

## APERFEIÇOAMENTO DE COLETORES SOLARES TÉRMICOS VIA SUPERFÍCIES SELETIVAS

Philippe Pereira Moreira <sup>1</sup>  
Amanda Bastos Trovão Forte <sup>2</sup>  
Leonardo Bitu Correia Leandro <sup>3</sup>  
Kelly Cristiane Gomes <sup>4</sup>  
José Felix da Silva Neto <sup>5</sup>

### RESUMO

A conversão solar térmica se mostra promissora, mas ainda enfrenta limitações. O nordeste brasileiro está entre melhores índices de irradiação do mundo, tornando interessante investir em energia solar. Para que um trocador de calor apresente um bom desempenho, é preciso absorver bem a radiação e possuir estabilidade térmica. A absorção está relacionado com uma propriedade óptica, a absorvidade, e com a energia necessária para que haja transições eletrônicas, o *band-gap*. Como se trata de um fenômeno de superfície, foi proposto revestir os coletores solares com superfícies seletivas, materiais com propriedades ópticas adequadas. Portanto, o objetivo deste trabalho trata-se do aperfeiçoamento de superfícies seletivas a partir do estudo da absorvidade e do *band-gap* de filmes a base de óxido de cromo e dióxido de silício, construídos por sputtering, revestindo substratos de aço inoxidável. Para isso, foram fabricados seis grupos de filmes com diferentes parâmetros, em seguida foi realizada a espectrofotometria UV-Vis para determinar suas propriedades ópticas. Os resultados encontrados revelaram que os filmes propostos melhoram sensivelmente a absorvidade total do aço inoxidável. O *band-gap* dos revestimentos produzidos está em uma região de curto comprimento de onda. Provavelmente, a absorção se dá, além do efeito de transições eletrônicas relacionado ao *band-gap* dos materiais que compõe o revestimento, pelo efeito de interferência destrutiva da radiação no interior dos filmes.

**Palavras-chave:** Conversão solar térmica, Sputtering, Superfícies seletivas, Cromo Negro.

### INTRODUÇÃO

Em decorrência da conscientização ambiental e das mudanças climáticas, tem-se buscado cada vez mais um desenvolvimento sustentável. De acordo com Tiba et al. (2000), o desenvolvimento sustentável caracteriza-se por atender as necessidades do presente sem comprometer a demanda das gerações futuras. Em contrapartida, a demanda global por energia, em 2017, cresceu acima da média dos últimos dez anos (ALVES, 2018).

<sup>1</sup> Graduando do Curso de Engenharia de Energias Renováveis da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, [philippe.moreira@cear.ufpb.br](mailto:philippe.moreira@cear.ufpb.br);

<sup>2</sup> Graduando do Curso de Engenharia de Energias Renováveis da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, [amanda.forte@cear.ufpb.br](mailto:amanda.forte@cear.ufpb.br);

<sup>3</sup> Mestrando do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, [leonardo.leandro@cear.ufpb.br](mailto:leonardo.leandro@cear.ufpb.br);

<sup>4</sup> Doutora em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB, [gomes@cear.ufpb.br](mailto:gomes@cear.ufpb.br);

<sup>5</sup> Professor orientador: Doutor, Universidade Federal da Paraíba - UFPB, [josefelix@cear.ufpb.br](mailto:josefelix@cear.ufpb.br).

Devido a esses fatores, tem-se buscado investir em energias alternativas e renováveis a fim de suprir tal demanda energética de maneira sustentável. No Brasil, de acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN), ao comparar os anos de 2017 e 2018 observa-se que há uma queda de 5,5% na oferta interna das fontes não-renováveis, enquanto as fontes renováveis apresenta um crescimento de 3,4%, em especial a energia solar (316,1%).

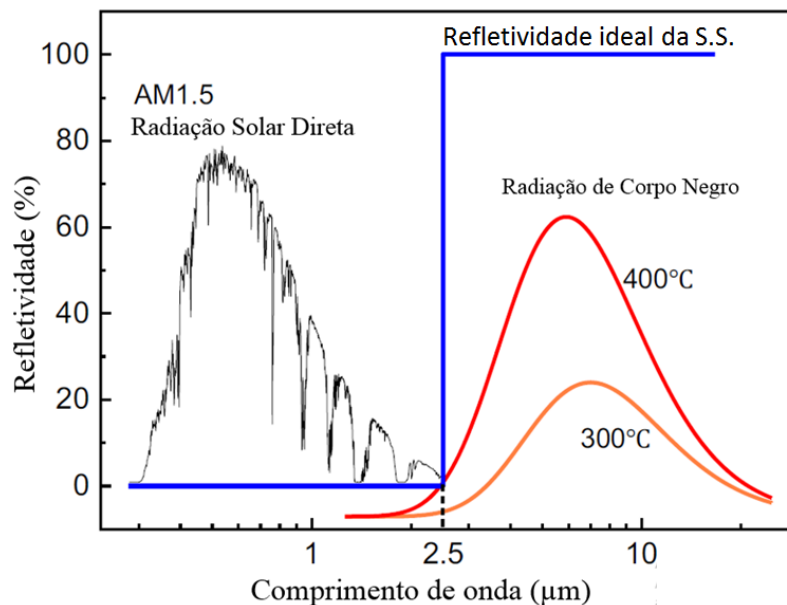
A região do Nordeste brasileiro possui um índice de irradiação que varia entre 1.752 a 2.190 kWh/m<sup>2</sup> por ano (ALVES, 2018; PACHECO, 2006, p.4-11). “Isto coloca o Nordeste em posição de destaque em relação às demais regiões do mundo com maior potencial de energia solar” (PACHECO, 2006, p.4-11). Uma maneira simples para aproveitar a radiação solar é aplicar diretamente como fonte de energia térmica, para aquecimento do ambiente ou de fluidos ou para a geração de potência mecânica ou elétrica (PACHECO, 2006, p.4-11).

Esse sistema possui boa relação custo-benefício, pois o elevado custo para aquecer o fluido através de formas convencionais de energia faz com que o investimento inicial em equipamentos do sistema solar térmico seja facilmente compensado (MOGAWER; SOUZA, 2004). Para isso, são empregados trocadores de calor especiais, chamados de coletores solares, que capta a energia da radiação solar.

Um dos fatores mais importantes no desempenho dos coletores solares é a sua estabilidade térmica a altas temperaturas, uma vez que os materiais podem apresentar mudanças estruturais a nível molecular e modificar suas propriedades. Por isso a conversão solar térmica encontra limitações quando se pretende aquecer fluídos a 100°C ou acima desta temperatura (SILVA NETO, 2017).

Em decorrência disso, estudam-se meios de melhorar essas propriedades de forma que apresentem um comportamento adequado para a captação da energia térmica. Como esses fenômenos ocorrem acerca de a 1 µm de sua camada mais externa (*fenômeno de superfície*) (INCROPERA et al., 2017, p. 492), foi proposto que os coletores fossem revestidos com um material que tivessem boas propriedades ópticas para tal aplicação, chamadas superfícies seletivas. (TABOR, 1961; KOKOROPOULOS et al, 1959; SHAFFER, 1958). O comportamento ideal de uma superfície seletiva está mostrado na Fig. 1.

**Figura 1** – Comportamento de uma superfície seletiva ideal.



Fonte: Lu et al, 2019.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é aperfeiçoar superfícies seletivas compostas por cromo e dióxido de silício construídas a partir do processo de *sputtering*, e avaliar a sua absortividade ( $\alpha$ ). Notadamente, serão avaliados filmes cuja composição e geometria construtiva foram propostas por Silva Neto (2017), com ênfase no entendimento da contribuição do mecanismo de absorção intrínseca (via transições eletrônicas) inerentes a esse revestimento.

## DESENVOLVIMENTO

Como toda radiação incidente só pode ser absorvida, refletida e/ou transmitida, a soma dessas parcelas correspondem a 100% da radiação (INCROPERA et al., 2017, p. 494). Assim, esses termos podem ser quantificados de acordo com a Eq. 1.

$$\alpha_{\lambda} + \rho_{\lambda} + \tau_{\lambda} = 1 \quad (1)$$

onde  $\alpha_{\lambda}$  é a absortividade espectral,  $\rho_{\lambda}$  a refletividade espectral e  $\tau_{\lambda}$  a transmissividade espectral.

Portanto, caso os materiais sejam opacos ( $\tau_{\lambda} = 0$ ), a partir da medição experimental da refletividade ( $\rho_{\lambda}$ ) é possível calcular a absortividade espectral ( $\alpha_{\lambda}$ ).

Como a radiação solar é difusa, a absorvidade total de uma superfície pode ser expressa matematicamente pela Eq. 2 (INCROPERA et al., 2017, p. 511-5012).

$$\alpha = \frac{\int_0^{\infty} \alpha_{\lambda} G_{\lambda}(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} G_{\lambda}(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

onde  $\alpha$  é a absorvidade total;  $G_{\lambda}(\lambda)$  é a radiação incidente em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ).

Um dos fatores que influenciam a absorvidade de um sólido é a configuração eletrônica que este apresenta. Esta configuração indicará se a absorção da radiação será maior ou menor, em determinado comprimento de onda, em virtude da quantidade de energia necessária para fazer um elétron passar da banda de valência para a banda de condução (CALLISTER JR.; WILLIAM, D, 2012). O *band-gap* de um material é o parâmetro que quantifica a energia necessária para essa passagem.

Para determinar o *band-gap* de um material, conforme Mendonça (2018 apud LÓPEZ; GÓMEZ, 2012), pode ser utilizado o método proposto por Tauc (1972) adaptado pela equação de *Kubelka-Munk* expressa na Eq. 3:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

onde R é o valor da refletividade e F(R) é chamado de função *Kubelka-Munk* e é proporcional à absorvidade. Por outro lado, a energia associada à radiação para determinado comprimento de onda é dada pela Eq. 4.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4)$$

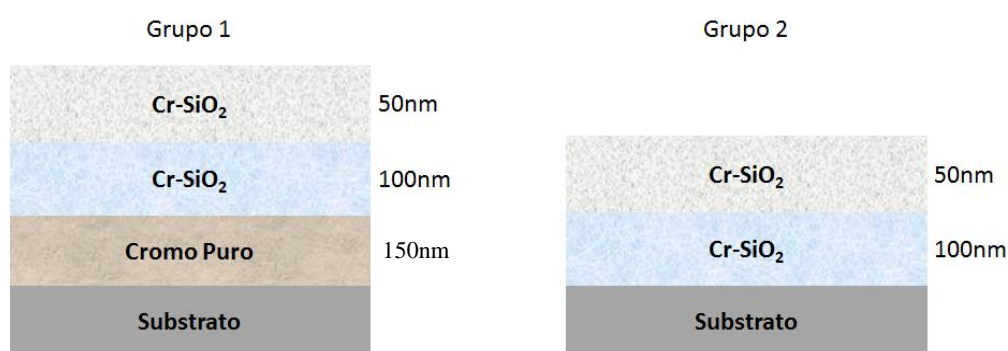
onde E é a energia da radiação (eV),  $h$  é a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  J  $\times$  s),  $c$  é a velocidade da onda eletromagnética ( $2,998 \times 10^8$  m/s no vácuo).

Assim, baseado nas Eq. 3 e 4 é possível construir um gráfico  $(F(R) \times E)^2$  vs E e assim, obter as energias associadas às transições eletrônicas diretas (*band gap*), extrapolando a região reta dessa curva e extraindo o valor da interseção entre extrapolação e o eixo das abcissas ( $F(R) = 0$ ) (MENDONÇA, 2018).

## METODOLOGIA

Inicialmente os filmes foram construídos, compostos por Cr e SiO<sub>2</sub>, utilizando a técnica *sputtering*, sob duas condições distintas. Na primeira, os filmes foram depositados em 3 camadas diferentes e na segunda condição, em 2 camadas diferentes. Esses filmes foram depositados em aço inoxidável AISI 304 e a Fig. 2 mostra esquematicamente sua estrutura. Esses dois filmes serão referenciados como grupos 1 e 2, respectivamente.

**Figura 2** – Configuração dos revestimentos estudados.



Fonte: Autor.

Para avaliar como cada camada do filme se comporta isoladamente, as mesmas foram depositadas em substrato de vidro, separadamente, nas mesmas condições dos grupos 1 e 2.

No total, as amostras foram classificadas em 6 (seis) grupos de acordo com os parâmetros em que foram fabricados, cada grupo contendo 3 (três) amostras. As condições de cada grupo estão mostradas na Tab. 1.

**Tabela 1** – Condições de camadas dos filmes.

GRUPO	CAMADA 1	CAMADA 2	CAMADA 3	SUBSTRATO
1	50nm de espessura (cromo 40% em massa)	100nm de espessura (cromo 70% em massa)	150nm de espessura (cromo puro)	Aço inox
2	50nm de espessura (cromo 40% em massa)	100nm de espessura (cromo 70% em massa)	-----	Aço inox
3	50nm de espessura (cromo 40% em massa)	100nm de espessura (cromo 70% em massa)	150nm de espessura (cromo puro)	Vidro
4	50nm de espessura (cromo 40% em massa)	100nm de espessura (cromo 70% em massa)	-----	Vidro
5	-----	100nm de espessura (cromo 70% em massa)	-----	Vidro
6	50nm de espessura (cromo 40% em massa)	-----	-----	Vidro

Fonte: Autor.

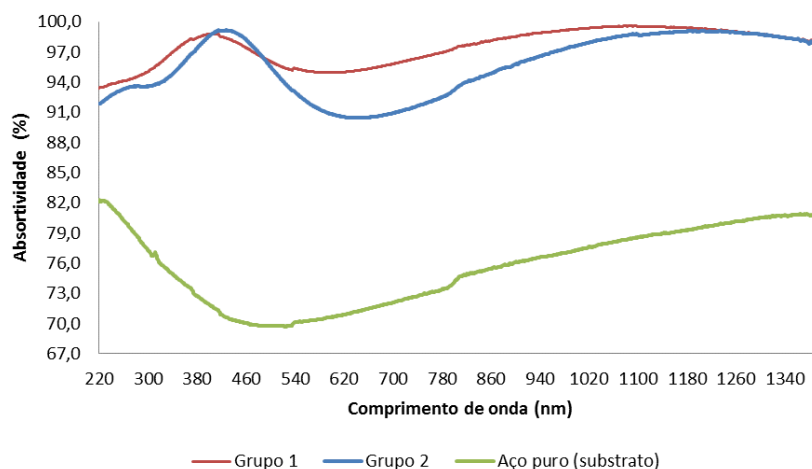
Após a construção dos filmes, as amostras foram analisadas a partir da Espectrofotometria UV-Vis, na faixa de 220 a 1400nm, para a caracterização física da absorptividade. Os grupos 1 e 2 (sobre aço inox), foram analisados a partir da refletividade, enquanto os demais grupos (depositados em vidro) com base na transmissividade. A absorptividade das amostras foram calculadas com base nas Eqs. 1 e 2. A medição da absorptividade do aço inox sem revestimento também foi realizada para a avaliação do impacto do filme sobre as propriedades deste material.

Em seguida, foi feito um estudo para determinar os *band-gaps* das amostras. Esta determinação foi feita com base nas Eqs. 3 e 4. Logo após, foram selecionadas as amostras com os melhores resultados de cada grupo para compará-las entre si. Ainda que a Eq. 3 esteja expressa em função da refletividade, esta equação foi aplicada nos grupos 3 ao 6 em função da transmissividade, devido a consideração  $\rho = 0$ .

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A Figura 3 exibe as curvas de absorptividade espectral do aço puro (sem filmes) e dos filmes depositados em aço (grupos 1 e 2). Observa-se que ambos os filmes possuem absorptividade maior ao longo de todo o espectro estudado em comparação com o aço puro, contribuindo com um aumento significativo dessa propriedade. O grupo 1 exibe um melhor resultado em relação ao grupo 2, principalmente na faixa em torno de 540 a 940nm de comprimento de onda. Isto revela que a camada de cromo puro sob o filme contribui com a absorptividade. É interessante notar que o aço puro apresenta uma queda na região compreendida entre 220 e 540nm, aproximadamente, porém os filmes demonstram um comportamento crescente nesse intervalo.

**Figura 3** – Absortividade dos filmes depositados em aço.



Fonte: autor.

A Tabela 2 mostra a absortividade total das amostras. É visível que o grupo composto por duas subcamadas sobre o filme de cromo puro (grupo 1) expressou melhor comportamento. O filme composto por duas subcamadas sobre o aço (grupo 2) também exibiu boa absortividade (94%).

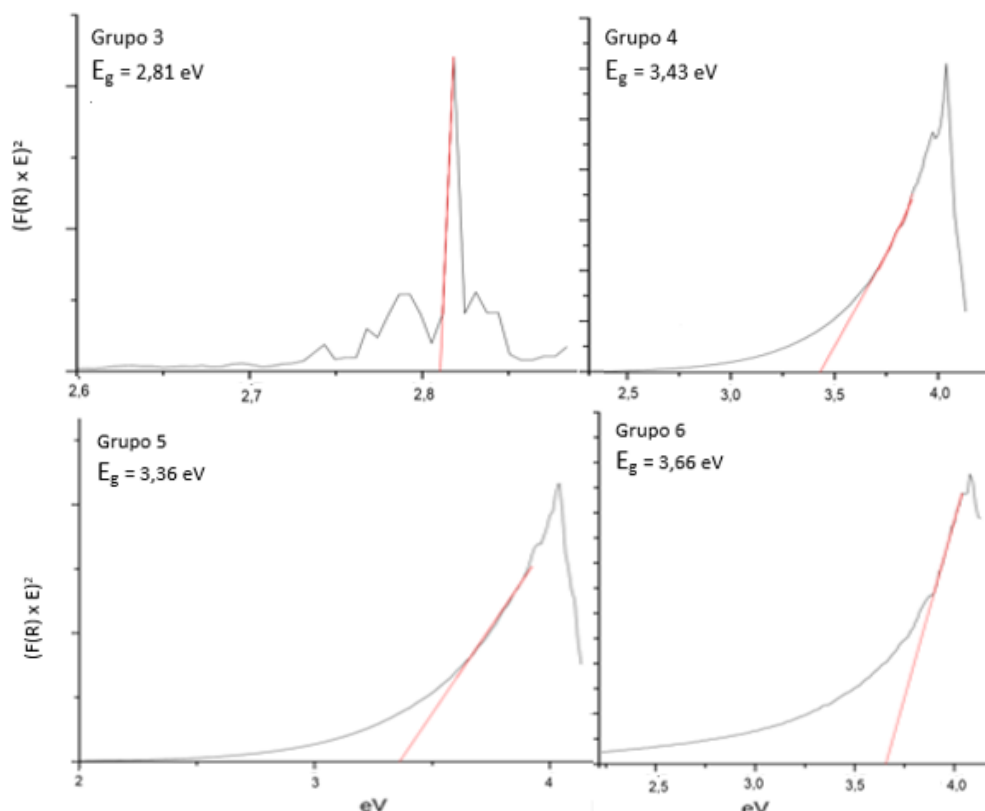
**Tabela 2** – Absortividade total das amostras estudadas.

AMOSTRA	ABSORTIVIDADE TOTAL
<b>AÇO PURO</b>	72,8964 %
<b>GRUPO 1</b>	96,9800 %
<b>GRUPO 2</b>	94,4719 %

Fonte: Autor.

A Figura 4 mostra os *band-gaps* dos grupos 3 ao 6. O grupo 3 apresenta um valor de 2,81eV, enquanto que os grupos 4, 5 e 6 apresentaram os valores de 3,43, 3,36 e 3,66eV, respectivamente. Note que os *band-gaps* calculados correspondem, aproximadamente, aos picos de absortividade observados na Fig. 3, pois a absortividade é maior no comprimento de onda responsável pela transição eletônica, que é um dos principais mecanismo de absorção da radiação. A Tabela 3 relaciona os *band-gaps* calculados com os comprimentos de onda correspondentes.

**Figura 4** – *Band-gap* dos filmes depositados em vidro.



Fonte: Autor.

**Tabela 3** – *Band-gap* das amostras estudadas.

AMOSTRA	BAND-GAP	COMPRIMENTO DE ONDA ASSOCIADO (nm)
GRUPO 3	2,81eV	440
GRUPO 4	3,43eV	361
GRUPO 5	3,36eV	369
GRUPO 6	3,66eV	338

Fonte: Autor.

É possível que a presença de cromo nas amostras esteja formando o composto  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (SILVA NETO, 2017 apud CHIAVERINI, 1986), que de acordo Reddy et al (1998), possui um *band-gap* de 2,58 eV, próximo ao *band-gap* calculado para o grupo 3 (2,81eV).

Considerando a avaliação das amostras dos grupos 4 ao 6, a proximidade entre os valores de *band-gap* encontrados pode estar relacionada com a quantidade mássica de cromo nos filmes e/ou a espessura das camadas, dado que os filmes de 150 e 100nm (grupos 4 e 5, respectivamente) mostram valores mais baixos, enquanto que o filme de 50nm (grupo 6) tem um *band-gap* mais elevado.



Além disso, é pouco provável que tais grupos absorvam energia por meio da formação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Essa absorção pode ser atribuída a algum outro tipo de óxido de cromo que tenha se formado, ou até mesmo por algum composto com os elementos Cr-O-Si, conforme evidenciado por Silva Neto (2017).

A absorção em outras regiões do espectro pode estar ocorrendo a partir da interferência óptica destrutiva da radiação provocada pelas reflexões múltiplas entre as camadas (SILVA NETO, 2017).

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A condição de revestimento avaliada no grupo 1 foi a que apresentou maior valor de absorvidade total. Apesar de um valor um pouco inferior, o grupo 2 também se mostra interessante como revestimento para aumentar a absorção do substrato de aço inox.

Em relação aos mecanismos de absorção destes revestimentos, pode-se concluir que os grupos 1 e 2 apresentaram um *band-gap* em uma faixa espectral de curto comprimento de onda, o que está associado a fótons mais energéticos. A formação do óxido de cromo III ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) pode estar acontecendo e contribuindo para a absorção nessa faixa de radiação.

Provavelmente, o principal mecanismo de absorção se dá por meio de múltiplas reflexões entre as camadas e, por isso, a presença da camada de cromo puro no grupo 1 reforçou esse mecanismo.

## REFERÊNCIAS

ALVES, L. B. **Energias Renováveis: análise da geração fotovoltaica no Brasil e Goiás.** 2018.. Instituto Mauro Borges (IMB), Goiânia. Doutor em Ciências Ambientais pela Universidade Federal de Goiás (UFG/GO). Mestre em Economia Aplicada pela Universidade Federal de Viçosa (UFV/MG).

CALLISTER JR., WILLIAM, D. **Ciência e Engenharia dos Materiais – Uma Introdução.** 8 ed, Rio de Janeiro. LTC, 2012.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica.** McGraw-Hill, São Paulo, 2 ed., 1986.

Empresa de Pesquisa Energética (EPE). **Balço Energético Nacional 2019: Ano-base 2018**. Rio de Janeiro, 2019.

INCROPERA, F. P. et al. **Fundamentos de Transferência de Calor e Massa**. 7 ed. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda – LTC. 2017. p. 492-548.

KOKOROPOULOS, P.; SALAM, E.; DANIELS, F. **Selective Radiation Coatings**. Preparation and high temperature stability. 1959. Solar Energy, v. 03, p. 19-23.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. **Band-gap Energy Estimation From Diffuse Reflectance Measurements on sol-gel and Commercial TiO<sub>2</sub>: A Comparative Study**. 2012. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1, v. 61, p. 1-7.

LU, B. et al. Preparation and thermal stability of a novel mid-temperature air-stable solar selective coating. **Applied Surface Science**, v. 487, p. 840–847, 1 set. 2019.

MENDONÇA, B. J. **Produção e Caracterização de Filmes Finos de TiO<sub>2</sub>**. 2018. São Paulo. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física Nuclear.

MOGAWER, T.; SOUZA, T. M. **Sistema solar de aquecimento de água para residências populares**. 2014. Centro de Energias Renováveis, Unesp.

PACHECO, F. **Energias Renováveis: Breves Conceitos**. Economia em Destaque. Conjuntura e Planejamento, Salvador: SEI, n. 149, p. 4-11. 2006.

REDDY, R. R. et al. **Optical electronegativity and refractive index of materials**. 1998. Department of Physics, Sri Krishnadeívaraya University, Anantapur 515 003, India.

SHAFFER, L.H. **Wavelength-dependent (selective) processes for the utilization of solar energy**. Solar Energy, 1958. v. 2, p. 21-26.

SILVA NETO, J.F. **Desenvolvimento de Superfícies Seletivas para Coletores Solares com Deposição Multicamadas de Cr e SiO<sub>2</sub>**. Orientador: Prof. Dr. Sandro Marden Torres. 2017. 97f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) — Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. 2017.

TABOR, H. **Solar collectors, selective surfaces and heat engines**. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1961. v. 47, p. 1271–1278.

TIBA, C. et al. **Atlas Solarimétrico do Brasil: banco de dados solarimétricos**. 2000. Recife. Ed. Universitária da UFPE. 111 p.

WOOD, D. L.; TAUC, J. **Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors**. Physical Review B, 1972. p. 3144-3151.