

# PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO ANTIRREFLEXIVO À BASE DE SÍLICA PELO PROCESSO SOL-GEL PARA APLICAÇÃO EM USINAS HELIOTÉRMICAS

Débora Guimarães da Silva – debora-g-s@hotmail.com

Vilma Conceição Costa – vilmaccosta@hotmail.com

Rogério Antônio Xavier Nunes – rogerioxavier@des.cefetmg.br

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais

**Resumo:** Este trabalho trata da deposição, através do método sol-gel, de uma fina camada de revestimento antirreflexivo constituído de sílica sobre a superfície de um substrato vítreo. Foram observados os efeitos do tratamento térmico e velocidade de deposição do filme na refletância das amostras. Os filmes foram confeccionados utilizando a técnica do dip-coating em diferentes velocidades, e passaram por um tratamento térmico à 425 °C durante 30 minutos. Na etapa de caracterização foram feitos ensaios de refletância difusa na região do ultravioleta-visível, microscopia eletrônica de varredura e medições do ângulo de contato da água sobre a superfície dos filmes. As características mecânicas dos filmes foram avaliadas por teste de adesão da fita e dureza a lápis. O valor mínimo de refletância difusa obtido para o filme antirreflexivo foi de 2,72%, enquanto que o substrato vítreo apresentou um valor de refletância difusa igual a 3,86%. Os filmes se apresentam uniformes isentos de trincas, conforme observado na microscopia eletrônica de varredura. Medições do ângulo de contato mostraram que, para todos os filmes, houve o molhamento dos filmes pela água, caracterizando-os como hidrofílicos. Os filmes apresentaram uma adesão de 4B e dureza de 3H.

**Palavras-chave:** Revestimento Antirreflexivo, Sol-gel, Usina Heliotérmica.

## 1. INTRODUÇÃO

Revestimentos antirreflexivos atraem atenção da comunidade tecnológica e científica devida à possibilidade de se melhorar as propriedades óticas de diferentes materiais para as mais variadas aplicações, tais como painéis solares, coletores solares, telas de dispositivos de vídeo, óculos, janelas, etc. (Kesmez et al., 2010; Kesmez et al., 2011; Xin et al., 2013; Ye et al., 2011). Na produção de eletricidade, seja em sistemas térmicos de energia solar ou fotovoltaicos, os revestimentos antirreflexivos desempenham um importante papel reduzindo perdas por reflexão da luz solar. Cálculos mostram que a energia produzida anualmente por uma usina heliotérmica, onde a temperatura do fluido do coletor solar é 100°C, pode ser aumentada em até 20% com a aplicação de uma camada antirreflexiva na cobertura vítrea (San Vicente et al., 2011).

Diferentes materiais e processos vêm sendo estudados na obtenção de superfícies antirreflexivas, sendo o óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) obtido através do processo sol-gel aquele que apresenta melhores resultados de refletância (Kesmez et al., 2010; Kesmez et al., 2011; San Vicente et al., 2011; Xin et al., 2013; Ye et al., 2011). O processo sol-gel trata-se de uma rota de síntese em que num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel através do estabelecimento de ligações entre as partículas coloidais ou cadeias poliméricas com a formação de uma rede sólida tridimensional (Brinker, Scherer, 1990). Em geral, a síntese de partículas de SiO<sub>2</sub> pelo processo sol-gel é feita através da hidrólise e condensação de alcoxi-silanos tais como tetrametilortossilicato (TMOS) ou tetraetilortossilicato (TEOS), com a adição de água, álcool e um catalisador ácido ou básico (Airolti, Farias, 1999; Nassar et al., 2002; Kesmez et al., 2011).

Uma importante característica do processo sol-gel é que antes da gelificação do sol ele é ideal para a preparação de filmes finos. Através dele é possível se ter um controle preciso sobre a microestrutura do filme formado, como a área de superficial, volume e tamanho dos poros (Brinker, Scherer, 1990; Karasiński, 2006; Kesmez et al., 2010). A baixa refletância dos filmes de sílica obtidos pelo processo sol-gel é uma consequência da estrutura porosa formada durante a confecção do filme, ela faz com que o índice de refração da camada alcance valores suficientemente baixos podendo chegar a reflexão zero da luz pela superfície, para um único comprimento de onda (Kesmez et al., 2010; Kesmez et al., 2011; San Vicente et al., 2011; Ye et al., 2011).

Diferentes técnicas podem ser empregadas na confecção da camada antirreflexiva, em conjunto com o método sol-gel, como a técnica dip-coating, sputtering e spin-coating. Dentre estas a técnica do dip-coating é a mais indicada e empregada na produção de camadas antirreflexivas pelo processo sol-gel, especialmente quando se necessita do recobrimento de grandes áreas e materiais com formas complexas, com a vantagem de um baixo custo de implantação e operação em comparação com demais técnicas (Airolti, Farias, 1999; Bautista, Morales, 2003; Kesmez et al., 2011; San Vicente et al., 2011; Ye et al., 2011).

Este trabalho teve como objetivo promover a deposição, através do método sol-gel, de uma fina camada de revestimento antirreflexivo constituído de sílica porosa sobre a superfície de um substrato vítreo visando aumentar sua transmissividade à radiação solar em decorrência da redução em perdas por reflexão do vidro. Foram observados os efeitos do tratamento térmico e velocidade de deposição do filme no dip-coating na refletância das amostras.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparação do sol de sílica

O sol de sílica foi preparado através da mistura de tetraetilortossilicato (TEOS), água deionizada e álcool etílico, na razão molar de 1:6,2:5,75. Ácido clorídrico foi utilizado como catalisador para a obtenção de condições ácidas.

### 2.2 Confeção do revestimento antirreflexivo

Na preparação dos filmes antirreflexivos foram utilizadas lâminas de vidro de microscópio como substrato. Os filmes foram confeccionados através do processo de revestimento por imersão utilizando-se um equipamento dip-coating. As velocidades imersão e retirada adotadas foram de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 cm/min. Os filmes antirreflexivos permaneceram secando a temperatura ambiente. Em seguida um exemplar de cada velocidade de deposição passou por um tratamento térmico, à atmosfera ambiente, à temperatura de 425 °C durante 30 minutos. Ao todo foram confeccionadas 12 amostras de filmes antirreflexivos, com seis diferentes velocidades de deposição do filme para amostras que receberam tratamento térmico e amostras que não receberam tratamento térmico.

### 2.3 Caracterização do revestimento antirreflexivo

As amostras foram caracterizadas através dos espectros de refletância difusa na região do ultravioleta-visível (UV-2600 Plus - Shimadzu) dentro do intervalo de comprimentos de onda de 200 a 1400 nm. Para o cálculo da refletância média das amostras adotou-se o teorema do valor médio para a integral da curva de refletância no intervalo de comprimentos de onda de 350 a 900 nm, conforme Eq. (1).

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

Onde  $R_{méd}$  é a refletância média no intervalo de comprimento de onda analisado;  $\lambda_i$  e  $\lambda_f$  são respectivamente os comprimento de onda inicial e final do intervalo analisado;  $R$  é a refletância medida para cada comprimento de onda.

Foi feita microscopia eletrônica de varredura (MEV) sendo as imagens obtidas por detecção de elétrons secundários. A varredura ao longo das amostras foi conduzida com aumento de 50X, 100X e 2000X. Foram realizados ensaios de molhabilidade sendo as medidas de ângulo de contato feitas utilizando um tensiômetro. A realização dos ensaios teve como base a técnica da gota sésil (sessile drop) para medição do ângulo de contato de avanço, conforme descrito na norma ASTM D7334-08 (2013).

A aderência entre o filme e o substrato foi avaliada pelo teste de aderência pelo método de corte cruzado descrito na norma ASTM D3359-09 (2010). O ensaio consistiu em fazer cortes cruzados equidistantes e aplicar uma fita adesiva padrão, que após compressão foi retirada. A determinação da aderência do filme foi avaliada de forma visual comparando a quantidade de revestimento desprendida com uma escala que permitiu classificar a adesão dentro de um nível de adesão estabelecido pela norma.

A dureza do filme de sílica foi medida através do ensaio de dureza a lápis de acordo com a norma ASTM D3363-05 (2011). Para a realização do ensaio foi utilizado um aparelho para teste de dureza a lápis Wolff-Wilborn modelo Europeu, que baseia-se em 14 níveis de durezas diferentes de lápis (de 6B a 6H). O uso do aparelho proporcionou uma pressão constante de 7,5 N na ponta do lápis e um ângulo fixo de 45°, garantindo a repetitividade do método. O ensaio iniciou-se pelo lápis mais duro, seguindo a escala até o lápis onde se obteve a marca do grafite do lápis no filme. A dureza do filme foi dada pelo lápis de menor dureza que não deixou marca de grafite no filme.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

A Fig. 1 apresenta os espectros de refletância difusa na região do ultravioleta-visível do substrato vítreo e dos filmes antirreflexivos que não passaram pelo tratamento térmico. Enquanto que na Fig. 2 são apresentados os espectros de refletância difusa na região do ultravioleta-visível do substrato vítreo e dos filmes antirreflexivos que foram submetidos a tratamento térmico. No eixo secundário das Figs. 1 e 2 encontra-se a curva de irradiação solar na superfície terrestre, ao nível do mar, segundo a norma ASTM G173-03. Através da curva de irradiação solar na

superfície terrestre foram calculados os percentuais energéticos correspondentes a diferentes intervalos de comprimento de onda. Onde se verificou que, 69% de toda a energia solar irradiada na superfície terrestre está compreendida entre os comprimentos de onda de 350 a 900 nm.

Ao se avaliar os espectros de refletância difusa das Figs. 1 e 2 nota-se que os filmes apresentaram refletância inferior à do substrato limpo em praticamente todos os valores de comprimentos de onda. Levando em consideração apenas a faixa de comprimento de onda com maior intensidade energética (350 a 900 nm) a amostra que obteve menor valor de refletância foi a amostra com velocidade de deposição de 12 cm/min e sem tratamento térmico, com valor mínimo de refletância de 2,23% em 596,5 nm.

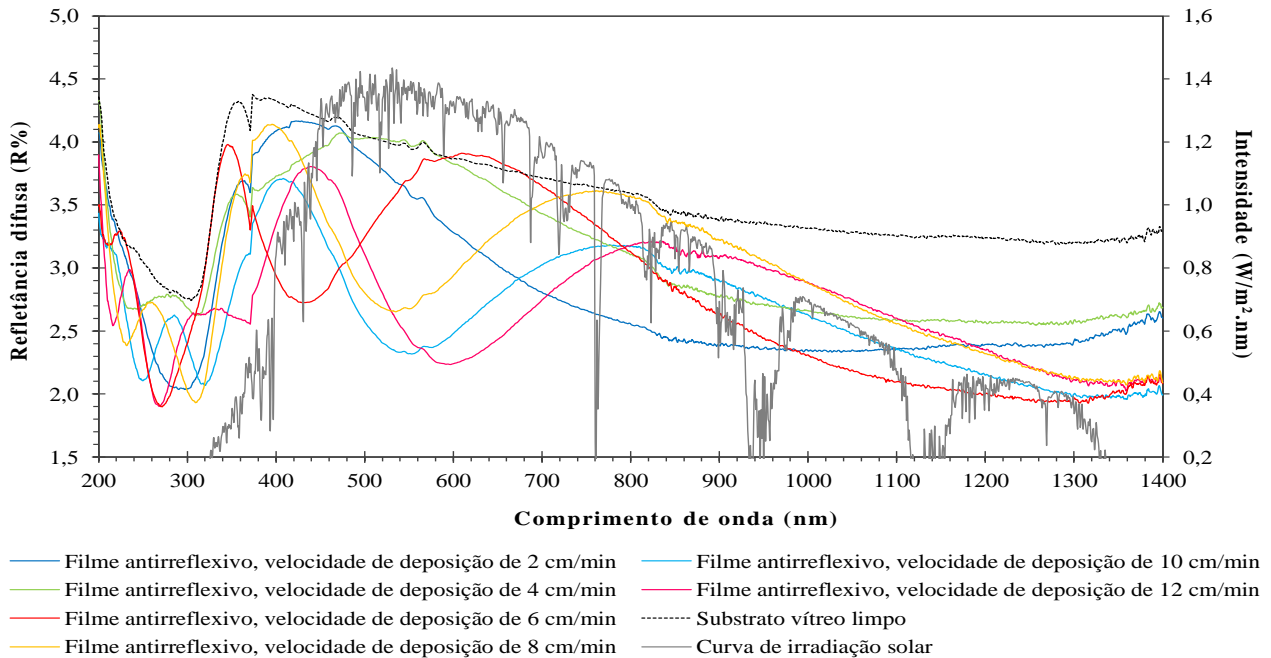


Figura 1 - Espectro de refletância difusa na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) do substrato vítreo e das amostras com filme antirreflexivo sem tratamento térmico (eixo vertical principal). Curva de irradiação solar na superfície terrestre segundo a norma ASTM G173-03 (eixo vertical secundário).

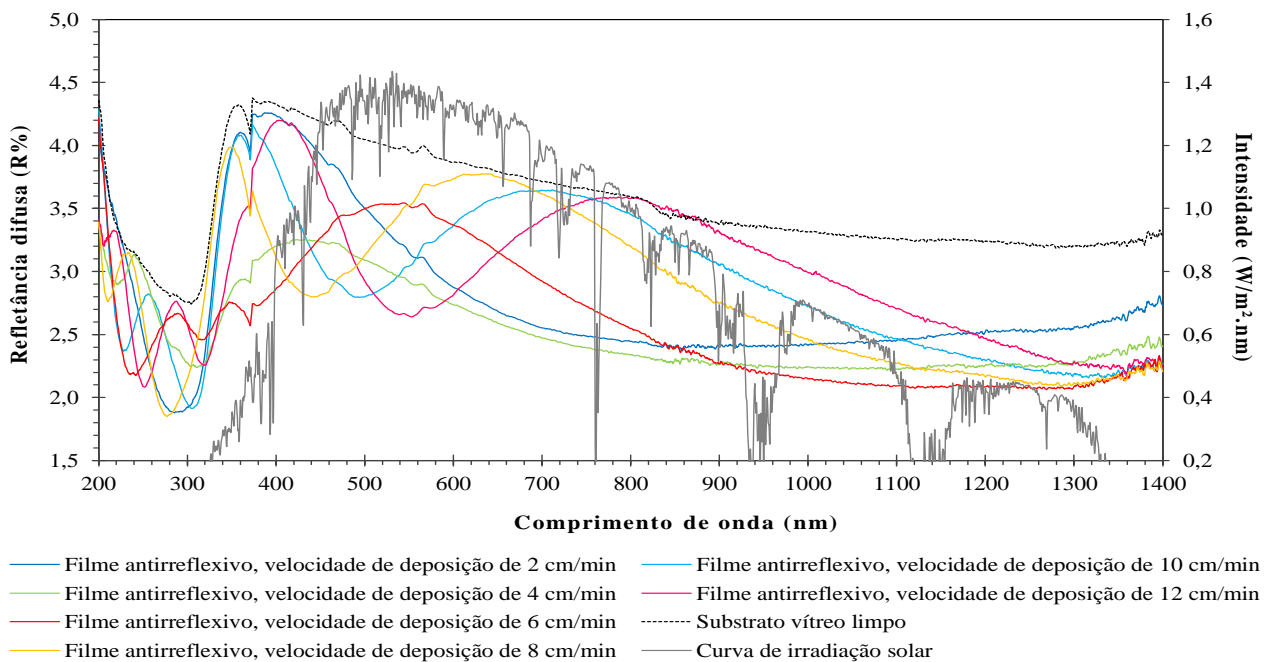


Figura 2 - Espectro de refletância difusa na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) do substrato vítreo e das amostras com filme antirreflexivo com tratamento térmico (eixo vertical principal). Curva de irradiação solar na superfície terrestre segundo a norma ASTM G173-03 (eixo vertical secundário).

Na Fig.3 são apresentados os resultados de refletância difusa média, no intervalo de comprimento de ondas onde há maior intensidade de irradiação solar (350 a 900 nm), para o substrato vítreo e para os filmes antirreflexivos. Tanto os filmes de sílica sem o tratamento térmico quanto os filmes com tratamento térmico, em todas as velocidades de deposição avaliadas, apresentaram refletância inferior à do vidro sem o revestimento antirreflexivo (3,86%). O menor valor refletância difusa (2,72%) foi obtido para o filme confeccionado com velocidade de deposição de 4 cm/min e tratamento térmico à temperatura de 425 °C durante 30 minutos. Tal resultado indica que velocidades de deposição próximas a 4 cm/min resultam em filmes com índices de refração mais próximos do índice de refração do ar, garantindo uma menor reflexão da luz.

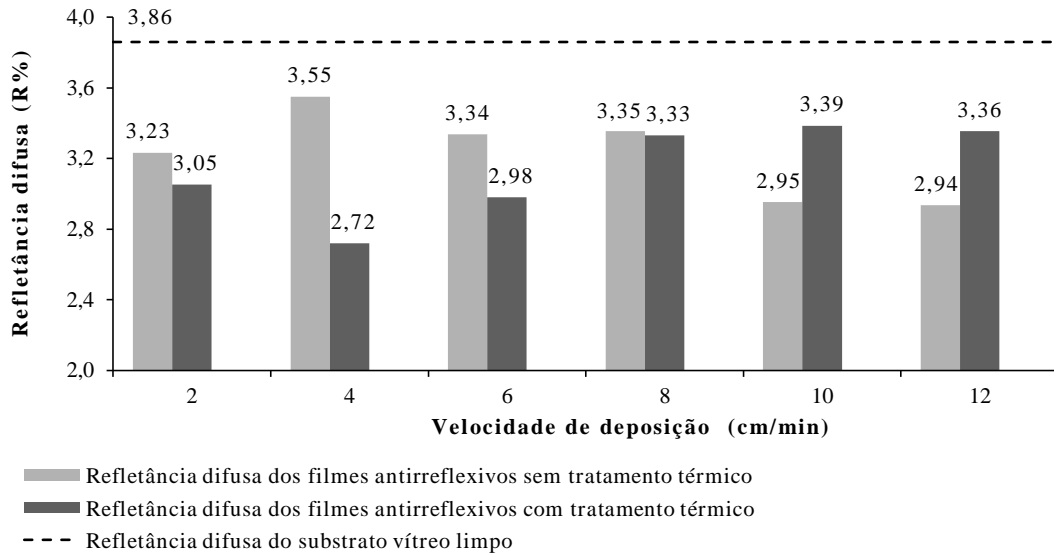


Figura 3 - Refletância difusa do substrato vítreo limpo, dos filmes antirreflexivos sem tratamento térmico e dos filmes antirreflexivos com tratamento térmico, em diferentes velocidades de deposição do filme.

### 3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Na Fig. 4 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos filmes antirreflexivos. Na Fig. 4-A temos a imagem correspondente à amostra com velocidade de deposição de 4 cm/min, sem tratamento térmico, com aumento de aumento de 100X na região central da amostra. As Figs. 4-B, 4-C e 4-D apresentam as imagens obtidas por MEV da amostra com velocidade de deposição de 4 cm/min, com tratamento térmico, com aumento de 50X na região de interface filme-vidro, aumento de 100X na região central da amostra, e aumento de 2000X na região central da amostra respectivamente. É possível observar, dentro dos limites de ampliação permitida pelo equipamento, que todos os filmes apresentam homogeneidade e ausência de trincas. Não foram observadas mudanças nítidas na superfície dos filmes com o emprego do tratamento térmico ou variação da velocidade de deposição do filme.

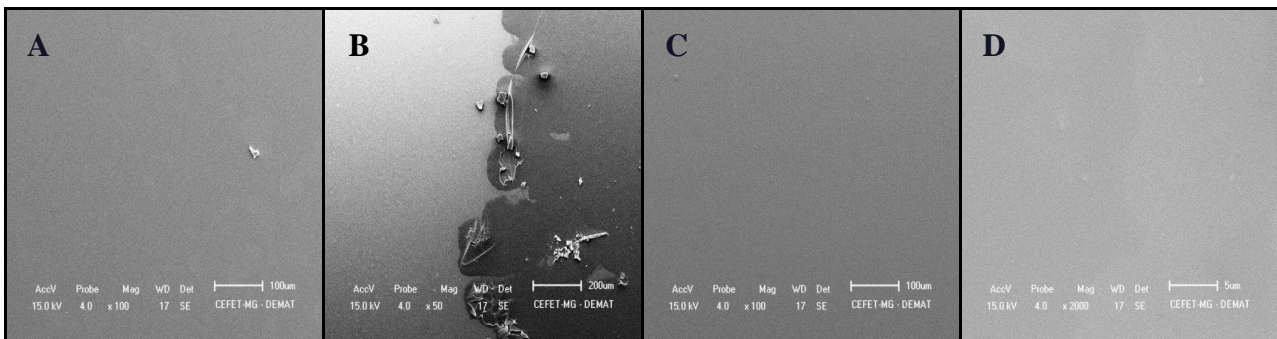


Figura 4 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos filmes antirreflexivos correspondentes às amostra com velocidade de deposição de 4 cm/min, sem tratamento térmico com aumento de 100X na região central da amostra (A) e amostra com velocidade de deposição de 4 cm/min, com tratamento térmico com aumento de 50X na região de interface filme-vidro (B), de aumento de 100X na região central da amostra (C), e aumento de 2000X na região central da amostra (D).

### 3.3 Molhabilidade

Imagens do perfil da gota obtidas durante os ensaios de molhabilidade para as amostras que apresentaram menor e maior valor de ângulo de contato são apresentadas na Fig. 5. A linha tracejada nas imagens da Fig. 5 representa a superfície do filme antirreflexivo.

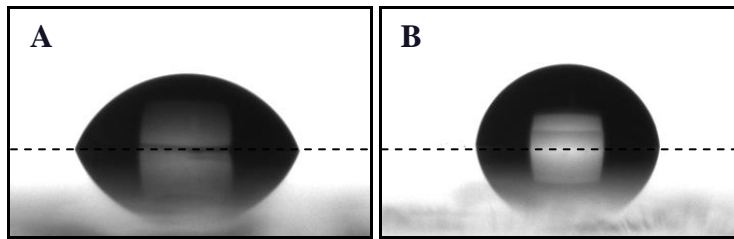


Figura 5 - Imagens do perfil da gota obtida no ensaio de molhabilidade da amostra com menor valor de ângulo de contato (A), correspondente a amostra com velocidade de deposição de 2 cm/min, com tratamento térmico e amostra com maior valor de ângulo de contato (B), correspondente a amostra com velocidade de deposição de 4 cm/min, sem tratamento térmico.

Na Fig. 6 são apresentados os resultados dos ensaios de molhabilidade dos filmes antirreflexivos. Os resultados de molhabilidade mostraram que, para todos os filmes, os valores de ângulo de contato foram inferiores a  $90^\circ$ , havendo, portanto o molhamento do filme pela água, caracterizando os filmes como hidrofílicos. A hidroflicidade do filme de sílica já era esperada, pois sua superfície é constituída de grupos silanóis vicinais (Si-OH) e geminais (HO-Si-OH). Estes grupos silanóis tornam a superfície do filme polar e reativa, permitindo sua interação com moléculas de água fisicamente adsorvidas ou ligadas por ligações hidrogênio (Airoldi, Farias, 1999; Kesmez et al., 2011; Nassar et al., 2002).

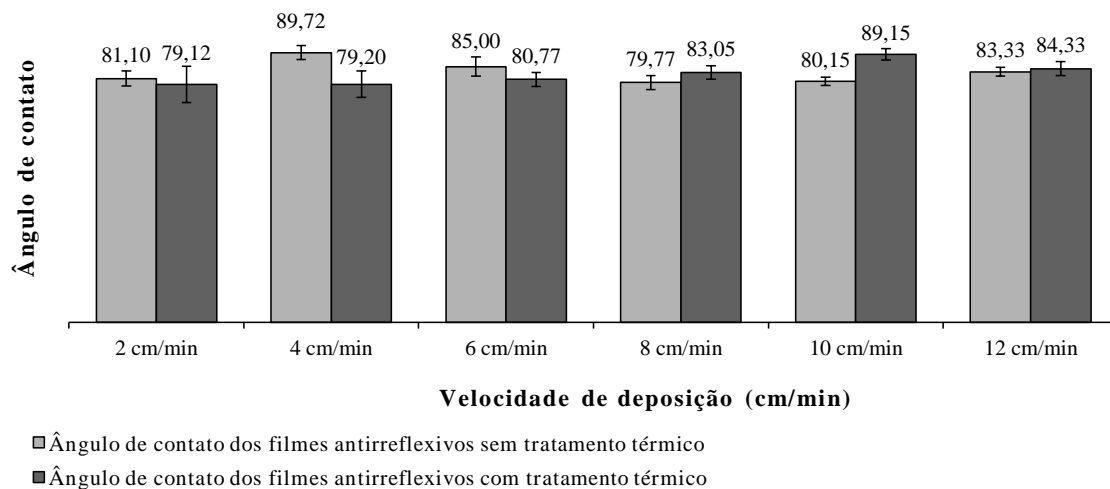


Figura 6 - Resultados dos ensaios de molhabilidade dos filmes antirreflexivos.

### 3.4 Adesão e dureza

Tanto os filmes antirreflexivos que não receberam tratamento térmico quanto aqueles que receberam o tratamento térmico apresentaram uma adesão classificada como 4B, demonstrando uma boa força de ligação do filme ao substrato. A dureza dos filmes também se manteve a mesma para os filmes com e sem tratamento térmico, determinada como 3H e considerada como uma boa resistência (Xin et al., 2013).

## 4. CONCLUSÃO

Foram preparados filmes finos de sílica com propriedades antirreflexivas. As análises de microscopia eletrônica de varredura revelaram que a superfície dos filmes analisados se encontra homogênea e isenta de trincas. Os resultados dos ensaios de molhabilidade mostraram que, para todos os filmes, houve molhamento do filme pela água, caracterizando os filmes como hidrofílicos. O melhor resultado de refletância foi obtido para o filme de sílica depositado a uma velocidade de 4 cm/min e submetido a tratamento térmico, com refletância difusa média no intervalo de comprimentos de onda de 350 a 900 nm de 2,72%. Os filmes apresentaram boas propriedades mecânicas, com adesão classificada em

4B e dureza de 3H. Estes resultados indicam parâmetros para a realização de trabalhos futuros onde se desejem melhorar a propriedade antirreflexiva da luz solar em filmes finos de sílica aplicados em usinas heliotérmicas.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao suporte financeiro fornecido pela CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e à equipe do Laboratório de Físico-química do Departamento de Química da UFMG.

### **REFERÊNCIAS**

- Airoidi, C., Farias, R. F., 2004, Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel, *Química Nova*, v. 27, n. 1, p. 84-88.
- American Society for Testing and Materials, 2010, ASTM D3359-09: Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. Estados Unidos.
- American Society for Testing and Materials, 2011, ASTM D3363-05: Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test. Estados Unidos.
- American Society for Testing and Materials, 2012, ASTM G173-03, Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface, Estados Unidos.
- American Society for Testing and Materials, 2013, ASTM D7334-08: Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement. Estados Unidos.
- Bautista, M.C., Morales, A., 2003, Silica antireflective films on glass produced by the sol-gel method, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 80, p. 217-225.
- Brinker, C. J., Scherer, G. W., 1990, *Sol-Gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press.
- Burkarter, E., 2010, Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas de Politetrafluoretileno, Tese de Doutorado em Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- Karasiński, P., 2006, Influence of aging and annealing on the properties of silica films produced with sol-gel method, *Optica Applicata*, v. 36, n. 2-3, p. 389-399.
- Kesmez, Ö., Çamurlu, H. E., Burunkaya, E., Arpaç, E., 2010, Preparation of antireflective SiO<sub>2</sub> nanometric films, *Ceramics International*, v. 36, p. 391-394.
- Kesmez, Ö., Burunkaya, E., Kiraz, N., Çamurlu, H. E., Asiltür, M., Arpaç, E., 2011, Effect of acid, water and alcohol ratios on sol-gel preparation of antireflective amorphous SiO<sub>2</sub> coatings, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 357, p. 3130-3135.
- Nassar, E. J., Messaddeq, Y., Ribeiro, S. J. L., 2002, Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel, *Química Nova*, v. 25, n. 1, p. 27-31.
- Nunes, B. M. F., 2008. Funcionalização de superfícies de silício por radiação laser e implantação iônica: Estudo da molhabilidade, Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal.
- San Vicente, G., Bayón, R., Germán, N., Morales, A., 2011, Surface modification of porous antireflective coatings for solar glass covers, *Solar Energy*, v. 85, p. 676-680.
- Xin, C.; Peng, C.; Xu, Y.; Wu, J., 2013, A novel route to prepare weather resistant, durable antireflective films for solar glass. *Solar Energy*, v. 93, p. 121-126.
- Ye, H., Zhang, X., Zhang, Y., Ye, L., Xiao, B. LV, H., Jiang, B., 2011, Preparation of antireflective coatings with high transmittance and enhanced abrasion-resistance by a base/acid two-step catalyzed sol-gel process, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 95, p. 2347-2351.

### **PREPARATION OF ANTIREFLECTIVE SILICA COATING BY THE SOL-GEL METHOD FOR HELIOTHERMIC POWER PLANTS**

**Abstract:** *This work deals with the deposition of a thin layer of porous silica antireflective coating onto glass substrates. The films were deposited at different speeds and heat-treated at 425 °C for 30 minutes. The effects of heat treatment and film deposition rate on the films' reflectance were evaluated. The diffuse reflectance was measured using ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy. Scanning electron microscopy (SEM) was used for microstructural evaluation of the films. The water contact angle upon the films surface was evaluated using a tensiometer and was based on the sessile drop technique. The mechanical characteristics of the films are evaluated by tape test and pencil hardness. The obtained sol-gel silica coatings were homogeneous and free of cracks. UV-Vis analysis of the glass substrate revealed a reflectance value of 3,86%, whereas the lowest reflectance value obtained for antireflective coatings was 2,72%. The contact angle measurement showed that, for all films, there was wetting of the film by water, characterizing them as hydrophilic. The adhesion of the films were 4B and the pencil hardness were 3H.*

**Key words:** *Antireflective coating, Sol-gel, Heliothermic Power Plants.*