

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

Talita Soares de Souza e Silva

**AVALIAÇÃO DA PROPRIEDADE AUTOLIMPANTE DE SUBSTRATOS
MODIFICADOS PELA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO
E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL E QUÍMICA DA
SUJIDADE DEPOSITADA NAS SUPERFÍCIES ESTUDADAS**

Belo Horizonte

Agosto de 2019

Talita Soares de Souza e Silva

Avaliação da propriedade autolimpante de substratos modificados pela deposição de filmes finos de dióxido de titânio e caracterização morfológica, estrutural e química da sujidade depositada nas superfícies estudadas

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Angela de Mello Ferreira

Coorientador: Dr. Magnum Augusto Moraes Lopes de Jesus

Belo Horizonte

Agosto de 2019

Silva, Talita Soares de Souza e.

S586a Avaliação da propriedade autolimpante de substratos modificados pela deposição de filmes finos de dióxido de titânio e caracterização morfológica, estrutural e química da sujidade depositada nas superfícies estudadas / Talita Soares de Souza e Silva. – 2019.

109 f. : il.

Orientadora: Angela de Mello Ferreira

Coorientador: Magnum Augusto Moraes Lopes de Jesus

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2019.

Bibliografia.

1. Filmes finos. 2. Dióxido de titânio. 3. Superfície física.

4. Soiling. I. Ferreira, Angela de Mello. II. Jesus, Magnum Augusto Moraes Lopes de. III. Título.

CDD: 620.11

Ficha elaborada pela Biblioteca - Campus I – CEFET-MG Bibliotecário:

Wagner Oliveira Braga CRB6 - 3261



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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
"AVALIAÇÃO DA PROPRIEDADE AUTOLIMPANTE DE
SUBSTRATOS MODIFICADOS PELA DEPOSIÇÃO DE
FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E
CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL E
QUÍMICA DA SUJIDADE DEPOSITADA NAS
SUPERFÍCIES ESTUDADAS"

Autora: Talita Soares de Souza e Silva

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Angela de Mello Ferreira

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Angela de Mello Ferreira (ORIENTADORA)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Magnum Augusto Moraes Lopes de Jesus (COORDINADOR)
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

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

Prof.^a Dr.^a Fernanda Badotti
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Belo Horizonte, 29 de Agosto de 2019.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de adquirir conhecimento em mais uma etapa da vida acadêmica.

Aos meus pais, Winter e Valdete, por sempre me incentivarem a estudar e pelos valores que me transmitem.

À minha irmã, Milene, pelo companheirismo e amizade.

Ao Fred, pelas palavras positivas que sempre me ajudam a ver o lado bom das coisas.

À CAPES e ao CEFET-MG pelos recursos disponibilizados para a realização deste trabalho.

Aos funcionários e professores do POSMAT, em especial à professora Dr^a Angela de Mello Ferreira, por exercer com esmero sua função de orientar.

Ao Dr. Magnum Augusto pelo apoio e auxílio nos experimentos e pelas valiosas contribuições para a realização deste trabalho.

“Quando nada parece dar certo, vou ver o cortador de pedras martelando sua rocha talvez 100 vezes, sem que uma única rachadura apareça. Mas na centésima primeira martelada a pedra se abre em duas, e eu sei que não foi aquela que conseguiu isso, mas todas as que vieram antes.”

Jacob Riis

RESUMO

As superfícies autolimpantes apresentam várias possibilidades de aplicação, dentre as quais podemos destacar a modificação de painéis fotovoltaicos. Os filmes finos de TiO_2 são os mais conhecidos e estudados para a produção dessas superfícies e seu mecanismo de autolimpeza se dá pela combinação da atividade fotocatalítica e hidrofobicidade fotoinduzida. Neste trabalho foram produzidos filmes de TiO_2 e compósitos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ em duas proporções a partir do método sol-gel via *dip coating*. Além da avaliação da propriedade autolimpante, destaque foi dado ao estudo da sujidade acumulada (efeito *soiling*) em decorrência da exposição dos substratos ao ambiente de uma região tropical por um período de 12 meses. Para fins de comparação, também foram coletadas e caracterizadas amostras de sujidade de um módulo fotovoltaico em atividade há 12 anos. A molhabilidade dos filmes foi avaliada por meio de medidas de ângulo de contato antes e após exposição ao UV. Antes da radiação o filme de TiO_2 apresentou-se hidrofílico ($\Theta=27^\circ$) e após a radiação passou a comportar-se como super-hidrofílico ($\Theta<5^\circ$); os filmes compósitos apresentaram comportamento super-hidrofílico mesmo antes de serem expostos à radiação e o substrato de vidro puro manteve o ângulo de contato em torno de 30° antes e após a exposição ao UV. O recobrimento de TiO_2 puro reduziu a transmitância do vidro em torno de 20%, seguido do compósito contendo o maior teor de titânio que causou redução de aproximadamente 15%. Já o compósito com menor teor de Ti manteve a transmitância do vidro praticamente inalterada, em torno de 90%. Neste contexto, a utilização dos filmes compósitos se justifica pela capacidade que tem de combinar uma propriedade autolimpante durável a uma elevada transmitância, características desejáveis para aplicações em módulos fotovoltaicos. Os resultados de caracterização da sujidade depositada sobre o módulo por Difractometria de Raios X indicaram presença de material amorfo, característico de matéria orgânica, bem como os minerais caulinita, calcita, hematita e quartzo, resultados compatíveis com as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura que apontaram a presença de aglomerados de partículas arredondadas características de material orgânico e/ou fuligem. A análise química elementar da sujidade indicou elevada concentração de carbono e oxigênio e também os elementos Si, Al, Fe e Cl, provenientes dos contaminantes inorgânicos identificados por Difractometria de Raios X. A análise

termogravimétrica resultou numa perda de massa de aproximadamente 70% a 1000°C, corroborando os resultados de que a sujidade era composta majoritariamente por matéria orgânica. O recobrimento que apresentou o melhor comportamento como superfície autolimpante foi o filme de TiO₂ puro, pois mesmo reduzindo a transmitância do vidro manteve uma certa constância nos valores de transmitância medidos quinzenalmente ao longo de um ano, o que não se observa nos demais filmes e no substrato sem recobrimento. A espectroscopia Raman identificou as fases minerais presentes na sujidade: hematita, lepidocrocita e goetita, compostos característicos do nosso solo. Os resultados de microscopia óptica e MEV/EDS indicaram que o revestimento de TiO₂ reduziu significativamente as partículas orgânicas, sendo necessários testes microbiológicos aprofundados para identificação de possíveis microrganismos presentes no *soiling*.

Palavras-chave: filmes finos; TiO₂/SiO₂; propriedade autolimpante; *soiling*.

ABSTRACT

Self-cleaning surfaces present several application possibilities, among which we can highlight the modification of photovoltaic panels. TiO_2 thin films are the best known and studied for the production of these surfaces in which the self-cleaning and their mechanism occurs through the combination of photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity. In this work, TiO_2 films and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composites were produced in two proportions using the sol-gel method via dip coating. In addition to the evaluation of the self-cleaning property, emphasis was given to the study of accumulated dirt (soiling effect) due to the exposure of substrates to the environment of a tropical region for a period of 12 months. For comparison purposes, dirt samples from a photovoltaic module in operation for 12 years were also collected and characterized. The wettability of the films was evaluated by means of contact angle measurements before and after exposure to UV. Before radiation, the TiO_2 film was hydrophilic ($\Theta=27^\circ$) and after radiation it started to behave as super-hydrophilic ($\Theta<5^\circ$); composite films showed super-hydrophilic behavior even before being exposed to radiation and the pure glass substrate maintained the contact angle around 30° before and after exposure to UV. The coating of pure TiO_2 reduced the glass transmittance by about 20%, followed by the composite containing the highest Ti content, which caused a reduction of approximately 15%. The composite with a lower titanium content kept the glass transmittance practically unchanged, around 90%. In this context, the use of composite films is justified by the ability to combine a durable self-cleaning property with high transmittance, desirable characteristics for applications in photovoltaic modules. The results of characterization of the dirt deposited on the module by X-ray diffractometry indicated the presence of amorphous material, characteristic of organic matter, as well as the minerals kaolinite, calcite, hematite and quartz, results compatible with the Scanning Electron Microscopy images that pointed out the presence of clusters of rounded particles characteristic of organic material and / or soot. The elemental chemical analysis of the dirt indicated a high concentration of carbon and oxygen and also the elements Si, Al, Fe and Cl, from the inorganic contaminants identified by X-ray diffractometry. The thermogravimetric analysis resulted in a weight loss of approximately 70% to 1000 °C, corroborating the results that the dirt was composed mainly of organic matter. The coating that showed the best behavior as a self-cleaning surface was the pure TiO_2 film, because even reducing the glass transmittance,

it maintained a certain constancy in the transmittance values measured every two weeks over a year, which is not observed in the other films and in substrate without coating. Raman spectroscopy identified the mineral phases present in the dirt: hematite, lepidocrocite and goethite, compounds characteristic of our soil. The results of optical microscopy and SEM / EDS indicated that the TiO_2 coating significantly reduced organic particles, requiring in-depth microbiological tests to identify possible microorganisms present in soiling.

Keywords: thin films; TiO_2 / SiO_2 ; self-cleaning property; soiling

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Recobrimento autolimpante super-hidrofílico (a) e super- hidrofóbico (b)....	23
Figura 2 - Molhabilidade de superfície sólida definida através da medida do ângulo de contato Θ	23
Figura 3- Representação esquemática de uma gota líquida em equilíbrio em uma superfície hidrofílica e hidrofóbica.	24
Figura 4 - Molhabilidade de uma superfície em função do ângulo de contato	24
Figura 5 - Superfície super-hidrofóbica da folha de lótus.	25
Figura 6- Movimento da gota de água no revestimento de efeito lótus.	26
Figura 7– Efeito da radiação UV sobre a hidrofilicidade e transparência de uma superfície de vidro revestida por um filme fino de TiO_2	27
Figura 8- Diagrama dos principais métodos de obtenção de filmes a partir de precursores sólidos, líquidos e gasosos.	29
Figura 9– Esquema de agregação das partículas coloidais durante o processo sol-gel	31
Figura 10– Esquema representativo das etapas do processo químico para formação do sol-gel	31
Figura 11 - Ilustração esquemática do processo de obtenção dos filmes através da técnica <i>dip-coating</i>	32
Figura 12- Esquema simplificado da superhidrofilicidade.	37
Figura 13 - Módulos fotovoltaicos PV (a) e com lentes concentradoras CPV (b)	42
Figura 14 – Etapas da formação de um biofilme	43
Figura 15 - Imagens de baixa potência da superfície PV	46
Figura 16 - Módulos fotovoltaicos e imagem de satélite mostrando sua localização	47
Figura 17– Amostra de sujidade coletada no módulo fotovoltaico	48
Figura 18 – Esquema da deposição via <i>dip coating</i>	52
Figura 19 - Fluxograma da Etapa 2: Obtenção e caracterização dos filmes	53
Figura 20– Suporte de aço inox contendo as amostras de lâminas de vidro e sua localização no Tracker	55
Figura 21 - Fluxograma da etapa de caracterização do <i>soiling</i>	57
Figura 22 - Etapas da metodologia	57
Figura 23- Difratograma da amostra de sujidade do módulo indicando fases minerais presentes na amostra	59

Figura 24 – Imagens de MEV da sujidade do módulo obtidas com aumento de 150 e 1000x e composição química elementar por EDS	62
Figura 25- MEV de partícula de fuligem	63
Figura 26– Imagens de MEV de partículas arredondadas coletadas em Cuiabá	64
Figura 27– Termogramas; a- análise termogravimétrica, b-análise térmica diferencial	66
Figura 28– Transmitância inicial das amostras.....	67
Figura 29 – Espectro Raman do filme fino de TiO_2 e o padrão anatásio	71
Figura 30- Espectro Raman dos filmes compósitos $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	72
Figura 31 – Perda de transmitância em função do tempo de exposição (em dias) e acúmulo de chuvas durante o período de jul/18 a jul/19.....	75
Figura 32 – Gráficos de barras para perda de transmitância e acúmulo de chuvas durante 1 ano de exposição das amostras.....	76
Figura 33 – Imagens de microscopia óptica com aumento de 10x para substratos expostos ao ambiente por 295 dias.....	78
Figura 34- Imagens de MEV do substrato sem recobrimento exposto ao ambiente por 60 dias	80
Figura 35 – Imagem de MEV de amostra de vidro sem recobrimento com 1000x de aumento exposta por 60 dias e mapa da composição elementar.	81
Figura 36 - Imagem de MEV de amostra de vidro sem recobrimento exposta por 60 dias com 1000x de aumento e gráfico de EDS	82
Figura 37 – Micrografias do substrato recoberto por TiO_2 exposto por 60 dias e gráfico de composição elementar obtido por EDS.	82
Figura 38- Micrografias do substrato recoberto por filme compósito de $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ exposto por 60 dias e gráfico de composição elementar obtido por EDS.	84
Figura 39– Micrografias do substrato recoberto por filme compósito de $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ exposto por 60 dias e gráfico de composição química elementar obtido por EDS	85
Figura 40- Imagens de MEV com aumento de 150x de amostra de vidro sem recobrimento exposta por 205 dias	87
Figura 41- Imagem de MEV de amostra de vidro sem recobrimento com 1000x de aumento exposta por 205 dias e mapa da composição química elementar.....	88
Figura 42 - Micrografias do substrato recoberto por TiO_2 exposto por 205 dias e gráfico de composição elementar obtido por EDS	89

Figura 43 – Espectros Raman: a- Vidro: Goethita; b-Vidro: Goethita; c-Vidro: Anatásio; d- TiO ₂ : Lepdocrocita; e- TiO ₂ : Anatásio	92
Figura 44- Padrões dos espectros Raman: a- Goethita; b-Hematita; c- Anatásio; d- Lepidocrocita.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Cristalografia e propriedades físicas das formas polimórficas do TiO_2	34
Tabela 2 - Reflexões do material cristalino.....	59
Tabela 3 – Valores de ângulo de contato antes e após a incidência de radiação UV70	
Tabela 4 –Imagens de ângulo de contato antes e após a incidência de radiação UV70	

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TiO₂ – Dióxido de titânio

SiO₂ – Óxido de silício

TiO₂/SiO₂ – Compósito de dióxido de titânio e óxido de silício

CVD – Chemical vapor deposition

PVD – Physical vapor deposition

mm/s – Milímetros por segundo

TEOS – Tetraetoxisilano

TTIP – Tetraisopropilortotitanato, tetraisopropóxido de titânio

BV – Banda de valência

BC – Banda de condução

E – Energia

O₂ – Oxigênio

OH⁻ – Hidroxila

OH• - Radical hidroxila

eV – elétron-volt

DRX – Difração de Raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

μm – Micrometro

COV – Compostos orgânicos voláteis

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia

CPV – Concentrating Photovoltaics

PV – Paineis fotovoltaicos planos convencionais

LISTA DE SÍMBOLOS

λ – Comprimento de onda

$^{\circ}$ – Graus

h – Constante de Planck

ν – Frequência

e^{-} – Elétron

h^{+} – Buraco

θ – ângulo de contato

γ_{sv} – Tensão superficial sólido-vapor

γ_{sl} – Tensão superficial sólido-líquido

γ_{lv} – Tensão superficial líquido-vapor

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIA DO TEMA	17
2. OBJETIVOS.....	21
2.1 Objetivo Geral.....	21
2.2 Objetivos Específicos	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 Superfícies Autolimpantes e Princípio da Autolimpeza	22
3.1. 1. Superfícies super-hidrofóbicas e super-hidrofílicas	22
3.2. Filmes Finos	28
3.2.1. Processo Sol-Gel	29
3.2.2. Deposição de filmes finos via <i>dip-coating</i>	31
3.2.3. Filmes Finos de TiO ₂	33
3.2.4 Propriedade Fotocatalítica do TiO ₂	35
3.2.5 Fimes Finos de TiO ₂ /SiO ₂	37
3.3. Efeito <i>Soiling</i> – Sujidade	39
3.3.1. Biofilmes	42
4. METODOLOGIA	47
4.1. Etapa 1: Coleta e caracterização de sujidade depositada em módulo fotovoltaico	47
4.1.1. Coleta e preparo da amostra.....	47
4.1.2. Caracterização da sujidade coletada do módulo fotovoltaico	49
4.2. Etapa 2: Obtenção e caracterização dos filmes finos de TiO ₂ e TiO ₂ /SiO ₂	49
4.2.1. Obtenção dos filmes finos de TiO ₂ /SiO ₂	49
4.2.2. Caracterização dos filmes	52
4.3. Etapa 3: Exposição das amostras e Caracterização da sujidade acumulada sobre os substratos	54
4.3.1. Caracterização do <i>Soiling</i>	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1. Caracterização da sujidade coletada em módulo fotovoltaico	58
5.1.1. DRX	58
5.1.2. MEV/EDS.....	60
5.1.3. Análise Termogravimétrica.....	65
5.2. Caracterização dos filmes finos de TiO ₂ e TiO ₂ /SiO ₂	67

5.2.1. Medidas de Transmitância Inicial	67
5.2.2. Ângulo de Contato	68
5.2.3. RAMAN	71
5.3. Caracterização do Soiling	73
5.3.1. Medidas de transmitância	73
5.3.2. Microscopia Óptica.....	78
5.3.3. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	79
5.3.4. Raman	90
6. CONCLUSÕES.....	94
7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	96
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

1. INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIA DO TEMA

A globalização do mercado implica em competitividade cada vez maior e uma busca incessante por soluções inovadoras em processos e produtos. Novos materiais, com propriedades aplicáveis nos campos científicos, tecnológicos e domésticos são frequentemente descobertos. Um grande número de pesquisas relacionadas à modificação de superfícies por deposição de filmes finos micro ou nanométricos está revolucionando tanto as indústrias de semicondutores, metalúrgica e vidreira, como o meio acadêmico. Neste contexto, os materiais autolimpantes vem ganhando considerável atenção por suas propriedades únicas e aplicações práticas nas áreas de energia, biomateriais e meio ambiente. As superfícies autolimpantes apresentam várias possibilidades de aplicação, dentre as quais podemos destacar a modificação de painéis fotovoltaicos, dispositivos biomédicos, superfícies antibacterianas, purificação de água, entre outras (WU et al., 2018; FELTRIN, 2013; MIAO et al., 2013).

Os filmes finos de dióxido de titânio, TiO_2 , são os mais conhecidos e estudados para produção de superfícies autolimpantes e o mecanismo de autolimpeza se dá pela associação de duas propriedades: a atividade fotocatalítica e a hidrofilicidade fotoinduzida. Um filme de TiO_2 é capaz de desempenhar o fenômeno de fotocatalise e exercer função autolimpante quando exposto à radiação ultravioleta. Quando irradiado com luz ultravioleta o dióxido de titânio ganha energia suficiente para que um elétron passe da banda de valência para a banda de condução, o que possibilita seu deslocamento pelo cristal. Ao alcançar a superfície, este participa de reações com a água e o oxigênio e forma radicais hidroxila, oxigênio nascente ou peróxido de hidrogênio. Os radicais, ao entrarem em contato com substâncias orgânicas, rapidamente reagem e quebram as ligações químicas destas moléculas. O composto tem sua cadeia diminuída até formar como resíduo apenas água e gás carbônico (BANERJEE et al., 2015; MILLS, 2003). As reações são fortes o suficiente para quebrar hidrocarbonetos presentes em substâncias como o petróleo. Por isso, a capacidade de descontaminação do TiO_2 é utilizada em despoluição de águas em estações de tratamento e acidentes ecológicos (MACHADO, 2003).

Na banda de valência, o espaço vazio deixado pelo elétron é, na verdade, uma entidade portadora de carga elétrica positiva, denominada de buraco. Do mesmo modo

que o elétron, o buraco pode se deslocar pelo cristal. Ao chegar à superfície, este reage com o oxigênio pertencente ao TiO_2 . No local ficam adsorvidos dois radicais hidroxilas, aumentando consideravelmente a energia livre da superfície. A alta energia livre possibilita que uma gota de água se espalhe completamente, formando um filme contínuo, o que facilita a remoção de qualquer impureza existente na superfície. Um vidro que apresenta estas duas propriedades em conjunto, isto é, ruptura das cadeias moleculares orgânicas, chamada de propriedade fotocatalítica, e formação da película contínua de água, chamada de hidrofiliabilidade fotoinduzida, exerce a função autolimpante. O dióxido de titânio apresenta estas duas propriedades e, em princípio, superfícies recobertas por filmes finos deste material, não precisam sofrer qualquer manutenção de limpeza, pois em dias ensolarados os depósitos orgânicos são transformados em cinzas, e em dias de chuva a poeira é removida pela água (PASCOALI, 2007).

Entretanto, apesar das vantagens citadas, os vidros recobertos por dióxido de titânio apresentam limitações em relação a sua menor transmitância quando comparada ao substrato sem recobrimento, que ocorre devido ao elevado índice de refração do TiO_2 , que varia de 2,2 a 2,5 (SMYTH, 1995 apud PASCOALI, 2007). Essa menor transmitância é bastante indesejada em aplicações que exigem uma superfície autolimpante de elevada transmitância, como, por exemplo, em módulos fotovoltaicos.

Com o intuito de aumentar a produção de energia fotovoltaica, os esforços tecnológicos não são apenas orientados para o desenvolvimento de células solares de alto desempenho, mas também para mitigar os fatores externos que podem reduzir a eficiência de conversão energética. Um desses fatores é o efeito do acúmulo de sujeira causado pelo depósito de poeira e outros contaminantes na superfície dos módulos, o que reduz a transparência do vidro que os recobre, e, conseqüentemente, diminui a produção de energia (MAGHAMI et al. 2016). A poeira geralmente deposita-se na superfície do vidro de cobertura dos módulos como uma camada fina de partículas com menos de $10\mu\text{m}$ de diâmetro e seu acúmulo depende bastante das condições ambientais (MAGHAMI et al. 2016).

A deposição de sujeira em módulos fotovoltaicos tem sido amplamente estudada na literatura (COSTA et al., 2018; MAGHAMI et al., 2016; MEJIA et al., 2014), no entanto, a maioria das contribuições analisa o efeito do acúmulo de poeira na redução da

eficiência de módulos fotovoltaicos ou na transmitância dos vidros que recobrem os módulos. Em contrapartida, apenas poucos estudos avaliaram diferentes alternativas de revestimentos anti-sujidade, testando-os em diferentes condições ambientais externas. A possibilidade de impedir ou minimizar a deposição de sujeira pode ser obtida pela modificação do vidro do módulo com uma superfície autolimpante ou “fácil de limpar” (MIDTDAL, 2013).

Materiais derivados de dióxido de titânio (TiO_2) já foram muito estudados devido à sua hidrofiliabilidade fotoinduzida e atividade fotocatalítica. Entretanto, mais recentemente, pesquisas voltadas à obtenção de compósitos de dióxido de titânio e dióxido de silício, SiO_2 , tem despertado interesse (JESUS, 2015 e 2018; LIN et al, 2018). Os filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ em que o TiO_2 está em menor quantidade ou na presença de nanopartículas proporcionam uma maior transmitância comparada aos filmes de TiO_2 puro, devido à diminuição do índice de refração do material. Dessa forma, os filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ podem combinar uma alta transmitância e uma propriedade autolimpante durável, as quais são propriedades essenciais na aplicação em painéis fotovoltaicos (JESUS, 2015).

Muitas pesquisas são direcionadas ao desenvolvimento de filmes autolimpantes, mas são raros os trabalhos focados no estudo da composição da sujeira (efeito *soiling*) que se deposita nas superfícies e a relação dessa composição com as condições climáticas e a natureza da superfície. Há muitos estudos voltados para a caracterização desta sujeira em regiões desérticas, motivadas pelos problemas do acúmulo de sujidade tais como outros tipos de poluição, poeira e fuligem nos módulos fotovoltaicos (KAZMERSKI et al., 2013). Entretanto, recentemente, alguns estudos têm mostrado que a infestação de microrganismos pode estar comprometendo até 10% da produção de energia dos painéis fotovoltaicos (SHIRAKAWA et al., 2015). Estes estudos mostraram que organismos fototróficos, como cianobactérias e microalgas poderiam diminuir a captação da energia solar. O crescimento de fungos (bolores) pode ser visto em lentes de microscópios e câmeras fotográficas sendo, portanto, um fenômeno conhecido na superfície de vidros, mas ainda não haviam sido estudados em painéis solares (SHIRAKAWA et al., 2015 e 2016).

Neste trabalho, foram avaliados como superfícies autolimpantes os filmes finos de TiO_2 e compósitos $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ em duas proporções. Além da avaliação do desempenho dos filmes como autolimpantes, destaque foi dado à avaliação da composição da sujidade

acumulada em decorrência da exposição destes filmes ao ambiente por período de tempo de 12 meses sob condições de um clima tropical.

Sendo assim, o presente estudo vem preencher uma lacuna do conhecimento científico, uma vez que está também sendo proposta a análise da sujidade provocada pela deposição de compostos inorgânicos, como poeira e fuligem, bem como a presença de material orgânico em superfície de vidro com e sem recobrimento por filmes finos autolimpantes. Assim, esta pesquisa visa obter filmes com propriedade de autolimpeza e também estudar a quantidade e a natureza da sujidade nestas diferentes superfícies.

É importante ressaltar que este trabalho é a continuidade de outros trabalhos já produzidos por nosso grupo de pesquisa do CEFET-MG relacionado ao desenvolvimento de superfícies autolimpantes dedicadas a aplicação nas áreas da produção de energia solar. O aporte específico desta pesquisa é avaliar a quantidade e a composição desta sujidade em diferentes superfícies desenvolvidas anteriormente pelo grupo e contribuir para a geração de conhecimento nesta área. Reforço especial será dado para estudos realizados no Brasil, mais precisamente nas condições climáticas de uma região urbana de Belo Horizonte-MG, uma vez que a maioria dos estudos já publicados foram realizados em outras partes do mundo com elevados índices de radiação solar como as regiões de deserto.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obter filmes finos de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ por meio do processo Sol-Gel, avaliar a propriedade autolimpante dos mesmos e caracterizar detalhadamente a sujidade acumulada em decorrência da exposição dos filmes ao ambiente.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar caracterização química, estrutural e morfológica da sujidade coletada em um módulo fotovoltaico instalado há 12 anos para servir como referência para o estudo da sujidade coletada nos substratos estudados.
- Obter filmes finos de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ pelo processo Sol-Gel via *dip-coating*;
- Avaliar a hidrofilicidade dos filmes pela medida do ângulo de contato com e sem a presença da radiação UV;
- Avaliar de forma indireta a propriedade autolimpante dos filmes finos por meio de medidas quinzenais de transmitância por um período de 12 meses de exposição dos substratos ao ambiente comparando-os com superfícies não tratadas.
- Realizar caracterização química, estrutural e morfológica da sujidade depositada em substratos de vidro recobertos por filmes finos autolimpantes expostos ao ambiente por 12 meses na mesma localização do módulo exposto há 12 anos.
- Comparar a constituição do *soiling* depositado sobre o módulo com aquele depositado sobre os substratos com e sem recobrimento.
- Correlacionar a eficiência de autolimpeza com a composição dos filmes autolimpantes e os resultados de caracterização da sujidade acumulada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Superfícies Autolimpantes e Princípio da Autolimpeza

As superfícies autolimpantes se destacaram nos últimos anos tanto na área da pesquisa como nas aplicações comerciais, pois podem ser facilmente limpas por uma corrente de água natural, como a chuva, e ação de raios ultravioleta do sol, o que reduz significativamente os custos com manutenção de rotina (PASCOALI, 2007; BANERJEE et al., 2015). O desenvolvimento destas superfícies, bem como o estudo da relação função-estrutura e a engenharia de superfícies artificiais com molhabilidade variável adequada a várias aplicações comerciais constituem um segmento de pesquisa ativo na Ciência dos Materiais (BANERJEE et al., 2015).

Os principais setores de aplicação destas superfícies incluem o têxtil (roupas autolimpantes), o automotivo (filmes para lâmpadas, vidros, espelhos), a construção civil (vidros, janelas, fachadas, portas), agricultura (estufas), uso doméstico (banheiros, acessórios de cozinha, torneiras), energia fotovoltaica (painéis fotovoltaicos), materiais de decoração, lentes de óculos, entre outros (WU et al., 2018; FELTRIN, 2013; MIAO et al., 2013; JESUS, 2015).

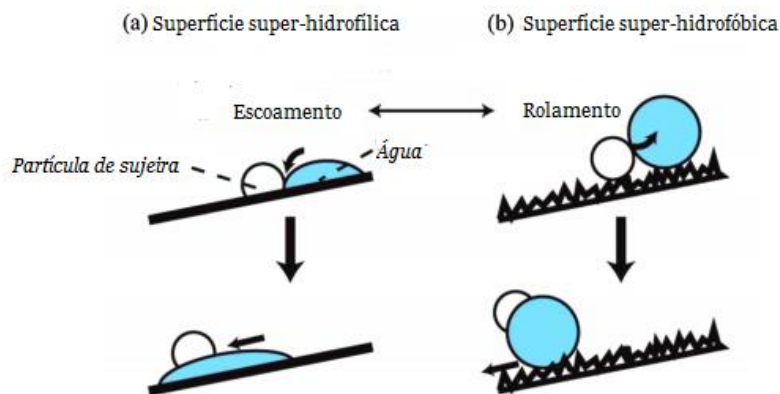
Em termos gerais, as superfícies autolimpantes podem ser divididas em duas categorias: (i) superfícies hidrofílicas e (ii) superfícies hidrofóbicas. No caso de superfícies hidrofílicas, gotas de água espalham-se pela superfície e formam um filme de água que carrega consigo as partículas de sujeira durante o espalhamento. Já nas superfícies hidrofóbicas, ocorre a formação de gotas rolantes de água que deslizam rapidamente pela superfície, removendo os contaminantes (BANERJEE et al., 2015). A Figura 1 ilustra o mecanismo de autolimpeza dos dois tipos de superfícies.

3.1. 1. Superfícies super-hidrofóbicas e super-hidrofílicas

A molhabilidade é uma propriedade importante de uma superfície sólida e para compreendê-la melhor, faz-se necessária a definição de ângulo de contato (θ) que pode ser descrito como sendo o ângulo entre a tangente da superfície da gota de água na interface líquido-gás e o vetor representado na superfície sólida, conforme pode ser

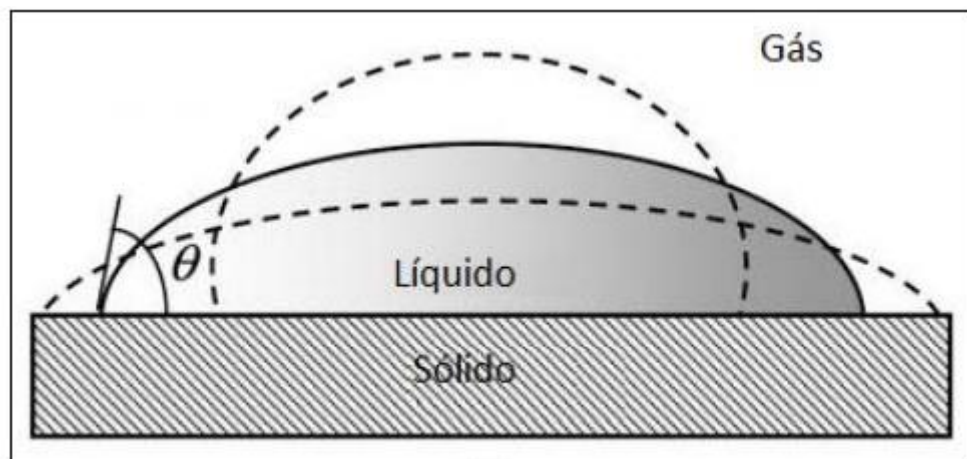
observado na Figura 2. A molhabilidade está diretamente relacionada ao ângulo de contato e reflete a maneira como a água se espalha sobre uma determinada superfície.

Figura 1 – Recobrimento autolimpante super-hidrofílico (a) e super- hidrofóbico (b).



Fonte: Adaptado de Banerjee et al. (2015).

Figura 2 - Molhabilidade de superfície sólida definida através da medida do ângulo de contato θ

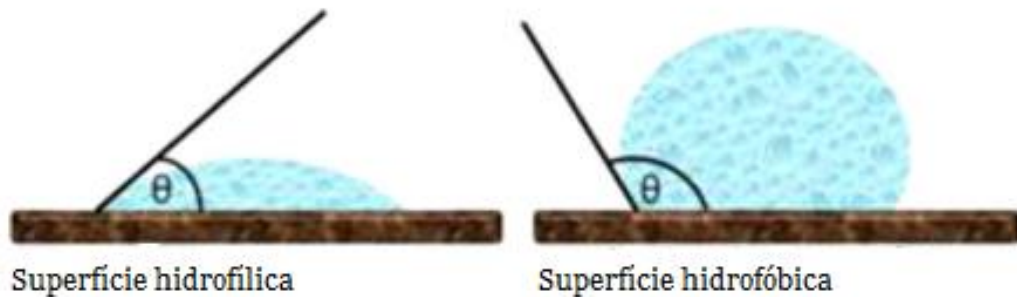


Fonte: Siva Neto (2013).

A obtenção de uma superfície com molhabilidade especial (super-hidrofilicidade ou super-hidrofobicidade) pode contribuir grandemente para a diminuição do acúmulo de sujidades sobre esta. Uma superfície pode ser hidrofílica, hidrofóbica, super-hidrofílica ou super-hidrofóbica, a depender do ângulo de contato apresentado. Para o ângulo de contato (θ) maior que 90° a superfície é classificada como hidrofóbica, se menor que 90° é dita hidrofílica, como mostrado na Figura 3 (YAO; HE, 2014). Se o ângulo for maior do

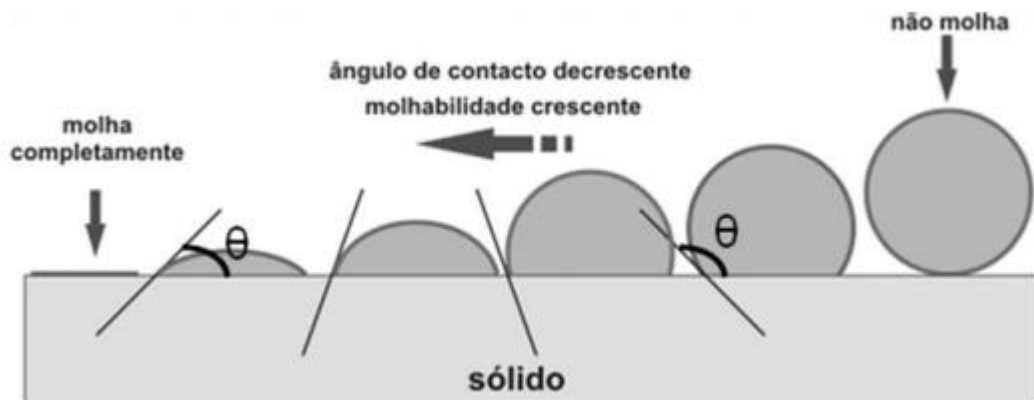
que 150° a superfície é super-hidrofóbica e se abaixo de 5° é super-hidrofílica (YAO; HE, 2014). Sendo assim, quanto menor o ângulo de contato maior a molhabilidade da superfície sólida, como ilustra a Figura 4.

Figura 3- Representação esquemática de uma gota líquida em equilíbrio em uma superfície hidrofílica e hidrofóbica.



Fonte: Adaptado de Banerjee et al. (2015).

Figura 4 - Molhabilidade de uma superfície em função do ângulo de contato



Fonte: Silva Neto (2013).

O ângulo de contato (θ) que define a molhabilidade de uma superfície plana pode ser calculado pela Equação (1), chamada de equação de Young:

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LG}} \quad (1)$$

Onde γ_{SG} é a tensão superficial interfacial para S(sólido)-G(gasoso), γ_{SL} para S(sólido)-L(líquido) e γ_{LG} para L(líquido)-G(gasoso).

A propriedade autolimpante está presente na natureza e inspirou vários projetos de pesquisa na tentativa de entender o fenômeno natural e reproduzi-lo em laboratório.

Como exemplos, temos o mecanismo de autolimpeza das folhas da flor de lótus, planta de arroz, asas de borboleta, escamas de peixe, etc. (BANERJEE et al., 2015). Folhas de lótus apresentam estruturas microscópicas que resultam em uma superfície super-hidrofóbica. Consequentemente, quando as gotículas de água saem das folhas, as partículas de poeira/sujeira também são removidas. Este mecanismo é amplamente conhecido como “Efeito lótus” (BANERJEE et al., 2015). Na Figura 5 pode-se observar gotículas de água sobre a folha de lótus.

O conceito de “Efeito lótus” tem parâmetros importantes: o ângulo de contato é maior que 150° e o ângulo de deslizamento é inferior a 10° . A lótus é bem conhecida pela propriedade de autolimpeza em suas folhas: ela apresenta um ângulo de contato de 161° e o ângulo de deslizamento de apenas cerca de 2° . A propriedade de autolimpeza das folhas de lótus é obtida pela microestrutura superficial especial e material de baixa energia superficial livre na superfície (SU, 2010).

Inspirado pelo fenômeno das folhas de lótus, muitos métodos foram desenvolvidos para construir estruturas rugosas de tamanho duplo a fim de se produzir superfícies autolimpantes, como a introdução de microesferas e nanoesferas de sílica via automontagem eletrostática e auto-organização direcionada por modelos, filmes de nanotubos de carbono alinhados com lótus via deposição de vapor químico, nano-flor em metal via ataque químico úmido, filme com estrutura composta de microesfera/nanofibra via *electrospinning*, estrutura porosa na superfície do polímero através de separação de polímero em fases por solventes seletivos e espumas de organosilicones via separação de fases sol-gel (SU, 2010). No entanto, a maioria desses métodos requer condições severas, complicados procedimentos e materiais caros, o que indica que eles não podem ser facilmente ampliados para aplicação prática (SU, 2010).

Figura 5 - Superfície super-hidrofóbica da folha de lótus.



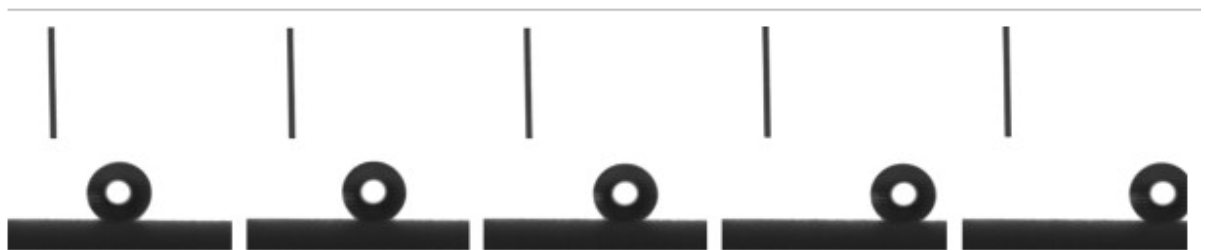
Fonte: Lafuma e Quere (2003).

A Figura 6, proposta por Su (2010), mostra o movimento de uma gota de água sobre a melhor superfície super-hidrofóbica obtida. Trata-se de um revestimento com nano-sílica a 1% em massa e o ângulo de deslizamento é de $0,5^\circ$.

Apesar das superfícies super-hidrofóbicas serem muito interessantes e existirem vários trabalhos para desenvolvê-las, inclusive neste grupo de pesquisa, com o estudo feito por Silva (2016), estas não são o foco deste trabalho.

Figura 6- Movimento da gota de água no revestimento de efeito lótus.

Nota: o intervalo entre uma foto e outra é de 25 ms.



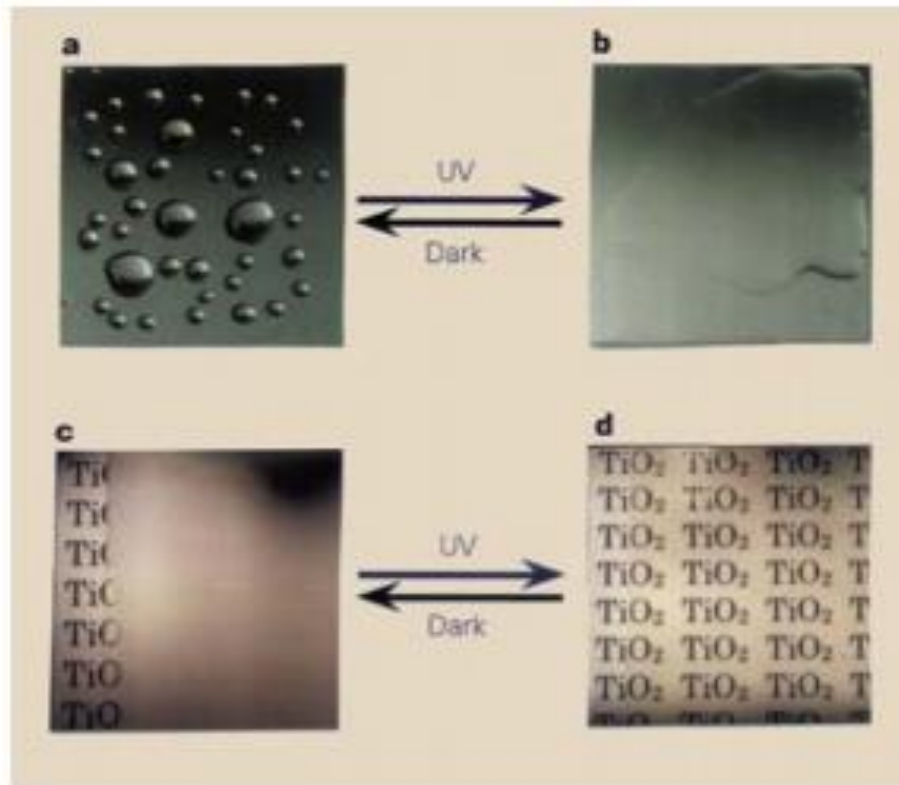
Fonte: Su (2010).

As raízes do termo super-hidrofilicidade datam de 1996, quando Onda e colaboradores (1996) publicaram dois artigos muito citados sobre a molhabilidade de superfícies ásperas nas quais os termos super-hidrofóbicos e superfícies super-molhadas foram propostos. Então, em 1997, Fujishima e colaboradores demonstraram um efeito super-hidrofílico em uma lâmina de vidro revestida com uma fina película policristalina de TiO_2 , como destacado na Figura 7. Nesta figura são observadas gotas sobre os vidros, que atrapalham a visibilidade (a). Os mesmos vidros depois de irradiados apresentam alta molhabilidade (b). A película de líquido preserva a alta transmitância da superfície mesmo em presença de água, sendo mostrado a diferença de transparência entre as figuras 7-c e 7-d.

Embora o espalhamento da água tenha sido o resultado das propriedades do anatásio exposto à radiação UV e rugosidade submicroscópica do revestimento, o efeito do espalhamento da água foi inteiramente atribuído à autolimpeza fotoinduzida do TiO_2 e o termo super-hidrofilicidade não foi usado naquele momento. O termo apareceu pela primeira vez na literatura técnica em 2000, em quatro artigos publicados por três diferentes grupos de pesquisa do Japão.

Figura 7– Efeito da radiação UV sobre a hidrofiliicidade e transparência de uma superfície de vidro revestida por um filme fino de TiO_2

a- Gotas de água sobre filme antes da radiação UV; b- Mesmo filme após a radiação UV; c- Transparência do vidro antes da radiação UV; d-Transparência do vidro após radiação UV.



Fonte: Drelich et al., 2011.

As superfícies hidrofílicas e super-hidrofílicas compostas por um fotocatalisador apresentam, além dessa propriedade, a capacidade de decompor a sujeira formada por compostos orgânicos na presença de luz solar devido a sua atividade fotocatalítica (PARKIN et al., 2005; PASCOALI, 2007). O principal material utilizado para as aplicações autolimpantes em superfícies hidrofílicas é o dióxido de titânio (TiO_2) devido a suas propriedades físicas e químicas. O TiO_2 não apenas é eficiente em fotocatalisar o processo de decomposição dos contaminantes da superfície e gerar superfícies super-hidrofílicas na presença de luz ultravioleta, como também é não-tóxico, estável quimicamente, barato, e relativamente fácil de manusear e depositar na forma de filmes finos (PARKIN et al., 2005).

3.2. Filmes Finos

As tecnologias baseadas na preparação de filmes finos e membranas têm crescido muito, o que tem estimulado as pesquisas em Química, Física, Biologia e Ciência dos Materiais. O volume considerável de produção científica nesta área fez com que a IUPAC, *Union of Pure and Applied Chemistry*, em 1994, publicasse uma série de recomendações relacionadas à preparação e caracterização de filmes finos sólidos, líquidos e membranas e padronizasse os seguintes termos (FARIA, 2016):

Filme: é um termo genérico que se refere à matéria condensada restrita a duas dimensões, disposta em camadas inseridas em uma superfície.

Substrato: é a superfície que suporta fisicamente um filme. Um bom substrato é aquele que fornece um suporte mecânico sem influenciar nas características do filme depositado.

Espessura: os filmes finos podem ser classificados em nanométricos, micrométricos e milimétricos referindo-se às faixas de 0,1–100 nm, 0,1–100 μm e 0,1–100 mm, respectivamente.

Camada: região conceitual de espaço restrito em única dimensão, dentro ou sobre a superfície da fase condensada do filme.

As técnicas de deposição de filmes finos podem ser divididas em três grupos principais:

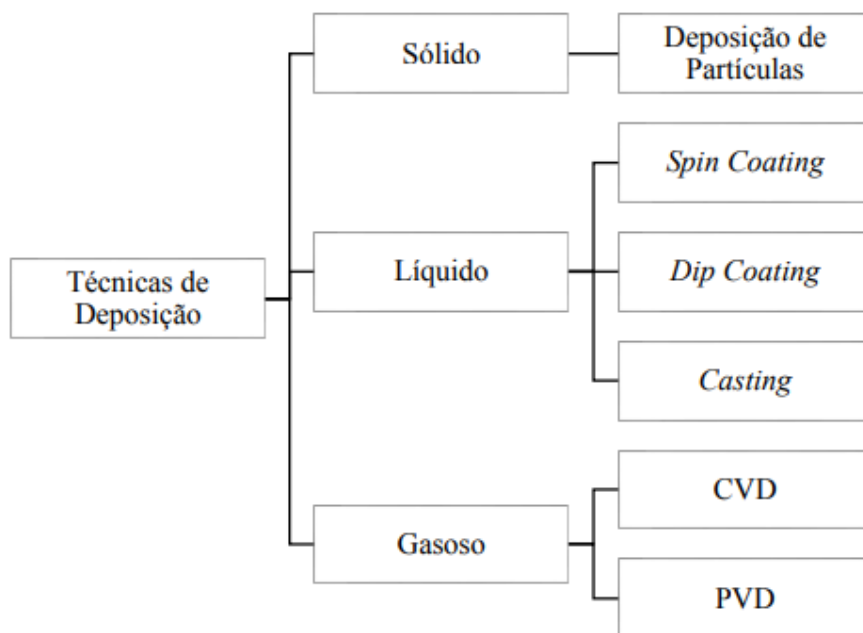
- *Sputtering* e deposição iônica assistida – precursores sólidos;
- Sol-gel – precursores líquidos
- Deposição física de vapor (PVD) ou deposição química de vapor (CVD) – precursores gasosos;

Os filmes podem ser depositados através de uma grande variedade de técnicas, que podem ser classificadas de acordo com a fase do meio contendo seu precursor (OLIVEIRA e ZARBIN, 2005; FARIA, 2016). Na Figura 8 estão representados os principais métodos de obtenção de filmes a partir de precursores sólidos, líquidos e gasosos.

O uso de precursores líquidos apresenta algumas vantagens em relação às outras rotas de deposição, dentre as quais pode-se destacar a grande variedade de precursores disponíveis e as estruturas complexas que podem ser obtidas em solução

e depositadas sobre o substrato. Além disso, os equipamentos utilizados para a deposição são mais simples e baratos se comparados aos análogos para a deposição a partir de precursores gasosos, como é o caso do processo CVD, por exemplo (OLIVEIRA e ZARBIN, 2005; FARIA, 2016).

Figura 8- Diagrama dos principais métodos de obtenção de filmes a partir de precursores sólidos, líquidos e gasosos.



Fonte: Faria (2016).

3.2.1. Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é um método eficaz e versátil para produzir numerosos tipos de materiais com propriedades ópticas e microestruturais interessantes. Apresenta algumas vantagens sobre os métodos de produção existentes, incluindo controle da composição química e baixa temperatura de processamento, bem como a capacidade de formar diferentes perfis de índice de refração. A rota sol-gel foi proposta pela primeira vez para a produção de materiais ópticos por M. Ebelmen em 1845 (FARIA, 2016). Este processo envolve a evolução de redes inorgânicas através da formação de uma suspensão coloidal (sol) e sua gelificação para formar uma rede em uma fase líquida contínua (gel). As reações presentes na química sol-gel são baseadas na hidrólise e

condensação dos materiais de partida ou precursores, que normalmente consistem de alcóxidos e soluções inorgânicas para produzir silicatos, alumina, zircônia, entre outros (OLIVEIRA e ZARBIN, 2005; FARIA, 2016).

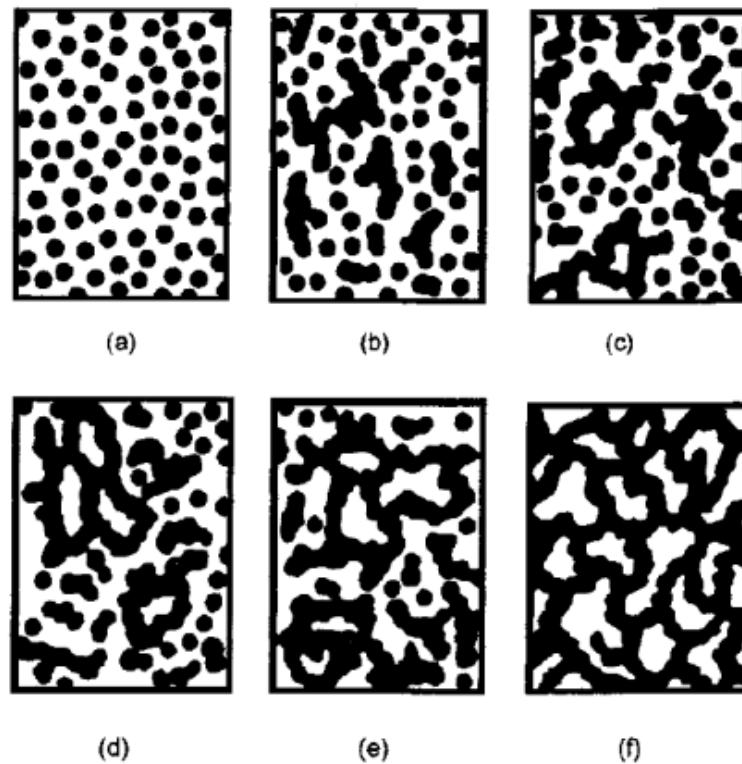
De acordo com Brinker e colaboradores (1990), o processo sol-gel baseia-se em uma polimerização inorgânica. Trata-se de uma transição da solução em forma coloidal, denominada “sol”, para um estado semissólido abundante em líquido, chamado de “gel”, onde uma molécula alcança dimensões macroscópicas que se estendem por toda a solução. A Figura 9 ilustra as etapas de agregação das partículas coloidais durante o processo sol gel.

Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (sol), que resultam da polimerização do monômero (a). Estas partículas se ligam formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (b) e regiões de micro-gel, onde o índice de refração e a densidade são próximos aos da dispersão, e, portanto, não decantam (c). O sistema passa a apresentar um comportamento elástico quando o crescimento dessas regiões estruturadas atinge aproximadamente a metade do volume total, ou seja, a viscosidade tende ao infinito e o sol alcança o ponto de gel (d). A partir desse momento as regiões estruturadas crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede que ocupa todo o volume do sistema (e-f) (MORAIS, 2002).

Como vantagens desse processo pode-se citar o fato de demandar equipamentos simples, econômicos e também a capacidade de um controle preciso do arranjo local e morfológico dos filmes depositados. Em contrapartida, as desvantagens desse processo são a geração de resíduos líquidos e dificuldades na estabilidade das soluções e dos reagentes precursores (JESUS, 2015).

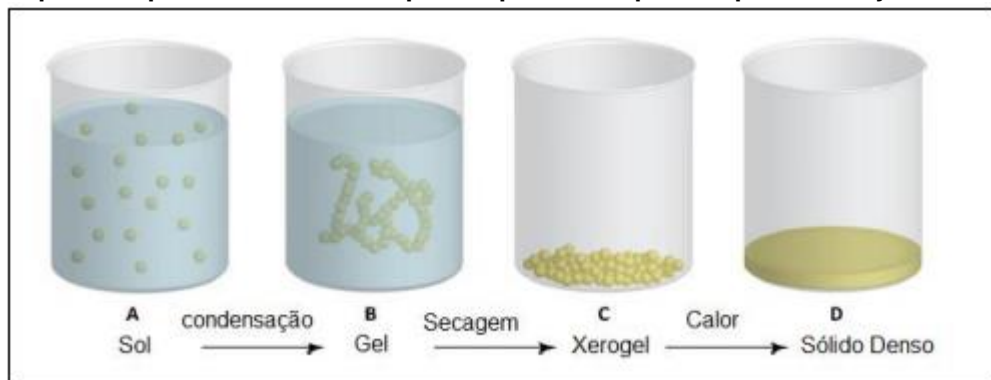
O método sol-gel consiste em processos físicos e químicos. Sua química, ilustrada na Figura 10, é baseada na hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos, onde um ácido (por exemplo, HCl) ou uma base é usada como catalisador. Esta reação leva à formação de uma rede de óxido. A formação do gel é conseguida por meio da ligação das moléculas de uma rede de polímeros inorgânicos. A etapa seguinte do processo, que é a evaporação de líquidos (água e álcool) em estufa a 100°C, leva ao encolhimento do gel depositado dando origem ao xerogel, substância sólida. Em seguida, é realizado um tratamento térmico para obtenção do sólido denso (PAGE, 2009).

Figura 9– Esquema de agregação das partículas coloidais durante o processo sol-gel



Fonte: Brinker et al. (1990).

Figura 10– Esquema representativo das etapas do processo químico para formação do sol-gel



Fonte: Adaptado de Page (2009).

3.2.2. Deposição de filmes finos via *dip-coating*

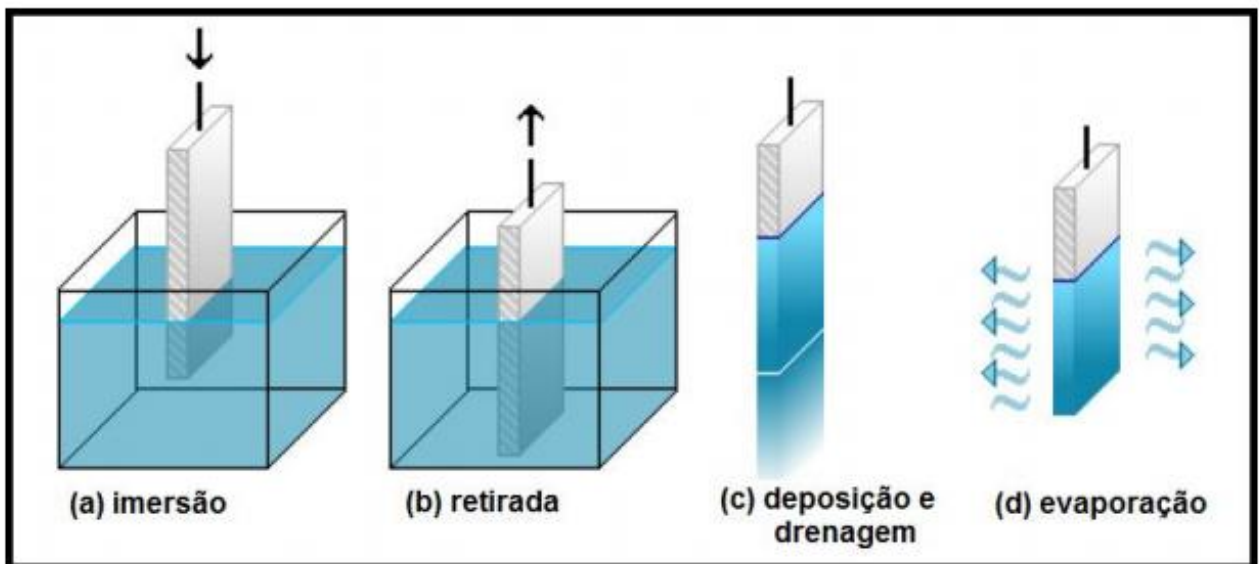
Uma das técnicas mais difundidas e utilizadas para o crescimento de filmes finos a partir de precursores em fase líquida é a técnica de *dip-coating*, cujo princípio de funcionamento consiste em mergulhar perpendicularmente o substrato na solução

contendo o precursor e depois retirá-lo da mesma (OLIVEIRA e ZARBIN, 2005; VIANA, 2011), como ilustra o esquema representado pela Figura 11.

O processo de inserção e retirada do substrato na solução deve ser realizado com velocidade controlada e constante e sem nenhum tipo de vibração ou interferência externa, de modo a garantir a deposição de um filme homogêneo. O tempo de permanência do substrato na solução anteriormente à sua retirada também é um fator de controle importante. Isto significa que para obter filmes de qualidade, além das características do substrato e da solução precursora (solvente, concentração, viscosidade, tipo de precursor, etc.), é necessária a utilização de um equipamento que promova a inserção e a retirada do substrato com alta estabilidade, com controle fino da velocidade e livre de vibrações (OLIVEIRA e ZARBIN, 2005; VIANA, 2011).

Figura 11 - Ilustração esquemática do processo de obtenção dos filmes através da técnica *dip-coating*

(a) o substrato é mergulhado perpendicularmente na solução precursora; (b) tempo de permanência do substrato na solução precursora para deposição do filme e retirada do substrato da solução; (c) filme depositado no substrato; (d) evaporação do solvente.



Fonte: Viana (2011).

Landau e Levich (1942) apud Silva (2001) e Jesus (2015) observaram o comportamento de filmes líquidos e relacionaram as forças envolvidas através da velocidade de imersão do substrato (U), da viscosidade do líquido (η), da densidade da

solução (ρ), da aceleração da gravidade (g) e da tensão superficial (γ_{LV}), determinando assim sua espessura (h) pela Equação 2 a seguir:

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

Fatores como pH, viscosidade, fluidos de comportamento não-Newtonianos e tensão cisalhante na superfície nula, podem causar certos desvios nessa Equação 2 (BRINKER et al., 1990). Apesar desses desvios, entretanto, pode-se observar a relação direta da espessura do filme de líquido (h) com a viscosidade da solução (η) e a velocidade de imersão (U).

3.2.3. Filmes Finos de TiO_2

O dióxido de titânio é um importante material comercial, amplamente utilizado como pigmento em tintas e também como revestimento em filmes finos ópticos, pois é altamente transparente e possui alto índice de refração e estabilidade química na região do visível e próxima. O TiO_2 se cristaliza em três formas polimórficas: anatásio (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica), como destacado na Tabela 1. O rutilo é a fase termodinamicamente mais estável do TiO_2 e seu índice de refração e densidade são maiores em comparação com a fase anatásio. A formação de uma determinada fase depende da natureza do material de partida, sua composição, método de deposição e temperaturas de recozimento. O anatásio é estável até cerca de $800^\circ C$; acima desta temperatura começa a transformar-se em rutilo. As propriedades físicas e químicas dos filmes obtidos dependem da estrutura do filme, composição química e presença de impurezas / dopantes (SAINI et al., 2007).

As três estruturas cristalográficas do TiO_2 estão representadas na Tabela 1 através de suas células unitárias características. Pode-se observar que tais fases são formadas por sítios octaédricos ligeiramente distorcidos de Ti e O com pequenas diferenças no empacotamento dos átomos. Apesar de pequenas, estas diferenças afetam de forma significativa as propriedades do TiO_2 nas diferentes fases. Dentre as diferentes fases, destacam-se as fases anatásio e rutilo como as mais estudadas, uma vez que são as mais comumente sintetizadas em laboratório e com maior aplicação

fotocatalítica. As fases anatásio e rutilo podem ser descritas em termos da cadeia do octaedro TiO_6 , onde cada íon Ti^{4+} é rodeado por seis íons O^{2-} (LANDMANN et al., 2012). Além da diferença em termos da distorção do empacotamento dos átomos, estas fases também diferem em termos do padrão de arranjo dos octaedros. No rutilo, os octaedros apresentam uma leve distorção ortorrômbica, enquanto que no anatásio há uma distorção significativa. Estas distorções na fase anatásio fazem com que os comprimentos das ligações Ti-Ti sejam maiores, enquanto Ti-O sejam menores que da fase rutilo. Adicionalmente, na estrutura rutilo, cada octaedro possui dez octaedros vizinhos, enquanto que na anatásio há apenas oito. Estas diferenças resultam em diferenças na densidade de massa e na estrutura das bandas eletrônicas entre estas duas formas do TiO_2 (LANDMANN et al., 2012).

Tabela 1 - Cristalografia e propriedades físicas das formas polimórficas do TiO_2

Fase Cristalina	Estrutura	Átomos por célula unitária	Parâmetro de rede (nm)	Volume da célula unitária (nm)	Densidade (g/cm^3)
Rutilo	 Tetragonal	2	a=0,4594 b=0,4594 c=0,2958	62,07	4,2 – 4,3
Anatásio	 Tetragonal	4	a=0,3785 b=0,3785 c=0,9,514	136,25	3,8 – 3,9
Brookita	 Ortorrômbica	8	a=0,9184 b=0,5447 c=0,5245	257,38	3,9 – 4,1

Fonte: Winkler (2003).

3.2.4 Propriedade Fotocatalítica do TiO_2

O TiO_2 também tem atraído a atenção devido à sua atividade fotocatalítica. A importância da fotocatalise está relacionada à transformação de substâncias orgânicas poluentes em substâncias com menor toxicidade. Entre os semicondutores, o dióxido de titânio é o mais amplamente estudado, devido principalmente à sua não toxicidade e baixo custo em comparação com outros óxidos de metais fotocatalisadores (PASCOALI, 2007; FELTRIN, 2013).

No meio acadêmico, ainda não existe consenso sobre alguns fenômenos que ocorrem no dióxido de titânio que envolvem a fotocatalise e a hidrofiliabilidade. Estudiosos consideram que a estrutura cristalina desempenha um papel primordial na fotocatalise (ZEMAN, 2002; FRAZER, 2001). A habilidade fotocatalítica do TiO_2 é induzida pela absorção de fótons de radiação ultravioleta, provenientes da radiação solar ou lâmpadas apropriadas. Os fótons possuem energia maior que a energia do *band gap* do material, ou seja, energia suficiente para excitar elétrons da banda de valência e provocar sua ida para a banda de condução.

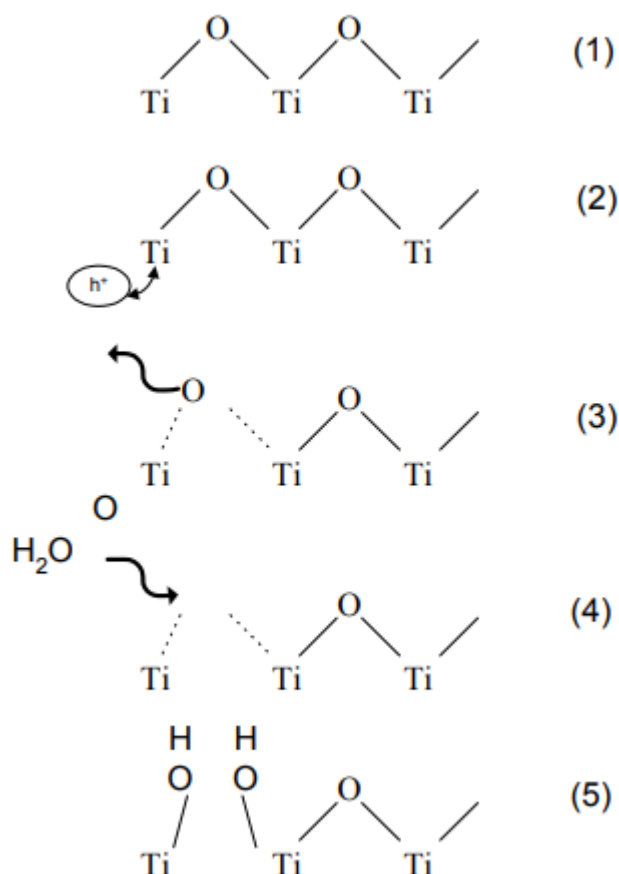
A absorção de energia retira um elétron da camada de valência e o transfere para a banda de condução. Na banda de condução, fica um local vago, denominado buraco ou vacância. O par elétron-buraco se desloca pela rede dos nanocristais. Para que a passagem do par gerado tenha êxito dentro do cristal é necessário que este seja muito pequeno, na ordem de dezenas de nanômetros. Assim, o par elétron-buraco gerado tem chance de alcançar a extremidade do cristal. Se o cristal estiver na superfície do material, o par elétron-buraco pode modificar a estrutura ou participar de reações. Um tipo de fenômeno que pode ocorrer é a decomposição de uma molécula de água adsorvida. A decomposição da molécula de água é ocasionada pela reação do buraco com a água e gera radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) ou moléculas de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O oxigênio do ar entra em contato com o elétron e forma o superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$). As espécies $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{OH}\bullet$, H_2O_2 são bastante conhecidas pela propriedade de quebrar ligações químicas de moléculas orgânicas (HALLIWELL, 2002 apud PASCOALI, 2007). Ao longo do tempo, a sujeira orgânica acumulada na superfície é decomposta por sucessivas reações de oxirredução em moléculas cada vez menores até formarem apenas CO_2 e H_2O (CARNEIRO, 2005).

O anatásio possui planos cristalinos com maior número de átomos oxigênio expostos a superfície. A existência de oxigênio é uma condição necessária para aumentar a eficiência do fenômeno de hidrofiliabilidade. A habilidade hidrofílica do TiO_2 é também induzida pela irradiação com luz ultravioleta da sua superfície. O buraco gerado na banda de valência, ao chegar à superfície reage com a água adsorvida formando o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (XAVIER, 2005). Os mecanismos desencadeados pelo fóton podem ser visualizados na Figura 12 e sintetizados da seguinte forma: o buraco (h^+) do par elétron-buraco gerado no interior do cristal ao alcançar a superfície reage com o átomo de titânio ligado ao átomo de oxigênio. A interação do buraco com o átomo de titânio libera o oxigênio para a atmosfera. Com a modificação do estado do titânio de $\text{Ti}^{(\text{III})}$ para $\text{Ti}^{(\text{IV})}$ ocorre a adsorção e quebra de moléculas de água. O espaço deixado pelo oxigênio inicial fica ocupado por dois radicais de hidroxila. Os radicais $\bullet\text{OH}$ permanecem adsorvidos em equilíbrio dinâmico, na superfície dos nanocristais. A energia livre da superfície deste modo aumenta. A água apresenta alta afinidade com estes radicais e acaba aderida aos mesmos. Assim, gotas aplicadas à superfície se unem e formam uma película contínua (PASCOALI, 2007). O aumento na energia livre superficial da camada devido a este processo é tão acentuado que o ângulo de contato da gota de água pode chegar quase a 0° . Este é o fenômeno denominado super-hidrofiliabilidade.

Devido a essas excelentes propriedades, fotocatalisadores baseados em TiO_2 são aplicados na desintoxicação de água, ar e efluentes (NEGISHI et al., 1997). Como mencionado anteriormente, o TiO_2 cristaliza sob a forma de três estruturas distintas, nomeadamente anatásio, rutilo e bruquita. O anatásio demonstra uma atividade fotocatalítica mais alta do que o rutilo, devido à diferença no gap (anatásio–3,2 eV e rutilo –3,0 eV) (ZEMAN, 2002; FRAZER, 2001).

Figura 12- Esquema simplificado da superhidrofilicidade.

(1) superfície com átomos de titânio ligados a átomos de oxigênio; (2) chegada à superfície do h^+ do par elétron-buraco; (3) liberação do oxigênio para a atmosfera; (4) modificação do estado do titânio de $Ti^{(III)}$ para $Ti^{(IV)}$, adsorção e quebra de moléculas de água; (5) ligação de dois radicais hidroxila; provocando o aumento da energia livre de superfície, fenômeno denominado de superhidrofilicidade.



Fonte: PASCOALI, 2007.

3.2.5 Fimes Finos de TiO_2/SiO_2

Os filmes finos de TiO_2/SiO_2 vêm sendo estudados como materiais com potencial para substituir os filmes finos de TiO_2 nas diversas aplicações em que o mesmo é utilizado. Isso porque a presença do SiO_2 na estrutura do composto TiO_2/SiO_2 pode retardar a perda da hidrofilicidade da superfície em ambientes onde a radiação ultravioleta é limitada, segundo Houmard e colaboradores (2011) e Guan (2005). Dessa forma, mesmo na ausência da radiação ultravioleta esse material pode manter o seu caráter super-hidrofílico por mais algum tempo na ausência de luz. Esse composto

apresenta também um forte poder fotocatalítico e têm a super-hidrofilicidade favorecida pela formação de grupos SiO_x^+ , TiO_x^- , ainda segundo Houmard e colaboradores (2011), embora este mecanismo não esteja ainda bem elucidado.

Os resultados obtidos em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa, em que foram sintetizados e caracterizados diversos revestimentos anti-sujidade, indicaram que os filmes compósitos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ apresentam um caráter super-hidrofílico persistente, mantendo ângulo de contato com a água em valores próximos a 0° , enquanto o SiO_2 funcionalizado apresentou propriedade hidrofóbica (SILVA, 2016). Além disso, em ambientes mais secos onde o teste de deposição de sujidade foi realizado, a maior perda de transmitância para o vidro não revestido foi de 16%, enquanto o revestimento de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ reduziu em 50% esta perda (JESUS et al., 2018).

Assim, a capacidade autolimpante desse material também é favorecida devido ao elevado poder fotocatalítico e persistência da super-hidrofilicidade. Alguns trabalhos sobre compósito formado por um filme de SiO_2 com uma cobertura de nanopartículas de TiO_2 mostram que é possível manter materiais com uma elevada transmitância, o que não era possível nos filmes de TiO_2 . As partículas de TiO_2 melhor distribuídas no compósito proporcionam menor índice de refração ao filme, o que resulta em melhor transmitância. Dessa forma, os filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ podem combinar uma alta transmitância e uma propriedade autolimpante durável, as quais são propriedades essenciais na aplicação como superfícies autolimpantes com elevada transmitância, como as aplicadas em painéis fotovoltaicos (JESUS, 2015).

Na literatura foi reportado a obtenção de filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ pelo processo sol-gel, tanto na forma de bicamadas quanto pela mistura das soluções precursoras (filmes híbridos). Na preparação dos filmes bicamadas é feita a variação da velocidade do *dip-coating* para variar a espessura das camadas de TiO_2 e SiO_2 e as propriedades do compósito, enquanto que nos filmes híbridos, a proporção das soluções misturadas é alterada para variar a quantidade de TiO_2 e SiO_2 e consequentemente as suas propriedades. Guan (2005) obteve filmes de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ pela mistura das soluções precursoras. As soluções foram misturadas em diferentes proporções com a % molar da solução de SiO_2 variando de 0 a 50%. O autor verificou que o aumento da concentração de SiO_2 diminui o tamanho das partículas de anatásio e diminui a intensidade dos picos relativos a essa fase no difratograma do material. Observou também que o ângulo de

contato foi menor para amostras com 40% SiO₂ após 4 horas de exposição a luz ultravioleta. As amostras com 30 e 40% de SiO₂ mantiveram o ângulo de contato baixo em ambientes escuros após 24 horas na ausência de radiação ultravioleta. As amostras com 10 e 20% de SiO₂ apresentaram a melhor atividade fotocatalítica, enquanto que com 30% de SiO₂ a atividade fotocatalítica do compósito foi a mesma que a do TiO₂ puro (GUAN, 2005).

3.3. Efeito *Soiling* – Sujidade

Efeito *soiling* trata-se do acúmulo de sujidades em superfícies. De acordo com Sarver e colaboradores (2013), poeira é um termo geral para designar qualquer material particulado inferior a 500 µm de diâmetro. A poeira pode conter pequenas quantidades de pólen, células humanas/animais, cabelo, fibras têxteis (às vezes denominadas microfibras) e, mais comumente, minerais de precipitação geomórfica, como areia, argila ou calcário erodido. O tamanho da partícula, constituintes e forma do pó variam de região para região em todo o mundo. Além disso, o comportamento de deposição e as taxas de acumulação podem variar drasticamente em diferentes localidades. Esses fatores são baseados na geografia, clima e urbanização de uma região (SARVER et al., 2013; KAZMERSKI et al., 2013).

Importantes características da poeira são tipicamente tamanho e distribuição, densidade, forma, composição química e carga. Condições ambientais importantes relacionadas a essas características são umidade, velocidade do vento e variações de tempo. Para a eliminação ou redução do *soiling*, a técnica de mitigação mais eficaz é a lavagem física das superfícies com água ou soluções detergentes. Esta técnica é intensiva em trabalho e recursos (água), o que, por sua vez, pode levar a altos custos de operação e manutenção (SARVER et. al., 2013). O efeito nocivo do *soiling* para o sistema de geração de energia solar tem motivado o estudo do impacto deste efeito na eficiência de geração de energia (SHIRAKAWA et al., 2015, 2016).

A energia solar pode ser diretamente convertida em energia elétrica a partir da tecnologia fotovoltaica, que utiliza células solares constituídas por semicondutores que absorvem a irradiação solar e a transformam em energia elétrica (MAGHAMI et al., 2016). Ao conjunto de fotocélulas ou células solares é dado o nome de módulo

fotovoltaico ou painel solar. Atualmente, a energia solar atrai a atenção mundial e desempenha um papel essencial no fornecimento de energia limpa e sustentável (JACOBSON et al., 2011). Pesquisas relacionadas à natureza dos semicondutores usados nas células solares limitaram a eficiência dos módulos fotovoltaicos entre 15-20%. Assim, com o intuito de aumentar a eficiência do sistema fotovoltaico, algumas melhorias como a aplicação de rastreadores solares para encontrar a região de potência máxima passaram a ser implementadas (MAGHAMI et al., 2016).

A saída de potência de um módulo fotovoltaico está diretamente ligada à quantidade de irradiação que atinge as células e espera-se que os painéis solares sejam projetados para produzir a saída ideal ou rendimento ideal (MAGHAMI et al., 2016). A irradiância solar e a temperatura das células são dois fatores que afetam o desempenho de um módulo fotovoltaico. Além desses, existem outros fatores, como a confiabilidade de determinados componentes do sistema global e, também, as condições ambientais.

Neste trabalho, especial atenção será dada aos fatores ambientais que afetam o desempenho das fotocélulas. O acúmulo de sujeira em painéis solares, também chamado de efeito *soiling*, pode ter impacto significativo no desempenho de sistemas fotovoltaicos em regiões onde a precipitação é limitada durante uma estação seca de vários meses. O efeito é ainda mais pronunciado em ambientes onde a precipitação é ausente nos meses de verão, como foi observado em pesquisas realizadas na Califórnia e região sudoeste dos Estados Unidos (KIMBER et al., 2006).

Embora a perda de energia por acúmulo de sujeira nos sistemas fotovoltaicos seja de grande interesse para os proprietários e operadores de sistemas, ainda há poucas informações disponíveis sobre o *soiling*. Grande parte da informação disponível é aplicável apenas ao local específico onde o teste foi conduzido e há uma necessidade de caracterizar a sujeira em um nível mais geral. Este tipo de estudo geral é melhor conduzido por meio do levantamento do desempenho de vários sistemas fotovoltaicos em diferentes regiões e diferentes ambientes operacionais (KIMBER et al., 2006).

Quando se trata de uso residencial, pouca atenção é dada à eficiência e aos efeitos ambientais sobre os módulos fotovoltaicos (APPELS et al., 2012). Há cerca de 7 décadas, Hottel e Woertz (1942) notaram uma diminuição de 4,7% no desempenho de módulos fotovoltaicos após 2 meses de exposição térmica com um ângulo de inclinação de 30°. Observaram ainda um aumento na quantidade de poeira em função da

diminuição do ângulo de inclinação dos módulos. Eles concluíram que painéis de energia solar submetidos a condições desérticas devem ser limpos diariamente. Mais tarde, após 1990, o interesse pelos efeitos da deposição de poeira nos painéis solares aumentou (MANI; PILLAI, 2010).

De acordo com o artigo de revisão de Sarver (2013), Mohammad e Fahmy (1993) estudaram o efeito das propriedades físicas do pó (principalmente tamanho de partícula), e influência da quantidade de poeira na saída de potência de um painel. Em outro artigo, os mesmos autores resumiram os resultados do estudo sobre a influência do tamanho das partículas na redução da transmitância. Este trabalho mostrou que partículas menores tem efeito muito maior do que partículas maiores na redução transmitância de vidro (MOHAMMAD e FAHMY, 1993 apud SARVER, 2013).

Goossens et al. (1993) estudou o efeito da velocidade do vento sobre a deposição de poeira em Israel e concluiu que mesmo a menor turbulência na atmosfera tem efeito sobre o movimento de partículas de poeira em virtude de seu baixíssimo peso. Hegazy (2001) investigou a deposição de poeira em nove painéis de vidro com diferentes ângulos de inclinação no Egito. Ele mediu a transmitância todos os dias durante 30 dias, usando um piranômetro, equipamento usado para medir a radiação solar em superfícies planas, e investigou, assim, o comportamento da diminuição na transmitância em relação ao tempo. Nesse trabalho, observou-se que a taxa de redução da transmitância diminui com o tempo e, eventualmente, atinge um ponto de saturação.

Vivar e colaboradores (2010) realizaram testes em Madri (Espanha) e Canberra (Austrália) e concluíram que os sistemas CPV, do inglês *Concentrating Photovoltaics*, são mais sensíveis à sujidade do que os painéis fotovoltaicos planos convencionais, PV, alcançando perdas de até 26% para sistemas de CPV após 4 meses de exposição. A figura 13 mostra a diferença entre um painéis do tipo PV e CPV.

Além da poeira constituída principalmente de partículas inorgânicas, é reconhecido que os microrganismos estão incluídos na categoria de *soiling* entendido como "poeira", mas até então eles não foram caracterizados detalhadamente. A ocorrência de partículas de 0,5 a 10µm de tamanho tende a reduzir a intensidade de irradiação solar atingindo as células mais rapidamente do que as partículas maiores (EL-SHOBOKSHY E HUSSEIN, 1993 apud SARVER, 2013) e as chuvas têm pouco ou nenhum efeito de limpeza em pequenas partículas de 2 e 10 µm (APPELS et al., 2013).

Figura 13 - Módulos fotovoltaicos PV (a) e com lentes concentradoras CPV (b)



Fonte: Lemos, 2016.

Como essas dimensões estão na mesma ordem de grandeza dos tamanhos de células microbianas, os biofilmes podem desempenhar um papel extremamente importante no sentido de reduzir a produtividade de sistemas fotovoltaicos por meio de troca de luzes ou efeitos absorventes.

3.3.1. Biofilmes

Os microrganismos estão presentes nos mais diversos ambientes e são capazes de desenvolverem comportamentos bastante complexos (MACHADO, 2005). Apresentam-se nos ambientes aquosos, tanto na forma planctônica como na forma séssil (COSTERTON et al., 1987; CHARACKLIS et al., 1989). Na forma planctônica os microrganismos encontram-se em suspensão e dispersos no meio aquoso, enquanto que, na forma séssil encontram-se aderidos a superfícies sólidas sob a forma de biofilmes (MACHADO, 2005).

Os microrganismos apresentam forte tendência em se associarem às superfícies. Uma vez ligados à superfície de um substrato, inicia-se um processo de várias etapas que leva à formação de uma comunidade microbiana complexa e aderente denominada biofilme. Um biofilme pode então ser definido como uma camada de células procarióticas e/ou eucarióticas ancoradas a um substrato e embutidos em uma matriz orgânica de origem microbiológica (BOS et al., 1999).

A formação de um biofilme numa superfície envolve várias etapas, sendo as principais a adesão inicial à superfície seguida da ligação intercelular, tal como representado na Figura 14 (Henriques et al., 2013).

Figura 14 – Etapas da formação de um biofilme

As bactérias em modo planctônico (1) aderem a uma superfície (2) seguida de crescimento agregado (3) e início da formação da matriz extracelular do biofilme (4); O contínuo crescimento celular e liberação de compostos celulares para a matriz formam a estrutura irregular típica dos biofilmes (5); A liberação de células e matriz do biofilme maduro vai permitir a colonização de outras regiões (6).



Fonte: Henriques et al. (2013).

As bactérias desenvolveram mecanismos complexos para se fixarem às superfícies e formarem comunidades sésseis, conhecidas como biofilmes, como uma estratégia para sobreviver em condições ambientais adversas e para estabelecer infecções (GU e REN, 2014 apud MACHADO, 2005). Consistentemente, biofilmes são ubíquos em ambientes aquosos e suas células são altamente tolerantes aos antibióticos em comparação com os seus homólogos planctônicos (GU e REN, 2014 apud MACHADO, 2005).

Estima-se que mais do que 90% dos microrganismos vivem sob a forma de biofilmes (COSTERTON et al., 1987) e praticamente não existe nenhuma superfície que não possa ser ou vir a ser colonizada por bactérias (CHARACKLIS e MARSHALL, 1990). A composição dos biofilmes é dependente das condições do meio (como a temperatura, composição do meio, pressão, pH e oxigênio dissolvido) (FLEMMING, 1991; O'TOOLE et al., 2000) e não é necessariamente uniforme, podendo até englobar partículas sólidas (argilas, areias, partículas orgânicas) provenientes do meio aquoso onde está imerso (CHARACKLIS e MARSHALL, 1990).

Existem várias definições de biofilme, mas, no geral, estes podem ser definidos como sendo uma matriz polimérica de aspecto gelatinoso, aderida a uma superfície sólida, quase sempre imersa em meio líquido e que é, essencialmente, constituída por um aglomerado de células microbianas, por água e pelos seus produtos de excreção (substâncias poliméricas extracelulares) (ALLISON, 2003; SUTHERLAND et al., 2001).

Biofilmes podem ser benéficos, por exemplo, para degradar substâncias ambientalmente perigosas no solo ou em um biorreator, ou como biofloculantes na separação de partículas de carvão de minerais associados à matéria, mas também podem causar prejuízos, como na indústria alimentícia, cascos de navios, implantes de biomateriais, ou na cavidade bucal (GU e REN, 2014 apud MACHADO, 2005).

Quando a produção de biofilme é indesejada, este é designado, frequentemente, por “sujamento biológico” (em inglês, *biofouling*), podendo ocorrer em inúmeras situações, tais como: desenvolvimento nos permutadores de calor em centrais térmicas de produção de energia; circuitos de transporte de água (tubos, válvulas), diminuindo a qualidade da água (aumentando, conseqüentemente, os riscos da saúde pública); torres de arrefecimento, como no caso dos equipamentos de processamento do leite (tanques de armazenagem, pasteurizadores), assim como na deterioração das superfícies dos equipamentos (corrosão) (MACHADO, 2005). No setor industrial, as principais conseqüências do sujamento biológico são em níveis econômicos, devido à redução do desempenho dos processos, à diminuição da eficiência de operação dos equipamentos e aos danos nas superfícies sólidas onde se acumulam. Como tal, há perdas de energia, verificando-se aumento no consumo energético e diminuição da qualidade dos produtos, bem como, despesas acrescidas de limpeza e manutenção através da substituição precoce de peças deterioradas dos equipamentos (CHARACKLIS, 1990).

Segundo Shirakawa (2015), a presença de biofilmes sub-aéreos produzidos por microrganismos é um fenômeno comum em vários substratos, tanto naturais quanto feitos pelo homem e os módulos fotovoltaicos expostos em ambiente tropical foram os substratos objeto de estudo em seu trabalho. Como já abordado anteriormente, a eficiência dos painéis solares é importante para a energia sustentável, renovável e amiga do ambiente. Os painéis devem ser posicionados corretamente para exposição máxima ao sol, mas outros efeitos ambientais, incluindo formação de biofilme, podem reduzir a quantidade de luz que atinge a camada fotoeletricamente ativa. A sujidade - um processo

complexo resultante da deposição de partículas, bem como do crescimento microbiano - pode ter um grande efeito na eficiência, especialmente durante os períodos de seca (KIMBER et al., 2006), que ocorrem principalmente em muitas partes do mundo, durante o verão, coincidente com a maior incidência solar.

O sal marinho, o pólen e as partículas originárias da poluição do ar, atividade agrícola, construção e outras fontes naturais e antropogênicas se acumulam nos painéis, a menos que sejam removidos pela chuva ou pela limpeza. Atualmente, muitos fabricantes determinam uma vida útil de 25 anos para seus módulos instalados, mas não levam em conta o crescimento de microrganismos (MANI E PILLAI, 2010).

Biofilmes formados em coletores solares podem impactar tanto a eficiência dos painéis, absorvendo e difundindo luz (NOACK-SCHÖNMANN et al., 2014) e acelerar diretamente o acúmulo de material particulado, agindo como uma matriz de absorção (GORBUSHINA, 2007). Elminir e colaboradores (2006) mostraram que a transmissão reduzida após 7 meses de exposição de painéis solares era fortemente dependente da densidade de poeira depositada, que variava com a inclinação e orientação da superfície em relação aos ventos dominantes na região do deserto. É reconhecido que microrganismos estão incluídos nesta “poeira”, mas até o momento eles foram pouco caracterizados. A deposição de partículas de 0,5 a 10 microns de tamanho tende a reduzir a intensidade da irradiação solar que chega às células mais rapidamente do que as partículas maiores (EL-SHOBOKSHY e HUSSEIN, 1993) e a chuva tem pouco ou nenhum efeito de limpeza sobre as pequenas partículas de 2–10 μm (APPELS et al., 2013). Como estas dimensões se aproximam dos os tamanhos de células microbianas, pode esperar-se que os biofilmes sub-aéreos desempenhem um papel extremamente importante na redução da produtividade dos sistemas fotovoltaicos por efeitos de dispersão de luz ou absorção.

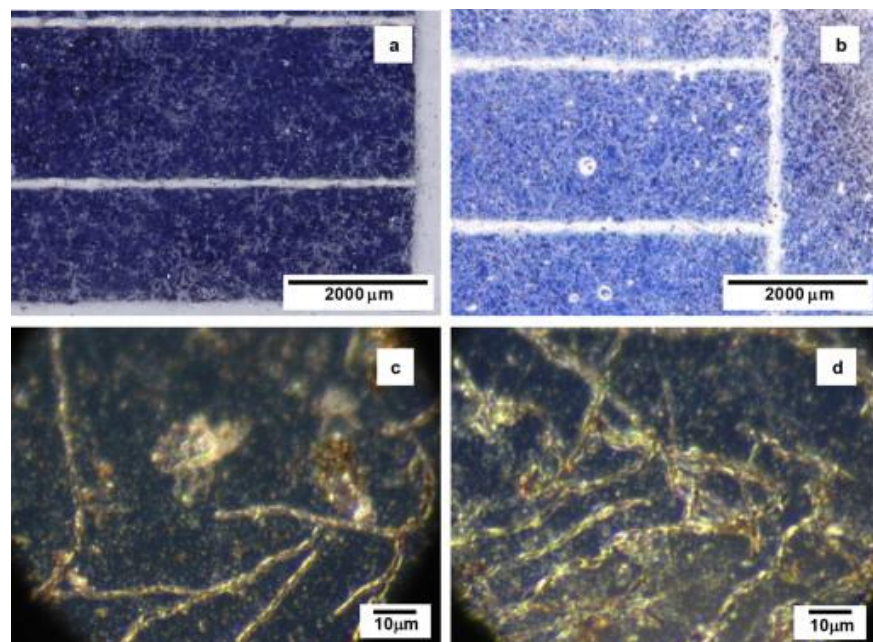
Mostrou-se que os painéis solares de vidro produzem biofilmes microbianos em poucos anos na Europa (NOACK-SCHÖNMANN et al., 2014), mas ainda pouco se sabe sobre a colonização em ambientes tropicais, onde se pode esperar que o processo seja mais rápido. Shirakawa e colaboradores (2015) tiveram por objetivo em seu trabalho monitorar o desenvolvimento de biofilmes microbianos em módulos fotovoltaicos expostos ao clima tropical do Brasil, especificamente na cidade de São Paulo-SP, e a influência desses biofilmes na sujeira e na potência dos painéis. O trabalho consistiu na

exposição de módulos do tipo PV com inclinação de 30° por 18 meses sem limpeza. A potência nominal dos módulos foi avaliada de tempos em tempos e foram realizados testes para avaliação das partículas depositadas. O estudo microbiológico consistiu na identificação e quantificação de microrganismos fototróficos e fungos por meio das técnicas de microscopia óptica, termogravimetria, EDS e biologia molecular. Os resultados mostraram que após seis meses, os principais colonizadores dos módulos foram os fungos e isto se manteve após 12 meses de exposição. Como esperado, o número de fungos nos biofilmes aumentou significativamente com o tempo de exposição (SHIRAKAWA et al., 2015).

As imagens de microscopia óptica obtidas por Shirakawa e colaboradores (2015) são apresentadas na Figura 15. Tanto a luz refletida como o microscópio Hirox utilizados mostraram aumentar a cobertura da superfície dos painéis por micélio fúngico à medida que a exposição continuou. A cobertura / biofilme da sujeira consistia em filamentos de ramificação de aproximadamente 1 a 3 µm de diâmetro e foi atribuída à colonização fúngica (SHIRAKAWA, 2015).

Figura 15 - Imagens de baixa potência da superfície PV

As imagens são da exposição aos 12 (a) e 18 (b) meses. A cor mais pálida da superfície em b (lado esquerdo) é devido ao aumento da cobertura micelial / biofilme. (c) e (d) mostram respectivas ampliações superiores sob o microscópio metalográfico Olympus.



Fonte: SHIRAKAWA, 2015.

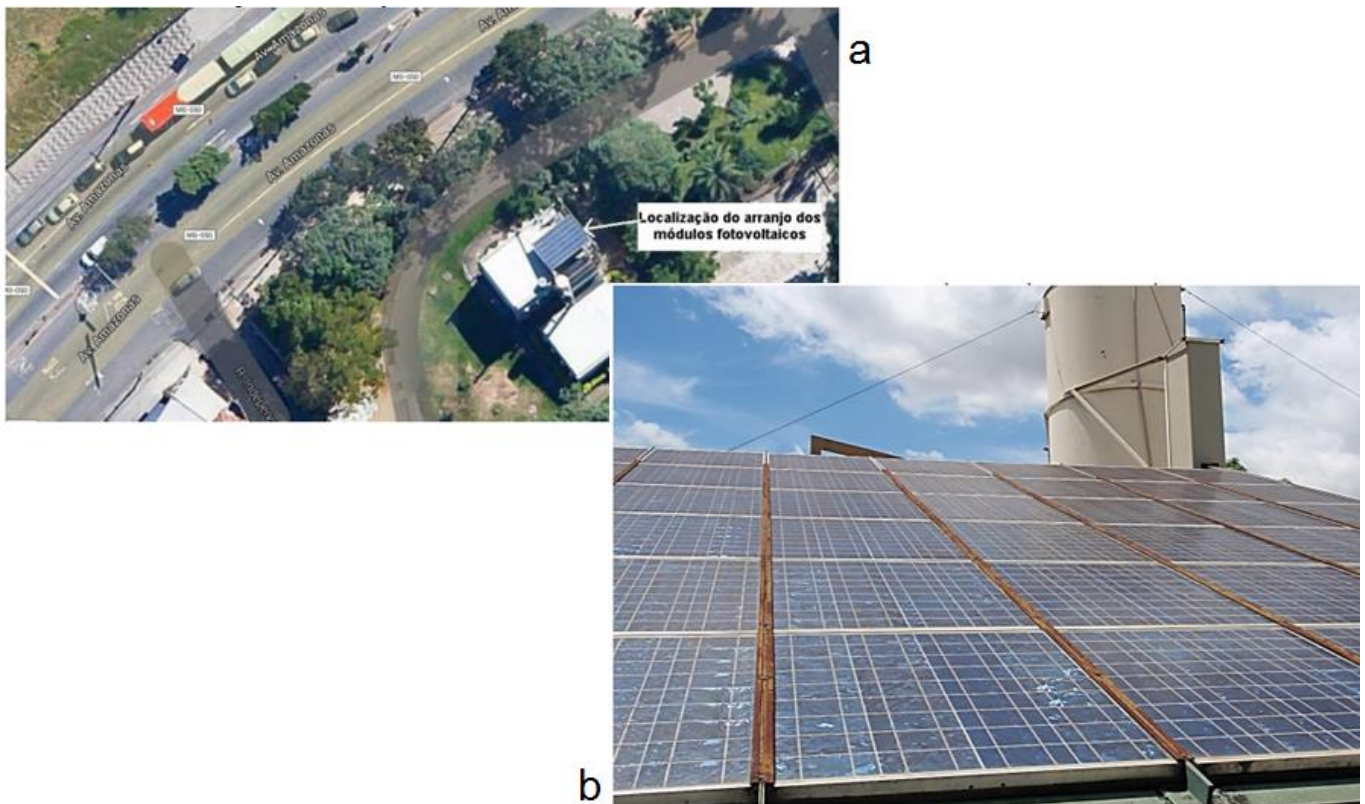
4. METODOLOGIA

4.1. Etapa 1: Coleta e caracterização de sujidade depositada em módulo fotovoltaico

4.1.1. Coleta e preparo da amostra

A amostra de sujidade foi coletada em um módulo fotovoltaico exposto no CPEI - Centro de Pesquisa em Energia Inteligente – do campus II do CEFET MG (Figura 16-b). O módulo foi instalado e entrou em funcionamento no ano de 2007. Está localizado próximo a uma avenida cujo fluxo de veículos é intenso diariamente, numa região amplamente industrializada da cidade de Belo Horizonte-MG, como mostra a imagem de satélite contida na Figura 16-a.

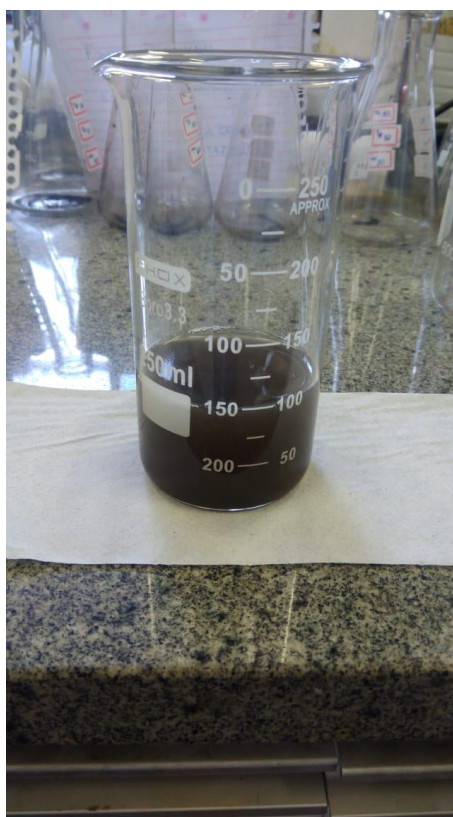
Figura 16 - Módulos fotovoltaicos e imagem de satélite mostrando sua localização



Fonte: LEMOS, 2016.

A coleta das amostras foi feita seguindo metodologia baseada naquela realizada por Shirakawa e colaboradores (2015). Utilizou-se aproximadamente 500mL de água destilada e uma esponja de poliuretano para limpeza e remoção da sujeira aderida. O líquido contendo a sujeira foi então transferido para uma garrafa plástica e levado para o laboratório, onde foi vertido em um béquer e ficou em repouso por alguns minutos para que ocorresse a decantação (Figura 17).

Figura 17– Amostra de sujeira coletada no módulo fotovoltaico



Fonte: da própria autora.

Após cerca de 15 minutos em repouso, foram coletadas alíquotas de 2mL com pipeta de pasteur, que foram transferidas para uma lâmina de microscópio e depois submetidas à secagem em estufa por 30min a 60°C e encaminhadas para análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. O restante da amostra contida no béquer passou pelo processo de centrifugação por 15min a 3500 RPM em centrífuga de bancada da marca DAIKI; modelo DT-5000-BI. O sobrenadante foi descartado e o sólido foi seco em estufa por 48h a 60°C. Após a secagem, o sólido foi homogeneizado com graal e pistilo

e armazenado em dois tubos do tipo eppendorf. Um dos tubos foi encaminhado para análise termogravimétrica, TGA, e outro para a difratometria de Raios X (DRX).

4.1.2. Caracterização da sujidade coletada do módulo fotovoltaico

4.1.2.2. DRX

A análise de DRX foi feita no difratômetro SHIMADZU 7000, SUPERSCAN. Os parâmetros utilizados na análise foram os seguintes: tubo de cobre, tensão de 40kV, corrente de 30mA e o ângulo 2θ variou de 10° a 80° a uma taxa de $2^\circ.\text{min}^{-1}$ e tempo de aquisição de 0,60 segundos.

4.1.2.3. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As imagens da Microscopia Eletrônica de varredura foram obtidas no equipamento da marca SHIMADZU modelo SSX-550 SUPERSCAN para avaliação da morfologia das partículas a fim de facilitar sua identificação. Neste mesmo equipamento foi realizada a análise por EDS (Espectroscopia por Energia Dispersiva) para determinação da composição química elementar. Parâmetros (setup): tensão de 15kV, corrente 1mA.

4.1.2.4. Análise termogravimétrica – TGA

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento SHIMADZU (DTG-60H) nas seguintes condições: atmosfera de ar, variação de temperatura de ambiente até 1000°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

4.2. Etapa 2: Obtenção e caracterização dos filmes finos de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

4.2.1. Obtenção dos filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

A obtenção dos filmes finos ocorreu por meio do processo sol-gel via deposição por *dip-coating* utilizando-se substratos de vidro.

4.2.1.1. Limpeza dos substratos

Como substratos para deposição dos filmes foram utilizadas lâminas para microscópio da marca GlobalGlass (25x75x1mm). A higienização das lâminas foi realizada nas 3 etapas a seguir:

1ª etapa: Imersão em água e detergente neutro por 15min em banho de ultrassom, seguido de enxague com água destilada.

2ª etapa: Imersão em água destilada por 15min em banho de ultrassom.

3ª etapa: Imersão em Isopropanol P.A. $[(CH_3)_2COH]$ 99,5%, fornecido pela Impex, por 15min em banho de ultrassom.

Concluídos os banhos, os substratos foram transferidos para um porta-amostras de plástico, onde secaram à temperatura ambiente e ficaram armazenados até o uso.

4.2.1.2. Preparo das soluções precursoras

a) Solução precursora de TiO_2

A solução precursora para produção dos filmes de TiO_2 foi preparada de acordo com a metodologia estabelecida pelo trabalho de Silva Neto (2013). Para tanto, utilizou-se o isopropóxido de titânio (TTIP) como precursor (Aldrich™ Chemistry – 97% de pureza), o isopropanol (Impex - 99,5% de pureza) como solvente e a acetilacetona (Aldrich™ Chemistry) como estabilizante. O isopropóxido de titânio foi adicionado em isopropanol sob agitação e o pH acertado pela adição do ácido clorídrico para obtenção de um meio ácido. A proporção final dos reagentes TTIP:Isopropanol:Acetilacetona:Água foi de 1:47:0,5:2. A solução obtida se apresentou sob coloração amarelo escuro e transparente, e foi então agitada por uma hora e armazenada para o envelhecimento por 24 horas. Após essas etapas a solução se mantém amarela e transparente.

b) Solução precursora de SiO_2

Para obtenção da solução de SiO_2 utilizou-se o tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich™ Chemistry – 98% de pureza) como precursor, o isopropanol (Impex - 99,5% de pureza) como solvente e o ácido clorídrico como catalisador. Inicialmente, misturou-se o TEOS com isopropanol sob agitação magnética e depois adicionou-se a água destilada diluída em isopropanol sob agitação. O pH foi acertado com ácido clorídrico

para que se obtivesse um meio ácido. A proporção final dos reagentes TEOS:Isopropanol:Água foi de 1:47:2,7. A solução foi então agitada por mais 1 hora e meia e posteriormente colocada sob refluxo a 60°C por 24 horas de acordo com a metodologia desenvolvida por Jesus (2015).

c) Soluções precursoras de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Para a obtenção dos filmes híbridos de TiO_2 e SiO_2 as soluções apresentadas nos itens a e b foram misturadas seguindo a proporção molar de 20:80 e 80:20 para deposição dos filmes compósitos denominados neste trabalho de $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ e $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$, respectivamente.

4.2.1.3. *Deposição dos filmes via dip-coating*

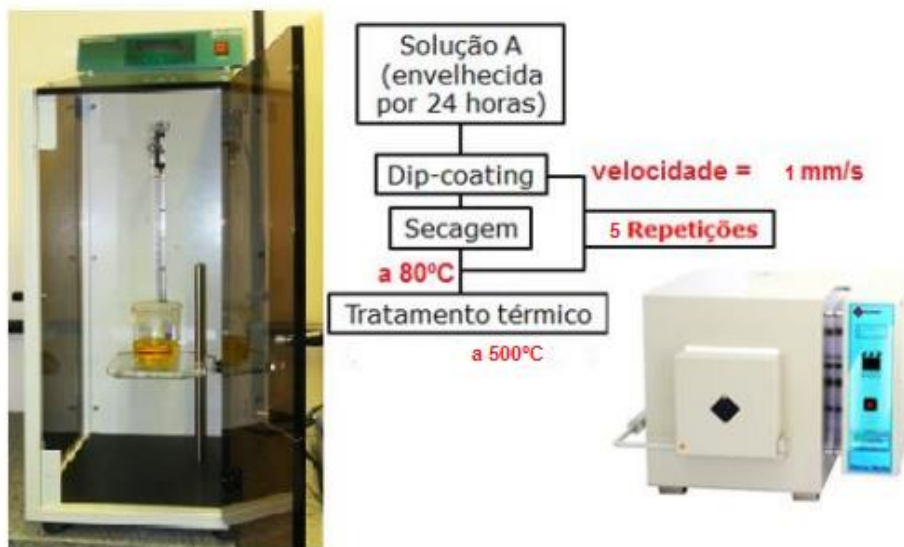
O recobrimento dos substratos de vidro foi realizado utilizando-se um equipamento de *dip-coating* da Marconi (MA 765). O processo consistiu em mergulhar os substratos nas soluções apresentadas no item 4.2.1.2 a uma velocidade constante de $1,0\text{mm.s}^{-1}$. As soluções foram envelhecidas por 24 horas e só então o processo foi iniciado. Foram feitas 5 camadas de recobrimento e entre cada imersão as amostras foram submetidas à temperatura de 80°C em estufa por 10 minutos. Concluída a etapa de recobrimento, realizou-se o tratamento térmico dos filmes, que consistiu em submetê-los à temperatura de 500°C em forno de mufla por 1 hora e resfriamento lento até a temperatura ambiente.

Após o resfriamento, as amostras foram armazenadas novamente no porta-amostras limpo permanecendo ali até serem caracterizadas ou utilizadas em outros testes. Para este trabalho foram produzidas 7 réplicas de cada um dos três tipos de filme:

- TiO_2
- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ na proporção molar 80:20 ($\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$)
- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ na proporção molar 20:80 ($\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$)

A Figura 18 ilustra o processo de deposição via *dip coating*.

Figura 18 – Esquema da deposição via *dip coating*



Fonte: adaptado de Jesus (2015)

4.2.2. Caracterização dos filmes

A fim de se determinar as propriedades ópticas e de superfície dos filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foram utilizadas as seguintes técnicas: medidas de transmitância por espectroscopia UV-Vis e medida de ângulo de contato. Além disso, para caracterizar as fases cristalográficas presentes nos filmes, foi utilizada a espectroscopia RAMAN.

4.2.2.1. Medidas de Transmitância

Para avaliar o efeito do acúmulo de sujeira na superfície dos substratos de vidro puro e vidro recoberto por filmes finos, foram realizadas medidas de transmitância das lâminas. Esta é uma medida indireta da quantidade de sujeira depositada, pois quanto maior for a quantidade de sujeira, menor será a transmitância. Os espectros de transmitância das amostras foram obtidos a partir de varredura na região do ultravioleta/visível (350-800nm) no espectrofotômetro VARIAN CARY 50. Os valores iniciais de transmitância foram utilizados como referência para comparação com os valores medidos a cada 15 dias após exposição das amostras ao ambiente por 12 meses.

4.2.2.2. Medida do Ângulo de Contato

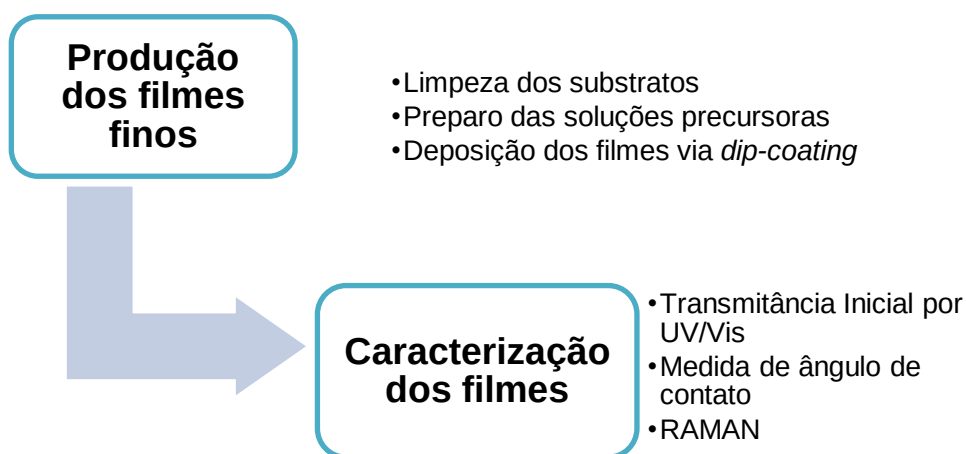
Com o intuito de avaliar a hidrofilicidade das superfícies foi medido o ângulo de contato da água com as superfícies de vidro com e sem recobrimento. Os filmes fotocatalíticos apresentam hidrofilicidade fotoinduzida e para mensurar esta propriedade, o ângulo de contato é medido e analisado. As medidas de ângulo de contato da superfície foram realizadas com uma gotícula de água e permitiram determinar o caráter hidrofílico/hidrofóbico da superfície. Para esta medida, foi utilizado o medidor de ângulo de contato da marca KRUSS DS 100. O volume de gota utilizado foi de 2 μ L. A medida foi feita após a estabilização do valor de ângulo de contato da gota sobre a superfície.

4.2.2.3. Espectroscopia Raman

A identificação das fases cristalográficas dos filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foi realizada em um equipamento Jobin Yvon/Horiba modelo LabRam HR 800 53 equipado com laser de hélio (633nm, 20mW) e com acoplamento de Microscópio Óptico Olympus BX41.

Toda a Etapa 2: Obtenção e Caracterização dos filmes, foi esquematizada no fluxograma apresentado na Figura 19.

Figura 19 - Fluxograma da Etapa 2: Obtenção e caracterização dos filmes



Fonte: Elaborado pela própria autora

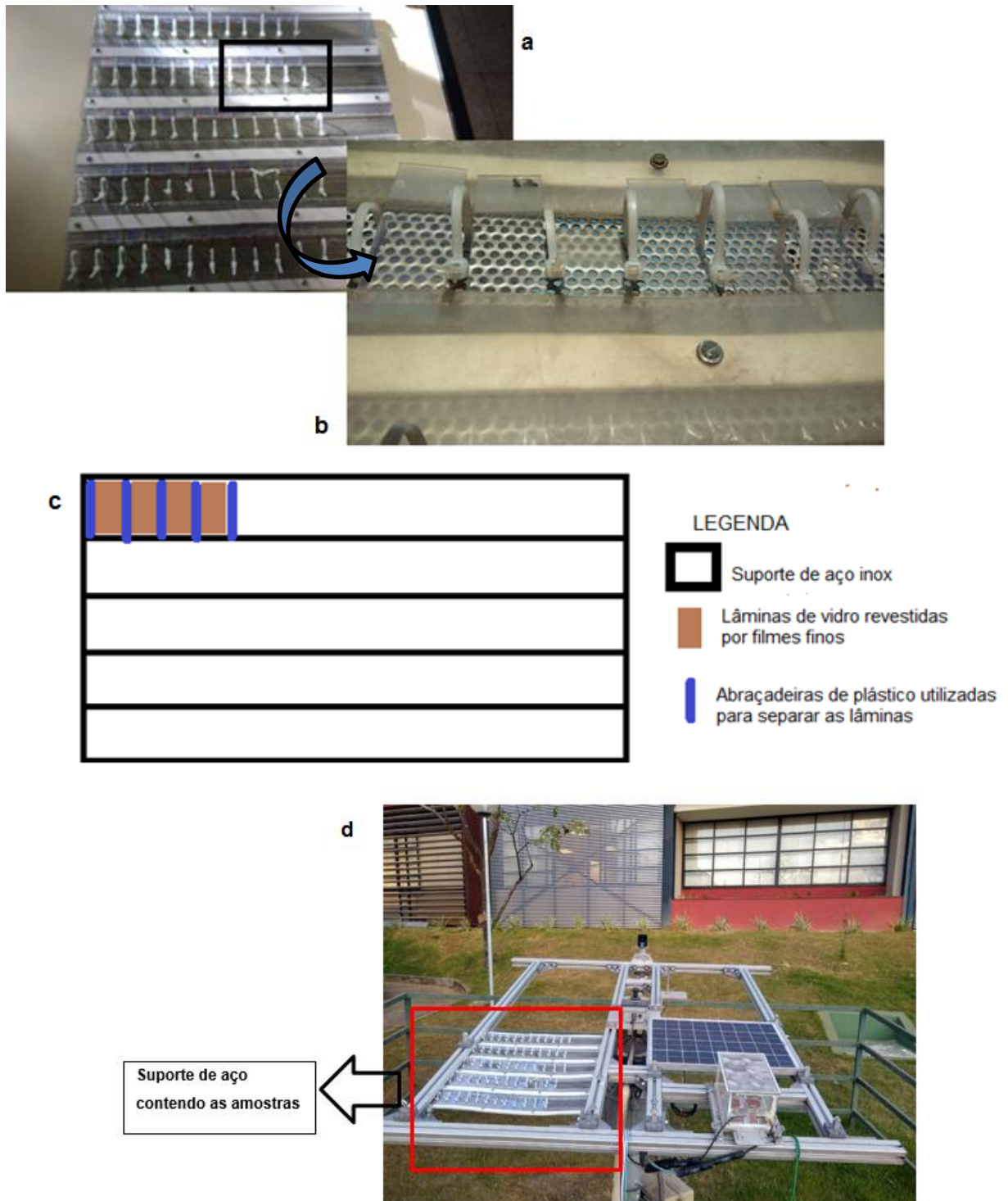
4.3. Etapa 3: Exposição das amostras e Caracterização da sujidade acumulada sobre os substratos

As amostras foram dispostas num suporte confeccionado com chapa perfurada de aço inox e para separar as lâminas umas das outras foram usadas abraçadeiras de plástico, como mostra a Figura 20-a,b,c.

O suporte de aço inox foi então acoplado ao Tracker (equipamento onde os módulos solares para pesquisa são fixados e que se move sempre procurando a radiação direta do sol) do Campus II do CEFET (Figura 20-d). Este equipamento está instalado ao lado do laboratório de eficiência energética do Campus II, bem ao lado da Avenida Amazonas, em Belo Horizonte, e as amostras ficaram expostas ao ambiente de julho/2018 a junho/2019. Este local foi escolhido por estar ao lado de uma avenida de tráfego intenso e, por isso, com grande potencial de acumulação de sujidade (Figura 16-a).

Figura 20 – Suporte de aço inox contendo as amostras de lâminas de vidro e sua localização no Tracker

a- Fotografia do suporte de aço inox contendo as amostras; b- Destaque das lâminas separadas por abraçadeiras de plástico; c- Esquema para ilustrar o suporte contendo as amostras; d- Localização do suporte



Fonte: da própria autora

4.3.1. Caracterização do Soiling

4.3.1.1. Espectroscopia RAMAN

Para identificar a constituição mineralógica da *sujidade* utilizou-se a técnica de espectroscopia RAMAN em um equipamento Jobin Yvon/Horiba modelo LabRam HR 800 53 equipado com laser de hélio (633nm, 20mW) e com acoplamento de Microscópio Óptico Olympus BX41.

4.3.1.2. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e microscopia óptica.

Para avaliação da morfologia das partículas a fim de facilitar sua identificação foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura. As imagens foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura, marca SHIMADZU modelo SSX-550 SUPERSCAN.

Neste mesmo equipamento foi realizada a análise por EDS para determinação da composição química elementar. Parâmetros (*setup*): tensão de 15kV, corrente 1nA.

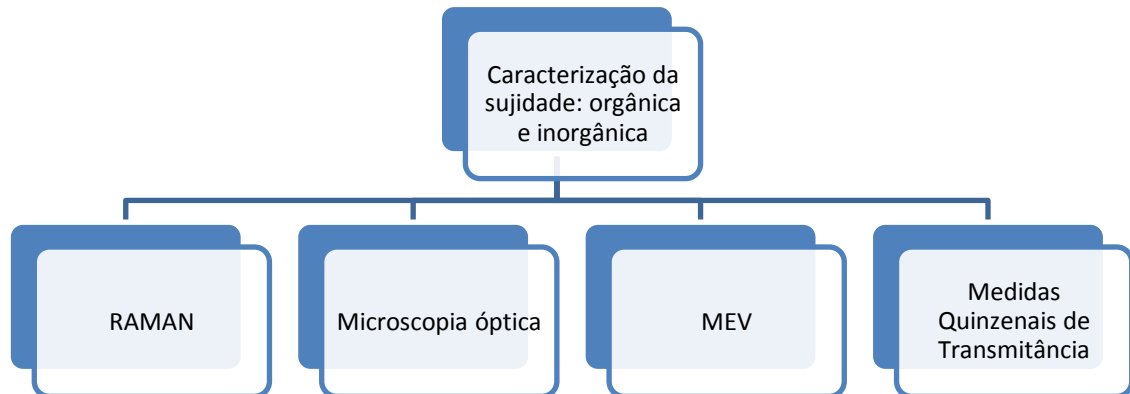
Algumas imagens de microscopia óptica foram obtidas através do Microscópio Óptico Olympus BX41 para fins de comparação qualitativa da sujidade despositada ao longo do tempo de exposição em substratos com e sem recobrimento.

4.3.1.3. Medidas de Transmitância

O cálculo da perda de transmitância das amostras em decorrência da sujidade acumulada sobre os substratos durante o tempo de exposição das amostras ao ambiente foi feito a partir da comparação dos valores iniciais de transmitância de todos os substratos em relação aos valores obtidos por medidas quinzenais realizadas durante os 12 meses de exposição. As leituras foram feitas no mesmo espectrofotômetro VARIAN CARY 50 com varredura de 350-800nm.

Todas as técnicas utilizadas na etapa de caracterização do *soiling* foram esquematizadas no fluxograma da Figura 21.

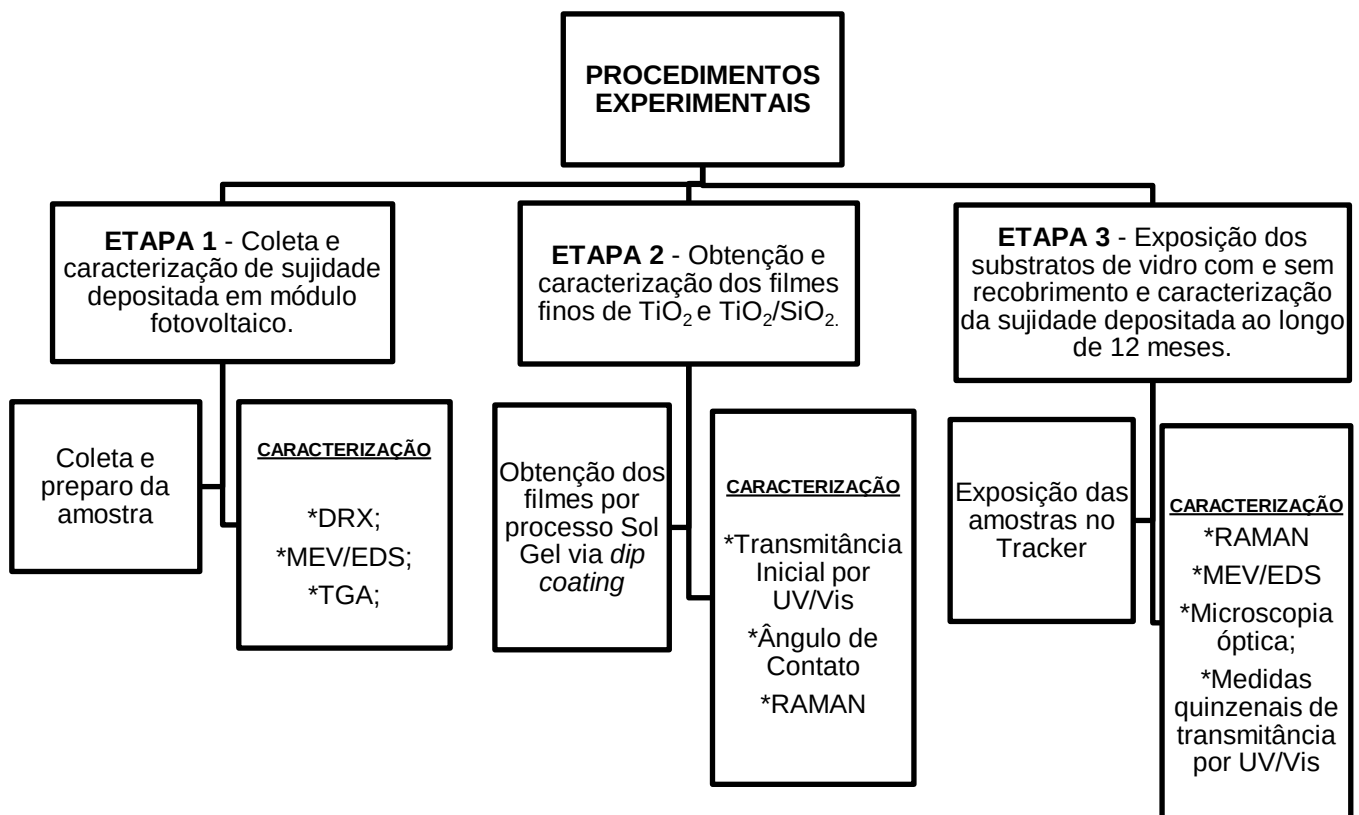
Figura 21 - Fluxograma da etapa de caracterização do soiling



Fonte: da própria autora

Por fim, para facilitar o entendimento, todos os procedimentos experimentais, divididos em 3 etapas, foram compilados no fluxograma apresentado na Figura 22

Figura 22 - Etapas da metodologia



Fonte: Elaborado pela própria autora

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da sujidade coletada em módulo fotovoltaico

5.1.1. DRX

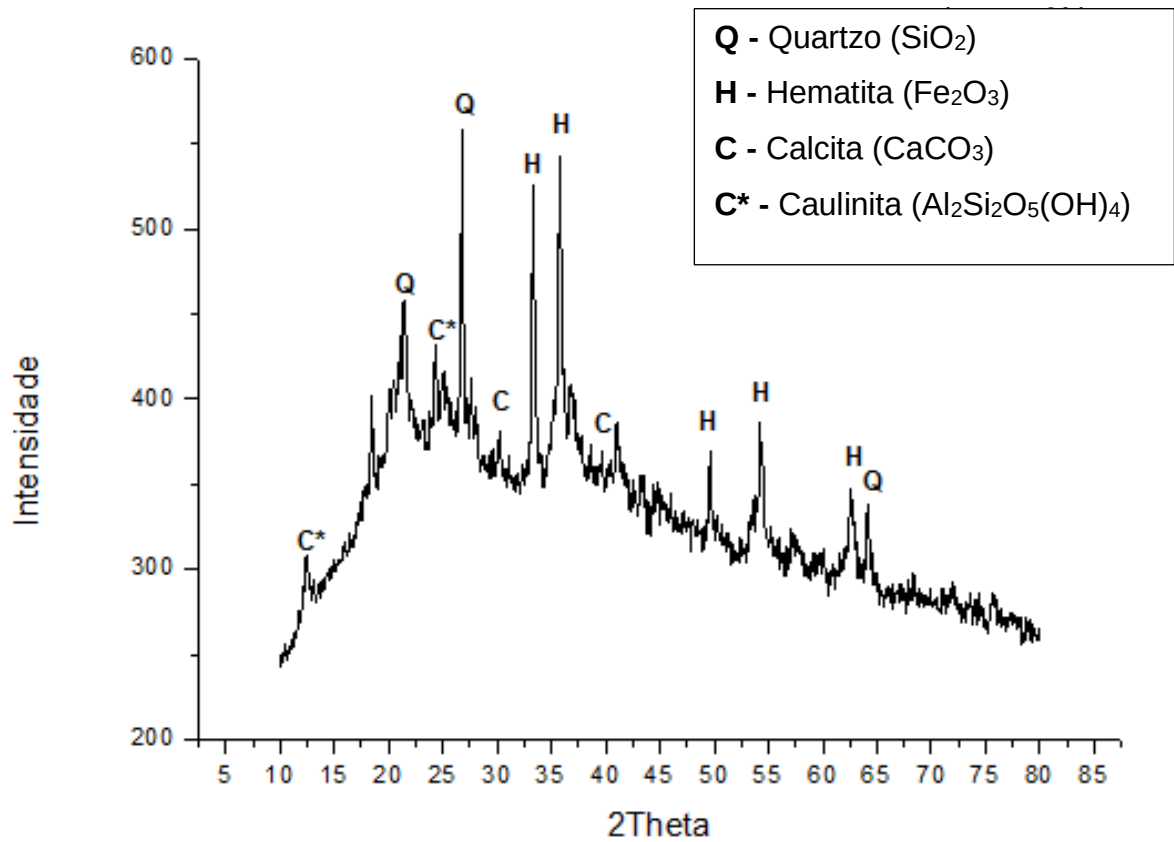
A sujidade acumulada nos módulos fotovoltaicos instalados no teto do prédio do CEPEI do campus II do CEFET-MG foi amostrada e caracterizada para servir de referência para comparação com a sujidade posteriormente coletada nos substratos de vidro com e sem recobrimento que ficaram expostos ao ambiente por 12 meses.

A principal aplicação da difração de raios X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos. Como resultado da análise, obtém-se difratogramas com picos característicos de cada fase cristalina. O difratograma obtido é apresentado na Figura 23. A partir de sua análise verifica-se a presença de um domo, isso é, a linha de base contendo os picos, possui uma elevação anormal em relação à linha de base de intensidade zero. Este efeito, denominado domo, é característico de amostras que possuem material amorfo.

A ocorrência de material amorfo é um indicativo da presença de matéria orgânica que pode ser proveniente de resíduos de fuligem resultantes da queima de combustíveis, matéria orgânica proveniente da vegetação local ou biofilme. Além desse material amorfo, é possível identificar reflexões características de materiais cristalinos. As reflexões características foram identificadas como sendo das fases Quartzo (SiO_2), Hematita (Fe_2O_3), argilomineral Caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e Calcita (CaCO_3) como mostram a Tabela 2 e a Figura 23.

A composição mineralógica verificada nesta amostra é compatível com os resultados obtidos por Jesus (2015) e Lemos (2016) que também caracterizaram sujidades acumuladas em superfícies de vidro expostas ao meio ambiente. Estas fases minerais estão normalmente presentes no nosso solo e são compatíveis com a composição química elementar apresentada na Figura 24-d.

Figura 23- Difrátograma da amostra de sujidade do módulo indicando fases minerais presentes na amostra



Fonte: da própria autora

Tabela 2 - Reflexões do material cristalino

<i>Fase</i>	<i>Mineral</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Ângulo de reflexão 2θ</i>	<i>Referência</i>
Q	Quartzo	SiO_2	(20,98);(26,76);(50,7);(60,12); (65,34);(75,84)	RRUFF ID_R050125
H	Hematita	Fe_2O_3	(33,22);(35,76);(49,54);(54,26); (57,54);(62,04);(72,06)	RRUFF ID_R110013
C	Calcita	CaCO_3	(29,42);(39,44);(47,53);(48,54)	RRUFF ID_R040070
C*	Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	(12,42);(20,98);(24,78)	RRUFF ID_R140004

Fonte: adaptado de LEMOS, 2016.

5.1.2. MEV/EDS

A sujidade acumulada sobre os módulos fotovoltaicos foi também analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a composição química elementar foi determinada por EDS. A Figura 24 apresenta imagens de microscopia obtidas com aumento de 150 e 1000x da amostra de sujidade, bem como o espectro de composição química elementar.

Na Figura 24-a é apresentada uma visão geral da placa, com aumento de apenas 150x. Nela é possível notar a existência de grande quantidade de sujidade em toda a área amostrada e que o aspecto das partículas não difere de uma região para outra. Grande parte das partículas são compostas por aglomerados de diferentes tamanhos. Na Figura 24-b e 24-c tem-se imagens com 1000x de aumento, onde é possível observar com mais clareza a morfologia das partículas. Em Figura 24-b observam-se aglomerados de partículas arredondadas de aproximadamente 5 μm com aparência de material orgânico e em c observa-se este mesmo tipo de partículas, porém com um corte transversal. Jesus (2015) e Jesus e colaboradores (2018) observaram que os materiais inorgânicos normalmente presentes em poeiras possuem bordas mais regulares de espessura fina e se apresentam menos aglomerados se comparados aos materiais analisados na amostra coletada no presente estudo.

A Figura 24-d apresenta o espectro da composição química elementar da amostra obtido por EDS. A partir deste espectro observa-se que a amostra é constituída principalmente por oxigênio, carbono e silício, o que indica a presença de matéria orgânica, bem como de materiais minerais como quartzo e aluminossilicatos, dados consonantes com os resultados obtidos por meio da difratometria de raios X (Figura 23).

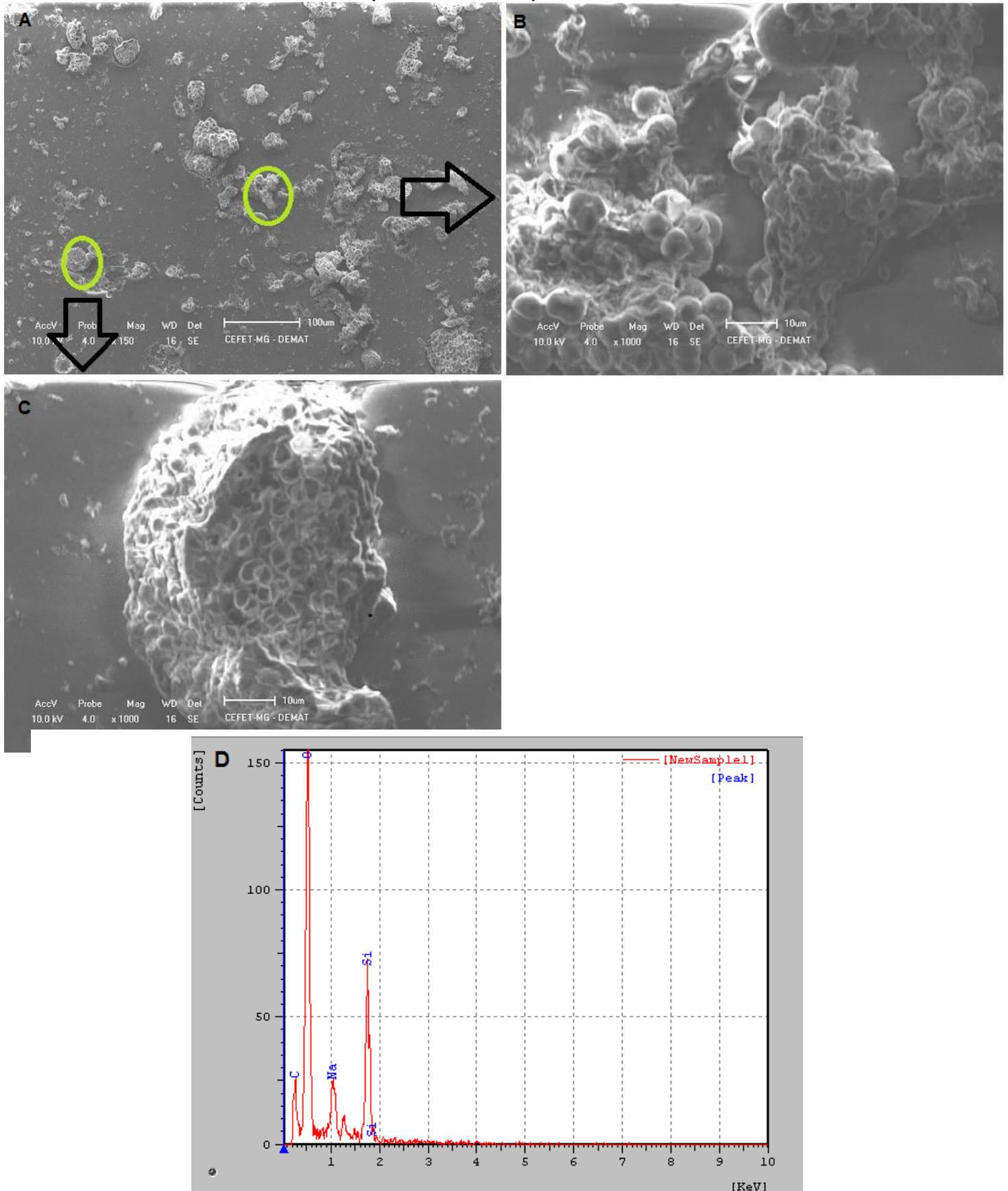
Como citado por Gorbushina (2007), qualquer superfície exposta ao ar está propensa a ser coberta por biofilmes, ou colônias microbianas. Estas comunidades, altamente resistentes a condições climáticas extremas tais como secas severas, altas temperaturas e escassez de nutrientes, são capazes de produzir secreções ricas em polissacarídeos (comumente polissacarídeos ácidos, agentes complexantes e ácidos orgânicos). Estas secreções facilitam o processo de captura e fixação de material particulado (presente na atmosfera) em superfícies, tais como aquelas de módulos fotovoltaicos. Além disso, estas substâncias secretadas podem degradar a superfície dos

módulos, reduzindo seu tempo de vida útil (NOACK-SCHÖNMANN et al., 2014; SHIRAKAWA et al., 2015).

A poeira sob a qual os módulos ficaram expostos pode possuir uma composição complexa de acordo com a localização. Poeira é um termo geral para qualquer partícula menor que 500µm de diâmetro e pode incluir pequenas quantidades de pólen (vegetação, fungos, bactérias), dejetos humano/animal, células, fibras de cabelo, tapetes e têxteis (às vezes denominadas microfibras) e, mais comumente, minerais tais como areia, argila ou calcário (SARVER; AL-QARAGHULI; KAZMERSKI, 2013). De acordo com esta definição é reconhecido que os microrganismos fazem parte da composição da poeira, mas muito poucos trabalhos da literatura abordam a questão de crescimento de biofilmes na superfície dos módulos fotovoltaicos. A deposição de partículas de 0,5 a 10 micrômetros de tamanho tende a reduzir a intensidade da irradiação solar, atingindo as células mais rapidamente do que as partículas maiores (EL-SHOBOKSHY e HUSSEIN, 1993 apud SHIRAKAWA et al., 2015). Segundo alguns pesquisadores, células microbianas de biofilmes subaéreos são susceptíveis de desempenhar um papel extremamente importante na redução da produtividade dos sistemas fotovoltaicos por espalhamento de luz ou efeitos de absorção (SHIRAKAWA et al., 2015; RAMOS, 2015).

Os estudos de Ramos (2015) mostraram que a precipitação de chuvas tem pouco ou nenhum efeito de limpeza sobre os módulos, uma vez que este pesquisador e colaboradores caracterizaram a sujidade depositada em módulos fotovoltaicos e coletada depois um período de fortes chuvas e observaram que esta era aderente e não totalmente removida pela ação de chuvas, mesmo que abundantes. Os módulos estudados haviam sido instalados há 8 anos e já possuíam uma quantidade significativa de sujidade aderida. Com base nesta observação, Ramos (2015) inferiu que a sujidade poderia ser composta de um biofilme aderente à superfície onde partículas minerais ficam aglutinadas e não são facilmente removidas, nem mesmo pela ação de chuvas.

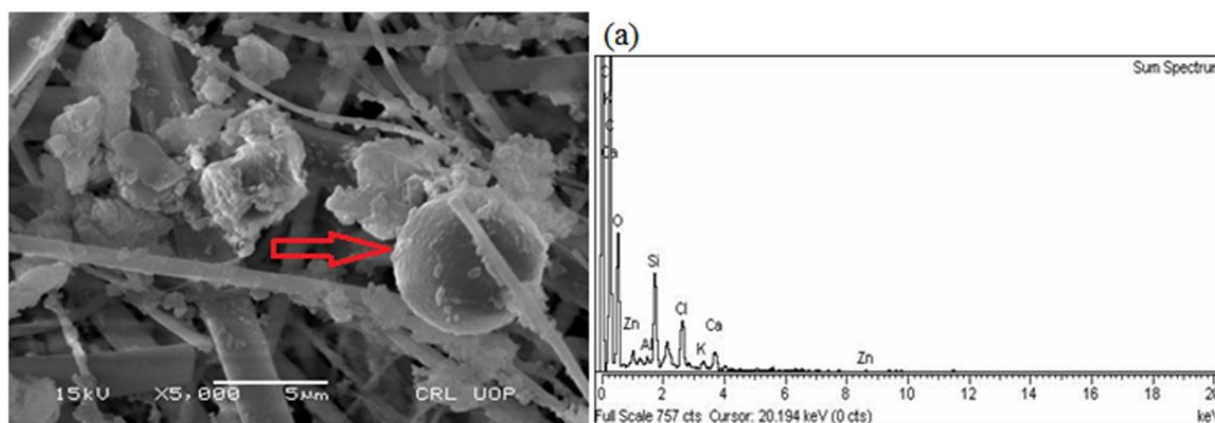
Figura 24 – Imagens de MEV da sujidade do módulo obtidas com aumento de 150 e 1000x e composição química elementar por EDS



Fonte: da própria autora.

Zeb e colaboradores (2018) realizaram a caracterização química e morfológica de material particulado presente no ar atmosférico de um meio urbano do Oriente Médio, incluindo a cidade de Peshawar no Paquistão. Estes autores relataram a composição do material coletado como sendo sílica (12%), aluminossilicatos (23%), cálcio (3%), cloreto (2%), óxidos de Fe/Ti (3%), materiais carbonosos (49%), sulfatos (5%) e biogênicos (3%). As principais fontes identificadas são emissões veiculares, queima de biomassa, poeira do solo, emissões biológicas e atividades de construção no entorno da vizinhança do local de amostragem. Segundo estes autores, a fuligem é a combinação de pequenas esferas individuais e tem como fontes de produção a queima de combustíveis fósseis e biomassa. Os outros constituintes tais como Si, Na, Mg, K, Cl, Ca e Al também foram observados durante o presente estudo. A Figura 25 mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura da partícula de fuligem observada no trabalho citado.

Figura 25- MEV de partícula de fuligem



Fonte: ZEB et al., 2018.

Santiago e colaboradores (2015) também realizaram um estudo para caracterizar material particulado presente no ar atmosférico. A pesquisa foi conduzida na cidade de Cuiabá- MT-Brasil e os autores relataram que, além das partículas minerais, havia a presença de partículas esféricas individuais atribuídas ao material particulado emitido pela queima de combustíveis e biomassa. Na Figura 26 encontram-se algumas das imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas durante o estudo.

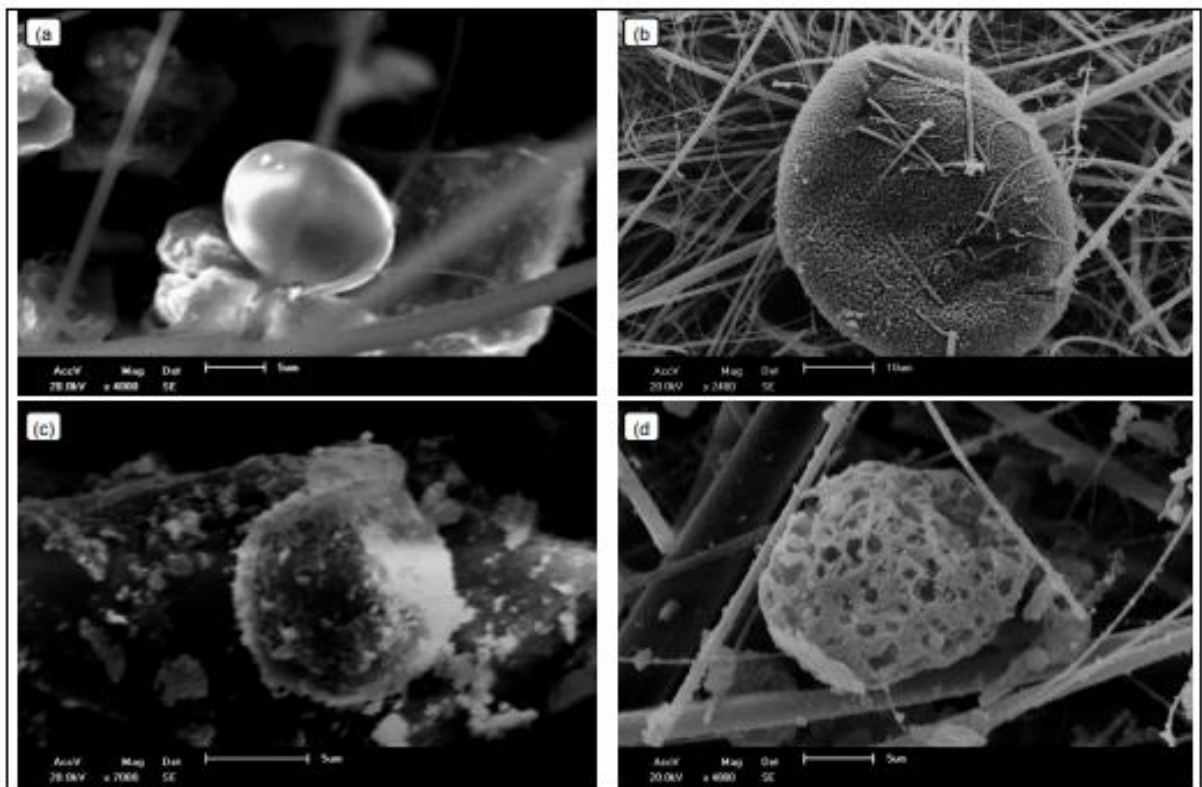
A partir da análise da Figura 26 e comparação com a Figura 24 podemos notar grande semelhança entre as partículas arredondadas evidenciadas na Figura 24-b e

Figura 26- b. Tal semelhança sugere que a sujeira encontrada sobre os módulos fotovoltaicos instalados no CEPEI do Campus II do CEFET-MG pode também conter material proveniente da queima de combustíveis em motores a combustão, o que faz bastante sentido, tendo em vista a localização dos módulos próximo a uma avenida de tráfego intenso da cidade de Belo Horizonte-MG.

Vale ressaltar, no entanto, que tanto Zeb e colaboradores (2018) quanto Santiago e colaboradores (2015) relataram que as partículas de fuligem são arredondadas e se apresentam de forma isolada, conforme pode ser visto nas Figuras 25 e 26 e não aglomeradas, como foi observado no presente estudo (Figura 24).

Figura 26— Imagens de MEV de partículas arredondadas coletadas em Cuiabá

(a) partícula coletada no mês de julho, (b), (c) e (d) partículas coletadas no mês de setembro; (a) partícula típica de cinzas voláteis originárias de fontes industriais; (b) e (c) partículas típicas de motores de combustão interna; (d) partícula característica de queima de biomassa.



Fonte: SANTIAGO et al., 2015.

Os resultados obtidos na caracterização da sujeira dos módulos e a comparação destes resultados com os dados da literatura mostraram que grande parte do material observado possui em sua composição materiais minerais (quartzo, caulinita, hematita e

calcita), partículas de carbono derivadas de fuligem e também aglomerados de partículas arredondadas de origem desconhecida. Estas últimas podem se tratar de material orgânico proveniente de células microbianas, porém, para constatar a presença e caracterizar os microrganismos são necessários ensaios microbiológicos aprofundados que não foram realizados neste trabalho.

5.1.3. Análise Termogravimétrica

Com o objetivo de explorar a composição da sujidade e seu comportamento em função da variação de temperatura, realizou-se a análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA-TG). O teste foi realizado no intervalo de temperatura de 25 a 1000 °C, usando taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e atmosfera de ar.

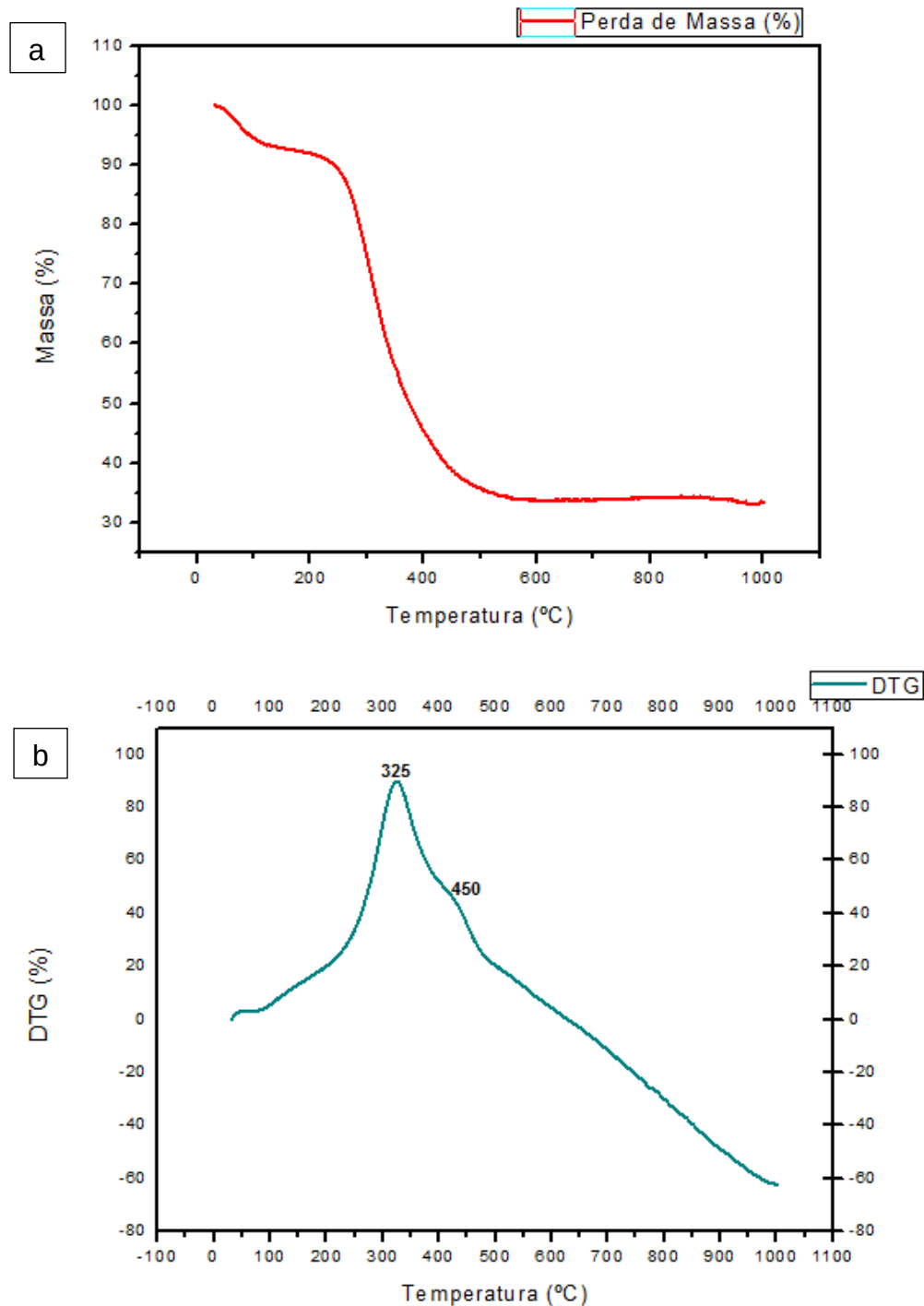
O termograma obtido por meio da análise da amostra de sujidade coletada no módulo fotovoltaico é ilustrado pelas Figuras 27-a e 27-b, onde a curva em vermelho representa o resultado da análise termogravimétrica, e a curva em azul o resultado da análise térmica diferencial. Pode-se notar uma pequena perda de massa, cerca de 9%, próximo aos 100°C, referente à eliminação de água na amostra. Em seguida, na região compreendida entre 250 e 600°C, pode-se observar outra perda de massa, esta bem mais expressiva, próxima a 55%. Este resultado é condizente com aquele obtido por Shirakawa e colaboradores (2015), onde a porcentagem de matéria orgânica degradada, entre 200 e 600°C, na sujidade coletada dos módulos aumentou de 42% após seis meses de exposição para 53% com 12 meses, chegando a 58% ao fim de 18 meses de exposição.

Nesta mesma região, 250 a 500°C verifica-se o aparecimento de dois picos exotérmicos (Figura 27 -b), um em 325°C e outro em 450°C. A presença dos picos exotérmicos nas referidas temperaturas é referente à combustão das espécies orgânicas contidas na amostra de sujidade, o que pode ser confirmado pelo comportamento decrescente do sinal de DTA a partir da temperatura próxima a 500°C.

Por fim, a perda de massa ao final da medida, na temperatura de 1000°C, se aproxima de 70%. Esta expressiva perda de massa indica que a maior parte da matéria eliminada neste intervalo de temperatura é de origem orgânica, podendo se tratar de material carbonáceo, como fuligem proveniente da queima de combustível, resíduos de material orgânico presente na poeira e também de um possível biofilme depositado sobre

os módulos fotovoltaicos expostos ao longo dos anos, o que corrobora os resultados obtidos pelos ensaios de DRX e MEV/EDS, discutidos anteriormente nas seções 5.1.1 e 5.1.2. O material remanescente, presente após aquecimento a 1000°C, incluiria a parte mineral que seriam os compostos identificados por DRX na Figura 23.

Figura 27– Termogramas; a- análise termogravimétrica, b-análise térmica diferencial

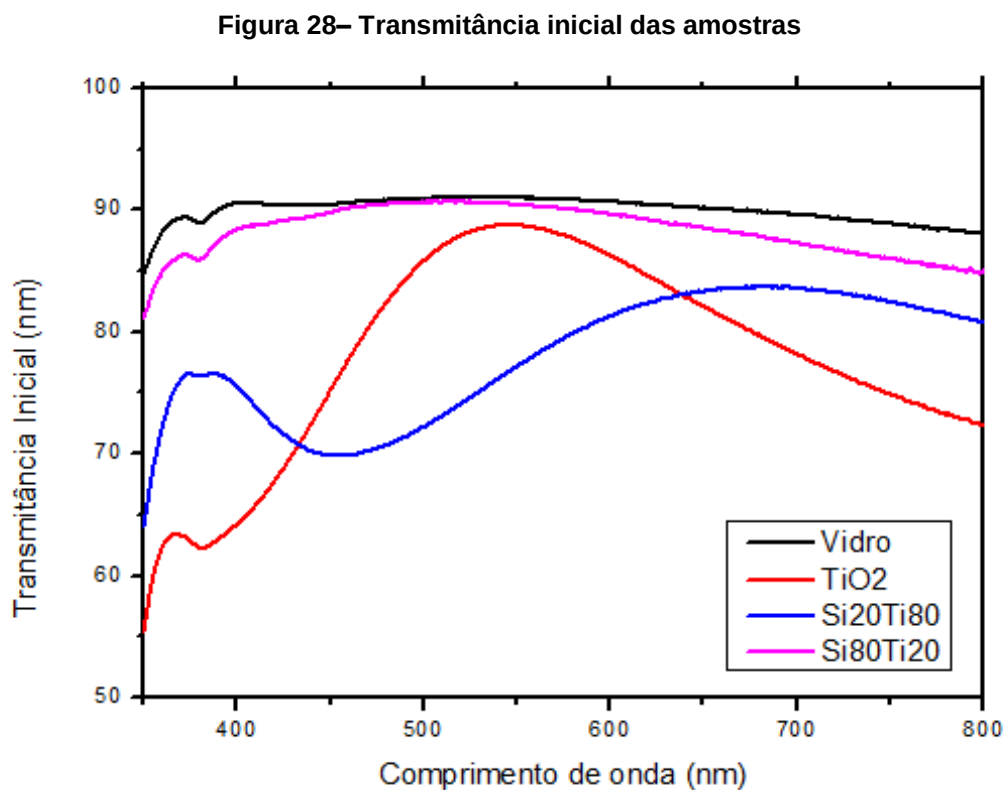


Fonte: da própria autora

5.2. Caracterização dos filmes finos de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

5.2.1. Medidas de Transmitância Inicial

Com o intuito de se observar a variação da transmitância dos substratos de vidro, com e sem recobrimento, foram feitas medidas de transmitância antes das amostras serem expostas ao ambiente fixadas no suporte móvel (tracker) do campus II do CEFET-MG. O gráfico representado na Figura 28 mostra as medidas de transmitância inicial dos substratos com e sem recobrimento em função do comprimento de onda na faixa de 350 a 800nm.



Fonte: da própria autora

Como esperado, o substrato sem recobrimento apresentou o maior valor de transmitância inicial, cerca de 90%. O recobrimento que mais reduziu a transmitância foi o de dióxido de titânio puro, devido ao alto índice de refração do TiO_2 , que varia de 2,2 a 2,5 (CRONEMEYER, 1952; DEER, 1996; SMYTH, 1995 apud PASCOALI, 2007). Nesta amostra, observou-se redução de transmitância inicial de até aproximadamente 20% para comprimentos de onda maiores que 600nm. Resultados semelhantes foram

observados por Sobrinho (2016). Os filmes híbridos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ com 80% de SiO_2 apresentaram valores de transmitância bem próximos ao do vidro puro, o que corrobora os resultados obtidos por trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (JESUS, 2015; JESUS et al., 2018). A sílica apresenta elevada transmitância e sua mistura com cristais de TiO_2 resulta num recobrimento de elevada transmitância e ainda associa as propriedades fotocatalíticas da fase anatásio (HOUMARD, 2011; JESUS et al., 2018).

Na faixa de comprimento de onda de 435 a 635nm, os filmes compósitos $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ com 80% de TiO_2 apresentaram os menores valores de transmitância, até mesmo em relação ao recobrimento de titânio puro. No entanto, em comprimentos inferiores a 435 e superiores a 635nm, estes mesmos filmes apresentaram menores valores de transmitância em relação ao vidro puro, porém maiores em relação ao substrato recoberto exclusivamente pelo TiO_2 . Os valores intermediários de transmitância dos filmes híbridos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ entre o vidro puro e o titânio puro são condizentes com os resultados encontrados por Jesus (2018) em que os valores de transmitância dos substratos também seguiram esta ordem:

$$\%T \text{ TiO}_2 < \%T \text{ Si}_{20}\text{Ti}_{80} < \%T \text{ Si}_{80}\text{Ti}_{20} < \%T \text{ Vidro puro}$$

O que se observa é que a introdução de um recobrimento constituído de TiO_2 puro ou um compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ reduz a transmitância inicial do substrato de vidro, e que quanto maior o teor de TiO_2 menor a transmitância. Apesar da redução da transmitância ser um aspecto negativo, tendo em vista a aplicação destes filmes em módulos fotovoltaicos, onde quanto mais radiação atingir as células fotovoltaicas, maior quantidade de energia será gerada, a vantagem no uso destes recobrimentos foi avaliada ao longo do tempo de exposição destas amostras ao ambiente. Esperava-se que a redução na transmitância inicial causada pelo recobrimento fosse compensada pela propriedade autolimpante dos filmes contendo TiO_2 .

5.2.2. Ângulo de Contato

O espalhamento de líquidos em substratos sólidos geralmente é quantificado através do ângulo de contato. Acredita-se que a molhabilidade da superfície dependa tipicamente de vários fatores: (a) propriedades físicas de sólido, líquido e gás; (b) homogeneidade do substrato sólido e líquido; c) rugosidade da superfície sólida. As

propriedades físicas de sólido, gás e líquido, como tensões superficiais sólidas e tensão superficial gás-líquido, têm um papel significativo no balanço de força na linha tripla e, conseqüentemente, no comportamento da linha tripla. A rugosidade e homogeneidade da superfície sólida são os principais elementos efetivos na histerese do ângulo de contato. Finalmente, a rugosidade superficial pode alterar a área molhada e o ângulo de contato (VAF AEI et al., 2011).

A Tabela 3 apresenta os valores do ângulo de contato entre a água e as superfícies dos substratos com e sem recobrimento. Na Tabela 4 encontram-se as imagens de ângulo de contato para cada amostra. Como pode-se observar a partir dos dados das duas tabelas citadas, o vidro puro, apresentou ângulo de contato inicial de 32° e praticamente não houve alteração desse valor após exposição à radiação UV, como era de se esperar. Já o recobrimento de TiO₂ apresentou ângulo de contato inicial de 27° e após radiação UV este valor sofreu significativa redução, passando para 4°. Este resultado mostra a super-hidrofilicidade fotoinduzida deste filme sugerindo que o mesmo seja composto por cristais de anatásio que é a fase mais fotoativa do TiO₂. Outros autores encontraram valores semelhantes (WANG et al., 2016; VAF AEI et al., 2011; JESUS, 2015)

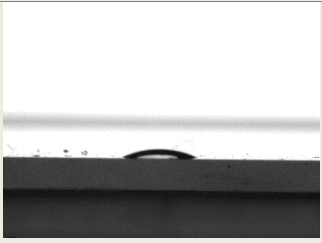
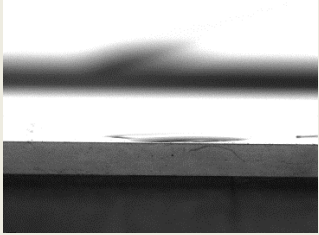
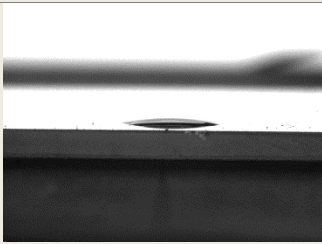
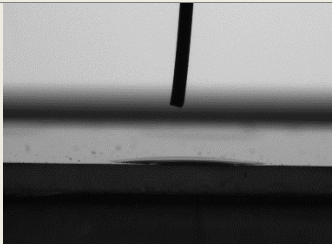
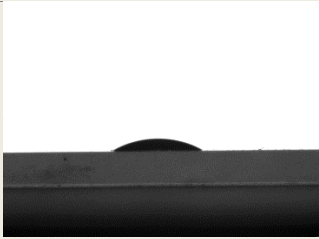
Analisando-se os filmes compósitos TiO₂/SiO₂, nota-se que todos eles apresentaram baixos ângulos de contato antes e após exposição a radiação UV, cerca de 1°. Isso mostra que estas superfícies são super-hidrofílicas mesmo antes de serem irradiadas por UV, já que apresentaram ângulos de contato inferior a 5°. É importante ressaltar que a presença de TiO₂ na composição dos filmes gerou superfícies super-hidrofílicas e também fotocatalíticas, pois são sensíveis à radiação UV. Os filmes compósitos TiO₂/SiO₂ apresentaram uma super-hidrofilicidade persistente, isto é, apresentam baixo ângulo sem a radiação UV ou em ambientes escuros. Este fenômeno foi explicado por Houmard e colaboradores (2008) apud Jesus et al. (2018). Esta característica é de fundamental importância para aplicação sugerida neste trabalho que é a de superfície autolimpante. Todas as superfícies apresentaram caráter hidrofílico que foi intensificado pela radiação ultravioleta, transformando as superfícies em super-hidrofílicas, quando o ângulo de contato é inferior a 5°.

Tabela 3 – Valores de ângulo de contato antes e após a incidência de radiação UV

<i>Amostra</i>	<i>Vidro puro</i>	<i>Si₈₀ Ti₂₀</i>	<i>Si₂₀ Ti₈₀</i>	<i>TiO₂</i>
<i>Θ Antes do UV (°)</i>	(32,0±0,2)	(1,0±0,1)	(1,0±0,1)	(27,0±0,2)
<i>Θ Depois do UV (°)</i>	(30,0±0,2)	(0,1±0,1)	(0,1±0,1)	(4,0±0,2)

Fonte: da própria autora.

Tabela 4 –Imagens de ângulo de contato antes e após a incidência de radiação UV

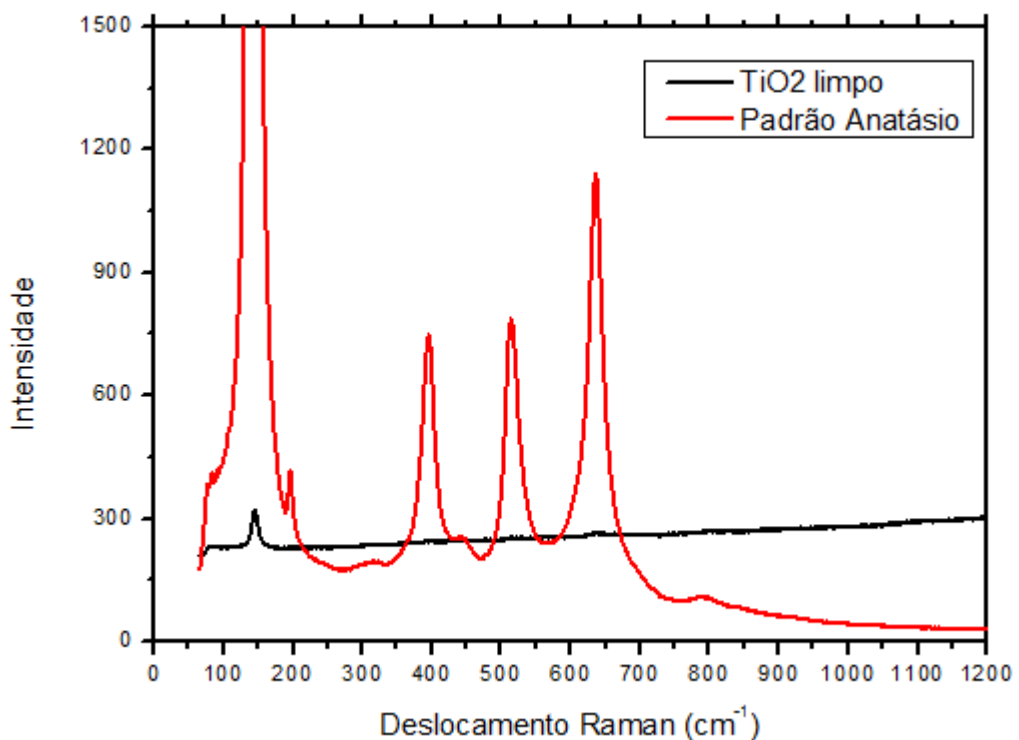
AMOSTRA	Θ (antes do UV)	Θ (30min UV)
Vidro puro		
Si80Ti20		
Si20Ti80		
TiO₂		

Fonte: da própria autora.

5.2.3. RAMAN

A espectroscopia Raman foi utilizada para analisar as fases presentes nos filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. As fases anatásio e rutilo apresentam diferentes modos Raman ativos. Os principais picos do anatásio estão presentes em 143cm^{-1} (mais intenso), em 396cm^{-1} e em 639cm^{-1} . Os picos do rutilo estão em 447 e 610cm^{-1} (KERMADI et al., 2014). A Figura 29 apresenta o espectro Raman do filme de TiO_2 tratado a 500°C e o do padrão anatásio.

Figura 29 – Espectro Raman do filme fino de TiO_2 e o padrão anatásio



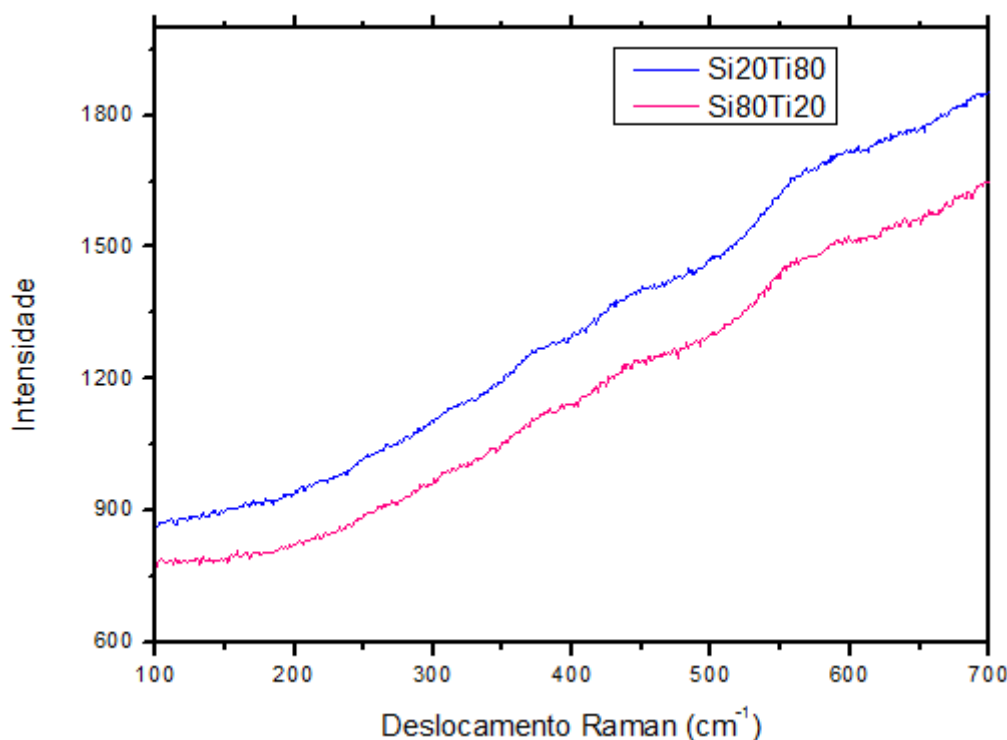
Fonte: da própria autora

A partir da análise do espectro da Figura 29 é possível observar que a amostra de filme fino de TiO_2 apresenta o pico mais intenso do anatásio que se encontra a 143cm^{-1} . Os demais picos característicos não foram identificados, pois a intensidade dos picos é muito baixa. Como o filme de TiO_2 analisado possui espessura de aproximadamente 180nm (JESUS et al., 2018), sua caracterização se torna muito difícil. O pico mais intenso do padrão está ultrapassando a escala do gráfico porque esta precisou ser ajustada de forma a facilitar a visualização do pico presente na amostra de filme fino de TiO_2 . Os

resultados da medida do ângulo de contato corroboram este resultado e é mais uma evidência da presença da fase anatásio na composição do filme fino.

Os filmes compósitos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ também foram caracterizados por espectroscopia Raman e o resultado é apresentado na Figura 32. Como pode-se observar, em nenhum dos filmes híbridos, $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ e $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$, foi possível identificar a presença dos picos característicos do anatásio. Isto ocorre porque a presença da sílica pode prejudicar a cristalização do anatásio ou prejudicar o crescimento dos cristais de anatásio (RAHMANI et al., 2011; TAHERI-NASSAJ et al., 2013; KERMADI et al., 2014 apud JESUS, 2015).

Figura 30- Espectro Raman dos filmes compósitos $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$



Fonte: da própria autora

De acordo com o trabalho de Houmard (2011), a atividade fotocatalítica no $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ não está ligada apenas à formação de anatásio, mas principalmente à formação das ligações Ti-O-Si e Si-O-O que se formam nas regiões intergranulares dos óxidos. Nessas regiões são formados grupos SiOx^+ e TiOx^- que contribuem bastante para a melhora da fotocatalise nos filmes compósitos (GUAN, 2005; ÇAMURLU et al., 2009; HOUMARD, 2011). O mecanismo ainda não é bem compreendido, mas é fato que

a incorporação de SiO_2 ao TiO_2 melhora a atividade fotocatalítica, apesar de o SiO_2 prejudicar a cristalização do anatásio (RAHMANI et al., 2011; AFSHAR et al., 2012). Na literatura nota-se que, à medida que se adiciona mais SiO_2 , menos anatásio é formado (TAHERI-NASSAJ et al., 2013).

Sendo assim, esperava-se que, tanto os filmes de TiO_2 puro quanto os filmes compósitos apresentassem a propriedade autolimpante. Todos apresentaram boa molhabilidade, como comprovado pelos resultados de medida de ângulo de contato discutidos na seção 5.2.2 e todos são fotocatalíticos, logo, podem ser aplicados como superfície autolimpante.

5.3. Caracterização do Soiling

5.3.1. Medidas de transmitância

A exposição das amostras ocorreu no período compreendido entre julho/18 e julho/19, totalizando 12 meses de exposição e abrangendo todas as estações do ano. Durante este período, de 15 em 15 dias, as amostras foram retiradas do suporte para medidas de transmitância e recolocadas para dar continuidade à exposição. O gráfico da Figura 31 mostra a perda de transmitância das amostras ao longo do tempo de exposição variando de 15 a 370 dias e também um gráfico com o acúmulo de chuvas mês a mês durante o período de exposição.

A análise dos dois gráficos da Figura 31 em conjunto nos permite chegar a conclusões interessantes. Nos primeiros 30 dias de exposição houve aumento da perda de transmitância em todas as amostras e neste mesmo período a precipitação de chuvas foi nula, o que aumenta a quantidade de sujeira acumulada sobre os substratos e faz com que a transmitância seja reduzida. Os meses de agosto e setembro também figuram entre os meses de menor acúmulo de chuva, 39 e 49mm, respectivamente, e neste período, pode-se observar um aumento da perda de transmitância para o substrato de vidro puro e também para aqueles revestidos pelos filmes híbridos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nas duas proporções estudadas. No entanto, comportamento diferente é observado pelo filme de TiO_2 puro, que mesmo neste período de poucas chuvas, apresentou menor redução na perda de transmitância.

No período compreendido entre 90 e 150 dias de exposição (meses set/18 a nov/18) a perda de transmitância de todas as amostras foi reduzida e este período corresponde a meses de elevada precipitação pluviométrica. Mesmo que todas as amostras tenham sofrido redução na perda de transmitância, vale ressaltar que, ainda assim, o filme de TiO_2 puro se destacou, apresentando os menores valores de perda de transmitância quando comparado aos demais substratos com e sem recobrimento.

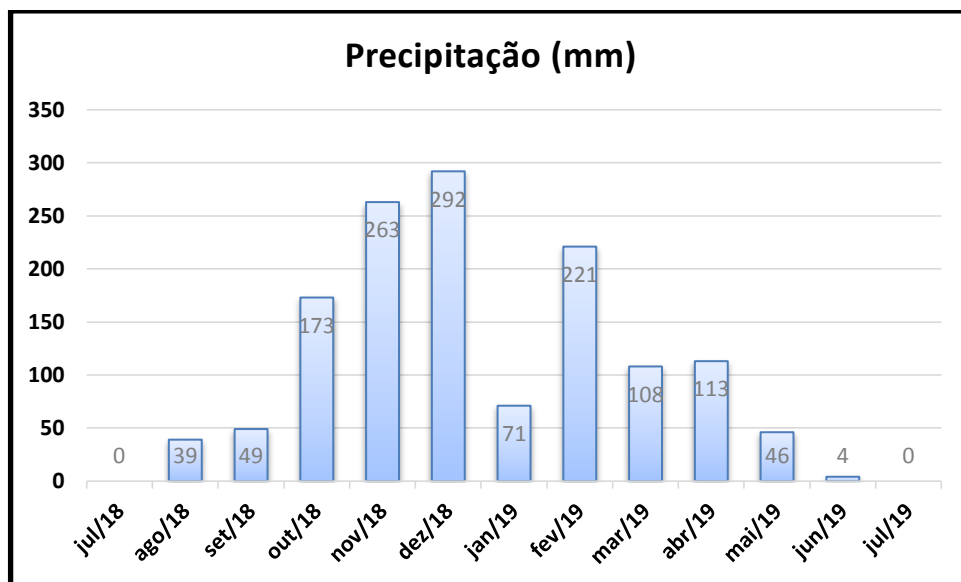
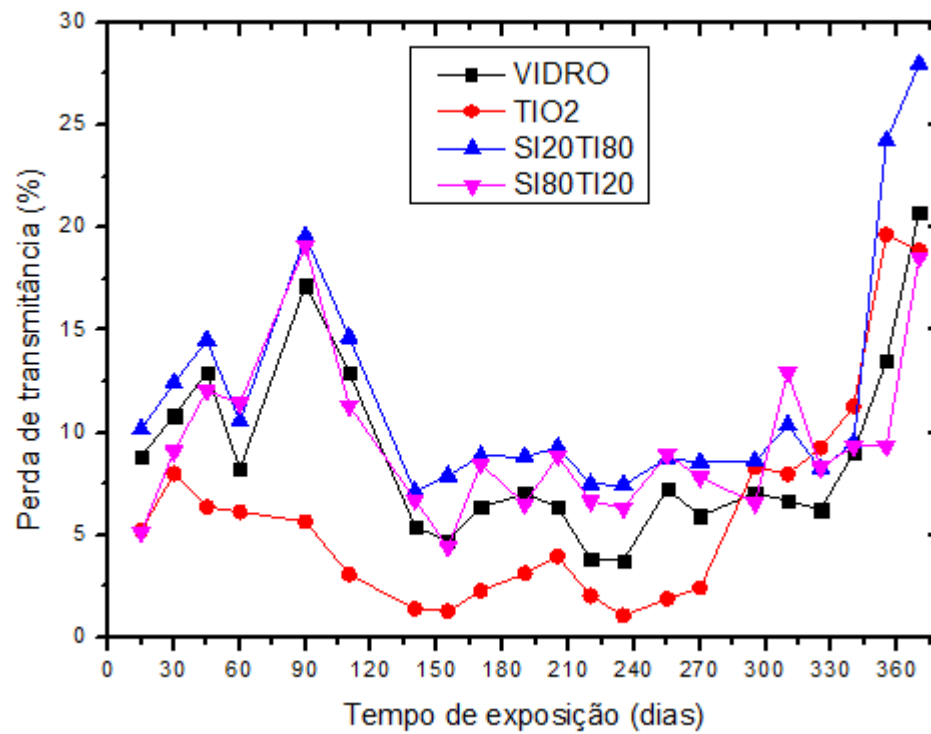
Entre 150 e 300 dias de exposição ao ambiente a taxa de queda de transmitância manteve-se praticamente constante para todas as amostras, variando de 5 a 8%, e, mais uma vez, a perda de transmitância do TiO_2 puro foi menor, mantendo-se em torno de 2,5% e se igualando às demais (8%) quando completados 300 dias de exposição.

Depois dos 300 dias de exposição (abril/19 a julho/19) todas as amostras apresentaram aumento na perda de transmitância. Resultado coerente, visto que o acúmulo de chuvas não foi elevado, o que facilita a deposição de sujidades. Na última medida de transmitância, feita ao completar-se 370 dias de exposição, o filme $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ apresentou perda de transmitância em torno de 27,5%, seguido pelo substrato sem recobrimento (21%). Os menores valores de perda de transmitância foram observados pelo filme híbrido com menor teor de titânio, $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$, e pelo filme de TiO_2 puro, marcando cerca de 18% para ambos.

Mesmo que ao final das medidas o TiO_2 tenha se comportado de maneira semelhante aos demais filmes, com uma perda expressiva de transmitância por se tratar de um período muito seco, é importante salientar que ao longo de um ano de exposição foi este filme que apresentou as menores variações de perda de transmitância, mesmo em períodos de poucas chuvas.

Para facilitar o entendimento e a visualização dos resultados apresentados e discutidos, foram feitos gráficos de barras tanto para a perda de transmitância quanto para o acúmulo de chuvas durante o período de exposição. Os gráficos foram organizados por trimestre e podem ser observados na Figura 32.

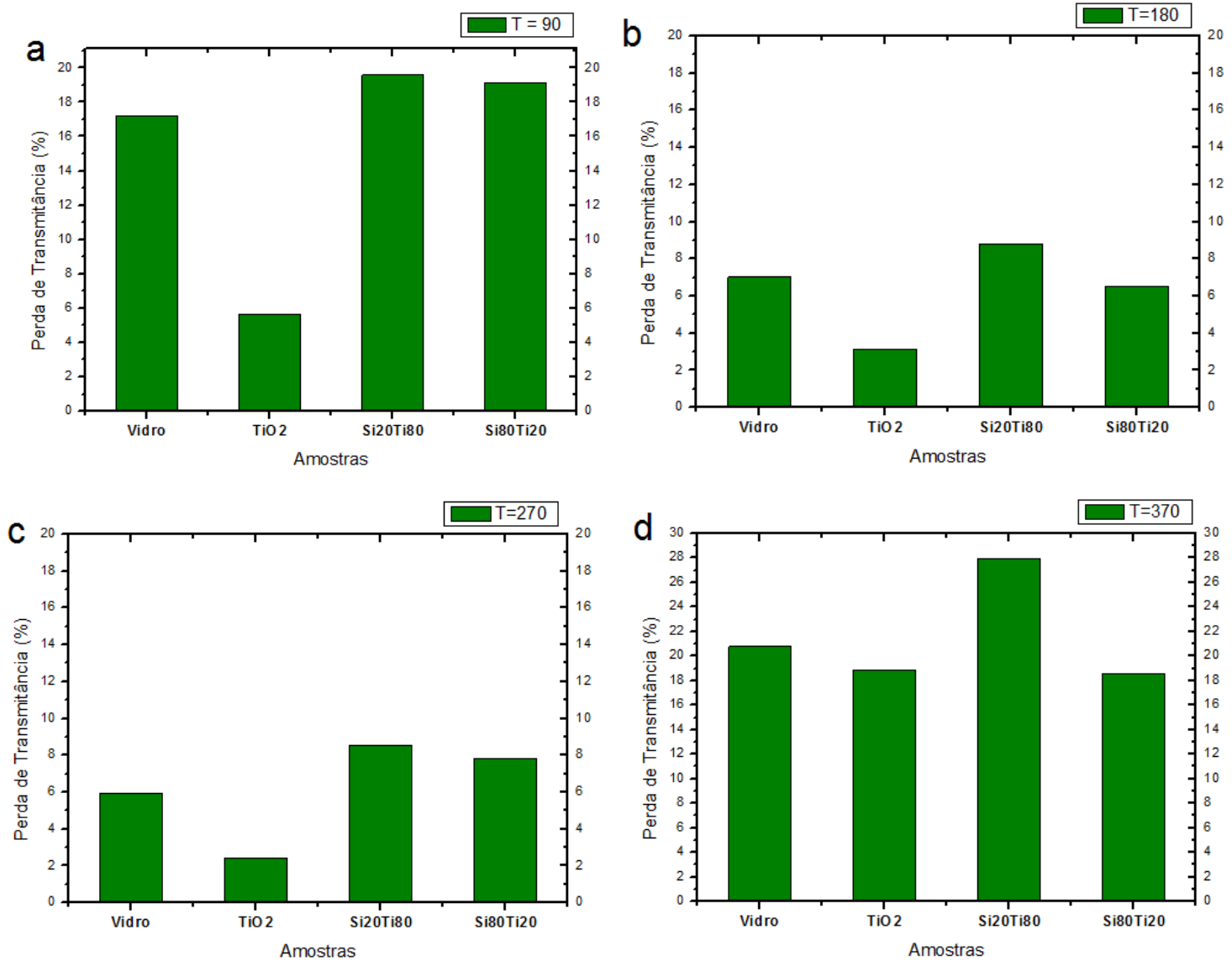
Figura 31 – Perda de transmitância em função do tempo de exposição (em dias) e acúmulo de chuvas durante o período de jul/18 a jul/19

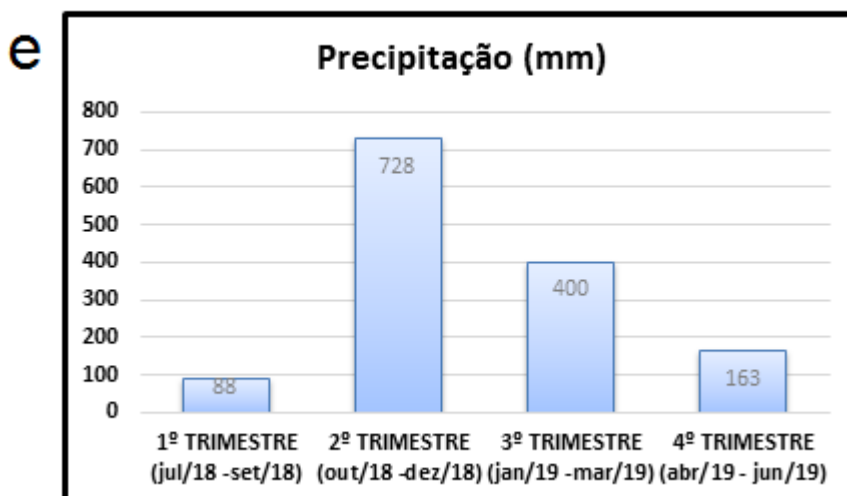


Fonte: da própria autora (Dados de precipitação pluviométrica da cidade de Belo Horizonte coletados pelo INMET – Instituto Nacional de Meteorologia)

Figura 32 – Gráficos de barras para perda de transmitância e acúmulo de chuvas durante 1 ano de exposição das amostras

(a) – perda de transmitância no primeiro trimestre de exposição (T=90 dias); (b) – perda de transmitância no segundo trimestre de exposição (T=180 dias); (c) – perda de transmitância no terceiro trimestre de exposição (T=270 dias); (d) – perda de transmitância no quarto trimestre de exposição (T=370 dias); (e) – Acúmulo de chuvas (mm) por trimestre;





Fonte: Elaborado pela própria autora (Dados de precipitação pluviométrica da cidade de Belo Horizonte coletados pelo INMET – Instituto Nacional de Meteorologia).

A análise concomitante dos 5 gráficos apresentados na Figura 32 permite uma melhor visualização do que já foi observado na Figura 31. Ao longo de um ano de exposição, o substrato que apresentou melhor comportamento como superfície autolimpante foi o filme fino de TiO_2 , visto que em todos os trimestres, foi este filme que apresentou os menores valores de perda de transmitância, mesmo nos períodos de escassez de chuvas. O que significa que, mesmo que o dióxido de titânio reduza a transmitância do vidro devido ao seu elevado índice de refração, ele mantém uma certa constância nos valores de transmitância que não se observa nos demais filmes e no substrato sem recobrimento. O período de análise foi relativamente curto, apenas um ano, mas sugere que, ao longo do tempo o TiO_2 é capaz de manter a propriedade autolimpante de forma mais expressiva do que os demais filmes.

O filme composto com o menor teor de titânio, $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$, apresentou melhor resultado quando comparado ao o composto com 80% de Ti, com a vantagem de reduzir muito pouco a transmitância inicial do vidro, que era de 90% e que com a deposição deste filme se manteve praticamente inalterada, enquanto que a deposição do TiO_2 causou redução da transmitância do vidro de aproximadamente 20%(Figura 30). Tais resultados corroboram aqueles encontrados na literatura, que dizem que os filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ podem combinar alta transmitância e propriedade autolimpante durável, as quais são propriedades essenciais na aplicação como superfícies autolimpantes com

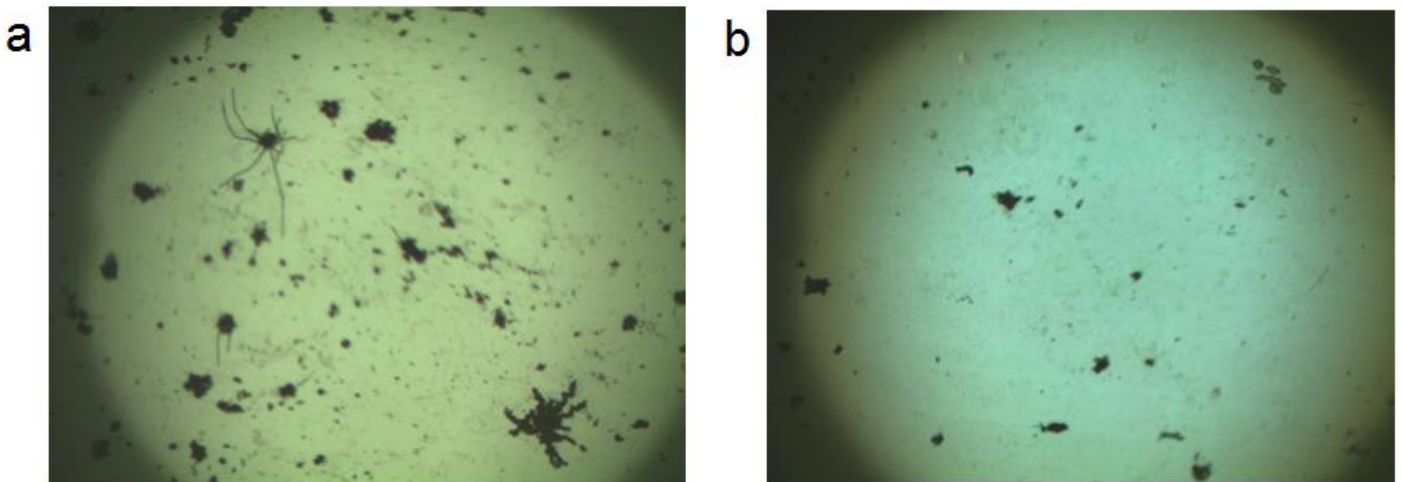
elevada transmitância, como as aplicadas em painéis fotovoltaicos (AFSHAR et al., 2012; HOUMARD et al., 2011; JESUS, 2015).

5.3.2. Microscopia Óptica

Antes de concluir o tempo total de exposição das amostras ao ambiente, que foi de 370 dias, foram obtidas imagens de microscopia óptica por meio do Microscópio Óptico Olympus BX41 acoplado ao Raman. As imagens foram obtidas após 295 dias de exposição das amostras. Foram analisadas as lâminas de substrato sem recobrimento e substrato recoberto por filme fino de TiO_2 , visto que este apresentou as menores quedas de transmitância ao longo do tempo, como discutido na seção anterior. As imagens obtidas com um aumento de 10x estão apresentadas nas Figuras 33-a e 33-b.

Figura 33 – Imagens de microscopia óptica com aumento de 10x para substratos expostos ao ambiente por 295 dias

a- Substrato de vidro sem recobrimento; b-Substrato recoberto por filme fino de TiO_2



Fonte: da própria autora.

A partir da comparação visual entre as Figuras 35-a e 35-b, nota-se que a presença do recobrimento de TiO_2 diminui significativamente o acúmulo de sujeira em relação ao substrato sem recobrimento, ambos expostos ao ambiente pelo período de 295 dias. Este resultado mais uma vez confirma a propriedade autolimpante do filme de dióxido de titânio.

5.3.3. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A sujidade acumulada sobre as amostras foi caracterizada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura para identificar-se a morfologia das partículas. Além disso, a composição química elementar foi determinada por meio de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

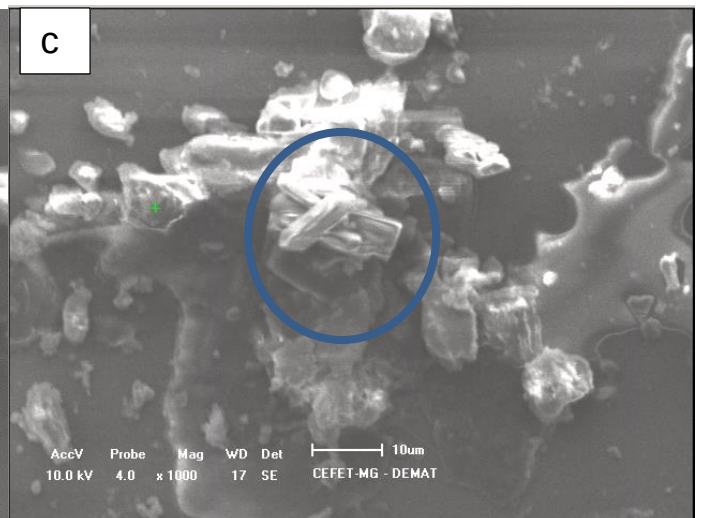
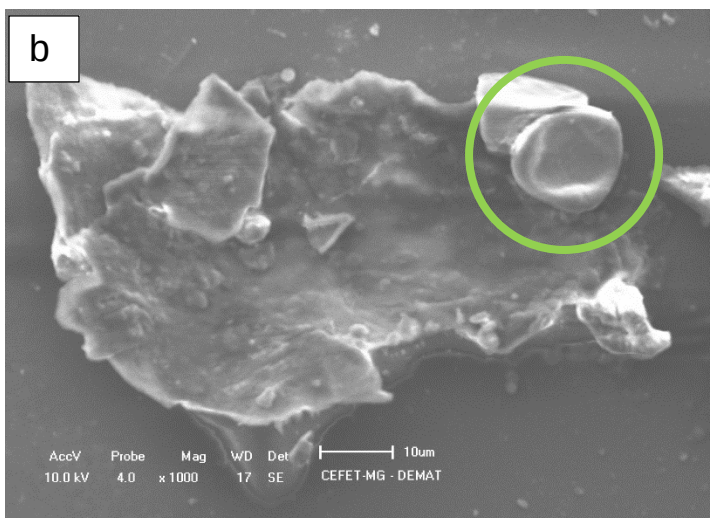
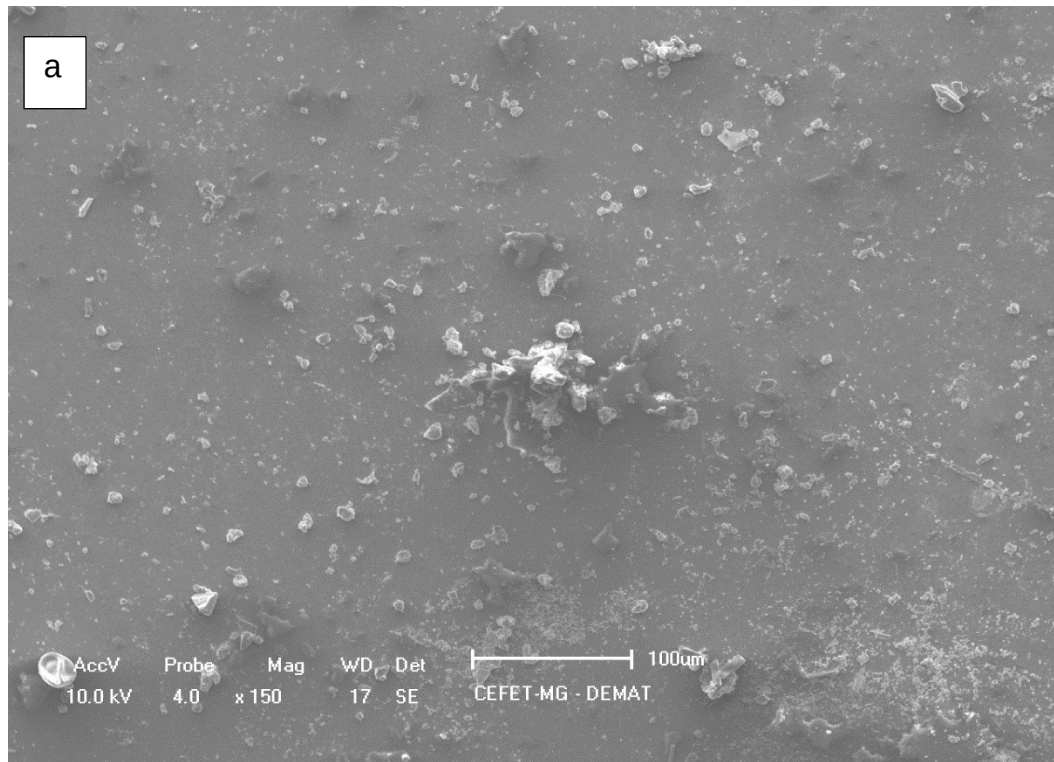
A Figura 34 apresenta imagens de microscopia com aumento de 150 e 100x, do substrato de vidro sem recobrimento, exposto ao ambiente por 60 dias. Pode-se observar que as características das partículas variam de uma região a outra da mesma amostra. Na Figura 34-a observa-se uma micrografia com aumento de apenas 150x, resultando numa visão geral da amostra, que após 60 dias de exposição ao ambiente apresenta considerável quantidade de sujidade depositada. Já nas figuras 34-b e 34-c o aumento foi de 1000x e a morfologia das partículas difere de uma região para outra. Em B, a partícula destacada em verde tem formato arredondado e sugere se tratar de material orgânico. Em contrapartida, em C, as partículas destacadas em azul possuem bordas bem definidas, sugerindo se tratarem de partículas minerais.

A Figura 35 apresenta a mesma micrografia da Figura 34-B acompanhada de seu mapa de composição química elementar da região destacada. A partir do mapa é possível observar uma expressiva concentração de átomos de carbono, o que corrobora a inferência de que a partícula analisada se trata de matéria orgânica depositada sobre o substrato. Outros elementos como Fe, Ca e Al também aparecem em menor concentração devido à presença de contaminantes inorgânicos. O alto teor de Na analisado se deve provavelmente ao vidro do substrato que contém Si e Na na sua composição.

A Figura 36 apresenta a mesma micrografia da Figura 34-C acompanhada do espectro de composição química elementar fornecido pela técnica de EDS. A partir do gráfico, observa-se mais uma vez a elevada concentração de carbono em decorrência da presença de matéria orgânica e também várias partículas menores. É interessante notar a presença do cloro. Alguns autores atribuem a presença do cloro às partículas originadas da queima de biomassa (ZEB et al., 2018).

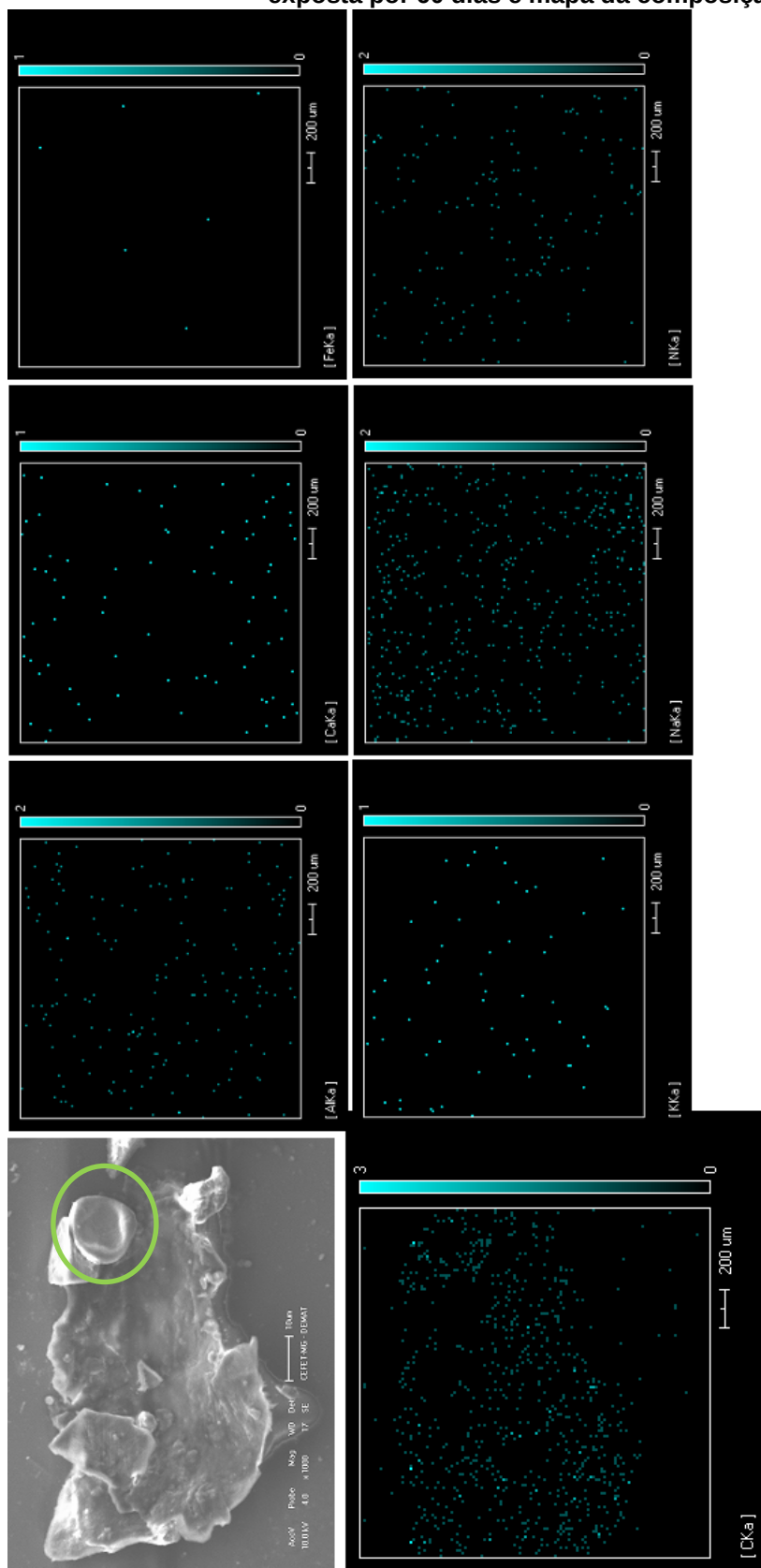
Figura 34- Imagens de MEV do substrato sem recobrimento exposto ao ambiente por 60 dias

(a) – Imagem com aumento de 150x; (b) – Imagem com aumento de 1000x e destaque para partícula com aparência de material orgânico; (c) – Imagem com aumento de 1000x e destaque para partícula com aparência de material de origem mineral.



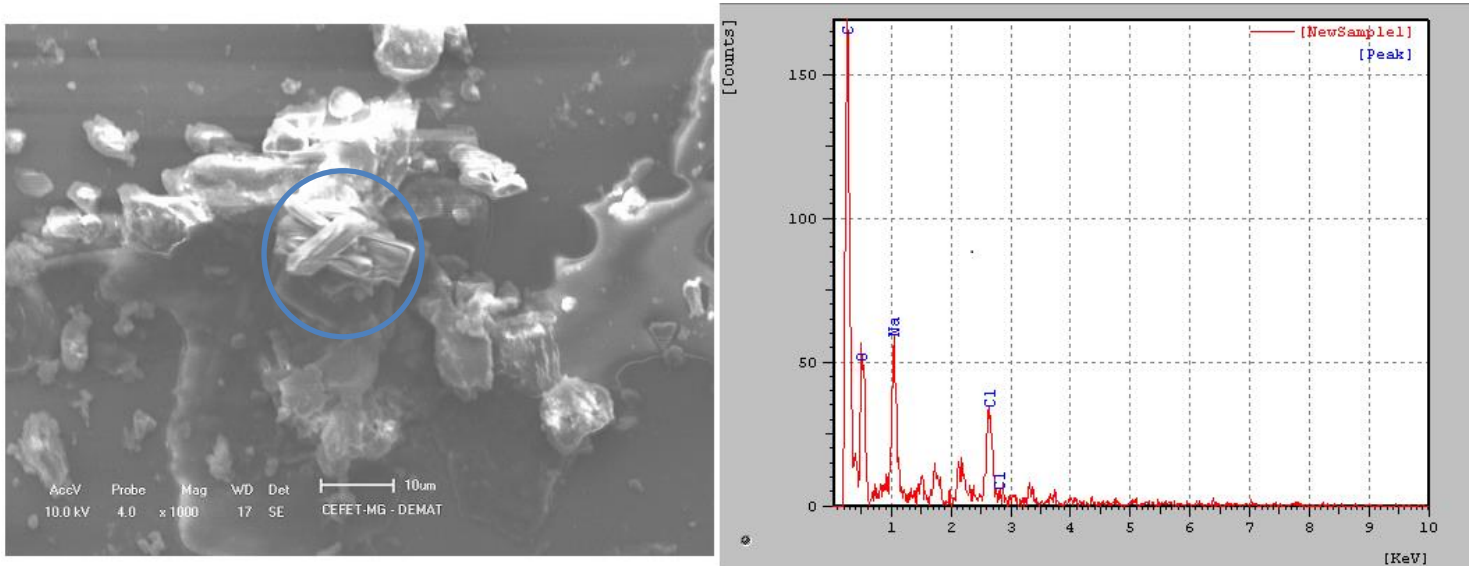
Fonte: da própria autora.

Figura 35 – Imagem de MEV de amostra de vidro sem recobrimento com 1000x de aumento exposta por 60 dias e mapa da composição elementar.



Fonte: da própria autora.

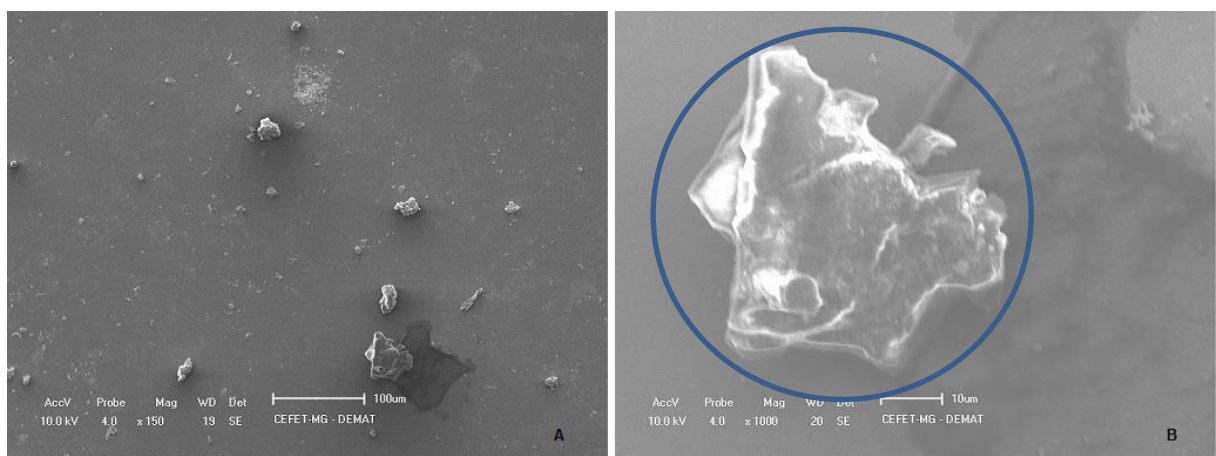
Figura 36 - Imagem de MEV de amostra de vidro sem recobrimento exposta por 60 dias com 1000x de aumento e gráfico de EDS

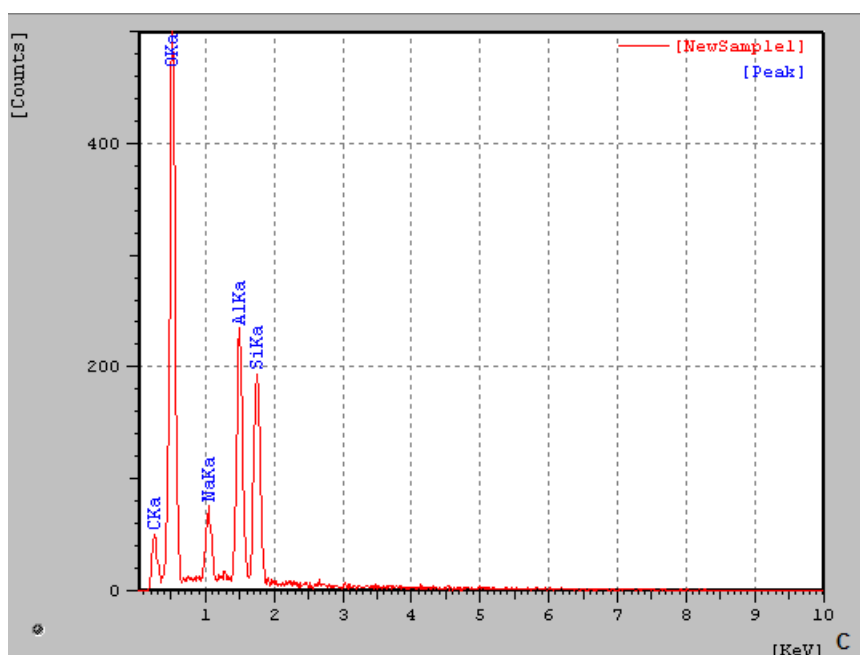


Fonte: da própria autora.

Na Figura 37 encontram-se as micrografias da lâmina recoberta por filme fino de TiO_2 exposta por 60 dias ao ambiente. Na Figura 37-A o aumento foi de 150x e, em B, de 1000x. Em C, encontra-se o gráfico de composição elementar da partícula em destaque (B) obtido por EDS.

Figura 37 – Micrografias do substrato recoberto por TiO_2 exposto por 60 dias e gráfico de composição elementar obtido por EDS.





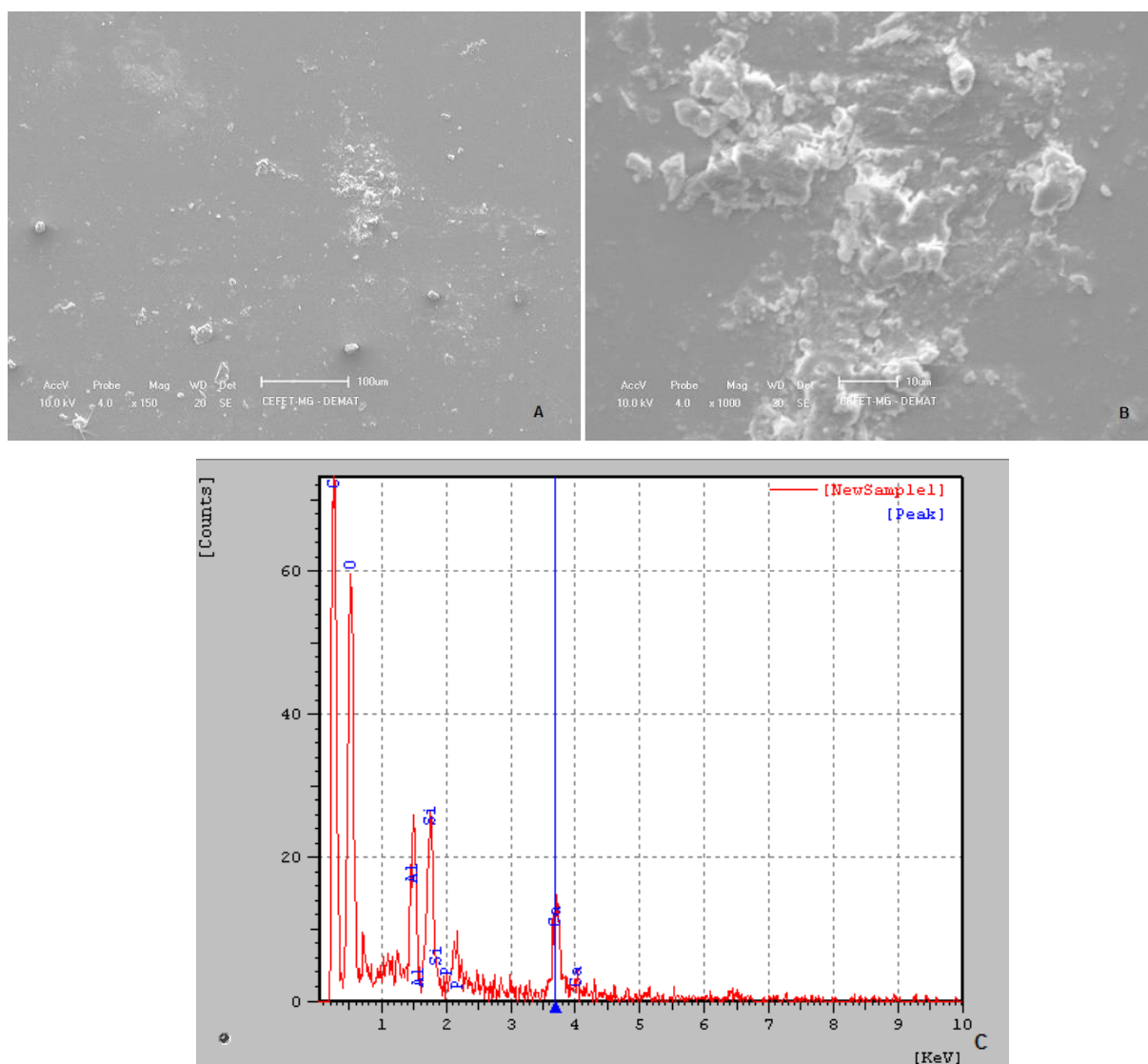
Fonte: da própria autora.

A partir da análise do espectro da Figura 37- C, pode-se observar que a partícula destacada na Figura 37-B trata-se de um composto de origem mineral, rico em oxigênio, alumínio e silício, composição típica de aluminossilicato tipo caulinita. Este mineral foi identificado no difratograma da Figura 23 que mostra os constituintes minerais cristalinos presentes na amostra de sujidade coletada dos módulos fotovoltaicos expostos há 12 anos. Vale ressaltar que a sujidade encontrada nesta amostra difere daquela mostrada na Figura 34, pois observa-se menor quantidade de partículas, dando um aspecto mais limpo à placa revestida por TiO_2 em comparação ao substrato sem recobrimento. Além disso, não se observa sujidade com características de matéria orgânica. Observa-se pelo resultado de EDS o baixo teor de carbono. Os resultados sugerem que o recobrimento de TiO_2 reduziu o acúmulo de sujidade composta por matéria orgânica, o que está de acordo com os resultados de medida de ângulo de contato, que garantem a super-hidrofilicidade do filme, e também de acordo com as imagens de microscopia óptica apresentadas na Figura 33.

Na Figura 38 encontram-se em A e B micrografias com 150 e 1000x de aumento, respectivamente, da amostra da lâmina de vidro recoberta por filme fino de composição $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ após 60 dias de exposição. Em C, tem-se o gráfico da composição elementar da região destacada em B. O alto teor de carbono indica presença de matéria orgânica e a presença dos elementos Ca, Si, Al, sugerem a presença de partículas minerais de calcita

e caulinita misturadas a uma massa composta por carbono. Este resultado mostra que o recobrimento com 20% Ti não foi capaz de evitar o acúmulo de matéria orgânica como observado para amostra recoberta com a filme com 100% TiO_2 .

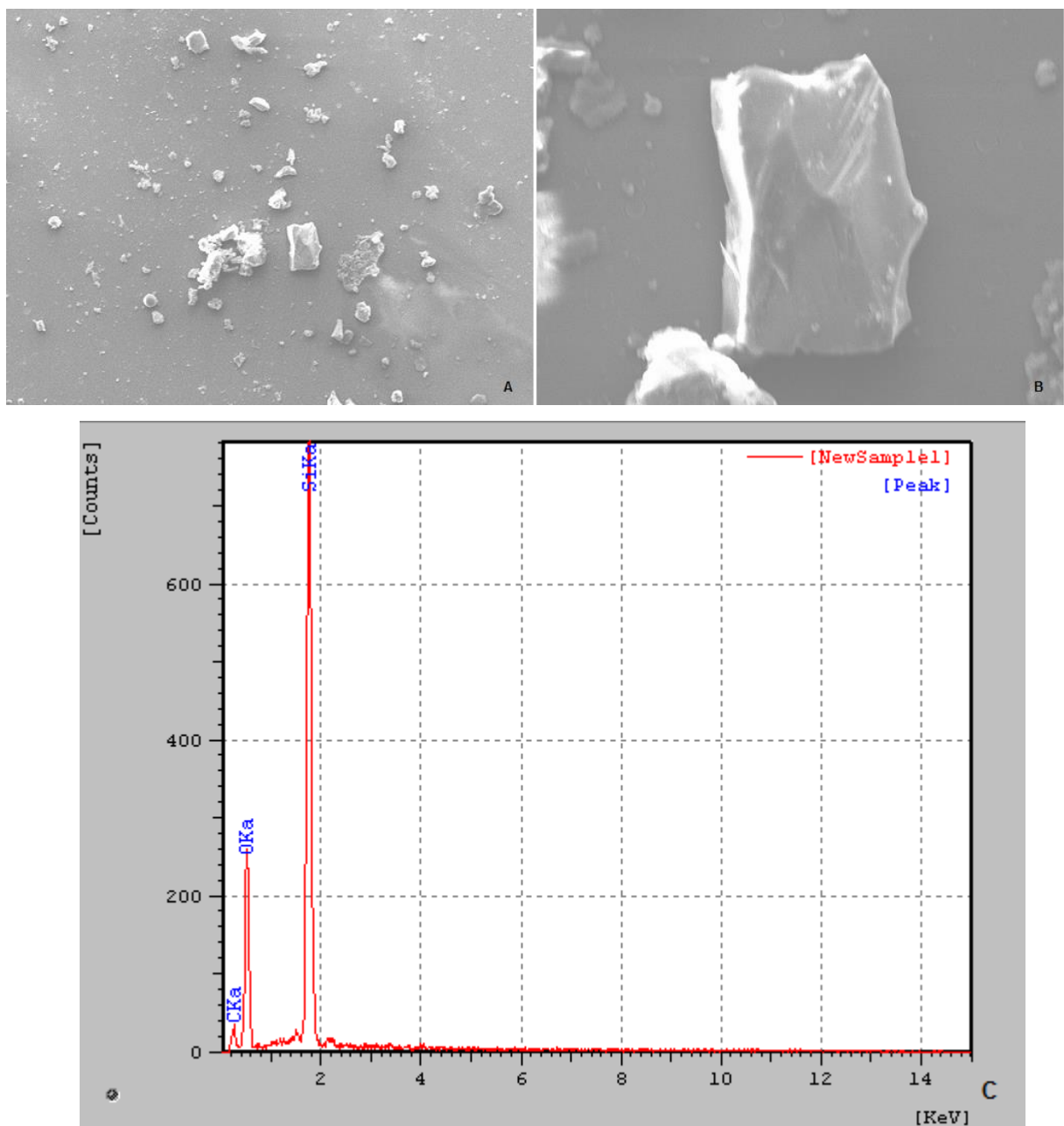
Figura 38- Micrografias do substrato recoberto por filme compósito de $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ exposto por 60 dias e gráfico de composição elemental obtido por EDS.



Na Figura 39 encontram-se imagens de MEV da amostra recoberta por filme compósito com maior teor de titânio ($\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$). Observando-se o aspecto geral da lâmina (Figura 39-a), verifica-se a presença de várias partículas separadas com bordas bem definidas. Não se observa grandes aglomerados como na Figura 38. As imagens foram obtidas com aumentos de 150 e 1000x em A e B, respectivamente. Em C é apresentado

o gráfico de composição química elementar obtido por EDS. A análise de EDS permite observar que a partícula em destaque em B trata-se de um composto de origem inorgânica com elevado teor de silício, que pode ser uma partícula de quartzo, normalmente presente em poeira e também identificado no resultado de DRX da Figura 23. .

Figura 39 – Micrografias do substrato recoberto por filme composto de $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$ exposto por 60 dias e gráfico de composição química elementar obtido por EDS



Fonte: da própria autora.

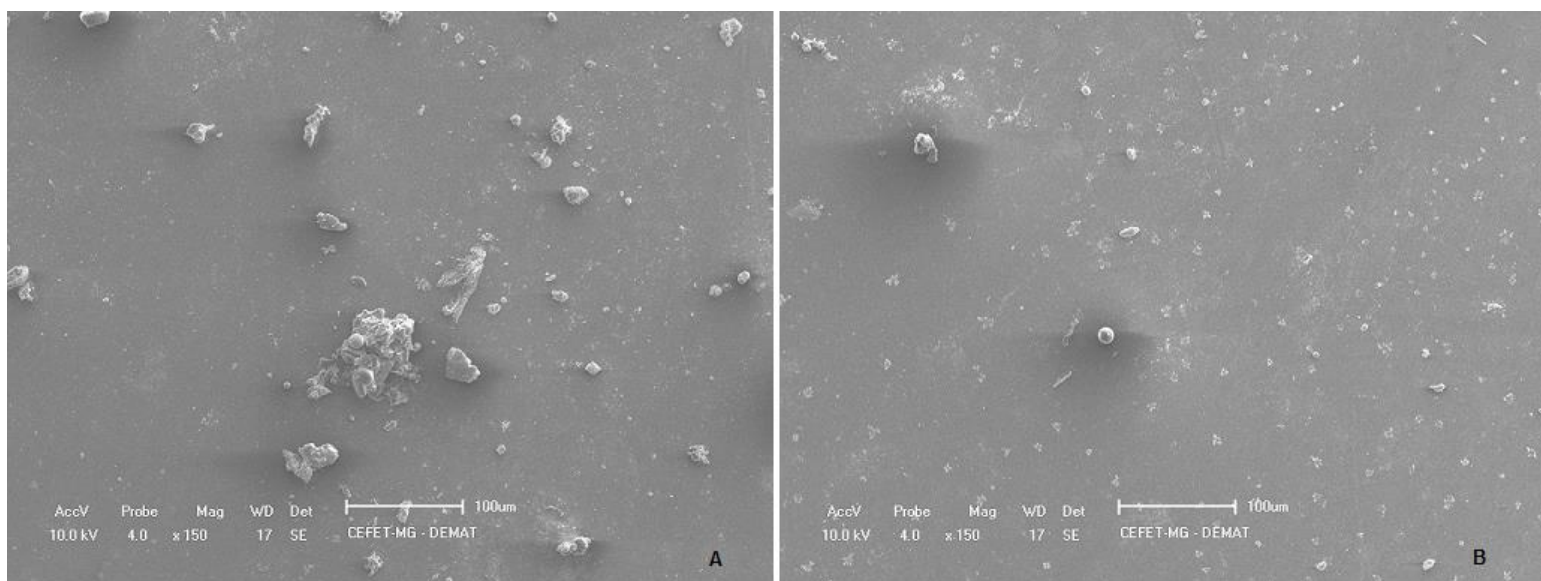
Analisando todas as imagens obtidas por MEV, bem como os resultados de análise química elementar, pode-se afirmar que as amostras de sujidade depositadas nos substratos de vidro puro ou compósito com baixo teor de Ti ($\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$) apresentaram sujidades compostas por grande quantidade de matéria orgânica e também sujidade de natureza mineral. Enquanto que a sujidade depositada nos substratos recobertos por filme fino de TiO_2 puro e compósito com alto teor de Ti ($\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$) é composta majoritariamente por substâncias inorgânicas como quartzo, óxidos de ferro e aluminossilicatos. A comparação entre o tipo de sujidade depositada em todas as amostras apresentadas até o presente momento indicam que o TiO_2 é bastante eficiente no sentido de evitar o acúmulo matéria orgânica. Este resultado corrobora a propriedade fotocatalítica do óxido de titânio na fase anátasio, que quando exposta à radiação UV gera grupos altamente oxidantes.

Resultado semelhante foi observado por Shirakawa e colaboradores (2016) que avaliaram a influencia do TiO_2 na formação de biofilmes. Este trabalho é um dos raros da literatura referente a este tema. Estes autores observaram crescimento de biofilme composto por alguns fungos juntamente com esporos e formas semelhantes a leveduras após 23 semanas de exposição. Foram observadas também poucas células de algas. Este estudo mostrou que o recobrimento de TiO_2 reduziu de forma significativa o crescimento de biofilme.

Algum tempo depois da obtenção destes resultados, foram feitas novas avaliações da sujidade depositada. Desta vez, o tempo de exposição das amostras foi de 205 dias e foram analisados apenas o substrato sem recobrimento e o recoberto por filme fino de TiO_2 puro.

Na Figura 40 encontram-se micrografias de duas regiões do substrato de vidro sem recobrimento após exposição ao ambiente por 205 dias. Este período de coleta correspondeu a um período de fortes chuvas. Ambas as imagens, A e B, foram obtidas com aumento de 150x e pode-se observar que se apresentam mais limpas do que as regiões da lâmina exposta por 60 dias (Figura 34). Após o período de chuvas, entre 60 e 205 dias de exposição das amostras, a quantidade de partículas com características minerais diminuíram.

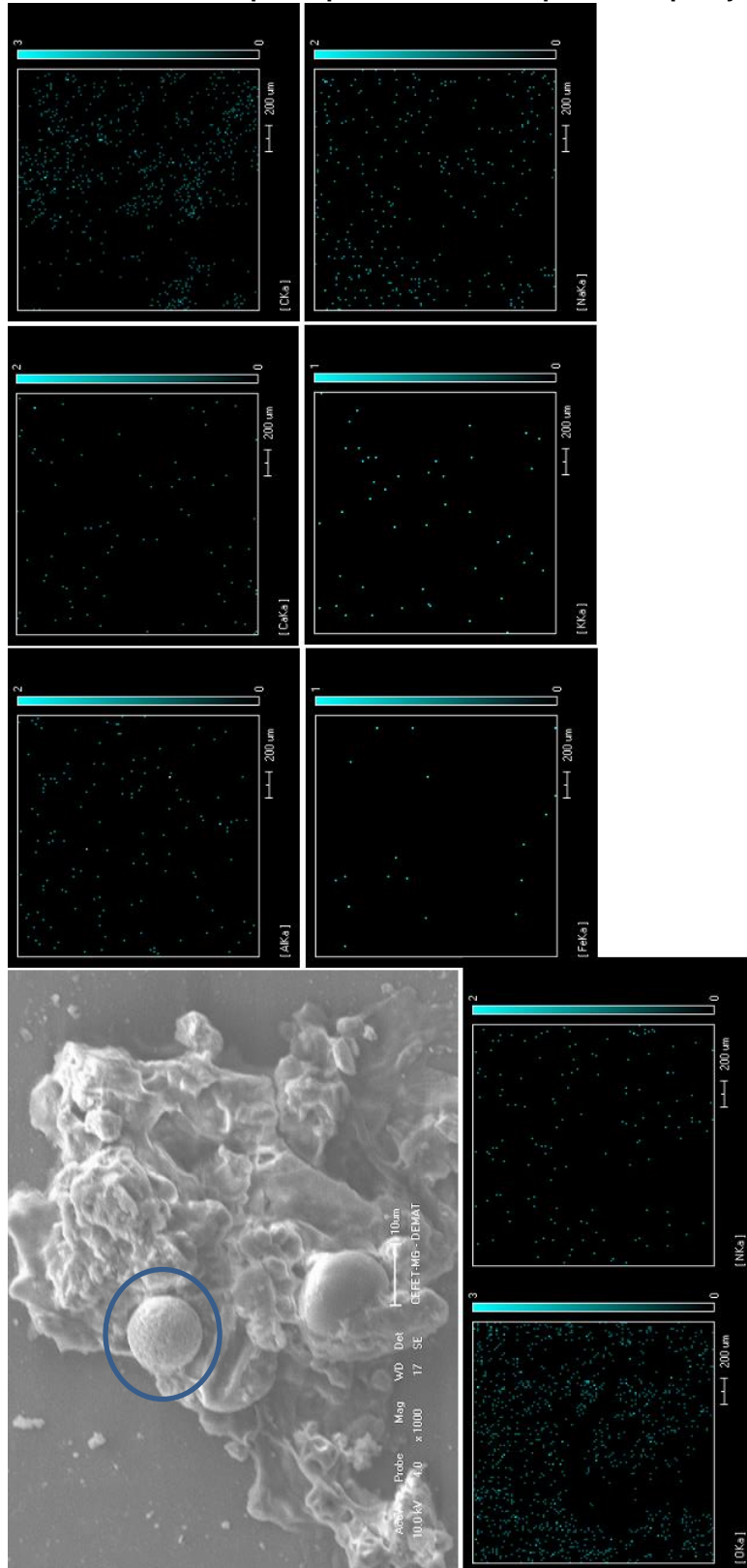
Figura 40 - Imagens de MEV com aumento de 150x de amostra de vidro sem recobrimento exposta por 205 dias



Fonte: da própria autora.

A Figura 41 apresenta uma imagem de microscopia com 1000x de aumento da lâmina de vidro sem recobrimento exposta por 205 dias. Além disso, há imagens do mapa de composição química elementar da região destacada. A partir do mapa e da concentração expressiva de carbono, pode-se inferir que há a presença de matéria orgânica, que mesmo após um período de intensas chuvas permaneceu aderida à lâmina, o que pode ser um indicativo de presença de matéria orgânica de origem biológica. Importante notar a presença de partículas esféricas, muito semelhante às observadas nas imagens de MEV da sujeira coletada nos módulos fotovoltaicos expostos há 12 anos (Figura 24).

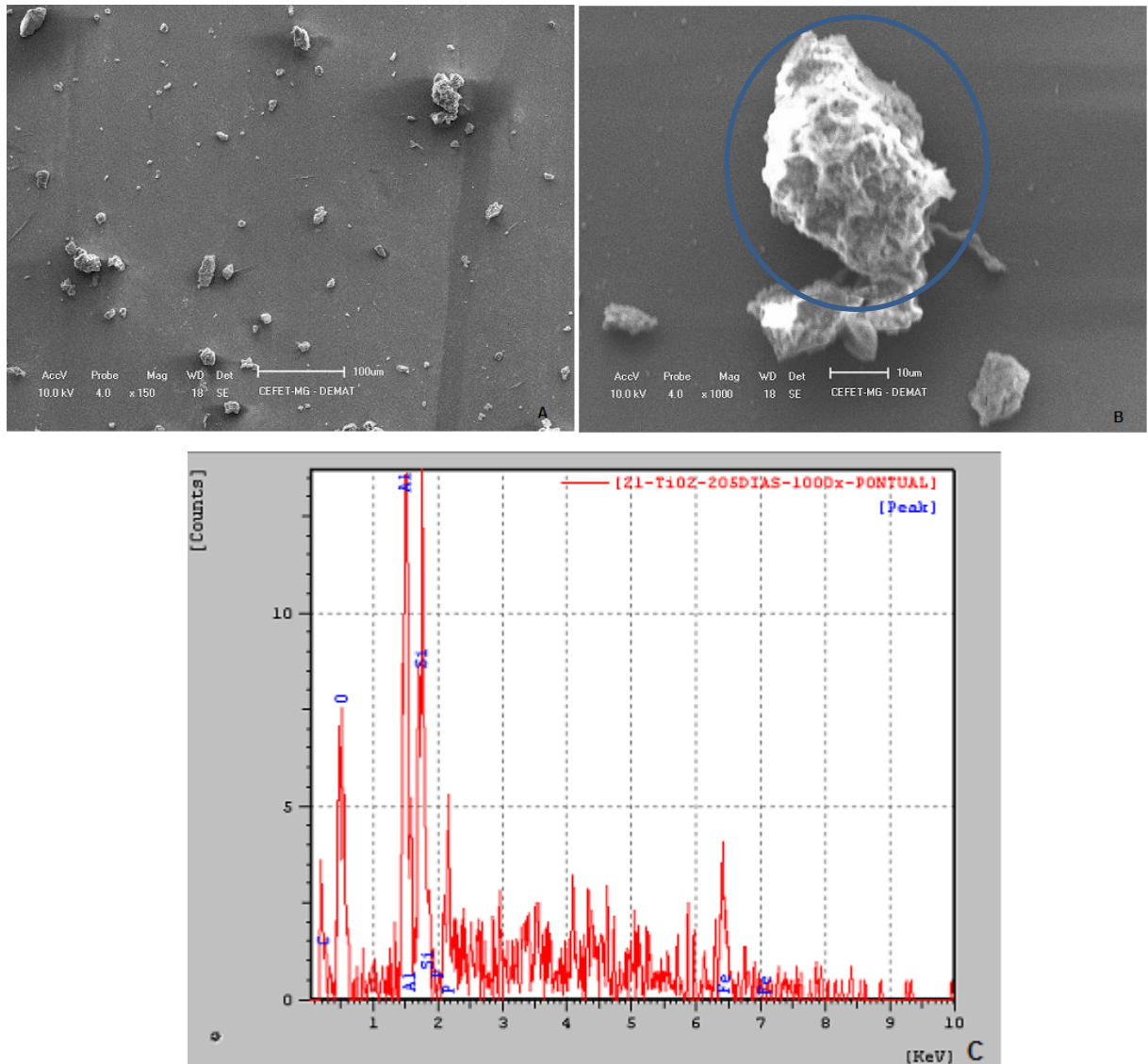
Figura 41- Imagem de MEV de amostra de vidro sem recobrimento com 1000x de aumento exposta por 205 dias e mapa da composição química elementar



Fonte: da própria autora.

A Figura 42 apresenta imagens da amostra com recobrimento de TiO_2 , com tempo de exposição de 205 dias.

Figura 42 - Micrografias do substrato recoberto por TiO_2 exposto por 205 dias e gráfico de composição elemental obtido por EDS



Fonte: da própria autora.

Assim como na amostra com recobrimento de TiO_2 exposta por 60 dias, com o tempo de exposição maior as partículas presentes na lâmina também apresentam sujidade predominantes de compostos inorgânicos, o que é evidenciado no gráfico da Figura 44- C pela elevada concentração de alumínio, silício, ferro e oxigênio, composição típica de aluminossilicatos e óxidos de ferro. Estes minerais estão normalmente

presentes na poira e também foram encontrados por outros autores (RAMOS, 2015; JESUS, 2015; ZEB et al., 2018). Este padrão de composição da sujidade se repetiu em várias regiões da amostra.

No presente estudo, foi observado que o recobrimento de TiO_2 funcionou com autolimpante, com redução da matéria orgânica acumulada nas superfícies estudadas. Verificou-se que a perda de transmitância da superfície está muito relacionada ao acúmulo de sujidade tanto de natureza orgânica, como inorgânica. Os substratos sem nenhum recobrimento apresentaram grande quantidade de matéria orgânica aderida. Esta matéria orgânica se apresentou sem forma definida ou na forma de partículas arredondadas, diferente do resultado apresentado por Shirakawa e colaboradores (2016) que mostraram o crescimento de filamentos de fungos. Estudos mais aprofundados são necessários para avaliar o tipo de microrganismo capaz de desenvolver e aderir à superfície nas condições estudadas, isto é, num ambiente urbano, próximo a uma região de trânsito intenso. Os resultados sugerem que diferentes tipos de microrganismos podem compor o biofilme dependendo das condições ambientais. Atualmente grande número de trabalhos da literatura apresentam os resultados da caracterização de sujidade inorgânica e raros os trabalhos se dedicaram à caracterização de sujidades de origem orgânica.

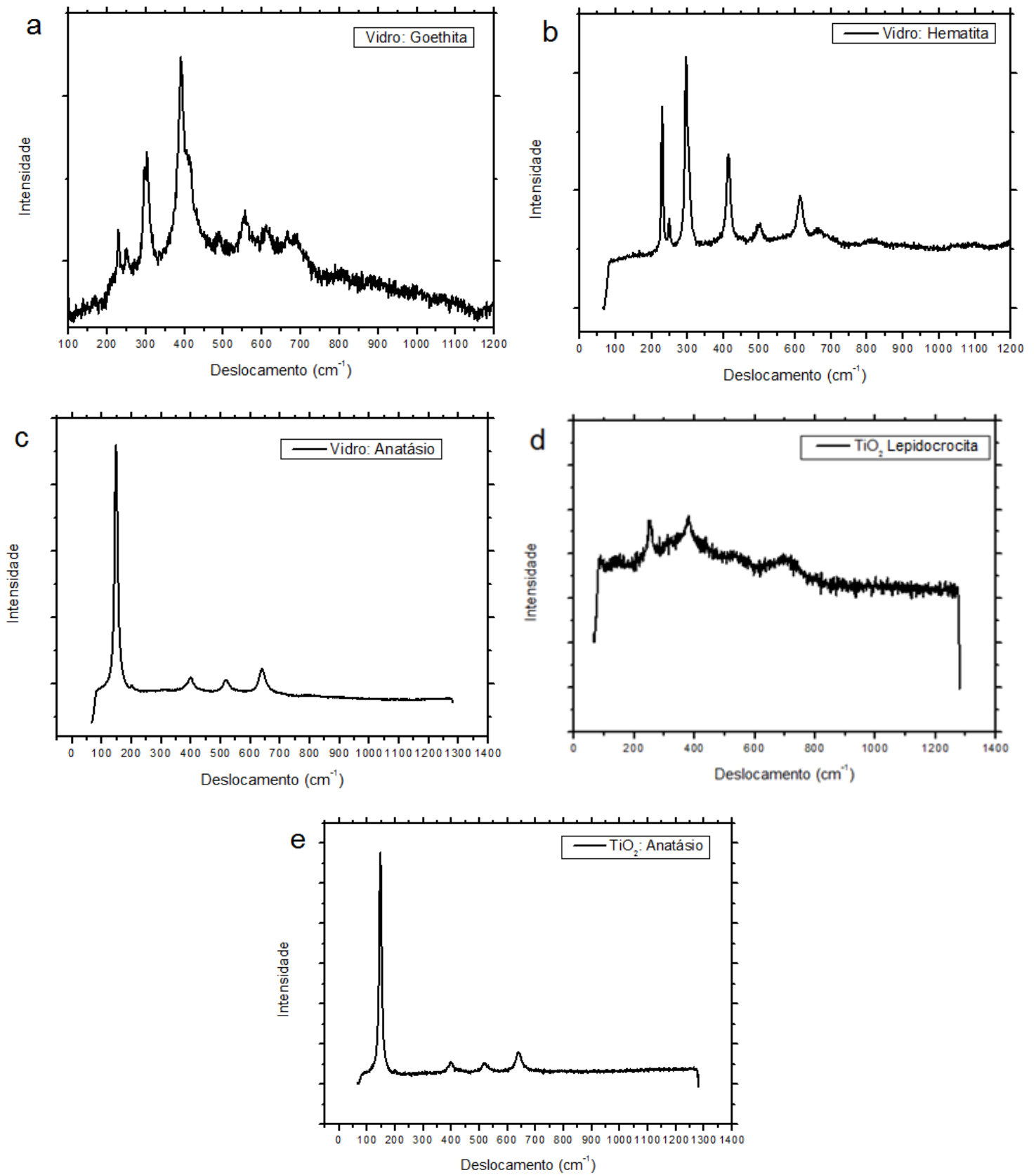
5.3.4. Raman

Foi feita uma análise por espectroscopia Raman objetivando a identificação dos minerais presentes na sujidade depositadas sobre as amostras. Vários minerais foram identificados tais como a goetita, hematita e lepidocrocita. Os espectros desses compostos podem ser vistos na Figura 43.

A partir desses espectros, comparados aos padrões da Figura 44, foi possível realizar a caracterização mineralógica de algumas fases presentes na sujidade. Sendo elas: hematita (Fe_2O_3), goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e lepidocrocita ($\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) como fonte de ferro. Esses resultados corroboram com a análise química obtida anteriormente e com os resultados do artigo de revisão de Kazmerski et al. (2013). Estes compostos minerais são característicos do solo da região e provavelmente foram carregados pelo vento e aderiram às superfícies estudadas. Os resultados de EDS apresentados na Figura 42 mostram a presença do ferro como um dos componentes da sujidade e através do

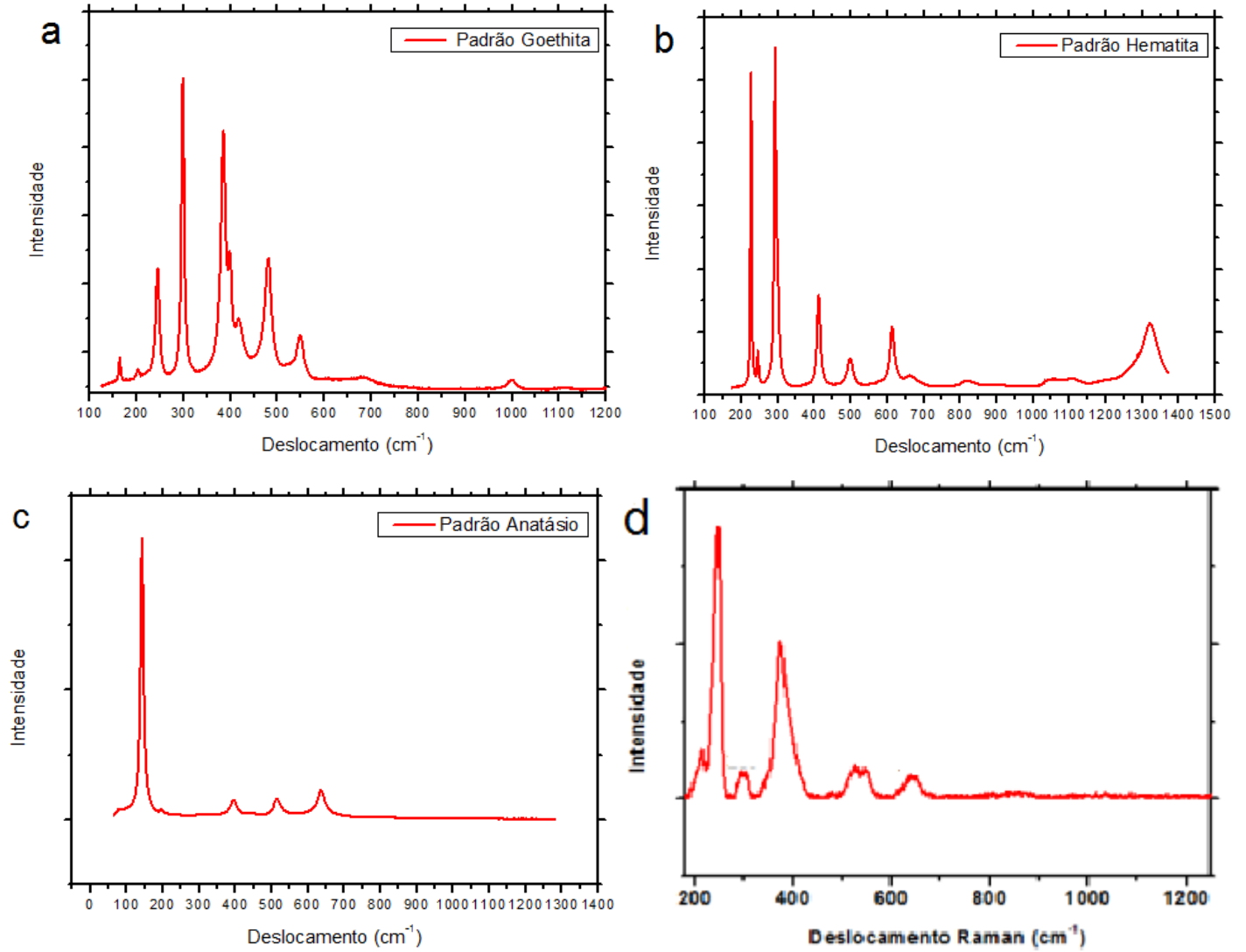
Raman foi possível verificar as fases mineralógicas em que o ferro está presente. Nem todos minerais que foram identificados pelo DRX (Figura 23) foram identificados no Raman, pois esta técnica analisa partícula por partícula em microrregiões. Várias sessões de análise seriam necessárias para fazer o mapeamento completo, o que não foi possível neste trabalho, uma vez que conseguimos um período reduzido para o uso desta técnica. Importante notar a identificação da fase antásio na superfície da amostra com recobrimento de TiO_2 puro, o que já era esperado.

Figura 43 – Espectros Raman: a- Vidro: Goethita; b-Vidro: Goethita; c-Vidro: Anatásio; d- TiO_2 : Lepidocrocita; e- TiO_2 : Anatásio



Fonte: da própria autora

Figura 44 - Padrões dos espectros Raman: a- Goethita; b-Hematita; c- Anatásio; d-Lepidocrocita



Fonte: <ruff.info>.

6. CONCLUSÕES

Tanto os filmes finos de TiO_2 quanto os compósitos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ficaram homogêneos com a rota de síntese utilizada. O filme de TiO_2 puro apresentou comportamento hidrofílico antes de exposição à radiação UV ($\Theta=27^\circ$) e passou a ser super-hidrofílico após irradiado ($\Theta<5^\circ$). Já os filmes compósitos nas duas proporções, $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$ e $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$, comportaram-se como super-hidrofílicos mesmo antes do UV ($\Theta<5^\circ$). O substrato de vidro puro praticamente não sofreu alteração do ângulo de contato, mantendo-se em torno de 30° , como era esperado. A caracterização das fases cristalográficas presentes nos filmes por meio da espectroscopia Raman permitiu a identificação da fase anatásio apenas no filme de TiO_2 . Nos filmes compósitos a visualização da fase anatásio pode ter sido prejudicada pela pequena espessura dos filmes e também pela presença da sílica que dificulta a cristalização do anatásio.

As medidas da transmitância inicial mostraram que o recobrimento por TiO_2 faz com que a transmitância do vidro seja reduzida em até 20% em comprimentos de onda dentro da faixa do visível e próximos a ela. O compósito com maior teor de titânio, $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{80}$, reduziu a transmitância do vidro em 15% enquanto o compósito com 20% de titânio manteve a transmitância do substrato aproximadamente inalterada, com cerca de 90%. A redução da transmitância causada pelo TiO_2 deve-se ao elevado índice de refração deste material ($n=2,5$) quando comparado ao do vidro ($n=1,5$).

Esperava-se que a perda de transmitância causada pelo TiO_2 fosse compensada por sua propriedade autolimpante ao longo do tempo de exposição das amostras, que abrangeu períodos de seca e de chuvas. As medidas quinzenais de transmitância ao longo de um ano mostraram que, mesmo que o dióxido de titânio reduza a transmitância do vidro devido ao seu elevado índice de refração, ele mantém uma certa constância nos valores de transmitância que não se observa nos demais filmes e no substrato sem recobrimento. O período de análise foi relativamente curto mas sugere que, ao longo do tempo, o TiO_2 é capaz de manter a propriedade autolimpante de forma mais constante do que os demais filmes.

Os testes de caracterização da sujidade depositada sobre o módulo fotovoltaico em funcionamento há 12 anos apontaram a presença de material amorfo, indicativo da presença de matéria orgânica que pode ser proveniente de resíduos de fuligem

resultantes da queima de combustíveis, matéria orgânica originada da vegetação local ou biofilme. Além desse material amorfo, foi possível identificar reflexões características de material cristalino identificando-se as fases minerais: Quartzo (SiO_2), Hematita (Fe_2O_3), argilomineral Caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e Calcita (CaCO_3). Estes resultados foram semelhantes aos obtidos por outros trabalhos do grupo e semelhantes também à caracterização da sujidade acumulada ao longo de 1 ano de exposição dos substratos com e sem recobrimento por filmes finos.

A análise termogravimétrica confirmou a presença de matéria orgânica na sujidade do módulo, uma vez que a perda de massa foi de 70% a 1000°C . As imagens de MEV indicaram aglomerados de partículas arredondadas cuja morfologia sugere se tratar de material orgânico ou fuligem, proveniente da queima de combustíveis.

A caracterização por microscopia óptica da sujidade sobre os substratos indicou que o recobrimento de TiO_2 reduz significativamente a sujidade acumulada quando comparado ao substrato sem recobrimento. As imagens de MEV e os espectros de composição química elementar indicaram que a sujidade com aspecto de matéria orgânica foi reduzida nos substratos recobertos por TiO_2 quando comparados aos demais filmes e ao substrato sem recobrimento, indicando uma vez mais a propriedade autolimpante destes filmes. Partículas inorgânicas foram identificadas tanto por EDS quanto pela espectroscopia Raman, que possibilitou a identificação das fases minerais: hematita, lepidocrocita e goetita, materiais presentes no nosso solo e que, provavelmente foram carregados pelo vento e aderiram às superfícies estudadas.

No presente estudo, foi observado que o recobrimento de TiO_2 funcionou como autolimpante, com redução da matéria orgânica acumulada nas superfícies estudadas. Verificou-se que a perda de transmitância da superfície está muito relacionada ao acúmulo de sujidade tanto de natureza orgânica, como inorgânica. Os substratos sem nenhum recobrimento apresentaram grande quantidade de matéria orgânica aderida. Esta matéria orgânica se apresentou sem forma definida ou na forma de partículas arredondadas, diferente do resultado apresentado por outros estudos que mostraram o crescimento de filamentos fúngicos. Ensaio microbiológicos aprofundados são necessários para avaliar a existência de biofilme e caracterizar os microrganismos presentes.

7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Este trabalho é a continuidade de outros trabalhos já produzidos por nosso grupo de pesquisa do CEFET-MG relacionado ao desenvolvimento de superfícies autolimpantes dedicadas à aplicação nas áreas da produção de energia solar. O aporte específico desta pesquisa foi avaliar a quantidade e a composição da sujidade depositada em diferentes superfícies desenvolvidas anteriormente pelo grupo e contribuir para a geração de conhecimento nesta área. Ênfase especial foi dada para estudos realizados no Brasil, mais precisamente nas condições climáticas de uma região urbana de Belo Horizonte-MG, uma vez que a maioria dos estudos já publicados sobre este assunto foram realizados em outras partes do mundo com elevados índices de radiação solar como as regiões de deserto onde a sujidade é muito peculiar e baseada em material arenoso.

Os resultados obtidos foram satisfatórios no sentido de corroborarem com resultados de outros estudos da literatura e também do próprio grupo de pesquisa. Este trabalho aponta para a necessidade de testes microbiológicos mais avançados no intuito de se identificar e quantificar os microrganismos presentes no *soiling*, tornando possível a avaliação da capacidade dos filmes de inibir a formação de biofilme.

Sabe-se que a questão energética e ambiental é de suma importância para o desenvolvimento das sociedades, o que justifica os esforços para a obtenção de novas tecnologias que aumentem a eficiência de geração de energia, especialmente energia limpa, como a proveniente do sol. Sendo assim, as superfícies autolimpantes formadas por TiO_2 e compósitos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ são promissoras e seu efeito autolimpante merece continuar sendo estudado.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver ensaio para a avaliação da propriedade fotocatalítica de filmes finos de TiO_2 e compósitos;
- Realizar testes microbiológicos de metagenômica e citometria de fluxo visando identificar e caracterizar os microrganismos presentes na sujidade acumulada;
- Avaliar a propriedade autolimpante dos filmes por meio de medidas de transmitância ao longo de um período superior a um ano de exposição.
- Comparar o desempenho das superfícies autolimpantes obtidas com superfícies autolimpantes comerciais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFSHAR, A.; BOROUJENY, B. S.; DOLATI, A. Photoactive and self-cleaning TiO₂–SiO₂ thin films on 316L stainless steel. **Thin Solid Films**, v. 520, p. 6355–6360, 2012.
- ALLISON, D. G. The Biofilm Matrix. Biofouling. **The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research**. 19, 139-150, 2003.
- APPELS, R.; MUTHIRAYAN, B.; BEERTEN, A.; PAESEN, R.; DRIESEN, J.; POORTMANS, J. **The effect of dust deposition on photovoltaic modules**. In: 2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), p. 1886–1889, 2012.
- BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.176-177, p.396-428, 2015.
- BOS, R.; VAN DER MEI, H.C.; BUSSCHER, H. J. Physico-chemistry of initial microbial adhesive interaction - its mechanisms and methods for study. **FEMS Microbiol Reviews**, v.23, p. 179–230, 1999.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, 1990, Academic Press, San Diego.
- ÇAMURLU, H. E.; KESMEZ, O.; BURUNKAYA, E.; ARPAÇ, E. Sol–gel preparation and characterization of anti-reflective and self-cleaning SiO₂–TiO₂ double-layer nanometric films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 93, p. 1833–1839, 2009.
- CARNEIRO J.O, TEIXEIRA V, PORTINHA A; DUPÁK L, MAGALHÃES A, COUTINHO P. Study of the deposition parameters and Fe-dopant effect in the photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by DC reactiv Magnetron Sputtering. **Vacuum**, v.78, p. 37–46, 2005.

CHARACKLIS, W. G.; WILDERER, P. A. Structure and Function of Biofilms. **John Wiley & Sons**: New York, 1989.

COSTA, S.; DINIZ, A. S.; KAZMERSKI, L. . Solar energy dust and soiling R&D progress: Literature review update for 2016. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2504-2536, 2018.

COSTERTON, J. W.; CHENG, K. J.; GEESEY, G. G.; LADD, T. I., NICKEL, J. C.; DASGUPTA, M. e MARRIE, T. J. Bacterial biofilms in nature and disease. **Ann. Ver. Microbiol**, v.41, p. 435- 464, 1987.

CRONEMEYER, D. C. Electrical and optical properties of rutile single crystal. **Physical review**, v. 87, n. 5, p. 876-886, 1952.

DEER, W.A; HOWIE, R. A; ZUSSMAN, J. **An introduction to the rock forming minerals**. Longsmans, Gresn and Co Ltda, 1996.

DRELICH, J.; CHIBOWSKI, E.; MENGEB, D. D.; TERPILOWSKIC, K. Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials. **Soft Matter**, v. 7, 2011.

FARIA, A. R. C. **Preparação e Caracterização de Filmes Finos Automontados de Polieletrólitos/TiO₂/CdSe Para Aplicação na Geração de Hidrogênio a Partir da Fotocatálise da Água**. 2016. 111f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR, A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, p. 620–632, 2013.

FLEMMING, H. C. Biofouling in water treatment. In: Flemming, H-C e Geesey, G. G. eds. **Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems**. Heidelberg, Springer-Verlag, p. 47-80, 1991.

FRAZER, Lance. **Environmental health perspectives**.v.109, n. 4, 2001.

FUJISHIMA, A.; WANG, R; HASHIMOTO, K.; CHIKUNI, M.; KOJIMA, E.; KITAMURA, A.; SHIMOHIGOSHI, M.; WATANABE, T. Light-induced amphiphilic surfaces. **Nature**. V. 388, n. 6641, p. 431–432, 1997.

GOOSSENS, D.; OFFER, Z. Y.; ZANGVIL, A. Wind tunnel experiments and field investigations of eolian dust deposition on photovoltaic solar collectors. **Solar Energy**, v. 50, n. 1, p. 75–84, 1993.

GORBUCHINA, A. A. Life on the rocks. **Environmental Microbiology**, v. 9, p. 1613-1631, 2007.

GUAN, K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and selfcleaning effect of TiO₂/SiO₂ films. **Surface & Coatings Technology**, v. 191, p. 155– 160, 2005.

HALLIWELL, B. and GUTTERIDGE, J. M. C. **Free radicals in biology and medicine**. Third edition. University press: Oxford. 1999. Reprinted 2002.

HEGAZY, A. A. Effect of dust accumulation on solar transmittance through glass covers of plate-type collectors. **Renewable Energy**, v. 22, n.4, p. 525–540, 2001.

HOUMARD, M.; RIASSETTO, D.; ROUSSEL, F.; BOURGEOIS, A.; BERTHOMÉ, G.; JOUD J.C.; LANGLET, M. Enhanced persistence of natural superhydrophilicity in TiO₂–SiO₂ composite thin films deposited via a sol–gel route. **Surf Sci**, 602:3364–3374, 2008.

HOUMARD, M.; BERTHOMÉ, G.; JOUD, J. C.; LANGLET, M. Enhanced cleanability of super-hydrophilic TiO₂–SiO₂ composite surfaces prepared via a sol–gel route. **Surface Science**, v.605, p. 456–462, 2011.

HOTTEL, H.; WOERTZ, B. The performance of flat plate solar heat collectors. **ASME Transactions**, v. 64, p. 91–104, 1942.

JACOBSON, M. Z.; DELUCCHI, M. A. Providing all global energy with wind, water, and solar power. Part I: Technologies, energy resources, quantities and areas of infrastructure, and materials. **Energy Policy**, v. 39, n.3, p. 1154–1169, 2011.

JESUS, M. A. M L. **Desenvolvimento de superfícies autolimpantes superhidrofílicas e fotocatalíticas obtidas pela deposição de filmes finos de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ pelo método sol-gel**. 2015. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte.

JESUS, M. A. A. L.; GOMES, G. H. M.; FERLAUTO, A. S.; SEARA, L. M. ; FERREIRA, A. M.; MOHALLEM N. D. S. A systematic study of multifunctional $x\text{TiO}_2/(100 - x)\text{SiO}_2$ thin films prepared by sol–gel process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 2018.

JESUS, M. A. A. L.; TIMÒB, G.; AUGUSTÍN-SAÉNZC, C.; BRACERASC, I.; CORNELLIB, M.; FERREIRA, A. M. Anti-soiling coatings for solar cell cover glass: Climate and surface properties influence. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 185, p. 517–523, 2018.

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

KERMADI, S.; AGOUDJIL, N.; SALI, S.; BOUMAOUR, M.; BOURGEOIS, S.; MARCO DE LUCAS, M. C. Sol-gel synthesis of $x\text{TiO}_2(100 - X)\text{SiO}_2$ nanocomposite thin films: structure, optical and antireflection properties. **Thin Solid Films**, v. 564, p. 170–178, 2014.

KIMBER, A.; MITCHELL, L.; NOGRADI, S.; WENGER, H. The effect of soiling on large grid-connected photovoltaic systems in California and the southwest region of the United States. In: **IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, Waikoloa, 2006.

LAFUMA, J.; QUERE, A. D. Superhydrophobic states. **Nature Materials**, v.2, p.457-460, 2003.

LANDAU, L.; LEVICH, B. Dragging of a liquid by a moving plate. **Acta Physicochim**, v. 17, p. 42–54, 1942.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n.19, 2012.

LEMOES, L. O. **Estudo do efeito do acúmulo de sujeira na eficiência de módulos fotovoltaicos**. 2016. 123f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) -Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte.

LIN, W.; ZHENG, J.; YAN, L.; ZHANG, X. Sol-gel preparation of self-cleaning SiO₂-TiO₂/SiO₂-TiO₂ double-layer antireflective coating for solar glass. **Results in Physics**, v. 8, p. 532-536, 2018.

LIU, X. The structure, morphology and photocatalytic activity of graphene-TiO₂ multilayer films and charge transfer at the interface. **New Journal of Chemistry**, v.38, n. 6, p. 2362, 2014.

MACHADO, A. E.H, MIRANDA, J. A, FREITA, R. F, DUARTE, E. T. F. M, FERREIRA, L. F, ALBUQUERQUE, Y. D. T, RUGGIERO, R, SATTTLER, C, OLIVEIRA, L. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 155, p. 231-241, 2003.

MACHADO, S. M. O. **Avaliação do efeito antimicrobiano do surfactante cloreto de benzalcónio no controlo da formação de biofilmes indesejáveis.** 2005.129 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Minho, Portugal.

MAGHAMI, M. R.; HIZAM, H.; GOMES, C.; RADZI, M. A.; REZADAD, M.I.; HAJIGHORBANI, S. Power loss due to *soiling* on solar panel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 1307–1316, 2016.

MANI, M., PILLAI, R. Impact of dust on solar photovoltaic (pv) performance: research status, challenges and recommendations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, n.9, p. 3124–3131, 2010.

MEJIA, F.; KLEISSL, J; BOSCH, L. The Effect of Dust on Solar Photovoltaic Systems, **Energy Procedia**, v. 49, p. 2370-2376, 2014.

MIAO, L.; SU, L.F.; TANEMURA, S.; FISHER, C.A.J.; ZHAO, L.L.; LIANG, Q.; XU, G. Cost-effective nanoporous SiO₂–TiO₂ coatings on glass substrates with antireflective and self-cleaning properties. **Applied Energy**, v. 112, p. 1198-1205, 2013.

MIDTDAL, K.; JELLE, B.P. Self-cleaning glazing products: A state-of-the-art review and future research pathways. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, n. 109, p.126-141, 2013.

MILLS, Andrew, LEPRE, Anne, ELLIOTT, Nicholas, BHOPAI, Sharan, PARKIN Ivan P. O'NEILL S. A. Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: A reference film photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 160, p. 213- 224, 2003.

MOHAMMAD, S. E.-S., FAHMY, M.H. Effect of dust with different physical properties on the performance of photovoltaic cells. **Solar Energy**, v. 51, n. 6, p. 505–511, 1993.

MORAIS, E. A. **Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**. 2002. 117f. Dissertação (Mestrado) – Ciência e Engenharia de Materiais; Universidade de São Paulo, São Carlos.

NEGISHI, N.; TAKEUCHI, K.; IBUSUKI, T. The surface structure of titanium dioxide thin film photocatalyst. **Applied Surface Science**, v. 121–122, p. 417-420, 1997.

NOACK-SCHÖNMANN, S.; SPAGIN, O.; GRÜNDER, K.-P.; BREITHAUPT, M.; GÜNTHER, A.; MUSCHIK, B.; GORBUSHINA, A. A. Sub-aerial biofilms as blockers of solar radiation: spectral properties as tools to characterise material-relevant microbial growth. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 86, p. 286-293, 2014.

OLIVEIRA, A. R. M.; ZARBIN, A. J. G. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento "*dip-coating*" para deposição de filmes em laboratório. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 141–144, 2005.

ONDA, T.; SHIBUICHI, S.; SATOH, N.; TSUJII, K. Super-water-repellent fractal surfaces, **Langmuir**, v. 12, n.9, p. 2125–2127, 1996.

O'TOOLE, G.; KAPLAN, H. B.; KOLTER, R. Biofilm formation as microbial development. **Annual Review Microbiology**. v. 54, p. 49-79, 2000.

PAGE, K. **Photocatalytic Thin Films: their characterization and antimicrobial properties**. 2009. 198f. Tese (Doutorado) – Universidade de Londres, Londres.

PARKIN I. P., PALGRAVE Rt G., Self-cleaning coatings, **Journal of Materials Chemistry**, v.15, p. 1689-1695, 2005.

PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via *magnetron sputtering* dc**. 2007.185f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

RAHMANI, E.; AHMADPOUR, A.; ZEBARJAD, M. Enhancing the photocatalytic activity of TiO₂ nanocrystalline thin film by doping with SiO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 709-713, 2011.

SAINI, K. K.; SHARMA, S. D.; CHANDERKANT; KAR, M.; SINGH, D.; SHARMA, C. P. Structural and optical properties of TiO₂ thin films derived by sol-gel *dip-coating* process. **Jornal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 24–25, p. 2469–2473, 2007.

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

SANTIAGO, A.; PRADO, R.J.; MODESTO FILHO, P.;ALONSO. Caracterização do material particulado suspenso no ar de Cuiabá-MT no período de queimadas. **Revista Matéria**, v.20, n.1, p. 273 – 283, 2015.

SHIBUICHI, S.; ONDA, T.; SATOH, N.; TSUJII, K. Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure, **J. Phys. Chem.**, v. 100, n. 50, p. 19512–19517, 1996.

SHIRAKAWA, M. A.; ZILLES, R.; MOCELIN, A.; GAYLARDE, C. C.; GORBUSHINA, A.; HEIDRICH, G.; GIUDICE, M. C.; DEL NEGRO, G. M. B.; JOHN, V. M. Microbial colonization affects the efficiency of photovoltaic panels in a tropical environment. **Journal of Environmental Management**, v. 157, p. 160-167, 2015.

SHIRAKAWA, M. A.; JOHN, V.M.; MOCELIN, A.; ZILLES, R; TOMA. S.H.; ARAKI, K.;TOMA, H.E; THOMAZ, A.C; GAYLARDE, C.C. Effect of silver nanoparticle and TiO₂ coatings on biofilm formation on four types of modern glass. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.108, p.175-180, 2016.

SILVA, A. G. V. **Desenvolvimento de filmes finos de sílica com propriedade autolimpante e antirreflexiva: síntese, funcionalização e caracterização**. 2016. 101f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SILVA NETO, J. T. **Propriedades ópticas e estruturais de filmes finos de TiO_2 produzidos pelo processo sol-gel**. 2013. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte.

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

SMYTH, J. R; McCORMICK, T. C. **Crystallographic data for minerals. Minerals physics and crystallography**; A handbook of physical constants. AGU Washington, DC, 1ed, 1995.

SU, C. Facile fabrication of a lotus-effect composite coating via wrapping silica with polyurethane. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 7, p. 2122-2127, 2010.

SUTHERLAND, I. W. Biofilm exopolysaccharides: a strong and sticky framework. **Microbiology**. v. 47, p. 3-9, 2001.

TAHERI-NASSAJ, E.; BIGLU, Y. F. G. Investigation of phase separation of nanocrystalline anatase from TiO_2 - SiO_2 thin film. **Ceramics International**, v. 39, p. 2511– 2518, 2013.

VIANA, M. M. **Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO_2 e de Ag/TiO_2 produzidos pelo processo sol-gel**. 2011. 115f. Tese (Doutorado). Departamento de Química. Universidade Federal de Minas Gerais.

VIVAR, M.; HERRERO, R.; ANTÓN, I.; MARTÍNEZ-MORENO, F.; MORETÓN, R.; SALA, G.; BLAKERS, A. W.; SMELTINK, J. Effect of *soiling* in CPV systems. **Solar Energy**, v. 84, n.7, p. 1327–1335, 2010.

WINKLER, J. **Titanium dioxide**, Hannover: Vincentz Network Gmbh &Co. KG., 2003, 128p.

WU, J.; WANG, H.; BAO, L.; ZHONG, J.; CHEN, R.; SUN, L. Novel raspberry-like hollow SiO₂/TiO₂ nanocomposites with improved photocatalytic self-cleaning properties: Towards antireflective coatings. **Thin Solid Films**, v. 651, p. 48-55, 2018.

XAVIER, F. W. L., MOREIRA, I. M. N. S.; HIGARASHI, M. M. Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) adsorbed onto silica gel chromatographic plates impregnated with TiO₂. **Quím. Nova**, v.28, p.409-413, 2005.

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

ZEB, B.; ALAM, K.; SOROOSHIAN, A.; BLASCHKE, T.; AHMAD, I.; SHAHID, I. Morphology and Composition of Particulate Matter in an Urban Environment. **Aerosol and Air Quality Research**, v.18, p.1431–1447, 2018.

ZEMAN, P., TAKABAYASHI, S. Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO₂ films sputtered on unheated substrate. **Surface and Coatings Technology**, v.153, p. 93–99, 2002.