

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Filmes Superhidrofóbicos e Antirrefletores em Largo Espectro*

Kelly Cristine Camargo

Tese realizada sob orientação do Professor Dr. Flavio Horowitz e co-orientação do Professor Dr. Alexandre F. Michels e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre, Maio de 2012.

* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ)

Resumo

Revestimentos antirrefletores no vidro tem sido objeto de estudo de grande parcela da comunidade científica e tecnológica para obtenção de alta transmitância óptica em sistemas ópticos e, sobretudo para melhorar a eficiência em muitas aplicações, tais como painéis de células solares, telas de exibição de vídeo, pára-brisas de automóveis, óculos e janelas de edifícios. Mais recentemente, superhidrofobicidade tem apresentado crescente interesse para diversas áreas, tais como roupas repelentes a água, superfícies metálicas e microfluído. Neste trabalho, combinamos superhidrofobicidade e antirreflexão à autolimpeza e transparência. Essas propriedades são obtidas pela combinação em multiescala de topologia de superfície baseada na deposição de nanopartículas de sílica (SNPs), revestimentos de índice gradual e revestimentos interferométricos, utilizando politetrafluoroetileno (PTFE), em três rotas. Na primeira rota com apenas uma camada (vidro/SNPs), as amostras apresentaram um ângulo de contato (WCA) de $161^{\circ} \pm 2^{\circ}$ com alto valor de histerese angular e pouca antireflexão. Na segunda rota com duas camadas (vidro/SNPs/PTFE), as amostras apresentaram um WCA de $169^{\circ} \pm 2^{\circ}$ com baixo valor de histerese angular e com melhor antireflexão. Na terceira rota, composta por três camadas (vidro/SNPs/aerogel/PTFE), as amostras apresentaram um WCA de $158^{\circ} \pm 2^{\circ}$ com baixo valor de histerese angular ($< 5^{\circ}$) e uma transmitância em incidência normal acima de 99%, com decréscimo de menos de 2% para incidência oblíqua a 20° . Estes resultados mostram a obtenção simultânea propriedades antirrefletoras e autolimpantes em vidro, devido à combinação de efeitos de revestimentos interferométricos e de índice gradual, na região do visível e do infravermelho.

Abstract

Anti-reflective coatings on glass have been subject of great technological and scientific attention for low-loss transmission optical systems, and particularly they enhance efficiency in many applications, such as solar panels and cells, video display screens, automobile windscreens, eyeglasses and windows of buildings. More recently, superhydrophobicity has found increasing interest for other diverse areas, such as water-repellent clothing, metallic surfaces and microfluidics. In this work, we combine superhydrophobicity and anti-reflection with regard to self-cleaning and transparency. These properties are pursued by combination of multi-scale surface topology based on silica nanoparticles (SNPs), index grading and interference coating, as well as Polytetrafluoroethylene (PTFE) self-assembly, using three approaches. In the first, one-layer approach (glass/SNPs), the resulting samples presented water contact angle (WCA) of $161^{\circ} \pm 2^{\circ}$ with high angular hysteresis and some antireflection. In the second, two-layer approach (glass/SNPs/PTFE), the resulting samples presented a WCA of $169^{\circ} \pm 2^{\circ}$ with very low hysteresis, as well as significant antireflection. The third, three-layer approach (glass/SNPs/silica aerogel/PTFE), produced surfaces with WCA of $158^{\circ} \pm 2^{\circ}$ with also very low hysteresis ($<5^{\circ}$), in addition to normal transmittance of 99% or higher, which decreased less than 2% at 20° incidence. These results show that proper structure-coated glass, with a combination of interference and graded-index effects, may provide simultaneous self-cleaning and wide-angle antireflection properties, in the visible and infrared spectra.

Agradecimentos

Eu gostaria de agradecer primeiramente a Deus por tornar este momento possível.

Ao meu orientador professor Dr. Flavio Horowitz, ao meu co-orientador Alexandre F. Michels pelo conhecimento e a paciência.

Aos professores Fabiano Rodembusch, Marcelo B. Pereira, Ricardo Rego pelo grande auxílio prestado na realização deste trabalho.

Aos meus pais e minhas irmãs pelo apoio familiar e financeiro prestado durante todo esse período acadêmico. A minha filha Ana Lúcia pela paciência, tolerância e carinho em todos os momentos.

Aos meus colegas do Laboratório de Laser&Óptica e aos técnicos IF-UFRGS do IQ-UFRGS e as secretárias pelos auxílios prestados.

Aos meus colegas da sala M-205, pelo auxílio técnico sempre que foi necessário e pelas discussões produtivas.

Aos meus colegas em geral do IF-UFRGS e os colegas externos, ligados a outros programas, pelas grandes e filosóficas discussões e pelos momentos de descontração.

Ao meu primeiro professor de IC, o prof. Dr. Giuliano Gadioli La Guardia por ter me ensinado e incentivado em meus passos iniciais na pesquisa científica.

Ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

Ao Instituto de Física da UFRGS, pela possibilidade de produzir esse trabalho.

Índice

RESUMO.....	I
ABSTRACT	II
AGRADECIMENTOS	III
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1	4
MOLHABILIDADE.....	4
1.1 <i>Hidrofilicidade e Hidrofobicidade</i>	<i>4</i>
1.2 <i>Modelos Teóricos</i>	<i>8</i>
1.3 <i>Fator Rugosidade e a Molhabilidade:.....</i>	<i>10</i>
1.4 <i>Energia de Superfície e a Molhabilidade</i>	<i>11</i>
1.5 <i>Superhidrofobicidade</i>	<i>13</i>
CAPÍTULO 2	16
FILMES FINOS ANTIRREFLETORES	16
2.1 <i>Refletância e Transmitância.....</i>	<i>16</i>
2.2 <i>Revestimentos Interferométricos</i>	<i>18</i>
2.3 <i>Revestimentos de Índice Gradual.....</i>	<i>21</i>
CAPÍTULO 3	23
DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	23
3.1 <i>Tratamento e deposição: nanopartículas de Sílica</i>	<i>24</i>
3.2 <i>Síntese do Aerogel.....</i>	<i>26</i>
3.3 <i>Obtenção de Filmes finos de PTFE via Evaporação Térmica</i>	<i>30</i>
CAPÍTULO 4	34
TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	34
4.1 <i>Medidas de Ângulo de Contato e Histerese Angular.....</i>	<i>34</i>
4.2 <i>Elipsometria e Transmitância Óptica.....</i>	<i>36</i>
4.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	<i>38</i>
4.4 <i>Microscopia de Força Atômica</i>	<i>39</i>
4.5 <i>Medidas de Adesão.....</i>	<i>40</i>
CAPÍTULO 5	42
RESULTADOS	42
5.1 <i>Resultados e Caracterizações das Rotas 1 e 2</i>	<i>42</i>
5.1.1 <i>Ângulo de Contato e Histerese Angular</i>	<i>43</i>
5.1.2 <i>Índice de Refração e Transmitância Óptica.....</i>	<i>45</i>
5.1.3 <i>Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	<i>51</i>
5.1.4 <i>Caracterização por Microscopia de Força Atômica (AFM)</i>	<i>53</i>
5.2 <i>Resultados e Caracterizações da Rota 3</i>	<i>58</i>
5.2.1 <i>Ângulo de Contato e Histerese Angular</i>	<i>58</i>
5.2.2 <i>Índice de Refração e Transmitância Óptica.....</i>	<i>61</i>

5.2.3	<i>Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	67
5.2.4	<i>Caracterização por Microscopia de Força Atômica</i>	71
5.3	<i>Medidas de Adesão dos Filmes</i>	77
CAPÍTULO 6	78
CONCLUSÕES	78
APÊNDICE I	79
REVESTIMENTOS DE ÍNDICE GRADUAL, MODELO DA REFLETÂNCIA EM FUNÇÃO DA VARIÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO	79
ANEXOS	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

Introdução

As superfícies são objeto de estudo de uma expressiva parcela da comunidade científica devido ao grande interesse de diversos ramos da indústria. Neste sentido, as superfícies que aliam propriedades múltiplas como superhidrofobicidade e alta transmitância apresentam interesse particular no recobrimento de: janelas de aeronaves e automóveis, superfícies de difícil acesso em edificações como teto e janelas, células solares, lentes em óculos, máquinas fotográficas, sensores e dispositivos ópticos em geral. Por exemplo, em edificações, as propriedades superhidrofóbicas propiciam a autolimpeza destas superfícies com a simples ação da chuva ou com um fluxo d'água. Por outro lado, elas permitem maior passagem da luz, aumentando a eficiência destes componentes ou de dispositivos em geral.

Modificações químicas podem melhorar a hidrofobicidade ao reduzir a energia de superfície e esta, quando combinada a um controle da rugosidade, pode produzir superfícies superhidrofóbicas. A superhidrofobicidade, no entanto, é atingida quando uma gota de água apresenta ângulo de contato maior que 150° , sendo considerada uma superhidrofobicidade dinâmica quando, além do alto valor do ângulo de contato, um pequeno ângulo de inclinação é necessário para fazer a gota deslocar sobre a superfície (baixa histerese angular). Isto se torna possível a partir de uma combinação de micro e nanoestruturas na superfície, ou seja, uma texturização em multiescalas [1,2].

Ao mesmo tempo, as superfícies texturizadas são a chave para obtenção de filmes antirrefletores a partir de revestimentos não homogêneos, melhorando desta forma a transmitância óptica de substratos transparentes, como por exemplo, o vidro. Revestimentos não homogêneos são de grande interesse para a indústria, pois podem ser produzidos em larga escala, como revestimentos antirrefletores em uma ampla variedade de aplicações, com amplos ângulos de incidência. Além dos revestimentos

não homogêneos, é também possível obter alta transmitância a partir de filmes interferométricos. No seu caso mais simples, um revestimento antirrefletor consiste numa camada de material transparente com espessura óptica igual a um quarto de onda, no comprimento de onda de destino, cujo índice de refração é a média geométrica do índice de refração do meio e do substrato [3].

Em diversos trabalhos na literatura, são relatados revestimentos hidrofóbicos ou superhidrofóbicos associados a materiais transparentes na região do visível [4-7], onde, em geral, foram produzidos revestimentos com propriedades superhidrofóbicas e transparentes na região do visível. Para a região do infravermelho encontraram-se artigos que relacionam propriedades antirrefletoras com superhidrofobicidade em substratos de vidros obtidos a partir de técnicas de litografia [8].

Neste trabalho, investigou-se a possibilidade da obtenção de filmes com propriedades antirrefletoras e superhidrofóbicas sobre um substrato de vidro, a partir de uma combinação da topologia da superfície, revestimentos não homogêneos, e filmes interferométricos. Os diferenciais deste trabalho referem-se à obtenção simultânea das propriedades de autolimpeza e antirreflexão em substratos de vidro (à incidência normal e oblíqua com luz polarizada) a partir de técnicas de baixo custo, tais como *dip coating* e processo sol-gel, o que torna mais viável e simples a aplicação desses revestimentos.

A textura da superfície é produzida por grupos de nanopartículas de sílica em multiescala, funcionalizadas com dimetildiclorosilano. Para antirreflexão do vidro, testamos várias combinações de filmes, resultando em três rotas estudadas. A primeira delas refere-se a uma camada composta por nanopartículas de sílica, formando um revestimento não homogêneo com índice de refração gradual.

A segunda é composta por duas camadas, sendo a primeira de nanopartículas de sílica e a segunda de politetrafluoretileno (PTFE), com índice de refração baixo (em torno de $n = 1.35$) [9], e aproximadamente um quarto de onda de espessura óptica foi depositado, consistindo num revestimento interferométrico. Além do PTFE atuar como filme interferométrico, este diminui o contraste entre o índice de refração das nanopartículas de sílica e do ar, melhorando a transmitância óptica do conjunto. O mesmo PTFE melhora a hidrofobicidade, devido à sua baixa energia livre de superfície.

A terceira combinação consiste de três camadas, sendo elas compostas respectivamente por nanopartículas de sílica, um filme fino de aerogel (índice de refração da ordem de 1,22) [10] e PTFE. O aerogel é aplicado na obtenção de superfícies antirrefletoras devido ao seu baixo valor de índice de refração. Logo, nessa

rota utiliza-se a combinação dos revestimentos de índice gradual e interferométrico, compostos por nanopartículas de sílica e aerogel. O PTFE atua nessa rota apenas como um filme de espessura óptica suficientemente baixa para não interferir opticamente no conjunto e auxiliar na obtenção da superhidrofobicidade dinâmica da superfície.

Os capítulos a seguir farão inicialmente uma breve introdução teórica com o objetivo de apresentar alguns dos principais conceitos de molhabilidade, superhidrofobicidade e antirreflexão, após serão apresentados os métodos experimentais e as técnicas de caracterização utilizadas.

Os resultados serão apresentados, discutidos e depois comparados no capítulo de conclusões, onde também serão apresentadas algumas perspectivas de estudos futuros.

Capítulo 1

Molhabilidade

Neste capítulo serão discutidos alguns conceitos básicos sobre a molhabilidade das superfícies de modo a classificar as mesmas como: hidrofílicas, hidrofóbicas ou superhidrofóbicas. Desta forma tem-se como objetivo principal neste capítulo descrever de forma simples e clara o significado de molhabilidade e repelência de superfícies sólidas para que ao final deste capítulo o leitor seja capaz de compreender os conceitos e algumas aplicações de superhidrofobicidade.

1.1 Hidrofilicidade e Hidrofobicidade

Hidrofilicidade (afinidade pela água) e a hidrofobicidade (repelência à água) são propriedades importantes das superfícies sólidas para aspectos fundamentais e práticos. A molhabilidade de uma superfície sólida é uma propriedade característica dos materiais e fortemente dependente da energia livre de superfície e do fator de rugosidade do material. Por outro aspecto, conhece-se que a energia livre de superfície é uma propriedade intrínseca de cada material, o que de certo modo dificulta o controle da mesma.

Na natureza temos vários exemplos de superfícies superhidrofóbicas, sendo que uma das mais conhecidas é a folha da flor de lótus, que cresce em lagoas pantanosas

emergindo a superfície da água e mantendo-se limpa [11]. A folha da flor de lótus não molha e isto dificulta o acúmulo de bactérias e patógenos em sua superfície, além de melhorar sua absorção de luz para efeitos de fotossíntese [12]. As gotas de água rolam sobre a superfície da folha retirando toda a sujeira e deixando a sua superfície limpa.

Uma técnica muito utilizada para caracterizar a molhabilidade de uma superfície é a medida do ângulo de contato. Este ângulo é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota de um líquido e o plano da superfície onde o líquido encontra-se depositado. A físico-química de líquidos e colóides estuda esta medição do ângulo de molhabilidade entre uma gota do líquido e a superfície no qual ela repousa, como esquematizado na figura 1.1. A folha da flor de lótus possui um ângulo de contato elevado, acima de 160°, sendo este atribuído a dois níveis de microestrutura [11, 13-15]. Consta na literatura que um material com a menor energia de superfície possui um ângulo de contato em torno de 120°, sendo este o PTFE (teflon) [15]. Desta forma apenas um aumento da rugosidade da superfície pode aumentar ainda mais o ângulo de contato da água com a superfície [15], como ocorre na folha da planta flor de lótus, e estas propriedades combinadas, de rugosidade e energia livre de superfície, fornecem a planta um mecanismo de autolimpeza.

Como visto no parágrafo anterior a hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade de uma superfície é definida pelo grau de molhabilidade da mesma, desta forma define-se o grau de molhabilidade de uma superfície plana pelo ângulo de contato θ , descrito pela equação de Young [16]:

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

O ângulo de contato (θ) é definido como a razão entre a diferença da energia livre de superfície do sólido/vapor (γ_{SV}) com a energia livre da interface sólido/líquido (γ_{SL}) pela energia livre de superfície do líquido/vapor (γ_{LV}), como mostra a figura 1.1.

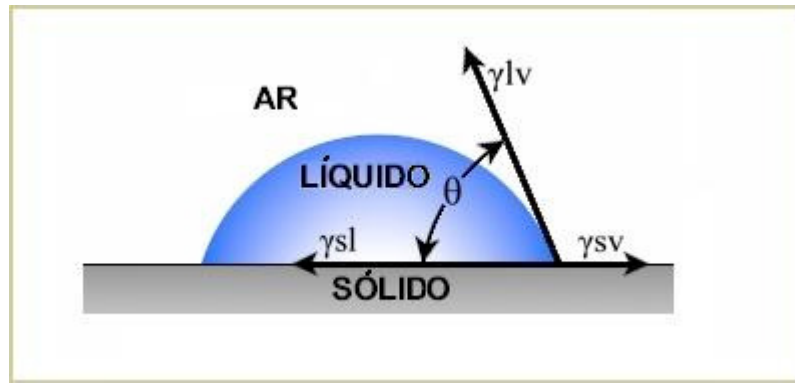


Figura 1.1: O ângulo de contato θ depende das energias de superfície do sólido/vapor, líquido/vapor e da interface sólido/líquido [17].

A equação de Young fornece uma definição teórica do ângulo de contato macroscópico considerando a região líquido-sólido. O ângulo de contato macroscópico tem sido um dos primeiros métodos de caracterização da molhabilidade de superfícies planas [18].

Uma superfície em geral pode ser considerada hidrofílica ou hidrofóbica, dependendo apenas do ângulo de contato da gota de água com a mesma. Uma superfície será considerada hidrofílica se o ângulo de contato da gota for menor do que 90° . E será considerada hidrofóbica quando o ângulo de contato for maior que 90° . No caso da superfície apresentar um ângulo de contato maior do que 150° denomina-se que a superfície é superhidrofóbica [18]. A superhidrofobicidade esta associada à propriedade de autolimpeza de uma superfície, e isso ocorre quando a mesma apresenta um baixo valor de histerese angular.

Para o cálculo da histerese angular considera-se uma gota de líquido depositada sobre uma superfície plana, onde pode ser adicionado líquido a essa gota por uma pipeta. No início, a linha de contato da gota com a superfície não se altera à medida que se aumenta o valor do ângulo de contato, até o momento em que o esse valor torna-se superior a um valor crítico, então essa linha de contato avança. A esse valor crítico denomina-se ângulo de avanço, θ_a [20, 21]. Assim, quando a linha de contato entra, adiabaticamente, em movimento até o ângulo de avanço (valor crítico), a linha de contato é arrastada por uma força, F_d (relacionada à tensão superficial, sendo a mesma uma grandeza por unidade de comprimento, N/m), determinada pela interação das energias: energia livre de superfície do sólido/vapor (γ_{sv}) com a energia livre da interface sólido/líquido (γ_{sl}) e a energia livre de superfície do líquido/vapor (γ_{lv}):

$$F_d + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_a = \gamma_{SV}$$

$$\cos \theta_a = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - F_d)}{\gamma_{LV}} \quad (2)$$

Fazendo a diferença entre as relações (2) e (1) temos:

$$|\cos \theta_a - \cos \theta| = \delta$$

$$\delta \theta = \theta_a - \theta \quad (3)$$

A relação (3) apresenta a força, F_d (implícita em δ), em função do módulo da diferença entre os cossenos dos ângulos de contato de avanço e Young, sendo que a diferença entre os valores dos respectivos ângulos nos fornece o valor da histerese angular para uma superfície plana [20-22].

A equação de Young (1) descreve a relação do ângulo de contato com as energias livres de superfície, considerando apenas um único ângulo de contato na superfície, o ângulo de contato estático, no entanto, esta equação é válida apenas para superfícies perfeitamente planas [23].

A equação (3) utiliza-se da relação de Young, ainda considerando uma superfície plana, para definir a histerese angular de uma superfície, no entanto, para superfícies que possuem imperfeições e/ou rugosidades, além de possuírem um ângulo de avanço θ_a , as mesmas possuirão um ângulo de recesso θ_r , e nesses casos a diferença entre θ_a e θ_r é denominada de histerese angular. A histerese angular determina se a superfície apresenta uma hidrofobicidade dinâmica, ou seja, quando possui uma baixa histerese angular ($< 10^\circ$) [21].

Os ângulos de avanço e recesso são medidos, ou pela inclinação do plano da gota, ou pelo método de sucção da gota, figura 1.2.

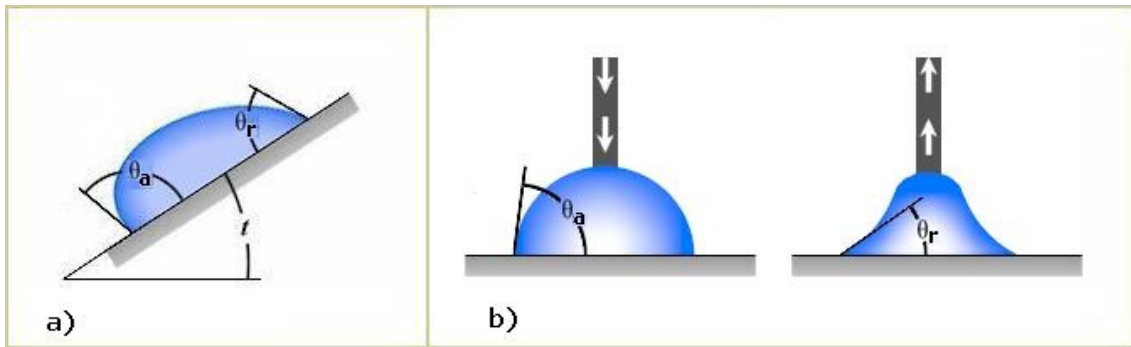


Figura 1.2: A histerese angular é uma medida de superhidrofobicidade dinâmica, dada pela diferença entre o ângulo de avanço, θ_a , e o ângulo de recesso, θ_r . Os ângulos de podem ser medidos pela inclinação da superfície da gota como mostrado em a), ou pelo incremento e sucção de líquido na gota como mostrado em b) [17].

1.2 Modelos Teóricos

No caso de superhidrofobicidade, a topologia e a rugosidade podem ser quantificadas e utilizadas para melhor definir e prever o ângulo de contato aparente (θ^*) e assim a relativa repelência da superfície com a água. Basicamente no estudo do equilíbrio de molhabilidade de superfícies foram estabelecidos ao longo dos anos dois modelos principais que descrevem o comportamento da gota, esses modelos são conhecidos como de Wenzel e Cassie-Baxter, e são mostrados na figura 1.3.

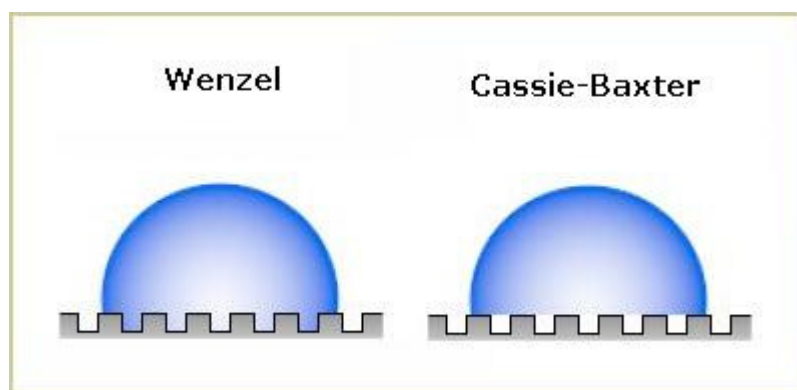


Figura 1.3: Modelos de Wenzel e Cassie-Baxter que descrevem a interação da gota com a superfície [17].

No modelo descrito por Wenzel [24,25], o líquido preenche os espaços vazios abaixo do líquido e por isso ocupa maior área de superfície. O parâmetro adicional neste caso é o fator de rugosidade r . Wenzel afirma que a fórmula da energia livre em superfície sólida, quando o ângulo de contato é maior do que 90° , é uma função do ângulo de contato, multiplicado pelo fator r , sendo assim o modelo de Wenzel é dado por:

$$\cos \theta_c = r \cdot \cos \theta \quad (4)$$

Na equação (4) θ_c é o ângulo de contato medido, θ inclui as energias de superfícies descritas pela equação de Young (1) e o fator rugosidade r é determinado considerando-se a razão da área real pela área projetada, ou seja:

$$r = \frac{A_{real}}{A_{projetada}} \quad (5)$$

Onde a A_{real} equivale a possibilidade da superfície ser esticada a ponto de ser eliminada qualquer aspereza e a $A_{projetada}$ equivale a área da superfície antes de ser esticada.

Desta forma, a contribuição da rugosidade está contida dentro do fator r , e o efeito da energia de superfície em θ . Assim, tanto um aumento no fator rugosidade, r , como um decréscimo da energia livre de superfície, dada por θ , levará a um aumento no valor de θ_c . A energia livre de superfície está relacionada com a força de interação interfacial da superfície com outro meio (podendo ser, por exemplo, sólido/líquido, sólido/vapor, líquido/vapor) dada pelas interações entre átomos da mesma, ou seja, átomos com ligações mais estáveis apresentam uma baixa energia de superfície, por exemplo, o flúor.

No modelo de Cassie-Baxter [26-28], a gota está sobre as rugosidades com ar nos espaços vazios abaixo da mesma. A superfície em contato com a gota é menor do que seria de uma gota do mesmo volume e ângulo de contato aparente em uma superfície plana ou uma superfície áspera descrita pelo modelo de Wenzel. Neste caso temos uma redução da área de superfície e, portanto utiliza-se:

$$\cos \theta_c = f_1 \cdot \cos \theta - f_2 \quad (6)$$

Onde é f_1 a fração de área da gota em contato com o sólido e f_2 é a fração de área da gota em contato com o ar.

A equação (6) descreve o modelo de Cassie-Baxter, para a interação de uma gota com uma superfície plana e rugosa, o ângulo de contato, θ_c , aumenta quando a fração da gota em contato com o ar aumenta, f_2 , e f_1 descreve a fração de área sólida em contato com a gota, de modo que:

$$f_1 + f_2 = 1 \quad (7)$$

Considerando estudos experimentais as aplicações dos modelos de Wenzel e Cassie-Baxter em teoria são limitadas [18], pois ambas as teorias dependem de parâmetros geométricos das superfícies, tais como a rugosidade, e estes parâmetros são difíceis de mensurar.

1.3 Fator Rugosidade e a Molhabilidade:

A maioria dos sólidos apresenta rugosidade natural, sendo geralmente numa escala micrométrica [18,19]. Os processos de fabricação podem gerar estrias ou microcanais na superfície do sólido, ou no caso de materiais resultantes da compactação de grãos os mesmos apresentam aspereza na escala dos grãos. Revestimentos também podem induzir aspereza, em especial quando o filme de um revestimento é molhado, produzindo assim microgotas na superfície. Por outro lado, poucos sólidos são molecularmente planos, em geral os que são molecularmente planos resultam de solidificações de filmes líquidos, livres ou suspensos em outros líquidos. Nesses casos, a rugosidade pode corresponder à aspereza devido a fenômenos térmicos de uma interface de líquidos (geralmente da ordem de alguns angstroms), como por exemplo, o vidro que é solidificado em seu estado fundido após a deposição em um banho de estanho.

A aspereza modifica a histerese angular e o valor do ângulo de contato aparente observado. A mesma atua na molhabilidade de modo que se a superfície for molhante, a

gota de água para nos interstícios da superfície, e tem uma tendência de ficar presa até evaporar. Caso a superfície seja não molhante, a gota tem a tendência de ficar sobre os interstícios da superfície gerando desta forma bolsões de ar abaixo da gota, ver figura 1.4. Por conseguinte, molhabilidade pode ser ajustada por aspereza. De modo que podemos tirar proveito da aspereza para modular as propriedades de superfície de um sólido e, induzir propriedades de molhabilidade na mesma.

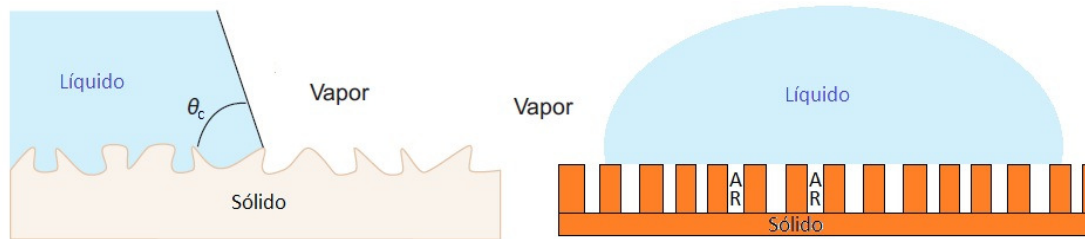


Figura 1.4: Modelos da ação da rugosidade de uma superfície sobre uma gota de água, do lado esquerdo temos a figura que corresponde à medida de ângulo de contato modelada por Wenzel e na direita temos o correspondente do modelo de Cassie-Baxter.

O fator rugosidade e heterogeneidade de uma superfície apresenta papel importante para a molhabilidade da mesma, no entanto também se deve observar o volume da gota utilizada para a realização da medida de ângulo de contato, pois uma gota com grande volume interferirá na medida devido a efeitos de gravidade [29].

1.4 Energia de Superfície e a Molhabilidade

O conceito de energia de superfície está diretamente relacionado com o princípio de mínima energia, onde átomos e moléculas tendem a se rearranjar para um estado de mínima energia, este conceito pode ser observado, por exemplo, num líquido. Os átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente de modo a ocupar uma posição de menor energia potencial, onde haja equilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas que agem em todas as direções.

A diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina energia de superfície ou tensão interfacial. Assim, como na natureza tudo tende a um estado de menor energia, uma gota de água, por exemplo, tende a ocupar

uma forma mais próxima possível de uma esfera, pois assim ocupa uma área superficial menor apresentando um mesmo volume.

Desta forma podemos estudar a equação de Young, equação (1), onde (γ_{SV}) é a energia de superfície do sólido em uma atmosfera qualquer e a energia livre da interface sólido/líquido (γ_{SL}) pela energia livre de superfície do líquido (γ_{LV}) em equilíbrio com o vapor. Considerando que a gota esteja em equilíbrio, temos a equação:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (8)$$

O trabalho W de adesão entre um sólido e um líquido é expresso pela equação de Dupré: [30]

$$W = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (9)$$

Assim, combinando as equações (8) e (9) obtemos a equação de Young-Dupré:

$$W = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad (10)$$

A equação (10) de Young-Dupré relaciona duas grandezas mensuráveis que são o ângulo de contato e a tensão superficial do líquido/vapor. Analisando a equação (10), se o ângulo de contato $\theta = 0$, para uma superfície altamente molhante, então $\cos \theta = 1$ e desta forma temos:

$$W = 2\gamma_{LV} \quad (11)$$

A relação (11) descreve o caso em que $\theta = 0$, onde o trabalho de adesão é o dobro da tensão superficial do líquido, no entanto, $2\gamma_{LV}$ é denominado trabalho de coesão de um líquido e está relacionado à energia mínima necessária para romper uma coluna líquida com área unitária. Quando trabalho de adesão iguala-se ao trabalho de coesão o líquido se espalha por toda a superfície o que caracteriza uma superfície com alta molhabilidade.

Para uma superfície com baixa molhabilidade, hidrofóbica ou superhidrofóbica, o ângulo de contato θ é maior que 90° logo para o caso mais extremo de repelência à água tem-se $\theta = 180^\circ$, assim $\cos \theta = -1$, logo substituindo na equação (10):

$$W = \gamma_{LV}(-1+1) = 0 \quad (12)$$

Assim o trabalho de adesão é zero para o caso em que $\theta = 180^\circ$, ou seja, não há adesão entre a superfície e a gota, neste caso temos uma superfície superhidrofóbica ideal.

Desta forma, verifica-se que a energia livre de superfície tem uma função importante na molhabilidade das mesmas, ou seja, se pudermos alterar esta energia podemos também alterar o ângulo de contato do líquido com a superfície, o que não é trivial, pois a energia de superfície é uma característica intrínseca de cada material [31].

1.5 Superhidrofobicidade

Combinando os conceitos anteriores de rugosidade e energia de superfície é possível obter a denominada superhidrofobicidade. A superhidrofobicidade pode ser caracterizada como sendo estática, se a superfície apresenta um ângulo de contato maior do que 150° [18], ou dinâmica, se além do ângulo de contato maior que 150° apresentar também uma baixa histerese angular [23].

Desta maneira, se uma superfície é considerada superhidrofóbica dinamicamente, a mesma apresenta a propriedade de autolimpeza, onde as gotas de água rolam sobre a superfície e arrastam toda a sujeira da mesma, figura 1.5.

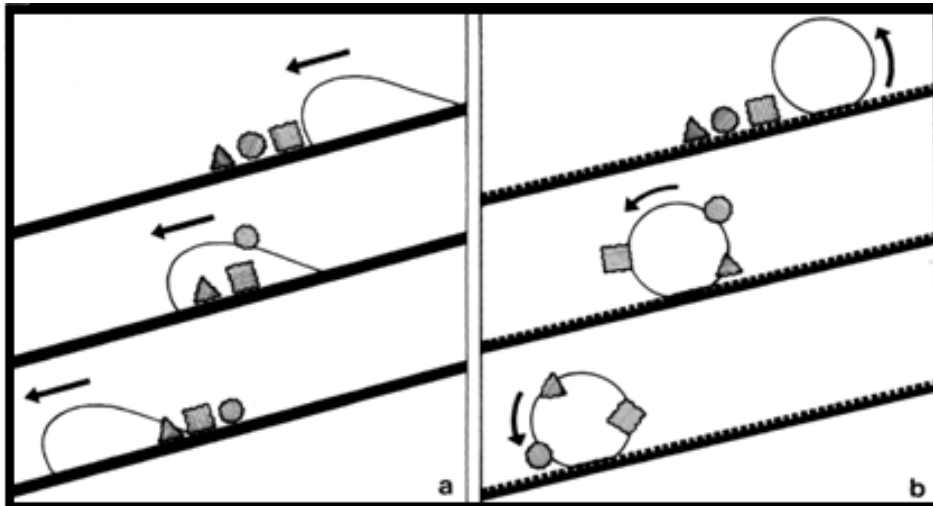


Figura 1.5: Na figura (a) têm-se uma superfície não superhidrofóbica, onde a gota desloca sobre a superfície e não carrega a sujeira com a mesma. Na figura (b) apresenta-se um esquema de uma superfície superhidrofóbica, onde as sujeiras aderem a superfície da gota e a superfície torna-se auto limpante.

A superhidrofobicidade é uma combinação das energias livres de superfície e da rugosidade da mesma (micro e/ou nano estruturas) ou seja, uma superfície que apresenta uma baixa energia de superfície e possui rugosidade formada por micro e/ou nano estruturas apresenta uma forte possibilidade de ser superhidrofóbica. Na figura 1.6 mostra-se um esquema da combinação das microestruturas na folha da flor de lótus.

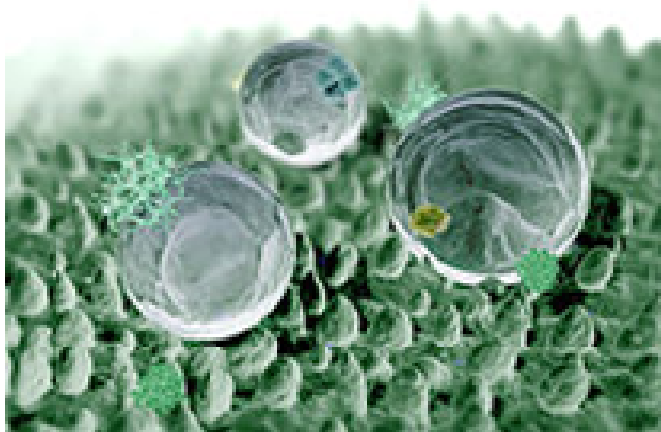


Figura 1.6: A imagem das microestruturas da folha da flor de lótus com as gotas de água sobre a superfície.

Superfícies superhidrofóbicas são obtidas em laboratório a partir da combinação da rugosidade da superfície e também do recobrimento com materiais que apresentam baixa energia de superfície, como, por exemplo, o PTFE, que apresenta ligações com moléculas de flúor que são bem estáveis.

Vários estudos estão sendo feitos para a produção de superfícies superhidrofóbicas, visando à obtenção de propriedades autolimpantes. No entanto, além dos esforços para a melhor compreensão dessas superfícies há também o desafio da produção, seja em larga escala, ou para investigação, pois as dificuldades dessas superfícies estão nas aplicações gerais, tais como superfícies que sejam opticamente transparentes, que conduzam eletricidade, que possuam alta dureza, flexibilidade, entre outras [31,32].

O número de técnicas para gerar superfícies superhidrofóbicas aumentou significativamente nos últimos anos, entre elas estão a litografia, sol-gel, anodização, *sputtering*, *e-beam*, etc. Sendo a principal barreira para a obtenção de uma superfície com propriedade autolimpante que a mesma seja resistente às condições ambientes (chuvas, variações de temperatura, etc.), incluindo a obtenção de uma boa adesão, essas dificuldades são devido principalmente ao fato de que essas superfícies superhidrofóbicas possuem baixa energia de superfície [32,33].

Desta forma conclui-se que a obtenção de superfícies superhidrofóbicas é de grande interesse científico e ambiental, uma vez que a partir das mesmas é possível obter aplicações nas mais diversas áreas, tais como vidros de janelas, óculos, tintas e outros revestimentos, área médica, células solares, etc. No entanto a obtenção das mesmas visando uma dessas aplicações não é trivial, o que leva a um estudo aprofundado e pesquisa em laboratório.

Capítulo 2

Filmes Finos Antirrefletores

Um filme fino antirrefletor consiste num dispositivo óptico capaz de transmitir ao máximo a luz incidente, e desta forma as perdas de intensidade luminosa por reflexão e absorção são mínimas.

A obtenção de superfícies antirrefletoras torna-se possível a partir de revestimentos interferométricos, que são essenciais para muitos dispositivos ópticos como, por exemplo, lentes, telescópios astronômicos, vidros de prédios, para-brisas de carros. Nos casos de determinadas aplicações, como em telescópios, sensores de calor e visão noturna - que são dispositivos que operam na região do infravermelho - a perda de fluxo em superfícies não revestidas seria muito grande [36]. Por outro lado, filmes antirrefletores de índice gradual, obtidos a partir de superfícies texturizadas, podem ser utilizado para uma larga banda antirrefletora em uma grande variedade de ângulos de incidência.

Neste capítulo, trataremos dos conceitos de revestimentos interferométricos de índice gradual a partir de superfícies texturizadas, com o objetivo de introduzir conceitos de filmes finos antirrefletores.

2.1 Refletância e Transmitância

A luz se propaga a diferentes velocidades em diferentes meios, no ar é usualmente tratada da mesma forma que no vácuo, no entanto em meios materiais (não gasosos) a velocidade da luz varia com uma dependência do índice de refração do meio. Este pode também influenciar em certas propriedades de respostas dos materiais a um feixe luminoso como a reflexão, transmitância, absorção e espalhamento.

A reflexão é o processo pelo qual a radiação eletromagnética é devolvida ou no limite entre dois meios (reflexão na superfície) ou no interior de um meio (reflexão volume), de forma que a onda incidente no meio seja refletida, podendo ser totalmente ou parcialmente. Quando a onda eletromagnética é refletida parcialmente, parte da onda não refletida pode passar por um processo de transmissão, absorção ou de espalhamento, no caso do processo de transmissão têm-se a passagem da radiação eletromagnética através de um meio material.

Ambos os processos, reflexão e transmissão podem ser acompanhados por espalhamento, que é o processo no qual um feixe unidirecional é desviado em múltiplas direções. Neste caso, falamos de reflexão difusa e transmissão difusa. Caso os processos de reflexão e transmissão não apresentem espalhamento então se tem que para um feixe incidente unidirecional obtêm-se resultados em um feixe unidirecional de acordo com as leis da óptica geométrica. Neste caso, falamos de reflexão regular (ou reflexão especular) e transmissão regular (ou transmissão direta).

A refletância, por outro lado, é a medida de um processo de reflexão de um material, da mesma forma a transmitância é a medida de um processo de transmissão. A refletância de um meio pode ser relacionada com a sua transmitância, uma vez considerado que as ondas eletromagnéticas incidentes não refletidas foram então transmitidas pelo meio [3], ou seja, desconsiderando os fenômenos de espalhamento e absorção, desta forma obtemos a relação (13).

$$T = 1 - R \quad (13)$$

De acordo com a relação (13) a transmitância de um meio será máxima quando a sua refletância for mínima.

Se forem considerados fenômenos de espalhamento e absorção então a equação (13) terá a forma:

$$T = 1 - R - A - E \quad (14)$$

Na equação (14) A e E referem-se respectivamente às intensidades do feixe absorvido e espalhado, de modo que a transmitância total em um meio geral obedece a segunda equação, no entanto muitas vezes as intensidades de absorção e espalhamento são tão baixas que podem ser desconsideradas no cálculo, devido ao fato de estarem muito

próximas aos valores de erro percentual da medida, nestes casos a equação (13) é suficiente para descrever a transmitância de um meio.

2.2 Revestimentos Interferométricos

Quando duas ou mais ondas de luz interagem, elas se sobrepõem e formam uma nova onda, cuja amplitude depende da diferença de fase das ondas recebidas que está diretamente relacionada a diferença de caminho óptico entre as duas ondas. Nos casos mais extremos, podem haver interferências totalmente construtivas ou destrutivas. Se as ondas interferem construtivamente com uma diferença de caminho óptico igual a $m\lambda$, onde m um número inteiro, a onda resultante terá intensidade máxima, mas se as ondas interferem destrutivamente, com uma diferença de caminho óptico de $(m+1/2)\lambda$, a onda resultante tem uma intensidade mínima. Os revestimentos interferométricos manipulam esta característica de interferência das ondas luminosas para controlar a intensidade de onda refletida [34].

Partindo do filme de uma camada interferométrica com baixo valor de índice de refração, a diferença de fase por reflexão pode ser considerada nula, pois a reflexão da frente de onda que incide do ar para a camada resulta numa diferença de fase de π radianos, enquanto que a frente de onda incidente no substrato (que possui maior índice de refração que o filme), novamente ocorre uma alteração por reflexão na fase igual a π radianos. Assim, nos sistemas estudados neste trabalho, a diferença de fase por reflexão acaba não interferindo nos resultados, pois a mesma equivale a zero.

Considerando-se um revestimento interferométrico num caso de incidência normal, o meio mais simples para alcançar antirreflexão é controlando-se a espessura do filme, d , de forma a obter interferências destrutivas para o feixe refletido, figura 2.1. Desta forma, deve-se considerar a espessura do filme como sendo igual a um quarto do comprimento de onda do material, λ_f , [36], de acordo com a equação (15):

$$d = \frac{1}{4} \lambda_f \quad (15)$$

Onde o comprimento de onda do material, λ_f é a razão: $\lambda_f = \frac{\lambda}{n}$, n é o índice de refração do material e λ é o comprimento de onda do feixe de luz incidente.

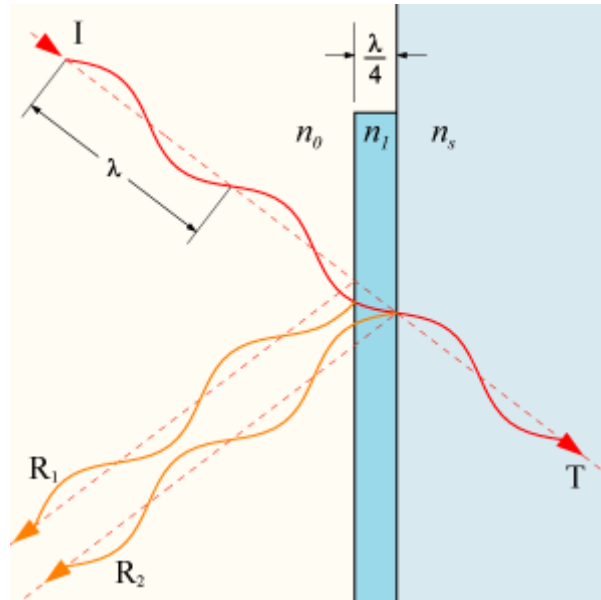


Fig. 2.1: Para um filme com espessura equivalente à da equação (7), temos para os raios refletidos interferência destrutiva, de forma que a luz transmitida seja de intensidade máxima. Na figura, n_0 é o índice de refração do ar, n_1 do filme e n_s do substrato.

Assim a espessura física é escrita em função da espessura óptica, ε , ou do comprimento de onda do feixe incidente, λ , por:

$$d = \frac{\varepsilon}{n} = \frac{\lambda}{4.n} \quad (16)$$

Na figura 2.2 pode-se observar um esquema de duas camadas depositadas sobre um substrato qualquer para melhor descrever o sistema antirrefletor.

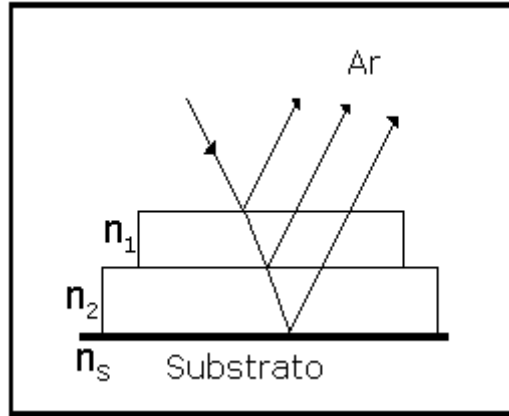


Fig. 2.2: Esquema de dois filmes finos depositados sobre um substrato qualquer, onde n_1 é o índice de refração do segundo filme, n_2 é o índice de refração do primeiro filme, n_s é o índice de refração do substrato e o índice de refração do ar, n_0 , é aproximadamente igual a 1.

A refletância, R_2 , é determinada a partir do quadrado da razão dos índices de refração do material, do meio e do substrato, como mostra a equação (17) [3].

$$R_2 = \left[\frac{n_2^2 n_0 - n_s n_1^2}{n_2^2 n_0 + n_s n_1^2} \right]^2 \quad (17)$$

Desta forma para se obter refletância nula, em um revestimento de uma única camada, deve-se ter a equação (17) igual a zero e assim os valores dos índices de refração do filme devem satisfazer a equação (18), onde a mesma coloca que o índice de refração do material deve ser igual a média geométrica dos índices de refração do substrato e do meio incidente.

$$0 = \left[\frac{n_2^2 n_0 - n_s n_1^2}{n_2^2 n_0 + n_s n_1^2} \right]^2 \Rightarrow n_2^2 n_0 - n_s n_1^2 = 0$$

Como n_0 é o índice de refração do ar e é igual a 1, então:

$$\Rightarrow \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 = n_s \quad (18)$$

Considerando-se as equações (13), (16) e (18) pode-se obter uma combinação de um material que satisfaça essas condições de forma a tornar o filme depositado antirrefletor. Desta forma é possível obter uma máxima transmitância óptica, T , uma vez que a refletância, R , tenderá a zero, equação (13).

2.3 Revestimentos de Índice Gradual

Filmes não homogêneos são muito utilizados para revestimentos ópticos, pois diferem dos multicamadas (geralmente filmes homogêneos) apenas na variação suave das suas constantes ópticas ao longo da sua espessura, implicando desta forma na redução de reflexão. [36-39]

Revestimentos de índice gradual podem ser obtidos a partir de filmes finos interferométricos, vistos no item 2.2 deste capítulo, de forma a obter vários filmes finos com índices variando do menor valor para o maior, figura 2.3.

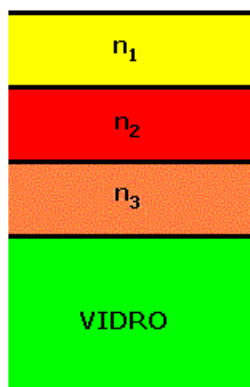


Fig. 2.3: Esquema de obtenção de índice gradual a partir da deposição de filmes finos multi-camadas.

Para um filme fino com espessura equivalente a um quarto do comprimento de onda do material do filme para a radiação eletromagnética correspondente, tem-se que para revestimentos de índice gradual as interferências destrutivas são devido ao efeito de “degrau”, que é produzido pelo revestimento, causados pelo incremento gradual do índice de refração no mesmo até atingir o substrato.

A melhor forma de obter-se um revestimento de índice gradual é a partir de superfícies texturizadas, onde a própria textura da superfície faz com que o índice de refração do meio seja gradual, figura 2.4.

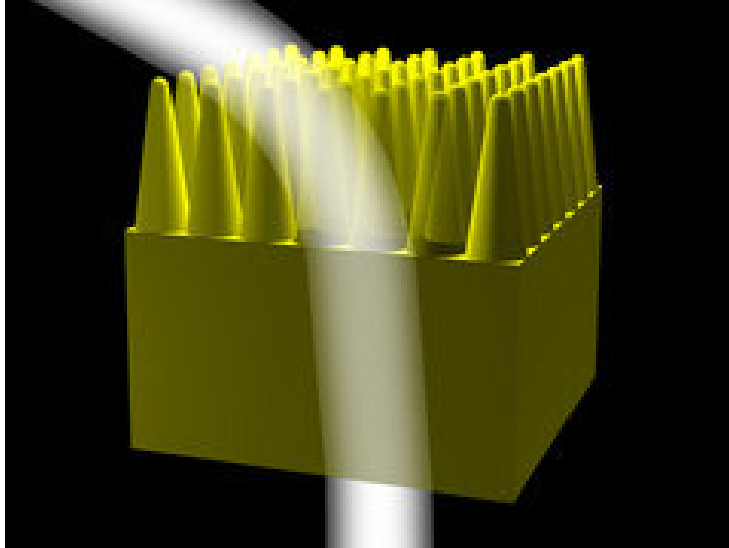


Fig. 2.4: Uma textura de nanofios que geram o índice gradual (graded index), pois na superfície o índice de refração aproxima-se do índice do ar e à medida que o feixe chega mais próximo do substrato o índice se aproxima do índice do material [38].

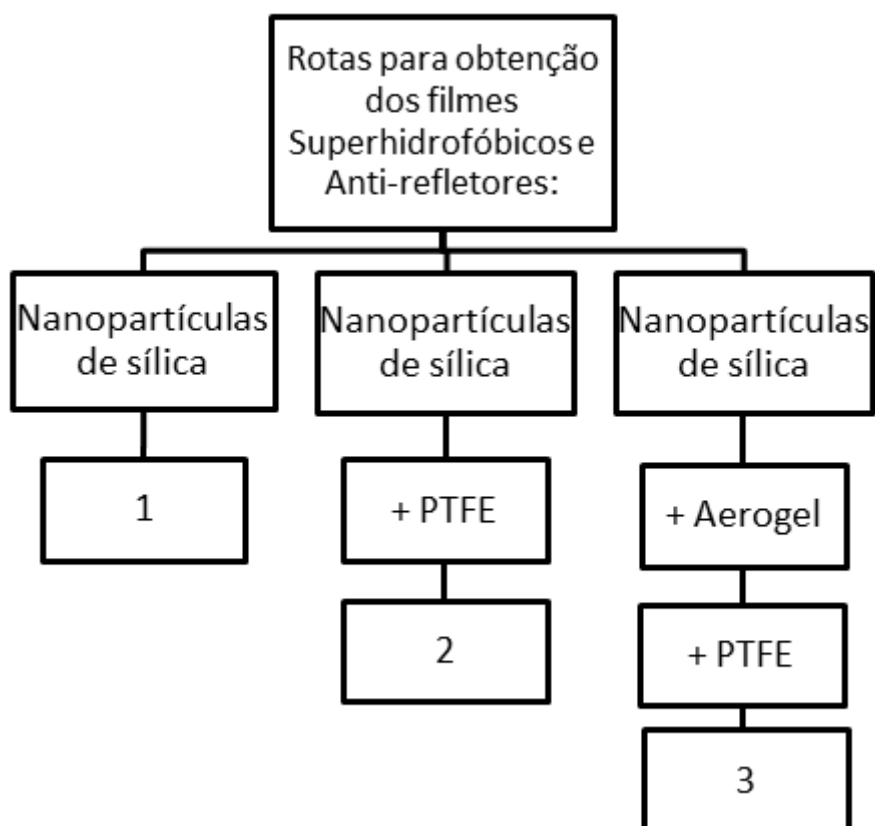
Na figura 2.4 têm-se um exemplo de índice gradual obtido a partir de superfícies texturizadas, pois a fração de ar na superfície é maior do que a fração de ar próximo ao substrato e a mesma aumenta gradualmente a medida que o feixe aproxima-se do substrato. Superfícies texturizadas são de grande interesse para o desenvolvimento de materiais com índice gradual, pois obtém-se a antirreflexão para um maior intervalo de ângulos de incidência do que o método interferométrico descrito no item 2.2 deste capítulo.

Capítulo 3

Desenvolvimento Experimental

Neste capítulo estão descritos os detalhes experimentais e as técnicas utilizadas neste trabalho. O objetivo deste capítulo é descrever os métodos experimentais utilizados neste trabalho, como o preparo de soluções, sínteses, processos de deposição de filmes, medidas e caracterizações dos filmes obtidos.

Abaixo está um organograma com as rotas estudadas.



A rota 1 é a mais simples, consiste na deposição de nanopartículas de sílica, via *dipcoating* em um substrato de vidro de forma a utilizar os agregados formados pelas nanopartículas como uma espécie de deposição com índice gradual e melhorar a transmitância óptica.

A segunda rota é um incremento da primeira pela deposição de um filme de PTFE, figura 3.1a, (Politetrafluoretileno) via PVD (*Physical Vapor Deposition*) por evaporação resistiva, onde o objetivo é melhorar a superhidrofobicidade da amostra e utilizar a camada de PTFE como um revestimento interferométrico de modo a melhorar a transmitância óptica do conjunto.

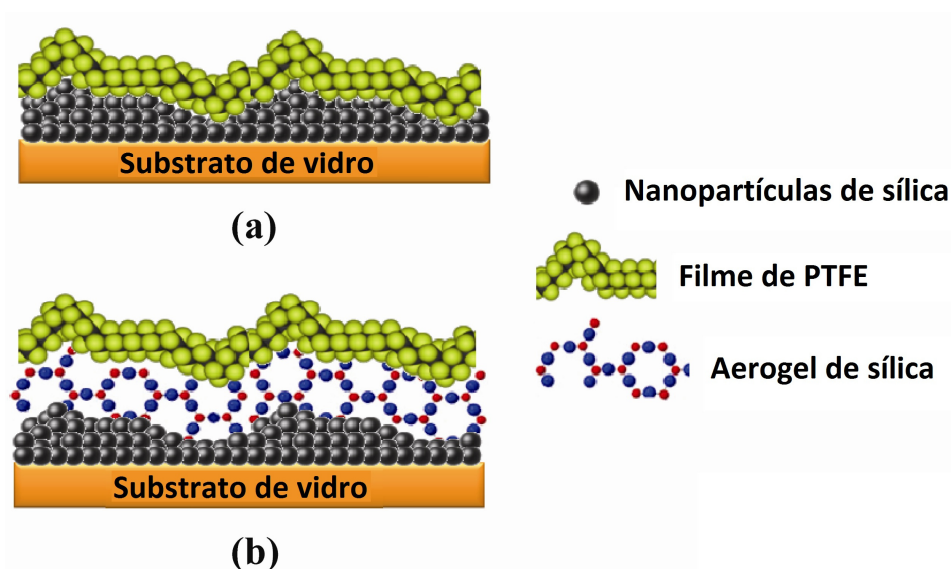


Fig. 3.1: Esquema de deposição dos filmes das rotas 2 em (a) e rota 3 em (b).

A terceira e última rota tem por objetivo melhorar a transmitância óptica dos filmes dessa forma colocamos uma camada de aerogel entre as nanopartículas de sílica e o filme fino de PTFE (figura 3.1b). Desta forma como aerogel possui um baixo índice de refração ele privilegia a produção de um filme interferométrico com alta transmitância óptica.

3.1 Tratamento e deposição: nanopartículas de Sílica

As nanopartículas de sílica foram fornecidas pela empresa Degussa/Evonik tratadas previamente com o dimetildiclorosilano, o que as torna superhidrofóbicas. Este

tratamento prévio dificulta a adesão das nanopartículas nos materiais, como as lâminas de vidro; para tanto estudamos métodos de melhorar a adesão dessas nanopartículas e de depositá-las como filmes finos em substratos de vidro.

Primeiramente, preparou-se uma solução com as nanopartículas e como solvente foi escolhido o tolueno, pois as nanopartículas recobertas com silano são facilmente solúveis em solventes para tintas (tais como xileno, tolueno, etc. – neste caso a escolha do tolueno deve-se a sua menor toxicidade), a concentração utilizada variou de 5% a 2%, observando-se o nível de espalhamento das partículas e procurando minimizá-los.

A solução das nanopartículas foi submetida a medidas de DLS (*Dynamic light scattering*). As medidas de DLS são efetuadas a partir do espalhamento de uma fonte de luz monocromática para determinar o tamanho de partículas e se as mesmas estão ou não se agregando com o tempo, neste caso determinou-se que as nanopartículas se agregam com o tempo formando agregados micrométricos.

Após DLS verificou-se que as nanopartículas se agregam já em solução, formando agregados micrométricos de modo que não foi possível coletar dados de DLS, apenas constatar a existência desses agregados e que os mesmos são de ordem micrométrica. De acordo com o observado na técnica de DLS utilizou-se uma solução com menor concentração de 2%, pois a mesma forma agregados menores e em menor número, para fazer os filmes via a técnica de *dipcoating*.

A técnica de *dipcoating* consiste na deposição de um filme fino mergulhando o substrato na solução e retirando o mesmo a uma velocidade controlada, figura 3.2.

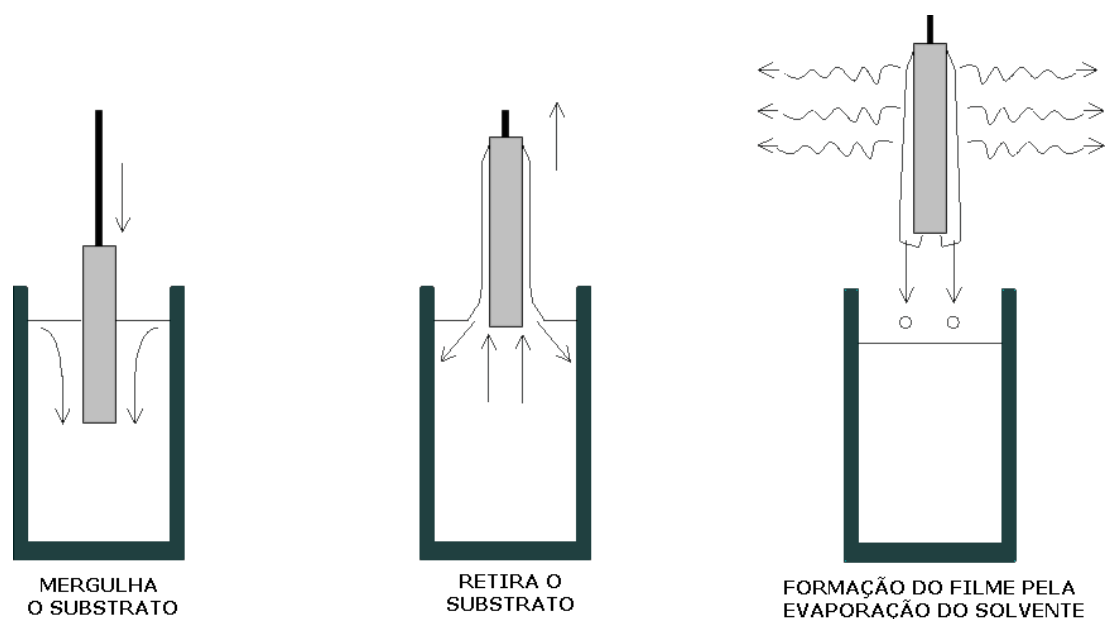


Fig. 3.2: Deposição de filme via *dipcoating*, o substrato é imerso na solução e retirado com velocidade controlada, quanto menor a velocidade mais fino é o filme obtido. Após retirar o substrato da solução a formação do filme é devida a evaporação do solvente.

As nanopartículas de sílica foram diluídas em tolueno, pois de acordo com a ficha técnica das mesmas é possível diluí-las em solventes de tinta, e considerando o tolueno de baixa toxicidade, foi testado no mesmo diversas concentrações para o preparo de soluções, sendo as melhores (mais homogêneas e com menor número de agregados micrométrico) com concentrações na faixa de 5 a 2%wt.

Após realizar o *dipcoating* com a solução de nanopartículas de sílica em tolueno, concentração de 2wt%, deixa-se o filme obtido secar por 24 horas a temperatura ambiente. E o que se obtém é um filme superhidrofóbico, mas com baixa adesão ao substrato.

Para melhorar a adesão deve-se aumentar a concentração de hidroxilas no substrato, grupos OH, neste caso o método utilizado denomina-se hidroxilação. O processo de hidroxilação baseia-se num tratamento químico, onde as impurezas da superfície da lâmina de vidro são totalmente removidas por imersão em 20% de ácido nítrico durante 2 horas, seguido de água deionizada (DI) para enxaguar e seca a temperatura ambiente.

A hidroxilação (-OH) foi realizada por imersão de amostras em uma solução com proporções 70:30 de água deionizada: peróxido de hidrogênio 30% (H₂O₂) por 45 minutos a cerca de 70°C. Em seguida, 5 mL de NH₄OH foram lançadas para cada 100 ml de H₂O na solução. Após esfriamento, as lâminas de vidro são lavadas em água DI e secas em metanol [40].

Nas nanopartículas de sílica o tratamento utilizado com radiação UV, exposição ao ultravioleta, serviu para quebrar algumas ligações dos silanos com cloro que recobrem as nanopartículas deixando dessa forma ligações abertas para que possa haver uma melhor aderência das mesmas ao substrato tratado com a hidroxilação que formou grupos OH na superfície do vidro.

3.2 Síntese do Aerogel

A síntese de um aerogel começa a partir de um processo conhecido como processo sol-gel. O processo sol-gel consiste nas reações de hidrólise e condensação de um precursor para a formação de partículas de tamanho coloidal em suspensão líquida,

resultando em um sol, e posterior formação de uma rede tridimensional, resultando em um gel úmido. Removendo-se o solvente, para a secagem do gel úmido, o gel pode tornar-se um xerogel ou um aerogel, dependendo das condições de secagem [5-7, 35,45-47]. Este processo todo denomina-se processo sol-gel, figura 3.3.

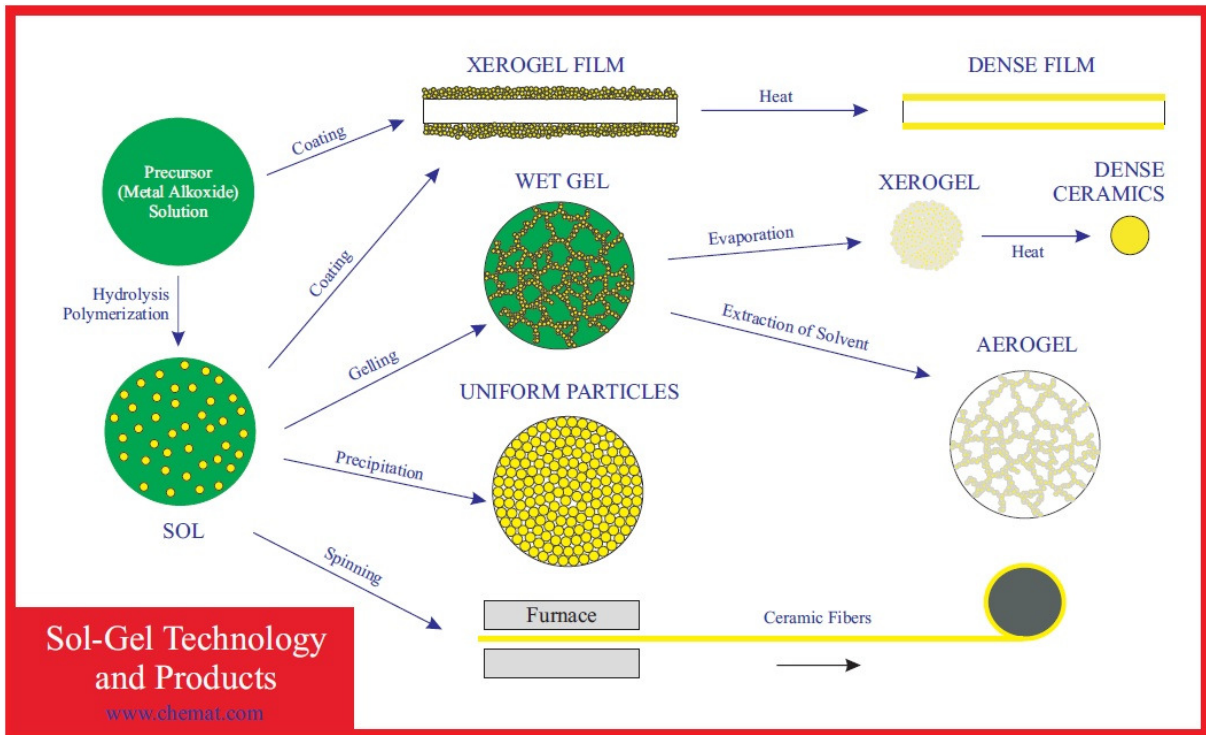


Fig. 3.3: Esquema representativo do processo sol-gel, onde é possível observar que a partir de um precursor e uma hidrólise seguida de polimerização obtém-se uma solução coloidal, de modo que a partir da mesma fazendo uso de diferentes rotas de deposição é possível obter diferentes resultados, tais como um filme de xerogel, um gel, aerogel, nanopartículas ou fibras [41].

Com mais de 50% do volume poroso os aerogéis são uma classe de materiais sólidos mesoporosos normalmente compostos de 90 wt % a 99.8 wt % de ar. Na escala nanométrica, um aerogel é composto de uma rede de nanopartículas interligadas e estruturalmente lembra uma esponja, resultando num material de baixa densidade e extremamente leve, figura 3.4. O termo aerogel não se refere a uma substância particular, mas sim à geometria como é composto, portanto muitas substâncias podem formar aerogéis, [42, 43].



Fig. 3.4: Foto de um bloco de aerogel sobre uma planta mostrando o quanto o material é leve.

A sílica é um material precursor para aerogéis desde 1931 [42,43], no entanto a estrutura de um aerogel é extremamente frágil, o que o torna quebradiço e de pouca aplicabilidade. Atualmente descobriram-se maneiras de tornar os aerogéis mais resistentes e mais estáveis, um método é utilizando na síntese a adição de um silano hidrofóbico que repele a água dos poros do aerogel e desta forma fornece ao mesmo uma maior durabilidade [42,43,45-47].

O aerogel de sílica possui um baixo índice de refração, aproximadamente 1,22 [10], como estamos utilizando substratos de vidro com índice de refração em torno de 1,56, o índice de refração da sílica é 1,46, então a média geométrica dos índices de refração dos substratos de vidro e de um “filme” com as nanopartículas de sílica de acordo com a equação (9) é dada por:

$$\left(\frac{1.46}{n_1}\right)^2 = 1.56 \Rightarrow \frac{1.46}{\sqrt{1.56}} = n_1$$

$$\Rightarrow n_1 = 1.17$$

Desta forma o valor do índice de refração do filme que deveria recobrir as nanopartículas para obter o máximo de transmitância, desconsiderando o espalhamento e a absorção, deve ser em torno de 1,17 e o valor do índice de refração do aerogel aproxima-se desta condição ideal necessária para se obter um filme antirrefletor. Além disso, a sílica possui boa adesão com o vidro, e neste caso espera-se que o filme de aerogel melhore a adesão das nanopartículas ao substrato.

O aerogel produzido neste trabalho foi sintetizado em colaboração com o laboratório do Instituto de Química da UFRGS, coordenado pelo professor Fabiano Severo Rodembusch. A síntese utilizada para a obtenção do aerogel de sílica é a proposta por Brinker e colaboradores [10],

O preparo do aerogel de sílica é feito a partir da pré-hidrólise de TEOS, onde o TEOS é diluído em etanol e água em condições ácidas a 60°C sob 90 min. em agitação, de acordo com a seguinte razão molar: 1:3.8:1.1:1.10⁻³ para respectivamente TEOS:Etanol:H₂O:HCl. Após a agitação a 60°C foi adicionado uma solução de hidróxido de amônia aquosa com etanol à temperatura ambiente, resultando na seguinte razão molar: 1:38.8:3.6:1.10⁻³:2.10⁻³ para respectivamente TEOS:Etanol:H₂O:HCl:NH₄OH. A solução resultante é levada à estufa a 50°C onde sofrerá gelação e será envelhecida por 24 horas.

Após envelhecimento temos o aerogel formado, e este foi lavado em etanol e hexano e depois derivatizado com TMCS, trimetilclorosilano, em solução de hexano a uma razão molar de metil:Si equivalente a 1:1.83. O gel derivatizado é diluído em hexano e sonificado por um período de 20 a 25 minutos a uma potência de aproximadamente 95W de forma a criar um fluido estável para a deposição de um filme via a técnica de *dipcoating*.

O *dipcoating* do fluido de aerogel foi realizado em substrato de vidro (para comparação da antirreflexão obtida apenas com o revestimento interferométrico de aerogel), e na rota 3, o aerogel sobre as nanopartículas de sílica e recoberto com uma fina camada de PTFE (50nm), para obter superhidrofobicidade e não perder as propriedades antirrefletoras obtidas por meio do aerogel. O objetivo era comparar a antirreflexão obtida a partir do filme de aerogel no vidro com a obtida nas amostras da rota 3 e realizar medidas de ângulo de contato para verificar o comportamento da molhabilidade dos filmes resultantes.

A velocidade do *dipcoating* foi de 1mm/s, com objetivo de obter um filme com espessura próxima à espessura de aerogel para obter um revestimento interferométrico para a região do visível e do infravermelho. Desta forma como o aerogel tem um índice de refração de 1,22, então aplicando para a região do visível ($\lambda=600\text{nm}$) na equação (15) encontramos a seguinte espessura para o filme:

$$d = \frac{600\text{nm}}{4.1,22} = 122\text{nm}$$

Fazendo o mesmo cálculo acima para a região do infravermelho próximo obtemos:

$$d = \frac{1100nm}{4.1,22} = 225nm$$

A amostra contendo o filme de aerogel em lâmina de vidro foi submetida a medidas de índice de refração via elipsometria, transmitância óptica via espectrofotômetro.

3.3 Obtenção de Filmes finos de PTFE via Evaporação Térmica

Na literatura encontra-se que a deposição de filmes finos de PTFE, Politetrafluoretileno, figura 3.5, também conhecido comercialmente como teflon, torna a superfície superhidrofóbica e contribui para diminuir a histerese angular da mesma, devido a baixa energia livre de superfície desse polímero [48]. Como o PTFE possui um baixo valor de índice de refração, em torno de 1.35 [49], o mesmo contribui para tornar a superfície antirrefletora.

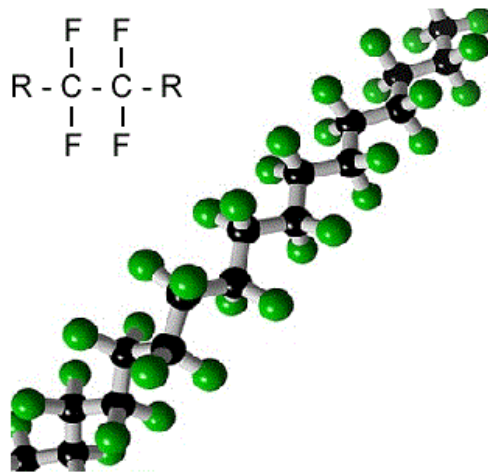


Fig. 3.5: Fórmula estrutural e representação da fórmula molecular do polímero politetrafluoretileno (PTFE), comercialmente conhecido como teflon.

Após considerarmos essas características do PTFE procuramos estudar os efeitos que os filmes finos de PTFE forneceriam nas amostras recobertas com nanopartículas de sílica e nas recobertas com aerogel de sílica.

A técnica de evaporação térmica consiste em aquecer o material a ser depositado a uma determinada temperatura, na qual a sua pressão de vapor seja suficientemente alta, de forma que suas partículas evaporem e se depositem no substrato. Pelo fato do material estar confinado em um ambiente de baixa pressão, a temperatura de evaporação será menor do que se estivesse à pressão atmosférica. Essa técnica faz parte de um processo conhecido como deposição de fase por vapor (PVD) e consiste basicamente em quatro etapas. A primeira consiste da emissão de partículas de uma fonte devido ao aquecimento do material a ser depositado e desta forma têm-se a transformação do estado sólido para o estado gasoso. Em segundo vem o transporte destas partículas até o substrato, após têm-se a condensação no substrato e por fim os processos de químicos de superfície que são ativados termicamente e a temperatura ambiente [50].

Na figura 3.6 apresentamos um esquema do que seria um sistema simples de PVD via evaporação resistiva, onde se pode observar que o material a ser depositado (amostra), encontra-se localizado acima do cátodo que é aquecido e auxilia na evaporação da amostra, ao mesmo tempo a câmara está à baixa pressão, que é controlada através da bomba de vácuo ligada ao sistema. O substrato fica posicionado acima da amostra, e o ajuste de altura do mesmo controla a uniformidade do filme a ser depositado. A taxa de evaporação é controlada pela temperatura, pressão e tempo de evaporação da amostra, desta forma é possível controlar a espessura do filme a ser obtido.

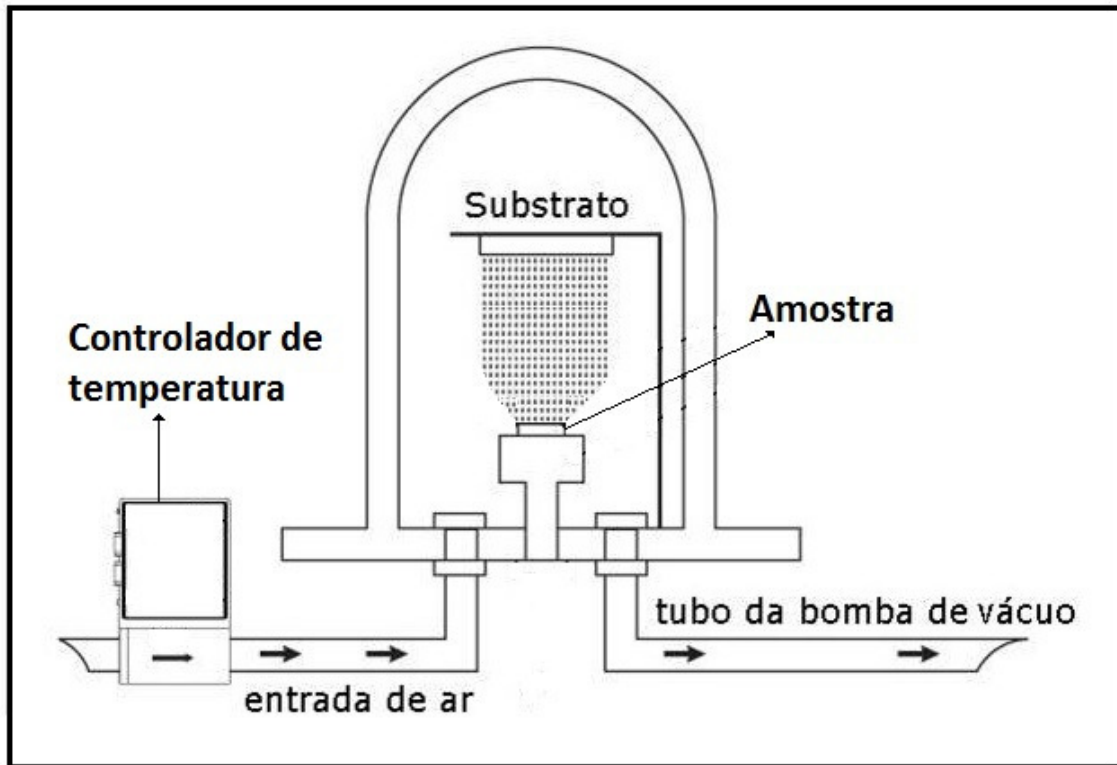


Figura 3.6: Esquema representativo de uma câmara de evaporação resistiva, PVD, onde mostra as posições relativas da amostra, cátodo e substrato (no qual a temperatura do mesmo é variada a partir do controlador de temperatura externo a câmara de evaporação) para se realizar a deposição de um filme fino. Ao aquecer a câmara e baixar a pressão da mesma, através de uma bomba de vácuo, obtém-se a evaporação do material cujo qual pretende-se fazer deposição. A entrada de ar é utilizada para ventilar a câmara para poder abri-la e retirar as amostras.

Os filmes depositados de PTFE via PVD tiveram uma taxa de deposição aproximada de 260nm em 30 minutos, relativa a uma temperatura de 40°C e pressão de 10^{-5} Torr. O objetivo era de obter filmes com espessuras aproximadamente iguais a 111nm, na região do visível, e de 203nm para a região do infravermelho, para satisfazer a equação (15), que prevê como a melhor espessura do material para um filme antirrefletor o equivalente a um quarto do comprimento de onda deste filme e neste caso temos:

$$d = \frac{\lambda}{4.n}$$

$$d = \frac{600nm}{4.1,35} = 111nm$$

A relação (16) refere-se a espessura do filme para uma antirreflexão na região do visível, nesse caso, utilizamos o comprimento de onda de 600 nm, no entanto para

obtermos antirreflexão na região do infravermelho próximo, 1100nm a espessura do filme de PTFE deve ser em torno de:

$$d = \frac{1100nm}{4.1,35} = 203nm$$

Com os valores de espessuras de 111nm e 203nm, podemos desta forma obter antirreflexão para um filme de PTFE sobre o substrato de vidro, no entanto além dessa camada de PTFE que pode agir como revestimento interferométrico, os filmes possuem uma camada de aglomerados de nanopartículas de sílica, que se assemelha a um revestimento de índice gradual.

Para a rota contendo filme de aerogel de sílica como revestimento interferométrico, tem-se por objetivo que o filme de PTFE não interfira opticamente no sistema, ou seja, nesse caso fizemos a deposição do filme de PTFE tão fino quanto possível para que haja apenas contribuição na superhidrofobicidade da amostra, (a espessura obtida foi em torno de 50nm).

Capítulo 4

Técnicas de Caracterização

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. O objetivo deste capítulo é descrever as técnicas e metodologia com a qual as medidas são obtidas.

4.1 Medidas de Ângulo de Contato e Histerese Angular

O ângulo de contato entre uma gota de um líquido com uma tensão superficial conhecida e uma superfície depende da relação entre as forças adesivas, que fariam a gota se espalhar sobre a superfície, e as forças coesivas do líquido que querem contrair a gota a uma esfera com uma superfície mínima. Estando a gota sobre uma superfície homogênea perfeitamente nivelada, tem-se um ângulo de contato de equilíbrio entre o líquido e a superfície sólida em qualquer ponto da linha de três fases, onde se encontram o sólido, o líquido e a fase de vapor.

Existem várias maneiras para se medir o ângulo de contato estático, as mais utilizadas são método Sessil da gota estática e o método de ajuste tangente. O método sessil da gota estática é o que utilizamos em nosso trabalho e o mesmo consiste em um sistema óptico com uma fonte de luz, utilizada para iluminar a gota, e uma câmera que captura o perfil da gota em contato com a superfície, figura 4.1.

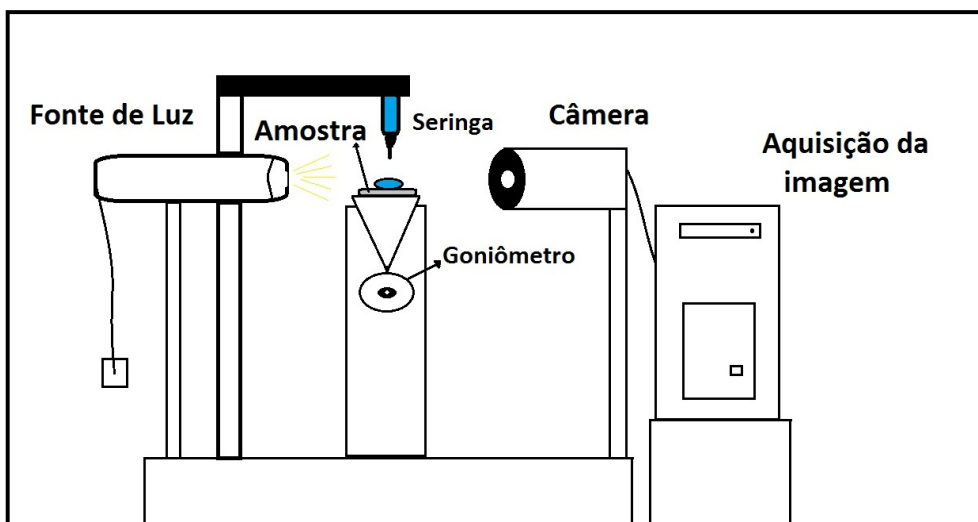


Figura 4.1: Esquema representativo do equipamento de medida de ângulo de contato utilizado neste trabalho.

Nas medidas capturam-se vários perfis de várias gotas espalhadas pela superfície, e depois utilizando um software, *Surfteens*, capaz de contornar a gota e identificar a superfície plana da amostra fornece os valores dos ângulos de contato obtidos, realizando se solicitado ao mesmo uma média dos ângulos de contato medidos.

Os ângulos de contato foram medidos através da deposição de 4-6 gotas de água deionizada, com aproximadamente $5\mu\text{L}$ de volume cada gota, nas amostras previamente preparadas e niveladas. As gotas foram observadas diretamente na seção transversal com uma lente Olympus BX-41 microscópio objetivo, ao passo que as imagens foram capturadas digitalmente utilizando um 1,4 mega pixel controlado por computador câmera CCD digital. Para obtenção dos valores de ângulo de contato foi determinada a média de mais de vinte medidas, realizadas em diferentes áreas de cada superfície da amostra.

Na figura 4.2 têm-se uma foto obtida de gota, na superfície de uma das amostras preparadas neste trabalho, onde se pode observar como o programa delimita a gota para realizar a medida de ângulo de contato e como são calculados os valores médios dos ângulos de contato a partir de várias medições.

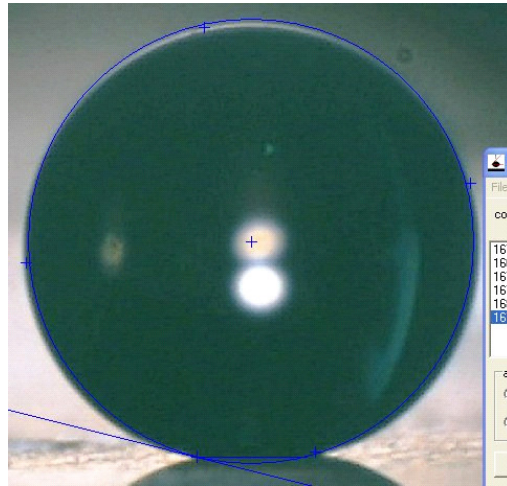


Fig. 4.2: Medição do ângulo de contato de uma gota, com volume aproximado de $5\mu\text{L}$, em cima de uma superfície superhidrofóbica, na imagem é possível visualizar uma linha que delimita os contornos da gota, e ao lado os valores obtidos para seis gotas nesta superfície, neste caso o valor médio do ângulo de contato é de $167^\circ \pm 2^\circ$.

A histerese angular, ou ângulo de contato dinâmico é medido a partir da diferença do ângulo de recesso pelo ângulo de avanço, e isso fornece o ângulo de inclinação da superfície cujo qual a gota começará a rolar sobre a mesma. Em nosso trabalho a histerese angular é medida pelos dois processos descritos no capítulo 1, figura 1.2. Assim mediu-se a mesma pela inclinação da superfície e o ângulo medido pelo goniômetro que mostra o quanto foi necessário inclinar a superfície para gota rolar, e pelo incremento e sucção de líquido na gota de forma a obter respectivamente o ângulo de avanço e ângulo de recesso, e após isto realizamos a diferença entre os mesmos obtendo a histerese angular da superfície.

4.2 Elipsometria e Transmitância Óptica

Elipsometria é uma técnica óptica que permite a medida de propriedades ópticas de filmes, tais como índice de refração, coeficiente de absorção, e medidas da espessura de filmes extremamente finos ou camadas de um material. O elipsômetro é o equipamento utilizado para a realização destas medidas. Um elipsômetro tem uma fonte de luz muito bem definida (atualmente utilizam-se lasers de He-Ne).

Na técnica de elipsometria, de uma forma geral, um feixe passa através de um polarizador de forma a passar apenas um feixe de luz orientada que passa através de um

compensador, que polariza elipticamente o feixe de luz, e então o feixe atinge o material de forma a interagir com o mesmo seguindo a lei de Snell, onde parte do feixe será refletida e parte atravessará o material antes da reflexão, figura 4.3.

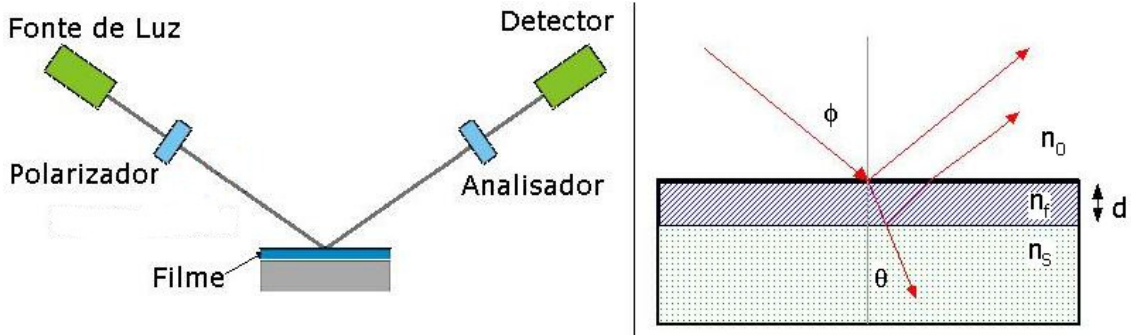


Fig. 4.3: Do lado esquerdo temos um esquema representativo de um elipsômetro composto por uma fonte de luz, polarizador, filme ou amostra, analisador e um detector. No lado direito temos uma representação da lei de Snell e as reflexões do feixe de luz no filme, onde n_0 é o índice de refração do meio, ar, n_f o índice de refração do filme e n_s o índice do substrato. [51]

A partir da diferença entre as duas reflexões é possível obter a espessura do filme e a partir da mudança na polarização do feixe de luz é possível calcular o índice de refração e o coeficiente de absorção do material [52].

A técnica de elipsometria foi utilizada preferencialmente para determinar os valores de índices de refração dos filmes e também a espessura dos mesmos.

Após obtermos os valores de índice de refração e espessura óptica medimos a transmitância óptica dos filmes que nos fornece dados sobre a refletância dos filmes, de forma que quanto maior a transmitância medida no filme, menor é sua refletância.

O equipamento utilizado para se medir a transmitância óptica é o espectrofotômetro Cary 5000 UV-VIS-IR, no modo transmitância. Mede-se a transmitância e não diretamente a refletância dos filmes devido ao fato de que se medindo a refletância podemos estar medindo juntamente efeitos de espalhamentos de luz, enquanto que ao medir a transmitância consideramos as perdas de luz por refletância e por espalhamento. Por transmitância obtemos uma medida mais razoável e real da quantidade de luz que o filme está transmitindo, ou seja, a qualidade do filme obtido para a transmissão de luz, e consideramos dessa forma que a quantidade de luz não transmitida deve-se a fatores de refletância e também, como discutiremos mais intensamente nas conclusões a fatores de espalhamento de luz.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação, até 300.000 vezes, e ótima resolução. Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são referentes aos elétrons secundários e os retroespalhados, de modo que à medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados, obtidos pelo modo EDS, fornecem imagem característica de variação de composição.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio que é aquecido. O filamento ao ser aquecido pela passagem da corrente elétrica, denominada de corrente de saturação, a uma temperatura de aproximadamente 2700 K começa a emitir elétrons. Esse efeito deve-se ao fato do filamento de tungstênio ter seu funcionamento baseado no efeito termoiônico de emissão dos elétrons. A emissão termoiônica dos elétrons pelo filamento ocorre quando é fornecido calor suficiente ao mesmo e os elétrons podem ultrapassar a barreira de energia para escapar do material. Assim o canhão de elétrons produz um feixe que sofre correções de percurso realizadas pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva, composta por um conjunto de bobinas, ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada, de modo que a distância focal diminui com o aumento da corrente nas bobinas, tornando a lente mais intensa. A distância focal depende também da voltagem de aceleração do feixe eletrônico, pois a velocidade dos elétrons aumenta com o aumento da voltagem do feixe [53].

Existem MEV que operam com filamentos de hexaborato de lantânio, LaB_6 , e também com canhões FEG, o que melhora em muito a resolução do equipamento e sua capacidade de aumento. Atualmente na UFRGS, dispomos de microscópios eletrônicos com filamento de tungstênio, encontrado no Centro de Microscopia Eletrônica da

UFRGS, CME, e um com filamento de LaB₆ do laboratório de Nanoconformação do Instituto de Física.

Nossas caracterizações com microscópio eletrônico utilizam os dois equipamentos considerando-se a necessidade de aumento e resolução das amostras a serem caracterizadas.

A microscopia eletrônica é uma técnica utilizada para estudarmos as micro e nanoestruturas formadas pelas deposições dos filmes, uma vez que ambas estão diretamente ligadas a superhidrofobicidade e a transmitância óptica do material.

4.4 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (AFM) possui uma resolução de escala atômica e é considerada uma microscopia por varredura de sonda, pois nesta uma sonda de dimensões nanométricas varre a superfície da amostra em um movimento X-Y, sendo que o sinal resultante da interação da sonda com a amostra é adquirido e interpretado para a formação de uma imagem [53]. O AFM apresenta a característica de operação em diversos modos, tais como *tapping mode* e *contact mode*, entre outros. O princípio fundamental de um microscópio de força atômica é a medida das deflexões de um suporte (*cantilever*) onde está presa a sonda. As forças que agem entre a sonda e a amostra são responsáveis pelas interações que causam as deflexões no *cantilever*, o qual recebe um feixe de laser, e essas deflexões do *cantilever* são detectadas pelo detector que capta o sinal refletido pelo laser.

O modo a ser utilizados numa medida de AFM depende das características das amostras. O modo contato (*contact mode*) interage diretamente na superfície da amostra e as deflexões do *cantilever* estão ligadas a essa interação da sonda com a superfície da amostra, no entanto este modo de medida pode ser agressivo para algumas amostras poliméricas, ou amostras mais frágeis. Nessas amostras o modo mais indicado de operação é o *tapping mode*. O *tapping mode*, é um modo de contato intermitente, onde a ponteira segue “tateando” a amostra e as deflexões do *cantilever* estão ligadas às interações que a ponteira tiver com a superfície da amostra.

A sonda de um microscópio de força atômica exerce sobre a amostra forças de ordem interatômica, de modo que é possível obter resoluções na ordem de angstroms. Quando a sonda se aproxima da amostra a mesma fica exposta a diversas forças de interação com

a superfície, entre elas, a mais importante é a força de van der Waals. Dependendo da distância que a sonda está da amostra, esta força pode atuar como sendo de atração ou repulsão. Quanto mais próximo da amostra, na ordem de 0,4 nm de distância a força de van der Waals atua como sendo de repulsão e a distâncias maiores que esta têm-se atração [53].

As medidas de AFM deste trabalho visam preferencialmente caracterizações de rugosidade da superfície, pois como discutido anteriormente neste trabalho, a mesma apresenta um papel importante na molhabilidade de superfícies.

4.5 Medidas de Adesão

Adesão refere-se à ligação (química ou física) entre dois materiais adjacentes, e está relacionada com a força necessária para efetuar a sua separação completa [54]. O estudo da adesão de filmes é de extrema importância para as aplicações práticas desses filmes, apesar de não ser o foco desse trabalho a obtenção de filmes com boa adesão, mas sim mostrar a possibilidade da obtenção simultânea de propriedades antirrefletoras e superhidrofóbicas em substratos de vidro. Neste subcapítulo será introduzido o conhecimento de adesão de filmes e algumas técnicas que podem ser utilizadas para mensurarmos essa adesão.

A adesão de um filme pode ser estudada de três maneiras diferentes: 1) Adesão fundamental, que é definida como a soma de todas as interações intermoleculares interfaciais entre os materiais de contato; 2) A adesão termodinâmica, que significa a variação da energia livre quando uma interface é formada (ou separada); e 3) A adesão prática que significa a força ou o trabalho necessário para remover ou separar um filme ou revestimento do substrato, sendo esta a que geralmente se mede em laboratório [54].

Existem diversas técnicas para medidas de adesão e estas estão divididas em técnicas qualitativas e quantitativas [54]. Neste subcapítulo comenta-se sobre duas técnicas quantitativas, a técnica da “fita adesiva” [54] e a técnica do “teste da gota”[55], ambas as técnicas foram utilizadas para medir a adesão dos filmes obtidos nesse trabalho.

A técnica do “teste da fita adesiva”: consiste basicamente em utilizar uma fita adesiva no substrato e ao retirá-la observar se houve danos ao filme. Se o filme não foi retirado do substrato significa que o mesmo apresenta uma boa aderência. Nessa técnica o resultado obtido varia de acordo com a espessura do filme depositado, por este motivo é

considerada uma técnica quantitativa, ainda que bem utilizada devido a sua grande simplicidade e praticidade [54].

O “teste da gota” nessa técnica cerca de 1000 gotas de água com um volume aproximado de 80 μL caem de uma altura de aproximadamente 1 pé (30,47cm) em cima da amostra. Depois disso, o ângulo de contato da água é medido na amostra, de modo que a alteração no valor do ângulo de contato apresenta a deterioração do filme, se foi ou não removido do substrato [55].

Capítulo 5

Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante o trabalho de doutoramento. É possível verificar que as rotas utilizadas para obtenção dos filmes apresentaram resultados interessantes sendo que a rota 3 referente as nanopartículas de sílica recobertas por aerogel e PTFE apresentou bons resultados possibilitando a obtenção simultânea de superhidrofobicidade e antirreflexão sobre um substrato de vidro.

Desta forma, destaca-se que o objetivo principal deste capítulo é apresentar, de uma maneira geral, os resultados obtidos e as caracterizações realizadas, de forma a discutir e relacionar os dados que serão apresentados com dados da literatura.

5.1 Resultados e Caracterizações das Rotas 1 e 2

Como apresentado no capítulo 3 foram utilizadas três rotas para obtenção dos filmes antirrefletores e superhidrofóbicos, neste subcapítulo serão apresentados os resultados e caracterizações da rota 1: filme de nanopartículas de sílica, figura 5.1(a), e da rota 2: filme com nanopartículas de sílica recobertos por PTFE, figura 5.1(b).

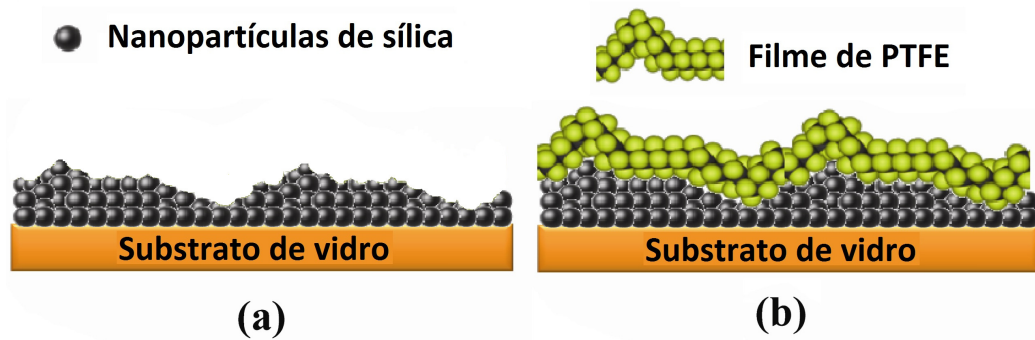


Fig. 5.1: Rota 1, 5.1(a), e rota 2, 5.1(b), contendo apenas nanopartículas de sílica (Nps) e Nps recobertas por um filme fino de PTFE.

5.1.1 Ângulo de Contato e Histerese Angular

Nesta etapa do trabalho realizamos medidas de ângulo de contato com os filmes abaixo descritos:

- a) nanopartículas de sílica;
- b) nanopartículas de sílica recobertas com PTFE;

As medidas de ângulo de contato e histerese angular foram então primeiramente realizadas em filmes finos produzidos por *dipcoating* com as nanopartículas de sílica, onde os valores encontrados para o ângulo de contato são em torno de $161^{\circ} \pm 2^{\circ}$ para o ângulo de contato estático e de 11° para a histerese angular, como mostra a figura 5.2.

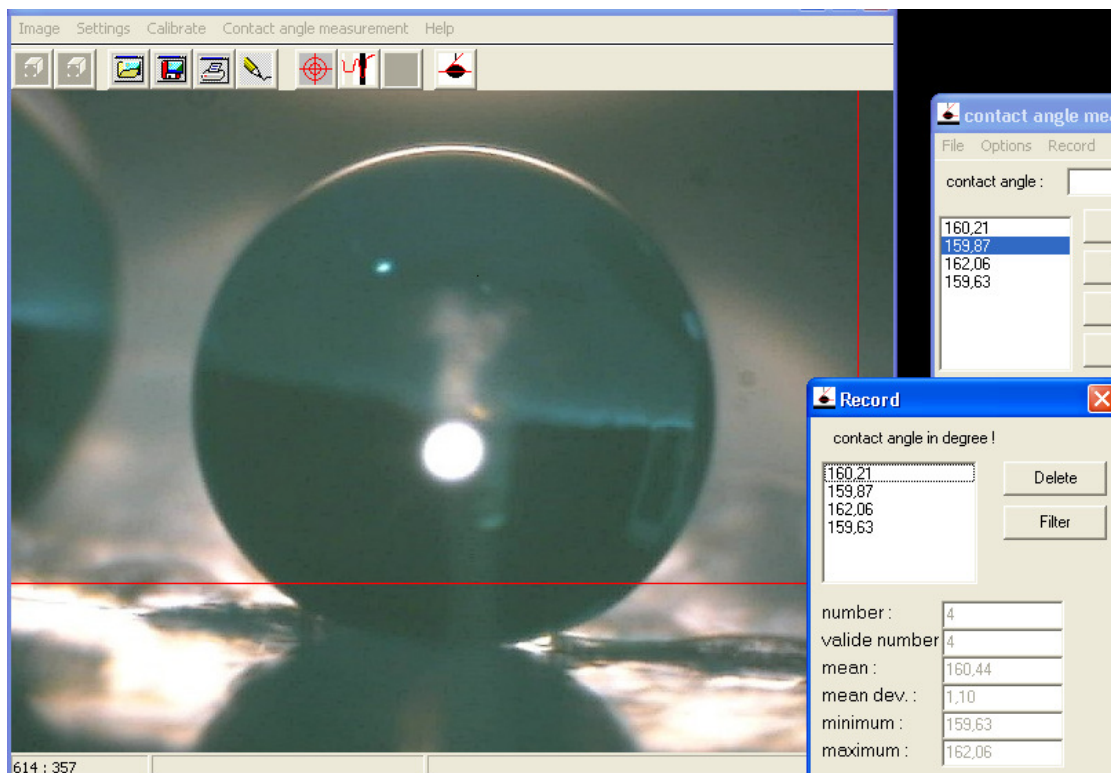


Fig. 5.2: Substrato de vidro recoberto, por *dipcoating*, com nanopartículas de sílica superhidrofóbicas, os valores encontrados para a superhidrofobicidade estática são em torno de 161° e para a histerese angular de 11° .

De acordo com a figura 5.2, temos que as nanopartículas de sílica forneceram uma superhidrofobicidade estática ao material. A superhidrofobicidade dinâmica não foi alcançada, pois a histerese angular medida foi de 11° , sendo esse valor superior aos valores descritos na literatura para considerarmos baixa histerese angular ($< 10^\circ$) [56,57].

Para o filme de nanopartículas de sílica recobertos com PTFE, os valores medidos do ângulo de contato foram em torno de $167^\circ \pm 2^\circ$ e para a histerese angular em torno de 2° , como mostra a figura 5.3.

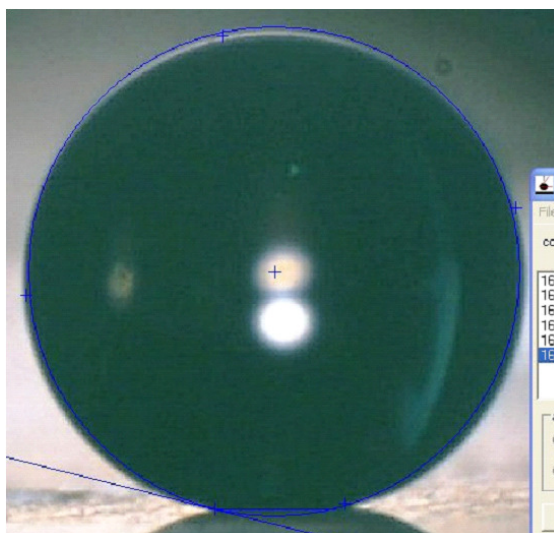


Fig. 5.3: Substrato de vidro recoberto, por *dipcoating*, com nanopartículas de sílica superhidrofóbicas, e recoberto com uma camada fina de PTFE, via PVD, os valores encontrados para a superhidrofobicidade estática são em torno de 167° e para a histerese angular de 2° .

O filme de nanopartículas de sílica recoberto com PTFE apresentou uma ótima superhidrofobicidade dinâmica, ou seja, um alto ângulo de contato, 167° , e uma baixa histerese angular, ou seja, o filme tornou-se um revestimento com propriedade autolimpante. Estes resultados foram obtidos a partir da combinação das nanopartículas superhidrofóbicas com o PTFE que possui uma baixa energia de superfície devido aos átomos de flúor em sua estrutura. Apenas o PTFE puro, como já apresentado na introdução teórica, apresenta um ângulo de contato de 120° [15], no entanto quando depositado sobre microestruturas o mesmo tende a aumentar o ângulo de contato do conjunto.

5.1.2 Índice de Refração e Transmitância Óptica

O índice de refração das nanopartículas de sílica depositadas sobre o substrato (rota 1) não pode ser determinado com precisão, pois a estrutura não forma um filme contínuo com um índice de refração, mas sim um revestimento não homogêneo constituído de agregados micro e nanométricos apresentando um índice de refração gradual que aumenta à medida que nos aproximamos do substrato, como já discutido no capítulo

2.3. O filme de PTFE apresenta um índice de refração de 1.35, o mesmo foi medido pela técnica de elipsometria e está de acordo com valores encontrados na literatura [9].

As medidas de transmitância óptica foram realizadas com o espectrofotômetro Cary 5000, e os resultados apresentados nessa seção são para os recobrimentos de nanopartículas de sílica e para os filmes de nanopartículas de sílica recobertos com PTFE.

A figura 5.4 mostra as medidas de transmitância óptica para a região do visível onde é possível observar que, para o recobrimento da rota 1 (apenas as nanopartículas de sílica), há uma transmitância óptica acima da transmitância do vidro, no entanto ainda baixa para ser considerado um revestimento antirrefletor.

Ao recobrir as nanopartículas com PTFE, sendo a espessura do mesmo devidamente ajustada para agir como um revestimento interferométrico, há uma melhora na transmitância do conjunto. No entanto, apesar do filme resultante ser transparente, a transmitância ainda é baixa para que o revestimento seja considerado antirrefletor ideal, que é o filme que possui uma transmitância de conjunto (substrato + filmes) em torno de 99%.

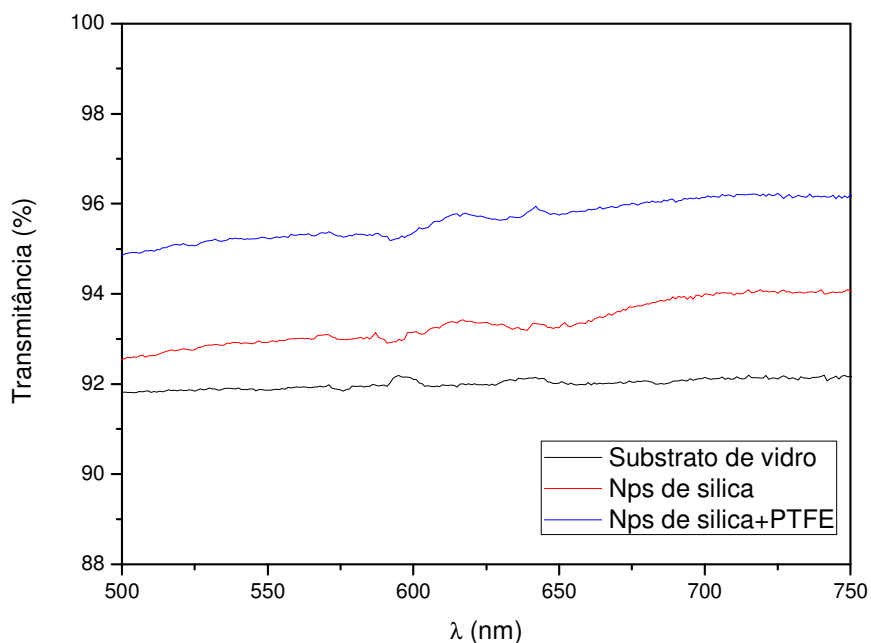


Fig. 5.4: Curvas de transmitância em incidência normal para a rota 1, em vermelho a curva para as nanopartículas de sílica (Nps de sílica), e 2, em azul a curva para as Nps de sílica recobertas com PTFE, na região do visível.

Foram realizadas medidas de transmitância com luz polarizada, sendo que para a polarização P temos a mesma paralela, enquanto a polarização S apresenta-se como sendo perpendicular ao plano de incidência do feixe.

Na figura 5.5 tem-se o gráfico com luz polarizada a um ângulo de 20° para polarização P, onde se observa a transmitância na região do visível para os filmes das rotas 1 e 2 comparados com uma lâmina de vidro limpa.

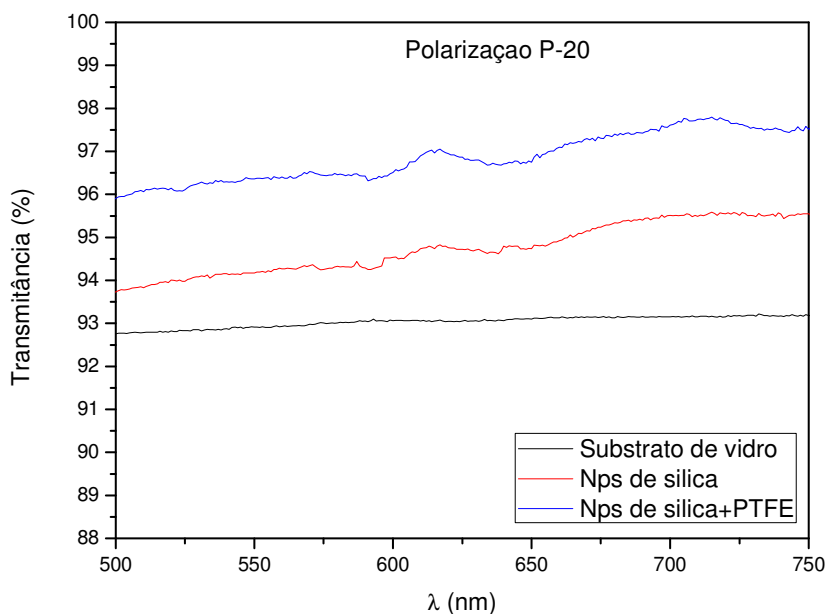


Fig. 5.5: Curvas de transmitância com polarização P a um ângulo de incidência de 20° para a rota 1, em vermelho a curva para as nanopartículas de sílica (Nps de sílica), e 2, em azul a curva para as Nps de sílica recobertas com PTFE, na região do visível.

Além de medidas com polarizada na direção P, foram realizadas medidas com polarização S, para verificar o comportamento das curvas de transmitância para ambas as polarizações com um ângulo de incidência de 20° . Desta forma na figura 5.6 são apresentadas as medidas de transmitância para polarização S, onde se observa na região do visível os valores obtidos para os filmes das rotas 1 e 2 comparados com uma lâmina de vidro sem filme.

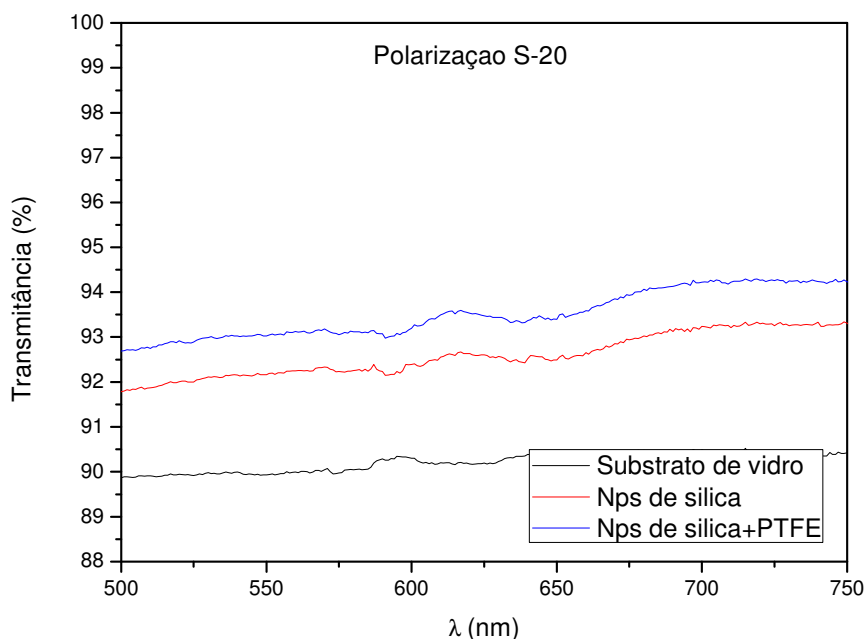


Fig. 5.6: Curvas de transmitância com polarização S a um ângulo de incidência de 20° para a rota 1, em vermelho a curva para as nanopartículas de sílica (Nps de sílica), e 2, em azul a curva para as Nps de sílica recobertas com PTFE, na região do visível.

Ao comparar as curvas de transmitância apresentadas nas figuras 5.5 e 5.6 com as curvas da figura 5.4 é possível observar que mesmo com luz polarizada com um ângulo de incidência de 20° o decréscimo da transmitância é muito baixo, sendo menos de 2% para a polarização S, ou seja, mesmo em ângulo com luz polarizada os filmes das rotas 1 e 2 apresentam boa transmitância óptica.

Foram realizadas medidas de transmitância óptica na região do infravermelho com o objetivo de verificar o comportamento das curvas nessa região e comparar com as obtidas para a região do visível para o conjunto de filmes das rotas 1 e 2, e os resultados encontrados para incidência normal são apresentados na figura 5.7.

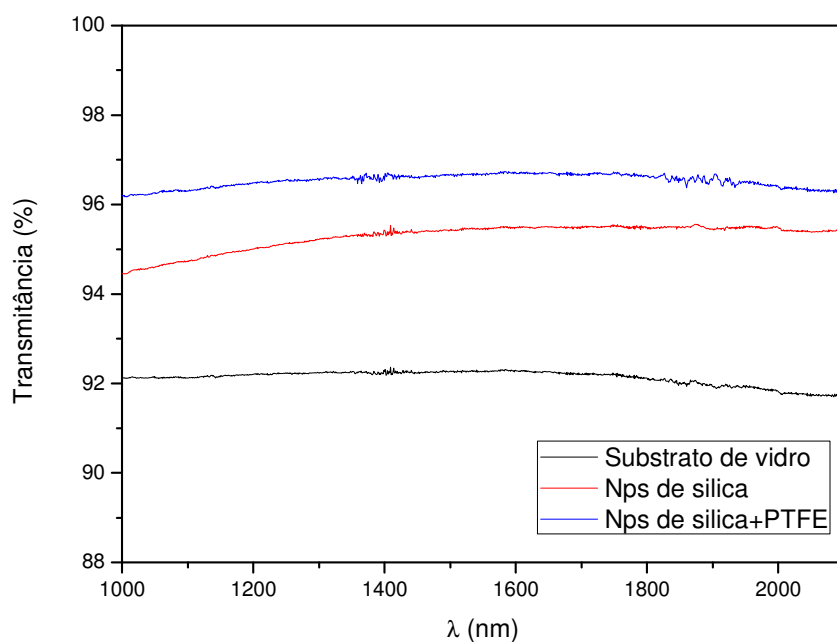


Fig. 5.7: Curvas de transmitância em incidência normal para a rota 1, em vermelho, e 2, em azul, na região do infravermelho. As nanopartículas de sílica apresentam boa transmitância na região do infravermelho, no entanto quanto recobertas com o filme de PTFE essa transmitância é melhorada.

A figura 5.8 apresenta as curvas de transmitância com polarização P, com um ângulo de incidência de 20°, para a região do infravermelho.

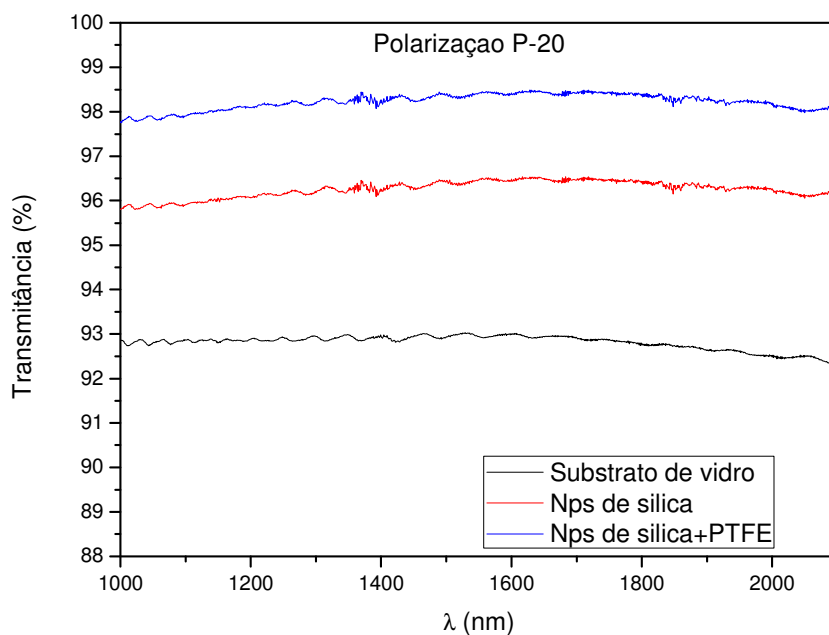


Fig. 5.8: Curvas de transmitância com polarização P a um ângulo de incidência de 20° para a rota 1, em vermelho, e 2, em azul, na região do infravermelho.

Com polarização S a um ângulo de incidência de 20° obteve-se as curvas de transmitância apresentadas na figura 5.9.

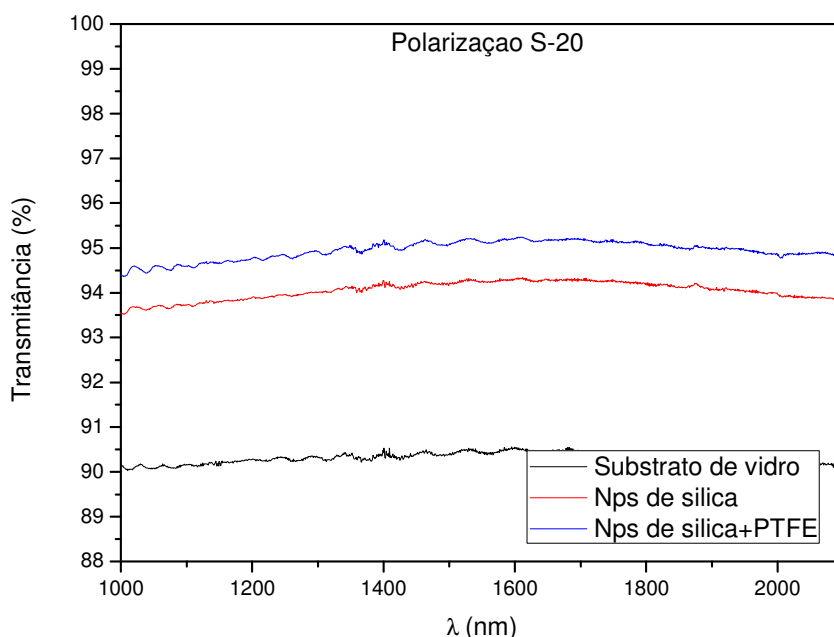


Fig. 5.9: Curvas de transmitância com polarização S a um ângulo de incidência de 20° para a rota 1, em vermelho a curva para as nanopartículas de sílica (Nps de sílica), e 2, em azul a curva para as Nps de sílica recobertas com PTFE, na região do visível.

As curvas das figuras 5.8 e 5.9 quando comparadas com as da figura 5.7 mostram que há pouca perda de transmitância quando incidimos o feixe com luz polarizada e em ângulo de 20° para ambas as polarizações. Além disso, é possível observar efeitos de interferências nas curvas devido à incidência do feixe ser em ângulo de 20° .

Ao compararmos as medidas de transmitância obtidas na região do visível e na região do infravermelho é possível observar que para o infravermelho os valores são maiores, indicando uma melhor transmitância. O mesmo ocorre, porque os comprimentos de ondas incidentes na região do infravermelho são maiores do que os da região do visível, assim verifica-se a possibilidade dos agregados micrométricos, formado pelas nanopartículas de sílica, causarem espalhamento de luz na região do visível.

Há na literatura resultados referentes a transmitância óptica e superhidrofobicidade de filmes de nanopartículas de sílica. O trabalho de Manca *et al.* [4] reporta esses dados para nanopartículas de sílica onde é apresentada uma transmitância na faixa de 93% para a região do visível, no entanto os resultados apresentaram apenas superhidrofobicidade estática, não sendo discutido propriedades de autolimpeza e histerese angular.

Bravo *et al.* [7], discutem as mesmas propriedades de transmitância e superhidrofobicidade para filmes compostos por nanopartículas de sílica, no entanto Bravo *et al.* apresentam resultados de histerese angular baixa e uma transmitância óptica máxima de 94,6%, o interessante neste trabalho é a utilização de uma camada para melhorar a aderência das Nps de sílica ao substrato. Ambos os trabalhos, Manca *et al.* e Bravo *et al.*, referem-se apenas a medidas de transmitância na região do visível. Enquanto em nosso trabalho desenvolvemos filmes com melhor transmitância óptica na região do visível e antirreflexão na região do infravermelho simultaneamente com a superhidrofobicidade dinâmica da superfície.

5.1.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

As caracterizações de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para as amostras contendo as nanopartículas de sílica. Nas figuras 5.10, 5.11 e 5.12 estão as caracterizações do filme fino composto pelas nanopartículas de sílica recobertas por dimetildiclorosilano.

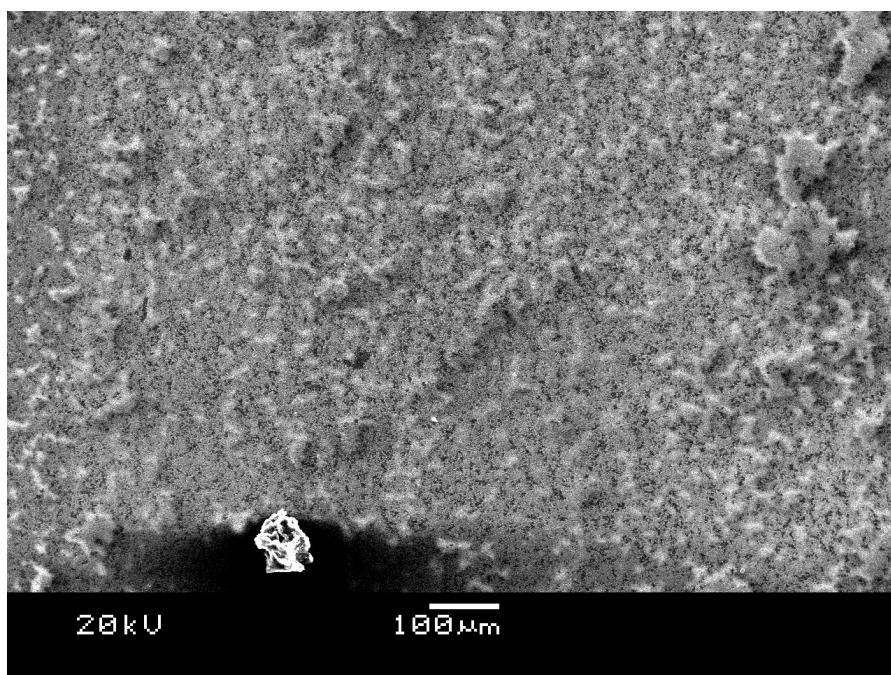


Fig. 5.10: Imagem de MEV do filme fino composto de nanopartículas de sílica, onde é possível observar a formação de agregados ao longo do filme.

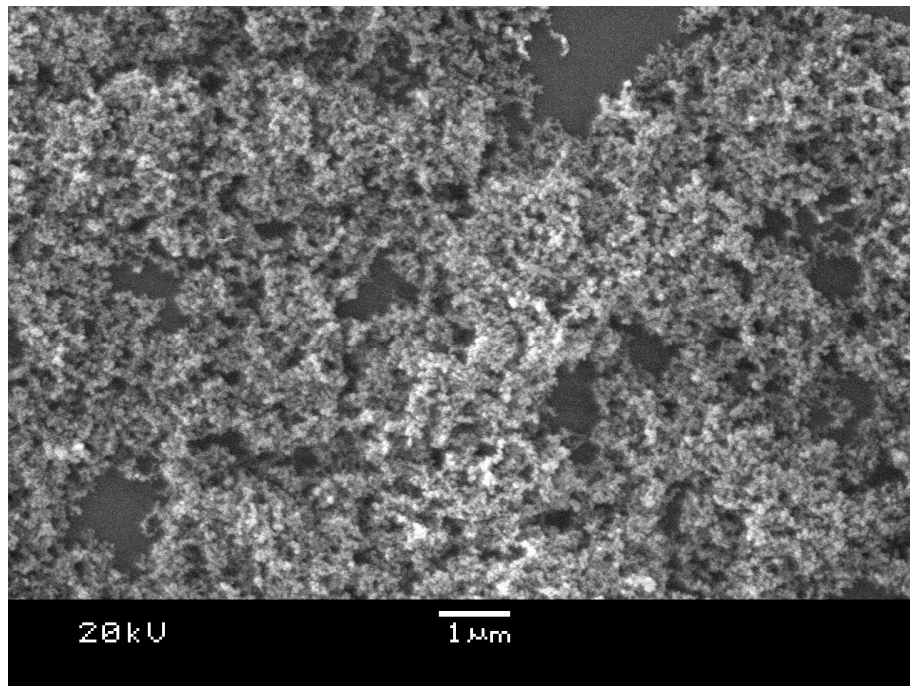


Fig. 5.11: Imagem de MEV na qual é possível observar que há regiões dos substratos que não são recobertas pelas nanopartículas de sílica e de forma mais clara vemos os agregados micrométricos formados durante a deposição do filme.

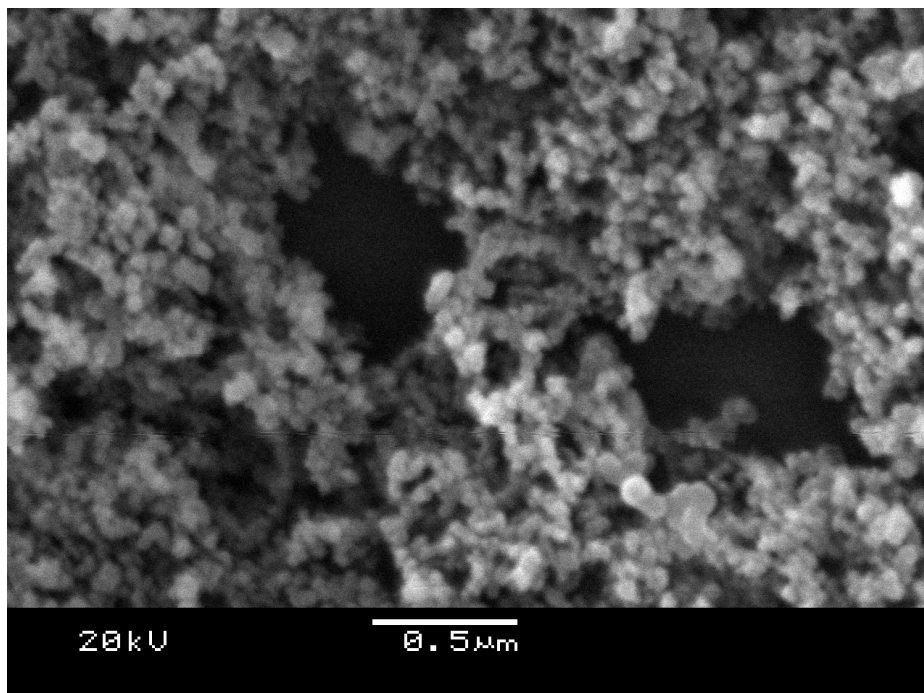


Fig. 5.12: Nesta imagem tem-se uma idéia do tamanho das nanopartículas, em torno de 50nm, e o modo com que se formam seus agregados, deixando entre eles alguns espaços vazios, onde é possível observar o substrato de vidro.

A partir das imagens de MEV mostradas nas figuras 5.10, 5.11 e 5.12 observamos que as nanopartículas formam agregados micro e nanométricos, os quais tornam a superfície com uma topologia rugosa composta por micro e nanoestruturas o que de acordo com a teoria favorece a obtenção da superhidrofobicidade, além disso, como as nanopartículas de sílica são recobertas pelo dimetildiclorosilano tem-se que a energia livre de superfície é mais baixa favorecendo também a obtenção da superhidrofobicidade.

As imagens de MEV apresentaram a formação de agregados micrométricos das nanopartículas de sílica, o que é um fator que contribui para o espalhamento de luz, que aumenta a perda de luz, além da já existente devido à refletância e absorbância do filme.

5.1.4 Caracterização por Microscopia de Força Atômica (AFM)

O filme de PTFE foi caracterizado via AFM com relação a dois tempos de deposição, 5 minutos e 30 minutos, obtendo as seguintes espessuras 55nm e 220 nm. As figuras 5.13 e 5.14 referem-se à deposição de PTFE via PVD em substrato de vidro com um tempo de 5 min.

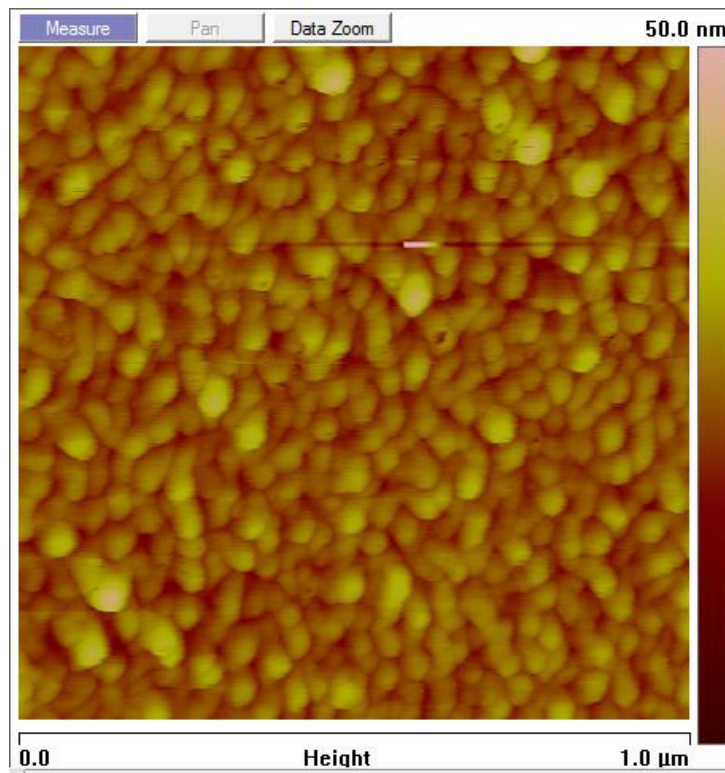


Fig. 5.13: Nesta imagem é possível visualizar o tamanho das estruturas formadas pela deposição do PTFE, com 5 min de deposição.

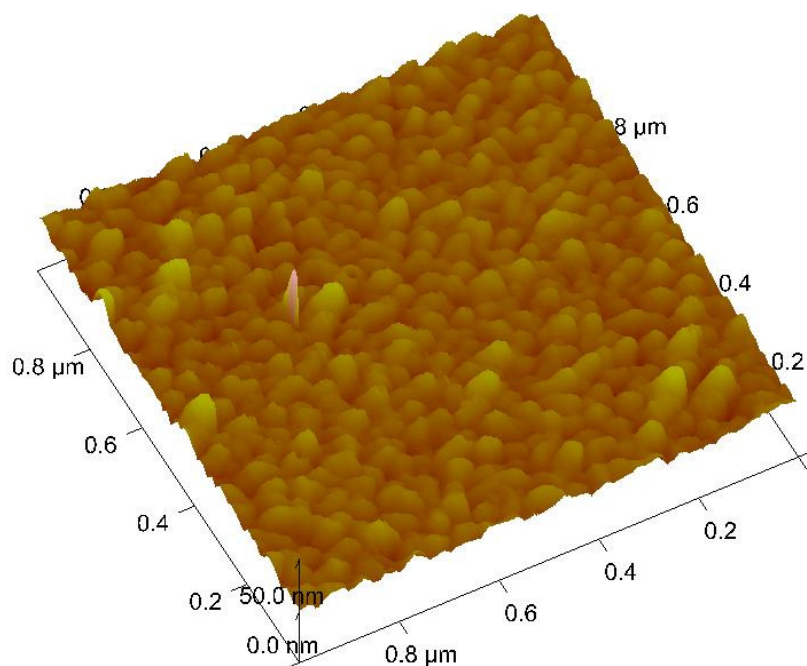


Fig. 5.14: Imagem 3D das nanoestruturas de PTFE depositadas por PVD num tempo de 5 min, as nanoestruturas possuem características de partículas esféricas com aproximadamente 50 nm de diâmetro.

Como observado nas figuras 5.13 e 5.14 o PTFE forma uma nanoestruturação inicialmente similar de nanopartículas cilíndricas com extremidades esféricas com de diâmetro de aproximadamente 50nm, no entanto é possível que essa formação seja continuada de modo a formar uma nanotexturização por estruturas de “vilosidades”, como pode ser visto nas figuras 5.15 e 5.16.

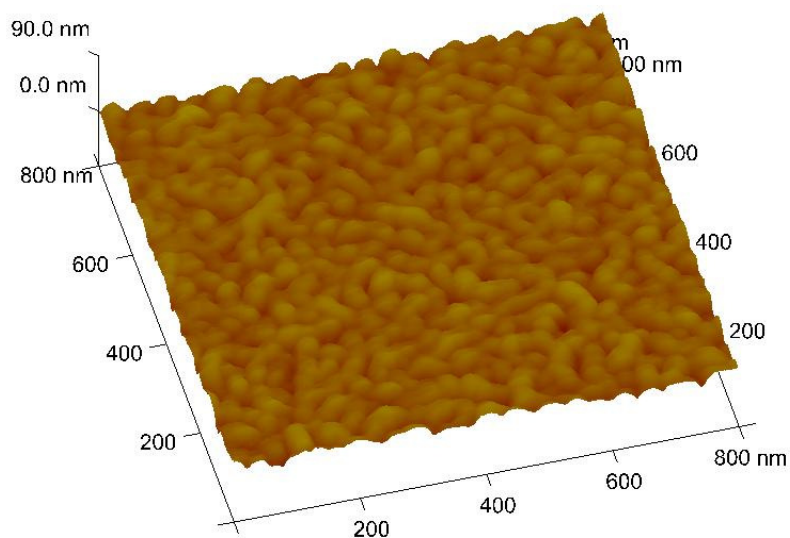


Fig. 5.15: Imagem 3D de AFM das nanoestruturas de PTFE formadas no substrato de vidro via deposição de PVD com tempo de 30 minutos, onde é possível observar a formação de “cobrinhas” de PTFE.

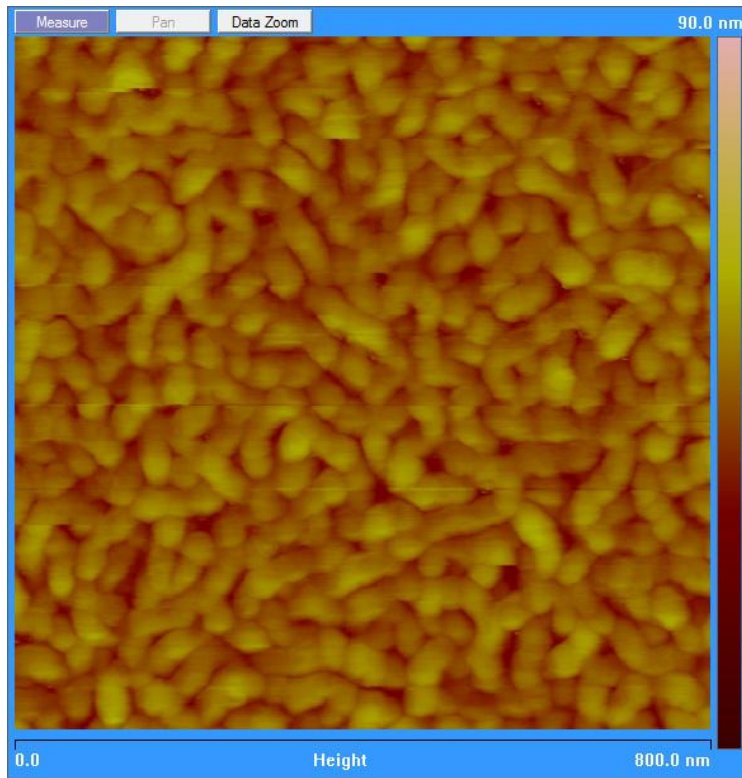


Fig. 5.16: Imagem de AFM das nanoestruturas de PTFE formadas no substrato de vidro via deposição de PVD com tempo de 30 minutos.

Nas figuras 5.15 e 5.16 temos imagens de AFM da nanoestruturação do PTFE formada por um tempo de deposição de 30 minutos, é possível verificar que o diâmetro das “vilosidades” de PTFE é em torno de 50nm, e as mesmas possuem comprimento variável.

Conforme podemos observar nas figuras 5.14 e 5.15, os distintos tempos de deposição (5 e 30 min) não alteram a nanoestrutura formada, apenas incrementam a espessura do filme. O diâmetro das nanoestruturas foi caracterizado e pode ser observado na figura 5.17 com um valor aproximado de 50nm.

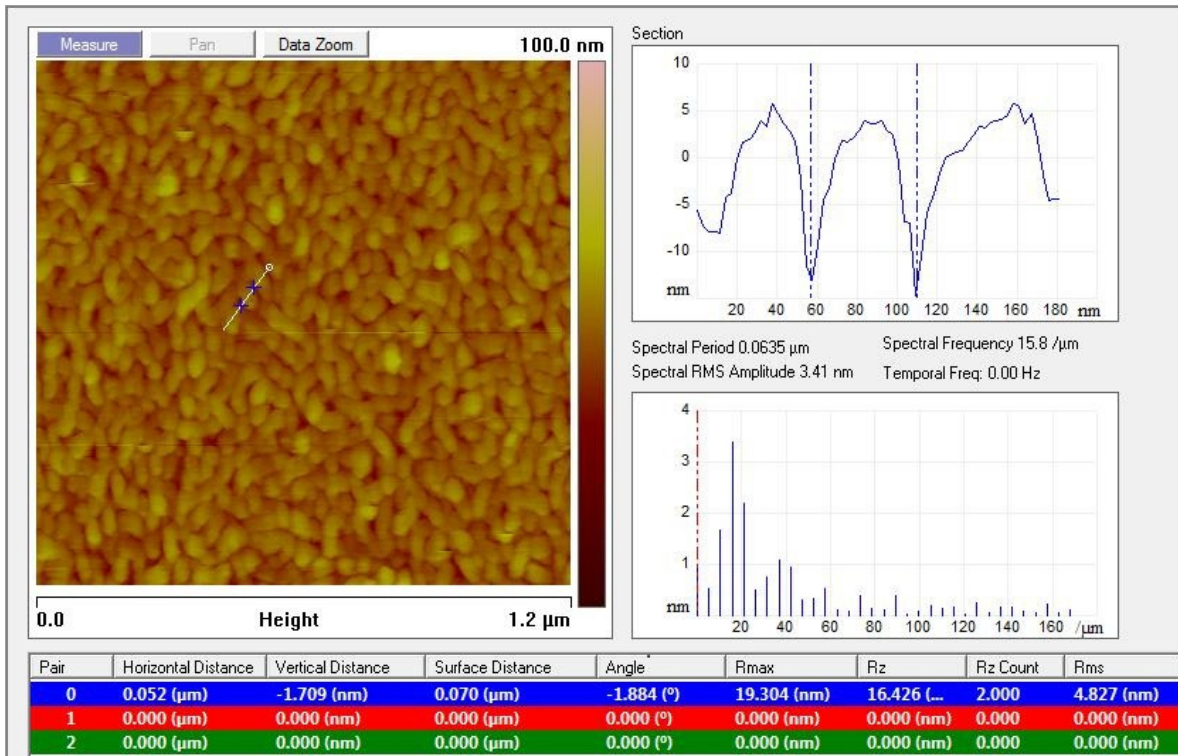


Fig. 5.17: Diâmetro das nanoestruturas de PTFE formadas com 30 min de deposição via PVD em substrato de vidro.

Foram realizadas medidas de rugosidade das nanoestruturas de PTFE depositadas no substrato de vidro e os resultados encontrados são apresentados nas figuras 5.18, 5.19.

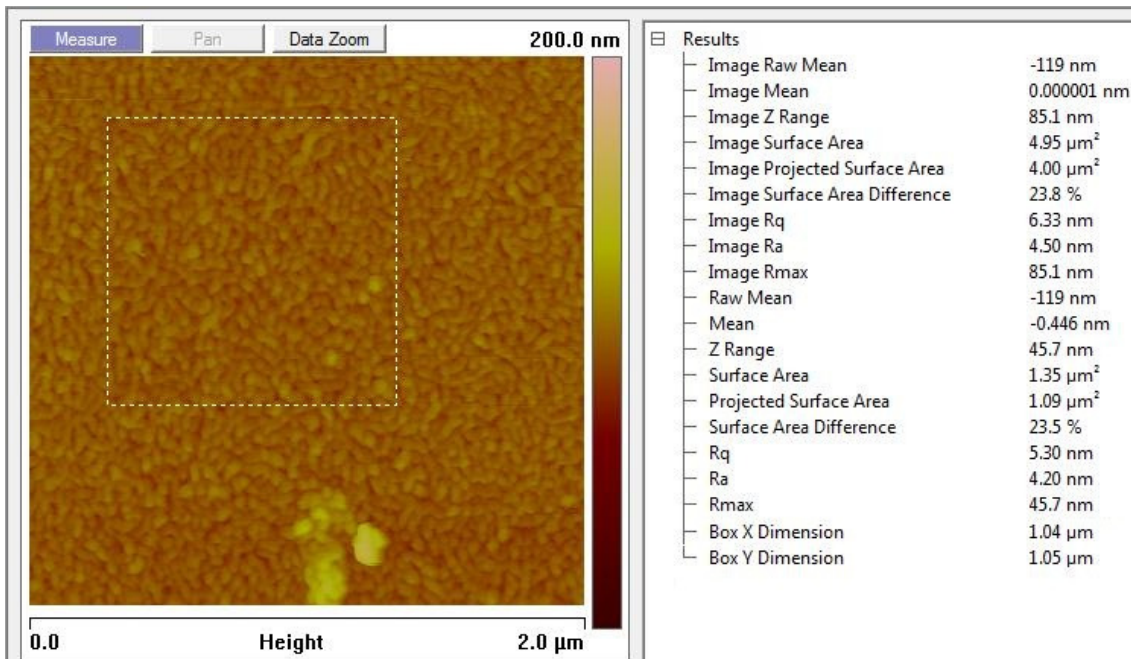


Fig. 5.18: Medida de rugosidade sobre uma área de 4μm do filme de PTFE depositado sobre substrato de vidro com tempo de deposição de 30 minutos.

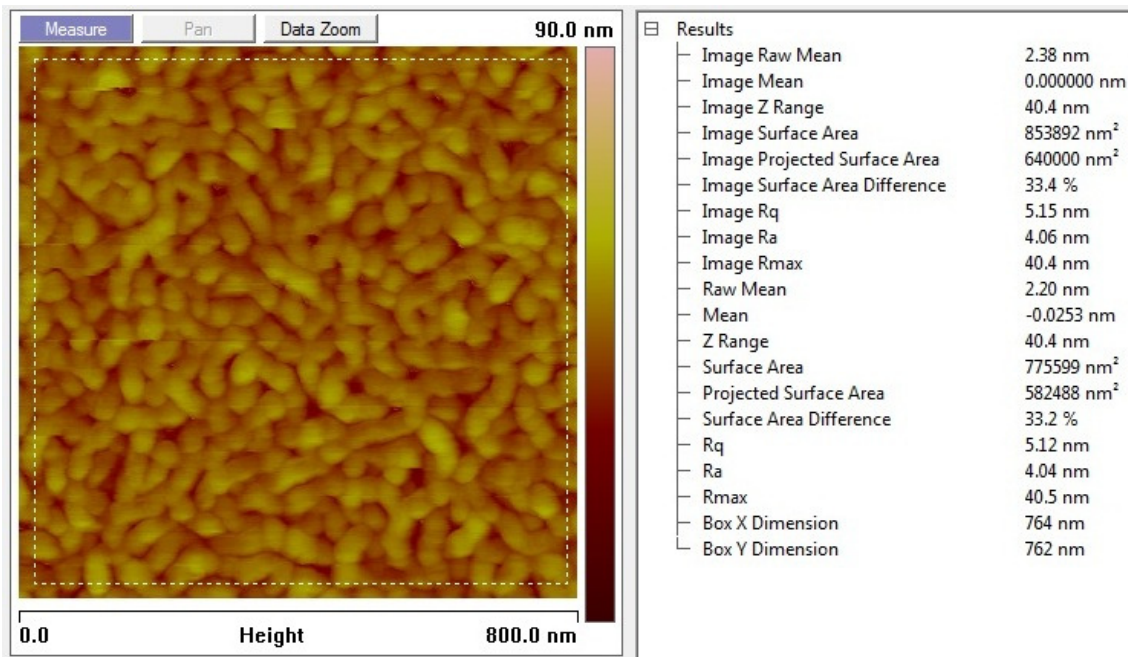


Fig. 5.19: Medida de rugosidade do filme de PTFE depositado sobre substrato de vidro com tempo de deposição de 30 minutos.

Nas figuras 5.18 e 5.19 temos, respectivamente, as medidas de rugosidade média (R_a) de 4.5nm, e 4.04nm. A rugosidade média mede o perfil médio, ou seja, é uma linha tal que, no comprimento L , a soma das áreas cheias acima da linha horizontal seja igual à soma das áreas vazias abaixo (considerando a superfície sem ondulação) [58]. No entanto tratando-se de sistemas ópticos a rugosidade de nosso interesse refere-se à rugosidade média quadrática (RMS), representada por R_q , pois esse perfil de rugosidade apresenta uma melhor relação com qualidade ótica dos materiais, sendo os valores encontrados de R_q iguais a 5.3 nm e 5.12nm, para as figuras 5.18 e 5.19. Ainda temos que R_{max} que é a distância máxima, entre um vale e um pico, apresentada na área selecionada, sendo os valores de R_{max} iguais a 45,7nm e 40,5nm nas figuras 5.18 e 5.19.

As imagens de AFM desse subcapítulo referem-se à caracterização da nanotexturização formada pela deposição do PTFE via PVD com diferentes tempos de deposição, 5 e 30 min, a partir das mesmas é possível verificar essa nanoestruturação e a rugosidade por ela ocasionada na superfície de um substrato de vidro, e, como já explicado no capítulo 1, a rugosidade da superfície interfere diretamente com a

molhabilidade da mesma, e para o PTFE verificamos que essa rugosidade é em escala nanométrica.

5.2 Resultados e Caracterizações da Rota 3

Neste subcapítulo serão apresentados os resultados e caracterizações da rota 3: filme de nanopartículas de sílica recobertos por aerogel e por PTFE, figura 5.20.

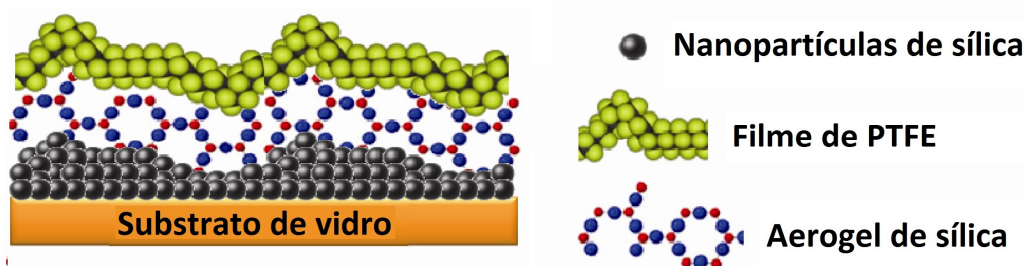


Fig. 5.20: Esquema de deposição da rota 3, formada pela deposição dos filmes de nanopartículas de sílica, aerogel de sílica e PTFE respectivamente.

5.2.1 Ângulo de Contato e Histerese Angular

Nesta etapa do trabalho realizamos medidas de ângulo de contato com os filmes abaixo descritos:

- nanopartículas de sílica recobertas com aerogel;
- nanopartículas de sílica recobertas com aerogel e PTFE;

O ângulo de contato medido para o filme de nanopartículas de sílica recobertos com um filme fino de aerogel de sílica foi de 38° , não sendo medida a histerese angular devido ao fato de não termos obtido superhidrofobicidade, figura 5.21. Esse filme mostrou-se hidrofílico, o que é uma característica esperada de um aerogel comum (sem adição de silano), pois o mesmo apresenta um grande número de grupos de hidroxilas (OH) livres na superfície, o que aumenta a energia livre de superfície, e, como já discutido no capítulo 1, aumenta a molhabilidade da mesma.

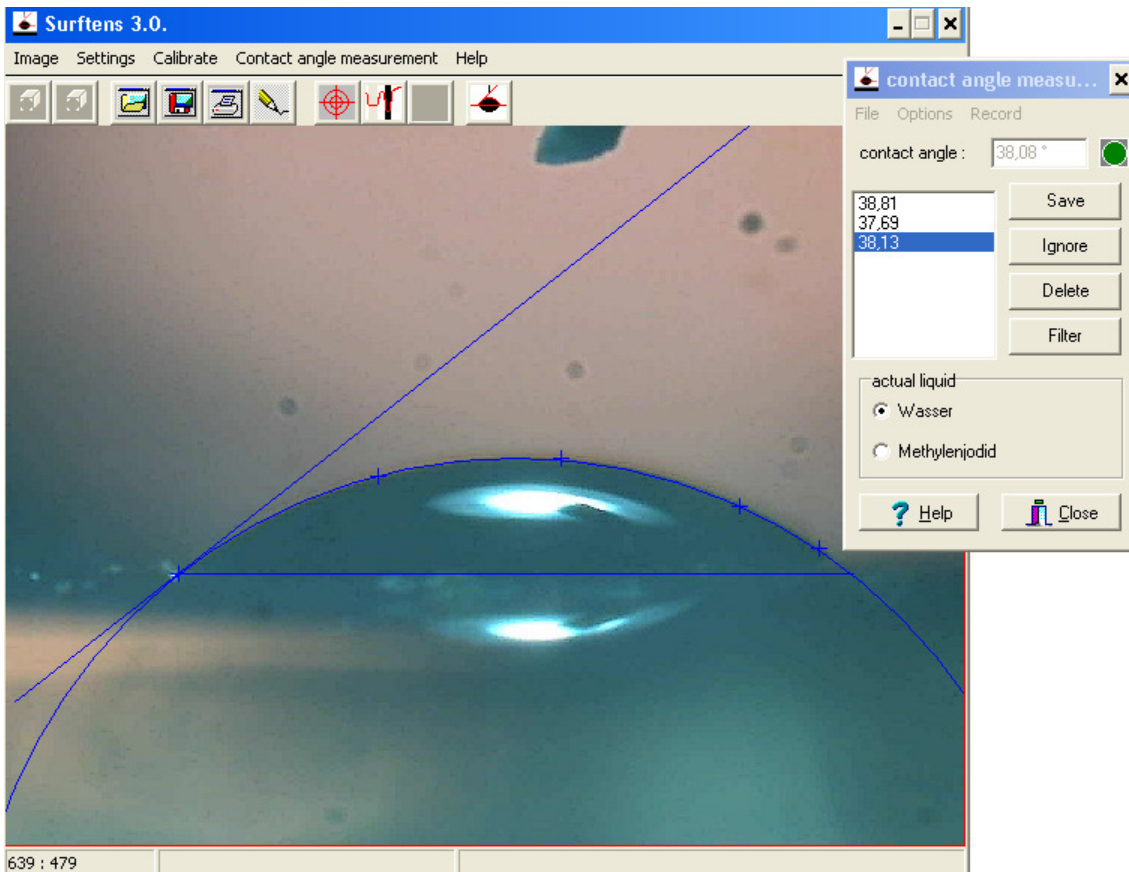


Fig. 5.21: Substrato de vidro recoberto via *dipcoating*, com nanopartículas de sílica superhidrofóbicas, e recoberto por um filme fino de aerogel de sílica via *dipcoating*, o valor encontrado para o ângulo de contato foi de 38°, o que caracterizou o filme resultante em uma superfície hidrofílica.

Para o filme de nanopartículas de sílica recobertos com um filme fino de aerogel de sílica recobertos por um filme fino de PTFE, via PVD, os valores de ângulo de contato foram em torno de 155°, e da histerese angular baixa, em torno de 2°, figura 5.22. Podemos verificar que a partir de uma superfície hidrofílica obtivemos uma superhidrofóbica, apenas diminuindo a energia de superfície ao adicionarmos o PTFE, e nanotexturizando a mesma pela deposição via PVD do PTFE.

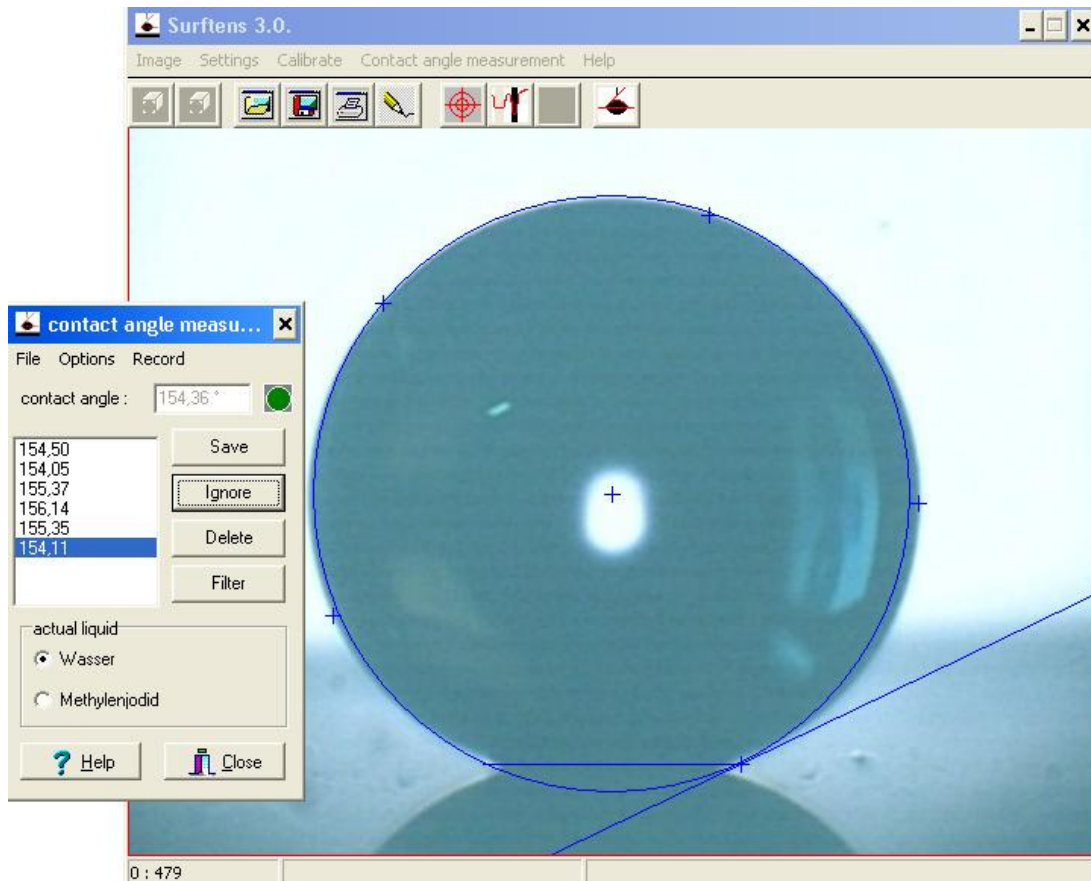


Fig. 5.22: Substrato de vidro recoberto via *dipcoating*, com nanopartículas de sílica superhidrofóbicas, recoberto por um filme fino de aerogel de sílica via *dipcoating*, e por uma camada fina de PTFE, via PVD. O valor encontrado para o ângulo de contato foi de 155°, o que caracterizou o filme resultante em uma superfície superhidrofóbica.

Devido ao baixo valor da histerese angular e ao alto ângulo de contato o filme apresenta propriedades de autolimpeza (*self-cleaning*), como é apresentado na figura 5.23.

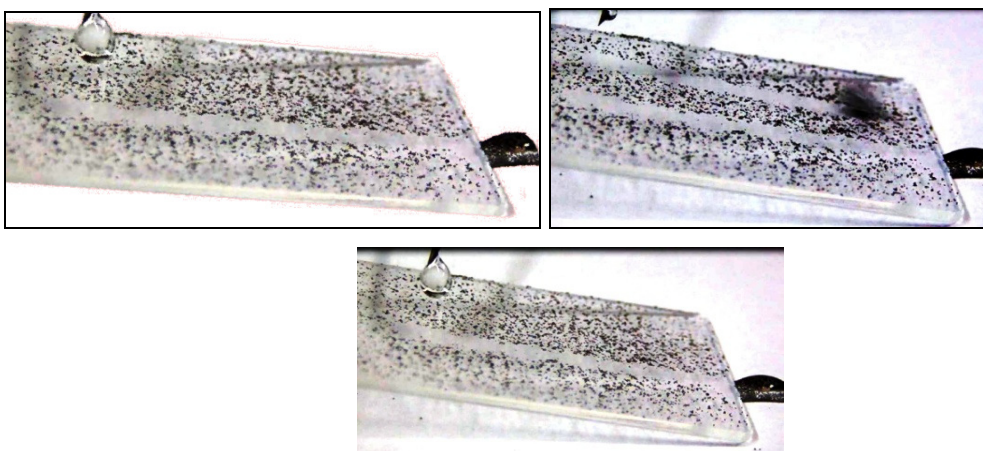


Fig. 5.23: Recobrimento referente à rota 3, composto pelas nanopartículas de sílica, aerogel de sílica e PTFE. O mesmo apresenta a propriedade de autolimpeza.

5.2.2 Índice de Refração e Transmitância Óptica

Neste subcapítulo serão apresentados os dados e resultados obtidos referentes aos filmes da rota 3, constituída pelas nanopartículas de sílica (Nps de sílica), aerogel e PTFE, respectivamente.

Mediu-se os valores dos índices de refração, utilizando a técnica de elipsometria, dos filmes de aerogel de sílica sendo de aproximadamente 1.28, para o aerogel menos poroso (com baixo volume de etanol), e de 1.22 para o aerogel mais poroso (produzido com alto volume de etanol).

De acordo com a literatura o índice de refração típico de um aerogel é em torno de 1.05 [60], dependendo de sua porosidade, aqui o aerogel sintetizado é dopado com um silano como discutido no capítulo 3, por este motivo obtemos um valor de índice mais alto, no entanto quando o aerogel apresenta uma porosidade mais alta, torna-se inviável a medida de índice de refração por elipsometria, devido ao baixo contraste dos valores entre ar e filme de aerogel.

Como já discutido no subcapítulo 5.1.2, o índice de refração do PTFE é de 1,35, no entanto nessa rota o filme de PTFE é tão fino, em torno de 55nm, de modo a interferir o menos possível ao conjunto da rota 3, pois nesse conjunto o filme que atua como um revestimento interferométrico é o filme de aerogel de sílica e as nanopartículas de sílica continuam atuando como um revestimento não homogêneo de índice gradual.

As medidas de transmitância foram realizadas para os filmes compostos de aerogel de sílica, Nps de sílica recobertas por aerogel de sílica, substrato de vidro e Nps de sílica recobertas por aerogel de sílica e PTFE. A figura 5.24 apresenta as curvas de transmitância em incidência normal para os filmes da rota 3 na região do visível.

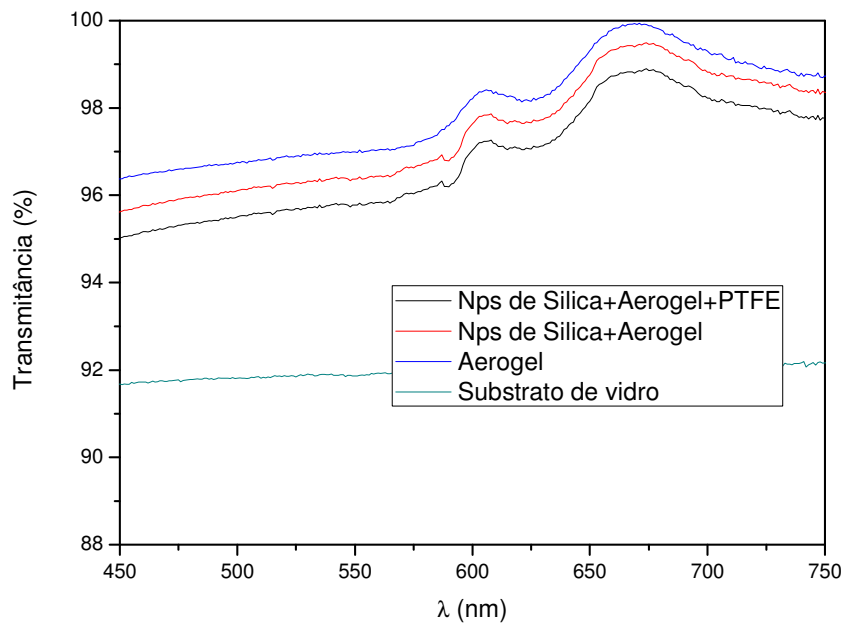


Fig. 5.24: Curvas de transmitância em incidência normal dos filmes da rota 3 para a região do visível.

Foram realizadas medidas em ângulo com luz polarizada, na figura 5.25 estão as curvas para a transmitância em polarização P, paralela ao plano de incidência do feixe, a um ângulo de 20° .

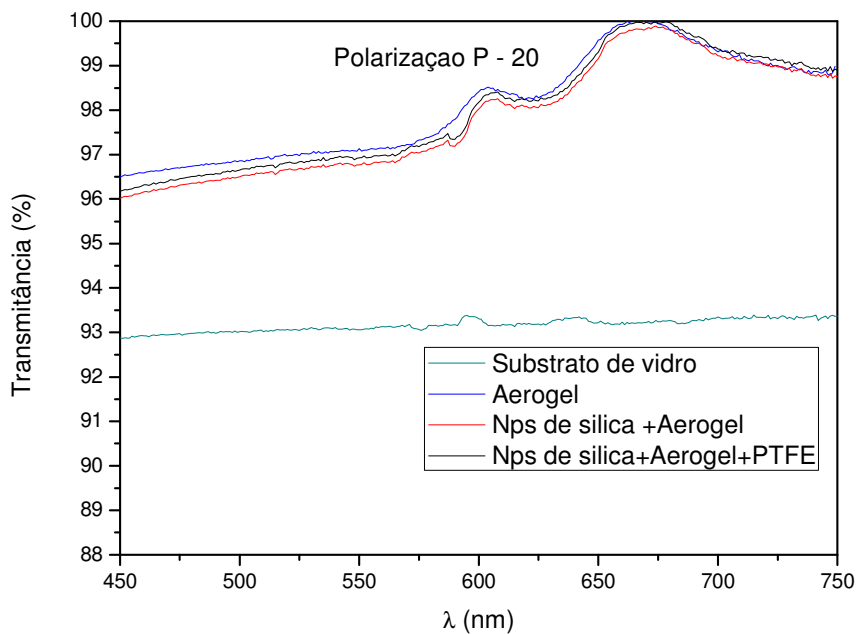


Fig. 5.25: Curvas de transmitância com polarização P, a um ângulo de incidência de 20° para a rota 3, na região do visível.

A figura 5.26 mostra as curvas de transmitância para a rota 3 com polarização S, perpendicular ao plano de incidência do feixe, a um ângulo de 20° .

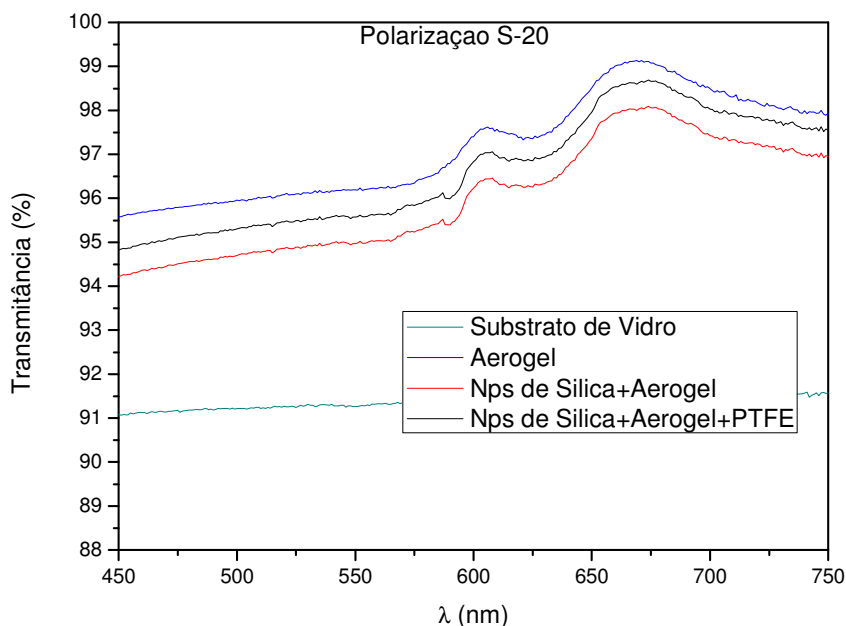


Fig. 5.26: Curvas de transmitância com polarização S a um ângulo de incidência de 20° para a rota 3, na região do visível.

Comparando as curvas de transmitância das figuras 5.25 e 5.26 com as da figura 5.24, observa-se que mesmo em ângulo e com luz polarizada a perda de transmitância é muito baixa, cerca de 1% para a região do visível. As figuras 5.24, 5.25 e 5.26 mostram que os filmes da rota 3 apresentaram altos valores de transmitância óptica, sendo de fato filmes com propriedades antirrefletoras para região do visível, no entanto a medida que o comprimento de onda diminui, abaixo de 650nm, percebe-se que a transmitância começa a diminuir, isso se deve possivelmente aos agregados micrométricos de nanopartículas de sílica que causam fenômenos de espalhamento.

No filme que contém o aerogel de sílica, como podemos observar nas figuras 5.24, 5.25 e 5.26, ocorre mesmo fenômeno de perda de transmitância óptica para comprimentos de onda menores que 650nm, o que de fato é esperado, pois um aerogel poroso, dependendo do tamanho de seus poros pode causar espalhamento de luz da mesma maneira que os agregados de nanopartículas de sílica.

A transmitância óptica pode ser diminuída não apenas por fenômenos de espalhamento de luz, mas também por fenômenos de absorção, como já discutido no capítulo 2, e como observado nas medidas de transmitância para as rotas 1 e 2 no subcapítulo 5.1.2 tivemos um comportamento semelhante de perda de transmitância na

região do visível para os filmes que contém as nanopartículas de sílica, por este motivo realizamos uma medida de absorção na região do visível para as nanopartículas de sílica, figura 5.27.

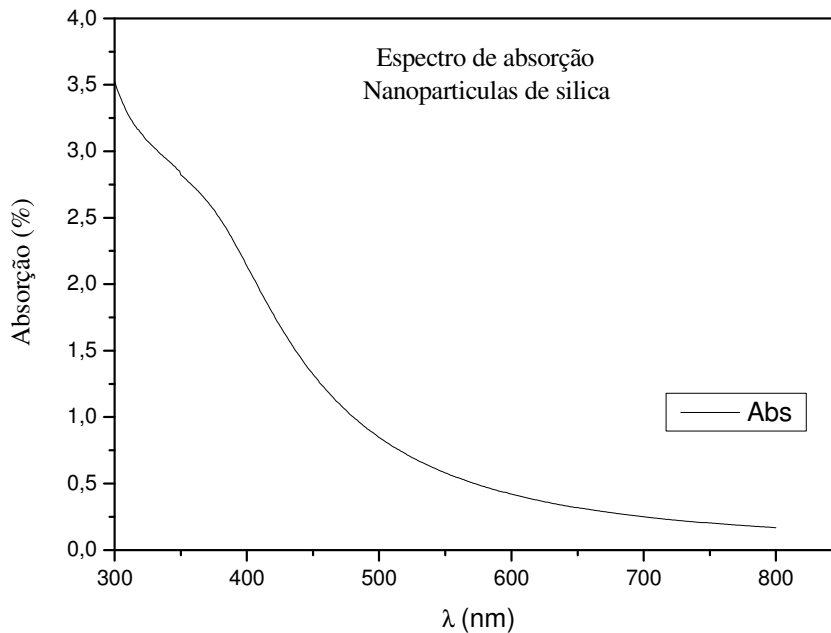


Fig. 5.27: Espectro de absorção das nanopartículas de sílica para região do visível.

O espectro de absorção das nanopartículas de sílica na região do visível mostra que as mesmas a partir do comprimento de onda de 600nm começam a absorver mais luz, chegando até a mais de 1% de absorção em 450nm, o que comprova que além do fenômeno de espalhamento devido aos agregados micrométricos, temos também efeitos de absorção para as nanopartículas de sílica.

Foram realizadas medidas de transmitância para a região do infravermelho, para incidência normal as curvas referentes a rota 3 estão apresentadas na figura 5.28, onde podemos observar que os valores de transmitância são bem altos. Nessa faixa de comprimento de onda o conjunto da rota 3 atua como um revestimento antirrefletor dentro do denominado “estado da arte” apresentando uma transmitância acima de 99,5% na faixa de comprimento de onda de 1600nm e 2100nm.

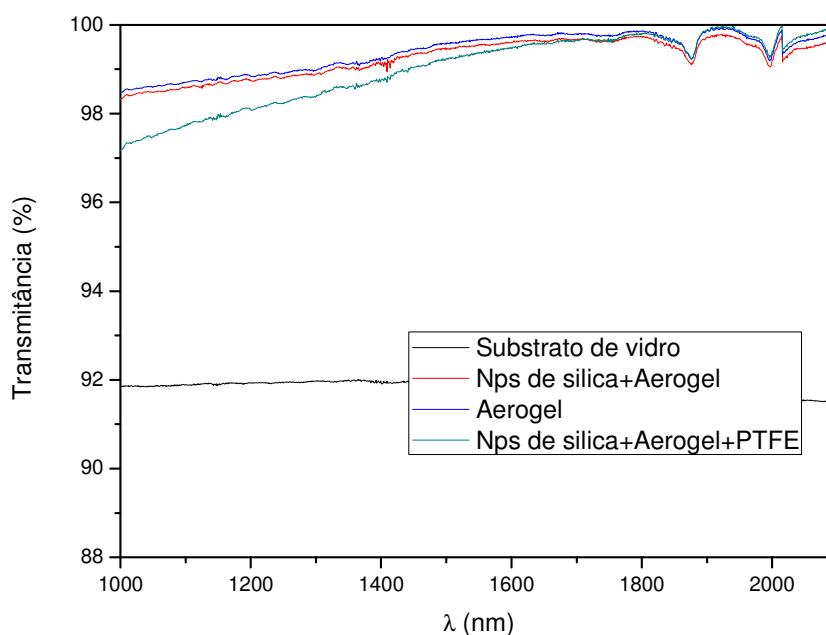


Fig. 5.28: Curvas de transmitância em incidência normal para a rota 3 na região do infravermelho.

As medidas de transmitância apresentadas na figura 5.28 mostram que os filmes são antirrefletores e apresentam uma transmitância bem maior que a do vidro nessa região do espectro, no entanto a medida que diminuimos o comprimento de onda a transmitância óptica diminui, mantendo-se acima da transmitância do substrato de vidro com mais de 4%, o que já é significativo para algumas aplicações.

A figura 5.29 apresenta as curvas de transmitância para polarização P a um ângulo de incidência de 20°, onde é possível observar o comportamento antirrefletor dos filmes da rota 3, da mesma maneira que na figura 5.28.

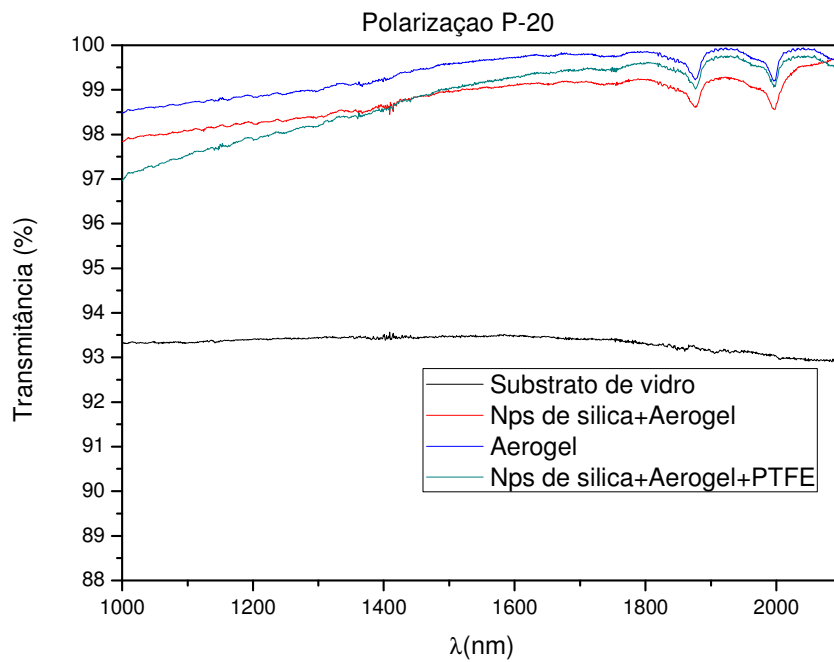


Fig. 5.29: Curvas de transmitância com polarização P a um ângulo de incidência de 20° para a rota 3, na região do infravermelho.

Foram realizadas medidas de transmitância com polarização S a um ângulo de 20° para a região do infravermelho, as curvas obtidas estão apresentadas na figura 5.30.

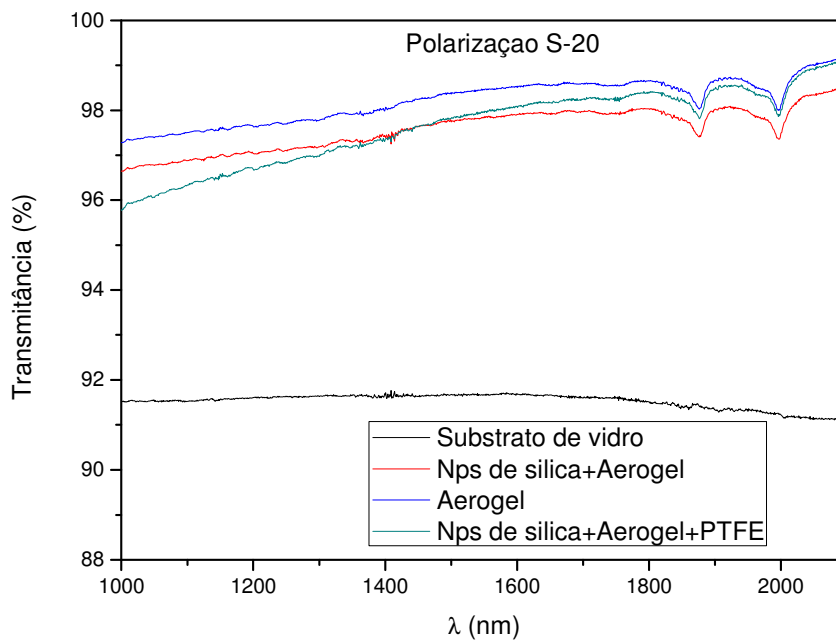


Fig. 5.30: Curvas de transmitância com polarização S a um ângulo de incidência de 20° para a rota 3, na região do infravermelho.

As curvas de transmitância com luz polarizada na região do infravermelho, figuras 5.29 e 5.30, apresentaram uma perda de menos de 2% na transmitância óptica quando comparada com as curvas de incidência normal, figura 5.28, o que mostra que os filmes obtidos são de boa qualidade, em termos de transmitância óptica, não apenas para incidência normal, mas sim para altos ângulos de incidência e com luz polarizada.

As medidas de transmitância óptica para os filmes da rota 3 apresentaram um grande avanço em termos da obtenção de revestimentos antirrefletores com propriedades autolimpantes em substratos de vidro. Os filmes possuem propriedades antirrefletoras, que para algumas faixa de comprimento de onda apresentam refletividade menor que 1%, apresentando uma transmitância óptica acima de 99%, e uma baixa perda de transmitância com luz polarizada em altos ângulos de incidência do feixe, menos de 2%.

5.2.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras da rota 3 foram submetidas a caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o objetivo de observar as características dos filmes compostos por nanopartículas de sílica, aerogel e PTFE. A figura 5.31 mostra uma imagem de MEV de um filme da rota 3, onde é possível observar os aglomerados micrométricos formados pelas nanopartículas de sílica, e sobre eles uma nanotexturização devido aos recobrimentos de aerogel e PTFE.

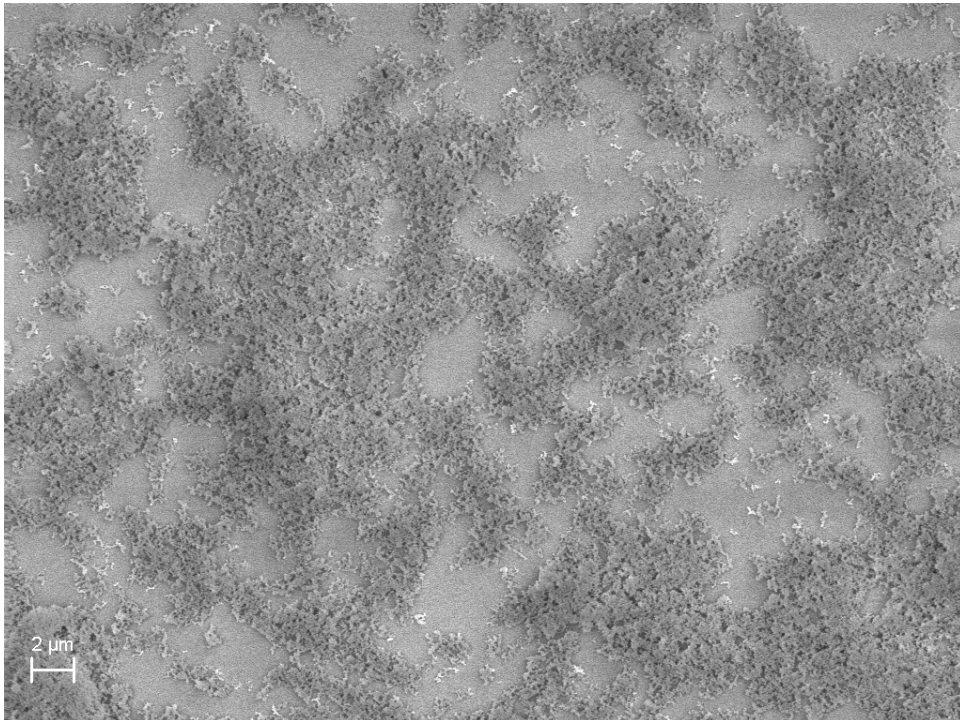


Fig. 5.31: Imagem de MEV referente a rota 3, composto pelas nanopartículas de sílica, aerogel de sílica e PTFE, onde observa-se os aglomerados micrométricos de nanopartículas recobertos por uma nanotexturização devida as camadas de aerogel e PTFE.

Na figura 5.31 é possível observar que os aglomerados de nanopartículas de sílica são de ordem micrométrica de modo a se comportarem como um revestimento de índice gradual, ou seja, um filme não homogêneo, recoberto por dois filmes homogêneos, que além de fornecer uma nanotexturização, que contribui com a superhidrofobicidade da superfície, aumenta a transmitância óptica por agir como um revestimento interferométrico. A imagem de MEV apresentada na figura 3.32 mostra em uma escala nanométrica a nanotexturização formada pelos filmes de aerogel e PTFE depositados sobre as nanopartículas de sílica.

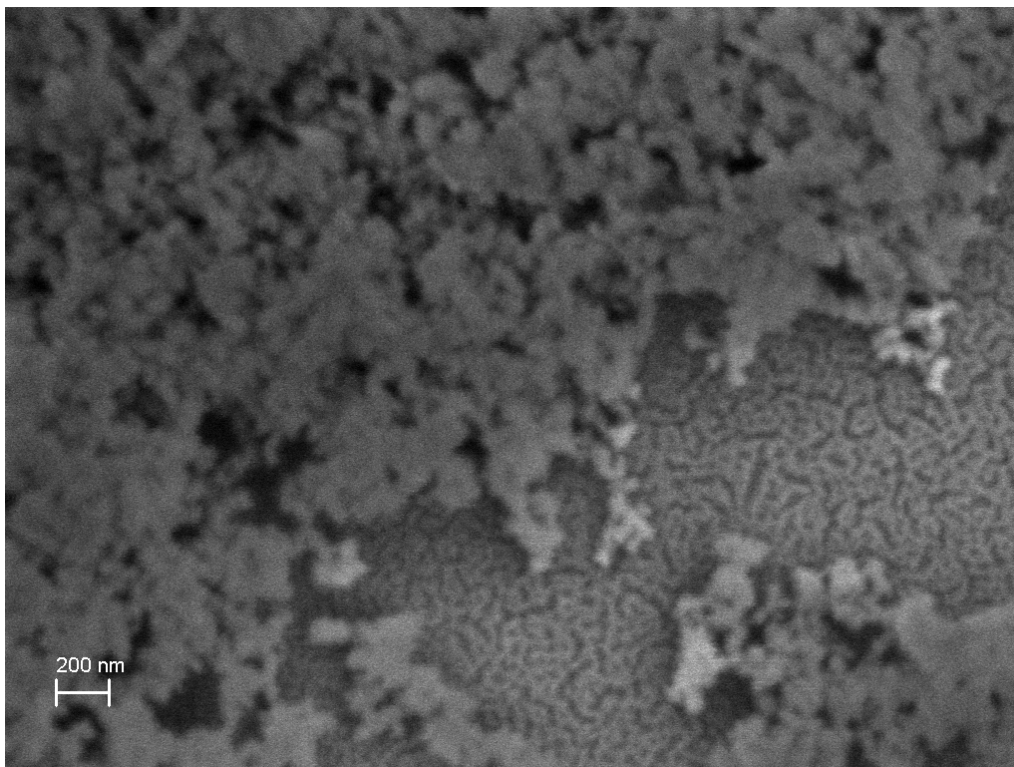


Fig. 5.32: Imagem de MEV referente a rota 3, composto pelas nanopartículas de sílica, aerogel de sílica e PTFE, onde observa-se a nanotexturização formada após a deposição dos filmes de aerogel e PTFE sobre os aglomerados micrométricos das nanopartículas.

Comparando a figura 5.32 com a figura 5.12 é possível observar que as nanopartículas de sílica em 5.32 estão agora recobertas por camadas de filme que contribuiram com a nanotexturização e nos lugares onde antes havia apenas o substrato, como pode ser observado na figura 5.11, agora há recobrimentos de aerogel e PTFE apresentando a formação de nanoestruturas em forma de “vilosidades”, como mostra a figura 5.33.

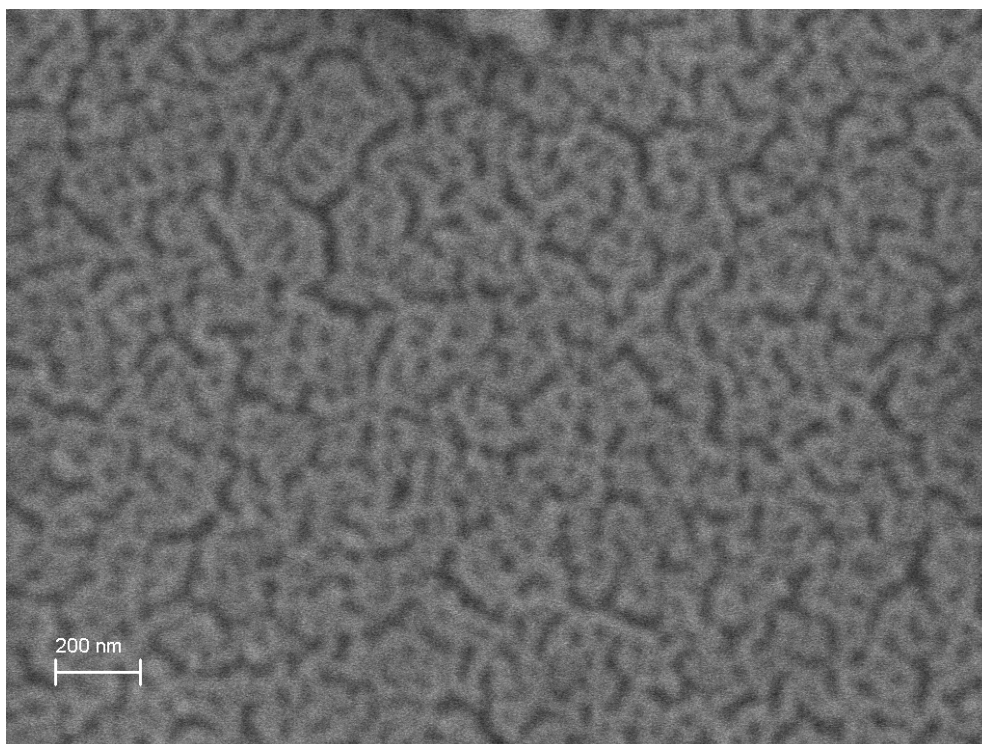


Fig. 5.33: Imagem de MEV referente a rota 3, onde observa-se a nanotexturização em forma de “cobrinhas” obtida após a deposição dos filmes de aerogel e PTFE sobre o filme de nanopartículas sílica.

Essa nanoestruturação em forma de “vilosidades” já foi observada para filmes finos de PTFE depositados via PVD, como apresentado nas imagens de AFM das figuras 5.15 e 5.16.

No caso da figura 5.33, a imagem de MEV refere-se ao filme da rota 3 completo, há a mesma nanoestruturação para o filme de PTFE depositado em substrato de vidro e o depositado sobre as nanopartículas de sílica recobertas com aerogel e essa nanoestruturação contribui para a superhidrofobicidade dinâmica dos filmes da rota 3.

Nas figuras 5.32 e 5.33 observa-se uma baixa qualidade de imagem devido a dificuldade de focalização da amostra, pois a mesma tende a ser destruída pela medida de MEV, quando utiliza-se medidas de escalas muito baixas, esse fenômeno ocorre devido ao fato do PTFE ser um material polimérico e estar em uma câmara submetida a vácuo (pois como pode ser observado na deposição do polímero via PVD, a baixas temperaturas, 40°C , em câmara de vácuo é possível evaporá-lo).

Nas figuras 5.31 à 5.33 pode ser observado uma topologia em multiescala sendo que o efeito dessa topologia é observado nas caracterizações de ângulo de contato apresentadas onde é possível verificar que as mesmas apresentam diferentes ângulos de

contato para diferentes etapas de deposição. Como consta na literatura para um filme de PTFE sobre substrato liso e plano o mesmo apresenta um ângulo de contato de 108° [59].

5.2.4 Caracterização por Microscopia de Força Atômica

Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) foram realizadas para os filmes da rota 3 com o objetivo de caracterizar as nanoestruturas, medir rugosidades das superfícies e assim fazer uma análise mais quantitativa da estruturação formada por vários níveis de escalas: micro e nanométricas.

A figura 5.34 mostra uma imagem de AFM de um filme da rota 3 completo (nanopartículas de sílica, aerogel e PTFE), onde é possível observar a micro e nano texturização do filme.

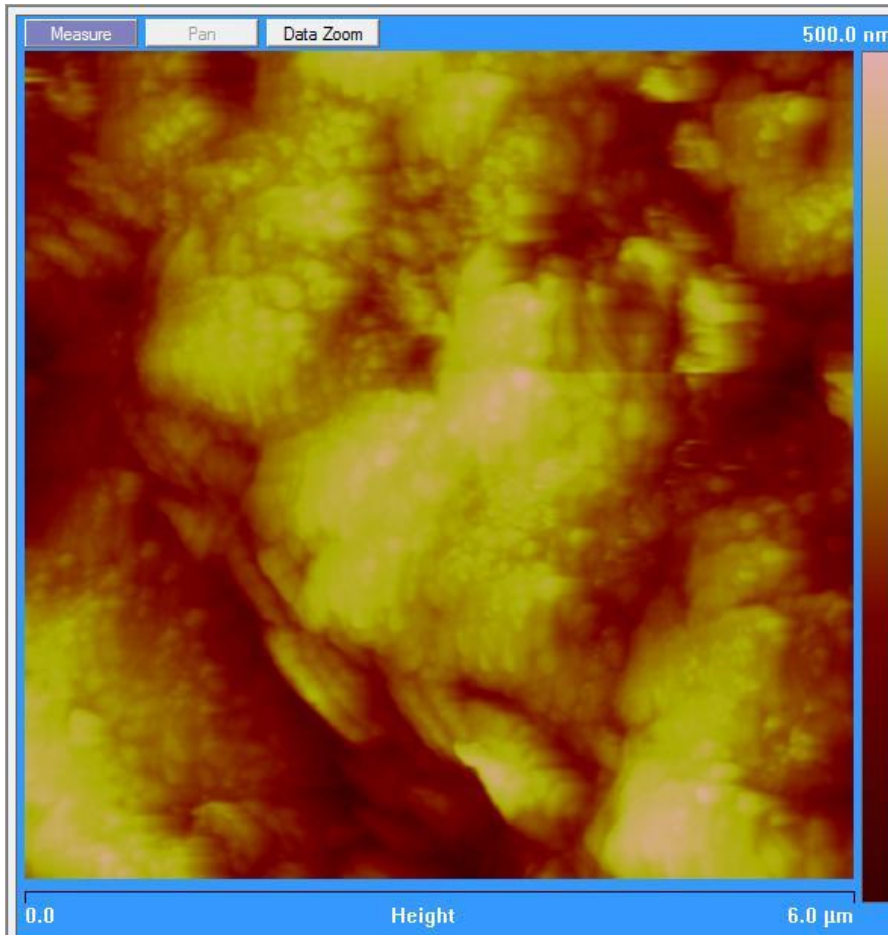


Fig. 5.34: Imagem de AFM referente a rota 3, onde observa-se a microtexturização devido aos agregados de nanopartículas e a nanotexturização obtida após a deposição dos filmes de aerogel e PTFE sobre o filme de nanopartículas sílica.

Na figura 5.34 é possível observar em escala micrométrica a existência dos agregados que apresentam uma altura máxima aproximadamente de 500nm, regiões baixas e uma nanoestruturação em torno dos agregados, devido ao fato das nanopartículas estarem recobertas com aerogel e PTFE. Os agregados formam coletivamente uma estrutura semelhante a revestimentos de índice gradual, ou seja, um filme não homogêneo, como é possível visualizar na figura 5.35.

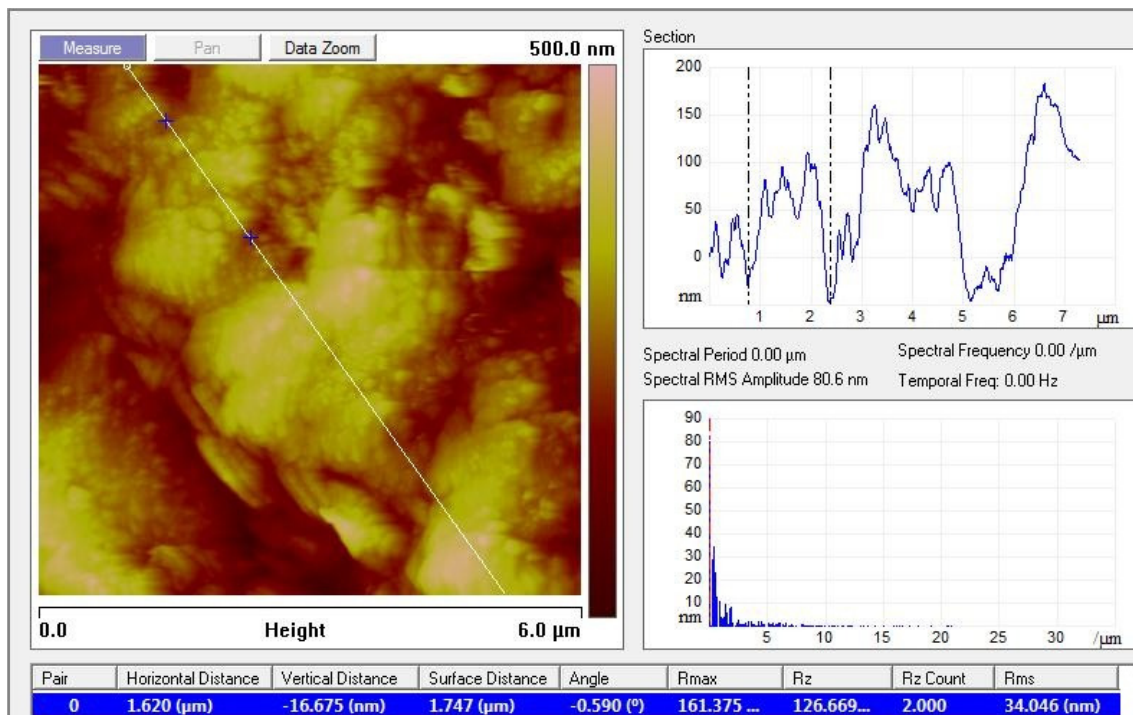


Fig. 5.35: Análise de uma seção reta sobre a imagem de AFM referente a rota 3, onde observa-se a organização dos aglomerados micrométricos na superfície.

A organização dos aglomerados micrométricos, como é possível observar na figura 5.35, forma uma estrutura semelhante de um revestimento de índice gradual, de modo que o índice de refração vai aumentando gradualmente à medida que nos aproximamos do substrato. Essa estrutura também pode ser observada numa imagem em 3D, como mostra a figura 5.36.

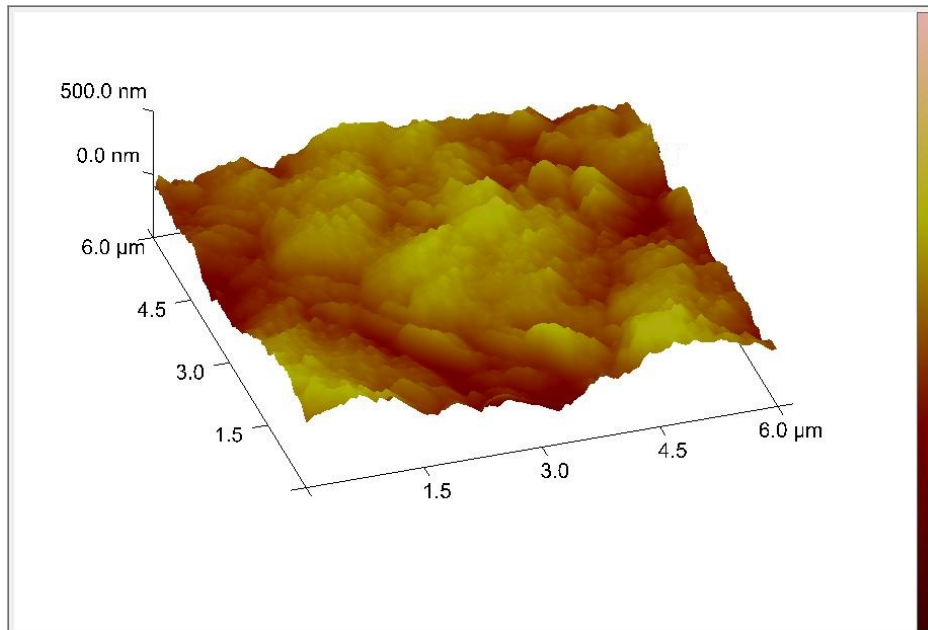


Fig. 5.36: Imagem de AFM em 3D referente a rota 3, onde observa-se uma estrutura de filme não homogêneo semelhante a estruturas para obtenção de índice de refração gradual.

Foram analisadas imagens de áreas menores, onde é possível observar as nanopartículas de sílica recobertas com aerogel e as “nanovilosidades” devido a deposição de PTFE via PVD na figura 5.37.

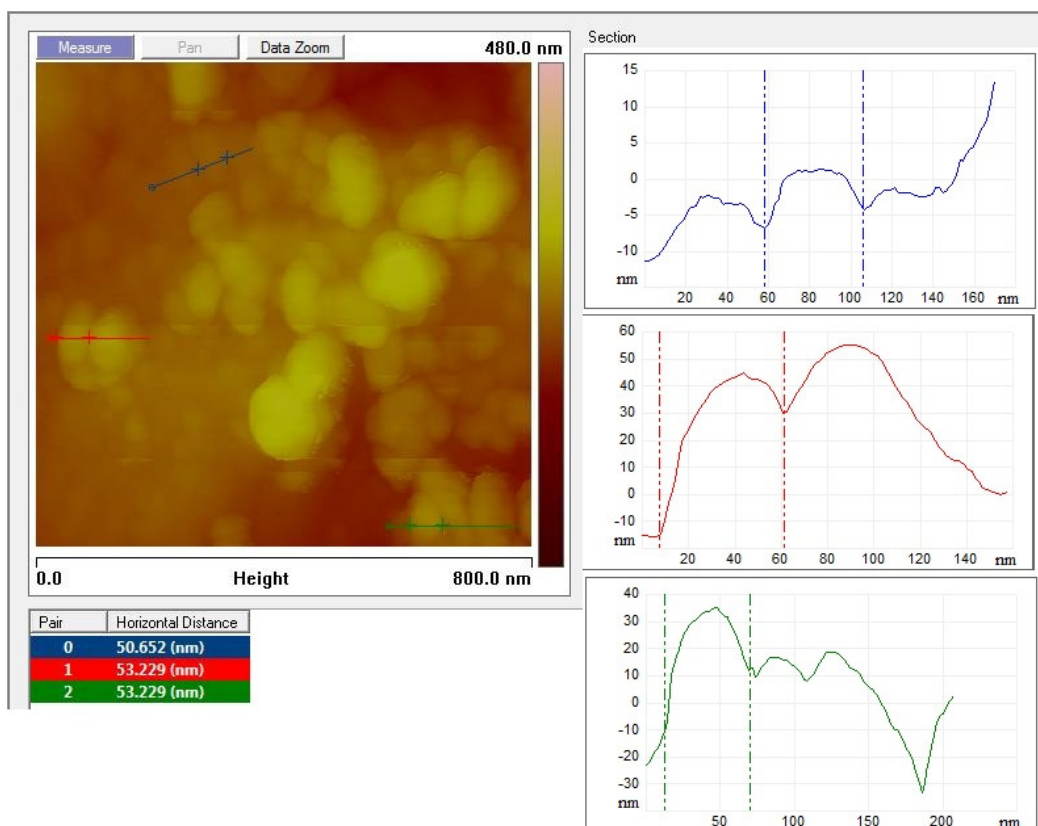


Fig. 5.37: Imagem de AFM com análise em 3 seções: 0, linha azul, com nanoestruturas do PTFE de diâmetro igual a 50,65 nm; 1, linha vermelha, diâmetro de 53,22nm; e 2, linha verde, diâmetro de 53,22nm.

Como já estudado e apresentado no subcapítulo 5.1.4, na figura 5.15, as nanoestruturas de PTFE em forma de “vilosidades” possuem um diâmetro de aproximadamente 50nm quando depositadas em um substrato de vidro, na figura 5.37 é possível verificar a formação dessas mesmas nanoestruturas sobre os filmes de nanopartículas de sílica e aerogel.

As nanopartículas de sílica recobertas com PTFE e aerogel apresentam um diâmetro aproximado de 150nm, como é possível observar na figura 5.38, como já observado na imagem de MEV, figura, as nanopartículas de sílica possuem um diâmetro de aproximadamente 50nm, logo aqui recobertas pelas camadas de aerogel e PTFE algumas mantêm a forma esférica, mas com um tamanho diferenciado.

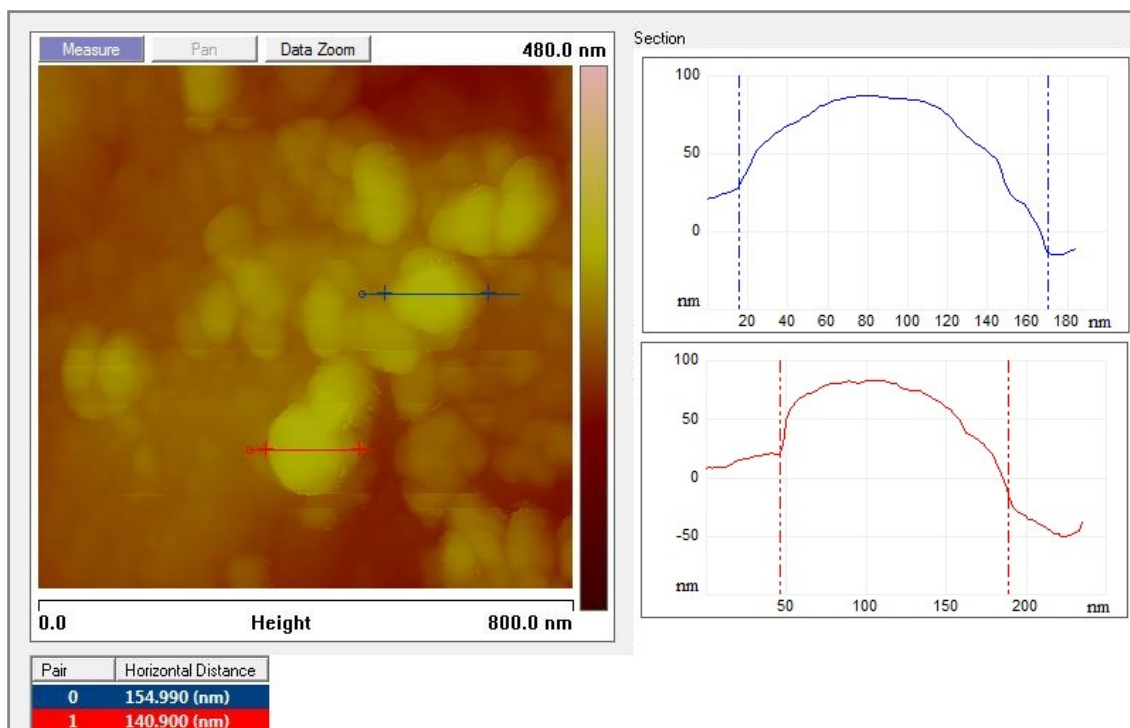


Fig. 5.38: Imagem de AFM com análise em 2 seções: 0, linha azul, com nanopartículas de sílica com diâmetro igual a 154,99nm; 1, linha vermelha, diâmetro igual a 140,90nm, onde nessas medidas deve-se considerar efeitos de convolução da ponta (que aumentam o tamanho das partículas) e o fato das mesmas estarem recobertas por aerogel e PTFE.

Nas figuras 5,37 e 5.38, pudemos caracterizar as deposições da rota 3, onde é possível verificar que em cima das nanopartículas a existência das nanoestruturas de PTFE, sendo as mesmas diferentes das apresentadas na imagem da figura 5.15, que refere-se a deposição do PTFE em substrato de vidro, isso provavelmente ocorre devido a estrutura em multiescala proveniente da combinação dos aglomerados de nanopartículas de sílica,

aerogel e PTFE, e também a fatores de medições, pois o AFM faz uma medida de superfície de modo que quando possuímos contrastes significativos de escalas nas estruturas acabamos por não definir todas com boa qualidade numa mesma imagem.

Medidas de rugosidade foram realizadas para os filmes da rota 3 e os resultados estão apresentados nas figuras 5.39, 5.40 e 5.41.

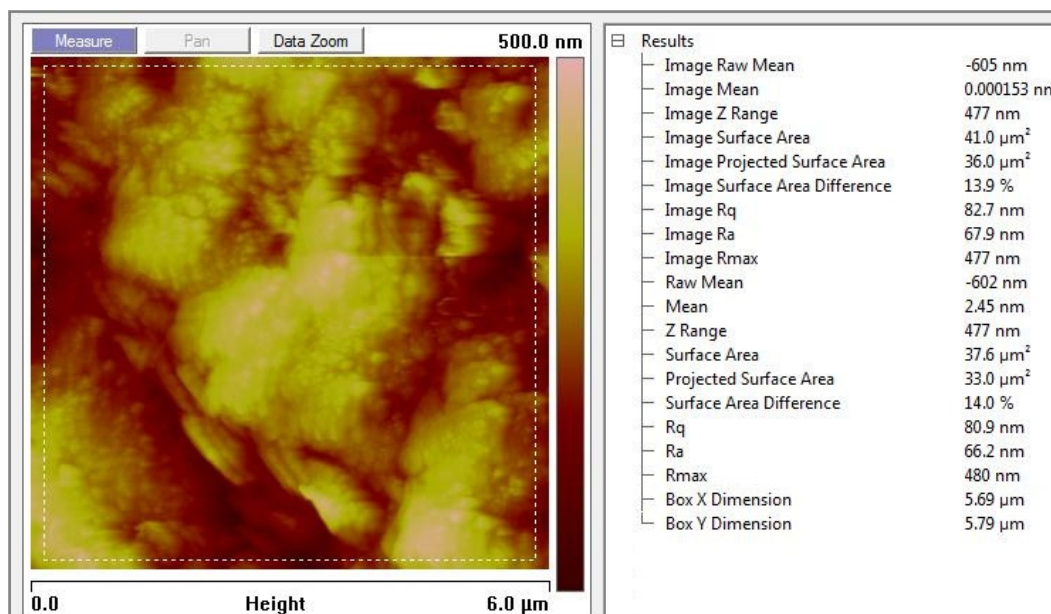


Fig. 5.39: Medida de rugosidade de uma área de $37,6\mu\text{m}$ do filme da rota 3, composto por nanopartículas de sílica, aerogel e PTFE.

A figura 5.39 apresenta de um modo geral a rugosidade do filme resultante da rota 3, onde o valor de RMS obtido foi de $0,81\mu\text{m}$, que é aparentemente uma rugosidade a nível micrométrico e portanto caracteriza a existência dos aglomerados micrométricos no filme.

A rugosidade no topo desses aglomerados apresentou-se em nível nanométrico onde os valores obtidos de RMS foram de $58,5\text{ nm}$ e $32,6\text{ nm}$ apresentados respectivamente pelas figuras 5.40 e 5.41.

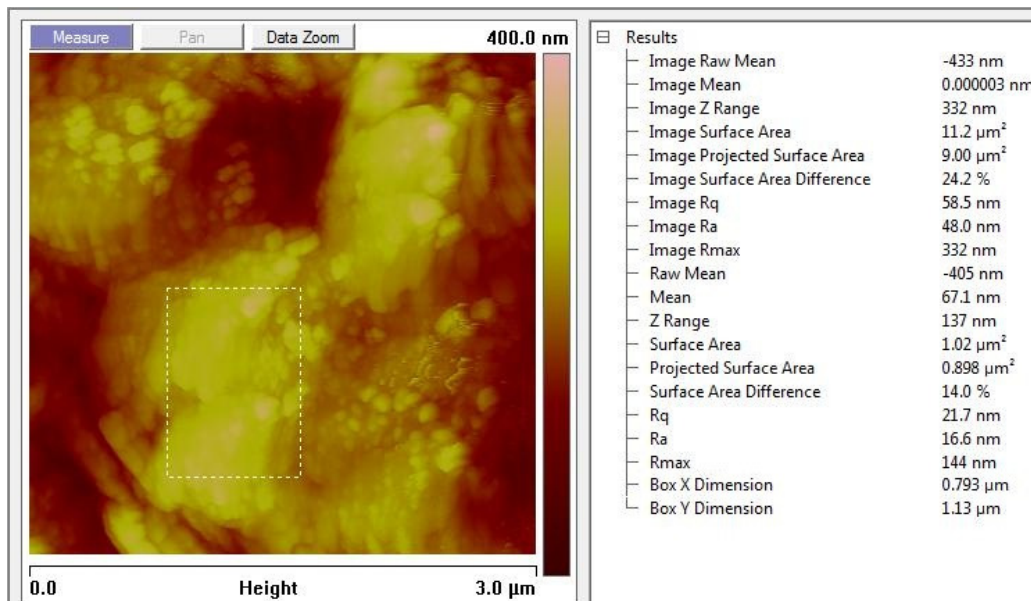


Fig. 5.40: Medida de rugosidade de uma área de 1,02μm do topo de um aglomerado do filme da rota 3, composto por nanopartículas de sílica, aerogel e PTFE.

Como considerado anteriormente e verificado pelas caracterizações de MEV apresentadas nas figuras 5.31 e 5.32, o filme da rota 3 apresenta uma combinação de micro e nanotexturização, devidos aos aglomerados micrométricos das nanopartículas de sílica e as nanoestruturações devidas ao aerogel e o PTFE. Na figura 5.40 tem-se a rugosidade de dois topos adjacentes de aglomerados micrométricos e ainda assim a rugosidade de RMS apresentada caracteriza-se como nanométrica, enquanto que na figura 5.41 tem-se a rugosidade característica de um único pico sendo a mesma uma rugosidade em escala nanométrica.

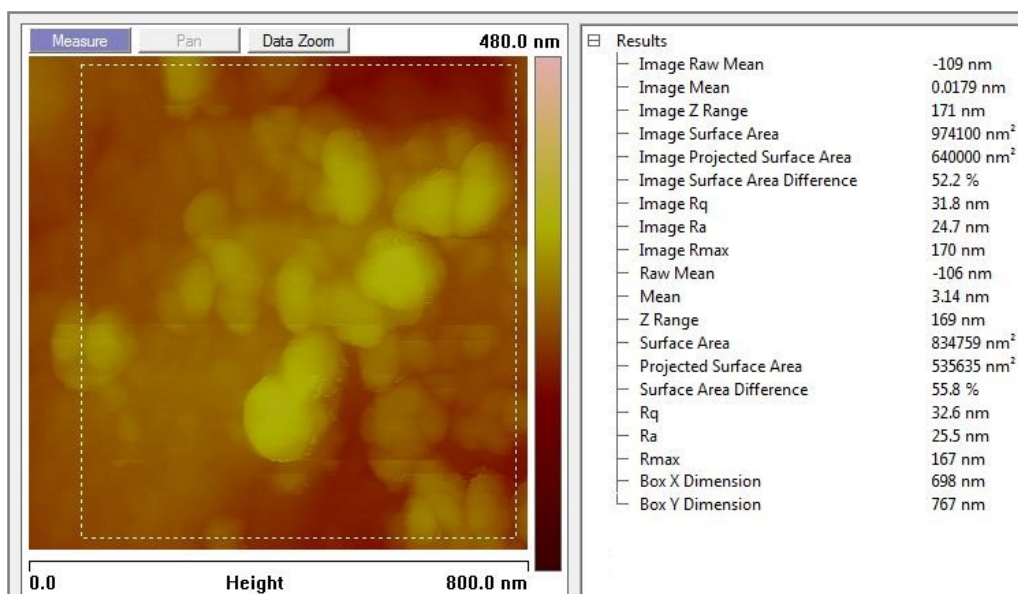


Fig. 5.41: Medida de rugosidade de uma área de 1,02μm do topo de um aglomerado do filme da rota 3, composto por nanopartículas de sílica, aerogel e PTFE.

As caracterizações de AFM para os filmes da rota 3 mostraram-se importantes, pois a partir das mesmas é possível observar que os filmes da rota 3 apresentam simultaneamente uma estrutura similar a de um revestimento de índice gradual e uma nanoestruturação. As imagens de AFM caracterizam que estes filmes são filmes em multiescala (micro e nanométrica), o que contribuiu para a obtenção do alto valor de ângulo de contato e baixa histerese angular.

5.3 Medidas de Adesão dos Filmes

Para os filmes da rota 1 e 2 não foram realizadas medidas de adesão, pois os mesmos não possuem boa adesão ao substrato sendo facilmente removidos por um algodão. Os filmes da rota 3 apresentaram uma melhor adesão ao substrato, possivelmente devido a funcionalização do substrato e do aerogel de sílica ligar-se mais facilmente com o substrato de vidro, e como o mesmo apresenta hidroxilas favoreceu a aderência do filme de PTFE.

As medidas de adesão realizadas para o filme da rota 3 foram pelas técnicas “teste da gota” e “teste da fita adesiva”. No “teste gota” utilizou-se água destilada onde, cerca de 1200 gotículas de água com volume de 90 μL foram gotejadas a uma altura de 35 cm acima da amostra. Depois disso, o ângulo de contato da água foi medido na amostra e o resultado obtido fora o mesmo do ângulo de contato medido antes da realização do teste igual a 159°.

O filme foi submetido ao “teste da fita adesiva” e neste teste o mesmo foi removido do substrato, o que mostra que ainda não alcançamos uma boa aderência do conjunto ao substrato, sendo possivelmente necessário um filme entre o conjunto e o substrato para melhorar a adesão do mesmo.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho, desenvolvemos filmes que apresentam simultaneamente propriedades ópticas antirefletoras e superhidrofobicidade associada à autolimpeza. Para tanto, iniciamos um estudo constituído por três rotas distintas.

Após estudos e caracterizações dessas três rotas, concluímos que a rota 1, composta apenas de nanopartículas de sílica, apesar do alto ângulo de contato (161°), apresentou alto valor de histerese angular e baixa transmitância óptica. Já rota 2, composta por nanopartículas de sílica e PTFE, apresentou propriedades superhidrofóbicas devido ao elevado ângulo de contato (167°) e uma baixa histerese angular ($< 10^\circ$); no entanto, a transmitância óptica chegou no máximo a 96% para a região do visível e do infravermelho.

Os filmes da rota 3, compostos por nanopartículas de sílica, PTFE e aerogel, apresentaram propriedade autolimpante devido à baixa histerese angular (5°) e ao alto ângulo de contato (155°). Aliando as propriedades superhidrofóbicas, os filmes da rota 3 apresentaram alta transmitância óptica para a região do visível (99%) e do infravermelho (99,9%), sendo dessa forma um revestimento anti-refletor ao nível do estado-da-arte.

Concluímos que a obtenção simultânea de filmes antirrefletores e superhidrofóbicos, com propriedades autolimpantes, em substratos de vidros, para incidência normal e oblíqua, é possível para uma larga escala do espectro visível-infravermelho próximo, através dos procedimentos investigados na rota 3.

Apresentamos, como principal diferencial deste trabalho, a obtenção simultânea de superhidrofobicidade dinâmica e antirreflexão em largo espectro por técnicas simples e de baixo custo, em contraste com resultados anteriores na região do infravermelho por técnicas de litografia.

Como perspectivas e continuação desse trabalho, além de conclusão da redação da patente com os resultados obtidos, indicamos a busca por antirreflexão para toda região do visível e por uma melhor aderência dos filmes ao vidro.

Apêndice I

Revestimentos de Índice Gradual, Modelo da Refletância em função da variação do índice de refração

Para um revestimento não homogêneo pode-se considerar que o índice de refração muda exponencialmente ao longo da direção z [39], ou seja:

$$n'_2 = n_2 \exp(\bar{a}z) \quad (19)$$

Onde n'_2 e n_2 são índices de refração do revestimento, sendo $n'_2 < n_2$, \bar{a} é uma constante. Assim supondo que os vetores campo elétrico e magnético (\mathbf{E} e \mathbf{H}) são dados, respectivamente, por:

$$\begin{aligned} E &= u(z) \exp(i\omega t) \\ H &= v(z) \exp(i\omega t) \end{aligned} \quad (20)$$

Desconsiderando os efeitos de absorção e condutividade elétrica, tomando a permissividade elétrica igual a 1 e supondo o feixe de luz incidente no meio como sendo linearmente polarizado e a direção do feixe sendo sempre a mesma, tem-se como soluções para a equação de onda [39]:

$$\begin{aligned} u &= AJ_0 \left[\frac{a_2}{a} \exp(\bar{a}z) \right] + BY_0 \left[\frac{a_2}{a} \exp(\bar{a}z) \right] \\ v &= -i \frac{c}{\omega} a_2 \exp(\bar{a}z) \left\{ AJ_1 \left[\frac{a_2}{a} \exp(\bar{a}z) \right] + BY_1 \left[\frac{a_2}{a} \exp(\bar{a}z) \right] \right\} \end{aligned} \quad (21)$$

Nas soluções apresentadas em (21) temos que:

$$a_2 = \frac{n_2 \omega}{c} = \frac{4\pi n_2}{\lambda_0}$$

A e B são constantes de integração e J_0, J_1 e Y_0, Y_1 são as funções de Bessel de primeira e segunda ordem, respectivamente.

Assim substituindo as soluções da equação de onda (21) nas relações (20), tem-se:

$$\begin{aligned} E &= \left\{ AJ_0 \left[\frac{a_2}{a} \exp(\bar{a}z) \right] + BY_0 \left[\frac{a_2}{a} \exp(\bar{a}z) \right] \right\} \exp(i\omega t) \\ H &= -i \frac{\lambda_0}{4\pi} a_2 \exp(\bar{a}z) \left\{ AJ_1 \left[\frac{a_2}{a} \exp(\bar{a}z) \right] + BY_1 \left[\frac{a_2}{a} \exp(\bar{a}z) \right] \right\} \exp(i\omega t) \end{aligned} \quad (22)$$

A partir de (22) é possível calcular os campos elétrico e magnético utilizando as condições em $z=0$ e $z=d$, onde d é a espessura geométrica do recobrimento, dessa forma para $z=0$ tem-se:

$$\begin{aligned} E_0 &= \{AJ_0(\alpha) + BY_0(\alpha)\} \exp(i\omega t) \\ H_0 &= \left\{ -i \frac{\lambda_0}{4\pi} a_2 [AJ_1(\alpha) + BY_1(\alpha)] \right\} \exp(i\omega t) \end{aligned} \quad (23)$$

$$\text{Com } \alpha = \frac{a_2}{a} = \frac{4\pi n_2}{\ln(n_2/n_1)} \frac{d}{\lambda_0}.$$

Calculando agora para $z=d$, tem-se:

$$\begin{aligned} E_1 &= \{AJ_0(\beta) + BY_0(\beta)\} \exp(i\omega t) \\ H_1 &= \left\{ -i \frac{\lambda_0}{4\pi} a_2 \exp(\bar{a}d) [AJ_1(\beta) + BY_1(\beta)] \right\} \exp(i\omega t) \end{aligned} \quad (24)$$

$$\text{Com } \beta = \frac{a_2}{a} \exp(\bar{a}d) = \frac{4\pi n_2}{\ln(n_2/n_1)} \frac{d}{\lambda_0}.$$

Combinando as equações (23) e (24) para obter E_0 e H_0 como função de E_1 e H_1 obtém-se:

$$E_0 = \frac{2\pi^2}{\ln(n_2'/n_2)} \frac{d}{\lambda_0} \left\{ n_2' [Y_0(\alpha)J_1(\beta) - J_0(\alpha)Y_1(\beta)]E_1 + i[J_0(\alpha)Y_0(\beta) - Y_0(\alpha)J_0(\beta)]H_1 \right\}$$

$$H_0 = \frac{2n_2\pi^2}{\ln(n_2'/n_2)} \frac{d}{\lambda_0} \left\{ in_2' [J_1(\alpha)Y_1(\beta) - Y_1(\alpha)J_1(\beta)]E_1 + [J_1(\alpha)Y_0(\beta) - Y_1(\alpha)J_0(\beta)]H_1 \right\}$$

A equação acima pode ser escrita na forma matricial:

$$\begin{pmatrix} E_0 \\ H_0 \end{pmatrix} = \frac{2\pi^2}{\ln(n_2'/n_2)} \frac{d}{\lambda_0} \begin{pmatrix} n_2'T & -iP \\ in_2n_2'Q & -n_2S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ H_1 \end{pmatrix} \quad (25)$$

Onde:

$$P = J_0(\beta)Y_0(\alpha) - Y_0(\beta)J_0(\alpha)$$

$$Q = J_1(\alpha)Y_1(\beta) - J_1(\beta)Y_1(\alpha)$$

$$T = J_1(\beta)Y_0(\alpha) - J_0(\alpha)Y_1(\beta)$$

$$S = J_0(\beta)Y_1(\alpha) - J_1(\alpha)Y_0(\beta)$$

Assim podemos escrever a matriz que representa um recobrimento não homogêneo no qual o índice de refração varia exponencialmente com a espessura do filme igual a:

$$\bar{M} = \frac{\pi\alpha}{2} \begin{pmatrix} \frac{n_2'}{n_2}T & -\frac{i}{n_2}P \\ in_2'Q & -S \end{pmatrix} \quad (26)$$

A matriz (27) refere-se à dependência do índice de refração com o eixo z de acordo com a equação (20), no entanto para o caso em que:

$$n_2 = n_2' \exp(-\tilde{a}z) \quad (27)$$

Com $n_2 < n_2'$ e $\bar{a} = \tilde{a}$, obtém-se, desenvolvendo os mesmos procedimentos de cálculo acima, a matriz:

$$\tilde{M} = \frac{\pi\alpha}{2} \begin{pmatrix} -S & -\frac{i}{n_2}P \\ in_2Q & \frac{n_2}{n_2}T \end{pmatrix} \quad (28)$$

Conhecendo o comportamento do filme com relação a seu índice de refração ao longo do eixo z, vamos agora mostrar a relação da refletância com o índice de refração desse filme não homogêneo. Sabemos que para um filme homogêneo, no qual efeitos de absorção podem ser desconsiderados, a matriz quadrada que o descreve é dada por:

$$\begin{pmatrix} \cos\phi & i\operatorname{sen}\frac{\phi}{n} \\ i\operatorname{sen}\phi & \cos\phi \end{pmatrix} \quad (29)$$

Onde $\phi = 2\pi n \left(\frac{d_0}{\lambda} \right)$, sendo n o índice de refração do filme, λ é o comprimento de onda e $d_0 = kd$, d é a unidade de espessura e k é o coeficiente da espessura relativa de filmes homogêneos e não homogêneos. Assim combinando (26), (28) e (29), supondo que $\phi_1 = \phi_2 = \phi$, obtém-se a matriz:

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \quad (30)$$

De modo que:

$$M_{11} = \left\{ \frac{n_2}{n_2} (PQ - TS) \cos 2\phi - \frac{n_1}{n_2} \left[PS + \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 TQ \right] \operatorname{sen} 2\phi \right\} \left(\frac{\pi\alpha}{2} \right)^2$$

Considerando o sistema como simétrico, de acordo com a matriz (30), tem-se que $M_{11} = M_{22}$.

$$M_{12} = i \left\{ \frac{n_2}{n_1 n_2} (PQ - TS) \operatorname{sen} 2\phi + \frac{1}{n_2} \left[\left[PS + \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 TQ \right] \cos 2\phi + \left[PS - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 TQ \right] \right] \right\} \left(\frac{\pi\alpha}{2} \right)^2$$

$$M_{21} = i \left[\frac{n_1 n_2}{n_2} (PQ - TS) \operatorname{sen} 2\phi \right] + i \frac{n_2}{n_2} \left\{ \left[TQ + \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 PS \right] \cos 2\phi + \left[TQ - \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 PS \right] \right\} \left(\frac{\pi\alpha}{2} \right)^2$$

A amplitude de refletância é dada por:

$$R = \frac{(n_0 - n_s)M_{11} + (n_0 n_s M_{12} - M_{21})}{(n_0 + n_s)M_{11} + (n_0 n_s M_{12} + M_{21})} \quad (31)$$

Onde n_0 e n_s são os índices ao redor do filme (geralmente ar e substrato, respectivamente).

Assim, substituindo os termos encontrados para a matriz M em (31) encontra-se a amplitude de refletância para um revestimento (filme) não homogêneo. É possível calcular a refletância do lado do substrato que contém o filme, nesse caso deve-se multiplicar a relação (31) pelo seu complexo conjugado R^* [39].

Considerando o caso de um filme de índice gradual, então podemos considerar as espessuras dos filmes homogêneos apresentadas nos termos da matriz como sendo nulas, assim multiplicando (31) pelo seu conjugado complexo, obtém-se a refletância para um filme de índice gradual como sendo:

$$RR^* = \frac{\left[(n_0 n_2' - n_3 n_2') (PQ - TS) \right]^2 + \left[2(n_0 n_3 PS - n_2'^2 TQ) \right]^2}{\left[(n_0 n_2' + n_3 n_2') (PQ - TS) \right]^2 + \left[2(n_0 n_3 PS + n_2'^2 TQ) \right]^2} \quad (32)$$

A partir da equação (32) pode-se relacionar a refletância de um revestimento de índice gradual com os índices de refração ao redor do meio (ar e substrato) com os índices de refração do revestimento que variam de acordo com o eixo z como apresentado nas equações (20) e (28) [36-39].

Anexos

A seguir são apresentados artigos e proceedings, referentes a este trabalho de doutorado, apresentados em revistas e congressos internacionais.

OSA / LAOP 2010

ThE4.pdf

A Super-Hydrophobic and Wide-Angle, Anti-Reflective Optical Coating in the Infrared

Camargo, K.C.⁽¹⁾; Michels, A. F.⁽²⁾; Weibel, D. E.; Feil, A. F.; Horowitz, F.⁽³⁾
*Laser and Film Optics Laboratory, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Av. Bento Gonçalves 9500, CEP:91501-970, Porto Alegre, RS – Brasil
kcfis@yahoo.com.br⁽¹⁾; michels@ifufrgs.br⁽²⁾; flavio.horowitz@ufrgs.br⁽³⁾;*

Abstract: Simultaneous anti-reflective and superhydrophobic properties on glass are pursued by combination of multi-scale surface topology and interference coating.

©2010 Optical Society of America
OCIS codes: 220.0220; 310.1210

FIO/ LS Technical Digest @ 2011 OSA

Super-Hydrophobic and Wide-Angle, Anti-Reflective Infrared Films

Camargo, K.C.⁽¹⁾; Michels, A. F.⁽²⁾; Rodembusch F. S.⁽³⁾; Horowitz, F.⁽⁴⁾
¹*Laser Spectroscopy and Film Optics Laboratory, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Av. Bento Gonçalves 9500, CEP:91501-970, Porto Alegre, RS – Brasil*
²*Universidade de Caxias do Sul, Reitoria, Centro de Ciências Exatas, da Natureza e de Tecnologia. DEMC - Bloco D - Rua
Francisco Getúlio Vargas, 1130, Caxias do Sul, RS - Brazil*
³*Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 15003, CEP:91501-970, Porto Alegre, RS - Brazil
kcfis@yahoo.com.br⁽¹⁾; michels@ifufrgs.br⁽²⁾; flavio.horowitz@ufrgs.br⁽⁴⁾;*

Abstract: Simultaneous anti-reflective and superhydrophobic properties on glass are pursued by combination of multi-scale surface topology and interference coating with silica aerogel.

©2010 Optical Society of America
OCIS codes: 220.0220; 310.1210

Cite this: *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 4992–4994www.rsc.org/chemcomm**COMMUNICATION****Multi-scale structured, superhydrophobic and wide-angle, antireflective coating in the near-infrared region†**Kelly C. Camargo,^{*a} Alexandre F. Michels,^b Fabiano S. Rodembusch^c and Flavio Horowitz^a*Received 19th January 2012, Accepted 26th March 2012*

DOI: 10.1039/c2cc30456b

Superhydrophobic self-cleaning surfaces were produced with simultaneous wide-angle optical transmittance in the near-infrared region and antireflection properties from combination of multi-scale surface topology based on silica nanoparticles, index grading and interference.

aerogel is extremely fragile, which made it brittle with low applicability. Nowadays resistant aerogels are achieved by adding water-repellent silane during the sol-gel process,^{15–19} and the final hydrophobicity can be changed by adding different precursors during the synthesis.¹⁸ Such hydrophobicity

Referências Bibliográficas

- [1] X. Liu, et al., *Super-hydrophobic property of nano-sized cupric oxide films*. Surf. Coat. Technol, 2010.
- [2] A. F. Michels, D.E. Weibel, F. Horowitz, with P.L.G. Jardim. *Filmes Super-hidrofóbicos*. Cap.5 in: Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia (ISBN 978-85-7025-477-1). vol. 1 POA: Ed. UFRGS 2008 pp. 67-78; 113.
- [3] H. A. Macleod. *Thin-Film Optical Filters*. Macmillan Publishing Company. New York: 1986.
- [4] M. Manca, A. Cannavale, L. De Marco, A. S. Arico, R. Cingolani and G. Gigli, *Durable Superhydrophobic and Antireflective Surfaces by Trimethylsilanized Silica Nanoparticles-Based Sol-Gel Processing*, Langmuir, **25**, 6357-6362 (2009).
- [5] H. E. Çamurlu, Ö. Kesmez, E. Burunkaya, N. Kiraz, Z. Yesil, M. Asiltürk, E. Arpa, *Sol-gel thin films with anti-reflective and self-cleaning properties*, Chemical Papers, DOI: 10.2478/s11696-012-0144-4, (2011).
- [6] X. T. Zhang, O. Sato, M. Taguchi, Y. Einaga, T. Murakami, and A. Fujishima, *Self-Cleaning Particle Coating with Antireflection Properties*, Chem. Mater., 17, 696-700, (2005).
- [7] J. Bravo, L. Zhai, Z. Wu, R. E. Cohen and M. F. Rubner, *Transparent Superhydrophobic Films Based on Silica Nanoparticles*, Langmuir, 23, 7293-7298, (2007).
- [8] Y. Li; J. Zhang; S. Zhu.; H. Dong; F. Jia; Z. Wang; Y. Tang; L. Zhang; S. Zhang; B. Yang; *Bioinspired Silica Surfaces with Near-Infrared Improved*

- Transmittance and Superhydrophobicity by Colloidal Lithography*, Langmuir, 26, 9842-9847, (2010).
- [9] W. Groh and A. Zimmermann., *What Is the Lowest Refractive Index of an Organic Polymer?* Macromolecules, 24, pp. 6660-6663, 1991.
- [10] S. S. Prakash, C. J. Brinker, A. J. Hurd and S. M. Rao. *Silica aerogel films prepared at ambient pressure by using surface derivatization to induce reversible drying shrinkage*. Nature, Vol 374, 1995.
- [11] X. M. Li, D. Reinhoudt and M. C. Calama, *What do we need for a hydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surface*. Chem. Soc. Rev. 36 135068, 2007.
- [12] J. Genzer and K. Efimenko, *Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review*. Biofouling, 22 33960, 2006.
- [13] Dodiuk H., Rios P. F., Dotan A. and Kenig S., *Hydrophobic and self-cleaning coatings*. Polym. Adv. Technol. 18 74650, 2007.
- [14] Lee S. M. and Kwon T. H., *Effects of intrinsic hydrophobicity on wettability of polymer replicas of a superhydrophobic lotus leaf*. J. Micromech. Microeng. 17, 68792, 2007.
- [15] Acatay K., Simsek E., Yang C. O. and Menciloglu Y. Z., *Generation of superhydrophobic surfaces by electrospinning process*. Polym. Prepr. 46, 399400, (2005).
- [16] Hiemenz P.C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Dekker, New York Basel, p 307, (1986).
- [17] <http://www.ramehart.com/contactangle.htm>, ©2010, ramé-hart instrument co.
- [18] J. L. Plawsky, M. Ojha, A. Chatterjee, and P. C. Wayner, Jr., *Review of the effects of surface topography, surface chemistry, and fluid physics on evaporation at the contact line*. Chem. Eng. Commun. 196, 658, (2009).

- [19] J. Bico , U. Thiele, and D. Quéré, *Wetting of textured surfaces*, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects, 206, 41–46, (2002).
- [20] P.G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*, Belin, Paris, (2002).
- [21] A. de Simon, N. Grunewaldy, F. Otto, *A New Model for Contact Angle Hysteresis*, preprint.
- [22] C. Ishino and K. Okumur, *Wetting transitions on textured hydrophilic surfaces*, Eur. Phys. J. E 25, 415–424 (2008).
- [23] N. Verplanck, Y. Coffinier, V. Thomy, R. Boukherroub, *Wettability Switching Techniques on Superhydrophobic Surfaces*. Nanoscale Res Lett 2:577–596, (2007).
- [24] R. N. Wenzel, *Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water*, Ind. Eng. Chem., 28, 988, (1936).
- [25] R.N. Wenzel, *Surface Roughness and Contact Angle*, J. Phys. Colloid Chem. 53, 1466, (1949).
- [26] A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*. Transactions of the Faraday Society, 40: 0546–0550. 23, (1944).
- [27] S. Baxter and A. B. D. Cassie, *The Water Repellency of Fabrics and a new Water Repellency Test*, J. Text. Inst., 36, T67, (1945).
- [28] A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Large Contact Angles of Plant and Animal Surfaces*, Nature, 155, 21, (1945).
- [29] O. Werner, L. Wågberg, T. Lindström, *Wetting of Structured Hydrophobic Surfaces by Water Droplets*, Langmuir, 21, 12235–12243, (2005).
- [30] D. J. Shaw, *Introdução à Química de Colóides e Superfícies*, Edgar Blucher/Edusp, São Paulo, 1ªEd., (1975).

- [31] A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Recent Studies on Superhydrophobic Films*, Chemistry and Materials Science, 132 (2000).
- [32] P. Roach, N. J. Shirtcliffe, M. I. Newton, *Progress in superhydrophobic surface development*, Soft. Matter, 4, 224-240, (2008).
- [33] M. Ferrari, *Aqueous and Non-aqueous Liquids on Superhydrophobic Surfaces: Recent Developments*, Contact Angle, Wettability and Adhesion, Koninklijke Brill NV, Leides, The Netherlands, 6, 269-279, (2009).
- [34] P. Baumeister and G. Pincus, *Optical Interference Coating*, Scientific American, **223**, 59, December (1970).
- [35] L.L. Hench, J.K. West, *The Sol-Gel Process*, Chemical Reviews, **90**, 33 (1990).
- [36] P. W. Baumeister, *Optical coating technology*, SPIE-The International Society for Optical Engineering, Washington, 1° Ed., (2004).
- [37] W. H. Southwell, *Gradient-index antireflection coatings*, Optical Society of America, Optics Letters, vol. 8, N° 11, November (1983).
- [38] <http://www.amolf.nl/nanophotovoltaics>, setembro de 2010.
- [39] S.F. Manaco, *Homogeneous-Inhomogeneous Thin-Film Combinations*, JOSA, Vol. 51, Issue 8, pp. 855-858 (1961).
- [40] A. A. P. Mansur, O. L. do Nascimento, W. L. Vasconcelos, H. S. Mansur, *Chemical Functionalization of Ceramic Tile Surfaces by Silane Coupling Agents: Polymer Modified Mortar Adhesion Mechanism Implications*, Materials Research, vol. 11, N° 3, 293-302, 2008.
- [41] www.chemat.com, abril de 2012.
- [42] T.-Y. Wei, T.-F. Chang, S.-Y. Lu., *Preparation of Monolithic Silica Aerogel of Low Thermal Conductivity by Ambient Pressure Drying*, J. Am. Ceram. Soc., vol.90, 2003–2007, 2007.

- [43] X. C. Zhou, L. P. Zhong, and Y. P. Xu. *Surface Modification of Silica Aerogels with Trimethylchlorosilane in the Ambient Pressure Drying*, *Inorganic Materials*, vol. 44, No. 9, pp. 976–979, 2008.
- [44] K. Tadanaga, J. Morinaga, A. Matsuda, T. Minami, *Superhydrophobic-Superhydrophilic Micropatterning on Flowerlike Alumina Coating Film by the Sol-Gel Method*, *Chem. Mater.* 12, 590-592, (2000).
- [45] N. Yamaguchi, K. Tadanaga. *Anti-Reflective Coatings of Flowerlike Alumina on Various Glass Substrates by the Sol-Gel Process with the Hot Water Treatment*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 33, 117–120, (2005).
- [46] H. K. Raut, V. A. Ganesh, A. S. Nair and S. Ramakrishna. *Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review*, *Energy Environ. Sci.*, 4, 3779–3804, (2011).
- [47] X. Wang, J. Shen, *Sol-gel derived durable antireflective coating for solar glass*, *J Sol-Gel Sci Technol*, 53:322–327, (2010).
- [48] D. E. Weibel, A. F. Michels, A. F. Feil, L. Amaral, S. R. Teixeira, and F. Horowitz. *Adjustable Hydrophobicity of Al Substrates by Chemical Surface Functionalization of Nano/Microstructures*. *Journal Of Physical Chemistry C*, 114(31):13219-13225, (2010).
- [49] W. Groh and A. Zimmermann, *What Is the Lowest Refractive Index of an Organic Polymer?*, *Macromolecules*, 24, 6660-6663 (1991).
- [50] D. M. Mattox, *HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD) PROCESSING Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, Noyes Publications Westwood, New Jersey, U.S.A, 1998.
- [51] http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_responde/lqes_responde_elipsometro.html, janeiro de 2012.
- [52] <http://www.lsi.usp.br/~dmi/manuais/Elipsometria.pdf>, abril de 2012.

- [53] W. A. Mannheimer, *Microscopia dos Materiais*, Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, E-papers Serviços Editoriais (2002).
- [54] K. L. Mittal, *Adhesion Measurement of Films and Coatings*, VSP - An imprint of BRILL, 1, (1995).
- [55] L. Xu, R. G. Karunakaran, J. Guo, and S. Yang, Transparent, *Superhydrophobic Surfaces from One-Step Spin Coating of Hydrophobic Nanoparticles*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 4, 1118–1125, (2012).
- [56] X. Zhang, F. Shi, J. Niu, Y. Jiang and Z. Wang, *Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application*, J. Mater. Chem., 18, 621–633, (2008).
- [57] Q. F. Xu, J. N. Wang, *Superhydrophobic and transparent coatings prepared by selfassembly of dual-sized silica particles*, Front. Mater. Sci. China, 4, 180–188, (2010).
- [58] E. P. Degarmo, J. T. Black, R. A. Kohser; B. E. Klamecki, *Materials and Processes in Manufacturing Update*, John Wiley & Sons Inc, (2003).
- [59] J. Zhang, J. Li, Y. Han, *Superhydrophobic PTFE Surfaces by Extension*, Macromolecular Rapid Communications, 25, 1105–1108, (2004).
- [60] A. R. Buzykaev, A. F. Danilyuk, S. F. Ganzhur, E. A. Kravchenko, A. P. Onuchin, *Measurement of optical parameters of aerogel*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A , 433, 396-400, (1999).