



*Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
Mestrado-Doutorado*



Desenvolvimento de Superfícies Seletivas para Coletores Solares com Deposição Multicamadas de Cr e SiO₂

por

José Felix da Silva Neto

*Tese de doutorado apresentado à Universidade Federal da Paraíba
para obtenção do grau de doutor*

João Pessoa - Paraíba

Julho, 2017

José Felix da Silva Neto

**Desenvolvimento de Superfícies Seletivas para
Coletores Solares com Deposição Multicamadas
de Cr e SiO₂**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de doutor.

Orientador: Prof. PhD Sandro Marden Torres

João Pessoa - Paraíba

Julho, 2017

S586d Silva Neto, José Felix da.
Desenvolvimento de superfícies seletivas para coletores
solares com deposição multicamadas de Cr e SiO₂ / José Felix
da Silva Neto. - João Pessoa, 2017.
97 f. : il. -

Orientador: Sandro Marden Torres.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT

1. Engenharia mecânica. 2. Superfícies seletivas. 3.
Radiação solar. 4. Cermet. I. Título.

UFPB/BC

CDU: 621(043)

DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES SELETIVAS PARA COLETORES SOLARES COM DEPOSIÇÃO MULTICAMADAS DE Cr E SiO₂

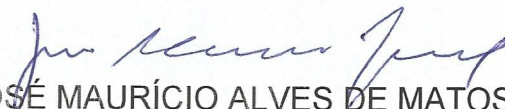
por

José Felix da Silva Neto

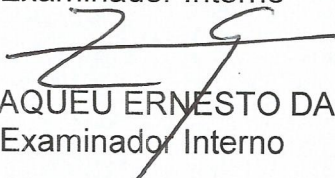
*Tese aprovada em 31 de julho de 2017
Período letivo 2017.1*



Prof. Dr. SANDRO MARDEN TORRES
Orientador



Prof. Dr. JOSÉ MAURÍCIO ALVES DE MATOS GURGEL
Examinador Interno




Prof. Dr. ZAQUEU ERNESTO DA SILVA
Examinador Interno



Profa. Dra. KELLY CRISTIANE GOMES DA SILVA
Examinadora Interna



Prof. Dr. CLODOMIRO ALVES JÚNIOR
Examinador Externo



Prof. Dr. MARÇAL ROSAS FLORENTINO LIMA FILHO
Examinador Externo

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha esposa e eterna namorada, Daiane Medeiros da Silva, por todo amor, apoio e ajuda em toda minha jornada.

Dedico este trabalho aos meus pais Joseildo de Araújo Martins e Dalva Maria Silva Martins por todo incentivo, apoio e carinho incondicionais.

Dedico também à toda minha família, em especial ao meu irmão Kelcio Martins da Silva.

Agradecimentos

À Deus, sempre presente em minha vida e na daqueles que me rodeiam, nos abençoando e nos guiando pelos caminhos da vida.

Ao professor Sandro Marden Torres, pela confiança, incentivo, pelos conhecimentos compartilhados e pela amizade construída nesses anos de trabalho.

À professora Kelly Gomes pelo apoio, pela ajuda e pela amizade de sempre.

À Direção do Centro de Energias Alternativas e Renováveis da UFPB, em especial ao professor Zaqueu Ernesto pelo apoio e incentivo sempre presentes.

Aos colegas do Departamento de Engenharia de Energias Renováveis da UFPB pela parceria e conhecimentos compartilhados no dia-a-dia.

À todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, que contribuíram para minha formação acadêmica e me auxiliaram com seus valiosos conhecimentos.

Aos colegas pesquisadores sem os quais esse trabalho não poderia ter sido realizado, em especial aos membros do Laboratório de Microfabricação (LMF) do Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEM), do Laboratório Interdisciplinar de Caracterização e Desenvolvimento de Nanomateriais (LANANO) do IFPB, do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) da COPPE/UFRJ, do Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da UFPB, do Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma) da UFERSA, do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da UFPB e do Departamento de Odontologia Restauradora da UFPB

Enfim, à todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho e que sempre acreditaram que eu venceria mais esta etapa da vida.

SILVA NETO, J.F. **Desenvolvimento de Superfícies Seletivas para Coletores Solares com Deposição Multicamadas de Cr e SiO₂**. João Pessoa-PB, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, julho de 2017. 97f. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Orientador: Prof. Dr. Sandro Marden Torres.

RESUMO

A *conversão solar térmica* consiste no aproveitamento do calor transmitido pela radiação solar e em seu uso no aquecimento de água para uso residencial e na geração de vapor para processos industriais. É uma das formas mais simples de aproveitamento da energia oriunda da radiação solar. No entanto, existem limitações em seu uso principalmente relacionadas a processos que exigem temperaturas mais elevadas. As *superfícies seletivas* apresentam-se como uma alternativa recente e eficaz na busca pelo aumento da eficiência da conversão termossolar. Este trabalho se propõe a desenvolver um novo tipo de superfície seletiva do tipo *Cermet*, composto por duas (100nm e 50nm de espessura, frações volumétricas de 0,40 e 0,15 em Cr, respectivamente) ou três subcamadas (mesma configuração anterior com uma camada extra de SiO₂ com 20nm de espessura), revestindo dois tipos de substratos metálicos: cobre e aço inoxidável 304. Esses revestimentos foram preparados via *co-sputtering* e caracterizados opticamente nas faixas ultravioleta, visível, infravermelho próximo e infravermelho médio do espectro eletromagnético. Foi realizada também a avaliação morfológica dos revestimentos por microscopia de força atômica (AFM) e perfilometria óptica, além da caracterização química por Difractometria de Raios-X. Os resultados mostraram que os filmes produzidos apresentaram elevadas seletividades ópticas, com destaque para os filmes depositados em substrato de aço inoxidável 304. Observou-se também nos revestimentos obtidos que o Cr integrou-se à cadeia do SiO₂, haja vista a presença de ligações do tipo Cr-O-Si em sua estrutura. Além disso, a estrutura dos filmes formados apresentou caráter amorfo nas duas configurações avaliadas. Destaca-se também que a inclusão de um revestimento anti-refletivo para radiação infravermelha surtiu o efeito esperado e provocou a redução da emissividade dos revestimentos avaliados, além de apresentar um efeito redutor da rugosidade superficial dos revestimentos.

Palavras-chave: Superfícies seletivas, radiação solar, *cermet*, Cr, SiO₂.

SILVA NETO, J.F. **Desenvolvimento de Superfícies Seletivas para Coletores Solares com Deposição Multicamadas de Cr e SiO₂**. João Pessoa-PB, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, julho de 2017. 97f. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Orientador: Prof. Dr. Sandro Marden Torres.

ABSTRACT

Solar thermal conversion consists in the use of the heat transmitted by solar radiation to heat up water in residences and to produce steam for industrial processes. It is one of the simplest ways of harnessing energy from solar radiation. Despite this, there are limitations in its use mainly related to processes that require higher temperatures. *Selective surfaces* are a recent and effective alternative in the quest for increased thermo solar conversion efficiency. This work proposes to develop a new type of selective Cermet surface, composed of two (100nm and 50nm thick, volumetric fractions of 0,40 and 0,15 in Cr, respectively) or three sublayers (the same previous configuration with a Layer of SiO₂ with a thickness of 20 nm), covering two types of metal substrates: copper and 304 stainless steel. These coatings were prepared by *co-sputtering* and optically characterized in the ultraviolet, visible, near infrared and mid-infrared bands of the electromagnetic spectrum. Morphological evaluation of the coatings by atomic force microscopy (AFM) and optical profilometry, besides the chemical characterization by X-ray diffraction, were performed. Results showed that the films produced presented high optical selectivities, especially the films deposited on 304 stainless steel substrate. It was also observed that the Cr was integrated to the SiO₂ chain, due to the presence of Cr-O-Si links in its structure. In addition, the structure of the formed films presented amorphous character in the two configurations evaluated. It was also shown that the inclusion of an anti-reflective coating for infrared radiation had the expected effect and caused a reduction in the emissivity of the coatings evaluated, besides having a reducing effect on the surface roughness of the coatings.

Keywords: Selective surface, solar radiation, cermet, Cr, SiO₂.

Sumário

CAPÍTULO I: APRESENTAÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO.....	14
1.2 OBJETIVO GERAL.....	22
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	23

CAPÍTULO II: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 INTRODUÇÃO.....	23
2.2 RADIAÇÃO SOLAR E PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS MATERIAIS	24
2.3 DEFINIÇÃO E TIPOS DE SUPERFÍCIES SELETIVAS ABSORVEDORAS	31
2.3.1 Absorvedor intrínseco.....	33
2.3.2 Absorvedor-Refletor Acoplados.....	34
2.3.3 Multicamadas Empilhadas.....	35
2.3.4 Sistemas de Armadilhas Ópticas	36
2.3.5 Revestimento de Materiais Compósitos	37
2.4 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA (<i>SPUTTERING</i>).....	39
2.4.1 Pulverização Catódica DC e RF	42
2.4.2 Pulverização Catódica Preferencial	43
2.4.3 Pulverização Catódica com Gás Inerte ou Reativo	43
2.5 MODELOS TEÓRICOS PARA O COMPORTAMENTO ÓPTICO DE FILMES FINOS.....	44
2.5.1 Reflectância do conjunto filme fino – substrato sólido	45
2.5.2 Reflectância de filmes de materiais compósitos sobre materiais sólidos	46
2.5.3 Reflectância de filmes considerando o ângulo de incidência da radiação.....	47
2.5.4 Modelo Matemático para o Espectro Solar de Radiação.....	49
2.5.5 Cálculo teórico da absorvidade e da emissividade de filmes finos	51

2.6 CONSIDERAÇÕES ACERCA DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	53
--	----

CAPÍTULO III: METODOLOGIA

3.1 INTRODUÇÃO.....	55
3.2 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	56
3.3 ESCOLHA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE SELETIVA.....	57
3.4 MATÉRIA-PRIMA PARA PREPARAÇÃO DOS FILMES.....	58
3.5 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA (<i>SPUTTERING</i>).....	59
3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA	61
3.6.1 Difractometria de Raios – X.....	61
3.6.2 Microscopia de Força Atômica.....	61
3.6.3 Espectrofotometria UV-Vis-NIR.....	62
3.6.4 Espectroscopia no Infravermelho	62
3.6.5 Perfilometria óptica	63

CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS REVESTIMENTOS	64
4.1.1 Propriedades ópticas nas regiões UV-Vis-NIR-MIR	64
4.1.2 Análises por Espectroscopia no Infravermelho	66
4.1.3 Análises por Difração de Raios – X	69
4.1.4 Análises por Microscopia de Força Atômica	70
4.1.5 Análises por Perfilometria óptica	78
4.2 COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS	80

CAPÍTULO V: CONCLUSÕES

5.1 SELETIVIDADE ÓPTICA DOS REVESTIMENTOS	84
5.2 AVALIAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS REVESTIMENTOS	84
5.3 MODELO TEÓRICO PARA PROJETO DE FILMES	84
5.4 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85

BIBLIOGRAFIA 85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Refletividade de alguns materiais, com destaque para o Cr_2O_3 em pó. As curvas com legendas iniciadas em “S” referem-se a misturas Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 e V_2O_5 em diferentes proporções. Adaptado de Thongkanluang et al. (2010).	21
Figura 2. Transmissividade de alguns materiais, com destaque para o SiO_2 em sua fase quartzo. Adaptado de Incropera e Witt (1992).	22
Figura 3. Espectro da radiação eletromagnética. Adaptado de Callister Jr. e William (2012).	25
Figura 4. Espectro de radiação solar (SOUZA ECHER et al., 2006).	26
Figura 5. Interação da radiação com um sólido. Adaptado de Incropera e Witt (1992).	27
Figura 6. (a) Excitação de elétron em um material condutor e (b) Excitação de um elétron em um material não condutor. Adaptado de Callister Jr. e William (2012).	29
Figura 7. Espaçamento entre bandas (E_g) e comprimento de onda (λ_g) associado para alguns materiais selecionados (REDDY et al., 1998; FOX, 2010; ZHAI et al., 2008).	29
Figura 8. Comportamento de uma superfície seletiva ideal. Adaptado de Petitjean e Vander Poorten (1980).	33
Figura 9. Arranjo de uma superfície seletiva do tipo absorvedor-refletor acoplados.	35
Figura 10. Arranjo de uma superfície seletiva do tipo multicamadas empilhadas (FARIAS, 2014).	36
Figura 11. Representação de uma superfície texturizada. Adaptado de Gomes (2001).	37
Figura 12. Representação esquemática de um revestimento do tipo cermet.	38
Figura 13. Abundância e preços dos elementos químicos da Terra. Adaptado de APS (2017).	39
Figura 14. Fenômenos no alvo durante a pulverização catódica. Adaptado de Wasa et al. (2012).	40
Figura 15. Esquema de sistema de deposição por pulverização catódica. Adaptado de Wasa et al. (2012).	42
Figura 16. Influência do ângulo de incidência sobre as reflectâncias das radiações polarizadas p e s.	49
Figura 17. Planejamento experimental.	56
Figura 18. Configurações dos revestimentos estudados nesse trabalho. (a) Substrato revestido por duas camadas (Configuração 1) e (b) substrato revestido por três camadas (Configuração 2).	58

Figura 19. Câmara do sistema de deposição por <i>sputtering</i>	59
Figura 20. Controle e fontes de tensão DC e RF do sistema de deposição por <i>sputtering</i>	60
Figura 21. Refletividade das amostras avaliadas.....	64
Figura 22. Espectro de ATR em modo transmitância das amostras avaliadas.....	67
Figura 23. Representação esquemática diferentes estruturas de SiO ₂ . (a) Organizada, (b) desorganizada e (c) desorganizada e com elemento diferente presente no reticulado. Adaptado de Gushiken e Rosatto (2001).....	68
Figura 24. Análises por Difração de Raios-X em amostra na configuração 1 com ângulos de incidência rasante de 0,3°, 0,5°, 1,0° e 3,0°.....	69
Figura 25. Análises por difração de raios-X em amostra na configuração 2 com ângulos de incidência rasante de 0,3°, 0,5°, 1,0° e 3,0°.....	70
Figura 26. Análises por AFM em amostra na configuração 1, com área analisada de 5µm x 5µm. Imagens em 2D e 3D.	71
Figura 27. Análises por AFM em amostra na configuração 1, com área analisada de 1µm x 1µm. Imagens em 2D e 3D.	72
Figura 28. Análises por AFM em amostra na configuração 1, com área analisada de 0,5µm x 0,5µm. Imagens em 2D e 3D.	73
Figura 29. Análises por AFM em amostra na configuração 2, com área analisada de 5µm x 5µm. Imagens em 2D e 3D.	75
Figura 30. Análises por AFM em amostra na configuração 2, com área analisada de 1µm x 1µm. Imagens em 2D e 3D.	76
Figura 31. Análises por AFM em amostra na configuração 2, com área analisada de 0,5µm x 0,5µm. Imagens em 2D e 3D.	77
Figura 32. (a) Perfil de rugosidade em 3D da amostra na configuração 1 e (b) diferença de altura entre regiões com e sem filme.	79
Figura 33. (a) Perfil de rugosidade em 3D da amostra na configuração 2 e (b) diferença de altura entre regiões com e sem filme.	80
Figura 34. Comparação entre refletividade teórica e experimental de amostra em substrato de aço inoxidável nas configurações (a) 1 e (b) 2 e nas amostras em substrato de cobre nas configurações (c) 1 e (d) 2.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Origem da energia elétrica gerada no Brasil, nos Estados Unidos e na Alemanha no ano-base de 2015 (EIA, 2017; ISE-FRAUNHOFER, 2017; EPE, 2016).	14
Tabela 2. Médias mensais de radiação solar diária em algumas localidades do mundo. Adaptado de Tiba et al (2000).	15
Tabela 3. Tecnologias de fabricação de filmes finos. Adaptado de Granqvist (2012).	18
Tabela 4. Superfícies seletivas comerciais. Adaptado de Kennedy (2002) e Selvakumar e Barshilia (2012).	19
Tabela 5. Potências das fontes de tensão durante as deposições das diferentes camadas.	61
Tabela 6. Absortividades e emissividades hemisféricas totais das amostras e comparação com Cromo Negro e Mo-SiO ₂ .	65
Tabela 7. Rugosidade média medida por AFM das amostras nas Configurações 1 e 2.	78
Tabela 8. Comparação entre absortividades hemisféricas totais teóricas e experimentais.	82

CAPÍTULO I

APRESENTAÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o esgotamento das reservas de energias não-renováveis tem estado cada dia mais em evidência e apresenta-se como uma das principais problemáticas à serem resolvidas pelo homem. Essa discussão ganhou força a partir do final da década de 90 com a assinatura do Protocolo de Kyoto. Para os próximos 50-100 anos é necessária uma redução de aproximadamente 50% na emissão de gases que provocam o efeito estufa no planeta Terra (SELVAKUMAR; BARSHILIA, 2012).

Neste contexto, as fontes alternativas e renováveis de energia, tais como energia solar, eólica e da biomassa, têm ganhado destaque, inclusive com o crescimento e o fortalecimento de pesquisas envolvendo a utilização destas formas de energia a nível mundial (EDITORIAL, 2015; BERIZZI et al., 2015; UECKERDT et al., 2015; VOINOV et al., 2015).

O Brasil possui uma matriz energética para geração de eletricidade oriunda principalmente de fontes renováveis, através da geração de energia por sua conversão hidrelétrica. Este dado coloca o Brasil à frente de países como a Alemanha e os Estados Unidos no uso de fontes renováveis de energia, haja visto que esses países tem sua matriz energética composta principalmente de fontes não-renováveis (EIA, 2017; ISE-FRAUNHOFER, 2017).). A Tabela 1 mostra o panorama da geração de energia elétrica no Brasil, na Alemanha e nos Estados Unidos no ano de 2015.

No entanto, no tocante à geração de energia elétrica a partir de outras fontes renováveis como a eólica e a solar, o Brasil ainda apresenta percentuais inferiores à Alemanha e aos Estados Unidos (EIA, 2017; ISE-FRAUNHOFER, 2017

Tabela 1. Origem da energia elétrica gerada no Brasil, nos Estados Unidos e na Alemanha no ano-base de 2015 (EIA, 2017; ISE-FRAUNHOFER, 2017; EPE, 2016).

Origem da energia	Energia elétrica gerada (%)		
	Brasil	EUA	Alemanha
Hidráulica	64,0	6,1	3,6
Derivados de petróleo	4,8	0,7	0,0
Carvão e derivados	4,5	33,2	43,6
Nuclear	2,4	19,6	15,6
Gás natural e outros gases	12,9	33,0	5,4
Biomassa	8,0	1,5	10,1
Eólica	3,5	4,7	15,1
Solar	0,01	0,6	6,6
Geotérmica	0,0	0,4	0,0

Apesar dos níveis de irradiação solar no Brasil ao longo do ano estarem dentre os maiores do mundo (TIBA et al., 2000; PEREIRA et al., 2006), a matriz energética nacional possui uma parcela pequena de seu montante associada às modalidades renováveis de geração de energia (ANEEL, 2008, 2014; EPE, 2016). Essa parcela é menor ainda se considerarmos somente a energia oriunda do aproveitamento da radiação solar (ANEEL, 2008, 2014; EPE, 2016).

Segundo informações do Atlas Solarimétrico do Brasil (TIBA et al., 2000), a radiação solar global diária na região Nordeste pode chegar a valores próximos às regiões do planeta onde ocorrem os melhores níveis de incidência da radiação solar, como Dongola, no Sudão e Dagget, nos Estados Unidos.

No tocante à variação da incidência da radiação solar ao longo do ano, o Brasil apresenta índices menores do que outros lugares, o que significa que a incidência de radiação solar é mais constante aqui ao longo do ano, aspecto importante para o aproveitamento dessa energia. A Tabela 2 mostra essa variação a partir de médias mensais e anuais em alguns lugares do mundo.

Tabela 2. Médias mensais de radiação solar diária em algumas localidades do mundo. Adaptado de Tiba et al (2000).

Localidade	Média do mês com menor incidência (MJ/m ²)	Média do mês com maior incidência (MJ/m ²)	Média de incidência anual (MJ/m ²)	Razão entre média do mês de máxima e mínima incidências
Dongola - Sudão	19,1 (dezembro)	27,7 (maio)	23,8	1,5
Dagget - USA	7,8 (dezembro)	31,3 (junho)	20,9	4,0
Belém - PA - Brasil	14,2 (fevereiro)	19,9 (agosto)	17,5	1,4
Floriano - PI - Brasil	17,0 (fevereiro)	22,5 (setembro)	19,7	1,3
Petrolina - PE - Brasil	16,2 (junho)	22,7 (outubro)	19,7	1,4
Bom Jesus da Lapa - BA - Brasil	15,9 (junho)	21,1 (outubro)	19,7	1,3
Cuiabá - MT - Brasil	14,7 (junho)	20,2 (outubro)	18,0	1,4
Belo Horizonte - MG - Brasil	13,8 (junho)	18,6 (outubro)	16,4	1,3
Curitiba - PR - Brasil	9,7 (junho)	19,4 (janeiro)	14,2	2,0
Porto Alegre - RS - Brasil	8,3 (junho)	22,1 (dezembro)	15,0	2,7

A maneira mais simples e direta de aproveitamento da energia solar é através de sua conversão térmica. A *conversão solar térmica* consiste no aproveitamento do calor transmitido pela radiação solar. Esta forma de energia é utilizada mais comumente no aquecimento de água para uso residencial e na geração de vapor para processos industriais (WEISS; ROMMEL, 2008). Em ambas as aplicações, utilizam-se trocadores de calor especiais chamados de *coletores solares* para promover o aquecimento do fluido de interesse.

Os Estados Unidos tem uma grande experiência com as centrais de geração de energia a partir da conversão solar térmica. Essas centrais são chamadas de Centrais Heliotérmicas. As SEGS (*Solar Electric Generation Systems*) possuem atualmente 354 MW de potência instalados na Califórnia, divididos em nove usinas com capacidades nominais de 14 a 80MW, construídas entre 1984 e 1991 (PRICE; HASSANI, 2002; FRIER, 1999).

Uma segunda usina que teve sua construção concluída em 2007, também nos Estados Unidos é a usina *Nevada One* com uma capacidade de 64MW, o suficiente para abastecer 14000 casas por dia (ACCIONA, 2013).

Na Espanha foi construída a *Andasol I*, a primeira usina heliotérmica comercial da Europa, com início de funcionamento em 2008 (FLAGSOL, 2013). Esta usina possui uma potência de 50MW e dispõe de um sistema de estocagem de energia, reduzindo a necessidade de uso de um combustível auxiliar para os períodos de baixa na geração de energia (ENERMODAL; MARBEK, 1999).

No entanto, apesar da conversão solar térmica apresentar uma boa relação custo-benefício (SANI et al., 2012), esta utilização encontra limitações quando se busca aquecer fluidos a uma temperatura entre 100°C e 400°C (coletores de média temperatura) ou acima de 400°C (coletores de alta temperatura). Estas limitações estão associadas ao fato de que quanto maior for a temperatura do coletor solar, maior será a quantidade de calor emitido por radiação (INCROPERA; WITT, 1992) e, por outro lado, os materiais dos quais são feitos os coletores também precisam ter estabilidade térmica nessas faixas de temperatura.

Como a emissão de calor por radiação é um fenômeno de superfície (INCROPERA; WITT, 1992), Tabor (1961) e outros autores (KOKOROPOULOS et al., 1959; SHAFFER, 1958) propuseram que os coletores solares fossem revestidos superficialmente com materiais que fossem bons absorvedores de radiação na faixa espectral da irradiação solar (300nm a 2500nm) e ao mesmo tempo emitissem pouco calor na faixa espectral associada à emissão de calor por radiação nas temperaturas em que esses coletores operam (2500nm a 100000nm). Esses revestimentos receberam o nome de *superfícies seletivas*.

Desde então, vários autores (SILVA, 1985; VILELA, 1985; MEDEIROS, 2016; EHRMANN; REINEKE-KOCH, 2012; PETITJEAN; VANDER POORTEN, 1980; SANI et al., 2012; YIN et al., 2009; SATHIARAJ et al., 1990; WANG et al., 2011; ZHENG et al., 2013; FAROOQ et al., 1998; KARLSSON et al., 1982; BARSHILIA et al., 2008) têm se preocupado em melhorar a relação entre absortividade (capacidade de absorver a radiação incidente) e a emissividade (capacidade de emitir radiação em relação a um emissor ideal) dessas superfícies visando um melhor rendimento dos coletores solares, que varia atualmente entre 30% e 70% para coletores de placas planas dependendo se sua temperatura de operação (HODGE; FARIA, 2011).

Diferentes tipos de revestimento têm sido estudados, mas em todos eles tem-se buscado a melhoria da relação absorvidade/emissividade a partir de: (i) uso de materiais que apresentem intrinsecamente propriedades absorvedoras de radiação na faixa espectral emitida pelo sol, (ii) superposição de diversos revestimentos de maneira a obter um ganho na absorção da radiação solar a partir de efeitos de interferência óptica destrutiva da radiação no interior do filme, (iii) texturização de superfícies, criando armadilhas ópticas para a radiação incidente, (iv) construção de filmes de materiais compósitos, buscando associar a estabilidade térmica dos cerâmicos com a alta condutividade térmica e elétrica dos metais, e (v) combinações de todas as maneiras citadas anteriormente (KENNEDY, 2002; MARTINS, 2010).

Além disso, é necessário que a deposição do revestimento opticamente seletivo seja realizada de maneira eficaz, garantindo que a conversão solar térmica seja homogênea por todo coletor. É desejável também que haja uma boa aderência entre o material depositado e o substrato e que o mesmo revestimento também atue protegendo o substrato contra corrosão, visto que este é geralmente composto por um material metálico (TEIXEIRA, 2011; ATKINSON et al., 2015).

Por outro lado, a técnica utilizada na aplicação do revestimento seletivo sobre o coletor solar também se apresenta como uma variável fundamental ao êxito de boas propriedades ópticas do revestimento. Isso porque cada técnica permite um controle diferente sobre a morfologia dos filmes que se está construindo, indo desde técnicas cujos filmes se formam por deposições de camadas de átomos até outras onde o crescimento se dá pela “pintura” da superfície que se pretende revestir. A Tabela 3 sumariza algumas das principais técnicas utilizadas na fabricação de superfícies seletivas, destacando a maneira de crescimento dos filmes em cada uma dessas técnicas.

Tabela 3. Tecnologias de fabricação de filmes finos. Adaptado de Granqvist (2012).

Deposição atomística	Deposição de partículas	Deposição macroscópica	Modificação superficial
Sob vácuo <ul style="list-style-type: none"> • Evaporação • Epitaxia sob feixe molecular (MBE) • Deposição por feixe de íons 	Spray térmico <ul style="list-style-type: none"> • Pulverização à plasma • Pulverização à chama 	Processos por via úmida <ul style="list-style-type: none"> • Pintura • <i>Dip coating</i> • <i>Spin coating</i> 	Conversão química <ul style="list-style-type: none"> • Oxidação anódica • Nitretação
Imerso em plasma			
<ul style="list-style-type: none"> • Pulverização catódica (<i>Sputtering</i>) • Metalização iônica • Deposição por descarga luminescente 			
Em ambiente eletrolítico			
<ul style="list-style-type: none"> • Eletrodeposição 			
Ambiente de vapor químico			
<ul style="list-style-type: none"> • Deposição química de vapor • Spray-pirólise 			

Dentre as técnicas utilizadas, os processos de deposição física de vapor (*Physical Vapour Deposition*, usualmente denotadas por PVD) têm ganhado cada vez mais espaço pelo fato de serem processos com variáveis de controle que permitem o crescimento de filmes satisfatoriamente homogêneos, por propiciarem a obtenção de revestimentos da ordem de alguns nanômetros de espessura, com diferentes composições, e de não gerarem resíduos a serem descartados após o processo de fabricação (SELVAKUMAR; BARSHILIA, 2012).

Portanto, o comportamento físico de uma superfície seletiva é determinado tanto pela técnica de fabricação utilizada quanto pelo tipo de material e os parâmetros de fabricação.

Do ponto de vista da comercialização dos revestimentos seletivos absorvedores, existem disponíveis alguns produtos fabricados principalmente na Europa, na Ásia e nos Estados Unidos. Esses revestimentos podem ser agrupados em três grupos, sendo o primeiro com produtos que suportam temperaturas até 100°C (considerada faixa de baixas temperaturas), o segundo com produtos suportando temperaturas entre 100°C e 400°C (considerada faixa de médias temperaturas) e o terceiro com bom desempenho acima de 400°C (considerada faixa de altas temperaturas). A Tabela 4 apresenta

algumas superfícies seletivas produzidas comercialmente, enfatizando suas propriedades ópticas, a faixa de temperaturas de estabilidade e seus processos de fabricação.

Tabela 4. Superfícies seletivas comerciais. Adaptado de Kennedy (2002) e Selvakumar e Barshilia (2012).

Revestimento	Fabricação	Absortividade	Emissividade (100°C)	Estabilidade térmica	Fabricante
Aço Inoxidável modificado	Conversão química	0,62-0,93	0,10	<200°C no ar	SEL, INCO
Níquel Negro (NiS-ZnS)	Eletrodeposição	0,88-0,96	0,03-0,10	<200°C no ar	Maxorb
Cromo Negro (Cr-Cr ₂ O ₃)	Eletrodeposição	0,97	0,09	400°C no vácuo e 350°C no ar	MTI, ChromeCoat, Energie Solaire
Ni-NiO _x	Sputtering	0,96	0,10	300°C no ar	Sunstrip
Mo-Al ₂ O ₃	Sputtering	0,96	0,16 (350°C)	350-500°C no vácuo	Solel
Mo-Al ₂ O ₃	Sputtering	0,96	0,06 (350°C)	350-500°C no vácuo	TurboSun
Mo-SiO ₂	Sputtering	0,94	0,13 (580°C)	580°C no vácuo	Angelantoni
W-Al ₂ O ₃	Sputtering	0,96	0,16 (350°C)	350-500°C no vácuo	Solel

Na Tabela 4 pode-se observar que dentre os revestimentos disponíveis comercialmente, o Cromo Negro fabricado por eletrodeposição é o que apresenta melhores características ópticas, no entanto este revestimento não está dentre os que apresentam maior estabilidade térmica. Neste segundo quesito, os revestimentos fabricados por *Sputtering* apresentam um melhor comportamento, principalmente o composto Mo-SiO₂, cuja estabilidade chega a 580°C no vácuo.

Convém notar que os dois revestimentos destacados no parágrafo anterior são revestimentos compostos do tipo *Cermet* (CERâmica-METal), salientando que no Cromo Negro a fase matriz é o óxido de cromo III (Cr₂O₃) que apresenta propriedades ópticas intrínsecas mais apropriadas ao seu uso como superfície seletiva, haja visto que esse material apresenta alguma absortividade na faixa do espectro solar, mas que deixa a desejar no tocante à estabilidade térmica acima dos 200°C, além de ser fabricado por um processo cujo controle da quantidade de metal, nesse caso o cromo, na fase matriz Cr₂O₃ é difícil de ser realizado. A Figura 1 mostra a refletividade espectral do Cr₂O₃.

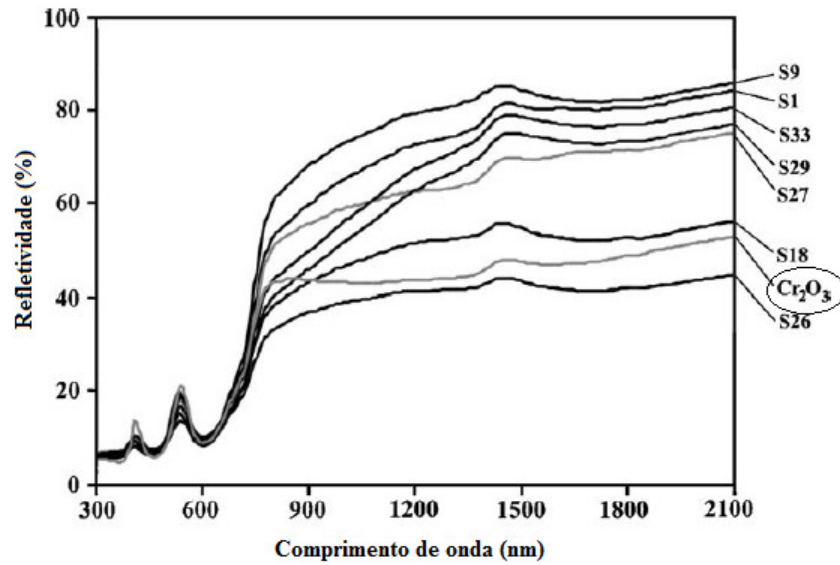


Figura 1. Refletividade de alguns materiais, com destaque para o Cr_2O_3 em pó. As curvas com legendas iniciadas em “S” referem-se a misturas Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 e V_2O_5 em diferentes proporções. Adaptado de Thongkanluang et al. (2010).

Já no revestimento composto por Mo-SiO_2 , a fase matriz de dióxido de silício (SiO_2) proporciona a esse filme uma elevada estabilidade térmica, chegando até 580°C no vácuo. No entanto, a absortividade desse revestimento é inferior ao Cromo Negro pelo fato do SiO_2 não apresentar absorção intrínseca da radiação solar, visto que esse material transmite a maior parte da radiação da faixa correspondente ao espectro solar, como mostrado na Fig. 2.

A absorção que o revestimento Mo-SiO_2 apresenta está ligada à outros fenômenos como a inserção de níveis eletrônicos pela presença do molibdênio, proporcionando a absorção pela transição eletrônica, a atenuação da reflexão nas interfaces ar-revestimento e revestimento-substrato aumentando o ganho energético dos coletores, além da interferência óptica destrutiva que pode ocorrer, dependendo da espessura do revestimento (FOX, 2010; KARLSSON et al., 1982; HEAVENS, 1991).

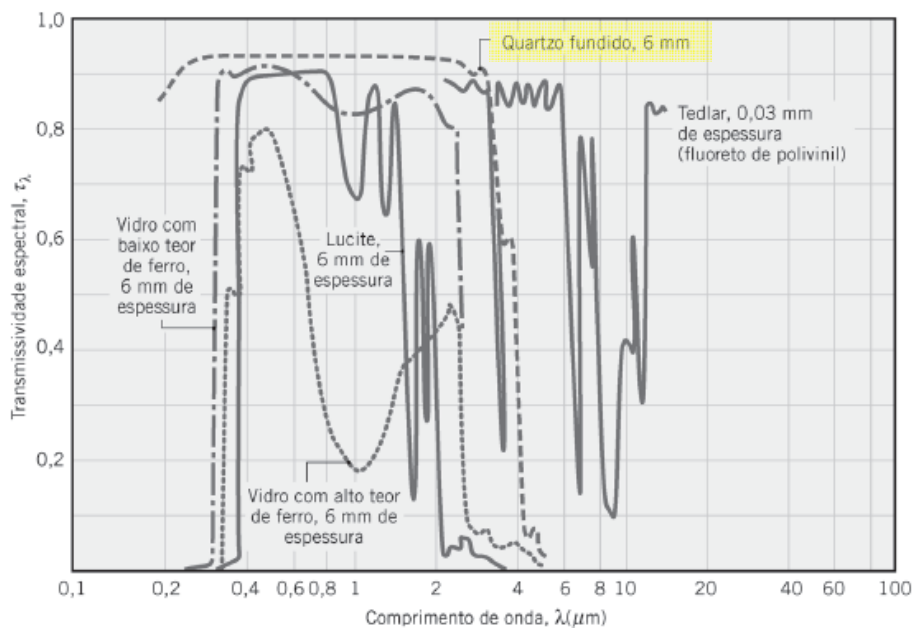


Figura 2. Transmissividade de alguns materiais, com destaque para o SiO_2 em sua fase quartzo. Adaptado de Incropera e Witt (1992).

A Figura 2 mostra a transmissividade espectral do SiO_2 na fase alotrópica quartzo. Observe nesta figura que a transmissividade espectral desse material aproxima-se de 1,0 (100%) na faixa espectral correspondente à radiação solar.

Portanto, constata-se que o desenvolvimento de uma superfície seletiva com propriedades ópticas iguais ou melhores do que o Cromo Negro, com estabilidade térmica superior aos revestimentos existentes, é ainda um desafio para a comunidade científica. Além disso, esse desenvolvimento precisa ser realizado com o uso de processos que permitam o controle apropriado da deposição dos filmes, e com o uso de materiais com as características necessárias à conversão termossolar.

1.2 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um novo tipo de superfície seletiva do tipo *Cermet* composto por uma matriz cerâmica de sílica (SiO_2) e por deposição de partículas a partir de fonte metálica de cromo (Cr), depositados em multicamadas sobre substratos metálicos.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desse trabalho são:

1) Avaliar se a substituição da matriz cerâmica de Cr_2O_3 do Cromo Negro pela matriz cerâmica de SiO_2 apresenta seletividade óptica apropriada ao uso como superfície seletiva para radiação solar;

2) Avaliar se a deposição em multicamadas de Cr e SiO_2 , com um gradiente de quantidade de Cr neste conjunto, contribuiria para uma maior seletividade óptica do revestimento;

3) Investigar se a morfologia superficial dos revestimentos depositados influenciariam suas propriedades ópticas, especialmente sua absorvidade e emissividade;

4) Avaliar se a deposição de uma camada extra anti-refletiva de radiação infravermelha melhoraria as propriedades ópticas do revestimento.

5) Validar a predição teórica do comportamento óptico das superfícies seletivas a partir de sua comparação com os resultados experimentais obtidos.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho será organizado da seguinte maneira:

O Capítulo I trata da introdução e contextualização da temática abordada neste trabalho.

O Capítulo II descreve toda a fundamentação teórica que norteia a construção deste trabalho.

No Capítulo III é descrita a metodologia empregada para se alcançar os resultados almejados por esse trabalho e os materiais utilizados ao longo de sua execução.

O Capítulo IV elenca os resultados obtidos, destacando os principais comportamentos e tendências observadas.

A discussão dos resultados e as conclusões inferidas são desenvolvidas e mostradas no Capítulo V.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 INTRODUÇÃO

No estudo de superfícies seletivas absorvedoras é necessário entender o significado da palavra “seletividade” associada ao comportamento óptico dos materiais utilizados na conversão solar térmica. Aspectos envolvendo o caráter espectral da radiação eletromagnética e também das propriedades ópticas dos materiais são fundamentais ao entendimento e ao projeto de filmes finos. Por último, os fenômenos físicos associados à deposição desses filmes, cuja geometria é da ordem de algumas camadas de átomos ou moléculas, também se põem como um dos fatores de maior influência sobre as propriedades físicas e químicas dos filmes produzidos.

2.2 RADIAÇÃO SOLAR E PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS MATERIAIS

A radiação eletromagnética pode ser definida como a composição entre um campo elétrico e um campo magnético oscilantes, perpendiculares entre si e perpendiculares também à direção em que eles se propagam. A descrição matemática desse fenômeno foi feita primeiramente por James Clerk Maxwell (HEWSON, 1970).

Mais adiante, o físico alemão Max Planck propôs uma nova abordagem para a radiação eletromagnética, partindo do princípio que átomos emitem e absorvem radiação somente em determinadas quantidades discretas de energia (PHILLIPS, 2003). Essas quantidades discretas de energia receberam o nome de fótons. Os fótons apresentam comportamento espectral, ou seja, a quantidade de energia associada a cada fóton depende do comprimento de onda da radiação associada. A Equação 1 relaciona a energia dos fótons (e) com o comprimento de onda (λ) da radiação associada.

$$e = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Eq. (1)}$$

onde e é a energia dos fótons, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo e λ é o comprimento de onda da radiação.

A radiação eletromagnética é classificada em termos de comprimento de onda, indo de comprimentos de onda da ordem de 10^{-14} m (raios gama, mais energéticos) até a ordem de 10^4 m (ondas de rádio e TV, menos energéticas). A Figura 3 mostra o espectro de radiação eletromagnética em termos de comprimento de onda, em metros.

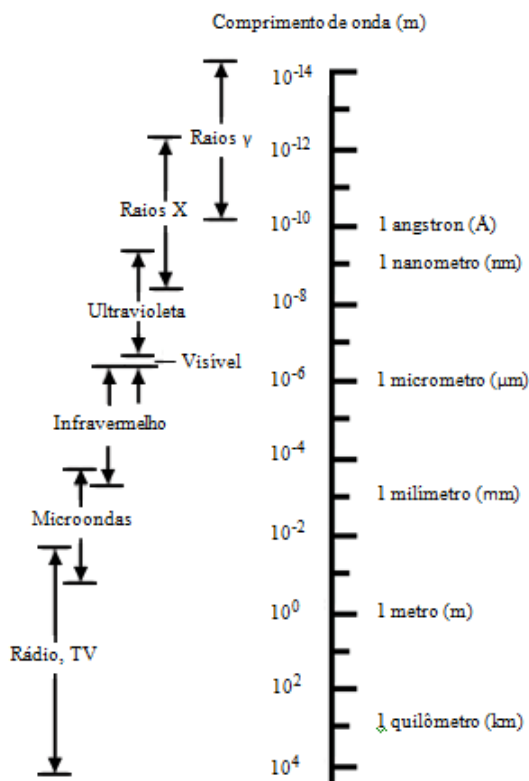


Figura 3. Espectro da radiação eletromagnética. Adaptado de Callister Jr. e William (2012).

As ondas eletromagnéticas podem ser produzidas de diferentes maneiras, sejam artificiais ou naturais. Tanto a radiação visível ao olho humano quanto a radiação ultravioleta são essencialmente produzidas a partir das transições eletrônicas dos elétrons nos átomos. Uma vez que os elétrons recebem energia de alguma fonte externa, eles podem se “excitar” e passar a um estado mais elevado de energia. Cessado o recebimento de energia dessa fonte externa, os elétrons normalmente sofrem um decaimento ao seu estado energético fundamental, liberando energia na forma de radiação (HALLIDAY et al., 2010). Já a radiação infravermelha é normalmente resultado de mudanças nos movimentos de rotação ou vibração das moléculas (HALLIDAY et al., 2010).

A radiação solar consiste na faixa de comprimentos de onda de radiação que são emitidas pelo sol e que atingem o planeta Terra. Essa faixa de radiação é comumente

chamada de espectro solar de radiação e consiste na faixa de radiação com comprimentos de onda que vão de $0,3\mu\text{m}$ (300nm) a $2,5\mu\text{m}$ (2500nm) (ÇENGEL, 2012). Nota-se, portanto, que a radiação solar é formada por parte da região ultravioleta, passando por toda a faixa visível da radiação e indo até o início da região de infravermelho, chamada de infravermelho próximo.

A Figura 4 mostra o espectro solar de radiação. A partir da observação dessa figura, nota-se que existem diferenças entre a intensidade da radiação que atinge a atmosfera do planeta Terra e aquela que chega à superfície deste planeta. Isso se deve à interação que a radiação sofre com partículas de diferentes substâncias que estão dispersas na atmosfera, como partículas de poeira, vapor d'água, ozônio, oxigênio e dióxido de carbono.

Outro importante aspecto da radiação solar é que se trata de radiação não-polarizada. Isso significa que essa radiação não apresenta uma direção preferencial de oscilação do vetor campo elétrico, ou seja, os vetores campo elétrico e campo magnético são perpendiculares entre si e se propagam numa direção perpendicular aos dois, mas que a orientação do vetor campo elétrico é aleatória. Por definição, a direção onde o vetor campo elétrico oscila é o que determina a polarização da luz (ZILIO, 2016).

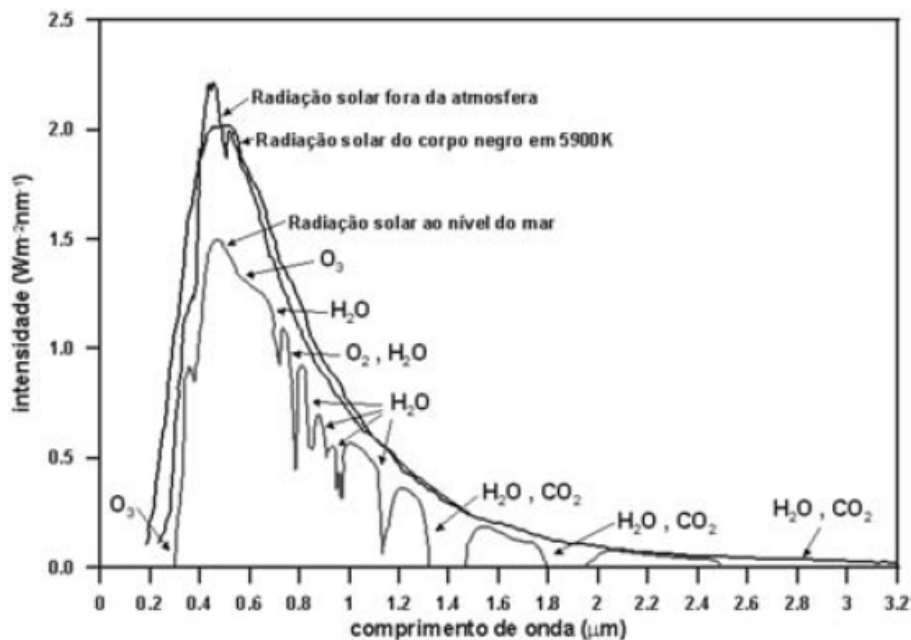


Figura 4. Espectro de radiação solar (SOUZA ECHER et al., 2006).

A maneira como a radiação interage com materiais sólidos depende tanto do tipo de radiação envolvida nessa interação como das características a nível atômico desses materiais. Para avaliar o comportamento óptico de um material sólido em relação a uma faixa específica do espectro eletromagnético de radiação (a radiação solar, por exemplo) é preciso definir grandezas físicas mensuráveis que quantificarão a resposta desse material a essa radiação. Essas grandezas são chamadas de propriedades ópticas dos materiais e são agrupadas em quatro tipos: absorvidade, refletividade, transmissividade e emissividade.

Considerando a radiação incidente em um material sólido, pode-se dizer que três são os fenômenos que podem acontecer a partir dessa incidência: A radiação pode ser absorvida, refletida ou transmitida. A Figura 5 ilustra esses três comportamentos. Convém notar que a intensidade total da radiação incidente é, portanto, dada pela soma das parcelas absorvida, refletida e transmitida (ÇENGEL, 2012).

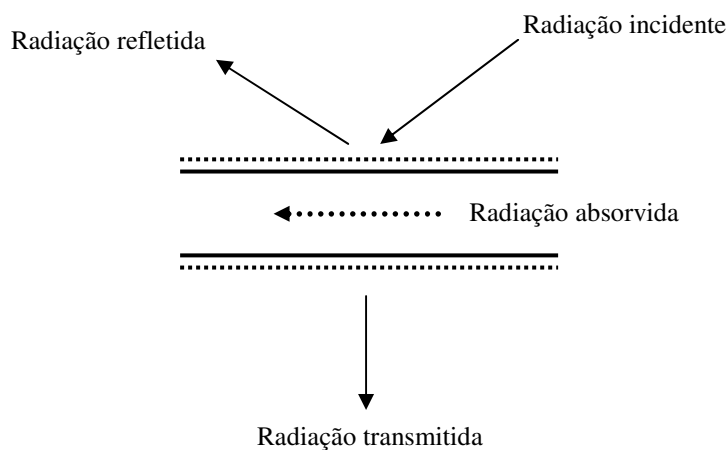


Figura 5. Interação da radiação com um sólido. Adaptado de Incropera e Witt (1992).

Equacionando os processos ilustrados na Fig. 5 pode-se escrever a Eq. 2 e a partir dela definir as propriedades ópticas **absorvidade**, **refletividade** e **transmissividade**. A Equação 2 mostra que a intensidade total da irradiação incidente é igual à soma das parcelas absorvida, refletida e transmitida.

$$G_T = G_a + G_r + G_t \quad \text{Eq. (2)}$$

onde G_T é a irradiação incidente total, G_a é a parcela absorvida, G_r é a parcela refletida e G_t é a parcela transmitida. Dividindo-se todos os termos da Eq. 2 pela irradiação incidente total, chega-se a seguinte equação:

$$1 = \alpha + \rho + \tau \quad \text{Eq. (3)}$$

onde α é a absorvidade, ρ é a refletividade e τ é a transmissividade.

O fator determinante para qual dos três possíveis fenômenos predominará sobre os demais está na estrutura atômica/molecular dos materiais sólidos. O principal aspecto associado ao tipo de interação que a radiação fará com os materiais sólidos é dado pelo tipo de ligações químicas que o sólido apresenta. Para sólidos cuja ligação química é do tipo metálica, os elétrons podem passar para um estado excitado com uma pequena quantidade de energia. Essa passagem dos elétrons para um estado mais excitado e de maior energia, representa a nível macroscópico, a absorção da radiação incidente. Sendo assim, na faixa do espectro solar de radiação, todos os comprimentos de onda estarão associados a fótons com energias suficientes para provocar mudanças no estado fundamental dos metais e, portanto, todos esses fótons serão absorvidos (FOX, 2010).

Por outro lado, materiais compostos por ligações do tipo covalente ou iônica necessitam de uma maior quantidade de energia para fazer com que os elétrons passem de seu estado fundamental para um estado mais excitado de energia. Significa dizer que somente a radiação associada a fótons mais energéticos poderá ser absorvida por esses materiais. Por esse fato, considerando o espectro solar, somente parte da radiação na faixa ultravioleta é absorvida por esses tipos de materiais.

É importante salientar que os materiais com ligação covalente também podem apresentar absorção de radiação com comprimentos de onda maiores e menos energéticos (na faixa do infravermelho da radiação). Isso se deve ao fato de que essa radiação apresenta oscilações que ressonam com as vibrações moleculares desses materiais, resultando em sua absorção (FOX, 2010). A Equação 4 representa a frequência de vibração de uma molécula composta por dois átomos sendo um de carga positiva e outro de carga negativa.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \text{Eq. (4)}$$

onde v é a frequência de oscilação da molécula (dipolo), K é a força de restituição entre as cargas da molécula e μ é a massa reduzida dessas cargas.

A Figura 6 mostra a diferença entre as características a nível eletrônico de materiais com ligações do tipo metálica e iônica/molecular.

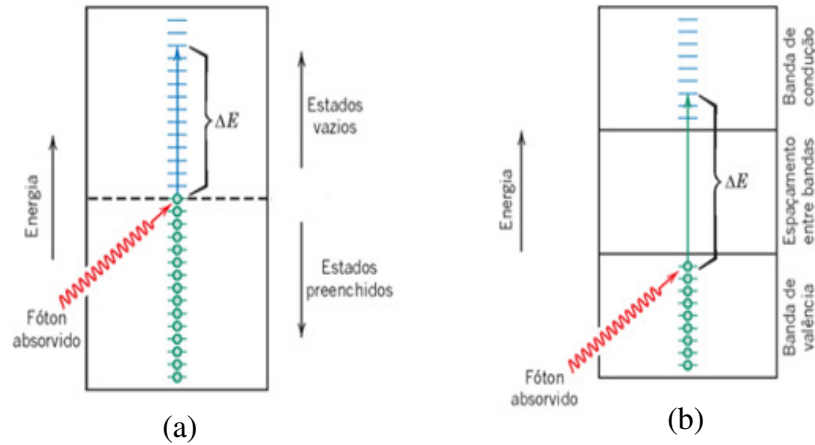


Figura 6. (a) Excitação de elétron em um material condutor e (b) Excitação de um elétron em um material não condutor. Adaptado de Callister Jr. e William (2012).

Todos os metais utilizados em revestimentos para coletores solares (Ni, Cr, Mo, W, dentre outros) apresentam o comportamento em relação à interação com fótons incidentes conforme o mostrado na Fig. 6(a). No entanto, os óxidos metálicos empregados neste tipo de aplicação apresentam diferentes espaçamentos entre bandas (*band gap*), o que pode favorecer ou não a absorção da radiação incidente. A Figura 7 esquematiza os espaçamentos entre bandas de alguns óxidos utilizados em filmes absorvedores.

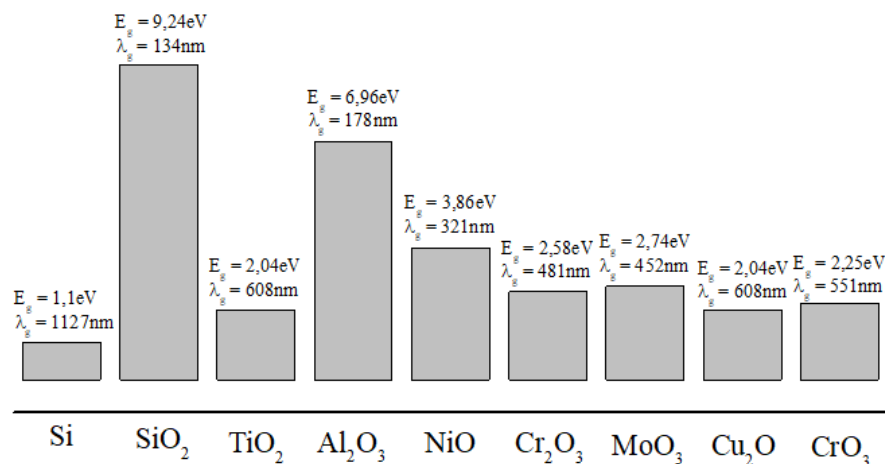


Figura 7. Espaçamento entre bandas (E_g) e comprimento de onda (λ_g) associado para alguns materiais selecionados (REDDY et al., 1998; FOX, 2010; ZHAI et al., 2008).

A emissividade de um material sólido representa a razão entre a radiação emitida por esse material e a radiação emitida por um corpo negro na mesma temperatura (ÇENGEL, 2012). Um corpo negro é definido como o absorvedor e emissor ideal de radiação. Portanto, nenhum material sólido absorve mais ou emite mais do que um corpo negro. A radiação absorvida por um corpo negro é independente da direção segundo a qual essa radiação incide e de seu comprimento de onda.

No entanto, a intensidade da radiação emitida por esse tipo de corpo tem caráter espectral, ou seja, depende do comprimento de onda da radiação. A intensidade da radiação emitida por um corpo negro tem sua distribuição dada pela lei de Planck (INCROPERA; WITT, 1992), conforme mostra a Eq. 5. Outra importante relação matemática, também associada ao comportamento de um corpo negro, é aquela que relaciona sua temperatura com o máximo valor da intensidade de radiação emitida por esse corpo. Essa equação é chamada de lei do deslocamento de Wien (INCROPERA; WITT, 1992) e está mostrada na Eq. 6.

$$I_b(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 [\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1]} \quad \text{Eq. (5)}$$

onde $I_b(\lambda, T)$ é a distribuição espectral da radiação emitida por um corpo negro, C_1 é uma constante e vale $C_1 = 2\pi hc_0^2 = 3,74177 \times 10^8 \text{ W} \cdot \mu\text{m}^4 / \text{m}^2$ e C_2 também é constante cujo valor é $C_2 = \frac{hc_0}{k} = 1,43878 \times 10^4 \mu\text{m} \cdot \text{K}$. Observe também que c_0 é a velocidade da luz no vácuo, h é a constante universal de Planck, k é a constante universal de Boltzmann e T é a temperatura do corpo negro.

$$\lambda_{max} T = C_3 \quad \text{Eq. (6)}$$

onde T é a temperatura do corpo negro, λ_{max} é o comprimento de onda associado à máxima emissão de um corpo negro à temperatura T e C_3 é uma constante que vale $2898 \mu\text{m} \cdot \text{K}$.

Para calcular a emissividade de um sólido real deve-se, portanto, escrever o quociente entre a intensidade da radiação emitida por um sólido real e a intensidade da radiação emitida por um corpo negro. Esses valores devem ser calculados para uma dada temperatura e integrando as intensidades de radiação emitidas para o sólido real e

para o corpo negro na faixa espectral de interesse. A Equação 7 representa a emissividade de um sólido real.

$$\varepsilon = \frac{I_s}{I_b} \quad \text{Eq. (7)}$$

onde ε é a emissividade de um sólido real, I_s é a intensidade da radiação emitida por esse sólido e I_b é a radiação emitida por um corpo negro.

Convém notar que as demais propriedades ópticas (absortividade, refletividade e transmissividade) também apresentam um caráter direcional e espectral em seu comportamento, ou seja, dependem da direção e do comprimento de onda associados.

Uma última consideração em relação ao cálculo de propriedades ópticas de materiais pode ser feita a partir da Lei de Kirchhoff. Conforme dito por Çengel (2012), essa lei enuncia que “a emissividade hemisférica total da superfície na temperatura T é igual a sua absortividade hemisférica total para radiação proveniente do corpo negro na mesma temperatura”. Essa lei também é válida considerando-se superfícies à mesma temperatura que emitem e absorvem independentemente da direção. A Equação 8 mostra a forma espectral da lei de Kirchhoff.

$$\varepsilon_\lambda(T) = \alpha_\lambda(T) \quad \text{Eq. (8)}$$

onde ε_λ é a emissividade espectral e α_λ é a absortividade espectral.

Portanto, conhecer a natureza da radiação solar, bem como as formas de interação que esta pode apresentar com os materiais sólidos e as equações que representam esses fenômenos é de fundamental importância para a correta concepção de revestimentos absorvedores da radiação solar. No entanto, é fundamental também saber que tipos de materiais e quais geometrias construtivas são facilitadores da absorção desta forma de energia, contribuindo para uma maior eficiência no processo de conversão termossolar.

2.3 DEFINIÇÃO E TIPOS DE SUPERFÍCIES SELETIVAS ABSORVEDORAS

Para materiais opacos, ou seja, que não transmitem a radiação que incide sobre eles, pode-se dizer que os fenômenos que acontecem a partir da interação entre a

radiação e esse material podem ser considerados como sendo fenômenos de superfície. Significa dizer que a absorção e a reflexão da radiação é resultado da interação entre a radiação incidente e algumas camadas de átomos, normalmente inferior a 1µm (KARLSSON et al., 1982). Da mesma maneira, a emissão de radiação por materiais sólidos também ocorre a partir da superfície desses materiais. Portanto, caso se deseje alterar as propriedades ópticas de materiais opacos, basta interferir sobre as características de suas superfícies.

Sabendo disso, Tabor (1961) e outros autores (KOKOROPOULOS et al., 1959; SHAFFER, 1958) perceberam que alguns materiais poderiam ser projetados e colocados sobre a superfície de outros, de maneira a aumentar o ganho energético com a absorção de radiação e reduzir as perdas energéticas por emissão de radiação, aspecto fundamental para a melhoria dos processos de conversão termossolar de energia, na qual a radiação é aproveitada para o aquecimento de um determinado fluido de trabalho. Esses revestimentos foram chamados de superfícies seletivas absorvedoras.

A idealização deste tipo de revestimento ocorreu para o uso em coletores solares, que são trocadores de calor utilizados na conversão da energia transferida pela radiação solar em calor (TABOR, 1961). Portanto, fundamentalmente, a seletividade óptica buscada consiste na absorção de toda a radiação emitida pelo sol (na faixa de 300nm a 2500nm) e na não-emissão de radiação pelos coletores.

Normalmente, a faixa de operação dos coletores solares está entre 100°C e 1000°C, dependendo da forma construtiva do coletor em questão (SELVAKUMAR; BARSHILIA, 2012; ATKINSON et al., 2015). Portanto, de acordo com a Eq. 5, percebe-se que, uma vez aquecidos, esses coletores emitirão radiação na faixa infravermelha do espectro eletromagnético (comprimentos de onda superiores a 2500nm), fenômeno que não é interessante para a conversão termossolar e reduz, portanto, a seletividade óptica do revestimento. A Figura 8 ilustra o comportamento ideal de uma superfície seletiva.

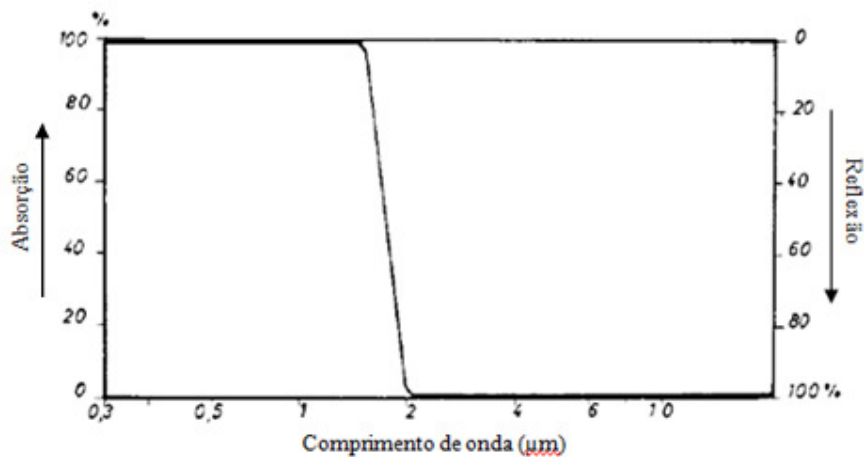


Figura 8. Comportamento de uma superfície seletiva ideal. Adaptado de Petitjean e Vander Poorten (1980).

As superfícies seletivas podem ser de diferentes tipos, segundo sua constituição química e morfológica. Baseado nessa divisão elas podem ser agrupadas em absorvedor intrínseco, absorvedor-refletor acoplados, multicamadas empilhadas, sistemas de armadilhas ópticas e filmes de materiais compósitos.

Convém notar que um dos principais parâmetros relacionados com a capacidade de absorver de um revestimento é a sua geometria, notadamente, sua espessura. Se um material possui a largura de banda proibida (*band gap*) conveniente à absorção da radiação solar e se sua espessura não for desprezível (da ordem de 1 μm ou mais), considera-se que a absorção da radiação se dará somente devido a esse fenômeno. Por outro lado, se o revestimento não possuir largura de banda proibida conveniente à absorção da radiação solar, ainda assim esse filme pode apresentar alguma absorção da radiação incidente devido a efeitos de interferência óptica que podem acontecer em seu interior, resultante dos diferentes meios por onde essa radiação se propaga (ar, filme e substrato). Essas diferenças conduzem à reflexão parcial e à mudança de fase da radiação incidente nas interfaces entre os meios de propagação (KARLSSON et al., 1982; HEAVENS, 1991).

Portanto, o projetista de uma superfície seletiva absorvedora deve levar em consideração, no momento de sua concepção, os dois efeitos descritos no parágrafo anterior, sabendo que é possível que esse tipo de revestimento possua os dois comportamentos ao mesmo tempo, desde que seu material seja escolhido apropriadamente e sua geometria, notadamente sua espessura, seja também manipulada corretamente.

2.3.1 Absorvedor intrínseco

Os materiais que possuem intrinsecamente características de absorvedores da radiação solar são aqueles cujas configurações eletrônicas são apropriadas à absorção dessa faixa de radiação. Isso significa dizer que radiação com comprimentos de onda inferiores à 2500nm possuiriam energia suficiente para levar os elétrons a estados mais excitados de energia, resultando na absorção desta radiação. O problema deste tipo de superfície seletiva é que, normalmente, elas não apresentam naturalmente elevadas seletividades ópticas.

No uso desse tipo de superfície seletiva é necessário que sua espessura seja apropriadamente escolhida, bem como armadilhas ópticas sejam utilizadas para que a absorção da radiação incidente se torne relevante (KENNEDY, 2002).

Além disso, a adição de elementos químicos diferentes da matriz que compõe pode melhorar também o comportamento seletivo do filme (KENNEDY, 2002). Exemplos desse tipo de revestimento são aqueles constituídos por In_2O_3 e CaF_2 (PELLEGRINI, 1980).

2.3.2 Absorvedor-Refletor Acoplados

Esse tipo de revestimento seletivo associa fisicamente dois materiais com características ópticas diferentes, de maneira a alcançar a seletividade óptica desejada. Essa associação consiste, primeiramente, em revestir a superfície do coletor solar, normalmente constituída por um material metálico, com um material com alta absorvidade no espectro solar (geralmente um semicondutor). Isso conferiria ao revestimento a capacidade de absorção da radiação na faixa do espectro solar.

Ao mesmo tempo, o substrato metálico atuaria refletindo a radiação incidente na faixa infravermelha do espectro. No entanto, essa combinação não evitaria que radiação fosse emitida por esse revestimento associada ao aquecimento dele próprio. Observa-se ainda que, de acordo com a Eq. 5, a radiação emitida associada ao aquecimento do conjunto estará na faixa do infravermelho do espectro.

Para evitar que energia seja perdida na forma de radiação infravermelha, utiliza-se sobre a camada absorvedora do revestimento, um segundo revestimento constituído por um material transparente à faixa de radiação do espectro solar mas refletor de radiação na faixa do infravermelho. Portanto, toda a radiação emitida pelo material

absorvedor e/ou pelo substrato metálico do coletor, seria aprisionada pela camada refletora de infravermelho, aumentando a eficiência da superfície seletiva (GOMES, 2001).

Além disso, esse material refletor de radiação na faixa do infravermelho, normalmente um material dielétrico, atua como um atenuador da reflexão na superfície do revestimento, haja visto que o índice de refração desta camada é menor do que o da camada que ela recobre, fazendo com que a transição entre os índices de refração do ar e da camada absorvedora seja menor (KATS et al., 2013; GOMES, 2001; HEAVENS, 1991). A Figura 9 ilustra a disposição das camadas para este tipo de superfície.



Figura 9. Arranjo de uma superfície seletiva do tipo absorvedor-refletor acoplados.

Neste grupo de revestimentos seletivos podem ser enquadrados os revestimentos do tipo “negro”. Um dos primeiros trabalhos utilizando este tipo de material foi desenvolvido por Harding (1976), onde uma camada de óxido de cromo foi depositada por evaporação sobre substratos de cobre, vidro e alumínio. Alguns autores também chegaram a resultados interessantes a partir da formação superficial de outros óxidos metálicos na superfície do metal de base, como os óxidos de ferro e de cobre (HORNSTROM et al., 1984; UMA et al., 1987). Nesses últimos, os revestimentos foram formados a partir da conversão química, cuja formação se deu a partir da reação de um tipo de aço inoxidável com uma solução específica.

Apesar deste tipo de revestimento representar um avanço em relação aos absorvedores intrínsecos, eles ainda apresentavam limitações em seu comportamento óptico devido às perdas por reflexão existentes nas interfaces entre o ar, o revestimento e o substrato.

2.3.3 Multicamadas Empilhadas

Esse tipo de revestimento tem como base a amplificação do efeito observado pelo arranjo absorvedor-refletor descrito no tópico anterior. Convém notar que a sequência e a espessura das camadas deve ser apropriadamente projetada para que os efeitos de múltiplas reflexões que acontecem no interior dessas camadas resultem na interferência completamente destrutiva da radiação solar incidente. A Figura 10 ilustra um tipo de revestimento composto por múltiplas camadas.

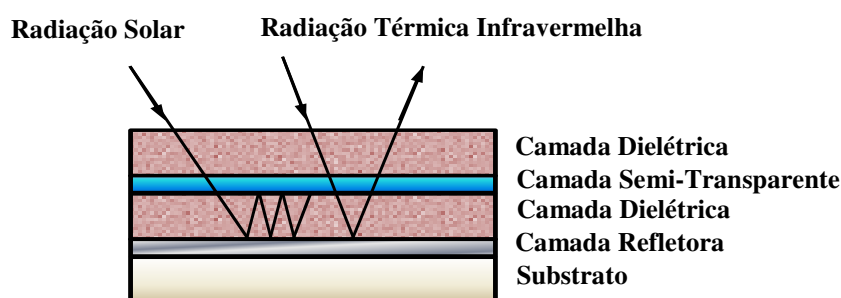


Figura 10. Arranjo de uma superfície seletiva do tipo multicamadas empilhadas (FARIAS, 2014).

Além de reduzir as perdas de radiação na região do infravermelho, a camada dielétrica mais externa funciona como um atenuador da reflexão na superfície do revestimento (KATS et al., 2013; GOMES, 2001; HEAVENS, 1991). A camada semi-transparente normalmente é constituída por um material metálico com espessura apropriada à passagem de radiação na faixa da espectro solar mas refletor da radiação na faixa infravermelha do espectro. A segunda camada de material dielétrico reduz a emissividade do revestimento, ao mesmo tempo em que, assim como a primeira camada, reduz as perdas por reflexão nas interfaces entre os diferentes meios.

Revestimentos seletivos em multicamadas para absorção da radiação solar foram propostos por diversos autores (SELVAKUMAR; BARSHILIA, 2012; ZHOU et al., 2012; BARSHILIA et al., 2008; KENNEDY, 2002 ; SCHON et al., 1994). Convém notar que, nesses trabalhos, os revestimentos foram obtidos a partir do processo de pulverização catódica (*sputtering*) pela complexidade e pelo rigoroso controle geométrico necessários para esse tipo de estrutura.

2.3.4 Sistemas de Armadilhas Ópticas

Nesse tipo de revestimento, a seletividade óptica é conseguida pela modificação da morfologia da superfície onde a radiação incide. Essas modificações consistem na texturização da superfície com microcavidades cujo tamanho está na mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação até onde se deseja absorver (LAMPERT, 1979; PELLEGRINI, 1980). A absorção, nesse caso, se dá pela múltipla reflexão da radiação no interior dessas cavidades. Por isso, pode-se dizer a radiação incidente é aprisionada nas mesmas. A Figura 11 mostra uma representação esquemática deste tipo de revestimento.

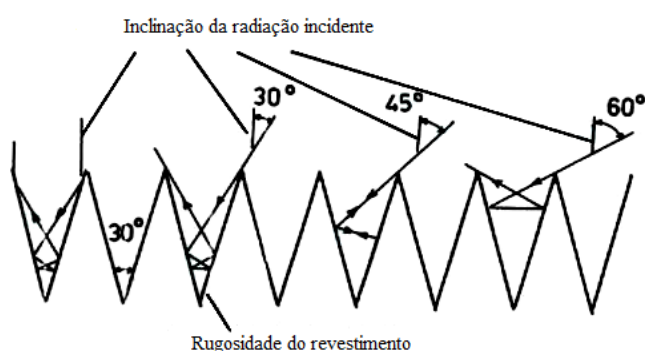


Figura 11. Representação de uma superfície texturizada. Adaptado de Gomes (2001).

Esse tipo de efeito pode ser alcançado a partir do controle da rugosidade da superfície onde será depositado o revestimento seletivo e do uso de processos de deposição que permitam a formação de filmes homogêneos e com crescimento controlado, como o *sputtering*, por exemplo (GOMES, 2001; KENNEDY, 2002). Outra maneira de texturizar uma superfície é através de técnicas de litografia combinadas com tecnologias de plasma (GOMES, 2001; KENNEDY, 2002).

As duas formas de texturização de superfícies citadas no parágrafo anterior necessitam do uso de equipamentos apropriados seja para garantir a magnitude da rugosidade pertinente à absorção da radiação solar, ou para construir filmes com ranhuras nos tamanhos necessários a essa absorção. Além disso, as ranhuras podem ser orientadas na direção e com angulação interessante à localidade onde será posicionado o coletor solar (KENNEDY, 2002), o que potencializa seu uso, mas cria uma dificuldade a mais no processo de fabricação.

2.3.5 Revestimento de Materiais Compósitos

Materiais compósitos são aqueles constituídos pela combinação de materiais de naturezas diferentes visando a complementariedade de suas propriedades físicas (CALLISTER JR.; WILLIAM, D, 2012). No caso dos revestimentos seletivos opticamente esta definição também pode ser aplicada.

Normalmente, os filmes de materiais compósitos utilizados como superfícies seletivas absorvedoras são constituídos por um material dielétrico, (normalmente, um material cerâmico) como sendo a matriz deste revestimento, contendo partículas de materiais metálicos. Por essa combinação, esses revestimentos são comumente chamados de *Cermet* (CERâmicos e METálicos).

A complementariedade de propriedades alcançada por essa combinação reside principalmente na possibilidade de absorção da radiação pela inserção de novos níveis eletrônicos disponíveis no compósito, considerando que o material dielétrico sozinho não absorveria na faixa do espectro solar de radiação. Além disso, normalmente, existe um gradiente de concentração de partículas metálicas ao longo da espessura do filme, aumentando da superfície para o interior do filme. Esse gradiente faz com que haja uma variação mais suave no índice de refração do filme, reduzindo, assim, as perdas por reflexão pela mudança do meio de propagação da radiação. A Figura 12 ilustra as superfícies seletivas absorvedoras do tipo *Cermet*.

Salienta-se também que, por conta da necessidade de controle da morfologia do filme formado e por isso ser uma tarefa complexa nesse tipo de revestimento, muitos trabalhos tem utilizado a técnica de pulverização catódica para o crescimento controlado desse tipo de filme (ESPOSITO et al., 2009; XUE et al., 2013; YIN et al., 2009, ZHENG, 2013).

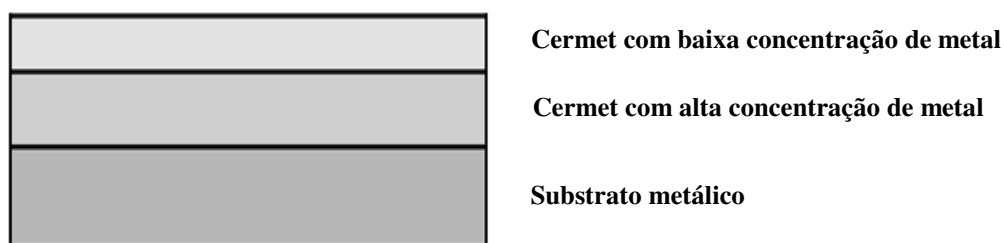


Figura 12. Representação esquemática de um revestimento do tipo cermet.

Vale ressaltar que as pesquisas mais recentes na busca por superfícies seletivas mais eficientes têm sido realizadas utilizando revestimentos do tipo *Cermet*, cuja principal vantagem observada é sua estabilidade térmica em temperaturas mais altas, se comparados aos outros tipos de revestimentos, o que é fundamental para aplicações em coletores solares com concentração da radiação solar. Dentre os principais materiais cerâmicos utilizados como matriz estão o Cr_2O_3 , o Al_2O_3 e o SiO_2 (KENNEDY, 2002; SELVAKUMAR; BARSHILIA, 2012). Já os materiais utilizados como partículas metálicas nessas matrizes cerâmicas são o Cr, Ni, Mo, W, Al e Cu (CAO et al, 2014).

É importante salientar também que, na escolha de qual matriz cerâmica e qual material metálico utilizar em um revestimento do tipo *Cermet*, deve ser consideradas tanto a abundância destes materiais no mundo, como também seu custo. A Figura 13 mostra a abundância de todos os elementos da tabela periódica em função de seus custos.

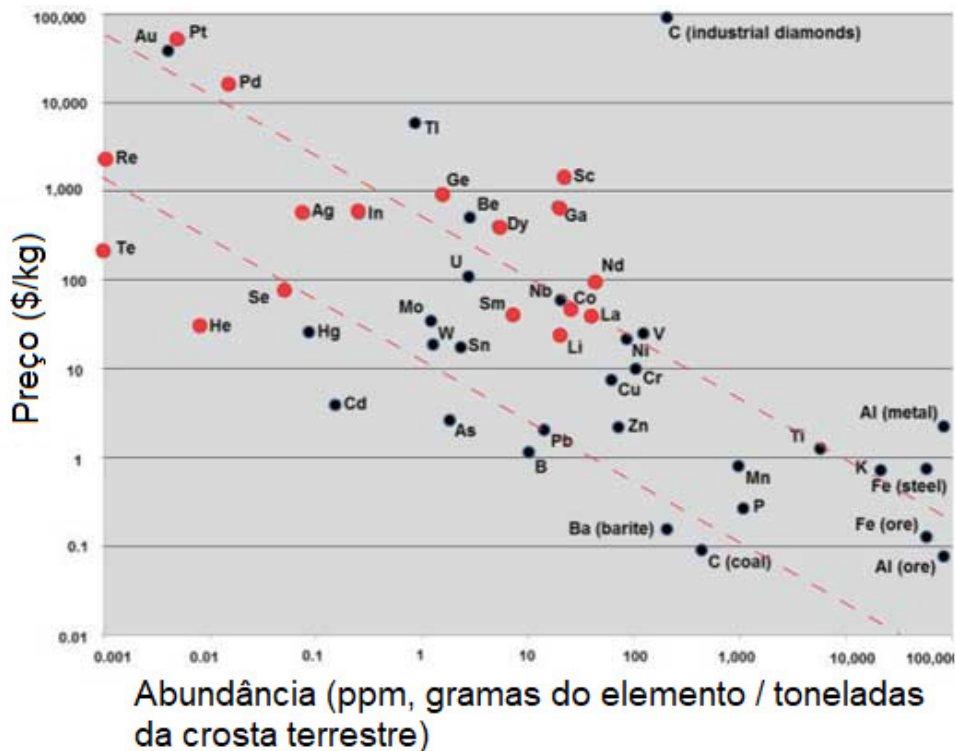


Figura 13. Abundância e preços dos elementos químicos da Terra. Adaptado de APS (2017).

2.4 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA (SPUTTERING)

Para se construir uma superfície seletiva absorvedora, um dos principais aspectos a ser considerado é a escolha da técnica apropriada para formação desse filme. Muitas técnicas existem e podem ser utilizadas para esse fim (ATKINSON et al., 2015; SELVAKUMAR; BARSHILIA, 2012; JOLY et al., 2013; KENNEDY, 2002; HORNSTROM et al., 1984; UMA et al., 1987).

Dentre as técnicas utilizadas na preparação de filmes finos, uma tem se destacado nas últimas décadas por ser uma técnica que não gera resíduo ao final do processo e por garantir um controle satisfatório da morfologia do revestimento, principalmente em seu controle de espessura e homogeneidade (SELVAKUMAR; BARSHILIA, 2012; MARTINS, 2010). Esta técnica é chamada de Pulverização Catódica (do inglês, *sputtering*).

A pulverização catódica consiste no bombardeamento de uma superfície sólida com íons energizados, ocasionando o espalhamento de átomos dessa superfície (WASA et al., 2012). Essa superfície bombardeada é comumente chamada de alvo. A formação do filme se dá pela condensação dos átomos ejetados do alvo sobre outra superfície, chamada de substrato. A Figura 14 ilustra o mecanismo físico dos fenômenos que acontecem no alvo durante a pulverização catódica.

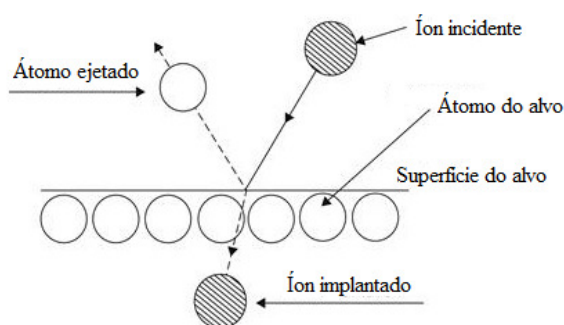


Figura 14. Fenômenos no alvo durante a pulverização catódica. Adaptado de Wasa et al. (2012).

Os íons que colidem com os átomos que são ejetados do alvo se formam a partir da ionização de um gás neutro submetido a uma diferença de potencial na câmara onde o processo ocorre. Esse gás ionizado recebe o nome de plasma. Na verdade, o plasma é

composto por íons, elétrons e espécies neutras, mas sua carga elétrica resultante é nula (ALVES JR, 2001; BARBOSA, 2011).

Para que o processo de pulverização catódica se inicie e perdure tempo suficiente para a formação do filme fino, é necessário que o plasma seja formado e mantido por esse mesmo tempo. Para isso, é preciso que o campo elétrico aplicado sobre o gás neutro, na câmara onde o processo ocorre, seja suficiente para ejetar elétrons dos átomos desse gás, ionizando-os. Essa ionização ocorre, inicialmente, tanto pela própria transferência de energia do campo elétrico aplicado na câmara aos elétrons do gás neutro, mas também pelo fato desse campo elétrico ejetar elétrons primários da superfície do alvo, que, antes de atingirem o pólo positivo do potencial aplicado, colidem com o gás neutro contribuindo para sua ionização (WASA et al, 2012; ALVES JR, 2001; BARBOSA, 2011).

Uma vez iniciado esse processo, os elétrons que se encontram agora livres colidirão com outros átomos ou moléculas neutras do mesmo gás, aumentando a quantidade de íons formados. O aumento de íons formados aumentará, por sua vez, a quantidade de colisões entre essas espécies e a superfície do alvo, de onde serão ejetados átomos que se condensarão sobre o substrato, formando o filme desejado, e elétrons secundários que contribuirão para o aumento na ionização do gás, conforme descrito neste mesmo parágrafo.

Convém salientar que, em relação à diferença de potencial na câmara, o alvo é posicionado junto ao cátodo (pólo negativo) enquanto que o substrato é posicionado no ânodo (pólo positivo). Portanto, considerando que os íons no plasma têm carga elétrica positiva, esses são acelerados no sentido do cátodo, colidindo contra o alvo e ejetando átomos deste material. A Figura 15 mostra esquematicamente um sistema de deposição por pulverização catódica.

Se houver presença de um campo magnético sobre o alvo, haverá um confinamento das partículas carregadas que colidirão mais intensamente com o gás na proximidade da superfície do alvo (MARTINS, 2010; WASA et al., 2012). Essa variação da pulverização catódica é chamada de Pulverização Catódica com Campo Magnético (do inglês, *Magnetron Sputtering*).

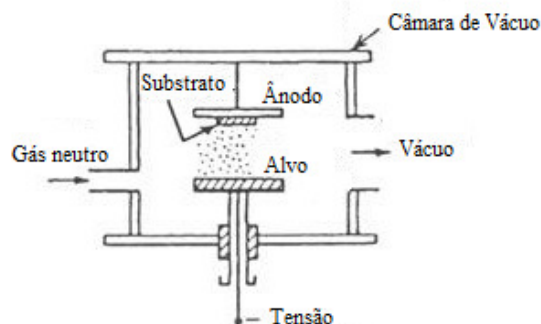


Figura 15. Esquema de sistema de deposição por pulverização catódica. Adaptado de Wasa et al. (2012).

Apesar de a Pulverização Catódica ser uma técnica de deposição de filmes finos cujo princípio é relativamente simples, existem alguns aspectos essenciais que precisam ser considerados no momento de sua realização para que o filme se forme na maneira em que foi imaginado. Dentre esses aspectos estão o tipo de gás escolhido para formar o plasma, a composição química do alvo que se está utilizando e o tipo de fonte de tensão utilizada para a imposição de uma diferença de potencial elétrico na câmara onde o processo ocorre. Esses aspectos serão melhor detalhados nos tópicos a seguir.

2.4.1 Pulverização Catódica DC e RF

O arranjo mais comum para realização da Pulverização Catódica é aquele no qual dois eletrodos são posicionados no interior da câmara e sobre um deles é aplicado uma alta tensão contínua negativa (WASA et al., 2012). Pelo fato da tensão aplicada em um dos eletrodos ser contínua, esse sistema recebe o nome de Pulverização Catódica DC (abreviação de *Direct Current*). O eletrodo com potencial negativo é chamado de cátodo e é onde o alvo é posicionado. O outro eletrodo é o ânodo desse sistema e é onde é colocado o substrato que receberá o filme a ser formado.

O arranjo descrito no parágrafo anterior apresenta a restrição de só ser válido para sistemas de Pulverização Catódica onde o alvo seja composto por um material condutor de eletricidade, pois os elétrons livres existentes em seu interior se recombinarão com íons positivos que tendam a se acumular na superfície do alvo, garantindo a permanência do processo de erosão. Caso contrário, haverá um acúmulo de cargas positivas na superfície do alvo e o processo de erosão será interrompido (WASA et al., 2012; BRAUER et al., 2010).

Para tornar possível o uso de alvos compostos por materiais não-condutores elétricos, faz-se o uso de uma fonte de tensão alternada. Comumente, essa fonte de tensão alternada é do tipo RF (abreviação de *Radio Frequency*), com frequência de oscilação entre 3kHz e 300GHz, sendo 13,56MHz um valor bastante usual para esse tipo de sistema (WASA et al., 2012; BRAUER et al., 2010). Nos sistemas RF, por conta da alternância do potencial no cátodo, os íons positivos no plasma serão atraídos no período em que seu potencial for negativo, provocando a erosão do alvo, e serão afastados no período em que seu potencial for positivo, evitando o acúmulo de cargas na superfície do alvo (WASA et al., 2012).

2.4.2 Pulverização Catódica Preferencial

Os alvos mais comumente utilizados na Pulverização Catódica são compostos por materiais puros ou com um alto grau de pureza. No entanto, algumas vezes deseja-se fabricar alvos a partir de sólidos em pó, com composição química variada. O procedimento mais utilizado para esse fim é a sinterização a quente desses pós, processo que muitas vezes é dificultado pelo alto ponto de fusão ou pela alta resistência mecânica dos compostos.

Uma vez preparados os alvos multicomponentes a partir dos pós, o processo de Pulverização Catódica poderá ser iniciado. No entanto, uma questão passa a ser fundamental agora: Qual será a composição do filme formado? As quantidades dos elementos presentes no alvo e no filme serão as mesmas? Para responder essa questão é necessário entender quais são os fatores fundamentais no processo de erosão do alvo que determinarão quais elementos serão preferencialmente ejetados de sua superfície.

No tocante aos íons que bombardeiam o alvo, os fatores determinantes para aumentar a eficiência do processo de erosão são a energia que esses íons possuem, sua massa e o ângulo de incidência dos mesmos em relação ao alvo (KELLY; HARRISON, 1985; BERG; KATARDJIEV, 1999; SIGMUND et al., 1982; SIGMUND, 2012; BIERSACK et al., 1991).

Em relação aos elementos que compõem o alvo, os elementos de menor massa serão ejetados preferencialmente (BERG; KATARDJIEV, 1999). Por outro lado, a energia de ligação superficial dos elementos do alvo também é determinante para a ordem de ejeção dos elementos do alvo. Portanto, elementos com menor massa e menor

energia de ligação superficial são ejetados preferencialmente de um alvo com múltiplos componentes.

2.4.3 Pulverização Catódica com Gás Inerte ou Reativo

Quando se pretende depositar filmes a partir de um alvo metálico com a mesma composição do próprio metal, utiliza-se um gás inerte como fonte de íons positivos que bombardearão o cátodo, ejetando, assim, os átomos que formarão o filme no substrato.

Por outro lado, se o objetivo for formar filmes compostos por óxidos ou nitretos a partir de um alvo metálico, utiliza-se de um gás que reagirá com os átomos metálicos ejetados do alvo. Esse processo é chamado de Pulverização Catódica reativa. Normalmente, o gás reativo é utilizado juntamente com um gás inerte, sendo esse segundo o principal ator no processo de erosão do alvo (BARBOSA, 2011). A quantidade de gás reativo possui um importante papel na formação dos compostos após a reação, haja visto que muitos metais podem formar diferentes espécies a partir da reação com um mesmo elemento químico.

2.5 MODELOS TEÓRICOS PARA O COMPORTAMENTO ÓPTICO DE FILMES FINOS

Na formulação de superfícies seletivas absorvedoras se busca como resultado fundamental a fabricação de filmes que absorvam a radiação na faixa do espectro solar e não emitam radiação na faixa do infravermelho do espectro (conforme tópico 2.3 deste trabalho). No entanto, para se alcançar esse resultado, é necessário que sejam conhecidas as propriedades dos materiais utilizados na constituição desses filmes e também se saibam quais os aspectos morfológicos desses revestimentos precisam ser respeitados para que seu comportamento óptico seja satisfatório. Convém notar que dentre os aspectos morfológicos, aqueles com maior influência são a espessura da(s) camada(s) utilizada(s) na composição do revestimento seletivo, a quantidade dessas camadas e sua composição química.

Dois parâmetros relacionados ao comportamento óptico dos materiais sólidos permitem que sejam desenvolvidas equações para a predição do comportamento dos filmes finos, notadamente no tocante à sua absorvidade na faixa de radiação do espectro solar e à sua emissividade da região do infravermelho do espectro de radiação.

Esses parâmetros são o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k). O primeiro parâmetro está associado à mudança na velocidade de propagação da radiação no interior do material e o segundo está associado à absorção da radiação pelo sólido. (HEAVENS, 1991; FOX, 2010). Usualmente, esses dois parâmetros compõem a propriedade chamada de índice de refração complexo (\tilde{n}), representado pela Eq. 9.

$$\tilde{n} = n - ik \quad \text{Eq. (9)}$$

Nos tópicos seguintes será mostrado como essas propriedades influenciam a reflectância de filmes finos com diferentes constituições e sob diferentes aspectos. As equações mostradas a seguir derivam das equações de Maxwell para o eletromagnetismo (HEAVENS, 1991).

2.5.1 Reflectância do conjunto filme fino – substrato sólido

A reflectância de um sólido pode ser calculada a partir do índice de refração e do coeficiente de extinção desse material conforme mostrado na Eq. 10 (HEAVENS, 1991).

$$R = \frac{(n_0 - n_1)^2 + (k_0 - k_1)^2}{(n_0 + n_1)^2 + (k_0 + k_1)^2} \quad \text{Eq. (10)}$$

onde R é a reflectância do sólido, os índices 0 estão associados às propriedades do meio por onde se propaga a radiação incidente antes de incidir sobre o sólido (geralmente o ar) e os índices 1 estão associados às propriedades do sólido onde a radiação incide.

Considerando-se agora que a radiação incide sobre um conjunto composto por um sólido revestido por um filme, estima-se que a reflectância desse conjunto é dada pela Eq. 11 (HEAVENS, 1991).

$$R = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad \text{Eq. (11)}$$

$$\text{Com: } r_1 = \frac{n_0 - n_1 - i(k_0 - k_1)}{n_0 + n_1 - i(k_0 - k_1)}, r_2 = \frac{n_1 - n_2 - i(k_1 - k_2)}{n_1 + n_2 - i(k_1 - k_2)} \text{ e } \delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} (n_1 - ik_1) d_1$$

onde R é a reflectância do conjunto filme-substrato, os índices 0 estão associados às propriedades do meio por onde se propaga a radiação incidente antes de incidir sobre o filme (geralmente o ar), os índices 1 estão associados às propriedades do filme, os índices 2 estão relacionados às propriedades do substrato, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a espessura do filme e os termos r_1 e r_2 são conhecidos como coeficientes de Fresnel (HEAVENS, 1991).

Para o cálculo da reflectância com duas ou mais camadas de revestimento, a Eq. 11 é extrapolada considerando as contribuições de todas as camadas, a partir de seus índices de refração e coeficientes de extinção.

Em filmes compostos por materiais compósitos, é preciso conhecer as propriedades ópticas (n e k) resultantes da interação entre os elementos químicos que o compõem. Nesses casos, as propriedades ópticas resultantes dessa interação são chamadas de propriedades *efetivas* do meio e serão discutidas na seção seguinte.

2.5.2 Reflectância de filmes de materiais compósitos sobre materiais sólidos

Para a simulação de revestimentos formados por materiais compósitos é feito o uso da Teoria do Meio Efetivo (do inglês, *Effective Medium Theory*) (CHOY, 1999; ZHENG et al, 2013). Esta teoria equaciona a constante dielétrica de materiais compósitos, calculada a partir das contribuições da fase matriz e da fase particulada. Para tanto são considerados dois casos: O primeiro trata de compósitos onde a quantidade de partículas é pequena (usualmente, com fração volumétrica inferior a 0,3) e é assumido que elas estão fisicamente isoladas umas das outras, de maneira que a constante dielétrica do meio circunvizinho a uma partícula não é influenciada pela presença das demais (SCHELLER et al, 2010; ZHENG et al, 2013). Essa variação é descrita pela teoria de Maxwell-Garnett e, nesse caso, a constante dielétrica é dada pela Eq. 12 (ZHENG et al, 2013).

$$\varepsilon_{MG} = \varepsilon_B \frac{\varepsilon_A + 2\varepsilon_B + 2f(\varepsilon_A - \varepsilon_B)}{\varepsilon_A + 2\varepsilon_B - f(\varepsilon_A - \varepsilon_B)} \quad Eq. (12)$$

onde os subíndices A e B denotam as propriedades da fase particulada e da fase matriz, respectivamente, e f representa a fração volumétrica da fase particulada.

Nos casos onde a fração volumétrica de partículas é alta, é utilizado outro modelo que parte do princípio que as partículas estão em contato umas com as outras. Essa variação é definida pela teoria de Bruggeman, cuja constante dielétrica efetiva é dada pela Eq.13 (ZHENG et al, 2013).

$$f \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_{BR}}{\varepsilon_A + 2\varepsilon_{BR}} + (1 - f) \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_{BR}}{\varepsilon_B + 2\varepsilon_{BR}} = 0 \quad Eq. (13)$$

onde os subíndices A e B e a letra f tem os mesmos significados descritos na equação anterior.

Convém destacar que a constante dielétrica de um material relaciona-se com seu índice de refração e seu coeficiente de extinção, conforme mostrado na Eq. 14 (FOX, 2010). Portanto, conhecendo esta propriedade em um material compósito, é possível deduzir as outras duas que serão utilizadas nos modelos de camadas de revestimentos, conforme descrito na Eq. 11.

$$\tilde{\varepsilon} = (n^2 - k^2) - i(2nk) \quad Eq. (14a)$$

Onde, portanto:

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}]^{1/2} \quad Eq. (14b)$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} [-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}]^{1/2} \quad Eq. (14c)$$

sendo ε_1 a parte real da constante dielétrica e ε_2 a parte imaginária.

Outro aspecto importante no cálculo da refletividade de filmes está no fato que esse parâmetro também é afetado pela natureza direcional da radiação, devendo ser levado isso em conta no projeto de revestimentos absorvedores.

2.5.3 Reflectância de filmes considerando o ângulo de incidência da radiação

Conforme mencionado no tópico 2.2, a radiação solar é não-polarizada, ou seja, apresenta direções de polarizações aleatórias. No entanto, é importante avaliar como um sólido se comporta em termos da direção da radiação incidente, considerando as componentes de polarização paralela ao plano de incidência (polarização p) e perpendicular a esse mesmo plano (polarização s). Para a incidência em um meio não-absorvedor, a reflectância da radiação com polarização p e com polarização s são dadas pela Eq. 15 (HEAVENS, 1991).

$$R_p = \left(\frac{n_1 \cos \theta_3 - n_2 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_3 + n_2 \cos \theta_1} \right)^2 \quad \text{Eq. (15a)}$$

$$R_s = \left(\frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_3}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_3} \right)^2 \quad \text{Eq. (15b)}$$

onde n_1 é índice de refração do meio de onde a radiação incide, n_2 é esse mesmo índice para o meio que sofre a incidência da radiação, θ_1 é o ângulo de incidência, θ_2 é o ângulo de reflexão e θ_3 é o ângulo de refração.

Observe a partir da Eq. 15 que, para incidência normal da radiação ($\theta_1 = 0^\circ$), as reflexões da radiação com polarizações p e s se tornam iguais. A Equação 16 mostra essa igualdade.

$$R_s = R_p = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad \text{Eq. (16)}$$

A Figura 16 ilustra as reflexões das radiações polarizadas p e s para ângulos de incidência variando de 0° a 90° , considerando o índice de refração do meio 1 como sendo 1,0 (ar) e do meio 2 como sendo 1,5 (vidro). Para o cálculo do ângulo de refração (θ_3) utilizou-se a Lei de Snell (ZILIO, 2016), dada pela Eq. 17.

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_3 \quad \text{Eq. (17)}$$

onde os índices de refração e os ângulos são os mesmos descritos na Eq. 15.

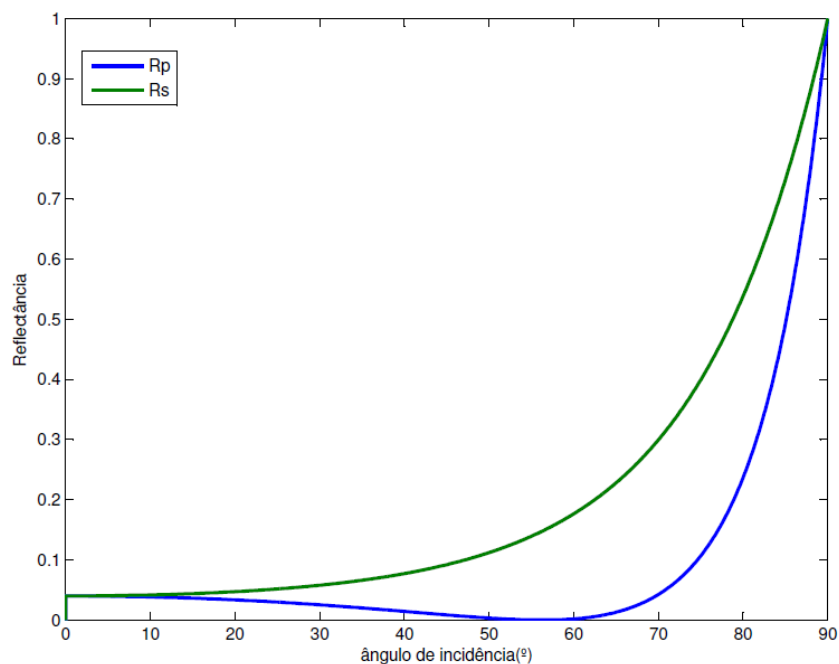


Figura 16. Influência do ângulo de incidência sobre as reflectâncias das radiações polarizadas p e s.

Convém destacar que se o coletor solar for posicionado de tal maneira que a radiação solar incida sobre ele perpendicularmente (incidência normal, $\theta_1 = 0^\circ$), o efeito da polarização da radiação pode ser desprezado, haja visto que as radiações p e s apresentarão a mesma magnitude.

2.5.4 Modelo Matemático para o Espectro Solar de Radiação

Para o cálculo da absorvidade dos filmes finos na faixa de radiação do espectro solar, é preciso considerar um modelo que simule a irradiação na superfície terrestre. Alguns modelos foram desenvolvidos no intuito de aproximar matematicamente a intensidade da radiação emitida pelo sol, a intensidade da radiação que atinge a atmosfera terrestre e, finalmente, a intensidade da radiação que atinge a superfície de nosso planeta.

A distribuição espectral da radiação emitida pelo sol pode ser aproximada a partir da distribuição de Planck para um corpo negro 5800K (ÇENGEL, 2012; INCROPERA; WITT, 1992). Ou seja, substituindo-se na Eq. 5 o valor da temperatura por 5800K, obtém-se, aproximadamente, o espectro da radiação emitida pelo sol. No entanto, antes de chegar à superfície terrestre a radiação solar sofre atenuações em sua

intensidade devido a interações com as partículas presentes na atmosfera. Portanto, para se estimar corretamente a distribuição espectral da radiação solar na superfície terrestre é preciso levar em consideração esses fatores.

Moon (1940) propôs um modelo para estimar a distribuição espectral da radiação solar na superfície terrestre. Esse modelo leva em consideração que na sua trajetória desde o Sol até a superfície terrestre, a radiação sofre espalhamento pelas moléculas do ar, pelo vapor d'água e pela poeira, mas também é parcialmente absorvida por moléculas dos gases oxigênio, ozônio e dióxido de carbono. A Equação 18 mostra a relação sugerida por esse autor.

$$\tau_{\lambda} = [(\tau_{\alpha\lambda})^{p/760}(\tau_{w\lambda})^{w/20}(\tau_{d\lambda})^{d/800}]^m \quad Eq. (18)$$

onde τ_{λ} é o espalhamento total na atmosfera, $\tau_{\alpha\lambda}$ é a transmissão espectral após a interação com moléculas presentes no ar, $\tau_{w\lambda}$ é a transmissão associada ao espalhamento pelo vapor d'água, $\tau_{d\lambda}$ é a transmissão associada ao espalhamento pela poeira, p é a pressão barométrica (mm), w é a quantidade de água (mm), m é a massa de ar, θ é o ângulo zenital e d é a concentração de poeira no ar.

Thekaekara (1973) adicionou novas informações ao espectro solar a partir de novas medições para as intensidades da radiação solar extraterrestre, possibilitadas pelo avanço tecnológico à época. Essas medições foram possíveis pelo uso de balões e sondas espaciais.

Outro avanço importante foi alcançado com o trabalho realizado por Leckner (1978). Neste trabalho ele sugeriu novas funções para o cálculo da transmitância das partículas e dos gases presentes na atmosfera da Terra. A intensidade da radiação solar direta que atinge a superfície da Terra seria calculada a partir da Eq. 19.

$$E_i = E_{0i}\tau_{ri}\tau_{ozi}\tau_{gi}\tau_{wi}\tau_{\alpha i} \quad Eq. (19)$$

onde E_i é a intensidade espectral da radiação solar direta que atinge a superfície da Terra, E_{0i} é a intensidade espectral da radiação solar extraterrestre, τ_{ri} é o espalhamento espectral de Rayleigh devido a moléculas de gás, τ_{ozi} é a absorção espectral por moléculas de ozônio, τ_{gi} é a absorção espectral por moléculas de gás como o CO₂, τ_{wi} é a absorção espectral por vapor de água e $\tau_{\alpha i}$ é a atenuação espectral provocada pela poeira.

Hatfield et al. (1981) calculou a radiação solar global incidente sobre a superfície terrestre separando-a em dois termos. Um relativo à contribuição da radiação solar direta e outro correspondendo à radiação solar difusa. A soma dessas duas componentes resulta na radiação solar global incidente, conforme mostrado na Eq. 20.

$$G(\lambda) = F(\lambda) + D(\lambda) \quad \text{Eq. (20)}$$

onde $G(\lambda)$ é a radiação global monocromática, $F(\lambda)$ é a radiação direta monocromática e $D(\lambda)$ é a radiação difusa monocromática.

Bird e Hulstrom (1983) propuseram um código computacional chamado de BRITE, no qual a atmosfera terrestre foi modelada como composta por 33 diferentes camadas superpostas desde o nível do mar até 100km de altitude, e em cada camada a temperatura, pressão, quantidade de partículas e absorção por gases são consideradas.

Por último, Brine e Iqbal (1983) propuseram um modelo que também considerou o desmembramento da radiação solar global incidente nas componentes direta e difusa. No entanto, diferentemente dos modelos anteriores, a irradiação difusa ($D_{t\lambda}$) foi separada em três componentes diferentes, sendo um resultante do espalhamento de Rayleigh ($D_{r\lambda}$, por moléculas de gás), outro pelo espalhamento de partículas dispersas na atmosfera ($D_{a\lambda}$) e um terceiro, resultante da reflexão sofrida pela radiação na própria atmosfera e também na superfície terrestre ($D_{m\lambda}$). A radiação difusa incidente na Terra seria, portanto, a soma dos efeitos desses três fenômenos, mostrada na Eq. 21.

$$D_{t\lambda} = D_{r\lambda} + D_{a\lambda} + D_{m\lambda} \quad \text{Eq. (21)}$$

Na ausência de valores experimentais para o espectro solar na superfície terrestre, esses modelos podem ser utilizados por fornecerem resultados satisfatórios dos níveis de incidência da radiação solar na superfície terrestre. Esses resultados são fundamentais para o cálculo das absorptividades espectrais e totais de um filme sólido.

2.5.5 Cálculo teórico da absorptividade e da emissividade de filmes finos

Conforme definido no tópico 2.2 a absorptividade é a razão entre a quantidade de radiação absorvida por um sólido e a quantidade de radiação incidente neste mesmo sólido. Sendo assim, quando se pretende avaliar a absorptividade de um sólido na faixa

de radiação compreendendo o espectro solar, é preciso avaliar o quanto dessa radiação é absorvida pelo sólido. Esse parâmetro pode ser calculado a partir da Eq. 22, mostrada a seguir.

$$\alpha = \frac{\int_{300}^{2500} \alpha_{\lambda} I_{sol} d\lambda}{\int_{300}^{2500} I_{sol} d\lambda} \quad Eq. (22)$$

onde α_{λ} é a absorptividade espectral do sólido, I_{sol} é a distribuição espectral da irradiação solar e α é absorptividade hemisférica total.

Considerando o sólido como sendo opaco, ou seja, não há radiação transmitida pelo mesmo, a partir da substituição da Eq. 3 na Eq. 22, chega-se a:

$$\alpha = \frac{\int_{300}^{2500} (1 - \rho_{\lambda}) I_{sol} d\lambda}{\int_{300}^{2500} I_{sol} d\lambda} \quad Eq. (23)$$

onde ρ_{λ} é a refletividade espectral do sólido.

Observa-se, portanto, a partir da Eq. 23 que a absorptividade de materiais sólidos opacos pode ser calculada a partir da medição de sua refletividade espectral, o que pode ser feito a partir de técnicas analíticas apropriadas.

O cálculo da emissividade óptica de materiais sólidos na faixa do infravermelho do espectro também pode ser realizado a partir de medições da refletividade desses materiais. Conforme definido no tópico 2.2, a emissividade de um sólido é definida como sendo a razão entre a radiação emitida pelo sólido e a radiação emitida por um corpo negro à mesma temperatura. Portanto, para o cálculo dessa propriedade na faixa do infravermelho do espectro, basta somar as contribuições em cada comprimento de onda, conforme mostrado na Eq. 24.

$$\varepsilon = \frac{\int_{2500}^{100000} \varepsilon_{\lambda} I_b d\lambda}{\int_{2500}^{100000} I_b d\lambda} \quad Eq. (24)$$

onde ε_{λ} é a emissividade espectral do sólido, I_b é a radiação emitida por um corpo negro à uma dada temperatura e ε é a emissividade hemisférica total do sólido.

Fazendo as mesmas observações consideradas no cálculo da absorvidade e considerando a Lei de Kirchhoff, mostrada na Eq. 8, modifica-se a Eq. 24 e chega-se à Eq. 25 mostrada a seguir.

$$\varepsilon = \frac{\int_{2500}^{100000} (1 - \rho_{\lambda}) I_b d\lambda}{\int_{2500}^{100000} I_b d\lambda} \quad \text{Eq. (25)}$$

Convém notar também que conforme mostrado por Incropera e Witt (1992) e também por Çengel (2012), as propriedades ópticas dos materiais apresentam, além do caráter espectral, um comportamento que varia também com a direção. Portanto, as integrais mostradas nas Eqs. (22) a (25), deveriam ser triplas pois considerariam também as direções azimutal e zenital. No entanto, neste trabalho as medições dessas propriedades foram realizadas a partir do uso de Esferas Integradoras com relação à direção, o que significa dizer que os valores de radiação eram integrados no próprio equipamento antes da medição ser realizada, tornando-se desnecessária uma nova integração direcional após a realização das medições.

2.6 CONSIDERAÇÕES ACERCA DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O comportamento seletivo de um revestimento pode ser conseguido a partir do manuseio apropriado de algumas variáveis, com destaque para:

- a) Composição química do revestimento;
- b) Espessura do revestimento;
- c) Quantidade de camadas.

A combinação ideal para um revestimento seria aquela onde todos os efeitos que potencializam a absorção da radiação solar e reduzem a emissão de radiação fossem sobrepostos conforme descrito na seção 2.3.

Partindo deste princípio, a melhor geometria construtiva seria aquela baseada em revestimentos de materiais compósitos em múltiplas camadas com um revestimento anti-refletivo de radiação infravermelha como camada mais externa, construída de maneira texturizada. Essa geometria proporcionaria que a radiação solar fosse absorvida pelos efeitos discutidos na seção 2.3, quais sejam:

- i) Interferência destrutiva da radiação a partir das reflexões interna ao filme;

ii) Atenuação das perdas por reflexão devido a mudança de meio de propagação da radiação;

iii) Redução da emissão da radiação pela presença de um filme anti-refletivo como camada mais externa;

iv) Aprisionamento da radiação pela texturização da superfície.

Conforme mostrado na Tab. 4, de fato, os revestimentos de materiais compósitos são aqueles com maior aplicação comercial. Constata-se nesta mesma tabela que o revestimento que apresenta maior estabilidade térmica é o Mo-SiO₂ em múltiplas camadas desenvolvido por Esposito et al. (2009). Outro revestimento comercial que merece destaque e também está mostrado na Tab. 4 é o Cromo Negro, um compósito formado por Cr-Cr₂O₃, que apesar de apresentar estabilidade térmica inferior ao outro revestimento citado neste mesmo parágrafo, exhibe propriedades ópticas melhores.

O Cromo Negro apresenta melhores propriedades ópticas do que o Mo-SiO₂ pelo fato da matriz cerâmica de Cr₂O₃ apresentar maior absorção intrínseca da radiação solar do que o SiO₂, conforme mostrado nas Figs. 1, 2 e 7.

Por outro lado, os trabalhos desenvolvidos por Esposito et al. (2009), Zheng et al. (2013) e Wang et al. (2011) não confirmam se o Mo permanece metálico ao final dos processos de deposição, apesar de haver indícios apontados pelos difratogramas de raios-X analisados por Wang et al. (2011) que esse material sofre oxidação no processo, dado o caráter amorfo que esse material apresentou.

Além do mais, Esposito et al (2009) mostraram que utilizar o SiO₂ como matriz cerâmica para a superfície seletiva resultou em uma maior estabilidade térmica do que no Cromo Negro, cuja matriz é o Cr₂O₃.

Essas constatações conduziram às seguintes reflexões:

- ✓ Considerando que Wang et al. (2011) mostraram que o revestimento composto por Mo e SiO₂ resultou em um material amorfo, indicando que o Mo metálico provavelmente sofre oxidação e que um dos óxidos metálicos mais estáveis que o Mo pode formar nesse processo possui espaçamento entre bandas maior do que um dos óxidos mais estáveis do Cr, como mostrado na Fig. 7, por que não substituir então a matriz de Cr₂O₃ do Cromo Negro por uma matriz de SiO₂, sabendo ainda que este segundo cerâmico possui maior estabilidade térmica do que o primeiro?
- ✓ Além dessa substituição, a criação um gradiente de Cr na matriz de SiO₂ da superfície externa do revestimento até a superfície do substrato surtiria o

mesmo efeito que o apresentado pelo gradiente de Mo, conforme o mostrado por Zheng et al (2013)?

- ✓ Qual seria a rugosidade resultante do revestimento formado? E será que o efeito de aprisionamento óptico aconteceria?
- ✓ A deposição de uma camada extra anti-refletiva de radiação infravermelha potencializaria as propriedades ópticas desse revestimento?

Além dos aspectos mencionados, é necessário que os revestimentos sejam concebidos corretamente e fabricados respeitando esta concepção. As Teorias de Meios Efetivos descritas no Tópico 2.5 são as ferramentas que possibilitam que o projeto seja concebido corretamente, indicando inclusive quais as quantidades ótimas de camadas, a composição e a espessura de cada uma delas.

Muitos processos diferentes também podem ser utilizados nessa fabricação, no entanto, como mostrado na Tab. 3, as tecnologias de fabricação atomística são as que possibilitam um melhor controle da deposição do filme. Indo além, nota-se a partir da Tab. 4 que a maioria dos revestimentos compósitos é fabricada por *sputtering*, o que sugere que esta técnica seja a mais apropriada para tal fabricação.

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

3.1 INTRODUÇÃO

A metodologia deste trabalho consiste nos procedimentos utilizados para preparação, deposição e caracterização físico-química das superfícies seletivas à base de Cr e SiO₂. Consideraram-se nessa pesquisa: A escolha dos substratos, sua preparação, a escolha da técnica de deposição do revestimento, a escolha dos parâmetros para esse processo de deposição e a caracterização físico-química dos revestimentos obtidos.

A Figura 17 resume as etapas realizadas para que os objetivos propostos fossem alcançados.

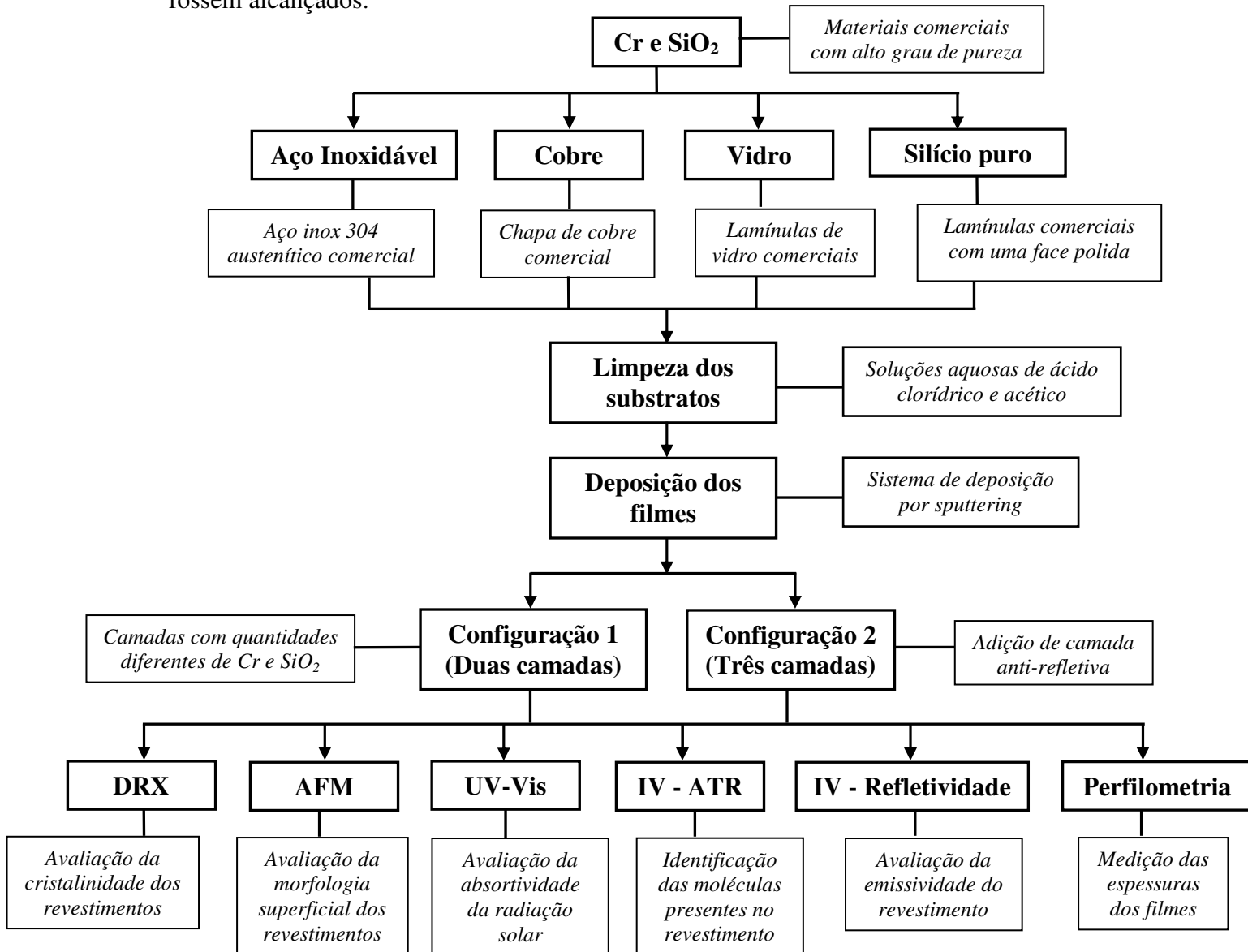


Figura 17. Planejamento experimental.

3.2 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

O primeiro passo desse trabalho consistiu na escolha dos substratos onde seriam depositadas as superfícies seletivas a serem estudadas. Os quatro tipos de substratos escolhidos foram o cobre, o aço inoxidável 304, o vidro e o silício puro com uma face polida. O cobre foi escolhido por ser um dos materiais mais utilizados em coletores solares planos para aquecimento de água. Já o aço inoxidável 304 foi escolhido por apresentar elevada resistência à corrosão e às elevadas temperaturas, o que favorece seu uso em sistemas com concentradores solares. O vidro foi escolhido apenas para avaliação química e morfológica dos filmes. Por último, o silício puro com uma face polida foi utilizado apenas para medição das espessuras dos revestimentos.

A limpeza dos substratos de aço inoxidável 304 foi realizada lavando-os com desengordurante comercial, mergulhando-os em uma solução aquosa 0,1M de ácido clorídrico, lavando-os com água destilada, álcool isopropílico e envolvendo-os em filme de policloreto de vinila (PVC).

Um procedimento similar foi adotado para limpeza dos substratos de cobre, mergulhando-os em solução aquosa 0,1M de ácido acético, lavando-os com água destilada, álcool isopropílico e envolvendo-os em filme de policloreto de vinila (PVC).

Para os substratos de vidro e silício puro com face polida não se considerou necessária preparação superficial e nem limpeza prévia, haja visto que os dois materiais já apresentam rugosidade baixa, além de serem fornecidos bem acondicionados, reduzindo sua contaminação por poeira, oxidação ou outras formas de deterioração.

Os filmes depositados sobre os substratos de aço inoxidável e cobre foram submetidos à caracterização óptica. As amostras cujo substrato foi o vidro foram submetidas às análises por difração de raios-X e microscopia de força atômica. Por último, os revestimentos depositados sobre silício puro foram analisados por perfilometria óptica.

Todos os substratos, com exceção dos substratos de silício, eram quadrados com 20mm de lado. As dimensões do substrato de silício eram quadradas com 10mm de lado.

3.3 ESCOLHA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE SELETIVA

Para avaliação das quantidades corretas da fase particulada (Cr) e da fase matriz (SiO_2) que devem estar no filme compósito (*Cermet*) no momento de sua deposição, as equações descritas no tópico 2.5 foram implementadas com o uso do software MATLAB®. Os aspectos avaliados foram: Influência da espessura da camada do filme compósito, influência da fração volumétrica das partículas metálicas (Cr) no revestimento, influência da quantidade de camadas compondo o revestimento e influência da presença de uma camada anti-refletiva.

Após a realização de simulações com o uso do software MATLAB®, optou-se por avaliar duas configurações diferentes para as superfícies seletivas:

- **Configuração 1:** Consiste no revestimento composto por duas subcamadas, sendo a primeira (adjacente ao substrato), com 100nm de espessura, contendo uma fração volumétrica maior de Cr (0,4), chamada de *High Metal Volume Fraction* (HMVF) e a segunda, com 50nm de espessura, contendo uma fração volumétrica menor de Cr (0,15), chamada de *Low Metal Volume Fraction* (LMVF);
- **Configuração 2:** Com as mesmas duas subcamadas da primeira configuração, acrescida de uma terceira camada de SiO_2 puro com 20nm de espessura. Essa terceira camada atuaria como um revestimento anti-refletivo (AR), reduzindo as perdas de energia por radiação infravermelha.

A Figura 18 mostra esquematicamente as configurações de revestimentos escolhidas.

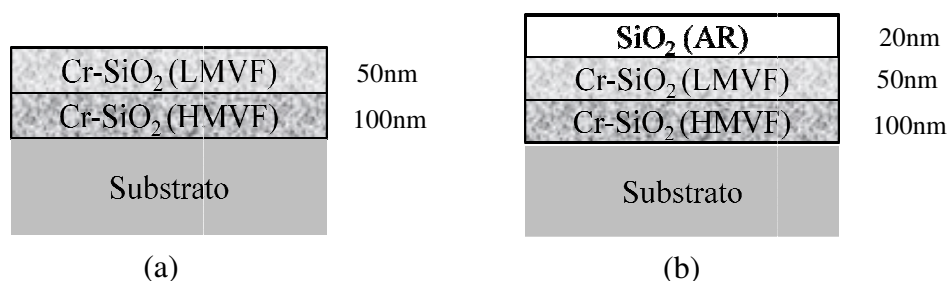


Figura 18. Configurações dos revestimentos estudados nesse trabalho. (a) Substrato revestido por duas camadas (Configuração 1) e (b) substrato revestido por três camadas (Configuração 2).

3.4 MATÉRIA-PRIMA PARA PREPARAÇÃO DOS FILMES

Para a obtenção do revestimento almejado, utilizaram-se como matérias-primas pastilhas de Cr e SiO₂, ambas com elevado grau de pureza e fabricadas comercialmente. Essas pastilhas foram os alvos no processo de *sputtering*. A pastilha de Cr foi fornecida pela empresa Kurt J. Lesker. Essa pastilha possui pureza de 99,950%, diâmetro de 2” (50,8mm) e espessura de 0,125” (3,175mm). Já a pastilha de SiO₂ foi fornecida pela empresa AJA International Inc., com pureza de 99,995%, diâmetro de 2” (50,8mm) e espessura de 0,125” (3,175mm).

3.5 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA (*SPUTTERING*)

A deposição dos filmes foi realizada com a utilização de um sistema para *sputtering* DC/RF Orion 8, fabricado pela empresa AJA International Inc. As Figuras 19 e 20 mostram o equipamento utilizado.

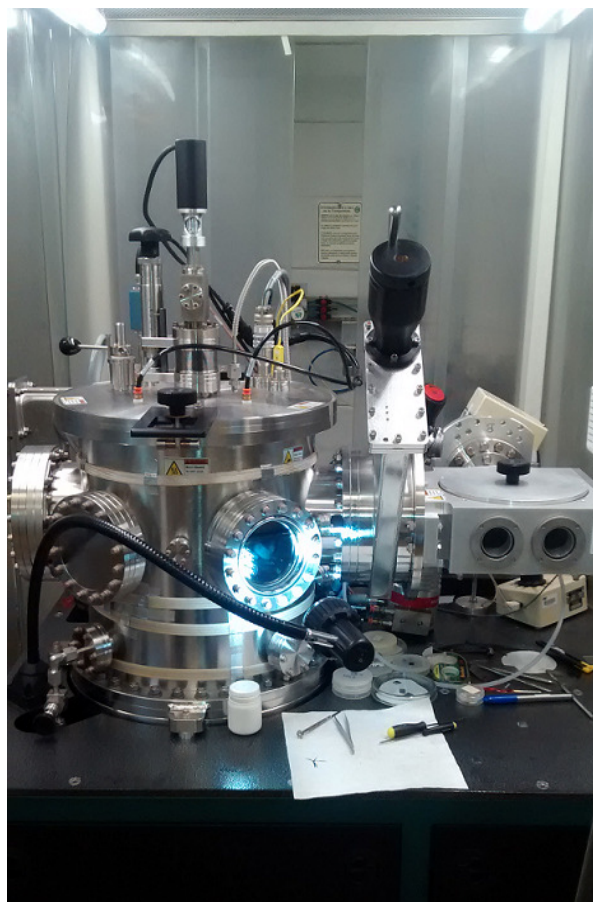


Figura 19. Câmara do sistema de deposição por *sputtering*.



Figura 20. Controle e fontes de tensão DC e RF do sistema de deposição por *sputtering*.

Antes do início do processo, os dois alvos de Cr e SiO₂ foram limpos em banho ultrassônico com acetona e em seguida com álcool isopropílico, sendo cada etapa realizada em 2 minutos. Depois de limpos, esses alvos foram secos com gás nitrogênio e colocados na câmara de vácuo para início das deposições.

Os alvos e os substratos foram posicionados na câmara de vácuo a uma distância de 20cm entre si. O sistema de aquecimento presente na câmara de vácuo permitiu que os substratos fossem aquecidos previamente até a temperatura de 120°C para remoção de umidade residual em sua superfície e em seguida deixados resfriar até a temperatura de 30°C.

A câmara foi, então, evacuada até a pressão de $1,0 \times 10^{-7}$ Torr ($1,3 \times 10^{-5}$ Pa) e na sequência iniciou-se a injeção do gás para a formação do plasma. O gás utilizado no processo foi o argônio, sendo seu fluxo para a câmara de 20sccm, fazendo com que a pressão alcançasse novo equilíbrio em $5,0 \times 10^{-3}$ Torr (0,7 Pa), que foi a pressão ao longo de todo o processo.

O processo iniciou-se com a ativação do plasma a partir do ligamento das fontes de tensão. Foram utilizadas duas fontes, sendo uma DC para o alvo de Cr e outra RF para o alvo de SiO₂. A Tabela 5 abaixo mostra as tensões utilizadas em cada fonte, a fim de obter as proporções de Cr e SiO₂ almeçadas para cada camada nas duas configurações avaliadas.

Tabela 5. Potências das fontes de tensão durante as deposições das diferentes camadas.

Camada	Fonte (Alvo)	Potência (W)	Taxa de deposição aproximada (Å/s)	Espessura (nm)
1 (HMFV)	DC (Cr)	40	0,53	100
	RF (SiO ₂)	200		
2 (LMVF)	DC (Cr)	20	0,33	50
	RF (SiO ₂)	200		
3 (AR)	RF (SiO ₂)	200	0,21	20

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

Para conhecimento das propriedades físicas e químicas dos filmes depositados é fundamental o uso de técnicas analíticas de caracterização. Os equipamentos utilizados bem como as propriedades avaliadas são descritos a seguir.

3.6.1 Difractometria de Raios – X

A técnica de Difractometria de Raios-X foi utilizada para verificar a composição química dos revestimentos, além de indicar se esses revestimentos são cristalinos ou não. Nessa análise, utilizou-se um Difractômetro de Raios-X XRD-6000, fabricado pela Shimadzu, operando com radiação K α do cobre, 40kV e 30mA.

Para minimizar a influência do substrato sobre os resultados, analisaram-se os revestimentos depositados em substratos de vidro, realizando a incidência do feixe de raios-X em ângulo rasante, fixando e avaliando quatro ângulos diferentes: 0,3°, 0,5°, 1,0° e 3,0°. A faixa de varredura nessas análises foi de 10° a 80° (2 θ), com fenda de 0,3mm.

Os difratogramas obtidos foram analisados utilizando o software X'Pert High Score, fabricado pela empresa PANalytical.

3.6.2 Microscopia de Força Atômica

A visualização das características morfológicas dos filmes obtidos foi possível a partir do uso de um microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscope*, ou simplesmente AFM). Foram avaliadas as amostras de filmes depositados sobre substrato de vidro, minimizando a interferência da morfologia superficial do substrato.

Nessas análises foram mensuradas as rugosidades médias e foram traçados os perfis em duas e três dimensões das superfícies avaliadas, considerando três diferentes áreas: $5,0\mu\text{m} \times 5,0\mu\text{m}$, $1,0\mu\text{m} \times 1,0\mu\text{m}$ e $0,5\mu\text{m} \times 0,5\mu\text{m}$.

O microscópio utilizado é do modelo SPM-9600, fabricado pela Shimadzu. As análises foram realizadas em modo de contato com uma ponteira em nitreto de silício OMCL-TR, fabricada pela Olympus, em formato padrão com raio de curvatura inferior a 10nm, constante elástica de 0,15N/m e frequência de ressonância de 24kHz.

3.6.3 Espectrofotometria UV-Vis-NIR

Os filmes depositados em aço inoxidável e em cobre foram submetidos à avaliação de sua refletividade nas faixas de radiação correspondentes às regiões ultravioleta, visível e infravermelho próximo.

O equipamento utilizado nesta análise foi um Espectrofotômetro UV-Vis, modelo UV-2600, fabricado pela Shimadzu. O parâmetro mensurado foi a refletividade na faixa de radiação de 300nm a 1400nm com o uso de uma esfera integradora para medição da radiação difusa.

3.6.4 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia nessa faixa de radiação foi realizada com dois objetivos: A avaliação da emissividade dos revestimentos e a complementação da caracterização química dos revestimentos a partir da identificação das regiões do espectro onde ocorram picos de absorção molecular específicos.

A avaliação da emissividade dos revestimentos foi feita a partir da medição da refletividade dos mesmos. A conversão da refletividade em emissividade foi feita a partir da Eqs. 3, 5, 8, 24 e 25, com as quais foram calculadas também as emissividades hemisféricas totais das amostras, considerando corpos negros a 30°C e 100°C. Os

cálculos da emissividade hemisférica total foram feitos a 30°C pelo fato dessa ser a temperatura aproximada na qual foram feitas as análises. Já os cálculos a 100°C foram efetuados simplesmente como estimativa para efeito de comparação com outros trabalhos (CAO et al, 2014; YIN et al, 2009).

O equipamento utilizado nessas análises foi um Espectrômetro de Infravermelho Spectrum 100, fabricado pela Perkin Elmer. As análises foram realizadas em modo de reflectância especular com incidência normal em relação à amostra, percorrendo o espectro de infravermelho na faixa de 2500nm a 20000nm, correspondendo ao infravermelho médio (*Middle Infrared-MIR*).

A espectroscopia na faixa do infravermelho em modo de Reflectância Total Atenuada (*Attenuated Total Reflectance* ou, simplesmente, ATR) também foi realizada. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Infravermelho IRPrestige-21, fabricado pela Shimadzu. Essa análise foi realizada na faixa espectral de 4000cm⁻¹ (~2500nm) a 600cm⁻¹ (~16700nm) em modo transmitância com o objetivo de detectar as frequências vibracionais das moléculas presentes nos filmes.

3.6.5 Perfilometria óptica

Esta análise foi realizada para que fossem medidas as espessuras dos revestimentos fabricados. Essa medição foi realizada em amostras sobre substrato de silício tipo “p”, dopado com boro e polido uma face, considerando uma amostra para cada configuração, totalizando duas amostras avaliadas.

Para a verificação da espessura dos filmes, foi feito um ponto com caneta hidrográfica sobre os substratos antes de ocorrerem as deposições dos filmes. Após as deposições, a tinta foi removida com uso de acetona em um banho ultrassom. A diferença de altura entre a parte que teve a tinta removida, juntamente com filme que estava sobre ela, e a parte revestida corresponde à espessura do filme depositado.

O equipamento utilizado nessas análises foi o Perfilômetro Óptico CCI MP, fabricado pela empresa Taylor Hobson. Os resultados foram analisados com o software TalyMap, fabricado também pela empresa Taylor Hobson.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS REVESTIMENTOS

4.1.1 Propriedades ópticas nas regiões UV-Vis-NIR-MIR

A Figura 21 mostra os resultados para as amostras avaliadas nas faixas de radiação UV-Vis-NIR-MIR, considerando os dois tipos de substrato nas configurações 1 e 2.

Observa-se que entre 300nm e 1400nm, as curvas de refletividade das amostras, considerando um mesmo tipo substrato, apresentaram comportamentos semelhantes, seja na configuração 1 ou 2. No entanto, é notável que as amostras em substrato de aço apresentaram refletividades inferiores às amostras em cobre nessa região do espectro.

Considerando ainda essa mesma região do espectro, observa-se que os picos de reflexão nas amostras em aço ocorreram entre 600nm e 650nm e nas amostras em cobre, esses picos ocorreram entre 800nm e 850nm.

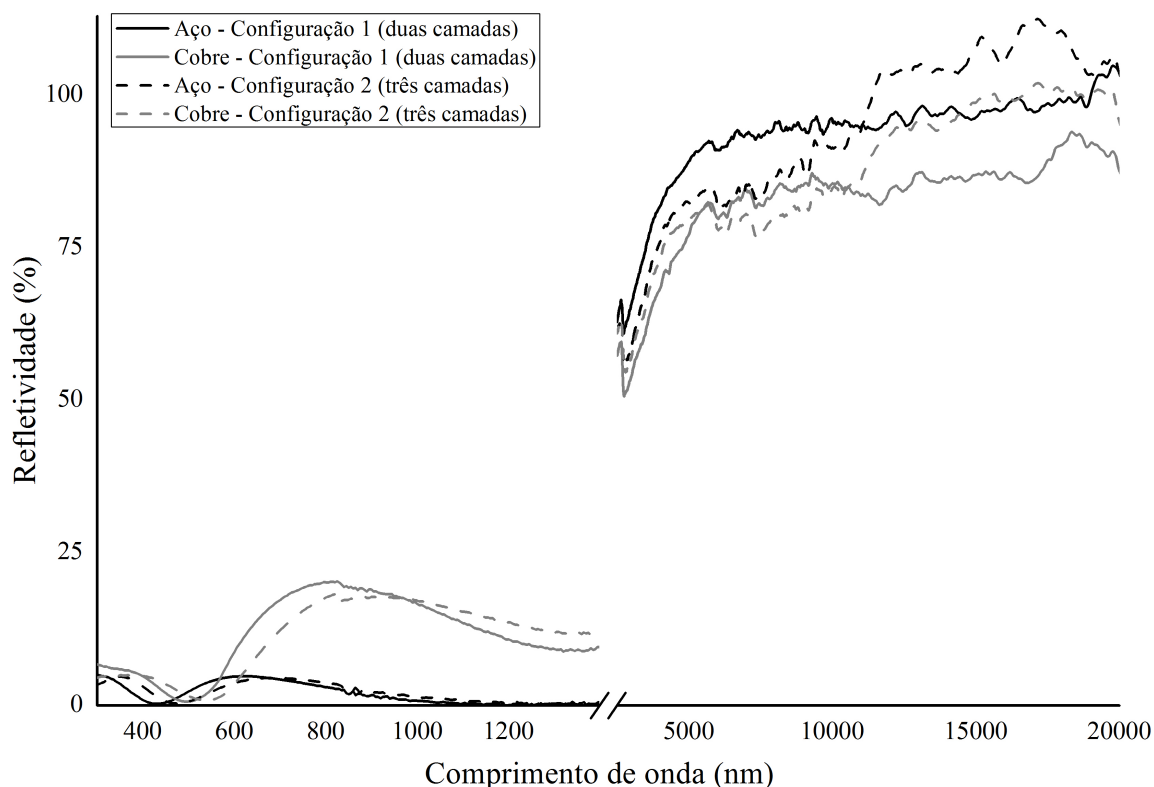


Figura 21. Refletividade das amostras avaliadas.

A partir do modelo matemático para o Espectro Solar de radiação descrito no tópico 2.5.4, das Eqs. 5, 22, 23, 24 e 25 e dos dados mostrados na Fig. 21 foram calculadas as absorptividades hemisféricas totais e as emissividades hemisféricas totais das amostras. Os valores calculados são mostrados na Tab. 6. Além disso, nesta mesma tabela são apresentados os valores das propriedades ópticas do Cromo Negro e do Mo-SiO₂, obtidos via consulta à literatura (KENNEDY, 2002; SELVAKUMAR; BARSHILIA, 2012; ESPOSITO et al., 2009).

Tabela 6. Absortividades e emissividades hemisféricas totais das amostras e comparação com Cromo Negro e Mo-SiO₂.

	Substrato	Absortividade (%)	Emissividade	
			30°C	100°C
Configuração 1	Aço inoxidável	97.59	0.04	0.05
	Cobre	88.88	0.15	0.16
Configuração 2	Aço inoxidável	97.52	0.02	0.05
	Cobre	90.14	0.10	0.12
<i>Cromo Negro</i>				
(KENNEDY, 2002)	Aço inoxidável	97.00	-	0.09
<i>Mo-SiO₂</i>				
(ESPOSITO et al., 2009)	Aço inoxidável	94.00	-	0.12 (580°C)

As amostras sobre substrato de aço apresentaram maiores absorptividades hemisféricas totais nas duas configurações avaliadas. Convém notar também que as amostras sobre substrato de aço sofreram uma variação muito pequena, considerada desprezível, quando comparadas as configurações 1 e 2. Já comparando apenas as amostras sobre substrato de cobre nas duas configurações, nota-se que existe uma variação da ordem de 2% nos valores de absorptividade calculados.

A superioridade de desempenho das amostras em substrato de aço inoxidável pode ser consequência do fato desse aço apresentar em sua composição um percentual de cromo e, provavelmente, este cromo forme na superfície deste material uma camada passivadora contendo Cr₂O₃ (CHIAVERINI, 1986), material que naturalmente apresenta

maior absorptividade da radiação na faixa do espectro solar (Figs. 1 e 7). Neste mesmo sentido, é provável que o óxido que se formou na superfície do cobre seja diferente do Cu_2O , dado que esse óxido também apresenta alguma absorção nas regiões ultravioleta e visível do espectro solar (Fig. 7). Ou ainda, se esse se formou, este fenômeno foi menos pronunciado, resultando em um impacto menor na absorptividade do conjunto.

Comparando as amostras quanto ao seu desempenho em função da configuração utilizada, constata-se que não houve muita diferença nas absorptividades alcançadas. Na verdade, percebe-se que para os dois tipos de substrato, as curvas da absorptividade espectral das amostras na configuração 2 foram levemente deslocadas para a direita, fato que não influenciou de maneira relevante os resultados das absorptividades hemisféricas totais calculadas, principalmente para as amostras em substrato de aço inoxidável.

No tocante às emissividades dos revestimentos, observa-se que as amostras sobre substrato de aço inoxidável apresentaram menores emissividades hemisféricas totais a 30°C e também a 100°C . Outro aspecto interessante é que as emissividades das amostras, considerando um mesmo substrato, foram sempre menores na configuração 2.

O principal objetivo da inclusão da camada extra de SiO_2 na configuração 2 é a redução da emissividade do revestimento pelo fato deste material não ser transparente à radiação infravermelha. Nota-se que tanto a 30°C quanto a 100°C esse objetivo foi alcançado.

Uma das possíveis causas para o melhor comportamento do aço inoxidável quanto à sua emissividade pode estar no tipo de óxido formado em sua superfície. Pode ser que os óxidos formados na camada deste metal contribuam menos com o processo de emissão do que os que se formam na superfície do cobre.

4.1.2 Análises por Espectroscopia no Infravermelho

As amostras foram submetidas também à radiação infravermelha com medições da reflectância total atenuada (ATR). Os resultados obtidos estão mostrados na Fig. 22. Nessa figura são mostrados os espectros das quatro amostras avaliadas, evidenciando os vales mais pronunciados.

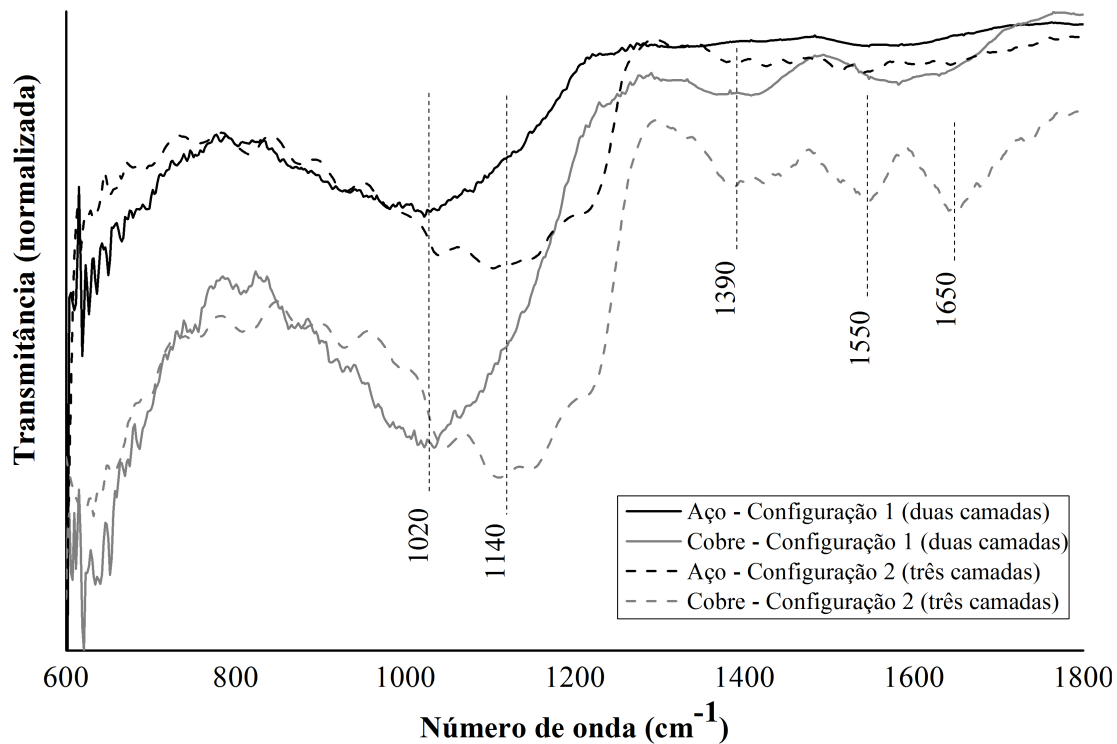


Figura 22. Espectro de ATR em modo transmitância das amostras avaliadas.

As amostras correspondentes a configuração 1, tanto em substrato de aço inoxidável quanto em cobre, apresentaram uma primeira banda em 1020cm^{-1} . A primeira banda mais pronunciada na configuração 2 apareceu em 1140cm^{-1} .

Considerando que os revestimentos fabricados são compostos por Cr e SiO_2 , a expectativa para os resultados dessa análise era que aparecessem bandas em 955cm^{-1} , correspondentes à ligação $\text{Cr}=\text{O}$ (BROWN; GARD, 1975; CUESTA ZAPATA et al., 2013) e em 1100cm^{-1} , correspondentes à ligações do tipo Si-O (CLOUTIS et al., 2002; GEOTTI-BIANCHINI et al., 2003; CUESTA ZAPATA et al., 2013).

No entanto, dadas as bandas identificadas, o que se observou na verdade foi que as amostras com maior quantidade de SiO_2 (configuração 2) tiveram uma banda presente mais próxima a banda típica para esse tipo de composto, diferentemente das amostras com menos SiO_2 (configuração 1) onde essa banda foi deslocada para a esquerda, no sentido da banda característica de ligações $\text{Cr}=\text{O}$.

Ainda na Fig. 22 percebe-se que as bandas em torno de 1020cm^{-1} (Configuração 1) são levemente mais largas do que as bandas em torno de 1140cm^{-1} (Configuração 2), principalmente na amostra em aço. Isso provavelmente ocorre pelo fato de que a estrutura na Configuração 1, além de estar desordenada, apresenta uma maior quantidade de cromo em seu reticulado, fazendo com que se estabeleçam ligações do tipo Cr-O-Si, deformando a rede original.

A Figura 23 ilustra o comportamento esperado para amostras com reticulado organizado (a), com o reticulado desorganizado (b) e além da desorganização, com átomos diferentes do reticulado original em sua estrutura (c).

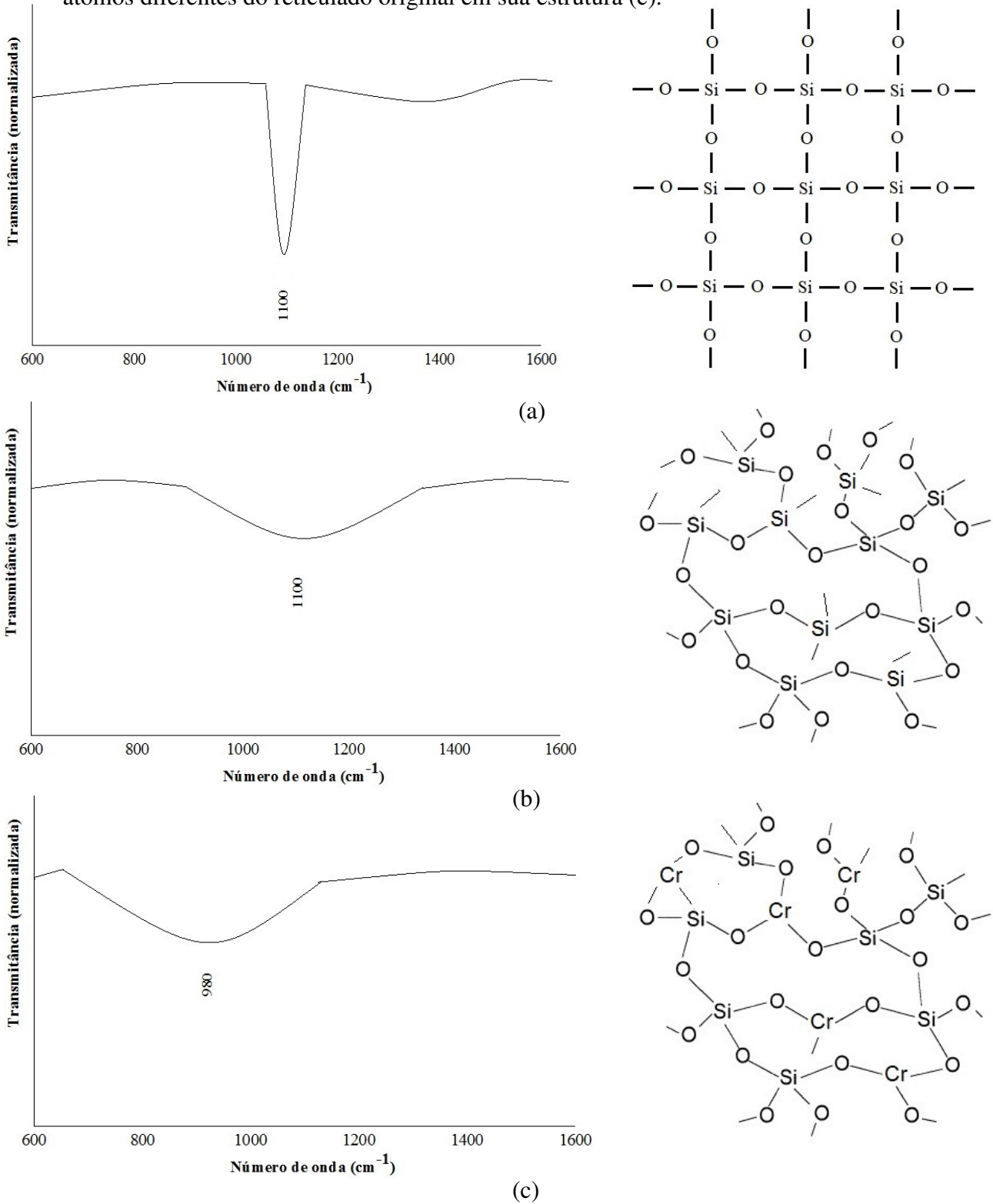


Figura 23. Representação esquemática diferentes estruturas de SiO_2 . (a) Organizada, (b) desorganizada e (c) desorganizada e com elemento diferente presente no reticulado. Adaptado de Gushiken e Rosatto (2001).

A amostra em substrato de cobre na configuração 2, apresentou bandas menos pronunciadas em 1390cm^{-1} , 1550cm^{-1} e 1650cm^{-1} . De acordo com Fendorf e Sparks (1994), a banda em 1390cm^{-1} pode estar ligada à presença de ligações do tipo Cr-OH-Cr na estrutura. De acordo com os mesmo autores, a banda existente em 1550cm^{-1} pode estar ligada à presença de ligações do tipo Cr-O-Si. Já a banda em 1650cm^{-1} é, provavelmente, resultado da presença de ligações do tipo -OH, conforme identificado por Degenhardt e McQuillan (1999).

Um primeiro aspecto a ser destacado é que nas amostras na configuração 2 a banda característica da presença de ligações Si-O apareceu de maneira mais pronunciada, o que faz bastante sentido haja visto que nessa configuração a presença de SiO_2 é maior. Outro aspecto importante é a presença de bandas que indicam a presença de ligações Cr-O-Si, indicando que o cromo integrou-se de fato à estrutura da fase matriz de SiO_2 .

4.1.3 Análises por Difração de Raios - X

Os resultados obtidos a partir das análises por difração de raios-X das amostras avaliadas são mostrados a seguir. Na Figura 24 são apresentados os resultados para a amostra na configuração 1.

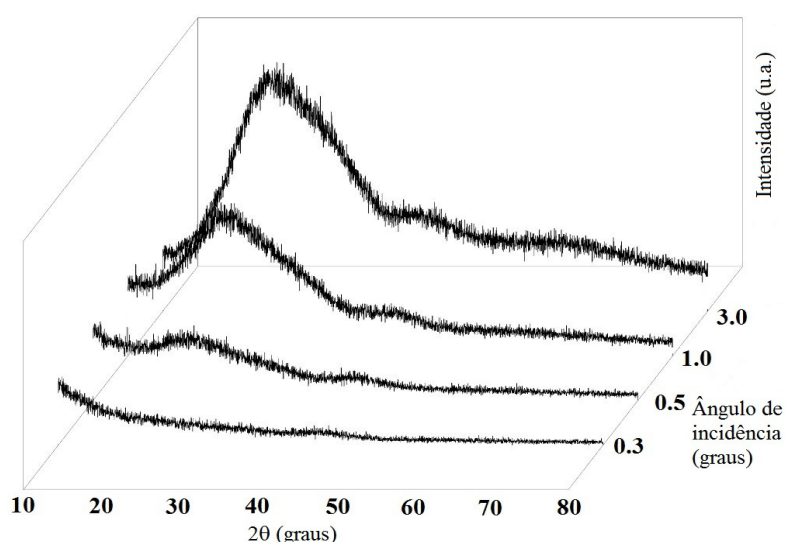


Figura 24. Análises por Difração de Raios-X em amostra na configuração 1 com ângulos de incidência rasante de $0,3^\circ$, $0,5^\circ$, $1,0^\circ$ e $3,0^\circ$.

Observando-se os resultados mostrados na Fig. 24 nota-se o caráter amorfo da amostra avaliada. No entanto, percebe-se que quanto maior o ângulo de incidência, mais se torna evidente um halo difuso em 22° . Esse halo se dá provavelmente pela presença de SiO_2 na amostra (PDF 04-0379) e sua evidenciação com o aumento do ângulo de incidência pode ser decorrente de maior influência do SiO_2 presente no substrato.

Outro halo difuso existente em torno de 44° não sofre influência com o aumento do ângulo de incidência rasante. Esse halo pode ser resultado da presença de SiO_2 na amostra (PDF 02-0458), mas pode ocorrer também por conta da presença de Cr_2O_3 (PDF 82-1484).

Comportamento semelhante é apresentado pela amostra analisada na configuração 2. Os halos presentes e suas possíveis causas são os mesmos apresentados e comentados nos parágrafos anteriores, referentes a configuração 1. A Figura 25 mostra os resultados da amostra avaliada na configuração 2.

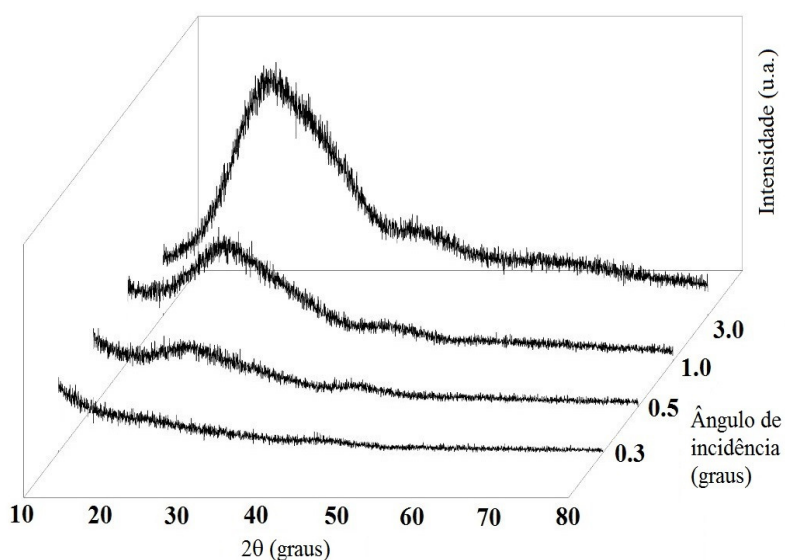


Figura 25. Análises por difração de raios-X em amostra na configuração 2 com ângulos de incidência rasante de $0,3^\circ$, $0,5^\circ$, $1,0^\circ$ e $3,0^\circ$.

4.1.4 Análises por Microscopia de Força Atômica

Com o auxílio do microscópio de força atômica foi possível avaliar a morfologia da superfície e a rugosidade média dos revestimentos nas áreas avaliadas. As Figuras 26, 27 e 28 mostram os resultados obtidos para o revestimento na configuração 1, considerando as 3 áreas avaliadas.

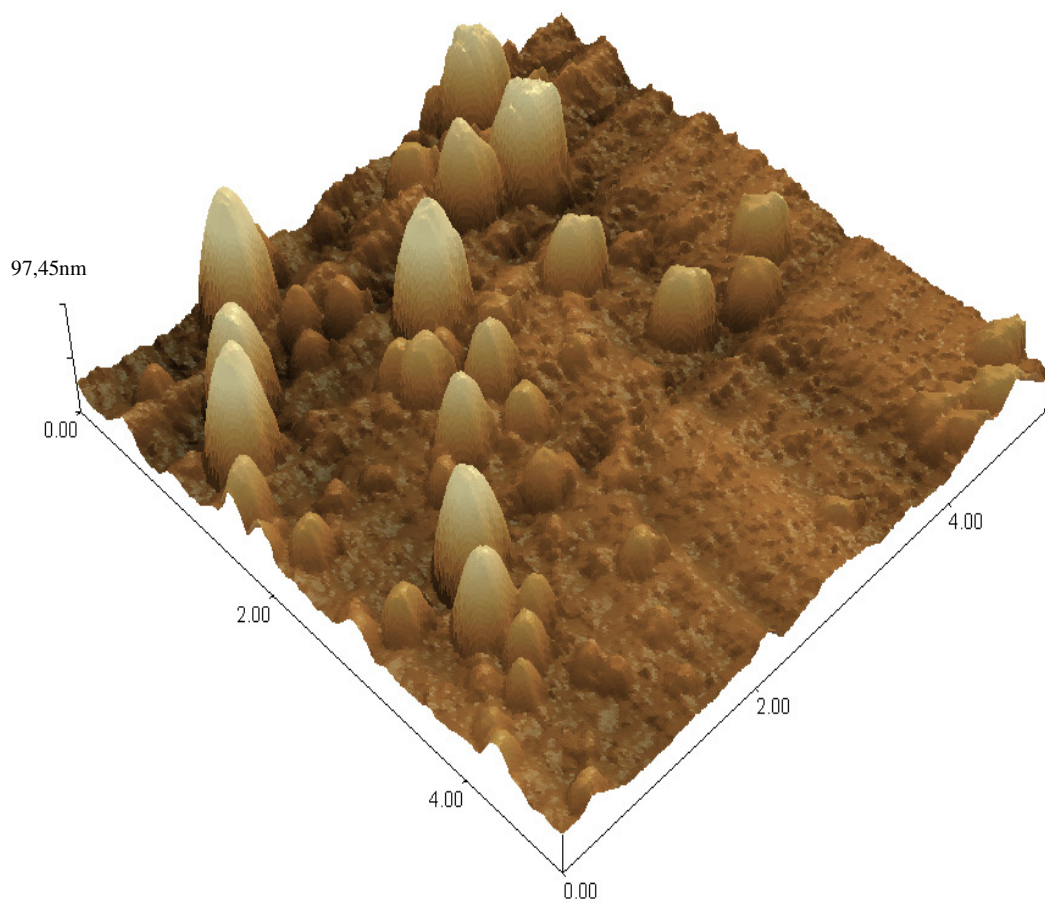
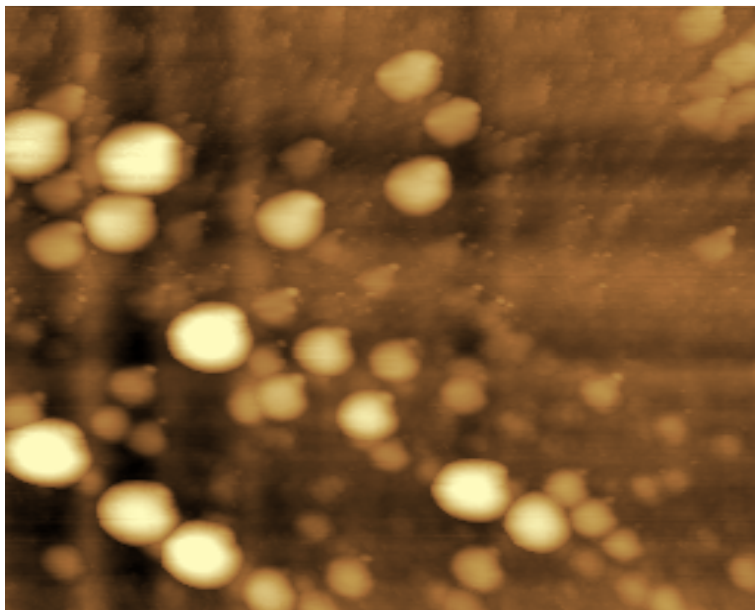


Figura 26. Análises por AFM em amostra na configuração 1, com área analisada de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$. Imagens em 2D e 3D.

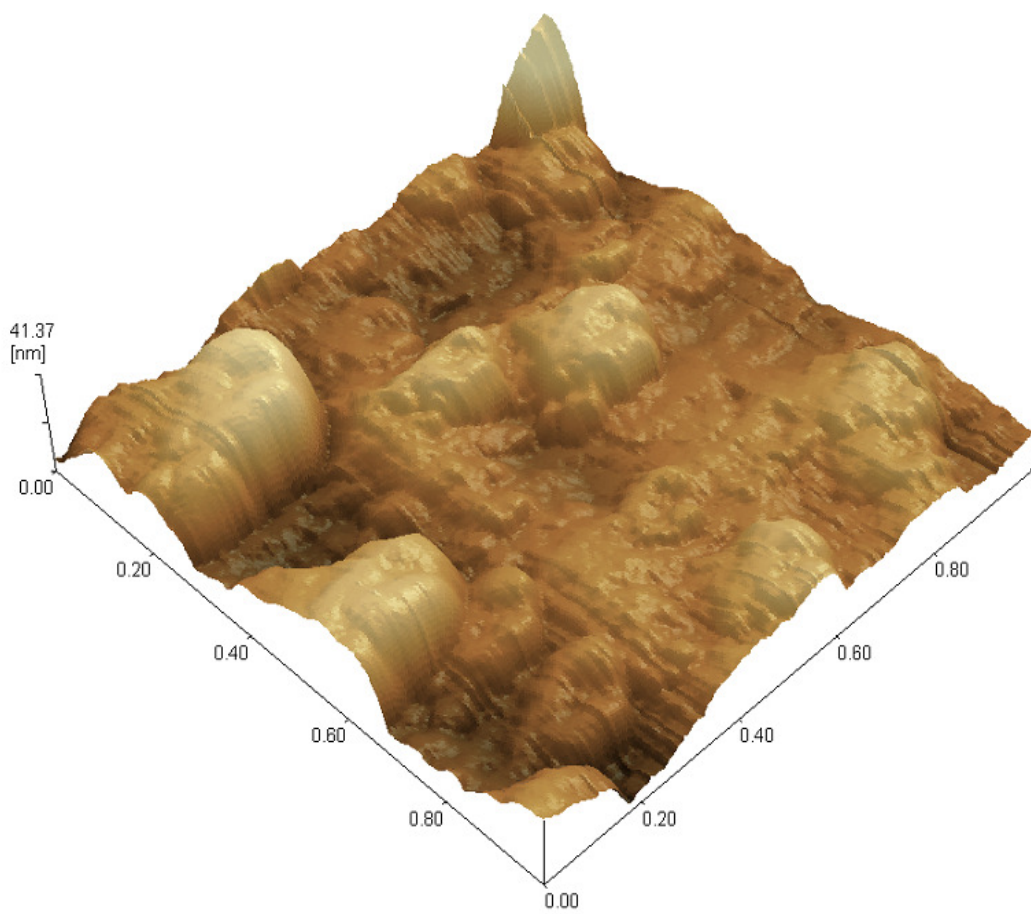
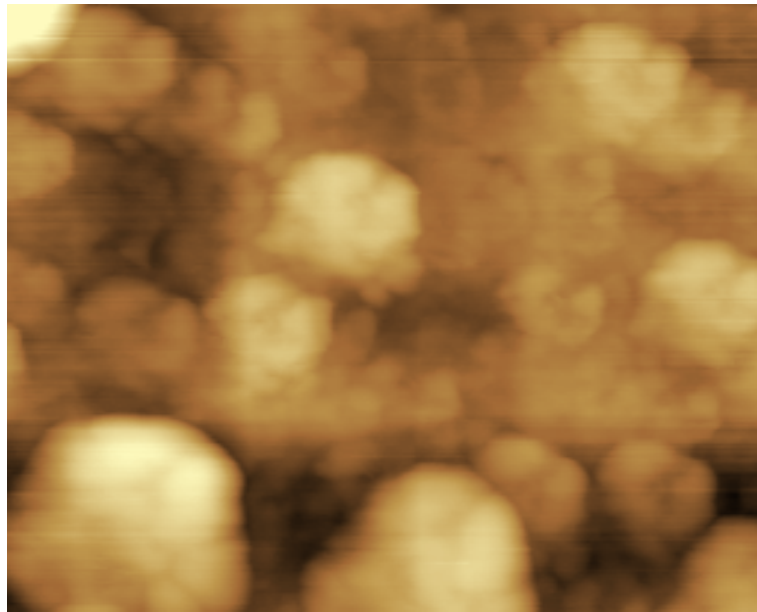


Figura 27. Análises por AFM em amostra na configuração 1, com área analisada de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$. Imagens em 2D e 3D.

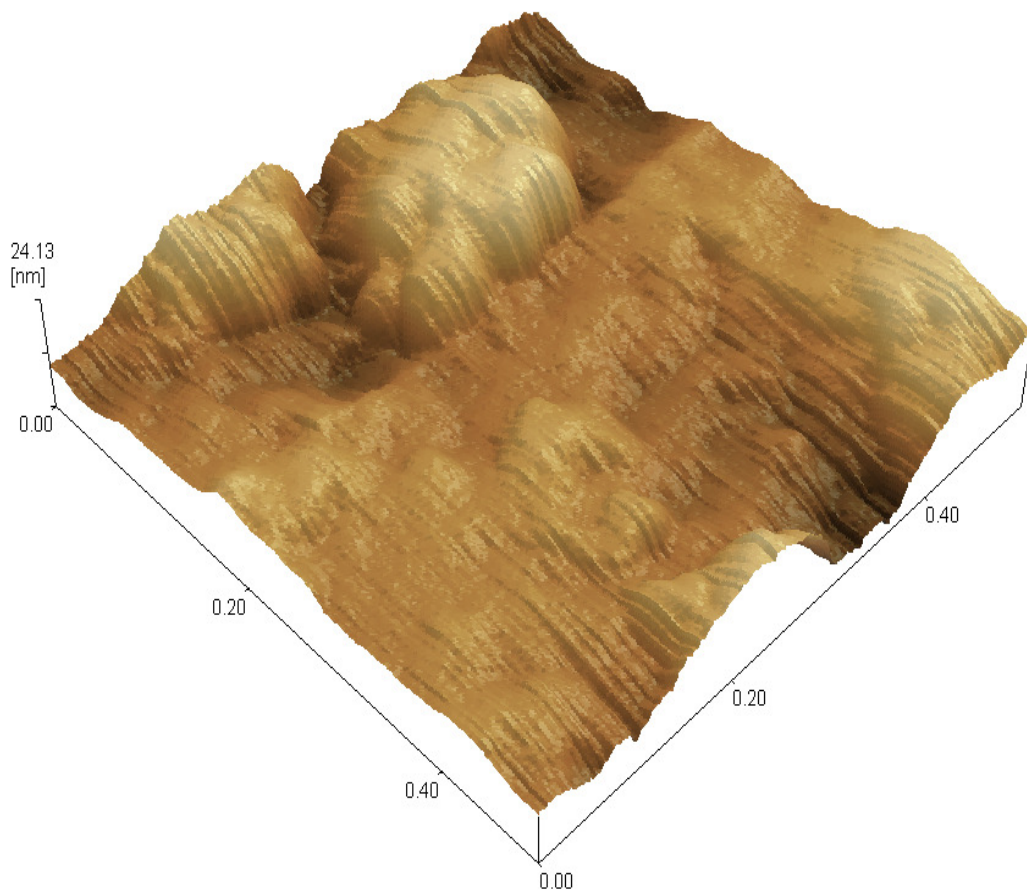
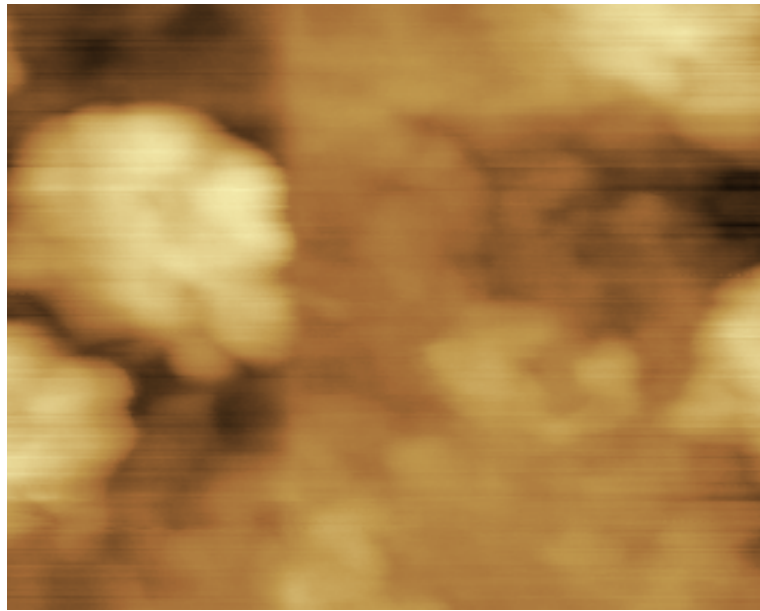


Figura 28. Análises por AFM em amostra na configuração 1, com área analisada de $0,5\mu\text{m} \times 0,5\mu\text{m}$. Imagens em 2D e 3D.

A Figura 26 deixa evidente que na configuração 1 existe a ocorrência de pequenas heterogeneidades na superfície da amostra. Nesta mesma figura podem ser observadas aglomerações de material com altura de até 97,45nm. No entanto, com a redução da área analisada, nota-se que essas heterogeneidades não são observadas, conforme constatado nas Figs. 27 e 28.

As rugosidades médias das três áreas mostradas nas Figs. 26, 27 e 28 também foram mensuradas. Os resultados obtidos são sumarizados na Tab. 7. Nota-se que quanto menor a área avaliada, menores são as diferenças entre os picos e vales na superfície da amostra e, portanto, menores são os valores de rugosidade média obtidos.

As mesmas avaliações foram efetuadas com a amostra na configuração 2. As Figuras 29, 30 e 31 mostram a morfologia do revestimento submetido às análises.

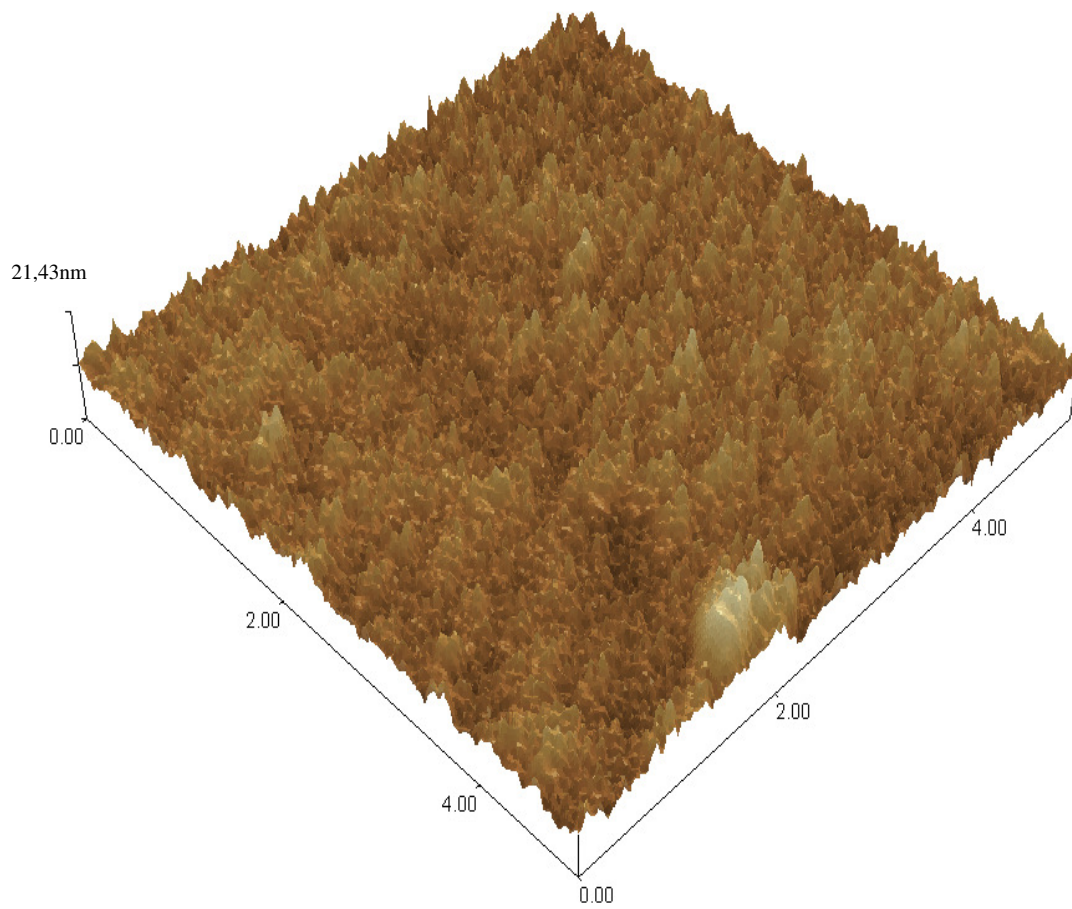
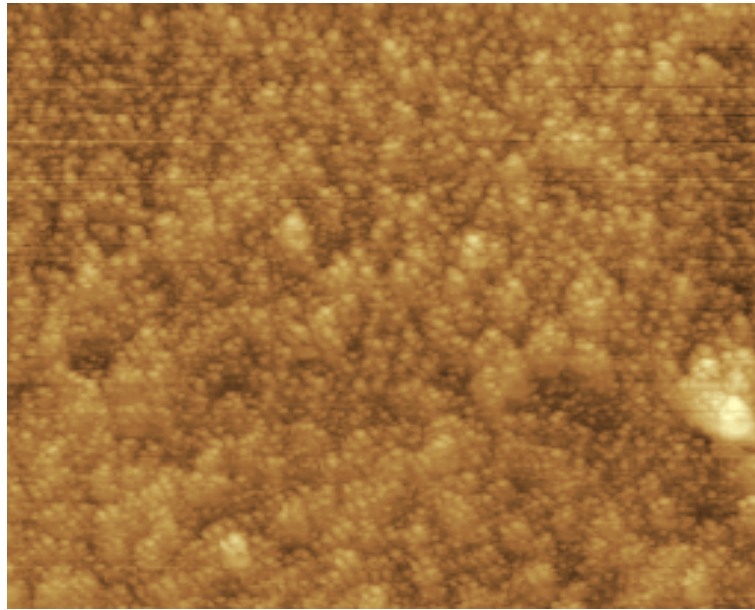


Figura 29. Análises por AFM em amostra na configuração 2, com área analisada de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$. Imagens em 2D e 3D.

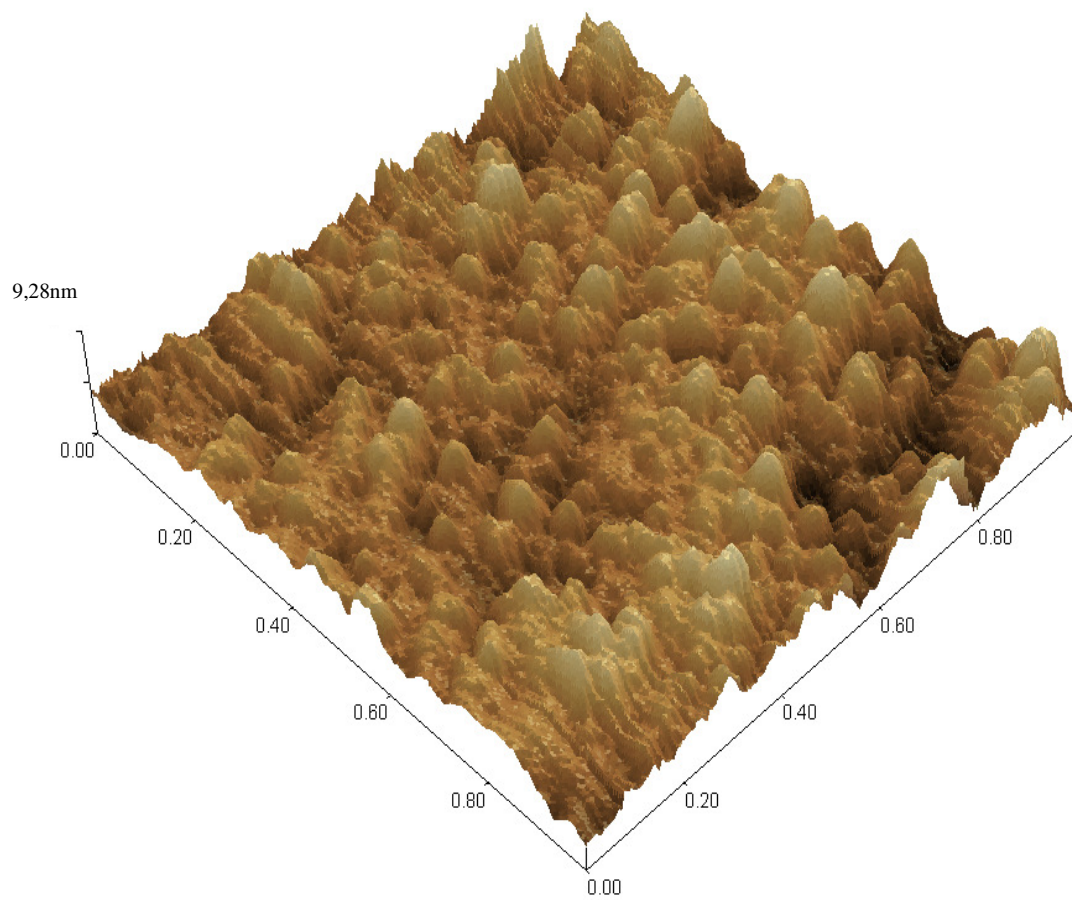
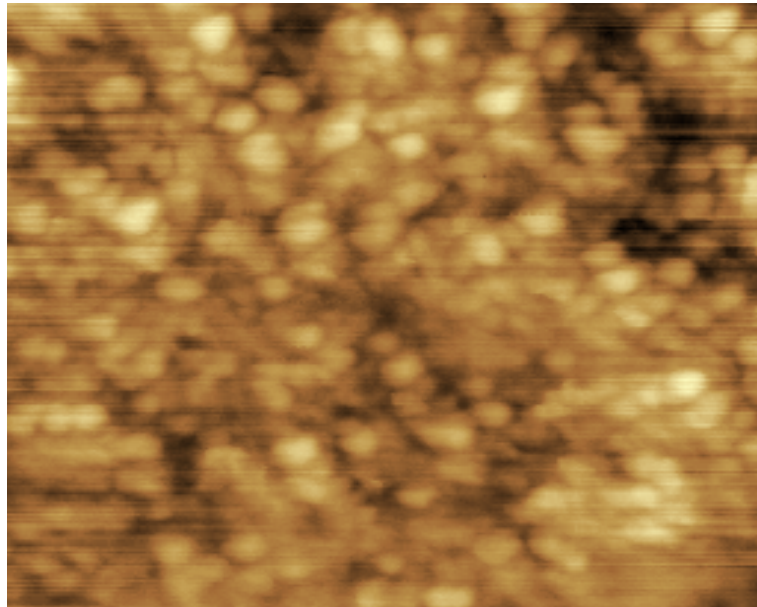


Figura 30. Análises por AFM em amostra na configuração 2, com área analisada de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$. Imagens em 2D e 3D.

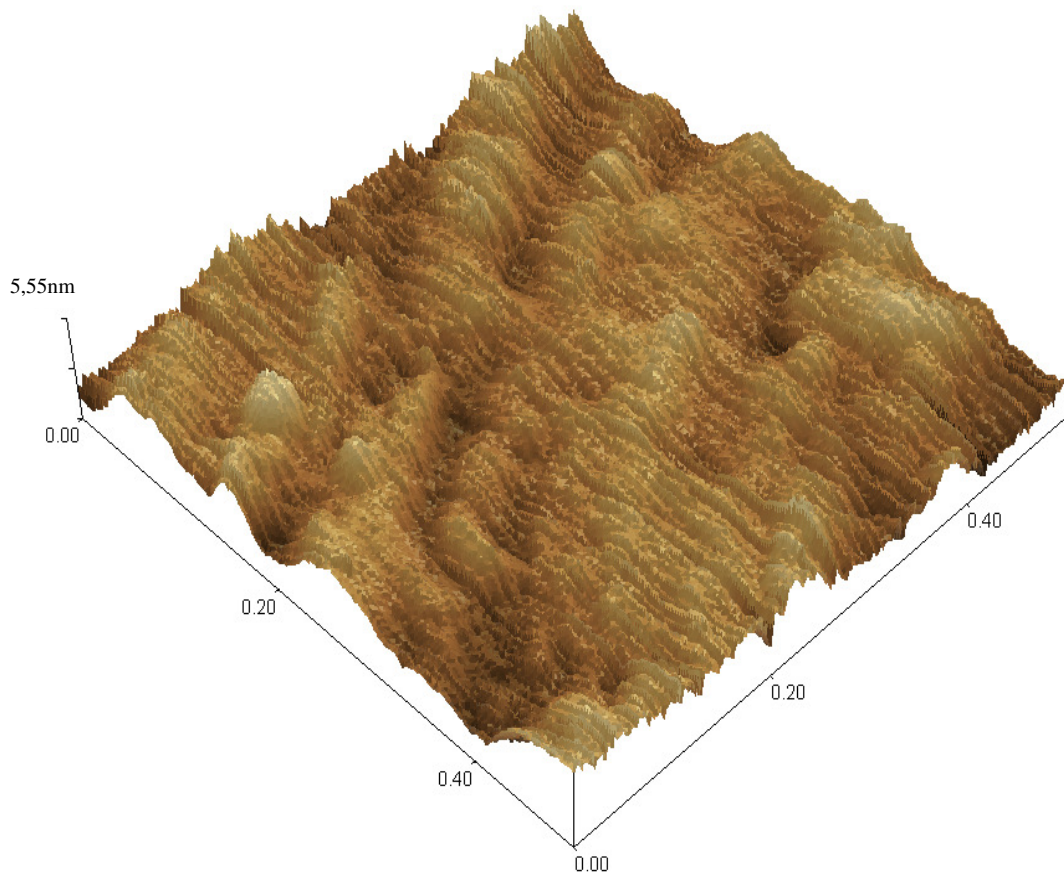
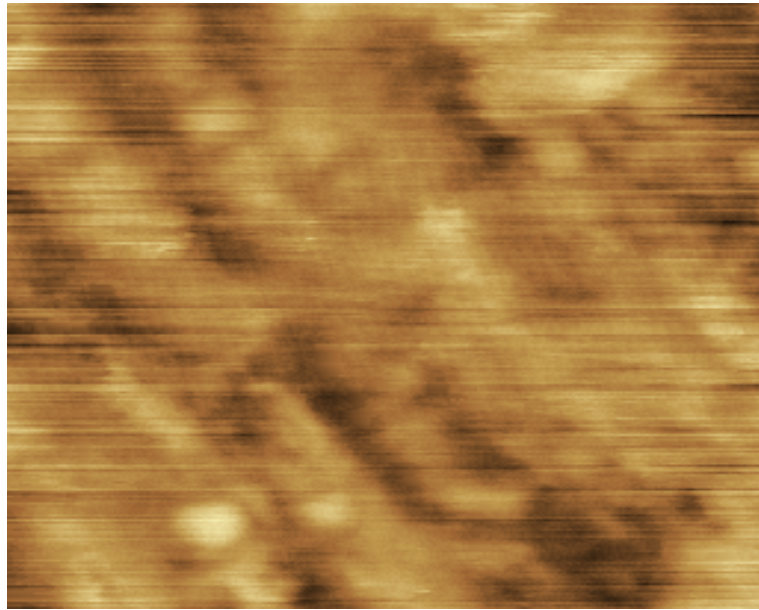


Figura 31. Análises por AFM em amostra na configuração 2, com área analisada de $0,5\mu\text{m} \times 0,5\mu\text{m}$. Imagens em 2D e 3D.

Os resultados relativos às amostras na configuração 2 evidenciam que nessa configuração houve uma distribuição do revestimento mais homogêneo do que na configuração 1. Na Fig. 29 pode ser notado que os picos existentes na superfície são menos pronunciados e mais regulares ao longo da superfície.

As rugosidades médias das três áreas mostradas nas Figs. 29, 30 e 31 também foram mensuradas e os resultados obtidos foram sumarizados na Tab.7.

Como na amostra na configuração 2 não houve a presença de aglomerações de material depositado como ocorreu na amostra na configuração 1, a disparidade entre os valores de rugosidade média calculados para as três áreas na configuração 2 é menor. A homogeneidade alcançada na configuração 2 pode ser resultado da presença da camada adicional mais externa de SiO₂ puro.

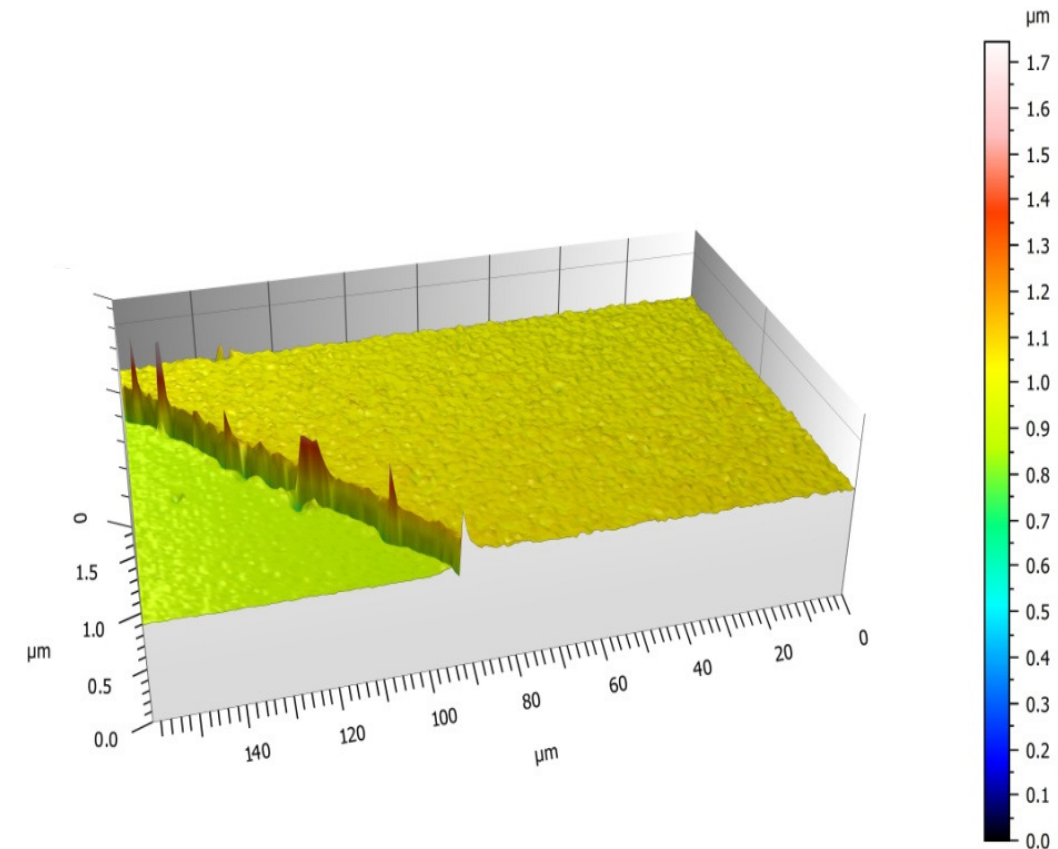
Tabela 7. Rugosidade média medida por AFM das amostras nas Configurações 1 e 2.

	Área avaliada ($\mu\text{m} \times \mu\text{m}$)	Rugosidade média (nm)
Configuração 1	5,0 x 5,0	11,83
	1,0 x 1,0	5,42
	0,5 x 0,5	2,99
Configuração 2	5,0 x 5,0	1,51
	1,0 x 1,0	1,01
	0,5 x 0,5	0,53

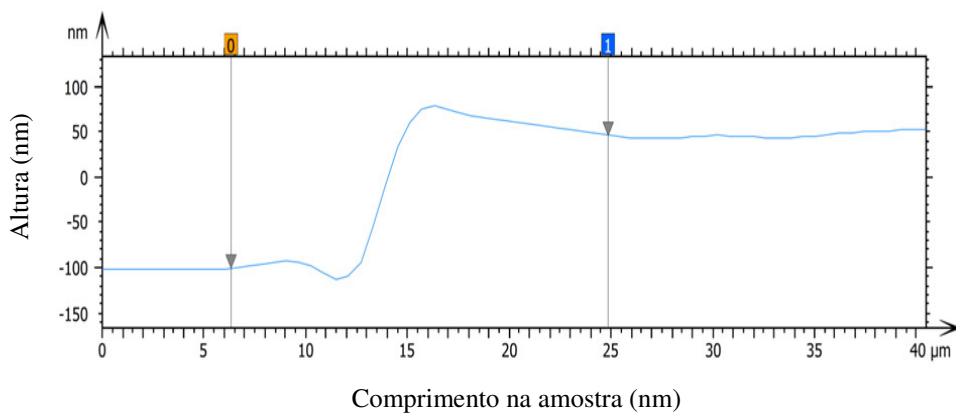
Conforme dito no tópico 2.3.4 o aprisionamento óptico da radiação é um efeito interessante quando se deseja aumentar a absorção da radiação incidente. No entanto, para que esse efeito exista é necessário que a rugosidade da superfície absorvedora tenha a magnitude do comprimento de onda da radiação que se deseja absorver, fato que não ocorreu nos revestimentos estudados, haja visto que o filme na configuração 1 que apresentou rugosidade média maior (11,83nm) ainda tem dimensões muito inferiores a radiação com menor comprimento de onda na faixa correspondente à radiação solar (300nm).

4.1.5 Análises por Perfilometria óptica

As análises por perfilometria óptica possibilitaram a avaliação das espessuras dos revestimentos e os resultados são mostrados nas Figs. 32 e 33.

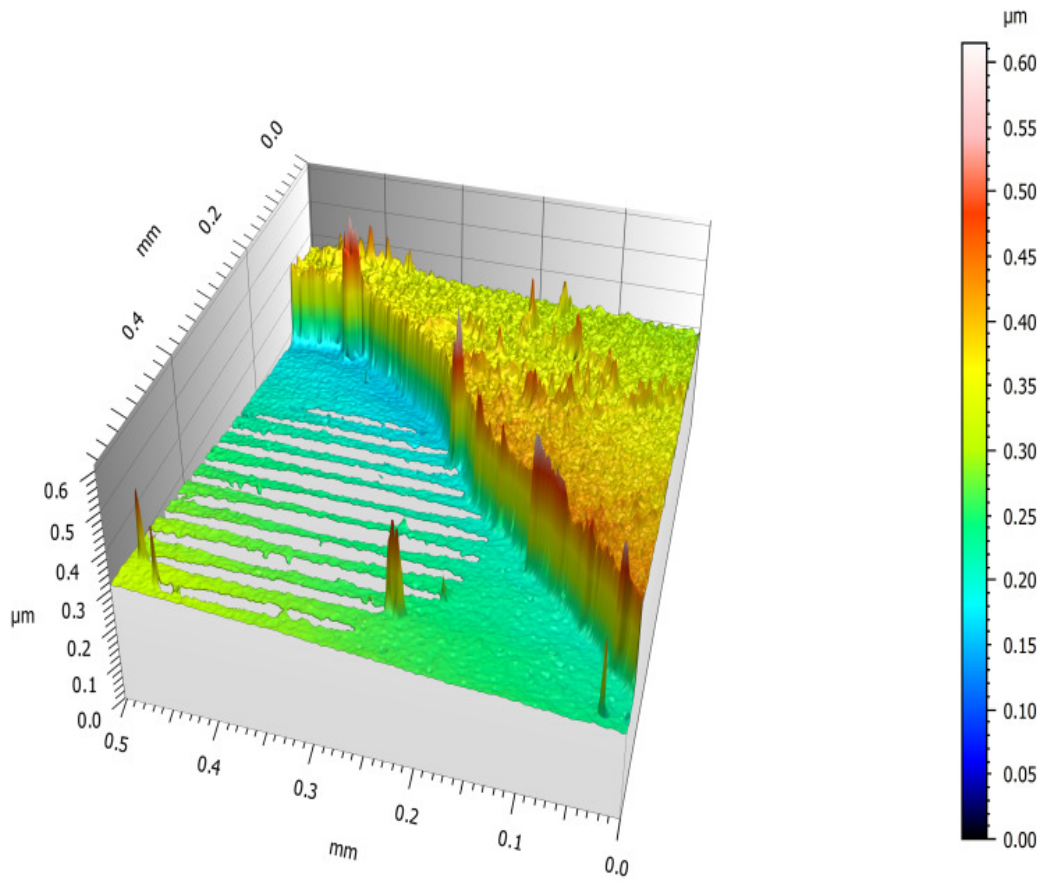


(a)

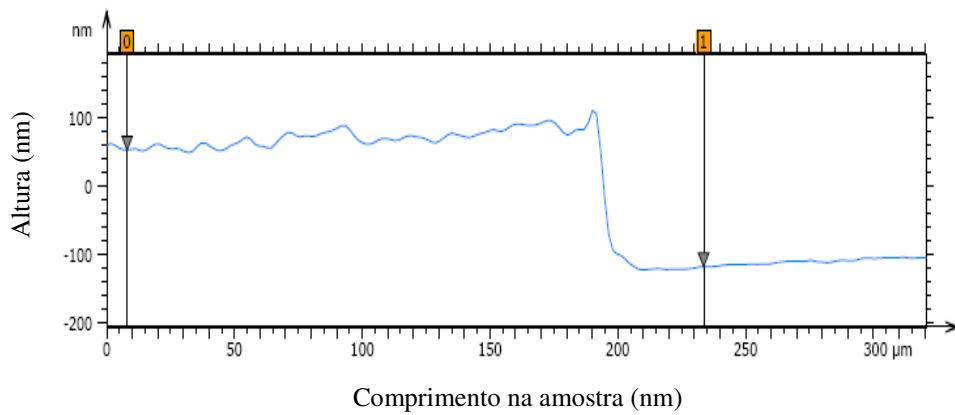


(b)

Figura 32. (a) Perfil de rugosidade em 3D da amostra na configuração 1 e (b) diferença de altura entre regiões com e sem filme.



(a)



(b)

Figura 33. (a) Perfil de rugosidade em 3D da amostra na configuração 2 e (b) diferença de altura entre regiões com e sem filme.

Como observado na Fig. 32(b), a espessura do revestimento na configuração 1 foi de, aproximadamente, 146nm. Já na configuração 2, conforme a Fig. 33(b), a espessura medida foi de, aproximadamente, 170nm.

4.2 COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS

A descrição matemática mostrada no tópico 2.5 foi utilizada como base teórica para predição das curvas de refletividade dos revestimentos compósitos sobre os substratos metálicos, conforme descrito no tópico 3.3. No entanto, depois de obtidos os resultados experimentais, é pertinente comparar o comportamento previsto teoricamente com o realmente observado.

A Figura 34 compara os comportamentos teóricos e experimentais das amostras em substrato de aço inoxidável e cobre, ambos nas configurações 1 e 2.

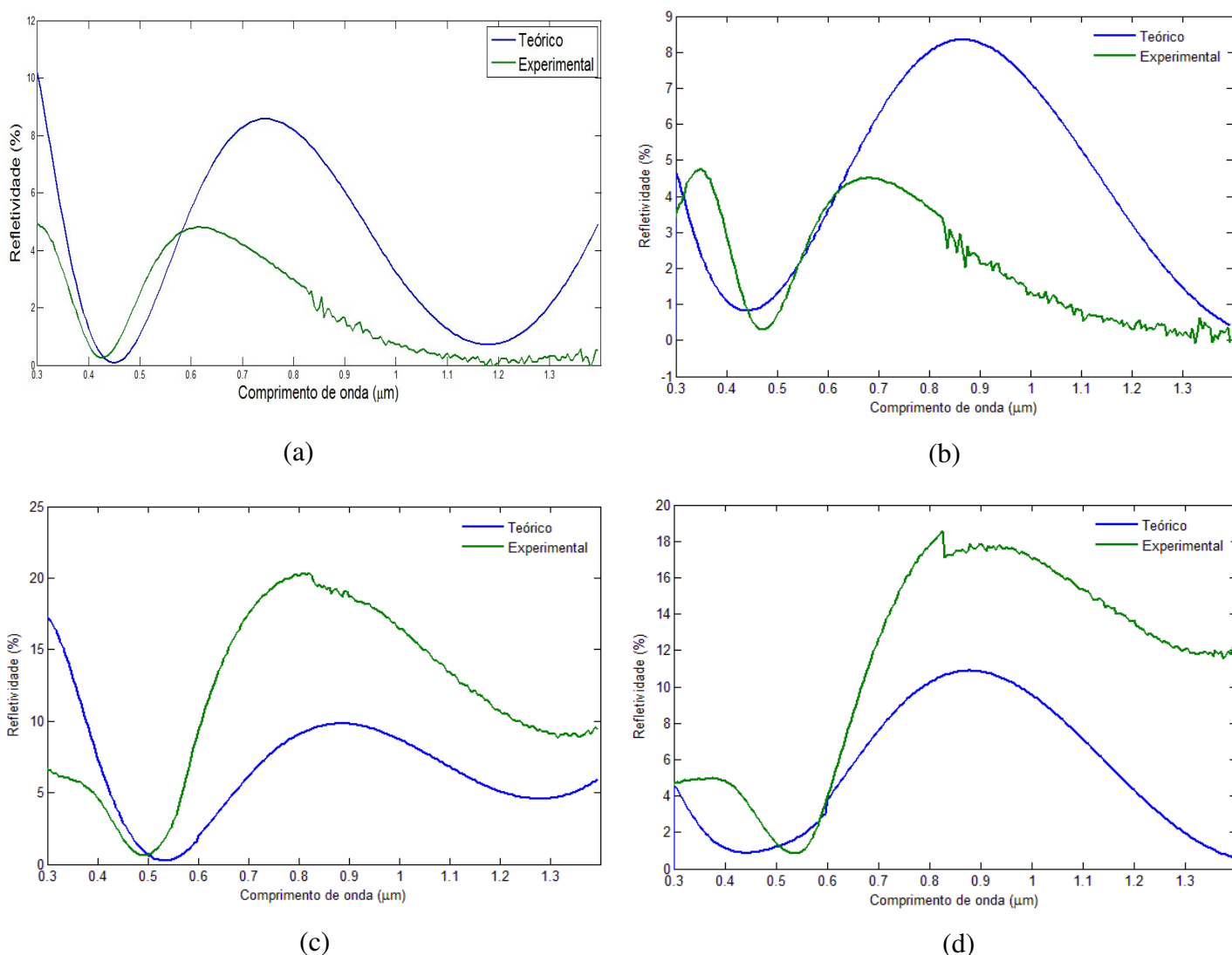


Figura 34. Comparação entre refletividade teórica e experimental de amostra em substrato de aço inoxidável nas configurações (a) 1 e (b) 2 e nas amostras em substrato de cobre nas configurações (c) 1 e (d) 2.

Em nenhum dos resultados observados na Fig. 34 houve concordância entre os resultados teóricos e experimentais, apesar dos comportamentos das curvas serem parecidos no que diz respeito à presença de picos e vales.

Observa-se também que nas amostras em aço inoxidável, as curvas teóricas apresentam valores de refletividade superiores aos valores experimentais. Já o contrário acontece nas amostras em substrato de cobre, pois os valores experimentais são superiores aos valores teóricos.

Nesta comparação entre resultados teóricos e experimentais é conveniente também comparar os valores de absorvidades hemisféricas totais calculados teoricamente e a partir dos resultados experimentais. A Tabela 8 mostra os valores obtidos.

Tabela 8. Comparação entre absorvidades hemisféricas totais teóricas e experimentais.

	Substrato da amostra	Absorvidade (%)	
		Teórica	Experimental
Configuração 1	Aço Inoxidável	94,2487	97,5916
	Cobre	94,2677	88,8787
Configuração 2	Aço Inoxidável	95,5828	97,5183
	Cobre	94,6179	90,1453

A Tabela 8 reforça o que foi observado na Fig. 34, com as discordâncias entre os valores teóricos e experimentais calculados.

Um dos aspectos que pode estar conduzindo às discrepâncias observadas está no fato de que o cromo provavelmente esteja ligado ao oxigênio, conforme observado no tópico 4.1.2, formando algum tipo de óxido no interior do filme ou algum outro composto contendo silício.

Na construção do modelo, os dados de entrada elementares são as propriedades ópticas do cromo metálico puro e do dióxido de silício puro, como mostrado no tópico 2.5. Portanto, nestes modelos não são levadas em consideração a presença de ligações em moléculas contendo Cr, O e Si. Para que o modelo contemplasse este aspecto, seria necessário quantificar a presença de óxidos de cromo que tenham se formado, de

compostos contendo Cr, O e Si e incorporar as contribuições destes compostos ao comportamento óptico do filme.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

5.1 SELETIVIDADE ÓPTICA DOS REVESTIMENTOS

Os filmes produzidos apresentaram uma elevada seletividade óptica, atendendo ao principal objetivo deste trabalho.

O substrato de aço inoxidável 304 mostrou-se mais interessante para o processo de conversão termossolar, haja visto que os melhores valores de absorvidade hemisférica total e emissividade hemisférica total foram alcançados nas amostras com esse tipo de substrato.

A inclusão de um revestimento anti-refletivo para radiação infravermelha surtiu o efeito esperado e provocou a redução da emissividade dos revestimentos avaliados.

5.2 AVALIAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS REVESTIMENTOS

Em todas as amostras avaliadas, há evidências de que o cromo integrou-se à estrutura do SiO_2 e de que também pode ter se formado alguma quantidade de óxido desse elemento na estrutura, apesar de todos os filmes avaliados apresentarem caráter amorfo.

Os revestimentos produzidos apresentaram uma satisfatória homogeneização em sua superfície, pois os valores de rugosidade média de todos eles foram baixos. Essa homogeneização foi ainda melhorada com a presença da camada extra e mais externa de SiO_2 .

O efeito de aprisionamento óptico da radiação solar não ocorreu pelo fato da rugosidade média dos revestimentos estarem em dimensões menores do que as apropriadas para que esse efeito ocorresse.

5.3 MODELO TEÓRICO PARA PROJETO DE FILMES

O modelo teórico apresentou-se como uma ferramenta interessante para o projeto de revestimentos. Apesar de não reproduzir com exatidão o comportamento

experimental, este possibilitou o direcionamento e a escolha do projeto de revestimento mais apropriado a ser realizado.

Os valores estimados para a absorvidade hemisférica total também apresentaram desvios em relação às medições realizadas. No entanto, de uma maneira geral, as curvas teóricas assemelharam-se no comportamento às experimentais, principalmente nas amostras em substrato de cobre, o que justificaria seu uso para predição do comportamento de outros revestimentos.

5.4 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Por diferentes motivos, algumas lacunas não foram preenchidas durante a realização deste trabalho e poderiam ser desenvolvidas e estudadas em trabalhos futuros. Alguns aspectos importantes seriam:

- Realizar um mapeamento químico das superfícies revestidas, observando tanto a distribuição elementar como os compostos que se formam;
- Avaliar as propriedades ópticas dos revestimentos quando submetidos a diferentes temperaturas;
- Avaliar quantitativamente a aderência entre os revestimentos e os substratos metálicos, considerando também o efeito da temperatura sobre essa característica;
- Avaliar os efeitos da rugosidade superficial sobre a absorvidade e a emissividade dos revestimentos;
- Estudar novas geometrias para as superfícies seletivas, considerando diferentes quantidades de camadas;
- Avaliar os efeitos da rugosidade superficial sobre a absorvidade e a emissividade dos revestimentos.

BIBLIOGRAFIA

ACCIONA Group. **Nevada Solar One**. Disponível em: <http://www.accionna.us/Business-Divisions/Energy/Nevada-Solar-One>. Acesso em 10 de outubro de 2013.

ALVES JR, C. Nitretação a plasma – Fundamentos e aplicações. 1ª Edição, Editora UFRN, Natal, 2001.

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 3ª Edição. Brasília, 2008.

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. **Relatório ANEEL 2013**. Brasília, 2014.

APS Physics. **Energy Critical Elements**. Disponível em: <https://www.aps.org/units/fps/newsletters/201107/jaffe.cfm>. Acesso em 20 de julho de 2017.

ATKINSON, C.; SANSOM, C.L.; ALMOND, H.J.; SHAW, C.P. Coatings for concentrating solar systems – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.45, p.113–122, 2015.

BARBOSA, J.C.P. Diagnóstico das espécies ativas do plasma usado em tratamentos termoquímicos do titânio. **Tese de doutorado**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, 2011.

BARSHILIA, H.C.; SELVAKUMAR, N.; RAJAM, K. S.; BISWAS, A. Structure and optical properties of pulsed sputter deposited $\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ solar selective coatings. **Journal of Applied Physics**, v. 103, article number 023507, 2008.

BERG, S.; KATARDJIEV, I.V. Preferential sputtering effects in thin film processing. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v.17, p.1916-1925, 1999.

BERIZZI, A.; BOVO, C.; ILEA, V.; MERLO, M.; MIOTTI, A.; ZANELLINI, F.. Decentralized congestion mitigation in HV distribution grids with large penetration of renewable generation. **Electrical Power and Energy Systems**, v. 71, p. 51–59, 2015.

BIERSACK, J.P.; BERG, S.; NENDER, C. T-DYN Monte Carlo simulations applied to ion assisted thin film processes. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v.B59/60, p.21-27, 1991.

BIRD, R.E.; HULSTROM, R.L. Terrestrial solar spectral data sets. **Solar Energy**, v.30, p.563-573, 1983.

BRAUER, G.; SZYSZKA, B.; VERGOHL, M.; BANDORF, R. Magnetron sputtering – Milestones of 30 years. **Vacuum**, v.84, p.1354–1359, 2010.

BRINE, D.T.; IQBAL, M. Diffuse and global solar spectral irradiance under cloudless skies. **Solar Energy**, v.30, p.447-453, 1983.

BROWN, S.D.; GARD, G.L. New chromyl compounds. II. Reaction of chromyl trifluoroacetate with strong acids. **Inorganic Chemistry**, v.14, p.2273–2274, 1975.

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

CAO, F.; MCENANEY, K.; CHEN, G.; REN, Z. A review of cermet-based spectrally selective solar absorbers. **Energy & Environmental Science**, v. 7, p. 1615-1627, 2014.

CASTALDELLI, V.N. Estudo de geopolímeros utilizando cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar. **Dissertação de mestrado**. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, UNESP, Ilha Solteira, 2013.

ÇENGEL, Y.A. **Transferência de Calor e Massa – Uma abordagem prática**. McGraw Hill, São Paulo, 4ª ed., 2012.

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

CHOY, T.C. **Effective Medium Theory: Principles and Applications**. Calendron Press, New York, 1999.

CLOUTIS, E.A.; PRANOTI, M.A.; STANLEY, A.M. Spectral reflectance properties of zeolites and remote sensing implications. **Journal of Geophysical Research**, v.107, n. E9, 2002.

CUESTA ZAPATA, P.M.; NAZZARRO, M.S.; PARENTIS, M.L.; GONZO, E.E.; BONINI, N.A. Effect of hydrothermal treatment on Cr-SiO₂ mesoporous materials. **Chemical Engineering Science**, v.101, p.374–381, 2013.

DANTAS FILHO, P.L. Análise de custos na geração de energia com bagaço de cana-de-açúcar: Um estudo de caso em quatro usinas de São Paulo. **Dissertação de mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Energia, USP, São Paulo, 2009.

DEGENHARDT, J. ; MCQUILLAN, A.J. In situ ATR-FTIR spectroscopic study of adsorption of perchlorate, sulfate, and thiosulfate ions onto chromium(III) oxide hydroxide thin films. **Langmuir**, v.15, p.4595–4602, 1999.

DEMATTE, J.A.M.; BELLINASSO, H.; ROMERO, D.J.; FONGARO, C.T. Morphological Interpretation of Reflectance Spectrum (MIRS) using libraries looking towards soil classification. **Scientia Agricola**, v.71, p.509-520, 2014.

DEMATTE, J.A.M.; CAMPOS, R.C.; ALVES, M.C.; FIORIO, P.R.; NANNI, M.R. Visible–NIR reflectance: a new approach on soil evaluation. **Geoderma**, v.121, p.95-112, 2004.

EDITORIAL. The 3rd International Conference on Renewable Energy: Generations and Applications (ICREGA 2014). **Renewable Energy**, v. 82, p. 1-3, 2015.

EHRMANN, N.; REINEKE-KOCH, R. Selectively coated high efficiency glazing for solar-thermal flat-plate collectors. **Thin Solid Films**, v. 520, p. 4214-4218, 2012.

EIA – U.S. Energy Information Administration. **Total Energy**. Disponível em: <http://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/index.php#electricity>. Acesso em 18 de janeiro de 2017.

EKLUND, P.; MIKKELSEN, N.-J.; SILLASSEN, M.; BIENK, E.J.; BØTTIGER, J. Chromium oxide-based multilayer coatings deposited by reactive magnetron sputtering in an industrial setup. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 156–159, 2008.

ENERMODAL ENGINEERING LTD.; MARBEK RESOURCE CONSULTANTS. **Cost Reduction Study for Solar Thermal Power Plants**. Relatório preparado para o Banco Mundial, 1999.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional 2016: Ano-base 2015**. Rio de Janeiro, 2016.

ESPOSITO, S.; ANTONAIA, A.; ADDONIZIO, M.L.; APREA, S. Fabrication and optimisation of highly efficient cermet-based spectrally selective coatings for high operating temperature. **Thin Solid Films**, v. 517, p.6000–6006, 2009.

FARIAS, W.G.M. Superfícies seletivas para coletores solares de média e alta temperatura: um estudo bibliográfico. **Trabalho de Conclusão de Curso**. Curso De Graduação em Engenharia Mecânica, UFPB, João Pessoa, 2014.

FAROOQ, M.; GREEN, A.A.; HUTCHINS, M.G. High performance sputtered Ni:SiO₂ composite solar absorber surfaces. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.54, p. 67-73, 1998.

FENDORF, S.E.; SPARKS, D.L. Application of surface spectroscopies and microscopies to elucidate sorption mechanisms on oxide surfaces, in: **15TH World Congress of Soil Science**, Vol 3A, Transactions: Commission II: Symposia. Acapulco, pp. 182–199, 1994.

FERNANDES FILHO, P. Utilização da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar na produção de materiais cimentícios alcalinamente ativados. **Tese de doutorado**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFPB, João Pessoa, 2012.

FLAGSOL GmbH. **Andasol Projects**. Disponível em: <http://www.flagsol.com/flagsol/english/references/andasol-spain/index.html>. Acessado em 10 de outubro de 2013.

FOX, M. **Optical Properties of Solids**. Oxford University Press, second edition, New York, 2010.

FRIER, S. An Overview of the Kramer Junction SEGS Recent Performance. **Parabolic Trough Workshop**. KJC Operating Company, California, 1999.

GEOTTI-BIANCHINI, F.; PREO, M.; GUGLIELMI, M.; PANTANO, C.G. Infrared reflectance spectra of semi-transparent SiO₂ rich films on silicate glasses: Influence of

the substrate and film thickness. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.321, p.110–119, 2003.

GOMES, C.A.S. Estudo comparativo de superfícies seletivas para coletores solares. **Dissertação de mestrado**. Programa de Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais, UFC, Fortaleza, 2001.

GRAF, W.; BRUCKER, F.; KOHL, F.; TROSCHE, T.; WITTEW, V.; HERLITZE, L. Development of large area sputtered solar absorber coatings. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 218, p.380-387, 1997.

GRANQVIST, G.C. Preparation of thin films and nanostructured coatings for clean tech applications: A primer. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 99, p.166-175, 2012.

GUSHIKEM, Y.; ROSATTO, S.S. Metal Oxide Grafted on Silica Gel Surfaces: Recent Advances on the Analytical Application of these Materials. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, p.695-705, 2001.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; KRANE, K.S. **Física - Vol. 4**, 5ª Edição. Rio de Janeiro. LTC, 2010.

HARDING, G.L. Evaporated chromium black selective solar absorbers. **Thin Solid Films**, v. 38, p.109-115, 1976.

HATFIELD, J.L.; GIORGIS JR., R.B.; FLOCCHINI, R.G. A simple solar radiation model for computing direct and diffuse spectral fluxes. **Solar Energy**, v.27, p.323-329, 1981.

HEAVENS, O.S. **Optical properties of thin solid films**. Dover Publications, INC. New York, 1991.

HEWSON, A.C. **An Introduction to the Theory of Electromagnetic Waves**. Longman Group LTD, 1970.

HODGE, B.K.; FARIA, L.C.Q. Sistemas e aplicações de Energia Alternativa, 1ª Edição. Rio de Janeiro, LTC, 2011.

HONES, P.; DISERENS, M.; LÉVY, F. Characterization of sputter-deposited chromium oxide thin films. **Surface and Coatings Technology**, v.120–121, p.277–283, 1999.

HORNSTROM, S.E.; KARLSSON, S.E.; ROOS, A.; WESTERSTRANDH, B.; KAMF, A. Optical properties and surface composition of oxidized copper for solar absorbers. **Solar Energy Materials**, v. 9, p. 367-389, 1984.

INCROPERA, F. P.; WITT, D. P. **Fundamentos da transferência de calor e massa**, 3ª Edição. Rio de Janeiro. LTC, 1992.

INVENTÁRIO de resíduos sólidos industriais do Estado da Paraíba. SUDEMA, Brasil – João Pessoa, 92p., 2004.

ISE – FRAUNHOFER. **Power generation from renewable energy in Germany – assessment of 2015**. Disponível em: <https://www.ise.fraunhofer.de/en/downloads-english/pdf-files-english/power-generation-from-renewable-energy-in-germany-assessment-of-2015.pdf>. Acesso em 18 de janeiro de 2017.

JOLY, M.; ANTONETTI, Y.; PYTHON, M.; GONZALEZ, M.; GASCOU, T.; SCARTEZZINI, J.-L.; SCHULER, A. Novel black selective coating for tubular solar absorbers based on a sol–gel method. **Solar Energy**, v. 94, p. 233–239, 2013.

KARLSSON, B.; RIBBING, C.G. Optical constants and spectral selectivity of stainless steel and its oxides. **Journal of Applied Physics**, v.53, p.6340-6346, 1982.

KARLSSON, B.; RIBBING, C.G.; ROOS, A.; VALKONEN, E.; KARLSSON, T. Optical Properties of Some Metal Oxides in Solar Absorbers. **Physica Scripta**, v. 25, p. 826-831, 1982.

KATS, M.A.; BLANCHARD, R.; GENEVET, P.; CAPASSO, F. Nanometre optical coatings based on strong interference effects in highly absorbing media. **Nature Materials**, v.12, p.20-24, 2013.

KELLY, R.; HARRISON, D.E. A summary of the theory of the preferential sputtering of alloys. **Materials Science and Engineering**, v.69, p.449-455, 1985.

KENNEDY, C. E. **Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials**, NREL/TP-520-31267, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, July 2002.

KOKOROPOULOS, P.; SALAM, E.; DANIELS, F. Selective Radiation Coatings. Preparation and high temperature stability. **Solar Energy**, v. 3, p. 19-23, 1959.

KUMAR, M. S. On the nature of different Fe sites in Fe-containing micro and mesoporous materials and their catalytic role in the abatement of nitrogen oxides from exhaust gases. **Tese de doutorado**. Faculdade de Matemática e Ciências Naturais, Universidade Humboldt, Berlim, 2005.

LAMPERT, C.M. Coatings for enhanced photothermal energy collection 1 - Selective absorbers. **Solar Energy Materials**, v.1, p. 319-341, 1979.

LECKNER, B. The spectral distribution of solar radiation at the earth's surface - Elements of a model. **Solar Energy**, v. 20, p.143-150, 1978.

LUO, F.; PANG, X.; GAO, K.; YANG, H.; WANG, Y. Role of deposition parameters on microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings. **Surface & Coatings Technology**, v.202, p.58–62, 2007.

MARTINS, M. Produção de superfícies seletivas por magnetron sputtering para aplicação em coletores solares. **Dissertação de mestrado**. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

MEDEIROS, I.D.M. Superfícies Seletivas a base de Polímeros Inorgânicos para Coletores Solares de Média e Alta Temperatura. **Dissertação de mestrado**. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, UFPB, João Pessoa, 2016.

MIRANDA, I.C. Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa: Bagaço e palha de cana-de-açúcar. **Dissertação de mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

MOON, P. Proposed standard solar-radiation curves for engineering use. **Journal of the Franklin Institute**, v. 230, p.583–617, 1940.

PELLEGRINI, G. Experimental methods for the preparation of selectively absorbing textured surfaces for photothermal solar conversion. **Solar Energy Materials**, v. 3, p.391-404, 1980.

PEREIRA, E.B.; MARTINS, F.R. ; ABREU, S.L.; RÜTHER, R. **Atlas brasileiro de energia solar**. INPE. São José dos Campos, 2006.

PETITJEAN, J. P.; VANDER POORTEN, H. Les revêtements sélectifs et leur rôle dans l'amélioration des performances des collecteurs solaires. **Surface Technology**, p. 229–258, 1980.

PHILLIPS, A.C. **Introduction to Quantum Mechanics**. John Wiley & Sons LTD, 2003.

PRICE, H.; HASSANI, V. **Modular Trough Power Plant Cycle and Systems Analysis**, NREL/TP-550-31240, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, 2002.

REDDY, R.R.; NAZEER AHMMED, Y.; RAMA GOPAL, K.; RAGHURAM, D.V. Optical electronegativity and refractive index of materials. **Optical Materials**, v.10, p.95-100, 1998.

REEVES III, J.B.; FRANCIS, B.A.; HAMILTON, S.K. Specular Reflection and Diffuse Reflectance Spectroscopy of Soils. **Applied Spectroscopy**, v.59, p.39-46, 2005.

ROSSEL, R.A.V.; WALVOORT, D.J.J.; MCBRATNEY, A.B.; JANIK, L.J.; SKJEMSTAD, J.O. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, v.131, p.59–75, 2006.

SANI, E.; MERCATELLI, L.; JANFRANCESCO, D.; SANS, J. L.; SCITI, D. Ultra-High Temperature Ceramics for solar receivers: spectral and high-temperature emittance characterization. **Journal Of The European Optical Society-Rapid Publications**, v. 7, article number 12052, 2012.

SANI, E.; MERCATELLI, L.; JANFRANCESCO, D.; SANS, J. L.; SCITI, D. Ultra-High Temperature Ceramics for solar receivers: spectral and high-temperature

emittance characterization. **Journal Of The European Optical Society-Rapid Publications**, v. 7, article number 12052, 2012.

SATHIARAJ, T.S.; THANGARAJ, R.; AL SHARBATY, H.; BHATNAGAR, M.; AGNIHOTRI, O. P. Ni-Al₂O₃ selective cermet coatings for photothermal conversion up to 500 °C. **Thin Solid Films**, v. 190, p. 241-254, 1990.

SCHELLER, M.; JANSEN, C.; KOCH, M. Applications of Effective Medium Theories in the Terahertz Regime. **Recent Optical and Photonic Technologies**. INTECH, Croácia, 2010.

SCHON, J.H.; BINDER, G.; BUCHER, E. Performance and stability of some new high-temperature selective absorber systems based on metal/dielectric multilayers. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.33, p.403-416, 1994.

SELVAKUMAR, N.; BARSHILIA, H.C. Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 98, p. 1-23, 2012.

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

SIGMUND, P. Recollections of fifty years with sputtering. **Thin Solid Films**, v.520, p.6031-6049, 2012.

SIGMUND, P.; OLIVA, A.; FALCONE, G. Sputtering of multicomponent materials: Elements of a theory. **Nuclear Instruments and Methods**, v.194, p.541-548, 1982.

SILVA, Z.E. Obtenção de Superfície Seletiva em Ni sobre Al para Conversão Térmica de Energia Solar. **Dissertação de mestrado**. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, UFPB, João Pessoa, 1985.

SOUZA ECHER, M.P.; MARTINS, F.R.; PEREIRA, E.B. A importância dos dados de cobertura de nuvens e de sua variabilidade: Metodologias para aquisição de dados. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 3, p. 341-352, 2006.

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

TEIXEIRA, R.L.P. Recobrimento seletivo nanoestruturado para coletores solares de base níquel obtido sobre substrato de cobre por técnicas eletroquímicas. **Tese de doutorado**. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

THEKAEKARA, M.P. Solar energy outside the earth's atmosphere. **Solar Energy**, v.14, p.109-127, 1973.

THONGKANLUANG, T., LIMSUWAN, P.; RAKKWAMSUK, P. (2010). Preparation and using of high near-infrared reflective green pigments on ceramic glaze. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v.118, p. 349–352, 2010.

TIBA, C.; FRAIDENRAICH, N.; MOSZKOWICZ, M.; CAVALCANTI, E.S.C.; LYRA, F. J. M.; NOGUEIRA, A. M. B.; GROSSI, H. G. **Atlas Solarimétrico do Brasil**. Recife, Pernambuco: Editora Universitária - UFPE, 2000.

UECKERDT, F.; BRECHA, R.; LUDERER, G. Analyzing major challenges of wind and solar variability in power systems. **Renewable Energy**, v. 81, p.1-10, 2015.

UMA, C.S.; MALHOTRA, L.K.; CHOPRA, K.L. Spectrally selective surfaces on stainless steel produced by chemical conversion. *Thin Solid Films*, v.147, p.243-249, 1987.

VAREJÃO-SILVA, M.A. **Meteorologia e Climatologia**. Versão Digital 2, Recife, 2006.

VILELA, M.F. Obtenção de uma Superfície Seletiva de Cromo Negro Depositado em um Substrato de Aço Inoxidável (AISI 304) para Conversão Térmica de Energia Solar. **Dissertação de mestrado**. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, UFPB, João Pessoa, 1985.

VILLALVA, M.G.; GAZOLI, J.R. **Energia solar fotovoltaica: conceitos e aplicações**. 1ª Edição. São Paulo. Editora Érica, 2012.

VOINOV, A.; ARODUDU, O.; DUREN, I.V.; MORALES, J. ; QIN, L. Estimating the potential of roadside vegetation for bioenergy production. **Journal of Cleaner Production**, v. 102, p. 213-225, 2015.

WANG, J.; WEI, B.; WEI, Q.; LI, D. Optical property and thermal stability of Mo/Mo-SiO₂/SiO₂ solar-selective coating prepared by magnetron sputtering. **Phys. Status Solidi**, v. A 208, No. 3, p. 664–667, 2011.

WASA, K.; KANNO, I.; KOTERA, H. **Handbook of Sputter Deposition Technology**, 2^a Edição. Reino Unido. Elsevier, 2012.

WEISS, W.; ROMMEL, M. **Process Heat Collectors: State-of-the-Art Within Task 33/IV, IEA SHC-Task 33 and Solar PACES-Task IV: Solar Heat for Industrial Processes**, 2008.

XUE, Y.; WANG, C.; WANG, W.; LIU, Y.; WU, Y.; NING, Y.; SUN, Y. Spectral properties and thermal stability of solar selective absorbing AlNi–Al₂O₃ cermet coating. **Solar Energy**, v. 96, p.113–118, 2013.

YASAKA, M. X-ray thin-film measurement techniques. **The Rigaku Journal**, v.26(2), p.1-8, 2010.

YIN, Y.; PAN, Y.; HANG, L.X.; MCKENZIE, D.R.; BILEK, M.M.M. Direct current reactive sputtering Cr–Cr₂O₃ cermet solar selective surfaces for solar hot water applications. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 1601–1606, 2009.

ZHAI, H.-J.; SHENGGANG, L.; DIXON, D.A.; WANG, L.-S. Probing the Electronic and Structural Properties of Chromium Oxide Clusters (CrO₃)_n- and (CrO₃)_n (n=1-5): Photoelectron Spectroscopy and Density Functional Calculations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p.5167-5177, 2008.

ZHENG, L.; GAO, F.; ZHAO, S.; ZHOU, F.; NSHIMIYIMANA, J.P.; DIAO, X. Optical design and co-sputtering preparation of high performance Mo–SiO₂ cermet solar selective absorbing coating. **Applied Surface Science**, v. 280, p.240– 246, 2013.

ZHENG, L.; GAO, F.; ZHAO, S.; ZHOU, F.; NSHIMIYIMANA, J.P.; DIAO, X. Optical design and co-sputtering preparation of high performance Mo-SiO₂ cermet solar selective absorbing coating. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 240-246, 2013.

ZHOU, W.X.; SHEN, Y.; HU, E.T.; ZHAO, Y.; SHENG, M.Y.; ZHENG, Y.X.; WANG, S.Y.; LEE, Y.P.; WANG, C.Z.; LYNCH, D.W.; CHEN, L.Y. Nano-Cr-film-based solar selective absorber with high photo-thermal conversion efficiency and good thermal stability. **Optics Express**, v.20, No. 27, 2012.

ZILIO, S.C. **Óptica moderna: Fundamentos e aplicações**. E-book disponível em <http://www.fotonica.ifsc.usp.br/ebook/book1/Optica-Moderna.pdf>. Acesso em 25/01/2016.