de reações condensação aquosa/hidrólise (BRINKER; SCHERER, 1990).

O solvente é adicionado para evitar a separação inicial das fases durante o processo sol-gel e, ainda, para controlar a concentração da água e do silicato que influenciam a cinética da gelificação (BRINKER; SCHERER, 1990).

- Gelificação

As reações de hidrólise e condensação que ocorrem no sol levam a formação de um gel causado pela aglomeração e ligação das partículas. A rede tridimensional formada contém uma fase líquida contínua que permeia os espaços vazios entre a parte sólida. O ponto de gelificação (ou tempo de gelificação,  $t_{\text{gel}}$ ) é definido como o ponto onde as aglomerações e ligações presentes no sol formam uma rede

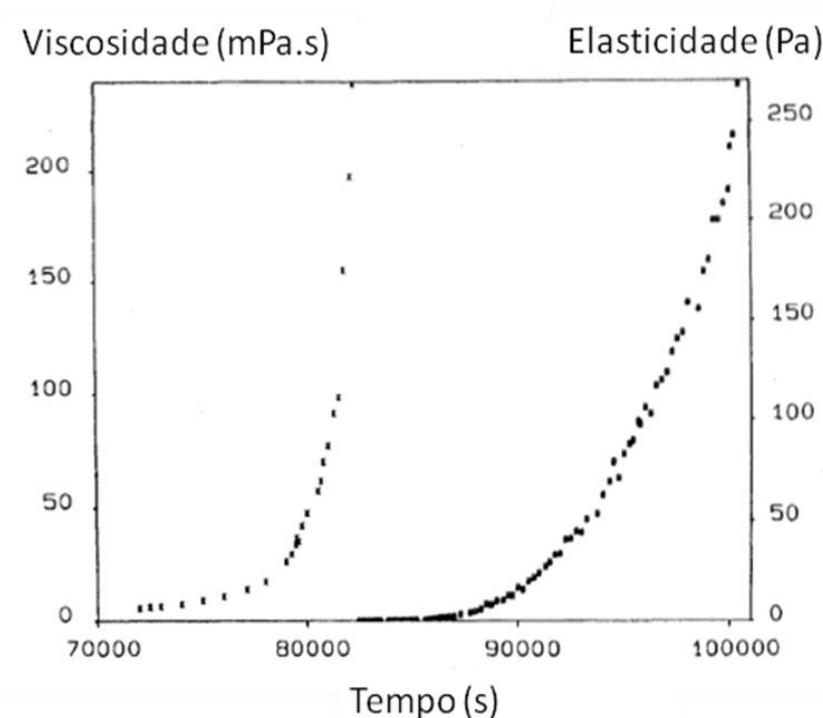
tridimensional capaz de suportar a tensão elástica. Nenhum calor latente é observado nessa etapa do processo sol-gel, mas nota-se um grande aumento da viscosidade do sol (VASCONCELOS; HENRY, 1990).

As súbitas mudanças das respostas reológicas são utilizadas para identificar o ponto de gelificação. O tempo de gelificação ( $t_{gel}$ ) é definido como o tempo em que ocorre um aumento significativo da viscosidade ( $\eta$ ) de um gel. Algumas vezes pode também ser definido como um ponto em que o gel propicia uma resposta elástica específica a uma amostra. Outras definições para o tempo de gelificação são baseadas no comportamento viscoelástico do gel em função de tensões cisalhantes (BRINKER; SCHERER, 1990).

Os tempos de gelificação de um determinado sol podem variar de muitas horas a alguns minutos dependendo das condições. Usualmente, além do controle de pH do sol, o  $t_{gel}$  pode ser diminuído pelos fatores que aumentam as reações de condensação. O aumento da razão água/alcóxido, temperatura e concentração de alcóxido e diminuição dos grupos alquila do precursor, são fatores que diminuem o  $t_{gel}$  (BRINKER; SCHERER, 1990).

A transformação de sol para gel não é uma transformação acentuada e bem definida, ela ocorre com o aumento contínuo da viscosidade. Dessa forma, a determinação prática do tempo de gelificação pode ser abordada por diferentes perspectivas. Uma forma interessante de observá-la é através da medida do comportamento viscoelástico do gel como uma função da taxa de cisalhamento, figura 16.

**Figura 16 – Evolução da viscosidade (à esquerda) e da elasticidade (à direita) versus o tempo para produção de sílica gel a partir de tetrametoxisilano.**

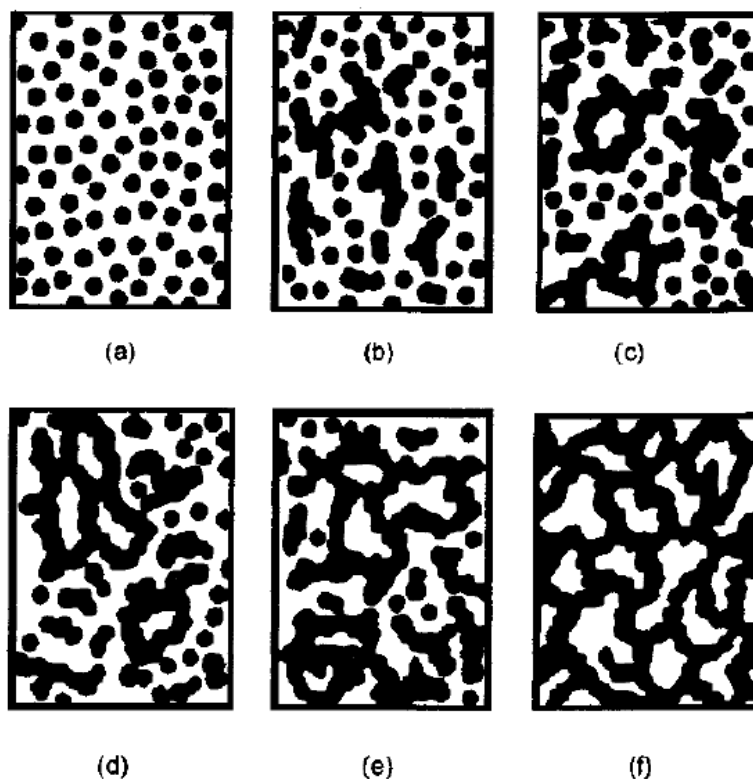


FONTE: Brinker e Scherer (1990).

Os tempos de gelificação variam para os diversos tipos de catalisadores utilizados. Vários trabalhos são desenvolvidos para simular a cinética do crescimento e da estrutura fractal formados no processo sol-gel. A natureza dos fractais exige que eles sejam invariantes com a escala, mantendo a mesma aparência independente do nível de detalhes apresentado. Outra gama de trabalhos é encaminhada em análises experimentais, fazendo assim um contraste com as teorias e previsões teóricas (VASCONCELOS; HENRY, 1990).

A figura 17 apresenta a evolução da formação do gel. Essa etapa se inicia com a formação de fragmentos sólidos agregados que crescem até se estenderem por todo o sol. Esse crescimento é devido a reações de hidrólise e condensação que promovem a formação do gel (BRINKER; SCHERER, 1990 apud LOPES DE JESUS, 2015).

**Figura 17 – Esquema de agregação das partículas coloidais durante o processo sol-gel.**



FONTE: Brinker e Scherer (1990).

Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (sol), que resultam da polimerização do monômero (a). Estas partículas se ligam formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (b) e regiões de micro-gel, onde o índice de refração e a densidade são próximos aos da dispersão, e, portanto, não decantam (c). O sistema passa a apresentar um comportamento elástico quando o crescimento dessas regiões estruturadas atinge aproximadamente a metade do volume total, ou seja, a viscosidade tende ao infinito e o sol alcança o ponto de gel (d). A partir desse momento as regiões estruturadas crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede que ocupa todo o volume do sistema (e-f) (BRINKER; SCHERER, 1990 apud LOPES DE JESUS, 2015).

- Envelhecimento

As reações químicas do processo sol-gel não terminam na gelificação. Rearranjos estruturais continuam a acontecer por certo tempo, dentro do interior dos poros do

gel molhado. Mesmo após o ponto de gelificação, grupos hidroxil se difundem no gel e dando continuidade às reações de condensação. Essa etapa do processo é conhecida como envelhecimento e pode ocasionar alterações estruturais da rede do gel ou, simplesmente, enrijecimento da rede com ligações cruzadas adicionais. O envelhecimento é atribuído aos fatores como a condensação de partículas oligoméricas no interior dos poros; e condensação de grupos Si-OH ou S-OR da rede do gel com conseqüente retração da mesma e expulsão do líquido dos poros (BRINKER; SCHERER, 1990).

- Secagem

A fim de obter um material com suficiente estabilidade mecânica e química para ser manuseado, o líquido intersticial presente na rede sólida do gel deve ser removido por evaporação. As duas abordagens gerais para secagem envolvem a formação dos *aerogéis* e *xerogéis*.

Os aerogéis são produzidos pela eliminação da água presente nos poros sob condições hipercríticas. Esse processo pode ser realizado pela substituição do líquido presente nos poros por álcool e a colocação do gel em uma autoclave. A temperatura e pressão dentro da autoclave são elevadas ao ponto crítico do solvente que é exalado para a atmosfera. Embora otimizado, esse processo é caro e perigoso se não for cuidadosamente controlado. No ponto crítico, líquido e vapor apresentam a mesma densidade e a formação do menisco é impedida, portanto as forças capilares são eliminadas e o gel não se contrai durante a secagem. Conseqüentemente, esses géis possuem baixíssima densidade, baixas propriedades mecânicas, índice de refração uniforme e são ambientalmente instáveis. Aerogéis são tipicamente utilizados como materiais isolantes em sanduíches com duas placas de vidro formando janelas isolantes eficientes (VASCONCELOS; HENRY, 1990).

Os xerogéis são produzidos pela evaporação do líquido presente nos poros sob temperaturas relativamente baixas e pressões normais. As forças de capilaridades geradas resultam em contrações acompanhadas por mudanças nas propriedades

físicas do material. Géis secos por esse processo possuem densidades relativamente altas (0,8 a 1,6 g/cm<sup>3</sup>), boas propriedades mecânicas, são ambientalmente estáveis e transparentes à luz visível quando apresentam poros menores que 4nm (VASCONCELOS; HENRY, 1990).

A obtenção dos filmes finos deve ser realizada enquanto a viscosidade do sol permanecer baixa, entre 2 e 10 cP. Se a viscosidade aumenta, o sol se transforma em um gel úmido. Este, por sua vez pode ser submetido a secagem controlada, podendo formar materiais porosos ou pós nanoparticulados, ainda com uma certa quantidade de água e espécies orgânicas. O tratamento térmico é usado para eliminar os radicais indesejáveis, controlar a porosidade, a estrutura e a morfologia destes materiais (VIANA, 2011).

A consolidação dos géis acontece com o aumento da temperatura, de forma que ocorre a relaxação estrutural (encolhimento) e, ao mesmo tempo, o fortalecimento da estrutura do gel. Ocorrem também, reações de condensação que, somadas ao encolhimento e fortalecimento da estrutura, aumentam a densidade do material e diminuem a porosidade e a área superficial do gel. Os géis tratados termicamente, abaixo da temperatura de vitrificação, diferem estruturalmente de materiais cerâmicos de mesma composição, proporcionando áreas superficiais e porosidades diferentes (BRINKER; SCHERER, 1990).

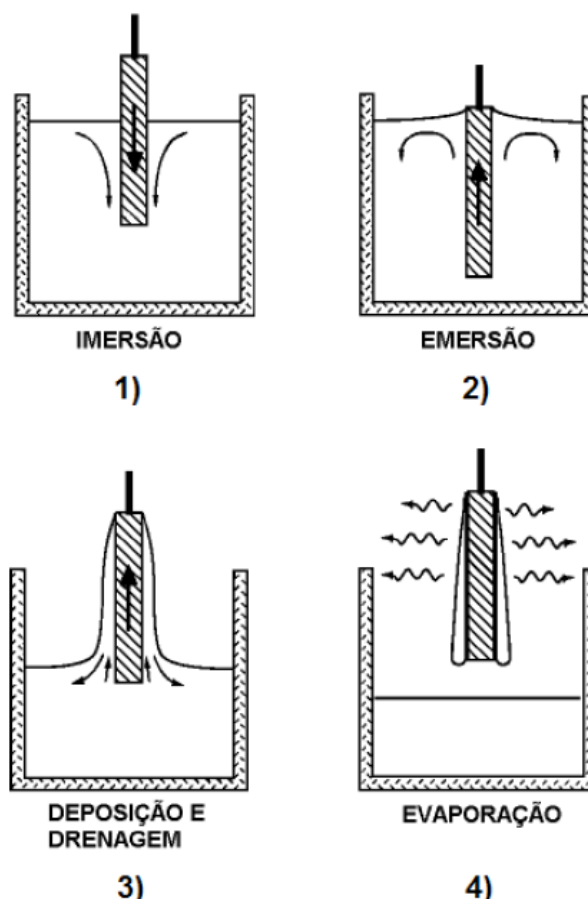
### 3.3.1.1 Processos de Recobrimento Via Sol-Gel

A deposição dos filmes no método sol-gel é realizada, principalmente, por dois processos: *dip-coating* (deposição por imersão e emersão do substrato) e *spin-coating* (deposição por rotação do substrato). Além desses existem outros processos menos usuais que são: *spray-coating*, *roll-coating*, entre outros.(NASSAR et al., 2003).

- Processo de *dip-coating*

O processo de *dip-coating* é normalmente dividido em quatro etapas: (1) imersão, (2) emersão, (3) deposição e drenagem, (4) evaporação como pode ser visto na figura 18. Ao utilizar solventes voláteis, como alcoóis, a etapa de evaporação ocorre, geralmente junto à imersão, emersão e deposição.

**Figura 18 – Etapas do processo dip-coating.**



FONTE: Brinker e Scherer (1990) (Adaptado).

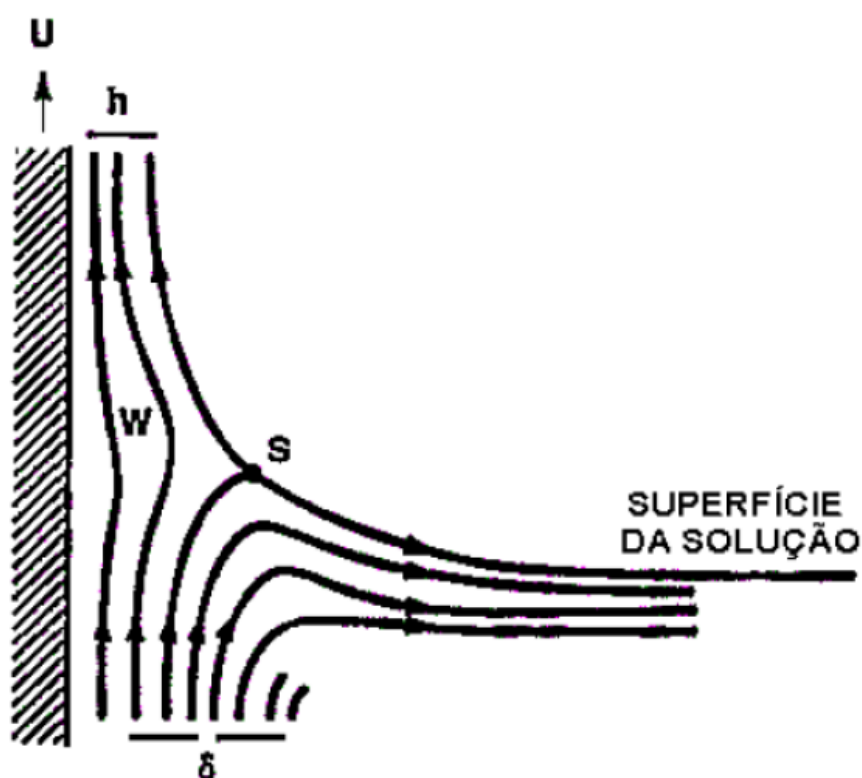
A figura 19 mostra o comportamento do sol durante a retirada do substrato. Verifica-se que a camada limite formada se divide em duas partes, uma retorna para o sol, e a segunda parte acompanha o substrato. Esse fenômeno ocorre devido à atuação de seis forças (SILVA, 2001).

- 1) força de arraste viscoso ascendente no fluido pelo movimento do substrato;
- 2) força da gravidade;
- 3) força resultante da tensão superficial na concavidade do menisco;



- 4) força inercial da camada limite no líquido aderido no substrato;
- 5) gradiente da tensão superficial;
- 6) pressão de combinação ou de separação da camada limite.

**Figura 19 – Representação esquemática do comportamento do sol durante a retirada do substrato. U = velocidade de retirada, S = ponto de estagnação, h = espessura do filme líquido e  $\delta$  = camada limite.**



FONTE: Brinker e Scherer (1990) (Adaptado).

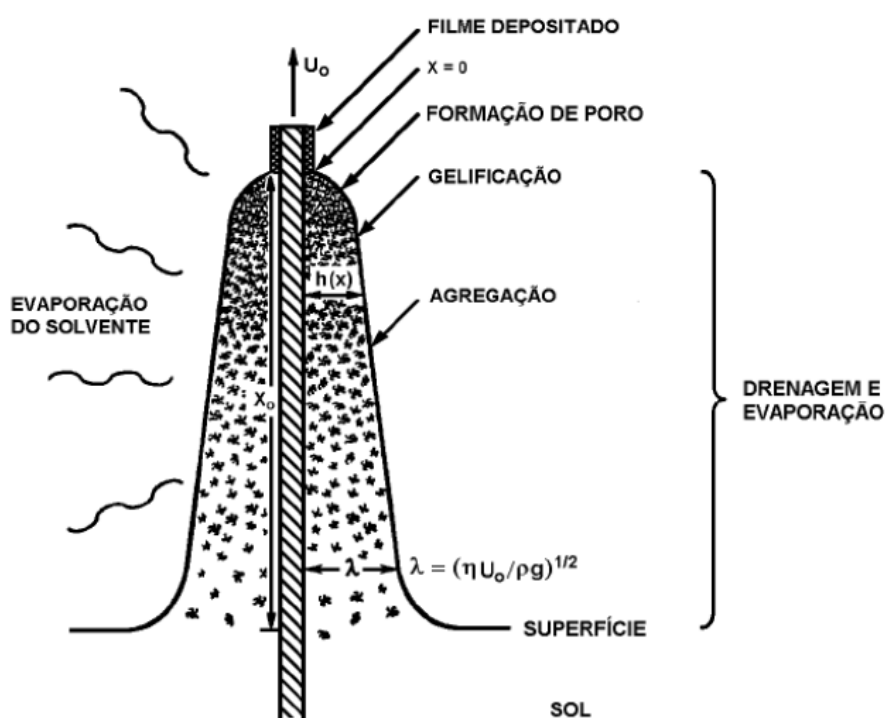
Landau e Levich (1942) apud Silva (2001) observaram o comportamento de filmes líquidos e relacionaram as forças envolvidas através da velocidade de imersão do substrato ( $U$ ), da viscosidade do líquido ( $\eta$ ), da densidade da solução ( $\rho$ ), da aceleração da gravidade ( $g$ ) e da tensão superficial ( $\gamma_{LV}$ ), determinando assim sua espessura ( $h$ ) pela equação 10 a seguir:

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

Fatores como pH, viscosidade, fluidos de comportamento não-Newtonianos e tensão cisalhante na superfície nula, podem causar certos desvios nessa Equação 10 (BRINKER; SCHERER, 1990). Apesar desses desvios, entretanto, pode-se observar a relação direta da espessura do filme de líquido ( $h$ ) com a viscosidade da solução ( $\eta$ ) e a velocidade de imersão ( $U$ ).

A figura 20 mostra o processo de dip-coating em estado estacionário, evidenciando a sequência de estruturação que se resulta do processo de drenagem e, conseqüente, evaporação de solvente e reações de polimerização.

**Figura 20 – Processo de dip-coating no estado estacionário.**

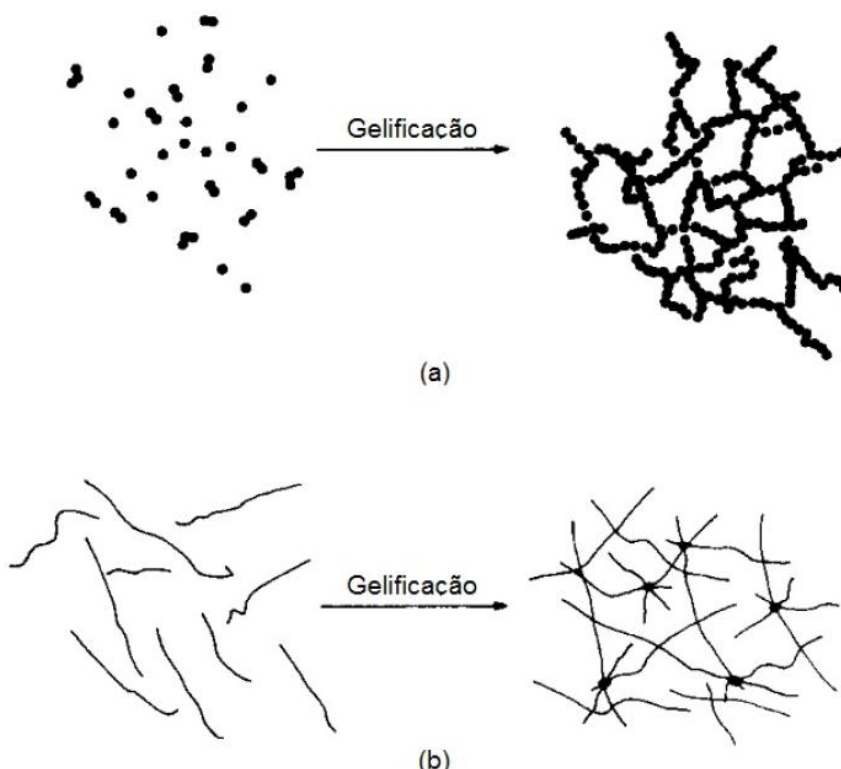


FONTE: Brinker e Scherer (1990) (Adaptado).

O filme é formado pela evaporação vigorosa gerada pela drenagem gravitacional que ocorre no substrato quando é retirado do sol. As reações de condensação induzem a formação de uma estrutura mais compacta para o gel formado no substrato. O ponto de gelificação é considerado quando o gel se torna rígido o suficiente para resistir à força gravitacional (BRINKER; SCHERER, 1990).

Na etapa de transferência e evaporação do solvente são formadas estruturas rígidas que podem ser formadas por partículas coloidais, o que forma um gel coloidal, ou por cadeias poliméricas, como pode ser visto na figura 21.

**Figura 21 – Esquema do processo de gelificação para (a) sistemas coloidais e (b) sistemas poliméricos.**



FONTE: Hiratsuka et al, 1995 apud Lopes de Jesus (2015).

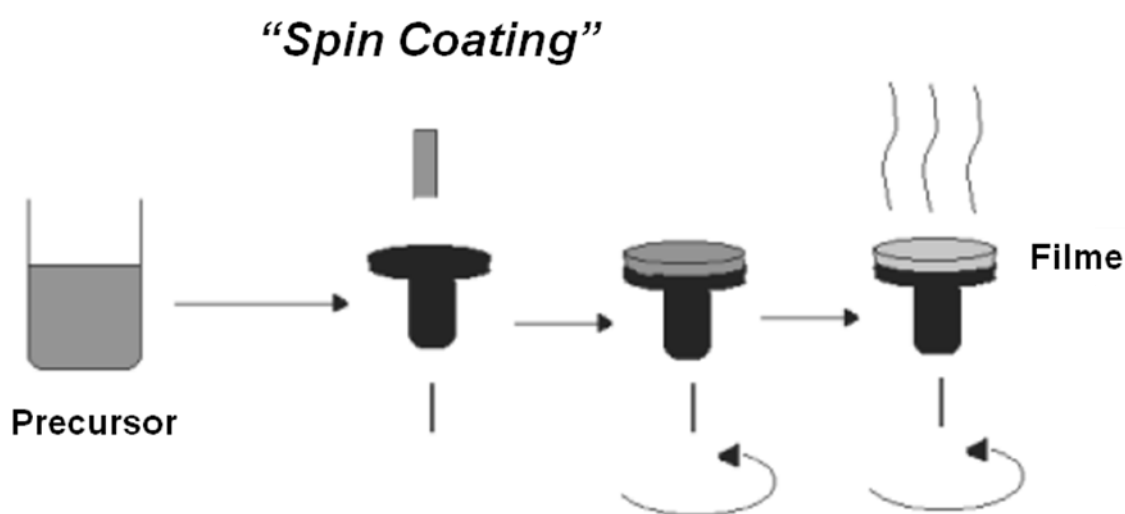
- Processo de *spin-coating*

O método de *spin-coating* consiste em adicionar gotas da solução sobre o substrato, previamente limpo, durante um movimento de rotação. Durante o processo, a evaporação dos solventes mais voláteis permite acelerar as reações de hidrólise e condensação que iniciam a partir do contato com a umidade do ar ambiente (NASSAR et al, 2003). A força centrífuga do substrato tem função de espalhar a solução sobre o substrato de forma homogênea, deixando uma camada extremamente fina na superfície. Sutis modificações nos parâmetros que definem o processo como velocidade final, aceleração, exaustão, e características do fluido

como viscosidade podem resultar em variações drásticas nos filmes revestidos (BIANCHI et al, 2006).

Dois métodos comuns de dispersar a solução são as chamadas *dispersão estática* e *dispersão dinâmica*. i) A dispersão estática é uma deposição simples de uma pequena gota do fluido próximo ao centro do substrato em alta velocidade. ii) A dispersão dinâmica consiste em depositar o fluido com o substrato em baixas velocidades resultando em menor desperdício da solução uma vez que não são necessárias grandes quantidades para cobrir a superfície inteira do substrato. A figura 22 representa um esquema da técnica de *spin-coating* (BIANCHI et al., 2006). O processo de *spin-coating* gera filmes similares ao processo de *dip-coating* e também é bastante utilizado.

**Figura 22 – Representação esquemática da deposição de filme utilizando a técnica spin-coating.**



Fonte: Vilar (2004).

### 3.4 Funcionalização de superfícies

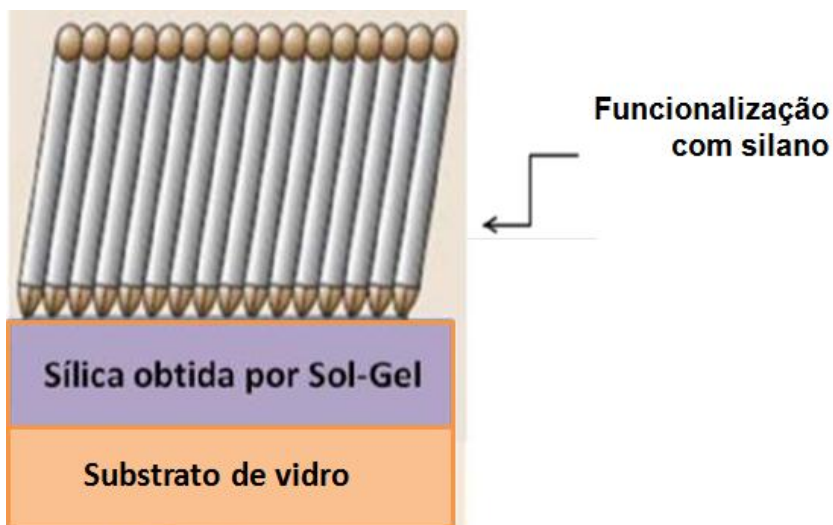
A natureza sempre apresenta fenômenos surpreendentes para inspiração de novas idéias. O fenômeno da hidrofobicidade, por exemplo, é uma das descobertas na

natureza. Essa propriedade foi observada não só nas folhas de plantas, como também em animais. O exemplo mais conhecido de superfície hidrofóbica é a folha de lótus, que também apresenta a propriedade de autolimpeza. A superfície é chamada super-hidrofóbica quando apresenta ângulo de contato maior de  $150^\circ$  e ângulo de deslizamento menor que  $10^\circ$ . Com o aparecimento das superfícies hidrofóbicas biomiméticas, várias técnicas estão sendo estudadas para alcançar superfícies rugosas e com baixa energia livre que apresentem superhidrofobicidade. (WEI et al, 2014).

Uma das maneiras de modificar a superfície a fim de torná-la superhidrofílica ou super-hidrofóbica é através do processo de funcionalização, que consiste em estabelecer novas funções ao composto. Os materiais funcionais apresentam características projetadas para servir a propósitos específicos de forma controlada. Suas propriedades físicas e químicas são sensíveis às mudanças no ambiente como temperatura, pressão, campo elétrico ou magnético, comprimento de onda da radiação, pH, presença de gases e de outras substâncias. Devido às suas propriedades e funções características, os materiais funcionais comportam-se de forma inteligente em resposta a estímulos do meio para cumprir funções específicas (FERREIRA et al, 2014).

O objetivo principal da modificação química de superfície de sílica hidrofílica é associar as propriedades da matriz, com àquelas do agente modificador imobilizado covalentemente na superfície. Assim, o material final apresentará características da matriz obtida pelo processo Sol-Gel, como resistência mecânica, térmica, química, porosidade e da parte orgânica incorporada, que pode conter grupos funcionais específicos de acordo com a aplicação desejada. Neste caso o filme de sílica pode ser definido como material híbrido composto pelo filme de sílica funcionalizada com compostos orgânicos de cadeia longa que irão conferir o caráter hidrofóbico. A camada de sílica obtida pelo processo sol-gel e a funcionalização com o agente silano contendo o radical orgânico (organossilano) é mostrado no esquema apresentado na figura 23.

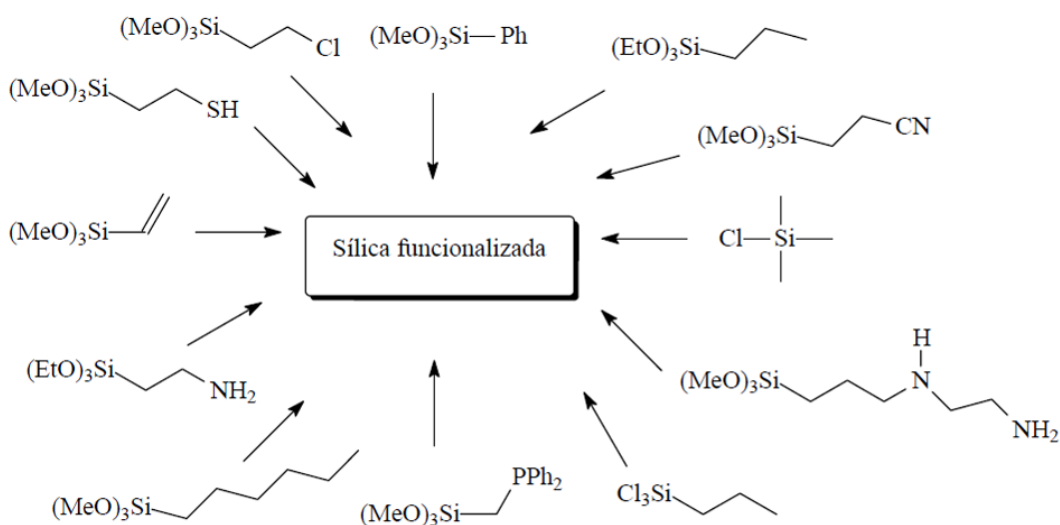
**Figura 23 – Esquema da funcionalização da superfície de sílica**



FONTE: do próprio autor

Os organossilanos possuem a vantagem em relação aos outros compostos de apresentarem a possibilidade de formar ligações químicas por diversos mecanismos (VANSANT; VAN DER VOORT; VRANCKEN, 1995). A figura 24 apresenta a estrutura química de alguns organossilanos que podem ser utilizados para a funcionalização de sílicas.

**Figura 24 – Organossilanos utilizados para funcionalização de sílica**



FONTE: Schubert et al. (1995) (adaptado).

Os organossilanos possuem pelo menos um grupo funcional orgânico diretamente ligado ao átomo de silício e grupos reativos (-Cl, -OMe ou -OEt) passíveis de hidrólise ou reação direta com os grupos silanóis presentes na superfície da sílica. A modificação da superfície da sílica é um princípio muito importante, sendo que as sílicas funcionalizadas são amplamente comercializadas. (Brambilla, 2007). A tabela 1 apresenta as abreviaturas e as aplicações de alguns dos organossilanos utilizados para a funcionalização de sílicas.

As superfícies hidrofóbicas funcionalizadas com agente silano apresentam grande interesse tecnológico também para aplicações em vidros ópticos, telefones celulares, óculos, pára-brisas, plásticos para câmeras fotográficas e células solares (WEI et al, 2014).

**Tabela 1 – Aplicações de alguns organossilanos utilizados na funcionalização de sílicas**

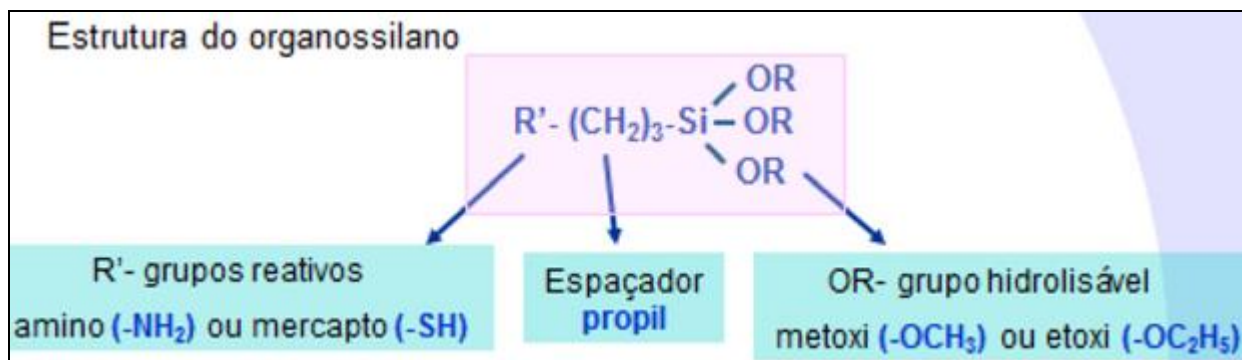
| <b>Organossilano</b>                      | <b>Abreviatura</b> | <b>Aplicações</b>   |
|---|--------------------|---|
| Trimetilclorosilano                       | TMCS               | Agente de bloqueio  |
| Octiltriclorosilano                       | OCS                | Cromatografia   |
| Octadeciltriclorosilano                   | OTS                | Cromatografia, pré-concentração de compostos orgânicos                        |
| Viniltrietoxissilano                      | VTS                | Compósitos  |
| Feniltrietoxissilano                      | PHTS               | Cromatografia   |
| $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxissilano | GPTS               | Cromatografia, imobilização de enzimas, circuitos integrados                  |
| $\gamma$ -aminopropiltriethoxissilano     | APTS               | Cromatografia, pré-concentração de metais, catálise, imobilização de enzimas, |
| Hexametildisilazano                       | HMDS               | Agente de bloqueio  |

FONTE: Vansant, Van der Voort e Vrancken (1995) (traduzido e adaptado).

Os organossilanos normalmente utilizados apresentam estrutura do tipo R-SiX<sub>3</sub>, em que R é o grupo funcional orgânico e X é o grupo hidrolisável, normalmente metoxi(-

OCH<sub>3</sub>) ou etoxi (-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). O grupo funcional R contém um grupo reativo R' ligado a um grupo espaçador, geralmente o propil, da seguinte maneira: R'-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SiX<sub>3</sub>, conforme mostrado na figura 25. Esses grupos reativos (R') podem ser vinil (-C=CH<sub>2</sub>), amino (-NH<sub>2</sub>), mercapto (-SH), dentre outros (Guimarães, 2007).

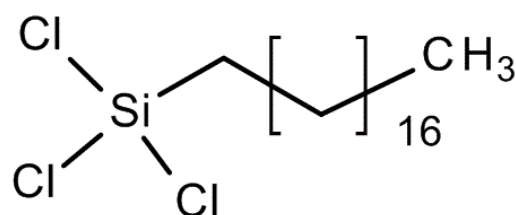
**Figura 25 – Funcionalização de superfícies com compostos organossilanos.**



FONTE: Ferreira, Silva e Duarte, (2014). Adaptado.

No presente trabalho, o octadeciltriclorossilano CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>SiCl<sub>3</sub> (OTS), figura 26, foi utilizado como agente de acoplamento e modificador.

**Figura 26 – Fórmula estrutural (a) OTS**

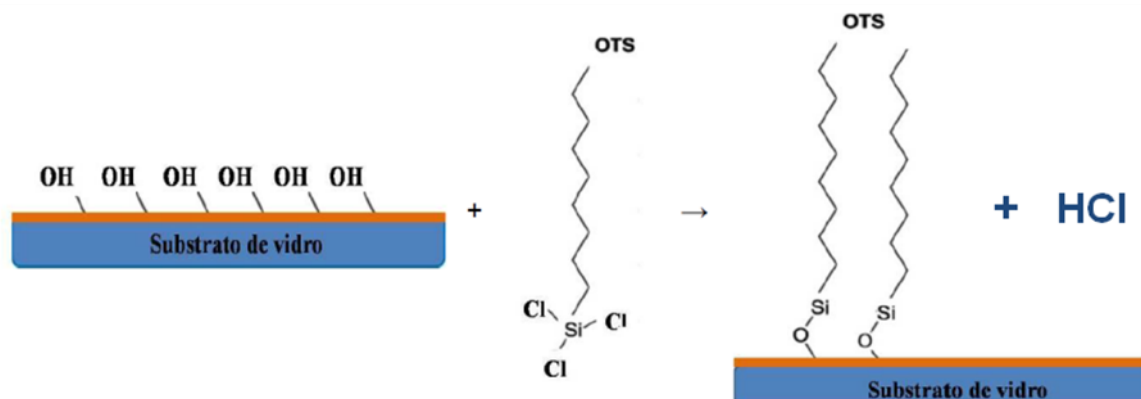


A funcionalização a partir do octadeciltriclorossilano (OTS) foi realizada através da reação de superfície entre as hidroxilas do substrato e os grupos reativos do composto orgânico (neste caso, cloreto), como apresentado na figura 27.

Neste método de imobilização, variáveis como o efeito estérico desempenhado pelo grupo orgânico, bem como a densidade de grupos silanóis sobre a superfície influenciam na natureza e na concentração das espécies de superfície geradas. No entanto, trata-se de um método de preparação bastante reprodutível (BRAMBILLA, 2007).



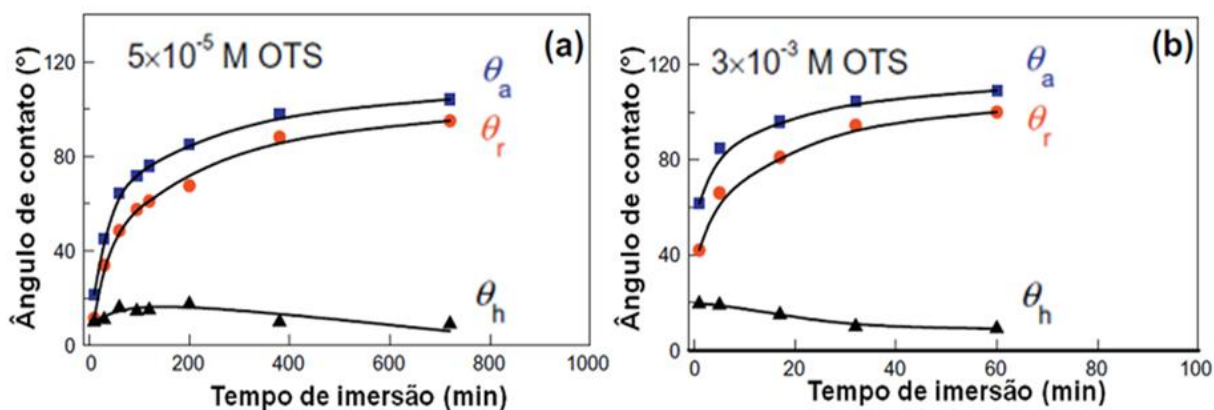
Figura 27 – Funcionalização de sílica pela incorporação de OTS.



FONTE: do próprio autor

Estudos realizados por Li e Yoon (2013) demonstraram o caráter hidrofóbico de superfície de *wafers* (*discos*) de silício (material semicondutor para fabricação de microcircuitos) após imersão desses substratos em solução de OTS. A figura 28 mostra os valores dos ângulos de contato de água ultrapura sobre as superfícies de *wafers* de silício funcionalizados com soluções de OTS em tolueno a  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  e  $3 \times 10^{-3} \text{M}$ . Como esperado, ambos os ângulos de avanço ( $\theta_a$ ) e de recuo ( $\theta_r$ ) aumentaram com o tempo de imersão, e a cinética de adsorção foi muito mais rápida na concentração mais elevada. Também é mostrada a histerese do ângulo de contato ( $\theta_h$ ) nas duas concentrações.

Figura 28 – Medidas de ângulo de contato em função do tempo de imersão (a)  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  de OTS (b)  $3 \times 10^{-3} \text{M}$  de OTS em tolueno

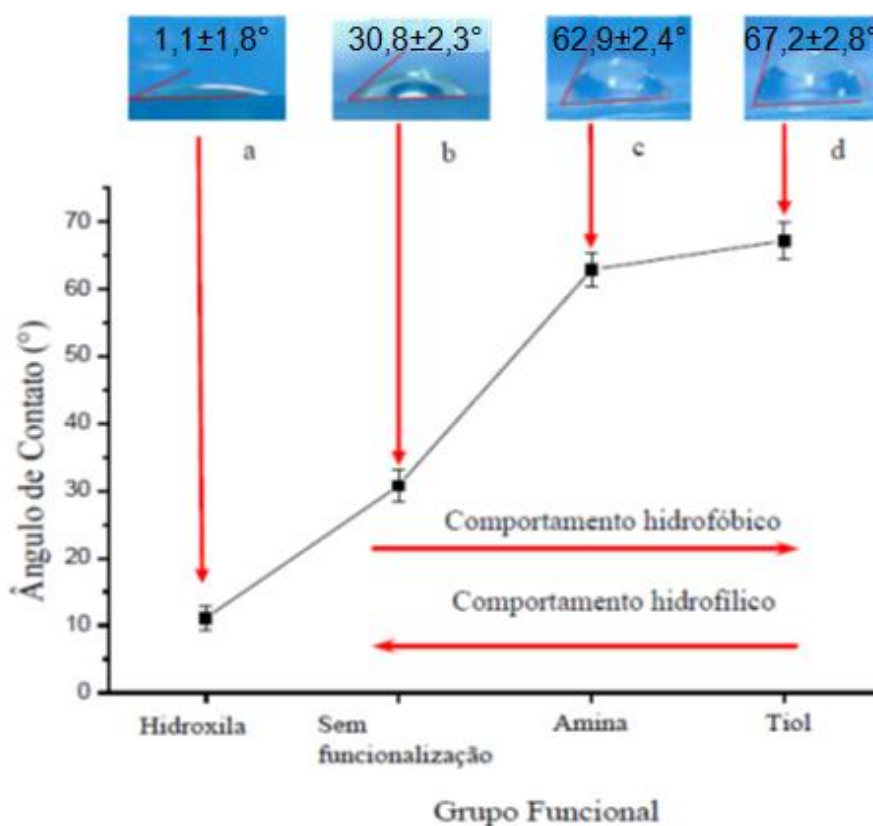


FONTE: Li e Yoon (2013).

Em sua pesquisa, Marques (2011) realizou procedimentos de hidrofilição e posterior funcionalização com os agentes silanos: mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS) e aminopropiltrimetoxissilano (APTMS). A partir desses experimentos, imagens típicas das gotas de água foram capturadas para cada uma das modificações de superfície estudadas. Essas imagens contendo valores médios dos ângulos de contato para as condições estudadas  $\pm 1$  desvio padrão podem ser observadas na figura 29, juntamente com o gráfico que mostra o comportamento do ângulo de contato em função da funcionalização de superfície.

Como tendência geral o ângulo de contato foi significativamente alterado pela introdução de espécies hidrofílicas/hidrofóbicas. Houve um incremento no ângulo de contato, caracterizando superfícies mais hidrofóbicas, nas lâminas submetidas à funcionalização via agentes silanos, quando comparadas aos suportes sólidos sem tratamento e também com aqueles submetidos à funcionalização dos grupos hidroxila (Marques, 2011).

**Figura 29 – Dependência do ângulo de contato em função da funcionalização**

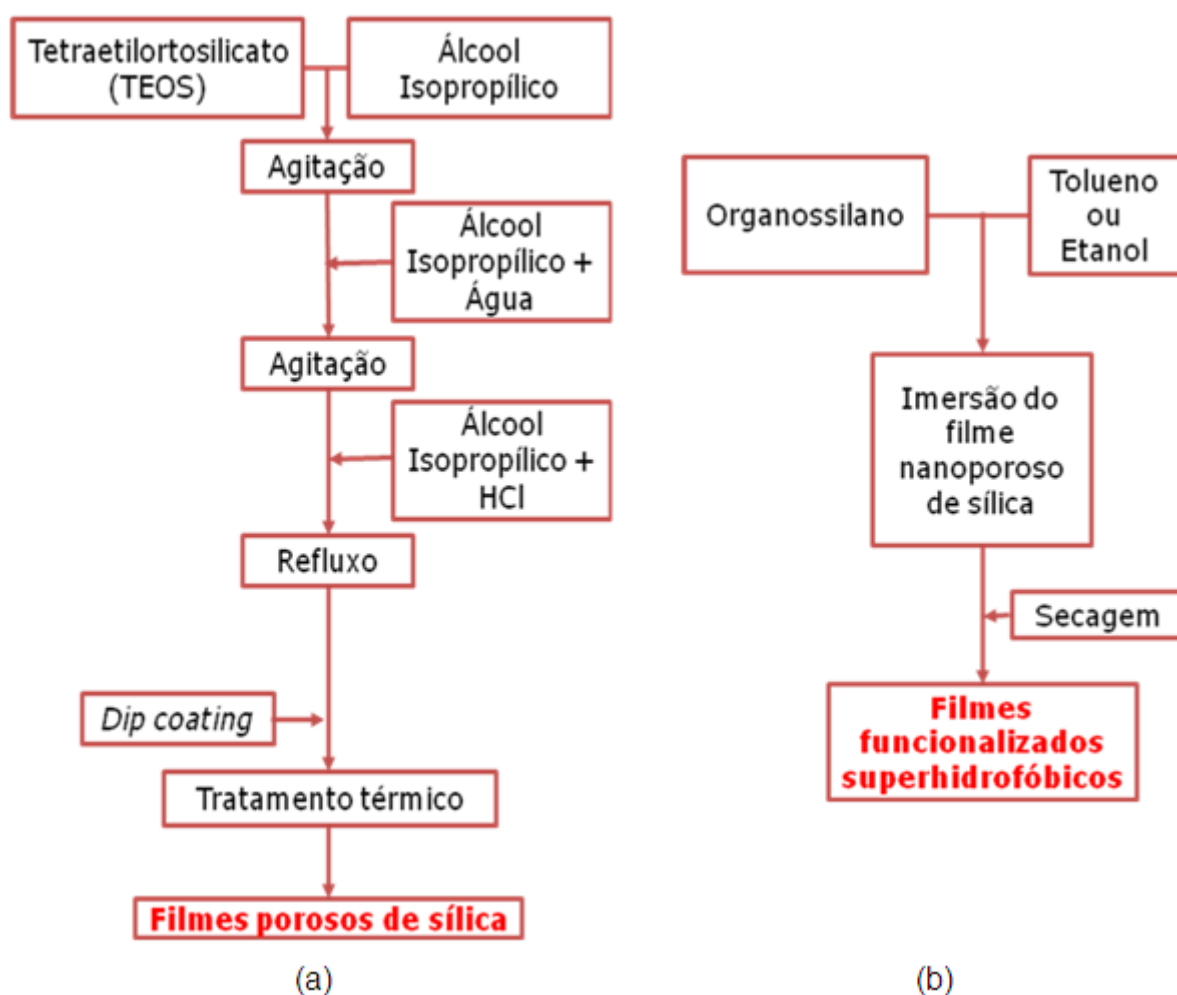


FONTE: Marques (2011).

## 4 METODOLOGIA

A obtenção dos filmes finos hidrofóbicos foi realizada em duas etapas. Inicialmente foi realizada a deposição de  $\text{SiO}_2$  sobre substratos de vidro (lâminas de microscópio) a partir do método sol-gel via processo de imersão (*dip-coating*) para obtenção de filmes hidrofílicos, conforme o fluxograma apresentado na figura 30a. Em seguida, a superfície hidrofílica foi funcionalizada utilizando-se o composto organossilano, conforme o fluxograma apresentado na Figura 31b.

**Figura 30 – Representação esquemática do preparo dos filmes antirreflexivos e autolimpantes.**

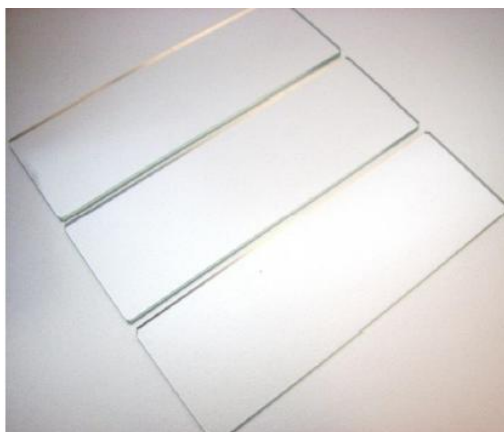


FONTE: do próprio autor.

#### 4.1 Substratos

Como substrato para a deposição dos filmes de  $\text{SiO}_2$  foram utilizadas lâminas de vidro (25x75x1mm) da marca Bioglass, figura 31. Os substratos de vidro utilizados foram limpos em água com detergente neutro, água destilada. Em seguida, foram imersos em isopropanol, deixados sob ultrassom por 15 minutos e secos em estufa a 100 °C. Após a limpeza, uma das faces dos substratos foi protegida com uma película adesiva para evitar que os mesmos fossem recobertos em ambos os lados. Em seguida, eles foram armazenados em porta-amostras limpo até serem usados no processo de recobrimento.

**Figura 31 – Substratos utilizados na deposição dos filmes finos de  $\text{SiO}_2$ .**



FONTE: do próprio autor.

#### 4.2 Solução Sol-Gel

A solução precursora foi preparada de acordo com a metodologia estabelecida no trabalho de Lopes de Jesus (2015). Para obtenção da solução foi utilizado tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich, 99,9% pureza) como precursor, isopropanol (Sigma Aldrich, 99,7%) como solvente e ácido clorídrico (Merk 36,5 – 38,0%) como catalisador. Inicialmente, foi misturado o TEOS com isopropanol (1:47 molar) sob agitação. Depois, foi adicionada água destilada diluída em isopropanol sob agitação. Ajuste do pH para 2, com adição de ácido clorídrico diluído em álcool

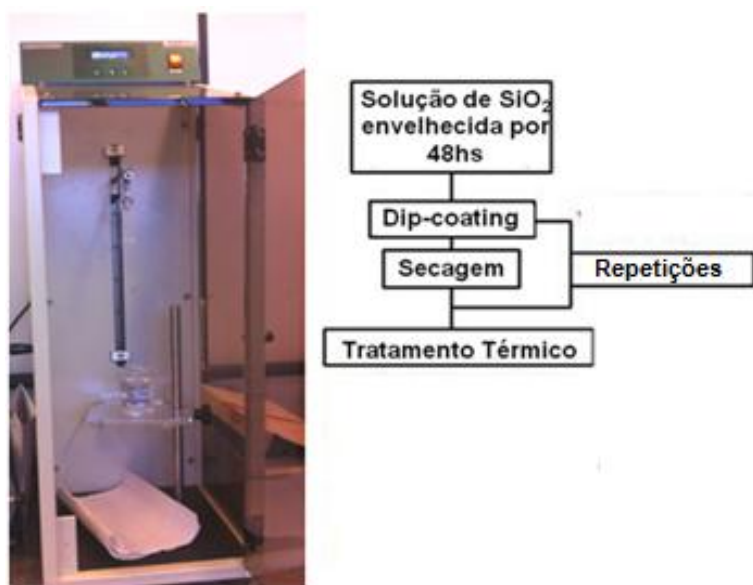
isopropílico e agitação por mais 1 hora e meia. Posteriormente ela foi colocada sob refluxo a 60°C por 2 dias.

### 4.3 Processo de Recobrimento

Neste trabalho as amostras foram recobertas por *Dip coating* utilizando-se um equipamento da Marconi (MA 765), conforme mostrado na figura 32. Para obtenção de uma camada de SiO<sub>2</sub>, os substratos de vidro foram mergulhados na solução de TEOS a uma velocidade constante de 3,7 mm/s apenas uma vez e, em seguida, os filmes foram secos em estufa a 100 °C. Para obtenção de duas camadas, os filmes foram novamente imersos na solução de TEOS e secos em estufa. E assim, sucessivamente, até atingir a espessura desejada. A velocidade de subida e descida do dip-coating, o tempo de contato com a solução e a duração e temperatura da secagem foram os mesmos para todas as camadas.

Amostras com diferentes números de recobrimento foram preparadas a fim de se avaliar a interferência da espessura nas propriedades requeridas para o filme.

**Figura 32 – Fluxograma do processo de recobrimento dos filmes de SiO<sub>2</sub>.**



FONTE: do próprio autor

Após a deposição dos filmes foi feito o tratamento térmico das amostras.

#### 4.4 Tratamento Térmico

Após a última deposição os filmes passaram por um tratamento térmico em forno mufla marca SPLabor SP 1200), figura 33, a 350°C e 500°C durante 2 horas em atmosfera normal.

**Figura 33 – Forno Mufla SPLabor SP-1200**



FONTE: do próprio autor

Após um resfriamento lento as amostras foram armazenadas novamente nas embalagens plásticas até a caracterização.

#### 4.5 Funcionalização

O procedimento de funcionalização foi realizado a partir da imersão dos substratos recobertos por filmes de sílica na solução contendo o composto octadeciltriclorossilano (OTS). Com base na metodologia proposta por Li e Yoon, (2012), foi preparada uma solução 1mM OTS em tolueno 99% onde as amostras foram imersas por 30 min. Algumas amostras foram funcionalizadas com 1mM OTS em etanol absoluto. Após a imersão as amostras foram colocadas em ultrassom por 5min em acetona e em água destilada, sequencialmente para retirada do excesso de reagente e maior durabilidade das mesmas.

## 4.6 Caracterização

Os filmes foram caracterizados quanto à morfologia por microscopia de varredura por sonda, propriedades ópticas através da medida da transmitância no espectrofotômetro de luz UV/VIS, medida do ângulo de contato para avaliação do caráter hidrofílico e hidrofóbico, comparação quanto ao acúmulo de sujeira, identificação dos grupos funcionais por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e uniformidade por microscopia óptica. Além disso, foi realizado um teste inicial para comparação do vidro sem recobrimento, com as amostras hidrofílica e hidrofóbica através do gotejamento de uma mistura de água e carvão ativado sobre a superfície das mesmas para simular o efeito autolimpante das amostras modificadas e verificar sua capacidade de arrastar a sujeira.

### 4.6.1 Microscopia de Varredura por Sonda

A medição de rugosidade e porosidade superficial dos filmes encontrados foram realizadas por microscopia de força atômica utilizando um Microscópio de Varredura por Sonda e Nanoldentador, modelo Asylum Research - MFP-3D, scan (x e y) de até 90 $\mu$ m, com isolamento de vibrações e ruídos externos do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (Figura 34).

**Figura 34 – Microscópio de Força Atômica do Centro de Microscopia da UFMG.**



FONTE: Centro de Microscopia da UFMG.

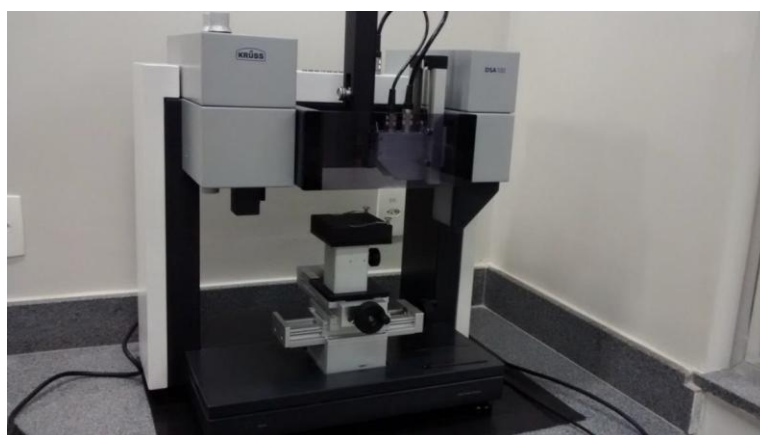
O ensaio de Microscopia de Força Atômica (MFA) foi realizado no modo de contato intermitente e a rugosidade média ( $R_a$ ) obtida a partir da varredura de área. Foi utilizada a ponta C160TS-R3 (silício, constante elástica = 26N/m) na análise. As amostras não precisaram de nenhum pré-tratamento para serem analisadas.

A medição da espessura dos filmes finos foi realizada utilizando um microscópio de força atômica (MFA), o mesmo empregado no item anterior. O procedimento consistiu em realizar um risco nos filmes após secagem em estufa, utilizando uma lâmina afiada de aço cirúrgico. O risco foi feito na posição transversal à lâmina, próximo à região do centro do filme. A amostra foi posicionada no equipamento de modo que a varredura da sonda percorresse o risco ortogonalmente, permitindo verificar a diferença de nível através da medida de degrau (risco/substrato). As imagens foram tratadas com auxílio do Software Gwyddion.

#### 4.6.2 Ângulo de Contato

As medidas do ângulo de contato foram realizadas por um medidor de ângulo de contato da marca KRUSS DS 100 localizado no CEFET/MG (Figura 35).

**Figura 35 – Medidor de ângulo de contato KRUSS DS 100.**



FONTE: Lopes de Jesus (2015).



O volume da gota de água utilizado foi de 2 a 5 $\mu$ L. A medida foi realizada após a estabilização do valor de ângulo de contato da gota sobre a superfície. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

#### 4.6.3 Espectroscopia UV/Visível

A propriedade óptica do filme fino depositado sobre uma das faces da lâmina de vidro foi avaliada por meio da medida da transmitância no intervalo de 200 a 1000nm, no espectrofotômetro UV/Vis, marca Varian, modelo ES80 do departamento de Química do CEFET-MG. Este equipamento foi utilizado na avaliação da transmitância e refletância. Foram realizadas três medidas em cada amostra.

**Figura 36 – Espectrofotômetro VARIAN CARY 50.**



FONTE: do próprio autor.

#### 4.6.4 Espectrofotometria na região do infravermelho

A identificação dos grupos funcionais orgânicos imobilizados do filme foi feito utilizando a espectroscopia de absorção na região do infravermelho realizada no CEFET/MG, com o equipamento Spectrum One IR-FT da PERKIN-ELMER, figura 37.

As amostras foram analisadas no intervalo de 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , com utilização da técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR). As amostras não precisaram de um tratamento prévio para realização das análises.

**Figura 37 – Espectrofotômetro IR-FT da PERKIN-ELMER.**

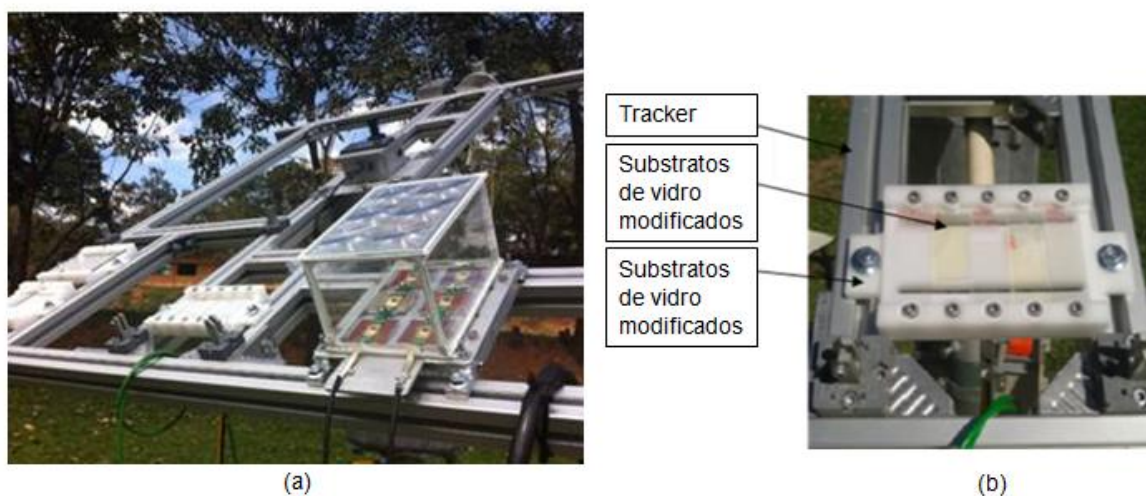


FONTE: PerkinElmer

#### 4.6.5 Avaliação do efeito autolimpante - Ensaio Soiling

O ensaio *soiling* é o ensaio em que as amostras de vidro com e sem recobrimentos são expostas ao ambiente a fim de se avaliar o efeito autolimpante das mesmas por um período de alguns meses. Ele foi realizado no Centro de Pesquisa em Energia Inteligente (CEPEI), no campus II do CEFET/MG. As amostras foram dispostas em suportes conforme figura 38.

**Figura 38 – Exemplo de amostras fixadas em um suporte para serem expostas ao tempo em equipamento localizado no CEFET-MG.**



FONTE: do próprio autor

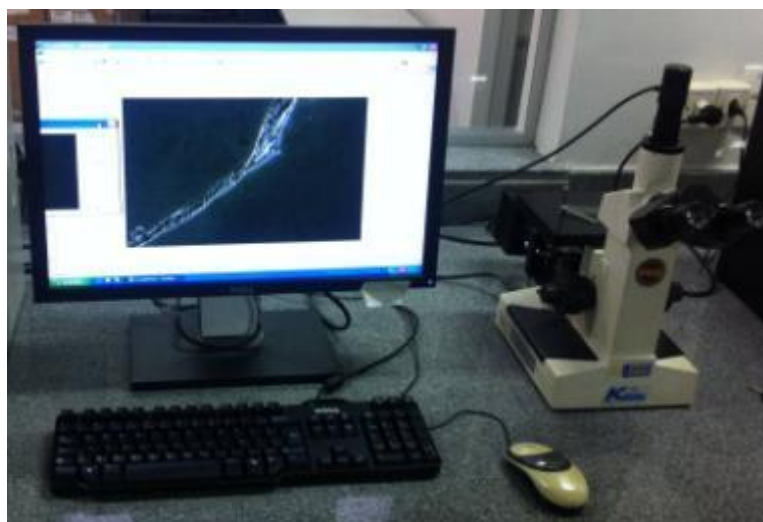
Neste ensaio, as amostras ficaram expostas durante 84 dias e foram coletadas em diferentes intervalos de tempo para avaliação da transmitância, de seu aspecto

visual e da variação da energia de superfície através das medidas de ângulo de contato. Foi construído um gráfico relacionando a transmitância média das amostras através de um espectrofotômetro UV-VIS na região do espectro entre 300 e 1100nm. Várias medidas foram realizadas ao longo do tempo de exposição.

#### 4.6.6 *Microscopia Óptica*

A avaliação da integridade do recobrimento foi avaliada pelas Imagens das placas recobertas e funcionalizadas obtidas por meio do Microscópio Óptico Krontron KSTM localizado no Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET/MG, figura 39. As imagens foram obtidas com ampliações de 100x e 200x.

**Figura 39 – Microscópio Óptico Krontron KSTM**



FONTE: do próprio autor.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Filmes super-hidrofílicos de SiO<sub>2</sub>

A solução de TEOS preparada para obtenção dos filmes super-hidrofílicos se apresentou bastante homogênea e estável, confirmando a estabilidade e a reprodutibilidade dessa rota. Após o recobrimento por *dip coating* com 1, 3 e 5 camadas, as amostras de SiO<sub>2</sub> produzidas a partir dessa solução, que ficou sob refluxo durante 48 horas, à temperatura de 60°C, se mostraram visivelmente livres de trincas e transparentes, figura 40.

**Figura 40 – Filmes finos de Sílica: (a) 1 camada de SiO<sub>2</sub>; (b) 3 camadas de SiO<sub>2</sub>; (c) 5 camadas de SiO<sub>2</sub>; (d) vidro de referência**



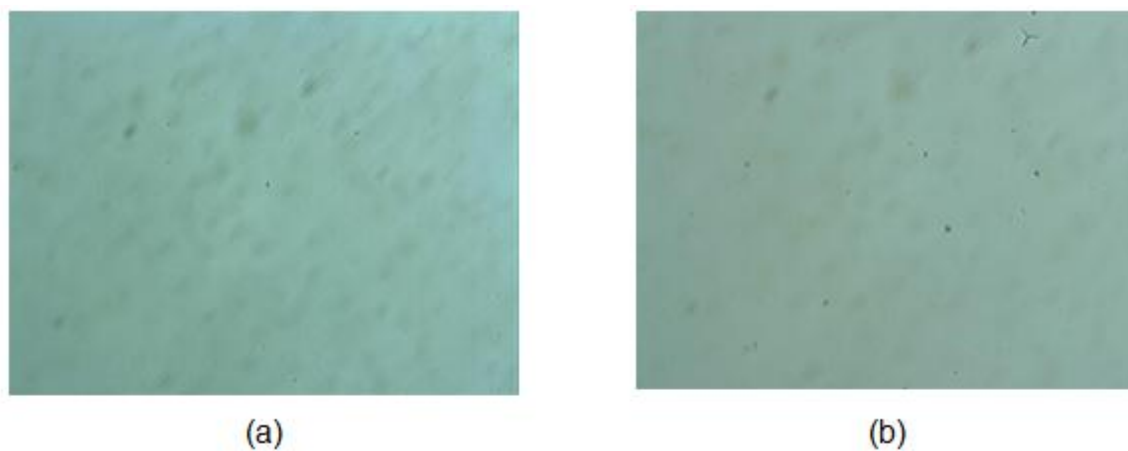
FONTE: do próprio autor.

#### 5.1.1 Microscopia Óptica

As figuras 41a e 41b mostram os filmes super-hidrofílicos de SiO<sub>2</sub> antes e após 15 dias de exposição ao meio ambiente, respectivamente. As imagens obtidas através do microscópio óptico corroboram as fotos obtidas anteriormente, pois mostram que os filmes se mostraram livres de trincas inclusive após exposição ao ambiente.

O preparo da superfície do substrato desempenha papel fundamental na obtenção de filmes livres de manchas, como observado no desenvolvimento desse trabalho.

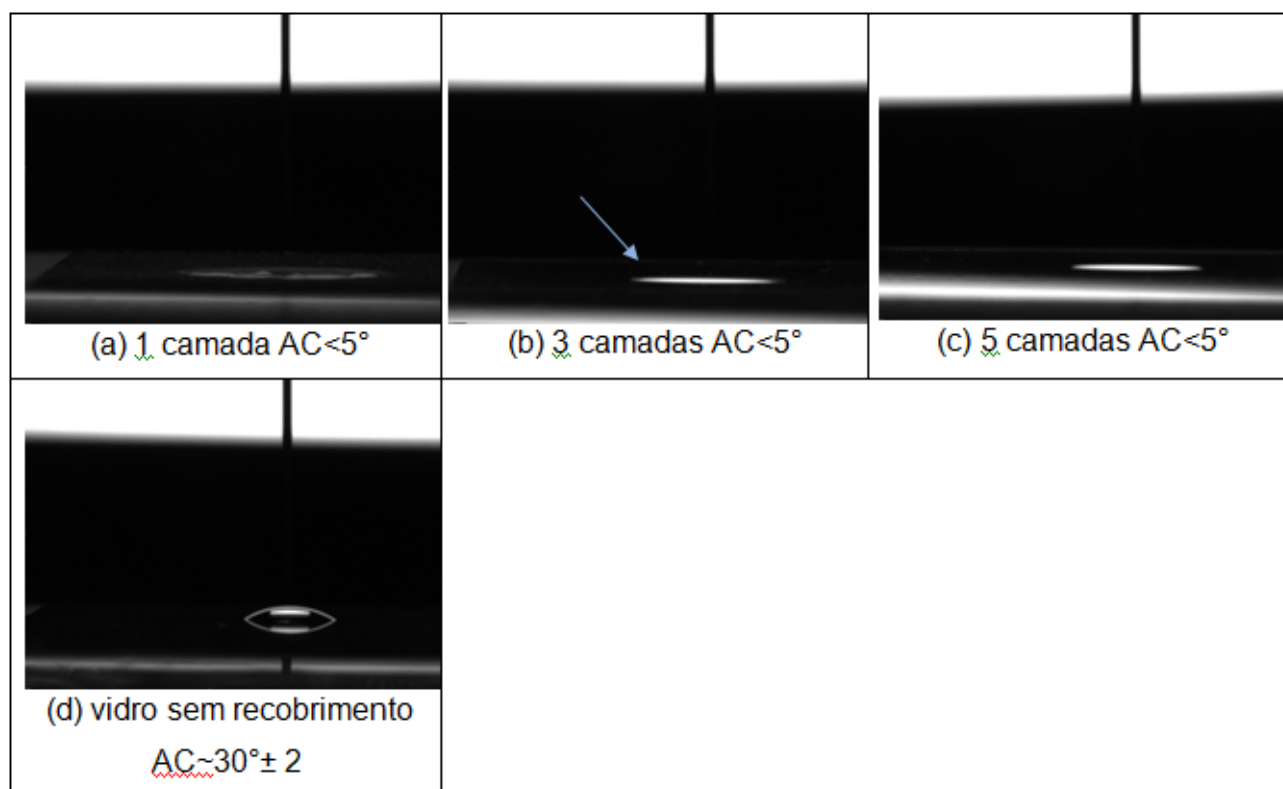
Figura 41 – Imagens de microscopia óptica das placas com aumento de 100x.



### 5.1.2 Ângulo de Contato

Medidas de ângulo de contato (AC) das amostras foram realizadas após recobrimento de  $\text{SiO}_2$ , como pode ser observado na figura 42.

Figura 42 – Medidas de ângulo de contato das amostras



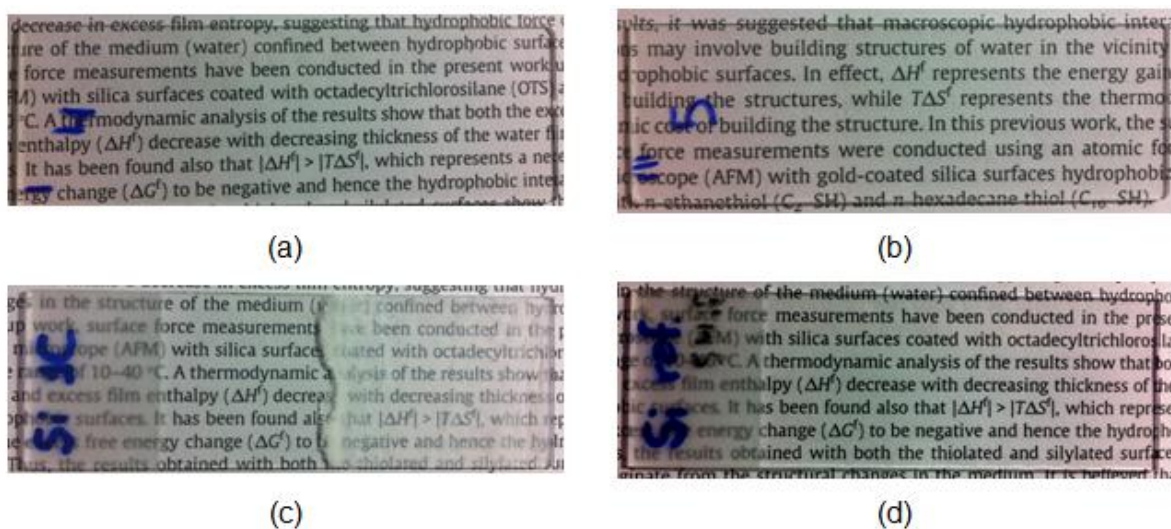
FONTE: do próprio autor

O vidro utilizado como substrato (d) apresentou ângulo de contato de 30°. Tanto as amostras com 1 camada (Figura 42a), 3 camadas (Figura 42b) e 5 camadas (Figura 42c) apresentaram medidas de ângulos de contato abaixo de 5°, o que caracteriza superhidrofilidade, como mencionado por Yao e He, (2014), o que sugere a disponibilidade das hidroxilas (OH) superficiais. Estes grupos -OH servirão de pontos de ancoramento ao processo posterior de funcionalização. O revestimento do substrato de vidro com os filmes finos de SiO<sub>2</sub> mudou claramente a hidrofilicidade do mesmo.

## 5.2 Filmes super-hidrofóbicos após funcionalização com OTS

Após a funcionalização dos filmes de sílica através da imersão das amostras com 1 e 3 camadas em solução contendo octadeciltriclorossilano em meio alcoólico, as amostras se mostraram visivelmente livres de trincas e transparentes, figura 43.

**Figura 43 – Filmes finos de sílica funcionalizados com OTS: (a) 1 camada de SiO<sub>2</sub>; (b) 3 camadas de SiO<sub>2</sub>; (c) 1 camada de SiO<sub>2</sub> com excesso de OTS; (d) vidro de referência**

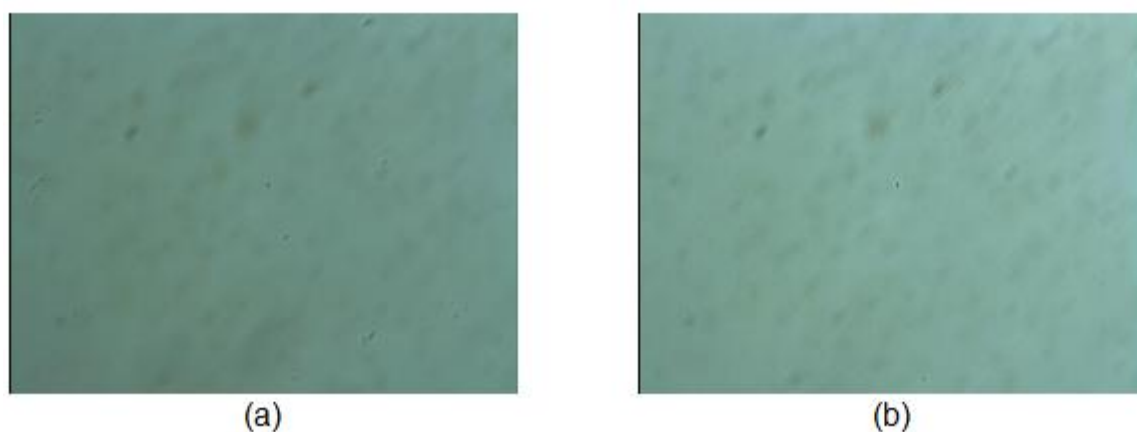


Durante a etapa de funcionalização, algumas amostras ficaram turvas nos testes preliminares devido à alta concentração da solução de OTS, figura 43c. Posteriormente, foi constatado que pequenas concentrações de OTS em etanol (1mmol.L<sup>-1</sup>) seria capaz de conferir hidrofobicidade à superfície sem comprometer sua transmitância.

### 5.2.1 Microscopia Óptica

As imagens obtidas através do microscópio óptico mostram que os filmes super-hidrofóbicos também se mostraram livres de trincas inclusive após exposição ao ambiente, figura 44.

**Figura 44 – Imagens de microscopia óptica das placas com aumento de 100x.**



FONTE: do próprio autor

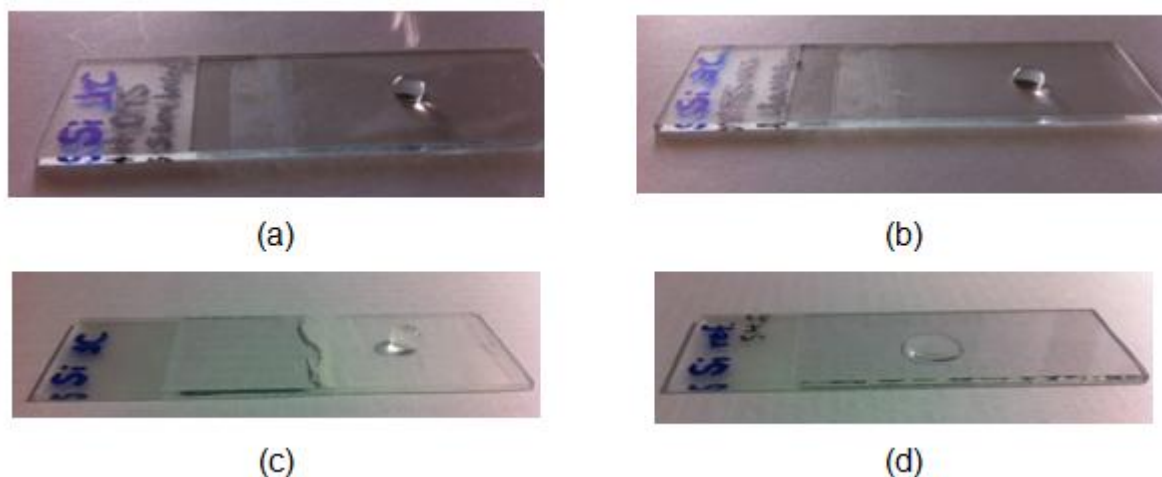
Verificou-se durante o desenvolvimento desse trabalho que a etapa de lavagem, após a funcionalização com água e acetona é muito importante para a obtenção de filmes homogêneos, transparentes e com maior durabilidade. As figuras 44a e 44b mostram os filmes funcionalizados super-hidrofóbicos antes e após 15 dias de exposição ao ambiente, respectivamente.

### 5.2.2 Ângulo de Contato

O comportamento hidrofóbico desejado foi obtido conforme pode observado através das figura 45 e 46.

Um aspecto interessante encontrado através dos ensaios preliminares é a interferência da lavagem das amostras, após a funcionalização, com água e, posteriormente com acetona, em ultrassom, no valor do ângulo de contato.

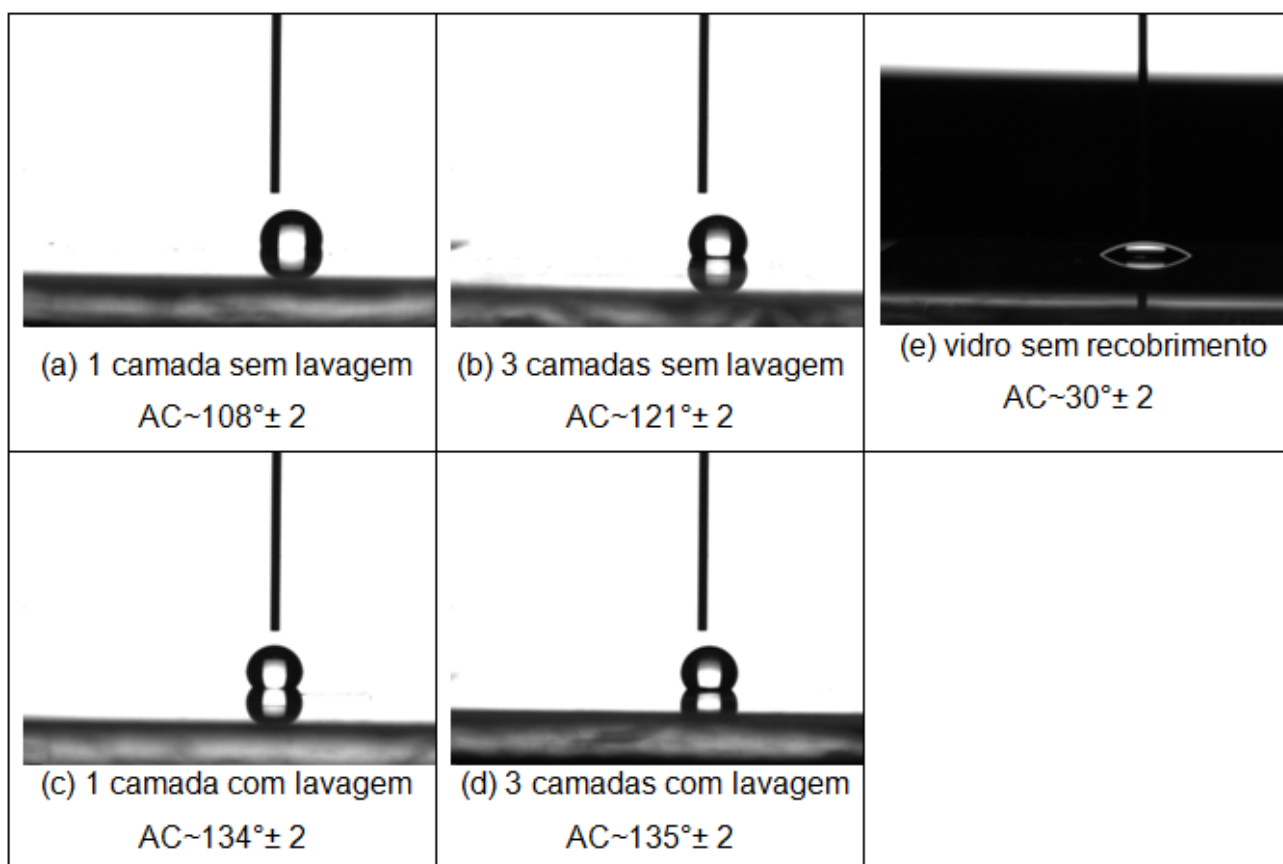
**Figura 45 – Amostras após funcionalização com OTS em superfície de sílica previamente depositadas (a) 1 imersão no sol de SiO<sub>2</sub>, (b) 3 imersões no sol de SiO<sub>2</sub>; (c) 1 camada de SiO<sub>2</sub> com excesso de OTS; (d) vidro de referência**



FONTE: do próprio autor.

Após a funcionalização das amostras com OTS em tolueno e antes da lavagem das mesmas, foram encontrados ângulos de  $108^\circ$  para os filmes com uma camada de sílica (Figura 46a) e  $121^\circ$  para os filmes com 3 camadas de sílica (Figura 46b). Segundo Ajami e Zinsou (2011), Wang e Lieberman (2003) e Li e Yoon (2013), a introdução do OTS na superfície do vidro proporciona valores de ângulos de contato de  $108^\circ$  a  $120^\circ$ . De fato esses valores foram encontrados no presente trabalho, porém após a lavagem com água e acetona em ultrassom, esses valores subiram para  $134^\circ$  e  $135^\circ$  para os filmes com 1 e 3 camadas de sílica, respectivamente, conforme mostrado nas Figuras 46c e 46d. Segundo Li e Yoon (2013) esse procedimento de limpeza deve ser realizado para retirada do excesso de OTS dos filmes obtidos e aumento da durabilidade dos mesmos. Além disso, o aumento do ângulo de contato ocorre devido a permanência, após a lavagem, de uma monocamada com apenas sua região apolar exposta, visto que a região polar está ligada ao filme hidrofílico. A lavagem posterior previne a acomodação de resíduos de OTS que possam se ligar à gota de água e diminuir o ângulo de contato durante a análise.



**Figura 46 – Medidas de ângulo de contato das amostras.**

FONTE: do próprio autor.

Durante esse trabalho, a funcionalização das amostras com três camadas de  $\text{SiO}_2$  também foi realizada com solução de OTS em etanol (1mmol/L), como sugerido por Ajami e Zinsou (2011). As amostras obtidas pela funcionalização com OTS em etanol apresentaram ângulo de contato de  $100^\circ \pm 2^\circ$ .

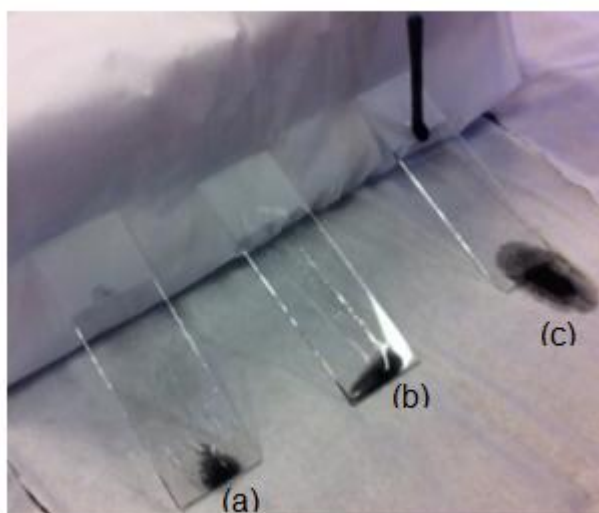
Flinn, Guzonas e Yoon (1994) relatam a importância da lavagem após a funcionalização em ultrassom para garantir a reprodutibilidade dos ângulos de contato obtidos. Além disso, foi observada a dependência da adsorção de OTS com a presença de grupos OH na superfície. Para aumentar os pontos de ancoragem no substrato, foi realizada a imersão dos mesmo em solução de ácido nítrico e, em seguida, a imersão na solução contendo o organossilano.

A figura 47 mostra a comparação do efeito autolimpante entre as superfícies antes e

após a funcionalização, sendo a figura 47a o substrato de vidro sem revestimento, a figura 47b após a deposição de uma camada de filme de sílica tratada a 500°C, tornando a superfície do vidro superhidrofílica e a figura 47c após a funcionalização da superfície de sílica com tensoativo como agente de acoplamento, tornando-a hidrofóbica.

Após simular a deposição de sujeira com partículas de carvão ativado, observa-se nitidamente o caráter autolimpante da superfície hidrofóbica, pois toda a sujeira aplicada através de uma gota da mistura de água e carvão ativado escorre abandonando completamente a superfície do vidro, deixando-o visualmente mais limpo. Nas demais amostras a gota deixou um rastro de sujeira e ficou aderida na base da lâmina.

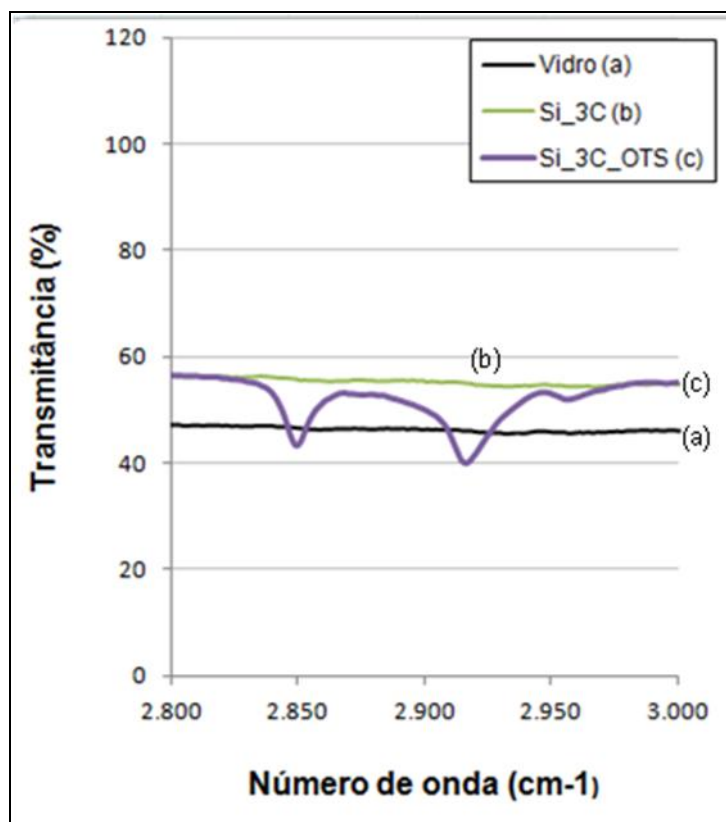
**Figura 47 – Vidro sem recobrimento(a); vidro com 1 camada de sílica(b); vidro com 1 camada de sílica funcionalizado com organossilano(c).**



FONTE: do próprio autor.

### 5.3 Espectrofotometria na região do infravermelho

A figura 48 mostra o espectro de FTIR obtido para as amostras antes e depois da funcionalização na faixa do espectro de 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Os picos observados a 2850 e 2920  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos as bandas de  $\text{CH}_2$ , simétrico e assimétrico presentes na molécula do organossilano, respectivamente.

**Figura 48 – Espectro de infravermelho na região de alto número de onda**

FONTE: do próprio autor.

Em sua pesquisa, Kojio, Takahara e Kajiyama (2000) e Zhu, Xu e He (2014) encontraram resultados semelhantes. Flinn, Guzonas e Yoon (1994) mostraram a dependência da intensidade do pico em função do tempo de imersão do substrato de vidro na solução de OTS e obtiveram resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho.

#### 5.4 Transmittância e Refletância

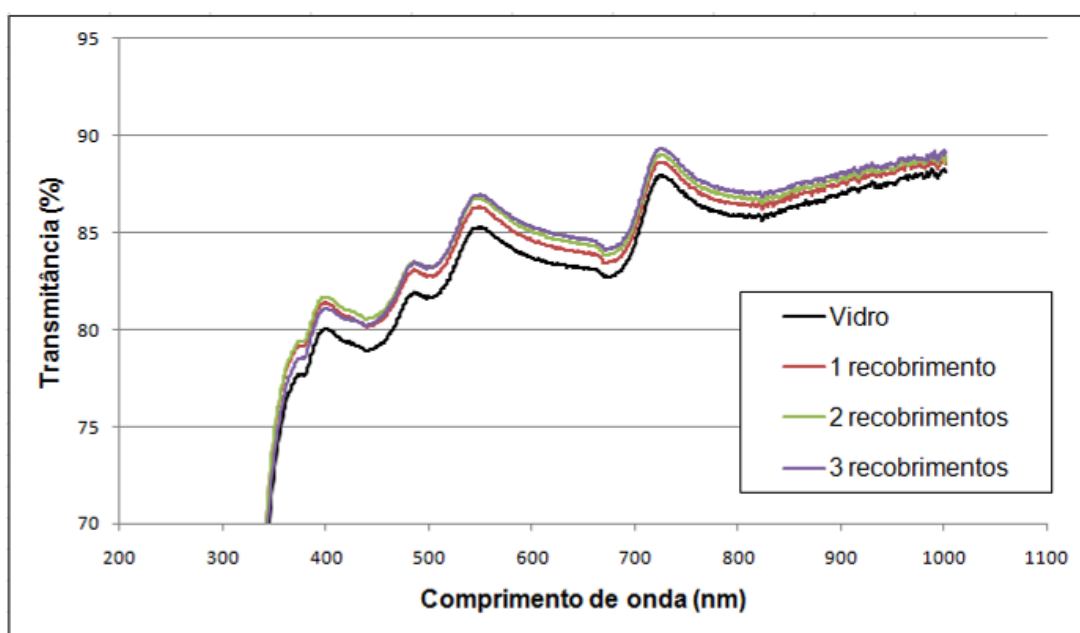
A figura 49 mostra espectro de transmittância dos filmes de SiO<sub>2</sub> com 1, 3 e 5 recobrimentos tratados a 500°C.

De acordo com Nascimento (2007) os filmes de SiO<sub>2</sub> podem conferir propriedades antirrefletoras ao vidro, aumentando a sua transmittância na região do visível. Essas

propriedades foram avaliadas para as amostras de  $\text{SiO}_2$  obtidas, onde o espectro de transmitância das mesmas na região de 200 a 1000nm pode ser visto na figura 49.

Observou-se que a amostra com 3 recobrimentos de  $\text{SiO}_2$  apresentou ganho em torno de 3% de transmitância ao longo do espectro. Pode-se observar pequeno aumento da transmitância com o aumento do número de camadas.

**Figura 49 – Espectro de transmitância obtido por UV-Vis dos filmes de  $\text{SiO}_2$  com 1, 3 e 5 recobrimentos tratados a 500°C**



FONTE: do próprio autor.

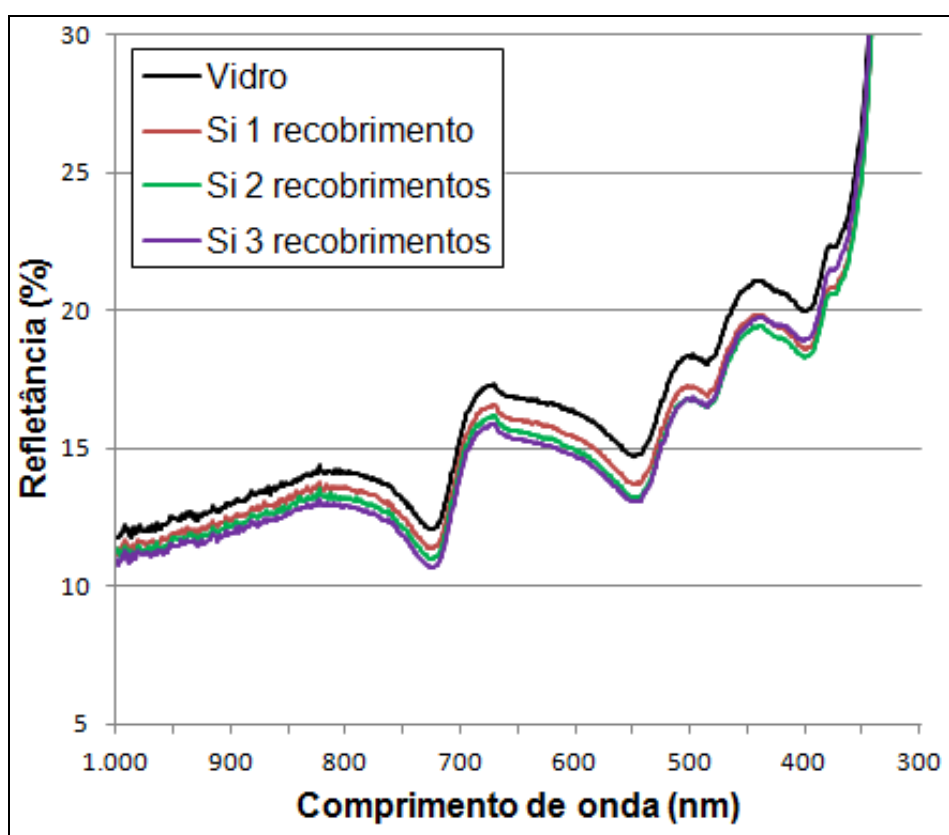
Alguns autores também reportaram ganhos de transmitância expressivos com a aplicação de uma camada de  $\text{SiO}_2$ . Fujishima et al. (2008) obtiveram um ganho de 4,4% na transmitância do vidro com a aplicação de uma camada de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  de 123nm. Çamurlu et al. (2009) obtiveram um ganho de 6% na transmitância do vidro com a aplicação de uma camada de  $\text{SiO}_2$  de 89nm.

O espectro de refletância total dos filmes de  $\text{SiO}_2$  obtidos pode ser visto na figura 50. Foi observado que deposição da camada de sílica proporciona o aumento da transmitância dos filmes e a diminuição da refletância. Segundo Luo et al. (2011),

isso ocorre porque o material depositado apresenta índice de refração menor que o substrato e torna o material menos reflexivo.

À medida que a quantidade de  $\text{SiO}_2$  (índice de refração  $\text{SiO}_2 = 1,45$ ) aumenta nos filmes, os filmes se tornam menos reflexivos, pois o índice de refração dos filmes também diminui (índice de refração do substrato de vidro = 1,5).

**Figura 50 – Curva da variação de refletância em função do comprimento de onda**



FONTE: do próprio autor

Esse efeito pode ser explicado a partir do desenvolvimento da equação (11).

$$A + R + T = 1 \quad (11)$$

Onde A é a absorvância, R reflectância e T transmitância.

Considerando que os filmes finos têm uma absorção desprezível a equação 11 se torna a equação 12, isolando-se T:

$$T = 1 - R \quad (12)$$

A partir do desenvolvimento de algumas equações (FANDERLIK, 1983), a refletância R do material pode ser definida pela equação 13:

$$R = \left( \frac{n_1^2 - n_0 \cdot n_2}{n_1^2 + n_0 \cdot n_2} \right)^2 \quad (13)$$

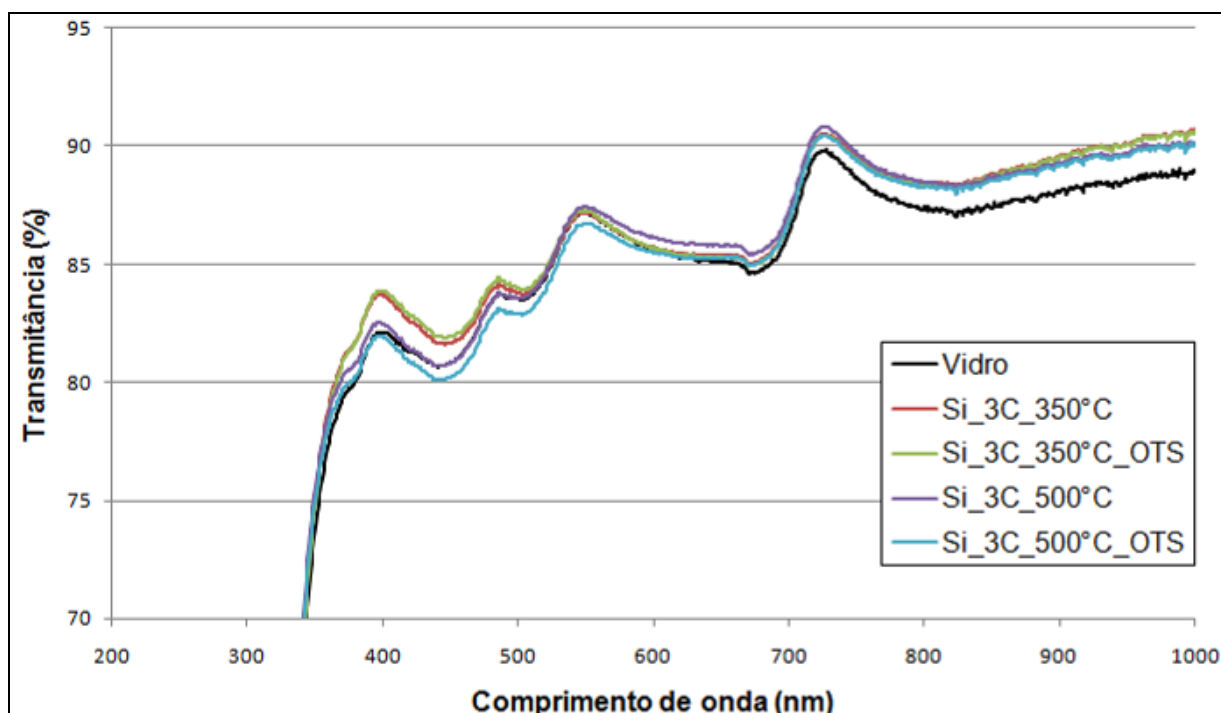
Onde  $n_1$  = índice de refração do filme,  $n_0$  = índice de refração do ar e  $n_2$  = índice de refração do vidro. Substituindo a equação 13 na equação 12 se obtém a equação 14, conhecida como equação de Fresnel (FANDERLIK, 1983).

$$T = 1 - \left( \frac{n_1^2 - n_0 \cdot n_2}{n_1^2 + n_0 \cdot n_2} \right)^2 \quad (14)$$

A partir da equação 13, observou-se que o índice de refração do filme está relacionado de forma diretamente proporcional à sua refletância. Assim, filmes com maior espessura apresentam menor índice de refração e, conseqüentemente, menor refletância (de acordo com a equação 13) e maior transmitância (de acordo com a equação 14).

Dessa forma, decidiu-se utilizar amostras de SiO<sub>2</sub> de 3 recobrimentos como base para se a funcionalização com o organossilano. A figura 51 mostra os valores de transmitância antes e após funcionalização.

Os filmes de SiO<sub>2</sub> tratados antes e após funcionalização com o organossilano apresentaram transmitância elevada (> 80%) na região do visível e infravermelho próximo (370-2100 nm), inclusive ligeiramente superior a do vidro sem nenhum recobrimento.

**Figura 51 – Espectro de transmitância dos filmes de SiO<sub>2</sub> funcionalizados**

FONTE: do próprio autor.

Este resultado mostra que este tipo de filme é promissor para aplicação em sistemas de energia solar, onde a transmitância é fator importante. O objetivo principal do presente trabalho é a autolimpeza e os resultados de transmitância revelam que a hidrofobicidade proporcionada pelo filme não comprometeu a transmitância do vidro.

Esse resultado é muito significativo e importante, visto que recobrimentos semelhantes utilizando dióxido de titânio, por exemplo, que também são utilizados para autolimpeza, segundo Lopes de Jesus (2015), comprometem a transmitância reduzindo-a em até 10%.

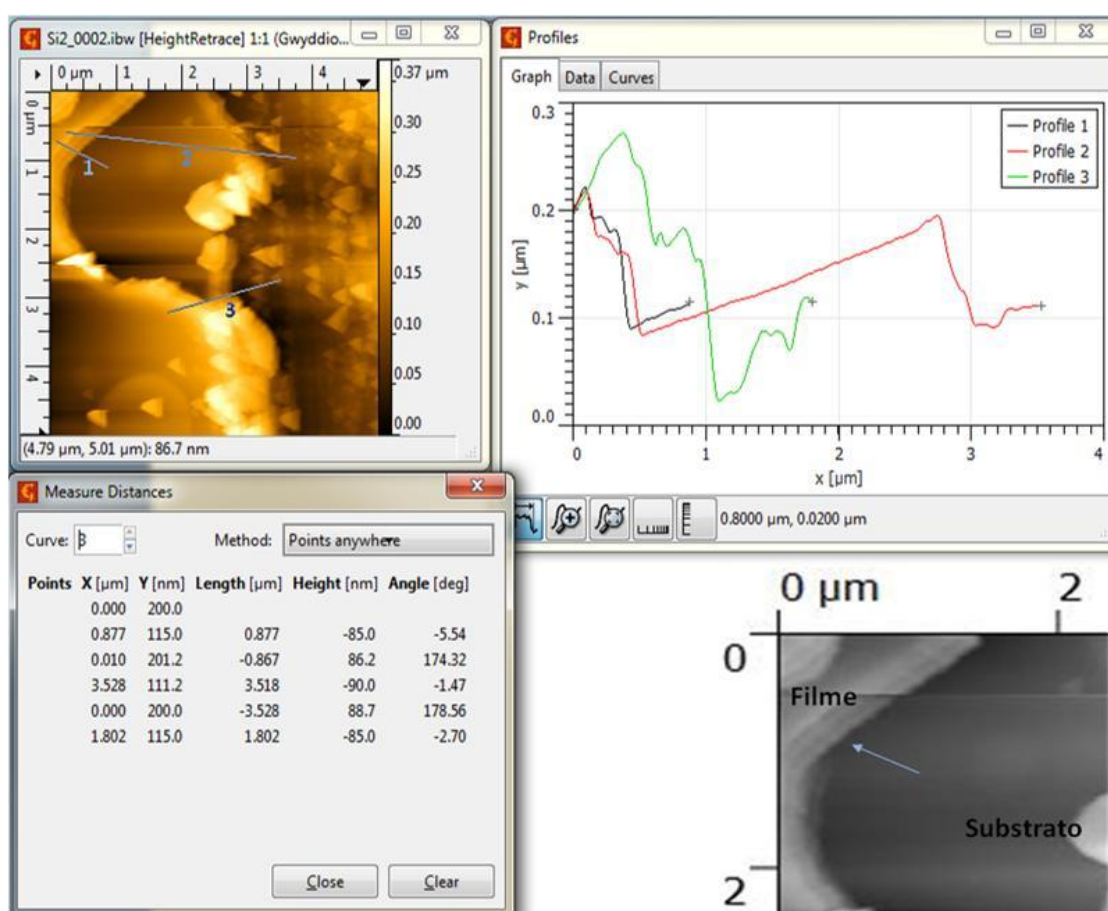
Além disso, os filmes finos de sílica tratados a 350°C e 500°C não apresentaram variações significativas em relação à transmitância. A funcionalização não comprometeu a transmitância, como observado no gráfico acima.

## 5.5 Microscopia de Varredura por Sonda

As medidas de espessura dos filmes de  $\text{SiO}_2$  tratados à temperatura de  $350^\circ\text{C}$  foram realizadas a partir de um corte feito no filme antes do mesmo passar pela etapa de tratamento térmico.

Com auxílio do Software Gwyddion, foi possível marcar pontos na superfície do filme e do substrato e estimar a espessura do recobrimento. A figura 52 mostra o substrato com um risco provocado para verificação da espessura, os perfis escolhidos para realização das medidas e a ampliação do recobrimento, a direita, para melhor visualização das três camadas de  $\text{SiO}_2$ .

**Figura 52 – Medida da espessura do filme tratado a  $350^\circ\text{C}$**



FONTE: do próprio autor.

Essas medidas foram realizadas através da ligação de três pontos marcados sobre o filme aos três pontos marcados sobre o substrato, figura 52. A partir dos perfis



obtidos, foi possível calcular a diferença de altura entre os pontos e estimar a espessura do recobrimento. As espessuras medidas são apresentadas na tabela 2.

**Tabela 2 – Medidas de espessura dos filmes tratados a 350°C**

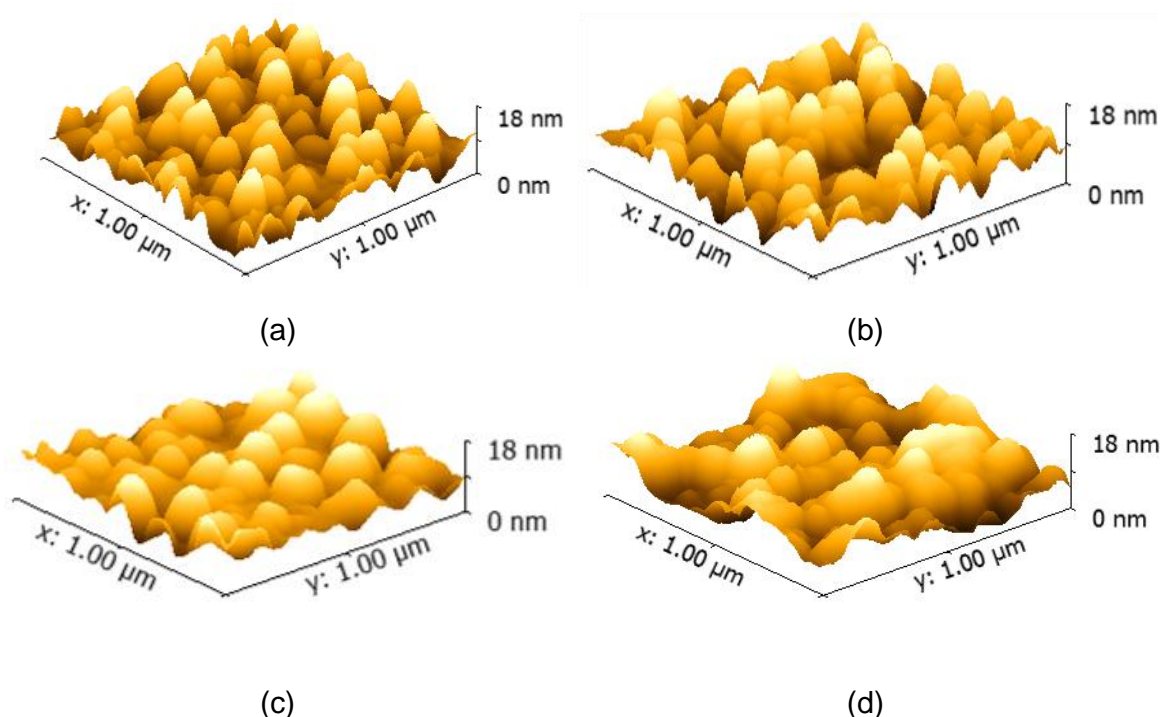
| Filmes    | Pontos dz (nm) |      |      | Média (nm) | Desvio Padrao (nm) |
|-----------|----------------|------|------|------------|--------------------|
|           | dz 1           | dz 2 | dz 3 |            |                    |
| 3 camadas | 85,0           | 90,0 | 85,0 | 86,7       | 2,89               |

FONTE: do próprio autor

Devido à dificuldade de realização de um corte perfeito no filme depositado, as medidas das espessuras de outros filmes foram prejudicadas. De acordo com os resultados obtidos Silva Neto (2012), que obteve filmes finos de  $\text{TiO}_2$  pela rota sol-gel, durante o tratamento térmico ocorre uma densificação e contração dos filmes. Porém, neste trabalho, não foi possível obter uma região bem definida para medição da espessura dos filmes tratados a 500°C e posterior comparação, mas esperava-se determinar uma espessura um pouco inferior ao valor determinado para os filmes tratados a 350°C de três camadas de  $\text{SiO}_2$  e com espessura total média de 86,7 nm. Os filmes tratados a 350°C apresentaram espessuras inferiores às citadas na literatura. Muromachi et al, (2006) e Miao et al, (2013), por exemplo, obtiveram filmes com espessura menor que 50nm por camada. Como a espessura final depende de vários fatores como velocidade de subida do substrato no *dip coating*, concentração de precursor (TEOS) e tratamentos térmicos, fica muito difícil realizar esta comparação.

A figura 53 apresenta as medidas de rugosidade dos filmes obtidos neste trabalho. De acordo com a figura 53, a amostra com 3 camadas de  $\text{SiO}_2$ , tratada à temperatura de 350°C, possui uma superfície com rugosidade Ra de 1,45 nm com presença de partículas projetadas para fora da superfície, figura 53a. O mesmo filme, após funcionalização, apresentou um aumento da rugosidade Ra para 1,60 nm que provavelmente se deve à monocamada do agente silano de hidrofobização, figura 53b. Esse aumento pode estar associado aos pequenos aglomerados de OTS devido a interações laterais entre os radicais dodecil.

**Figura 53 – Imagens de MFA dos filmes: (a) Hidrofílico 350°C (Ra=1,45 nm), (b) Hidrofóbico 350°C (Ra=1,60 nm), (c) Hidrofílico 500°C (Ra= 2,12 nm), (d) Hidrofóbico 500°C (Ra= 2,54 nm)**



FONTE: do próprio autor.

No filme com 3 camadas de SiO<sub>2</sub>, tratado à temperatura de 500°C, foi verificada a presença partículas bem definidas e uniformemente distribuídas por toda a superfície com uma rugosidade Ra igual a 2,12 nm, figura 53c. As imagens de AFM mostraram que a monocamada do organossilano seguiu a topografia da superfície do substrato de vidro, com rugosidade Ra de 2,54 nm após funcionalização, um pouco superior às demais, devido à possível maior formação de aglomerados, figura 53d.

**Tabela 3 – Medidas de rugosidade Ra dos filmes com 3 camadas de SiO<sub>2</sub>**

| Filmes            | Rugosidade Ra (nm) |
|-------------------|--------------------|
| Hidrofílico 350°C | 1,45               |
| Hidrofóbico 350°C | 1,60               |
| Hidrofílico 500°C | 2,12               |
| Hidrofóbico 500°C | 2,54               |

FONTE: do próprio autor

Os resultados de Microscopia de Força Atômica (MFA) obtidos por LI e Yoon (2013) corroboram os testes realizados. Em sua pesquisa as superfícies não funcionalizadas exibiam um ângulo de contato de  $4^\circ$  e rugosidade menores que a superfície funcionalizada, indicando que a superfície estava lisa. Depois da imersão das amostras na solução contendo OTS, o ângulo subiu e apareceram pequenas manchas. Segundo os autores, estas manchas indicam que o organossilano adsorve em aglomerados devido a interações laterais. Com o aumento do tempo de imersão e consequente ângulo de contato, os aglomerados tornaram-se mais abundantes, maiores e mais altos, unindo-se e criando uma camada que acompanha a superfície do filme de  $\text{SiO}_2$ .

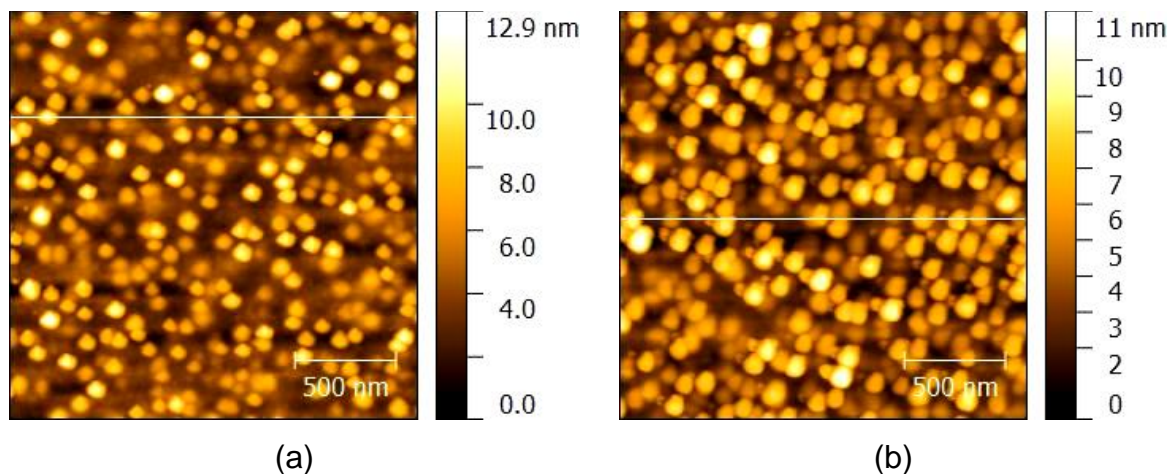
Segundo a literatura, para se obter uma monocamada, é importante assegurar que o solvente esteja completamente desidratado antes do uso para se evitar a reação de condensação entre as moléculas de silano. As camadas de adsorção formadas na presença de água são muito mais espessas (200nm), indicando possivelmente a formação de silanos poliméricos (LI; Yoon, 2013).

No trabalho de Kesmez e colaboradores (2010) verificou-se a variação da porosidade do filme de  $\text{SiO}_2$  a partir de diferentes temperaturas. Assim, decidiu-se tratar as amostras nas temperaturas de  $350^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$  e investigar como a variação de temperatura afeta as propriedades dos filmes.

Através das imagens de MFA, foi possível observar que os filmes tratados a  $350^\circ\text{C}$  apresentam mais espaços vazios, regiões escuras presentes na figura 54a, que os filmes tratados a  $500^\circ\text{C}$ , figura 54b.

Essa presença de vazios dos filmes de  $\text{SiO}_2$   $350^\circ\text{C}$  pode ter favorecido maior quantidade de moléculas do modificador imobilizadas, o que proporciona maior hidrofobicidade, devido ao aumento da área superficial do material, como foi confirmado posteriormente através das medidas de ângulo de contato dos filmes tratados a diferentes temperaturas.

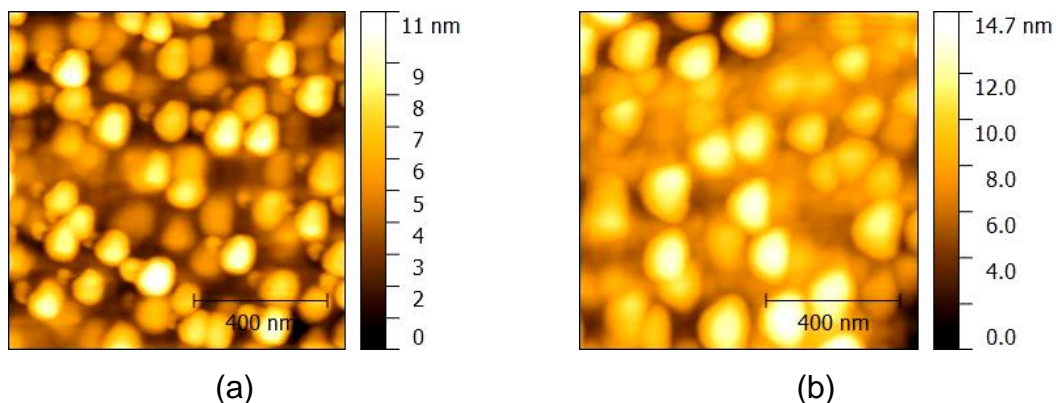
**Figura 54 – Filmes tratados a 350°C(a) e a 500°C(b) sem funcionalização**



FONTE: do próprio autor.

A figura 55a apresenta uma morfologia típica do filme de  $\text{SiO}_2$  350°C, amorfo e com tamanho de partícula médio é de 60 nm. A figura 55b mostra como os filmes de  $\text{SiO}_2$  tratados a 500°C apresentaram tamanho de partícula maiores, com média de 95 nm.

**Figura 55 – Filmes tratados a 350°C(a) e a 500°C(b) com funcionalização**



FONTE: do próprio autor.

Kesmez e colaboradores (2010) observaram que o tratamento térmico apresenta efeito significativo sobre o tamanho das partículas de  $\text{SiO}_2$  no filme. Em sua pesquisa foi verificado que após o tratamento a 300°C, a superfície do filme fino de  $\text{SiO}_2$  estava lisa. Com o aumento da temperatura, o tamanho das partículas de  $\text{SiO}_2$  apresentou um aumento contínuo. A partir de análises de MFA dos filmes de  $\text{SiO}_2$  tratados a 400°C e 450°C eles observaram uma estrutura composta por partículas nanométricas de  $\text{SiO}_2$  e poros nanométricos entre elas, as quais proporcionaram

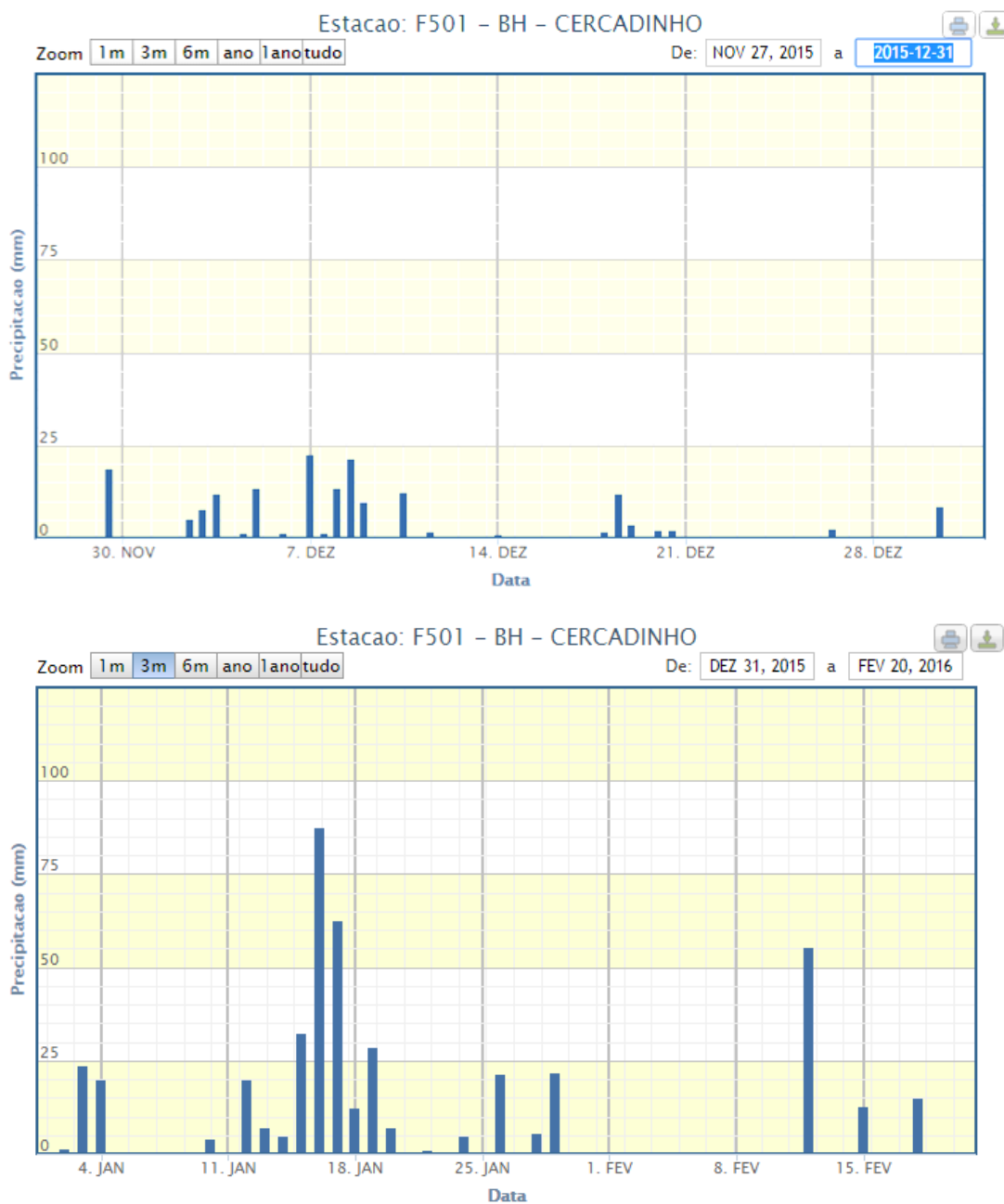
uma diminuição no índice de refração do filme, contribuindo para a propriedade antirreflexiva. A rugosidade média do filme obtido após o tratamento térmico a 300°C foi de 1,4nm, e após tratamento a 400°C a rugosidade média aumentou para 1,9nm. O aumento da rugosidade foi justificado pelo aumento do tamanho das partículas de SiO<sub>2</sub> no filme.

Kesmez e colaboradores (2009) obtiveram filmes de SiO<sub>2</sub> tratado a 350°C com tamanho médio de partícula de 30 nm, porém o tempo de calcinação utilizado por eles foi de 1h. Como as amostras apresentadas na figura 57 foram calcinadas por 2 horas, elas apresentam maiores tamanhos de partículas.

## **5.6 Soiling**

As superfícies autolimpantes (hidrofílicas e hidrofóbicas) obtidas e um vidro sem recobrimento foram expostos ao tempo, no campus II do CEFET-MG, numa posição próxima a Avenida Amazonas para simular uma condição de meio urbano, para testar a capacidade de autolimpeza das mesmas. O período de exposição foi realizado em época de muita chuva (início em 27 de novembro de 2015 e término em 19 de fevereiro de 2016) como pode ser visto na figura 56, para comparação com trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa.

**Figura 56 – Índice pluviométrico de Belo Horizonte.**

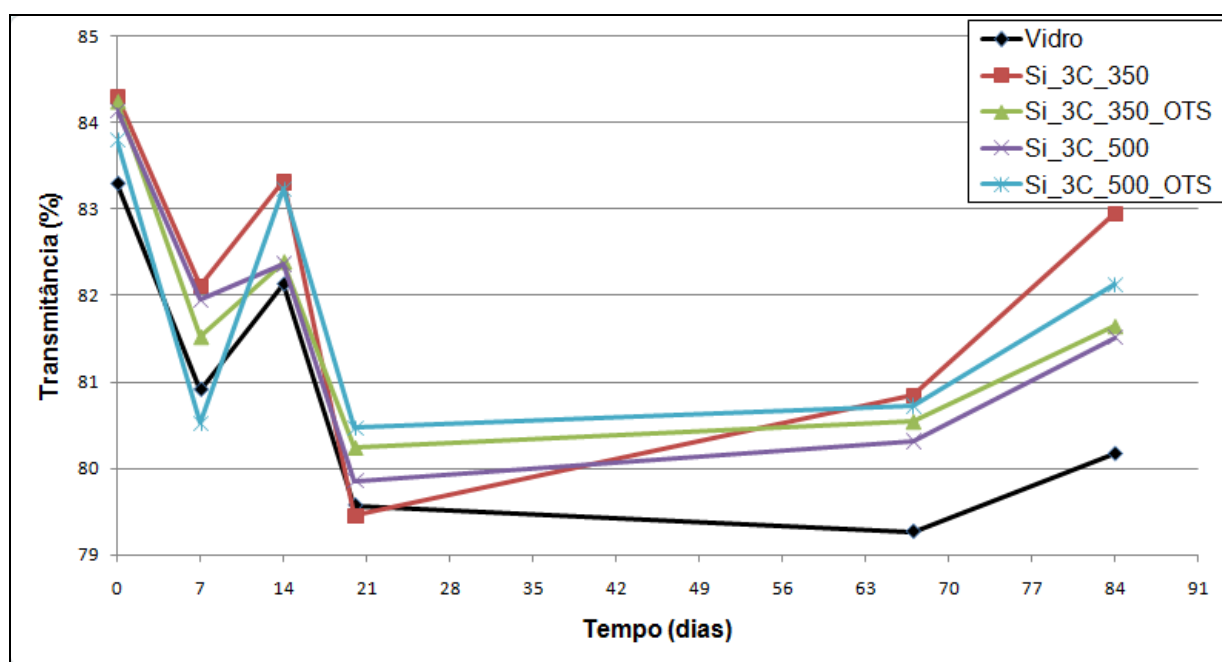


FONTE: Instituto Nacional de Meteorologia – INMET

Várias medidas foram realizadas ao longo do tempo de exposição, como pode ser visto na figura 57. Esse gráfico foi construído a partir do cálculo da média dos valores de transmitância obtidos para cada amostra no intervalo de 300 a 1100nm. Nesse gráfico é possível observar que as amostras funcionalizadas e não funcionalizadas tratadas termicamente a 350°C ou 500°C apresentam maiores transmitâncias iniciais em relação ao vidro de referência, pois além de serem

autolimpantes, apresentam propriedades antirreflexivas, ou seja, aumentam a transmitância do vidro.

**Figura 57 – Gráfico de Transmitância Média (%) x Tempo (dias), do vidro sem recobrimento, das amostras com filme de sílica tratados a 350°C (Si-3C-350, Si-3C-350-OTS) e tratados a 500°C (Si-3C-500, Si-3C-500-OTS)**

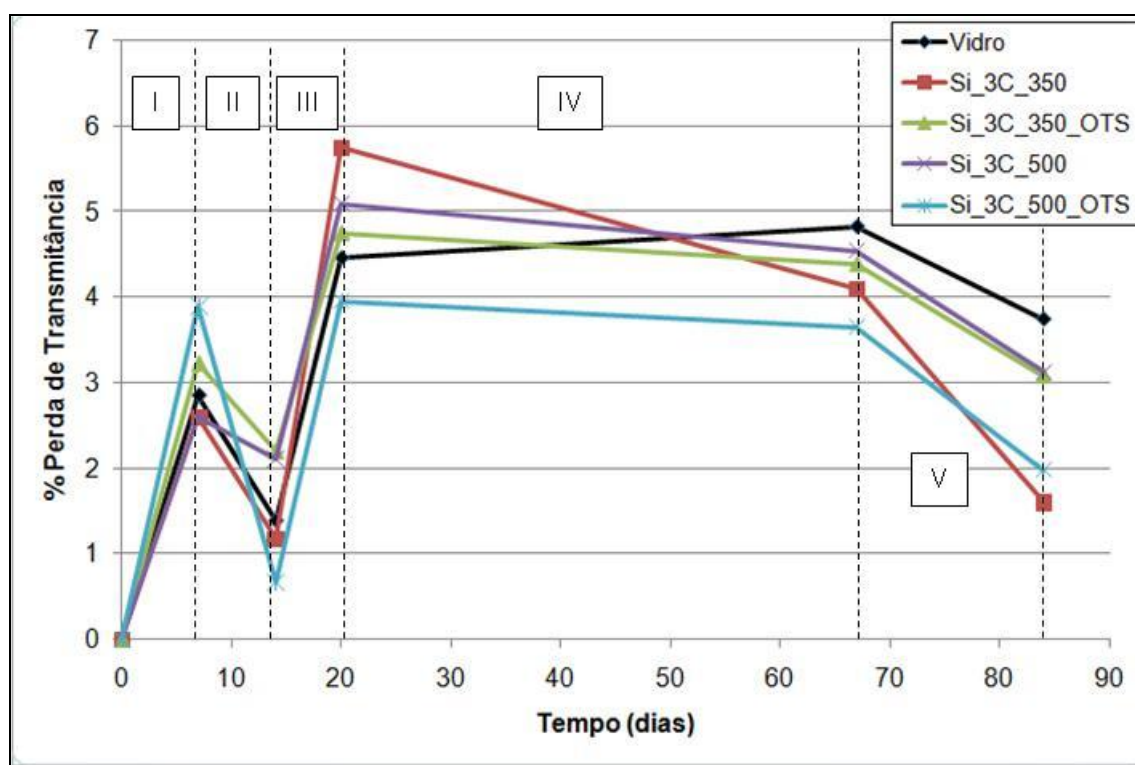


FONTE: do próprio autor.

Comparando as amostras que foram submetidas ao tratamento térmico de 350°C, observa-se que a funcionalização proporciona uma pequena diminuição da transmitância das mesmas, em torno de 1%.

Dessa forma, foi possível observar como a transmitância variou nos períodos de seca e de chuva, entretanto, como as amostras apresentam valores de transmitância inicial diferentes, optou-se por fazer um gráfico % perda de transmitância versus tempo, utilizando o valor da transmitância inicial como ponto de partida, como pode ser visto na figura 58.

**Figura 58 – Gráfico: Perda de Transmitância (%) x Tempo.**



FONTE: do próprio autor.

Nesse gráfico foram observadas 5 regiões interessantes que estão correlacionadas aos períodos de chuva resumidos na tabela 4.

**Tabela 4 – Valores de precipitação (mm) em função do tempo (dias)**

|                      |    |    |    |     |    |
|----------------------|----|----|----|-----|----|
| Tempo (dias)         | 7  | 14 | 21 | 67  | 84 |
| Volume De chuva (mm) | 44 | 96 | 7  | 362 | 83 |

FONTE: do próprio autor.

Na região I (entre os dias 0 e 7), observou-se que as amostras perderam bastante transmitância devido a pouca precipitação de chuva e à presença de uma construção ao lado do local de exposição das mesmas, o que resultou na deposição de bastante sujidades nas amostras. Nesse período as amostras Si\_3C\_350 e



Si\_3C\_500 foram as que tiveram as menores perdas de transmitância. Na região II (entre os dias 7 e 14), houve um pouco de chuva, a qual foi suficiente para promover o efeito autolimpante das amostras. Nesse período, observa-se que todas as amostras apresentaram a capacidade autolimpante. Além disso, a amostra Si\_3C\_500\_OTTS retornou praticamente a transmitância inicial.

Na região III (entre os dias 14 e 21), não houve chuva e as amostras se sujaram, chegando a perdas de transmitância de até 5,7%. Nesse período a amostra Si\_3C\_500\_OTTS apresentou menor perda de transmitância (3,9%). A partir desse dia, houve dias chuvosos e ensolarados. No 67º dia as medidas foram retomadas e os resultados indicam que, mesmo em intervalos relativamente grandes de tempo, a perda de transmitância das amostras modificadas é menor que a do vidro de referência. A partir desse resultado, observa-se, na região IV (entre os dias 21 e 67), que o vidro sem recobrimento autolimpante conseguiu se autolimpar até um certo ponto (4,4% de perda de transmitância) e, nessa região, somente as amostras modificadas continuaram se autolimpando. Isso mostra como a modificação da superfície do vidro com os filmes finos autolimpantes pode ser eficiente. Na região V (entre os dias 67 e 84), houve chuva novamente e observa-se que todas as amostras apresentaram a capacidade autolimpante. As amostras Si\_3C\_350 e Si\_3C\_500\_OTTS apresentaram melhor desempenho como superfície autolimpante.

A partir desse experimento, concluiu-se que as amostras Si\_3C\_500\_OTTS e Si\_3C\_350 seriam as melhores candidatas para aplicação como superfície autolimpante em painéis solares, janelas, entre outros; já que tiveram menores perdas de transmitância tanto em períodos secos como em períodos chuvosos. Porém os testes devem ser continuados para avaliar a degradação do filme orgânico com o tempo de exposição ao ambiente. Os resultados durante os 84 dias mostraram que a modificação das superfícies com filmes finos autolimpantes pode ser promissora e apresenta potencial para resolver uma série de problemas associados ao acúmulo de sujidades, tais como o alto custo da manutenção de grandes superfícies de vidro em edifícios e perda da eficiência de módulos fotovoltaicos.

## 5.7 Evolução do ângulo de contato com o tempo de exposição

As amostras expostas ao tempo também foram avaliadas quanto às alterações no valor do ângulo de contato ao longo do tempo. O objetivo era avaliar as possíveis alterações no valor do ângulo de contato das amostras sujeitas às intempéries, sob condições naturais de forte radiação solar, vento, poeira e chuva.

Como observado na tabela 5, a amostra tratada a 350°C apresenta maior hidrofobicidade inicial quando comparada a amostra tratada a 500°C. Isso pode ser atribuído à maior área superficial e porosidade do filme de sílica tratado a 350°C, o que proporciona maior quantidade de pontos de ancoramento para o organossilano.

Além disso, com o tempo de exposição, as amostras hidrofílicas perderam a hidrofilicidade, chegando a valores de ângulo de contato de 27°, após 84 dias de exposição. Esse fato está relacionado aos grupos OH disponíveis na superfície, que reduzem com o passar do tempo e, conseqüentemente, sua hidrofilicidade.

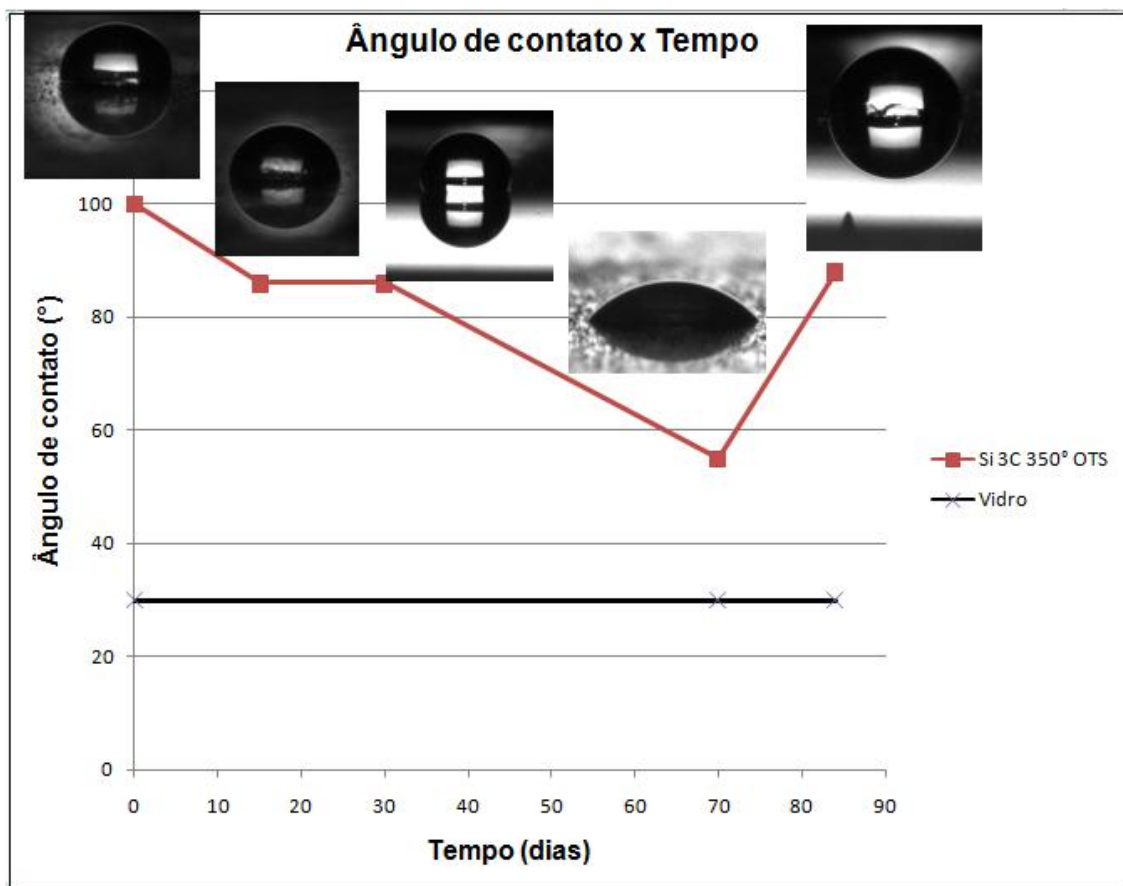
**Tabela 5 – Variação do ângulo de contato ao longo do tempo**

| Amostra                                  | Vidro | Si 3C<br>350°C        | Si 3C<br>500°C | Si 3C<br>350°C<br>OTS | Si 3C<br>500°C<br>OTS |
|--|-------|-----------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|
|  |       | Ângulo de Contato (°) |                |                       |                       |
| <b>Tempo de<br/>exposição<br/>(dias)</b> |       |                       |                |                       |                       |
| <b>0</b>                                 | 30 ±2 | <5                    | <5             | 100 ±2                | 83 ±2                 |
| <b>15</b>                                | -     | -                     | -              | 86 ±2                 | -                     |
| <b>30</b>                                | -     | -                     | -              | 86 ±2                 | -                     |
| <b>70</b>                                | 30 ±2 | <5                    | <5             | 55 ±2                 | 44 ±1                 |
| <b>84</b>                                | 30 ±1 | 26 ±2                 | 27 ±1          | 88 ±2                 | 80 ±2                 |

FONTE: do próprio autor.

Uma avaliação mais criteriosa foi realizada para as amostras funcionalizadas tratadas a 350°C. O gráfico apresentado na figura 59 mostra que o acúmulo de sujidade diminui o ângulo de contato entre a água e a superfície e, após um período de chuva, registrado a partir do 70º dia, a superfície se limpa e o ângulo de contato medido aumenta.

**Figura 59 – Variação do ângulo de contato ao longo do tempo para amostra de  $\text{SiO}_2$  tratada a  $350^\circ\text{C}$  com funcionalização.**

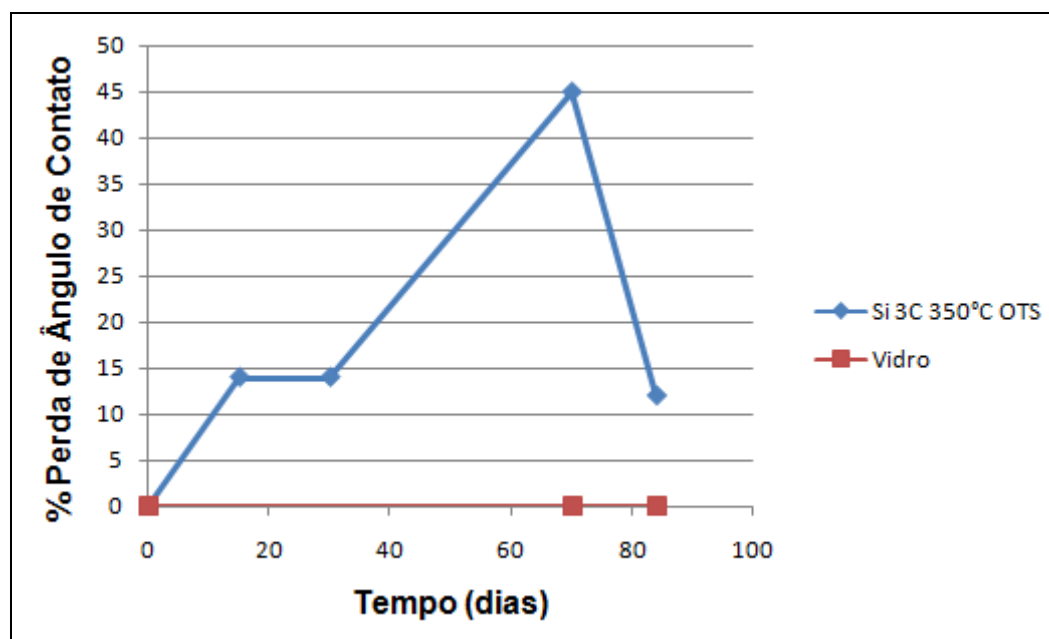


FONTE: do próprio autor.

A partir do gráfico de % de perda de ângulo de contato apresentado na figura 60, pode-se observar que o acúmulo de sujeira interfere nas medidas de ângulo de contato, mascarando seu verdadeiro valor. Esse fato é evidenciado no 70º dia que, mesmo após longo tempo de exposição, após uma chuva com limpeza de grande parte da sujeira acumulada na superfície, foi possível medir ângulos de contato acima de  $80^\circ$ . Pode-se concluir que o ângulo é restabelecido após a chuva, mas não ao valor inicial. Foi observado uma perda de 12% no valor do ângulo após 80 dias de exposição. Isso pode ser atribuído à perda dos grupos octadecil que estavam fracamente ligados à superfície ou à degradação desse grupo modificador. Uma observação por tempo maior é fundamental para melhor compreensão da estabilidade dessa superfície e sua resistência às intempéries. Esse comportamento é semelhante ao apresentado pela amostra tratada a  $500^\circ\text{C}$  e funcionalizada com

OTS. Durante as medidas, observou-se que a amostra apresentou ângulo de contato inicial de 83°. Esse ângulo diminuiu para 44° ao longo dos 77 dias e, após uma chuva, retornou para 80°. O que corresponde a uma perda percentual menor que a amostra tratada a 350°C.

**Figura 60 – Gráfico da % Perda de Ângulo de Contato x Tempo**



FONTE: do próprio autor.

Son e colaboradores (2011) prepararam a superfície do substrato de vidro induzindo a formação de poros por corrosão com ácido fluorídrico, em seguida, realizaram a funcionalização da superfície com octadecitriclorossilano (OTS) 1 mmol/L em tolueno e obtiveram amostras com ângulo de contato inicial de 82,4°. Em seguida, as amostras foram expostas ao ar livre em Singapura numa estação chuvosa (média de 195mm de precipitação mensal e temperatura média de 23°C) durante três meses no telhado de um edifício alto (35 m) para testar a durabilidade do recobrimento e seu efeito autolimpante. As amostras foram posicionadas em ângulo de 23° com o piso. Eles constataram que o efeito super-hidrofóbico diminuiu gradualmente com o tempo de exposição e o OTS mostrou uma degradação abrupta do ângulo de contato, chegando a 16° em duas semanas. A partir desse resultado, eles observaram que as gotas de água não rolam numa superfície com ângulo de contato

menor que  $16^\circ$  e atribuíram essa degradação à adesão fraca e instável do OTS diretamente sobre o substrato de vidro.

No presente trabalho, a camada intermediária de  $\text{SiO}_2$  pelo método sol-gel foi essencial para a fixação do organossilano na superfície do substrato e promoveu maior durabilidade ao filme com propriedade super-hidrofóbica.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos filmes finos de sílica com boa transparência e livres de trinca pela rota sol gel. Uma solução precursora de  $\text{SiO}_2$  estável foi obtida após uso de refluxo com aquecimento. As medidas de ângulo de contato comprovaram a obtenção da superfície super-hidrofílica, através dos valores menores que  $5^\circ$ , e sua transformação em hidrofóbica através funcionalização com organossilano, com medidas superiores aos  $108^\circ$  encontrados até então na literatura. A presença das moléculas do organossilano também foi confirmada através do resultado de FTIR através da identificação dos picos a  $2850$  e  $2920 \text{ cm}^{-1}$  atribuídos as bandas de  $\text{CH}_2$  simétrico e assimétrico, respectivamente.

Quanto à transmitância, os filmes tratados a  $350^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$  apresentaram valores semelhantes no espectro analisado na faixa de  $300$  a  $1000\text{nm}$ , possuindo alguns pontos acima de  $90\%$  de transmissão da luz incidente. Além disso, foi observado que a funcionalização não comprometeu a transmitância do vidro. Os filmes produzidos apresentaram espessura reduzida, apresentando  $86,7\text{nm}$  para 3 camadas tratadas a  $350^\circ\text{C}$ . Através dos resultados de MFA, foi verificado que o filme de sílica é composto por partículas com tamanho de  $60\text{nm}$  a  $350^\circ\text{C}$  e, como esperado, houve o aumento do tamanho desses grãos  $500^\circ\text{C}$ , passando para  $95\text{nm}$ . O recobrimento de sílica funcionalizado de caráter super-hidrofóbico, capaz de tornar a superfície do vidro autolimpante, foi obtido com sucesso. No teste de exposição das superfícies ao tempo, as amostras Si\_3C\_500\_OTS e Si\_3C\_350 apresentaram o melhor desempenho como superfície autolimpante, já que tiveram menores perdas de transmitância tanto em períodos secos como em períodos chuvosos.

O processo de modificação da superfície do vidro tornando-o autolimpante é relativamente simples e promove a redução de sujeira acumulada em período de pouca chuva, pois esta superfície se limpa apenas com poucas gotículas de água. Os filmes desenvolvidos poderão reduzir os custos de manutenção de limpeza de sistemas fotovoltaicos instalados devido à prevenção ou minimização do acúmulo de neve, sujidades e poluentes presentes no ar.

O recobrimento autolimpante apresenta grande potencial de aplicações em diversos setores como automotivo (vidros, carrocerias de automóveis, coberturas de lâmpadas e espelhos); construção (vidros, fachadas, portas e perfis de janelas, telhados de plástico e pérgulas); domésticos (acessórios de cozinha e torneiras); aplicações marítimas (proteção anticorrosão); aeroespacial (antiaderente e superfícies gelofóbicas); aplicações ópticas (câmeras, lentes, telescópios, sensores ópticos, painéis solares).

## 6 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados promissores obtidos nesse estudo sugerem que os revestimentos super-hidrofóbicos funcionalizados apresentam potencial benéfico para o projeto, fabricação e desenvolvimento de revestimentos antirreflexivos multifuncionais. Esses fatores são necessários para aplicações ao ar livre em captação de energia e instrumentação óptica em climas extremos ou condições úmidas.

Ao final desse trabalho foi obtido recobrimento de sílica funcionalizado de caráter super-hidrofóbico, capaz de tornar a superfície do vidro utilizado como substrato autolimpante e antirreflexiva para utilização principal em painéis fotovoltaicos. Os revestimentos possuem a propriedade antirreflexo e custo de fabricação e infraestrutura relativamente baixos para proporcionar o uso em larga escala, quando comparado aos métodos de deposição química e física de vapor.

O recobrimento possui aderência ao substrato, mas os testes devem ser continuados a fim de avaliar a estabilidade química e resistência mecânica dos filmes desenvolvidos. Foi observado que o recobrimento, influenciou minimamente na transmitância original do vidro utilizado. A partir desse trabalho foi possível contribuir científica e tecnologicamente para o desenvolvimento de superfícies hidrofóbicas autolimpantes e antirreflexivas.

O filme obtido proporcionou o arraste da sujidade depositada sobre a superfície e poderão reduzir os custos de manutenção desses materiais devido à prevenção do acúmulo de neve, sujidades e poluição ambiental.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista valores de transmitância alcançados, seria importante a continuidade desse trabalho através do estudo da obtenção de filmes super-hidrofóbicos para avaliar a durabilidade e viabilizar sua aplicação em módulos fotovoltaicos. Como foi verificado nesse trabalho, uma solução com pequena concentração do organossilano e a imersão simples do filme sílica é suficiente para proporcionar a propriedade de hidrofobicidade ao filme com considerável durabilidade. Assim, acredita-se que seria possível obter filmes com maior durabilidade proporcionando a diminuição da frequência de limpeza dos módulos.

Sugestões para continuidade:

- Avaliar outros tipos de compostos modificadores para tornar a superfície hidrofóbica.
- Avaliar a durabilidade do efeito autolimpantes através do teste *soiling* por período de um ano para avaliar seu desempenho em diferentes condições de temperatura, nível de insolação e precipitação de chuva.
- Avaliar a índice de refração dos filmes por elipsometria.
- Avaliar os benefícios deste revestimento nos vidros dos módulos fotovoltaicos e realizar estudos comparativos da eficiência destes módulos.
- Avaliar a degradação físico-química do revestimento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AJAMI, E.; ZINSOU, K. Formation of OTS self-assembled monolayers at chemically treated titanium surfaces. **Journal of Material Science**, v. 22, p.1813–1824, 2011.
- ALNASER, N. W.; DAKHEL A. A.; AL OTHMAN, M. J.; BATARSEH, I.; LEE, J.K.; NAJMAIL, S.; ALNASER, W. E. Dust accumulation study on the bapco 0.5 MW PV project at University of Bahrain. **International Journal of Power and Renewable Energy Systems**, v. 2, p. 38-54, 2015.
- BRAMBILLA, R. **Sílicas funcionalizadas com octadecilsilano pelos métodos sol-gel e grafting**. 2007. 162f. Dissertação (Mestrado) – Química, Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- BIANCHI, R.F.; PANSSIERA, M.F.; LIMA, J.P.H.; , YAGURA, L.; ANDRADE, A.M.; FARÍA, R.M. Spin coater based on brushless dc motor of hard disk drivers. **Progress in Organic Coatings**, v. 57, p. 33–36, 2006.
- BRINKER, C.; SCHERER, G. **The physics and chemistry of sol-gel processing**. New York: Academic Press, 1990.
- ÇAMURLU, H. E.; KESMEZ, O.; BURUNKAYA, E.; ARPAÇ, E. Sol–gel preparation and characterization of anti-reflective and self-cleaning SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> double-layer nanometric films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 93, p. 1833–1839, 2009.
- FANDERLIK, I. Optical properties of glass. **Glass Science and Technology**, v.5, 1983.
- FERREIRA, A. M.; SILVA, G. C.; DUARTE, H. A. Materiais funcionais para a proteção ambiental. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 8, p. 30-38, 2014.
- FLINN, D.; GUZONAS,; D. YOON, R. Characterization of silica surfaces hydrophobized by octadecyltrichlorosilane, **Colloids and Surfaces**, v. 87, p. 163-176, 1994.
- FUJISHIMA, A.; LIU, Z.; ZHANG, X.; MURAKAMI, T. Sol– gel SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> bilayer films with self-cleaning and anti-reflection properties. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 92, p. 1434– 1438, 2008.
- GUIMARAES, A. M. F. **Materiais híbridos nanoestruturados sintetizados a partir da funcionalização de esmectitas para imobilização de espécies inorgânicas e orgânicas**. 2007. 165f. Tese (Doutorado) – Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- GULDIN et al. Self-cleaning antireflective optical coatings. **Nano Letters**, Washington, v. 13, p. 5329–5335, 2013.

GULERYUZ, et al., Deposition of silica thin films formed by sol–gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, vol. 54, p. 249-257, 2010.

GURAV et al. Superhydrophobic coatings prepared from methyl-modified silica particles using simple dip-coating method. **Ceramics International**, vol. 41, p. 3017-3023, 2015.

HALLIDAY; HESNICK; WALKER. **Fundamentos de física: óptica e física moderna**. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

KENIG, S. Self-cleaning coatings. **Surface Engineering**, v. 25, 2009.

KOJIO, K.; TAKAHARA, A.; KAJIYAMA, T. Formation mechanism of n-octadecyltrichlorosilane monolayer prepared at the air:water interface. **Colloids and Surfaces**, v. 169, p. 95–306, 2000.

KESMEZ et al. Sol–gel preparation and characterization of anti-reflective self cleaning TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> double-layer nanométrica films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 93, p. 1833–1839, 2009.

KESMEZ et al. Preparation of antireflective SiO<sub>2</sub> nanometric films. **Ceramics International**, v. 36, p. 391–394, 2010.

LI, Z.; YOON, R. Thermodynamics of hydrophobic interaction between silica surfaces coated with octadecyltrichlorosilane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 392, p. 369–375, 2013.

LOPES DE JESUS, Magnum A. M. **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. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte.

LUO, C.; CHUANG, L.; YANG, S. The structure and mechanical properties of thick rutile-TiO<sub>2</sub> films using different coatings treatments. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 297-303, 2011.

MARQUES, M. E. **Biossensor nanoestruturado construído através da imobilização multicamada de enzimas**. 2011. 286f. Tese (Doutorado) – Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

MIAO, L. et al. Cost-effective nanoporous SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> coatings on glass substrates with antireflective and self-cleaning properties. **Applied Energy**, v. 112, p. 1198–1205, 2013.

MUROMACHI et al. Application of functional coatings by sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 40, p. 267–272, 2006.

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

NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; GONÇALVES, R. R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating". **Química Nova**, v.26, n.5, p. 674-677, 2003.

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

ROMÃO, J.; HENRIQUES, A. **Electromagnetismo**. Lisboa: IST PRESS, 2005.

SARVER, T.; AL-QARAGHULI, A.; KAZMERSKI, L. A comprehensive review of the impact of dust on the use of solar energy: history, investigations, results, literature, and mitigation approaches. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p. 698–733, 2013.

SAYYAH, A; HORENSTEIN, M; MAZUMDER, M. Energy yield loss caused by dust deposition on photovoltaic panels. **Solar Energy**, v. 107, p. 576–604, 2014.

SCHUBERT, U; HÜSING, N.; LORENZ, A. Hybrid inorganic-organic materials by Sol-Gel processing of organofunctional metal alkoxides. **Chemistry of Materials**, v. 7, p. 2010-2027, 1995.

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

SON, J. et al. A practical superhydrophilic self cleaning and antireflective surface for outdoor photovoltaic applications. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 98, p. 46–51, 2012.

THOMPSON et al. Transparent self-cleaning and antifogging silica nanoparticle films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 115, p.108–113, 2013.

VANSANT, E.F.; VAN DER VOORT, P.; VRANCKEN, K.C.; Characterization and chemical modification of the silica surface. **Elsevier**, Amsterdam, 1995.

VASCONCELOS, W.L. ; HENCH, L.L. Structural evolution during sintering of optical sol-gel silica. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, p.132-135, 1990.

VIANA, M. M. **Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO<sub>2</sub> e de Ag/TiO<sub>2</sub> produzidos pelo processo sol-gel.** 2011. 138f. Tese (Doutorado) – Ciências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

VILAR, M. A. **Obtenção de TiO<sub>2</sub> pelo método Pechini visando o desenvolvimento de membranas cerâmicas para tratamento de água.** 2004. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

VIVAR M.; HERRERO R.; MORETÓN R.; MARTÍNEZ-MORENO F.; SALA G. Effect of soiling on PV concentrators: comparison with flat modules. In: PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE, 2008, San Diego. 33 RD IEEE, SAN DIEGO, CA, USA. **Proceedings...**San Diego: 2008.p. 1-4.

WANG, Y; LIEBERMAN, M. Growth of Ultrasmooth Octadecyltrichlorosilane Self-Assembled Monolayers on SiO<sub>2</sub>. **Langmuir**, v. 19, p. 1159-1167, 2003.

WEI, H. S. et al. Highly transparent superhydrophobic thin film with low refractive index prepared by one-step coating of modified silica nanoparticles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 71, p. 168–175, 2014.

YAO, L.; HE. J. Recent progress in antireflection and self-cleaning technology – from surface engineering to functional surfaces. **Progress in Materials Science**, v. 61, p. 94–143, 2014.

ZHANG, et al. Multifunctional antireflection coatings based on novel hollow silica – silica nanocomposites. **Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 6, p. 1415–1423, 2014.

ZHU, Z.; XU, G.; HE, Y. Construction of octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer on stainless steel 316L surface. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 457, p. 408–413, 2014.

Centro de Microscopia da UFMG. Disponível em [http:// www.microscopia.ufmg.br/](http://www.microscopia.ufmg.br/). Acessado em 15/08/2015.

Perkin Elmer. Acessado em 23/08/2015. Disponível em <http://www.perkinelmer.com/Catalog/Product/ID/L1280044>.

Instituto Nacional de Meteorologia. Acessado em 15/08/2015. Disponível em [http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=home/page&page=rede\\_estacoes\\_auto\\_graf](http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=home/page&page=rede_estacoes_auto_graf)