

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Filmes finos sol-gel em dupla camada de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, autolimpantes e antirreflexos

Frederico Meyer Fardo

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, Fevereiro de 2019

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Filmes finos sol-gel em dupla camada de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, autolimpantes e antirreflexos

Frederico Meyer Fardo

Dissertação realizada sob a orientação do
Prof. Dr. Flavio Horowitz, apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul em
preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção
do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, Fevereiro de 2019

RESUMO

Desenvolvemos neste trabalho um material auto-limpante, antiembaçante e antirreflexo. A partir do processo sol-gel, chegamos a um sol utilizando como precursores o ortossilicato de tetraetila (TEOS) e o butóxido de titânio. Formamos uma camada dupla de filmes finos com boa aderência e resistência mecânica. As espessuras de cada camada estão próximas dos 65 nm e 81 nm, correspondendo a espessuras ópticas de quarto de onda, como esperadas teoricamente. Os índices de refração das amostras finais aproximaram-se do esperado, 2,1 e 1,7 para as camadas de titânia e sílica/titânia respectivamente. A transmitância melhorou na faixa do visível, com um aumento de 3,3% no valor de maior intensidade solar (550 nm). A rugosidade superficial nanométrica mostrou-se eficiente para diminuir os ângulos de contato, sendo que as amostras mantiveram-se super-hidrofílicas por até 9 semanas. A aplicação de luz UV foi efetiva para o efeito de regeneração do ângulo de contato.

ABSTRACT

In this research we developed a self-cleaning, anti-fog and anti reflection material. Through the sol-gel process we got a sol using the tetraethyl orthosilicate (TEOS) and the titanium butoxide as precursors. We formed a double layer of thin films with good adherence and mechanic resistance. The thickness of each layer are approximately 65 nm and 81 nm, corresponding the optic thickness of wave quart, as theoretically expected. The refractive index of the final samples approaches the expected, 2,1 and 1,7 for the titania and silica layer respectively. The transmittance improved on the visible band, with an increase of 3,3% on the major solar intensity value (550 nm). The nanometric superficial roughness revealed itself to be efficient on decreasing the contact angles, being that the samples remained superhydrophilic for 9 weeks. The application of UV light was effective for the regeneration effect of the contact angles.

TRABALHO GERADO

Pôster em congresso

Superhydrophilic, robust, self-cleaning, anti-fogging, high transmittance sol-gel films.

XVI SBPMat, Gramado, 2017.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	6
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 PROCESSO SOL-GEL	8
2.2 REFLETÂNCIA E TRANSMITÂNCIA	11
Antirreflexão	12
2.3 AUTOLIMPEZA	14
Modelos Teóricos	15
Super-hidrofilicidade	17
2.4 FOTOCATÁLISE	21
Dióxido de Titânio	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	25
3.1 PREPARAÇÃO DO SOL	25
3.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS	26
3.3 EQUIPAMENTO DE PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO	27
Ângulo de Contato	27
Transmitância Óptica	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 DESENVOLVIMENTO DOS SÓIS	30
4.2 CALCINAÇÃO E PERFILOMETRIA ÓPTICA	31

4.3 DUPLA CAMADA ANTIRREFLETORA	35
4.4 TRANSMITÂNCIA	41
4.5 SUPER-HIDROFILICIDADE E <i>SELF-HEALING</i>	44
5 CONCLUSÃO	50
6 REFERÊNCIAS	52

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o desenvolvimento de materiais autolimpantes e fotocatalíticos feitos via sol-gel, tem despertado grande interesse. Além do baixo custo, existe uma vasta área de aplicações como, por exemplo, em janelas de edifícios, automóveis, sensores, coletores solares térmicos e painéis fotovoltaicos [1-3].

Filmes de óxidos metálicos semicondutores tem sido muito estudados devido às suas propriedades ópticas e elétricas. Os filmes finos de titânia (TiO_2), vem sendo usados para a fotodecomposição de materiais orgânicos para tratamento de águas e esgotos [4] e construção de células solares [5]. Encontram também ampla aplicação para fotocatalise e antirreflexão [6,7]. A titânia apresenta uma hidrofiliabilidade fotoinduzida na faixa do ultravioleta (UV) que é responsável por gerar o efeito de regeneração (*self-healing*) da propriedade autolimpante [8,9]. A sílica (SiO_2) vem sendo usada para revestimentos onde a intensidade da luz transmitida é um fator essencial, como por exemplo em janelas e painéis solares [10]. Além de melhorar a transmitância do material, ela também pode apresentar uma boa aderência e resistência mecânica adicional ao substrato de vidro.

Existem vários métodos de produção dos filmes de óxidos metálicos, entre eles a deposição química por vapor (CVD) [19], sputtering [11] e sol-gel [12,13]. O processo sol-gel se mostra um bom método por ser rápido, ter uma grande variedade de precursores, baixa temperatura de síntese e controlabilidade das propriedades estruturais e morfológicas. Além disso, o fator que o faz ser amplamente utilizado é o seu baixo custo [14].

O objetivo deste trabalho é produzir, sobre um substrato de vidro, uma dupla camada de filmes finos de sílica e titânia com as propriedades autolimpante, antiembaçante e antirreflexo. Para isso utilizaremos o processo sol-gel, a deposição por *dip-coating* e o aquecimento em forno de mufla.

A estrutura morfológica da superfície será caracterizada por perfilometria óptica. A espessura dos filmes finos e o seus índices de refração serão medidos por elipsometria. A

transmitância dos filmes será caracterizada por espectrofotometria e o ângulo de contato será medido utilizando a técnica *sessile drop*.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSO SOL-GEL

O processo sol-gel teve seu início em 1846, quando Embelmen [15] preparou um metal alcóxido a partir de SiCl_4 e álcool; no entanto, só ganhou importância a partir de 1960 quando novos métodos de síntese foram buscados pela indústria. O processo sol-gel começou então a ser utilizado para a produção de materiais de estrutura porosa, fibras, pós e filmes finos.

Pode ser definido como um método de obtenção de materiais vítreos ou cerâmicos através da formação de uma rede de óxidos por reações de hidrólise de um precursor em um líquido, seguida pela sua gelificação e remoção da fase líquida.

A solução que passa pelo processo sol-gel, como o nome já indica, é composta de dois estágios principais [16]:

Sol

Um sol é uma dispersão estável de partículas coloidais em um solvente. Essas partículas não estão dissolvidas nem sedimentadas. Os colóides se dão devido a forças de van der Waals.

Gel

Um gel é uma rede contínua, tridimensional, construída a partir da aglomeração das partículas coloidais da fase sol. As interações da rede do gel, em sua maioria, ocorrem de forma covalente.

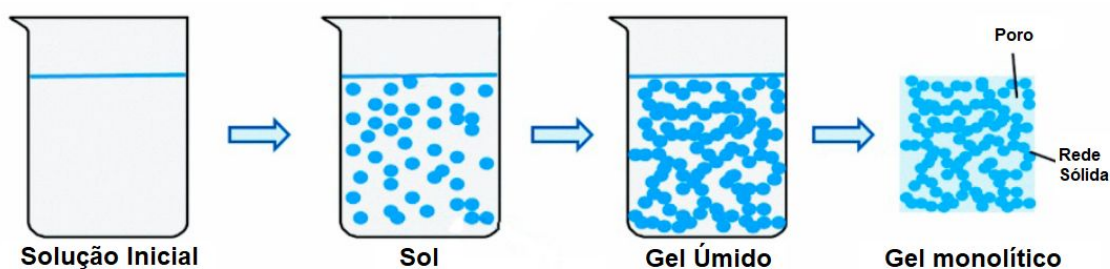
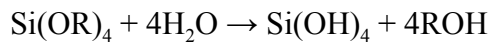


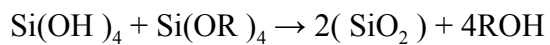
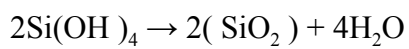
Figura 2.1: Representação dos estágios do processo sol-gel.

Um dos precursores mais utilizados é o ortossilicato de tetraetila (TEOS). O TEOS é misturado com água em etanol para que ocorram as reações de hidrólise e condensação. Abaixo, vemos as equações químicas de ambas para o TEOS e, na figura 2.1, vemos o arranjo espacial das moléculas e suas ligações.

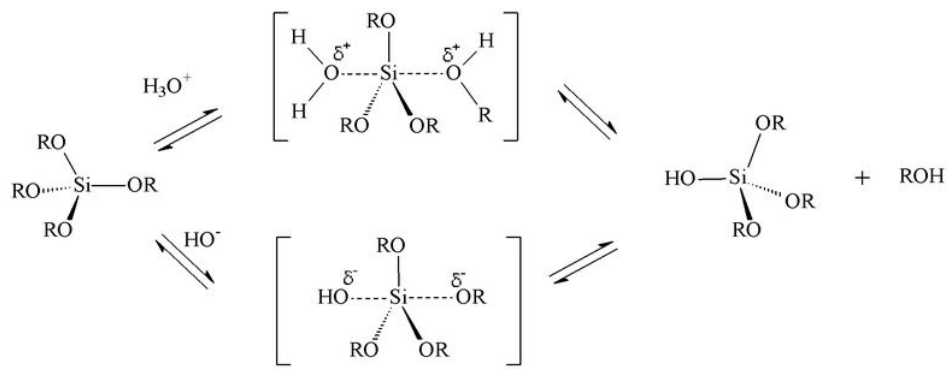
Hidrólise



Condensação (água e álcool como produto, respectivamente)



Hidrólise ácida/básica



Condensação

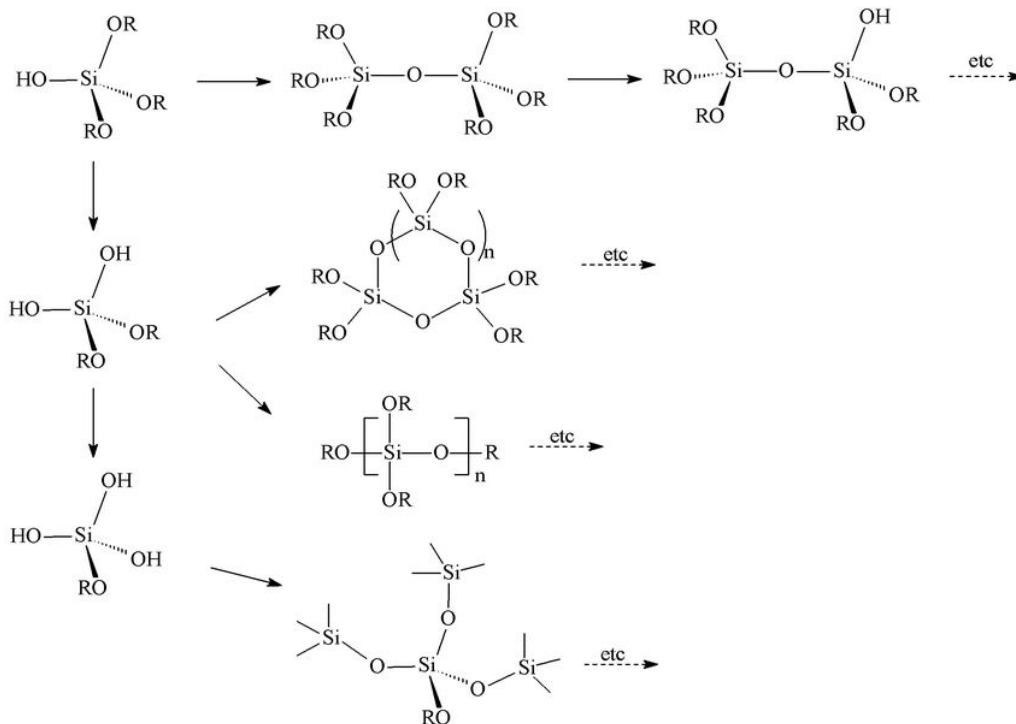


Figura 2.2: Formação dos compostos pelo processo de hidrólise e condensação.

Pode-se usar também um catalisador ácido ou básico para acelerar as reações. Dependendo do catalisador utilizado, teremos diferentes formações do gel. A diferença que vemos dessas duas abordagens é que o catalisador básico faz com que as moléculas se agrupem, formando aglomerados micrométricos ligados entre si. Já no caso do catalisador ácido, o que se forma é uma rede nanométrica. Podemos ver na figura 2.3 uma representação dessas características.

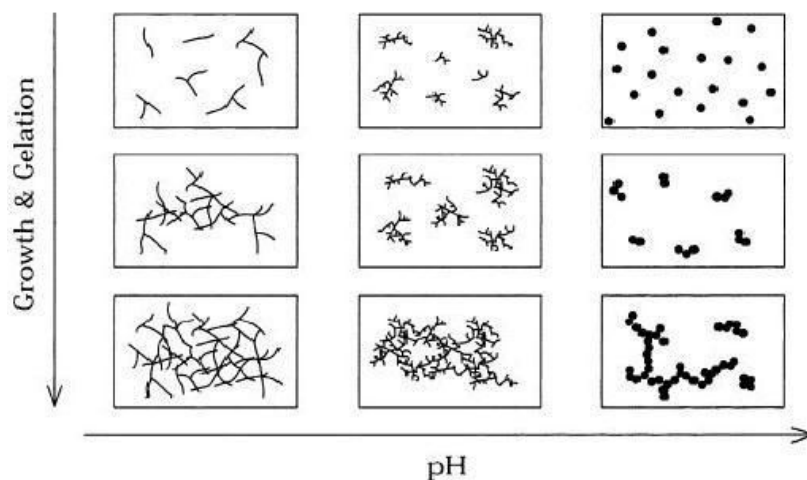


Figura 2.3: Formação do gel de acordo com o pH da solução.

2.2 REFLETÂNCIA E TRANSMITÂNCIA

Ao interagir com um material, um feixe de luz pode apresentar fenômenos como transmissão, reflexão, absorção e espalhamento. A transmissão ocorre quando parte do feixe consegue atravessar o material. Essa transmissão poderá ocorrer de forma regular ou difusa. Uma outra parte do feixe será refletida ou numa forma regular (o que chamamos de reflexão especular) ou de maneira difusa. A reflexão especular se dá quando o feixe incidente é refletido numa única direção e com o mesmo ângulo de incidência em relação à normal da interface do material. A reflexão e transmissão difusas são o que associamos ao espalhamento da onda. Ainda existe uma parte do feixe que pode ser absorvida pelo material, o que chamamos de absorção. Podemos considerar a seguinte relação para esses fenômenos:

$$T + R + A = 1$$

Sendo T a transmitância especular, R a refletância especular e A a absorção. Muitas vezes, a absorção do material é baixa o suficiente para ficar próxima da margem de erro das medidas, sendo desconsiderada, portanto nos deixando com a relação:

$$T + R = 1$$

Desse modo temos que quanto maior a transmitância de um material, menor a sua refletância.

Antirreflexão

Atualmente, filmes finos antirreflexivos são comercialmente muito usados em diversos tipos de vidros e lentes. Desde lentes de óculos a grandes telescópios astronômicos, passando por janelas de prédios e pára-brisas de carros. Diversos métodos são utilizados para que se atinja essa antirreflexão.

Pode-se usar um sistema multicamadas interferencial com grandes diferenças de índice de refração entre suas camadas ou com pequenas variações do índice de refração de cada filme (índice gradual), para que assim haja a redução da reflexão e uma transição suave da onda pelas camadas. Também é utilizado uma texturização da interface de modo que, os picos da superfície sejam pequenos o suficiente para que a onda, quando encontra com o filme, não seja refletida. Os picos pequenos vão se alargando conforme mais próximos da base (interface do material). Assim, conforme a onda avança, a quantidade de ar entre os picos vai diminuindo, dando lugar ao material, fazendo assim a transição gradual do índice de refração.

Focaremos aqui no método de antirreflexão por cancelamento das ondas refletidas nas transições entre camadas pela diferença de fase entre elas. Para isso precisamos que as ondas refletidas se encontrem com uma diferença de fase, de modo que o pico de uma cancele o vale da outra, ou seja, com uma diferença de π rad. Para isso, precisamos saber a espessura e o índice de refração dos filmes para que ajustemos assim o caminho das ondas nos filmes, para que haja a diferença exata de fase entre elas.

Usaremos o método da matriz de transferência para alcançarmos a equação necessária da antirreflexão através de uma camada dupla de dois filmes finos sobre um substrato. A dedução desta equação pode ser encontrada em Hecht, E. [17].

Partindo de uma onda eletromagnética polarizada s, com campo elétrico ortogonal ao plano de incidência, incidindo sobre um filme fino de material dielétrico, sobre um substrato (como mostrado na figura 2.4). Essa onda passa do ar para o filme e para o substrato, todos com diferentes índices de refração, o que causa a reflexão e refração da mesma. Cada onda mostrada na figura 2.4 representa o somatório de todas as ondas de mesma direção e sentido, deixando-nos assim, com as frentes de onda por interface para a dedução.

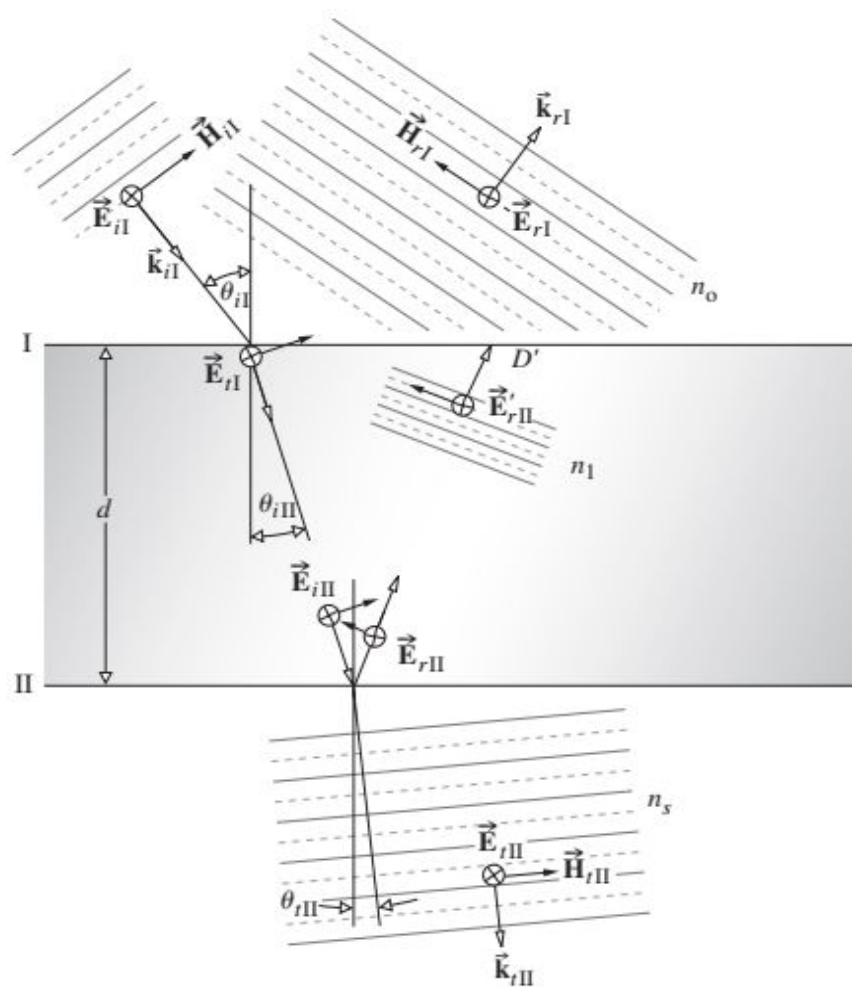


Figura 2.4: Ondas eletromagnéticas nas interfaces do filme fino.

Dessas condições chegamos em

$$\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 = \frac{n_s}{n_0}$$

Essa é a expressão final para que obtenhamos o índice de refração necessário para atingirmos antirreflexão com dois filmes finos sobre um substrato.

2.3 AUTO-LIMPEZA

Os modelos teóricos da molhabilidade começaram a surgir quando em 1804, quando Thomas Young descreveu o ângulo de contato (AC) [18]. Algumas décadas depois, os dois modelos mais relevantes dessa área surgiram com Wenzel (1936 [19] e 1949 [20]) mostrando a contribuição da rugosidade para a hidrofobicidade, e Cassie e Baxter (1944 [21]) descrevendo como as interfaces sólido-ar afetam a super-hidrofobicidade.

Em 1997, Barthlott e Neinhuis [22] analisando a folha de lótus, perceberam que a sua propriedade autolimpante era causada pela micro-nanoestrutura da superfície da folha e pela composição química da cera que a recobria. A partir de então, muitos estudos desenvolveram-se dentro do tópico da autolimpeza, que tornou-se bastante relevante e abrangente dentro das Ciência e Engenharia dos materiais, envolvendo o biomimetismo, o estudo químico e físico das superfícies, e o estudo teórico dos modelos. Desses projetos, vieram vários materiais, não só com a propriedade de autolimpeza, mas com muitas características relevantes acopladas a eles. A indústria aplicou essas pesquisas em diversos materiais como painéis solares, vidros, tecidos, próteses, instrumentos cirúrgicos, medicamentos, etc.

Modelos Teóricos

A molhabilidade é definida como “a habilidade de um líquido em manter contato com uma superfície sólida, resultante de interações intermoleculares quando os dois são colocados juntos”[23]. A medida da molhabilidade é governada por dois fatores principais: a composição química e a rugosidade da sua superfície. Esses fatores ditam a energia de superfície que segue o princípio de mínima energia em que os átomos tendem a se arranjar de forma a ficarem no estado de menor energia possível. A medida da molhabilidade é feita através do ângulo de contato (AC). Superfícies com AC menor que 10° são consideradas super-hidrofilicas, menor que 90° são consideradas hidrofilicas, maior que 90° são hidrofóbicas, sendo, acima de 150°, super-hidrofóbicas no sentido estático. Esse AC é obtido a partir da equação de Young [24]:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (1)$$

Onde γ_{sg} , γ_{sl} e γ_{lg} são as tensões superficiais por unidade de área entre as interfaces sólida-gasosa, sólida-líquida e líquida-gasosa, respectivamente, e θ , o ângulo entre retas que tangenciam o ponto de encontro entre as interfaces sólida-líquida e líquida-gasosa, conforme a figura.

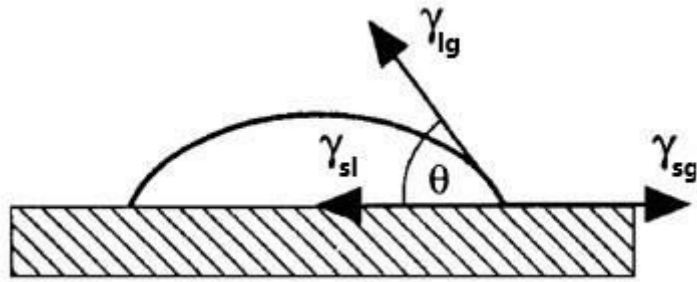


Figura 2.5: Vetores das forças de tensão sobre uma gota.

A equação de Young considera apenas uma superfície uniforme e lisa para o cálculo do AC, mas, como já dito, a rugosidade é um fator de extrema relevância na formação desse ângulo. Os principais regimes que definem fisicamente a disposição da gota sobre a superfície são Cassie-Baxter e Wenzel.

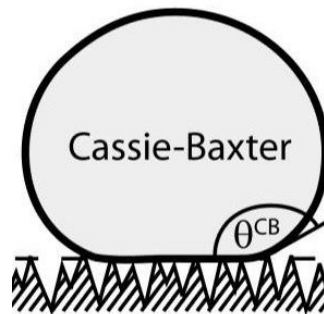


Figura 2.6: Regime de Cassie-Baxter

No regime de Cassie-Baxter, a gota não penetra nos vãos da estrutura da superfície, sendo seu ângulo calculado levando em consideração esse contato com o ar aprisionado abaixo da gota:

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta' - f_2 \quad (2)$$

Sendo f_1 a fração da área da gota em contato sólido e f_2 a fração da área da gota em contato com o ar aprisionado e θ' o ângulo de Young para a superfície ideal.

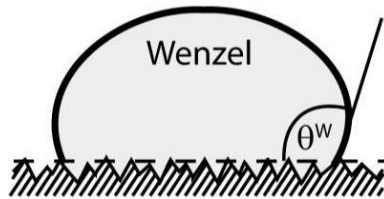


Figura 2.7: Regime de Wenzel

Já no regime de Wenzel, a gota penetra na rugosidade e fica em contato com toda a superfície sólida. Seu ângulo de contato é calculado levando em conta a rugosidade da seguinte forma:

$$\cos\theta_w = r \cos \theta' \quad (3)$$

Onde r é a razão entre a área real e a área projetada da superfície rugosa no plano do substrato e θ' o ângulo de Young.

Super-hidrofilicidade

Superfícies super-hidrofilicas são aquelas em que o ângulo de contato com a água é menor que 10° [25]. Graças à sua alta energia de superfície, o regime dominante é o de Wenzel.

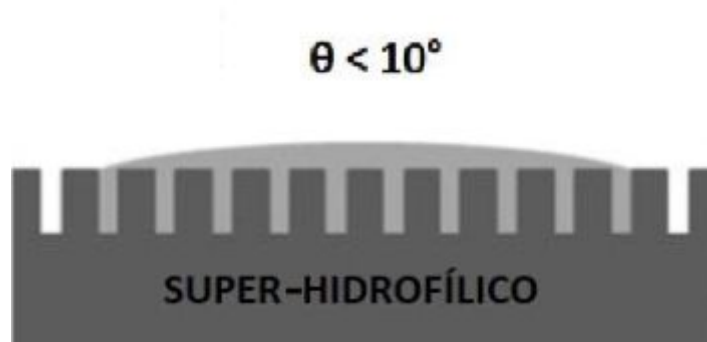


Figura 2.8: Regime de Wenzel na super-hidrofilicidade

Essa característica confere ao material algumas propriedades como:

Antiembaçante: As gotas de água condensadas, que dão o efeito de embaçamento, são espalhadas na superfície, formando uma camada fina de água, não permitindo o espalhamento de luz gerado pelas gotas.

Auto-limpeza: As gotas se espalham, formando uma camada de água que desliza para fora do material. Combinado com um efeito fotocatalítico (responsável pela quebra da sujeira sobre a superfície), essa camada de água arrasta a sujeira junto com ela para fora. Esse efeito já é estudado a algumas décadas [26-37].

Produtos autolimpantes para áreas externas baseados em titânia vem sendo amplamente utilizados no Japão. De acordo com dados de 2003, cinco mil construções foram feitas com o material autolimpante super-hidrofílico/fotocatalítico [30]. Esses produtos são capazes de manterem-se limpos utilizando a água da chuva e a luz do sol. Podemos entender esse processo com a ajuda da figura 2.9.

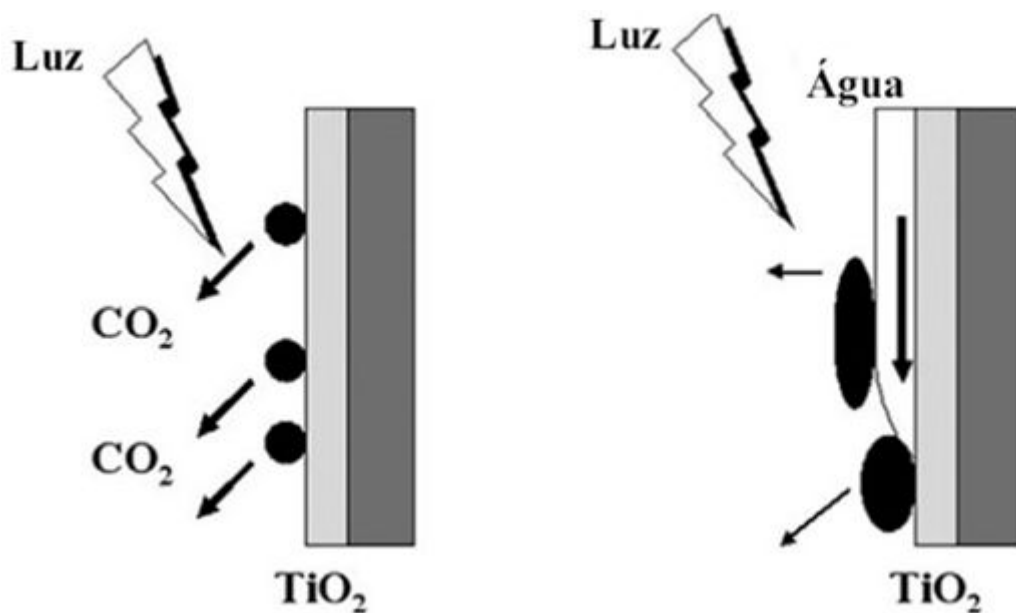


Figura 2.9: Esquema ilustrativo da descontaminação de uma superfície super-hidrofílica/fotocatalítica autolimpante.

Vemos a fotocatalise degradando os contaminantes (No próximo tópico explicaremos a fotocatalise com maiores detalhes). Quando o filme de água passa pela sujeira, ele carrega ela pra fora. Sendo muito importante a formação da lâmina d'água nesse processo para que a sujeira possa ser levada para fora da superfície sem que fique presa em alguma gotícula de água que pode ficar presa no material, como vemos em superfícies hidrofóbicas.

Uma grande vantagem dessas superfícies é o uso combinado da super-hidroflicidade com a fotocatalise. Essa combinação permite que a autolimpeza aconteça sem a necessidade de uma rugosidade controlada. Além disso, a titânia ajuda a diminuir os poluentes do ar como os óxidos de nitrogênio (NO_x) [29].

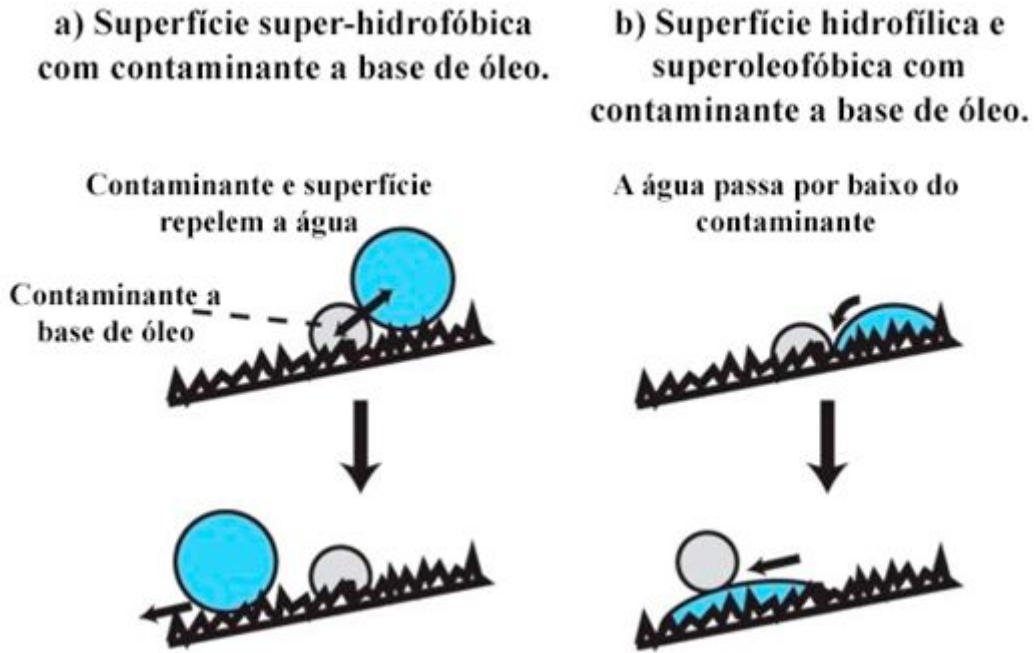


Figura 2.10: Esquema ilustrativo do processo de autolimpeza. a) Superfície super-hidrofóbica com contaminante a base de óleo. b) Superfície hidrofílica e superoleofóbica com contaminante a base de óleo.

Na figura 2.10 vemos como a superfície super-hidrofílica pode apresentar uma vantagem sobre a super-hidrofóbica. Quando temos um contaminante a base de óleo, tanto ele como a superfície super-hidrofóbica repelem a água, fazendo com que a gota passe por ele, como mostrado na figura 2.10 a. Já no caso da superfície super-hidrofílica, o filme de água é atraído pela superfície, passando por baixo do contaminante e o carregando até a borda do material pela corrente do filme de água formado, como vemos na figura 2.10 b.

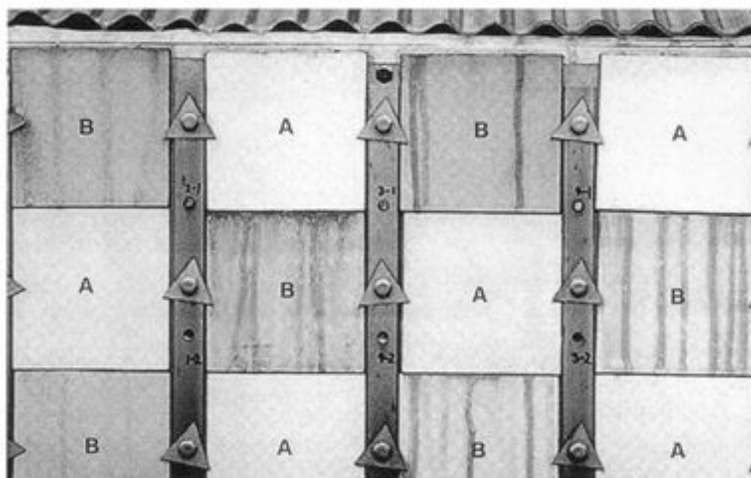


Figura 2.11: Fotografia mostrando partes de um muro super-hidrofílico/fotocatalítico autolimpante (A) e sem tratamento (B).

Na figura 2.11 temos uma amostra mais objetiva do efeito de autolimpeza alcançado por essa rota super-hidrofílica/fotocatalítica. Vemos as marcas da sujeira da água que escorre do telhado de metal nas partes não tratadas do muro, bem como sua cor mais escura, do bloco como um todo, pela sujeira trazida pelo ar.

2.4 FOTOCATÁLISE

A fotocatalise pode ser definida como uma reação, acelerada pela presença de um catalisador, fotoinduzida; ou seja, um fóton que tenha energia suficiente para excitar um elétron da banda de valência de um semicondutor, é absorvido, excitando assim o elétron (e^-) para a banda de condução, que ao deixar a banda de valência, cria nela um buraco (h^+). Uma característica importante para esse processo é que haja a menor recombinação possível do elétron com o buraco para que esse seja usado na reação fotocatalítica. Por isso também o uso de semicondutores, que são materiais que apresentam um gap entre as bandas de valência e condução de tamanho intermediário (entre 0,5 eV e 4,5eV), entre os materiais condutores e isolantes [38].

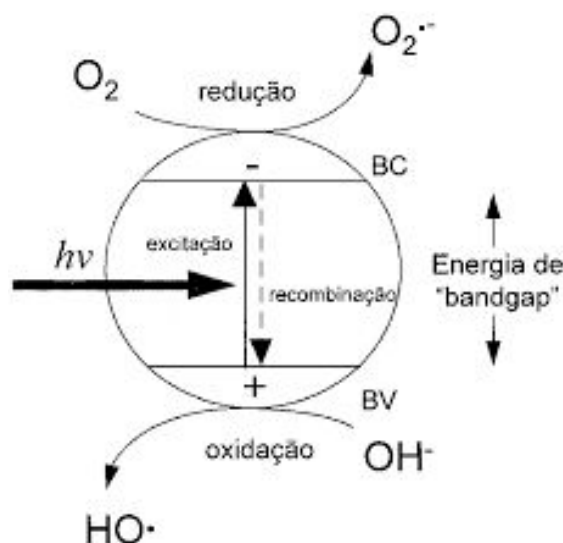


Figura 2.12: Processo fotocatalítico.

Como mostrado na figura 2.12, o elétron (e^-) e o buraco (h^+) reagem em processos de redução e oxidação, respectivamente. O produto dessas reações é capaz de, por exemplo, quebrar moléculas orgânicas em dióxido de carbono e água [39].

Dióxido de Titânio

Em 1972, pesquisando métodos para obtenção de hidrogênio para geração de energia, Fujishima [40] descobriu as propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio (TiO_2). Desde então, descobriu-se mais características suas, como estabilidade química e térmica, alta atividade fotocatalítica, baixa toxicidade e biocompatibilidade. Há algumas décadas, a titânia é usada pela indústria na produção de tintas, papéis, plásticos, cosméticos, etc. Sua propriedade fotocatalítica tem sido utilizada em aplicações para remoção de contaminantes da água e do ar [41]. É o semicondutor mais utilizado para a fotocatalise.

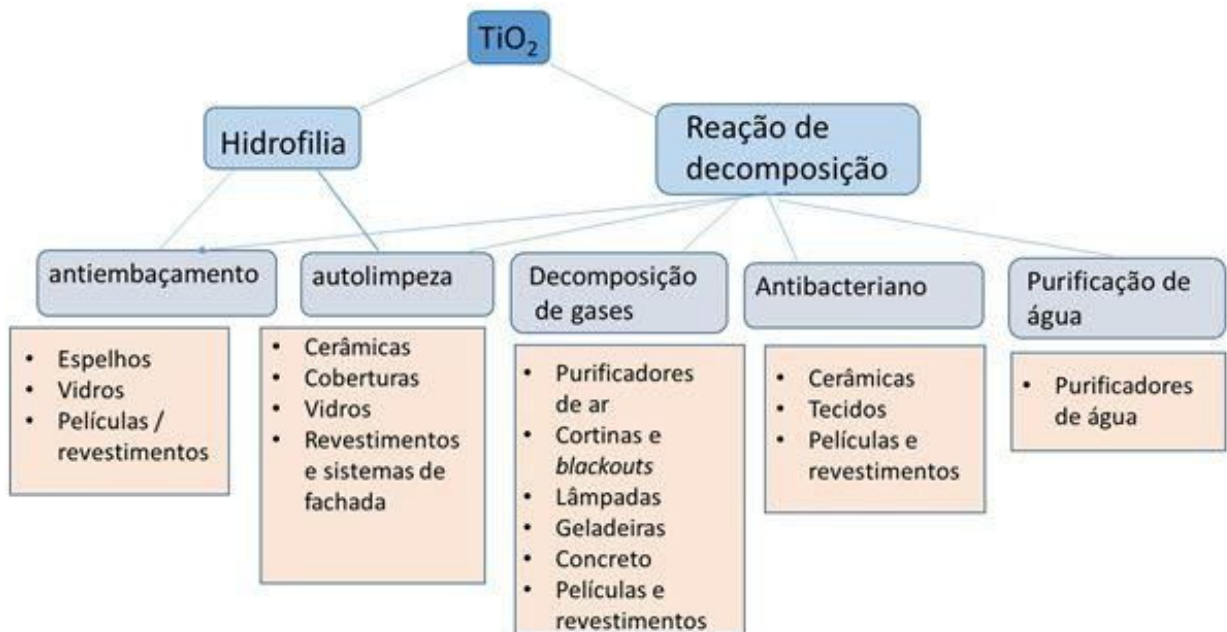


Figura 2.13: Aplicações da titânia.

Existem três fases cristalinas do dióxido de titânio: anatase, rutilo e broquita.

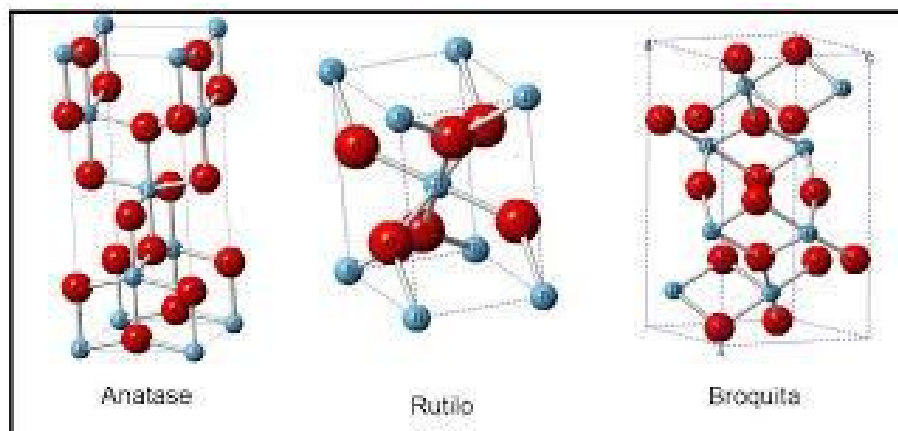


Figura 2.14: Estruturas cristalográficas das fases anatase, rutilo e broquita do óxido de titânio.

A anatase tem uma forma cristalina tetragonal e é a mais empregada para a fotocatalise com radiação ultravioleta (UV). Isto por causa da sua alta atividade fotocatalítica, banda de condução com potencial mais negativo, característica não tóxica, estabilidade fotoquímica e relativo baixo custo. A energia do gap da fase anatase é também maior, o que faz com que a

recombinação elétron/buraco tenha menor probabilidade de ocorrer; além da temperatura necessária para sua formação ser relativamente baixa (menor que 600°C).

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 PREPARAÇÃO DO SOL

Pelo processo sol-gel preparamos um sol de sílica (SiO_2), um de titânia (TiO_2) e uma mistura dos dois. Para o sol de sílica usamos os seguintes componentes: Tetraethyl orthosilicate 99.0% (Aldrich, água deionizada produzida pelo laboratório, Álcool Etílico Absoluto 99,8% P.A. (NEON) e Ácido Clorídrico P.A. ACS (Êxodo) nas seguintes razões molares: 1:15,47:31,28:6,87, respectivamente, sendo o ácido clorídrico o catalisador da solução. Essa mistura foi posta em um frasco fechado e ficou no agitador por 3 h e na geladeira por 24 h.

Para preparação do sol de titânia utilizamos: Titanium (IV) butoxide 97% (Aldrich), água deionizada produzida pelo laboratório, Álcool Etílico Absoluto 99,8% P.A. (NEON) e ácido acético glacial P.A-ACS (Dinâmica) nas seguintes razões molares 1:0,03:49, 92:0,03, respectivamente, sendo o ácido acético o catalisador da solução. Pela reatividade do butóxido de titânio com o ar, essa mistura foi feita na *glove box* (caixa de luvas) do laboratório, construída por nós, mostrada na figura 3.1. Essa mistura foi posta em um frasco fechado e ficou no agitador por 3 h e na geladeira por 24 h.

O sol de sílica e o de titânia foram misturados um com o outro em um agitador, por duas horas, em uma proporção de 55:45 wt%. Essa nova mistura ficou na geladeira por 24h.



Figura 3.1: Glove box (caixa de luvas) do laboratório

3.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS

Todas as amostras usaram como base lâminas de vidro *VWR Micro Slides PLAIN 3 pol x 1 pol, 1mm*. Para a limpeza, as lâminas foram lavadas três vezes com álcool etílico, três vezes com água deionizada e secas com gás nitrogênio.

O sol de titânia foi depositado para formar a primeira camada dos filmes finos. Essa deposição foi feita no *Dip-coater* fabricado no laboratório. Esse equipamento consiste em um motor de passo com velocidade regulável e um mostrador digital em milímetros por segundo, que sobe e desce a amostra. O processo de *dip-coating*, amplamente utilizado na formação de filmes, consiste em mergulhar o substrato na solução em posição vertical e retirá-lo na velocidade desejada.

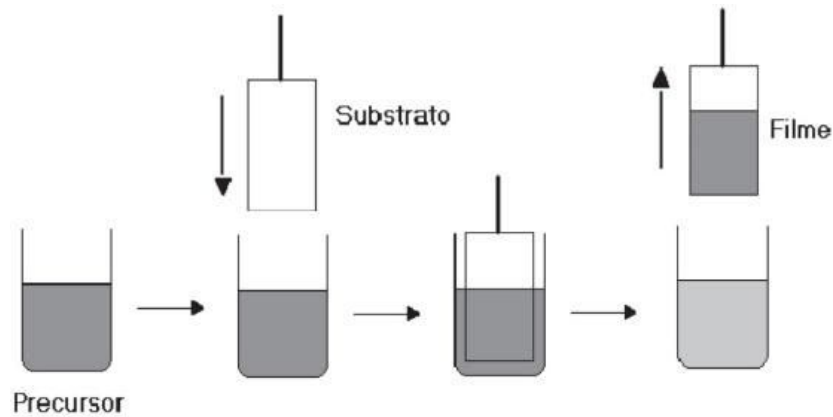


Figura 3.2: Ilustração do processo dip-coating

Quanto mais rápido o substrato for removido, menos tempo a solução terá para escorrer e maior será a espessura do filme. Nossa lâmina de vidro primeiramente teve um de seus lados recobertos com uma tinta plástica para que fosse retirada depois da deposição e assim apenas um dos lados da lâmina recebesse a deposição do filme. Assim o substrato foi mergulhado no sol de titânia (temperatura do ambiente 25°C, umidade do ar 30%), e após a retirada, deixado secar por 5 minutos. Logo após a secagem natural, a tinta plástica foi removida e a lâmina foi para o Forno de mufla/tubular a 90°C por 1 h para a evaporação total do solvente e a 400°C por 1 h para a formação do filme fino de titânia.

Com a primeira camada de titânia depositada sobre o substrato, partimos para a segunda deposição. O segundo filme fino foi feito com o sol de sílica/titânia. Seguindo um processo semelhante, recobrimos com a tinta plástica o lado da lâmina de vidro sem deposição, colocamos a lâmina e o sol no *dip-coater* (temperatura do ambiente 25°C, umidade do ar 30%), deixamos escorrer e secar por 5 minutos, retiramos a tinta plástica e colocamos no Forno de mufla/tubular a 90°C por 1 h para a evaporação total do solvente e a 400°C por 1 h para a formação do filme fino de sílica/titânia.

3.3 EQUIPAMENTOS DE PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO

Ângulo de contato

Para medir o ângulo de contato das amostras, utilizamos um equipamento construído no laboratório. Este consiste de uma seringa com uma agulha com PTFE, para evitar a adesão da

gota de água na própria, um LED para iluminação, uma câmera ligada ao computador para capturar a imagem da gota e um software (*Surfteens*) para medir o ângulo de contato. O método utilizado através dos dispositivos do equipamento é conhecido como *Sessile drop*; ele usa a tensão superficial ar-água-líquido, para, através do ângulo de contato, nos dar a informação sobre a molhabilidade da superfície. Para uma medida exata, cinco gotas são colocadas em diferentes regiões da amostra e medidas. A partir desses resultados, é feita uma média que nos dirá o ângulo de contato representativo da amostra.



Figura 3.3: Na esquerda, o esquema representativo do equipamento para capturar a imagem da gota. Na direita, a imagem sendo usada no software que mede o ângulo de contato.

Algumas amostras, tanto as com os filmes de titânia, como as com a camada de sílica/titânia, foram expostas a uma lâmpada com luz UV de 125W por 1,5 h.

Transmitância Óptica

A construção da dupla camada de filmes finos é o método que escolhemos para conseguirmos a antirreflexão. A qualidade dessa propriedade pode ser medida pela transmitância óptica. O equipamento do laboratório utilizado para isso foi o *Espectrofotômetro CARY 5000 IR-Vis-UV (Agilent)* [30]. Esse espectrofotômetro opera na faixa espectral de 175 a 3300 nm utilizando duas redes de difração. Uma lâmpada halógena gera os comprimentos de onda acima de 350 nm e a de deutério para a faixa de 175 a 350 nm. Esse é um espectrofotômetro de duplo feixe, ou seja, um feixe passa pela amostra e chega ao

detector e um outro feixe não passa pela amostra e chega ao detector como um feixe de referência.

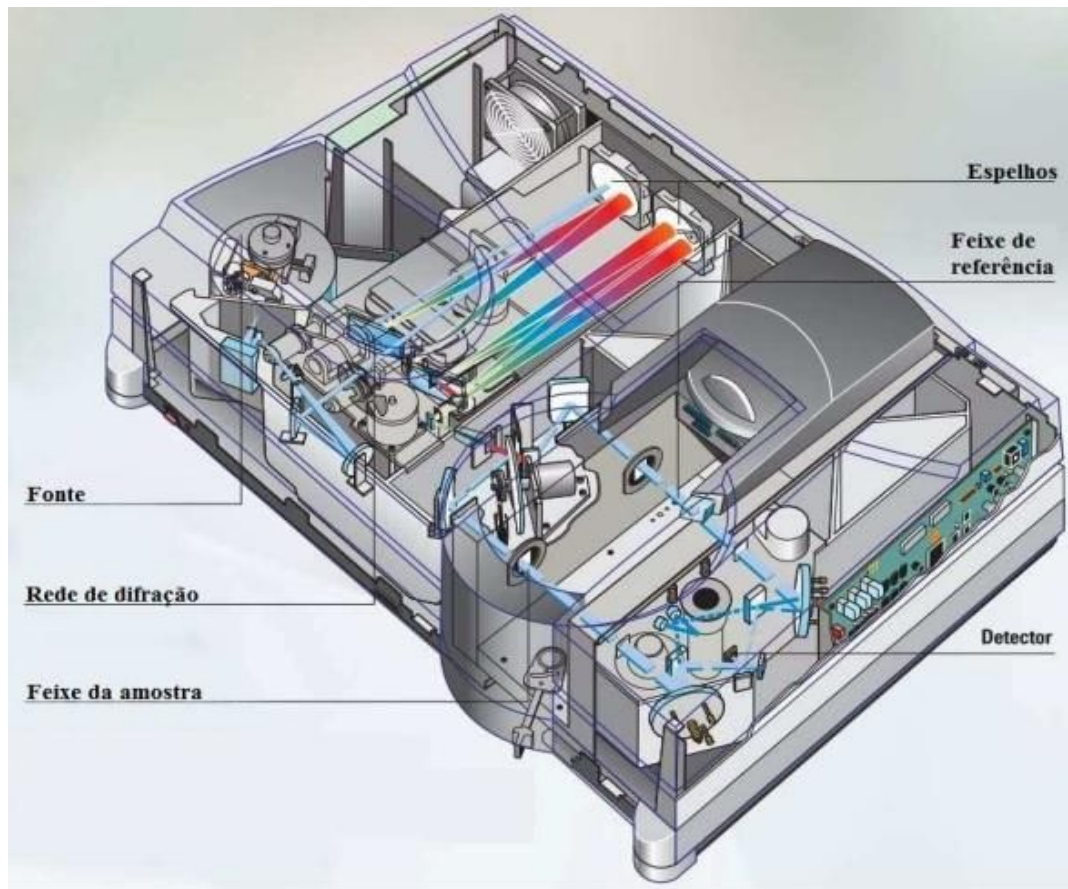


Figura 3.4: Representação esquemática do CARY 5000

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DESENVOLVIMENTO DOS SÓIS

O processo sol-gel tem como algumas de suas características a alta pureza das soluções, uma rápida homogeneização, que por consequência nos dá uma boa homogeneidade do sol e do gel, assim como baixas temperaturas para a formação dos mesmos, o que acarreta em uma menor perda por evaporação, redução da poluição do ar, além do baixo custo financeiro, o que faz com que seja amplamente usado [43-45].

Existem muitas rotas diferentes para o resultado desejado no fim do processo sol-gel. De acordo com nossos objetivos, uma característica importante para nosso filme fino é que apresente uma boa transmitância com baixo espalhamento da luz. Uma das escolhas de caminho do processo sol-gel a se fazer é: a gelificação de suspensões coloidais ou a hidrólise e condensação de precursores; o primeiro geralmente forma estruturas micrométricas, já o segundo resulta em estruturas menores, nanométricas [46]. Outra opção importante já citada na revisão bibliográfica, é a escolha do catalisador. Como vimos, um catalisador básico nos dá a formação de estruturas maiores, mais aglomeradas, micrométricas. Já o catalisador ácido, resulta em uma rede mais aberta e nanométrica e que, portanto evita o espalhamento da luz [47]. Além disso, segundo Bo Jiang et al [48], os filmes feitos com catalisador básico apresentam menor resistência mecânica (maior susceptibilidade à abrasão e erosão) em relação aos de catálise ácida, que formam um reticulado mecanicamente mais estável, o que é ideal para painéis solares, por exemplo. A partir dessa análise, escolhemos o caminho que nos dá formações de escalas nanométricas, ou seja, a hidrólise e condensação de alcóxidos aliadas a um catalisador ácido.

O processo sol-gel, apesar de apresentar todas essas vantagens já citadas, não é trivial. A temperatura e umidade do ar, assim como as quantidades dos componentes, precisam de um ajuste ideal. Muitos artigos usam o processo sol-gel e a proporção molar varia de um para o outro, mesmo dos que desejam o mesmo resultado. No nosso caso queremos um filme fino transparente. Assim, passamos por muitos testes antes de chegarmos na solução ideal, tanto para a sílica, como para a titânia.



Figura 4.1: Testes de sóis com diferentes concentrações molares.

Como vemos na figura 4.1, após o processo de envelhecimento [47], muitos sóis solidificaram ou começaram a espalhar muita luz, e alguns já apresentavam essa característica no momento da mistura. Para nós, que precisamos fazer o *dip-coating* da lâmina de vidro no sol, esse não é um bom resultado. Depois desses ajustes de quantidades, chegamos nas proporções ideais já citadas no capítulo de materiais e métodos experimentais para que tivéssemos um sol menos viscoso e mais transparente.

4.2 CALCINAÇÃO E PERFILOMETRIA ÓPTICA

Com o sóis prontos, fizemos o *dip-coating* para formar as lâminas e acertar suas espessuras. Mostraremos os resultados e discutiremos isso mais para frente, na parte de antirreflexão. Antes, é importante que discutamos a formação do filme pelo processo de calcinação.

Depois do filme aplicado na lâmina, a temperatura a que o filme é submetido dará diferentes características a ele. Se deixado secar à temperatura ambiente, o filme será mais poroso. Quando submetido a altas temperaturas (300°C - 800°C), o filme torna-se mais denso, e nesse ponto temos uma discussão interessante: Quanto mais poroso o filme, mais sua superfície pode adquirir uma rugosidade micrométrica, que como vimos, pode causar espalhamento da luz. Por outro lado, quanto maior a temperatura de calcinação, mais denso o filme se torna e por consequência, maior é o seu índice de refração, aumentando a refletância do material. Segundo Mojab et al [49], acima de 300°C o filme puro de sílica começa a reduzir sua transmitância gradativamente. Nosso filme também é composto por titânia e, como vimos no capítulo de materiais e métodos experimentais, a estrutura cristalográfica mais indicada para a fotocatalise é a anatase. A temperatura em que essa estrutura começa a se

formar é de 400°C [50]. Portanto, com essa confluência de fatores, usamos a temperatura de 400°C por uma hora.

Nossa escolha por uma superfície nanométrica nos traz vantagens na questão da transmitância do material, no sentido de evitar espalhamento, mas tem aspectos negativos para a fotocatalise. Quanto menor a rugosidade da nossa superfície, menor a área superficial dela, o que diminui a atividade fotocatalítica [51].

Na literatura encontramos na área de autolimpeza, uma preocupação tanto com a parte de interações químicas da superfície, como da parte física, ou seja, sua rugosidade. Apesar da combinação dessas duas características ser relevante para o material autolimpante, ela não é estritamente necessária na escala micrométrica. Temos vários exemplos de materiais de superfícies nanoestruturadas que atingem a característica autolimpante [52-57]. Com isso posto, nossas superfícies seguem com o padrão de rugosidade nanométrica como veremos a seguir.

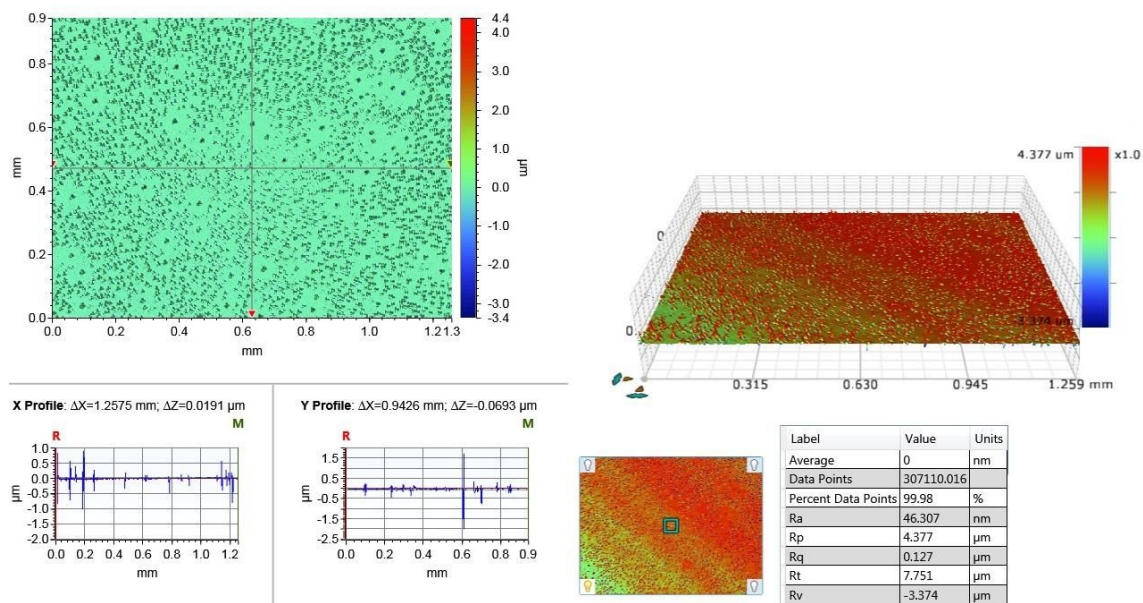


Figura 4.2: Resultados da Perfilometria óptica do filme de Titânia (TA)

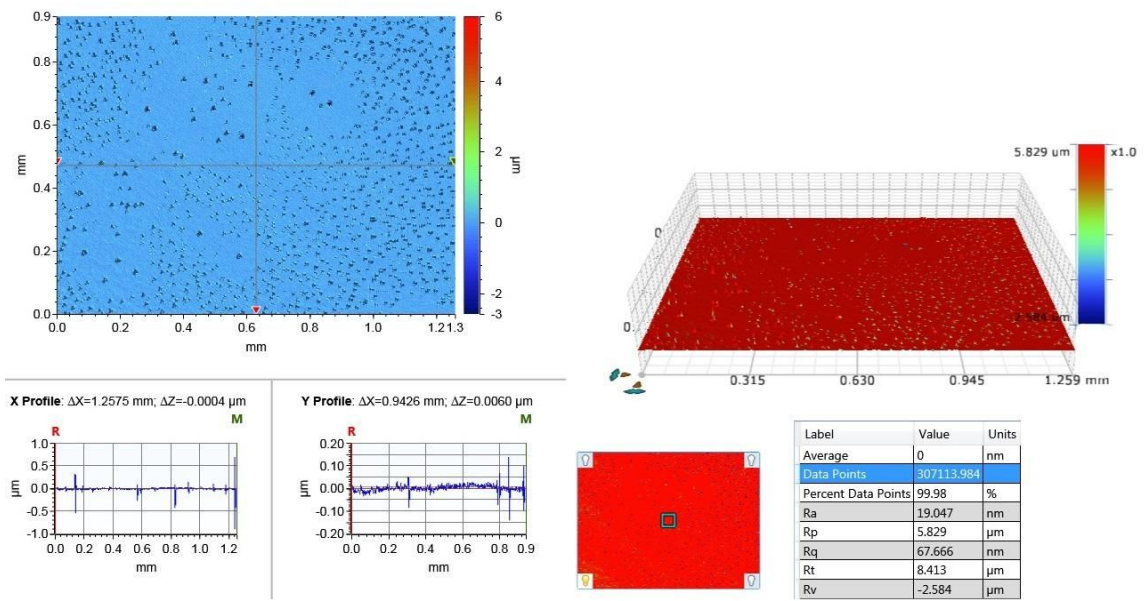


Figura 4.3: Resultados da Perfilometria óptica do filme de Titânia (TB)

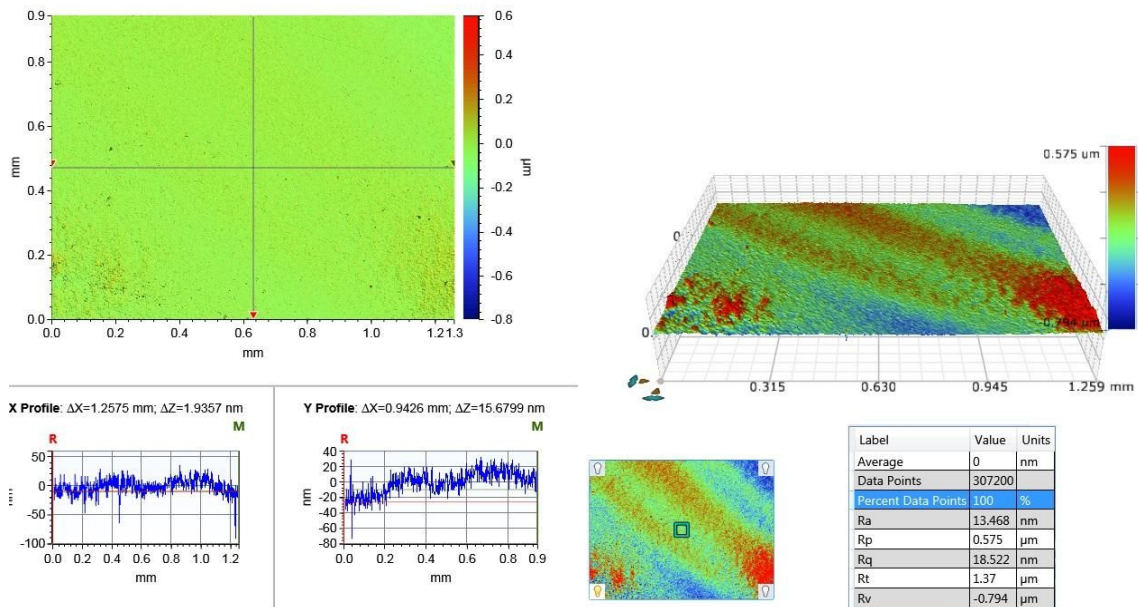


Figura 4.4: Resultados da Perfilometria óptica do filme de Sílica-Titânia (TIS)

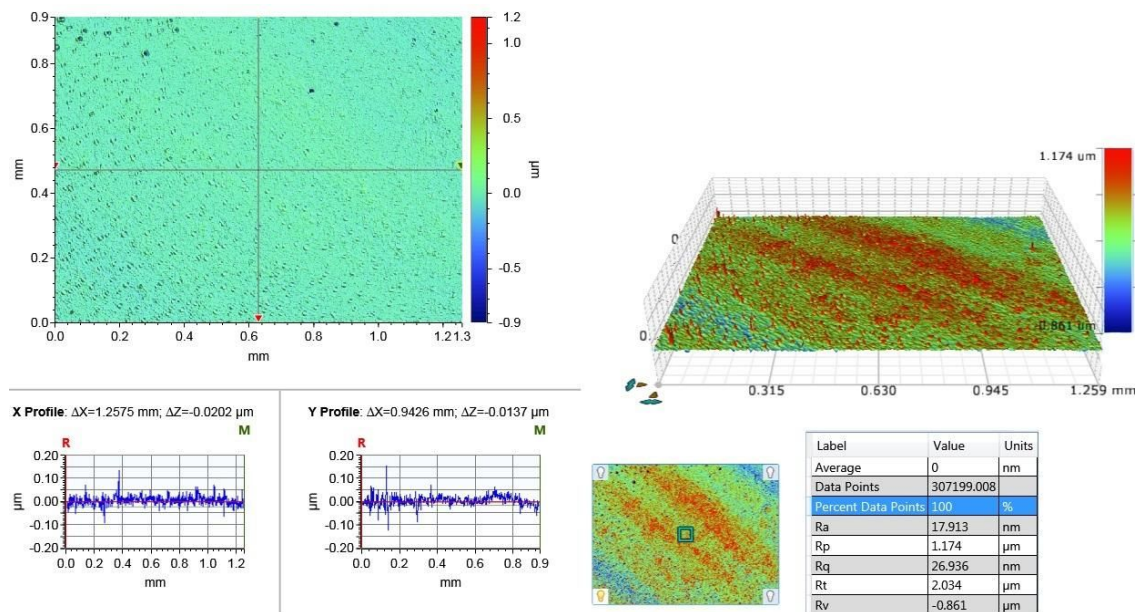


Figura 4.5: Resultados da Perfilometria óptica do filme de Sílica-Titânia (T2S)

As figuras 4.2 e 4.3 mostram os resultados da perfilometria óptica feita nos filmes finos de titânia (as duas amostras TA e TB seguiram o mesmo processo descrito na seção 3.1 para filmes de titânia com a mesma velocidade de 4 mm/s de retirada do dip-coater), que são os filmes que formam a primeira camada da nossa amostra. As figuras 4.4 e 4.5 mostram os resultados da perfilometria óptica feita nos filmes finos de sílica-titânia (as duas amostras T1S e T2S seguiram o mesmo processo descrito na seção 3.1 para filmes de sílica-titânia com a mesma velocidade de retirada de 4 mm/s do dip-coater), que formam a segunda camada da nossa amostra. Como podemos ver pelas imagens 3D geradas, a rugosidade formada é, como desejávamos, nanométrica e bastante homogênea. Conseguimos uma medição excelente tendo em vista que 100% dos dados experimentais foram registrados nas amostras de sílica-titânia. A rugosidade média (Ra) foi de 13,468 nm na amostra T1S e 17,913 nm na amostra T2S. Já a rugosidade média quadrática (Rq) foi de 18,522 nm na amostra T1S e 26,936 nm na amostra T2S, mostrando uma uniformidade e reprodutibilidade da superfície. A perfilometria óptica feita nas superfícies das amostras de titânia (TA e TB), mostradas nas figuras 4.2 e 4.3, apresentam uma rugosidade média (Ra) de 46,307 nm e 19,047 nm e uma rugosidade média quadrática de 127 nm e 67,666 nm, respectivamente. Podemos notar que a adição da sílica na solução, representa uma suavização da rugosidade da superfície.

4.3 DUPLA CAMADA ANTIRREFLETORA

Ao escolhermos por filmes mais densos e de rugosidade nanométrica, precisamos lidar com a alta refletividade que uma maior variação de índice de refração gera. O índice de refração do ar é considerado 1. Quanto mais denso for nosso filme, mais afastado desse índice o seu próprio índice de refração estará e portanto mais refletividade será obtida. O método que escolhemos para lidar com esse problema foi o da antirreflexão por interferência luminosa com dupla camada de filmes finos.

Segundo Cox et al [58], quanto mais camadas de filmes finos com a espessura e índice de refração necessários para a antirreflexão, mais eficiente será nossa amostra, ou seja, maior será a antirreflexão para um maior espectro de comprimentos de onda. De acordo com as deduções feitas na revisão bibliográfica em “Refletância e Transmitância”, precisamos escolher um comprimento de onda específico para calcular as espessuras e índices de refração deste, para a antirreflexão. Como vemos na figura 4.6, o cálculo referente a ela foi feito para o comprimento de 500 nm.

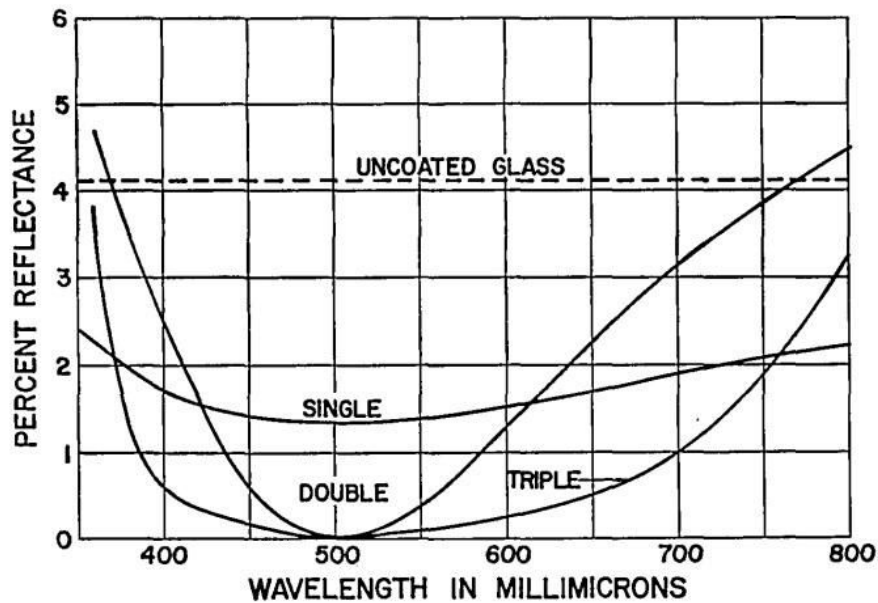


Figura 4.6: Gráfico do percentual de refletância teórico para uma, duas e três camadas de filmes finos, Cox et al [58].

Mas outros problemas surgem quanto mais camadas “empilhamos”. Sabemos que os filmes que formamos não são uma rede cristalina perfeita e portanto, quanto mais camadas, mais impurezas e defeitos irão se acumulando. Isso significa perda de luz por espalhamento.

Outro problema é conseguir a espessura exata de muitas camadas pelo método de *dip-coating*. O método apresenta muitas vantagens em relação a outros, como o baixo custo, poder ser feito sem vácuo, em pressão atmosférica, e em temperatura ambiente. Mas a única maneira de chegarmos a espessura nanométrica ideal por ele é variando as velocidades de deposição, a temperatura e umidade constantes, e medindo as amostras uma a uma. Usaremos então duas camadas por sua maior facilidade em relação a um maior número, menor espalhamento por quantidade de camadas combinado com um baixo percentual de refletância atingível.

Começaremos então apresentando o cálculo feito com base na dedução que temos para a antirreflexão em dupla camada. Escolhemos o comprimento de onda de 550 nm. Além dele ser o comprimento médio do tamanho do espectro visível (~400 nm a ~700 nm), é também a faixa de emissão de maior intensidade de luz que chega à superfície da Terra.

Sabemos que para a onda ter uma interferência totalmente destrutiva ela precisa ter uma diferença de fase de $\lambda/2$ em relação a outra. Quando a onda reflete em uma interface em que o índice de refração troca de menor para maior, ela sofre uma troca de fase.

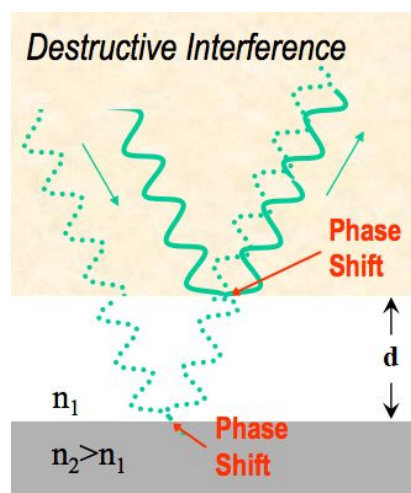


Figura 4.7: Ilustração de uma interferência destrutiva. Com o aumento do índice de refração, ocorre uma troca de fase.

A onda deve viajar duas vezes a espessura do filme (ida e volta) até interferir destrutivamente com a outra onda refletida. Temos portanto, em primeira ordem de interferência:

$$2d = \lambda/2n \quad (1)$$

onde d é a espessura do nosso filme, λ o comprimento de onda no vácuo e n o índice de refração do filme. Sabendo que o índice de refração do filme de titânia é 2,1 no espectro visível [59], temos:

$$d_T = 65,4 \text{ nm}$$

Onde d_T é a espessura do filme de titânia. A partir das deduções feitas no capítulo “Camada dupla antirreflexiva”, sabemos que a equação para encontrar o índice de refração da segunda camada é:

$$\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 = \frac{n_s}{n_0}$$

Sendo n_s o índice de refração do substrato (1,5), n_0 o índice de refração do ar (1), n_2 o índice de refração do filme de titânia e n_1 o índice da camada sílica-titânia, chegamos em:

$$n_1 = 1,7$$

A partir desse resultado podemos calcular a espessura da camada sílica-titânia a partir de (1), portanto:

$$d_{s-t} = 81,0 \text{ nm}$$

Onde d_{s-t} é a espessura do filme de sílica/titânia. As espessuras calculadas são as menores possíveis para a antirreflexão. O que precisamos é que a onda refletida em uma interface saia da amostra anulando a onda refletida em outra interface, portanto múltiplos do comprimento de onda também podem ser usados caso não consigamos atingir as menores espessuras com nossa técnica. Assim como discutimos sobre o caso de mais camadas, quanto mais espessos os filmes, mais chances temos de espalhar luz. Então o ideal é que usemos a menor espessura possível, caso seja atingível, o que veremos mais à frente, que foi o caso.

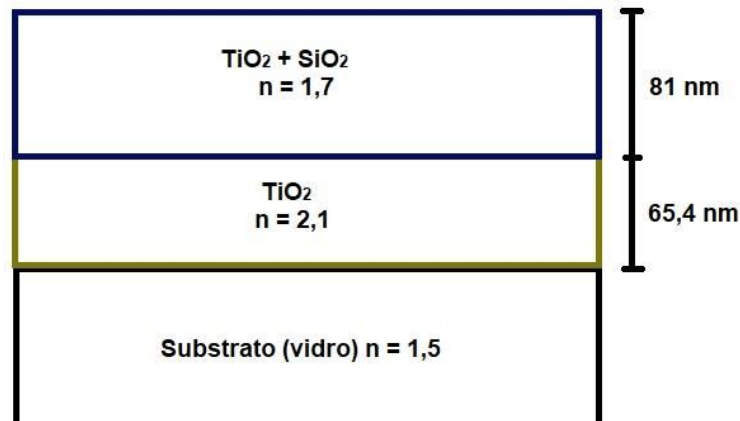


Figura 4.8: Esquema ilustrativo mostrando a disposição das camadas, seus índices de refração e espessuras calculadas.

Com nosso esquema teórico pronto, vamos aos resultados experimentais coletados pelo Elipsômetro.

RESULTS :

Regression Spectral Range (μm) : From 0.3500 To 0.7500

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 2.5065E-04 Number of iterations : 5 R^2 : 0.998111

Angle of Incidence= 68.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (nm) = 67.338 ± 0.375834

Parameter 2 : UV Param A = $2.0053 \pm 5.9187\text{E-}03$

Parameter 3 : UV Param B = $5.3316\text{E-}03 \pm 3.1070\text{E-}03$

Parameter 4 : UV Param C = $6.1492\text{E-}03 \pm 4.6510\text{E-}04$

Parameter 5 : UV Param D = $4.6439\text{E-}04 \pm 7.4616\text{E-}03$

Parameter 6 : UV Param E = $1.5025\text{E-}02 \pm 3.8277\text{E-}03$

Parameter 7 : UV Param F = $-1.9056\text{E-}03 \pm 3.5586\text{E-}04$

N, K Values :

For Lambda= 400.00 (nm)

N= 2.279

K= 4.9838E-02

For Lambda= 550.00 (nm)

N= 2.090

K= 5.3291E-02

For Lambda= 700.00 (nm)

N= 2.042

K= 3.3131E-02

Figura 4.9: Dados experimentais, medidos pelo Elipsômetro, de uma amostra de filme de titânia.

O índice de refração (N) de todas as amostras ficaram sempre próximos aos desejados como vemos, por exemplo, na figura 4.9 para o comprimento de 550nm. Sabemos que o índice de refração do filme de sílica fica em torno de 1,4, já o da titânia é 2,1. No caso do índice do filme de sílica-titânia, usamos a mistura de 45wt% do sol de titânia segundo Bo Jiang et al [59], para conseguirmos o índice de 1,7.

Na figura 4.9 vemos todos os dados que o elipsômetro é capaz de nos fornecer para uma amostra. Com base nesses dados junto com as velocidades usadas no *dip-coater*, montamos a seguinte tabela:

Tabela 1: Velocidade de retirada das lâminas no dip-coater e as espessuras medidas no Elipsômetro.

Velocidade (mm/s)	0,5	2	3,3	4	4,5	5
Sílica-Titânia Espessura (nm)	49 ± 6	56 ± 3	71 ± 1 69 ± 1 71 ± 2			81 ± 1 86 ± 1 90 ± 1 91 ± 1 94 ± 1 96 ± 1 114 ± 1
Titânia Espessura (nm)		34 ± 3 36 ± 2		62 ± 1 62 ± 1 65 ± 1 65 ± 1 66 ± 1 67 ± 1	71 ± 1	76 ± 1

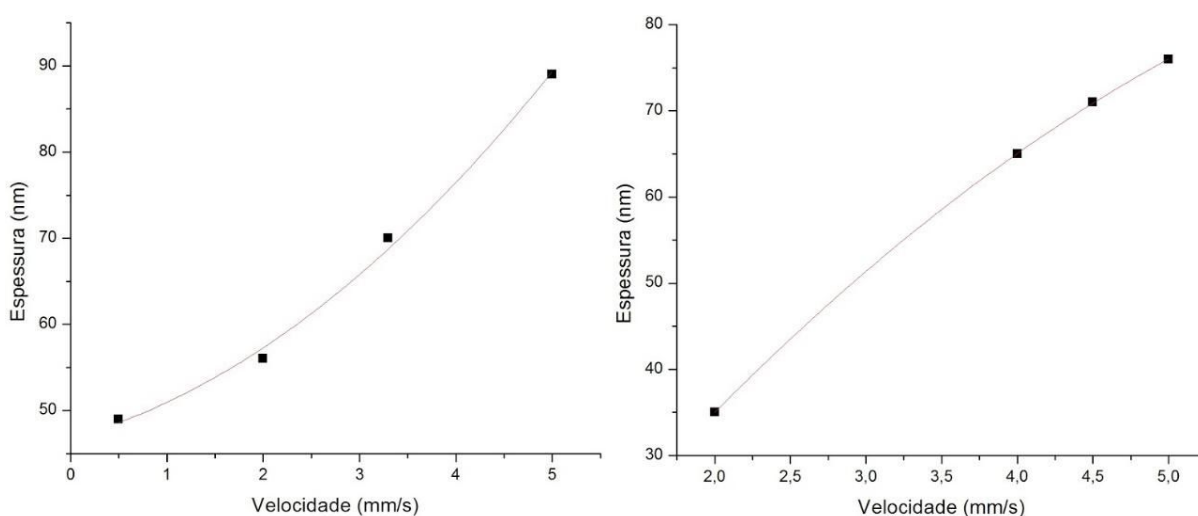


Figura 4.10: Gráficos das médias das espessuras dos filmes finos pelas velocidades de subida das lâminas no dip-coater. Na esquerda, para o sol de Sílica-Titânia; na direita, para o sol de Titânia.

De acordo com a tabela e mais claramente com a figura 4.10, podemos ver a influência direta da velocidade do *dip-coater* na espessura do nosso filme.

4.4 TRANSMITÂNCIA

Seis amostras (TS1, TS2, TS3, TS4, TS5 e TS6), com nossa dupla camada de filmes finos, tiveram sua transmitância medida no *Cary 5000*. Abaixo, temos os gráficos feitos com essas medidas além da medição da lâmina de vidro sem cobertura, para comparação.

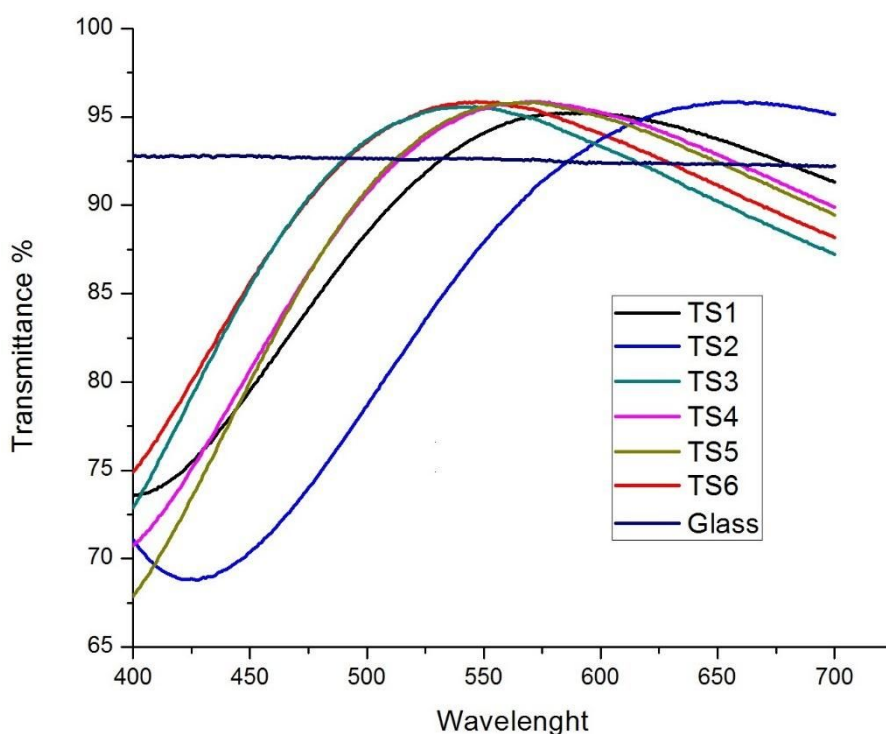


Figura 4.11: Percentuais de transmitância das seis amostras TS1, TS2, TS3, TS4, TS5 e TS6 e da lâmina de vidro sem cobertura, no espectro visível da luz.

Todas as amostras com exceção da TS2, seguiram o mesmo processo descrito na seção 3.1 para filmes de titânia e sílica-titânia. A camada de titânia foi feita com uma velocidade de retirada do dip-coater de 4 mm/s e a de sílica-titânia com uma velocidade de retirada de 5 mm/s para todas as amostras.

Podemos ver as seis curvas apresentando uma maior transmitância próximo ao centro do visível (com algumas discrepâncias que comentaremos a seguir), com uma forma muito próxima da configuração teórica apresentada na figura 4.6 desta seção.

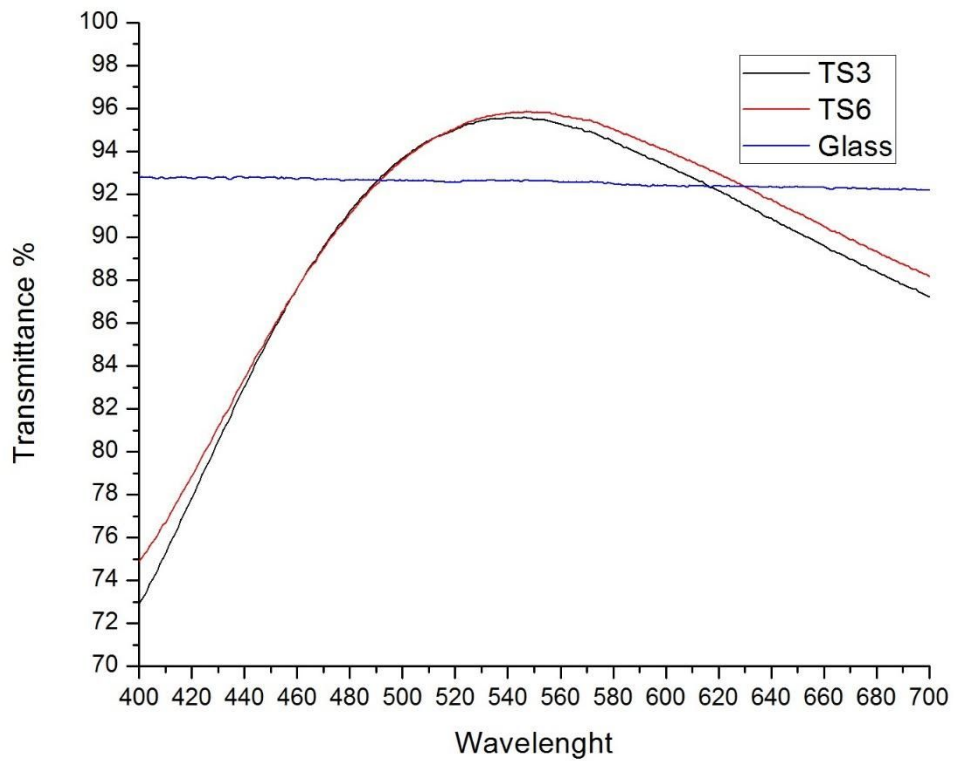


Figura 4.12: Detalhe dos percentuais de transmitância das amostras TS3 e TS6 e da lâmina de vidro sem cobertura, no espectro visível da luz.

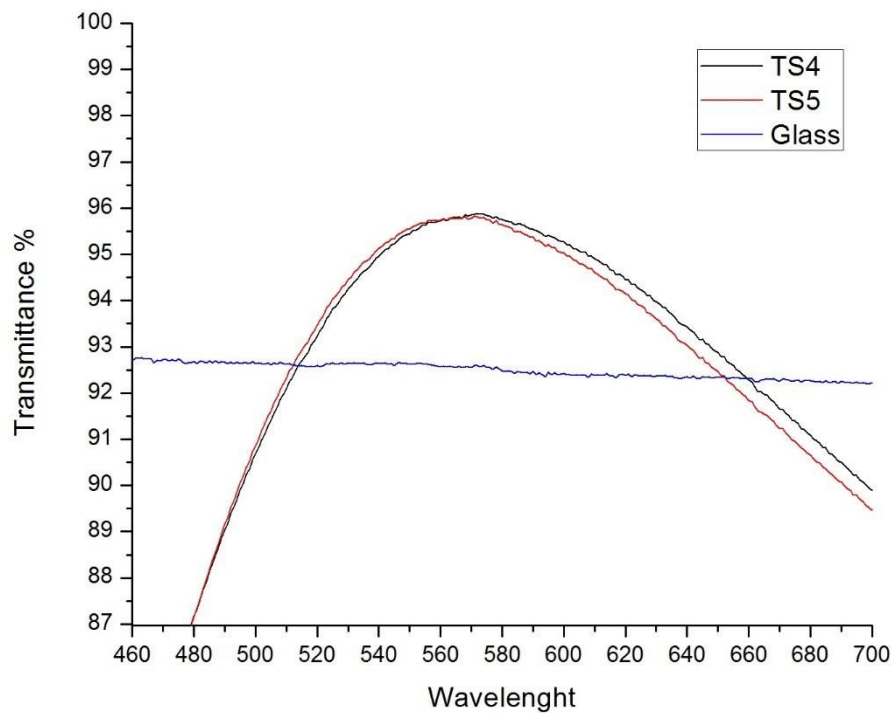


Figura 4.13: Detalhe dos percentuais de transmitância das amostras TS4 e TS5 e da lâmina de vidro sem cobertura, no espectro visível da luz.

Tabela 2: Espessuras dos filmes de titânia e sílica-titânia e seus respectivos índices de refração das amostras TS1, TS2, TS3, TS4, TS5 e TS6.

Amostras	1	2	3	4	5	6
Sílica-Titânia Espessura (nm)	86,6	114	90,9	95,7	91,1	94,2
Sílica-Titânia Índice de refração (550nm)	1,68	1,65	1,63	1,64	1,58	1,63
Titânia Espessura (nm)	67,3	62,1	65,7	62,6	66,5	65,2
Titânia Índice de refração (550nm)	2,09	2,1	2,1	2,3	2,1	2,09

No gráfico da figura 4.13, podemos ver melhor que as amostras TS4 e TS5 foram as que mais se aproximaram de um pico de transmitância próximo de 550 nm. Assim como vemos no gráfico da figura 4.12 uma boa aproximação das amostras TS3 e TS6 com uma melhora de transmitância das quatro amostras de mais de 3% no pico. A diferença apresentada pela amostra TS1 pode ser atribuída a sua diferença de espessura em relação às outras na camada de Sílica-Titânia, combinada com um índice de refração mais elevado. A amostra TS2 também apresentou maior discrepância, como podemos notar na figura 4.11. Podemos ver na tabela 2 que isso pode ter sido causado pela maior espessura do filme de Sílica-titânia. Como já citado, os filmes foram preparados no *dip-coater* a uma temperatura constante de 25°C e umidade do ar de 30%. A única exceção é o filme de Sílica-Titânia da amostra 2 que foi feito a 28°C e 50% de umidade do ar. Esse pode ser o motivo da sua maior diferença de espessura.

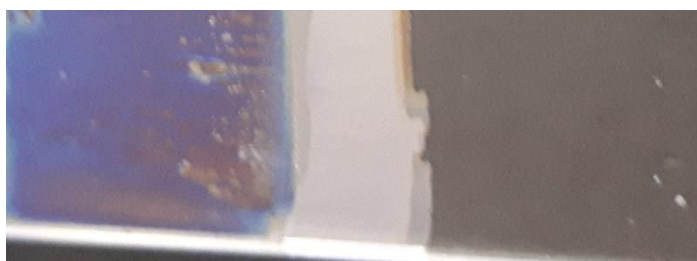


Figura 4.14: Foto no limite da deposição da amostra TS3 e o vidro sem deposição.

Segundo as figuras 4.11, 4.12 e 4.13 vemos que a transmitância cai bastante quando chegamos mais próximo do ultravioleta (a partir de 400 nm). Na figura 4.14, vemos o tom arroxado refletido na região com a camada dupla de filmes finos à esquerda, em comparação com a parte da lâmina sem deposição à direita. Vemos que a luz na faixa do violeta está sendo pouco transmitida, como mostra o gráfico, e mais refletida, como vemos na imagem.

4.5 SUPER-HIDROFILICIDADE E *SELF-HEALING*

Como vimos anteriormente, nossa camada superior é composta da mistura dos óxidos de sílica e titânia. Além da característica de antirreflexão que essa composição nos proporciona, ela também é extremamente relevante para a questão da autolimpeza. O uso apenas da titânia como substrato apresentou alguns problemas para os quais buscamos solução hoje em dia. A atividade fotocatalítica proporciona um fator importante na autolimpeza, que é o de quebrar as cadeias de impurezas que se depositam sobre o filme para que a água, passando por este, possa levar com ela o que quer que tenha restado. Infelizmente, essa característica fotocatalítica da titânia sozinha só se sustenta quando iluminada frequentemente por luz UV. Se o material passar um curto período de tempo (alguns dias) guardado em local escuro, logo a propriedade de auto limpeza é perdida [60]. Testamos aqui algumas amostras só com o filme de titânia para observação desse fenômeno e para nos servir de referência para o efeito da sílica na mistura da camada.

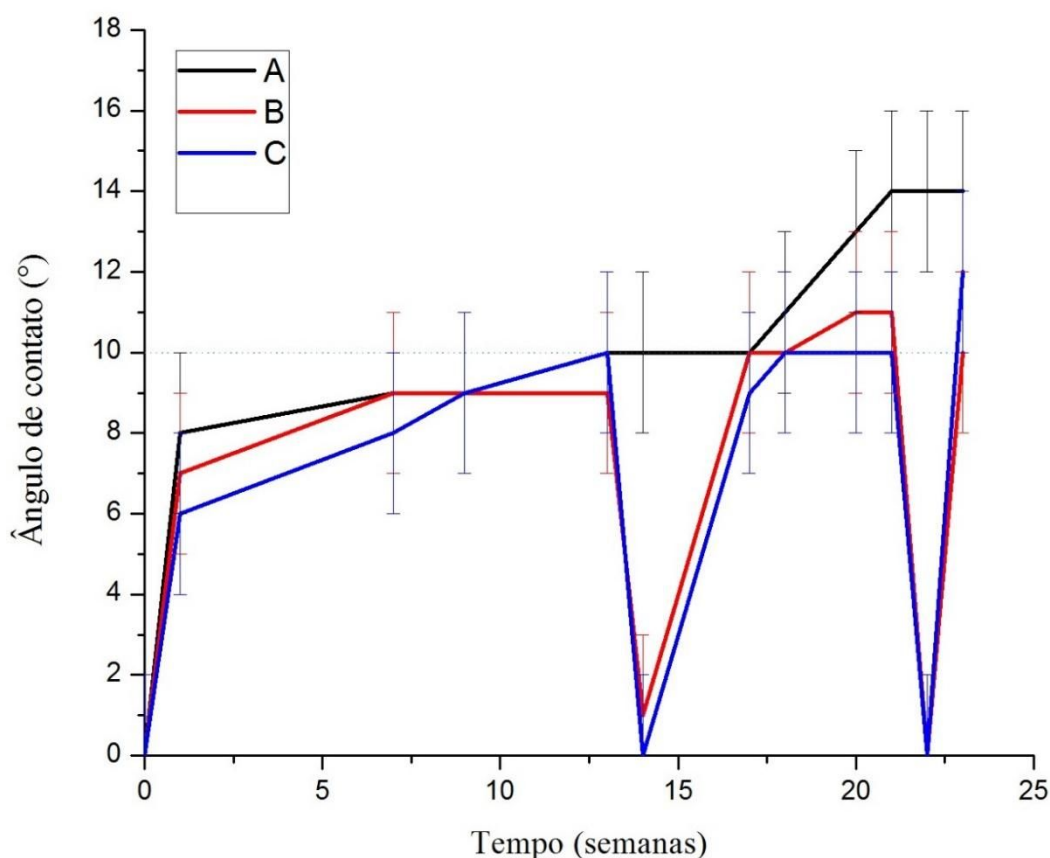


Figura 4.15: Variação dos ângulos de contato de três amostras (A, B e C) de filmes finos de titânia ao longo de 23 semanas. As amostras B e C foram expostas à luz UV por 1,5 horas nas semanas 14 e 22. A margem de erro das medidas é $\pm 2^\circ$.

As três amostras (A, B e C), com o filme de titânia, tiveram seu ângulo de contato medido ao longo de 23 semanas (as três amostras seguiram o mesmo processo descrito na seção 3.1 para filmes de titânia com uma velocidade de retirada de 4 mm/s e aquecimento de 400°C por uma hora). As amostras B e C, sofreram exposição à lâmpada de 125 W, com luz UV por 1,5 h, por duas vezes ao longo desse período (no primeiro dia das semanas 14 e 22). Com esse gráfico, podemos ver claramente o efeito da luz UV sobre a titânia, fazendo com que sua propriedade super-hidrofílica se recupere por completo. O problema que podemos identificar é que, depois de aproximadamente uma semana, as amostras começam a perder novamente essa propriedade quando armazenadas em local escuro. A amostra A não foi exposta ao UV em nenhum momento, e notamos sua diferença em relação às outras. Seu ângulo de contato aumenta praticamente junto com o das outras amostras, antes de passarem pela primeira iluminação com UV, mas logo depois, ela segue um caminho diferente. Notamos que, apesar

de subir bastante na primeira semana, parece que a amostra A consegue se manter hidrofílica ao longo das 23 semanas, sendo sua última medição $14 \pm 2^\circ$.

A partir desses dados, vemos que nosso experimento corrobora com o que encontramos na literatura. Não só o problema da durabilidade da super-hidrofílicidade do filme de titânia quando armazenado no escuro, como também a sua capacidade de regeneração, ou *self-healing*, característica de extrema importância para a manutenção da autolimpeza.

Vemos em diversos casos na literatura [61-63] que a junção da sílica com a titânia se apresenta como uma boa solução para o problema da durabilidade da super-hidrofílicidade e da fotocatalise. Para nós, a sílica feita pelo processo sol-gel é útil não só por todos os motivos já citados das vantagens do processo, como também pela sua estabilidade mecânica, boa aderência ao filme de titânia e principalmente pelo baixo índice de refração, que nos permite a regulagem deste para a antirreflexão, como vimos anteriormente. Somando-se a essas vantagens, veremos agora a sua sinergia com a titânia para a manutenção do ângulo de contato e auto-limpeza.

Tabela 3: Ângulos de contato das amostras de sílica/titânia (1, 2 e 3) durante a primeira e nona semanas armazenadas no escuro. Margem de erro de $\pm 2^\circ$.

Semanas	1	9
1	0	3 ± 2
2	0	4 ± 2
3	0	3 ± 2

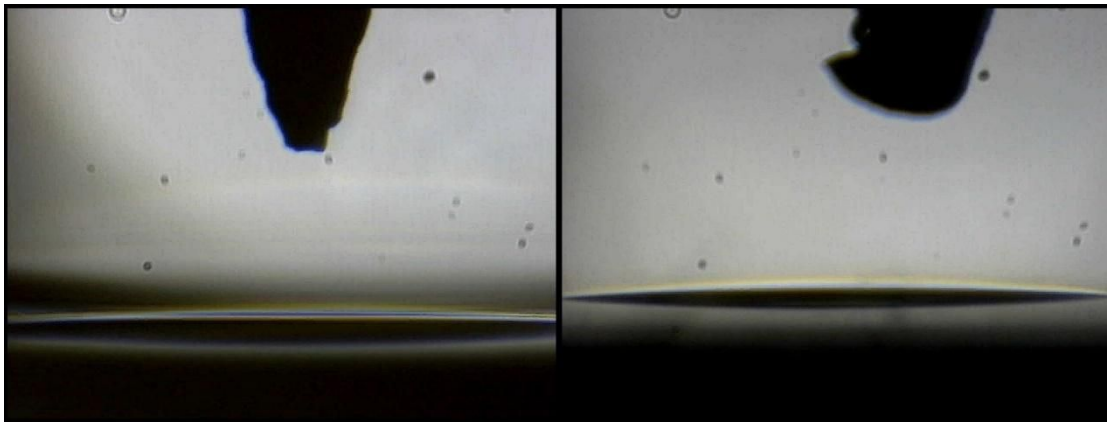


Figura 4.16: Ângulo de contato da amostra de sílica/titânia (1). Na esquerda vemos a imagem da gota na primeira semana da amostra. Na direita vemos a gota depois da amostra completar 9 semanas.

Tabela 4: Ângulos de contato das amostras de sílica/titânia (TS2, TS3, TS4, TS5) na primeira e quinta semana. Margem de erro de $\pm 2^\circ$.

Semanas	1	5
TS2	0	4 ± 2
TS3	0	6 ± 2
TS4	0	5 ± 2
TS5	0	4 ± 2

Na tabela 3, vemos três amostras de sílica/titânia (as amostras 1,2 e 3 seguiram o mesmo processo descrito na seção 3.1 para filmes de sílica-titânia com uma velocidade de retirada do dip-coater de 5 mm/s e aquecimento a 400°C por 1h), em que as superfícies seguem super-hidrofílicas por nove semanas armazenadas no escuro. Podemos ver na figura 4.16 a imagem de uma gota de água logo na primeira semana da amostra, sendo completamente espalhada e depois de nove semanas com um pequeno ângulo de contato ($3 \pm 2^\circ$, segundo a tabela 3). A tabela 4 nos mostra a evolução do ângulo de contato da primeira para a quinta semana das mesmas amostras que medimos no perfilômetro óptico (TS2) e das amostras que das quais medimos a transmitância no Cary 5000 (TS2, TS3, TS4 e TS5). Vemos que, diferentemente das amostras só de titânia da figura 4.15, as amostras de sílica/titânia

mantiveram-se super-hidrofílicas por muito mais tempo. As amostras de titânia, logo na primeira semana, já começam a aproximar-se do ângulo de transição para a hidrofílicidade apenas. Já as de sílica/titânia chegam até 9 semanas com um ótimo ângulo, mostrando que ainda podem seguir por muito mais tempo. Todas as amostras de sílica/titânia foram armazenadas no escuro por todo o período.

Podemos buscar na literatura algumas explicações para esse comportamento. Segundo Guan et al e Houmard et al [51, 64], a sílica forma mais grupos OH na superfície do filme, que são elementos essenciais para a atividade fotocatalítica. Os cátions de sílica, ligante Ti-Si, capturam o OH⁻ da molécula de água. Assim a superfície adsorve mais radicais hidroxila que a titânia pura. Os grupos OH presentes na superfície do filme podem ser oxidados pelo processo fotocatalítico da titânia, formando os radicais OH, que são responsáveis por decompor os contaminantes orgânicos.

A adição de sílica à titânia também aumenta a acidez do filme. Isso nos mostra como a sílica, além de ajudar a melhorar a fotocatalise, também mantém a super-hidrofílicidade. Devido ao aumento da acidez na superfície, a água (grupos OH⁻) é adsorvida preferencialmente e a contaminação diminui.

Também testamos a durabilidade da autolimpeza quando exposta ao ambiente externo. Duas amostras de filme de sílica/titânia foram feitas no mesmo dia seguindo os mesmos procedimentos. Uma delas foi colocada no telhado, em ambiente aberto (recebendo sol, chuva, e etc), e a outra ficou armazenada em lugar escuro.

Tabela 5: Amostra exposta ao ambiente externo (AT), seus ângulos de contato na primeira e oitava semana e os ângulos depois da exposição a luz UV. Amostra para comparação (ATC) armazenada no escuro.

	Semana 1	Semana 8	Pós UV (1,5h)
AT	0	11 ± 2	8 ± 2
ATC	0	7 ± 2	5 ± 2

As duas amostras AT e ATC seguiram o mesmo processo descrito na seção 3.1 para filmes de titânia e sílica-titânia com as respectivas velocidades de retirada do dip-coater de 4mm/s e 5mm/s respectivamente.

Vemos na tabela 5 a amostra AT, que foi exposta ao ambiente por oito semanas e depois medida, em comparação com a amostra ATC que foi mantida em ambiente escuro. A amostra AT, em oito semanas está no limite entre o regime apenas hidrofílico e super-hidrofílico. Já a amostra ATC, parece manter-se ainda no regime super-hidrofílico, como as outras amostras de sílica/titânia medidas anteriormente e apresentadas na tabela 3. Resolvemos aplicar a luz UV por 1,5 horas nas duas amostras para testarmos a regeneração do filme de sílica/titânia. Podemos ver nas duas amostras uma leve melhora do ângulo, considerando a margem de erro da medida.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho desenvolvemos amostras com as propriedades de antirreflexão, antiembaçamento e auto-limpeza com boa aderência ao substrato.

A partir do processo sol-gel, deposição por *dip-coating* e calcinação a 400°C, chegamos às nossas amostras. Essa rota utilizada para a produção dos filmes finos tem muitos benefícios, como a baixa temperatura para a síntese, fácil controlabilidade das propriedades estruturais e morfológicas, rápida homogeneização, menor perda por evaporação, redução da poluição do ar e baixo custo.

Podemos ver, através das medidas feitas no perfilômetro óptico, que nossas amostras têm uma rugosidade nanométrica e bastante homogênea, características ideais para a boa transmitância.

Com a dedução matemática da fórmula para a antirreflexão, chegamos nas espessuras teóricas ideais de nossa dupla camada de filmes finos, e assim trabalhamos com as velocidades do *dip-coating* para atingi-las. Conseguimos chegar bastante próximo das espessuras mínimas para a antirreflexão. Nossos valores teóricos são 65,4 nm para a camada de titânia e 81,0 nm para a de sílica/titânia. Na amostra TS1, por exemplo, as espessuras foram 67,3 nm para o filme de titânia e 86,6 nm para o de sílica/titânia. Também tivemos um bom resultado nos índices de refração de cada camada. Nossos índices teóricos desejados eram de 2,1 para o filme fino de titânia e 1,7 para o filme de sílica/titânia. Obtivemos para a amostra TS1 o índice de refração de 1,68 para a sílica/titânia e 2,09 para a titânia. Esses resultados nos deram um pico de transmitância próximo do centro da faixa do espectro visível (500 nm). Nessa região, tivemos um ganho de até 3,3% na transmitância em comparação ao substrato puro.

Em relação à autolimpeza, vimos que nossa camada superficial de sílica/titânia mostrou uma durabilidade de 9 semanas dos filmes armazenados no escuro. Aparentemente esses filmes parecem manter a super-hidrofilicidade por mais tempo, visto que o seu ângulo de contato ainda não se encontra próximo do limite para a transição de regimes super-hidrofilico/hidrofilico apenas. Pudemos notar uma menor durabilidade de auto-limpeza da amostra exposta ao ambiente externo. Vimos também que a utilização de luz UV faz com que as amostras regenerem o seu ângulo de contato. Essa regeneração é mais eficiente nos filmes de titânia pura, porém com menor durabilidade.

Como desafios futuros, a eficiência da regeneração dos filmes sílica/titânia merece uma maior atenção. Uma maior amostragem precisa ser testada. Também podemos testar um maior tempo de exposição desses filmes à luz UV para que talvez tenhamos melhores resultados. Outro ponto importante a ser abordado futuramente é a qualidade da nossa fotocatalise. Testes mais precisos são necessários. No caso do número de camadas, agora que temos maior conhecimento do processo, poderíamos aumentar a quantidade para que a curva de transmitância possa se alargar no espectro visível.

6. REFERÊNCIAS

- (1) Nostell, Per, Arne Roos, and Björn Karlsson. "Optical and mechanical properties of sol-gel antireflective films for solar energy applications." *Thin solid films* 351.1-2 (1999): 170-175.
- (2) Lien, Shui-Yang, et al. "Tri-layer antireflection coatings (SiO₂/SiO₂-TiO₂/TiO₂) for silicon solar cells using a sol-gel technique." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90.16 (2006): 2710-2719.
- (3) Morimoto, T., Y. Sanada, and H. Tomonaga. "Wet chemical functional coatings for automotive glasses and cathode ray tubes." *Thin Solid Films* 392.2 (2001): 214-222.
- (4) Pulker, H. K. "Characterization of optical thin films." *Applied Optics* 18.12 (1979): 1969-1977.
- (5) Kraeutler, Bernhard, and Allen J. Bard. "Heterogeneous photocatalytic decomposition of saturated carboxylic acids on titanium dioxide powder. Decarboxylative route to alkanes." *Journal of the American Chemical Society* 100.19 (1978): 5985-5992.
- (6) Köstlin, H., et al. "Optical filters on linear halogen-lamps prepared by dip-coating." *Journal of non-crystalline solids* 218 (1997): 347-353.
- (7) Corma, Avelino. "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis." *Chemical reviews* 97.6 (1997): 2373-2420.
- (8) Wang, Rong, et al. "Light-induced amphiphilic surfaces." *Nature* 388.6641 (1997): 431.

- (9) Liu, Jun, et al. "Hybrid mesoporous materials with functionalized monolayers." *Advanced Materials* 10.2 (1998): 161-165.
- (10) Nagel, H., A. Metz, and R. Hezel. "Porous SiO₂ films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapour deposition—a novel antireflection coating technology for photovoltaic modules." *Solar energy materials and solar cells* 65.1-4 (2001): 71-77.
- (11) Tölke, Tina, Andreas Heft, and Andreas Pfuch. "Photocatalytically active multi-layer systems with enhanced transmission." *Thin Solid Films* 516.14 (2008): 4578-4580.
- (12) Koc, K., F. Z. Tepehan, and G. G. Tepehan. "Antireflecting coating from Ta₂O₅ and SiO₂ multilayer films." *Journal of materials science* 40.6 (2005): 1363-1366.
- (13) Hinczewski, D. Saygın, et al. "Optical filters from SiO₂ and TiO₂ multi-layers using sol-gel spin coating method." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 87.1-4 (2005): 181-196.
- (14) Haghghi, Siavash. "Preparation of TiO₂/SiO₂ double layer nanofilm using sol-gel spin coating technique on quartz substrate for self-cleaning applications." *Journal of Science and today's world* 2.4 (2013): 423-430.
- (15) Ebelmen; Ueber die Erzeugung von durchsichtigem Kiesel und von Hydrophan. *Journal For Praktische Chemie* 1846, 37 (1), 58-59.
- (16) Brinker C.J., Scherer G.W.; *Sol-Gel Science*; London, 1990, p.2-12.
- (17) Hecht, E. ; *Óptica, 2^a Ed.*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbekian 2002, p.479.
- (18) Young, T. "An assay on the cohesion of fluids. Philos." *Trans. R. Soc. London.* 1805, 95 65 (1805).

(19) Wenzel, Robert N. "Resistance of solid surfaces to wetting by water." *Industrial & Engineering Chemistry* 28.8 (1936): 988-994.

(20) Wenzel, Robert N. "Surface roughness and contact angle." *The Journal of Physical Chemistry* 53.9 (1949): 1466-1467.

(21) Cassie, A. B. D., and S. Baxter. "Wettability of porous surfaces." *Transactions of the Faraday society* 40 (1944): 546-551.

(22) Barthlott, Wilhelm, and Christoph Neinhuis. "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces." *Planta* 202.1 (1997): 1-8.

(23) Lévy, Élie (1993). *Diccionario de física*. AKAL. p. 537. ISBN 9788446001447.

(24) Hiemenz, Paul C., and Paul C. Hiemenz. *Principles of colloid and surface chemistry*. Vol. 188. New York: M. Dekker, 1986.

(25) Drelich, Jaroslaw, et al. "Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials." *Soft Matter* 7.21 (2011): 9804-9828.

(26) Blossey, Ralf. "Self-cleaning surfaces—virtual realities." *Nature materials* 2.5 (2003): 301.

(27) Greenberg, Charles B., et al. "Photocatalytically-activated self-cleaning article and method of making same." U.S. Patent No. 6,027,766. 22 Feb. 2000.

(28) Ammerlaan, J. A. M., R. J. McCurdy, and S. J. Hurst. "Process for the production of photocatalytic coatings on substrates." *World patent* (2000): 00-75087.

- (29) Nishimoto, Shunsuke, and Bharat Bhushan. "Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity." *Rsc Advances* 3.3 (2013): 671-690.
- (30) Fujishima, Akira, and Xintong Zhang. "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches." *Comptes Rendus Chimie* 9.5-6 (2006): 750-760.
- (31) Adachi, Takahiro, et al. "Photocatalytic, superhydrophilic, self-cleaning TiO₂ coating on cheap, light-weight, flexible polycarbonate substrates." *Applied Surface Science* 458 (2018): 917-923.
- (32) Son, Jaesung, et al. "A practical superhydrophilic self cleaning and antireflective surface for outdoor photovoltaic applications." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 98 (2012): 46-51.
- (33) Verma, Lalit K., et al. "Self-cleaning and antireflective packaging glass for solar modules." *Renewable Energy* 36.9 (2011): 2489-2493.
- (34) Zhang, Xin-Tong, et al. "Self-cleaning particle coating with antireflection properties." *Chemistry of Materials* 17.3 (2005): 696-700.
- (35) de Jesus, Magnum Augusto Moraes Lopes, et al. "Superhydrophilic self-cleaning surfaces based on TiO₂ and TiO₂/SiO₂ composite films for photovoltaic module cover glass." *Applied Adhesion Science* 3.1 (2015): 5.
- (36) Banerjee, Swagata, Dionysios D. Dionysiou, and Suresh C. Pillai. "Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis." *Applied Catalysis B: Environmental* 176 (2015): 396-428.
- (37) Wu, Zhizhong, et al. "Structural color in porous, superhydrophilic, and self-cleaning SiO₂/TiO₂ Bragg stacks." *Small* 3.8 (2007): 1445-1451.
- (38) Macwan, D. P., Pragnesh N. Dave, and Shalini Chaturvedi. "A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications." *Journal of materials science* 46.11 (2011): 3669-3686.

(39) Vijay, M., et al. "Characterization and visible light photocatalytic properties of nanocrystalline TiO₂ synthesized by reactive plasma processing." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93.9 (2009): 1540-1549.

(40) Fujishima, Akira, and Kenichi Honda. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode." *nature* 238.5358 (1972): 37.

(41) Li, Qilin, et al. "Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications." *Water research* 42.18 (2008): 4591-4602.

(42) Cary 4000, 5000 and 6000i Spectrophotometers User's Guide; U.S.A; Agilent Technologies; Seventh edition; October 2012.

(43) Livage, Jacques, Marc Henry, and Clément Sanchez. "Sol-gel chemistry of transition metal oxides." *Progress in solid state chemistry* 18.4 (1988): 259-341.

(44) Haghghi, Siavash. "Preparation of TiO₂/SiO₂ double layer nanofilm using sol-gel spin coating technique on quartz substrate for self-cleaning applications." *Journal of Science and today's world* 2.4 (2013): 423-430.

(45) Kesmez, Ömer, et al. "Sol-gel preparation and characterization of anti-reflective and self-cleaning SiO₂-TiO₂ double-layer nanometric films." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93.10 (2009): 1833-1839.

(46) Vasconcelos, Wander L., R. T. DeHoff, and Larry L. Hench. "Structural evolution during sintering of optical sol-gel silica." *Journal of Non-Crystalline Solids* 121.1-3 (1990): 124-127.

(47) McDonagh, C., et al. "Characterisation of porosity and sensor response times of sol-gel-derived thin films for oxygen sensor applications." *Journal of Non-Crystalline Solids* 306.2 (2002): 138-148.

(48) Ye, Longqiang, et al. "Mechanically stable single-layer mesoporous silica antireflective coating on solar glass." *Rsc Advances* 4.67 (2014): 35818-35822.

(49) Mojab, Mohammadreza, and Akbar Eshaghi. "Calcination temperature effects on optical properties of nano-porous silica thin films." *Ceram-Silicaty* 59 (2015): 145-148.

(50) Qiu, Shipeng, and Samar J. Kalita. "Synthesis, processing and characterization of nanocrystalline titanium dioxide." *Materials Science and Engineering: A* 435 (2006): 327-332.

(51) Houmard, M., et al. "Morphology and natural wettability properties of sol-gel derived TiO₂-SiO₂ composite thin films." *Applied Surface Science* 254.5 (2007): 1405-1414.

(52) Felde, Nadja, Angela Duparré, and Andreas Tünnermann. "Mechanically Durable Optical Coatings with Adjustable Wetting Properties." *Optical Interference Coatings*. Optical Society of America, 2016.

(53) Askar, Khalid, et al. "Scalable parallel self-assembly of nanoparticle anti-reflection coatings." *Thin Solid Films* 621 (2017): 156-164.

(54) Noonuruk, Russameeruk, Jaran Sritharathikhun, and Wisanu Pecharapa. "Surface Wettability of Silica Films Modified by UV/Ozone Treatment." *CURRENT APPLIED SCIENCE AND TECHNOLOGY* 16.2 (2016): 46-51.

(55) Eshaghi, Akbar, and Mohammadreza Mojab. "Fabrication of antireflective antifogging nano-porous silica thin film on glass substrate by layer-by-layer assembly method." *Journal of Non-Crystalline Solids* 405 (2014): 148-152.

(56) Aghaei, Reza, and Akbar Eshaghi. "Optical and superhydrophilic properties of nanoporous silica-silica nanocomposite thin film." *Journal of Alloys and Compounds* 699 (2017): 112-118.

(57) Yu, Jiaguo, et al. "The grain size and surface hydroxyl content of super-hydrophilic TiO₂/SiO₂ composite nanometer thin films." *Journal of materials science letters* 20.18 (2001): 1745-1748.

(58) Yu, Jiaguo, et al. "The grain size and surface hydroxyl content of super-hydrophilic TiO₂/SiO₂ composite nanometer thin films." *Journal of materials science letters* 20.18 (2001): 1745-1748.

(59) Li, Yuanyang, et al. "Preparation of mechanically stable triple-layer interference broadband antireflective coatings with self-cleaning property by sol–gel technique." *RSC Advances* 7.24 (2017): 14660-14668.

(60) Wang, Rong, et al. "Studies of surface wettability conversion on TiO₂ single-crystal surfaces." *The Journal of Physical Chemistry B* 103.12 (1999): 2188-2194.

(61) Gonzalez-Oliver, C. J. R., Peter Finlay James, and H. Rawson. "Silica and silica-titania glasses prepared by the sol-gel process." *Journal of Non-crystalline solids* 48.1 (1982): 129-152.

(62) Seriani, N., et al. "Titania–silica interfaces." *The Journal of Physical Chemistry C* 116.20 (2012): 11062-11067.

(63) Martucci, A., et al. "Microstructural and nonlinear optical properties of silica–titania sol-gel film doped with PbS quantum dots." *Journal of applied physics* 86.1 (1999): 79-87.

(64) Guan, Kaishu. "Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films." *Surface and Coatings Technology* 191.2-3 (2005): 155-160.