



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



**Dissertação de Mestrado**

**Débora Guimarães da Silva**

**REVESTIMENTO ANTIRREFLEXIVO EM VIDROS  
VOLTADO PARA SISTEMAS HELIOTÉRMICOS: deposição de  
sílica pelo processo sol-gel**

**Belo Horizonte  
Abril de 2016**

Débora Guimarães da Silva

**Revestimento antirreflexivo em vidros voltado para sistemas heliotérmicos:  
deposição de sílica pelo processo sol-gel**

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 de Materiais, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Rogério Antônio Xavier Nunes

Coorientadora: Dr<sup>a</sup>. Vilma Conceição Costa

Belo Horizonte  
Abril de 2016

S586r Silva, Débora Guimarães da.  
Revestimento antirreflexivo em vidros voltado para sistemas heliotérmicos: deposição de sílica pelo processo sol-gel / Débora Guimarães da Silva. - 2016.  
126 f. : il.; graf. –  
Orientador: Rogério Antônio Xavier Nunes  
Coorientadora: Vilma Conceição Costa

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

1. Energia Solar. 2. Filmes finos – propriedades ópticas. 3. Tribologia. 4. Nanotecnologia. I. Nunes, Rogério Antônio Xavier. II. Título.

CDD: 621.47



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*  
*“REVESTIMENTO ANTIRREFLEXIVO EM VIDROS*  
*VOLTADO PARA SISTEMAS*  
*HELIOTÉRMICOS: DEPOSIÇÃO DE SÍLICA PELO*  
*PROCESSO SOL-GEL”*

Autor: Débora Guimarães da Silva

Orientador: Prof. Dr. Rogério Antônio Xavier Nunes

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Rogério Antônio Xavier Nunes (ORIENTADOR)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof.ª Dr.ª Vilma da Conceição Costa  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG

Prof. Dr. Flávio Renato de Góes Padula  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Guilherme Marconi Silva  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Wagner Sade  
Instituto Federal Minas Gerais - IFMG

Belo Horizonte, 20 de Abril de 2016.

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à memória de meu avô Mateus, quem me deixou a mais valiosa herança: curiosidade e criatividade. E me ensinou que para se alcançar a sabedoria é preciso ter paciência. Meus passos seguirão os teus, e no fim da estrada da vida sei que colherei bons frutos. A ele, minha eterna gratidão e amor.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao CEFET pelo incentivo aos estudos e CAPES pelo apoio financeiro.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rogério Antônio Xavier Nunes, pelos ensinamentos e correções tão coerentes; pela atenção, dedicação e paciência em me auxiliar.

À minha co-orientadora, Dr<sup>a</sup>. Vilma Conceição Costa pelo comprometimento, boa vontade e prazer em transmitir seu conhecimento.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, em especial aos Professores Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva e Dr<sup>a</sup>. Danielle Marra de Freitas Silva Azevedo pela disponibilização e auxílio na utilização do medidor de ângulo de contato, e ao Bruno Cordeiro Silva, pelos ensaios no Laboratório Caracterização e Microscopia de Materiais.

Aos demais professores que tive ao longo de minha vida acadêmica, que com seus ensinamentos contribuíram para meu crescimento acadêmico e me tornaram possível trilhar este caminho.

À equipe do laboratório de físico-química do Departamento de Química da UFMG, em especial ao Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira pela disponibilização do uso do UV-Vis e à Ana Pacheli Heitmann Rodrigues pela paciência e auxílio na operação do UV-Vis.

À colega de mestrado Ineida Maria de Oliveira e Silveira pela parceria durante o trabalho, sugestões, apoio, companheirismo e pela valiosa amizade que se formou ao longo dessa jornada.

Aos meus familiares, em especial ao meu pai José Lourenço e minha mãe Marilda, que entenderam minha ausência, me deram apoio, palpites, me ajudaram nos momentos mais difíceis e dividiram alegrias nas conquistas.

À minha cachorrinha Laila, que sofreu com minha falta de tempo para seus passeios. Companheira inseparável passava horas a fio ao meu lado enquanto eu estudava e era minha principal fonte de distração e alegrias.

“Nenhuma alta sabedoria pode ser atingida sem uma dose de sacrifício”.

*C. S. Lewis*

## RESUMO

Filmes antirreflexivos são de fundamental importância para um bom aproveitamento da energia solar em usinas heliotérmicas, pois aumentam a transmitância da luz solar através da redução de perdas por reflexão. Este trabalho trata da deposição, através do método sol-gel, de uma fina camada de revestimento antirreflexivo, constituído de sílica, sobre a superfície de um substrato vítreo. Os filmes foram confeccionados utilizando a técnica do dip-coating em diferentes velocidades, e passaram por um tratamento térmico a 425 °C durante 30 minutos. Foram observados os efeitos do tratamento térmico e velocidade de deposição do filme na refletância das amostras. Na etapa de caracterização foram feitos ensaios de refletância difusa na região do ultravioleta-visível, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de fluorescência de raios X, difratometria de raios X e medições do ângulo de contato da água sobre a superfície dos filmes. As características mecânicas dos filmes foram avaliadas por teste de adesão da fita e dureza pelo lápis. Os filmes com melhores resultados de refletância foram submetidos a tratamento químico através do uso de um agente modificador de superfície para torná-la hidrofóbica, evitando assim que sujidades impregnem na superfície. Para se alcançar melhores resultados de refletância e molhabilidade, foi adicionado ao sol um agente formador de poros. Todos os filmes se apresentaram uniformes e isentos de trincas, conforme observado na microscopia eletrônica de varredura. Foi possível obter um filme antirreflexivo à base de sílica porosa com refletância difusa média entre os comprimentos de onda de 350 e 900 nm de 2,02% e ângulo de contato de 118,32°. Os filmes apresentaram uma adesão de 4B e dureza superior a 2H.

**Palavras chave:** Revestimento antirreflexivo, filme fino de sílica, sol-gel, dip-coating, energia solar.

## ABSTRACT

Antireflective coatings are fundamental for a good use of solar energy in heliothermics plants, it increases the transmittance of sunlight by reducing reflection losses. This work deals with the deposition of a thin layer of porous silica antireflective coating onto glass substrates. The films were deposited at different withdrawal speeds and heat-treated at 450 °C for 30 minutes. The effects of heat treatment and the deposition rate on the films' reflectance were evaluated. The diffuse reflectance was measured using an UV-Vis. Scanning electron microscopy was used for microstructural evaluation of the films. The water contact angle upon the films surface was evaluated using a tensiometer and it was done based on the sessile drop technique. X-ray fluorescence spectroscopy was used to identify the chemical elements presents on the vitreous substrate and on the silica film. X-ray diffraction was conduct to confirm the silica amorphous phase. The mechanical characteristics were evaluated by tape test and pencil hardness. The films that had better reflectance results were submitted to chemical treatment through the use of a surface modifying agent in order to turn the films surface hydrophobic, avoiding dirt to impregnate the surface. To achieve best results of reflectance and wettability it was added in the sol a pore forming agent. All the silica coatings were homogeneous and free of cracks, as observed by SEM images. It was possible to obtain an antireflective porous silica film whit a diffuse reflectance of 2.02%, in the wavelength rang of 350 to 900 nm, and a contact angle of 118.32°. The films showed an adhesion 4B and hardness greater than 2H.

**Keywords:** Antireflective coating, silica thin film, sol-gel, dip-coating, solar energy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa da irradiação solar mundial .....	25
Figura 2 - Esquema de um coletor solar cilíndrico parabólico.....	28
Figura 3 - Princípio de funcionamento de usinas CSP .....	29
Figura 4 - Coletor solar cilíndrico parabólico da mini-usina térmica solar do Cefet-MG.....	30
Figura 5 - Espectro de irradiação solar na superfície da Terra ao nível do mar .....	34
Figura 6 - Revestimento pelo processo sol-gel: rota polimérica e rota coloidal .....	38
Figura 7 - Esquema representativo de uma catálise básica .....	39
Figura 8 - Esquema representativo de uma catálise ácida.....	40
Figura 9 - Etapas do processo de confecção de filmes finos pela técnica do dip-coating .....	43
Figura 10 - Influência da velocidade de retirada do substrato ( $v$ ) na espessura ( $d$ ) e índice de refração ( $n$ ) de um filme poroso de sílica .....	44
Figura 11 - Dependência da espessura do filme ( $d$ ) com a velocidade de retirada do substrato ( $v$ ) para diferentes tempos de envelhecimento do sol de sílica .....	45
Figura 12 - Dependência da espessura do filme de sílica com a temperatura de secagem, para uma velocidade de retirada do substrato de 10 cm/min .....	47
Figura 13 - Transmitância dos filmes antirreflexivos tratados a 500°C em função do tempo de tratamento térmico .....	47
Figura 14 - Reflexão especular e reflexão difusa de um feixe de luz.....	49
Figura 15 - Refração de uma onda ao ser transmitida através de um vidro .....	50
Figura 16 - Interferência construtiva de uma onda refletida na superfície de um filme .....	51
Figura 17 - Interferência construtiva e destrutiva de uma onda refletida .....	53
Figura 18 - Reação entre o HMDS e os grupos silanol do filme de sílica .....	55
Figura 19 - Índice de refração versus concentração de Triton-X 100.....	58
Figura 20 - Influência da temperatura durante o tratamento térmico no índice de refração mediante a remoção de Triton-X e solventes dos poros dos filmes .....	58

Figura 21 - Diagrama mostrando a interferência construtiva de raios X .....	60
Figura 22 - Espectro de radiação eletromagnética.....	63
Figura 23 - Representação das energias interfaciais e do ângulo de contato .....	65
Figura 24 - Condições de molhabilidade de uma superfície: superfície superhidrofílica (A); superfície com molhabilidade parcial (B) e superfície superhidrofóbica (C) .....	66
Figura 25 - Forma da gota segundo modelo de Wenzel (A) e Cassie-Baxter (B).....	68
Figura 26 - Fluxograma do trabalho experimental associado à confecção dos filmes .....	72
Figura 27 - Limpeza das lâminas no banho em ultrassom .....	73
Figura 28 - Imagem do microscópio utilizado na observação e captura de imagens .....	74
Figura 29 - Difratorômetro de raios X XRD 7000, Shimadzu .....	75
Figura 30 - Imagem dos materiais utilizados na realização do ensaio de dureza á lápis .....	76
Figura 31 - Espectrofotômetro de fluorescência de raios X EDX-720, Shimadzu.....	76
Figura 32 - Imagens do espectrofotômetro UV-2600 Plus (A) e da esfera integradora (B) ....	77
Figura 33 - Espectro de irradiação solar na superfície da Terra ao nível do mar .....	78
Figura 34 - Microscópio eletrônico de varredura Superscan SSX-550, Schimadzu .....	80
Figura 35 - Tensiômetro do Laboratório de Biomateriais do CEFET-MG.....	81
Figura 36 - Confecção das sínteses S1 (A), S2 (B) e S3 (C).....	82
Figura 37 - Deposição dos filmes através da técnica do dip-coating.....	83
Figura 38 - Tratamento térmico das amostras .....	83
Figura 39 - Amostras confeccionadas a partir da síntese S1 .....	84
Figura 40 - Amostras confeccionadas a partir das sínteses S2 e S3 .....	85
Figura 41 - Amostra S1-04-STT após realização do ensaio de adesão com fita: imagem 41-A região onde não houve descolamento do filme; imagem 41-B região onde houve descolamento do filme preferencialmente no ponto de interseção dos cortes .....	86
Figura 42 - Amostra S1-04-CTT após realização do ensaio de adesão com fita: imagem 42-A região onde não houve descolamento do filme; imagem 42-B região onde houve descolamento do filme preferencialmente no ponto de interseção dos cortes .....	86

Figura 43 - Amostra S2-CTQ após realização do ensaio de adesão com fita: imagem 43-A região onde não houve descolamento do filme; imagem 43-B região onde houve descolamento do filme preferencialmente no ponto de interseção dos cortes .....	87
Figura 44 - Amostra S3-CTQ após realização do ensaio de adesão com fita: imagem 44-A região onde não houve descolamento do filme; imagem 44-B região onde houve descolamento do filme preferencialmente no ponto de interseção dos cortes .....	87
Figura 45 - Esquemas bidimensionais da sílica cristalina (A) e sílica amorfa (B).....	89
Figura 46 - Difratoograma de raios X do filme de sílica S1-04-CTT.....	90
Figura 47 - Composição química por fluorescência de raios X para o substrato vítreo e para filmes antirreflexivos de sílica confeccionados a partir da síntese S1.....	91
Figura 48 - Composição química por fluorescência de raios X para o substrato vítreo e para filmes antirreflexivos de sílica confeccionados sem e com adição de Triton-X.....	92
Figura 49 - Espectro de refletância difusa na região do ultravioleta-visível das amostras confeccionadas a partir da síntese S1, sem tratamento térmico .....	93
Figura 50 - Espectro de refletância difusa na região do ultravioleta-visível das amostras confeccionadas a partir da síntese S1, com tratamento térmico .....	94
Figura 51 - Refletância difusa do substrato vítreo e dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S1 para o intervalo de comprimento de onda de 350 a 900 nm .....	95
Figura 52 - Índice de refração e transmitância das amostras confeccionadas a partir da síntese S1, sem tratamento térmico .....	97
Figura 53 - Índice de refração e transmitância das amostras confeccionadas a partir da síntese S1, com tratamento térmico.....	97
Figura 54 - Espectro de refletância difusa na região do ultravioleta-visível do substrato vítreo e das amostras confeccionadas a partir da síntese S2 .....	98
Figura 55 - Espectro de refletância difusa na região do ultravioleta-visível do substrato vítreo e das amostras confeccionadas a partir da síntese S3 .....	100
Figura 56 - Espectro de refletância difusa na região do ultravioleta-visível do substrato vítreo e das amostras confeccionadas a partir da síntese S3 .....	102

Figura 57 - Microscopia eletrônica de varredura dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S1, sem tratamento térmico, com um aumento de 100 vezes na região central das amostras.....	104
Figura 58 - Microscopia eletrônica de varredura dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S1, com tratamento térmico, com um aumento de 100 vezes na região central das amostras.....	105
Figura 59 - Microscopia eletrônica de varredura dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S2, com um aumento de 50 vezes na interface filme-substrato e aumento de 100 vezes na região central das amostras.....	106
Figura 60 - Microscopia eletrônica de varredura dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S3, com um aumento de 50 vezes na interface filme-substrato e aumento de 100 vezes na região central das amostras.....	107
Figura 61 - Resultados de molhabilidade dos filmes confeccionados a partir da síntese S1 .	108
Figura 62 - Imagens do perfil da gota obtida no ensaio de molhabilidade referente à medida 04 do ângulo de contato das amostras confeccionadas a partir da síntese S1 .....	109
Figura 63 - Resultados dos ensaios de molhabilidade dos filmes de sílica confeccionados a partir das sínteses S2 e S3 .....	110
Figura 64 - Imagens do perfil da gota obtida no ensaio de molhabilidade referente à medida 03 de ângulo de contato das amostras confeccionadas a partir das sínteses S2 e S3 .....	111
Figura 1B - Refletância das amostras produzidas pela síntese S1, sem tratamento térmico..	124
Figura 2B - Refletância das amostras produzidas pela síntese S1, com tratamento térmico..	124
Figura 3B - Refletância das amostras produzidas pela síntese S2.....	125
Figura 4B - Refletância das amostras produzidas pela síntese S2.....	125

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação da aderência em função da percentagem de área removida .....	59
Tabela 2 - Tabela resumo das sínteses .....	71
Tabela 3 - Amostras confeccionadas a partir da síntese S1 .....	84
Tabela 4 - Amostras confeccionadas a partir das sínteses S2 e S3.....	85
Tabela 5 - Resultados de adesão e dureza dos filmes antirreflexivos.....	88
Tabela 6 - Índice de refração, transmitância e porosidade das amostras confeccionadas a partir das sínteses S2 e S3.....	101
Tabela 1A- Composição química FRX para o substrato vítreo e para filmes antirreflexivos de sílica confeccionados a partir da síntese S1 sem tratamento térmico .....	122
Tabela 2A- Composição química FRX para o substrato vítreo e para filmes antirreflexivos de sílica confeccionados a partir da síntese S1 com tratamento térmico.....	122
Tabela 3A - Composição química FRX para o substrato vítreo e para filmes antirreflexivos de sílica confeccionados sem e com adição de Triton-X.....	123
Tabela 1C - Ângulo de contato das amostras confeccionadas a partir da síntese S1.....	126
Tabela 2C - Ângulo de contato das amostras confeccionadas a partir das sínteses S2 e S3...126	

## LISTA DE SÍMBOLOS

$d$  = Espessura do substrato

$f_x$  = Fração associada à espécie  $X$

$f_y$  = Fração associada à espécie  $Y$

kW = Quilowatts

$l$  = Distância interplanar;

$L$  = Espessura do filme

$M$  = Número de fase da onda

MJ = Megajoule

$n$  = Índice de refração

$n_{ar}$  = Índice de refração do ar

$n_{filme}$  = Índice de refração do filme

$n_{sub}$  = Índice de refração do substrato

$nm$  = Nanômetros

$n_{min}$  = Índice de refração para o comprimento de onda com reflexão mínima

$n_{Si}$  = Índice de refração da sílica densa

$n_{sub}$  = Índice de refração do substrato vítreo

$P$  = Porosidade

$r$  = Fator de rugosidade da superfície

$R$  = Refletância difusa

$R_{méd}$  = Refletância média no intervalo de comprimento de onda analisado

$R_{632,6\text{ nm}}$  = Refletância em 632,8 nm

$s$  = Segundos

$T_{632,8\text{ nm}}$  = Transmitância em 632,8 nm

$v$  = Velocidade de retirada do substrato

$Z$  = Número atômico

$\frac{-dG_r}{dA dt}$  = Derivada da energia livre de Gibbs da reação pela área superficial em função do tempo

$\alpha$  = Ordem de reflexão

$\gamma_{LV}$  = Tensão superficial do líquido em equilíbrio com seu vapor

$\gamma_{SL}$  = Tensão superficial entre o sólido e o líquido

$\gamma_{SV}$  = Energia livre superficial do sólido em equilíbrio com o vapor do líquido

$\theta$  = Ângulo de contato

$\theta_a$  = Ângulo de contato aparente

$\theta_f$  = Ângulo de difração

$\theta_M$  = Ângulo de contato médio

$\theta_x$  = Ângulo de contato da espécie X

$\theta_y$  = Ângulo de contato da espécie Y

$\lambda$  = Comprimento de onda

$\lambda_i$  = Comprimento de onda inicial do intervalo analisado

$\lambda_f$  = Comprimento de onda final do intervalo analisado

$\lambda_{min}$  = Comprimento de onda no ponto de mínimo de reflexão

$\lambda_x$  = Comprimento de onda dos raios X incidentes

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Aneel - Agência Nacional de Energia Elétrica

ASTM - Sociedade Americana de Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials*)

CAS - Número de Registro do Composto Químico (*Chemical Abstract Service*)

Cefet-MG - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Cemig - Companhia Elétrica de Minas Gerais

CSP - Concentrador de Energia Solar (*Concentrated Solar Power*)

DEMAT - Departamento de Engenharia de Materiais

DOE - Departamento de Energia (*Department of Energy*)

DRX - Difractometria de Raios X

FRX - Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

GMI - Iniciativa Global para o Mercado de Concentradores de Energia Solar (*Global Market Initiative for Concentrating Solar Power*)

IEA - Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency*)

HMDS - Hexametildissilazano

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

TEOS - Tetraetilortossilicato

TMOS - Tetrametilortossilicato

Triton X-100 - Polietilenoglicol-terc-octilfenil éter

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

UV - Ultravioleta

VU-Vis - Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	20
1.1 Justificativa.....	21
1.2 Objetivos .....	22
1.2.1 <i>Objetivo geral</i> .....	22
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i> .....	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	24
2.1 Usina térmica de energia solar .....	24
2.1.1 <i>Coletor solar cilíndrico parabólico</i> .....	27
2.1.1.1 <i>Conversão de energia em um coletor solar cilíndrico parabólico</i> .....	28
2.1.1.2 <i>Materiais de envidraçamento de coletores solares</i> .....	29
2.1.1.3 <i>Mini-usina solar CSP: Cefet-MG</i> .....	30
2.1.2 <i>A sustentabilidade das usinas termossolares CSP</i> .....	31
2.1.2.1 <i>Perspectivas em longo prazo para usinas térmicas solares</i> .....	32
2.1.3 <i>Comportamento da radiação solar</i> .....	32
2.2 O Processo sol-gel .....	34
2.2.1 <i>Aspectos gerais do processo sol-gel</i> .....	34
2.2.2 <i>Descrição química do processo sol-gel</i> .....	35
2.2.2.1 <i>Catálise básica</i> .....	38
2.2.2.2 <i>Catálise ácida</i> .....	40
2.2.3 <i>Aplicação do processo sol-gel na confecção de filmes antirreflexivos</i> .....	41
2.2.4 <i>A técnica do dip-coating</i> .....	42
2.2.5 <i>Evaporação e secagem dos filmes antirreflexivos</i> .....	45
2.3 Revestimento antirreflexivo à base de sílica para substratos vítreos.....	48
2.3.1 <i>Propriedades ópticas dos revestimentos antirreflexivos</i> .....	49

2.3.2	<i>Durabilidade dos revestimentos antirreflexivos</i> .....	54
2.3.3	<i>Agente formador de poros</i> .....	56
2.4	Técnicas de caracterização .....	59
2.4.1	<i>Aderência com fita</i> .....	59
2.4.2	<i>Difratometria de raios X</i> .....	60
2.4.3	<i>Dureza a lápis</i> .....	61
2.4.4	<i>Espectroscopia de fluorescência de raios X</i> .....	62
2.4.5	<i>Espectroscopia na região do ultravioleta-visível</i> .....	63
2.4.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	64
2.4.7	<i>Molhabilidade</i> .....	64
2.4.7.1	<i>Efeito da rugosidade no ângulo de contato</i> .....	67
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	71
3.1	Preparação do sol de sílica .....	72
3.2	Preparação do substrato vítreo.....	72
3.3	Confecção do revestimento antirreflexivo .....	73
3.4	Tratamento químico dos filmes .....	73
3.5	Caracterização do filme de sílica .....	74
3.5.1	<i>Aderência com fita</i> .....	74
3.5.2	<i>Difratometria de raios X</i> .....	74
3.5.3	<i>Dureza a lápis</i> .....	75
3.5.4	<i>Espectroscopia de fluorescência de raios X</i> .....	76
3.5.5	<i>Espectroscopia na região do ultravioleta-visível</i> .....	77
3.5.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	80
3.5.7	<i>Molhabilidade</i> .....	81
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	82
4.1	Adesão e Dureza.....	85

4.2	Difratometria de raios X.....	89
4.3	Espectroscopia de fluorescência de raios X.....	90
4.4	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	93
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	103
4.6	Molhabilidade.....	108
5.	CONCLUSÕES.....	113
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	115
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116
	APÊNDICE A - Composição química por fluorescência de raios X do substrato vítreo e dos filmes antirreflexivos.....	122
	APÊNDICE B - Espectros de refletância difusa na região do ultravioleta-visível na faixa de comprimento de onda de 200 a 1400 nm.....	124
	APÊNDICE C - Resultados dos ensaios de molhabilidade dos filmes antirreflexivos.....	126

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um país privilegiado em termos de energia solar, pois se encontra localizado em uma zona com alto índice de radiação solar, registrando uma variação de 8 a 22 MJ/m<sup>2</sup> no intervalo de um dia. Apesar de o uso de aquecedores solares ser bastante difundido, principalmente em cidades do interior e na zona rural, a participação do sol na matriz energética nacional é bastante reduzida (ANEEL, 2008; BIANCHINI, 2013).

Lodi (2011) afirma que,

o aumento na participação de energias renováveis tem sido motivado por diferentes razões, tais como: preocupações ambientais, desenvolvimento social e econômico, competitividade frente à geração convencional, volatilidade no preço do combustível fóssil, aumento na demanda energética, segurança energética e políticas governamentais.

Usinas heliotérmicas são responsáveis pela conversão da irradiação solar em calor e sua posterior utilização em usinas termelétricas para a produção de eletricidade. Tal processo compreende quatro etapas: coleta da irradiação, conversão em calor, transporte e armazenamento e, finalmente, conversão em eletricidade. Na etapa de coleta da irradiação solar, grandes espelhos ou calhas parabólicas concentram a luz solar em uma única linha ou ponto onde se localizam os tubos absorvedores contendo o fluido de transferência de calor que, depois de aquecido e convertido em vapor quente a alta pressão, movimentam turbinas que geram eletricidade (ANEEL, 2008).

Os tubos absorvedores são recobertos por um material vítreo evacuado que reduz perdas de energia por convecção e irradiação, mas que pode levar a uma perda de aproximadamente 10% devido à reflexão da radiação solar (HELSCHE *et al.*, 2010; KALOGIROU, 2009). Para uma maior eficiência da planta e redução do custo da energia é fundamental que as perdas devido ao reflexo na superfície vítrea dos receptores sejam as menores possíveis. Tal perda está relacionada com a diferença entre os índices de refração do meio ambiente e do material óptico. Com a inserção de uma camada de revestimento poroso é possível se proporcionar uma transição mais gradual da luz de um meio para outro, eliminando assim grande parte da reflexão (PHILIPAVIČIUS *et al.*, 2008).

Com o propósito de se aumentar a eficiência de plantas heliotérmicas, os óxidos de titânio e silício são os dois mais importantes óxidos metálicos utilizados na formação de filmes antirreflexivos (BAYATI *et al.*, 2010). Muitos dos estudos indicam o uso da sílica porosa para a obtenção de filmes antirreflexivos em substratos vítreos devido à sua estabilidade ambiental e durabilidade (KESMEZ *et al.*, 2011).

Várias técnicas podem ser utilizadas na produção de óxidos de metais na forma de revestimento pelo método sol-gel, incluindo a deposição química de vapor, sputtering, dip-coating, spin-coating, dentre outras. Dentre as técnicas citadas, o método sol-gel associado à técnica dip-coating tem sido cada vez mais estudado e aplicado, uma vez que é capaz de produzir películas homogêneas em temperaturas de sinterização relativamente baixas e a um baixo custo (BAUTISTA; MORALES, 2003; KESMEZ *et al.*, 2011).

## 1.1 Justificativa

A implantação de usinas heliotérmicas é bastante incentivada, pois o uso de terras de suas centrais solares é substancialmente menor quando se compara a outras energias renováveis, como no caso de parques eólicos e usinas hidrelétricas. Além disso, uma vez que as usinas termossolares podem ser erguidas em zonas desérticas não há praticamente nenhuma concorrência na utilização da terra ou prejuízos para fauna e flora da região (SCHOTT, 2006).

Para um maior aproveitamento da radiação solar estas usinas devem possuir concentradores solares, sendo denominadas usinas CSP (*Concentrated Solar Power*). Nessas usinas espelhos parabólicos concentram a radiação solar ao longo de um ponto focal onde se encontram os tubos absorvedores, considerados o coração da usina. Nesses tubos a radiação solar é convertida em energia térmica e transferida para um fluido de trabalho que é utilizado para gerar vapor que irá girar uma turbina produzindo eletricidade (KALOGIROU, 2009; SCHOTT, 2013).

Sendo o tubo receptor o componente mais importante da planta CSP, é necessário que este atenda aos requisitos para se aproveitar ao máximo a radiação solar, garantindo assim a eficiência global da planta (SCHOTT, 2013). Revestimentos antirreflexivos preparados a partir do método sol-gel já são estudados para aplicação em coletores solares, com o propósito de se aumentar a eficácia do sistema através do aumento da transmitância do tubo de vidro em

decorrência da redução na refletância da radiação solar. Sendo que, revestimentos constituídos de sílica, obtidos através de catálise ácida, são capazes de proporcionar um aumento de cerca de 6% na transmitância do vidro na região da luz visível devido a redução na refletância (BAUTISTA; MORALES, 2003).

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral promover a deposição, através do método sol-gel, de uma fina camada de revestimento antirreflexivo constituído de sílica porosa sobre a superfície de um substrato vítreo visando aumentar sua transmitância à radiação solar em decorrência da redução em perdas por reflexão do vidro.

### 1.2.2 Objetivos específicos

A fim de se alcançar o objetivo geral pretende-se atingir os seguintes objetivos específicos:

1. Promover pesquisa bibliográfica quanto à confecção de um sol sílica utilizando como óxido precursor o tetraetilortossilicato (TEOS), para o recobrimento de superfícies planas de vidro através da aplicação do método de revestimento por imersão;
2. Avaliar qual a velocidade de deposição do filme de sílica, mediante uso da técnica dip-coating, resulta em melhores resultados de refletância, bem como definir tempo e temperatura para a secagem do filme;
3. Definir uma faixa de comprimentos de onda a ser priorizada na redução da refletância das amostras, levando em conta a faixa de absorção da sílica e a energia solar irradiada que de fato chega à superfície terrestre;
4. Quantificar os valores de refletância difusa do substrato vítreo e do revestimento antirreflexivo através de espectroscopia na região do ultravioleta-visível;

5. Confeccionar sobre o substrato vítreo um revestimento de sílica porosa que possua uma refletância difusa média inferior à do substrato vítreo limpo;
6. Buscar técnicas de caracterização que permitam estudar a topografia superficial do revestimento obtido a fim de se obter informações quanto à integridade do filme, molhabilidade, dureza e adesão do filme ao substrato;
7. Avaliar os possíveis mecanismos que justifiquem o comportamento óptico adquirido pelos filmes antirreflexivos;
8. Buscar aliar a propriedade antirreflexiva dos filmes à autolimpeza, através da realização de tratamento químico da superfície dos filmes para torna-los hidrofóbicos dificultando assim a impregnação de sujidades na superfície;
9. Procurar confeccionar filmes, através da rota polimérica, com elevada percentagem de poros através da adição de agente formador de poros ao sol.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

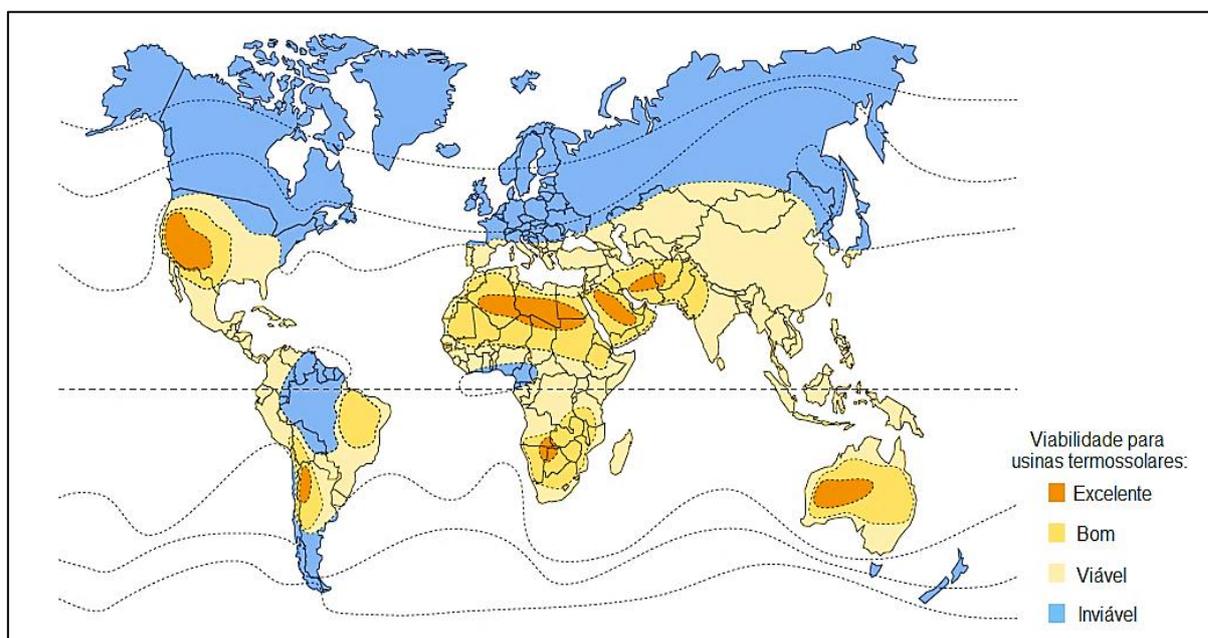
### 2.1 Usina térmica de energia solar

Ao longo das últimas décadas as fontes alternativas de energia, como energia solar e eólica, têm recebido cada vez mais atenção com o propósito de se substituir os combustíveis fósseis, que são tão prejudiciais ao meio ambiente e estão cada vez mais escassos. A energia solar, sem dúvidas, é a mais atraente dentre as fontes de energia renováveis, principalmente nos países tropicais, graças ao potencial energético inesgotável do sol (BELLEVILLE, 2010). Ao contrário da energia fotovoltaica, que é uma tecnologia voltada para a descentralização da energia solar, a energia térmica solar é uma forma centralizada de geração da energia elétrica (BIANCHINI, 2013; SCHOTT, 2006).

Usinas térmicas de energia solar são uma das mais promissoras opções para geração de energia renovável com o intuito de suprir a demanda de energia elétrica convencional para o presente e o futuro (REDDY *et al.*, 2013). De acordo com Schott (2006), usinas térmicas solares de 100 a 200 MW são plenamente capazes de substituir usinas hidroelétricas convencionais de médio porte. O componente principal das usinas termossolares é o coletor solar, um dispositivo que absorve a radiação solar incidente, a converte em calor, e transfere-o para um fluido de trabalho que flui através do coletor (KALOGIROU, 2009).

Usinas heliotérmicas utilizam a energia solar para gerar calor e produzir eletricidade fazendo com que elas sejam particularmente eficientes em regiões com alta incidência solar, o que abrange a região a 35° de latitude em ambos os lados da linha do Equador. Analisando a figura 1, onde temos o mapa da irradiação solar mundial, é possível verificar as regiões mais propícias para a instalação de usinas térmicas solares (SCHOTT, 2013). Para o Brasil, verifica-se que a região nordeste é a mais indicada para a implantação deste tipo de usinas. Já na região norte sua instalação é inviável devido, provavelmente, a grande incidência de nuvens ao longo de todo o ano (BIANCHINI, 2013; DIENSTMANN, 2009; REEKEN *et al.*, 2014).

Figura 1 - Mapa da irradiação solar mundial



Fonte: SCHOTT, 2013.

Áreas desérticas são ideais para a construção deste tipo de usina, pois em geral tratam-se de regiões com alta incidência solar e pouco ou nenhum aproveitamento industrial ou agrícola. Na figura 01 as regiões desérticas encontram-se destacadas como os melhores lugares para implantação de usinas termossolares. No Deserto Monjave, no Estado da Califórnia nos Estados Unidos, encontram-se construídas sete usinas termossolares, que abastecem cerca de 200 mil casas. A primeira delas foi construída em 1985, e está operando até os dias atuais com uma capacidade instalada de 30 MW por ano utilizando apenas energia solar. Estas plantas foram construídas em resposta à crise do petróleo na década de 70, quando o governo americano promoveu um grande investimento em energia alternativa (KALOGIROU, 2009; SCHOTT, 2006).

Em novembro de 2014 foi inaugurada, também no estado da Califórnia nos Estados Unidos, a maior usina solar do mundo, batizada Topaz. Ela tem capacidade para gerar mais de 500 MW de energia limpa, com nove milhões de painéis solares em 15,2 km<sup>2</sup>. Sozinha a Topaz é capaz de gerar energia suficiente para abastecer mais de 160 mil residências, além de impedir que cerca de 377 mil toneladas de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) sejam espalhadas na atmosfera a cada ano (NOBREAK, 2014).

O uso de terras por usinas térmicas solares é substancialmente menor quando se comparado a outras energias renováveis, como no caso de parques eólicos e usinas hidrelétricas. Além disso, uma vez que as usinas termossolares podem ser erguidas em zonas desérticas não há praticamente nenhuma concorrência para a utilização da terra ou prejuízos para fauna e flora da região (SCHOTT, 2006). Um dos problemas mais graves quando se trabalha em um ambiente desértico é a limpeza dos espelhos parabólicos e dos coletores solares. Na maioria das vezes é necessária uma lavagem com jatos de água a alta pressão para que os componentes retomem suas propriedades ópticas originais (KALOGIROU, 2009; REEKEN *et al.*, 2014).

Considerando a área de recepção de luz solar, podemos dividir os coletores solares em dois grupos: os não-concentradores e os concentradores. Um coletor não-concentrador tem a mesma área para interceptar e absorver a radiação solar, enquanto que os coletores concentradores, geralmente tem superfícies refletoras côncavas para interceptar o feixe de radiação e direcioná-lo para um único ponto ou linha, aumentando assim o fluxo da radiação (BIANCHINI, 2013; KALOGIROU, 2009).

As usinas termossolares podem ser divididas em três grupos de acordo com a temperatura de trabalho do sistema: baixa, média e alta temperatura. As usinas solares térmicas de baixa temperatura utilizam coletores do tipo prato plano (REDDY *et al.*, 2013). Segundo Kalogirou (2009), para operar a baixas temperaturas este tipo de usina não concentra a energia solar de forma que a área de interceptação e absorção da radiação solar são as mesmas. Já no caso de usinas que operem a médias e altas temperaturas o autor relata ser necessário promover a concentração dos raios solares para se alcançar as temperaturas desejadas, sendo denominadas usinas CSP, do inglês *Concentred Solar Power*.

Usinas que operam a médias temperaturas (aproximadamente 400°C) concentram a energia solar ao longo de uma linha em uma calha espelhada, denominada coletor solar cilíndrico parabólico. Já as usinas que operam a altas temperaturas (até 2.000°C) concentram a energia solar em um único ponto. A concentração da radiação solar pode ser feita através de um prato parabólico espelhado ou por uma série de espelhos que refletem a radiação solar para uma torre central (REDDY *et al.*, 2013).

### 2.1.1 Coletor solar cilíndrico parabólico

Dentre todos os tipos de usinas térmicas solares as que utilizam o concentrador cilíndrico parabólico são as que possuem a mais antiga aplicação comercial, quase 30 anos. Isto porque este tipo de usina é adequado quando se necessita de uma produção em larga escala, sendo capaz de produzir de 10 a 300 MW de potência elétrica (SCHOTT, 2013). De acordo com Reddy *et al.* (2013), usinas de energia solar que possuem coletor solar cilíndrico parabólico podem aproveitar de 60% a 70% da radiação solar incidente e atingir um pico de eficiência de conversão elétrica de 20% a 25%.

Um coletor solar cilíndrico parabólico é composto por longas linhas paralelas de calhas parabólicas revestidas internamente de um material refletor, normalmente vidro espelhado, e possuem em seu centro um tubo absorvedor ou tubo receptor (BIANCHINI, 2013; DIENTISMANN, 2009; REEKEN *et al.*, 2014; REDDY *et al.*, 2013). Segundo Kalogirou (2009), testes ambientais mostraram que mesmo diante de outros materiais disponíveis no mercado com grande vida útil (5 a 7 anos) o vidro espelhado foi o material com melhor desempenho para a fabricação das calhas parabólicas.

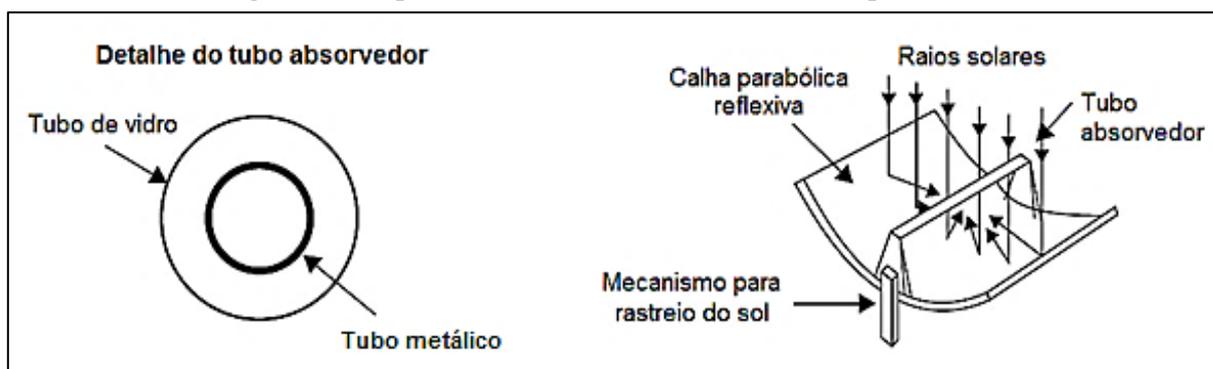
Quando a parábola é apontada na direção do sol, os raios solares são refletidos na direção do tubo receptor. A radiação concentrada que atinge o tubo receptor aquece o fluido que circula através dele, transformando assim a radiação solar em calor útil (BIANCHINI, 2013; DIENTISMANN, 2009; KALOGIROU, 2009; REEKEN *et al.*, 2014). Schott (2006) relata que os espelhos parabólicos que integram o coletor solar são capazes de concentrar até 80 vezes a radiação solar no tubo absorvedor.

O tubo absorvedor trata-se de um tubo produzido em material metálico por onde escoar o fluido de transferência de calor (geralmente um óleo) que absorve a energia solar, podendo chegar a temperaturas de até 400°C (REDDY *et al.*, 2013). Com a finalidade de se aumentar a absorção térmica a superfície externa do tubo metálico é revestida com um revestimento seletivo que possui uma alta absorvância para a radiação solar, e uma baixa emitância para a radiação térmica (KALOGIROU, 2009; REEKEN *et al.*, 2014).

O tubo metálico do absorvedor é envolto por um tubo de vidro evacuado, para se reduzir a perda de calor por convecção. Uma desvantagem desta cobertura vítrea é que a luz refletida

pelas calhas parabólicas deve passar através do vidro para alcançar o tubo metálico, levando a uma perda da radiação que alcança o tubo metálico de aproximadamente 10% (para o vidro limpo) devido à reflexão da radiação solar. Para reduzir esta perda o invólucro de vidro geralmente recebe um revestimento antirreflexivo que melhora sua transmitância (BIANCHINI, 2013; HELSCH *et al.*, 2010; KALOGIROU, 2009). A figura 2 apresenta um esquema com os principais constituintes de um coletor solar cilíndrico parabólico.

Figura 2 - Esquema de um coletor solar cilíndrico parabólico



Fonte: KALOGIROU, 2009.

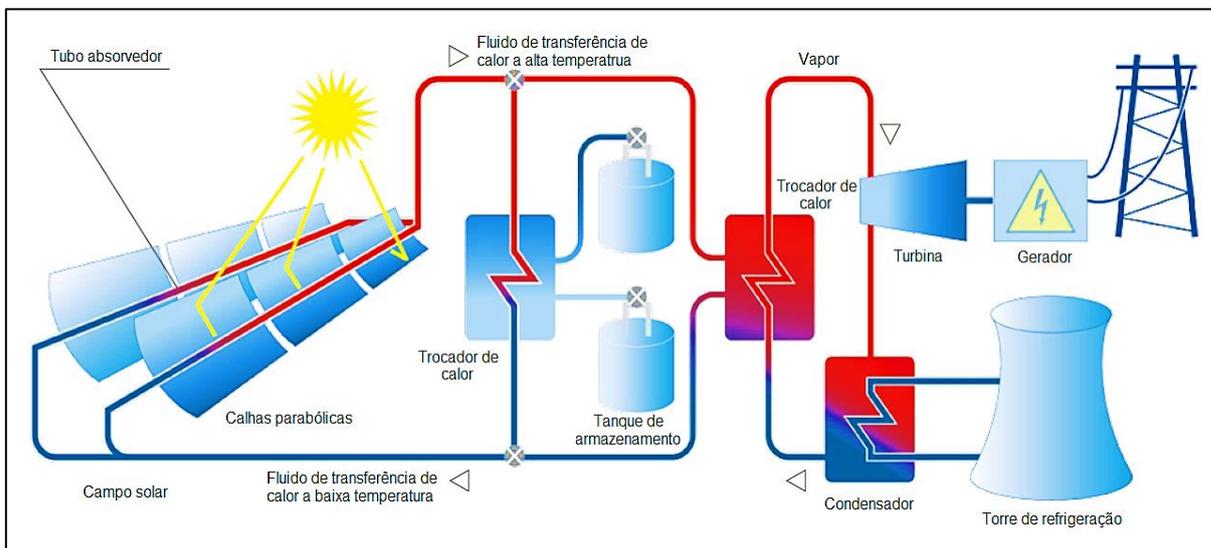
#### 2.1.1.1 Conversão de energia em um coletor solar cilíndrico parabólico

Usinas térmicas solares funcionam de forma muito semelhante às usinas termelétricas. A grande diferença entre elas é que, enquanto nas usinas termelétricas se obtém calor a partir da queima de algum material combustível, nas usinas termossolares se utiliza a energia fornecida pelo sol para gerar calor. Como vantagem para a implantação de usinas térmicas solares pode-se citar o fato de não haver emissões de poluentes. Já como desvantagem cita-se a dependência dessas usinas do nível de radiação solar, pois quanto maior a radiação solar maiores serão as temperaturas alcançadas e maior será a produção energética da usina (BIANCHINI, 2013; DIENTISMANN, 2009; SCHOTT, 2006; REEKEN *et al.*, 2014).

Como apresentado na figura 3, o sistema de geração de eletricidade de usinas termossolares é constituído por uma turbina a vapor que opera em um ciclo Rankine convertendo calor em trabalho. A água inicialmente passa por um trocador de calor onde vai receber energia do fluido de transferência de calor proveniente do campo solar. Essa água se torna então vapor superaquecido que gira as turbinas produzindo eletricidade. Em seguida o vapor que sai das

turbinas passa por um condensador e segue novamente para o trocador de calor (BIANCHINI, 2013; DIENTISMANN, 2009; KALOGIROU, 2009).

Figura 3 - Princípio de funcionamento de usinas CSP



Fonte: SCHOTT, 2013.

Durante pequenos períodos nublados, o calor armazenado pelos milhões de litros de fluido de transferência de calor que circulam dentro dos tubos absorvedores é suficiente para garantir que a produção de energia não seja interrompida. No entanto, quando os períodos nublados são mais longos é necessário que tecnologias de armazenamento de calor sejam empregadas para garantir que as turbinas continuem com sua carga plena e a usina mantenha sua máxima eficiência na produção de eletricidade (BIANCHINI, 2013; SCHOTT, 2006).

Uma tecnologia comumente empregada para o armazenamento de calor são os tanques de sal fundido. Conforme mostrado na figura 3, parte do fluido de transferência de calor a alta temperatura é desviado para um trocador de calor onde irá aquecer o sal armazenado nos tanques até que ele se funda a temperaturas próximas de 550°C. Esta energia armazenada na forma de calor é utilizada em momentos nos quais se necessita de uma carga complementar de energia térmica (BIANCHINI, 2013; SCHLIPF *et al.*, 2014; SCHOTT, 2013).

#### 2.1.1.2 Materiais de envidraçamento de coletores solares

O vidro tem sido amplamente utilizado para envidraçar coletores solares, pois ele transmite cerca de 90% da radiação solar de ondas curtas (ultravioleta, visível e infravermelho próximo)

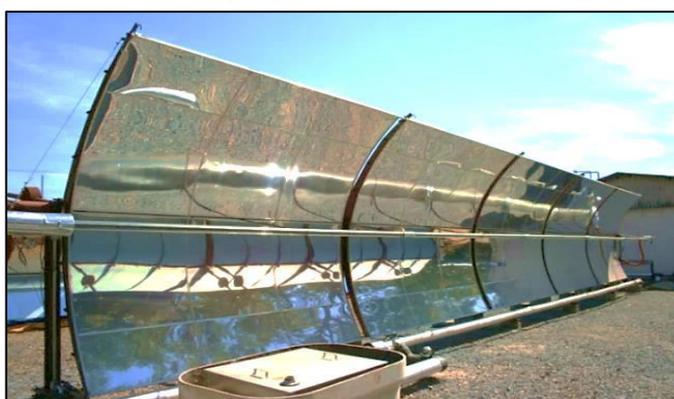
que incidem sobre o coletor e pouquíssima transmitância para a radiação de ondas longas (infravermelho distante) que são emitidas para fora do tubo absorvedor devido a radiação térmica. Vidros com baixo teor de ferro são os mais adequados para uso em coletores solares uma vez que sua transmitância para radiações térmicas emitidas por superfícies aquecidas é praticamente zero (KALOGIROU, 2009).

Materiais poliméricos também possuem boa transmitância para radiações de ondas curtas (ultravioleta). No entanto, sua transmitância para o espectro de radiação de ondas longas (infravermelho) é baixo, aproximadamente 40%. Além disso, o uso de polímeros geralmente é limitado em altas temperaturas e aplicações solar devido a sua rápida deterioração térmica, alterações dimensionais e baixa resistência à radiação ultravioleta (KALOGIROU, 2009).

### 2.1.1.3 *Mini-usina solar CSP: Cefet-MG*

O Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (Cefet-MG) foi o primeiro no Brasil a desenvolver um projeto para criação e operação de uma mini-usina termelétrica solar. O projeto, criado a partir de um convênio com a Companhia Elétrica de Minas Gerais (Cemig) em 2002, tem como meta o desenvolvimento da tecnologia para captação de energia solar. Tal projeto é desenvolvido dentro do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento da Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel), no Campus II do Cefet-MG (BRASIL, 2008; CEFET-MG, 2008). Utilizando na sua grande maioria materiais nacionais, foi finalizado em 2004 o primeiro módulo da mini-usina, que após os primeiros testes, teve a construção de mais dois módulos. Na figura 4 encontra-se a foto de um dos três coletores solares cilíndricos parabólicos instalados na mini-usina termosolar no Campus II do Cefet-MG.

Figura 4 - Coletor solar cilíndrico parabólico da mini-usina térmica solar do Cefet-MG



Fonte: CEFET-MG, 2008.

### 2.1.2 A sustentabilidade das usinas termossolares CSP

A irradiação solar sobre a superfície da Terra é cerca de 10.000 vezes a demanda mundial de energia elétrica, além de ser uma fonte energética inesgotável. Uma vantagem no âmbito ambiental do uso da energia solar em usinas CSP é a não emissão de poluentes, principalmente de gases que causam o efeito estufa. Uma usina com uma capacidade instalada de apenas 50 MW é capaz de reduzir o consumo anual de óleo em 30 milhões de litros, eliminando assim, a emissão de 90 mil toneladas de CO<sub>2</sub> para a atmosfera (BIANCHINI, 2013; SCHOTT, 2006).

Em relação ao balanço energético, esse tem se mostrando excelente, sendo o tempo de amortização da energia bem curto, gastando-se aproximadamente cinco meses para o retorno da energia despendida na produção e instalação da central. Enquanto isso, usinas hidrelétricas podem gastar até 13 meses para reaver a energia despendida na sua instalação. Outro ponto positivo são os materiais utilizados na produção dos componentes da usina, que são na sua grande maioria materiais recicláveis como vidro e aço, reduzindo assim a necessidade de degradação do meio ambiente durante a extração mineral (SCHOTT, 2006).

Quanto ao uso específico da terra, este é bem baixo, em torno de 10.000 m<sup>2</sup>/MW, o que corresponde a 1 hectare por megawatts. Além do fato de que a área utilizada para a instalação da usina se encontra situada em regiões de baixo índice pluviométrico, muitas vezes inapropriada para agricultura ou moradia e com um ecossistema de baixa biodiversidade. Dessa forma não há problemas sociais ou ecológicos associados a implantação das centrais (DIENSTMANN, 2009; SCHOTT, 2006).

Infelizmente, como toda intervenção humana, as usinas termossolares também possuem alguns pontos negativos em relação ao meio ambiente. Fluidos de transferência de calor podem derramar ou vazar contaminando o solo e subsolo da região. A disponibilidade de água também pode ser um problema significativo, principalmente nas regiões áridas, já que uma quantidade relevante de água é gasta nas torres de refrigeração. Ainda assim tais passivos ambientais são ínfimos quando se comparado com os danos causados pelo uso de combustíveis fósseis ou pelo alagamento de enormes áreas para construção de hidrelétricas (KALOGIROU, 2009).

### 2.1.2.1 *Perspectivas em longo prazo para usinas térmicas solares*

A Iniciativa Global de Lançamento no Mercado Mundial de Usinas Termossolares (*Global Market Initiative for Concentrating Solar Power - GMI*) prevê uma expansão mundial na produção instalada das usinas térmicas solares de 5.000 MW até o ano de 2015. A partir de então, o crescimento deverá ser de 20 a 25% ao ano. Esta estimativa inclui as usinas híbridas com pelo menos 75% da eletricidade produzida a partir da energia solar. Com uma previsão de geração de 136 TW por hora para 2025, a GMI estima que no ano de 2015 a geração anual de eletricidade de usinas termossolares alcancem a quota de 1% da geração de eletricidade no mercado mundial (SCHOTT, 2006).

A Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency - IEA*), em Paris, estima um potencial instalado total das usinas térmicas solares de 20.000 a 40.000 MW até o ano de 2020, a um custo de menos de 6 cents/kWh. Em 1996, o Departamento de Energia (*Department of Energy - DOE*) nos Estados Unidos desenvolveu um plano para a geração de energia elétrica a partir de energia térmica solar no qual também previa uma capacidade instalada de 20.000 MW até 2020 e custos de produção de energia de menos de 6 cents/kWh. O Banco Mundial (*World Bank*) também espera que os custos de produção de energia de usinas termossolares caia para menos de 6 cents/kWh em 2020 devido a produção em escala e avanços tecnológicos (SCHOTT, 2006).

Segundo Schott (2006), um estudo desenvolvido pelo *Greenpeace* em 2003 deu origem a um documento intitulado “*Solar Thermal Power 2020*” (Energia Solar Térmica 2020) que demonstra como as centrais térmicas solares situadas em áreas ensolaradas do mundo poderiam se transformar em uma fonte de energia importante dentro de menos de duas décadas, fornecendo eletricidade limpa a mais de 100 milhões de pessoas. O estudo calcula que a tecnologia térmica solar poderia fornecer uma potência de 21.000 MW até o ano de 2020; e cerca de 630.000 MW em 2040, representando mais do que 5% do consumo de energia global estimado para 2040.

### 2.1.3 Comportamento da radiação solar

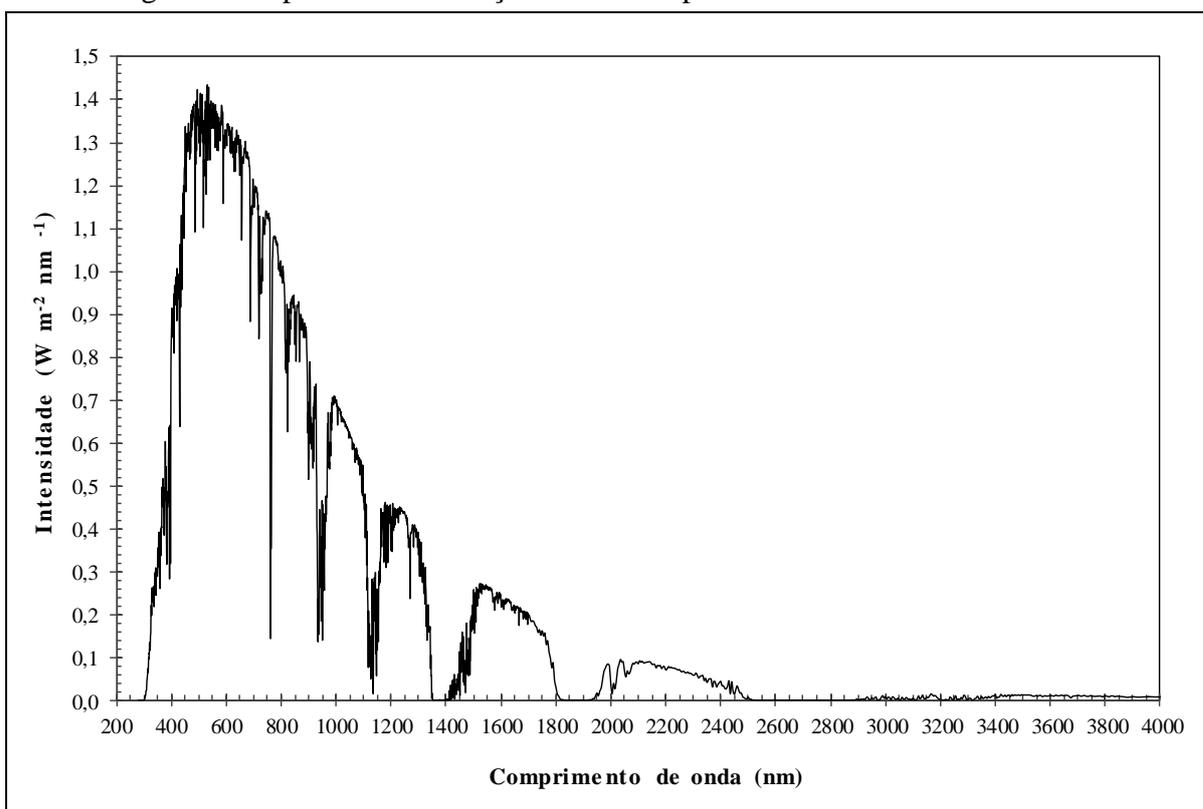
Radiação solar é toda radiação eletromagnética proveniente do Sol, uma imensa esfera gasosa incandescente com um diâmetro de  $1,39 \times 10^9$  m, que é na verdade um reator contínuo de fusão

que transforma hidrogênio em hélio produzindo uma energia equivalente a  $3,8 \times 10^{20}$  MW por ano (KALOGIROU, 2009). Nem toda a radiação solar que atinge a atmosfera terrestre consegue chegar ao nível do solo. A maior parte é refletida de volta ao espaço (30%) ou absorvida pela atmosfera (47%). Assim, de toda a energia que o Sol transmite à Terra, apenas 23% vão efetivamente ser utilizados, aproximadamente 170.000 TW por ano. Ainda assim, estima-se que apenas 84 minutos da irradiação solar que incide sobre a Terra seria suficiente para suprir a demanda mundial de energia durante um ano com uma fonte de energia renovável e não poluente (KALOGIROU, 2009; TIRADENTES, 2006).

A radiação solar ao atravessar a atmosfera terrestre, passa por processos de absorção e reflexão, devido à interação das ondas eletromagnéticas com partículas e moléculas suspensas no ar. Cada substância na atmosfera interage de uma maneira diferente com a radiação solar, de forma que a intensidade de radiação que chega até a superfície terrestre varia de acordo com o comprimento de onda. Além disso, a radiação solar nunca chega à superfície terrestre de forma constante e homogênea, principalmente devido ao movimento de rotação da Terra, variações climáticas devido às estações do ano, períodos de nebulosidade e dias chuvosos. Por isso para o estudo do desempenho de um sistema solar é importante compreender como a energia solar chega até a superfície da Terra (BIANCHINI, 2013; KALOGIROU, 2009; TIRADENTES, 2006).

A figura 5 apresenta o espectro de irradiação solar na superfície da Terra ao nível do mar segundo a norma ASTM G173-03 (2012), *Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface* - Tabelas padrão para irradiação solar espectral: direta normal e hemisférica com uma superfície inclinada em 37°. Avaliando o comportamento da irradiação solar na figura 5 é possível definir quais faixas de comprimentos de onda são mais favoráveis para produção de energia, quer seja em usinas fotovoltaicas ou térmicas de energia solar, devido a uma maior intensidade energética de irradiação solar. Sendo assim o revestimento antirreflexivo a ser aplicado sobre o tubo vítreo do absorvedor solar de uma usina heliotérmica pode ser otimizado de forma que a faixa de comprimentos de onda com maior intensidade energética (350 a 900 nm) seja favorecida com a propriedade antirreflexiva.

Figura 5 - Espectro de irradiação solar na superfície da Terra ao nível do mar



Fonte: Adaptado de ASTM G173-03, 2012.

## 2.2 O Processo sol-gel

### 2.2.1 Aspectos gerais do processo sol-gel

O processo sol-gel é um método alternativo para a preparação de materiais inorgânicos tais como vidros e cerâmicas a partir de uma fase líquida. A estrutura final do material fabricado irá depender do processo tecnológico empregado, podendo ser obtido um material compacto ou poroso, no qual o tamanho dos poros pode variar de alguns nanômetros até dezenas de nanômetros. Ele pode ser empregado tanto na confecção de peças quanto de filmes sobre diferentes tipos de substratos (GUILLÉN *et al.*, 2001; KARASIŃSKI, 2006; KARASIŃSKI *et al.*, 2011; PULKER, 1999).

O processo sol-gel foi descoberto em 1800 e citado pela primeira vez por Ebelmen, em 1843, ao relatar que um composto obtido a partir de tetracloreto de silício e álcool gelava ao ser exposto à umidade do ar. No entanto, esta tecnologia só foi utilizada industrialmente um século depois quando uma indústria de vidros alemã descobriu a viabilidade no preparo de vidros através de reações controladas de hidrólise e condensação pelo sol-gel. Desde então a

indústria cerâmica investiu no uso do sol-gel, principalmente na produção de vidros com alta pureza e homogeneidade (BRINKER; SCHERER, 1990; SILVA, 2009).

De acordo com Silva (2009), o processo sol-gel é uma rota de síntese de materiais em que num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel. Define-se sol como uma dispersão coloidal, com partículas com dimensões entre 1 e 100 nm, dispersas em um fluido estável, e gel é descrito como um sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (BRINKER; SCHERER, 1990; MELO, 2001; PULKER, 1999; SILVA, 2009).

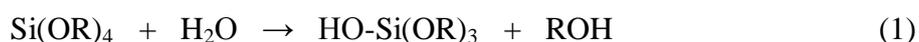
Portanto, a transição sol-gel trata-se de um fenômeno no qual uma suspensão coloidal transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares levando a formação de uma rede sólida tridimensional. Durante a etapa de transição sol-gel, a viscosidade da solução aumenta gradativamente até que a fase sol se torne interconectada de forma rígida, formando um gel, diferentemente da solidificação clássica de um líquido (BRINKER; SCHERER, 1990; MELO, 2001; PULKER, 1999; SILVA, 2009).

### 2.2.2 *Descrição química do processo sol-gel*

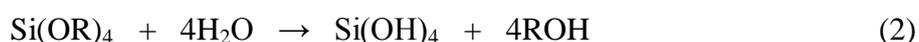
Um sol é descrito como sendo uma suspensão coloidal constituída de partículas sólidas em um líquido. No processo sol-gel a suspensão coloidal é basicamente constituída de um metal ou semi-metal rodeado por vários elementos ligantes não metálicos. Dentre os compostos utilizados como elementos ligantes (precursores) destacam-se os alcóxidos, sendo mais comumente conhecidos os alcóxidos dos elementos silício, alumínio, zircônio, titânio e fósforo (AIROLDI; FARIAS, 2004; BRINKER; SCHERER, 1990; PULKER, 1999).

De acordo com Airoidi; Farias (2004) e Brinker; Scherer (1990), dentre os grupos de alcóxidos mais comuns encontram-se o metóxi ( $\bullet\text{OCH}_3$ ), o etóxi ( $\bullet\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), o n-propóxi ( $\bullet\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ) e o sec-butóxi ( $\text{H}_3\text{C}(\bullet\text{O})\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ), onde o ponto ( $\bullet$ ) indica a presença de sítio ligante. Airoidi; Farias (2004) ressaltam ainda que, o tetraetilortossilicato,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , também conhecido pela sigla TEOS, é muito estudado e empregado na obtenção de materiais que exigem a presença do elemento silício. Kesmez *et al.* (2010) também relatam que, geralmente, os filmes porosos de  $\text{SiO}_2$  são sintetizados utilizando-se principalmente o TEOS.

Os alcóxidos metálicos são considerados membros da família de compostos metalorgânicos. Eles são frequentemente empregados na confecção da solução coloidal do processo sol-gel devido a sua elevada reatividade com água, numa clássica reação de hidrólise, devido ao forte efeito de polarização da ligação oxigênio-elemento. Durante a reação dos alcóxidos com a água, o íon hidróxido se liga ao átomo metálico. A equação 1 apresenta a reação de hidrólise de um alcóxido de silício, onde R representa um próton ou outro ligante e ROH representa um álcool (BRINKER; SCHERER, 1990; PULKER, 1999).



De acordo com a quantidade de água ou presença de catalisadores a reação de hidrólise será completa de forma que todos os grupos OR são substituídos por grupos OH, como mostrado na equação 2, ou parcial,  $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$  (BRINKER, SCHERER; 1990; PULKER, 1999). Em teoria, para se assegurar que a reação de hidrólise seja completa é necessário adicionar água a solução garantindo que a razão  $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}$  seja igual a 2. No entanto, na prática, mesmo em excesso de água, a hidrólise de TEOS nunca é completa (FARDAD *et al.*, 1995; KARASIŃSKI, 2006).



Segundo Airoidi; Farias (2004), para os alcóxidos do tipo  $\text{Si(OR)}_4$  o tamanho da cadeia, determinada pela natureza do radical R, tem relação direta com a cinética do processo de hidrólise do alcóxido. Os autores destacam ainda que quanto maior a cadeia mais lento será o processo de hidrólise e que a velocidade da reação influenciará nas propriedades do composto formado, como tamanho do grão e porosidade. Kesmez *et al.* (2011) verificaram, através de análises de infravermelho durante o processo hidrólise de TEOS, que após 20 horas a hidrólise é quase completa.

Duas moléculas parcialmente hidrolisadas podem se unir através de uma reação de condensação, como mostrado nas equações 3 e 4, havendo a liberação de moléculas como um álcool ou água. Este tipo de reação pode continuar formando partículas contendo silício cada vez maiores através do processo de polimerização. Alguns autores apontam que o grau de condensação é dependente do tipo de catálise utilizada, básica ou ácida. O uso de um catalisador ácido conduz a aproximadamente 70% de condensação, enquanto que um

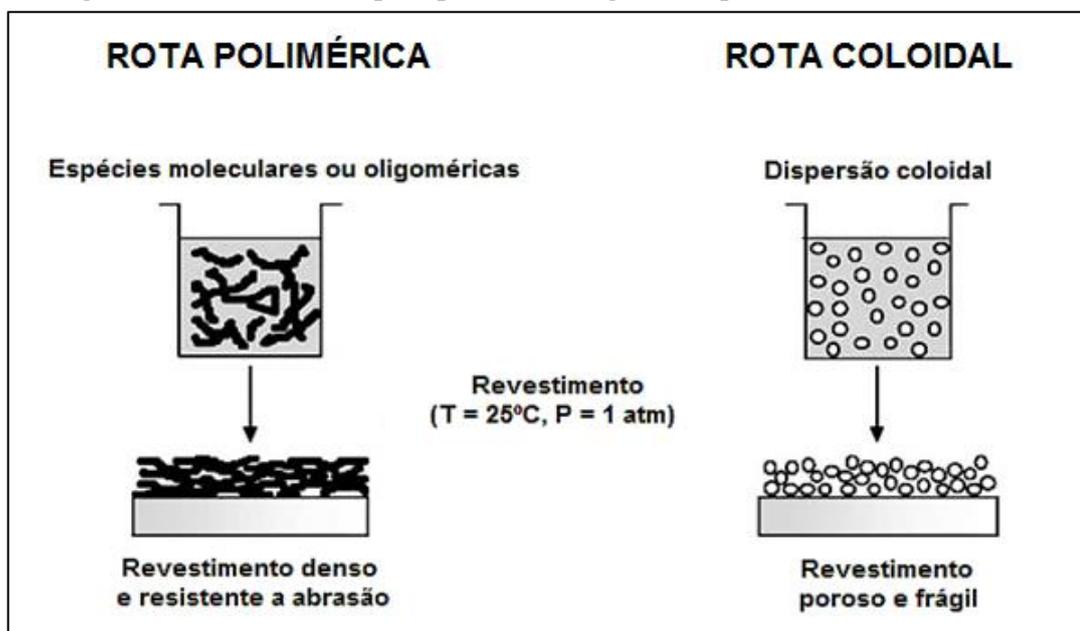
catalisador básico proporciona até 90% de condensação. No entanto, outros fatores também podem influenciar na condensação, tais como o solvente utilizado, a concentração dos reagentes, o tipo de substituinte no precursor silano, dentre outros (BRINKER; SCHERER, 1990; FARDAD *et al.*, 1995; NASSAR *et al.*, 2002; PULKER, 1999).



O processo de polimerização de um alcóxido de silício pode levar à formação de um polímero contendo complexas ramificações, uma vez que o monômero que o compõe, quando totalmente hidrolisado  $[Si(OH)_4]$ , é tetrafuncional. No entanto, em certas condições, como baixa concentração de água, a hidrólise não é completa e o polímero formado terá poucas ramificações. A reação de polimerização inorgânica pode ser controlada através do controle do pH, sendo possível a preparação de partículas coloidais ou poliméricas de acordo com o catalisador utilizado. Quando, através do processo de polimerização, a molécula atinge dimensões macroscópicas, de forma que ela se estende ao longo da solução, diz-se que a substância é um gel. É a continuidade dessa estrutura sólida que proporciona a elasticidade ao gel. Sendo assim, gel trata-se de uma substância que contém um esqueleto sólido imerso em uma fase líquida (AIROLDI, FARIAS, 2004; BELLEVILLE, 2010; BRINKER; SCHERER, 1990; PULKER, 1999).

Conforme o catalisador utilizado, que pode ser um ácido ou uma base, na preparação de revestimentos por sol-gel duas rotas podem ser empregadas, a rota polimérica e a rota coloidal. Ambas envolvem a hidrólise e a condensação dos precursores metálicos (BAUTISTA; MORALES, 2003; BELLEVILLE, 2010; PULKER, 1999). Na rota polimérica utiliza-se um catalisador ácido, enquanto que na rota coloidal o catalisador utilizado é básico. Ao se utilizar um catalisador ácido, a etapa de hidrólise do alcóxido é rápida e a sílica tende a formar uma longa cadeia linear que, ocasionalmente forma ligações cruzadas. Ao se utilizar um catalisador básico a etapa de condensação é acelerada, dando origem a cadeias moleculares altamente ramificadas, que após gelificação dará origem a uma estrutura altamente porosa (BRINKER; SCHERER, 1990; KARASIŃSKI *et al.*, 2011). Na figura 6 encontra-se esquematizada a obtenção de revestimento através do processo sol-gel utilizando-se as rotas polimérica e coloidal.

Figura 6 - Revestimento pelo processo sol-gel: rota polimérica e rota coloidal



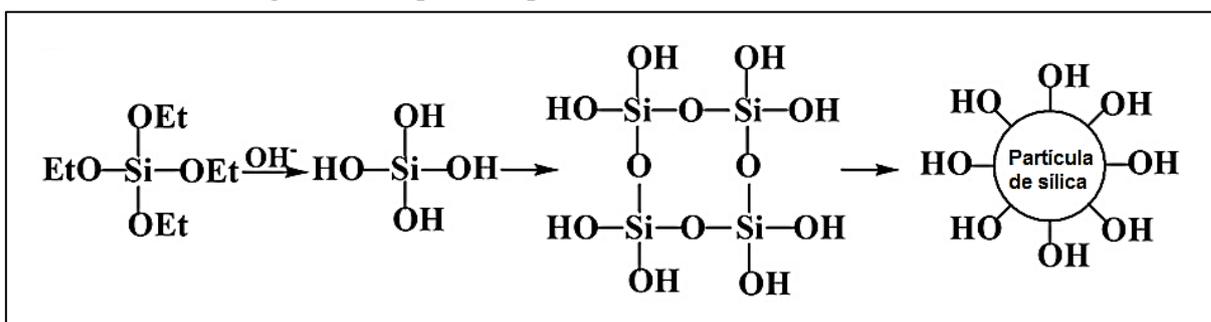
Fonte: Adaptado de BELLEVILLE, 2010.

Kesmez *et al.* (2011) citam que o tipo do catalisador utilizado, básico ou ácido, influencia no tempo de envelhecimento do sol. Segundo os autores, os sol preparados a partir de uma catalise ácida (rota polimérica) originam filmes com propriedade antirreflexiva adequada mesmo após um período de envelhecimento de 22 dias. Por outro lado, sol obtidos a partir de uma catálise básica (rota coloidal) se mostraram estáveis apenas entre 1 a 3 dias após seu preparo, indicando um prazo de viabilidade do uso do sol muito curto. Este período no qual o uso do sol de sílica é viável na confecção de revestimento é uma importante questão quando se aspira sua aplicação em escala industrial.

### 2.2.2.1 Catálise básica

Conforme mencionado anteriormente, ao se utilizar um catalisador básico na preparação de revestimentos pelo processo sol-gel obtém-se um sol composto de partículas coloidais, sendo portando essa rota denominada rota coloidal. Na rota coloidal o crescimento do sol de sílica tende a formar partículas altamente ramificadas, partículas esféricas (Figura 7), possibilitando a confecção de um filme com porosidade de até 25%. Para se obter porosidades elevadas é necessário que a adição de um agente surfactante ao sol ou promover uma secagem supercrítica do filme (KARASIŃSKI *et al.*, 2011; YE *et al.*, 2011).

Figura 7 - Esquema representativo de uma catálise básica



Fonte: Adaptado de YE *et al.*, 2011.

A rota coloidal é muito empregada na preparação de filmes espessos ou em multicamadas, embora os filmes obtidos através desta rota possuam baixa resistência a abrasão, o que impossibilita a limpeza mecânica do vidro e o próprio manuseio. Alguns autores mencionam que de acordo com a aplicação a que se destina o revestimento, os coloides podem ser combinados com agentes aglutinantes, de enchimento ou de acoplamento a fim de melhorar suas propriedades mecânicas (BAUTISTA; MORALES, 2003; BELLEVILLE, 2010).

Um processo muito utilizado no qual se emprega a rota coloidal no método sol-gel para a obtenção de partículas monodispersas de sílica é a síntese Stöber. Este processo foi descoberto em 1968 por Werner Stöber e envolve a hidrólise à temperatura ambiente de TEOS em etanol com excesso de água e uso de hidróxido de amônia como catalisador. Em condições básicas a formação de partículas de sílica coloidal insolúveis é favorecida em relação a condensação de polímeros solúveis. Após a deposição do filme e evaporação do solvente, não há o devido empacotamento das nanopartículas de sílica dando origem a um filme poroso. A presença de ar nos poros diminui o índice de refração do revestimento garantindo sua propriedade antirreflexiva (BELLEVILLE, 2010; VICENTE *et al.*, 2009).

Revestimentos antirreflexivos podem ser preparados com a deposição de sílica em substratos vítreos através da síntese de Stöber utilizando as técnicas do dip-coating ou spin-coating. Embora os revestimentos antirreflexivos produzidos a partir da síntese de Stöber possuam uma baixa refletância a radiação solar, sua resistência à abrasão é baixa de forma que eles podem ser facilmente removidos do substrato. Esta baixa resistência à abrasão é decorrente das fracas ligações pontuais que fixam cada partícula do revestimento entre si e cada partícula no substrato (YE *et al.*, 2011).

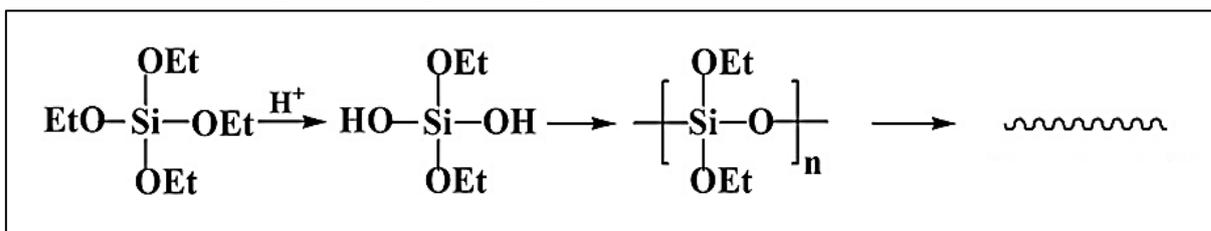
### 2.2.2.2 Catálise ácida

Ao se utilizar um catalisador ácido na preparação de revestimentos pelo processo sol-gel obtém-se um sol composto de partículas poliméricas, sendo portando essa rota denominada rota polimérica. Utilizando-se a rota polimérica é possível se obter um filme com boa resistência à abrasão após se realizar uma etapa de densificação através de irradiação UV ou cura térmica. A rota polimérica não é muito empregada na confecção de filmes espessos ou em multicamadas, pois a tensão interna ocasionada pela retração do filme durante a etapa de densificação leva a rachaduras e descamação do filme (BELLEVILLE, 2010; KARASIŃSKI *et al.*, 2011; YE *et al.*, 2011).

Diferentemente da catálise básica, a catálise ácida dá origem a uma estrutura com cadeias lineares fortemente fixadas ao substrato. Dessa forma revestimentos antirreflexivos produzidos utilizando um catalisador ácido possuem uma maior resistência à abrasão que aqueles produzidos utilizando um catalisador básico. No entanto, filmes antirreflexivos constituídos de cadeias lineares são menos porosos e conseqüentemente possuem maior índice de refração e uma maior refletância (KARASIŃSKI *et al.*, 2011; YE *et al.*, 2011). Segundo Kesmez *et al.* (2011), revestimentos obtidos através de catálise ácida são capazes de proporcionar um aumento de cerca de 6% na transmitância do vidro na região da luz visível, para um comprimento de onda de 400 nm.

Ao se utilizar um catalisador ácido, o crescimento do sol de sílica tende a formar cadeias lineares como mostrado na figura 8. Estas cadeias lineares se sobrepõem dando origem a um filme compacto com porosidade não superior a 10% (BELLEVILLE, 2010; KARASIŃSKI *et al.*, 2011; YE *et al.*, 2011).

Figura 8 - Esquema representativo de uma catálise ácida



Fonte: Adaptado de YE *et al.*, 2011.

### 2.2.3 Aplicação do processo sol-gel na confecção de filmes antirreflexivos

As microestruturas e composições que podem ser obtidas através do método sol-gel fazem com que ele possa ser empregado em diversos setores a fim de se obter novos materiais com propriedades melhoradas. A possibilidade de se modificar a superfície de um material através da aplicação de um revestimento torna o uso do sol-gel muito atrativo, fazendo com que a preparação de filmes finos seja um dos seus mais importantes usos (BRINKER; SCHERER, 1990; KARASIŃSKI, 2011; NASSAR *et al.*, 2002).

Uma importante característica do sol-gel é que antes da gelificação do sol ele é ideal para a preparação de filmes finos. Comparando-o com os demais métodos de revestimento, a mais importante vantagem do sol-gel é a possibilidade de um controle preciso sobre a microestrutura do filme formado, como a área de superficial, o volume e tamanho dos poros. Outra vantagem é o custo baixo do processo em relação a outras técnicas, uma vez que não é necessário um alto investimento em instalações tecnológicas, razão pela qual ele tem sido cada vez mais estudado e aplicado (BRINKER; SCHERER, 1990; FARDAD *et al.*, 1995; KARASIŃSKI, 2006; KESMEZ *et al.*, 2010).

Revestimentos antirreflexivos preparados a partir do método sol-gel já são estudados para aplicação em coletores solares, permitindo aumentar a eficácia do sistema através da redução de perdas por refletância (BAUTISTA; MORALES, 2003; YE *et al.*, 2011). Cálculos demonstram que a energia anual produzida em uma unidade de aquecimento solar, na qual a temperatura do fluido do coletor solar é de 100°C, pode ser aumentada em cerca de 20% com a aplicação de um revestimento antirreflexivo na superfície dos tubos de vidro do coletor solar (VICENTE *et al.*, 2011). Xu *et al.* (2013) relatam que na aplicação do processo sol-gel para a confecção de filmes antirreflexivos em coletores solares é necessário que, além de excelentes propriedades ópticas, as películas apresentem também boa resistência à abrasão, uma vez que elas estarão sujeitas a condições atmosféricas adversas.

O tipo de revestimento antirreflexivo mais simples é aquele constituído de uma única camada de revestimento no qual o índice de refração dele deve ser preferencialmente igual a raiz quadrada do produto entre o índice de refração do ar e do substrato (GLAUBITT; LÖBMANN, 2012; KESMEZ *et al.*, 2011; YE *et al.*, 2011). Revestimentos compostos de camadas múltiplas, formado por duas ou mais camadas com diferentes índices de refração

também podem ser confeccionados alcançando a propriedade antirreflexiva (BELLEVILLE, 2010).

Kesmez *et al.* (2011) citam que além do revestimento pelo processo sol-gel, a propriedade antirreflexiva em vidros também pode ser obtida através do ataque químico ao vidro. Ambos os métodos baseiam-se no princípio em que o índice de refração do vidro diminui com o aumento da porosidade. A utilização de produtos químicos para promover o ataque químico ao vidro requer o tratamento de águas residuais, de forma que este método tem se tornado inviável quando comparado com o sol-gel que, de acordo com a síntese utilizada, faz uso de produtos inofensivos para o meio ambiente, tais como água, etanol e sílica particulada.

Dentre as técnicas usadas na formação da camada antirreflexiva, em conjunto com o método sol-gel, como a deposição química de vapor, pulverização catódica (sputtering), dip-coating, spin-coating e spray-coating. O uso da técnica dip-coating para a deposição de revestimentos antirreflexivos em substratos vítreos tem se mostrado mais conveniente do que as demais técnicas, uma vez que é possível se controlar o tamanho, distribuição e volume dos poros do revestimento através da alteração de determinados parâmetros do processo sol-gel (BAUTISTA; MORALES, 2003; GUILLÉN *et al.*, 2001; KESMEZ *et al.*, 2011; PULKER, 1999).

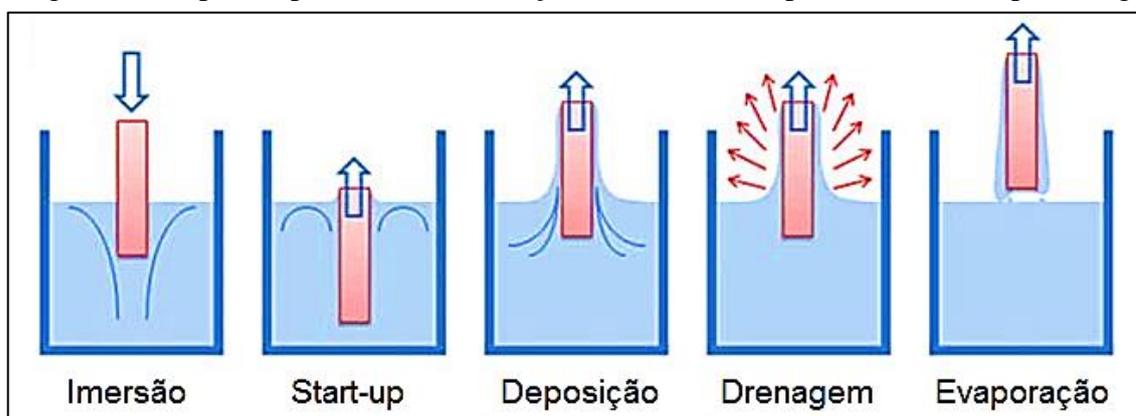
#### 2.2.4 A técnica do dip-coating

A técnica do dip-coating, aplicada ao método sol-gel, é muito empregada na produção de camadas antirreflexivas, especialmente quando se necessita do recobrimento de grandes áreas. Além disso, este processo possui a capacidade de revestir a superfície em ambos os lados do substrato simultaneamente, demonstrando-se muito útil para o revestimento de tubos de vidros (VICENTE *et al.*, 2011). Belleville (2010) relata que uma única camada antirreflexiva de sílica depositada sobre ambos os lados de um substrato vítreo permite alcançar um valor de transmitância de praticamente 100% em um único comprimento de onda. Considerando que o filme de sílica encontra-se isento de impurezas, não absorvendo, portanto energia dentro da faixa de comprimentos de onda do visível.

Segundo Brinker; Scherer (1990), o processo de revestimento por imersão dip-coating pode ser dividido em cinco etapas (Figura 9), sendo elas:

- 1<sup>a</sup>. Imersão: O substrato é imerso no sol a uma velocidade constante.
- 2<sup>a</sup>. *Start-up*: Inicia-se a retirada do substrato.
- 3<sup>a</sup>. Deposição: Ocorre a deposição de uma fina camada sobre o substrato ao mesmo tempo em que ele é puxado para cima a uma velocidade constante.
- 4<sup>a</sup>. Drenagem: O excesso de líquido vai escorrer a partir da superfície.
- 5<sup>a</sup>. Evaporação: O solvente evapora do líquido, formando uma camada fina. Para solventes voláteis, tais como álcoois, a evaporação começa durante os passos de deposição e de drenagem.

Figura 9 - Etapas do processo de confecção de filmes finos pela técnica do dip-coating



Fonte: Adaptado de RAUT *et al.*, 2011.

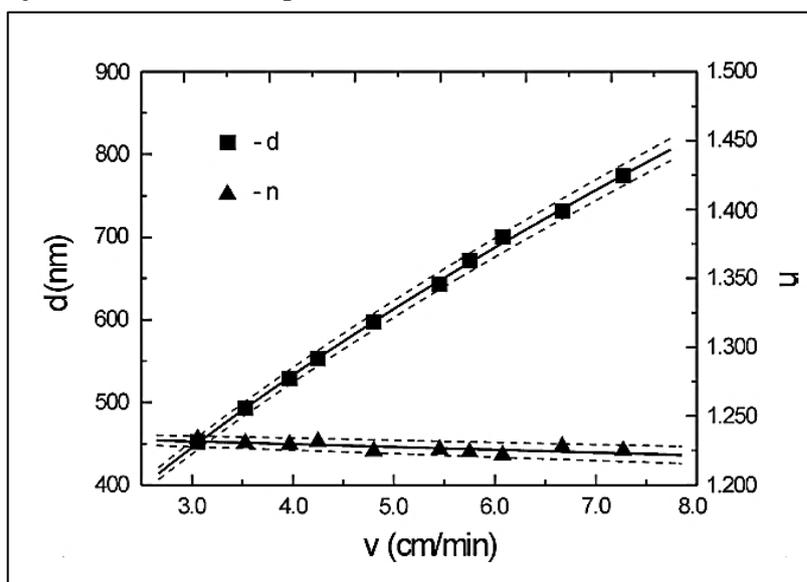
De acordo com Guillén *et al.* (2001), durante a etapa de deposição, o sol começa a sofrer transformações assim que entra em contato com a atmosfera. O solvente evapora e a água presente no ar começa a se difundir do ambiente para o filme, tornando-o cada vez mais concentrado em óxidos precursores e água. Com isso as reações químicas de polimerização tornam-se mais rápidas e a gelificação ocorre.

Na técnica do dip-coating a espessura do filme é diretamente proporcional à velocidade de retirada do substrato durante a etapa de deposição. Nessa etapa seis forças governam a espessura e o formato do filme, sendo elas: o arraste viscoso ascendente sobre o líquido pelo substrato em movimento, a força da gravidade, a força resultante da tensão superficial nos meniscos côncavos, a força inercial da camada limite de líquido ao entrar na região de deposição e o gradiente de tensão superficial (BRINKER; SCHERER, 1990; KESMEZ *et al.*, 2010).

As expressões que relacionam a espessura do filme com a velocidade de retirada do substrato dependem de a curvatura do menisco formado junto ao substrato ser afetada ou não. Quando a viscosidade do sol e a velocidade de retirada do substrato são suficientemente elevadas a ponto de se reduzir a curvatura do menisco, então a espessura do filme é dada pelo equilíbrio entre a força de arraste viscoso e a força da gravidade. Do contrário a espessura do filme será governada pela relação entre o arraste viscoso e a tensão superficial líquido-vapor (BRINKER; SCHERER, 1990; KARASIŃSKI *et al.*, 2011; KESMEZ *et al.*, 2010).

No trabalho desenvolvido por Karasiński *et al.* (2011) foram confeccionados filmes antirreflexivos a base sílica através do processo sol-gel, pela rota polimérica, e emprego da técnica dip-coating. Os autores verificaram experimentalmente que um aumento na velocidade de retirada do substrato leva a um aumento na espessura do filme (Figura 10). Eles observaram ainda que o aumento da espessura leva a uma ligeira redução no índice de refração. Os autores afirmam que esta dependência do índice de refração com a espessura do filme é típica de filmes obtidos a partir de sol poliméricos, uma vez que a elevada taxa de condensação dessa rota gera cadeias moleculares fracamente carregadas.

Figura 10 - Influência da velocidade de retirada do substrato ( $v$ ) na espessura ( $d$ ) e índice de refração ( $n$ ) de um filme poroso de sílica



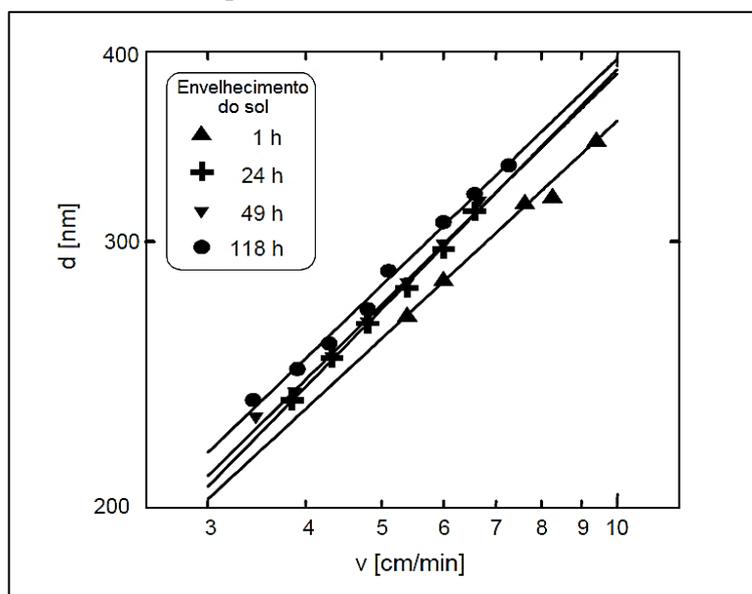
Fonte: KARASIŃSKI *et al.*, 2011.

Strawbridge e James (1986) apud Brinker e Scherer (1990) realizaram experimentos para verificar a relação entre a espessura dos revestimentos sobre substratos vítreos e a viscosidade de sol de sílica, catalisados por ácido, depositados a uma velocidade de 1 a 15 cm/min. Seus

estudos mostraram que, independentemente da velocidade utilizada, a espessura dos filmes aumentava com o aumento da viscosidade do sol. Esse aumento na viscosidade do sol ocorre naturalmente à medida que o sol envelhece em decorrência do estabelecimento de ligações entre as espécies moleculares presentes no sol (BRINKER; SCHERER, 1990).

Karasiński (2006) estudou a dependência da espessura de filmes obtidos pela técnica do dip-coating com a velocidade de retirada do substrato para sol de sílica, preparados pela rota polimérica, com diferentes tempos de envelhecimento (Figura 11). O autor verificou que, mesmo mantendo a velocidade de retirada do substrato, o aumento do tempo de envelhecimento do sol levava a um aumento na espessura dos filmes. O autor relata ainda que não foi observada qualquer influência do tempo de envelhecimento do sol sobre o índice de refração dos filmes produzidos, ficando os valores dos índices de refração entre 1,43 e 1,44.

Figura 11 - Dependência da espessura do filme ( $d$ ) com a velocidade de retirada do substrato ( $v$ ) para diferentes tempos de envelhecimento do sol de sílica



Fonte: Adaptado de KARASIŃSKI, 2006.

### 2.2.5 Evaporação e secagem dos filmes antirreflexivos

As propriedades físicas dos filmes confeccionados através do processo sol-gel são governadas pelos processos físicos e químicos durante a preparação do sol, condições de deposição do filme e processo de evaporação e secagem dos filmes (BAUTISTA; MORALES, 2003; BRINKER; SCHERER, 1990). No entanto as propriedades finais dos filmes só são

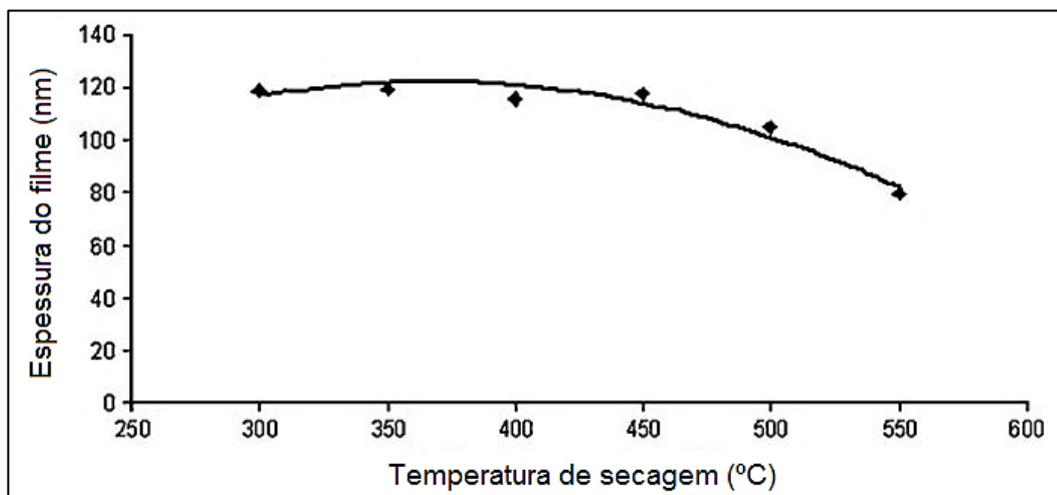
estabelecidas após as etapas de evaporação e secagem dos filmes antirreflexivos. É durante essas etapas que ocorre solidificação do revestimento e a remoção de produtos remanescentes das reações de hidrólise e condensação (GUILLÉN *et al.*, 2001; KARASIŃSKI, 2006; KARASIŃSKI *et al.*, 2011).

A etapa de evaporação é responsável pela solidificação do revestimento obtido pelo sol-gel. O fator mais significativo durante a evaporação é a taxa de difusão de vapor, que por sua vez, depende da movimentação de gás dentro de uma camada muito fina próxima a superfície do filme. Quanto maior o movimento de gás próximo a superfície, maior será a taxa de difusão de vapor e conseqüentemente mais rapidamente ocorrerá a evaporação do solvente através do processo de convecção (BRINKER; SCHERER, 1990; GUILLÉN *et al.*, 2001; PULKER, 1999).

Já a etapa de secagem tem o objetivo de aumentar a resistência à abrasão, adesão e dureza da película; e remover solventes, água e demais subprodutos dos poros do filme. Se o tratamento térmico for realizado a altas temperaturas (acima de 500°C) haverá o colapso da estrutura da sílica levando a densificação do material, que tem como consequência a diminuição da porosidade. Como a propriedade antirreflexiva do filme de sílica é em função de sua porosidade, uma redução na porosidade resulta na redução da propriedade antirreflexiva do revestimento e aumento do índice de refração (GUILLÉN *et al.*, 2001; HELSCH *et al.*, 2010; KARASIŃSKI *et al.*, 2011; KESMEZ *et al.*, 2010; VICENTE *et al.*, 2009).

Em um estudo realizado sobre a deposição de filmes antirreflexivos constituídos de sílica em substratos vítreos, utilizando a técnica de dip-coating, Kesmez *et al.* (2010) verificaram que o aumento na temperatura de secagem dos filmes, até 500°C, leva a um aumento da transmitância. A partir desta temperatura os autores observaram que a transmitância dos filmes volta a reduzir, e associaram esta redução da transmitância à redução na espessura dos filmes devido a sinterização das partículas de SiO<sub>2</sub>. Na figura 12 apresenta um gráfico onde Kesmez *et al.* (2010) associam a dependência da espessura de filme um filme de sílica em função da temperatura de secagem adotada.

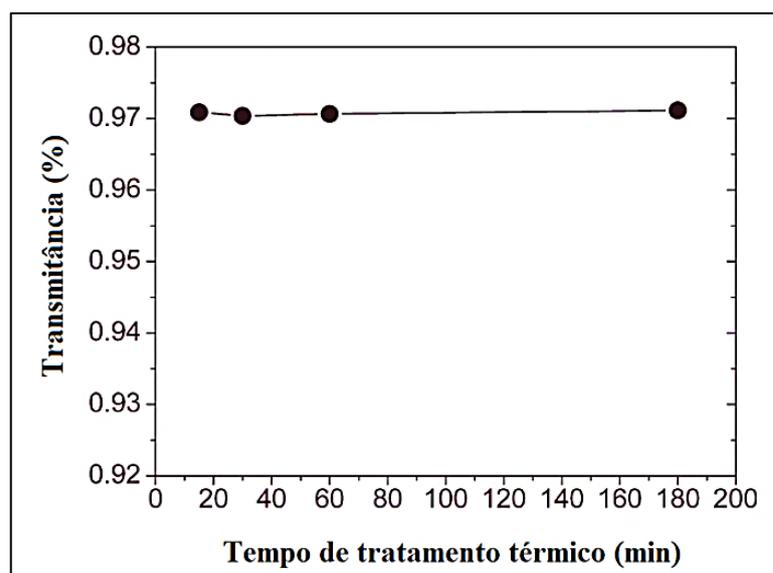
Figura 12 - Dependência da espessura do filme de sílica com a temperatura de secagem, para uma velocidade de retirada do substrato de 10 cm/min



Fonte: Adaptado de KESMEZ *et al.*, 2010.

Vicente *et al.* (2009) estudaram a relação do tempo durante o tratamento térmico na transmitância dos filmes de sílica (Figura 13). Os autores verificaram que não houve grande variação da transmitância com o aumento do tempo de tratamento térmico. De acordo com eles, a uma temperatura de 500°C, apenas 15 minutos já são suficientes para alcançar boas propriedades ópticas, como uma transmitância de 97%.

Figura 13 - Transmitância dos filmes antirreflexivos tratados a 500°C em função do tempo de tratamento térmico



Fonte: Adaptado de Vicente *et al.*, 2009.

### 2.3 Revestimento antirreflexivo à base de sílica para substratos vítreos

Espera-se que um revestimento antirreflexivo destinado a coletores solares possua como requisitos mínimos uma elevada transmitância, boas propriedades mecânicas além de facilidade durante a etapa de confecção do filme. Para se aumentar a transmitância de um substrato vítreo é necessário que seu revestimento seja suficientemente poroso tendo assim um baixo índice de refração. Dessa forma, é fundamental a escolha adequada do material que irá compor a camada antirreflexiva. Os óxidos de silício ( $\text{SiO}_2$ ), alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e titânio ( $\text{TiO}_2$ ) são os mais utilizados como revestimentos antirreflexivos. (BAUTISTA; MORALES, 2003; GLAUBITT; LÖBMANN, 2012; VICENTE *et al.*, 2009).

Em geral, a sílica é o material mais utilizado na confecção de revestimentos antirreflexivos. A estrutura porosa obtida no filme de sílica permite que o índice de refração da camada seja o adequado, alcançando-se a propriedade antirreflexiva (VICENTE *et al.*, 2011). Estudos relativos à utilização de sílica na confecção de revestimentos antirreflexivos datam desde 1949. Por tratar-se de um procedimento um pouco mais complexo, a tecnologia utilizada na confecção de revestimentos antirreflexivos necessitou de mais de meio século após a primeira patente para o desenvolvimento de processos que lograssem êxito no atendimento aos requisitos de comercialização e aplicação prática (GLAUBITT; LÖBMANN, 2012).

Muitos dos estudos indicam o uso da sílica porosa para a obtenção de filmes antirreflexivos em substratos vítreos graças à sua estabilidade ambiental e durabilidade. Para seu uso é necessário, no entanto, um controle do tamanho e volume dos poros para se ajustar o índice de refração do filme de sílica (KESMEZ *et al.*, 2011; VICENTE *et al.*, 2009). Para os vidros comuns, que possuem um índice de refração ( $n$ ) em torno de 1,518, o óxido de silício ( $n_{\text{Si}} \approx 1,45$ ) pode ser aplicado na forma de um filme com porosidade de apenas 50%, alcançando-se um índice de refração próximo ao índice de refração do ar ( $n_{\text{ar}} \approx 1,0$ ) (GLAUBITT; LÖBMANN, 2012; KARASIŃSKI *et al.*, 2011; VICENTE *et al.*, 2009; VICENTE *et al.*, 2011).

A sílica é considerada um polímero inorgânico constituído de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície. Sua fase mineral é sempre sílica amorfa, com diferentes graus de hidratação, sendo representada por  $\text{SiO}_{2-n}\text{H}_2\text{O}$ , onde  $n$  representa seu grau de hidratação. A sílica amorfa pode ser obtida utilizando-se o método sol-

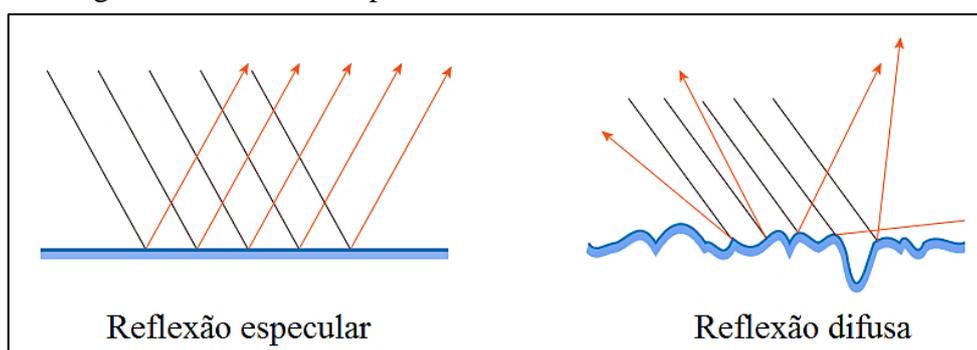
gel, a partir de precursores alcóxidos como tetrametilortossilicato (TMOS) ou tetraetilortossilicato (TEOS), dentre os quais o mais comum é o TEOS (AIROLDI; FARIAS, 2004; BRINKER; SCHERER, 1990; KESMEZ *et al.*, 2011,; NASSAR *et al.*, 2002).

### 2.3.1 Propriedades ópticas dos revestimentos antirreflexivos

As propriedades ópticas de um material são decorrentes da sua resposta a exposição a uma radiação eletromagnética. Quando a luz atravessa dois meios diferentes, uma parcela da radiação luminosa será transmitida (materiais transparentes) e refratada através do meio, uma parcela será absorvida e outra parcela será refletida na interface entre os dois meios (BAUTISTA; MORALES, 2003; CALLISTER JUNIOR, 2013; HALLIDAY *et al.*, 2009).

Para uma superfície ideal, perfeitamente lisa, a parcela de luz refletida terá ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência, havendo uma reflexão especular. Para superfícies reais, com irregularidades superficiais, o feixe de raios paralelos que se propagam no meio incidente (ar) sofrem reflexão difusa e retornam ao meio incidente perdendo seu paralelismo, espalhando-se em todas as direções, neste caso há uma reflexão difusa. Na figura 14 encontra-se esquema representando a reflexão especular e reflexão difusa de um feixe de luz. (COURROL; PRETO, 2011; GALLAS; DAHMEN, 2009; HALLIDAY *et al.*, 2009).

Figura 14 - Reflexão especular e reflexão difusa de um feixe de luz

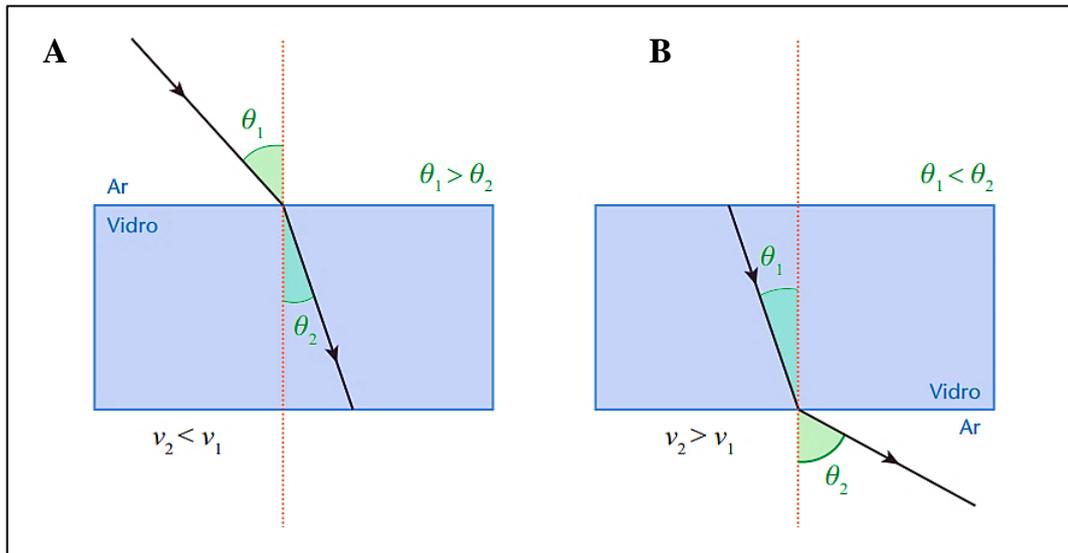


Fonte: Adaptado de GALLAS; DAHMEN, 2009.

Quanto uma onda luminosa é transmitida de um meio para outro ela sofre uma mudança na sua direção devido às diferenças nas propriedades ópticas dos dois meios, e diz-se então que o raio sofre refração. Quando a luz se propaga de um meio no qual a sua velocidade é elevada, para um meio no qual sua velocidade é mais baixa, o ângulo de refração  $\theta_2$  é menor do que o

ângulo de incidência  $\theta_1$  (Figura 15-A). Quando o raio incide a partir de um meio onde sua velocidade de propagação é menor, para um meio cuja velocidade é maior,  $\theta_2$  será maior que  $\theta_1$  (Figura 15-B) GALLAS; DAHMEN, 2009; HALLIDAY *et al.*, 2009).

Figura 15 - Refração de uma onda ao ser transmitida através de um vidro



Fonte: Adaptado de GALLAS; DAHMEN, 2009.

Tanto a reflexão quanto a refração são causadas pela diferença entre o índice de refração do meio incidente e do material. O índice de refração de um material é dado pela relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio em questão. Isso significa que quando um comprimento de onda atravessa uma superfície com diferentes índices de refração ele sofrerá uma mudança de velocidade. Essa mudança de velocidade pode levar a mudança de fase da onda e afetar a forma como as ondas se interferem ao atingirem em um ponto em comum. Quando um feixe de luz reflete em um meio cujo índice de refração é maior que o índice de refração do meio incidente, haverá uma mudança de fase ( $\pi$ ) nesta onda. Do contrário, se a reflexão ocorre num meio com índice de refração menor que o índice de refração incidente então não ocorrerá a mudança de fase (0) da onda (COURROL; PRETO, 2011; GALLAS; DAHMEN, 2009; HALLIDAY *et al.*, 2009; PULKER, 1999).

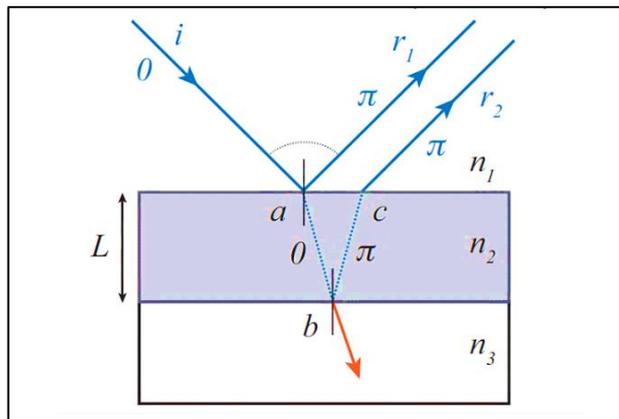
A mudança de fase de uma onda também é influenciada devido à diferença da distância percorrida dentro de um material. Imaginem-se duas ondas que se encontram inicialmente em fase e percorrem dois caminhos diferentes, tal que a diferença entre as distâncias percorridas é  $\Delta L$ . Quando o valor de  $\Delta L$  é um múltiplo inteiro do comprimento de onda incidente as duas ondas chegaram a um ponto em comum exatamente em fase, e a interferência nesse ponto

será totalmente construtiva. Por outro lado, se o valor de  $\Delta L$  for um múltiplo da metade do comprimento de onda incidente, as ondas chegaram ao um ponto em comum com uma diferença de fase de exatamente meio comprimento de onda, e a interferência será totalmente destrutiva (GALLAS; DAHMEN, 2009; HALLIDAY *et al.*, 2009).

Dessa forma a deposição de um filme sobre a superfície de um substrato pode levar a uma incidência construtiva ou destrutiva do feixe de luz refletido. Para saber se a interferência será construtiva ou destrutiva duas considerações devem ser feitas. Primeiro, se a diferença nos valores de índice de refração causa a inversão de fase na reflexão. Segundo, se o filme possui espessura suficiente para provocar a inversão de fase da onda (GALLAS; DAHMEN, 2009; HALLIDAY *et al.*, 2009).

A figura 16 apresenta o comportamento de uma onda um sistema constituído de ar ( $n_1$ ), filme ( $n_2$ ) e substrato ( $n_3$ ), com  $n_1 < n_2 < n_3$ , onde a espessura do filme é muito menor que o comprimento de onda incidente ( $L \ll \lambda$ ) e pode ser desconsiderada.

Figura 16 - Interferência construtiva de uma onda refletida na superfície de um filme



Fonte: GALLAS; DAHMEN, 2009.

Quando o raio incidente ( $i$ ) atinge o ponto “ $a$ ”, a fração de luz que é refratada para o filme não sofre mudança de fase ( $0$ ), enquanto que temos uma inversão de fase ( $\pi$ ) para a fração de luz que é refletida ( $r_1$ ), pois  $n_2 > n_1$ . Ao atingir o ponto “ $b$ ” parte da onda será refratada para o substrato sem sofrer mudança de fase ( $0$ ), enquanto que a fração de luz refletida de volta ao filme sofrerá uma mudança de fase ( $\pi$ ), pois  $n_3 > n_2$ . O feixe de luz refletido em “ $b$ ”, ao alcançar o ponto “ $c$ ” terá uma parcela novamente refletida no filme sem mudança e fase ( $\pi$ ) e outra parcela refratada para o ar ( $r_2$ ), também sem mudança de fase ( $\pi$ ), pois  $n_2 > n_1$ . Observa-

se que os feixes de luz que deixam o filme estão em fase, havendo, portanto uma interferência construtiva. Dessa forma, para sistemas constituídos de um único filme no qual a espessura do filme é muito menor que o comprimento de onda incidente ( $L \ll \lambda$ ) e a relação entre os índices de refração seja  $n_1 < n_2 < n_3$  haverá sempre uma interferência construtiva da reflexão da luz na superfície (GALLAS; DAHMEN, 2009; HALLIDAY *et al.*, 2009).

Considerando agora o comportamento de uma onda num sistema constituído de ar ( $n_1$ ), filme ( $n_2$ ) e substrato ( $n_3$ ), com  $n_1 < n_2 < n_3$ , no qual o filme tem uma espessura que não pode ser desconsiderada e que possa interferir na mudança de fase da onda. Para que seja mantida a interferência construtiva da onda refletida a distância percorrida no filme deve ser diretamente proporcional a um múltiplo inteiro do comprimento de onda dividido pelo índice de refração do meio, conforme mostrado na equação 5 (GALLAS; DAHMEN, 2009; HALLIDAY *et al.*, 2009).

$$2L = M \frac{\lambda}{n_2} \quad (5)$$

Onde:  $L$  = Espessura do filme;

$M$  = Número de fase da onda;

$\lambda$  = Comprimento de onda;

$n_2$  = Índice de refração do filme.

Para que a interferência da onda refletida seja destrutiva então a distância percorrida no filme deve ser diretamente proporcional a um múltiplo semi-inteiro do comprimento de onda dividido pelo índice de refração do meio (Equação 6). Dessa forma a crista da onda refletida em  $r_1$  irá encontrar com o vale da onda refletida em  $r_2$ , uma anula a outra e tem-se a interferência destrutiva (Figura 17) (GALLAS; DAHMEN, 2009; HALLIDAY *et al.*, 2009).

$$2L = \left(M + \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda}{n_2} \quad (6)$$

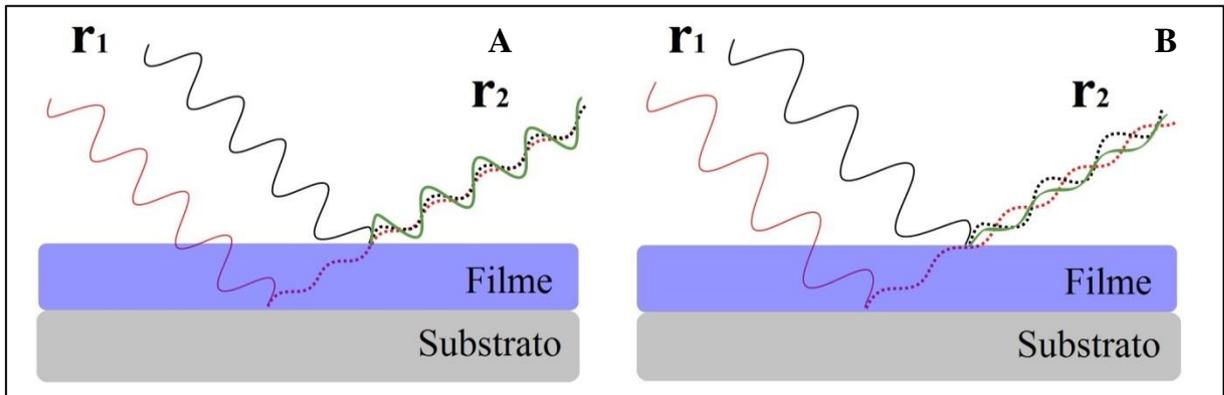
Onde:  $L$  = Espessura do filme;

$M$  = Número de fase da onda;

$\lambda$  = Comprimento de onda;

$n_2$  = Índice de refração do filme.

Figura 17 - Interferência construtiva e destrutiva de uma onda refletida



Fonte: Adaptado de GALLAS; DAHMEN, 2009.

Ou seja, através da deposição de um filme com índice de refração e espessura controlados é possível provocar uma mudança de fase na onda, reduzindo a reflexão da superfície para certo intervalo de comprimentos de onda. Para a aplicação solar, um filme antirreflexivo deverá, além de reduzir a reflexão da luz na superfície, maximizar a transmissão da luz do sol através do meio. Para isso os filmes devem ser confeccionados de forma que a fração de luz refletida sofra uma interferência destrutiva e a fração de luz transmitida sofra uma interferência construtiva (BAUTISTA; MORALES, 2003; YE *et al.*, 2013).

O filme antirreflexivo deverá possuir um índice de refração intermediário ao índice de refração do ar e do substrato. E para que a reflexão de uma superfície seja a menor possível, o índice de refração deve ser igual à raiz quadrada do produto entre o índice de refração do ar e o índice de refração do substrato, conforme equação 7 (GLAUBITT; LÖBMANN, 2012; KESMEZ *et al.*, 2011; YE *et al.*, 2011).

$$n_{filme} = \sqrt{n_{ar} \times n_{sub}} \quad (7)$$

Onde:  $n_{filme}$  = Índice de refração do filme;

$n_{ar}$  = Índice de refração do ar;

$n_{sub}$  = Índice de refração do substrato;

Para a completa anulação da reflexão em um dado comprimento de onda a espessura do filme também deve ser controlada de forma que o produto entre o índice de refração do filme e sua espessura seja igual a um quarto do comprimento de onda (Equação 8) (GLAUBITT; LÖBMANN, 2012; KESMEZ *et al.*, 2011; YE *et al.*, 2011).

$$L \times n_{filme} = \frac{1}{4} \lambda \quad (8)$$

Onde:  $n_{filme}$  = Índice de refração do filme;

$L$  = Espessura do filme;

$\lambda$  = Comprimento de onda.

### 2.3.2 Durabilidade dos revestimentos antirreflexivos

A viabilidade econômica de sistemas termossolares está fortemente ligada à manutenção de um desempenho adequado e uma garantia de tempos de vida estendidos, de forma que a durabilidade dos filmes antirreflexivos é fundamental. Sabe-se que a transmitância dos revestimentos antirreflexivos à base de sílica porosa diminui com seu tempo de uso, o que os torna menos atrativos comercialmente (VICENTE *et al.*, 2009).

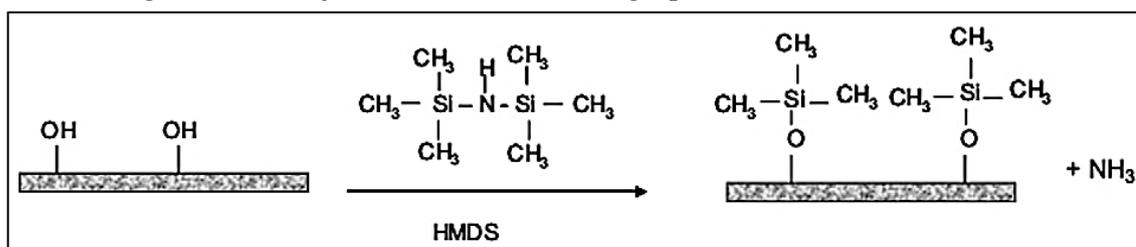
A causa desta deterioração em geral tem sido atribuída à adsorção de contaminantes transportados pelo ar e umidade, que impregna os poros da película levando a um aumento no índice de refração. Outro ponto negativo quanto a adsorção de água pelo filme é que a água absorve energia na faixa solar para vibrar e com isso pode ser centro absorvedor de energia, levando às perdas na transmissão (VICENTE *et al.*, 2009; VICENTE *et al.*, 2011; YE *et al.*, 2011). Além disso, tem sido relatado que, esta adsorção degrada não apenas as propriedades ópticas, mas também as propriedades elétricas dos filmes de sílica (VICENTE *et al.*, 2009).

Esta adsorção é produzida pela grande quantidade de grupos silanóis (Si-OH) residuais que não sofreram condensação na superfície do filme, de forma que a modificação química da superfície do revestimento minimizaria esta adsorção (VICENTE *et al.*, 2009; VICENTE *et al.*, 2011; YE *et al.*, 2011). A troca dos grupos hidroxila ativos por um grupo organosilil inertes, em um processo denominado sililação, seria suficiente para se reduzir a reatividade do filme e torná-lo hidrofóbico. O agente sililante age como um intermediário capaz de promover uma ligação covalente de um material orgânico ou inorgânico a uma superfície mineral, obtendo-se com isso as vantagens da presença de grupos não reativos em um substrato insolúvel (AIROLDI; FARIAS, 2004; VICENTE *et al.*, 2011).

Estudos mostraram que o hexametildissilazano (HMDS) é o agente modificador de superfície eficaz no processo de sililação, já sendo bastante utilizado na indústria de semicondutores. O

uso do HMDS promove a substituição dos grupos silanóis presentes na superfície do revestimento por grupos siloxanos ( $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ) inertes (VICENTE *et al.*, 2009; VICENTE *et al.*, 2011; YE *et al.*, 2011). Na figura 18 encontra-se esquematizada a reação entre o HMDS e os grupos silanóis na superfície do filme de sílica.

Figura 18 - Reação entre o HMDS e os grupos silanol do filme de sílica



Fonte: VICENTE *et al.*, 2011.

Vicente *et al.* (2009) afirmam que o tratamento químico da superfície do filme de sílica com HMDS melhorou a capacidade de autolimpeza da superfície evitando reduções na eficiência do dispositivo de energia solar. Os autores relatam terem sido alcançados valores de transmissão solar superiores a 96% e que as propriedades ópticas permaneceram praticamente inalteradas mesmo após 14 meses de exposição ao ar livre.

Materiais que apresentem superfícies denominadas autolimpantes são muito bem vistos no âmbito científico e comercial uma vez que as contaminações sólidas se encontram fracamente ligadas à superfície sendo facilmente removidas por gotículas de água (GLAUBITT; LÖBMANN, 2012). A autolimpeza citada por Vicente *et al.* (2009) deve-se à capacidade do HMDS de tornar a superfície hidrofóbica, facilitando assim que a gota de água role sobre a superfície e levar consigo as sujidades. Em se tratando de materiais que necessitem de boas propriedades ópticas o aumento da hidrofobicidade da superfície é muito atrativo, pois reduz as sujidades na superfície melhorando seu desempenho óptico (VICENTE *et al.*, 2011).

Tanto superfícies hidrofílicas quanto as hidrofóbicas sofrem influência da composição química e rugosidade superficial. No caso de superfícies superhidrofóbicas (ângulos de contato maiores que  $150^\circ$ ) o Efeito Lotus confere à superfície a capacidades de limpeza, pois a água quando em contato arrasta consigo partículas. Uma forma de se aumentar o ângulo de contato é através da adição de compostos químicos de baixa energia superficial (método

químico) à superfície, como no caso da modificação superficial do filme de sílica com o uso do HMDS (CHEN *et al.*, 2009).

Em seu estudo Vicente *et al.* (2011) conseguiram aumentar de 25° até 105° o ângulo de contato de filmes de sílica antirreflexiva após o tratamento da superfície com HMDS puro. Apesar do êxito no aumento da hidrofobicidade da superfície os autores relatam que após o tratamento com HMDS a transmitância do filme teve uma pequena redução de 97% para 96,2%. Esta redução na transmitância está relacionada a um aumento no índice de refração, uma vez que, para comprimentos de onda de 700 nm, verificou-se um aumento no índice de refração de 1,27 para 1,32 após o tratamento.

Ye *et al.* (2011) também submeteram o revestimento antirreflexivo de sílica ao tratamento com HMDS a fim de se aumentar sua hidrofobicidade. Os autores utilizaram uma solução de HMDS em hexano e verificaram que a concentração de 16% de HMDS proporcionou um ângulo de contato de 72,5°. Após a exposição às intempéries durante 60 dias os ensaios de transmitância mostraram uma redução de 98,5% para 96,0% na transmitância máxima para comprimentos de onda de 600 nm dos filmes que não foram tratados com HMDS, enquanto que os filmes submetidos ao tratamento tiveram uma redução insignificante na transmitância de 98,5% para aproximadamente 98,3%.

O aumento do ângulo de contato também pode ser obtido através do aumento na rugosidade superficial (método físico). Chen *et al.* (2009, p. 8641) relatam que quando a rugosidade da superfície foi aumentada, as superfícies hidrofílicas tornaram-se mais hidrofílicas, obtendo-se superfícies superhidrofílicas. De forma semelhante, as superfícies hidrofóbicas tornaram-se mais hidrofóbicas após um aumento da rugosidade superficial, obtendo-se superfícies superhidrofóbicas.

### 2.3.3 Agente formador de poros

A porosidade final do filme de sílica dependerá tanto da natureza da rede do gel de sílica quanto do colapso de sua estrutura devido a tensões capilares durante a etapa de secagem. Através de sols poliméricos, catalisados por ácidos, é possível se obter filmes com porosidade de até 10%, enquanto que, com sol coloidais, catalisados por bases, pode-se alcançar até 25% de porosidade (KARASIŃSKI *et al.*, 2011). Bautista e Morales (2003) relatam que, embora

seja possível alcançar porosidades mais elevadas através de sol coloidais, eles não possuem propriedades mecânicas adequadas que permitam o manuseio e limpeza do vidro.

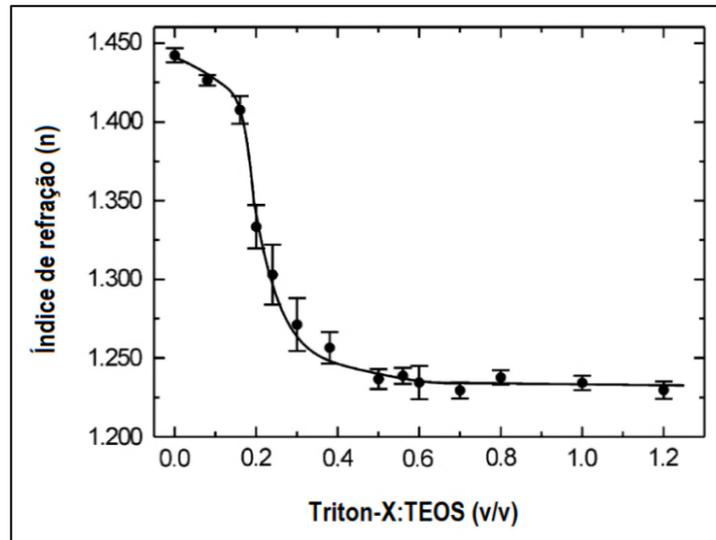
Alternativas para obtenção de porosidades mais elevadas é realização de secagem supercrítica do filme ou a adição de um agente surfactante ao sol de sílica. Na secagem supercrítica podem ser obtidos filmes com porosidade superior a 85%, no entanto, este é um processo caro e perigoso (KARASIŃSKI *et al.*, 2011). Na adição de um agente surfactante este irá atuar como um agente formador de poros, dando origem a micelas esféricas que após a secagem e remoção do surfactante formará poros (BAUTISTA; MORALES, 2003). A porosidade final do filme de sílica dependerá tanto da quantidade de surfactante adicionado ao sol quanto da temperatura de secagem do filme, uma vez que na etapa de secagem as propriedades finais dos filmes estão se estabelecendo (KARASIŃSKI *et al.*, 2011).

Outra vantagem da adição de um agente surfactante ao sol é a diminuição da tensão superficial entre o sol e o substrato vítreo, melhorando a adesão das partículas de sílica ao substrato. Ele também aumenta a homogeneidade do sol e diminui as tensões internas durante a etapa de polimerização das cadeias de sílica (KARASIŃSKI *et al.*, 2011). Uma desvantagem de seu uso é o aumento da viscosidade do sol, o que afeta a espessura do revestimento (BAUTISTA; MORALES, 2003; KARASIŃSKI *et al.*, 2011).

O Triton-X 100 é um agente surfactante não iônico frequentemente utilizado quando se deseja aumentar a estrutura porosa do filme de sílica. (BAUTISTA; MORALES, 2003; KARASIŃSKI *et al.*, 2011). Bautista e Morales (2003) afirmam que, uma única camada de sílica porosa com Triton-X é suficiente pra promover uma redução considerável da reflexão da luz, além de possuir boas propriedades mecânicas.

Karasiński *et al.* (2011) estudaram a influência da concentração de Triton-X 100 no sol sobre o índice de refração de um filme de sílica com velocidade de deposição de 4,0 cm/min e tratamento térmico a 500°C por 30 minutos (Figura 19). De acordo com os autores, o índice de refração diminui à medida que se aumenta o teor de Triton-X até que a razão volumétrica Triton-X:TEOS chegue a 0,5. Para concentrações superiores o índice de refração se mantém aproximadamente constante.

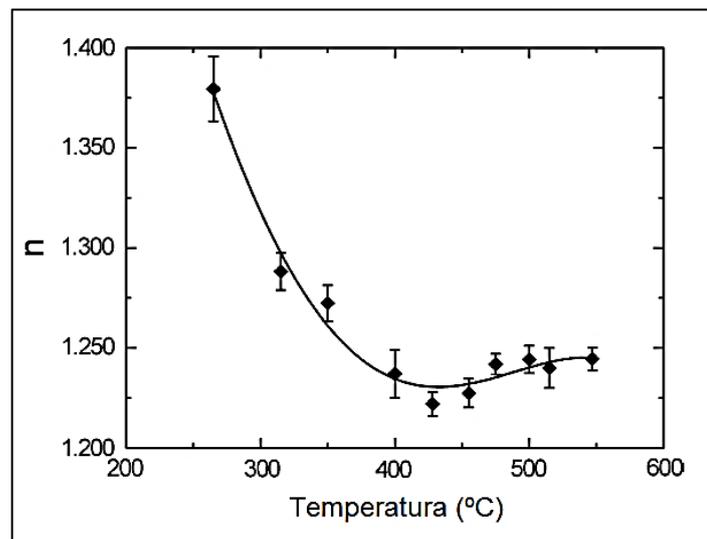
Figura 19 - Índice de refração versus concentração de Triton-X 100



Fonte: Adaptado de KARASIŃSKI *et al.*, 2011.

Karasiński *et al.* (2011) estudaram também a temperatura adequada para a remoção completa do Triton-X e solventes sem que haja o colapso da estrutura porosa do filme (Figura 20). Para isso os autores relacionaram o índice de refração com a temperatura do tratamento térmico. Eles verificaram que o índice de refração dos filmes caiu até alcançar um valor mínimo à temperatura de 425°C, indicando que a esta temperatura houve a completa remoção de Triton-X e solventes dos poros dos filmes. A partir desta temperatura o índice de refração dos filmes volta a subir, indicando haver uma redução da porosidade devido à sinterização do filme.

Figura 20 - Influência da temperatura durante o tratamento térmico no índice de refração mediante a remoção de Triton-X e solventes dos poros dos filmes



Fonte: Adaptado de KARASIŃSKI *et al.*, 2011.

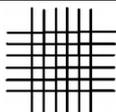
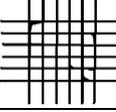
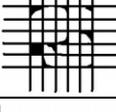
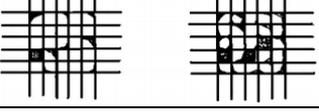
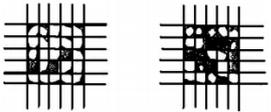
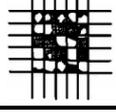
## 2.4 Técnicas de caracterização

A seguir são apresentadas as técnicas utilizadas na caracterização dos filmes antirreflexivos.

### 2.4.1 Aderência com fita

O ensaio de aderência através do teste de fita é utilizado na avaliação qualitativa da adesão do revestimento ao substrato. O método baseia-se na norma ASTM D3359-09 (2010), *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test* - Métodos de teste padrão para medir a adesão por teste de fita. O teste consiste em fazer cortes cruzados equidistantes com um sistema de lâminas paralelas e aplicar uma fita adesiva padrão, que após compressão é retirada. A determinação da aderência do filme é avaliada de forma visual comparando a quantidade de revestimento desprendida com uma escala que permitirá classificar a adesão dentro de um nível de adesão estabelecido pela norma, conforme tabela 1 (ASTM D3359-09, 2010; BECHI, 2009; XIN *et al.*, 2013).

Tabela 1 - Classificação da aderência em função da porcentagem de área removida

Classificação	Porcentagem de área removida	Aparência da superfície
5B	0%	
4B	< 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	> 65%	

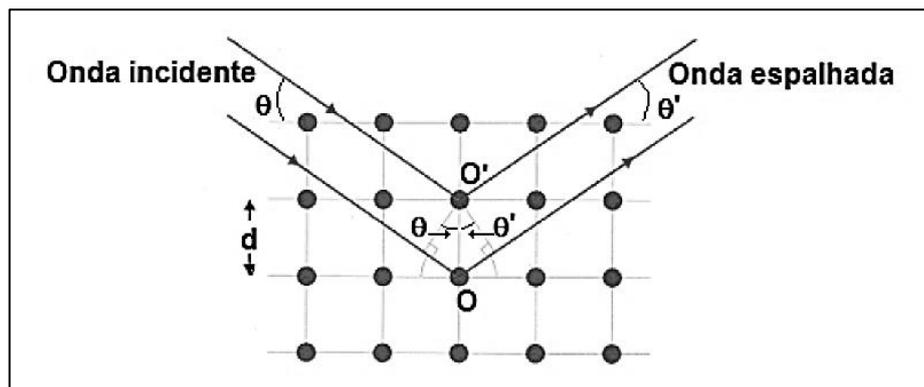
Fonte: Adaptado de ASTM D3359-09, 2010.

### 2.4.2 Difratometria de raios X

Segundo Albers *et al.* (2002) a difratometria de raios X (DRX) é a técnica de caracterização de materiais mais indicada para a determinação das fases cristalinas de materiais cerâmicos. Nessa técnica, um feixe de radiação monocromática incide sobre a amostra e é difratado de acordo com os parâmetros de rede da amostra. A estrutura cristalina do material é determinada a partir de ângulos pelos quais os raios X são difratados, já a composição atômica e empacotamento atômico dos planos são determinados pela intensidade dessa radiação difratada (ALVES, 2005).

O fenômeno que ocorre na difração de raios X (DRX) é explicado supondo que as ondas de raios X são espalhadas por átomos individuais, dispostos ao longo da rede cristalina. As ondas que estão em fase interferem de maneira construtiva e difratam pela rede cristalina do material, trazendo informações sobre a orientação cristalográfica e o tamanho dos cristalitos da amostra. Dentre as vantagens do uso da técnica de difração de raios X, Albers *et al.* (2002) destacam a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

Figura 21 - Diagrama mostrando a interferência construtiva de raios X



Fonte: MAMANI, 2009.

Para que as ondas interfiram construtivamente é necessário que a Lei de Bragg seja atendida (Equação 9), uma vez que esta estabelece relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (Figura 21) (ALBERS *et al.*, 2002; MAMANI, 2009; NECKEL, 2009).

$$a. \lambda_x = 2.l. \text{sen } \theta_f \quad (9)$$

Onde:  $a$  = Ordem de reflexão (número inteiro);

$\lambda_x$  = Comprimento de onda dos raios X incidentes;

$l$  = Distância interplanar;

$\theta_f$  = Ângulo de difração.

Esta lei estabelece que para um dado comprimento de onda da radiação X incidente, o raio espalhado emergirá apenas em ângulos para os quais esta condição é satisfeita. Então, cada pico de difração é produzido por um certo conjunto de planos que satisfaça esta condição, permitindo a identificação do composto cristalino formado (MAMANI, 2009).

Dentre as vantagens do uso da técnica de difração de raios X Albers *et al.* (2002) destacam a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

### 2.4.3 Dureza a lápis

O ensaio de dureza a lápis é um método qualitativo para se avaliar a dureza de um revestimento. O teste é realizado com um conjunto de lápis especiais iniciando-se pelo mais duro que determina a dureza zero seguindo a escala até o lápis onde se obtém a marcado grafite do lápis no filme. A amostra é colocada sobre uma superfície horizontal firme e o lápis é posicionado em um ângulo de 45° com a superfície, em seguida ele é empurrando no sentido contrário ao operador. A dureza do filme é dada pelo lápis de menor dureza que não deixa marca de grafite no filme (ASTM D3363-05, 2011; BECHI, 2009; XIN *et al.*, 2013).

O aparelho para teste de dureza a lápis comumente utilizado é o *Wolff-Wilborn*. Ele baseia-se em 14 níveis de durezas diferentes de lápis (de 6B a 6H) que marcam ou não uma superfície revestida. O uso do aparelho proporciona uma pressão constante num ângulo fixo (45°), o que garante a repetitividade do método. Ele encontra-se disponível em 2 modelos; o modelo Americano, com 3,0 N na ponta do lápis, e o modelo Europeu, com 7,5 N na ponta do lápis (ERICHSEN, 2015).

#### 2.4.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X

A espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica não destrutiva na qual uma fonte de radiação de elevada energia (radiação X) provoca a excitação dos átomos da substância analisada. É uma técnica capaz de realizar uma análise qualitativa da amostra através da identificação dos elementos químicos presentes, bem como estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente na amostra (OLIVEIRA, 2011).

A análise por FRX baseia-se no fato de que cada elemento químico emite radiações características quando submetido a uma excitação adequada. Para isso a amostra é irradiada com elétrons, prótons, raios X ou gama com energias apropriadas. Esta radiação incidente interage com a amostra, podendo ocorrer absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética. É então detectada a emissão de radiações eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda na faixa de 0,003 a 3 nm, característicos, produzidos pelo fenômeno fotoelétrico (OLIVEIRA, 2011; SANTOS *et al.*, 2013).

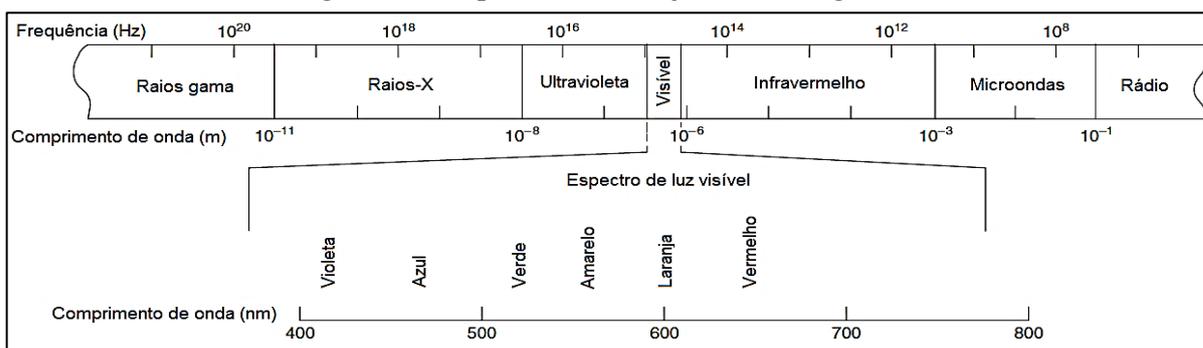
A emissão de radiações eletromagnéticas ocorre, pois quando os elétrons da camada mais interna do átomo interagem com fótons com energia na região dos raios X há a foto ejeção desses elétrons criando-se uma vacância. Imediatamente após a transição eletrônica, para que o átomo se torne novamente estável, há o preenchimento das vagas eletrônicas por elétrons das camadas mais próximas. Como resultado, tem-se um excesso de energia no processo, que é manifestado na forma de emissão de raios X característicos de cada átomo presente na amostra (OLIVEIRA, 2011; SANTOS *et al.*, 2013).

Embora se trate de uma técnica muito versátil que pode ser aplicada em diversas amostras, simples e de baixo custo, a FRX possui algumas limitações como a baixa sensibilidade analítica na identificação de elementos com número atômico baixo. Em princípio, o elemento mais leve que pode ser analisado é o berílio ( $Z = 4$ ), mas devido às limitações instrumentais e o baixo rendimento de raios X para os elementos leves, muitas vezes é difícil de quantificar elementos mais leves do que o sódio ( $Z = 11$ ). Além disso, ela possui baixo poder de penetração e é severamente atenuada se o feixe passa através do ar em qualquer distância (OLIVEIRA, 2011; SANTOS *et al.*, 2013).

#### 2.4.5 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

As técnicas espectroscópicas utilizam a radiação eletromagnética para a caracterização de vários materiais. Através delas é possível obter informações sobre os tipos de ligações entre os átomos, a vizinhança atômica, a presença e concentração de substâncias nas amostras, presença de grupos funcionais, etc. (LEITE; PRADO, 2012). A radiação eletromagnética pode ser descrita como uma onda com propriedades como comprimento de onda, frequência, velocidade e amplitude. O conjunto de ondas eletromagnéticas de todas as frequências possíveis é denominado espectro de radiação eletromagnética (Figura 22). A luz visível situa-se entre 380 e 780 nm e representa apenas uma pequena fração do espectro eletromagnético (HARRIS, 2010; SKOOG *et al.* 2006).

Figura 22 - Espectro de radiação eletromagnética



Fonte: Adaptado de HARRIS, 2010.

Um espectrofotômetro é um instrumento utilizado para medir a transmitância, refletância ou absorvância de uma amostra em função do comprimento de onda da radiação eletromagnética. Neste equipamento um feixe de luz de comprimento de onda previamente determinado incide sobre amostra, obtendo-se o valor de transmitância, absorvância ou refletância do material para aquele comprimento de onda (OWEN, 2000).

Empregada a mais de 50 anos, a espectroscopia molecular na região ultravioleta-visível (UV-Vis) vem sendo utilizada na quantificação de inúmeros materiais orgânicos e inorgânicos. Esta técnica fundamenta-se nas medidas de absorção, reflexão ou transmissão de substâncias que são estimuladas a sofrer transições de elétrons presentes em um orbital molecular de baixa energia para um orbital de maior energia devido à absorção de energia quantizada na região do ultravioleta-visível do espectro eletromagnético (HARRIS, 2010; OWEN, 2000; SKOOG *et al.*, 2006).

#### 2.4.6 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização muito empregada nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Particularmente para o desenvolvimento de novos materiais é necessário um número de informações detalhadas das características microestruturais, que só podem ser obtidas através da microscopia eletrônica de varredura. Pode-se afirmar que onde haja um grupo de desenvolvimento de materiais, é necessário um microscópio eletrônico de varredura para as observações microestruturais (DEDAVID *et al.*, 2007).

O microscópio eletrônico de varredura é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. Desta forma, a amostra pode ser perfeitamente analisada permitindo a caracterização de sua morfologia, composição química e determinação de sua estrutura atômica (DEDAVID *et al.*, 2007; MAMANI, 2009).

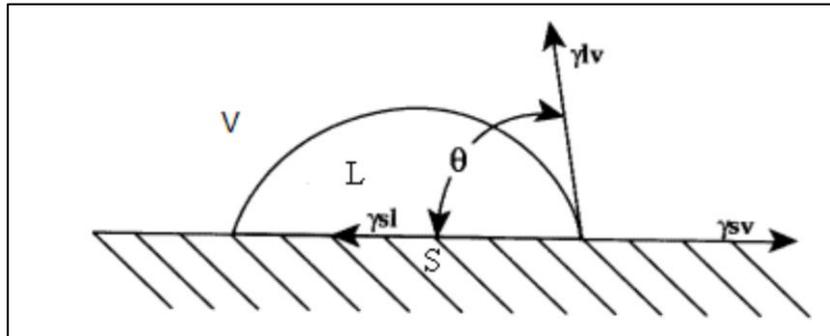
O princípio de seu funcionamento consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, provenientes de um filamento de tungstênio, para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto. Este feixe de elétrons é convergido por um conjunto de lentes magnéticas e interage com a região de incidência da amostra até uma certa profundidade, que pode variar em alguns microns dependendo da natureza da amostra, conhecida como volume de interação. Como resultado da interação do feixe com a amostra ocorre uma série de fenômenos, como emissão de elétrons secundários, elétrons Auger, elétrons retroespalhados, emissão de raios X característicos e luminescência, sendo que todos esses sinais são captados por detectores específicos. O feixe varre a amostra lateralmente por meio das bobinas de deflexão ou varredura e um detector registra os elétrons secundários possibilitando a formação da imagem (DEDAVID *et al.*, 2007; NECKEL, 2009).

#### 2.4.7 Molhabilidade

A molhabilidade está associada à tendência de um líquido espalhar-se ou não sobre uma superfície sólida devido a ação de forças interfaciais. Isto porque, quando uma gota de líquido é depositada na superfície de um material forma-se uma interface tripla entre o sólido, o líquido e o vapor, cujo equilíbrio depende das forças associadas às três tensões interfaciais.

Tal condição encontra-se ilustrada na figura 23, que apresenta uma gota de líquido (L) sobre uma superfície sólida (S), com o vapor (V) como a terceira fase (BURKARTER, 2010; LUZ *et al.*, 2008; MOTTA, 2012; NUNES, 2008).

Figura 23 - Representação das energias interfaciais e do ângulo de contato



Fonte: NUNES, 2008.

Do ponto de vista macroscópico, a molhabilidade de um líquido em uma superfície é caracterizada por um parâmetro denominado ângulo de contato ( $\theta$ ), que é o ângulo entre a superfície sólida e a tangente à superfície do líquido no ponto da linha de contato do líquido com o sólido, como mostra a figura 24 (BURKARTER, 2010; LUZ *et al.*, 2008; MOTTA, 2012; NUNES, 2008).

Considerando uma superfície ideal, lisa, plana, homogênea e não deformável, o equilíbrio das forças que atuam no ponto triplo sólido-líquido-vapor é descrito pela equação de Young (Equação 10). Ela relaciona o ângulo de contato ( $\theta$ ), entre um líquido e uma superfície sólida, através das tensões interfaciais sólido-líquido-vapor (BURKARTER, 2010; LUZ *et al.*, 2008; MOTTA, 2012; NUNES, 2008).

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (10)$$

Onde:  $\gamma_{LV}$  = Tensão superficial do líquido em equilíbrio com seu vapor;

$\gamma_{SV}$  = Energia livre superficial do sólido em equilíbrio com o vapor do líquido;

$\gamma_{SL}$  = Tensão superficial entre o sólido e o líquido.

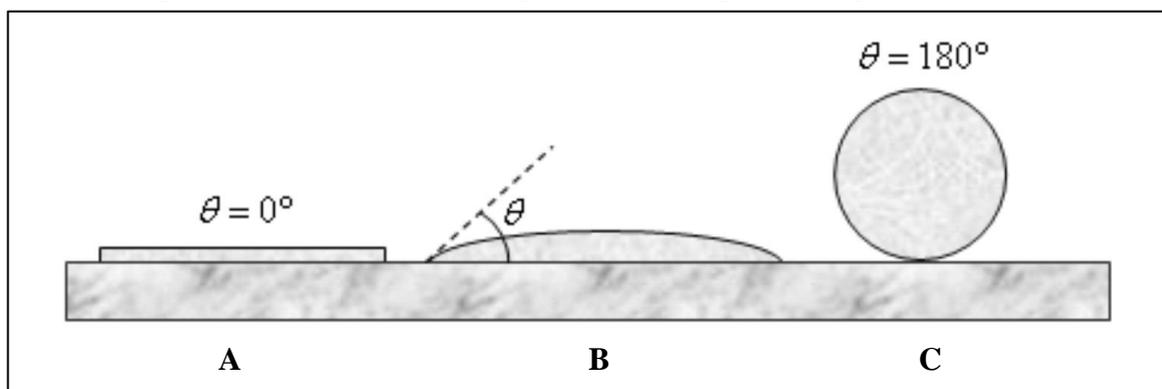
A molhabilidade de uma superfície pode ser estudada a partir de diferentes técnicas experimentais, sendo as técnicas de elevação de um líquido em um capilar e o espalhamento de uma gota líquida sobre uma superfície sólida as mais conhecidas (LUZ *et al.*, 2008). Os

métodos para se obter o ângulo de contato e a tensão superficial são diversos e incluem o método da gota sésil, gota distribuída, gota transferida, gota pendente, peso da gota, máxima pressão da bolha, entre outros. Dentre esses métodos, o método da gota sésil é o mais utilizado para quantificar a molhabilidade. Este método consiste em colocar uma gota de líquido sobre a superfície sólida, na horizontal, e a partir daí se calcular o ângulo de contato através de medidas diretas do ângulo entre a superfície sólida e uma reta tangente à interface da gota traçada, a partir do ponto de contato triplo sólido-líquido-vapor na base da gota (LUZ *et al.*, 2008; MOTTA, 2012; NUNES, 2008).

No que diz respeito à água, o ângulo de contato permite classificar as superfícies em dois grupos quanto à sua molhabilidade: hidrofílicas, quando a água molha a superfície, e hidrofóbicas, quando a água não molha a superfície. Nas superfícies hidrofílicas a energia livre superficial do sólido em equilíbrio com o vapor do líquido é superior à tensão interfacial entre o sólido e o líquido ( $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ ), de forma que na equação de Young o valor de  $\cos(\theta)$  é positivo e o ângulo de contato é inferior a  $90^\circ$ . A situação inversa ( $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$ ) acontece para as superfícies hidrofóbicas, dando origem a valores de  $\cos(\theta)$  negativos e ângulos de contato superiores a  $90^\circ$  (BURKARTER, 201; LUZ *et al.*, 2008; NUNES, 2008).

Existem ainda casos extremos quando o ângulo de contato é  $0^\circ$ , então a superfície é denominada superhidrofílica (Figura 24-A), e quando o ângulo de contato é superior a  $150^\circ$ , então a superfície é denominada superhidrofóbica (Figura 24-C) (BURKARTER, 2010; LUZ *et al.*, 2008).

Figura 24 - Condições de molhabilidade de uma superfície: superfície superhidrofílica (A); superfície com molhabilidade parcial (B) e superfície superhidrofóbica (C)



Fonte: BURKARTER, 2010.

A molhabilidade de uma superfície também pode ser classificada de acordo com a natureza da força de ligação entre as interfaces, podendo-se ocorrer um molhamento físico ou químico da superfície. No molhamento físico não há reação ou transporte de massa dos átomos através da interface sólido-líquido, ocorrendo uma interação física reversível através de forças de Van der Waals. Neste caso, o molhamento ocorre quando  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} > \gamma_{LV}$ , e é definido pelo ângulo de contato representado pela equação de Young (Equação 10). No molhamento químico ocorrem reações químicas entre o líquido e a superfície sólida que alteram as condições de molhabilidade fazendo com que a energia livre de Gibbs da reação se torne a força motora para a diminuição da tensão interfacial sólido-líquido. Neste caso a equação de Young deve ser corrigida conforme a equação 11 (LUZ *et al.*, 2008).

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \left( \gamma_{SL} + \frac{-dG_r}{dA dt} \right) \quad (11)$$

Onde:  $\gamma_{LV}$  = Tensão superficial do líquido em equilíbrio com seu vapor;

$\gamma_{SV}$  = Energia livre superficial do sólido em equilíbrio com o vapor do líquido;

$\gamma_{SL}$  = Tensão superficial entre o sólido e o líquido;

$\frac{-dG_r}{dA dt}$  = Derivada da energia livre de Gibbs pela área superficial em função do tempo.

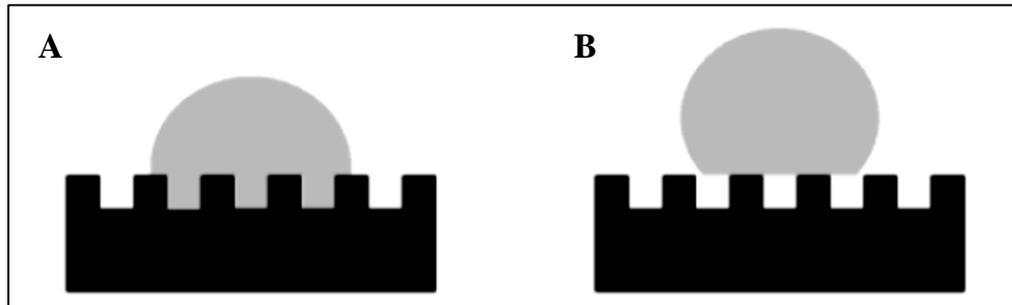
Os principais fatores que afetam o comportamento da molhabilidade da superfície de um sólido por um líquido são a rugosidade e a estrutura química da superfície. No entanto, outros fatores como reações químicas entre o sólido e o líquido, atmosfera de ensaio, tempo de permanência da gota sobre a superfície e temperatura também podem afetar o comportamento da molhabilidade (LUZ *et al.*, 2008; NUNES, 2008).

#### 2.4.7.1 Efeito da rugosidade no ângulo de contato

Dentre os modelos teóricos que descrevem o efeito da rugosidade no valor do ângulo de contato, os mais conhecidos são o modelo de Wenzel, publicado por Robert N. Wenzel em 1936, e o modelo de Cassie-Baxter, publicado em 1944 por Cassie e Baxter. O modelo proposto por Wenzel assume que o líquido estabelece contato com toda a superfície rugosa, penetrando em todas as depressões da superfície (Figura 25-A), podendo a rugosidade incrementar tanto o caráter hidrofóbico quanto o caráter hidrofílico do material. Isso ocorre,

pois a rugosidade interfere na magnitude da energia de superfície, interferindo também na molhabilidade da superfície (BURKARTER, 2010; NUNES, 2008).

Figura 25 - Forma da gota segundo modelo de Wenzel (A) e Cassie-Baxter (B)



Fonte: NUNES, 2008.

Em seu trabalho Wenzel descreve o fator de rugosidade ( $r$ ) como a razão entre a área total da superfície (área na qual se considera a área superficial dos poros que dão origem a rugosidade do material) e a área projetada da superfície. Sendo assim, em superfícies absolutamente ideais, totalmente lisas, os valores da área total e da área projetada são iguais e o fator de rugosidade é 1.

Entretanto, superfícies não idealizadas sempre possuem alguma rugosidade, de forma que a área total é maior que a área projetada e o fator de rugosidade sempre maior que 1. Incluindo o fator da rugosidade na equação de Young, Wendel define o ângulo de contato aparente ( $\theta_a$ ), que relaciona a rugosidade da superfície com o ângulo de contato conforme mostrado na equação 12 (BURKARTER, 2010; NUNES, 2008).

$$\cos \theta_a = r \cdot \cos \theta \quad (12)$$

Onde:  $\theta_a$  = Ângulo de contato aparente;

$\theta$  = Ângulo de contato;

$r$  = Fator de rugosidade da superfície.

Uma vez que o fator de rugosidade para uma superfície real é sempre maior que um, a equação 12 mostra que para uma superfície hidrofílica ( $\theta < 90^\circ$ ) a molhabilidade do líquido vai aumentando à medida que se aumenta a rugosidade da superfície ( $\theta_a < \theta$ ). Para

superfícies hidrofóbicas ( $\theta > 90^\circ$ ) a molhabilidade do líquido diminui com o aumento da rugosidade da superfície ( $\theta_a > \theta$ ) (NUNES, 2008).

Em oposição ao modelo de Wenzel o modelo de Cassie-Baxter assume que o líquido não molha completamente a superfície rugosa, devido à permanência de ar entre as depressões da superfície (Figura 25-B). De acordo com este modelo a superfície sólida é considerada como um compósito, sendo constituída pelo material do substrato e ar. Quando uma gota de líquido espalha sobre uma superfície composta por duas espécies, o ângulo de contato aparente ( $\theta_a$ ) é descrito pela equação 13 (BURKARTER, 2010; NUNES, 2008).

$$\cos \theta_a = f_x \cdot \cos \theta_x + f_y \cdot \cos \theta_y \quad (13)$$

Onde:  $\theta_a$  = Ângulo de contato aparente;

$\theta_x$  = Ângulo de contato da espécie X;

$\theta_y$  = Ângulo de contato da espécie Y;

$f_x$  = Fração associada à espécie X;

$f_y$  = Fração associada à espécie Y.

Sendo o ângulo de contato entre a água e o ar igual a  $180^\circ$  e considerando o ar como sendo a espécie Y, a equação 13 pode ser reescrita como mostrado na equação 14.

$$\cos \theta_a = f_x \cdot \cos \theta_x - f_y \quad (14)$$

Onde:  $\theta_a$  = Ângulo de contato aparente;

$\theta_x$  = Ângulo de contato da espécie X;

$f_x$  = Fração associada à espécie X;

$f_y$  = Fração associada à espécie Y.

Analisando a equação 14 verifica-se que quanto mais rugosa for a superfície maior será a fração de ar e menor será a área de contato entre o sólido e o líquido originando um ângulo de contato aparente superior ao ângulo de contato da superfície lisa. Ou seja, o modelo de Cassie-Baxter, ao contrário do modelo de Wenzel, prevê sempre um aumento do ângulo de contato aparente com o aumento da rugosidade (BURKARTER, 2010; NUNES, 2008).

Embora os modelos de Cassie-Baxter e Wenzel prevejam ângulos de contato diferentes para uma mesma superfície rugosa, estudos de molhabilidade realizados com superfícies processadas de forma controlada mostraram que quando a superfície é submetida a ações externas (pressão, vibração, tensão) o estado de Cassie-Baxter torna-se igual ao de Wenzel. Ou seja, as gotas que inicialmente possuíam ângulos de contato próximos aos previstos pelo modelo Cassie-Baxter passam a apresentar ângulos de contato concordantes com o modelo de Wenzel. A transição oposta, do estado de Wenzel para Cassie-Baxter até hoje não foi observada (NUNES, 2008).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram confeccionadas diferentes sínteses com o propósito de se aliar a propriedade antirreflexiva à hidrofobicidade superficial, facilitando assim a remoção de sujidades da superfície. Inicialmente foi estabelecida, com base na literatura, a razão molar do sol de sílica que apresentaria maiores chances de se obter bons resultados de refletância. Definida essa proporção molar foi então confeccionada a primeira síntese, denominada síntese S1, onde foram investigados os efeitos do tratamento térmico e velocidade de deposição dos filmes na refletância das amostras. Para a síntese S1 foi confeccionado um sol de sílica pela rota polimérica, ou seja, utilizando-se um catalisador ácido (ácido clorídrico).

Foi feita a caracterização das amostras preparadas a partir da síntese S1 e os parâmetros de confecção da amostra que apresentou melhores resultados de refletância foram adotados na produção das amostras para as próximas sínteses. Para a segunda síntese, denominada síntese S2, foi preparado um sol de sílica idêntico ao da síntese S1. Após passarem por tratamento térmico, filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S2 foram submetidos a um tratamento químico com agente sililante HMDS para tornar sua superfície menos reativa. Este tratamento químico teve o propósito de se aumentar o valor do ângulo de contato do filme, visando torná-lo superhidrofóbico.

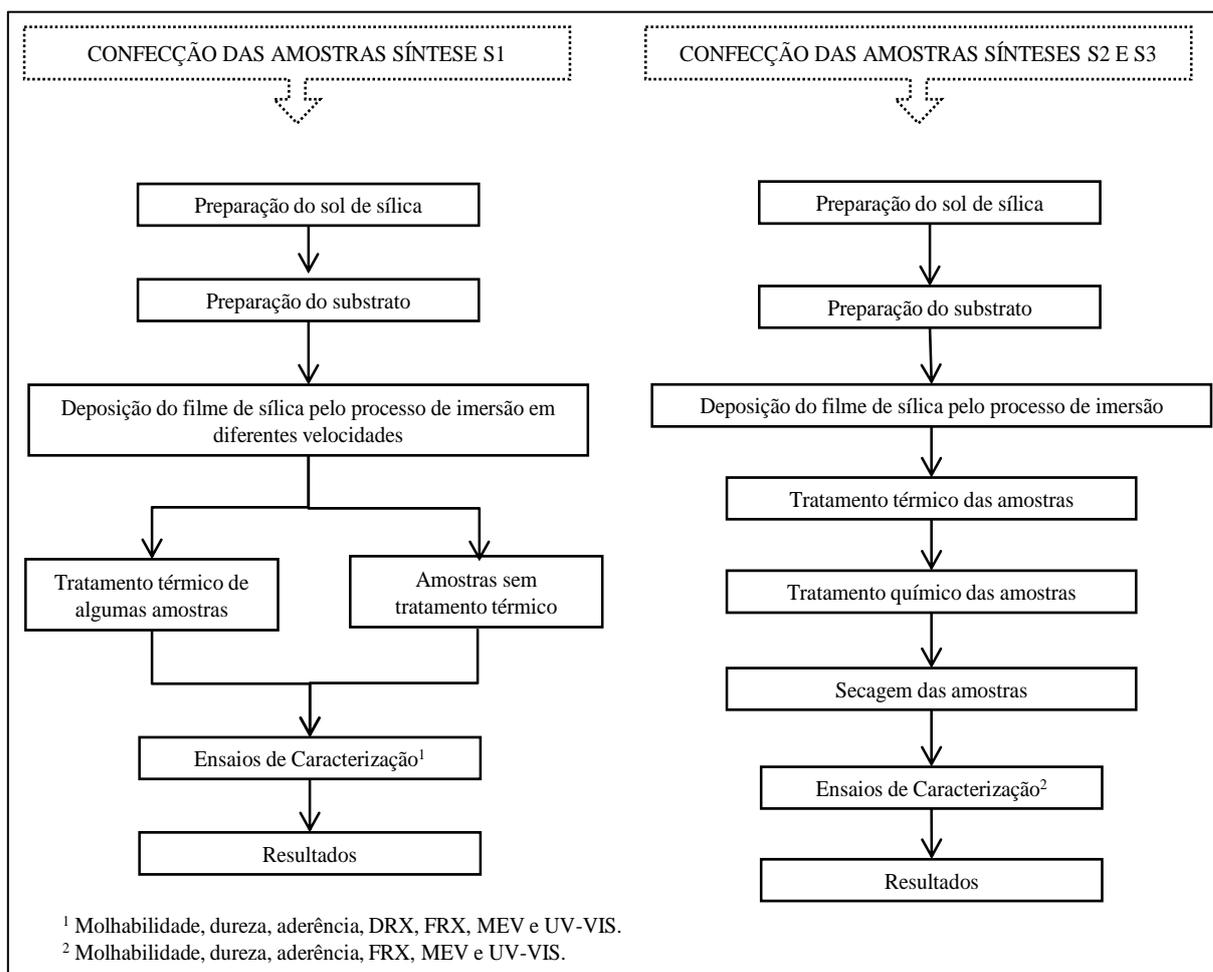
Na terceira síntese, síntese S3, foi produzido um sol de sílica com as mesmas razões molares das duas primeiras sínteses e adicionado um surfactante não iônico, Triton-X, para atuar como agente formador de poros. As amostras foram submetidas a tratamento térmico e em seguida a tratamento químico HMDS. Na tabela 2 encontra-se um resumo das sínteses confeccionadas. Na figura 26 são apresentados os fluxogramas de trabalho associados à confecção dos filmes antirreflexivos para a síntese S1 e para as sínteses S2 e S3.

Tabela 2 - Tabela resumo das sínteses

<b>Código de identificação da síntese</b>	<b>Sol de sílica pela rota polimérica</b>	<b>Adição de agente formador de poros ao sol de sílica</b>	<b>Tratamento químico dos filmes com agente sililante</b>
S1	Sim	-	-
S2	Sim	-	Sim
S3	Sim	Sim	Sim

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26 - Fluxograma do trabalho experimental associado à confecção dos filmes



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.1 Preparação do sol de sílica

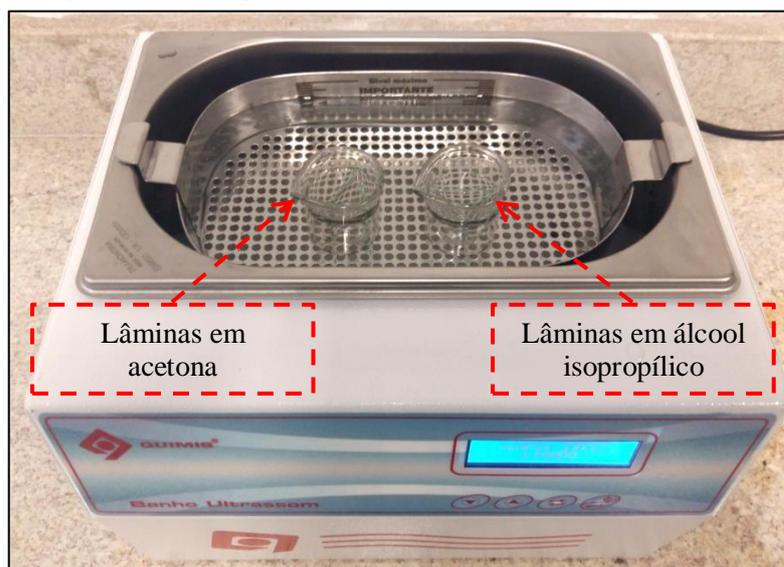
Na preparação do sol de sílica pela rota polimérica foram utilizados os reagentes tetraetilortossilicato (Merck), álcool etílico absoluto (Química Moderna) e ácido clorídrico 37% (Química Moderna). Além dos reagentes citados, foi adicionado ao sol de sílica utilizado na síntese S3 o Triton-X 100 (Synth). Para todas as sínteses o sol permaneceu envelhecendo durante 24 horas antes de se iniciar a etapa de confecção dos filmes antirreflexivos.

### 3.2 Preparação do substrato vítreo

Como substrato vítreo foram utilizadas lâminas de vidro de microscópio com dimensões de 76,0 x 26,0 x 1,0 mm. As lâminas de microscópio foram lavadas com detergente neutro e água para remoção de sujidades. Em sequência realizou-se nova lavagem apenas com água

deionizada. As lâminas passaram então por um banho em ultrassom por 10 minutos em acetona e 10 minutos em álcool isopropílico (Figura 27). Após o banho no ultrassom os substratos permaneceram no forno (Jung, LFO-210) a 500°C por 15 minutos.

Figura 27 - Limpeza das lâminas no banho em ultrassom



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.3 Confeção do revestimento antirreflexivo

Os filmes de sílica foram confeccionados através do processo de revestimento por imersão utilizando-se um equipamento dip-coating. Para as amostras confeccionadas a partir da síntese S1, velocidades de imersão e retirada adotadas foram de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 cm/min. Para as amostras preparadas a partir das sínteses S2 e S3 foi empregada a velocidade de 4 cm/min. Os filmes antirreflexivos passaram por um tratamento térmico, à atmosfera ambiente, em um forno (Jung, LFO-210) a 425°C durante 30 minutos.

### 3.4 Tratamento químico dos filmes

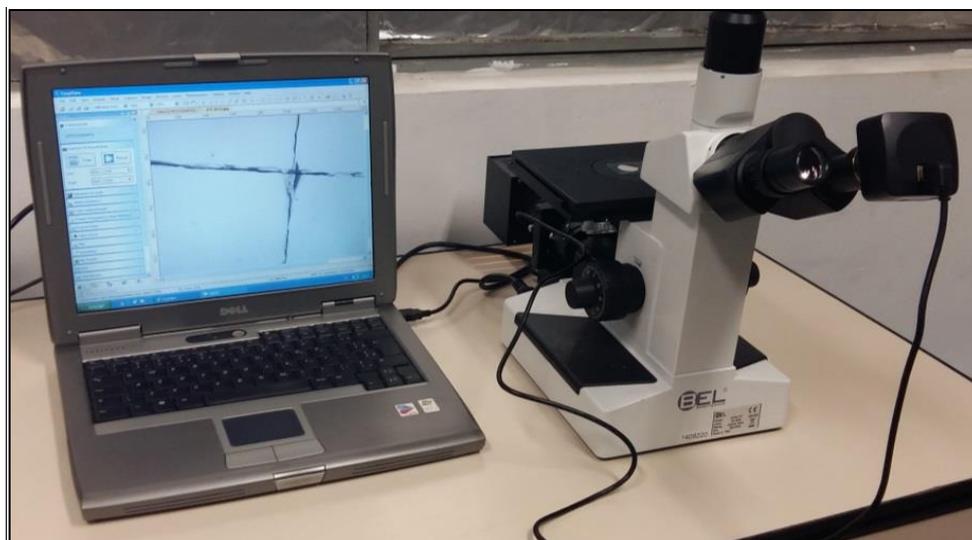
Para as amostras confeccionadas a partir das sínteses S2 e S3 foi feito um tratamento químico com hexametildissilazano (Merck). O tratamento químico foi conduzido mergulhando-se as amostras em HMDS puro durante 24 horas. Em seguida as amostras passaram por uma etapa de secagem no forno (Jung, LFO-210) a 160°C durante 2 horas.

### 3.5 Caracterização do filme de sílica

#### 3.5.1 Aderência com fita

A aderência do filme de sílica ao substrato vítreo foi avaliada seguindo o Método B da norma ASTM D3359-09 (2010), *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test* - Métodos de teste padrão para medir a adesão por teste de fita. Foram realizados seis cortes horizontais e seis cortes verticais com espaçamento de 1 mm e ângulo de 90° entre eles. Uma fita adesiva 3M Scotch foi aplicada sobre a área cortada, foi aplicada uma pressão na região para garantir o bom contato da fita ao filme. A fita foi removida em um único movimento em um ângulo de 180° e a área ensaiada foi comparada com os padrões apresentados na norma ASTM D3359-09 (2010). Para observação detalhada e obtenção de imagens foi utilizado um microscópio óptico BEL Photonics, modelo MTM-17T, com uma câmera ToupCam, modelo UCMOS (Figura 28).

Figura 28 - Imagem do microscópio utilizado na observação e captura de imagens



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 3.5.2 Difratometria de raios X

A caracterização cristalográfica do filme de sílica confeccionado a partir da síntese S1 foi realizada por difração de raios X utilizando-se um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD 7000 do Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais, do Departamento de Engenharia de Materiais, DEMAT do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas

Gerais (CEFET-MG). Os dados da curva de DRX foram coletados em intervalos angulares contínuos de 5° a 80° em 2 $\theta$  com tamanho de passo de 0,02 graus a cada 40 s. Na figura 29 temos a imagem do difratômetro de raios X da utilizado na realização do ensaio.

Figura 29 - Difratômetro de raios X XRD 7000, Shimadzu



Fonte: SHIMADZU, 2015.

### 3.5.3 Dureza a lápis

A análise de dureza a lápis foi realizada utilizando um aparelho de dureza Lápis Wolff Wilborn “Europeu” e seguindo a norma ASTM D3363-05 (2011), *Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test* - Método de Teste Padrão para dureza de filmes pelo teste do lápis. O ensaio iniciou pelo lápis de maior dureza seguindo a escala de dureza:

$$\overbrace{6B - 5B - 4B - 3B - 2B - B - HB - F - H - 2H - 3H - 4H - 5H - 6H}^{\text{Mais macio} \quad \text{Mais duro}}$$

As amostras foram colocadas em uma superfície horizontal e a ponta do lápis foi posicionada sobre o revestimento em um ângulo de 45°. O lápis foi empurrado no sentido oposto ao operador com velocidade moderada e constante. O ensaio iniciou-se pelo lápis mais duro, seguindo a escala até o lápis onde se obteve a marca do grafite do lápis no filme. A dureza do filme foi dada pelo lápis de menor dureza que não risca o filme, ou seja, que não deixou marca de grafite no filme.

A figura 30 apresenta imagem dos materiais utilizados na realização do ensaio de dureza à lápis: 14 lápis com diferentes níveis de dureza (6B a 6H), aparelho para teste de dureza *Wolff-Wilborn* modelo Europeu, pincel macio para limpeza da superfície.

Figura 30 - Imagem dos materiais utilizados na realização do ensaio de dureza á lápis

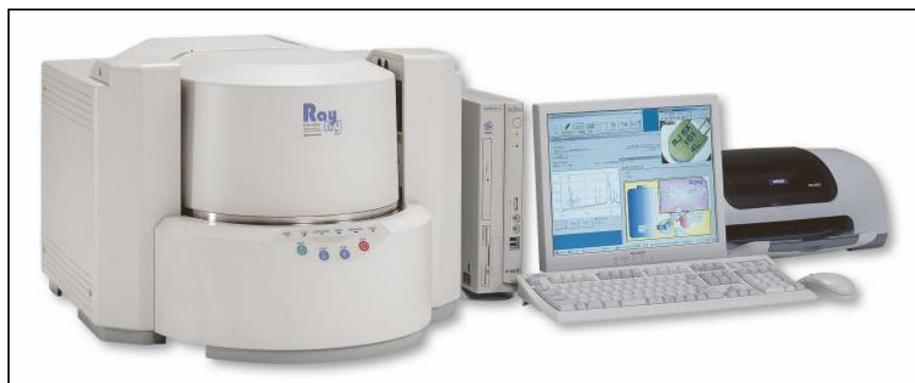


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 3.5.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X

A espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) foi empregada como método semi-quantitativo na detecção dos elementos químicos presentes no substrato vítreo e no filme de sílica. O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais, do Departamento de Engenharia de Materiais, DEMAT, do CEFET-MG. Utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X modelo EDX-720, marca Shimadzu. O resultado obtido foi expresso em quantidade percentual em massa dos elementos químicos presentes nas amostras. Na figura 31 é apresentada imagem do espectrofotômetro de fluorescência de raios X utilizado na realização do ensaio.

Figura 31 - Espectrofotômetro de fluorescência de raios X EDX-720, Shimadzu

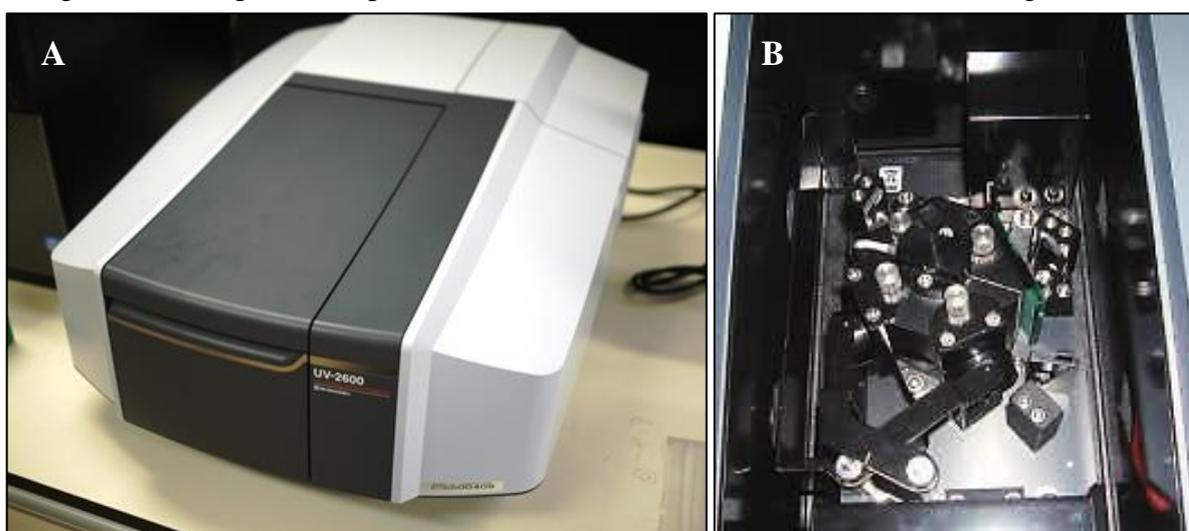


Fonte: SHIMADZU, 2013

### 3.5.5 *Espectroscopia na região do ultravioleta-visível*

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu, modelo UV-2600 Plus (Figura 32), no Departamento de Química da UFMG. O equipamento possui uma esfera integradora com 60 mm de diâmetro, permitindo que fosse feitas medições da refletância difusa das amostras. As varreduras das amostras foram executadas na faixa de comprimentos de onda de 200 a 1400 nm, com intervalos de 0,5 nm.

Figura 32 - Imagens do espectrofotômetro UV-2600 Plus (A) e da esfera integradora (B)

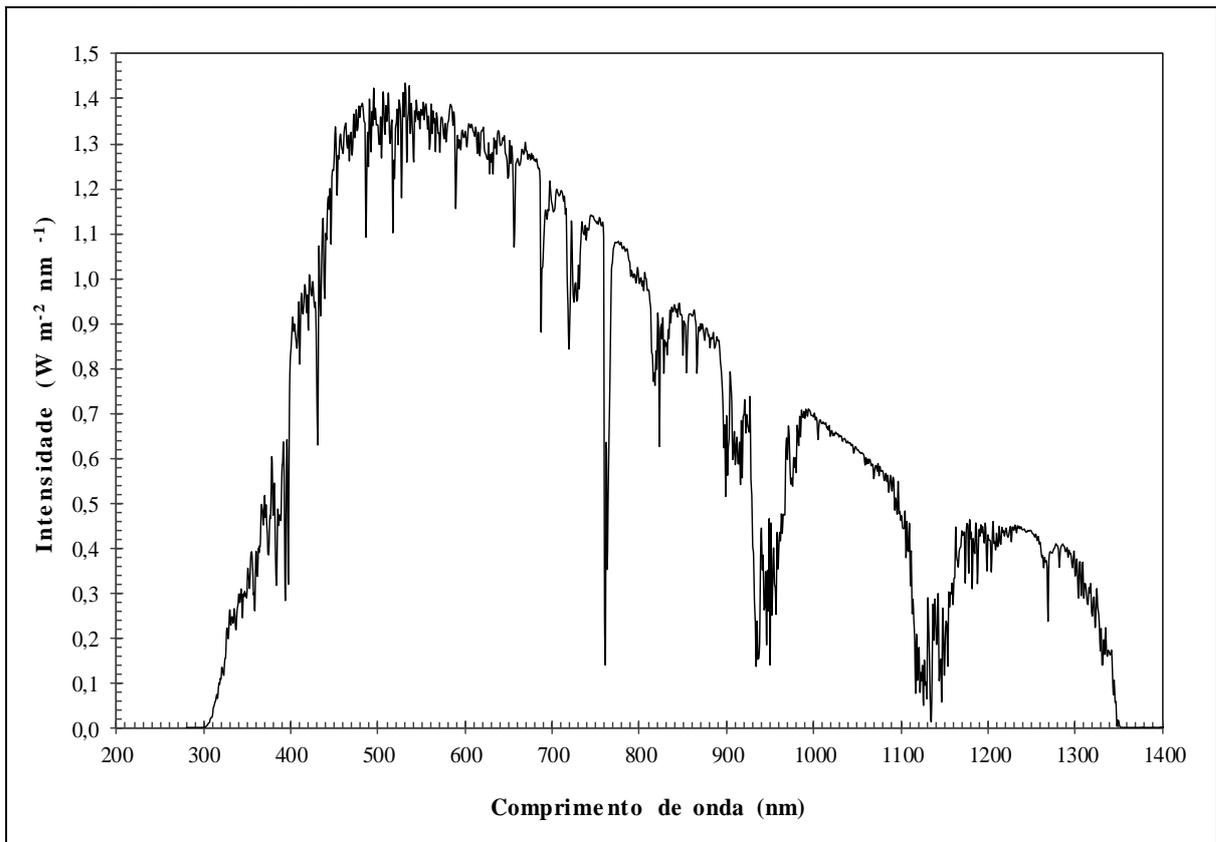


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na definição de um intervalo de comprimentos de onda para o cálculo da refletância difusa média foram levados em consideração dois fatores. Primeiro: a sílica tem uma elevada absorção na faixa de comprimentos de onda de aproximadamente 200 a 350 nm, fazendo com que este intervalo mascare a real refletância difusa média das amostras.

Segundo: analisando a curva de irradiação solar na superfície da Terra (Figura 33) e considerando apenas o intervalo de comprimentos de onda (200 a 140 nm) no qual foi feita a varredura das amostras no UV-Vis, verifica-se que a maior parte da energia solar irradiada que chega à superfície terrestre encontra-se abaixo de 900 nm.

Figura 33 - Espectro de irradiação solar na superfície da Terra ao nível do mar



Fonte: Adaptado de ASTM G173-03, 2012.

Desta forma, para o cálculo da refletância difusa média das amostras adotou-se o teorema do valor médio para a integral da curva de refletância no intervalo de comprimentos de onda de 350 a 900 nm (Equação 15).

$$R_{méd} = \frac{1}{\lambda_f - \lambda_i} \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} R(\lambda) d\lambda \quad (15)$$

Onde:  $R_{méd}$  = Refletância média no intervalo de comprimento de onda analisado;

$\lambda_i$  = Comprimento de onda inicial do intervalo analisado;

$\lambda_f$  = Comprimento de onda final do intervalo analisado;

$R$  = Refletância difusa;

$\lambda$  = Comprimento de onda.

Com base nos resultados de refletância foi calculado o índice de refração de cada amostra para o comprimento de onda de 632,8 nm, conforme equação 16. Assumindo que o índice de refração do ar seja igual a 1,0 e o índice de refração do substrato seja 1,518 (LY *et al.*, 2007; YE *et al.*, 2011).

$$R_{632,8 \text{ nm}} = \left( \frac{n_{filme}^2 - (n_{ar} n_{sub})}{n_{filme}^2 + (n_{ar} n_{sub})} \right)^2 \quad (16)$$

Onde:  $R_{632,8 \text{ nm}}$  = Refletância em 632,8 nm;

$n_{filme}$  = Índice de refração do filme;

$n_{ar}$  = Índice de refração do ar;

$n_{sub}$  = Índice de refração do substrato vítreo.

A partir dos valores de índice de refração foi possível calcular a transmitância de cada amostra (Equação 17), que é a transmitância correspondente ao comprimento de onda de 632,8 nm (ISEP, 2008).

$$T_{632,8 \text{ nm}} = \frac{4 n_{ar} n_{filme}}{(n_{ar} + n_{filme})^2} \quad (17)$$

Onde:  $T_{632,8 \text{ nm}}$  = Transmitância em 632,8 nm;

$n_{filme}$  = Índice de refração do filme;

$n_{ar}$  = Índice de refração do ar.

Para as amostras confeccionadas a partir das sínteses S2 e S3 foi calculada a porosidade dos filmes. Para isso foi calculado a partir da equação 16 o índice de refração de cada amostra para o comprimento de onda com menor valor de refletância difusa. Considerando que o índice de refração do filme é composto por uma fração correspondente pelo índice de refração do ar nos poros do filme, e por outra fração correspondente ao índice de refração da sílica densa então a porosidade dos filmes pôde ser calculada através da equação 18, assumindo que o índice de refração da sílica densa seja igual a 1,46 (KARASIŃSKI *et al.*, 2011).

$$n_{filme} = n_{ar}P + n_{Si}(1 - P) \quad (18)$$

Onde:  $P$  = Porosidade;

$n_{filme}$  = Índice de refração do filme;

$n_{ar}$  = Índice de refração do ar;

$n_{Si}$  = Índice de refração da sílica densa.

A espessura das amostras confeccionadas a partir da síntese S3 foi calculada relacionando a equação para interferência destrutiva (Equação 18) em dois pontos com reflexão mínima (GALLAS; DAHMEN, 2009; HALLIDAY *et al.*, 2009).

$$L = \frac{(M+1/2)\lambda_{min}}{2n_{min}} \quad (18)$$

Onde:  $L$  = Espessura do filme;

$M$  = Número de fase da onda;

$\lambda_{min}$  = Comprimento de onda no ponto de mínimo de reflexão;

$n_{min}$  = Índice de refração para o comprimento de onda com reflexão mínima.

### 3.5.6 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu Corporation, modelo Superscan SSX-550, no Laboratório de Caracterização do DEMAT/Cefet-MG. As amostras foram revestidas com uma fina cama de ouro por *Sputtering* (aspersão), por se tratarem de amostras não condutoras. Foi realizada uma varredura ao longo das amostras com aumento de 50X e 100X. Foram adotados os seguintes parâmetros durante a realização do ensaio: corrente do filamento de 30 mA, voltagem de aceleração de 15 kV. A formação das imagens para análise do filme de sílica ocorreu por detecção de elétrons secundários. Na figura 35 é apresentada imagem do microscópio eletrônico de varredura utilizado na realização do ensaio.

Figura 34 - Microscópio eletrônico de varredura Superscan SSX-550, Shimadzu



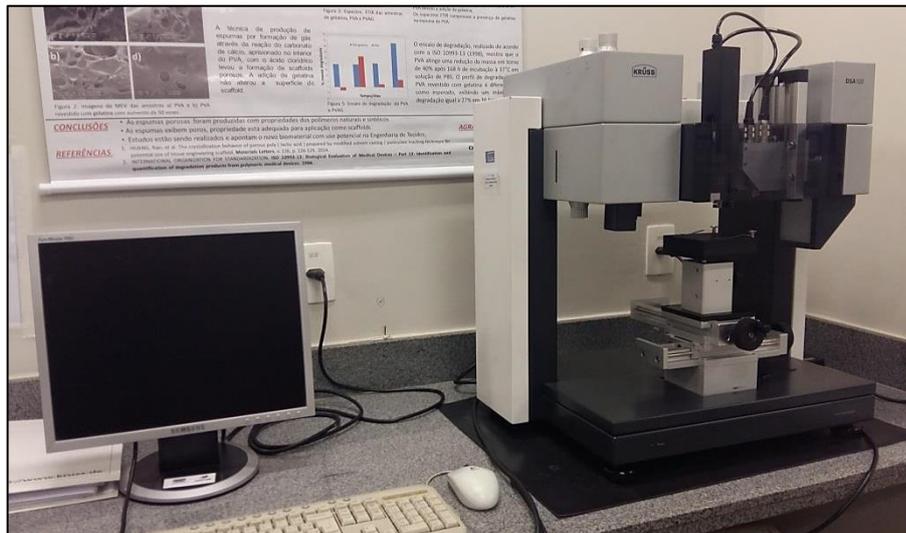
Fonte: SHIMADZU, 2007.

### 3.5.7 Molhabilidade

O ensaio de molhabilidade foi realizado no Laboratório de Biomateriais do DEMAT/Cefet-MG. Para a realização das medidas de ângulo de contato foi utilizado um tensiômetro da marca Kruss, modelo *Drop Shape Analyzer DAS-100* (Figura 35).

A realização dos ensaios teve como base a técnica da gota séssil (*sessile drop*), conforme descrito na norma ASTM D7334-08 (2013), *Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement* - Método padrão para ensaio de molhabilidade de revestimentos, substratos e tintas através da medida do ângulo de contato de avanço. Foram feitas seis medidas de ângulo de contato em cada amostra, sendo três delas em uma face da lâmina e outras três na outra face. Em seguida foi calculado o ângulo de contato médio e desvio padrão para cada amostra.

Figura 35 - Tensiômetro do Laboratório de Biomateriais do CEFET-MG

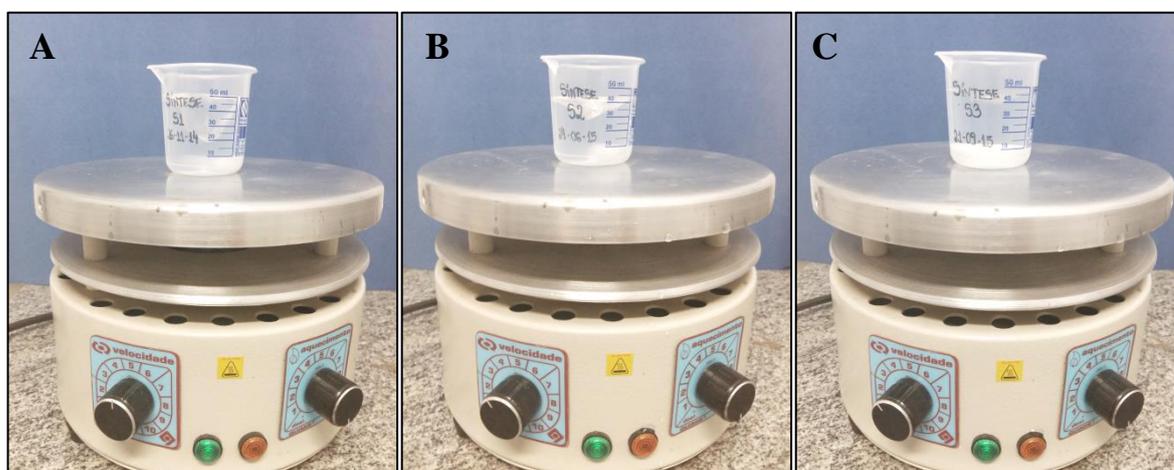


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As três sínteses propostas foram confeccionadas com sucesso, não sendo verificada formação de precipitado de sílica durante a confecção dos sols. Para as sínteses S1 e S2 foi obtido um sol transparente e fluido, com viscosidade comparável às dos reagentes utilizados. Na síntese S3 também foi obtido um sol transparente, no entanto, visualmente, sua viscosidade mostrou-se superior às outras sínteses após a adição do Triton-X 100. Na figura 36 encontram-se imagens obtidas durante a etapa de confecção das sínteses de sílica.

Figura 36 - Confeção das sínteses S1 (A), S2 (B) e S3 (C)

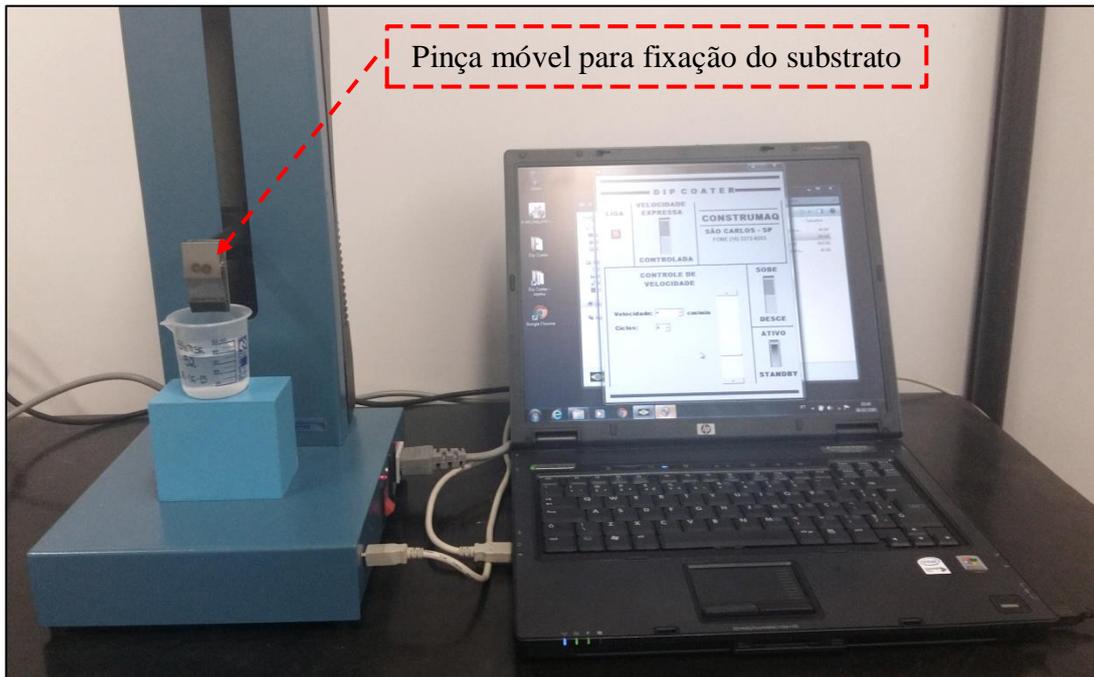


Fonte: Elaborado pelo autor.

Não foi verificada alteração significativa na viscosidade das soluções após o período de envelhecimento de 24 horas. Após o período de envelhecimento dos sols foi feita a deposição dos filmes utilizando a técnica do dip-coating (Figura 37). Os substratos foram mergulhados e retirados dos sols a uma velocidade constante, sendo verificada a formação dos filmes durante a etapa de retirada do substrato.

Para a síntese S1 foram adotadas seis velocidades de deposição diferentes, sendo elas: 2, 4, 6, 8, 10 e 12 cm/min. Para as sínteses S2 e S3 foi utilizada apenas a velocidade de deposição de 4 cm/min para a confecção de todas as amostras. Imediatamente após a deposição dos filmes de sílica, as amostras foram armazenadas em uma dessecadora para secagem dos filmes durante 5 dias à temperatura ambiente.

Figura 37 - Deposição dos filmes através da técnica do dip-coating



Fonte: Elaborado pelo autor.

Não foi verificada nenhuma alteração física nos filmes após permanecerem secando durante cinco dias à temperatura ambiente. Para o tratamento térmico, durante 30 minutos a 425°C, os filmes foram dispostos em cadinhos de porcelana conforme mostrado na figura 38.

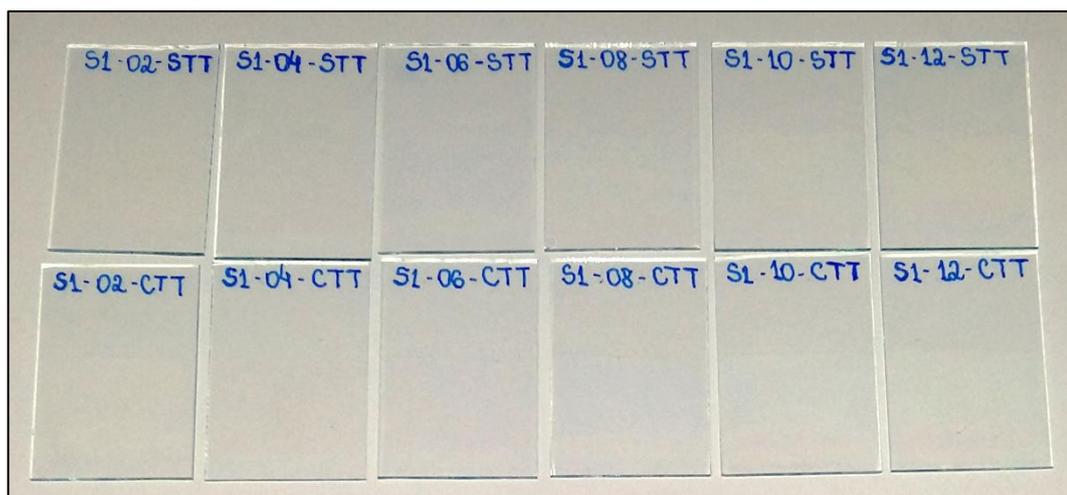
Figura 38 - Tratamento térmico das amostras



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao todo foram produzidas 12 amostras de filmes antirreflexivos, com diferentes parâmetros de confecção, para a síntese S1. Na figura 39 encontra-se imagem das amostras confeccionadas através da síntese S1. Na tabela 3 são apresentados os códigos adotados para a identificação das amostras produzidas a partir da síntese S1 bem como as condições de confecção: velocidade de deposição, tratamento térmico.

Figura 39 - Amostras confeccionadas a partir da síntese S1



Fonte: Elaborado pelo autor.

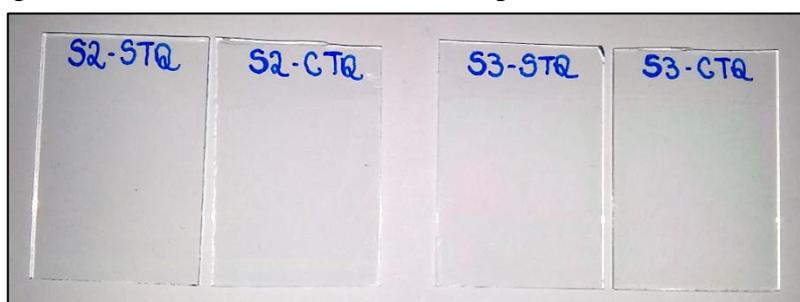
Tabela 3 - Amostras confeccionadas a partir da síntese S1

Código da amostra	Velocidade de deposição	Tratamento térmico	
		Tempo	Temperatura
S1-02-STT	2 cm/min	-	-
S1-04-STT	4 cm/min	-	-
S1-06-STT	6 cm/min	-	-
S1-08-STT	8 cm/min	-	-
S1-10-STT	10 cm/min	-	-
S1-12-STT	12 cm/min	-	-
S1-02-CTT	2 cm/min	30 min	425 °C
S1-04-CTT	4 cm/min	30 min	425 °C
S1-06-CTT	6 cm/min	30 min	425 °C
S1-08-CTT	8 cm/min	30 min	425 °C
S1-10-CTT	10 cm/min	30 min	425 °C
S1-12-CTT	12 cm/min	30 min	425 °C

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para as sínteses S2 e S3 foram confeccionadas duas amostras diferentes para cada síntese, sendo a única diferença entre elas o tratamento químico da superfície com HMDS visando torná-las hidrofóbicas. Na figura 40 encontra-se imagem das amostras confeccionadas através da sínteses S2 e S3. Na tabela 4 são apresentados os códigos adotados para a identificação das amostras produzidas a partir das sínteses S2 e S3, sendo que para estas amostras foi adotada a velocidade de deposição de 4 cm/min e empregado tratamento térmico a 425°C por 30 minutos.

Figura 40 - Amostras confeccionadas a partir das sínteses S2 e S3



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4 - Amostras confeccionadas a partir das sínteses S2 e S3

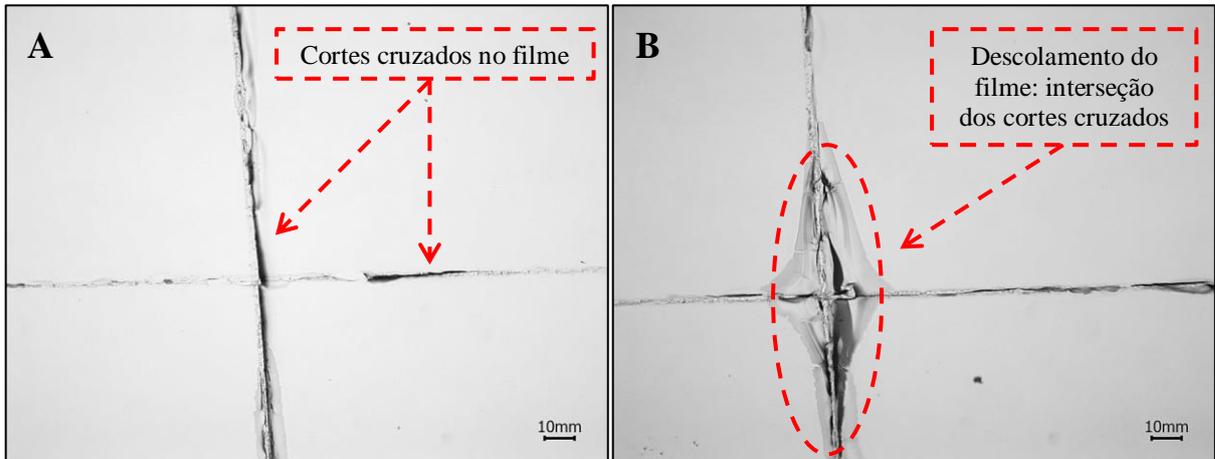
Código da amostra	Síntese	Adição de Triton-X	Tratamento químico		
			Tempo de imersão no HMDS	Temperatura de secagem	Tempo de secagem
S2-STQ	S2	NÃO	-	-	-
S2-CTQ	S2	NÃO	24 horas	160 °C	120 min
S3-STQ	S3	SIM	-	-	-
S3-CTQ	S3	SIM	24 horas	160 °C	120 min

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.1 Adesão e Dureza

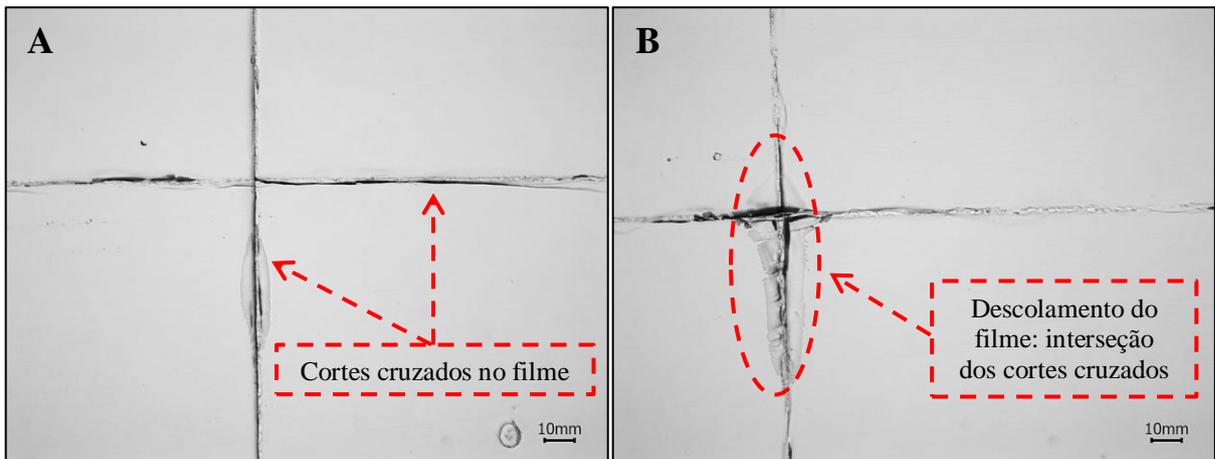
Todas as amostras foram submetidas a ensaio de adesão e dureza. Com o propósito de ilustrar os resultados obtidos após realização do ensaio de adesão, são apresentadas nas figuras 41 e 42 as imagens, com um aumento de 100 vezes, de dois filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S1 após realização de ensaio de adesão. Na figura 41 as imagens são referentes à amostra S1-04-STT enquanto que na figura 42 as imagens são referentes à amostra S1-04-CTT.

Figura 41 - Amostra S1-04-STT após realização do ensaio de adesão com fita: imagem 41-A região onde não houve descolamento do filme; imagem 41-B região onde houve descolamento do filme preferencialmente no ponto de interseção dos cortes



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 42 - Amostra S1-04-CTT após realização do ensaio de adesão com fita: imagem 42-A região onde não houve descolamento do filme; imagem 42-B região onde houve descolamento do filme preferencialmente no ponto de interseção dos cortes



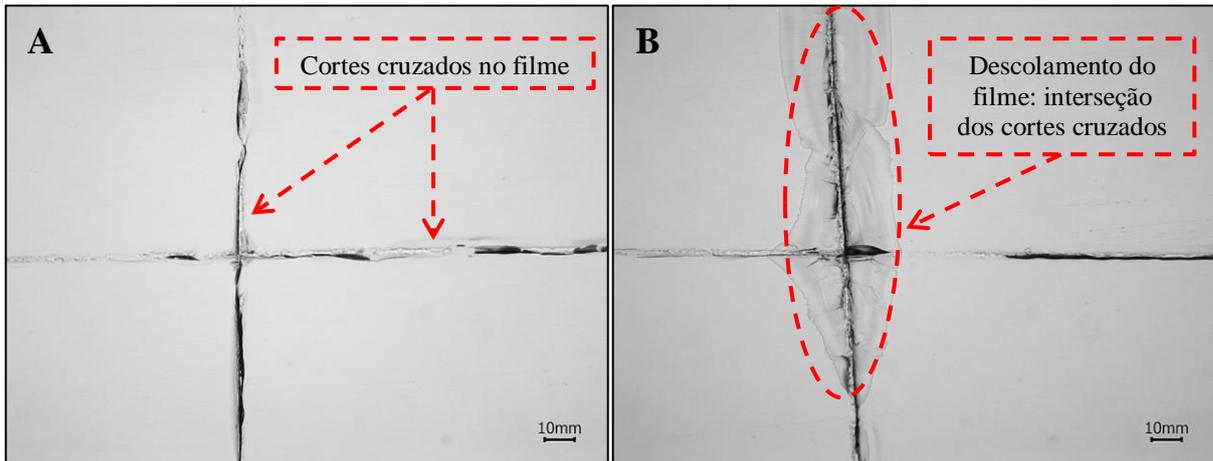
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tanto na figura 41-A quanto na figura 42-A, são mostrados pontos onde, mesmo após a realização do ensaio de adesão, não houve descolamento do filme. Já as figuras 41-B e 42-B mostram pontos onde houve descolamento do filme após o ensaio de adesão. Nota-se que as regiões onde houve descolamento do filme foram preferencialmente os pontos de interseção dos cortes. Para todas as amostras confeccionadas a partir da síntese S1 a porcentagem de área removida foi inferior a 5%, classificando a adesão dos filmes como 4B.

Também com intuito de ilustrar os resultados obtidos após realização do ensaio de adesão, são apresentadas nas figuras 43 e 44 as imagens, com um aumento de 100 vezes, dos filmes

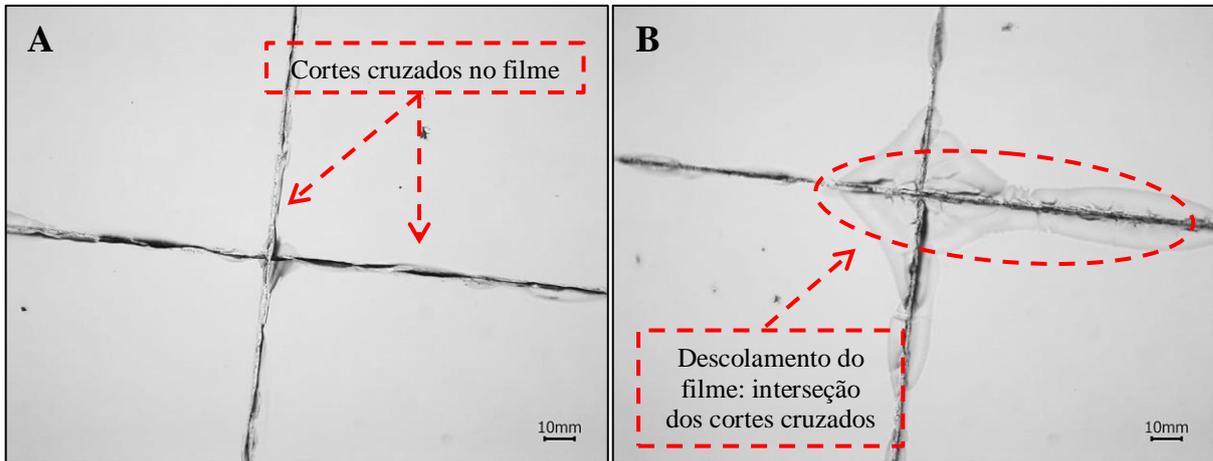
antirreflexivos confeccionados a partir das sínteses S2 e S3 após realização de ensaio de adesão. Na figura 43 as imagens são referentes à amostra S2-CTQ enquanto que na figura 44 as imagens são referentes à amostra S3-CTQ.

Figura 43 - Amostra S2-CTQ após realização do ensaio de adesão com fita: imagem 43-A região onde não houve descolamento do filme; imagem 43-B região onde houve descolamento do filme preferencialmente no ponto de interseção dos cortes



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 44 - Amostra S3-CTQ após realização do ensaio de adesão com fita: imagem 44-A região onde não houve descolamento do filme; imagem 44-B região onde houve descolamento do filme preferencialmente no ponto de interseção dos cortes



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tanto na figura 43-A quanto na figura 44-A, são mostrados pontos onde, mesmo após a realização do ensaio de adesão, não houve descolamento do filme. Já as figuras 43-B e 44-B mostram pontos onde houve descolamento do filme após o ensaio de adesão. Da mesma forma que os filmes confeccionados a partir da síntese S1, os filmes confeccionados a partir das sínteses S2 e S3 também tiveram o descolamento do filme preferencialmente em regiões

de interseção dos cortes. O emprego do tratamento químico da superfície com hexametildissilazano não parece ter afetado a adesão dos filmes S2 e S3, de forma que todas as amostras apresentaram uma porcentagem de área removida inferior a 5%, classificando a adesão dos filmes como 4B.

Na tabela 5 encontram-se os resultados de adesão e dureza dos filmes antirreflexivos. Analisando os resultados de adesão e dureza dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir das sínteses S2 e S3 verifica-se que os valores de adesão e dureza não sofreram alterações com o emprego do tratamento químico. Este resultado já era esperado, uma vez que o tratamento químico com HMDS não afeta as propriedades mecânicas do revestimento antirreflexivo (VICENTE *et al.*, 2009).

Tabela 5 - Resultados de adesão e dureza dos filmes antirreflexivos

<b>Síntese</b>	<b>Amostras</b>	<b>Adesão</b>	<b>Dureza</b>
S1	Sem tratamento térmico	4B	3H
	Com tratamento térmico	4B	3H
S2	Sem tratamento químico	4B	3H
	Com tratamento químico	4B	3H
S3	Sem tratamento químico	4B	2H
	Com tratamento químico	4B	2H

Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando os valores de dureza dos filmes confeccionados a partir das sínteses S2 e S3 verifica-se que, com a adição de Triton-X à síntese S3 houve uma redução da dureza dos filmes antirreflexivos de 3H para 2H. Não foram encontrados relatos na bibliografia pesquisada sobre a dureza de filmes antirreflexivos à base de sílica com a adição de Triton-X ao sol. No entanto, uma vez que a adição de Triton-X leva a um aumento na porosidade do filme, isso poderia explicar a redução na dureza do revestimento de sílica.

Para as sínteses S2 e S3 não foi constatada alteração no valor de adesão, sendo esta classificada como 4B para todos os filmes. Esperava-se que a adição do surfactante Triton-X à síntese S3 proporcionasse um aumento na adesão dos filmes ao substrato, sendo que, segundo Karasiński *et al.* (2011) a adição do Triton-X reduz a tensão superficial do vidro resultando

em uma melhor adesão do filme. Mais uma vez, o resultado obtido pelo ensaio de adesão com fita não foi suficiente na caracterização da dureza dos filmes, servindo apenas como um parâmetro referencial da qualidade dos filmes.

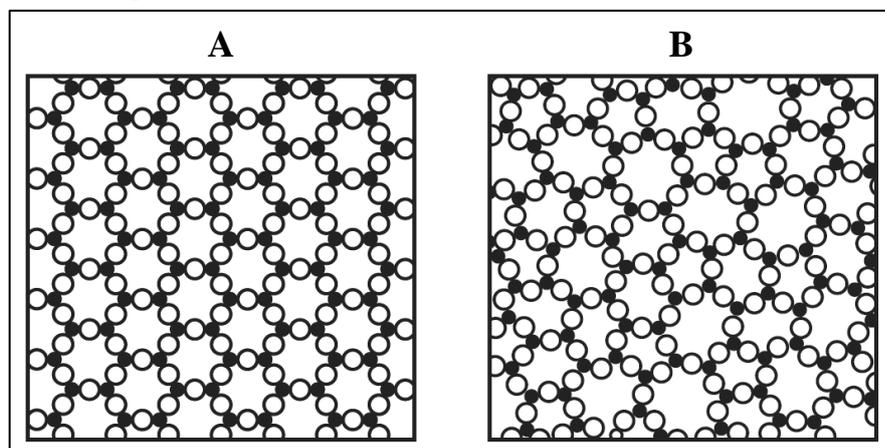
Comparando os resultados obtidos para os filmes antirreflexivos confeccionados neste trabalho com os valores obtidos em trabalhos similares pode-se afirmar que, os filmes apresentaram bons valores de adesão e dureza. A boa resistência ao riscamento e elevada força de ligação dos filmes ao substrato garante que eles possam ser manuseados e limpos sem sofrer grandes danos. Pode-se considerar que as propriedades mecânicas alcançadas são adequadas para a aplicação solar dos filmes antirreflexivos à base de sílica porosa.

#### 4.2 Difratometria de raios X

A sílica obtida pelo processo sol-gel e depositada sobre o substrato vítreo na forma de filmes é uma sílica vítrea. E como todo material vítreo ela possui estrutura amorfa e características de um sólido. A sílica possui mais de 20 fases, no entanto apenas quatro delas são estáveis, dentre as quais está a fase amorfa da sílica (sílica no estado vítreo), as demais são fases cristalinas da sílica: quartzo, tridimita e cristobalita (CALLISTER JUNIOR, 2013; BARAZANI, 2011).

Na figura 45 são apresentados esquemas bidimensionais da sílica no estado cristalino (A) e sílica no estado amorfo (B), onde os pontos em preto são correspondentes ao átomo de silício e os pontos em branco são referente aos átomos de oxigênio (SHACKELFORD, 2008).

Figura 45 - Esquemas bidimensionais da sílica cristalina (A) e sílica amorfa (B)

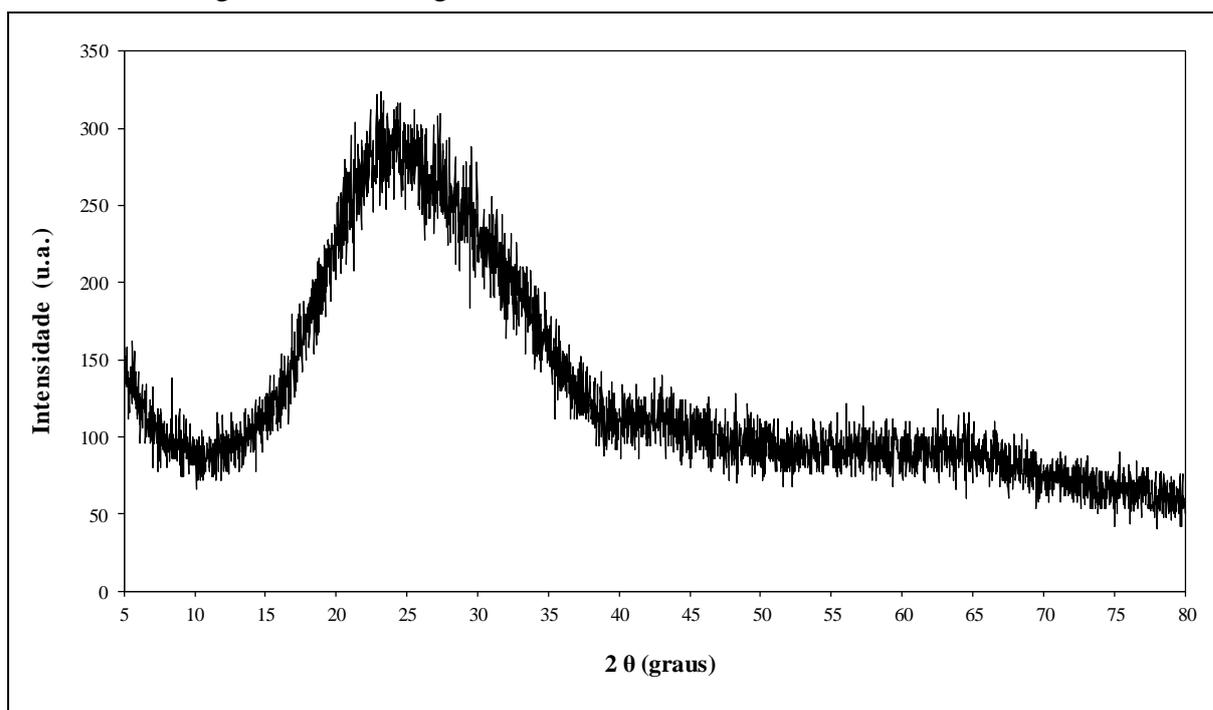


Fonte: Adaptado de SHACKELFORD, 2008.

É possível promover a cristalização da sílica vítrea (processo de devitritificação), no entanto o processo mais comum, que seria a conversão da sílica vítrea em cristobalita, exigiria temperaturas próximas de 1500°C e a utilização de um agente nucleante (CALLISTER JUNIOR, 2013; BARAZANI, 2011).

Diante de tais considerações pode-se dizer, portanto que todos dos filmes confeccionados apresentaram comportamento amorfo da sílica desejado. Para confirmar o comportamento amorfo das amostras foi feito difratograma de raios X da amostra S1-04-CTT. O resultado apresentado na figura 46 indica a estrutura amorfa do material, uma vez que não há picos de difração e verifica-se a presença de um halo na região de  $2\theta$  entre 15° e 35 característico da sílica amorfa.

Figura 46 - Difratograma de raios X do filme de sílica S1-04-CTT



Fonte: Elaborado pelo autor.

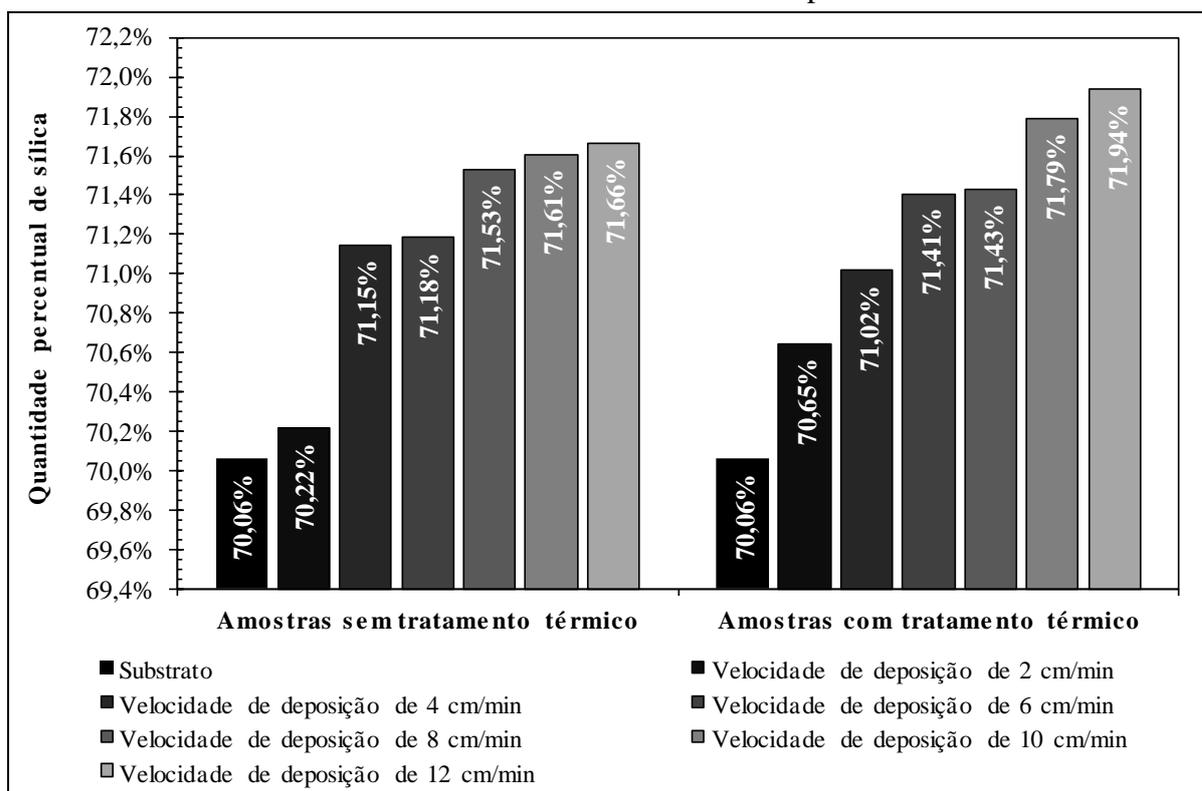
### 4.3 Espectroscopia de fluorescência de raios X

As quantidades percentuais de sílica, obtidas por espectroscopia de fluorescência de raios X, do substrato vítreo e dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S1 são apresentados na figura 48. No apêndice A encontram-se tabelas contendo as quantidades percentuais de todos os elementos químicos detectados nos ensaios de fluorescência de raios

X, sendo tais elementos químicos referentes à composição química do substrato. Não foram detectados elementos químicos além daqueles que constituem o substrato, de forma que se pode afirmar que não houve contaminação do sol e filmes.

Avaliando os resultados apresentados na figura 47 nota-se que para todas as amostras o percentual de sílica aumentou em comparação com o substrato vítreo comprovando haver deposição de sílica sobre o substrato. Verifica-se que o aumento na velocidade de deposição dos filmes resultou em um aumento no percentual de sílica das amostras. Este resultado indica que é possível aumentar a espessura dos filmes mediante um aumento na velocidade de deposição dos filmes no dip-coating. Tal resultado condiz com o proposto em teoria, e verificado experimentalmente por outros autores (BRINKER; SCHERER, 1990; KARASIŃSKI *et al.*, 2011; KESMEZ *et al.*, 2010).

Figura 47 - Composição química por fluorescência de raios X para o substrato vítreo e para filmes antirreflexivos de sílica confeccionados a partir da síntese S1



Fonte: Elaborado pelo autor.

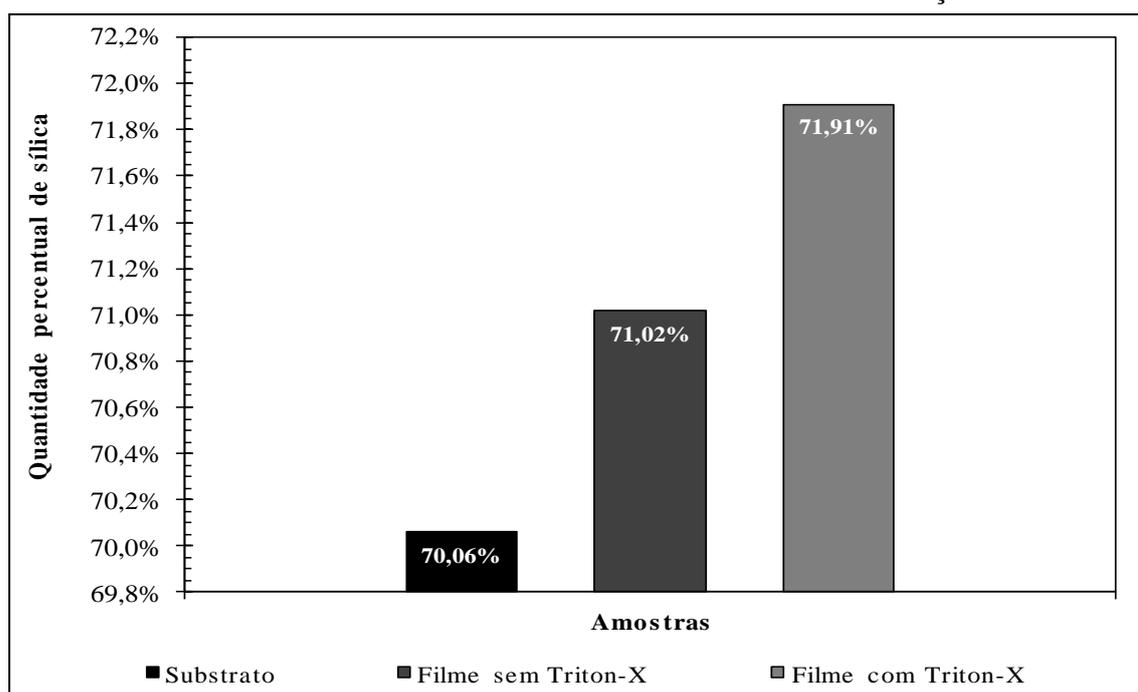
A figura 48 apresenta as quantidades percentuais de sílica, obtidas por espectroscopia de fluorescência de raios X do substrato vítreo e do filme antirreflexivo que teve adição de Triton-X ao sol e do filme antirreflexivo que não teve adição de Triton-X ao sol, com os

mesmos parâmetros de confecção: velocidade de deposição de 4 cm/min e tratamento térmico a 425°C. No apêndice A encontra-se tabela contendo as quantidades percentuais de todos os elementos químicos detectados nos ensaios de fluorescência de raios X, sendo tais elementos químicos referentes à composição química do substrato. Não foi detectada a presença de contaminantes para os filmes confeccionados a partir destas sínteses.

Analisando os resultados apresentados na figura 48 verifica-se haver um aumento percentual de sílica em comparação com o substrato vítreo comprovando haver deposição de sílica sobre o substrato. Nota-se que a amostra confeccionada a partir da síntese com Triton-X apresentou um percentual de sílica superior ao da amostra sem Triton-X, mesmo sendo adotados os mesmos parâmetros de confecção.

Esse aumento da espessura sem que haja o aumento da velocidade pode ser explicado pelo aumento da viscosidade do sol após a adição do agente surfactante Triton-X. Embora a viscosidade dos sols não tenha sido quantificada, visualmente o sol com adição de Triton-X apresentou viscosidade superior aos demais. De acordo com Brinker e Scherer (1990) a espessura dos filmes aumenta com o aumento da viscosidade do sol, independentemente da velocidade utilizada.

Figura 48 - Composição química por fluorescência de raios X para o substrato vítreo e para filmes antirreflexivos de sílica confeccionados sem e com adição de Triton-X



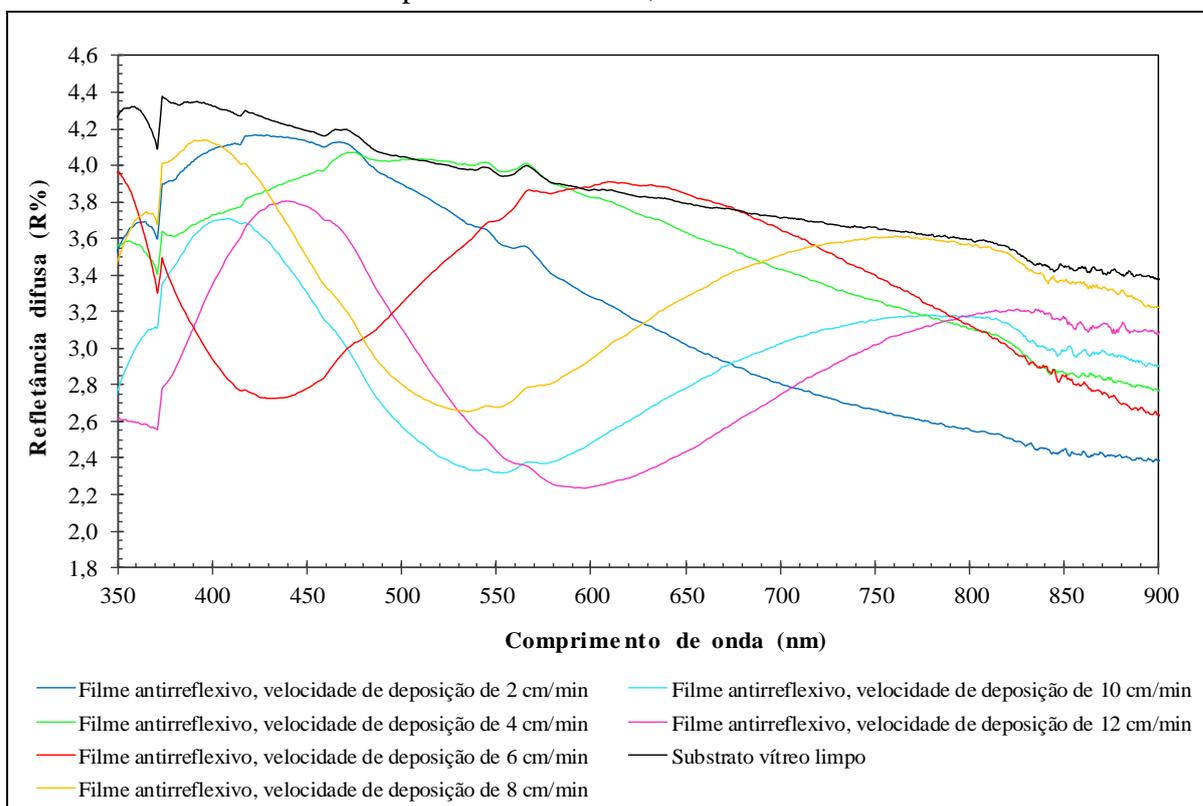
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.4 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

As figuras 49 e 50 apresentam os espectros de refletância difusa na região do ultravioleta-visível na faixa de comprimentos de onda de 350 a 900 nm do substrato vítreo e dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S1 que não passaram pelo tratamento térmico (Figura 49) e filmes que passaram por tratamento térmico (Figura 50). No apêndice B são apresentados espectros de refletância difusa da síntese S1 (Figuras 1B e 2B) abrangendo a faixa de comprimentos de onda (200 a 1400 nm) na qual foi feita a varredura das amostras.

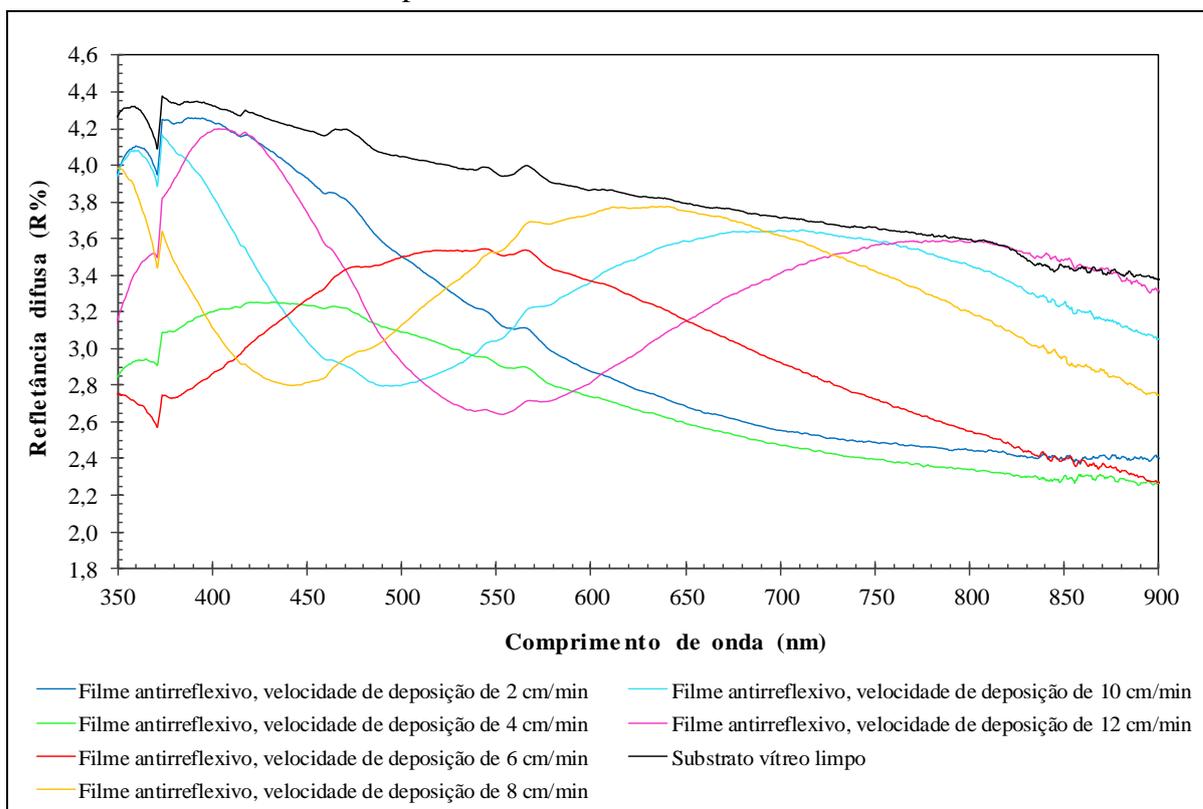
Ao se avaliar os espectros de refletância difusa das figuras 49 e 50 nota-se que todos os filmes apresentaram refletância inferior à do substrato limpo em praticamente todos os valores de comprimentos de onda. A amostra sem tratamento térmico que obteve menor valor pontual de refletância foi a amostra com velocidade de deposição de 12 cm/min (S1-12-STT), com valor mínimo de refletância de 2,23% em 596,5 nm. De forma similar, a amostra com tratamento térmico que obteve menor valor pontual de refletância foi a amostra com velocidade de deposição de 4 cm/min (S1-04-CTT), com uma refletância mínima de 2,25% em 890,0 nm.

Figura 49 - Espectro de refletância difusa na região do ultravioleta-visível das amostras confeccionadas a partir da síntese S1, sem tratamento térmico



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 50 - Espectro de refletância difusa na região do ultravioleta-visível das amostras confeccionadas a partir da síntese S1, com tratamento térmico

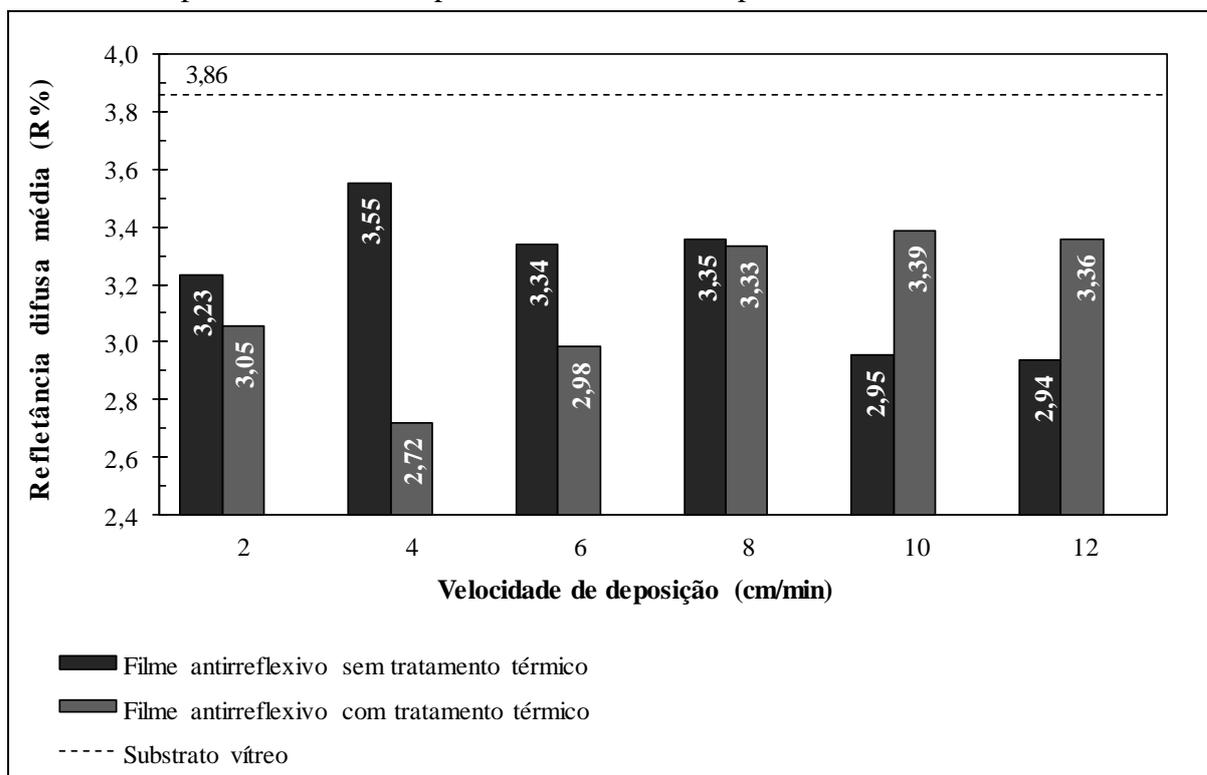


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 51 são apresentados os resultados de refletância difusa média para o substrato vítreo e filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S1 na faixa de comprimentos de onda de 350 a 900nm. Esta avaliação da refletância difusa média é importante, pois para a aplicação proposta neste trabalho é desejável que os filmes de sílica possuam uma baixa refletância em uma faixa de comprimentos de ondas, que foi previamente definida sendo de 350 a 900 nm.

Avaliando a figura 51 verifica-se que todos os filmes apresentaram propriedade antirreflexiva, com refletância difusa média inferior à refletância difusa média do substrato vítreo (3,86%). Dentre as amostras que não foram submetidas a tratamento térmico, aquela que apresentou menor refletância difusa média foi a amostras com velocidade de 12 cm/min (S1-12-STT), com uma refletância difusa média de 2,94%. De forma similar a amostra, dentre aquelas que receberam tratamento térmico, que obteve menor valor de refletância difusa média foi a amostra com velocidade de deposição do filme de 4 cm/min (S1-04-CCT), com uma refletância difusa média de 2,72%.

Figura 51 - Refletância difusa do substrato vítreo e dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S1 para o intervalo de comprimento de onda de 350 a 900 nm



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que mesmo sendo todos os filmes confeccionados a partir da síntese S1, eles apresentaram diferentes valores de refletância. Este resultado era esperado, uma vez que os filmes possuem diferentes espessuras e valores de índice de refração. Duas considerações devem ser feitas para se justificar os diferentes valores de refletância dos filmes. Primeiro: o tratamento térmico, quando realizado em temperaturas adequadas (300°C a 500°C), contribui para a redução do índice de refração através da remoção de solventes, água e demais subprodutos dos poros dos filmes (GUILLÉN *et al.*, 2001; HELSCH *et al.*, 2010; KARASIŃSKI *et al.*, 2011; KESMEZ *et al.*, 2010). Sendo assim, era de se esperar que, para uma mesma velocidade de deposição, todos os filmes com tratamento térmico apresentassem uma refletância inferior à dos filmes sem o tratamento térmico.

Segundo: para uma mesma categoria (sem tratamento térmico ou com tratamento térmico) os filmes possuem diferentes valores de velocidade de deposição. Quanto maior a velocidade de deposição adotada mais espesso será o filme e menor deverá ser o valor do índice de refração (BRINKER; SCHERER, 1990; KESMEZ *et al.*, 2010). Dessa forma, era de se esperar que, filmes com velocidades mais elevadas obtivessem menores valores de refletância.

De acordo com as duas considerações apontadas, o filme que deveria apresentar menor valor de refletância seria o filme submetido a tratamento térmico e com a maior velocidade de deposição, no entanto isso não é verificado nos resultados de refletância dos filmes. Isso porque, para se alcançar uma reflexão mínima da superfície, o revestimento deve possuir uma espessura tal que o produto entre o índice de refração do filme e sua espessura seja igual a um quarto do comprimento de onda da luz incidente, em concordância com equação 8 (GLAUBITT; LÖBMANN, 2012; YE *et al.*, 2013).

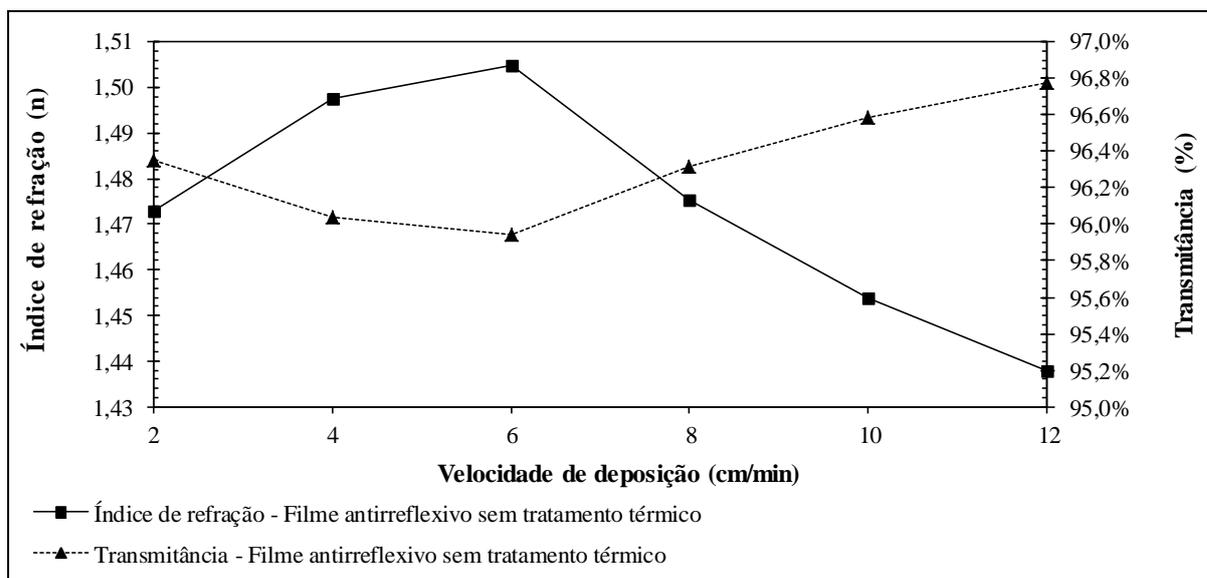
Para que a refletância da superfície seja a menor possível o filme também deve possuir um índice de refração tão próximo possível do valor da raiz quadrada do produto entre o índice de refração do ar e o índice de refração do substrato, conforme apresentado na equação 7 (GLAUBITT; LÖBMANN, 2012; YE *et al.*, 2013). Sendo assim, pode-se dizer que, o filme S1-04-CTT apresentou valor de refletância inferior que os demais filmes porque sua espessura e índice de refração foram adequados para garantir uma menor reflexão da luz dentro do intervalo de comprimentos de onda avaliado.

Os resultados de refletância das amostras confeccionadas a partir da síntese S1 foram fundamentais no desenvolvimento das próximas etapas do trabalho. Pois através deles foi possível definir os parâmetros (velocidade e tratamento térmico) que permitiriam a confecção, a partir da síntese descrita neste trabalho, de um filme de sílica com as melhores propriedades óticas para aplicação solar.

Novos filmes com velocidade de deposição de 4 cm/min e submetidos a tratamento térmico foram confeccionados buscando-se associar a propriedade antirreflexiva à hidrofobicidade do filme através da realização de um tratamento químico da superfície dos filmes e adição de um agente formador de poros ao sol de sílica.

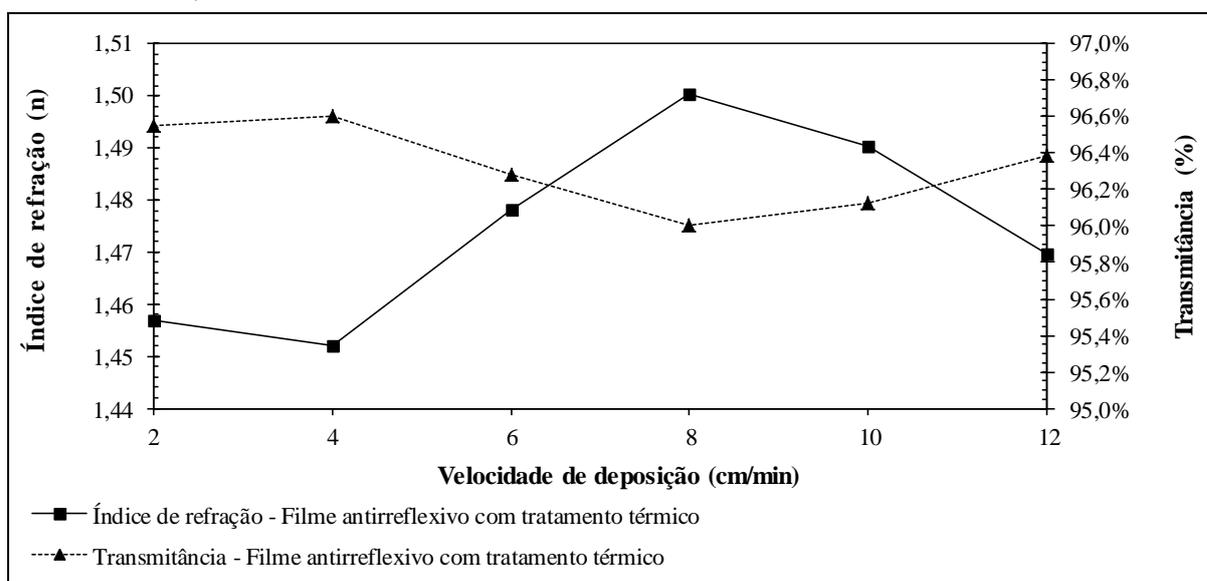
Nas figuras 52 e 53 são apresentados os valores de índice de refração e transmitância dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S1. Os valores apresentados foram calculados de forma indireta, através dos resultados de reflexão difusa, podendo haver desvios entre os valores calculados e os valores reais. Para os cálculos foram utilizados os valores de refletância para o comprimento de onda de 632,8 nm, sendo estes valores aplicados nas equações 16 e 17.

Figura 52 - Índice de refração e transmitância das amostras confeccionadas a partir da síntese S1, sem tratamento térmico



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 53 - Índice de refração e transmitância das amostras confeccionadas a partir da síntese S1, com tratamento térmico



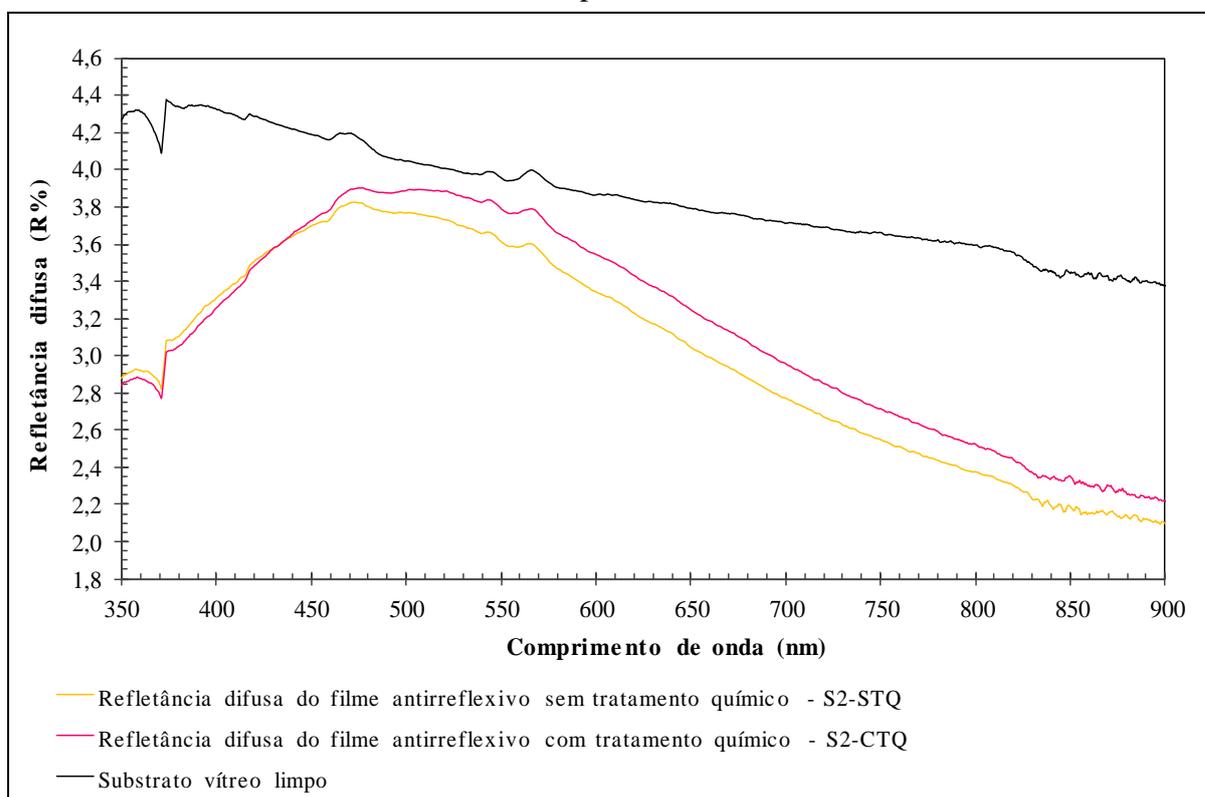
Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se que para todas as amostras o valor de índice de refração foi inferior a 1,50. O menor valor de índice de refração obtido foi de 1,43, correspondente à amostra com velocidade de deposição de 12 cm/min e sem tratamento térmico. Embora esteja acima do índice de refração ideal ( $n = 1,22$ ) para deposição sobre um substrato vítreo, o valor encontrado está dentro do esperado de acordo com trabalhos que utilizam rota de síntese parâmetros de confecção similares (KARASIŃSKI *et al.*, 2006).

Todas as amostras apresentaram transmitância superior a 96%, em 632,8 nm. O valor de transmitância pontual não é relevante, uma vez que para aplicação solar os filmes devem exibir uma elevada transmitância dentro de uma faixa de comprimentos de onda e não em um único ponto. No entanto, ele serve como um comparativo com trabalhos similares que também utilizam revestimento de sílica na obtenção do antirreflexo, e que apresentam seus resultados em termos de transmitância pontual. Comparando com resultados de outros trabalhos o valor de transmitância máxima encontrado para os filmes de sílica da síntese S1 está de acordo com o esperado (CHANG *et al.*, 2006; XU *et al.* 2013).

Na figura 54 são apresentados os espectros de refletância difusa na região do ultravioleta-visível do substrato vítreo e das amostras confeccionadas a partir da síntese S2. Nota-se que os filmes antirreflexivos, sem tratamento químico (S2-STQ) e com tratamento químico com HMDS (S2-CTT), apresentaram refletância inferior a do substrato vítreo para todos os valores de comprimentos de onda analisados. No apêndice B são apresentados os espectros de refletância difusa da síntese S2 (Figura 3B) abrangendo a faixa de comprimentos de onda (200 a 1400 nm) na qual foi feita a varredura das amostras.

Figura 54 - Espectro de refletância difusa na região do ultravioleta-visível do substrato vítreo e das amostras confeccionadas a partir da síntese S2



Fonte: Elaborado pelo autor.

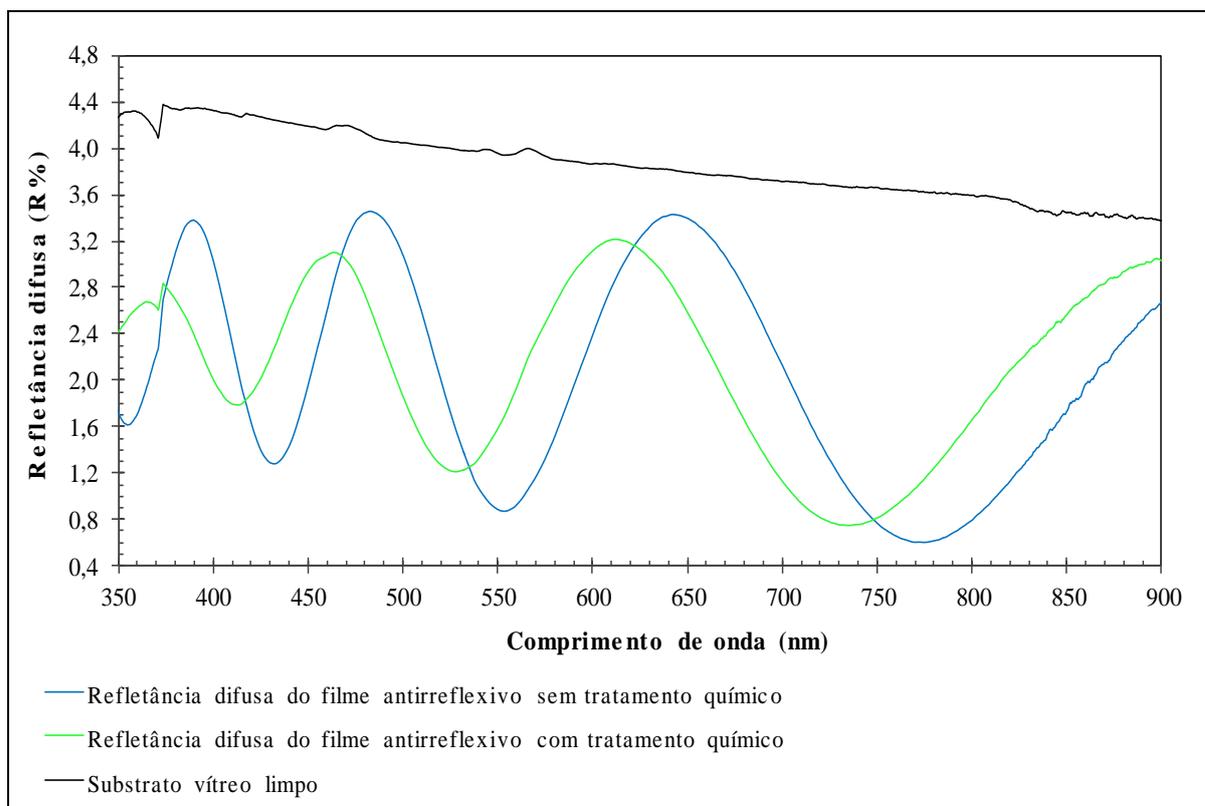
Analisando a figura 54 verifica-se que a amostra S2-STQ apresentou uma refletância ligeiramente menor que a amostra S2-CTQ para comprimentos de onda a partir de 440 nm, e uma refletância difusa média, para os comprimentos de onda entre 350 a 900 nm, também inferior, 3,02% para a amostra S2-STQ e 3,14% para a amostra S2-CTQ. Este resultado já era esperado, uma vez que, Vicente *et al.* (2011) relatam que, o tratamento da superfície do filme de sílica com HMDS leva a uma redução na transmitância em decorrência de um pequeno aumento no índice de refração provocado pela inserção dos grupos siloxanos.

Os parâmetros de confecção dos filmes S1-04-CTT e S2-STQ foram os mesmos: razão molar do sol, tempo de envelhecimento do sol, velocidade de deposição, tempo de secagem dos filmes, tempo e temperatura no tratamento térmico. Ainda assim elas apresentaram diferentes valores de refletância difusa média no intervalo de comprimentos de onda de 350 a 900 nm, 2,72% para S1-04-CTT e 3,02% para S2-STQ. Acredita-se que esta diferença nos valores de refletância tenha sido causada por variações das condições ambientais, como temperatura e umidade, durante o período de confecção do sol deposição e secagem dos filmes. A síntese S1 foi confeccionada no final de novembro, período caracterizado por elevados valores de temperatura e umidade relativa do ar. Já a síntese S2 foi confeccionada no final de junho, quando a temperatura e umidade relativa do ar estão baixas.

O processo sol-gel é uma síntese delicada, onde pequenas variações de temperatura interferem na taxa de hidrólise e condensação do sol afetando sua viscosidade. Já a umidade relativa do ar irá exercer grande influência durante a etapa de deposição dos filmes, pois assim que o sol entra em contato com a atmosfera o solvente evapora e a água presente no ar difunde-se do ambiente para o filme, que se torna mais concentrado em óxidos precursores e água, acelerando as reações de gelificação (GUILLÉN *et al.*, 2001). Estes resultados mostram a importância de se manter as condições ambientais controladas desde a confecção do sol até a etapa de tratamento térmico das amostras.

Na figura 55 são apresentados os espectros de refletância difusa na região do ultravioleta-visível do substrato vítreo e amostras confeccionadas a partir da síntese S3. No apêndice B são apresentados os espectros de refletância difusa da síntese S3 (Figura 4B) abrangendo a faixa de comprimentos de onda (200 a 1400 nm) na qual foi feita a varredura das amostras.

Figura 55 - Espectro de refletância difusa na região do ultravioleta-visível do substrato vítreo e das amostras confeccionadas a partir da síntese S3



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando a figura 55 nota-se que os filmes confeccionados a partir da síntese apresentaram propriedade antirreflexiva, com refletância inferior a do substrato vítreo para todos os valores de comprimentos de onda analisados. Da mesma forma que para as amostras confeccionadas a partir da síntese S2, o valor de refletância difusa média, no intervalo de comprimentos de onda de 350 a 900 nm, da amostra sem tratamento químico foi inferior ao da amostra com tratamento químico, 2,02% para a amostra S3-STQ e 2,11% para a amostra S3-CTQ, que também se justifica devido à inserção de grupos siloxanos na estrutura do filme (VICENTE *et al.* 2011).

Nota-se que os espectros de refletância das amostras confeccionadas a partir da síntese S3 apresentaram um comportamento totalmente diferente das demais amostras, com a presença de pontos com um máximo de intensidade de refletância intercalados com pontos com um mínimo de intensidade de refletância. Este comportamento é denominado franjas de interferências, e é característico de filmes onde a espessura e o índice de refração possuem dimensões adequadas para que a onda refletida sofra uma interferência destrutiva devido a

inversão de fase da onda ao atravessar o filme (GALLAS; DAHMEN, 2009; HALLIDAY *et al.*, 2009).

A presença de franjas de interferência nos espectro de refletância permitiu calcular a espessura dos filmes, que foi de 440,82 nm para a amostra S3-STQ e 391,13 nm para a amostra S3-CTQ. Karasiński *et al.* (2011) citam uma espessura de 445 nm para filmes com velocidade de deposição de 3 cm/min, fabricados a partir de um sol de sílica com adição de Triton-X. Isso mostra que os filmes apresentaram uma espessura que condiz com os parâmetros de confecção adotados embora, deve-se ressaltar que a medida de espessura foi calcula indiretamente, com o uso de equações matemáticas, estando, portanto sujeita a erros.

Na tabela 6 são apresentados os valores de índice de refração, transmitância e porosidade dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir das sínteses S2 e S3. Os valores apresentados foram calculados de forma indireta, através dos resultados de reflexão, podendo haver divergências entre os valores calculados e os valores reais.

Tabela 6 - Índice de refração, transmitância e porosidade das amostras confeccionadas a partir das sínteses S2 e S3

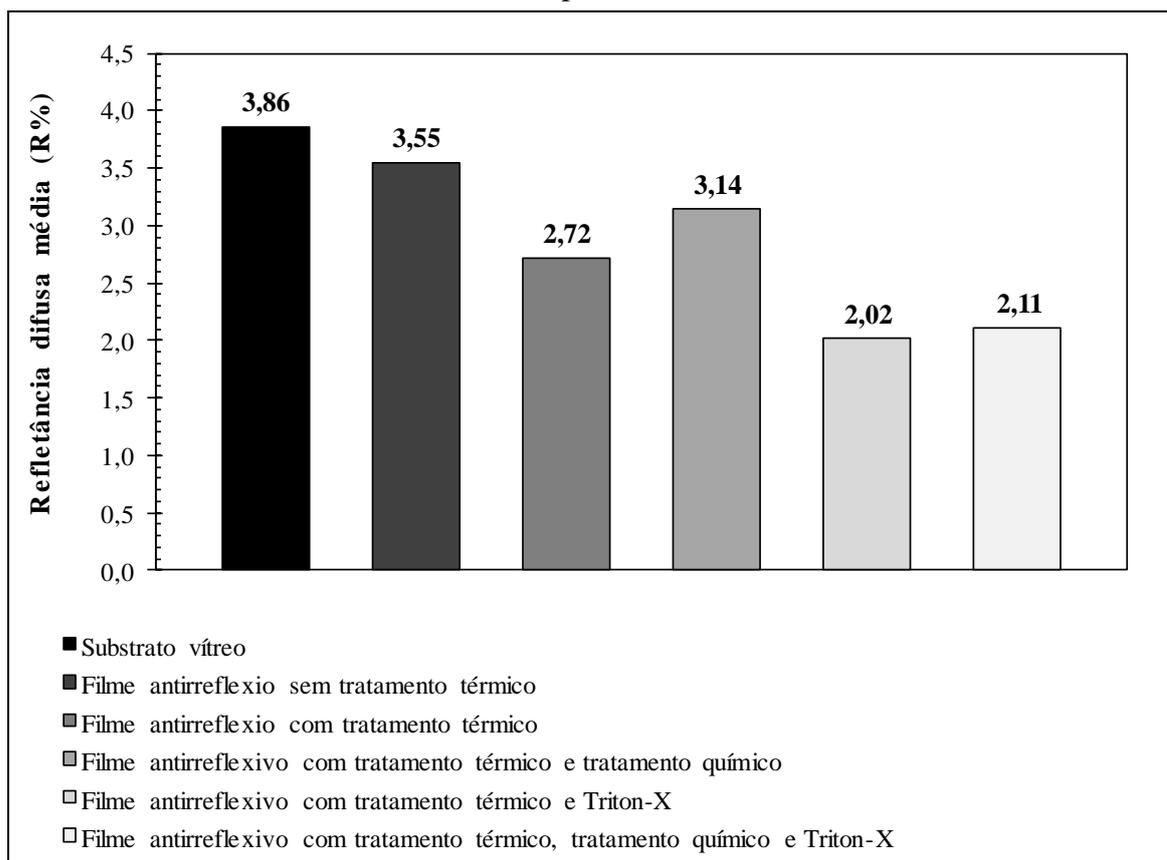
	<b>Amostra</b>	<b>R<sub>632,8 nm</sub> (%)</b>	<b>n<sub>filme</sub></b>	<b>T<sub>632,8 nm</sub> (%)</b>	<b>Porosidade (%)</b>
Sem Triton X	S2-STQ	3,1596	1,48	96,32%	9,02%
	S2-CTQ	3,3596	1,48	96,22%	9,82%
Com Triton X	S3-STQ	3,3648	1,48	96,22%	33,75%
	S3-CTQ	3,0078	1,47	96,41%	33,55%

Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se que o tratamento químico com HMDS não promoveu significativas alterações nos valores de índice de refração e transmitância no comprimento de onda de 632,8 nm, mantendo-se um índice de refração abaixo de 1,48 e transmitância acima de 96%. Nota-se que a adição do agente surfactante Triton-X 100 provocou um aumento considerável na porosidade dos filmes, que passou de aproximadamente 9% nas sínteses S1 e S2 para acima de 33% na síntese S3. Estes resultados mostram que a adição do Triton-X, na razão volumétrica proposta neste trabalho, foi eficaz ao promover o aumento do percentual de poros dos filmes, melhorando as propriedades ópticas dos filmes para sua aplicação solar.

Na figura 56 é apresentado um comparativo da evolução da refletância difusa média, na faixa de comprimentos de onda de 350 a 900 nm, do substrato vítreo e das amostras com velocidade de deposição de 4 cm/min através do emprego de diferentes técnicas de modificação do sol e da superfície dos filmes.

Figura 56 - Espectro de refletância difusa na região do ultravioleta-visível do substrato vítreo e das amostras confeccionadas a partir da síntese S3



Fonte: Elaborado pelo autor.

Inicialmente tínhamos um substrato vítreo com refletância difusa média de 3,86%. Com a deposição de uma única camada de sílica foi possível reduzir a refletância para 3,55%, que após tratamento térmico passou para 2,72%. Com o propósito de se obter uma superfície hidrofóbica foi feito o tratamento químico dos filmes com HMDS, onde foi constatado um pequeno aumento da refletância difusa média de 2,72% para 3,14%.

Tal aumento levou-nos a propor medidas que garantissem que os filmes apresentassem baixa refletância mesmo após o tratamento químico. Com isso a composição química do sol de sílica foi modificada mantendo-se as mesmas proporções molares dos reagentes primários

(TEOS, água, álcool etílico e ácido clorídrico) e adicionando um agente formador de poros (Triton-X) ao sol.

A adição de Triton-X ao sol de sílica (Síntese S3) levou a uma expressiva redução da refletância difusa dos filmes que passou de 2,72% para 2,02%, antes do tratamento químico. Conforme mencionado anteriormente, a redução na refletância das amostras é decorrente da redução do índice de refração graças ao aumento da porosidade dos filmes. Mesmo após o tratamento químico com HMDS os filmes confeccionados a partir do sol de sílica contendo Triton-X mantiveram uma refletância difusa inferior à dos filmes que não tiveram adição de Triton-X ao sol, com uma refletância difusa média de 2,11%.

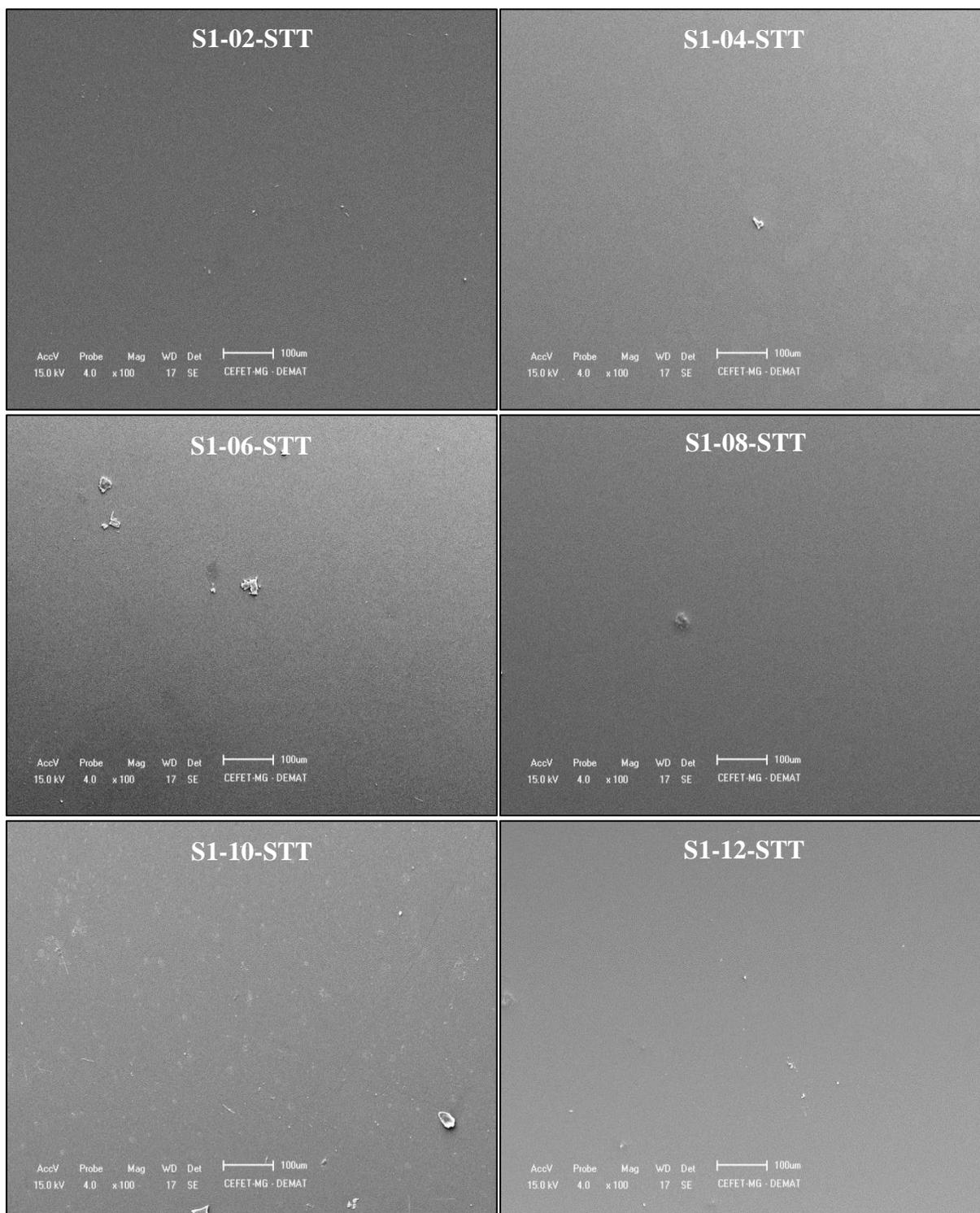
#### **4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura**

Em todas as imagens a seguir podem ser visualizadas pequenas estruturas na superfície dos filmes, elas foram utilizadas para refinar a qualidade das imagens obtidas. Estas estruturas são sujidades depositadas na superfície dos filmes durante seu manuseio e não interferem na qualidade microestrutural dos filmes.

Nas figuras 57 e 58 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com um aumento de 100 vezes, na região central dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S1. A figura 57 apresenta imagens dos filmes sem tratamento térmico, e a figura 58 as imagens dos filmes que foram submetidos a tratamento térmico.

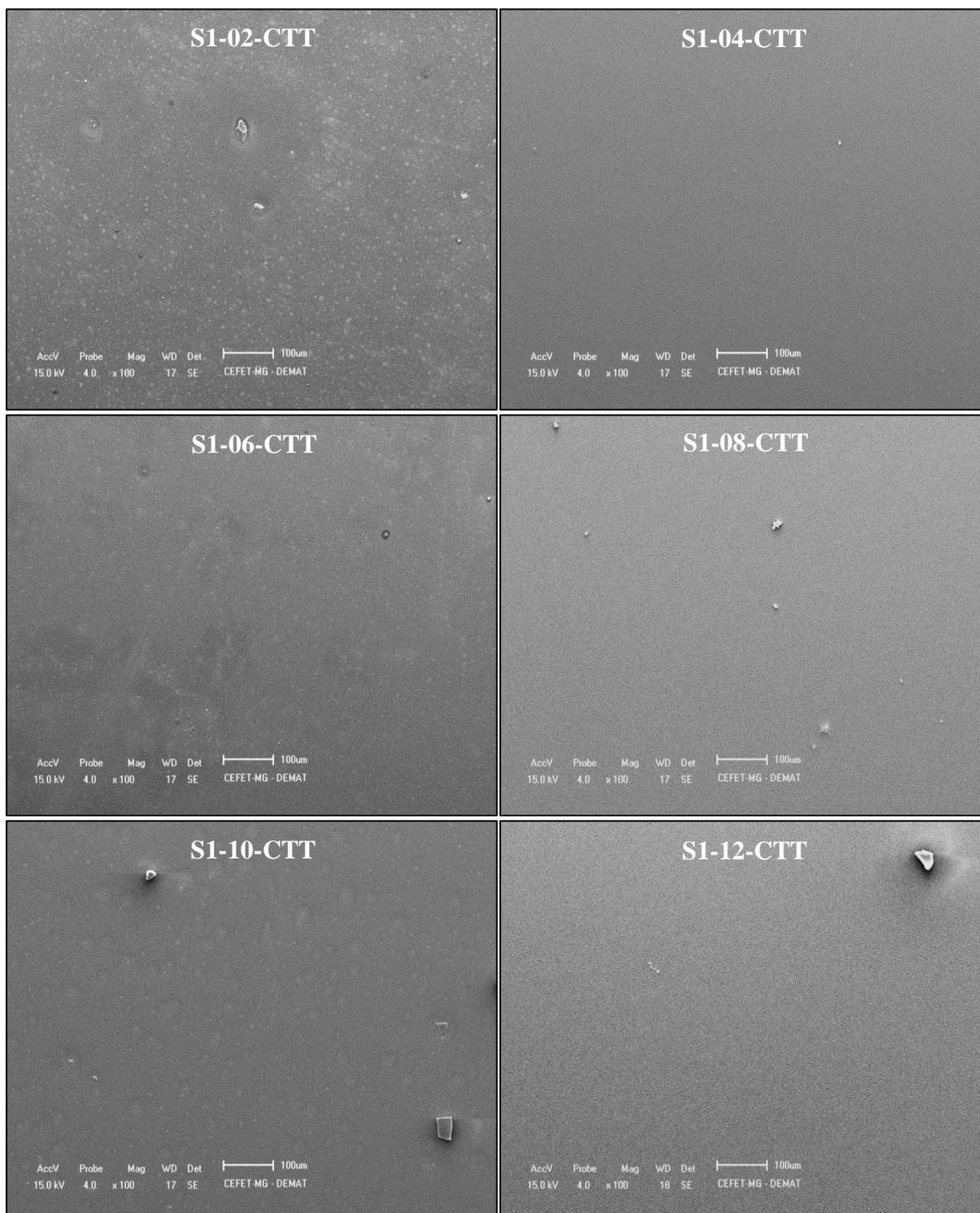
É possível observar, dentro dos limites de ampliação permitida pelo equipamento, que os filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S1 apresentam uma superfície lisa, homogênea, sem defeitos apreciáveis e isenta de trincas. O emprego do tratamento térmico poderia levar a formação de trincas devido ao colapso da estrutura, no entanto não foram verificadas mudanças nítidas na superfície dos filmes após o tratamento térmico. Estes resultados mostram que, para todas as velocidades de deposição adotadas, foi possível obter um recobrimento íntegro mesmo após realização do tratamento térmico.

Figura 57 - Microscopia eletrônica de varredura dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S1, sem tratamento térmico, com um aumento de 100 vezes na região central das amostras



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 58 - Microscopia eletrônica de varredura dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S1, com tratamento térmico, com um aumento de 100 vezes na região central das amostras

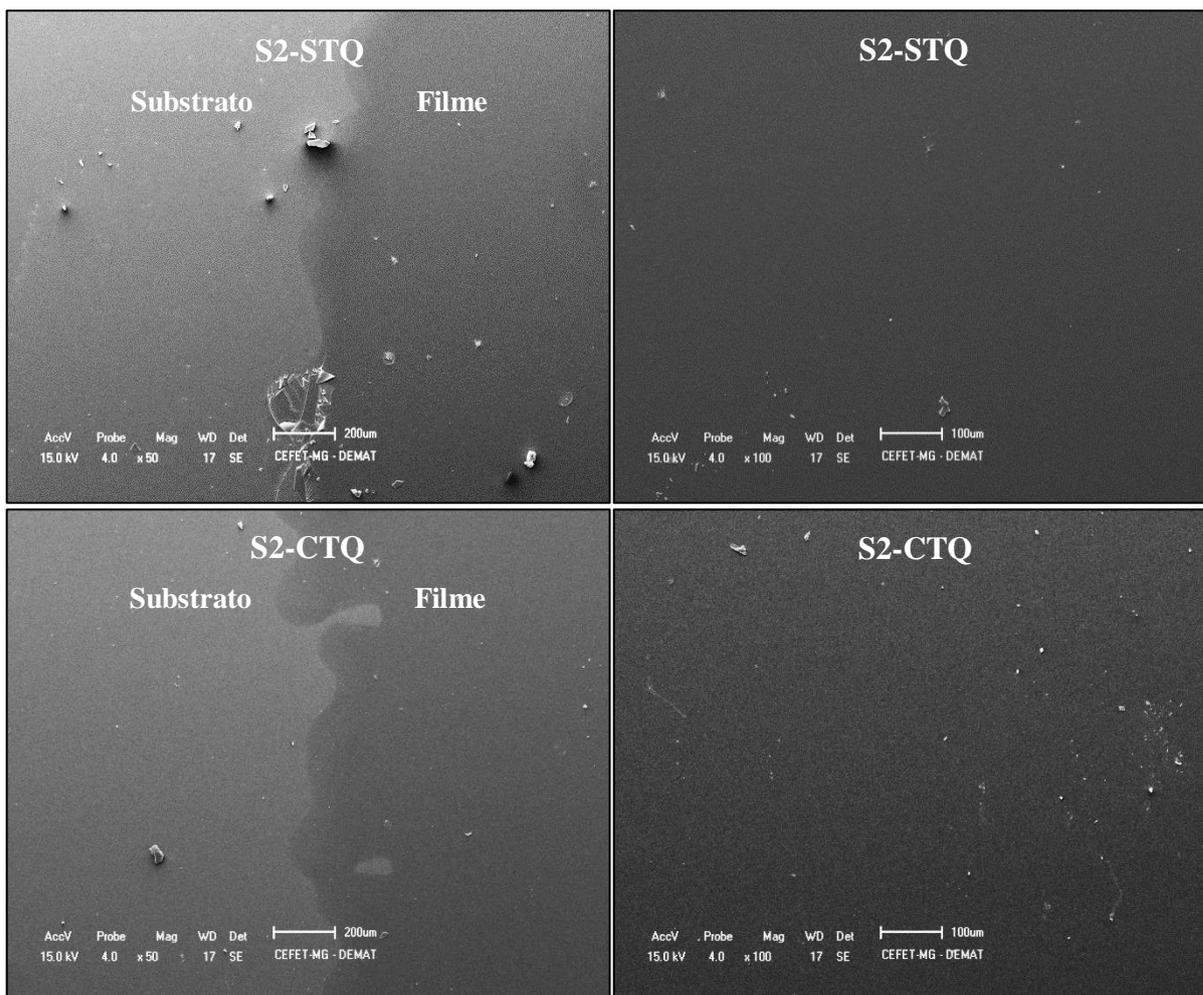


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 59 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com um aumento de 50 vezes na interface filme-substrato e aumento de 100 vezes, na região central dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S2. Observa-se, dentro

dos limites de ampliação permitida pelo equipamento, que os filmes confeccionados a partir da síntese S2 também apresentam uma superfície lisa, homogênea, sem defeitos apreciáveis e isenta de trincas.

Figura 59 - Microscopia eletrônica de varredura dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S2, com um aumento de 50 vezes na interface filme-substrato e aumento de 100 vezes na região central das amostras

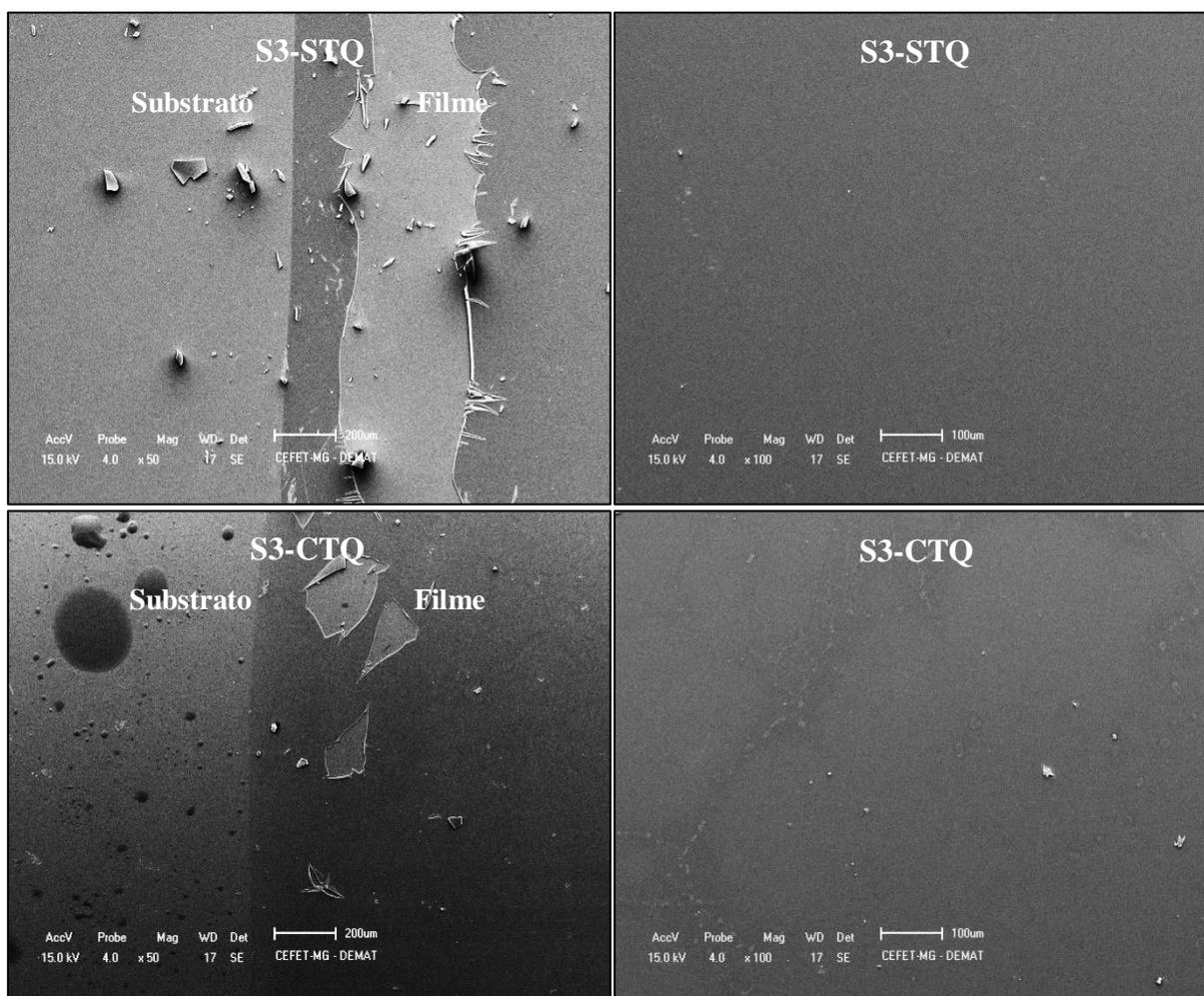


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na região de interface filme-substrato da amostra S2-STQ é possível observar alguns pontos de descolamento do filme, sendo estes esperados uma vez que se trata de uma zona de tensão. Ademais, verifica-se que a superfície dos filmes confeccionados a partir da síntese S2 é tão homogênea quanto à do substrato. Conforme esperado o tratamento químico com HMDS não provocou alterações estruturais nos filmes que fossem perceptíveis mediante observações no microscópio de força atômica.

Na figura 60 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com um aumento de 50 vezes na interface filme-substrato e aumento de 100 vezes, na região central dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S3.

Figura 60 - Microscopia eletrônica de varredura dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S3, com um aumento de 50 vezes na interface filme-substrato e aumento de 100 vezes na região central das amostras



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os filmes obtidos a partir da síntese S3 estão mais susceptíveis a trincas devido ao colapso da sua estrutura porosa durante o tratamento térmico, no entanto verifica-se que as trincas se restringiram as zonas de alta tensão, bordas e interface filme-substrato, estando a região central das amostras homogênea e isenta de trincas.

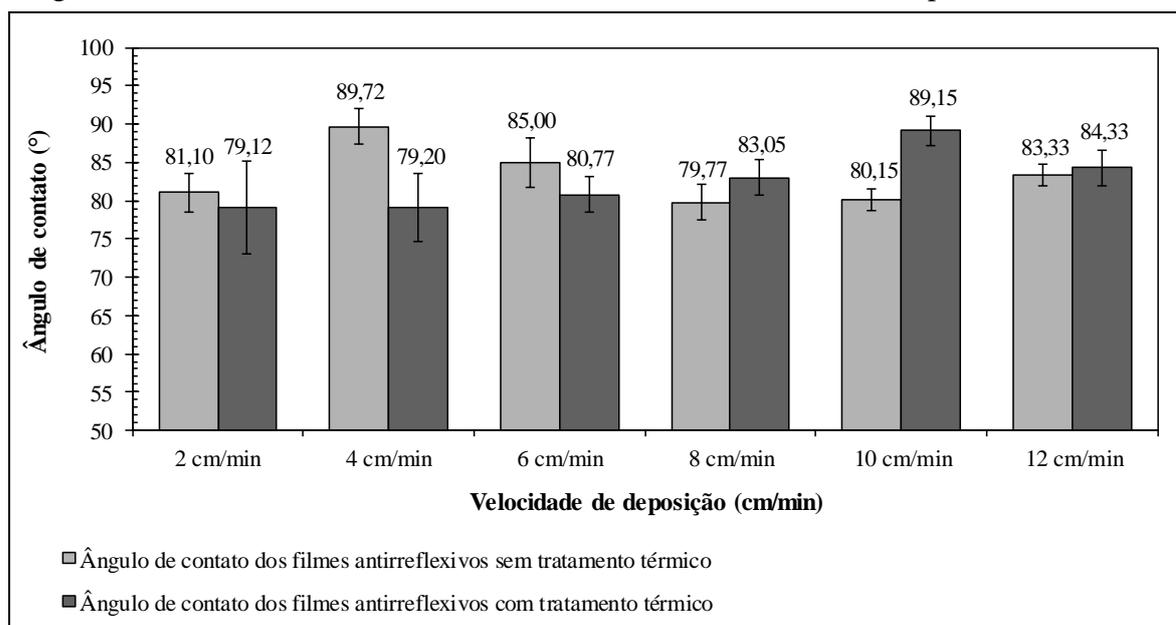
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura não foram suficientes na verificação do aumento da rugosidade superficial dos filmes com a adição de Triton-X ao sol. A rugosidade superficial das amostras era particularmente esperada para os filmes obtidos a

partir da síntese S3, uma vez que foi adicionado ao sol um agente formador de poros alcançando-se uma porosidade de 34%. Não foi possível verificar tais alterações uma vez que são mudanças muito sutis na microestrutura dos filmes. Ademais, nota-se, dentro dos limites de ampliação permitida pelo equipamento, que todos os filmes apresentam uma superfície aparentemente contínua, homogênea, sem a presença de irregularidades e isenta de trincas.

#### 4.6 Molhabilidade

Na figura 61 são mostrados os resultados dos ensaios de molhabilidade dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir da síntese S1. Foram realizadas seis medições em diferentes pontos das amostras, calculado o ângulo de contato médio ( $\theta_M$ ) e desvio padrão para cada amostra, estes resultados podem ser encontrados no apêndice C (Tabela 1C).

Figura 61 - Resultados de molhabilidade dos filmes confeccionados a partir da síntese S1

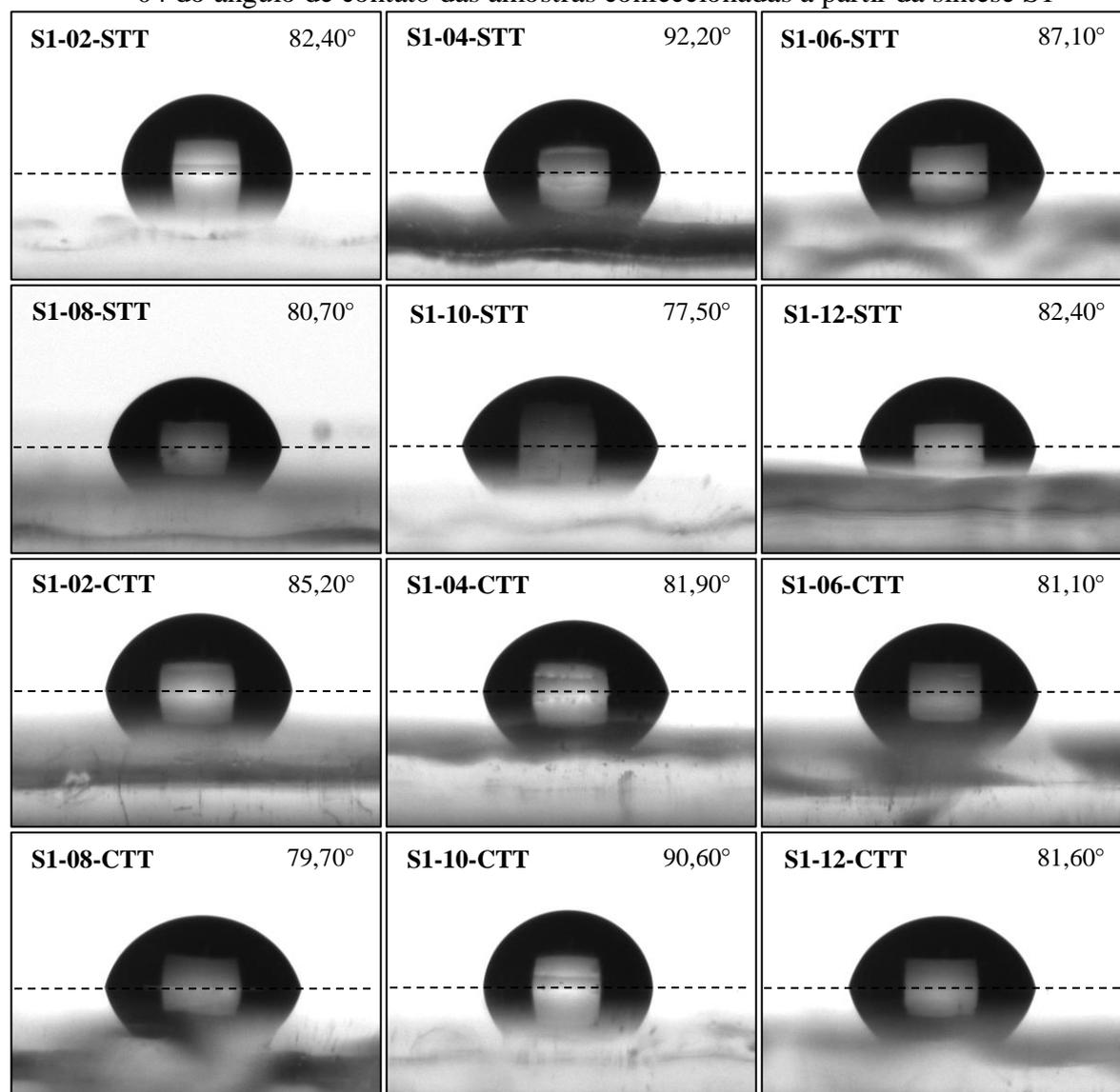


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados apresentados na figura 61 mostraram que, para todos os filmes, os valores de ângulo de contato médio foram inferiores a  $90^\circ$ , havendo, portanto o molhamento do filme pela água, caracterizando os filmes como hidrofílicos. A hidroflicidade do filme de sílica já era esperada, pois sua superfície é constituída de grupos silanóis vicinais (Si-OH) e geminais (HO-Si-OH). Estes grupos silanóis tornam a superfície do filme polar e reativa, permitindo sua interação com moléculas de água fisicamente adsorvidas ou ligadas por ligações hidrogênio (AIROLDI, FARIAS, 2004; KESMEZ *et al.*; 2011; NASSAR *et al.*, 2002).

Na figura 62 são apresentadas as imagens do perfil da gota obtida durante o ensaio de molhabilidade das amostras confeccionadas a partir da síntese S1. Todas as imagens apresentadas na figura 62 são referentes à medida 04 do ângulo de contato de cada amostra. A linha tracejada nas imagens da figura 62 representa a superfície do filme antirreflexivo. Note-se que, embora tenham sido obtidos diferentes valores de ângulo de contato, o perfil da gota obtido durante o ensaio de molhabilidade é bem semelhante para todas as amostras. Verifica-se também que quanto maior o ângulo de contato obtido mais esférica é o perfil da gota sobre a superfície dos filmes antirreflexivos.

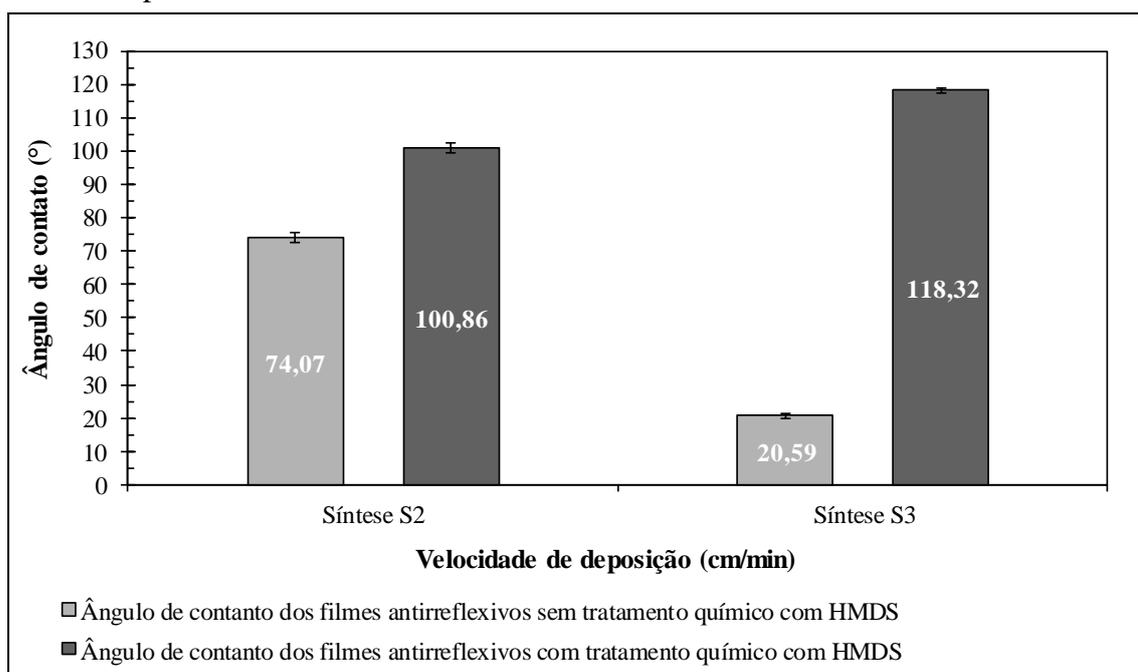
Figura 62 - Imagens do perfil da gota obtida no ensaio de molhabilidade referente à medida 04 do ângulo de contato das amostras confeccionadas a partir da síntese S1



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 63 são mostrados os resultados dos ensaios de molhabilidade dos filmes antirreflexivos confeccionados a partir das sínteses S2 e S3. Foram realizadas seis medições em diferentes pontos das amostras, em seguida foi calculado o ângulo de contato médio ( $\theta_M$ ) e desvio padrão das amostras, os resultados podem ser encontrados no apêndice C (Tabela 2C).

Figura 63 - Resultados dos ensaios de molhabilidade dos filmes de sílica confeccionados a partir das sínteses S2 e S3



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados da figura 63 mostraram que tanto na síntese S2 quanto na síntese S3 os filmes antirreflexivos deixaram de ser hidrofílicos ( $\theta < 90^\circ$ ) e se tornaram hidrofóbicos ( $\theta > 90^\circ$ ) após o tratamento químico com HMDS. O ângulo de contato da amostra S3-CTQ ( $118,32^\circ$ ) apresentou-se maior que a amostra S2-CTQ ( $100,86^\circ$ ), embora ambas tenham recebido tratamento químico com HMDS e possuam os mesmos parâmetros físicos de confecção (velocidade de deposição e tratamento térmico). Em contrapartida, para as amostras sem tratamento químico com HMDS, o ângulo de contato da amostra S2-STQ ( $74,07^\circ$ ) foi superior ao da amostra S3-STQ ( $20,59^\circ$ ), ambas também possuem os mesmos parâmetros físicos de confecção.

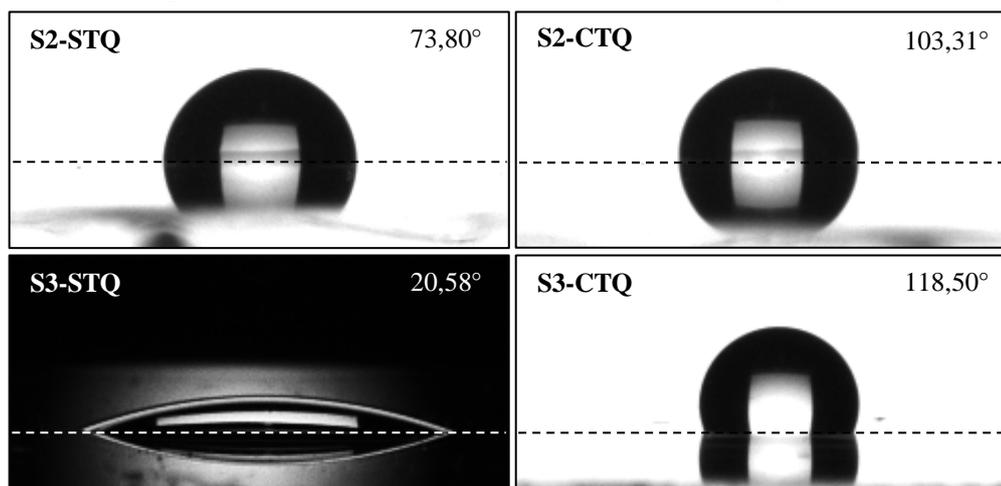
Este comportamento pode ser explicado devido ao aumento da rugosidade superficial das amostras confeccionadas a partir da síntese S3 em decorrência do uso do Triton-X no sol de sílica. De acordo com o modelo de Wenzel, o líquido penetra em todas as depressões da

superfície de forma que, a rugosidade incrementa tanto o caráter hidrofóbico quanto o caráter hidrofílico do material. Sendo assim a rugosidade superficial interfere na magnitude da energia de superfície, afetando também sua molhabilidade (BURKARTER, 2010; CHEN *et al.*, 2009; NUNES, 2008).

Pode-se concluir, portanto que, a adição do agente surfactante Triton-X 100 ao sol de sílica além de reduzir na reflexão da luz através do aumento de poros no interior dos filmes, também auxiliou na redução da molhabilidade das amostras com o aumento da porosidade superficial dos filmes. Para a aplicação solar dos filmes de sílica é desejável que o valor do ângulo de contato seja o mais elevado possível, de forma que uma gota de água ao cair sobre uma superfície inclinada role e leve consigo sujidades, facilitando a limpeza da superfície.

Na figura 64 são apresentadas as imagens do perfil da gota obtida durante o ensaio de molhabilidade das amostras confeccionadas a partir das sínteses S2 e S3. As imagens apresentadas na figura 64 representam as medidas de ângulo de contato mais próximos do ângulo de contato obtida na medida 03 de cada amostra. A linha tracejada nas imagens da figura 64 representa a superfície do filme antirreflexivo.

Figura 64 - Imagens do perfil da gota obtida no ensaio de molhabilidade referente à medida 03 de ângulo de contato das amostras confeccionadas a partir das sínteses S2 e S3



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que o tratamento químico da superfície com HMDS promoveu uma alteração considerável no perfil da gota obtida nos ensaios de molhabilidade, tornando-a mais esférica em relação ao perfil da gota obtido para as amostras que não receberam tratamento químico.

Verifica-se ainda que para a amostra S3-STQ houve um significativo espalhamento da gota sobre a superfície do filme, característico de superfícies com baixo valor de ângulo de contato.

## 5. CONCLUSÕES

Através da metodologia empregada, foram preparados filmes finos de sílica porosa com ótimas propriedades antirreflexivas. Foi possível reduzir a refletância média, entre os comprimentos de onda de 350 e 900 nm, do substrato (3,86%) para um valor mínimo de 2,02% após o emprego de um revestimento antirreflexivo com a adição de um agente formador de poros (Triton-X) ao sol de sílica e uso de uma velocidade de deposição do filme de 4 cm/min e submetido a tratamento térmico a 425°C por 30 minutos.

Análises feitas das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura revelaram que a superfície de todos os filmes de sílica confeccionados se encontra lisa, homogênea e isenta de trincas. Não foram verificadas alterações estruturais na superfície dos filmes de sílica com o emprego do tratamento térmico ou variação da velocidade de deposição dos filmes. A adição de Triton-X ao sol de sílica, na proporção adotada nesta pesquisa, não foi suficiente para promover visíveis alterações superficiais nos filmes.

A adição do agente surfactante Triton-X foi eficaz na modificação estrutural do revestimento de sílica, aumentando da porosidade dos filmes de 10% para 34%. Sua utilização além de reduzir o valor de refletância também provocou o aumento do ângulo de contato dos filmes que foram submetidos ao processo de sililação com HMDS, aumentando a hidrofobicidade dos filmes.

O tratamento químico com o agente modificador de superfície hexametildissilazano - HMDS foi eficiente no aumento do ângulo de contato dos filmes, tornando-os hidrofóbicos. Foi possível se alcançar um ângulo de contato de  $100,86^\circ \pm 1,59^\circ$  para os filmes onde não houve adição de agente formador de poros ao sol sílica, e  $118,32^\circ \pm 0,69^\circ$  para os filmes que tiveram a adição de Triton-X ao sol de sílica.

Ensaio de fluorescência de raios X comprovaram o aumento na espessura dos filmes antirreflexivos com o aumento da velocidade de deposição no dip-coating. Também foi verificado um aumento da espessura para os filmes de sílica confeccionados a partir da síntese S3 devido a um aumento na viscosidade do sol de sílica após adição do agente surfactante Triton-X.

A difração de raios X comprovou a fase amorfa dos filmes de sílica. Ensaios de adesão e dureza revelaram que todos os filmes de sílica confeccionados neste trabalho apresentaram boas propriedades mecânicas, com uma adesão de 4B e dureza superior a 2H. Tais resultados de adesão e dureza permitem que os filmes sejam manuseados e limpos sem sofrer danos significativos.

Os bons resultados obtidos em escala laboratorial dos filmes antirreflexivos constituídos de sílica porosa desenvolvidos neste trabalho garantem sua potencial aplicação, em escala piloto, como revestimento vítreo dos tubos absorvedores da mini-usina termossolar no Campus II do Cefet-MG.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São apresentados como sugestões para trabalhos futuros os seguintes temas:

- Estudar a influência do tempo de envelhecimento da síntese na refletância dos filmes com o propósito de definir, para uma síntese, o tempo máximo para a confecção de filmes de sílica sem a depreciação da propriedade antirreflexiva.
- Avaliar a interferência do tempo e condições ambientais (umidade e exposição a CO<sub>2</sub>) após realização do tratamento térmico no valor do ângulo de contato dos filmes de sílica sem o tratamento químico com HMDS e com o tratamento químico com HMDS.
- Realizar testes simulando comportamento da superfície dos filmes, antes e após a realização do tratamento térmico com HMDS, através da exposição dos filmes a diferentes tipos de contaminantes (orgânicos e inorgânicos) seguida de uma lavagem com água.
- Investigar o efeito da adição de diferentes razões molares de Triton-X 100 ao sol de sílica no valor de ângulo de contato e refletância dos filmes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIROLDI, Claudio; FARIAS, Robson Fernandes de. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.

ALBERS, A.P.F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A.O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, p. 34-37, 2002.

ALVES, Kopp Annelise. **Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel**. 2005, 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3359-09**: Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. Estados Unidos, 2010.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3363-05**: Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test. Estados Unidos, 2011.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7334-08**: Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement. Estados Unidos, 2013.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G173-03**, Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface, Estados Unidos, 2012.

ANEEL - AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (Brasil). **Atlas de energia elétrica do Brasil / Agência Nacional de Energia Elétrica**. 3. ed. – Brasília : Aneel, 2008.

BAUTISTA, M.C.; MORALES, A. Silica antireflective films on glass produced by the sol-gel method. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, Madrid - Espanha, v. 80, p. 217-225, 2003.

BAYATI, M.R.; ZARGAR, H.R.; TALIMIAN, Ale; ZIAEE, Ahmad; MOLAEI, Roya. Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nano porous solar absorbers derived via MAO/sol-gel hybrid process. **Surface & Coatings Technology**, Philadelphia - Estados Unidos, v. 205. p. 2483–2489, 2010.

BIANCHINI, Henrique Magalhães. **Avaliação comparativa de sistemas de energia solar térmica**. 2013, 63 p. Projeto de Graduação (Engenharia Elétrica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro.

BECHI, Denize Maria. **Filmes híbridos orgânicos-inorgânicos baseados em óleo de mamona funcionalizado**. 2009, 128 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – Rio Grande do Sul.

BELLEVILLE, Philippe. Functional coatings: The sol-gel approach. **Comptes Rendus Chimie**, Monts – France, v. 13. p. 97-105, 2010.

BRASIL. Ministério da Educação. **Cefet-MG cria projeto de miniusina solar**. Brasília, 2008. Disponível em: <[http://portal.mec.gov.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=10750&catid=209](http://portal.mec.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=10750&catid=209)>. Acesso em: 21 ago. 2014.

BRINKER, C. Jeffrey; SCHERER, George W. **Sol-Gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego, Estados Unidos: Academic Press, 1990. 908 p.

BURKARTER, Ezequiel. **Desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas de politetrafluoretileno**. 2010, 138 p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba – Paraná.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais, uma introdução**. 8ª edição. Rio de Janeiro: LTC. 817 p. 2013.

CEFET-MG. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. **Parceria entre CEFET-MG e Cemig cria projeto pioneiro de mini-usina termelétrica solar**. Belo Horizonte, 2008. Disponível em: <<http://www.cefetmg.br/noticias/2008/06/noticia0041.html>>. Acesso em: 21 ago. 2014.

CHANG, Kuei-Chien; CHEN, Yu-Kai; CHEN, Huin. Fabrication of highly transparent and superhydrophobic silica-based surface by TEOS/PPG hybrid with adjustment of the pH value. **Surface & Coatings Technology**, Taiwan, v. 202, p. 3822–3831, 2008.

CHEN, Yu-Kai; CHANG, Kuei-Chien; WU, Kuan-Yu; TSAI, Yen-Ling; LU, Juhung-shu; CHEN, Hui. Fabrication of superhydrophobic silica-based surfaces with high transmittance by using tetraethoxysilane precursor and different polymeric species. **Applied Surface Science**, Taiwan, v. 255, p. 8634-8642, 2009.

COURROL, Lilia Coronato; PRETO, André Oliveira. **Óptica geométrica**. São Paulo: Editora Unifesp. 168 p., 2011

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovana. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: Edipucrs, 2007. 60 p.

DIENSTMAN, Gustavo. **Energia Solar**. 2009, 92 p. Projeto de Graduação (Engenharia Elétrica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – Rio Grande do Sul.

ERICHSEN. **Scratch Hardness Tester acc. to Wolff-Wilborn Model 291**: Technical Description and Operating Instructions. Germany, 2015. Disponível em: <<file:///D:/Downloads/TBE-291.pdf>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

FARDAD, M. A.; YEATMAN, E. M.; DAWNAY, E. J. C.; GREEN, M.; HOROWITZ, F. Effects of H<sub>2</sub>O on structure of acid-catalysed SiO<sub>2</sub> sol-gel films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Inglaterra, v. 183, p. 260-267, 1995.

GALLAS, Marcia Russman; DAHMEN, Sílvio R. **Física E**. Florianópolis: UFSC/EAD/CED/CFM. 217 p., 2009.

GLAUBITT, Walther; LÖBMANN, Peer. Antireflective coatings prepared by sol-gel processing: Principles and applications. **Journal of the European Ceramic Society**. Würzburg - Alemanha, v. 32, p. 2995-2999, 2012.

GUILLÉN, C.; MARTÍNEZ, M.A.; VICENTE, G. San; MORALES, A.; HERRERO, J. Leveling effect of sol-gel SiO<sub>2</sub> coatings onto metallic foil substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 138, p. 205-210, 2001.

HALLIDAY, David. **Fundamentos de física: Óptica e física moderna**. 8ª Edição. Rio de Janeiro: LTC. 438 p., 2009

HARRIS, Daniel C. **Quantitative Chemical Analysis**. 8ª Edição, Nova York, Estados Unidos: W. H. Freeman and Company, 2010. 892 p.

HELSCH, Gundula; MÖS, Andrea, DEUBENER, Joachim; HÖLAND Marlies. Thermal resistance of nanoporous antireflective coatings on sílica glass for solar tower receivers. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. Alemanha, v. 94, p. 2191-2196, 2010.

ISEP - INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO. **Laboratórios de Física: Equações de Fresnel**. Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, Portugal. 8 p., 2008. Disponível em: < <https://www.dfi.isep.ipp.pt/uploads/ficheiros/4022.pdf> >. Acesso em 05 jan. 2016.

KALOGIROU, Soteris. **Solar energy engineering: Processes and systems**. California, Estados Unidos: Academic Press, 2009. 760 p.

KARASIŃSKI, Pawel. Influence of aging and annealing on the properties of silica films produced with sol-gel method. **Optica Applicata**, Polônia, v. 36, n. 2-3, p. 389-399, 2006.

KARASIŃSKI, Pawel; JAGLARZ, Janusz; REBEN, Manuela; SKOCZEK, Edyta; MAZUR, Jacek. Porous silica xerogel films as antireflective coatings - Fabrication and characterization. **Optical Materials**, Polônia, v. 33, p. 1989-1994, 2011.

KESMEZ, Ömer; ÇAMURLU, H. Erdem; BURUNKAYA, Esin; ARPAÇ, Ertuğrul. Preparation of antireflective SiO<sub>2</sub> nanometric films. **Ceramics International**, Antalya - Turquia, v. 36, p. 391-394, 2010.

KESMEZ, Ömer; BURUNKAYA, Esin; KIRAZ, Nadir; ÇAMURLU, H. Erdem; ASILTÜR, Meltem; ARPAÇ, Ertuğrul. Effect of acid, water and alcohol ratios on sol-gel preparation of antireflective amorphous SiO<sub>2</sub> coatings. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Antalya - Turquia, v. 357, p. 3130-3135, 2011.

LEITE, Diego de Oliveira; PRADO, Rogério Junqueira. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio. Cuiabá: **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 2, p. 2504-2513, 2012.

LODI, Cristiane. **Perspectivas para a Geração de Energia Elétrica no Brasil Utilizando a Tecnologia Solar Térmica Concentrada**. 2011. 127f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) - Programa de Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 330, Junho de 2008.

LY, Moussa. **Desenvolvimento e análise de filme anti-reflexo de sulfeto de zinco para células solares**. 2007, 66 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

MAMANI, Javier Bustamante. **Estrutura e propriedade de nanopartículas preparadas via sol-gel**. 2009, 184 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

MELO, Luciana de Oliveira. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopados com Li<sup>+</sup> visando possível aplicação em arquitetura**. 2001, 82 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos – São Paulo.

MOTTA, Franciane de Campos. **Caracterização da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato de nanofluidos baseados em partículas de alumina-gama em água**. 2012, 104 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade de São Paulo, São Carlos – São Paulo.

NASSAR, Eduardo José; MESSADDEQ, Younès; RIBEIRO, Sidney José Lima. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 27-31, 2002.

NECKEL, Itamar Tomio. **Crescimento e morfologia de ligas de Co<sub>x</sub>Fe<sub>100-x</sub> eletrodepositadas sobre Si<sub>(111)</sub> tipo-n**. 2009, 108 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba – Paraná.

NOBREAK. Portal Nobreak – Eaton divisão Power Quality. **Maior usina solar do mundo entra em funcionamento**. 2014. Disponível em: <<http://nobreak.com.br/maior-usina-solar-do-mundo-entra-em-funcionamento/>>. Acesso em: 01 de mar de 2015.

NUNES, Bruno Miguel Fernandes. **Funcionalização de superfícies de silício por radiação laser e implantação iônica: Estudo da molhabilidade**. 2008, 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa – Portugal.

OLIVEIRA, Edgar Adrian de. **Confiabilidade metrológica na determinação de espécies químicas em materiais siderúrgicos por espectrometria de fluorescência de raios X**. 2011, 114 f. Dissertação (Mestrado em Metrologia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

OWEN, Tony. **Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy**. Alemanha: Agilent Technologies, 2000. 138 p. Disponível em: <[https://www.chem.agilent.com/Library/primers/Public/59801397\\_020660.pdf](https://www.chem.agilent.com/Library/primers/Public/59801397_020660.pdf)>. Acesso em: 7 ago. 2014.

PHILIPAVIČIUS, Jurgis; KAZADOJEV, Ivan; BEGANSKIENĖ, Aldona; MELNINKAITIS, Andrius; SIRUTKAITIS, Valdas; KAREIVA, Aivaras. Hydrophobic Antireflective Silica Coatings via Sol-gel Process. **Materials Science**, Vilnius - Lithuania, v. 14, p. 283-287, 2008.

PULKER, H. K. **Coatings on Glasses**. Elsevier. 2ª Edição, Amsterdam, Holanda. 548 p., 1999.

RAUT, Hemant Kumar; GANESH, V. Anand; NAIRB, A. Sreekumaran; RAMAKRISHNA, Seeram. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review. **Energy Environmental Science**, Singapura, v. 4, p. 3779–3804, 2011.

REDDY, V. Siva; KAUSHIK, S.C.; RANJAN, K.R.; TYAGI, S.K. State-of-the-art of solar thermal power plants – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Índia, v. 27, p. 258-273, 2013

REEKEN, Finn von; ARBES, Sarah; WEINREBE, Gerhard; WÖHRBACH, Markus, FINKBEINER, Jonathan. **Parabolic trough CSP technology: State of art and market overview**. Projeto Energia Heliotérmica. Brasília - DF, Brasil, 2014. 76 p. Disponível em: <<http://energiaheliotermica.gov.br/pt-br/especialistas/estudos-cursos-e-videos>>. Acesso em: 23 fev. 2016.

SANTOS, Elenir Souza; GAMA, Ednilton Moreira; FRANÇA, Robson Silva da; SOUZA, Anderson Santos; MATOS, Roberta Pereira. Espectrometria de fluorescência de raios X na determinação de espécies químicas. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v. 9, n. 17; p. 3413-3432, 2013.

SHACKELFORD, James F. Introdução à ciência dos materiais para engenheiros. Pearson, São Paulo, 2008. 573 p.

SCHIMADZU. **Instruments for Evaluations Rubber and Plastics**: Providing total support for a wide variety of property evaluations methods. Japão, 2007. 24 p. Disponível em:<[https://www.ssi.shimadzu.com/industry/literature/Shimadzu\\_RubberandPlastic.pdf](https://www.ssi.shimadzu.com/industry/literature/Shimadzu_RubberandPlastic.pdf)>. Acesso em: 25 mai. 2016.

SCHIMADZU. **Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer EDX Series EDX-720/800HS**. Japão, 2013. 16 p. Disponível em:<<http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/XRAY/C142-E030E.pdf>>. Acesso em: 25 mai. 2016.

SCHIMADZU. **X-ray Diffractometer XRD-7000**. Japão, 2015. 32 p. Disponível em:<<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/difratometros/catalogos/xrd-7000.pdf>>. Acesso em: 25 mai. 2016.

SCHLIPF, Dominik; STENGLIN, Martin; SCHNEIDER, Günter. **Thermal Storage CSP Technology – State of the art and market overview**. Projeto Energia Heliotérmica. Brasília - DF, Brasil, 2014. 58 p. Disponível em: <<http://energiaheliotermica.gov.br/pt-br/especialistas/estudos-cursos-e-videos>>. Acesso em: 23 fev. 2016.

SCHOTT. **Schott PTR®70 receiver**. Mogúncia - Alemanha, 2013. 12 p. Disponível em: <[http://www.schott.com/csp/english/download/schott\\_ptr70\\_4th\\_generation\\_brochure.pdf](http://www.schott.com/csp/english/download/schott_ptr70_4th_generation_brochure.pdf)>. Acesso em: 8 ago. 2014.

SCHOTT. **Schott white paper on solar thermal power plant technology**. Nova York - Estados Unidos, 2006. 40 p. Disponível em: <[http://www.schott.com/news\\_files/20070531190119\\_SCHOTT\\_US\\_White\\_Paper\\_07.02.06.pdf](http://www.schott.com/news_files/20070531190119_SCHOTT_US_White_Paper_07.02.06.pdf)>. Acesso em: 8 ago. 2014.

SILVA, Raquel Gomes da Costa. **Materiais sorventes impressos molecularmente preparados por processo sol-gel**. 2009, 128 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª edição norte-americana, Editora Thomson, 2006. 1026 p.

TIRADENTES, Átalo Antônio Rodrigues. **Uso da energia solar para geração de eletricidade e para aquecimento de água**. 2006, 54 p. Monografia (Pós-Graduação em Fontes Alternativas de Energia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais

VICENTE, G. San; BAYÓN, R.; GERMÁN, N.; MORALES, A. Long-term durability of sol-gel porous coatings for solar glass covers. **Thin Solid Films**, Madrid – Espanha, v. 517, p. 3157–3160, 2009.

VICENTE, G. San; BAYÓN, R.; GERMÁN, N.; MORALES, A. Surface modification of porous antireflective coatings for solar glass covers. **Solar Energy**, Madrid - Espanha, v. 85. p. 676-680, 2011.

XU, Yudong; CHENG, Peng; XIN, Chongfei; WU, Jianqing. Preparation of silica antireflective films for solar energy application. **Materials Letters**, Guangzhou - China, v. 94. p. 89-91, 2013.

XIN, Chongfei; PENG, Cheng; XU, Yudong; WU, Jianqing. A novel route to prepare weather resistant, durable antireflective films for solar glass. **Solar Energy**, Guangzhou – China, v. 93, p. 121-126, 2013.

YE, Haiping; ZHANG, Xinxiang; ZHANG, Yulu; YE, Longqiang; XIAO, Bo; LV, Haibing; JIANG, Bo. Preparation of antireflective coatings with transmittance and enhanced abrasion-resistance by base/acid two-step catalyzed sol-gel process. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, Chengdu – China, v. 95., p. 2347-2351, 2011.

YE, Longqiang; ZHANG, Yulu; ZHANG, Xinxiang; HU, Tenf; JI, Rui; JIANG, Bo. Sol-gel preparation of  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  broadband antireflective coating for solar cell cover glass. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, Chengdu – China, v. 111, p. 160–164, 2013.

**APÊNDICE A - Composição química por fluorescência de raios X do substrato vítreo e dos filmes antirreflexivos**

Tabela 1A - Composição química FRX para o substrato vítreo e para filmes antirreflexivos de sílica confeccionados a partir da síntese S1 sem tratamento térmico

Elemento químico	Substrato vítreo	Síntese S1 - Amostras sem tratamento térmico					
		2 cm/min	4 cm/min	6 cm/min	8 cm/min	10 cm/min	12 cm/min
Silício	70,063%	70,216%	71,148%	71,184%	71,532%	71,608%	71,663%
Cálcio	23,800%	23,946%	20,008%	23,606%	23,162%	23,026%	23,609%
Alumínio	2,572%	2,504%	2,663%	1,975%	2,143%	2,192%	2,218%
Potássio	2,240%	2,282%	2,110%	2,207%	2,179%	2,189%	1,554%
Ferro	0,650%	0,641%	0,627%	0,641%	0,635%	0,618%	0,654%
Enxofre	0,340%	0,359%	0,301%	0,327%	0,300%	0,324%	0,270%
Estrôncio	0,130%	0,034%	0,028%	0,034%	0,032%	0,029%	0,032%
Rubídio	0,114%	0,018%	0,015%	-	0,017%	0,014%	-
Cobre	0,074%	-	0,031%	0,026%	-	-	-
Zircônio	0,017%	-	-	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2A - Composição química FRX para o substrato vítreo e para filmes antirreflexivos de sílica confeccionados a partir da síntese S1 com tratamento térmico

Elemento químico	Substrato vítreo	Síntese S1 - Amostras com tratamento térmico					
		2 cm/min	4 cm/min	6 cm/min	8 cm/min	10 cm/min	12 cm/min
Silício	70,063%	70,646%	71,017%	71,408%	71,431%	71,785%	71,936%
Cálcio	23,800%	23,032%	23,301%	21,028%	23,007%	22,837%	23,010%
Alumínio	2,572%	3,082%	2,456%	2,382%	2,409%	2,214%	1,916%
Potássio	2,240%	2,203%	2,219%	1,120%	2,167%	2,194%	2,193%
Ferro	0,650%	0,620%	0,618%	1,027%	0,620%	0,622%	0,630%
Enxofre	0,340%	0,351%	0,323%	0,235%	0,336%	0,299%	0,286%
Estrôncio	0,130%	0,028%	0,028%	-	0,030%	0,032%	0,029%
Rubídio	0,114%	-	-	-	-	0,017%	-
Cobre	0,074%	-	-	0,028	-	-	-
Zircônio	0,017%	0,038%	0,038%	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

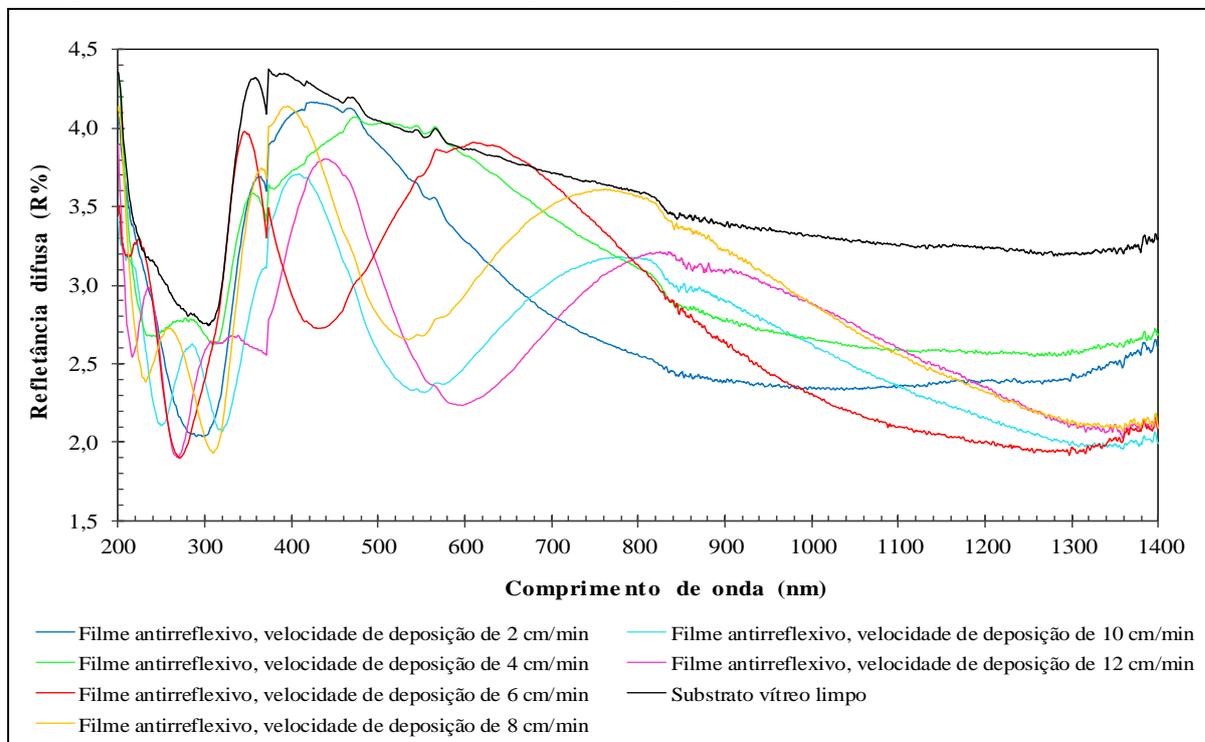
Tabela 3A - Composição química FRX para o substrato vítreo e para filmes antirreflexivos de sílica confeccionados sem e com adição de Triton-X

<b>Elemento químico</b>	<b>Substrato vítreo</b>	<b>Filme sem Triton-X</b>	<b>Filme com Triton-X</b>
<i>Silício</i>	70,063%	71,017%	71,912%
Cálcio	23,800%	23,301%	20,174%
Alumínio	2,572%	2,456%	1,785%
Potássio	2,240%	2,219%	1,156%
Ferro	0,650%	0,618%	0,608%
Enxofre	0,340%	0,323%	0,245%
Estrôncio	0,130%	0,028%	0,020%
Rubídio	0,114%	-	-
Cobre	0,074%	-	-
Zircônio	0,017%	0,038%	0,041

Fonte: Elaborado pelo autor.

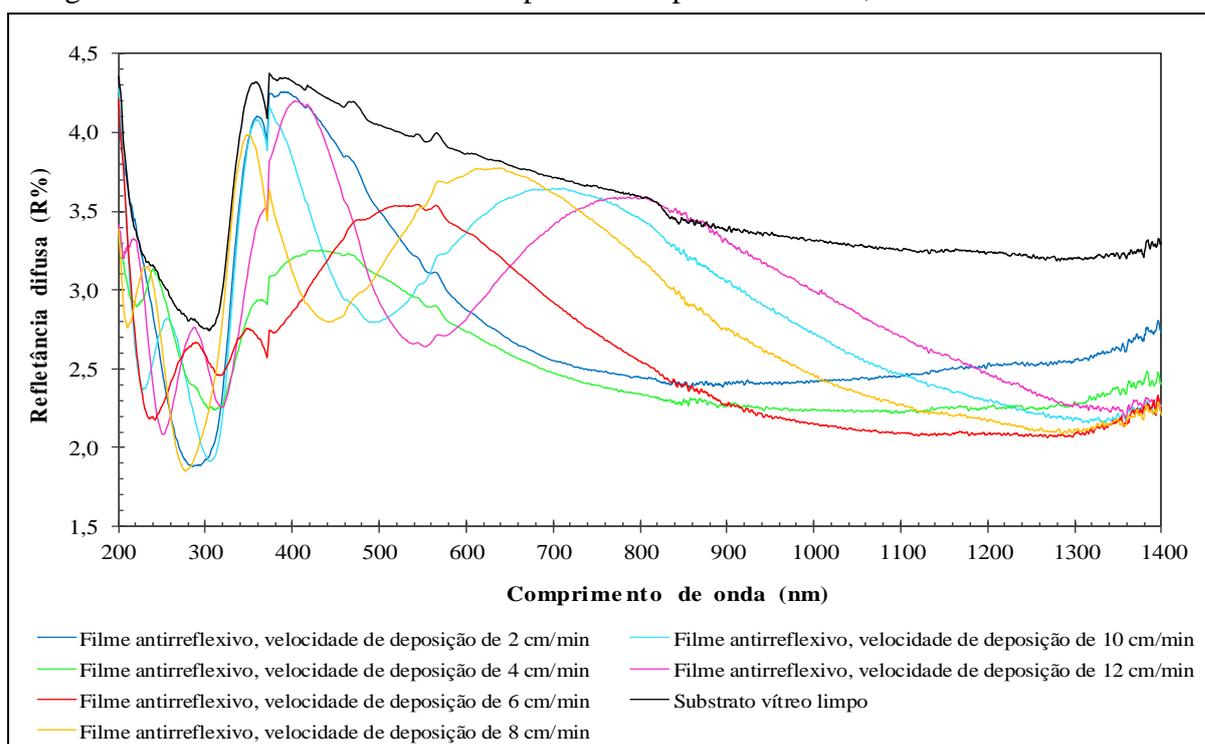
## APÊNDICE B - Espectros de refletância difusa na região do ultravioleta-visível na faixa de comprimento de onda de 200 a 1400 nm

Figura 1B - Refletância das amostras produzidas pela síntese S1, sem tratamento térmico



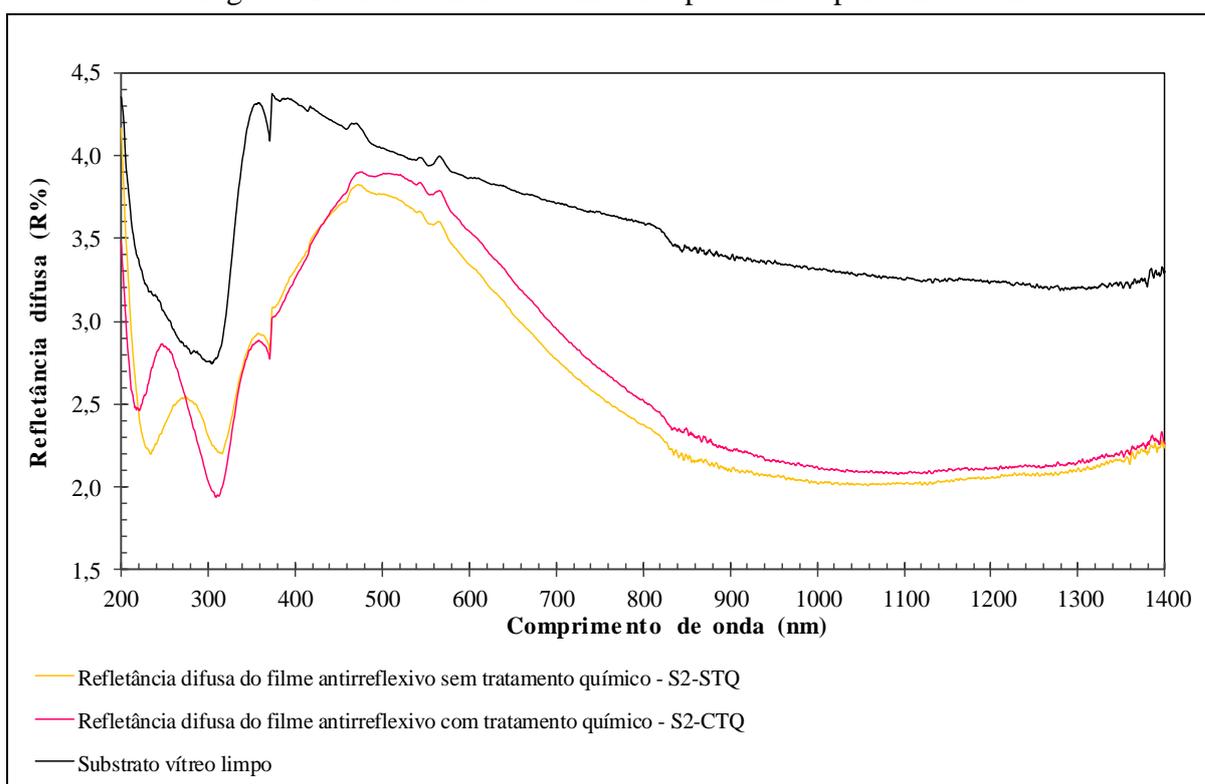
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 2B - Refletância das amostras produzidas pela síntese S1, com tratamento térmico



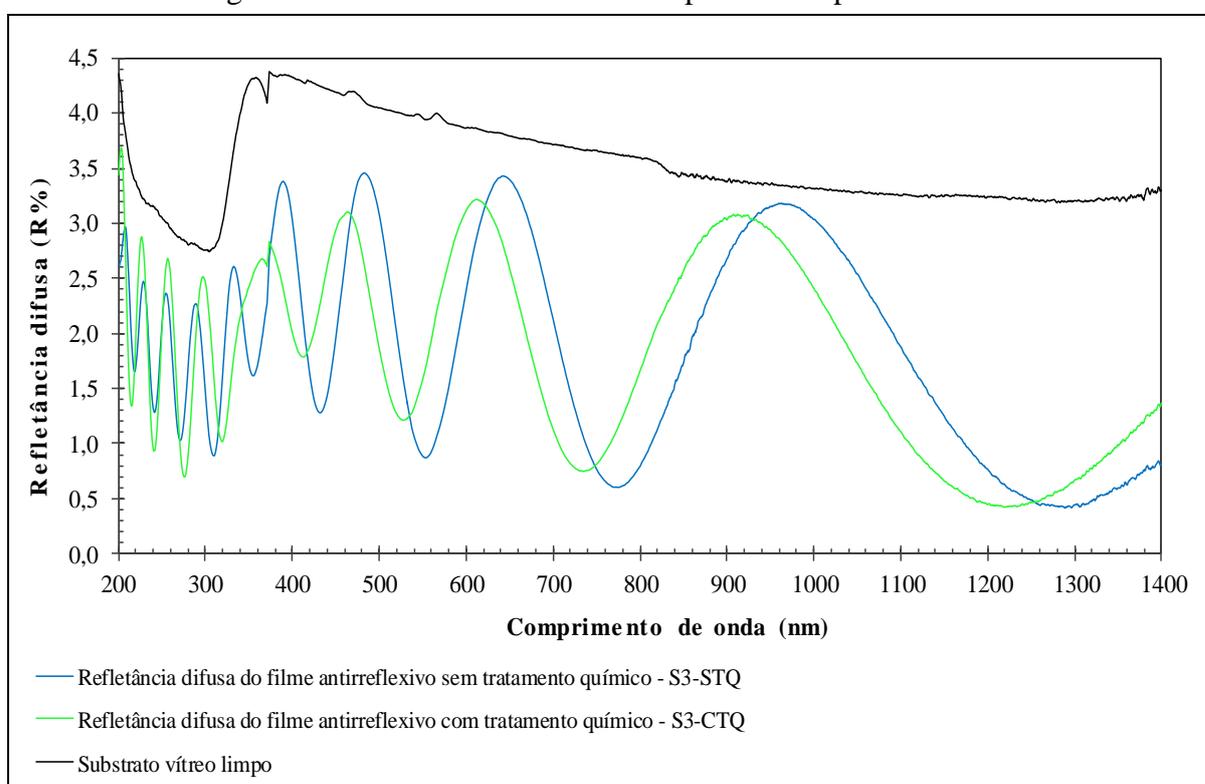
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3B - Refletância das amostras produzidas pela síntese S2



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4B - Refletância das amostras produzidas pela síntese S3



Fonte: Elaborado pelo autor.

### APÊNDICE C - Resultados dos ensaios de molhabilidade dos filmes antirreflexivos

Tabela 1C - Ângulo de contato das amostras confeccionadas a partir da síntese S1

Código da amostra	Medidas						
	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$	$\theta_M$
S1-02-STT	79,30	78,90	78,50	82,40	84,40	83,10	$81,10^\circ \pm 2,51$
S1-04-STT	87,00	88,40	90,50	92,20	92,50	87,70	$89,72^\circ \pm 2,35$
S1-06-STT	88,00	83,20	83,30	87,10	80,30	88,10	$85,00^\circ \pm 3,20$
S1-08-STT	76,20	79,40	78,30	80,70	81,40	82,60	$79,77^\circ \pm 2,31$
S1-10-STT	81,10	81,00	80,20	77,50	81,30	79,80	$80,15^\circ \pm 1,42$
S1-12-STT	83,80	80,90	84,10	82,40	83,80	85,00	$83,33^\circ \pm 1,46$
S1-02-CTT	72,20	84,90	73,80	85,20	75,00	83,60	$79,12^\circ \pm 6,06$
S1-04-CTT	85,90	73,60	76,70	81,90	76,40	80,70	$79,20^\circ \pm 4,47$
S1-06-CTT	78,80	79,60	78,50	81,10	82,00	84,60	$80,77^\circ \pm 2,31$
S1-08-CTT	85,30	81,30	83,70	79,70	82,80	85,50	$83,05^\circ \pm 2,27$
S1-10-CTT	85,50	89,30	89,50	90,60	89,20	90,80	$89,15^\circ \pm 1,91$
S1-12-CTT	84,00	82,60	83,90	81,60	86,00	87,90	$84,33^\circ \pm 2,29$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2C - Ângulo de contato das amostras confeccionadas a partir das sínteses S2 e S3

Síntese	Código da amostra	Medidas						
		$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$	$\theta_M$
S2	S2-STQ	71,90	74,70	73,80	75,20	72,80	76,00	$74,07^\circ \pm 1,54$
	S2-CTQ	98,70	100,30	103,31	100,32	102,01	100,53	$100,86^\circ \pm 1,59$
S3	S3-STQ	20,93	21,47	20,58	21,50	20,06	19,02	$20,59^\circ \pm 0,94$
	S3-CTQ	117,50	118,70	118,50	118,80	117,40	119,00	$118,32^\circ \pm 0,69$

Fonte: Elaborado pelo autor.