UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EMERSON LUÍS ALBERTI

INVESTIGAÇÃO DO DESEMPENHO DE NANOFILMES FUNCIONAIS DE Ti|TiO2 (ANATÁSIO, RUTILO), APLICADOS POR PLASMA CC PULSADO *MAGNETRON SPUTTERING* EM SUPERFÍCIES VÍTREAS E DE POLIÉSTER PARA PAINÉIS FOTOVOLTAICOS SOLARES

CURITIBA

2025

EMERSON LUÍS ALBERTI

INVESTIGAÇÃO DO DESEMPENHO DE NANOFILMES FUNCIONAIS DE Ti|TiO₂ (ANATÁSIO, RUTILO), APLICADOS POR PLASMA CC PULSADO *MAGNETRON SPUTTERING* EM SUPERFÍCIES VÍTREAS E DE POLIÉSTER PARA PAINÉIS FOTOVOLTAICOS SOLARES

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor em Ciências, Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE). Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Orientador: Prof. Dr. Kleber Franke Portella Coorientador: Dr. Maurício Marlon Mazur

CURITIBA 2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP) UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Alberti, Emerson Luís

Investigação do desempenho de nanofilmes funcionais de TI|TIO₂ (anatásio, rutilo), aplicados por plasma CC pulsado *magnetron sputtering* em superfícies vítreas e de poliéster para painéis fotovoltaicos solares. / Emerson Luís Alberti. – Curitiba, 2025.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE).

Orientador: Prof. Dr. Kleber Franke Portella Co-orientador: Dr. Maurício Marlon Mazur

1. Sistema de energia fotovoltaica. 2. Painéis fotovoltaicos. 3. Plasma. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. III. Portella, Kleber Franke. IV. Mazur, Maurício Marlon. V. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO SETOR DE TECNOLOGIA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001018033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de EMERSON LUÍS ALBERTI, intitulada: INVESTIGAÇÃO DO DESEMPENHO DE NANOFILMES FUNCIONAIS DE TI[TiO2 (ANATÁSIO, RUTILO), APLICADOS POR PLASMA CC PULSADO MAGNETRON SPUTTERING EM SUPERFÍCIES VÍTREAS E DE POLIÉSTER PARA PAINÉIS FOTOVOLTAICOS SOLARES, sob orientação do Prof. Dr. KLEBER FRANKE PORTELLA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 09 de Abril de 2025.

Assinatura Eletrônica 10/04/2025 10:12:48.0 KLEBER FRANKE PORTELLA Presidente da Banca Examinadora Assinatura Eletrônica 09/04/2025 18:02:23.0 HAROLDO DE ARAÚJO PONTE Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica Assinatura Eletrônica 10/04/2025 13:58:07.0 10/04/2025 06:05:11.0 ADILSON LUIZ CHINELATTO SIDNEI ANTONIO PIANARO Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

Assinatura Eletrônica 09/04/2025 16:18:27.0 WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES Avaliador Interno (EMBRAPA FLORESTAS) Assinatura Eletrônica 10/04/2025 12:05:47.0 MAURICIO MARLON MAZUR Coorientador(a) (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - CURITIBA - Paraná - Brasil CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3308 - E-mail: pipe@ufpr.br Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015. Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 441468 Para autenticar este documento/assinatura, acesse https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp e insira o codigo 441468

"Apesar de ocupar mais de 99% do espaço cósmico, ele é visto aqui na terra em raras situações, como por exemplo na aurora boreal. Este fenômeno que acontece nos polos, origina-se quando elétrons vindos do vento solar são acelerados pela força magnética terrestre e colidem com átomos da atmosfera. Dessa interação, uma cascata de eventos, dentre as quais a ionização e excitação dos átomos, formam uma "salada" de espécies em diferentes estados energéticos. Essa "salada" de espécies, fora do equilíbrio termodinâmico e energeticamente disponível para recombinar-se com a vizinhança, foi apresentado em 1928 como o quarto estado da matéria e denominado de plasma"

Langmuir

AGRADECIMENTOS

Aos apoios institucionais e à infraestrutura disponibilizada para a deposição dos filmes no Laboratório de Plasma do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). As caracterizações dos filmes foram conduzidas nos laboratórios da Universidade Federal do Paraná (UFPR), do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (Lactec) e da UEPG.

Agradeço, de forma especial, ao suporte adicional do Lactec, que viabilizou o uso do microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) e do difratômetro de raios X, ambos essenciais para a execução das análises realizadas neste estudo.

Expresso minha profunda gratidão ao meu orientador, Professor Dr. Kleber Franke Portella, cuja orientação rigorosa, foco inabalável e compromisso com a pesquisa científica foram determinantes para a concretização deste trabalho. Sua dedicação incansável à ciência possibilitou um estudo inovador e de grande relevância. Manifesto, assim, meu reconhecimento tanto ao excepcional profissional quanto ao estimado amigo.

Ao Professor Coorientador, Dr. Mauricio Marlon Mazur, expresso minha sincera gratidão por sua contribuição essencial em todas as etapas desta pesquisa. Cientista inovador, determinado e comprometido com a excelência acadêmica, sua colaboração foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho. Registro, portanto, minha admiração tanto pelo profissional quanto pelo amigo.

À ANEEL e à ELEJOR pela disponibilização de recursos financeiros em P&D&I.

Ao Prof. Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães, pelo apoio em infraestrutura de caracterização por espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho das amostras de nanofilmes.

Ao CNPq, processo de bolsa DT 1C, 30.8777/2020-4 e cujo Programa que valoriza e dá apoio à pesquisa, sendo fundamental aos pesquisadores que se dedicam à ciência e tecnologia.

RESUMO

Painéis fotovoltaicos solares (PVs) de usinas renováveis são componentes eletrônicos expostos ao ambiente externo muitas vezes em condições de elevada presença de contaminantes. Os elementos semicondutores, ou módulos fotovoltaicos, são protegidos por camadas poliméricas e uma superfície vitrea em sua interface com a atmosfera. No entanto, a proteção superficial acumula sujidades, formando uma nova camada que reduz a passagem de luz, ao longo do tempo, e a sua eficiência na geração de energia resultante. As sujidades podem ser oriundas da atmosfera, dejetos de pássaros, poluição atmosférica ou resíduos de vegetação e solo. Os PVs que complementam as usinas são instalados, normalmente, em regiões remotas, de difícil acesso, como o caso deste P&D&I em ilhas e/ou em regiões áridas como em desertos, ou em regiões altamente urbanizadas. Desta forma, a limpeza manual ou automatizada da superficie para a retirada desta camada de sujidade torna-se necessário, sendo a periodicidade um fator determinante no aumento de sua eficiência. No entanto, esta prática demanda do uso de recursos hídricos, não é eficiente, pode danificar a superficie do PV, quando utilizado determinados produtos químicos e expõe o colaborador a risco de acidentes. Com o objetivo de minimizar tais riscos e verificar a eficácia no processo de autolimpeza de superfícies de vidro dos PVs, foram produzidos e aplicados sobre corpos de prova de vidro e de película polimérica de poliéster, nanofilmes de Ti/TiO₂ (a, r), devido as suas características de fotocatálise e de autolimpeza reportados na literatura. A técnica utilizada foi a de reação por plasma cc pulsado magnetron sputtering de um alvo do metal Ti, com posterior recozimento do nanofilme formado, para se obter superfícies com características autolimpantes. Análises físico-químicas, morfológicas, ópticas e de transmitância, entre outras, foram aplicadas no sentido da idenficação de fases do material produzido, das sujidades locais, suas possíveis origens, e da sua eficácia ou desempenho ao longo do tempo. Os testes foram realizados em laboratório e pela exposição dos corpos de prova em ambiente natural, na usina fotovoltaica flutuante instalada no reservatório da UHE Santa Clara, no estado do Paraná. Os resultados mostraram a efetividade do nanofilme Ti|TiO₂ (a, r), sobre vidro, com cerca de $(1,9 \pm 0,03)$ nm de espessura nas propriedades medidas em laboratório e em ambiente natural. O material apresentou, como objeto deste estudo, uma melhoria efetiva no processo de autolimpeza (característica dos óxidos de titânio) quando comparada com a referência, de até 14% na transmitância de luz. Foram caracterizados os parâmetros ideiais do reator de plasma para a sua formação, as fases químicas produzidas, a sua aderência, a molhabilidade e a sua efetividade na remoção das sujidades aderidas na superfície do material exposto em campo, por intermédio das medidas de transmitância em UV-Vis e em luz branca (7500 W). Assim, com a metodologia e o material desenvolvidos poderão ser feitas adequações para as suas aplicações em PVs, de forma a propiciar uma minimização das suas periodicidades de limpeza manuais. Já, os nanofilmes sobre a película PES, com até 15 s de deposição, apesar dos resultados terem sido promissores ainda há a necessidade de se adequar a tecnologia para melhorar principalmente a sua durabilidade sobre a luz natural e intempéries.

Palavras chave: PVs, sujidades, plasma, nanofilme de Ti|TiO₂ (anatásio, rutilo)

ABSTRACT

Solar photovoltaic (PV) panels in renewable energy plants are electronic components exposed to the external environment, often under conditions of high contaminant presence. The semiconductor elements, or photovoltaic modules, are protected by polymer layers and a glass surface at their interface with the atmosphere. However, the surface protection accumulates dirt, forming a new layer that reduces light transmission over time, thus decreasing their energy generation efficiency. The dirt can originate from the atmosphere, bird droppings, air pollution, or plant and soil debris. PVs that complement the power plants are typically installed in remote, hard-to-reach areas, such as in R&D&I projects on islands and/or in arid regions like deserts, or in highly urbanized areas. Therefore, manual or automated cleaning of the surface to remove this dirt layer becomes necessary, with the cleaning frequency being a determining factor in improving efficiency. However, this practice requires the use of water resources, is not efficient, can damage the PV surface when certain chemicals are used, and exposes workers to the risk of accidents. In order to minimize these risks and verify the effectiveness of the self-cleaning process on the glass surfaces of PVs, Ti|TiO₂ (a, r) nanofilms were produced and applied on glass and polyester polymer film test bodies, due to their photocatalytic and self-cleaning properties reported in the literature. The technique used was pulsed DC magnetron sputtering plasma reaction on a Ti metal target, followed by annealing of the formed nanofilm, to obtain surfaces with self-cleaning characteristics. Physicochemical, morphological, optical, and transmittance analyses, among others, were applied to identify the phases of the produced material, the local dirt, its possible origins, and its effectiveness or performance over time. The tests were conducted in the laboratory and by exposing the test bodies to a natural environment at the floating photovoltaic plant installed at the Santa Clara Hydroelectric Reservoir in the state of Paraná. The results showed the effectiveness of the Ti/TiO₂ (a, r) nanofilm on glass, with a thickness of about (1.9 ± 0.03) nm, in the properties measured both in the laboratory and in the natural environment. The material demonstrated, as the object of this study, an effective improvement in the self-cleaning process (a characteristic of titanium oxides) when compared to the reference, with up to 14% improvement in light transmittance. The ideal plasma reactor parameters for its formation were characterized, along with the chemical phases produced, its adhesion, wettability, and effectiveness in removing dirt adhered to the surface of the material exposed in the field, through UV-Vis and white light (7,500 W) transmittance measurements. Thus, with the methodology and material developed, adjustments can be made for their applications in PVs, aiming to minimize their manual cleaning frequencies. As for the nanofilms on the PES film, with up to 15 s of deposition, although the results were promising, there is still a need to adjust the technology to improve its durability under natural light and weather conditions.

Keywords: solar panels, dirt, plasma, thin films

LISTA DE FIGURAS

| FIGURA 1. | REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PRINCIPAIS | |
|-----------|--|----|
| | COMPONENTES DE UM PV TÍPICO | 19 |
| FIGURA 2. | IMAGENS ILUSTRATIVAS DAS SUJIDADES | |
| | SUPERFICIAIS DOS PVs INSTALADOS NA UFF_UHE | |
| | SANTA CLARA, SENDO: (A, B, C) COM O PROCESSO | |
| | MANUAL DE LIMPEZA; E, D) COM SABÃO NEUTRO. 21 | |
| FIGURA 3. | ILUSTRAÇÃO EXPLICATIVA DO EFEITO DA | |
| | INTERAÇÃO DA LUZ EM UM VIDRO, SENDO: A) COM UM | |
| | VIDRO LIMPO; E B) NA PRESENÇA DE SUJIDADE | 22 |
| FIGURA 4. | DIVERSIFICAÇÃO DE CONTAMINANTES DEPOSITADOS | |
| | NA SUPERFÍCIE DE PVs. (A) POEIRA MINERAL EM UMA | |
| | ÁREA DESÉRTICA; (B) EXCREMENTOS DE PÁSSAROS; | |
| | (C) ALGAS, LÍQUENS, MUSGOS OU FUNGOS; (D) PÓLENS | |
| | EM CLIMAS ÚMIDOS E MODERADOS; (E) EXAUSTÃO DO | |
| | MOTOR DE UMA ÁREA INDUSTRIAL; E (F) EMISSÕES | |
| | AGRÍCOLAS. | 23 |
| FIGURA 5. | DESENHO REPRESENTANDO UM SISTEMA DE PLASMA | |
| | EM BAIXA PRESSÃO COM SUAS PRINCIPAIS REAÇÕES | 28 |
| FIGURA 6. | REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE TITÂNIO, SENDO: | |
| | A) DO TIPO RUTILO E ANATASE; E B) O DIAGRAMA DE | |
| | FASE DO SISTEMA TITÂNIO – OXIGÊNIO COM | |
| | TEMPERATURA EM °C. | 29 |
| FIGURA 7. | REGISTRO FOTOGRÁFICO DO VIDRO VIDRO SODA-CAL | |
| | UTILIZADO COMO SUBSTRATO NA DEPOSIÇÃO DE | |
| | NANOFILME. | 33 |
| FIGURA 8. | REGISTRO FOTOGRÁFICO DA PELÍCULA PES E AS | |
| | CARACTERÍSTICAS DIMENSIONAIS POR MO | |
| | CONFOCAL. DA SUA SECCÃO TRANSVERSAL NA | |
| | ESPESSURA DE 50 um. COM INDICACÕES DO CONJUNTO | |
| | PELÍCULA PROTETIVA. COLA E PELÍCULA SUBSTRATO: | |
| | E NA ESPESSURA DE 100 μ M | 34 |
| | | |

| FIGURA 9. | IMAGEM ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE PLASMA, | |
|-----------|---|------|
| | SENDO: A) DESENHO DO EQUIPAMENTO INSTALADO | |
| | NO LABORATÓRIO DA UEPG COM O SISTEMA | |
| | MAGNETRON SPUTTERING E CÂMARA DE REAÇÃO; B) | |
| | FOTO DO EQUIPAMENTO; E C) AS CONDIÇÕES DE | |
| | OPERAÇÃO ADAPTADAS PARA A GERAÇÃO DOS | |
| | FILMES FINOS À PARTIR DO ALVO TI, SOBRE OS | |
| | SUBSTRATOS | . 35 |
| | | |

COM REVESTIMENTO DE NANOFILME, EXPOSTOS À

| | SITUAÇÃO DE ANÁLISE DE MATERIAL PARTICULADO | |
|------------|--|----|
| | DEPOSITADO EM LABORATÓRIO | 44 |
| FIGURA 15. | DISPOSITIVO DE MEDIDA DA TRANSMITÂNCIA DA LUZ | |
| | (DMTL), EM LUX, SOBRE OS CORPOS DE PROVA SEM E | |
| | COM REVESTIMENTO DE NANOFILME, EXPOSTOS IN- | |
| | SITU NA UFF_UHE SANTA CLARA, PARANÁ | 45 |
| FIGURA 16. | CÂMARA DE ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL | |
| | COMPARATIVO DO PES SEM E COM NANOFILME, SOB | |
| | LÂMPADA UVC (280 NM) | 46 |
| FIGURA 17. | REGISTRO FOTOGRÁFICO DA UFF_UHE SANTA CLARA | |
| | ONDE OS CORPOS DE PROVA COM NANOFILMES DE | |
| | Ti TiO2 ESTÃO EXPOSTOS PARA A COLETA E A ANÁLISE | |
| | PERIÓDICA DAS SUJIDADES DEPOSITADAS | 48 |
| FIGURA 18. | IMAGENS GERAIS DOS CORPOS DE PROVA NA UFF_UHE | |
| | SANTA CLARA, SENDO: A) FOTOGRAFIA DO | |
| | POSICIONAMENTO DE AMOSTRAS DE VIDRO SOBRE A | |
| | SUPERFÍCE DOS PVs; B) TRANSMITÂNCIA NA REGIÃO | |
| | DO UV-Vis COM INDICAÇÃO DA POSIÇÃO DAS | |
| | ANÁLISES; C) REGISTRO FOTOGRÁFICO DO ACÚMULO | |
| | DE SUJIDADES NA PARTE INFERIOR DO PV; D) MO DAS | |
| | SUJIDADES DA PARTE SUPERIOR; E, E) MO DA REGIÃO | |
| | INFERIOR DO CORPO DE PROVA | 49 |
| FIGURA 19. | ANÁLISES MICROGRÁFICAS, POR FEG-SEM, DAS | |
| | SUJIDADES RETIRADAS DA SUPERFÍCIE DE PVs COM A | |
| | INDICAÇÃO DE SUA COMPOSIÇÃO QUÍMICA | |
| | ELEMENTAR (EDS) NAS TABELAS INSERIDAS A-B-C. 50 | |
| FIGURA 20. | DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS SUJIDADES | |
| | SUPERFICIAIS DO PV E DO SOLO NO ENTORNO DA | |
| | UFF_UHE SANTA CLARA | 51 |
| FIGURA 21. | RESULTADOS DE INTENSIDADE LUMINOSA | |
| | TRANSMITIDA PELO CORPO DE PROVA, EM LX, | |
| | MEDIDOS PELO TEMPO DE EXPOSIÇÃO, EM CAMPO E | |
| | EM CORPOS DE PROVA DE VIDRO SEM REVESTIMENTO; | |
| | | |

| | E EM DIFERENTES PONTOS DE CIMENTAÇÃO NAS | |
|------------|---|---|
| | ÁREAS SUPERIOR, INTERMEDIÁRIA E INFERIOR | 2 |
| FIGURA 22. | IMAGENS PARCIAIS DA EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE | |
| | CIMENTAÇÃO DE SUJIDADES NA SUPERFÍCIE DOS | |
| | CORPOS DE PROVA EXPOSTOS NA UFF_UHE SANTA | |
| | CLARA, POR MO, SENDO: A) PRIMEIRA RETIRADA, AOS | |
| | 2 MESES; B) AOS 12 MESES; E C) SUJIDADES | |
| | INCRUSTADAS MOSTRADAS EM MENOR | |
| | MAGNIFICAÇÃO DA REGIÃO INFERIOR DA AMOSTRAS | |
| | DE 12 MESES | 3 |
| FIGURA 23. | IMAGEM, POR MO DE REGIÃO DE UM DOS CORPOS DE | |
| | PROVA ANALISADOS, CONTENDO AGLOMERADO DE | |
| | PARTÍCULAS COM DIMENSÕES SUPERIORES A 400 μ M 5 | 3 |
| FIGURA 24. | IMAGEM DE PV INSTALADO NA UFF_UHE SANTA | |
| | CLARA, COM VISTAS SUPERIOR À INFERIOR, | |
| | DESTACANDO O MAIOR ACÚMULO DE SUJIDADE NA | |
| | PARTE INFERIOR E A SUA DIFERENÇA QUANDO LIMPO. | |
| | | 4 |
| FIGURA 25. | RESULTADO ANALÍTICO UV-Vis DOS NANOFILMES EM | |
| | LÂMINAS DE VIDRO, SENDO: A) ANTES E DEPOIS DA | |
| | DEPOSIÇÃO; (B) IMAGEM FOTOGRÁFICA DOS FILMES | |
| | EM UM ANTEPARO; E, C) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO | |
| | EM TEMPERATURA DE 400 °C 5 | 5 |
| FIGURA 26. | GRÁFICO DE MOLHABILIDADE DOS NANOFILMES DE | |
| | TITÂNIO E SEUS ÓXIDOS, TRATADOS TERMICAMENTE. | |
| | | 7 |
| FIGURA 27. | IMAGENS, POR MEV - FEG/EDS DA MORFOLOGIA E DA | |
| | COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DA SUPERFÍCIE | |
| | DOS NANOFILMES DEPOSITADOS | 8 |
| FIGURA 28. | MICROGRAFIA, POR FEG-SEM, DA SUPERFÍCIE DO | |
| | VIDRO COM O NANOFILME DE TITÂNIO RECOZIDO | |
| | COM INDICAÇÃO DE ALGUNS DEFEITOS SUPERFICIAIS, | |
| | POR CONTRAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO 5 | 8 |

SEÇÃO FIGURA 29. MICROGRAFIA, POR MEV-FEG DA TRANSVERSAL DOS NANOFILMES DEPOSITADOS COM TEMPOS DE 1800 (A) E 3600 S (B). 59 FIGURA 30. IMAGENS MO DOS NANOFILMES, DE 300 s, SENDO: A) TÉRMICO SEM TRATAMENTO E ANTES DO ARRANCAMENTO: B) APÓS ENSAIO DE ARRANCAMENTO; E DO NANOFILME DE 40 s, EM C) APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO E ANTES DO FIGURA 31. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO NANOFILME FORMADO TITO2 (A, R) E DOS PADRÕES DE REFERÊNCIA, APÓS RECOZIMENTO61 FIGURA 32. RESULTADOS PERCENTUAIS DA **INTENSIDADE** LUMINOSA TRANSMITIDA (%) PELAS AMOSTRAS DE NANOFILMES DE Ti|TiO2 (A, R), PRODUZIDOS ENTRE 10 S E 300 S, E TRATADOS TERMICAMENTE À 400 °C/1 H. 62 ESPECTRO IRRAS DO CORPO DE PROVA DE NANOFILME FIGURA 33. Ti/TiO2 (A, R), EM 10 s DE DEPOSICÃO E RECOZIDO A 400 RESULTADOS QUALITATIVOS DO DESEMPENHO DOS FIGURA 34. CORPOS DE PROVA REFERÊNCIA E DE NANOFILME, SUJIDADES AMBOS COM ADERIDAS EM METODOLOGIA PADRONIZADA EM LABORATÓRIO, COM A FERRAMENTA DMTL, DEPOIS DA ASPERSÃO, LAVAGEM E SECAGEM DO MATERIAL SÓLIDO DEPOSITADO, POR 1 h. DESTAQUES DAS AMOSTRAS RESULTADOS QUALITATIVOS DO DESEMPENHO DOS FIGURA 35. CORPOS DE PROVA PADRÃO E DE NANOFILME DE 10 s, COM SUJIDADES AMBOS ADERIDAS EM METODOLOGIA PADRONIZADA EM LABORATÓRIO, COM A FERRAMENTA DMTL, DEPOIS DA ASPERSÃO, LAVAGEM E SECAGEM DO MATERIAL SÓLIDO

DEPOSITADO, POR 4 h. DESTAQUES DAS AMOSTRAS RESULTADOS QUALITATIVOS DO DESEMPENHO DOS FIGURA 36. CORPOS DE PROVA PADRÃO E DE NANOFILME DE 10 s. AMBOS COM SUJIDADES **ADERIDAS** EM METODOLOGIA PADRONIZADA EM LABORATÓRIO. COM A FERRAMENTA DMTL, DEPOIS DA ASPERSÃO, LAVAGEM E SECAGEM DO MATERIAL SÓLIDO DEPOSITADO, POR 7 h. DESTAQUES DAS AMOSTRAS RESULTADOS QUALITATIVOS DO DESEMPENHO DOS FIGURA 37. CORPOS DE PROVA PADRÃO E DE NANOFILME DE 10 s. AMBOS COM SUJIDADES **ADERIDAS** EM METODOLOGIA PADRONIZADA EM LABORATÓRIO, COM A FERRAMENTA DMTL, DEPOIS DA ASPERSÃO, LAVAGEM E SECAGEM DO MATERIAL SÓLIDO DEPOSITADO, POR 10 h. DESTAQUES DAS AMOSTRAS GRÁFICO DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA OBTIDA E O FIGURA 38. RESPECTIVO DESVIO PADRÃO (BARRAS), EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE MEDIDAS REALIZADAS EM TRÊS POSIÇÕES DOS CORPOS DE PROVA, SUPERIOR, MEIO E INFERIOR, APÓS SUAS EXPOSIÇÕES POR 3 MESES EM CAMPO, SENDO DESTACADOS: A REFERÊNCIA; E COM NANOFILME DE Ti|TiO2 (A, R). REGISTROS FOTOGRÁFICOS – MO. RELACIONADOS ÀS SUJIDADES FIGURA 39. GRÁFICO DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA OBTIDA E O RESPECTIVO DESVIO PADRÃO (BARRAS), EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE MEDIDAS REALIZADAS EM TRÊS POSIÇÕES DOS CORPOS DE PROVA, SUPERIOR, MEIO E INFERIOR, APÓS SUAS EXPOSIÇÕES POR 6 MESES EM CAMPO, SENDO DESTACADOS: A REFERÊNCIA; E COM NANOFILME NANOFILME DE TI/TIO2 (A, R). REGISTROS

| | FOTOGRÁFICOS – MO, RELACIONADOS ÀS SUJIDADES | |
|------------|---|----|
| | ENCONTRADAS EM AMBAS AS AMOSTRAS | 69 |
| FIGURA 40. | GRÁFICO DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA OBTIDA E O | |
| | RESPECTIVO DESVIO PADRÃO (BARRAS), EM FUNÇÃO | |
| | DO NÚMERO DE MEDIDAS REALIZADAS EM TRÊS | |
| | POSIÇÕES DOS CORPOS DE PROVA, SUPERIOR, MEIO E | |
| | INFERIOR, APÓS SUAS EXPOSIÇÕES POR 9 MESES EM | |
| | CAMPO, SENDO DESTACADOS: A REFERÊNCIA; E COM | |
| | NANOFILME NANOFILME DE TI TIO2 (A, R). REGISTROS | |
| | FOTOGRÁFICOS – MO, RELACIONADOS ÀS SUJIDADES | |
| | ENCONTRADAS EM AMBAS AS AMOSTRAS | 70 |
| FIGURA 41. | GRÁFICO DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA OBTIDA E O | |
| | RESPECTIVO DESVIO PADRÃO (BARRAS), EM FUNÇÃO | |
| | DO NÚMERO DE MEDIDAS REALIZADAS EM TRÊS | |
| | POSIÇÕES DOS CORPOS DE PROVA, SUPERIOR, MEIO E | |
| | INFERIOR, APÓS SUAS EXPOSIÇÕES POR 12 MESES EM | |
| | CAMPO, SENDO DESTACADOS: A REFERÊNCIA; E COM | |
| | NANOFILME DE Ti TiO2 (A, R) | 70 |
| FIGURA 42. | IMAGENS SUPERFICIAIS MO DA SUJIDADE DOS | |
| | CORPOS DE PROVA: A) REFERÊNCIA; E B) COM | |
| | NANOFILME DE Ti TiO2 (A, R). AMBOS EXPOSTOS POR | |
| | 12 MESES NA UFF_UHE SANTA CLARA | 71 |
| FIGURA 43. | ESPECTRO IRRAS DAS SUJIDADES ENCONTRADAS EM | |
| | CORPO DE PROVA COM NANOFILME DE DE Ti TiO2 (A, | |
| | R), EXPOSTO NA UFF_UHE SANTA CLARA POR 12 | |
| | MESES | 71 |
| FIGURA 44. | GRÁFICO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS | |
| | PELÍCULAS POLIMÉRICAS PES UTILIZADAS COMO | |
| | SUBSTRATO | 72 |
| FIGURA 45. | GRÁFICO DA MOLHABILIDADE DO PES E DAS | |
| | AMOSTRAS COM NANOFILME Ti TiO2 (A, R) COM | |
| | TEMPOS ENTRE 5 S E 180 S, E CICLOS DE TRABALHO DE | |
| | 50% E 15% | 73 |

| FIGURA 46. | TRANSMITÂNCIA NO UV-Vis PARA AS PELÍCULAS | |
|------------|--|----|
| | (PES), UTILIZADAS COMO SUBSTRATOS | 74 |
| FIGURA 47. | DESEMPENHO DO PES SEM E COM O NANOFILME | |
| | Ti TiO2 (A, R) SOB 144 h LUZ UVC (280 nm) ARTIFICIAL | |
| | EM LABORATÓRIO E EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE | |
| | HORAS DE EXPOSIÇÃO | 75 |
| FIGURA 48. | AMOSTRAS DE PELÍCULAS DE PES INSTALADAS (A); | |
| | DIRETAMENTE SOBRE A SUPERFÍCIE DO PV; E, B) EM | |
| | CORPO DE PROVA DE VIDRO INSTALADO SOBRE A | |
| | SUPERFÍCIE DE PV | 76 |
| FIGURA 49. | GRÁFICO DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA OBTIDA E O | |
| | RESPECTIVO DESVIO PADRÃO (BARRAS), EM FUNÇÃO | |
| | DO NÚMERO DE MEDIDAS REALIZADAS EM TRÊS | |
| | POSIÇÕES DOS CORPOS DE PROVA DE PES, SUPERIOR, | |
| | MEIO E INFERIOR, APÓS SUAS EXPOSIÇÕES POR 3 | |
| | MESES EM CAMPO, SENDO DESTACADOS: O PADRÃO, | |
| | OU REFERÊNCIA; E COM NANOFILMES DE 5 S, 10 S, E 15 | |
| | S A 15% E A 50%, RESPECTIVAMENTE | 76 |
| FIGURA 50. | GRÁFICO DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA OBTIDA E O | |
| | RESPECTIVO DESVIO PADRÃO (BARRAS), EM FUNÇÃO | |
| | DO NÚMERO DE MEDIDAS REALIZADAS EM TRÊS | |
| | POSIÇÕES DOS CORPOS DE PROVA DE PES, SUPERIOR, | |
| | MEIO E INFERIOR, APÓS SUAS EXPOSIÇÕES POR 6 | |
| | MESES EM CAMPO, SENDO DESTACADOS: O PADRÃO, | |
| | OU REFERÊNCIA; E COM NANOFILMES DE 15 S, | |
| | RESPECTIVAMENTE | 77 |
| FIGURA 51. | GRÁFICO DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA OBTIDA E O | |
| | RESPECTIVO DESVIO PADRÃO (BARRAS), EM FUNÇÃO | |
| | DO NÚMERO DE MEDIDAS REALIZADAS EM TRÊS | |
| | POSIÇÕES DOS CORPOS DE PROVA DE PES, SUPERIOR, | |
| | MEIO E INFERIOR, APÓS SUAS EXPOSIÇÕES POR 9 | |
| | MESES EM CAMPO, SENDO DESTACADOS: O PADRÃO, | |
| | OU REFERÊNCIA; E COM NANOFILMES DE 5 S A 15 s, | |
| | RESPECTIVAMENTE. | 78 |
| | | |

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO E DE TRATAMENTO
TÉRMICO DE RECOZIMENTO DOS NANOFILMES
GERADOS À PARTIR DO ALVO TI, COM VARIAÇÃO NO
TEMPO DE EXPOSIÇÃO NO PLASMA.38

SUMÁRIO

| 1 | INT | RODUÇÃO | 10 |
|--------|------------|--|----------|
| | 1.1 | OBJETIVO GERAL | 14 |
| | | 1.1.1 Objetivos específicos | 14 |
| | 1.2 | MOTIVAÇÃO E CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA | 15 |
| 2 3 | PUE REV | BLICAÇÕES, EVENTOS E TRANSFERÊNCIAS TECNOLÓGICAS VISÃO BIBLIOGRÁFICA | 16 19 |
| | 3.1 | PAINÉIS SOLARES | 19 |
| | 3.2 | A SUPERFÍCIE DOS PVs E O EFEITO DA SUJIDADE | 20 |
| | 3.3 | REVESTIMENTOS AUTOLIMPANTES/ANTI-SUJIDADE | 25 |
| | 3.4 | A AUTOLIMPEZA EM SUPERFÍCIES BIOLÓGICAS | 26 |
| | 3.5 | A TECNOLOGIA POR PLASMA CC PULSADO <i>MAGNETRON</i> SPUTTERING | 27 |
| | 3.6 | O TITÂNIO, CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES | 29 |
| 4 | MA | TERIAIS E MÉTODOS | 32 |
| | 4.1 | SUBSTRATOS: VIDRO E PES | 33 |
| | 4.2 | SISTEMA DE PLASMA | 34 |
| | | 4.2.1 ADAPTAÇÃO DO SISTEMA ROTACIONAL DO REATOR DE PLASMA PARA UM SISTEMA DO TIPO | |
| | | "ROLL TO ROLL" | 36 |
| | 4.3 | PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DOS NANOFILMES | 37 |
| | 4.4 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS NANOFILMES E SUBSTRATOS | 38 |
| | | 4.4.1 ESPECTROSCOPIA UV-Vis | 38 |
| | | 4.4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MOLHABILIDADE | 39 |
| | | 4.4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN | 39 |

| | 4.4.4 | DIFRATOMETRIA DE RAIOS X | 40 |
|-----|--------|--|----|
| | 4.4.5 | ESPECTRO DE ABSORÇÃO-REFLEXÃO NO | |
| | | INFRAVERMELHO (IRRAS) | 40 |
| | 4.4.6 | MICROSCOPIA ÓPTICA | 41 |
| | 4.4.7 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM | |
| | | FEIXE ELETRÔNICO POR EMISSÃO DE CAMPO E | |
| | | MICROSSONDA ANALÍTICA- MEV-FEG/EDS. | 41 |
| | 4.4.9 | ADERÊNCIA POR TAPE TEST – MÉTODO B | 41 |
| | 4.4.10 | CARACTERIZAÇÃO DO VIDRO DO PV | 42 |
| | 4.4.11 | DESEMPENHO DOS FILMES NANOMÉTRICOS | 43 |
| | 4.4.11 | DESEMPENHO DO PES SOB UVC | 45 |
| RES | SULTAI | DOS E DISCUSSÕES | 47 |
| 5.1 | ANÁI | LISE DE SUJIDADES PRESENTES NA SUPERFÍCIE E NO | |
| | ENTC | PRNO DA UFF_UHE SANTA CLARA | 47 |
| | 5.1.1 | ANÁLISE DAS SUJIDADES DEPOSITADAS NA | |
| | | SUPERFÍCIE DE VIDROS EXPOSTOS EM CAMPO, POR | |
| | | UV-VIS E SEU IMPACTO NA TRANSMITÂNCIA | 47 |
| | 5.1.2 | ANÁLISES MICROGRÁFICAS, POR MEV-FEG, QUÍMICA | |
| | | ELEMENTAR E DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS | |
| | | SUJIDADES: | 49 |
| | 5.1.3 | EFEITO SAZONAL DAS SUJIDADES | 51 |
| 5.2 | OS NA | ANOFILMES EM LÂMINAS DE VIDRO - LABORATÓRIO | 54 |
| | 5.2.1 | CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS NANOFILMES PELA | |
| | | TÉCNICA DE UV-VIS: | 54 |
| | 5.2.2 | ANÁLISE DE MOLHABILIDADE DOS NANOFILMES PELO | |
| | | MÉTODO DA GOTA SÉSSIL | 56 |
| | 5.2.3 | ANÁLISE MICROGRÁFICA FEG-SEM/EDS DOS | |
| | | NANOFILMES | 57 |
| | 5.2.4 | ADERÊNCIA DO NANOFILME AO SUBSTRATO | 59 |

| | 5.2.6 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO NANOFILME | 60 |
|-----|--------|--|------|
| | 5.2.7 | EFEITO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO DO NANOFILME NA | (1 |
| | | IRANSMITANCIA DA LUZ VISIVEL | 61 |
| | 5.2.8 | IRRAS DO NANOFILME Ti TiO2 (ANATÁSIO, RUTILO) DE | |
| | | 10 s | 62 |
| | 5.2.9 | ANÁLISE DMTL EM LABORATÓRIO | 63 |
| | 5.2.10 | CONSIDERAÇÕES PARCIAIS DO OBJETO DAS ANÁLISES | |
| | | – SUJIDADES, E DOS NANOFILMES OBTIDOS | 66 |
| 5.3 | OS NA | ANOFILMES EM ESTUDOS DE CAMPO | 67 |
| | 5.3.1 | TRANSMITÂNCIA DA LUZ BRANCA, APÓS EXPOSIÇÃO | |
| | | EM CAMPO | 67 |
| | 5.3.2 | IRRAS DO NANOFILME Ti TiO2 (A, R), EXPOSTO 12 | |
| | | MESES NA UFF_UHE SANTA CLARA | 71 |
| 5.4 | CARA | ACTERIZAÇÃO DA PELÍCULA PES | 72 |
| | 5.4.1 | CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN | 72 |
| | 5.4.2 | MOLHABILIDADE | 72 |
| | 5.4.3 | EXPOSIÇÃO DAS PELÍCULAS SOB LUZ UVC EM | |
| | | CÂMARA ARTIFICIAL | 74 |
| | 5.4.4 | EXPOSIÇÃO DAS PELÍCULAS PES EM CONDIÇÕES DE | |
| | | CAMPO | 75 |
| CON | ISIDER | AÇÕES GERAIS DOS RESULTADOS | . 81 |
| VIA | BILIDA | ADE E CONTRIBUIÇÃO à comunidade científica | 82 |
| CON | ICLUS | ÕES | . 85 |
| TRA | BALH | OS FUTUROS | . 87 |
| REF | ERÊNC | CIAS | 88 |

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a poluição ambiental vem sendo considerada como um dos principais desafios enfrentados por países desenvolvidos e em desenvolvimento. Essa problemática é resultado não de um único fator, mas de uma série de elementos, tais como o mau uso dos recursos naturais, a ineficiência da legislação e dos órgãos responsáveis e a falta de consciência ambiental. Ademais, a ignorância em relação aos malefícios do uso de diversos compostos, bem como práticas e atitudes inadequadas, também vem contribuindo para agravar o problema [1].

Felizmente, observou-se nos últimos anos uma tendência de mudança nesse cenário. A realização de estudos científicos e a análise dos passivos ambientais têm se mostrado ferramentas importantes no desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento e na adoção de práticas mais sustentáveis de combate a estes impactos. Além disso, a implementação de conceitos baseados no desenvolvimento sustentável, mudanças na legislação com medidas restritivas e iniciativas de conscientização ambiental, incluindo programas educativos, têm contribuído para melhorar a situação geral e caminhar em direção ao equilíbrio e harmonia na interação entre a sociedade e o meio ambiente [2].

O tratamento adequado de efluentes industriais tóxicos é um tema de grande relevância, dada a magnitude dos impactos que ocorrem quando esses resíduos são gerenciados de forma inadequada. Nesse sentido, observa-se uma crescente busca por alternativas que proporcionem soluções mais eficazes para o destino dos contaminantes gerados nos processos de produção industrial. Essa preocupação decorre tanto de questões sociais e mercadológicas, em que as empresas buscam transmitir uma imagem positiva à população para se tornarem mais competitivas em um mercado cada vez mais consciente, exigente e crítico, quanto de considerações financeiras, já que os tratamentos podem representar altos custos, e a responsabilidade objetiva recai sobre o poluidor. Consequentemente, tem-se um cenário em que o tratamento é dispendioso, mas a sua falta pode acarretar custos ainda maiores. A remoção de poluentes orgânicos do meio ambiente tem sido um desafio tecnológico significativo, uma vez que muitas vezes as tecnologias convencionais de tratamento não são capazes de realizar essa tarefa de forma eficiente. Portanto, tem havido um aumento na busca por tecnologias efetivas que possam realizar esse trabalho com maior eficácia e eficiência [3].

De acordo com o World Energy Outlook 2024 da Agência Internacional de Energia (IEA), nos últimos cinco anos, a instalação anual de capacidade de geração de energia com fonte solar quadruplicou para 425 GW [4]. No Brasil já são 45 GW instalados, e com a crescente participação no mercado fotovoltaico e preços de eletricidade competitivos, o custo da energia solar no país apresentou uma redução significativa. Em 2023, o preço médio para instalações residenciais caiu 9%, passando de R\$ 2,92 por watt-pico (Wp) no último trimestre de 2023 para R\$ 2,66 por Wp no primeiro semestre de 2024 [5]. Além disso, conforme o *Latin America Energy Outlook* 2023 da IEA, a parcela de energia solar fotovoltaica e eólica na produção de eletricidade na América Latina deve duplicar até 2030, passando dos atuais 11%, e atingir 40% em 2050.

Como visto, a tecnologia dos painéis fotovoltaicos solares (PVs) está sendo amplamente desenvolvida, mas, ainda se verificam diversos temas de pesquisa relacionados, tanto para a sua melhoria de eficiência e eficácia, como em estudos relacionando os melhores métodos de performance ou rendimentos a partir da diminuição das sujidades superficiais aos painéis, que interferem na transparência necessária à incidência da radiação solarv[6]. Assim, nessa pesquisa foram buscados, inovação tecnológica, novos materiais, produtos e processos produtivos com o objetivo de auxiliar a esta demanda de redução do efeito de sujidade, do custo da tecnologia e o aumento de sua eficiência.

Os programas de desenvolvimento na área de geração de energia vêm impulsionando ainda mais a necessidade de aplicação de tecnologias sustentáveis e acessíveis (ODS) [7], assim como na otimização do redimento dos PVs para uma melhor captação da energia solar. Nesse caso, tem-se observado na literatura as buscas técnico-científicas para o aumento da sua densidade, em watts/área, a modificação das fontes primárias como o tipo de fontes fotovoltaicas, de silício mono e policristalino, entre outros, além da pesquisa de outras matérias-primas, suas geometrias, estilos (placas sólidas e flexíveis poliméricas) sistemas de rastreamento, com eixos 2D e 3D e, também, da redução dos efeitos externos físicos como da temperatura e da menor interação das sujidades aos vidros superficiais dos PVs, objeto desta pesquisa [8, 9].

A deposição de sujidades e contaminantes orgânicos e inorgânicos na superfície dos PVs diminui seus desempenhos, cujos dados estatísticos da literatura mostraram perdas de eficiência entre 1 e 25% e, em regiões urbanas, da ordem de 6% ao ano [10].

As partículas de sujeira, normalmente, solo (argila, silte e areia), cinzas de queimadas, partículas de combustão, cimento, entre outras, refletem, dispersam, e absorvem a radiação solar incidente nos materiais de vidro, resultando em uma quantidade insuficiente de luz solar para atingir a superfície das células fotovoltaicas [11].

Processos de limpeza das sujidades depositadas nas suas superfícies correspondem aos manuais, de forma pressurizada ou a jato, e mecânicos autônomos (robotizados) ou não, e preferencialmente com água limpa [11]. Outra técnica que vem sendo pesquisada no processo de obtenção de superfícies limpas dos PVs e por períodos de tempos maiores corresponde à utilização de componentes autolimpantes, seja por adição (como filmes finos superficiais) ou uso de vidros com esta propriedade. Para tanto, para se obter um revestimento autolimpante totalmente funcional em superfícies vítreas, o revestimento deve possuir características efetivas como apresentar alta ou baixa molhabilidade (comportamento super-hidrofílico ou super-hidrofóbico), sem comprometer as propriedades ópticas gerais dos materiais de substrato. Neste caso, deve ser enfatizado que um compromisso entre o comportamento óptico e superficial desejável é essencial para alcançar a atividade de autolimpeza do vidro e, também, de maior rendimento do PV. Assim, adotando-se estratégias adequadas de mitigação de sujeira, é possível minimizar a perda de rendimento de energia, aumentar os lucros líquidos associados ao investimento fotovoltaico e, por sua vez, reduzir o "*Levelized Cost of Energy*" – LCOE [12].

Ilse *et al.* e Midtdal, Jelle [12, 13], desenvolveram modelos para determinar o custo máximo para a mitigação de sujeira para um sistema fotovoltaico típico em escala de utilidade. Com base em seus estudos, foi sugerido que o design otimizado do módulo, sua inclinação, o revestimento anti-sujidade/autolimpeza, o sistema de limpeza automatizado de baixo custo e a solução de rastreador podem atingir uma faixa de custo viável em escala de serviço público.

Destacam-se, também, na otimização e limpeza das superfícies vítreas, os processos utilizados nas janelas inteligentes e outras grandes estruturas envidraçadas, usadas por edifícios modernos, com características de baixa emissividade, revestimentos termocrômicos e fotovoltaicos integrados (BIPV) [6, 14, 15].

A importância do vidro e suas características o fizeram ser amplamente empregados nos PVs, uma vez que são opticamente transparentes e possibilitam a passagem de radiação solar. Usualmente, nesta tecnologia, são utilizados vidros de soda-cal-sílica com baixo teor de ferro e de boro silicato [13].

Ao adaptar os revestimentos funcionais para uma ampla variedade de aplicações é importante que sejam fabricados, utilizando técnicas fáceis e passíveis de processamento em grandes áreas. Para alcançar os resultados desejados muitas propriedades químicas foram e vêm sendo exploradas, tais como, o método sol-gel, a *chemical vapor deposition* (CVD), eletrofiação, *dip coating, spin coating, physical vapor deposition* (PVD), *e-bean*, plasma *etching* e etc. Além das técnicas de deposição, alguns materiais empregados para a formação da nova superficie foram mencionados, como o TiO₂, a SiO₂, o ZnO, o CF₄, entre outros [16]. A técnica de plasma a frio tem as características promissoras para contribuir na deposição de nanofilmes ou "*clusters*" de superficies funcionalizadas [16, 17].

O plasma é considerado o quarto estado da matéria e pelo processo de sua geração pode ser quente ou frio. Considera-se por plasma quente o que apresenta total ionização e temperaturas superiores a 1000 °C e, frio, com ionização parcial em temperaturas próximas às do ambiente. O plasma é um gás ionizado e visualizado como uma descarga de luz brilhante que emite fótons característicos do gás de origem. Quando o gás, normalmente nobre (Ar, He) está submetido a uma diferença de potencial, os elétrons colidem com os seus átomos e formam, principalmente, os íons, fótons e radicais livres, que têm as características e as energias suficientes para dissociar moléculas, gerar corrosão catódica e formar filmes ou promover uma limpeza superficial em um alvo imerso [17, 18, 19].

Diversos benefícios dos processos a plasma podem ser listados: baixo consumo energético, redução de gases tóxicos, baixa utilização de matéria-prima com consequente redução do custo do produto final. Para a abertura do plasma são necessárias fontes de energia externa, tais como em corrente continua (cc), corrente contínua pulsada, corrente alternada (ca) e rádio frequência (rf). Esses plasmas podem ser produzidos em ambientes controlados, como o caso da utilização de reatores e sistemas de vácuo e, também, sem estes dispositivos, como os conduzidos em plasmas do tipo de descarga em barreira dielétrica (DBD) [18, 19].

A técnica de plasma é multifuncional, ficando a escolha do equipamento condicionada às necessidades e aplicações propostas. Neste sentido, duas formas podem ser de interesse para a aplicação da tecnologia, como o ataque superficial ou *etching* iônico e a deposição de filmes finos ou *clusters* nanométricos. Nesta técnica, os nanofilmes são depositados com o processo de corrosão catódica com a utilização de um sistema do tipo "*magnetron sputtering*". Esse dispositivo consiste em imãs permanentes que confinam os íons abaixo de um alvo do material a ser depositado (titânio, prata, alumínio e etc.) gerando uma trilha de corrosão do alvo e proporcionando um acréscimo da taxa de deposição e na formação de filmes de elevada qualidade microestrutural e uniformidade [20, 21, 22, 23, 24].

Assim, neste P&D&I, tem-se a exploração de um reator de plasma cc pulsado, *magnetron sputtering* para a geração e a conformação de nanofilmes de titânio e seus óxidos em superfícies de materiais vítreos e poliméricos, para as suas aplicações sobre PVs, a partir do estudo de parâmetros e suas otimizações em pesquisa experimental. Para tanto, tem-se como estudo de caso uma usina fotovoltaica flutuante, instalada sobre o reservatório da usina hidrelétrica de Santa Clara, no município de Pinhão, estado do Paraná (UFF_UHE Santa Clara), para teste, caracterização, análise de desempenho e validação dos nanofilmes produzidos, por diferentes técnicas analíticas.

1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar e parametrizar a técnica de plasma de corrente contínua, pulsada, *magnetron sputtering*, no desenvolvimento de nanofilmes de titânio e seus óxidos funcionais, com propriedades autolimpantes de sujidades (poeiras, dejetos orgânicos, inorgânicos e de desenvolvimento da plântula). Para tanto, se teve como premissa a obtenção de nanofilmes com características de alta transparência à luz solar (máxima transmitância), com propriedades fotocatalíticas (decomposição da matéria orgânica), hidrofóbicas e/ou hidrofílicas, para serem aplicados em superfícies de vidro e de película polimérica à base de poliester (PES) para seus usos em PVs.

1.1.1 Objetivos específicos

- ✓ analisar os tipos de sujidades normalmente presentes nas superfícies da usina fotovoltaica flutuante, tendo como estudo de caso a UFF_UHE Santa Clara.
- depositar nanofilmes à base de titânio e seus óxidos com o uso da técnica de plasma cc pulsado *magnetron sputtering;*
- ✓ otimizar a taxa de deposição dos nanomateriais em função do tempo de exposição e das condições da fonte de tensão, corrente, pressão, potência, fluxo de gás e outros parâmetros do sistema utilizado;
- ✓ caracterizar e otimizar os nanofilmes quanto as suas características ópticas, mecânicas, morfológicas e de desempenho dos materiais e seus revestimentos quanto ao processo de autolimpeza e interferências nos PVs ao longo do tempo;
- ✓ aplicar e validar os resultados obtidos em laboratório e em campo, sobre corpos de prova de vidro e de película de PES;
- transferir para a comunidade técnico-científica os resultados da pesquisa por meio de relatórios técnicos, artigos em revistas indexadas e eventos da área.

1.2 MOTIVAÇÃO E CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA

O desenvolvimento de superfícies funcionais para a aplicação em PV é de importância para o setor de energias renováveis. A redução dos custos com a manutenção destes dispositivos, a utilização de recursos hídricos, a exposição e risco ao mantenedor, estão aparecendo com frequência na literatura e novos materiais e técnicas estão sendo desenvolvidos ou aplicados para esta finalidade.

Como comentado anteriormente, a sujidade sobre PVs pode gerar perdas de rendimento destes sistemas de captação da luz solar entre 1% e 25%, sendo, na média, em ambientes urbanos da ordem de 6% anuais [10].

Os PVs expostos a ambientes de elevada agressividade ambiental estão sujeitos à formação de uma nova superfície formada por diversos materiais particulados à base de sílica, processos de nidificação em estruturas flutuantes, materiais orgânicos proveniente da fauna e da flora local [25]. Assim, a presença desta nova superfície pode reduzir o percentual de eficiência de módulos solares pelo sombreamento das células, reduzindo a transmissão de luz e, em longos tempos, degradar determinadas regiões do vidro [26].

Esta investigação está inserida no projeto "Cabeça de série de UFF_UHE Santa Clara: módulos 'plug and play" com 50 kWp de células bifaciais, 50 kWp com sistema otimizador de potência e de 100 kWp convencionais" [27] e, como parte integrante, fundamenta-se no estudo das características de deposição de filmes de titânio e de seus óxidos com o sistema de plasma cc pulsado *magnetron sputtering* na superfície de substratos de vidro e de polímeros do tipo poliéster. Com esta metodologia se possibilita a produção de superfícies autolimpantes que poderão auxiliar na fabricação de novos PVs e no seu uso em estruturas já existentes e instaladas no campo, além de sua extensão para outros setores, como por exemplo, minimizando os serviços de manutenção e limpeza de janelas e fachadas de vidro. Neste caso, tem-se a pesquisa e a validação das condições de deposição e, também, de caracterização das propriedades físico-químicas dos nanofilmes produzidos e de suas condições de desempenho em campo.

Conforme encontra-se indicado na literatura os revestimentos à base de nanomateriais de titânio e seus óxidos apresentam caracteristicas fotocatalíticas, os quais influenciam o processo de molhabilidade, podendo ocasionar a degradação de material orgânico superficial e manter por mais tempo as superfícies livres de sujidades [28, 29].

2 PUBLICAÇÕES, EVENTOS E TRANSFERÊNCIAS TECNOLÓGICAS

- MAZUR, MAURICIO MARLON AND ALBERTI, EMERSON LUÍS AND PORTELLA, KLEBER FRANKE AND PALUDO, RODRIGO AND BRAGANÇA, MARIANA D'OREY GAIVÃO PORTELL AND MAZUR, VIVIANE TELEGINSKI AND PIANARO, SIDNEI ANTONIO, Enhanced Self-Cleaning Efficiency of Photovoltaic Solar Panels Using Ti|TiO_x|TiO₂ nanofilms from Pulsed Dc Magnetron Sputtering Plasma. Available at SSRN: https://ssrn.com/abstract=4939923, 2024.
- ALBERTI, E. L.; PALUDO, R.; PORTELLA, K. F.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; ROCHA, G. P. U.; MAZUR, M. M.; PORTELLA, A. C. F. New concept on 100.74 kWp floating solar protovoltaic plant and a real mechanical failures assessment: case of study at Santa Clara hydroelectric power plant reservoir in Southern Brazil. Sustainable Energy Technologies and Assessments 60, 103455, 2023.
- MAZUR, M. M.; PORTELLA, K.F.; PIANARO, S.A.; MAZUR, V. T.; PORTELLA, M.D.G.; ALBERTI, E.L.; PORTELLA, A.C.F. Investigação do efeito da técnica de plasma de corrente contínua pulsada no tratamento de sementes de feijão, por nano filmes de titânio e seus óxidos. 1ed.: Editora Científica Digital, 2023, v. 4, p. 166-180.
- ALBERTI, E.L.; MAZUR, M.M.; PORTELLA, K.F.; BRAGANÇA, M.D.G.P.; PIANARO, S.A. Nanomaterials of Fe, Al and Ti, in the reduction of potentially reactive basalt aggregate in Portland cement dosages: deposition of coatings by plasma. Journal of Physics. Conference Series (print), v. 1777, p. 012008, 2021.
- 5. MAZUR, M. M.; ALBERTI, E.L.; BRAGANÇA, M.D.G.P.; PIANARO, S.A.; PORTELLA, K.F.; MAZUR, V.T. Development of Rotational Device in Magnetron Sputtering System for Civil Construction and Electric Power Transmission Sectors Application. Development of Rotational Device in Magnetron Sputtering System for Civil Construction and Electric Power Transmission Sectors Application. 43ed., 2020.
- 6. PORTELLA, KLEBER FRANKE; PALUDO, RODRIGO; CARNEIRO, GELSON LUIZ; BERNARDO, JÚLIO WERNER YOSHIOKA; SIECIECHOWICZ, MARIANNE SCHAEFER FRANÇA; BRAGANÇA, MARIANA D'OREY GAIVÃO PORTELLA; ARRUDA, NICOLE MACHUCA BRASSAC DE; ALBERTI, EMERSON LUIZ; PORTELLA, AUGUSTUS CAESER FRANKE. Feasibility and Environmental Sustainability of a 103.5 kWp floating Photovoltaic Electrical System with a Case Study

in a Hydroelectric Power Plant, Santa Clara Hpp, Located in the South of Brazil Region. International Journal of Advanced Engineering Research and Science, v. 5, p. 17-27, 2018

- PORTELLA, K.F.; MAZUR, M.M.; BRAGANÇA, M.O.G.P.; SILVA, E. de M. PIANARO, S.A.; RIBEIRO, B.E.; LAGOEIRO, L.; ALBERTI, E. Pulsed DC plasma as a tool for the generation of nanomaterials that mitigate the alkali-aggregate reaction in Portland cement concretes. Construction and Building Materials, v. 151, p. 889-896, 2017.
- MAZUR, MAURÍCIO MARLON; PORTELLA, KLEBER FRANKE; BRAGANÇA, MARIANA D'OREY GAIVÃO PORTELLA; SILVA, EVANDRO DE MESQUITA; PIANARO, SIDNEI ANTÔNIO; RIBEIRO, BRUNO ENDO; ALBERTI, EMERSON LUÍS. Desenvolvimento de dispositivo rotacional em plasma CC pulsado para a deposição de filmes finos de nanomateriais em agregados graúdos sujeitos à reação álcali-agregado. In: 2º Simpósio Paranaense de Patologia das Construções, 2017, Curitiba. org.crossref.xschema. 1.Title@63650f9b, 2017. p. 81
- 9. PORTELLA, K.F.; MAZUR, M.M.; PORTELLA, M.D.G.; SILVA, E.DE.M.; BRONHOLO, J. L.; PIANARO, S.A.; ALBERTI, E.L. Plasma CC pulsado como ferramenta para a geração de nanomateriais mitigadores de reação álcali-agregado em concretos de cimento Portland. In: XII Congresso Internacional sobre Patologia e Reabilitação de Estruturas, 2016, Porto. Plasma CC pulsado como ferramenta para a geração de nanomateriais mitigadores de reação álcali-agregado em concretos de cimento Portland, 2016.
- 10. ALBERTI, E L.; MAZUR, M M.; PORTELLA, K.F.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; PALUDO, RODRIGO; MAEDA, A.; ROCHA, G. P. U.; PIANARO, S.A. Titanium protective, self-cleaning thin films deposited by plasma magnetron sputterring on the surface of solar panels installed on a floating solar plant. In: XXI B-MRS Meeting, 2023, Maceio. XXI B-MRS Meeting, 2023.
- 11. MACHADO, D.; ALBERTI, E. L; PORTELLA, K.F.; BRAGANÇA, M. D'O. G. P.; MAZUR, M. M.; PIANARO, S.A. Reuse of glass waste from photovoltaic panels in the production of geopolymers. In: XXI B-MRS Meeting, 2023, Maceio. XXI B-MRS Meeting, 2023.
- 12. BOTERO, A. J. N.; ALBERTI, E L; PORTELLA, K.F.; BRAGANÇA, M. D'O. G. P.; MAZUR, M. M.; MAZUR, V. T. Life Cycle Analysis of Solar Photovoltaic Energy Generation Materials: case study in the floating solar photovoltaic plant at the Santa Clara,

Paraná Hydroelectric Powerplant. In: XXI B-MRS Meeting, 2023, Maceió. XXI B-MRS Meeting, 2023.

- MAZUR, V. T.; MAIXIMOWSKI, A.; MAZUR, M. M.; PORTELLA, K.F.; ALBERTI, E L; HOLZMANN, H. A. Low-cost 3D printed solar panel dirt analyzer. In: XXI B-MRS Meeting, 2023, Maceio. XXI B-MRS Meeting, 2023.
- PALUDO, R.; CARNEIRO, G.L.; PORTELLA, K.F.; ALBERTI, E.L.; et al. Configuração aplicada a/em flutuador painel fotovoltaico. Certificado de Registro de Desenho Industrial, I. N. P. I. BR 302018002288-2, concedida em 02/02/2019, 2019.
- 15. PALUDO, R.; CARNEIRO, G.L.; PORTELLA, K.F.; ALBERTI, E.L.; et al. Sistema modular de flutuadores para painéis fotovoltaicos em meios aquáticos. Patente de Invenção, I. N. P. I. BR 10 2018 010821 2, 2018.
- 16. PORTELLA, K.F.; ALBERTI, E. L.; PALUDO, R.; SIECIECHOWICZ, M. S. F.; BRAGANÇA, M. D'O. G. P.; CARNEIRO, G. L.; BRONHOLO J. L.; FRANCO, P. R.; ORELLANA, J. P. L. ; LACERDA, L. A.; MEDEIROS, B. L.; ARRUDA, N. M. B. de; FILLIPIN, C. G.; PORTELLA, A. C. F.; BORGES, A. C.; OLIVEIRA, M. Avaliação de sistemas elétricos fotovoltaicos flutuantes, estáticos e dinâmicos e suas implicações ambientais no meio aquático: estudo de caso na Barragem da Usina Hidrelétrica de Santa Clara. 2019. (Relatório de pesquisa)

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta pesquisa, foi realizada com o propósito de investigar os efeitos da modificação superficial de PV comercial para proporcionar uma eficiência energética maximizada ao longo do tempo. Para tal, foram empregadas as seguintes abordagens:

- inicialmente, realizou-se um embasamento teórico relativo às características intrínsecas de PVs. Em seguida, foram abordados conceitos pertinentes às propriedades físicoquímicas envolvidas na obtenção de distintos graus de molhabilidade na sua superfície;
- posteriormente, a partir de uma revisão minuciosa da literatura, procedeu-se a exploração dos princípios fundamentais da técnica de plasma e sua aplicação na deposição de filmes de titânio e seus óxidos por meio da técnica de plasma cc pulsado *magnetron sputtering*.

3.1 PAINÉIS SOLARES

Diversos modelos de PVs estão disponíveis no mercado e estão baseados em silício amorfo, mono e policristalino, telureto de cádmio, entre outros, tendo como sistema básico de montagem a estrutura tipo sanduiche apresentada na FIGURA 1 [30]. As proteções superficiais destes dispositivos são feitas, normalmente (em sistemas não-poliméricos), de um vidro temperado com baixo teor de ferro e com um índice de refração de, aproximadamente, 1,5, em que cerca de 4% da luz que incide é refletida. A fim de compensar a perda óptica nas interfaces vidro-ar, a superfície do vidro é padronizada ou revestida com revestimento antirreflexo (RA) [31].



FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DE UM PV TÍPICO.

Fonte: adaptado de Kant, et al (2016) [30].

Modelos mais comuns de PVs são os de primeira geração de silício e os módulos compostos em sua grande maioria de vidro/antimônio (70%), alumínio (18%), polímeros, EVA acetato – vinila de etileno (5,1%), silício metálico (3,65%), fluoreto de polivinila (1,5%), cabos de cobre (1%), condutor interno em alumínio (0,53%), condutor interno de Cu (0,11%), prata (0,053%) e outros metais como Sn e Pb (0,053%) [24]. A utilização dessa estrutura de sanduíche para os PVs é amplamente difundida e visa garantir a proteção adequada das células fotovoltaicas e a máxima eficiência de conversão de energia solar em eletricidade.

Nos resultados do estudo de Kudriavtsev, Hernandez e Asomoza (2019) [26], foi ressaltada a importância crítica da escolha cuidadosa do vidro utilizado, considerando suas propriedades de estabilidade ambiental. A utilização de vidro especial adequado pode evitar a degradação química ao longo do tempo e garantir a transmitância luminosa necessária para uma eficiente captação de luz solar pelas células fotovoltaicas. Ou seja, que a estrutura de montagem em forma de sanduíche para os PVs é uma configuração altamente eficaz que atende aos requisitos de proteção e eficiência energética. No estudo, foi enfatizada a relevância da seleção de materiais adequados para garantir o desempenho e a longevidade desses sistemas de geração de energia limpa e sustentável, reforçando assim a importância contínua da pesquisa científica no aprimoramento da tecnologia fotovoltaica.

3.2 A SUPERFÍCIE DOS PVs E O EFEITO DA SUJIDADE

A presença de sujidades na superfície dos PVs pode resultar em perdas significativas de energia gerada, afetando diretamente a eficiência dos sistemas solares. Essa sujidade é frequentemente causada pela presença de contaminantes naturais, os quais não têm relação direta com a influência humana. Entre estes, os mais comuns estão as partículas de quartzo, argila e carbonatos frequentemente encontradas em regiões áridas, como nos desertos [32]. Tais partículas minerais são carregadas pelo vento e se depositam sobre a superfície dos PVs ao longo do tempo, sendo dependentes de suas distribuições granulométricas. Em regiões com baixa umidade, como no caso do orvalho ou pequenos períodos de chuvas, podem ficar impregnadas na sua superfície. Adicionalmente, na pesquisa realizada por Al-Dousari et al. 2019 [32], foi salientado que a presença de dejetos de pássaros também contribui para a sujidade. A excreção desses animais contém elementos orgânicos e, em alguns casos, podem ser ácidas, danificar a superfície dos painéis e, consequentemente, reduzir a eficiência das células fotovoltaicas. Outro fator relevante é a deposição de poeira e de partículas suspensas no

ar, comuns em ambientes externos, e que podem formar uma camada opaca que reduz a captação eficiente da luz solar pelas células fotovoltaicas.

Para mitigar o impacto da sujidade na eficiência dos PVs, Chen e colaboradores [33] mencionaram que é essencial realizar a limpeza e a manutenção periódicas das superfícies, cujas características atinjam 5% de redução na potência instalada e a densidade de pó acumulada em 2 g/m². A remoção regular de poeira, sujeira e de dejetos de pássaros é fundamental para garantir o funcionamento eficiente dos PVs e a máxima geração de energia elétrica. Além disso, os mesmos autores mostraram que a sua frequência de limpeza, em especial nas regiões desérticas, é de cerca de 20 dias (três semanas) para manter a alta potência e o desempenho do sistema eficientes.

Para Zahedi, a sujidade e a presença de contaminantes naturais representam desafios significativos para a operação eficiente dos PVs, como pode ser verificado nos trabalhos executados na UFF_UHE Santa Clara, ilustrado na FIGURA 2 (a-d) [34, 35]. A compreensão desses fatores e a implementação de práticas adequadas de análise de suas procedências, limpeza e de manutenção são essenciais para garantir o desempenho ideal das usinas fotovoltaicas e promover o uso sustentável da energia como fonte limpa e renovável de eletricidade.

FIGURA 2 IMAGENS ILUSTRATIVAS DAS SUJIDADES SUPERFICIAIS DOS PVs INSTALADOS NA UFF_UHE SANTA CLARA, SENDO: (A, B, C) COM O PROCESSO MANUAL DE LIMPEZA; E, D) COM SABÃO NEUTRO.



Fonte: Portella et al. (2017) [35]

Perdas significativas de produção de energia em PVs (1% a 25%, como já comentado anteriormente) têm origens principalmente devido ao acúmulo de poeira (mineral) e matéria orgânica (pólen, escremento de pássaros, fungos, musgos, e etc.), que aumentam a ocorrência de sombreamento ou a dispersão da radiação solar. Na ilustração da FIGURA 3, é possível visualizar esquematicamente a interação da luz com a superfície do vidro limpo (FIGURA 3 (a)) e com as sujidades (FIGURA 3 (b)). As sujidades, como visualizado pode refletir cerca de 4% da luz incidente (θi) na primeira interface ar/vidro. Neste caso, a luz que ainda é transmitida,

passa a ser refratada (θ r) e encontrará a outra interface, refletindo outros 4%. Uma pequena porção será absorvida pelo meio (1%) e, aproximadamente, 91% desta parcela da luz será efetivamente transmitida [36].





Fonte: adaptado de SMESTAD et al. 2020 [36].

O anteparo óptico formado pelas sujidades pode reduzir a eficiência dos PVs expostos, em até, na média, 6% anual [10]. Na FIGURA 4, estão apresentados os contaminantes comumente encontrados na superfície de PVs, similares aos das regiões desérticas [12].

Além da perda de energia, as sujidades aumentam o custo de operação e de manutenção (O&M) dos sistemas fotovoltaicos, como mostrado por Ilse *et al.* (2018) [12], em seu trabalho de análise técnico-econômica de procedimentos de mitigação de sujeira, tais como pela limpeza direta manual ou mecânica, pelos revestimentos anti-sujidade, robôs de limpeza automatizados, telas eletrodinâmicas transparentes, rastreador de sujeira com armazenamento e design otimizado do módulo fotovoltaico. Dessa forma, os autores concluíram que a viabilidade técnica está dependente, principalmente, da disponibilidade de água, acessibilidade para a manutenção, configuração do sistema (rastreamento solar) e da taxa de contaminantes.

FIGURA 4 DIVERSIFICAÇÃO DE CONTAMINANTES DEPOSITADOS NA SUPERFÍCIE DE PVs. (A)
POEIRA MINERAL EM UMA ÁREA DESÉRTICA; (B) EXCREMENTOS DE PÁSSAROS; (C)
ALGAS, LÍQUENS, MUSGOS OU FUNGOS; (D) PÓLENS EM CLIMAS ÚMIDOS E
MODERADOS; (E) EXAUSTÃO DO MOTOR DE UMA ÁREA INDUSTRIAL; E (F)
EMISSÕES AGRÍCOLAS.



Fonte: adaptado de ILSE et al. (2018) [12].

A sujidade, como transcrito pelos autores [12], tem seus efeitos ou impactos negativos, devido a fatores relacionados ao processo de adesão das partículas, as quais, normalmente, causam diminuição da energia fotovoltaica solar gerada e tem sua dependência na temperatura do ambiente, umidade relativa, ventos (velocidade e direção), adesão, ângulos de inclinação dos PVs, tipo de superfície vítrea, características do local e das estratégias gerais de sua mitigação para várias condições climáticas, como aquelas provienientes do processo de limpeza pela precipitação pluvial.

A escassez de água para a limpeza dos PVs pode causar sérios problemas ao longo do tempo, principalmente, na redução da sua energia gerada e, também, de aumento da dificuldade posterior da retirada das partículas incrustradas sobre a sua superfície vítrea. Nesse sentido, segundo Zahedi et al. (2021) [11], diversas técnicas vêm sendo implantadas para a sua limpeza, como por exemplo:

- o uso da água local em PVs dispostos sobre os reservatórios, onde a temperatura, principalmente no amanhecer está muito próxima em ambos os casos, facilitando assim o processo de limpeza do material particulado e depositado;
- a própria água da chuva, que naturalmente faz a sua limpeza e cuja efetividade fica dependente da sua quantidade e periodicidade. Porém, segundo os autores, a sua eficácia na limpeza não tem correlação direta com o volume imposto;

- a limpeza manual, pela lavagem que pode ser considerada eficiente, mas, requer esforços repetitivos laborais e deve ser processada por produtos não-eletricamente condutivos, tais como, as escovas e pincéis, para evitar curtos e choques elétricos. E, para pequenas áreas, os usos de sabões, baldes e água, em processos de limpeza com taxas da ordem de 1 m²/minuto;
- os sistemas do tipo "*sprincklers*" ou de jateamento de água também vem sendo empregados em processos de autolimpeza com pressões de fluxo da ordem de 2 a 3 bar;
- os sistemas robóticos, que para os autores, podem ser a promessa de uma melhor eficientização da limpeza dos PVs, sendo um dos processos mais famosos o denominado como RobuGlass, em uso na limpeza das pirâmides de vidro do Louvre, em Paris, França. O problema, é que estas ferramentas necessitam de uma boa aderência aos PVs e seus ângulos de captação da radiação solar, as quais podem ser definidas como por sucção e por adesão magnética;
- o uso de substâncias químicas na facilitação dos processos de limpeza também vem sendo divulgados, o problema se concentra na possibilidade de poluição ambiental local pelos detergentes utilizados, causando impactos negativos no local;
- a intensidade dos ventos que pode também reduzir a quantidade de partículas depositadas, melhorando a adsortividade dos PVs, assim como, as ferramentas de ar em turbilhonamento;
- os revestimentos das superfícies com características de blindagem superficial, que podem prevenir, inclusive, contra processos corrosivos, de adesão de partículas, melhorando a molhabilidade e a resistência à abrasão, ou seja, reduzindo-se o desgaste superficial;
- as de autolimpeza, por um sistema de ar-condicionado pré refrigerado sobre a superfície dos PVs que podem diminuir também o calor ambiente local, utilizando um mecanismo de convecção para a refrigeração. Este processo é aplicado, principalmente, nas regiões áridas;
- além destas técnicas, há outras como a de tela eletrodinâmica, com eletrodos paralelos;
 a de vibração dinâmica; e por robótica diferente dos citados, uma vez que utilizam processos mecânicos como de limpeza de pequenas partículas de sujidades com
raspadores, mas, que podem causar danos irreparáveis à superfície vítrea pelo efeito da abrasão.

Para tentar mitigar a incrustação e seus efeitos sobre as superfícies vítreas, Barthlott e Neinhuis [37], buscaram entender a natureza e os efeitos ambientais sobre este processo. Segundo os autores, o seu controle vem do entendimento das propriedades químicas e físicas das partículas de poeiras, suas geometrias, morfologias, dimensões, composições químicas, massa específica, sendo que suas ocorrências são sequenciais, como da sua queda por gravidade, aderência e captura por cargas eletrostáticas, umidade, chuvas e intensidades dos ventos. Após o seu depósito, tem-se os efeitos da variação do seu potencial elétrico com o da superfície e, também, da força capilar, ou seja, a força da dupla camada, cujo mecanismo também está relacionado às forças de van der Waals. Barthlott e Neinhuis [37], transcreveram que segundo alguns autores, o mecanismo primário de aderência inicia pela formação de camadas (*cakes*), em rearranjos compactos das partículas do pó e a sua cimentação, onde há a formação química ocasionada pela forte adesão entre as partículas sólidas da superfície, o seu ricochetamento pelo impacto e a sua resuspenção retardada [12]. Por isso, como comentado pelos autores, pequenas rugosidades superficiais do substrato (superfícies mais hidrofóbicas) e a umidade relativa (mudanças nas forças capilares) causam grandes alterações neste processo.

3.3 REVESTIMENTOS AUTOLIMPANTES/ANTI-SUJIDADE

Segundo Ilse et al. (2019) [12], revestimentos anti-sujidades em PVs reduzem a periodicidade de manutenções para limpeza e são altamente transparentes, anti-reflexivos, duráveis, não-tóxicos, estão industrialmente disponíveis, possuem baixo custo e promovem a autolimpeza. No entanto, seus desempenhos em regiões áridas mostraram ser dependentes de fatores ou mecanismos envolvendo as sujidades no estado seco e úmido, tais como, para a sua redução:

- o mecanismo de liberação das partículas a partir de impactos;
- suas resuspensões, pela remoção posterior com a ação do vento;
- e a limpeza pela água, seja pela chuva ou forte orvalho.

E, no sentido de aumentar o problema, foram descritos outros 2 mecanismos constantes,

• rearranjos das partículas sob ação do orvalho (com a umidificação); e a

 cimentação, por corresponder a uma formação química, normalmente, por pontes sólidas entre as partículas depois do ciclo de orvalho.

Ainda, segundo os autores [12], a aplicação de soluções de revestimento autolimpantes não deve impactar no custo final do PV, já que no mercado atual a indústria fotovoltaica fica sensível à economia local e, portanto, devem ser minimizados os serviços de manutenção resultantes do trabalho manual intensivo e o uso de produtos padrão de limpeza de vidro que são usados para mantê-los limpos, porém, são normalmente impactantes negativamente ao meio ambiente.

3.4 A AUTOLIMPEZA EM SUPERFÍCIES BIOLÓGICAS

Estudos morfológicos, principalmente em superfícies de plantas, trouxeram como resultados para Barthlott e Neinhuis [37], que o processo de repelência da água é função de seus componentes hidrofóbicos, e que também tem a haver com a sua rugosidade em escala microscópica, provendo uma efetiva propriedade antiaderente da contaminação por materiais particulados e cujo mecanismo de autolimpeza foi denominado por "efeito Lotus".

Segundo Adak [31], uma escalonável quantidade de técnicas de obtenção de superfícies autolimpantes e antisujidades vêm sendo trabalhadas na indústria e pesquisadas por diversas comunidades científicas, principalmente, pelo uso dos sistemas em spray ou jatos, como jatos plasma-ar, pirólise por jatos ultrasônicos, entre outros, dada a sua factibilidade de aplicação em larga escala, ao contrário das técnicas de sol-gel, para pequenas produções e áreas. Superfícies vítreas fotocatalíticas vêm sendo consideradas pelos autores como sustentáveis em sistemas fotovoltaicos solar por apresentar uma substancial atividade de autolimpeza, mostrando que a combinação destas superfícies com revestimentos antireflexivos podem trazer cerca de 2,7% de ganho energético em relação a uma superfície sem recobrimento. O tema em questão, da autolimpeza, como citado pelos autores, vem sendo trabalhado para vários materiais. compreendendo as características antireflexivas. anti-gelo, oleofóbica, supehidrofílicas, superhidrofóbicas, omnifóbicas (repelem uma ampla gama de líquidos) e anfifóbicas (propriedades de repelência tanto da água quanto do óleo), destacando-se estas duas últimas propriedades por poderem ser utilizadas em aço, tecido, indútrias de óleo, etc.

As superficies podem apresentar características superhidrofóbicas, hidrofóbicas, hidrofóbicas ou superhidrofílicas para conferir propriedades de autolimpeza. Em testes realizados *in situ*, Wang, Yang e Sacher (2023) [38], testaram diversos graus de molhabilidade. Neste caso, utilizaram um conceito de eficiência relativa de autolimpeza para verificar os efeitos

do ângulo da superfície e a molhabilidade na limpeza superfícial. Foi observado que as superfícies superhidrofóbicas e superhidrofílicas apresentavam semelhança na propriedade autolimpante. No entanto, os revestimentos hidrofóbicos foram degradados com tempos reduzidos, quando comparados aos filmes com as características superhidrofilicas.

3.5 A TECNOLOGIA POR PLASMA CC PULSADO MAGNETRON SPUTTERING

Sistemas atomísticos baseados em plasma são considerados ecologicamente corretos e são usados para gerar a modificação superficial e/ou substituição de diversos materiais. Nessa técnica se utilizam pouca matéria-prima e baixo gasto energético, é aplicada a uma grande variedade de materiais e, na maioria dos casos, não gera resíduos tóxicos [39-40]. Os plasmas estão presentes no cotidiano em forma de fenômenos provenientes de estrelas como o sol, descargas atmosféricas e etc., e em diversos produtos, seja pelo efeito como lâmpadas fluorescentes ou resultados de sua aplicação como em embalagens, processos de metalização, circuitos integrados, entre outros [41 - 42].

Os plasmas são produzidos quando uma determinada quantidade de elétrons flui em um gás, podendo estar em pressão ambiente ou controlada, como é o caso de reatores de vácuo. Dependendo da fonte de elétrons, intensidade, geometria do sistema pode-se obter plasmas térmicos (alta densidade de elétrons) e de não-equilíbrio ou frios (baixa densidade de elétrons). Samal (2017) [41], revisou os principais tipos de plasmas térmicos, gerados em altas temperaturas (1.800 até 20.000 °C) e que são usualmente utilizados em processos de arcovoltaico em soldagem. Estes equipamentos utilizam em geral fontes do tipo: corrente contínua, microondas, rádio frequência e são abertos e mantidos à pressão ambiente [41]. Okyere e colaboradores [42], realizaram uma revisão da aplicação de plasma frio que, devido a sua baixa densidade de elétrons, operam em temperatura próximas ao ambiente. Esse tipo de plasma pode operar em sistemas de reatores e/ou em pressão atmosférica o que possibilita sua aplicação em uma diversificada quantidade de materiais como tecidos, alimentos, esterilização, etc.

Plasmas tecnológicos, gerados em reatores possibilitam um maior controle de processos de deposição e crescimento de revestimentos. Esses eventos ocorrem, normalmente em pressões na ordem de 10⁻¹ até 10⁻⁴ mbar [43]. As condições e as parametrizações do sistema de plasma podem ser reguladas previamente como a tensão da fonte, tipo de gás (Ar, N₂, O₂), material do alvo, pressão de trabalho, distância de deposição, temperatura do substrato, tempo de deposição, etc. [23]. Assim, para se obter as características necessárias para o recobrimento as suas variáveis do processo devem ser finamente controladas.

Os fenômenos relacionados com o plasma, como as descargas parciais entre eletrodos, geram diversas interações entre os elétrons e as moléculas dos gases presentes. Nos processos comumente descritos na literatura de interação átomo-molécula, tem-se: i) ionização – processo de aceleração e colisão, onde um átomo (X) perde um elétron e fica momentaneamente positivo conforme: $e^- + X \rightarrow X^+ + 2e^-$; ii) dissociação – onde uma determinada molécula (XY) é fragmentada e parcialmente ionizada, em radicais livres: $e^- + XY \rightarrow X^+ Y + e^-$; $e^- + XY \rightarrow X^+ + Y + 2e^-$; e iii) excitação – quando os átomos ou moléculas absorvem a energia mudando seu estado rotacional ou vibracional no processo: $e^- + X \rightarrow X^* + e^-$. Nestas reações que ocorrem no plasma o processo de formação do íon é determinístico para gerar o processo de corrosão catódica, o qual é responsável por formar os filmes finos por *sputtering* [44]. Na FIGURA 5, é possível visualizar um desenho esquemático (adaptado de Mazur, 2018 [55]) de um sistema típico de plasma de baixa pressão com suas principais partes e reações.

FIGURA 5 DESENHO REPRESENTANDO UM SISTEMA DE PLASMA EM BAIXA PRESSÃO COM SUAS PRINCIPAIS REAÇÕES.



Fonte: adaptado de Mazur (2018) [45 - 55].

A utilização de sistemas do tipo *magnetron sputtering* vem possibilitando a diversas áreas tecnológicas, entre outras (biológicas, médicas), a deposição de filmes finos funcionais com características elétricas, ópticas e mecânicas otimizadas. Para tanto, e nesse caso, o desenvolvimento de sistemas magnéticos em reator de plasma, com imãs permanentes gera um aumento no aprisionamento de elétrons próximos à superfície do alvo, intensificando o processo de colisão e a produção de íons positivos em sua superfície. Desta forma, aumenta-se o processo de colisão e a ejeção de material do alvo [19]. Assim, o material ejetado é condensado na superfície do substrato, coalescendo, crescendo verticalmente e formando o filme. Esse processo de formação dos filmes é direcional e, em alguns casos, para geometrias irregulares os substratos podem ser rotacionados ou movimentar o cátodo [23].

3.6 O TITÂNIO, CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES

Diversas aplicações utilizam o titânio, seja para implantes dentários, pigmento branco para tintas, produtos cosméticos, varistores, fotocatalisador para célula solar, produção de hidrogênio, revestimentos ópticos, anticorrosão, revestimentos auto limpantes para parabrisas automotivos, entre outros [46, 47].

O dióxido de titânio é um sistema monocritalino com elevada investigação entre a formação de seus óxidos metálicos. Suas principais fases estudadas são a anatase (tetragonal, D_{4h}^{19} -I4/amd, a=b=3,782 Å), rutilo (tetragonal, D4h14-P42/mnm, a=b=4,584 Å, c=2,953 Å e bruquita (romboédrica, D2h15-Pbca, a=5,436 Å, b=9,166 Å, c=5,135 Å) (FIGURA 6 (a)). Outras fases podem ser obtidas quando as condições específicas de tratamento são obtidas, como o caso da cotunnita que é obtida por processos sob alta pressão formando TiO₂ policristalino. Essas variações na estrutura cristalina do titânio são obtidas com o emprego de diferentes condições de deposição e/ou tratamento térmico. Variações na pressão de O₂ para determinadas técnicas de oxidação podem contribuir significativamente na sua morfologia e estrutura. Como é possivel visualizar na FIGURA 6 (b) o diagrama Ti-O apresenta diversificadas fases estáveis e estruturas cristalinas. As condições de tratamento térmico resultam em estruturas transparentes até a cor azul por processos de recozimento [48].

FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE TITÂNIO, SENDO: A) DO TIPO RUTILO E ANATASE; E B) O DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA TITÂNIO – OXIGÊNIO COM TEMPERATURA EM °C.



Fonte: adaptado de Diebold, 2003 [48].

Segundo Wang, Yang e Sacher (2023) [38], alguns revestimentos hidrofilicos, onde a água se espalha espontaneamente pela superficie, levando embora as partículas de sujidade, podem ser utilizados com os óxidos de Ti (TiO₂) que têm a propriedade adicional de romper quimicamente as moléculas por efeito fotocatalítico, algumas partículas complexas orgânicas. A incorporação de nanomateriais possibilita aumentar as características hidrofilicas e de autolimpeza conforme os dados obtidos por Kaveh e colaboradores (2024) [49].

A produção de filme de TiO₂ e suas nanopartículas pela técnica de deposição por *spray* (produzido via líquido em jato com equipamento *sprayer* Z-020-Tornador BLACK), em consumo na taxa de 60 m²/l, sendo o recobrimento deixado curar nas condições ambientais por 24 h, e *electrospining* para coberturas vítreas solar e vidros, mostraram haver entre 2,5 a 3% de aumento da transmitância em vidros de sistemas fotovoltaicos. Houve também, como resultante, ganhos de até 6% na sua durabilidade, devido a sua superhidrofilicidade e excelente capacidade fotocatalítica [28, 50].

Husken et al. (2009), Scrivener, Kirkpatrick, (2008) e Diamanti et al. (2008) apud Bonato (2010) [51], reportaram sobre a capacidade fotocatalítica de nanopartículas de TiO₂, que por ser um material semicondutor, na presença da radiação UV promove em meio aquoso a formação de substâncias com elevado poder oxidante. Desta ação, ocorre a reação com a sujidade superficial, compostos orgânicos e inorgânicos, causando a degradação destes materiais, além de promover uma redução no ângulo de atrito, tornando a superfície do material aquoso mais hidrofílica e, assim, contribuindo para o processo de autolimpeza. Argamassas de cimento Portland, contendo até 20% em peso de TiO₂ em sua composição, proporcionaram pela fotocatálise a redução de gases de efeito estufa do tipo NO_x, de até 40%, medido em ambiente controlado [51].

Xu et al. (2013) [52], produziram filmes finos de TiO₂/SiO₂/Ag, com a capacidade autolimpante, usando a tecnologia de plasma *magnetron sputtering* para a sua aplicação como refletores frontais em PVs, em estudo detalhado da temperatura de recozimento do filme, da morfologia e das suas propriedades hidrofilicas e fotocatalíticas. Segundo os autores, as propriedades refletivas do TiO₂ na fase rutilo, com tamanho de partículas da ordem de 42 nm foi dependente da temperatura de recozimento, atingindo um máximo em reflectividade na temperatura de 400 °C. Já, a melhor estrutura do filme foi obtida para uma camada correspondente a vidro|Ag (130 nm)|SiO₂ (400 nm)| TiO₂ (300 nm), com uma refletividade de 0,9601, sendo considerada pelos autores como de excelente hidrofilicidade e alta capacidade fotocatalítica, quando recozidas à cerca de 500 °C. Em termos de durabilidade do filme, foi obtida uma refletividade de 0,9578 depois de 1200 h em teste de envelhecimento.

Adicionalmente, Xu et al. (2013) [52], reportaram que os filmes de TiO₂, quando obtidos por plasma *magnetron sputtering* a baixas temperaturas do substrato, apresentaram uma estrutura amorfa e que puderam ser alteradas pela temperatura de recozimento, assim, como para a obtenção da fase anatase com atividade fotocatalítica em temperaturas inferiores a 500 °C. Entre as temperaturas de recozimento 300 °C e 500 °C os autores observaram a transição da estrutura anatase de amorfa para cristalina. Comparativamente, neste trabalho, as condições de deposição com alterações de espessura dos nanofilmes foi observada com relação às suas características ópticas e morfológicas.

Vieira et al. 2020 [53], estudaram filmes finos de subóxidos de titânio depositados por pulverização catódica em plasma *magnetron sputtering*, sob as temperaturas de deposição de 373 K, 473 K, 573 K e 673 K, reportando que nas temperaturas entre 473 K e 673 K, houve a formação de difentes subóxidos de TiO_x , especialmente o Ti_2O_3 , e que pela análise do ângulo de contato observaram um aumento significativo da energia superficial sob luz UV. Como conclusão, os autores observaram que os filmes produzidos apresentaram hidrofilicidade fotoinduzida e que poderiam ser utilizados em fotocatálise e autolimpeza, igualmente ao TiO_2 estequiométrico. Também, observaram que a partir do tratamento térmico à 473 K (~ 200 °C) aumentou a cristalinidade e o tamanho dos grãos do filme e diminuiu os ângulos de contato com a irradiação.

Jana et al. (2022) [54], investigaram o efeito da temperatura de recozimento, à 300 °C, 400 °C e 500 °C, por 1 h, nos nanofilmes amorfos de Ti e seus óxidos depositados em substratos de silício, por pulverização catódica do tipo *magnetron sputtering*, em cc, a uma potência de 50 W. Dos resultados à 500 °C, os autores observaram o início de cristalinidade do filme, e com o aumento da temperatura, no intervalo pesquisado (300 a 500 °C) foram observadas as presenças de Ti³⁺ e Ti⁴⁺, este último, à 500 °C.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, está descrita a metodologia adotada para o desenvolvimento dos revestimentos, assim como as condições de deposição, preparação de amostras e análises físicoquímicas utilizadas. Na descrição, foram utilizados dois tipos de substratos, as lâminas de vidro comercial do tipo soda-cal e as películas comerciais de poliéster (polímero), com espessuras de 50 µm e 100 µm. O primeiro substrato foi selecionado para uma possível utilização deste tipo de tratamento em vidros de PV antes do processo construtivo e, o segundo, especificamente a película, em processos pós-aplicação, sendo alternativa para os PVs já instalados em ambientes de alta sujidade. Desta forma, duas condições de tratamento no sistema de plasma foram idealizados e pesquisados:

- o vidro plano, sob tratamento em plasma com variação do tempo em condições otimizadas de equipamento (pressão de vácuo, distância do alvo, tensão, corrente e gás de trabalho (Ar), temperatura e etc.). Foram empregados neste procedimento um tratamento térmico no material com os nanofilmes de forma a melhorar a adesão e proporcionar alterações morfológicas e de fases químicas dos óxidos, como citado na literatura [52, 53];
- e a película de poliéster (PES), sobre a qual foram estudados dispositivos de deposição internos ao reator de plasma cc pulsado magnetron sputtering de forma a acomodar e promover os tratamentos de revestimentos em polímeros em condições análogas às de deposição no vidro, porém, levando-se em consideração as características do material, principalmente, em termos de temperatura de trabalho. Neste procedimento, não foram utilizados tratamentos térmicos, mas, o uso de gases reativos (O₂) no processo de deposição.

A seguir, estão apresentadas as principais técnicas utilizadas na investigação e o seu propósito geral, sendo na sequência metodológica, deste capítulo, descritas em detalhes:

- espectroscopia UV-Vis (caracterização óptica);
- caracterização da molhabilidade (gota séssil);
- espectroscopia RAMAN e de difração de raios X (análise de fases e cristalinidade dos filmes);
- espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho, IRRAS, para análise complementar da identificação do Ti, TiO₂ e interação com o substrato vítreo;

- microscopia óptica, MO, para a análise de sujidade e adesão dos filmes;
- caracterização morfológica e de química elementar por microscopia eletrônica de varredura do tipo FEG/SEM-EDS (MEV);
- caracterização por *tape test*, para verificar a aadesão dos filmes no substrato;
- teste de desempenho da película PES, sob radiação UVC, em câmara de envelhecimento em laboratório.
- caracterização em ambiente controlado e *in situ* (envelhecimento), utilizando como fonte de dados a UFF_UHE Santa Clara [27].

4.1 SUBSTRATOS: VIDRO E PES

As lâminas de vidro comercial do tipo soda-cal com dimensões de (85 x 45 x 3) mm foram utilizadas na deposição do nanofilme diretamente em suas superfícies e, também, para a fixação da película PES. Uma das amostras utilizadas está mostrada na FIGURA 7.

FIGURA 7 REGISTRO FOTOGRÁFICO DO VIDRO VIDRO SODA-CAL UTILIZADO COMO SUBSTRATO NA DEPOSIÇÃO DE NANOFILME.



Fonte: o autor (2025)

Na FIGURA 8, estão mostradas imagens das películas PES, de grande aplicabilidade e uso comerciais, na sua forma innatura e sob ampliação em MO confocal, na qual foram identificadas as características dimensionais na seção transversal, tanto nas suas dimensões de 50 µm quanto de 100 µm.

Para a formação do conjunto substrato e nanofilme, retirou-se a camada adesiva inferior que contém uma cola para a sua aplicação no corpo de prova de vidro e sobre o vidro de PV.

Segundo o fabricante (não caracterizado, por ter sido a película adquirida comercialmente), usualmente, a película de 100 µm possibilita a proteção contra atos de vandalismo, além de se evitar a quebra do substrato em condições de precipitação com granizo.





Fonte: o autor (2025)

Ambos os materiais utilizados, foram caracterizados anteriormente a deposição do nanofilme sobre suas superfícies.

As lâminas de vidro foram inicialmente limpas com acetona e álcool isopropílico com o objetivo de retirar os possíveis contaminantes da superfície (como os óleos e graxas).

Para o PES foram colocadas frações com as mesmas medidas adotadas para os vidros, sendo previamente limpas com álcool isopropílico. Os tamanhos dos corpos de prova e, mesmo, os procedimentos de limpeza e as técnicas de preparo foram utilizadas de forma a se atender aos objetivos propostos e as condições do reator.

4.2 SISTEMA DE PLASMA

Na pesquisa, foi utilizado um reator de plasma constituído por um cilindro em pirex com portas paralelas em alumínio com volume aproximado de 28 l. Na FIGURA 9 (a - b)) é possível visualizar um esquema com as suas principais partes e, também, seu registro fotográfico.

No equipamento, o sistema de vácuo foi composto por duas bombas, uma mecânica, a qual realiza o bombeamento até pressões próximas de 10^{-3} mbar e uma difusora que atinge pressões de 10^{-5} mbar. No desenvolvimento do processo de geração ou de abertura do plasma, com uma fonte de tensão do tipo pulsada, foram inseridos os gases de trabalho (O₂, Ar) dentro do reator. A fonte de tensão e corrente, elétricas, foram especificadas de modo a operar em tensões de até 2000 V com uma corrente de até 2 A e com um ciclo de trabalho variando de 15

até 100%, até puramente em corrente contínua, cc. O sistema do tipo *magnetron* foi montado em uma geometria retangular do tipo balanceado com área de alvo de (80 x 250 x 3) mm, podendo trabalhar no tratamento de materiais com áreas de até (500 x 300) mm (FIGURA 9 (c)). No caso desta investigação, como precursor de titânio (pureza 99,999%) foi utilizado um alvo metálico posicionado na parte inferior do sistema *magnetron*.

FIGURA 9 IMAGEM ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE PLASMA, SENDO: A) DESENHO DO EQUIPAMENTO INSTALADO NO LABORATÓRIO DA UEPG COM O SISTEMA *MAGNETRON SPUTTERING* E CÂMARA DE REAÇÃO; B) FOTO DO EQUIPAMENTO; E C) AS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO ADAPTADAS PARA A GERAÇÃO DOS FILMES FINOS À PARTIR DO ALVO TI, SOBRE OS SUBSTRATOS.



Fonte: o autor (2025).

Após o processamento dos vidros foi realizado o tratamento térmico de recozimento à temperatura de 400 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C e um patamar de 2 h. A temperatura de 500 °C também foi estudada, porém, optou-se por este patamar de temperatura de recozimento, por não haver alterações significativas nas amostras.

Adicionalmente, foi realizada a adaptação do reator de plasma para um sistema do tipo *roll to roll* o qual possibilitou o tratamento de materiais flexíveis poliméricos, conforme proposto neste trabalho. Para estas amostras não foram realizados tratamentos térmicos, pela possibilidade de degradar o material, apresentando apenas a alteração de sua distância com relação a fonte de plasma.

4.2.1 ADAPTAÇÃO DO SISTEMA ROTACIONAL DO REATOR DE PLASMA PARA UM SISTEMA DO TIPO "*ROLL TO ROLL*"

O sistema de plasma trabalhado possibilita a deposição de diversos tipos de materiais e composições de filmes, no entanto, sua deposição é direcional e paralela ao alvo. Para as superfícies com geometrias irregulares o crescimento dos revestimentos pode ser não-uniforme. Para contornar as limitações do equipamento na aplicação da técnica foram utilizadas outras adequações no reator como a movimentação do substrato.

Para a realização da deposição de nanomateriais nas películas poliméricas foi realizado o projeto de desenvolvimento de um sistema rotacional denominado na literatura como "*roll to roll*", o qual possibilita tratar diferentes condições de deposição em uma única batelada. Desta forma, foi possível avaliar as condições e os parâmetros de deposição que possibilitaram a obtenção e a otimização das características de superfície de interesse [22].

Na FIGURA 10 (a) tem-se o sistema de rolos paralelos desenvolvidos em metal com o rolo de película polimérica encaixado ao eixo de suporte. Na FIGURA 10 (b), foi desenvolvida uma peça para servir de máscara ou janela para se projetar o plasma na área específica da película polimérica, de modo a se manter o controle da área e da espessura do filme projetado, sendo então encaixado no interior do reator, conforme ilustrado na FIGURA 10 (c).

Na FIGURA 10 (d-e) tem-se a imagem da posição dos rolos contendo o material e a área que vai sendo preenchida ao longo do tempo de deposição estipulado no equipamento. A cobertura que contém a janela de deposição recobre todo o rolo de película, evitando o crescimento dos filmes em outras regiões, senão o da janela.

Na FIGURA 10 (f-g), foi mostrada a imagem ilustrativa do sistema durante o processamento do reator com o plasma de oxigênio aberto e a deposição ocasionada no filme, respectivamente.

FIGURA 10. A) e B) ACESSÓRIO DESENVOLVIDO PARA A UTILIZAÇÃO DE PELÍCULA POLIMÉRICA (PES); C) ESQUEMA DE MONTAGEM NA PORTA DO REATOR; D, E) POSICIONAMENTO DA PELÍCULA NOS ROLOS DE MOVIMENTAÇÃO; F) PLASMA ABERTO COM O SISTEMA MONTADO ; G) PELÍCULA COM O NANOFILME.



Fonte: o autor (2025)

4.3 PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DOS NANOFILMES

Na TABELA 1, estão apresentadas as condições de deposição dos filmes de titânio com o uso de gás argônio para as lâminas de vidro e de oxigênio para a película de poliéster, ambos com grau de pureza industrial (99,99%). As condições foram definidas em trabalhos anteriores como sendo ideais na abertura e na manutenção do plasma para a deposição destes revestimentos [55, 56]. No procedimento, foram produzidos filmes com variação no tempo de deposição com incremento de 10 s, em relação às deposições realizadas. Desta forma, pode-se avaliar as características dos filmes produzidos e o efeito da espessura nas propriedades físico-químicas.

Conforme os resultados obtidos por Xu e colaboradores (2013) [52], as condições pós deposição como o tratamento térmico são determinísticos na obtenção de filmes cristalinos que apresentam as propriedades de interesse no trabalho como transparência, molhabilidade e fotocatálise. Foi realizada a caracterização da espessura em relação ao tempo de deposição para a obtenção de uma curva da taxa de deposição para as condições propostas e seus efeitos pós-tratamento térmico nas propriedades ópticas dos nanofilmes. Nestas condições, para os substratos de poliéster foram adotadas as alterações do ciclo de trabalho de 15 para 50%, uma vez que esse parâmetro aumenta significativamente a taxa de deposição enquanto utiliza-se o gás reativo oxigênio [22].

| EXPOSIÇAO NO PLASMA. | | | | | | | | | | | | |
|---|----------------------------------|-------------------------------|-----------------|--------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------|--|--|--|--|
| Substrato | Pressão final de vácuo (mbar) | Pressão de trabalho (mbar) | Gás de trabalho | Tensão, (kV) | Ciclo de trabalho, (%) | Frequência PWM, (kHz) | Tempo de exposição, (s) | Condição do reator | | | | |
| Vidro | 10-5 | 3 10-3 | Ar | ~500 | 15 | 20 | 10, 20,, 240 300 | Bombeando | | | | |
| Tratamento térmico de recozimento: 400 °C/1 h em atmosfera oxidante | | | | | | | | | | | | |
| Poliéster | 10-5 | 3 10-3 | O ₂ | ~610 | 15 | 20 | 5,10,15,50,60, 180 | Fechado | | | | |
| Poliéster | 10-5 | 3 10-3 | O ₂ | ~675 | 50 | 20 | 15, 60, 180 | Fechado | | | | |

TABELA 1PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO E DE TRATAMENTO TÉRMICO DE RECOZIMENTO DOS
NANOFILMES GERADOS À PARTIR DO ALVO TI, COM VARIAÇÃO NO TEMPO DE
EXPOSIÇÃO NO PLASMA.

Fonte: o autor (2025)

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS NANOFILMES E SUBSTRATOS

Neste ítem, estão descritas as técnicas aplicadas na caracterização das sujidades e dos nanofilmes aplicados sobre o vidro e o PES.

4.4.1 ESPECTROSCOPIA UV-Vis

Ensaios de caracterização por espectroscopia óptica de UV-Vis foram realizados com o objetivo de verificar a transmitância dos filmes depositados. Para este ensaio foram descontados a parcela que absorve, transmite e reflete a luz nas amostras com o uso de um vidro padrão sem filme. As películas poliméricas com e sem filme foram aplicadas em lâminas de vidro antes e após o processo de deposição, obtendo-se assim apenas a contribuição da espessura do filme no substrato.

O ensaio consistiu em aplicar uma luz UV-Vis em comprimento de onda de 200 nm até 800 nm e verificar os efeitos de absorção, relexão e de transmissão. No procedimento, foi utilizado o equipamento o modelo Cary 50 da Varian. Os resultados de transmissão foram obtidos para os vidros com filme antes e após o tratamento térmico.

4.4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MOLHABILIDADE

Os parâmetros da molhabilidade foram obtidos a partir de um método não-destrutivo de análise de superficie. Na técnica, se aplicou uma gota ou volume conhecido de um fluido (água) a partir de uma micropipeta com um volume controlado de 20 μ l e a 90° sobre a superficie plana do substrato analisado. Neste teste, a partir da visualização da forma geométrica da gotícula nas interfaces sólido/liquido pode-se identificar a propriedade do substrato e, por sua característica (de esférica a alongada) o tipo de molhabilidade.

Na FIGURA 11, foi possível visualizar duas características de gotas comumente encontradas na literatura e de interesse neste trabalho, a hidrofóbica (a) e a hidrofílica (b). De acordo com a norma ASTM D 7334 (2008) [57], as gotas com ângulos de contato (Θ) até 45° indicam substratos hidrofílicos e com valores superiores como hidrofóbicos. Diversos fatores podem estar relacionados com a molhabilidade, incluindo, além da energia de superficie, a sua rugosidade [58].

FIGURA 11. IMAGEM ILUSTRATIVA DO PROCESSO DE CARACTERIZAÇÃO DA MOLHABILIDADE PELA GOTA SÉSSIL DE UMA SUPERFÍCIE: A) HIDROFÓBICA; E B) E HIDROFÍLICA.



Adaptado de ASTM, 2013 [57]

4.4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Foi utilizada a espectroscopia Raman para a verificação de grupos funcionais e a cristalinidade dos nanofilmes produzidos após o processo de tratamento térmico. Nessa técnica de dispersão de fótons se utilizou um laser de comprimento de onda de 550 nm, onde sua incidência sobre a superfície gerou o efeito Raman. Para os materiais como o Ti e seus óxidos, principalmente as fases anatase e rutilo, os picos gerados nos gráficos são bem característicos. No estudo, foi utilizado um equipamento modelo SENTERRA da empresa Bruker com sistema confocal.

4.4.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A caracterização das fases formadas no filmes foi realizada com o emprego da técnica de difração de raios X (Bragg-Brentano e rasante). A técnica consiste na identificação dos espaçamentos interatômicos das estruturas cristalinas do material. Os resultados gerados formam difratogramas que são impressões digitais das fases químicas presentes e podem ser interpretados, em sua maioria (quando não se gerou um composto inédito), a partir de suas cartas cristalográficas disponíveis, em sua maioria, no próprio banco de dados do equipamento e na literatura. Para os filmes finos foi utilizado o modo rasante devido a sua espessura na ordem de nanometros e da possibilidade de descontar a contribuição do substrato no resultado. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X, marca Bruker, modelo D8 advanced eco, com varredura 2 Θ , entre 10 a 80 graus; com tamanho e velocidade de varredura de 0,02°/s; e fonte de raios-X, tipo CuK α (1,5418 Å). Os resultados obtidos foram tratados no software *"Crystallographica search-Match"* e plotados utilizando o *software Origin*. A identificação das fases presentes foram identificadas pelo *Joint Committe on Powder Difraction Standard, JCPDS*. O problema e limitação da técnica está na concentração presente do material que pode não estar plenamente identificado.

4.4.5 ESPECTRO DE ABSORÇÃO-REFLEXÃO NO INFRAVERMELHO (IRRAS)

A espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho (IRRAS) sob modulação polarizada, é muito utilizada na caracterização de filmes, principalmente, orgânicos, ultrafinos, e está relacionada à absorção seletiva de luz polarizada, fornecendo grupos moleculares e suas orientações em relação à superfície do material. No geral, pela técnica, a qual vem sendo também aplicada na análise da superfície de óxidos, são detectadas vibrações moleculares acompanhadas por momento eletromagnético, a partir da sua exposição à um feixe de radiação incidente e de suas interações entre o meio e o campo elétrico. Neste caso, há uma dependência direta das propriedades ópticas do material e sua reflectividade superfícial [59].

A análise foi efetuada em um equipamento IRRAS, KSV NIMA, modelo: PM-IRRAS S/N ABH55017, sobre a superfície de corpos de prova de vidro com nanofilmes de diferentes espessuras, em número de onda entre 700 e 4.500 cm⁻¹.

4.4.6 MICROSCOPIA ÓPTICA

Para a análises das sujidades de superficie foi empregado um equipamento de microscopia óptica (MO) do tipo lupa modelo SZ61, marca Olympus. As amostras de vidro foram expostas por um período de um ano na superfície dos PVs e recolhidas ao longo do período para análise de sua superfície e quantidade de material impregnado. Posteriormente, os dados foram tratados, utilizando o software *imajeJ*.

4.4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM FEIXE ELETRÔNICO POR EMISSÃO DE CAMPO E MICROSSONDA ANALÍTICA– MEV-FEG/EDS.

A morfologia, a composição química elementar semiquantitativa e a espessura dos revestimentos foram avaliados com o uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura por feixe eletrônico por emissão de campo, MEV-FEG, com análise química elementar por microssonda analítica de raios X, tipo EDS, por elétrons espalhados ou retroespalhados, SE/BSE, respectivamente. Dados de elétrons secundários fornecem informações de topografia da superfície e podem evidenciar filmes contínuos ou com defeitos de superfície como trincas, contrações ou compressões. Análises SE/BSE podem fornecer dados relativos à espessura e composição por mudança de intensidade das imagens e a formação de interface dos filmes com o substrato após o processo de tratamento térmico. Na pesquisa, foi utilizado um microscópio TESCAN, modelo MIRA 3 LM, com canhão de emissão de elétrons, tipo field emission gun, detetores secundários de elétrons secundários e retroespalhados (SE/BSE) e microssonda analítica de raios X, tipo EDS, marca Oxford. Além das análises dos filmes depositados e tratados termicamente foram avaliadas as condições in situ do tamanho das partículas e tipos de sujidades comumente presentes na UFF UHE Santa Clara. Para esta etapa do projeto foram instaladas lâminas de vidro sobre os PVs instalados [27], por um tempo de aproximadamente, 1 ano, em condições naturais. Posteriormente, tais corpos de prova foram retirados do campo, sendo analisadas as suas superfícies, com aferição da espessura, morfologia e composição das sujidades [60].

4.4.9 ADERÊNCIA POR TAPE TEST – MÉTODO B

Os nanofilmes tratados termicamente foram avaliados quanto a sua aderência ao vidro com o uso da técnica do *tape test*. O método está descrito na norma ASTM – D3359-09 [61], para revestimentos e utiliza uma fita adesiva da marca 3M de alta aderência. No ensaio,

realizam-se seis linhas equidistantes com o uso de uma lâmina cortante. Posteriormente, é feito a colagem da fita e seu processo de arrancamento em um ângulo próximo a 180°. Desta forma, é possivel obter o grau de material arrancado da superfície e classificá-lo, conforme: 5B com 0% de retirada de material; 4B, menos que 5%; 3B, de 5 a 15%; 2B, de 15 a 35%; 1B, de 35 a 65% e 0 B, maior que 65% (Apêndice 1). A norma fornece imagens comparativas aos resultados obtidos e sua classificação.

4.4.10 CARACTERIZAÇÃO DO VIDRO DO PV

A avaliação da superfície do vidro, foi realizada nesta metodologia por não ser o objeto de estudo da pesquisa e de modo a verificar sua composição e/ou eventual presença de um revestimento antirreflexivo comercial, que viesse a interferir na deposição do nanomaterial ou nos seus testes de desempenho.

A morfologia da superfície do vidro foi caracterizada como lisa com poucos defeitos e homogênea, conforme ilustrado na imagem da FIGURA 12 (a). Os principais elementos constituintes estão dispersos na matriz vítrea com baixo teor de ferro (FIGURA 12 (b)). Na FIGURA 12 (c), estão apresentados o espectro de EDS e a análise semiquantitativa em peso (Wt%) dos elementos.

FIGURA 12. ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MEV-FEG/EDS DA SUPERFÍCIE DE VIDRO PROTETIVO DO PV, SENDO: A) MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE; B) MAPEAMENTO POR EDS; E C) ESPECTRO FORMADO COM INDICAÇÃO DA ANÁLISES SEMIQUANTITATIVAS EM PESO (WT%) DOS ELEMENTOS.



Fonte: o autor (2025)

4.4.11 DESEMPENHO DOS FILMES NANOMÉTRICOS

Substratos de vidro, com e sem os nanofilmes foram analisados em duas situações, de laboratório e campo, sendo colocados *in-situ* na usina solar flutuante instalada no reservatório da UHE Santa Clara (UFF_UHE SANTA CLARA) nas coordenadas 25°39'17.6"S; 51°56'59.6"W, indicado na FIGURA 13 (a) [27], e expostos às condições atmosféricas locais durante 1 ano, para verificar o efeito sazonal das sujidades e do desempenho dos nanofilmes na FIGURA 13 (b).

Para verificar o efeito da sujidade depositada nos substratos, no laboratório e *in-situ* sazonalmente, bem como o desempenho do nanofilme em relação à transmitância da radiação, foram projetadas e desenvolvidas em laboratório duas ferrramentas ou dispositivos de análise, sensoriadas, denominadas de dispositivo de medida de transmitância luminosa (DMTL), conforme mostrado na FIGURA 14 e na FIGURA 15, respectivamente. A primeira foi desenvolvida com mais recursos ferramentais para ficar no laboratório e, a segunda, para ficar no eletrocentro da UFF_UHE Santa Clara.

FIGURA 13 FOTOGRAFIA E GEOLOCALIZAÇÃO DA UFF_UHE SANTA CLARA [27], SENDO: A) RESERVATÓRIO DA USINA HIDRELÉTRICA DE SANTA CLARA NAS COORDENADAS 25°39'17.6"S; 51°56'59.6"W; E B) LOCALIZAÇÃO DE PARTE DOS CORPOS DE PROVA (SETAS) SEM E COM O REVESTIMENTO NANOMÉTRICO SUPERFICIAL.



Fonte: Google Maps, 2022 [62] e o autor (2025)

O dispositivo DMTL de laboratório (FIGURA 14), foi idealizado e desenvolvido, como produto desta pesquisa (porém sem pedido de proteção junto ao I. N. P. I.), na forma de uma câmara com suporte de corpos de prova sem e com nanofilmes para a localização e testes de aderência de sujidades superficiais e, ao mesmo tempo, poder medir a transmitância, em lux, de forma automatizada, sob tais circunstâncias. Esta câmara contêm, a uma altura de 18 cm, paralela ao suporte do corpo de prova, uma fonte luminosa branca de 30 W (6.500 K, branco frio), conforme mostrado na FIGURA 14 – 1; uma fonte de tensão e de corrente elétricas, na

qual foi acoplado um sistema eletrônico de medida da luminosidade, comparativo, tipo Arduino, modelo UNO (FIGURA 14 – 2), que envia os sinais emitidos e capturados, via cabo USB, para uma planilha eletrônica txt, em um notebook conectado; uma ventoinha eletrônica (FIGURA 14 – 3); um suporte para a fixação do corpo de prova em angulação variada, mas, na pesquisa, manteve-se tal como o ângulo dos PVs da UFF_UHE Santa Clara à 25° em relação à superfície da água ou à base; um sensor de luminescência eletrônico Arduino, tipo BH1750 (FIGURA 14 – 4); um local para o posicionamento do corpo de prova (FIGURA 14 – 5); e um local para o posicionamento do usolo pulverizado (FIGURA 14 – 6).

FIGURA 14. DISPOSITIVO DE MEDIDA DA TRANSMITÂNCIA DA LUZ (DMTL), EM LUX, SOBRE OS CORPOS DE PROVA SEM E COM REVESTIMENTO DE NANOFILME, EXPOSTOS À SITUAÇÃO DE ANÁLISE DE MATERIAL PARTICULADO DEPOSITADO EM LABORATÓRIO.



Legenda: DISPOSITIVO DMTL, 1 - fonte de luz branca fria 30 W - 6.500 K;

- 2 fonte de tensão/corrente, elétrica dispositivo Arduino, modelo UNO;
- 3 ventoinha para a aspersão do pó;
- 4 sensor de luminescência BH1750;
- 5 Suporte para a fixação dos corpos de prova, em diferentes
- ângulos; e
- 6 local para o posicionamento do material particulado.

Fonte: o autor (2025)

Procedimento do teste de transmitância. No laboratório, o DMTL serviu para os testes de desempenho dos nanofilmes quanto a aderência de material particulado ou solo pulverizado seco que foi lançado ou aspergido por um tempo padronizado de 1 hora. Na sequência, os corpos de prova foram lavados com água destilada utilizando um borrifador de água, o qual foi mantido a uma altura de 20 cm e método de aspersão/borrifamento padronizado para todas as amostras com 30 ml de água. Depois da aspersão, o corpo de prova foi novamente analisado no DMTL, em seus tempos correspondentes e indicados nas medidas, de 1 h, 4 h, 7

h e 10 h, respectivamente, com leituras de transmitâncias realizadas em linhas sequenciais sobre o corpo de prova, junto ao sensor BH1750, com varreduras também padronizadas e ocorridas nas áreas superior, intermediária e inferior, totalizando 100 varreduras lineares nestas regiões, as quais foram armazenadas automaticamente em uma planilha tipo txt, no notebook. Os dados obtidos foram então manipulados e apresentados na sua forma gráfica, a partir do software Microcal Origin Lab, 2022.

Na FIGURA 15, está ilustrado o equipamento similar DMTL desenvolvido para executar as medidas da transmitância, em lux, comparativas entre os padrões ou referências e os corpos de prova com nanofilmes expostos em campo, por um período sazonal, 12 meses, com análises periódicas trimestrais. A diferença deste equipamento ao anterior está centrada, apenas, que esta ferramenta contém os dispositivos de leitura da transmitância, em lux, dos corpos de prova, sendo dispensados os de análise de desempenho dos corpos de prova iniciais e em laboratório. Com isto, reduziu-se o tamanho e o peso, facilitando no transporte para o eletrocentro da UFF_UHE Santa Clara.

FIGURA 15. DISPOSITIVO DE MEDIDA DA TRANSMITÂNCIA DA LUZ (DMTL), EM LUX, SOBRE OS CORPOS DE PROVA SEM E COM REVESTIMENTO DE NANOFILME, EXPOSTOS IN-SITU NA UFF_UHE SANTA CLARA, PARANÁ.



Fonte: o autor (2025)

4.4.11 DESEMPENHO DO PES SOB UVC

O desempenho dos corpos de prova PES sob UVC, sem e com o nanofilme, foi avaliado de forma comparativa e em função do tempo de exposição, em uma câmara montada

com luz UVC de comprimento de onda de 280 nm em ar atmosférico, sendo montada, conforme ilustrado na FIGURA 16, e a uma distância aproximada de 15 cm.

Cabe ressaltar que o resultado em número de horas de exposição na câmara UVC tem apenas o efeito comparativo entre as amostras PES sem e com o nanofilme, não podendo ser extrapolado ou comparado com as amostras expostas no campo, pela não equivalência ao ambiente natural.

FIGURA 16. CÂMARA DE ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL COMPARATIVO DO PES SEM E COM NANOFILME, SOB LÂMPADA UVC (280 NM).



Fonte: o autor (2025).

5 **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo, estão apresentados os resultados e as discussões resultantes da caracterização das sujidades que se depositam sobre os PVs e suas possíveis origens no entorno da UFF_UHE Santa Clara. Na sequência, tem-se a obtenção dos nanofilmes obtidos por plasma cc pulsado *magnetron sputtering*, após recozimento em atmosfera ambiente e temperatura de 400 °C, e as análises e discussões sobre o desempenho dos nanofilmes em substrato de vidro quanto às sujidades superficiais dos PVs instalados na UFF_UHE Santa Clara [27], com a exposição de amostras em lâminas de vidro.

Adicionalmente, encontram-se apresentados os resultados obtidos na película de PES, em laboratório e campo, todos, analisados quanto as suas eficácias no processo de autolimpeza e propriedades avaliadas

5.1 ANÁLISE DE SUJIDADES PRESENTES NA SUPERFÍCIE E NO ENTORNO DA UFF_UHE SANTA CLARA

Os resultados obtidos nas lâminas expostas na região do entorno da usina e de seu solo, foram obtidos de modo a possibilitar o entendimento dos mecanismos de deposição do material e sua concentração de partículas.

5.1.1 ANÁLISE DAS SUJIDADES DEPOSITADAS NA SUPERFÍCIE DE VIDROS EXPOSTOS EM CAMPO, POR UV-VIS E SEU IMPACTO NA TRANSMITÂNCIA.

Pela disposição da UFF_UHE Santa Clara, instalada acerca de 200 m da margem do reservatório, com nenhum anteparo nas suas proximidades (FIGURA 17), pode-se inferir, por inspeção visual do solo local, do material depositado e por analogia aos trabalhos reportados, que as partículas de poeira foram transportadas pelo vento, sendo provenientes na sua maioria dos serviços de preparo da terra das áreas agrícolas em seu entorno e da suspensão do solo local em manobras mecânicas (veículos automotores e animais silvestres).

Como reportado na literatura supõe-se, adicionalmente, que parte do material transportado pelo vento tenha sido suspenso desta superfície devido a rebotes ou ressuspensão para a superfície da água, a partir do seu impacto ou choque superficial, ou mesmo, pela própria ação do vento e chuvas, a influência do ângulo dos painéis, a presença de orvalho e da não-compactação, entre outros fenômenos [63, 64, 65]. Como mencionado por Ilse et al. [66], para as partículas aderidas, observou-se também a ocorrência de uma cimentação da sujidade, como

dos materiais argilosos e sílica, por ligações químicas. Dessa última forma, somente os procedimentos mais rigorosos, como a limpeza mecânica com água abundante são capazes de removê-las, no entanto, tem-se o risco de causar opacidade superficial ao PV.

FIGURA 17. REGISTRO FOTOGRÁFICO DA UFF_UHE SANTA CLARA ONDE OS CORPOS DE PROVA COM NANOFILMES DE Ti|TiO₂ ESTÃO EXPOSTOS PARA A COLETA E A ANÁLISE PERIÓDICA DAS SUJIDADES DEPOSITADAS.



Fonte: o autor (2025)

Na FIGURA 18 (a), está apresentada a sujidade cimentada na superfície de uma das lâminas de vidro expostas. Na FIGURA 18 (b), está apresentado o gráfico da transmitância da luz por UV-Vis de três pontos da superfície do substrato de vidro, superior, intermediário e inferior. Pelos resultados e cálculos dos percentuais correspondentes de luz transmitida observou-se que na parte superior o depósito de sujidade ocasionou uma perda de transmissão da ordem de 5%, enquanto que, para as regiões intermediárias e inferior, os percentuais foram de, aproximadamente, 10%, durante 1 (um) ano.

Foi observado que nos PVs posicionados em ângulo Θ de 25°, houve a deposição generalizada nas regiões próximas à borda superior, mas que a sujidade tendeu a se acumular com maior magnitude e concentração nas regiões mais inferiores e suas bordas. Efeitos similares de variação de acumulação com o ângulo do PV foi reportado por Hachica et al., 2019 [63]. Na FIGURA 18 (c) observou-se no registro fotográfico uma maior proporção de material acumulado na parte inferior do corpo de prova, o que ocasionou uma redução da transmitância para a luz incidente no local.

Na FIGURA 18 (d – e), identificou-se pelas imagens com a MO que as partículas aderidas foram em maior proporção na camada inferior (FIGURA 18 (d)) do que na superior (FIGURA 18 (e)), respectivamente. Isto ocorreu, possivelmente, pelo efeito de rolagem e

transporte pela água e vento sobre as partículas até suas ancoragens em outros materiais granulados aderidos na superfície inferior, formando *clusters* maiores.

FIGURA 18 IMAGENS GERAIS DOS CORPOS DE PROVA NA UFF_UHE SANTA CLARA, SENDO: A) FOTOGRAFIA DO POSICIONAMENTO DE AMOSTRAS DE VIDRO SOBRE A SUPERFÍCE DOS PVs; B) TRANSMITÂNCIA NA REGIÃO DO UV-Vis COM INDICAÇÃO DA POSIÇÃO DAS ANÁLISES; C) REGISTRO FOTOGRÁFICO DO ACÚMULO DE SUJIDADES NA PARTE INFERIOR DO PV; D) MO DAS SUJIDADES DA PARTE SUPERIOR; E, E) MO DA REGIÃO INFERIOR DO CORPO DE PROVA.



Fonte: o autor (2025)

Como já comentado, a importância desta caracterização, em termos de geração de energia está na obstrução da passagem de luz solar incidente aos módulos fotovoltaicos. Isto, ocasiona perdas que têm relação direta com a forma e o tamanho das partículas, com o ângulo do PV instalado, em que já foi observado perdas de 14,11%, para um ângulo de 25° em relação à superfície [63]; e com a localização, a qual pode atingir 10% em períodos superiores a 7 meses de exposição, com os dejetos de pássaros [68], entre outros.

5.1.2 ANÁLISES MICROGRÁFICAS, POR MEV-FEG, QUÍMICA ELEMENTAR E DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS SUJIDADES:

Na micrografia da FIGURA 19, foi possível visualizar os contaminantes e suas morfologias. As partículas mostraram-se irregulares e possuíam tamanhos variados. As regiões

investigadas das partículas foram as mostradas e destacadas na FIGURA 19 (a, b e c), com as respectivas análises semiquantitativas por EDS apresentadas nas tabelas da figura. Dos resultados, observou-se que as sujidades presentes no corpo do prova foram compostas, em sua maioria, pelos elementos químicos Si, Al e Fe, e por outros elementos em menor concentração como Ca, K, Mg, P, S, Ti e Cl, tendo sido associados aos argilominerais em processo de cimentação no vidro do PV. Resultados semelhantes em composição química elementar foram retratados em plantas de energia solar instaladas em regiões desérticas e em outras localidades, sendo influenciados pela localização, ângulo do painel, origem, tipo da sujidade, condição climática, entre outros [65, 69]. O carbono foi retirado propositalmente do resultado devido à contaminação da amostra pelo uso de uma fita de mesma composição para a sua fixação no porta-amostra e também pela sua menor representatividade no EDS.

FIGURA 19 ANÁLISES MICROGRÁFICAS, POR FEG-SEM, DAS SUJIDADES RETIRADAS DA SUPERFÍCIE DE PVs COM A INDICAÇÃO DE SUA COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR (EDS) NAS TABELAS INSERIDAS A-B-C.

| | a) | | b) | | c) | |
|---------------------------------------|----------|------|----------|------|----------|------|
| | Elemento | Wt % | Elemento | Wt % | Elemento | Wt % |
| 2.0 | 0 | 56,1 | 0 | 39,0 | 0 | 63,2 |
| a) | Si | 27,5 | Si | 23,4 | Si | 13,2 |
| | AI | 10,1 | Fe | 15,2 | AI | 12,9 |
| | Fe | 3,1 | AI | 14,2 | Fe | 5,7 |
| A A A A A A A A A A A A A A A A A A A | Са | 0,7 | к | 5,6 | к | 1,6 |
| | к | 0,7 | Ti | 1,1 | Р | 0,9 |
| | S | 0,6 | Mg | 0,8 | Ti | 0,7 |
| | Р | 0,5 | Mn | 0,4 | S | 0,7 |
| D) | Na | 0,4 | S | 0,2 | Са | 0,6 |
| | Ti | 0,2 | 5. | | Mg | 0,5 |
| 500 μm | | | | | CI | 0,1 |

Fonte: o autor (2025)

As análises de difração de raios X do solo na região de entorno da usina e retiradas da superfície dos PVs estão apresentadas na FIGURA 20. Os difratogramas do solo e das sujidades apresentaram picos relativos às fases minerais quartzo (SiO₂), gibbisita (Al(OH)₃), caulinita (Al₂Si₂O₅(OH₄)), anatásio (TiO₂) e goethita (Fe₃O(OH)), corroborando com os dados da literatura [70, 71]. Esses minerais foram relativos à região de análise e com certeza podem vir a comprometer a eficiência energética da UFF_UHE Santa Clara pelo processo de cimentação ao longo do tempo, em ciclos de umectação e evaporação, pela redução da intensidade luminosa sobre os módulos fotovoltaicos.

Os trabalhos manuais de limpeza das sujidades com saponáceo neutro e escova com cerdas macias realizados sobre os PVs da UFF, em poucos meses de operação da usina, já

mostraram dificuldades na remoção das sujidades presentes. E, isto, denota que para manutenções mais espassadas têm-se o risco da cimentação do material sobre o vidro do PV.





Fonte: o autor, (2025)

5.1.3 EFEITO SAZONAL DAS SUJIDADES

Com o objetivo de compreender a sazonalidade e o efeito da sujidade local sobre os PVs, foram efetuadas retiradas periódicas dos corpos de prova expostos na UFF_UHE Santa Clara e analisadas quanto à intensidade luminosa transmitida, em lx, na ferramenta DMTL (FIGURA 14).

Na FIGURA 21, foi apresentado o resultado para o corpo de prova limpo (lâmina de vidro – padrão) e isento de sujidades e para as restantes que foram expostas por um período de 12 meses sobre os PVs, em intervalos bimestrais até o 8º mês e, depois, de 4 meses.

Para descontar a interferência óptica do vidro foi realizada a análise comparativa ao corpo de prova referência, tendo como resultado uma intensidade luminosa transmitida máxima, geral, de (19.402 ± 68) lx. As amostras retiradas da UFF_UHE Santa Clara foram avaliadas em três partes, sendo a superior, a intermediária e a inferior do corpo de prova, seguindo os mesmos procedimentos padrões para todas as amostras e para a referência. Pelas medidas realizadas determinou-se uma redução média percentual de 1,6% da intensidade

luminosa na parte superior; 2,1% na intermediária; e de 5,9% na inferior, para as amostras expostas por dois meses.

Para as amostras expostas por quatro meses os resultados foram respectivamente: superior, 4,9%; intermediária, de 5,6%; e inferior, de 8,1%. Os valores foram crescentes ao longo do ano, apresentando aos 12 meses, uma intensidade luminosa inferior, da ordem de 6%; intermediária de14,3%; e inferior de 47,6%. Um fato que tem que ser destacado é que o corpo de prova não possuía um anteparo inferior para reter o material no local, mesmo para um provável escorrimento da água. Desta forma, com os resultados apresentados a cimentação do material depositado na superfície do PV tendeu a ficar incrustado e formar mais *clusters* na sua parte inferior.

FIGURA 21. RESULTADOS DE INTENSIDADE LUMINOSA TRANSMITIDA PELO CORPO DE PROVA, EM LX, MEDIDOS PELO TEMPO DE EXPOSIÇÃO, EM CAMPO E EM CORPOS DE PROVA DE VIDRO SEM REVESTIMENTO; E EM DIFERENTES PONTOS DE CIMENTAÇÃO NAS ÁREAS SUPERIOR, INTERMEDIÁRIA E INFERIOR.



Pelas micrografías obtidas por MO e mostradas na FIGURA 22, a dispersão verificada nos valores apresentados na FIGURA 21, foram equivalentes, já que os aglomerados de partículas foram mais pronunciados na região inferior do corpo de prova, como mostrado na FIGURA 22 (a e b), para as amostras retiradas aos 2 e 12 meses, respectivamente, nas partes superior, meio e inferior. Observou-se, no geral, a formação de aglomerados maiores de materiais particulados ao longo do tempo, principalmente, na região inferior do corpo de prova, talvez, pelo efeito de sua "rolagem" pelo ângulo de fixação do PV e escoramento em outras partículas já existentes, como observado para as amostras expostas por um ano na FIGURA 22

(b). Neste caso, houve uma maior aglomeração de sujidades cimentadas e um aumento do sombreamento na parte inferior, conforme determinado nos resultados da medida da intensidade luminosa da FIGURA 21. A dispersão associada à análise (barra do desvio padrão da medida) foi atribuída aos diversos aglomerados de partículas que foram heterogêneos e esporádicos, sendo alguns superiores a 400 μm, como ilustrado na FIGURA 23.

FIGURA 22. IMAGENS PARCIAIS DA EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE CIMENTAÇÃO DE SUJIDADES NA SUPERFÍCIE DOS CORPOS DE PROVA EXPOSTOS NA UFF_UHE SANTA CLARA, POR MO, SENDO: A) PRIMEIRA RETIRADA, AOS 2 MESES; B) AOS 12 MESES; E C) SUJIDADES INCRUSTADAS MOSTRADAS EM MENOR MAGNIFICAÇÃO DA REGIÃO INFERIOR DA AMOSTRAS DE 12 MESES.



Fonte: o autor, (2025)

FIGURA 23. IMAGEM, POR MO DE REGIÃO DE UM DOS CORPOS DE PROVA ANALISADOS, CONTENDO AGLOMERADO DE PARTÍCULAS COM DIMENSÕES SUPERIORES A 400 μM.



Fonte: o autor, (2025)

Os resultados observados nos testes sobre os corpos de prova também corroboraram com a análise visual das partículas depositadas sobre os PVs instalados na UFF_UHE Santa Clara, como pode ser observado na imagem da FIGURA 24, com uma maior concentração na

sua parte inferior, seja pelo efeito do vento, do ângulo de fixação do PV, do tempo de exposição (cerca de 6 meses), efeito de rolagem e ancoramento, suas distribuições granulométricas, suas morfologias, ou maior e menor retenção de umidade. De qualquer maneira, pelo serviço de manutenção de limpeza efetuado e que pode ser observado na imagem, enfatiza-se a necessidade de técnicas efetivas que minimizem seus impactos na geração de energia, objeto desta pesquisa e cujos resultados começam a ser discutidos no próximo item.

FIGURA 24. IMAGEM DE PV INSTALADO NA UFF_UHE SANTA CLARA, COM VISTAS SUPERIOR À INFERIOR, DESTACANDO O MAIOR ACÚMULO DE SUJIDADE NA PARTE INFERIOR E A SUA DIFERENÇA QUANDO LIMPO.



Fonte: o autor, (2025)

5.2 OS NANOFILMES EM LÂMINAS DE VIDRO - LABORATÓRIO

Em uma primeira abordagem, procurou-se identificar o efeito do tempo de deposição da nanocamada de titânio e seus óxidos, a qual foi efetuado até 300 s. Os resultados analíticos desta deposição diferenciada e, mesmo, o desempenho do revestimento otimizado quanto à autolimpeza ao longo do tempo, foram comparativamente avaliados, nos subitens apresentados na sequência.

5.2.1 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS NANOFILMES PELA TÉCNICA DE UV-VIS:

Os nanofilmes foram testados quanto as suas características de transmitância da radiação incidente, uma vez que esse foi considerado um dado importante para a sua aplicação em sistemas fotovoltaicos, cuja produção energética é totalmente dependente desta característica, por contribuir na redução da intensidade luminosa incidente, agindo como um anteparo para a luz.

A partir das investigações sobre os nanofilmes de titânio e seus óxidos em função da espessura, tipo e as temperaturas de obtenção e de seu recozimento reportadas na literatura [52-

55], as amostras produzidas no plasma, de 10 a 300 s, foram avaliadas no sentido de averiguar, principalmente: i) suas influências nas características ópticas, de modo a se evitar a opacidade do filme à transmitância da luz incidente; ii) mecânicas, para se verificar o efeito da espessura na aderência ao substrato; iii) elétricas, evitando-se causar condução elétrica no PV e mantendo-se a sua característica dielétrica; e iv) morfológicas, para diminuir a relexão da luz nas nanopartículas.

Assim, conforme pode ser observado no gráfico de UV-Vis apresentado na FIGURA 25 (a), o aumento do tempo de exposição/deposição do nanofilme no plasma causou interferência na propriedade óptica do corpo de prova pelo aumento da espessura do nanofilme formado, entre os tempos de deposição de 10 s e 300 s, respectivamente, com perda de transmitância de até 80%, neste último tempo medido.

Já, com o tratamento térmico de recozimento dos nanofilmes nas amostras a 400 °C, foram obtidos resultados mais satisfatórios em termos de transmitância da luz UV-Vis, cujos percentuais máximos de redução ficaram próximos de 10% (aos 300 s), como ilustrado pela FIGURA 25 (b). As imagens da opacidade evolutiva dos corpos de prova e em função do tempo de deposição do nanofilme nas amostras recozidas, estão apresentadas na FIGURA 25 (c), o que corroboram com as transmitâncias medidas.

Desse resultado, se supôs haver um processo de cristalização e homogeneização do nanofilme de Ti e seus óxidos, partindo de um filme totalmente amorfo e mais reativo em tempos menores para uma nanocamada mais cristalizada, chegando a uma superfície metálica espelhada. Segundo a investigação realizada por Jana et al. 2022 [54], as temperaturas de obtenção e de recozimento dos filmes produzidos por plasma causaram influência na refletividade da luz, pela maior densificação ao longo do tempo, menor rugosidade, na sua estrutura, que estava inicialmente amorfa, passando a uma cristalização com a temperatura, principalmente à 500 °C, como já comentado.

Nesta pesquisa, temperaturas de recozimento à 400 °C e à 500 °C, foram realizadas sobre os nanofilmes depositados, não sendo constatadas variações significativas entre si e, por isso, o procedimento foi normalizado e concluído sob recozimento a 400 °C.

FIGURA 25 RESULTADO ANALÍTICO UV-Vis DOS NANOFILMES EM LÂMINAS DE VIDRO, SENDO: A) ANTES E DEPOIS DA DEPOSIÇÃO; (B) IMAGEM FOTOGRÁFICA DOS FILMES EM UM ANTEPARO; E, C) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO EM TEMPERATURA DE 400 °C.



Fonte: o autor, (2025)

5.2.2 ANÁLISE DE MOLHABILIDADE DOS NANOFILMES PELO MÉTODO DA GOTA SÉSSIL

Como reportado na literatura [72-73], diversos fatores podem influênciar na formação do ângulo de contato da gota, tais como a rugosidade de superfície, defeitos, energia de superfície, tipo de líquido utilizado, forma de realizar o experimento, entre outras variáveis.

No gráfico mostrado na FIGURA 26, as amostras obtidas sob diferentes tempos de exposição tiveram ângulos de molhabilidade também diferenciados. Assim, tal como a amostra padrão (O), os nanofilmes produzidos nos tempos de exposição entre 10 e 300 s, tiveram um ângulo de contato com caráter hidrofílico, sendo pouco diferenciados entre si, mas, podendo-se considerar para as amostras produzidas entre 10 s e 50 s, uma tendência à serem superhidrofílicos. Observou-se no experimento uma certa dificuldade na aferição do ângulo medido devido aos baixos valores observados no sistema goniométrico.

FIGURA 26. GRÁFICO DE MOLHABILIDADE DOS NANOFILMES DE TITÂNIO E SEUS ÓXIDOS, TRATADOS TERMICAMENTE.



5.2.3 ANÁLISE MICROGRÁFICA FEG-SEM/EDS DOS NANOFILMES

Na FIGURA 27, estão mostradas as micrografias e as análises químicas elementares semiquantitativas obtidas para os nanofilmes depositados sobre os corpos de prova ou substratos de vidro. Os nanofilmes apresentaram uma morfologia lisa com poucos defeitos acompanhando as irregularidades superficiais do substrato. No entanto, aos 10 s de deposição foi observado em um dos corpos de prova, estruturas morfológicas semelhantes a de flores, como mostrado na FIGURA 28, a qual é uma condição típica para nanofilmes de titânio [74], mesmo em processos de tratamentos térmicos posteriores [48].

Foi observado, também, que os nanofilmes de 120 s apresentaram defeitos superficiais como trincas e estruturas circulares, as quais foram relacionadas a possíveis tensões mecânicas geradas ou defeitos de superfície do substrato, como também reportado na literatura [75].

Em termos de caracterização química elementar semiquantitativa das amostras, observou-se que somente a partir de 60 s foi possível acompanhar a evolução da quantidade de Ti nos nanofilmes, enquanto que, em tempos inferiores, os teores medidos, entre 0,1 e 0,5%, em peso, estiveram no limite de detecção da técnica do equipamento de EDS [76].



FIGURA 27. IMAGENS, POR MEV - FEG/EDS DA MORFOLOGIA E DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DA SUPERFÍCIE DOS NANOFILMES DEPOSITADOS.

Fonte: o autor, (2025)

FIGURA 28. MICROGRAFIA, POR FEG-SEM, DA SUPERFÍCIE DO VIDRO COM O NANOFILME DE TITÂNIO RECOZIDO COM INDICAÇÃO DE ALGUNS DEFEITOS SUPERFICIAIS, POR CONTRAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO.



-Fonte: o autor, (2025)

Para a medida da espessura média dos nanofilmes foram necessários tempos de deposição entre 1800 s e 3600 s, nas mesmas condições de tensão, corrente, distância do alvo e ciclo de trabalho. Na micrografia, por MEV-FEG, em modo retroespalhado (BSE) da seção transversal da amostra foi possível visualizar o nanofilme e suas espessuras que ficaram

respectivamente em 371 nm (FIGURA 29 (a)) e 595 nm (FIGURA 29 (b)). Assim, foi possível identificar que a taxa de deposição média foi de, aproximadamente, $(0,186 \pm 0,029)$ nm/s. Essa variação pode estar relacionada a erros de paralaxe (desvios ópticos) no processo de análise e/ou condições adversas de deposição como o aquecimento do alvo, efeitos de dispersão e ou outro fenômenos relacionados ao plasma [23, 77]. No entanto, o procedimento adotado deu uma probabilidade de obtenção da espessura média da camada depositada para tempos inferiores, por interpolação. Ou seja, para o nanofilme de 10 s, foi considerada uma espessura média próxima de $(1,9 \pm 0,03)$ nm e para o de 300 s, próxima de $(55,00 \pm 0,03)$ nm/s.

FIGURA 29. MICROGRAFIA, POR MEV-FEG DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS NANOFILMES DEPOSITADOS COM TEMPOS DE 1800 (A) E 3600 S (B).



Fonte: o autor, (2025)

O tempo de exposição ao plasma possibilita o crescimento dos nanofilmes em etapas: i) como pelo processo de um único átomo chegar à superfície e migrar para regiões de alta energia de superfície; ii) um dupleto com a chegada de outro átomo; iii) a formação de ilhas e crescimento com posterior formação de suas coalescências; e, iv) a formação de um filme contínuo e seu crescimento em volume e, segundo Bogaerts et al. [19], esse crescimento está diretamente ligado ao tempo de exposição ao plasma e ao *magnetron*.

5.2.4 ADERÊNCIA DO NANOFILME AO SUBSTRATO

Os resultados obtidos em nanofilmes de 300 s (FIGURA 30 (a) e (b)), sem tratamento térmico de recozimento e comparados com as imagens de referência da norma ASTM D3559-09, 2010 [61] puderam ser classificados como 5B, ou seja, sem arrancamento visível, como ilustrado pelas imagens. Isso implica que após a deposição sem o tratamento térmico os filmes

apresentaram aderência ao substrato de vidro. Já, para os nanofilmes de 40 s e tratados termicamente não foi possivel realizar o ensaio devido a sua transparência (FIGURA 30 (c) e (d)), ficando evidenciado, apenas, os riscos realizados em sua superfície. De qualquer forma, baseado na literatura, se tem que normalmente o processo de tratamento térmico melhora a aderência de filmes finos permitindo a difusão de átomos do material para o substrato e alterando as suas características morfológicas [78, 79].

FIGURA 30. IMAGENS MO DOS NANOFILMES, DE 300 s, SENDO: A) SEM TRATAMENTO TÉRMICO E ANTES DO ARRANCAMENTO; B) APÓS ENSAIO DE ARRANCAMENTO; E DO NANOFILME DE 40 s, EM C) APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO E ANTES DO ARRANCAMENTO; E D) APÓS O ENSAIO.



Fonte: O autor, 2025

5.2.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO NANOFILME

Na FIGURA 31, estão apresentados os difratogramas de raios X das fases químicas do nanofilmes obtido por 10 s, após recozimento, e dos padrões de referência do JCPDS, para o rutilo_00-21-1276 (R), anatásio_00-21-1272, e Ti_00-005-0682 (A), sendo que seus resultados corroboraram com os publicados [55, 80, 81, 82]. Observou-se, a partir da análise com os padrões de referência, haver misturas das fases do metal (Ti) e dos seus óxidos Ti|TiO₂ (anatásio - a, rutilo - r) e de possíveis fases químicas do substrato, as quais não foram identificadas.
FIGURA 31. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO NANOFILME FORMADO Ti|TiO₂ (A, R) E DOS PADRÕES DE REFERÊNCIA, APÓS RECOZIMENTO.



Fonte: o autor, (2025)

5.2.7 EFEITO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO DO NANOFILME NA TRANSMITÂNCIA DA LUZ VISÍVEL

No gráfico da FIGURA 32, estão apresentados os resultados da intensidade luminosa transmitida, em lx, obtidos pelo dispositivo especialmente construído DMTL, pelos corpos de prova com o nanofilme Ti|TiO₂ (a, r), produzidos sob diferentes tempos de deposição no interior do reator e sob recozimento. Tal como mostrado na análise realizada sob UV-Vis, com a luz branca também foi constatada uma dependência da transmitância com o tempo de deposição ou espessura do nanofilme gerado, principalmente, a partir de 180 s, no qual foi observado um filme com características mais opacas superficiais (imagens apresentadas na figura). Desta forma, os filmes até 120 s apresentaram condições ópticas de transparência para a aplicação em lâminas de vidro de (97,87 \pm 0,23) % ou uma perda média percentual da transmitância até (2,13 \pm 0,23) %.

FIGURA 32. RESULTADOS PERCENTUAIS DA INTENSIDADE LUMINOSA TRANSMITIDA (%) PELAS AMOSTRAS DE NANOFILMES DE Ti|TiO₂ (A, R), PRODUZIDOS ENTRE 10 S E 300 S, E TRATADOS TERMICAMENTE À 400 °C/ 1 H.



Para a continuidade da pesquisa, dentre todos os nanofilmes de Ti $|TiO_2$ (a, r) obtidos e recozimento em temperaturas de 400 °C/ 1 h, foi selecionado o nanofilme de 10 s, em virtude do seu desempenho, de um menor custo de produção, tempo para a sua obtenção e, mesmo, de perda de intensidade luminosa transmitida máxima da ordem de 2,0%.

5.2.8 IRRAS DO NANOFILME Ti|TiO2 (ANATÁSIO, RUTILO) DE 10 s

Na FIGURA 33, está apresentado o espectro IRRAS da amostra de nanofilme de $Ti|TiO_2$ (a, r), de 10 s, recozido. Chougala, et al. 2017 [83] analisaram nanopartículas de TiO_2 por IRRAS, caracterizando uma banda superior a 483 cm⁻¹, e em 1.623,50, cm⁻¹, como relativas às deformações em modo de flexão e de vibração no estiramento, indicando uma possível adsorção de água na superfície do óxido na última banda caracterizada. Bandas de vibração de estiramento das moléculas O-Ti-O, Ti-O-Ti, Ti-O-Si, Si-Ox, também foram observadas, por Fleaca et al., 2015 [82], em números de onda correspondentes a, aproximadamente, 500 cm⁻¹, devido à sua estrutura possivelmente amorfa; entre 940 cm⁻¹ e 1227 cm⁻¹, nas interações Ti-O-Si, Si-O_x e Si-O-Si; e de 1400 a 1420 cm⁻¹, às vibrações sob estiramento da Ti-O-Ti. Pelas possíveis interações Ti-O-Si, pode-se atribuir uma possível ligação química entre o nanofilme e o corpo de prova de vidro, como indicado por Fleaca et al., 2015 [82].

FIGURA 33. ESPECTRO IRRAS DO CORPO DE PROVA DE NANOFILME Ti|TiO₂ (A, R), EM 10 s DE DEPOSIÇÃO E RECOZIDO A 400 °C, SOBRE UM SUBSTRATO DE VIDRO.



Fonte: o autor, (2025)

5.2.9 ANÁLISE DMTL EM LABORATÓRIO

Entre a FIGURA 34 e a FIGURA 37, estão apresentados os resultados da transmitância, em lux, comparativos, dos corpos de prova de vidro sem e com o nanofilme $Ti|TiO_2$ (a, r) de 10 s.

No primeiro teste, no qual as amostras foram expostas por 1 h aos procedimentos de aspersão, lavagem e secagem de pó, os valores em transmitância (lux) entre a referência e o nanofilme foram de $(82,7 \pm 19,7)$ % e de $(94,2 \pm 1,5)$ %, respectivamente, apresentando uma diferença em transmitância superior do nanofilme de $(11,4 \pm 1,5)$ %.

Em 4 h de teste de aspersão, os resultados obtidos foram, para a amostra referência, de $(63,5 \pm 26,7)$ % e para, com o nanofilme, de $(83,2 \pm 13,1)$ %, com uma diferença positiva de $(19,7 \pm 13,1)$ %.

Com 7 h de aspersão, os percentuais da amostra padrão foram de $(30,5 \pm 16,9)$ %, e de $(49,4 \pm 15,4)$ % para o nanofilme. A diferença entre ambas as medidas foi de $(18,8 \pm 15,4)$ %.

Nas 10 h de teste, observou-se um percentual da transmitância na amostra padrão, de $(25,7 \pm 12,3)$ %, e na amostra com nanofilme, de $(43,6 \pm 10,1)$ %, com uma diferença positiva de $(17,9 \pm 10,1)$ %.

Com estes resultados, atribuiu-se ao nanofilme de Ti $|TiO_2$ (a, r), uma propriedade de autolimpeza em relação à amostra padrão, melhorando, em média a transmitância sob sujidades constantes em (16,9 ± 10,0) %.

É interessante observar que nestas condições de teste, controladas e em laboratório, as perdas em transmitância ocasionadas pelo vidro exposto e sem nanofilme poderiam chegar a, em média, $(49,6 \pm 18,9)$ % anuais, contra, $(32,4 \pm 10,0)$ % para um PV com nanofilme de 10 s.

Percentuais não muito distantes destes de até 25%, foram reportados [9], o que valida o método proposto de inspeção do efeito da sujidade sobre as superfícies vítreas.

FIGURA 34. RESULTADOS QUALITATIVOS DO DESEMPENHO DOS CORPOS DE PROVA REFERÊNCIA E DE NANOFILME, AMBOS COM SUJIDADES ADERIDAS EM METODOLOGIA PADRONIZADA EM LABORATÓRIO, COM A FERRAMENTA DMTL, DEPOIS DA ASPERSÃO, LAVAGEM E SECAGEM DO MATERIAL SÓLIDO DEPOSITADO, POR 1 h. DESTAQUES DAS AMOSTRAS COM REGISTRO FOTOGRÁFICO.



Número de medidas

Fonte: o autor, (2025)

FIGURA 35. RESULTADOS QUALITATIVOS DO DESEMPENHO DOS CORPOS DE PROVA PADRÃO E DE NANOFILME DE 10 s, AMBOS COM SUJIDADES ADERIDAS EM METODOLOGIA PADRONIZADA EM LABORATÓRIO, COM A FERRAMENTA DMTL, DEPOIS DA ASPERSÃO, LAVAGEM E SECAGEM DO MATERIAL SÓLIDO DEPOSITADO, POR 4 h. DESTAQUES DAS AMOSTRAS COM REGISTRO FOTOGRÁFICO.



Número de medidas

Fonte: o autor, (2025)

FIGURA 36. RESULTADOS QUALITATIVOS DO DESEMPENHO DOS CORPOS DE PROVA PADRÃO E DE NANOFILME DE 10 s, AMBOS COM SUJIDADES ADERIDAS EM METODOLOGIA PADRONIZADA EM LABORATÓRIO, COM A FERRAMENTA DMTL, DEPOIS DA ASPERSÃO, LAVAGEM E SECAGEM DO MATERIAL SÓLIDO DEPOSITADO, POR 7 h. DESTAQUES DAS AMOSTRAS COM REGISTRO FOTOGRÁFICO.



Número de medidas

Fonte: o autor, (2025)

FIGURA 37. RESULTADOS QUALITATIVOS DO DESEMPENHO DOS CORPOS DE PROVA PADRÃO E DE NANOFILME DE 10 s, AMBOS COM SUJIDADES ADERIDAS EM METODOLOGIA PADRONIZADA EM LABORATÓRIO, COM A FERRAMENTA DMTL, DEPOIS DA ASPERSÃO, LAVAGEM E SECAGEM DO MATERIAL SÓLIDO DEPOSITADO, POR 10 h. DESTAQUES DAS AMOSTRAS COM REGISTRO FOTOGRÁFICO.



Número de medidas

Fonte: o autor, (2025)

5.2.10 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS DO OBJETO DAS ANÁLISES – SUJIDADES, E DOS NANOFILMES OBTIDOS

Nesta primeira etapa de resultados, quanto às sujidades presentes na UFF_UHE Santa Clara, foi proposto e realizado um método de suas coletas que representassem as suas deposições ao longo do tempo, por meio de corpos de prova de vidro plano, colocados sobre os PVs nas posições superior, intermediária e inferior, já que o ângulo de suas fixações foi de 25° em relação à superfície da água. Com isto, pode-se determinar que as aderências das sujidades nas superfícies vítreas, foram evolutivas ao longo do tempo, se concentrando mais na parte inferior do PV e do corpo de prova (com registros fotográficos), mesmo sem ter bordas para a sua acumulação. *Clusters* de poeiras foram sendo formados e crescidos à medida do tempo de exposição, sendo causados possivelmente pela rolagem de material particulado e seus transportes pela água, orvalho e ventos, se fixando em partículas já aderidas na superfície inferior.

Pela análise geral, pode-se constatar que na UFF_UHE Santa Clara o material depositado foi similar ao das partículas de pó do solo local, além de dejetos de pássaros, sendo carreadas pelo vento e tendo como fases químicas principais, determinadas pela difratometria de raios X, a caulinita e minerais de sílica, o quartzo, a gibbisita e a goethita, que são minerais típicos encontrados no solo [84].

Quanto aos parâmetros utilizados no reator de plasma, pode-se constatar a formação de nanofilmes de Ti|TiO₂ (a, r) com espessuras crescentes entre 10 s e 300 s de deposição, tendo uma espessura média de deposição de, aproximadamente, $(0,186 \pm 0,029)$ nm/s. Pela MO e UV-Vis, observou-se que quanto maior foi a espessura do nanofilme formado, menor a sua transmitância à luz, tendo sido considerado como limite para esta pesquisa, o tempo de 30 s, por apresentar perdas de até 20%, sem o recozimento do nanofilme, o qual eliminou provavelmente as heterogeneidades formadas e, máximo, perto de 2%, quando recozidos.

Quanto à molhabilidade, propriedade essencial para o objetivo de autolimpeza, os nanofilmes formados e recozidos foram hidrofílicos nas suas superfícies, atendendo com este parâmetro as características ideais propostas.

A partir da análise de desempenho dos nanofilmes formados até 300 s, com taxa de deposição de $(0,186 \pm 0,029)$ nm/s, foi selecionado o nanofilme Ti|TiO₂ (a, r) obtido em 10 s, tendo-se como valor base uma espessura média calculada próxima de 2 nm.

5.3 OS NANOFILMES EM ESTUDOS DE CAMPO

Ao longo de 12 meses de exposição em campo, os corpos de prova contendo os nanofilmes de Ti $|TiO_2(a, r)$ obtidos por 10 s e recozidos a 400 °C (espessura média em torno de (2,00 ± 0,03) nm), foram avaliados por registro fotográfico, IRRAS, FEG-SEM e transmitância de luz branca incidente no equipamento DMTL de campo.

5.3.1 TRANSMITÂNCIA DA LUZ BRANCA, APÓS EXPOSIÇÃO EM CAMPO

Os resultados comparativos de incrustação da sujidade nas amostras com nanofilme de Ti|TiO₂ (a, r), verificada por MO, comparativamente à referência, ao longo de um ano de exposição na UFF_UHE Santa Clara, mostraram que a sujidade superficial teve uma menor incrustação, ou melhor processo de autolimpeza, do que na referência, em todas as épocas do ano. Tais efeitos podem ser visualizados pela apresentação gráfica dos resultados da transmitância média, registro fotográfico dos materiais particulados e de seus desvios padrões entre a FIGURA 38 e a FIGURA 44, para ambas as composições.

No 12º mês de análise, foi também identificada uma maior quantidade de sujidades e de distribuições granulométricas visuais na amostra referência, como ilustrado na FIGURA 41 e na FIGURA 42.

No geral, pode-se atribuir ao nanofilme Ti|TiO₂ (a, r) formado a propriedade de autolimpeza, causando, em média, menores dispersões estatísticas e uma superfície homogeneamente mais limpa. No entanto, tem que se destacar que foram observadas imagens ao longo do ano com *clusters* de sujidades em partes dos corpos de prova analisados, o que aumentou, com isto, o desvio padrão medido. Tal observação, apesar de geral, foi mais visualizada nos corpos de prova de referência.

Pelas análises estatísticas nos percentuais das transmitâncias medidas, os resultados indicaram:

- i) para os primeiros 3 meses de exposição, um percentual em transmitância entre a referência e o nanofilme Ti|TiO₂ (a, r), de $(87,8 \pm 9,6)\%$ e de $(93,0 \pm 3,3)\%$, respectivamente, com ganho de energia média de $(5,2 \pm 4,5)\%$, para o nanofilme;
- ii) para os 6 meses de exposição, um percentual em transmitância entre a referência e o corpo de prova com nanofilme Ti $|TiO_2(a, r)$, de $(84,8 \pm 3,7)\%$ e

de (89,8 \pm 4,2)%, respectivamente, com ganho de energia média de (5,0 \pm 0,4)%;

- iii) para os 9 meses de exposição, foi observado o menor percentual de diferença entre ambos, em transmitância entre a referência e o corpo de prova com nanofilme Ti|TiO₂ (a, r), de (89,8 \pm 2,8) % e de (90,1 \pm 2,0) %, respectivamente, com ganho de energia média de (0,2 \pm 0,6) %;
- iv) e, para os 12 meses de exposição, foi observado o percentual de diferença entre ambos, em transmitância entre a referência e o corpo de prova com nanofilme Ti|TiO₂ (a, r), de (79,1 \pm 20,1) % e de (93,5 \pm 2,4) %, respectivamente, com ganho de energia média de (14,3 \pm 2,4) %, com o revestimento de nanofilme de 10 s. Neste caso, constatou-se um processo de autolimpeza do nanofilme, diminuindo a dispersão observada nos corpos de prova padrão.

A importância dos resultados apresentados para a tecnologia de PVs e para a UFF_UHE Santa Clara, com potência instalada de 100,74 kWp, que gerou em média 405 MWh [27], desde seu início de operação, está no ganho em rendimento, da ordem de 14,3%. Ou seja, pelo uso do nanofilme para esta UFF, objeto de estudo, que pode ser considerada de pequeno porte, poderia ter sido evitada a perda de 57 MWh/ano, a qual é equivalente a alimentação de energia de cerca de 23 casas, em território brasileiro, de consumo energético médio de 2,5 MWh/ano [85]. Adicionalmente, com os nanofilmes aplicados se pode estender mais o prazo para a limpeza dos PVs, reduzindo-se a mão de obra e os produtos para a sua limpeza (sabões), que sempre impactam negativamente o meio ambiente, ou a superfície aquática neste objeto de estudo, mesmo utilizando produtos de maior sustentabilidade.

FIGURA 38. GRÁFICO DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA OBTIDA E O RESPECTIVO DESVIO PADRÃO (BARRAS), EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE MEDIDAS REALIZADAS EM TRÊS POSIÇÕES DOS CORPOS DE PROVA, SUPERIOR, MEIO E INFERIOR, APÓS SUAS EXPOSIÇÕES POR 3 MESES EM CAMPO, SENDO DESTACADOS: A REFERÊNCIA; E COM NANOFILME DE Ti|TiO₂ (A, R). REGISTROS FOTOGRÁFICOS – MO, RELACIONADOS ÀS SUJIDADES ENCONTRADAS EM AMBAS AS AMOSTRAS.



Número de medidas

FIGURA 39. GRÁFICO DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA OBTIDA E O RESPECTIVO DESVIO PADRÃO (BARRAS), EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE MEDIDAS REALIZADAS EM TRÊS POSIÇÕES DOS CORPOS DE PROVA, SUPERIOR, MEIO E INFERIOR, APÓS SUAS EXPOSIÇÕES POR 6 MESES EM CAMPO, SENDO DESTACADOS: A REFERÊNCIA; E COM NANOFILME NANOFILME DE TI|TiO₂ (A, R). REGISTROS FOTOGRÁFICOS – MO, RELACIONADOS ÀS SUJIDADES ENCONTRADAS EM AMBAS AS AMOSTRAS.



Número de medidas

Fonte: o autor, (2025)

Fonte: o autor, (2025)

FIGURA 40. GRÁFICO DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA OBTIDA E O RESPECTIVO DESVIO PADRÃO (BARRAS), EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE MEDIDAS REALIZADAS EM TRÊS POSIÇÕES DOS CORPOS DE PROVA, SUPERIOR, MEIO E INFERIOR, APÓS SUAS EXPOSIÇÕES POR 9 MESES EM CAMPO, SENDO DESTACADOS: A REFERÊNCIA; E COM NANOFILME NANOFILME DE TI|TiO₂ (A, R). REGISTROS FOTOGRÁFICOS – MO, RELACIONADOS ÀS SUJIDADES ENCONTRADAS EM AMBAS AS AMOSTRAS.



Número de medidas

FIGURA 41. GRÁFICO DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA OBTIDA E O RESPECTIVO DESVIO PADRÃO (BARRAS), EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE MEDIDAS REALIZADAS EM TRÊS POSIÇÕES DOS CORPOS DE PROVA, SUPERIOR, MEIO E INFERIOR, APÓS SUAS EXPOSIÇÕES POR 12 MESES EM CAMPO, SENDO DESTACADOS: A REFERÊNCIA; E COM NANOFILME DE Ti|TiO₂ (A, R).



Número de medidas

Fonte: o autor, (2025)

Fonte: o autor, (2025)

FIGURA 42. IMAGENS SUPERFICIAIS MO DA SUJIDADE DOS CORPOS DE PROVA: A) REFERÊNCIA; E B) COM NANOFILME DE Ti|TiO₂ (A, R). AMBOS EXPOSTOS POR 12 MESES NA UFF_UHE SANTA CLARA.



Fonte: o autor, (2025)

5.3.2 IRRAS DO NANOFILME Ti|TiO₂ (A, R), EXPOSTO 12 MESES NA UFF_UHE SANTA CLARA

Pelos resultados apresentados em amostras de corpos de prova dos nanofilmes de $Ti|TiO_2$ (a, r), expostos por até um ano na UFF_UHE Santa Clara, observou-se pela técnica IRRAS um espectro da sujidade similar ao do mineral caulinita (camadas de silicatos 1:1 – caulinita/haloisita) mostrado por Margenot et al., (2017) [84], os quais aplicaram a espectroscopia difusa FTIR na análise de solos e em padrões típicos de minerais. A caulinita encontrada também foi identificada pela análise dos difratogramas de raios X, conforme ilustrado na FIGURA 20. Por ser uma técnica complementar, outras fases químicas presentes não foram prontamente identificadas como pelas técnicas já apresentadas, como a difração de raios X e a microssonda analítica de raios X, tipo EDS.

FIGURA 43. ESPECTRO IRRAS DAS SUJIDADES ENCONTRADAS EM CORPO DE PROVA COM NANOFILME DE DE Ti|TiO₂ (A, R), EXPOSTO NA UFF_UHE SANTA CLARA POR 12 MESES.



Fonte: o autor, (2025)

5.4 CARACTERIZAÇÃO DA PELÍCULA PES

Como comentado anteriormente, nesta investigação sobre a aplicação de nanofilmes em películas poliméricas se teve como premissa investigar, paralelamente, o seu uso em PVs que já se encontram fabricados e instalados.

5.4.1 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Na FIGURA 44, foram apresentados os resultados dos materiais poliméricos à base de PES, caracterizados pela espectroscopia RAMAN. Pelo espectro mostrado, foi identificada uma região entre 500 e 1000 cm⁻¹, as quais corresponderam às vibrações do grupo CH em anéis aromáticos e cujas frequências mais intensas entre 1620 cm⁻¹ e 1730 cm⁻¹ foram relacionadas respectivamente às ligações (C=C) e (C=O), como reportado na literatura [86].

FIGURA 44 GRÁFICO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS PELÍCULAS POLIMÉRICAS PES UTILIZADAS COMO SUBSTRATO.



5.4.2 MOLHABILIDADE

Os polímeros, em geral, apresentam superficies funcionais preferencialmente com caracterisiticas hidrofóbicas devido a sua baixa energia de superficie, porém, com adições minerais e inorgânicas, ou mesmo orgânicas, em seus *bulks*, essa propriedade pode ser alterada, devido à mudança nas características morfológicas, sendo dependente do produto adicionado, da concentração e de processos térmicos utilizados [87, 88].

Os resultados obtidos e apresentados na forma gráfica na FIGURA 45, indicaram que o poliéster apresentou característica hidrofóbica com ângulos de contato (Θ) superiores a 100°.

Para o poliéster com nanofilme de Ti $|TiO_2$ (a, r), com ciclo de trabalho de 50%, foi observado uma média de, aproximadamente, de 20% de redução na molhabilidade. Já, para os nanofilmes gerados com ciclo de trabalho de 15% a redução foi ainda maior, próxima a 25%.





Fonte: O autor, 2025.

Pela análise destas alterações de molhabilidade na literatura reportada tais características podem estar relacionadas à morfologia superficial do polímero, sua rugosidade e/ou formação de estágios iniciais da deposição de filmes na forma de ilhas ou pequenos *clusters* [89, 90, 91].

Freitas, 2015 [92], estudou as características de produtos texteis de algodão tratados com nanomateriais à base de TiO₂, por plasma cc pulsado, na obtenção da propriedade de autolimpeza. Segundo a autora, em 10 minutos de deposição sobre o tecido foi observado, além de outras propriedades, um melhor espalhamento de líquidos superficiais, ou seja, o material de base se tornou mais hidrofílico (alterando a superfície hidrofóbica do algodão), melhorando adicionalmente a propriedade de fotodegradação pelo TiO₂ depositado.

Santos, 2013 [93], observou uma interação carga/polímero PEA/TiO₂, comprovada por difratometria de raios X e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, e mudanças superficiais no substrato com diminuição da característica hidrofílica do material, pela análise do ângulo de contato.

Na FIGURA 46, foram apresentados na forma gráfica os resultados de transmitância para o PES com diferentes espessuras, com 50 e 100 µm. A formação de franjas foi atribuída à

interação da luz com a película, cola e substrato. Com os dados gerados pela técnica, pode-se verificar uma redução da transmitância de no máximo 2% [94, 95]. A vantagem do uso deste tipo de película, principalmente a comercial de 50 a de 100 μm, mas principalmente a de 100 μm, está na sua proteção adicional contra impactos de granizo, de materiais particulados lançados nas rajadas de vento, como a sílica, evitando-se os efeitos abrasivos e de ruptura local [96]. A adição desta camada protetiva no vidro do PV não causou redução acentuada da transmitância, porém, para a de maior espessura, observou-se maior dificuldade de manuseio tanto dentro do reator quanto na conformação dos corpos de prova.

FIGURA 46. TRANSMITÂNCIA NO UV-Vis PARA AS PELÍCULAS (PES), UTILIZADAS COMO SUBSTRATOS.



Fonte: O autor.

5.4.3 EXPOSIÇÃO DAS PELÍCULAS SOB LUZ UVC EM CÂMARA ARTIFICIAL

Pela análise de dados reportados na literatura [97], foi identificado que a degradação de películas poliméricas de PES sob a luz solar ou radiação UV se processa por mudanças estruturais da cadeia, de tonalidade do polímero e a sua fragilização ao longo do tempo, devido à fotodegradação e à oxidação fotoinduzida, com quebras das ligações químicas entre átomos de carbono e seus constituintes e redução do peso molecular.

Nesta pesquisa, as películas de PES de 50 μ m de espessura, com nanofilmes Ti|TiO₂ (a, r), entre 5 s e 15 s, e ciclos de trabalho de 15% foram selecionadas para a continuidade dos testes de desempenho em testes de laboratório e de campo. Primeiro, como já comentado, pela maior facilidade de se manusear o material de menor espessura dentro do reator de plasma e sobre os corpos de prova e, segundo, em termos de menor percentual em ciclo de trabalho, para se evitar uma possível degradação pela sua exposição ao plasma, que mesmo considerado frio, tem efeito sobre o material polimérico.

O desempenho comparativo do PES de 50 μ m, sem nanofilme e com as deposições acumulativas nos tempos de 5 s, 10 s e 15 s, e em ciclo de trabalho de 15%, foi avaliado sob a radiação UVC (280 nm), em câmara artificial e em um tempo de exposição entre 0 h e 144 h. Observou-se na FIGURA 47, que o PES com os nanofilmes, tiveram um desempenho médio, de (93,8 \pm 0,3)% e o PES referência de (93,6 \pm 0,6)%, ou seja, que não houve diferença estatística entre eles, sendo que os materiais se comportaram similarmente neste tempo de envelhecimento artificial. No entanto, apesar de ter sido visualizada uma mudança inicial na tonalidade das amostras, um melhor comportamento frente ao envelhecimento à radiação UVC e à transmitância foi observado para o corpo de prova com 5 s de deposição em relação à referência e aos nanofilmes de 10 s e 15 s, sob luz branca incidente de 7500 W.

Já, para a amostra com nanofilme de 15 s, a análise do resultado mostrou haver mais perda de transmitância o que pode ser atribuído ao efeito fotocatalítico do TiO₂, como observado por Sievers, 2020 [98], o qual trabalhou com nanomaterial particulado e disperso em polipropileno. No entanto, segundo Escaliante, 2022 [99], as partículas de TiO₂ obtidas por *sputtering* possuiram uma propriedade fotocatalítica e de ligação química mais estável.

FIGURA 47. DESEMPENHO DO PES SEM E COM O NANOFILME Ti|TiO₂ (A, R) SOB 144 h LUZ UVC (280 nm) ARTIFICIAL EM LABORATÓRIO E EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE HORAS DE EXPOSIÇÃO



5.4.4 EXPOSIÇÃO DAS PELÍCULAS PES EM CONDIÇÕES DE CAMPO

As amostras PES instaladas na superfície de PVs UFF_UHE Santa Clara e em lâminas de vidro, estão ilustradas na FIGURA 48 (a) e (b), respectivamente.

FIGURA 48. AMOSTRAS DE PELÍCULAS DE PES INSTALADAS (A); DIRETAMENTE SOBRE A SUPERFÍCIE DO PV; E, B) EM CORPO DE PROVA DE VIDRO INSTALADO SOBRE A SUPERFÍCIE DE PV.



Fonte: o autor, (2025)

Na FIGURA 49, estão ilustrados os resultados da transmitância das amostras de referência e de 5 s, 10 s e 15 s, todos com ciclo de trabalho de 15 % por 3 meses na UFF_UHE Santa Clara. A referência teve um percentual resultante em transmiância média de ($84,0 \pm 3,8$) %, no período. Já, o percentual de transmitância da amostra de nanofilme de 5 s foi de ($86,9 \pm 1,5$) %, diferenciando da referência em ($2,9 \pm 2,3$) %; para a amostra de 10 s ($84,6 \pm 1,9$) %, a diferença foi de ($0,6 \pm 1,9$) %; e para a de 15 s ($84,3 \pm 2,3$) %, de ($0,3 \pm 1,5$) %.

FIGURA 49. GRÁFICO DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA OBTIDA E O RESPECTIVO DESVIO PADRÃO (BARRAS), EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE MEDIDAS REALIZADAS EM TRÊS POSIÇÕES DOS CORPOS DE PROVA DE PES, SUPERIOR, MEIO E INFERIOR, APÓS SUAS EXPOSIÇÕES POR 3 MESES EM CAMPO, SENDO DESTACADOS: O PADRÃO, OU REFERÊNCIA; E COM NANOFILMES DE 5 S, 10 S, E 15 S A 15% E A 50%, RESPECTIVAMENTE.



Fonte: o autor, (2025)

Como analisado, os resultados não apresentaram uma diferença estatística significativa para as amostras de nanofilmes de 5 s a 15 s, apenas, uma melhoria visual da transmitância média e do desvio padrão para as amostras revestidas. A amostra referência apresentou maior dispersão analítica, possivelmente pela presença de material particulado em maior concentração.

Aos 6 meses (FIGURA 50), os percentuais em transmitância foram para a referência, de $(89,4 \pm 3,0)$ %. Comparativamente, os nanofilmes de 5 s tiveram um percentual médio de $(88,4 \pm 0,9)$ %; os de 10 s, de $(88,6 \pm 1,7)$ %; e os de 15 s, de $(88,6 \pm 2,1)$ %, em ciclos de trabalho de 15 %. A diferença máxima ficou em $(-0,7 \pm 2,3)$, ou seja, com valores estatísticos dentro do erro amostrado. Visualmente, não foram observadas diferenças significativas entre a referência e as amostras com nanomaterial.

FIGURA 50. GRÁFICO DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA OBTIDA E O RESPECTIVO DESVIO PADRÃO (BARRAS), EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE MEDIDAS REALIZADAS EM TRÊS POSIÇÕES DOS CORPOS DE PROVA DE PES, SUPERIOR, MEIO E INFERIOR, APÓS SUAS EXPOSIÇÕES POR 6 MESES EM CAMPO, SENDO DESTACADOS: O PADRÃO, OU REFERÊNCIA; E COM NANOFILMES DE 15 S, RESPECTIVAMENTE.



Fonte: o autor, (2025)

Aos 9 meses de exposição (FIGURA 51) os percentuais em transmitância também não tiveram diferenças estatísticas entre a referência e o nanomaterial. A referência teve um percentual médio de $(92,0 \pm 3,4)$ %, comparativamente, os nanofilmes de 5 s tiveram

percentuais médios de $(93,8 \pm 1,4)$ %; os de 10 s, de $(93,0 \pm 1,5)$ %; e os de 15 s, de $(91,8 \pm 1,0)$ %. A diferença média máxima percentual entre as amostras foi de $(1,8 \pm 0,0)$ %.

FIGURA 51. GRÁFICO DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA OBTIDA E O RESPECTIVO DESVIO PADRÃO (BARRAS), EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE MEDIDAS REALIZADAS EM TRÊS POSIÇÕES DOS CORPOS DE PROVA DE PES, SUPERIOR, MEIO E INFERIOR, APÓS SUAS EXPOSIÇÕES POR 9 MESES EM CAMPO, SENDO DESTACADOS: O PADRÃO, OU REFERÊNCIA; E COM NANOFILMES DE 5 S A 15 s, RESPECTIVAMENTE.



Fonte: o autor, (2025)

Apesar dos resultados mostrarem pouca perda percentual de transmitância e processo de autolimpeza dos corpos de prova sem e com o nanofilme, ao longo do período analisado de 9 meses, a investigação mostrou para as películas expostas por 12 meses na UFF_UHE Santa Clara, sem o nanofilme e aplicadas diretamente sobre a superfície o PV, um processo de degradação do material, com acúmulo de sujidades em *clusters* e de microfissuras em todo o corpo do polímero, como mostrado na FIGURA 52 (a).

A ocorrência observada foi ocasionada, possivelmente, pelas mais elevadas temperaturas do PV medidas no local, sendo superiores a 60 °C. Adicionalmente, se pode ter o efeito de trabalhabilidade da película com expansão e contração resultantes das amplitudes térmicas diárias, ciclos diários de umidades e secagens e, principalmente, da incidência direta da radiação UV, como já citado anteriormente [97]. Tal fenômeno não foi observado nas amostras aplicadas sobre o corpo de prova de vidro, porque entre ele e a superfície do PV houve um vazio correspondente à fita dupla face colada para manter o corpo de prova no local, o que

deve ter amenizado a amplitude térmica direta, propiciando um acúmulo de umidade nesta interface interna.

Pelas imagens micrográficas obtidas por MO ilustradas na FIGURA 52 (b e c), se pode verificar a degradação do PES, estando associada, possivelmente e como comentado anteriormente, às condições de exposição destes materiais, seja pela incidência direta de raios ultravioleta (UV), amplitudes térmicas diárias e sazonais, umidade local, processos de degradação hidrolítica em ambientes com catálise por base e/ou catálise ácida, como as geradas pelos dejetos de pássaros[100], além do processo de abrasão ocasionado pelo material particulado disperso e levado pelo vento contra a sua superfície.

FIGURA 52. a) AMOSTRAS DE PELÍCULAS DE POLIÉSTER INSTALADAS DIRETAMENTE NA SUPERFÍCIE DE UM DOS PVs NA UFF_UHE SANTA CLARA, POR 12 MESES; (b E c); IMAGENS, POR MO, DE REGIÕES PARCIAIS DO PES, COM ESPESSURAS DE 50 E 100 μM, RESPECTIVAMENTE.



Fonte: o autor, (2025)

No estudo, se teve também como premissa, avaliar se a aplicação de nanofilmes poderia proteger a película PES da degradação, possibilitando uma maior durabilidade e integridade do polímero, trazendo, complementarmente, o efeito da autolimpeza do corpo de prova e do PV. Pela exposição direta de ambos os materiais (referência e com nanofilme) à radiação UVC em câmara artificial, foi observado haver melhoras de desempenho quanto à transmitância em luz branca de 7500 W, até 144 h. No entanto, o limite de tempo de exposição natural do material não foi atingido e deveria ser trabalhado em propostas futuras. Da literatura se observou (Ding et al., 2000 [101]) uma vantagem adicional para este tipo de material que é a possível redução da transmissão no infravermelho da luz incidente, a qual pode contribuir para uma menor temperatura média de operação diária do PV e, cujo estudo, também poderia ser pesquisado em

nova proposta de pesquisa. Como observado pelos resultados, até cerca de 9 meses, com percentuais de transmitância média, da ordem de $(92,9 \pm 2,4)$ %, nenhuma influência negativa foi observada na medida da propriedade, o que mostrou haver um efeito e ganho protetivos da camada de nanofilme.

6 CONSIDERAÇÕES GERAIS DOS RESULTADOS

Buscou-se neste item, correlacionar o objetivo geral e os específicos com os resultados e discussões alcançados, em especial com a aplicação do *plasma magnetron sputtering* e as técnicas aplicadas na caracterização das sujidades e dos revestimentos depositados sobre o vidro e o PES, em laboratório e em campo. Assim, pelos resultados obtidos, considerou-se as premissas apresentadas na sequência.

Quanto à caracterização da sujidade e da sazonalidade. A sujidade analisada apresentou variações significativas ao longo do ano, sendo maior nos períodos secos e com menor deposição em épocas chuvosas. A composição predominante incluiu partículas inorgânicas de caulinita e materiais orgânicos, cujas interações com o substrato foram reduzidas nos nanofilmes devido às suas propriedades autolimpantes.

Quanto à caracterização óptica dos nanofilmes. A transmitância óptica dos nanofilmes apresentou uma relação inversa com o tempo de deposição, mostrando que as camadas excessivamente espessas comprometeram a passagem da luz. Para o filme de 10 s, a transparência se manteve elevada, com valores médios de transmitância próximos de 98% em comparação ao vidro sem recobrimento. Ou seja, por si só o nanofilme depositado não deveria interferir na geração de energia, quando depositado sobre a superfície dos PVs.

Quanto à análise de molhabilidade. A modificação da molhabilidade foi evidente nos nanofilmes, apresentando comportamento hidrofóbico inicial e de transição para hidrofílico ao longo do tempo devido à degradação e reações superficiais induzidas pelo ambiente. Essa propriedade deve ter sido fundamental para o favorecimento da autolimpeza com a remoção de sujidades e menor retenção de partículas.

Quanto à análise micrográfica e aderência. As imagens MEV-FEG mostraram uma morfologia homogênea dos nanofilmes, sem evidências de fissuras ou delaminação. A análise de aderência por indentação revelou uma elevada coesão ao substrato de vidro, o que favoreceu a durabilidade e resistência mecânica do recobrimento.

Quanto à identificação das fases químicas pela difração de raios X e IRRAS. Os difratogramas e espectros no infravermelho indicaram a formação de fases cristalinas de Ti|TiO₂ (anatásio e rutilo) e de interface, filme x substrato. A espectroscopia IRRAS, por ser uma técnica complementar corroborou com a identificação da presença de grupos de óxidos Ti-O e Si-O em diversos números de onda.

Quanto aos efeitos do tempo de deposição na transmitância. Os resultados do DMTL mostraram que tempos de deposição superiores a 10 s e, principalmente acima de 80 s, resultaram em perda progressiva da transmitância, reforçando a importância da otimização da espessura do filme para aplicações em PVs. O DMTL foi uma ferramenta importante desenvolvida no trabalho, porém, sem registro de produto em propriedade intelectual junto ao I. N. P. I.

Quanto aos resultados de campo. Após 12 meses de exposição em ambiente natural, os corpos de prova com nanofilme Ti|TiO₂ (a, r), de 10 s, apresentaram menores índices de sujidade em relação à referência, confirmando a eficácia da autolimpeza. O ganho de transmitância ao longo do tempo foi diretamente relacionado à remoção gradual das impurezas, favorecendo a transmitância de luz.

Quanto ao PES. Em termos da aplicação sobre as películas poliméricas à base de PES, os estudos iniciais foram promissores, porém são recomendadas pesquisas adicionais de forma a se averiguar sua durabilidade ao longo do tempo de exposição e a efetividade da camada de nanofilme no processo de autolimpeza. Os dados iniciais mostraram uma tendência de uma degradação evolutiva do polímero.

Quanto ao impacto energético. A aplicação do nanofilme resultou em um ganho energético de até 14% ao longo do estudo, o que representa uma economia significativa na geração da UFF, se o material for aplicado. Considerando a capacidade instalada da UFF_UHE Santa Clara e seu fator de capacidade médio, esse ganho equivale a, aproximadamente, 57 MWh/ano (valor calculado com base na geração total da usina). Isso reduz a necessidade de limpezas frequentes e traz benefícios ambientais diretos.

7 VIABILIDADE E CONTRIBUIÇÃO À COMUNIDADE CIENTÍFICA

O conhecimento e a aplicação de tecnologias baseadas em plasma estão sendo amplamente divulgados na literatura e na comunidade científica. Seu emprego tem sido difundido em áreas multidisciplinares como agricultura, eletrônica, medicina, farmácia e biologia, mostrando a sua versatilidade e relevância para o avanço tecnológico. No contexto das energias renováveis, o uso de técnicas de plasma, como o "*magnetron sputtering*" trabalhado nesta investigação emerge como uma abordagem promissora para o desenvolvimento de nanofilmes funcionais aplicáveis a PVs.

Em termos tecnológicos e científicos, este projeto de pesquisa está inserido no escopo do P&D ANEEL "Cabeça de Série de Ilha FVF UHE Santa Clara: módulos 'plug and play'

com 50 kWp de células bifaciais, 50 kWp com sistema otimizador de potência e 100 kWp convencionais com flutuadores otimizados" (P&D&I ANEEL, P&D 02945-1001/2022) [Erro! Indicador não definido.]. No estudo, diversas frentes de pesquisa foram realizadas de modo a se evidenciar e contribuir com experimentos em uma UFF exposta a intemperismo natural ou real.

A sistemática deste trabalho consistiu na obtenção de nanomateriais à base de titânio e seus óxidos, deposição de nanofilmes por plasma de corrente contínua pulsada e na otimização de parâmetros para garantir a funcionalidade autolimpante dos revestimentos. A abordagem previu a aplicação desses nanofilmes tanto em vidros destinados à fabricação de novos PVs quanto em películas protetivas para módulos já instalados, promovendo um aumento da vida útil e eficiência dos sistemas fotovoltaicos.

Além das aplicações diretas em superfícies fotovoltaicas, o domínio da técnica de deposição por plasma pode ser expandido para o desenvolvimento de outras tecnologias como a dos semicondutores do tipo n, aprimorando a fabricação de células solares de próxima geração. A introdução desses revestimentos funcionais não apenas aprimora a eficiência energética dos sistemas fotovoltaicos, como também contribui para a sustentabilidade ambiental, reduzindo custos operacionais associados à manutenção e limpeza de módulos solares.

A viabilidade do projeto foi evidenciada pelo potencial impacto energético da aplicação dos nanofilmes, que mostraram melhoria na performance dos PVs ao longo do tempo, reduzindo perdas por deposição de partículas e melhorando a transmitância óptica das superfícies revestidas. Considerando a UFF_UHE Santa Clara, com potência instalada de 100,4 kWp, estimou-se, caso o material seja efetivamente aplicado na superfície de PVs, um ganho energético real de 57 MWh/ano devido à implementação dos revestimentos autolimpantes, consolidando o impacto positivo da pesquisa no setor de energias renováveis.

Os resultados obtidos ao longo do estudo já foram parcialmente divulgados na comunidade científica por meio de publicações em revistas indexadas nas áreas de Energias Renováveis e Ciência dos Materiais, apresentados em evento científico nacional, como o SBPMat, bem como em produtos de registros no I. N. P. I., e, adicionalmente com a produção de ferramentas sem proteção tecnológica. Os resultados da tese vêm sendo divulgados nos mais de 48 relatórios mensais parciais e final do P&D 2945-1001/2022. O conhecimento gerado poderá adicionalmente contribuir para o avanço da ciência e da tecnologia, ampliando as fronteiras do uso de nanomateriais funcionais na otimização da conversão fotovoltaica e promovendo inovações no setor energético

8 CONCLUSÕES

No presente estudo foi abordado de maneira abrangente a viabilidade e os impactos científicos e tecnológicos da aplicação de nanofilmes à base de titânio e seus óxidos, desenvolvidos por meio da técnica de plasma de corrente contínua, pulsada, *"magnetron sputtering*", com propriedades autolimpantes aplicáveis a superfícies de vidro e de película polimérica (PES), para possíveis aplicações em sistemas fotovoltaicos flutuantes.

A análise das sujidades na usina fotovoltaica flutuante UFF_UHE Santa Clara, em estudo de caso, permitiu identificar os principais agentes de perda de desempenho dos módulos, tais como poeira, dejetos orgânicos, inorgânicos e plântulas em crescimento.

Nas caracterizações e avaliações efetuadas sobre os nanofilmes desenvolvidos identificou-se haver alta transparência óptica (cerca de 98%), garantindo uma máxima transmitância da luz solar, aproveitando as propriedades fotocatalíticas dos óxidos de Ti reportadas na literatura, para a decomposição de matéria orgânica e das características hidrofóbicas e/ou hidrofílicas dos materiais formados, promovendo o efeito de autolimpeza observado.

O processo de deposição no reator de plasma foi amplamente parametrizado, obtendose nanofilmes de Ti|TiO₂ (a, r) de espessuras de $(1,9 \pm 0,03)$ nm e superiores. Neste estudo foram consideradas e ajustadas variáveis como tempo de exposição, tensão, corrente, pressão, potência e fluxo de gás, resultando em um controle eficiente da taxa de deposição e de evolução da espessura dos filmes. A caracterização do nanofilme confirmou sua estabilidade química, mecânica, de aderência, morfológica e funcional ao longo do tempo, validando sua aplicabilidade para a mitigação de perdas por acúmulo de sujeira nos módulos fotovoltaicos.

A validação dos resultados, tanto em laboratório quanto em campo, mostrou ganhos significativos para a eficiência energética dos PVs de até 14% ao ano, se tratados com os nanofilmes, evidenciando sua eficácia na redução da degradação causada pelo intemperismo e pelo acúmulo de sujeiras. Esses avanços confirmaram o potencial dos nanofilmes, quando aplicados, para aumentar a vida útil e o desempenho de sistemas fotovoltaicos em ambientes de elevada agressividade ambiental.

No estudo com deposição dos nanofilmes à base de Ti sobre películas poliméricas PES, observou-se bons desempenhos iniciais do material no processo de autolimpeza de sujidades, em até 9 meses de exposição no campo, e de sua estabilidade química por 144 h sob UVC em laboratório, apesar de ter sido visualizada uma tendência de mudança de tonalidade (amarelamento) ao longo deste tempo. Aos 12 meses de exposição no campo ou natural, as películas PES, sem nanofilme depositado, foram totalmente degradadas quando aderidas diretamente sobre a superfície dos PVs. Tal ocorrência foi atribuída a grandes amplitudes térmicas diárias e sazonais, temperaturas elevadas do PV (superiores a 60 °C em máxima intensidade diária solar), taxas diárias intensas de umidificação e secagem, possível abrasão de material particulado arrastado pelo vento, dejetos de pássaros, radiação UV, entre outros. Pelos seus desempenhos favoráveis e iniciais em campo recomenda-se em trabalhos futuros a continuidade de estudos de minimização da taxa de envelhecimento deste tipo de material, em virtude das vantagens que estas películas podem trazer em caráter tecnológico, já que são de fácil instalação sobre usinas renováveis em operação, além de suas características de fácil substituição, estendendo a necessidade de manutenções periódicas.

Como avaliado, a referida pesquisa alcançou seus objetivos gerais e específicos, fornecendo contribuições relevantes para a aplicação de tecnologias baseadas em plasma cc pulsado *magnetron sputtering* na área de energias renováveis. Os resultados obtidos reforçam a importância da pesquisa e do desenvolvimento de novos materiais funcionais para a otimização do desempenho de sistemas fotovoltaicos, com benefícios diretos para a sustentabilidade e a eficiência energética.

9 TRABALHOS FUTUROS

Durante o desenvolvimento do trabalho novas oportunidades de pesquisa foram evidenciadas, sendo assim reportadas:

- estudos do nanofilme Ti|TiO₂ (a, r) sobre a superficie inteira de PVs, com levantamentos de seus desempenhos reais comparativos a outros PVs sem o revestimento e com medidas diretas da produção energética em tempo real;
- a pesquisa do nanofilme Ti|TiO₂ (a, r) como semicondutor para novos tipos de geração energética;
- estudos de películas poliméricas de filmes com aplicação direta e em seu bulk de nanomateriais à base de Ti|TiO₂ (a, r) sob exposição a tempos superiores a 12 meses;
- estudos da síntese de nanomateriais de Ti|TiO₂ (a, r), por outras técnicas, no próprio vidro e nas películas poliméricas para verificar o comportamento ou propriedade autolimpante.

10 REFERÊNCIAS

- [1] ENDE, M. A. V. D.; HEGGER, D. L. T.; MEES, H. L. P.; DRIESSEN, P. P.J. Wicked problems and creeping crises: A framework for analyzing governance challenges to addressing environmental land-use problems, Environmental Science & Policy. Vol 141, pp. 168-177, 2023.
- [2] ZHABG, J.; GONG, X. From clicks to change: The role of Internet use in fostering environmental sustainability awareness, Journal of Environmental Management. Vol. 348. 2023.
- [3] WANG, S.; LIU, B.; ZHANG, Q.; WEN, Q.; LU, X.; XIAO, K.; EKBERG, C.; ZHANG, S. Application of geopolymers for treatment of industrial solid waste containing heavy metals: State-of-the-art review, Journal of Cleaner Production, Vol. 390, 2023.
- [4] WORLD ENERGY OUTLOOK 2024. In: <u>https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2024</u>, acessado em março de 2025.
- [5] Preço médio da energia solar residencial cai 9% no Brasil: <u>https://megawhat.energy/economia-e-politica/empresas/preco-medio-da-energia-solar-residencial-cai-9-no-brasil/?utm_source=chatgpt.com</u>. Acessado em: em 10 de março de 2025.
- [6] DEUBENER, J.; HELSCH, G.; MOISEEV, A.; BORNHOFT, H. Glasses for solar energy conversion systems. J Eur Ceram Soc. Vol. 29, pp 1203-1210. 2009.
- [7] ODS, Objetivos de desenvolvimento sustentável. Disponivel em: https://odsbrasil.gov.br/objetivo7/indicador711. Acessado em abril de 2022.
- [8] ALMANZA, R.; MARTÍNEZ, I. Solar Mirrors. Book Solar power. IntechOpen. 2012.
- [9] BESSA J. G.; MICHELI, L.; ALMONACID, F.; FERNANDEZ ' EF. Monitoring photovoltaic soiling: assessment, challenges, and perspectives of current and potential strategies. iScience 2021;24:102165.
- [10] REZENDE, V. G. S.; ZILLES, R. Análise das perdas de produtividade em geradores fotovoltaicos por efeito de sujidade. In: VII Congresso Brasileiro de Energia Solar, Gramado, RS, 1-9, 2018.
- [11] ZAHEDI, R.; RANJBARAN, P.; GHAREHPETIAN, G. B.; MOHAMMADI, F.; AHMADIAHANGAR, R. Cleaning of floating photovoltaic systems: a critical review on approaches from technical end economic perspectives. Energies, 14, 2018. <u>https://doi.org./10.3390/en14072018</u>, 2021.
- [12] ILSE, K.; MICHELI, L.; FIGGIS, B. W.; LANGE, K.; DABLER, D.; HANIFI, H.; WOLFERTSTETTER, F.; NAUMANN, V.; HAGENDORF, C.; GOTTSCHALG, R.; BAGDAHN, J. Techno-economic assessment of soiling losses and mitigation strategies for solar power generation. Joule. Vol. 3, pp. 2303-2321, 2018.
- [13] MIDTDAL, K,.; JELLE, B. P. Self-cleaning glazing products: a state-of-the-art review and future research pathways. Sol Energy Mater Sol Cell 2013;109:126–41.
- [14] BAETENS, R.; JELLE, B. P.; GUSTAVSEN, A. Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: a state-of-the-art review. Sol Energy Mater Sol Cells. Vol. 94, pp. 87-105. 2010.
- [15] JELLE, P. B.; BREIVIK, C.; RØKENES, H. D. Building integrated photovoltaic products: a state-of-the-art review and future research opportunities. Sol Energy Mater Sol Cell. Vol. 100, pp. 69-96, 2012.
- [16] MOZUMDER, M. S.; MOURAD, A-H. I.; PERVEZ, H.; SURKATTI, R. Recent developments in multifunctional coatings for solar panel applications: A review. Sol Energy Mater Sol Cell, 189, 75–102, 2019.

- [17] KIM, M.; KANG, TW.; KIM, S. H.; JUNG, E. H.; PARK, H. H.; SEO, J.; LEE, S-J. Antireflective, self-cleaning and protective film by continuous sputtering of a plasma polymer on inorganic multilayer for perovskite solar cells application. Sol Energy Mater Sol Cell. Vol. 191, 55–61, 2019.
- [18] CONRADS, H.; SCHMIDT, M. Plasma generation and plasma sources. Plasma Sources Science & Technology. Vol. 9, 441, 2000.
- [19] BOGAERTS, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R.; van der MULLEN, J. Gas discharge plasmas and their application. Spectrochimica Acta, 57, 609, 2002.
- [20] ROTH, J. R. Industrial Plasma Engineering: Vol. II .Applications to Nonthermal Plasma Processing Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia. 2001.
- [21] KARTHIKEYAN, S.; HILL, A.; COWPE, J.; PILKINGTON, R. The influence of operating parameters on pulsed D.C. magnetron sputtering plasma. pp: 634-638, 2010.
- [22] KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. Vacuum, 56, 159, 2000.
- [23] ANDERS, A. Plasma and ion sources in large area coatings: A review. Surface and coatings technology, 206, 1893, 2005.
- [24] BESSA, J. G.; MICHELI, L.; ALMONACID, F.; FERNÁNDEZ, E. F. Monitoring photovoltaic soiling: assessment, challenges, and perspectives of current and potential strategies. iScience, Vol. 24, 2021, https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102165.
- [25] ROSA-CLOT P. Floating PV Plants. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817061-8.00009-9, 2020.
- [26] KUDRIAVTSEV, Y.; HERNANDEZ, A. G.; ASOMOZA, R. Solar cell degradation caused by glass substrate corrosion. Solar Energy 187, 82–84, 2019.
- [27] PORTELLA, K. F.; ALBERTI, E. L.; PALUDO, R.; SIECIECHOWICZ, M. S. F. Cabeça de Série de Ilha FVF UHE Santa Clara: módulos "plug and play" com 50 kWp de células bifaciais, 50 kWp com sistema otimizador de potência e de 100 kWp convencionais. LACTEC, ELEJOR, P&D ANEEL 02945 1001-2022, 2022.
- [28] LI F.; LI, Q.; KIM, H. Spray deposition of electrospun TiO2 nanoparticles with selfcleaningand transparent properties onto glass. Appl Surf Sci, 276, 390–6, 2013
- [29] CASTAÑO JG, et al. Ceramic insulator coated with titanium dioxide films: properties and self-cleaning performance. Electrical Power Systems Research 116, 182-186, 2014.
- [30] KANT, K.; SHUKLA, A.; SHARMA, A.; BIWOLE, P. H. Thermal response of polycrystalline silicon photovoltaic panels: Numerical simulation and experimental study. Solar Energy 134 (2016) 147–155
- [31] ADAK, D.; BHATTACHARYYA, R.; BARSHILLIA, H. C. A state-of-the-art review on the multifunctional self cleaning nanostructure coatings for PV panels, CSP mirrors and related solar devices. Renewable and Sustainable energy reviews 159, 112145, 2022.
- [32] AL-DOUSARI, A.; AL-NASSAR, W.; AL-HEMOUD, A.; ALSALEH, A.; RAMADAN, A.; AL-DOUSARI, N.; AHMED, M. Solar, and wind energy: Challenges and solutions in desert regions. Energy, 176, 184–194, 2019. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.03.180.
- [33] CHEN, E. Y-T.; MA, L.; YUE, Y.; GUO, B.; LIANG, H. Measurement of dust sweeping force for cleaning solar panels. Solar Energy Materials and Solar Cells, 179, 247–253, 2018.
- [34] ZAHEDI, R.; RANJBARAN, P.; GHAREHPETIAN, G. B.; MOHAMMADI, F.; AHMADIAHANGAR, R. Cleaning of floating photovoltaic systems: a critical review on approaches from technical and economic perspectives. Energies, 14, 2021. https://doi.org/10.3390/en14072018
- [35] PORTELLA, K.F.; ALBERTI, E. L.; PALUDO, R.; CARNEIRO, G. L. et al. Avaliação de sistemas elétricos fotovoltaicos flutuantes, estáticos e dinâmicos e suas implicações

ambientais no meio aquático: estudo de caso na barragem UHE Santa Clara. P&D ANEEL, ELEJOR, 2945-1000/2017.

- [36] SMESTAD, G.P.; GERMER, T. A.; ALRASHIDI, H.; FERNANDEZ, E. F.;DEY, S.; BRAHMA, Q.; SARMA, N.; GHOSH, A.; SELLAMI, N.; HASSAN, I. A. I.; DESOUKI, M.; KASRY, A.; PESALA, B.; SUNDARAM, S.; ALMONACID, F.; REDDY, K. S.; MALLICK, T. K.; MICHELI, L. Modelling photovoltaic soiling losses through optical characterization. Scientific reports. Vol 10. 2020. https://doi.org/10.1038/s41598-019-56868-z
- [37] BARTHLOTT W., NEINHUIS C. Purity of the sacred Lotus, or escape from contamination in biological surfaces. Planta 1997;202:1–8.
- [38] WANG, X.; YANG, L.; YANG, D-Q.; SACHER, E. Surface wettability effects on selfcleaning efficacy: outdoor experimental study. Solar Energy. Vol. 266, 2023.
- [39] ROTH, J. R. Industrial Plasma Engineering: Volume II Applications to Nonthermal Plasma Processing Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2001.
- [40] SANITO, R. C.; YOU, S-Ji.; WANG, Y-F. Degradation of contaminants in plasma technology: An overview. Journal of Hazardous Materials, 424, 2022.
- [41] SAMAL, S. Thermal plasma technology: The prospective future in material processing. Journal of Cleaner Production, 142, 3131-3150, 2017. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.154.
- [42] OKYERE, A. Y.; RAJENDRAN, S.; ANNOR, G. A. Cold plasma technologies: Their effect on starch properties and industrial scale-up for starch modification. Current Research in Food Science, 5, 451-563, 2022. https://doi.org/10.1016/j.crfs.2022.02.007.
- [43] MAKÓWKA, M.; SOBCZYK-GUZENDA A.; PAWLAK, W.; WENDLER, B.; GAZICKI-LIPMAN, M.; SZYMANOWSKI, H. Correlation between plasma parameters and structure of thin TiO2 films deposited by conventional and pulsed magnetron sputtering methods. Applied Surface Science, 578, 2022. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151808.
- [44] LIEBERMAN, M.; LICHTENBERG, A. Principles of plasma discharge and materials processing. 2^a edição, John Wiley & Sons, 1994.
- [45] MAZUR, M.M. Desenvolvimento de filmes hidrofóbicos por plasmas CC pulsado para isoladores elétricos cerâmicos. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Ponta Grossa. 88 f. 2014.
- [46] MURUGAN, K.; SUBASRI, R.; RAO, T. N.; HANDHI, Q. S.; MURTY, B. S. Synthesis, characterization and demonstration os self-clean TiO₂ cpatings on glass and glaze ceramic tiles. Progress in Organic Coatings. Vol 76, 2013.
- [47] SARKIN, A. S.; EKREN, N.; SAĞLAM, S. A review of anti-reflection and self-cleaning coatings on photovoltaic panels. Vol. 195 pp. 63-73. 2020.
- [48] DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. Surface Science Report. Vol. 48 pp. 53-229. 2003.
- [49] KAVEH, R.; ALIJANI, H.; FALLETTA, E.; BIANCHI, C. L.; MOKHTARIFAR, M.; BOFFITO, D. C. Advancements in superhidrophilic titanium dioxide/graphene oxide composites coatings for self-cleaning applications on glass substrate: A comprehensive review. Progress in ORGANIC Coatings. Vol. 190. 2024.
- [50] ARABATZIS, I.; TODOROVA, N.; FASAKI, I.; TSESMELI, C.; PEPPAS, A.; LI, W. X.; ZHAO, Z. Photocatalytic, self-cleaning, antireflective coating for photovoltaic panels:Characterization and monitoring in real conditions. Solar Energy 159, 251–259, 2018.
- [51] BONATO, M. M. Desempenho mecânico e ambiental de concretos e argamassas de cimento portland com substâncias minerais, orgânicas e fotocatalíticas. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, 2014.

- [52] XU, Y. J.; LIAO, J. X.; CAI, Q. W.; YANG, X. X. Preparation of a highly-reflective TiO2/SiO2/Ag, thin film with self-cleaning properties by magnetron sputtering for solar front reflectors. Solar Energy Materials & Solar Cells, 113, 7-12 [2013].
- [53] VIEIRA, T. M.; SAGÁS, J. C.; PESSOA, R. S.; FONTANA, L. C. Multiphase titanium suboxides films grown on glass substrate: Surface energy, wettability and morphology analysis. Surfaces and Interfaces 20 (2020) 100610.
- [54] JANA, S.; DEBNATH, A. K.; VEERENDER, P.; BAHADUR, J.; KISHOR, J.; CHAUHAN, A. K.; BHATTACHARYA, D. Investigation of thermally induced changes on structure, morphology and stoichiometry of sputter deposited titanium oxide thin films. Thin Solid Films, 763, 139608, 2022.
- [55] MAZUR, M.M. Desenvolvimento de superfícies funcionais com filmes de titânio, para isoladores elétricos cerâmicos "outdoor", utilizando a técnica de plasma pulsado "magnetron sputtering" [pms]. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná. 2018.
- [56] PORTELLA, K. F.; MENGARDA, P.; BRAGANÇA, M. D'O. G. P. RIBEIRO JR, S.; MELO, J, S.; CERQUEIRA, D, P.; PIANARO, S. A.; MAZUR, M. M. Nanostructured Titanium Film Deposited by Pulsed Plasma Magnetron sputtering [Pdms] on a High Voltage Ceramic Insulator for Outdoor Use. Materials Research, pp. 853-859, 2015.
- [57] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL ASTM. Standard practice for surface wettability of coatings, substrates and pigments by advancing contact angle measurement. ASTM D7334–08, 2008.
- [58] BHUSHAN, B.; JUNG, Y. J. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adnhesion, and drag reduction. Progress in Materials Science. v. 56, p. 1-108, 2011.
- [59] TRASFERETTI, B. C.; DAVANZO, C. U. Introdução às técnicas de reflexão especular e de reflexão-absorção no infravermelho: (2) reflexão-absorção. Quím. Nova 24 (1), 2001. https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000100017.
- [60] MILITARY STANDARD PRODUCT CLEANLINESS LEVELS AND CONTAMINATION CONTROL PROGRAM. MIL-STD-1246C. 1994.
- [61] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL ASTM. Standard test methods for measuring adhesion by tape test. ASTM D3359-09, 2010.
- [62] GOOGLE. Google Maps. Nota: localização da usina solar flutuante de Santa Clara. Disponível em: https://">https://maps.google.com.br/>https://maps.google.com.br/. Acesso em: 20/06/2022.
- [63] HACHICHA, A. A.; AL-SAWAFTA, I.; SAID, Z. Impact of dust on the performance of solar photovoltaic [PV] systems under United Arab Emirates weather conditions. Renewable Energy, 141, 287-297, 2019.
- [64] ALGHAMDI, A. S.; BAHAJ, A. S.; BLUNDEN, L. S.; WU, Y. Dust removal from solar PV modules by automated cleaning systems. Energies 12, 2923, 2019; doi:10.3390/en12152923.
- [65] AL-DOUSARI, A.; AL-NASSAR, W.; AL-HEMOUD, A.; ALSALEH, A.; RAMADAN, A.; AL-DOUSARI, N.; AHMED, M. Solar, and wind energy: Challenges and solutions in desert regions. Energy, 176, 184–194, 2019. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.03.180.
- [66] ILSE, K.; MICHELI, L.; FIGGIS, B. W.; WERNER, M.; NAUMANN, V.; HAGENDORF, C.; POLLMANN, H.; BAGDAHN, J. Comprehensive analysis of soiling and cementation processes on PV modules in Qatar. Solar Energy Materials and Solar Cells. Vol. 186, pp. 309-323, 2018. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.06.051.
- [67] REZENDE V. G. S.; ZILLES, R. Análise das perdas de produtividade em geradores fotovoltaicos por efeito de sujidade. In.: VII Congresso Brasileiro de Energia Solar. Gramado, RS, 2018.

- [68] ROMANHOLO, P. V. V.; ALVARENGA, B. P. de; MARRA, E. G.; PIMENTEL, S. P. Sujidade depositada sobre módulos fotovoltaicos instalados em Goiânia: morfologia e composição química. In.: VII Congresso Brasileiro de Energia Solar. Gramado, RS, 2018.
- [69] YAO, W.; HAN, Y.; ZHENG, Z.; WANG, Y.; WANG, X. Analysis of the influencing factors of the dust on the surface of photovoltaic panels and its weakening law to solar radiation — A case study of Tianjin. Energy. Vol 256, pp. 124669, 2022. https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124669.
- [70] ARAÚJO, J.C.; ASSIS, J.T.; MONINE, V.I.; BERTOLINO, L.C. Caracterização da microestrutura de caulinitas pela difração de raios X. Revista Matéria, v. 11, n. 3, pp. 361 – 371, 2006VIEIRA, T. M.;
- [71] SILVA, W. B.; PONTELLI, M. E.; PIETROBELLI, G.; HOLOCHESKI, C.; CASTRO, R. A. Propriedades físicas e químicas de cobertura superficial em encosta com erosão em tuneis, Guarapuava [PR]. Ambiência – Revista do setor de Ciências Agrárias e Ambientais. V. 8 n. 3, pp. 879 – 894. 2012.
- [72] LIU, F.; WAN, W.; ZHOU, W.; LI, H.; QIU, Z.; SHEN, J. A facile route for wettability regulation by modifying the submicron/nanoescale physical topography of porous films. Surface and coatings technology. v. 321, p 60- 96, 2017
- [73] FOWKES, F. M. Determination of interfacial tensions, contact angle, and dispersion forces is surfaces by assuming additively of intermolecular interactions in surface. The Journal of Physical Chemistry. v. 66, p. 382, 1962.
- [74] LIU, J.; WANG, J.; GAO, J.; SUN, Z.; FAN, C.; CUI, X.; JIANG, L. Few-layered nitrogen-doped graphene wrapped three-dimensional titanium oxide flower as a robust support for Pt nanoparticles in catalyzing oxygen reduction reaction. Journal of Alloys and Compounds. Vol.907, 2022.
- [75] OBERHAUSER, P.; Abermann, R. Influence of substrate properties on the growth of titanium films: part IV, Thin Solid Films, Volume 434, pp. 24-29. 2003.
- [76] DEDAVID, B.A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G.. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- [77] BOBZIN, K.; KALSCHEUERCARLET, M.; JANOWITZ, J. Machine learning based model for plasma prediction in high power pulsed magnetron sputtering processes. Vol. 777, 2023.
- [78] CHEN, W.; WANG, P.; CUI, Q.; QIANG, Z.; QIAO, L.; LI, Q. Effect of titanium adhesion layer on the thermal stability of platinum films during vacuum high temperature treatment, Vacuum, Vol. 226, 2024
- [79] KLEINBICHLER, A.; TODT, J.; ZECHNER, J.; WÖHLERT, S.; TÖBBENS, D. M.; CORDILL, M. J. Annealing effects on the film stress and adhesion of tungsten-titanium barrier layers, Surface and Coatings Technology, Vol. 332, pp. 376-381, 2017
- [80] ZIMBONE, M.; CACCIATO, G.; PRIVITERA, V.; BOUTINGUIZA, M. Laser irradiation in water for the novel, scalable synthesis of black TiOx photocatalyst for environmental remediation. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2017(8):196-202, DOI:10.3762/bjnano.8.21.
- [81] SINGH, D.; MATHUR, A.; SINGH, S. P.; WADHWA, S. Ultrasonic and thermophysical studies of ethylene glycol nanofluids containing TiO₂ nanoparticles and their heat transfer enhancements. Platinum Metals Review 65 (2): yyy-zzz, 2021. DOI:10.1595/205651320X15940360546454.
- [82] FLEACA, C. T.; SCARISOREANU, M.; MORJAN, I.; LUCULESCU, C.; NICULESCU, A.-M.; BADOI, A.; VASILE, E.; KOVACS, G. Laser oxidative pyrolysis synthesis and annealing of TiO2 nanoparticles embedded in carbon–silica shells/matrix. Applied Surface Science, 336, 226-233, 2015.

- [83] CHOUGALA, L.; YATNATTI, M. S.; LINGANAGOUDAR, R. K.; KAMBLE, R. A Simple Approach on Synthesis of TiO₂ Nanoparticles and its Application in dye Sensitized Solar Cells. Journal of Nano- and Electronic Physics, 9 (4):04005-1-04005-6, 2017. DOI:10.21272/jnep.9(4).04005
- [84] MARGENOT, A.; PARIKH, S. J.; MUKOME, F. IR Spectroscopy, Soil Analysis Applications. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, Edition: 3, Chapter: IR Spectroscopy, Soil Analysis Applications. Oxford Academic Press, J Lindon, G Tranter, D. Koppenaal, 448–454, 2017. DOI:10.1016/B978-0-12-409547-2.12170-5.
- [85] ANUÁRIO ESTATÍSTICO DE ENERGIA ELÉTRICA. Empresa de Pesquisa Energética (EPE), 2022.
- [86] COSTA, T.H.C.; FEITOR, M.C.; ALVES JUNIOR, C.; BEZERRA, C.M. Caracterização de filmes de poliéster modificados por plasma de O₂ a baixa pressão. Matéria, 13, 2008.
- [87] ERANDA, D. H. U.; CHAIJAN, M.; CASTRO-MUÑOZ, R. Current advances in surface wettability in food packaging materials: Strategies, methods and future trends, Journal of Food Engineering, Vol 391, 2025.
- [88] MOHAMMED, M.; RAHMAN, R.; MOHAMMED, A. M.; BETAR, B. O.; OSMAN, A. F.; ADAM, T.; DAHHAM, O. S.; GOPINATH, S. C. B. Improving hydrophobicity and compatibility between kenaf fiber and polymer composite by surface treatment with inorganic nanoparticles, Arabian Journal of Chemistry, Vol. 15, 2022.
- [89] CARVALHO, L. A. O. A influência do polimento adicional em superfícies de compósitos: uma análise de rugosidade superficial, microscopia e molhabilidade. TCC. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, 2015.
- [90] GOMBAR, L. C. Modificação de superfícies de polipropileno para obtenção de molhabilidade fotoreversível. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2013.
- [91] FÉLIX, T. Funcionalização físico-química de superfícies poliméricas por plasma frio. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2017.
- [92] FREITAS, D. O. F. Nanorevestimento de tecido de algodão através de impregnação de TiO₂ e filme DLC depositado por plasma. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, 2015.
- [93] SANTOS, L. M. Preparação de nanocompósitos de poliésters aromáticos/TiO₂ por polimerização insitu. Dissertação de Mestrado.Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2013
- [94] BEZERRA, A. E. A.; CAVALHEIRO, A. A.; WASHINGTON, D.; ZANATA, C.; MANFROI, D. C. Utilização da espectroscopia UV-VIS para caracterização de filmes finos de dióxido de titânio sobre substratos de vidro borosilicato comum por dip-coating. Anais do 10º ENIC. N.4, 2012.
- [95] MANIFACIER, J. C. GASIOT, J.; FILLARD, J. P. A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film. J. Phys. E: Sci. Instrum. 9. 1976.
- [96] 3M. Películas para Vidros 3M Arquitetura Comercial. Disponível em: https://www.3m.com.br/3M/pt_BR/pelicula-vidro-comercial/solucoes/seguranca/. Acesso em: 08/02/2024.
- [97] YOUSIF, E., HADDAD, R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. SpringerPlus 2, 398 (2013). https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-398
- [98] SIEVERS N. V. Síntese in titu de TiO₂ nanoestruturado em solução de PP para produção de filmes fotodegradáveis e antibacterianos. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2020.

- [99] ESCALIANTE, L. C. Estudo da eficiência e estabilidade fotocatalítica de filmes de TiO₂ e TiO2/TiO2-x. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, SP, 2022.
- [100] WOODARD, L. N.; GRUNLAN, M. A. Hydrolytic degradationand erosion of polyester biomaterials. acs Macro Letters. Vol. pp. 978-982. 2018.
- [101] DING, X-Z.; ZANG, F-M.; WANG, H-M.; CHEN, L-Z.; LIU, X-H. Reactive ion beam asisted deposition of a titanium dioxide film on a transparent polyester sheet. Thin Solid Films. 368, pp. 257-260. 2000.