



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE FABRICAÇÃO E DA
ADIÇÃO DE CAMADAS ANTIRREFLEXIVAS EM FILMES ABSORVEDORES DE
Cr-Cr₂O₃ OBTIDOS VIA *MAGNETRON SPUTTERING***

Por

Gabriela Oliveira Galvão

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da
Paraíba para obtenção do grau de Mestre.*

GABRIELA OLIVEIRA GALVÃO

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE FABRICAÇÃO E DA
ADIÇÃO DE CAMADAS ANTIRREFLEXIVAS EM FILMES ABSORVEDORES DE
Cr-Cr₂O₃ OBTIDOS VIA *MAGNETRON SPUTTERING***

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Kelly Cristiane Gomes

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

G182a Galvão, Gabriela Oliveira.
Avaliação da influência dos parâmetros de fabricação e da
adição de camadas antirreflexivas em filmes absorvedores de
Cr-Cr₂O₃ obtidos via Magnetron sputtering / Gabriela Oliveira
Galvão. - João Pessoa, 2022.
88 f. : il.

Orientação: Kelly Cristiane Gomes da Silva.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Energia solar. 2. Filmes absorvedores. 3. Magnetron
sputtering. 4. Cromo negro. 5. Sílica. 6. Alumina. I. Silva, Kelly
Cristiane Gomes da. II. Título.

UFPB/BC

CDU 621.383.51(043)

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE FABRICAÇÃO E DA ADIÇÃO DE CAMADAS ANTIRREFLEXIVAS EM FILMES ABSORVEDORES DE Cr-Cr₂O₃ OBTIDOS VIA MAGNETRON SPUTTERING

por

GABRIELA OLIVEIRA GALVÃO

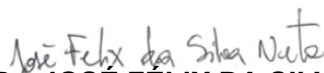
Dissertação aprovada em 29 de abril de 2022



Profa. Dra. KELLY CRISTIANE GOMES DA SILVA
Orientadora – UFPB



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



Prof. Dr. JOSÉ FÉLIX DA SILVA NETO
Examinador Externo – UFPB

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha falecida avó, Josefa Francisca da Silva Oliveira, por todo amor dedicado a mim e por ter sido o meu maior exemplo de resiliência.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela saúde e força concedida para realização deste trabalho.

Aos meus pais, Ana Maria e Dimas Galvão, e irmã, Jéssica, por todo o amor, compreensão e inúmeros esforços direcionados para me auxiliar a concretizar esse objetivo da forma mais serena possível.

À toda a minha família pelo carinho, torcida e apoio.

À Ithyara Machado, a quem eu sempre agradecerei pois sem a sua ajuda e conhecimentos compartilhados nos últimos anos, eu certamente não teria chegado até aqui.

À minha orientadora Kelly Cristiane Gomes por todo o incentivo, confiança, amizade e empenho contínuo para a finalização desse trabalho. Não existem palavras suficientes para agradecê-la.

À professora Flávia Medeiros pela amizade e por sempre reforçar sua crença no meu potencial.

Aos amigos de pesquisa e laboratório, Edson Alves, Aline Oliveira, Thaís Almeida, e Mikaely Renaly por toda ajuda e por terem tornado essa jornada mais leve. Em especial agradeço a Maycon Meneses, Fábio Emanuel, Jéssica Nascimento e Kerolayne Leite por todo afeto, palavra de apoio e incentivo, bem como por terem me ajudado a lidar com a ansiedade, rindo comigo em cada surto diário.

À todas as meninas do Instituto de Autismo e Neurodesenvolvimento Larissa Lemos pelo acolhimento, afeto, abraços e risadas. Vocês conseguiram resgatar o melhor de mim.

Aos meus melhores amigos, Larissa Lemos, Tácio Beserra e Raissa Venâncio por estarem sempre presentes, me dando apoio e amor de forma tão consistente. Sem a amizade de vocês eu definitivamente não teria conseguido.

Aos técnicos do LABFILM, LSRAP, LMCM e CCS nano pelo auxílio na realização da parte experimental deste trabalho.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica pelos conhecimentos compartilhados e pela colaboração na minha formação acadêmica.

Aos funcionários do LES, Lia, Eliane, Thiago e Elizabeth por todo o carinho e conversas diárias.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

GALVÃO, G. O. **Avaliação da influência dos parâmetros de fabricação e da adição de camadas antirreflexivas em filmes absorvedores de Cr-Cr₂O₃ obtidos via *Magnetron sputtering***. João Pessoa-PB, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, abril de 2022. 88f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Orientadora: Prof. Dra. Kelly Cristiane Gomes.

RESUMO

O crescimento no campo da energia solar enfrenta diversas barreiras devido ao seu custo elevado e as limitações operacionais dos sistemas de aproveitamento da energia. Uma alternativa para otimizar o desempenho dos sistemas de conversão solar térmica se dá a partir da aplicação de superfícies seletivas nas placas absorvedoras. Este trabalho se propõe a produzir filmes absorvedores a base de cromo (Cr-Cr₂O₃) sobre substratos de aço inoxidável com diferentes tratamentos superficiais (eletropolidos e limpos com banho desengordurante) e avaliar o efeito da adição de camadas antirreflexivas (AR) de sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃) sobre as suas propriedades ópticas. Os filmes de cromo negro foram produzidos pela técnica de *Magnetron sputtering* a partir da variação de três parâmetros de deposição (distância de trabalho, potência e tempo). Após sua fabricação, os filmes obtidos com os parâmetros que proporcionaram as maiores absorptâncias, sendo estas acima de 70%, foram recobertos com as camadas antirreflexivas de SiO₂ e Al₂O₃, separadamente. As amostras foram submetidas ao teste de adesão por hachura cruzada e caracterizadas utilizando as técnicas de Espectrofotometria de UV-Vis, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Perfilometria óptica. Os resultados mostraram que os revestimentos de cromo negro produzidos contribuíram para um aumento significativo do nível de absorção solar em relação ao substrato não-depositado, principalmente naqueles depositados sobre o substrato limpo com banho desengordurante. Com relação aos parâmetros de deposição, a maior potência de trabalho (100 W) e o menor tempo de deposição (30 minutos) forneceram filmes com as maiores absorptâncias para ambas as distâncias de trabalho (110 e 150 mm). Os filmes de cromo negro selecionados apresentaram níveis de absorptância entre 70,87% e 74,31%, com pequenos desvios padrões, indicando alta reprodutibilidade da técnica de deposição. A inclusão dos revestimentos antirreflexivos manteve as propriedades absorptivas dos filmes praticamente estáveis, mas provocaram uma redução significativa da emissividade dos revestimentos analisados, tendo a sílica proporcionado a maior redução em todas as temperaturas analisadas. Os *band gaps* estimados tiveram valores variando de 1,18 a 4,74 eV. Os valores mais elevados de *band gap* estão associados a presença de Cr-Cr₂O₃. A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) exibiu bandas características da vibração de ligações de Cr₂O₃ e de Si-O-Si. Os resultados da Perfilometria Óptica indicam que a absorptância dos revestimentos foi favorecida pela rugosidade mais elevadas dos substratos limpos com banho desengordurante. O teste de adesão evidenciou a excelente adesão dos filmes ao substrato.

Palavras Chaves: Energia solar, filmes absorvedores, *Magnetron sputtering*, cromo negro, sílica, alumina.

GALVÃO, G. O. Evaluation of the influence of manufacturing parameters and the addition of anti-reflective layers on Cr-Cr₂O₃ absorbing films obtained via *Magnetron sputtering*. Joao Pessoa-PB, Technology Center, Federal University of Paraiba, April 2022. 88f. Thesis. Post-Graduate Program in Mechanical Engineering. Advisor: Prof. Dra. Kelly Cristiane Gomes.

ABSTRACT

The growth in the field of solar energy faces several barriers due to its high cost and operational limitations of energy harvesting systems. An alternative to optimize the performance of solar thermal conversion systems comes from the application of selective surfaces on the absorber plates. This work proposes to produce absorbent films based on chromium (Cr-Cr₂O₃) on stainless steel substrates with different surface treatments (electropolished and cleaned with a degreasing bath) and to evaluate the effect of adding anti-reflective layers (AR) of silica (SiO₂) and alumina (Al₂O₃) on their optical properties. The black chromium films were produced by the Magnetron sputtering technique from the variation of three deposition parameters (working distance, power and time). After their manufacture, the films obtained with the parameters that provided the highest absorbances, which were above 70%, were covered with the anti-reflective layers of SiO₂ and Al₂O₃, separately. The samples were submitted to the cross-hatch adhesion test and characterized using UV-vis Spectrophotometry, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Optical Profilemetry. The results showed that the black chromium coatings produced contributed to a significant increase in the level of solar absorption in relation to the non-deposited substrate, mainly in those deposited on the cleaned substrate with a degreasing bath. Regarding the deposition parameters, the highest working power (100 W) and the shortest deposition time (30 minutes) provided films with the highest absorbances for both working distances (110 and 150 mm). The black chromium films selected showed absorbance levels between 70.87% and 74.31%, with small standard deviations, indicating high reproducibility of the deposition technique. The inclusion of anti-reflective coatings kept the films' absorptive properties practically stable, but caused a significant reduction in the emissivity of the analyzed coatings, with silica providing the greatest reduction at all analyzed temperatures. The estimated band gaps had values ranging from 1.18 to 4.74 eV. The highest band gap values are associated with the presence of Cr-Cr₂O₃. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) showed characteristic bands of vibration of Cr₂O₃ and Si-O-Si bonds. The results of Optical Profilemetry indicate that the absorbance of the coatings was favored by the higher roughness of the substrates cleaned with a degreasing bath. The adhesion test showed excellent adhesion of the films to the substrate.

Keywords: Solar energy, absorbing films, Magnetron sputtering, black chromium, silica, alumina.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Espectro da radiação eletromagnética.	18
Figura 2 – Efeitos do Espalhamento de Rayleigh e da absorção atmosférica do espectro da radiação solar.	19
Figura 3 – Radiosidade em uma superfície.	20
Figura 4 - Poder emissivo espectral de corpos negros.	22
Figura 5 – Interação da radiação incidente em uma superfície.	23
Figura 6 – Ocupação dos estados eletrônicos após excitação dos elétrons em um a) metal e b) isolante ou semicondutor.	26
Figura 7 – Principais sistemas de concentradores solares. (a) Cilíndrico Parabólico, (b) Fresnel, (c) Disco Parabólico e (d) Torre central.	28
Figura 8 – Esquema da seção transversal de um coletor solar de placa plana.	29
Figura 9 – Comportamento espectral ideal de uma superfície solar seletiva.	30
Figura 10 – Esquema de uma superfície seletiva do tipo multicamadas.	32
Figura 11 – Esquema dos revestimentos seletivos solares metal-dielétricos conforme a distribuição do metal. a) Uniforme b) graduada.	33
Figura 12 – Esquema de uma superfície seletiva do tipo texturizada.	34
Figura 13 - Representação do fenômeno físico ocorrido no alvo durante a pulverização catódica.	40
Figura 14 - Esquema de sistema de deposição por pulverização catódica a) DC e b) RF.	41
Figura 15 - Fluxograma experimental.	44
Figura 16 – Arranjo do processo de eletropolimento.	47
Figura 17 - Sistema de deposição por <i>Sputtering</i>	48
Figura 18 - Substratos eletropolidos e limpos em banho desengordurante (a) antes e (b) após a deposição do Cr-Cr ₂ O ₃	49
Figura 19 - Classificação dos resultados do teste de adesão.	52
Figura 20 - Perfil de rugosidade Ra.	56
Figura 21 - Espectro de absorvância dos diferentes filmes de Cr-Cr ₂ O ₃ depositados com 20 W.	57
Figura 22 - Espectro de absorvância dos diferentes filmes de Cr-Cr ₂ O ₃ depositados com 40 W.	58
Figura 23 - Espectro de absorvância dos diferentes filmes de Cr-Cr ₂ O ₃ depositados com 60 W.	59

Figura 24 - Espectro de absorvância dos diferentes filmes de Cr-Cr ₂ O ₃ depositados com 80 W.	60
Figura 25 - Espectro de absorvância dos diferentes filmes de Cr-Cr ₂ O ₃ depositados com 100 W.	61
Figura 26 – Espectros de reflectância difusa e total dos substratos.....	65
Figura 27 - Espectro de absorção dos filmes depositados com diferentes camadas antirreflexivas sobre substratos tratados com eletropolimento e banho desengordurante.....	66
Figura 28 - Média da absorção e desvio padrão dos filmes de Cr-Cr ₂ O ₃ , Cr-Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ e Cr- Cr ₂ O ₃ /SiO ₂ depositados sobre substrato de aço (banho desengordurante e eletropolimento)..	67
Figura 29 - <i>Band gap</i> dos filmes de Cr-Cr ₂ O ₃ , Cr-Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ e Cr-Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	69
Figura 30 - Espectros no infravermelho em termos de transmitância dos revestimentos produzidos.	71
Figura 31 - Espectro de reflectância no infravermelho médio das amostras avaliadas.	72
Figura 32 – Relação entre a seletividade das amostras analisadas com o aumento de temperatura.	74
Figura 33 - Perfil de rugosidade em 3D da amostra D28.	75
Figura 34 - Perfil de rugosidade em 3D da amostra E28.....	75
Figura 35 - Adesão das amostras com e sem camadas antirreflexivas pelo teste de hachura cruzada.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos de obtenção de superfícies seletivas.....	35
Tabela 2 - Tecnologias de fabricação de filmes finos.	38
Tabela 3 – Composição da solução utilizada no eletropolimento dos substratos.....	46
Tabela 4 – Nomenclatura das amostras e parâmetros de deposição dos filmes de Cr-Cr ₂ O ₃ . .	50
Tabela 5 - Nomenclatura das amostras da segunda etapa e parâmetros de deposição das camadas antirreflexivas de SiO ₂ e Al ₂ O ₃	51
Tabela 6 - Absortâncias médias e desvios padrão dos filmes de Cr-Cr ₂ O ₃ depositados sobre substrato de aço tratados por eletropolimento.	62
Tabela 7 - Variáveis independentes da análise estatística de absorvância solar.	63
Tabela 8 - Método de Análise de Variância (ANOVA) para avaliar o efeito dos parâmetros de deposição.	63
Tabela 9 - Análise multivariável para cálculo do efeito dos parâmetros de deposição na absorvância dos filmes obtidos.....	64
Tabela 10 - Absortâncias médias e desvios padrão dos filmes de Cr-Cr ₂ O ₃ , Cr-Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ e Cr-Cr ₂ O ₃ /SiO ₂ depositados sobre substratos de aço tratados.	68
Tabela 11 - <i>Band gap</i> das amostras.	70
Tabela 12 - Emissividades hemisféricas totais e seletividade das amostras analisadas.	73
Tabela 13 – Valores dos parâmetros de rugosidade e absorvâncias solares das amostras analisadas.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ANOVA	Análise de Variância
AR	Antirreflexiva
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CCS	Centro de Ciências da Saúde
CEAR	Centro de Energias Alternativas e Renováveis
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia
CT	Centro de Tecnologia
CVD	Deposição Química de Vapor
DC	<i>Direct Current</i>
DRX	Difração de Raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
LABIO	Laboratório Integrado de Biomateriais
LabFilm	Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos
LMCM	Laboratório Multiusuário de Caracterização de materiais
LSRAP	Laboratório de Solidificação Rápida
PVD	Deposição Física de Vapor
Ra	Parâmetro de rugosidade de desvio aritmético médio
RF	<i>Radio Frequency</i>
Rp	Parâmetro de rugosidade de altura máxima de Pico
Rv	Parâmetro de rugosidade de profundidade máxima de vale
SST	Sistemas Solares Térmicos
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UV-Vis	Ultravioleta e Visível

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	13
APRESENTAÇÃO	13
1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivo geral.....	15
1.2 Objetivos específicos.....	15
CAPÍTULO II.....	17
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Radiação solar e propriedades ópticas dos materiais	17
2.2 Aproveitamento da energia solar	26
2.3 Superfície solar seletiva.....	29
2.3.1 Tipos de superfícies solares seletivas	31
2.3.1.1 Absorvedor Intrínseco	31
2.3.1.2 Metal-semicondutor acoplados.....	31
2.3.1.3 Absorvedor multicamadas	32
2.3.1.4 Revestimento compósito de metal-dielétrico	32
2.3.1.5 Superfície texturizada	33
2.3.1.6 Absorvedor tipo corpo negro	34
2.3.2 Materiais empregados como superfície seletiva	35
2.4 Técnicas de deposição de filmes finos	38
2.4.1 Deposição de filmes por pulverização catódica (<i>Sputtering</i>)	39
CAPÍTULO III	43
METODOLOGIA.....	43
3. INTRODUÇÃO	43
3.1 Materiais.....	45
3.2 Limpeza e tratamento dos substratos	45
3.2.1 Eletropolimento	45
3.2.2 Banho desengordurante	47
3.3 Deposição por pulverização catódica (<i>Sputtering</i>).....	47
3.3.1 Parâmetros da deposição	49
3.4 Análise de variância – ANOVA.....	51
3.5 Teste de adesão	51
3.6 Caracterização das amostras.....	53

3.6.1 Espectrofotometria na região do UV-Vis	53
3.6.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	54
3.6.3 Perfilometria Óptica	56
CAPÍTULO IV.....	57
RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 Espectrofotometria na região do UV-Vis (1ª Etapa do fluxograma experimental)....	57
4.2 Análise de variância – ANOVA (1ª Etapa do fluxograma experimental)	63
4.3 Espectrofotometria na região do UV-Vis (2ª Etapa do fluxograma experimental)....	65
4.3.1 Absortância dos revestimentos.....	66
4.3.2 Estimativa de <i>Band Gap</i>	68
4.4 Espectroscopia no infravermelho médio por transformada de fourier (2ª Etapa do fluxograma experimental).....	71
4.4.1 Identificação de espécies químicas.....	71
4.4.2 Emissividade.....	72
4.5 Perfilometria Óptica (2ª Etapa do fluxograma experimental)	74
4.6 Adesão dos revestimentos (2ª Etapa do fluxograma experimental).....	76
CAPÍTULO V	78
CONCLUSÕES.....	78
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
REFERÊNCIAS	81

CAPÍTULO I

APRESENTAÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento socioeconômico de um país envolve o uso de materiais naturais, consumo de energia e impactos locais nos habitats. Os impactos ambientais inerentes a isso são cumulativos e se tornarão aparentes para as gerações futuras. Portanto, é necessário compreender quais dinâmicas e mecanismos são necessários modificar para tornar o ambiente construído mais sustentável. Esse desafio inclui não somente melhorar de forma sustentável o padrão de vida no desenvolvimento dos países, mas também converter para uma base sustentável as práticas atualmente insustentáveis (TWIDELL, 2021; DOVERS; HUSSEY, 2013).

Nesse contexto, a dimensão energética se torna desafiadora, uma vez que o fornecimento de energia está fortemente entrelaçado a fatores como segurança nacional, capacidade de atender às necessidades humanas básicas, impulsionar o crescimento econômico e a problemas ambientais complexos, tais como às mudanças climáticas globais (HOLDREN, 2007). O aumento expressivo da demanda por energia e o domínio dos combustíveis fósseis na geração da mesma, obrigam que ocorra uma transformação nos sistemas de energia atuais para que se possa reduzir os impactos associados ao rápido crescimento das emissões de dióxido de carbono para a atmosfera (OWOSU; ASUMADU-SARKODIE, 2016).

Uma das formas de se alcançar um desenvolvimento mais sustentável nos países envolve a substituição de fontes de energia baseadas em combustíveis fósseis por fontes de energia renovável, que inclui: biomassa, energia solar, energia geotérmica, energia hidrelétrica, energia eólica e oceânica (marés e ondas). Além de desempenhar um papel central na oferta de competitividade e sustentabilidade no setor energético, as fontes renováveis aumentam a

segurança de fornecimento de energia e auxiliam as indústrias do setor de tecnologia a estarem na vanguarda em relação a baixa emissão de carbono (FRÄSS-EHRFELD, 2009).

O Brasil ocupa um local de destaque no desenvolvimento e uso de fontes renováveis de energia por causa da sua localização geográfica, extensão territorial e clima. No entanto, no que se refere a fonte solar, apresenta uma parcela na sua oferta interna de energia muito pequena (de apenas 0,32% no ano de 2020) frente aos elevados níveis de radiação solar do Brasil ao longo do ano, que estão dentre os maiores do mundo (CALCA *et al.*, 2021; EPE, 2021).

A energia solar tem uma longa tradição, tendo sido empregada no passado para o aquecimento de água de casas de banho e na secagem de colheitas. Nas últimas décadas surgiram os coletores solares e as células solares, por meio dos quais água quente para consumo e energia elétrica podem ser produzidos (LAKATOS; HEVESSY; KOVÁCS, 2011). Os coletores solares são o componente chave dos sistemas de aquecimento solar ativo. Eles reúnem a energia do sol, transformam sua radiação em calor e, em seguida, transfere esse calor para um fluido (geralmente água ou ar). A energia solar térmica pode ser utilizada no aquecimento de água residencial e de piscinas, na geração de vapor para processos e em ciclos de potência para geração de eletricidade (STRUCKMANN, 2008).

Entretanto 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 à alta emissão de calor por radiação e à baixa estabilidade térmica e óptica dos materiais nas faixas de temperatura mencionadas (CARLIN, 2004).

A superfície do absorvedor solar é a parte mais crítica desses sistemas e para que ocorra uma conversão fototérmica eficiente, a mesma deve ter alta absorbância solar (>90%) na região do espectro solar (0,3–2,5 μm) e baixa emitância térmica (<15%) na região do infravermelho (2,5–25 μm). Os revestimentos que possuem essas características são chamados de superfícies seletivas e possibilitam o aumento da eficiência da conversão fototérmica dos coletores solares, habilitando-os a operar em uma temperatura mais elevada (KHOZA *et al.*, 2019). Existem diversas técnicas empregadas para produção dessas superfícies, tais como Deposição Química a vapor (CVD), spray pirólise, eletrodeposição, Pulverização catódica (*Sputtering*) e evaporação, sendo esta uma variável importante no êxito de boas propriedades ópticas, visto que cada técnica influencia diretamente nas propriedades morfológicas e adesão dos revestimentos (XU *et al.*, 2020).

Diversos autores (TABOR, 1961; DRIVER, 1981; ZHANG, 2000; MADHUKESHWARA; PRAKASH, 2012; MERINO *et al.*, 2015; KHOZA *et al.*, 2019; GAO

et al., 2019; MEDEIROS *et al.*, 2019; ATCHUTA; SAKTHIVE; BARSHILIA, 2020; SOUSA *et al.*, 2021) têm buscado otimizar as propriedades estruturais e ópticas dessas superfícies a partir da combinação de diversos tipos de materiais, modificação da superfície e configurações de composição adotadas.

Os revestimentos compósitos do tipo *Cermet* (CERâmica-METal), tais como o cromo negro, têm sido extensivamente investigados devido à sua alta absorvância solar, baixa emitância de radiação infravermelha e boa estabilidade térmica para aplicações de média e alta temperatura (CAO *et al.*, 2014). O uso do cromo negro tem ganhado bastante destaque pois ele apresenta o óxido de cromo III (Cr_2O_3) como sua fase matriz, que por sua vez apresenta propriedades ópticas intrínsecas apropriadas, ou seja, apresenta alguma absorvividade na faixa do espectro solar. No entanto, quando comparado a outros materiais *cermet*, deixa a desejar no que se refere a estabilidade térmica acima de 200 °C (SILVA NETO, 2017).

Buscando aprimorar a eficiência dos absorvedores solares, estes têm sido recobertos com uma camada antirreflexiva (AR), tais como os materiais dielétricos: sílica, alumina, dióxido de titânio, com índices de refração de 1,45, 2,3 e 1,65, respectivamente (BAUTISTA; MORALES, 2003; BOSTRÖM; WÄCKELGÅRD; WESTIN, 2005). Essa camada superior tem como função reduzir a emissividade térmica do revestimento e aumentar a absorção de radiação solar em coletores solares, pois o material é transparente a luz visível e, com isso, atenua a refletância da mesma sobre a superfície frontal do filme absorvedor. Além disso, a camada antirreflexiva ainda protege o filme absorvedor (composto por material metálico) da degradação por oxidação do ambiente (MOTAMED *et al.*, 2019; DAN *et al.*, 2017).

Nesse sentido, o presente estudo pretende contribuir nas pesquisas voltadas para o desenvolvimento de materiais aplicados a sistemas de energia solar térmica através da avaliação dos efeitos da adição de diferentes camadas antirreflexivas sobre as propriedades ópticas de revestimentos absorvedores de cromo negro ($\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$) obtidos via *Magnetron Sputtering*.

1.1 Objetivo geral

Produzir filmes absorvedores a base de cromo ($\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$) e avaliar o efeito da adição de camadas antirreflexivas de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) sobre as suas propriedades ópticas (absorção e emissividade).

1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Produzir filmes absorvedores de $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$ a partir do processo de *Magnetron Sputtering*;
- Determinar qual conjunto de parâmetros de deposição (Distância de trabalho, potência e tempo de deposição) favoreceu a absortância solar dos filmes finos a base de cromo;
- Analisar estatisticamente a influência dos parâmetros de deposição sobre a absortância dos filmes produzidos;
- Investigar a influência do tratamento superficial na absortância dos filmes absorvedores;
- Avaliar se a adição de camadas antirreflexivas de Sílica e Alumina promovem melhoria nas propriedades ópticas dos revestimentos;
- Estimar o *band gap* dos filmes produzidos;
- Avaliar se o processo de deposição por *Magnetron Sputtering* promove boa adesão dos filmes ao substrato.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Radiação solar e propriedades ópticas dos materiais

Em 1864, o físico James Clerk Maxwell fundamentou a definição de radiação ao postular que cargas aceleradas ou variações de correntes elétricas originavam campos elétricos e magnéticos. Estes campos em movimento acelerado são chamados de ondas eletromagnéticas ou radiação eletromagnética, e representam a energia emitida pela matéria como resultado das mudanças nas configurações eletrônicas dos átomos ou moléculas. Estas ondas se propagam no vácuo à velocidade da luz ($c_0 = 2,9979 \times 10^8 \text{ m/s}$) e distinguem-se quanto aos seus comprimentos de onda (λ) ou frequência (ν) (ÇENGEL; GHAJAR, 2012). Para a radiação se propagando em um determinado meio, as duas propriedades estão relacionadas conforme a Eq. 1.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{Eq. (1)}$$

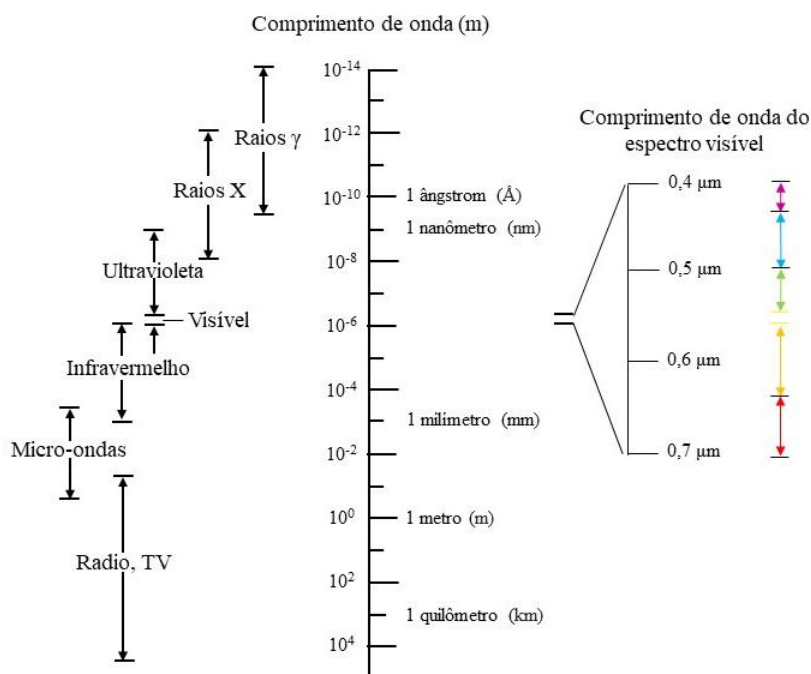
Onde:

c – Velocidade da luz no meio;

As ondas eletromagnéticas possuem as mesmas características gerais, entretanto apresentam propriedades e comportamentos distintos a depender do seu comprimento. Em função disso, o espectro eletromagnético é classificado em faixas de ondas eletromagnéticas que possuem propriedades similares. O espectro eletromagnético compreende uma gama de comprimentos de onda, indo desde os raios gama (com comprimentos de onda da ordem de 10^{-14} m), passando pelos raios X, ultravioleta, visível, infravermelho e, finalmente, até as ondas de

rádio, com comprimentos de onda que chegam a 10^5 m. A figura 1 exibe esse espectro em termos de comprimento de onda.

Figura 1 – Espectro da radiação eletromagnética.



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2020).

Cada faixa do espectro eletromagnético possui propriedades específicas que são determinantes para sua aplicabilidade. Os raios gama, raios x e ultravioleta são de interesse principalmente das áreas de física experimental e engenharia nuclear, enquanto que as micro-ondas e as ondas de rádio, da engenharia elétrica. Para fins de transferência de calor é de interesse a porção do espectro eletromagnético conhecida como radiação térmica, que se estende de 0,1 até 100 μm e que inclui uma fração do ultravioleta, visível e o infravermelho. Essa faixa do espectro é assim denominada devido a sua influência no estado térmico ou temperatura da matéria (BERGMAN; LAVINE, 2019).

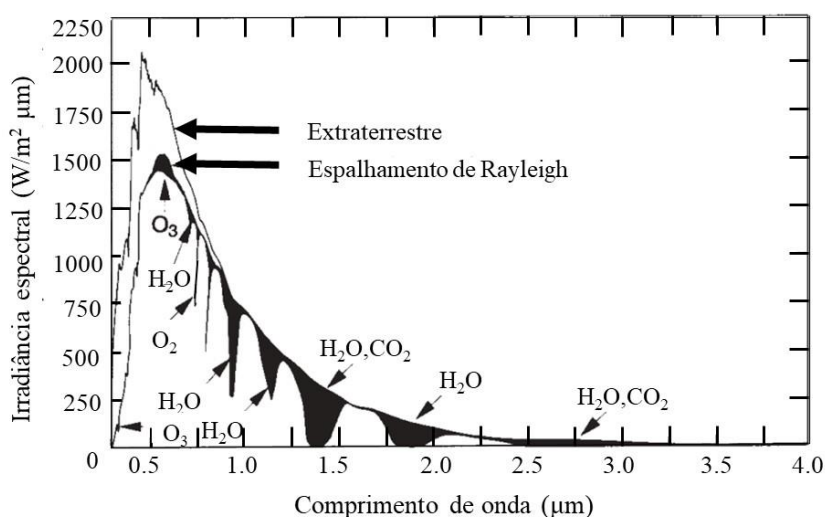
Inclusa na radiação térmica tem-se a faixa do visível, também chamada de luz, que consiste em faixas estreitas de cor que vão desde o violeta (0,40-0,44 μm) ao vermelho (0,63-0,76 μm). As características da luz não divergem das demais radiações eletromagnéticas, com exceção de que é detectada pelo nervo óptico do olho humano desencadeando a sensação de visão.

Todo corpo que emite alguma radiação na faixa visível é chamado de fonte de luz. A principal fonte de luz do nosso planeta é o Sol, e sua energia radiante é praticamente a única

fonte de energia que influencia a atmosfera e o nosso clima. A radiação eletromagnética emitida pelo sol é conhecida como radiação solar e abrange o intervalo de comprimento de onda de 0,3 a 3 μm , ou seja, é formada por parte da região ultravioleta, toda o espectro visível e o início da radiação infravermelha (ÇENGEL; GHAJAR, 2012).

A constante solar é uma característica importante quando se fala da radiação solar e representa a taxa de energia que atinge uma superfície de 1 m^2 posicionada perpendicularmente aos raios solares a uma distância de 1 unidade astronômica durante um minuto. Segundo a American Society for Standards and Measurement (ASTM, 2019) esse valor é de 1366 W/m^2 , podendo sofrer pequenas flutuações devido a mudanças na produção de energia solar (HOWEL; MENGUC; SIEGEL, 2010). Parte dessa energia não atinge a superfície terrestre devido os efeitos do espalhamento de Rayleigh, que consiste na absorção dessa energia pelos gases presentes na atmosfera. As moléculas de ozônio absorvem quase toda a radiação de ondas curtas, abaixo de 0,29 μm , e o vapor de água e dióxido de carbono absorvem em bandas na parte infravermelha do espectro solar, centradas em 1, 1,4 e 1,8 μm . Em comprimentos de onda acima de 2,5 μm , uma combinação de baixa radiação extraterrestre e forte absorção por CO_2 significa que muito pouca energia chega ao solo (DUFFIE; BECKMAN, 2013). Os efeitos do espalhamento de Rayleigh por moléculas de ar e absorção por O_3 , H_2O e CO_2 na distribuição espectral da radiação solar são mostrados na figura 2.

Figura 2 – Efeitos do Espalhamento de Rayleigh e da absorção atmosférica do espectro da radiação solar.



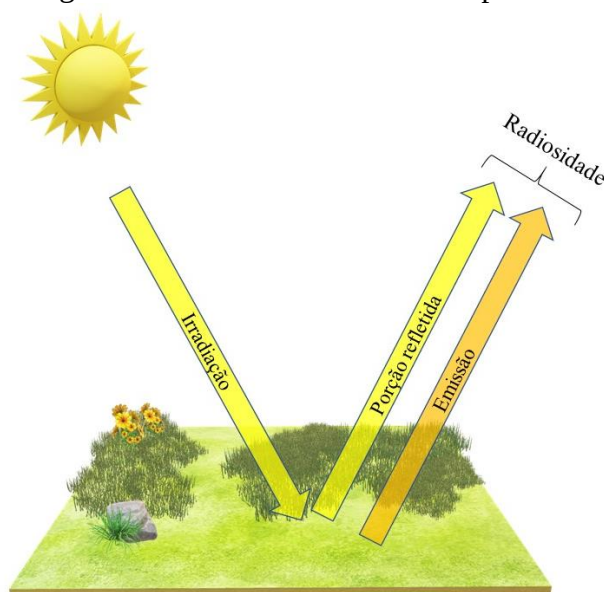
Fonte: Adaptado de Duffie e Beckman (2013).

Todos os sólidos, líquidos e gases cuja temperatura está acima do zero absoluto (0 K) estão em continuamente emitindo radiação em todas as direções ao longo da vasta faixa de

comprimento de onda devido aos movimentos de vibração dos átomos e moléculas. Dessa forma, entende-se que todos os corpos também estão constantemente recebendo radiação dos corpos adjacentes (WELTY *et al.*, 2008).

Para avaliar como a superfície de um corpo interage com a radiação, é imprescindível analisá-la. A radiação incidente pode ser proveniente tanto da emissão quanto da reflexão que acontece em outras superfícies. Quando envolve o fluxo proveniente de todas as direções, a porção incidente é chamada de irradiação (G). A radiosidade leva em consideração toda a energia radiante que deixa uma superfície, ou seja, inclui a porção refletida da irradiação, assim como a emissão direta (BERGMAN; LAVINE, 2019). Para uma melhor compreensão, a relação desses dois fluxos radiantes pode ser visualizada na figura 3.

Figura 3 – Radiosidade em uma superfície.



Fonte: Autor (2021).

Para se determinar as propriedades radioativas de superfícies reais é necessário a idealização de uma superfície para efeito de comparação, a qual é denominada de corpo negro. Um corpo negro é uma superfície que absorve toda a radiação incidente e que para uma determinada temperatura e comprimento de onda nenhuma outra superfície emite mais energia que ele, a qual é emitida uniformemente em todas as direções por unidade de área normal da direção de emissão (DUFFIE; BECKMAN, 2013, HODGE, 2017). Em outras palavras, ele é um emissor e absorvedor perfeito.

Em 1879 a energia de radiação emitida por um corpo negro por unidade de tempo e de área foi determinada experimentalmente por Joseph Stefan. Anos mais tarde, em 1884, a mesma

foi verificada teoricamente por Ludwig Boltzmann e ficou mundialmente conhecida como lei de Stefan-Boltzmann. Essa relação é expressa como:

$$E_b = \sigma T^4 \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:

E_b - Potência emissiva do corpo negro em função da temperatura (W/m^2)

σ - Constante de Stefan Boltzmann ($\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{W/m}^2 \text{K}^4$)

T - Temperatura absoluta (K)

A função de distribuição do poder emissivo dos corpos segundo o comprimento de onda associado à radiação térmica foi determinada por Max Planck. A Lei de Planck, que pode ser observada através da Eq. 3, permite determinar o máximo de energia que é capaz de ser emitida por um perfeito emissor (corpo negro) em função da sua temperatura e do seu comprimento de onda (WELTY; RORRER; FOSTER, 2013).

$$E_{\lambda, CN} = \frac{C_1}{\lambda^5 [\exp(C_2/\lambda T) - 1]} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde:

$E_{\lambda, CN}$ - Distribuição espectral da radiação emitida por um corpo negro;

h - Constante universal de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$)

C_o - Velocidade da luz no vácuo ($C_o = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$)

C_1 - Constante ($C_1 = 2\pi h C_o^2 = 3,742 \times 10^8 \text{ W}$)

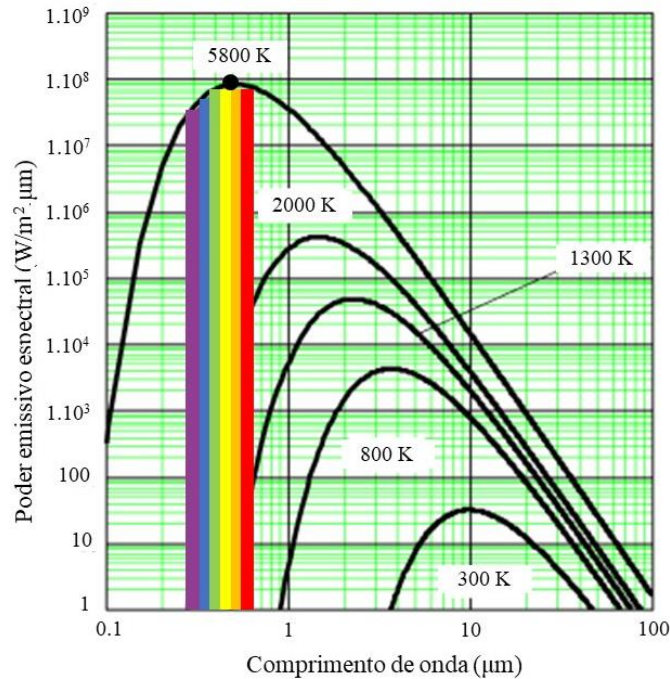
C_2 - Constante ($C_2 = h C_o / K_B = 1,439 \times 10^4 \text{ } \mu\text{m.K}$)

K_B - Constante universal de Boltzmann ($K_B = 1,373 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)

T - Temperatura de corpo negro (K)

A potência emissiva do corpo negro variando espectralmente em relação ao comprimento de onda em diferentes temperaturas pode ser visualizada na figura 4.

Figura 4 - Poder emissivo espectral de corpos negros.



Fonte: Adaptado de Hodge (2017).

Através da figura 4 podemos observar que o sol, com uma temperatura de superfície de cerca de 5800 K, emite radiação de forma proporcional à um corpo negro na mesma temperatura, ou seja, substancialmente em comprimentos de onda inferiores a 3 μm e tem sua potência emissiva espectral máxima localizada na faixa do visível, enquanto a Terra, cuja superfície possui uma temperatura média de aproximadamente 290 K, emite 99% da sua radiação acima desse comprimento de onda (KREITH; BOHN; MANGLIK, 2012).

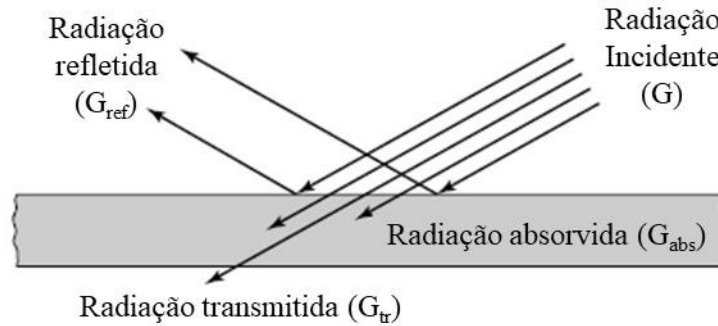
Após definido o conceito de corpo negro, é possível analisar o comportamento de superfícies reais e estabelecer uma relação entre a energia realmente emitida pela superfície do corpo (E_λ) e o que seria teoricamente emitido por um corpo negro no mesmo comprimento de onda ($E_{\lambda B}$). Dessa forma, a emissividade de uma superfície, a qual varia entre 0 e 1, é expressa como:

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{E_\lambda}{E_{\lambda B}} \quad \text{Eq. (4)}$$

Além da propriedade de emissividade, existem importantes propriedades relacionadas ao comportamento óptico de materiais sólidos ao interagir com uma faixa específica da radiação eletromagnética. A forma como isso ocorre depende do tipo de radiação envolvida e as características a nível atômico desses materiais. Ao atingir uma superfície sólida, a radiação

luminosa (G) pode ser parcialmente absorvida (G_{abs}), refletida (G_{ref}) ou transmitida (G_{tr}) através do meio (CALLISTER; RETHWISCH, 2020). Essas interações de radiação com a superfície podem ser visualizadas na figura 5.

Figura 5 – Interação da radiação incidente em uma superfície.



Fonte: Adaptado de Welty, Rorrer e Foster (2013).

As interações da radiação incidente em uma superfície, tal como ilustrado na Figura 5, estão representadas nas Eq. 5 a 7 para uma superfície semitransparente. As frações de irradiação absorvida, refletida e transmitida são chamadas de absortividade (α), refletividade (ρ) e transmissividade (τ), respectivamente (BERGMAN; LAVINE, 2019).

$$\alpha = \frac{G_{abs}}{G} \quad \text{Eq. (5)}$$

$$\rho = \frac{G_{ref}}{G} \quad \text{Eq. (6)}$$

$$\tau = \frac{G_{tr}}{G} \quad \text{Eq. (7)}$$

Empregando o princípio da conservação de energia no sistema exposto na figura 5, tal como previsto na primeira lei da termodinâmica, tem-se que o somatório da energia absorvida, refletida e transmitida da radiação incidente é igual a sua totalidade. Logo, essas propriedades radiantes se relacionam como exposto na Eq. 8.

$$G_{abs} + G_{ref} + G_{tr} = G \quad \text{Eq. (8)}$$

Dividindo por G a Eq. 8, a seguinte relação é alcançada:

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad \text{Eq. (9)}$$

Materiais capazes de transmitir a luz com absorção e reflexão relativamente pequenas são denominados de transparentes e é possível ver através deles. Os materiais translúcidos são aqueles por meio dos quais a luz é transmitida de forma difusa; ou seja, a luz é dispersa em seu interior ao nível de que os objetos não são distinguidos com clareza ao serem observados através de uma amostra do material. Os materiais que são impenetráveis à transmissão da luz visível são chamados de opacos. Os fenômenos de interação entre a radiação e esses materiais são fenômenos de superfícies, ou seja, a absorção e a reflexão da radiação são resultados da interação da radiação incidente com a camada superficial do absorvedor, tipicamente inferior a $1 \mu\text{m}$ (CALLISTER; RETHWISCH, 2020, BERGMAN; LAVINE, 2019).

Uma vez que corpos negros são absorvedores perfeitos, as frações da radiação refletida e transmitida são nulas e a Eq. 10 restringe-se em $\alpha=1$. Para superfícies opacas, a transmissividade é zero e temos que:

$$\alpha + \rho = 1 \therefore \alpha = 1 - \rho \quad \text{Eq. (10)}$$

A absortividade e refletividade podem ser caracterizadas por uma dependência direcional e espectral. A absortividade direcional espectral $\alpha_{\lambda,\theta}(\lambda, \theta, \phi)$ e refletividade direcional espectral $\rho_{\lambda,\theta}(\lambda, \theta, \phi)$ de uma superfície representam a fração da intensidade espectral incidente na direção θ e ϕ que é absorvida e refletida pela superfície, respectivamente. Uma vez que a dependência das propriedades radiantes espectrais em relação à temperatura superficial é muito pequena, a mesma pode ser desprezada (BERGMAN; LAVINE, 2019). Dessa forma, temos que:

$$\alpha_{\lambda,\theta}(\lambda, \theta, \phi) = \frac{I_{\lambda,i,abs}(\lambda, \theta, \phi)}{I_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \phi)} \quad \text{Eq. (11)}$$

$$\rho_{\lambda,\theta}(\lambda, \theta, \phi) = \frac{I_{\lambda,i,ref}(\lambda, \theta, \phi)}{I_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \phi)} \quad \text{Eq. (12)}$$

Para a maioria dos cálculos de engenharia, trabalha-se com propriedades superficiais que representam médias direcionais (BERGMAN; LAVINE, 2019). Sendo assim, a absortividade média espectral $\alpha_\lambda(\lambda)$ e refletividade média espectral $\rho_\lambda(\lambda)$ são definidas como:

$$\alpha_\lambda(\lambda) = \frac{G_{\lambda,abs}(\lambda)}{G_\lambda(\lambda)} \quad \text{Eq. (13)}$$

$$\rho_\lambda(\lambda) = \frac{G_{\lambda,ref}(\lambda)}{G_\lambda(\lambda)} \quad \text{Eq. (14)}$$

O processo de reflexão da radiação em superfícies pode ocorrer de duas formas: difusa ou especular. A reflexão difusa ocorre quando a radiação refletida for independente do ângulo da radiação incidente, ao contrário da reflexão especular, que ocorre com um ângulo igual ao de incidência. Nenhuma superfície é perfeitamente difusa ou especular, no entanto a reflexão especular ocorre preferencialmente em superfícies polidas enquanto em superfícies rugosas, a reflexão difusa (BERGMAN; LAVINE, 2019).

Com relação a transmissividade, têm-se que a transmissividade espectral hemisférica é definida segundo a Equação 15 (BERGMAN; LAVINE, 2019):

$$\tau_\lambda(\lambda) = \frac{G_{\lambda,tr}(\lambda)}{G_\lambda(\lambda)} \quad \text{Eq. (15)}$$

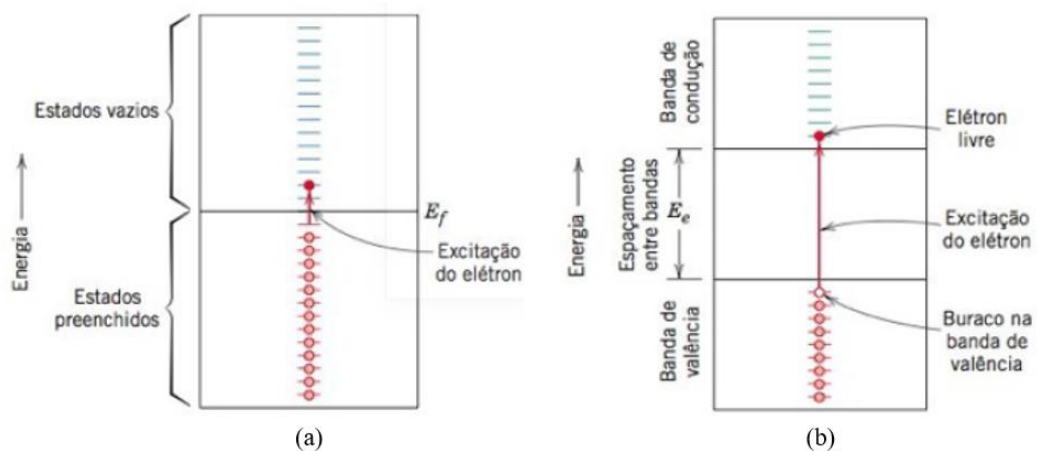
Uma superfície pode se comportar como transparente a radiação incidente a um determinado comprimento de onda e opaco aos demais. Um exemplo disso é o vidro, que é transparente para a luz visível e infravermelho de ondas curtas, mas opaco para o infravermelho de onda longa. Essa característica espectral é bastante explorada na conversão da energia solar em calor, através da promoção do efeito estufa em coletores solares (SEN, 2008).

A quantidade de energia que poderá ser absorvida por um material irá depender de algumas características do material, como por exemplo, seu *Band Gap*. O *band gap* representa a quantidade de energia necessária para que um elétron se desloque da banda de valência à banda de condução, e o mesmo é função do tipo de ligações atômicas que este material apresenta (SMITH; HASHEMI, 2013). Os sólidos cuja ligação química é do tipo metálica (condutores) não apresentam uma interface bem definida entre a banda de valência e a de condução, sendo possível que a banda de condução esteja parcialmente ocupada por elétrons ou sobreposta à banda de valência. Dessa forma, necessitarão de uma pequena quantidade energia para que os

elétrons passem para um estado excitado. Por outro lado, aqueles compostos por ligações do tipo covalente e/ou iônica (isolantes ou semicondutores) irão necessitar de uma quantidade maior de energia para fazer com que os elétrons atinjam um estado mais excitado de energia pois possuem um espaçamento entre bandas maior (CALLISTER; RETHWISCH, 2020; FOX, 2001).

A figura 6 exhibe a diferença a nível eletrônico de materiais com ligações do tipo metálica e iônica/covalente.

Figura 6 – Ocupação dos estados eletrônicos após excitação dos elétrons em um a) metal e b) isolante ou semicondutor.



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2020).

Uma última consideração acerca das propriedades ópticas de materiais pode ser feita através da Lei de Kirchhoff, a qual estabelece condições menos restritivas acerca da emissividade hemisférica total de uma superfície ao considerar que ela é igual a de um corpo negro à mesma temperatura da superfície (BERGMAN; LAVINE, 2019). Essa lei também é válida considerando-se superfícies à mesma temperatura que emitem e absorvem independentemente da direção. Dessa forma, a lei de Kirchhoff na forma espectral para qualquer superfície é tida como:

$$\varepsilon_\lambda = \alpha_\lambda \quad \text{Eq. (16)}$$

2.2 Aproveitamento da energia solar

A superfície terrestre recebe anualmente uma elevada quantidade de energia solar nas formas de luz e calor, entretanto, apenas uma pequena parcela dessa energia é aproveitada pelo Homem. Essa energia pode ser aproveitada como fonte de calor para aquecimento ou geração

de eletricidade. O aproveitamento para produção de eletricidade pode se dar de dois modos: pelo efeito fotovoltaico ocorrido nas células fotovoltaicas, que consiste na conversão direta da luz solar em eletricidade, ou através dos sistemas solares térmicos (SST) que convertem a energia cinética proveniente do vapor gerado pelo aquecimento do fluido de trabalho em eletricidade (VILLALVA, 2012).

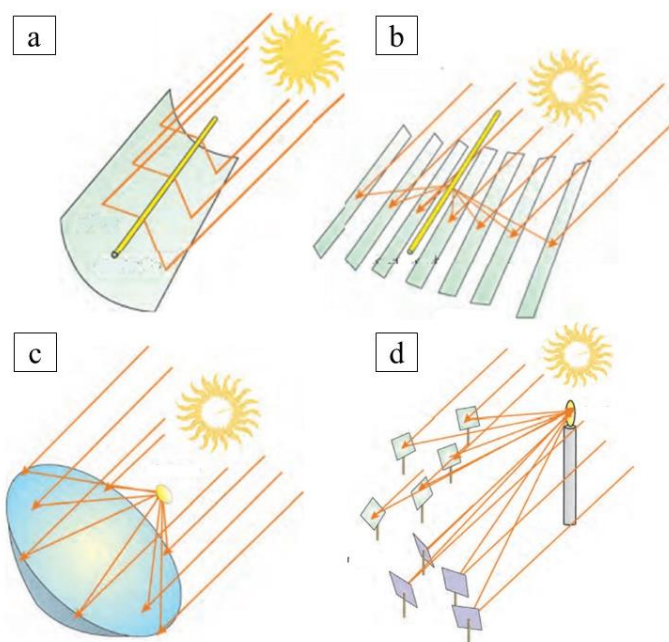
Os sistemas de aquecimento solar captam o calor através de dispositivos chamados de coletores solares. Os coletores solares são tipos especiais de trocadores de calor que absorvem a radiação solar incidente, converte-a em calor e transfere o calor para um fluido (geralmente ar, água ou óleo) fluindo através do coletor. Um sistema de armazenamento térmico utiliza a energia solar e o excesso de energia térmica que é gerado ao longo do dia e pode ser armazenado por períodos curtos ou sazonais, desde aplicações residenciais comerciais, até aplicações mais complexas como a produção de energia elétrica (KALOGIROU, 2014; MOFIJUR *et al.*, 2019).

Existem basicamente dois tipos de coletores solares: concentradores e não concentradores (ou estacionários). Os coletores não concentradores tem a mesma área de interceptação e absorção da radiação solar e fornecem calor de baixa temperatura (normalmente menos de 70 °C) útil para aquecimento ambiente, sistemas de água quente sanitária e piscinas, enquanto os coletores concentradores possuem superfícies reflexivas côncavas que interceptam e focam a radiação solar para uma área menor de recepção a fim de aumentar o fluxo de radiação, e por isso são adequados para aplicações de alta temperatura (acima de 400 °C) (ROSA; ORDÓNEZ, 2021).

Como dito anteriormente, os coletores concentradores são utilizados quando deseja-se obter temperaturas de operação mais elevadas. Eles consistem em um concentrador e um receptor. O concentrador foca a radiação incidente na superfície do tubo absorvedor, o qual irá transferir a energia absorvida para o fluido que passa através dele. O concentrador pode ser de refração (lente) ou do tipo refletivo (espelho) e o receptor pode ser térmico ou fotovoltaico (SUKHATME; NAYAK, 2017). Os concentradores de espelhos são mais baratos de construir do que o de lentes e podem ter formas parabólicas esféricas ou parabólicas lineares. Um espelho parabólico concentra a radiação solar em um ponto e a razão de concentração é de aproximadamente 40.000 enquanto o de um sistema parabólico linear é por volta de 200 (SEN, 2008).

Os tipos de usinas solares térmicas diferenciam-se quanto ao sistema de captação e concentração empregados. Os principais sistemas são: concentradores cilíndricos parabólicos, coletor Fresnel, disco parabólico e torre central, os quais podem ser visualizados na figura 7.

Figura 7 – Principais sistemas de concentradores solares. (a) Cilíndrico Parabólico, (b) Fresnel, (c) Disco Parabólico e (d) Torre central.



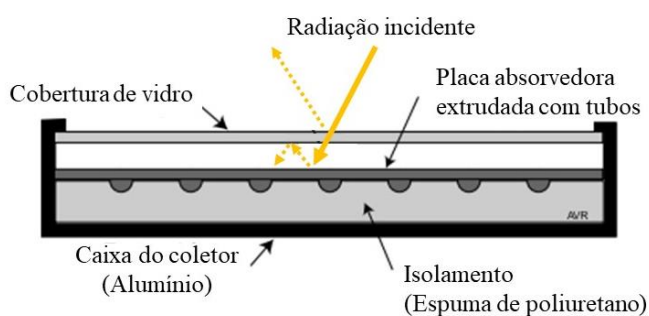
Fonte: DGS (2010).

Os concentradores cilíndricos parabólicos permitem o aquecimento de fluídos a temperaturas de até 400 °C. O seu material refletor possui um formato parabólico e ao longo da linha de foco dele é colocado um tubo metálico preto coberto por um tubo de vidro para evitar perdas de calor. O coletor Fresnel pode ter dois arranjos possíveis: podem ser dispostos em uma série de tiras planas lineares de espelho ou podem ser alinhados como uma parábola de modo a concentrar os raios em um receptor (KALOGIROU, 2014). O sistema de disco parabólico, por sua vez, é o que possui as mais altas taxas de concentração e o seu funcionamento consiste na concentração pontual da radiação solar incidente para um receptor térmico localizado no foco do disco. Por fim, a torre central é um sistema composto por um campo de espelhos de rastreamento capazes de rastrear o sol em dois eixos, chamados de heliostatos, que refletem a radiação solar para um receptor localizado no topo de uma torre central. A energia absorvida pelo receptor é então transferida para um fluído de trabalho (geralmente ar ou sal fundido) e usada para gerar vapor que irá alimentar uma turbina convencional (BEERBAUM; WEINREBE, 2000).

O dispositivo de coleta de energia quando não é realizada nenhuma concentração óptica é chamado de coletor solar de placa plana. O coletor solar de placa plana – cujo esquema pode ser visualizado na figura 8 – é o mais utilizado para aplicações em que a temperatura exigida varia de 40 a cerca de 100 °C. Nesse tipo de coletor, a radiação solar passa por uma

cobertura transparente (geralmente de vidro), colide e é absorvida por uma superfície de alta absorção que irá transferir parcialmente essa energia para o fluido (sendo água o mais empregado) que circula através dos tubos fixados na placa absorvedora. A parte remanescente da radiação interceptada pelo coletor é perdida por convecção na superfície externa da cobertura de vidro e por condução nas bordas e parte posterior do coletor. A cobertura transparente ajuda a reduzir as perdas por emissão de radiação do coletor para o meio externo, bem como as por convecção na placa absorvedora, enquanto que o isolamento térmico nas laterais e parte posterior do coletor ajudam na redução da perda de calor na condução (SUKHATME; NAYAK, 2017).

Figura 8 – Esquema da seção transversal de um coletor solar de placa plana.



Fonte: Adaptado de Rosa e Ordóñez (2021).

Para maximizar a coleta de energia, a placa absorvedora do coletor solar geralmente é revestida com materiais que possuem seletividade espectral, possuindo elevada absorção da radiação solar incidente e baixa emitância na faixa espectral de irradiação térmica nas temperaturas em que esses coletores operam. Um revestimento com essas características é referido como superfície solar seletiva (KALOGIROU, 2014).

2.3 Superfície solar seletiva

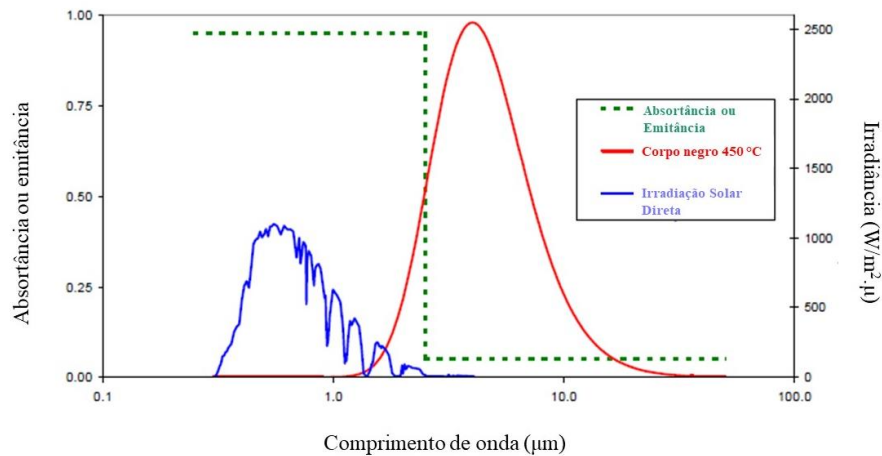
O conceito de superfície seletiva surgiu com o trabalho de Tabor (1956) após ele perceber que a deposição de certos materiais sobre a placa absorvedora de coletores solares promovia a conversão eficiente de energia solar em calor útil, uma vez que proporcionava uma melhoria na absorção de radiação solar enquanto reduzia as perdas de energia por emissão de radiação térmica (XU *et al.*, 2019).

Dessa forma, entende-se por superfície seletiva o revestimento caracterizado pelas seguintes propriedades: alta absortância na faixa de radiação solar de $0,3 \mu\text{m} < \lambda < 2,5 \mu\text{m}$ e baixa emitância na faixa de irradiação térmica de $2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$ acima da temperatura de

operação da placa absorvedora (YANG *et al.*, 2020; NUNES *et al.*, 2017). O comprimento de onda de corte (λ_c) é igual a 2,5 μm , que corresponde aproximadamente ao limite da faixa do espectro relativo à radiação solar.

Uma vez que o comprimento de onda de corte (λ_c) é igual a 2,5 μm , é desejável que haja uma transição abrupta entre as regiões de alta e baixa absorptância ou emitância. A figura 9 exibe o comportamento ideal de uma superfície seletiva.

Figura 9 – Comportamento espectral ideal de uma superfície solar seletiva.



Fonte: Adaptado de Kennedy (2002).

As faixas de temperatura operacional desses materiais para aplicações solares podem ser categorizadas como baixa temperatura ($T < 100^\circ\text{C}$), média temperatura ($100^\circ\text{C} < T < 400^\circ\text{C}$) e alta temperatura ($T > 400^\circ\text{C}$). Um revestimento comercial seletivo ideal deve ter um baixo custo, fácil processo de fabricação, ser química e termicamente estável no ar a temperaturas elevadas, e possuir uma absorptividade entre 0,93-0,96 para a radiação solar, juntamente com uma emissividade baixa de cerca de 0,05 para temperatura ambiente e 0,1–0,15 na temperatura de operação de 400–500 $^\circ\text{C}$ (KRIBUS, 2017; KENNEDY, 2002).

A seletividade é um parâmetro comumente utilizado para caracterizar a eficiência de superfícies seletivas e é definido com a razão entre a absorptância na faixa do visível e a emissividade na faixa do infravermelho:

$$sel = \frac{\alpha}{\varepsilon} \quad \text{Eq. (17)}$$

Para fins fototérmicos o fator de seletividade deve ser maior que 5,67, desde que a absorptância solar seja de no mínimo 85% e a emitância térmica com valores de até 15%. Uma

superfície é considerada altamente seletiva quando o fator de seletividade for maior que 10 (NUNES *et al.*, 2017).

2.3.1 Tipos de superfícies solares seletivas

As superfícies solares seletivas são classificadas em seis grupos: absorvedor intrínseco, metal-semicondutor acoplados, absorvedor multicamadas, revestimento compósito de metal-dielétrico, superfície texturizada e absorvedor tipo corpo negro. As principais características de cada uma delas serão externadas nos subtópicos abaixo.

2.3.1.1 Absorvedor Intrínseco

Nenhum material em seu estado natural apresenta propriedades solares seletivas intrinsecamente ideais, no entanto os semicondutores e metais de transição apresentam propriedades seletivas aproximadas. Para atuar como absorvedor intrínseco em sistemas solares térmicos é necessário que haja uma modificação desses materiais. Os metais de transição são adequados para absorvedores solares quando os seus orbitais d não preenchidos são combinados com elementos como o nitrogênio e oxigênio. Esses materiais incluem o Tungstênio (W), Molibdênio (Mo) dopado com trióxido de molibdênio (MoO_3), dióxido de selênio (SnO_2), entre outros. Esse tipo de superfície seletiva é estruturalmente mais estável, porém é opticamente ineficiente se comparado à configuração em multicamada (BELLO; SHANMUGAN, 2020; KENNEDY, 2002).

2.3.1.2 Metal-semicondutor acoplados

Os absorvedores do tipo metal-semicondutor acoplados são constituídos por dois materiais com propriedades ópticas distintas que possibilitam atingir a seletividade desejada. Primeiramente o substrato metálico é revestido com um material semicondutor que possui alta absorvância solar. Os semicondutores que absorvem radiação de comprimento de onda curto são aqueles com bandgaps em torno de 0,5 eV (2,5 μm) a 1,26 eV (1,0 μm), tais como o Si (1,1 eV), Ge (0,7 eV) e PbS (0,4 eV) (ZHANG, 2017).

Para restringir a perda de energia por emissão de radiação infravermelha do substrato metálico e/ou revestimento absorvedor quando aquecidos, estes são recobertos por uma camada antirreflexiva que é transparente à faixa de radiação do espectro solar, mas refletora de radiação

na faixa do infravermelho, tais como o SiO_2 (9,24 eV) e Al_2O_3 (6,96 eV) (REDDY *et al.*, 1998; UCHIKOSHI *et al.*, 2014). Dessa forma, a radiação infravermelha ficará aprisionada entre ambas as camadas e resultará em uma melhora da eficiência na conversão fototérmica (MADHUKESHWARA; PRAKASH, 2012).

2.3.1.3 Absorvedor multicamadas

Os absorvedores multicamadas alcançam a seletividade a partir do efeito de múltiplas reflexões de um feixe de luz entre as camadas com índices de refração distintas. As camadas podem ser compostas de metal, dielétricos ou materiais compósitos metal-dielétrico (XU *et al.*, 2019). Para que esse efeito ocorra, duas camadas dielétricas são separadas por uma fina camada refletiva semitransparente (normalmente um metal) que possui elevada reflectância de radiação infravermelha e é transparente a passagem de radiação na região visível. A camada dielétrica superior atenua a reflectância no espectro visível enquanto a posterior promove um aumento da absorção nessa faixa de radiação (KENNEDY, 2002). Uma estrutura típica desse tipo de superfície solar seletiva pode ser visualizada na figura 10.

Figura 10 – Esquema de uma superfície seletiva do tipo multicamadas.



Fonte: Autor (2021)

Nos absorvedores multicamadas os metais tipicamente usados como camada semitransparente são o Alumínio (Al), Molibdênio (Mo), Prata (Ag), Cobre (Cu), entre outros, enquanto nas camadas dielétricas são empregados o Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 e ZnS (ZHANG, 2017).

2.3.1.4 Revestimento compósito de metal-dielétrico

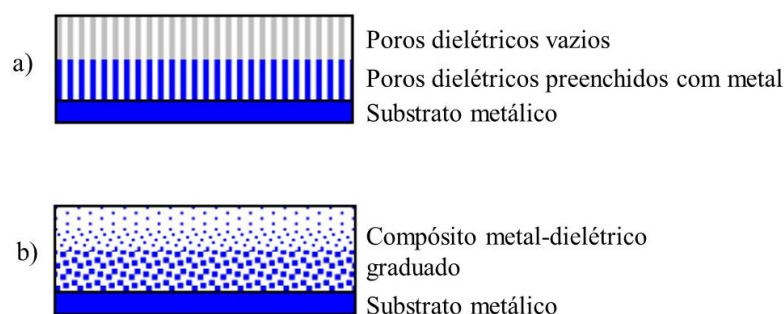
Os materiais compósitos são constituídos por compostos de naturezas diferentes visando alcançar propriedades que nenhum dos dois apresentaria isoladamente (CALLISTER; RETHWISCH, 2020). Dessa forma, esse tipo de superfície seletiva consiste em um compósito

onde partículas de metal em nanoescala estão inseridas em uma matriz dielétrica (usualmente um material cerâmico), e por isso, esses revestimentos são também conhecidos como *cermets* (KENNEDY, 2002).

Esses revestimentos são transparentes a radiação infravermelha e ao serem depositados sobre um substrato metálico altamente reflexivo a essa faixa de radiação, o conjunto forma uma superfície seletiva com baixa emitância térmica e elevada absorção de radiação solar, uma vez que a mesma é promovida pela inserção de novos níveis eletrônicos disponíveis no compósito (XU *et al.*, 2019; SILVA NETO, 2017).

Os revestimentos *cermet* podem ser otimizados a partir da escolha dos constituintes, espessura do filme e do tamanho, forma, orientação e concentração de partículas (KENNEDY, 2020). Partículas metálicas com raios menores irão beneficiar a absorvidade do revestimento pois conforme o raio aumenta haverá um efeito indesejado de espalhamento da radiação na faixa do visível. Por sua vez, a emissão de radiação infravermelha pode ser reduzida de duas formas: com a diminuição da espessura do revestimento e aumentando a concentração do metal (CAO *et al.*, 2014). O teor de metal nos revestimentos pode estar presente de forma uniforme ou graduada, como esquematizado na figura 11.

Figura 11 – Esquema dos revestimentos seletivos solares metal-dielétricos conforme a distribuição do metal. a) Uniforme b) graduada.



Fonte: Adaptado de Kennedy (2002).

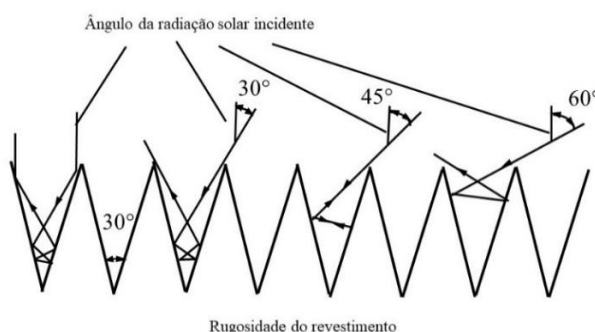
Os metais com altos pontos de fusão são bons candidatos para constituintes do cermet, tais como Cu, Au, Ni, Cr, Mo, W e Pt, e na matriz dielétrica são comumente utilizados, além dos óxidos dos metais citados, SiO₂, Al₂O₃ e MgO. Alguns dos revestimentos mais utilizados devido ao seu baixo custo são: Cr-Cr₂O₃ graduado e Níquel pigmentado com anódico Al₂O₃ (BERMEL *et al.*, 2012).

2.3.1.5 Superfície texturizada

A superfície texturizada é uma técnica empregada para obter a seletividade de um revestimento a partir do aprisionamento óptico da energia solar por meio de múltiplos efeitos de reflexão e absorção. Para que isso ocorra, a texturização da superfície deve ocorrer de modo que a mesma apresente microestruturas dendríticas ou porosas cujas cavidades possuam um tamanho compatível aos comprimentos de onda da radiação solar. Por outro lado, os fótons da radiação infravermelha, a qual possui comprimentos de onda maiores do que o espaçamento dos dendritos, enxergam a superfície como plana (BERMEL *et al.*, 2012).

A figura 12 exibe uma representação esquemática desse tipo de superfície seletiva.

Figura 12 – Esquema de uma superfície seletiva do tipo texturizada.



Fonte: Adaptado de Gomes (2001).

Várias técnicas podem ser utilizadas para criar a texturização de uma superfície. São elas: deposição de vapor, oxidação de metais em alta temperatura, mecanismo de vapor-líquido-sólido, reação de troca iônica entre metais, litografia de raio x, feixe eletrônico ou nanoimpressão (BELLO; SHANMUGAN, 2020; BERMEL *et al.*, 2012). É importante salientar que para preservar a estrutura da superfície texturizada, ela deve ser protegida de ações abrasivas que possam danificá-la permanentemente (ZHANG *et al.*, 2017).

2.3.1.6 Absorvedor tipo corpo negro

O absorvedor do tipo corpo negro é constituído por uma camada de um semicondutor altamente dopado sobre um filme absorvedor com durabilidade comprovada a longo prazo, a exemplo da tinta fosca preta ou esmalte negro. O semicondutor dopado tem por função refletir a radiação infravermelha ao mesmo tempo em que se comporta como transparente a radiação solar. $\text{SnO}_2\text{:F}$, $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, ZnO:Al e $\text{SO}_3\text{:Sn}$ são alguns exemplos de materiais empregados para atingir tal objetivo (KENNEDY, 2002).

2.3.2 Materiais empregados como superfície seletiva

Diversos materiais têm sido estudados para uso como revestimentos solares, buscando-se obter propriedades e características desejáveis para essa finalidade, tais como: antirreflexo da radiação solar, resistente à abrasão, resistente à oxidação ou corrosão, baixa emissividade, elevada absorção solar, boa adesão ao substrato e ser termicamente estável na temperatura de operação do sistema de aproveitamento da energia solar (ISRAVEL; SARAVANAN; VIJAYAN, 2020). A tabela 1 apresenta alguns tipos de materiais empregados na produção de revestimentos seletivos, bem como os níveis de absortância e emitância normalmente atingido por eles, a faixa de temperatura em que são estáveis e seus respectivos processos de fabricação.

Tabela 1 - Métodos de obtenção de superfícies seletivas.

Material	Método de Fabricação	Absortância (%)	Emitância (%)	Estabilidade Térmica	Fabricante
Aço inoxidável modificado	Conversão Química	62-93	10*	<200 °C no ar	SEL, INCO
Ge (na pasta de silicone)	Pintura	91	7*	<200 °C no ar	-
Si		83			
PbS		96			
Níquel Negro (NiS-ZnS)	Eletrodeposição	88-96	3-10*	<200 °C no ar	Maxorb
Mo-SiO ₂	Sputtering	94	13 (580 °C)	-	-
CuFeMnO ₄ /Sílica	Sol-Gel	60	29-39*	-	-
Cromo Negro (Cr-Cr ₂ O ₃)	Eletrodeposição	97	9*	400 °C no vácuo e 350 °C no ar	MTI, ChromeCoat Energie Solarie
Cromo Negro (Cr-Cr ₂ O ₃)	DC Sputtering	90-94	4*	-	-
W-Al ₂ O ₃	RF Sputtering	97-98	1-7 (400 °C)	-	Solet
Molibdênio Negro (Mo-MoO ₂)	CVD	94	3 (500 °C)	500 °C no vácuo e 350 °C no ar	-
Cr, Fe, Mo, SS, Ta	DC Sputtering	76-81	2*	400 °C no ar	-
Ni pigmentado com Al ₂ O ₃	Anodização	85-97	8-21*	300-400 °C no ar	Tekno Term Energi Showa
Ni:SiO ₂ Cr:SiO	DC Sputtering Reativo	90-96	3-14	400-800 °C no ar	-

*Valores apresentados para uma temperatura de 100°C.

Fonte: Adaptado de Kennedy (2002) e Selvakumar e Barshilia (2012).

É possível observar através da tabela 1 que a escolha do material a ser depositado, bem como a técnica empregada, é determinante nas propriedades ópticas e térmicas dos revestimentos solares. Nota-se também que o cromo negro apresenta excelentes resultados no que se refere a absorvância, emissividade e estabilidade térmica, justificando assim a escolha do mesmo como material base para a fabricação de filmes finos nesta pesquisa.

Dentre os inúmeros materiais que podem ser utilizados como superfície seletiva, o cromo negro tem se destacado desde que McDonald (1975) o introduziu e demonstrou a sua eficiência para tal, tendo obtido um revestimento com uma absorvância e emissividade de 87% e 8,8%, respectivamente. Desde então, o cromo negro obtido pela técnica de eletrodeposição tem sido excessivamente estudado, buscando avaliar a influência dos substratos utilizados e os parâmetros empregados na técnica de deposição sobre as suas propriedades ópticas.

Os estudos de Lampert e Washburn (1979) concluíram que o cromo negro consiste em massas particuladas dentro da faixa de tamanho de 0,05-0,3µm de diâmetro, onde há uma distribuição de partículas muito finas de cromo metálico (na ordem de 139 Å) suspensas dentro de uma matriz de um óxido de cromo (Cr_2O_3). As partículas finas de cromo sendo muito provavelmente responsáveis pela alta absorção de radiação na faixa de comprimento de onda do visível. Seu estudo também aponta que a transição de baixa para alta refletância ocorre em geral de 1,5 a 5 µm e que o aumento da espessura do revestimento de cromo negro desloca esta região de transição ainda mais para o infravermelho.

Zajac, Smith e Ignatiev (1980) determinaram no seu trabalho que as propriedades ópticas dos revestimentos de cromo negro estão diretamente relacionadas aos parâmetros estruturais e químicos dos mesmos. Observou-se que seu processo de degradação ocorre em duas etapas: quando aquecido a baixas temperaturas (<300 °C), o hidróxido de cromo localizado na superfície e dentro da microestrutura do filme se decompõe produzindo H_2O e óxido de cromo, deixando o filme com uma estrutura de partículas metálicas microvazias e, quando aquecido a temperaturas acima de 300 °C, reduzem a absorção óptica intrínseca do componente devido a oxidação dos cristalitos de cromo que compõe o filme.

Diversos tipos de substrato foram empregados no trabalho de Smith, Teytz e Hillery (1983), a fim de verificar a influência destes na estrutura e estabilidade térmica de revestimentos de cromo negro submetidos a temperaturas de até 450 °C. Observaram que para condições de deposição fixas, a escolha do substrato não é um problema até que esteja em um regime de aquecimento onde a degradação por oxidação é iniciada (300-450 °C), mas que de modo geral os aços inoxidáveis compostos por níquel conferiam uma maior estabilidade aos filmes do que aqueles que não o continham.

Pereira (2019) avaliou a influência de três métodos distintos de limpeza (detergente, tratamento ácido e eletropolimento) do aço inoxidável sobre as propriedades de absorvância e emissividade de revestimentos a base de cromo e constatou que dentre eles, o eletropolimento promoveu melhores resultados, tendo obtido superfícies com 98% de absorvância e 7% de emissividade térmica.

Devido a diversidade de materiais e combinações possíveis no processo de deposição por pulverização catódica (*Sputtering*), existem poucos estudos sobre os revestimentos de cromo negro obtidos por esta técnica.

Nunes *et al.* (2003) produziu revestimentos de cermet graduado de Cr–Cr_xO_y por DC *Magnetron sputtering* e obteve uma absorvância de 94% e emissividade de 6%. Enquanto que Yin *et al.* (2009) obteve superfícies de cromo negro com absorvância na faixa de 92-96% e emissividade entre 5-8%, além de terem se mostrado termicamente estáveis a uma temperatura de aproximadamente 300-400 °C.

A literatura mostra que a adição de um filme com características antirreflexivas, tais como Al₂O₃, TiO₂ e SiO₂, sobre os absorvedores solares promove uma melhoria no desempenho óptico do conjunto, uma vez que reduz as perdas de energia por radiação infravermelha e a reflexão superficial da radiação solar (JEONG *et al.*, 2004; KENNEDY, 2002; JUNG *et al.* 2018).

A sílica consiste em um tetraedro com um átomo de silício no centro vinculados a quatro átomos de oxigênio nos vértices, onde cada átomo de oxigênio pertence a dois tetraedros e por consequência a dois átomos de silício, resultando assim na estequiometria SiO₂. Pode ser encontrada na forma amorfa ou em três formas cristalinas distintas: quartzo, cristobalita e tridimita (DALLANORA, 2007). As ligações Si-O são do tipo covalentes, relativamente fortes e refletindo assim em uma temperatura de fusão elevada para o material, sendo esta superior a 1700 °C (CALLISTER; RETHWISCH, 2020). A sílica possui boas propriedades de passivação, resistência a arranhões e é quimicamente estável em temperaturas elevadas (ALI; KHAN; JAFRI, 2014).

A alumina é um composto químico de alumínio e oxigênio, cuja fórmula molecular é Al₂O₃, e é obtido através da calcinação do hidróxido de alumínio (Al(OH)₃) contido em minerais. Esse material tem sido amplamente empregado como camada antirreflexiva por apresentarem boas propriedades ópticas, além de elevada estabilidade térmica, alto ponto de fusão (2050 °C) e alta resistência química e mecânica (WEFERS; BELL, 1997; ROCHA, 2011).

Diante do exposto, observa-se que o cromo negro, a sílica e alumina (camada antirreflexiva) são materiais com características desejáveis para aplicação como superfícies seletivas, no entanto, pouco se sabe ainda da relação entre as variáveis empregadas no processo de deposição por pulverização catódica sobre as características ópticas, microestruturais e mecânicas de revestimentos multicamadas contendo esses materiais.

2.4 Técnicas de deposição de filmes finos

Diversos métodos de deposição têm sido estudados e utilizados para preparar superfícies solar seletivas, tais como Pintura, Eletrodeposição, Evaporação, Deposição química a vapor, Pulverização catódica (*Sputtering*) e Spray pirólise. A tabela 2 lista as principais tecnologias de fabricação de filmes finos, as quais estão organizadas de acordo com a forma de deposição dos mesmos.

Tabela 2 - Tecnologias de fabricação de filmes finos.

Deposição atomística	Deposição de partículas	Deposição macroscópica	Modificação superficial
Ambiente à vácuo	Pulverização térmica	Processos úmidos	Conversão química
Evaporação	Pulverização de plasma	Pintura	Oxidação anódica
Epitaxia por feixe molecular	Pulverização de chamas	<i>Dip coating</i>	Nitretação
Deposição de feixe de íons	Pistola de detonação	<i>Spin coating</i>	
Ambiente de plasma	Revestimento de fusão	<i>Weld coating</i>	Lixiviação
Pulverização catódica (<i>Sputtering</i>)	Esmaltação		
Metalização iônica	Eletroforese		
Polimerização			
Deposição por descarga luminescente			
Ambiente eletrolítico			<i>Laser glazing</i>
Eletrodeposição			
Ambiente de vapor químico			
Deposição química de vapor			
Pirólise			
Epitaxia de fase líquida			

Fonte: Adaptado de Granqvist (2012).

A técnica empregada na fabricação de filmes absorvedores é determinante para o bom desempenho da conversão da radiação incidente em energia térmica. A superfície seletiva deve não só apresentar boas propriedades ópticas, mas também apresentar características como durabilidade, uma boa adesão ao substrato, elevada resistência à umidade, baixo consumo de energia e uma redução significativa de resíduos ao final do processo.

As tecnologias de fabricação de filmes finos são consideradas favoráveis ao meio ambiente uma vez que o processamento de filme fino economiza no consumo de energia na produção, além de que a quantidade de material utilizada é limitada a uma camada superficial (WASA; KANNO; KOTERA, 2012). Os processos de deposição mais empregados para obtenção de filmes finos podem ser classificados geralmente como envolvendo aspectos físicos ou químicos durante o método de deposição. A deposição física de vapor (PVD) ocorre pela condensação de átomos ou moléculas na superfície do substrato devido à evaporação, bombardeio iônico ou pulverização catódica, enquanto a deposição química de vapor (CVD) é um processo termodinamicamente complexo onde a formação do filme fino ocorre através de reações químicas do vapor no substrato sob condições específicas, como temperatura, pressão, taxas de reação e momento, massa e transporte de energia (CROWEL, 2003; ABEGUNDE *et al.*, 2019).

Dentre as técnicas de PVD, a pulverização catódica (do inglês, *sputtering*) tem sido amplamente utilizada nas indústrias para a deposição de filmes finos por possibilitar a obtenção de revestimentos duros e resistentes ao desgaste, de baixo atrito, resistentes à corrosão, com boas propriedades ópticas ou elétricas específicas e por ser uma técnica limpa em comparação aos processos eletroquímicos, que produzem uma quantidade significativa de resíduos poluentes ao meio ambiente (KELLY; ARNELL, 2000; MARTINS, 2010).

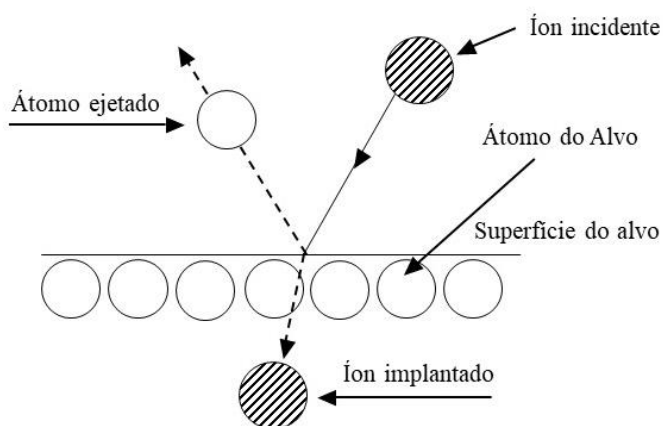
Como apresentado no parágrafo acima, a tecnologia *Sputtering* possui várias vantagens frente as demais técnicas de produção de superfícies seletivas e por isso será a técnica empregada no presente estudo para fabricá-las. Em razão dessa escolha, os princípios da mesma serão discutidos a seguir.

2.4.1 Deposição de filmes por pulverização catódica (*Sputtering*)

A técnica de *Sputtering* tem se destacado nas últimas décadas por ser um método de deposição de baixo consumo de material, possuir boa reprodutibilidade, baixos níveis de poluição ambiental e por possibilitar um melhor controle da espessura e morfologia do revestimento (AMRI *et al.*, 2014; KOZLOVSKIY *et al.*, 2019).

O processo consiste na ejeção de átomos ou moléculas de um alvo através do bombardeio de partículas de alta energia (íons positivos), as quais são derivadas de uma descarga elétrica em um gás (BEHRISCH; ECKSTEIN, 2007). A formação do filme se dá a partir da condensação do material ejetado do alvo sobre um substrato. Na figura 13 é possível observar o mecanismo descrito acima.

Figura 13 - Representação do fenômeno físico ocorrido no alvo durante a pulverização catódica.



Fonte: Adaptado de Wasa, Kanno e Kotera (2012).

Existem diversos tipos de sistemas de pulverização catódica, incluindo o diodo DC (*Direct Current*), diodo RF (*Radio Frequency*) e Magnetron. No sistema mais comum dentre eles, isto é, o de pulverização catódica com diodo DC, posiciona-se o alvo no eletrodo negativo (cátodo) enquanto que o substrato no qual deseja-se recobrir com o filme é posicionado no eletrodo positivo (ânodo).

O processo de formação dos filmes finos se inicia a partir da injeção de gás na câmara de pulverização catódica, normalmente gás argônio a 1-5 Pa, seguido da ionização do mesmo devido a descarga luminescente que é mantida sob aplicação de tensão contínua em um dos eletrodos (WASA; KANNO; KOTERA, 2012). O gás parcialmente ionizado é comumente chamado de plasma e é composto de íons, elétrons e partículas neutras, possuindo assim uma carga total nula resultante do somatório de todas as espécies presentes (MARTINS, 2010). Os íons positivos gerados são acelerados em direção ao cátodo e bombardeiam a superfície do alvo resultando na remoção de átomos do material e a consequente deposição dos mesmos sob os substratos (WASA; KANNO; KOTERA, 2012). Essa colisão dos íons energizados sobre a superfície do alvo também resulta na geração de elétrons secundários que irão aumentar a ionização das moléculas de gás e gerar um sistema de descarga autossustentável (WASA; KITABATAKE; ADACHI, 2004).

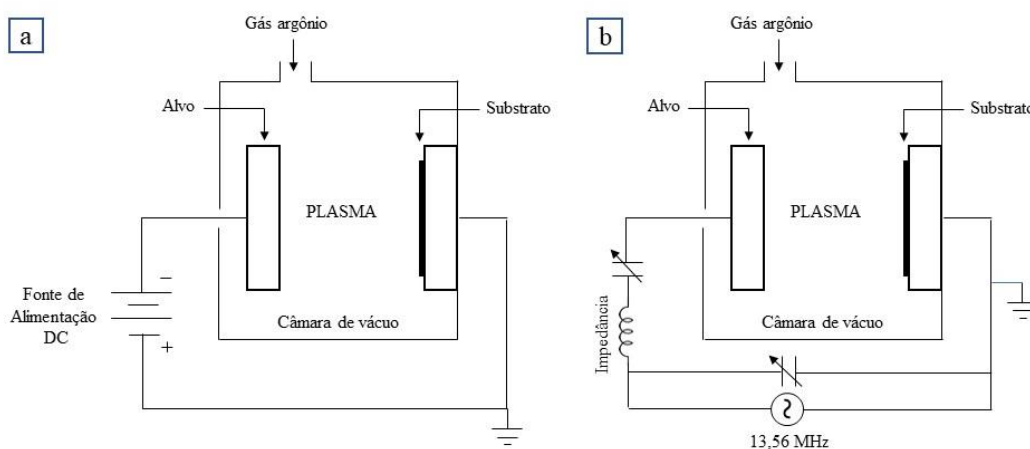
O plasma formado durante o processo de *sputtering* pode ser inerte, normalmente consistindo em gás argônio, onde o alvo metálico e o filme fino consistem no mesmo material, ou pode ser reativo, no qual forma-se compostos por óxidos ou nitretos a partir do emprego de um gás (a exemplo do oxigênio) que irá reagir com os átomos metálicos ejetados do alvo (GRANQVIST, 2012).

O sistema de pulverização catódica com diodo DC é válido para arranjos em que o alvo é composto por um material condutor de eletricidade, uma vez que a descarga luminescente (ou seja, o fluxo de corrente) é mantida pela recombinação dos elétrons livres existentes no interior do alvo com os íons positivos que tendem a se acumular na superfície do mesmo (WASA; KANNO; KOTERA, 2012; SILVA NETO, 2017).

Para sustentar a descarga luminescente ao utilizar um alvo isolante, é preciso fornecer uma tensão de RF para o alvo. Esse sistema é chamado de pulverização catódica por diodo de RF. A fonte de tensão alternada RF comumente possui uma frequência de 13,56 MHz e opera com uma pressão abaixo de 1 mTorr, dado que o campo elétrico estabelecido na câmara de descarga aumenta a probabilidade de colisão entre elétrons secundários e moléculas de gás. A configuração de alternância no potencial do cátodo evita o acúmulo de cargas na superfície do alvo uma vez que fará com que os íons positivos do plasma sejam atraídos para o alvo quando seu potencial for negativo e repelidos quando o mesmo for positivo (WASA; KANNO; KOTERA, 2012).

O esquema simplificado dos arranjos da técnica de Pulverização Catódica com diodo DC e diodo RF podem ser observados na figura 14.

Figura 14 - Esquema de sistema de deposição por pulverização catódica a) DC e b) RF.



Fonte: Adaptado de Chapman (1980).

O processo de pulverização catódica de diodo possui taxas de deposição muito baixas, altos efeitos de aquecimento do substrato, baixa eficiência de ionização do plasma e, para muitas aplicações é um processo muito lento, de modo que não o torna econômico (KELLY; ARNELL, 2000). Essas limitações foram superadas pelo desenvolvimento da pulverização com campo magnético (*Magnetron Sputtering*).

Nesse sistema, um campo magnético é sobreposto no cátodo a partir da disposição de ímãs no eixo central do alvo e por um anel de ímãs em torno da borda externa do mesmo. Eles capturam os elétrons de forma a confina-los próximo ao cátodo, aumentando a densidade do plasma nesta região. Além disso, a superposição dos campos magnéticos faz com que os elétrons realizem um movimento helicoidal, percorrendo um caminho mais longo e com isso promovendo uma maior ionização das espécies do gás. Isso possibilita a redução da pressão do gás de pulverização para valores típicos de 0,5-1 Pa, e resulta em altas taxas de deposição por permitir que as partículas pulverizadas atravessem o espaço até o substrato sem colisões com os elétrons livres (MARTINS, 2010; SWANN, 1988; KELLY; ARNELL, 2000).

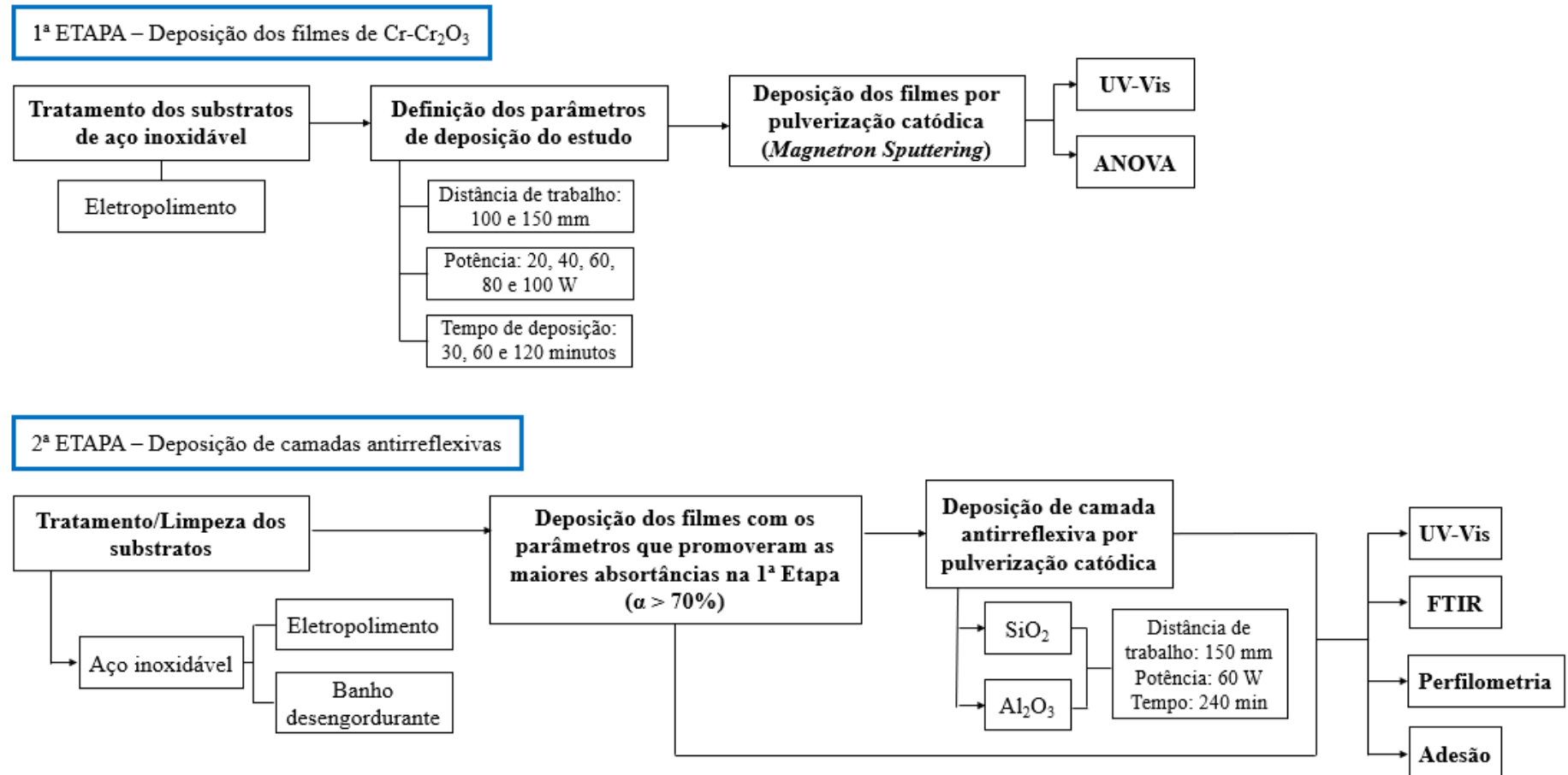
CAPÍTULO III

METODOLOGIA

3. INTRODUÇÃO

A metodologia aplicada no desenvolvimento deste trabalho consiste na escolha de materiais e processos, determinação dos parâmetros de deposição, obtenção dos filmes absorvedores e a caracterização óptica e morfológica dos mesmos. O estudo foi dividido em duas etapas principais: A primeira na obtenção de filmes absorvedores a base de cromo (Cr-Cr₂O₃) enquanto que a segunda buscou otimizar o desempenho dos mesmos a partir da inserção de camadas antirreflexivas de SiO₂ e Al₂O₃, separadamente. Para a segunda etapa do estudo, foram selecionados apenas os filmes de Cr-Cr₂O₃ com os parâmetros que proporcionaram as maiores absorptâncias, sendo estas acima de 70%. A adição da camada de Sílica e Alumina sobre estes, formando assim um revestimento em multicamadas, foi realizada com o intuito de atenuar a emissividade dos mesmos. A figura 15 exibe um fluxograma dos procedimentos experimentais empregados no estudo.

Figura 15 - Fluxograma experimental.



3.1 Materiais

Os alvos utilizados como matéria prima para fabricação dos revestimentos via *Sputtering* foram um cermet graduado de Cr-Cr₂O₃, SiO₂ e Al₂O₃, todos com elevado grau de pureza e fornecidos pela Macashew Tecnologias LTDA. A pastilha de Cr-Cr₂O₃ (40/60 wt%) possui 99,95% de pureza, 2'' (50,8mm) de diâmetro e 3,5 mm de espessura. Já as pastilhas de SiO₂ e Al₂O₃ possuem uma pureza de 99,99% com as mesmas características dimensionais anteriormente mencionadas para o alvo do cermet.

O cermet Cr-Cr₂O₃ foi escolhido como matéria prima para fabricação dos revestimentos devido ao seu potencial na produção e utilização de superfícies absorvedoras seletivas para aumentar a eficiência do processo de conversão do sistema fototérmico, uma vez que permite a obtenção de superfícies com absorvâncias superiores à 94% e emitância inferior a 6% (PANG *et al.*, 2009; NUNES *et al.*, 2003).

Para as camadas antirreflexivas foram empregadas a sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃) por serem materiais capazes de maximizar a transmissão de luz e reduzir as perdas por emissão de radiação infravermelha, aumentando assim a eficiência do conjunto absorvedor, além de possuírem elevada estabilidade térmica e alta resistência a danos mecânicos (GHAZARYAN *et al.*, 2019; DOBRZANSKI *et al.*, 2014).

Os substratos utilizados para deposição dos filmes foram de aço inoxidável AISI 304, que possui uma estrutura cristalina austenítica do ferro, com inclusões de cromo, níquel e silício além de outros componentes característicos do aço. A escolha desse material justificou-se por serem ligas de elevada dureza e altamente resistentes à corrosão e oxidação (SAEEDY; MAHDAVINEJAD, 2011). Uma chapa de 6 mm de espessura foi cortada em amostras com dimensões de 30 mm x 30 mm.

3.2 Limpeza e tratamento dos substratos

Os substratos de aço inoxidável passaram por dois tipos de preparo superficial: Tratamento por eletropolimento e limpeza em banho desengordurante. Esses procedimentos estão melhor descritos a seguir.

3.2.1 Eletropolimento

Segundo a ABNT NBR 15252 (2020), o eletropolimento é uma técnica de acabamento químico onde íons metálicos são removidos da superfície de um material metálico proporcionando alisamento e brilho, minimizando a microrugosidade das superfícies e assim reduzindo a possibilidade de adesão de sujidades ou resíduos de processamento. Dessa forma, os substratos de aço inoxidável AISI 304 foram submetidos ao processo de eletropolimento com a finalidade de se obter superfícies com acabamento liso e brilhante, que estão livres de defeitos e contaminação.

Na indústria, o eletropolimento de aços inoxidáveis é geralmente realizado utilizando-se uma mistura contendo ácido fosfórico e ácido sulfúrico concentrado. Além disso, é possível obter superfícies mais lisas com a adição de glicerol na solução, pois o mesmo faz com que as interações intermoleculares se tornem mais fortes (LIN; HU; LEE, 2009).

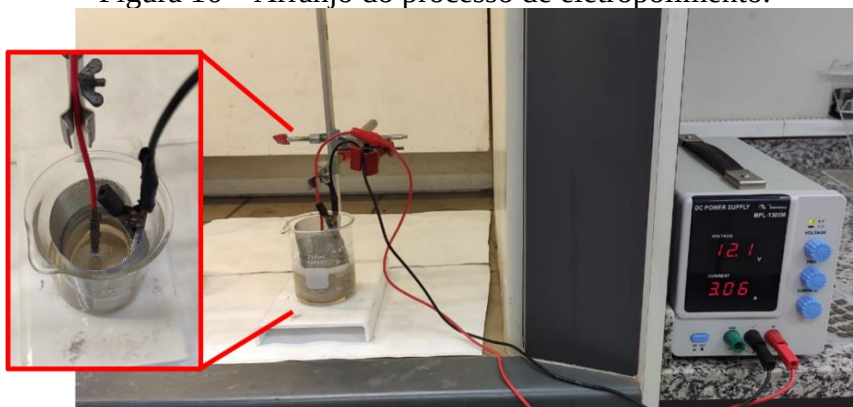
O eletropolimento dos substratos foi realizado em uma solução contendo ácido fosfórico, ácido sulfúrico e glicerol na proporção de 2:1:1, baseada na metodologia descrita no trabalho de Lin e colaboradores (2009). A proporção dos reagentes que compõe a solução é apresentada na tabela 3.

Tabela 3 – Composição da solução utilizada no eletropolimento dos substratos.

Componente	Volume (ml)
Ácido fosfórico (H_3PO_4)	300
Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	150
Glicerol ($C_3H_8O_3$)	150

O processo de limpeza consistiu na inserção de uma malha metálica em um béquer de 250 ml de modo a ficar parcialmente submersa na solução ácida. A mesma foi conectada ao polo negativo de uma fonte de tensão de corrente contínua. Os substratos, conectados ao polo positivo da fonte de tensão, foram imersos na solução de modo a ficarem circundados pela malha, como exibido na figura 16.

Figura 16 – Arranjo do processo de eletropolimento.



O processo de eletrodeposição ocorreu mediante a aplicação de uma densidade de corrente média de $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ e cada substrato foi eletropolido durante 4 minutos à temperatura ambiente em torno de 25°C . Ao final do processo, as placas metálicas foram colocadas em um béquer com álcool isopropílico e submetidas a um banho ultrassônico durante 15 minutos a fim de remover qualquer resquício da solução de eletropolimento, e em sequência secadas em jato de ar quente e armazenadas em embalagens a vácuo.

3.2.2 Banho desengordurante

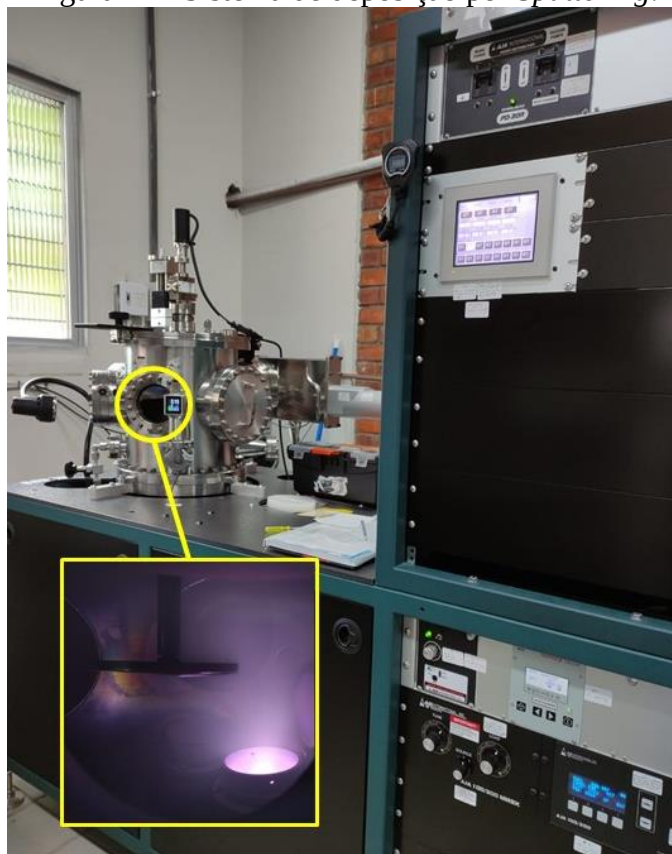
Na segunda etapa do presente estudo, substratos de aço inoxidável foram submetidos à limpeza em banho desengordurante a fim de comparar o desempenho óptico dos filmes absorvedores depositados sobre esses substratos com aqueles tratados por eletropolimento, buscando assim justificar a necessidade ou não de realização deste último processo. Os substratos de aço inoxidável foram então imersos em uma solução contendo água destilada e detergente comercial durante 5 minutos, e, fazendo uso de uma esponja macia, as suas superfícies foram esfregadas de modo a remover possíveis sujidades. Em seguida foram lavadas em água destilada, submetidas a banho ultrassônico com álcool isopropílico durante 15 minutos e secadas em jato de ar quente.

3.3 Deposição por pulverização catódica (*Sputtering*)

A deposição dos filmes absorvedores de $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ e $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi realizada através da técnica de pulverização catódica utilizando um sistema *Sputtering* RF

Orion 5 (Figura 17), fabricado pela empresa AJA International Inc, que está localizado no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LABFILM) da UFPB.

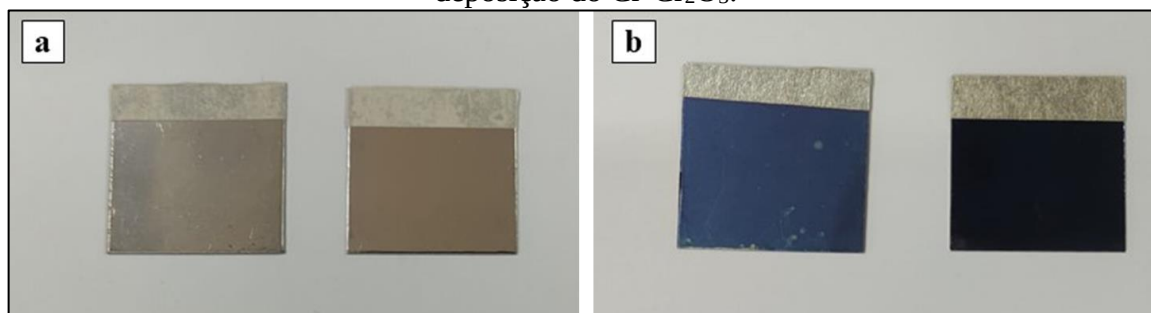
Figura 17 - Sistema de deposição por *Sputtering*.



Para realização da deposição dos filmes absorvedores, os substratos e os alvos foram devidamente posicionados na câmara de vácuo a uma distância preestabelecida. Após a bomba de vácuo ser acionada, alcançado o seu funcionamento pleno (1000 Hz), e a pressão da câmara atingir a ordem de 1×10^{-5} Torr, iniciou-se a injeção do gás para a formação do plasma. O gás utilizado foi o argônio 5.0 com fluxo para a câmara de 10 sccm. A ativação do plasma ocorreu por meio da fonte de tensão RF e em seguida a pressão teve de ser reajustada para aproximadamente 5×10^{-3} Torr, sendo esta a pressão mantida ao longo de todo o processo de deposição. Por fim, a potência da fonte RF foi ajustada ao valor de trabalho desejado, a rotação do substrato foi acionada para uma velocidade de 20 rpm e a deposição iniciada.

Objetivando proporcionar a determinação da espessura dos filmes fabricados sobre os substratos de aço, colocou-se uma fita adesiva em uma seção da área superficial dos substratos de vidro, de modo em que nelas não houvesse deposição. Na figura 18 é possível observar os substratos antes e após submetidos ao processo de *sputtering*.

Figura 18 - Substratos eletropolidos e limpos em banho desengordurante (a) antes e (b) após a deposição do Cr-Cr₂O₃.



3.3.1 Parâmetros da deposição

A espessura dos filmes fabricados, bem como suas respectivas propriedades ópticas e microestruturais estão fortemente correlacionadas as variáveis do processo de deposição de pulverização catódica, tais como a potência, pressão operacional, distância de trabalho e tempo de deposição (CHELVANATHAN *et al.*, 2017; PETHE *et al.*, 2012). Dessa forma, os parâmetros escolhidos para a análise na primeira etapa deste trabalho foram: distância de trabalho (entre o substrato e o alvo), a potência e o tempo de deposição. Em função disso, foi adotada a nomenclatura abaixo apresentada, para indicar a variação de configuração dos revestimentos estudados nesta pesquisa.

D **1** **.AR**

Sendo:

D: Refere-se ao tipo de tratamento superficial do substrato utilizado, sendo D para o banho desengordurante e E para o eletropolimento.

1: O conjunto de parâmetros (Distância de trabalho, potência e tempo) utilizado na deposição via *Sputtering* do Cr/Cr₂O₃.

.AR: quando da utilização de uma camada antirreflexiva, sendo o A para Al₂O₃ e S para o SiO₂.

O conjunto de variáveis empregadas na deposição dos filmes de Cr-Cr₂O₃ e suas respectivas nomenclaturas estão expostas na tabela 4.

Tabela 4 – Nomenclatura das amostras e parâmetros de deposição dos filmes de Cr-Cr₂O₃.

Conjunto de parâmetros	Nomenclatura das amostras	Distância de trabalho (mm)	Potência de deposição (W)	Tempo de deposição (min)
1	E1	110	20	30
2	E2		20	60
3	E3		20	120
4	E4		40	30
5	E5		40	60
6	E6		40	120
7	E7		60	30
8	E8		60	60
9	E9		60	120
10	E10		80	30
11	E11		80	60
12	E12		80	120
13	E13		100	30
14	E14		100	60
15	E15		100	120
16	E16	150	20	30
17	E17		20	60
18	E18		20	120
19	E19		40	30
20	E20		40	60
21	E21		40	120
22	E22		60	30
23	E23		60	60
24	E24		60	120
25	E25		80	30
26	E26		80	60
27	E27		80	120
28	E28		100	30
29	E29		100	60
30	E30		100	120

A segunda etapa do presente estudo buscou investigar a influência do tratamento superficial dos substratos (eletropolimento e banho desengordurante) sobre os filmes de Cr-Cr₂O₃ que obtiveram absorvâncias médias superiores a 70% na Etapa 1. Além disso, foi investigado o efeito da adição de camadas antirreflexivas de Al₂O₃ e SiO₂ nesses revestimentos, uma vez que esses materiais são largamente empregados para reduzir as perdas de reflexão da radiação de interesse e atuam como agente de proteção e passivação.

O trabalho de Oliveira (2021) empregou a camada antirreflexiva de SiO₂ depositada sobre filmes de Molibdênio. A deposição da mesma ocorreu utilizando uma potência de 60 W durante 120 minutos. Neste trabalho, foi empregada a mesma potência para deposição de SiO₂ e Al₂O₃, sendo que por um período de tempo de deposição de 240 minutos e com uma distância de trabalho fixa de 150 mm.

Na tabela 5 observa-se as nomenclaturas adotadas para os filmes absorvedores da segunda etapa do estudo e os parâmetros empregados na deposição da camada antirreflexiva de SiO_2 e Al_2O_3 .

Tabela 5 - Nomenclatura das amostras da segunda etapa e parâmetros de deposição das camadas antirreflexivas de SiO_2 e Al_2O_3 .

Nomenclatura das amostras	Tratamento/Limpeza Superficial	Parâmetros de deposição (SiO_2 e Al_2O_3)		
		Distância de trabalho (mm)	Potência (W)	Tempo de deposição (min)
D13	Detergente	150	60	240
D13.A				
D13.S				
D28				
D28.A				
D28.S				
E13	Eletropolimento	150	60	240
E13.A				
E13.S				
E28				
E28.A				
E28.S				

Cada condição de amostra apresentada nas tabelas 4 e 5 tiveram suas respectivas réplicas confeccionadas, garantindo assim um maior nível de confiança estatística dos resultados obtidos.

3.4 Análise de variância – ANOVA

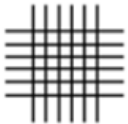
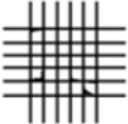
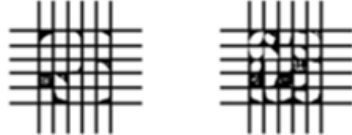
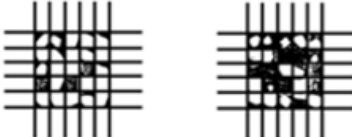
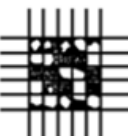
Para avaliar a relevância estatística dos diferentes parâmetros empregados no processo de deposição por *Magnetron Sputtering* (Distância de trabalho, Potência e tempo de deposição) sobre as propriedades ópticas dos revestimentos obtidos foi utilizada a Análise de Variância (ANOVA) através do software OriginPro 2019b. As regressões lineares foram utilizadas para estabelecer correlações entre múltiplas variáveis.

3.5 Teste de adesão

Para avaliar a adesão dos revestimentos com e sem camadas antirreflexivas foi empregado um teste de adesão conhecido como *cross hatch* (hachura cruzada, em tradução). O

teste foi realizado de acordo com a norma ASTM D3359 (“*Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*”), designada para avaliar a adesão de revestimentos a substratos metálicos mediante a aplicação e remoção de uma fita adesiva sensível á pressão sobre os cortes feitos no filme. O método compreende em um padrão cruzado com seis ou onze cortes, no qual uma fita é aplicada no centro dessa rede e após 90 segundos é removida de forma rápida. A adesão é então classificada em uma escala de 0 a 5 com base em quanto da superfície padronizada é descascada (ASTM, 2017), tal como pode ser observado na figura 19.

Figura 19 - Classificação dos resultados do teste de adesão.

Classificação	Percentual de área removida	Superfície da área de corte transversal da qual ocorreu a descamação para seis cortes paralelos e faixa de adesão por porcentagem
5B	0%	
4B	Menor que 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Maior do que 65%	

Fonte: Adaptado da ASTM D3359 (2017).

A fita adesiva utilizada nos testes foi a adesiva Scotch-5802, da 3M, com 45 mm de largura e dorso à base de resina e borracha sintética. A avaliação da superfície das amostras foi realizada usando um microscópio binocular da Quimis com aumento de quatro vezes.

3.6 Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas utilizando as técnicas de Espectrofotometria na região do UV-Vis, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Perfilometria óptica.

3.6.1 Espectrofotometria na região do UV-Vis

O principal fator que se deseja avaliar na presente pesquisa é a capacidade dos filmes fabricados de absorverem a energia solar. Dessa forma, todos os revestimentos produzidos foram caracterizados por espectrofotometria UV-vis.

Essa técnica baseia-se na medição da reflectância ou absorptância da radiação eletromagnética nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho próximo. O equipamento utilizado foi o espectrômetro compacto UV-2600 da Shimadzu com o acessório esfera de integração, o qual possibilita a análise da reflectância em todas as direções. As análises foram realizadas no Laboratório de síntese e caracterização de filmes finos (LABFILM), localizado no Centro de Energias Renováveis (CEAR) da UFPB.

As medidas de reflectância espectral foram obtidas no modo de reflectância total, na faixa do espectro eletromagnético correspondente aos comprimentos de onda entre 220 nm e 1400 nm. Sabendo que as amostras são opacas, ou seja, sua transmitância é nula ($\tau=0$), foi realizada a conversão dos dados obtidos da reflectância (ρ) em absorptância (α) através Eq. 10.

A absorptância hemisférica total foi obtida a partir da integração da absorptância espectral dos revestimentos sobre a da Irradiância do espectro solar $G(\lambda)$, conforme apresentado na Equação 18. Os dados da distribuição espectral da irradiação solar foram coletados na Norma Americana ASTM G173-03 (ASTM, 2014).

$$\alpha = \frac{\int_{280}^{1400} (1 - \rho_{\lambda}) G(\lambda) d\lambda}{\int_{280}^{1400} G(\lambda) d\lambda} \quad \text{Eq. (18)}$$

Além da medição da reflectância total para determinação da absorptância, também foram obtidas as medidas de reflectância difusa para estimar o band gap dos filmes através da aplicação do Método de Tauc e da Função de Kubelka-Munk.

O método de Tauc relaciona o coeficiente de absorção dos fótons (α) à energia de *gap* da banda óptica (E_g) através da seguinte equação:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. (19)}$$

Onde A é uma constante de proporcionalidade, $h\nu$ é a energia da luz incidente e n é um valor que depende da natureza da transição eletrônica e é igual a 1/2 ou 2 para as bandas de transição direta e indireta, respectivamente (MAKULA; PACIA; MACYK, 2018).

De acordo com a teoria de Kubelka-Munk, os espectros de reflectância difusa podem ser transformados nos espectros de absorção correspondentes aplicando a função $F(R_\infty)$ expressa na equação 20 (MYRICK *et al.*, 2011; VARGAS, 2011).

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{Eq. (20)}$$

Onde K e S são os coeficientes de absorção e espalhamento, respectivamente e, R_∞ é a reflectância da amostra. Substituindo $F(R_\infty)$ em vez de α na Eq. 14, obtêm-se:

$$(F(R_\infty)h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. (21)}$$

Sendo assim, pode-se estimar o *band gap* da amostra traçando uma linha reta na curva do gráfico obtido entre $(F(R_\infty)h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$ (energia de excitação do fóton). O valor que a reta interceptar no eixo das abcissas (eV) será o valor correspondente ao *band gap* (SCHEFFER, 2011).

3.6.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de Infravermelho foi realizada com dois objetivos: Caracterização química e avaliação da emissividade dos revestimentos.

Sabendo que a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) possibilita o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, determinando assim quais espécies químicas estão presentes em uma amostra a partir das posições de pico ao

longo do espectro (SMITH, 2011), a análise vibracional das moléculas foi realizada no Laboratório de síntese e caracterização de filmes finos (LaBFilm/UFPB). O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro IR-Tracer-100 da Shimadzu com acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR), no modo transmitância, na região entre 600 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 40 acumulações.

Para análise do espectro eletromagnético na região do infravermelho, a radiação é referida em termos de uma unidade chamada número de onda ($\bar{\nu}$), a qual é expressa em centímetros recíprocos (cm^{-1}). A conversão de número de onda para comprimento de onda é realizada através da Equação 22.

$$\lambda(\text{cm}) = \frac{1}{\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})} \quad \text{Eq. (22)}$$

A espectroscopia na faixa do infravermelho foi também realizada para avaliar a emissividade dos revestimentos a partir da medição da reflectância dos mesmos. A conversão da reflectância para cálculo das emissividades das amostras foi feita a partir das Eq. 3 e 4 e o valor da emissividade hemisférica total, definida como uma média integrada em relação ao comprimento de onda, calculada pela Equação 23.

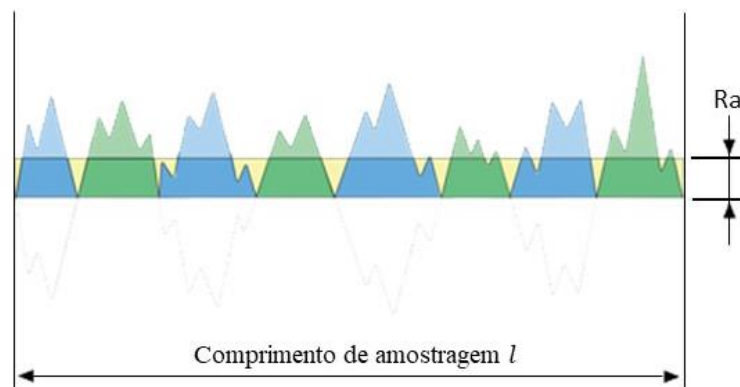
$$\varepsilon = \frac{\int_{2500}^{25000} (1 - \rho_{\lambda}) E_{\lambda,CN} d\lambda}{\int_{2500}^{25000} E_{\lambda,CN} d\lambda} \quad \text{Eq. (23)}$$

Os cálculos de emissividade hemisférica total foram feitos a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, que foi a temperatura aproximada na qual foram feitas as análises, e a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ para avaliar o comportamento dos revestimentos submetidos a uma temperatura de operação mais elevada. Essa análise foi realizada no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE/UFRJ) através do Espectrômetro de Infravermelho Spectrum 100, da Perkin Elmer. O espectro de reflectância foi coletado empregando o módulo de reflectância especular, na faixa de 2500 nm a 25000 nm , com abertura de 5 mm , 32 acumulações e resolução de 4 cm^{-1} .

3.6.3 Perfilometria Óptica

O parâmetro R_a , denominado desvio aritmético médio, é o um dos principais parâmetros de rugosidade utilizados para caracterizar a morfologia superficial de um material. Ele representa a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas $Z(x)$ dentro do comprimento de amostragem (l) (GADELMAWLA, 2002), conforme pode ser observado na figura 20.

Figura 20 - Perfil de rugosidade R_a .



Fonte: Adaptado de Olympus (2021).

Outros parâmetros importantes relativo a rugosidade de um material são os de amplitude, R_p e R_v , que correspondem a altura máxima de pico e maior profundidade do vale do perfil no comprimento de amostragem, respectivamente (ABNT, 2002).

Para análise rugosimétrica das amostras foi utilizado um perfilômetro óptico sem contato, modelo PS50, fabricado pela Nanovea, com velocidade de detecção de 384.000 Hz. O equipamento está situado no Centro de Componentes Semicondutores e Nanotecnologia (CCS nano) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Para os ensaios, utilizou-se uma cabeça óptica CL1-MG210 percorrendo uma área de 1x1 mm.

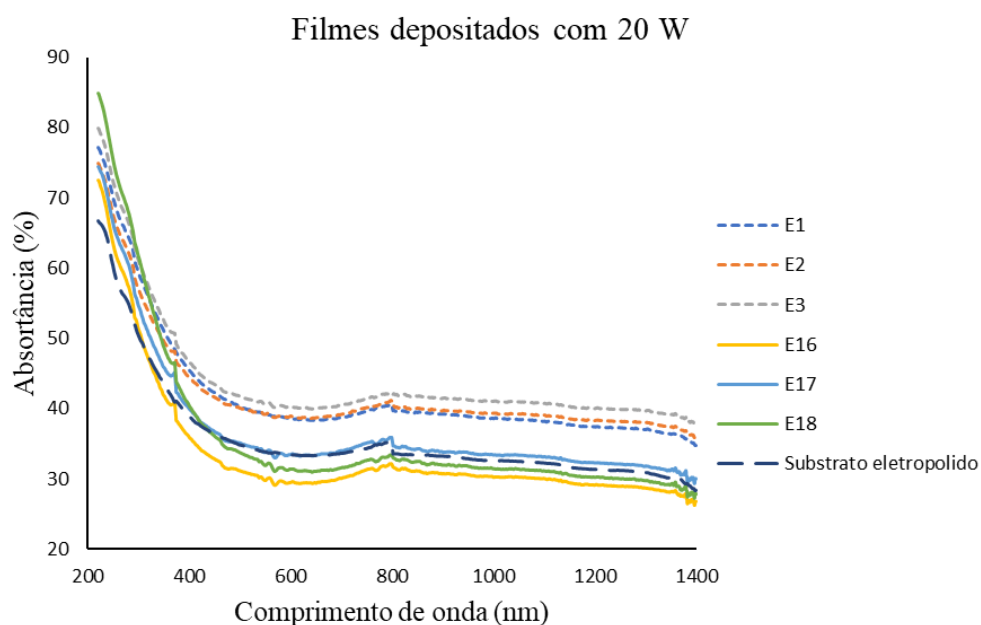
CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectrofotometria na região do UV-Vis (1ª Etapa do fluxograma experimental)

Os filmes de Cr-Cr₂O₃ depositados sobre os substratos eletropolidos e produzidos por *Magnetron Sputtering* por meio da alternância da distância de trabalho, potência e tempo de deposição, foram submetidos à radiação com comprimentos de onda na faixa de 220 nm a 1400 nm, determinando assim a reflectância espectral total desses filmes. A conversão destes resultados para absortância, bem como o cálculo das absortâncias médias de cada amostra, foram realizadas como detalhado na seção 3.6.1 da metodologia. A figura 21 apresenta os espectros de absorção dos filmes de Cr-Cr₂O₃ depositados a 20 W, com as diferentes distâncias de trabalho e tempos apresentados na Tabela 4.

Figura 21 - Espectro de absortância dos diferentes filmes de Cr-Cr₂O₃ depositados com 20 W.

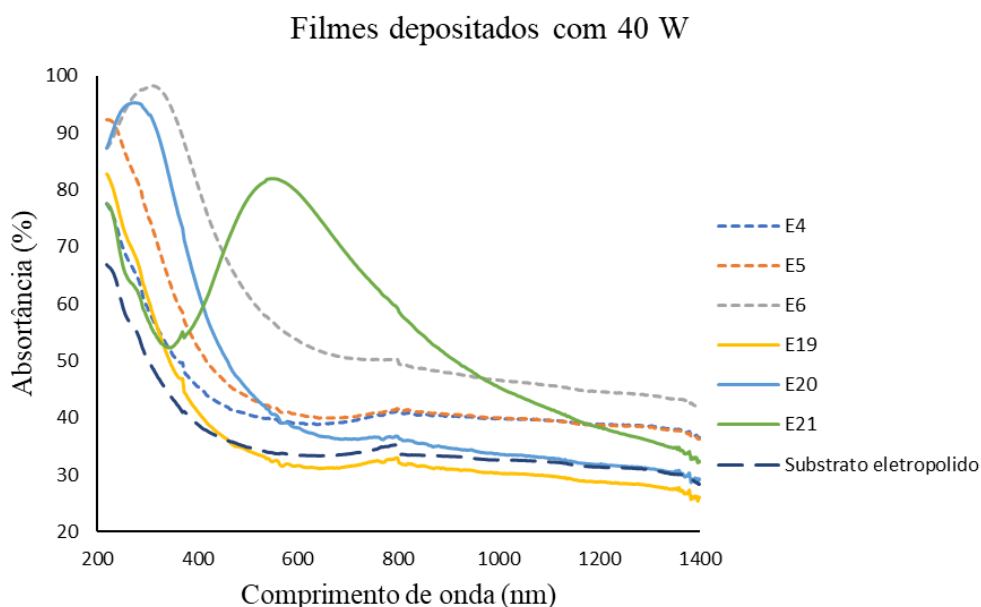


Na figura 21 também é apresentada a curva da absorptância espectral do substrato de aço eletropolido sem a deposição de $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$, o qual obteve uma absorptância média de 34,32%. Dentre todos os filmes depositados a 20 W, o E16 e E18 foram os únicos que apresentaram absorptâncias médias inferiores ao do substrato sem deposição. Nota-se também que os filmes apresentaram um comportamento espectral similar ao do substrato eletropolido puro, tendo um comportamento mais estável a partir de 500 nm.

Para os filmes depositados com 20 W, o filme E3 foi o que apresentou a maior absorptância média ao longo do espectro (41,82%), tendo sido depositado na menor distância entre o alvo e substrato e no maior tempo, enquanto que o filme E16 apresentou a menor absorptância média (31,17%), depositado na maior distância de trabalho e no menor tempo, sendo inferior a absorptância média do substrato eletropolido. Dessa forma, pode-se afirmar que para os filmes depositados com essa potência, uma menor distância entre o alvo e o substrato e maiores tempos de deposição proporcionaram um aumento da absorptância média dos filmes.

A figura 22 apresenta os espectros de absorção da radiação dos filmes depositados com 40 W.

Figura 22 - Espectro de absorptância dos diferentes filmes de $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ depositados com 40 W.



Através das curvas espectrais apresentadas é possível observar que, com exceção do filme E19, todas as amostras permaneceram com valores de absorptância média superior em relação ao substrato sem deposição. Nota-se uma correlação entre os filmes que obtiveram os

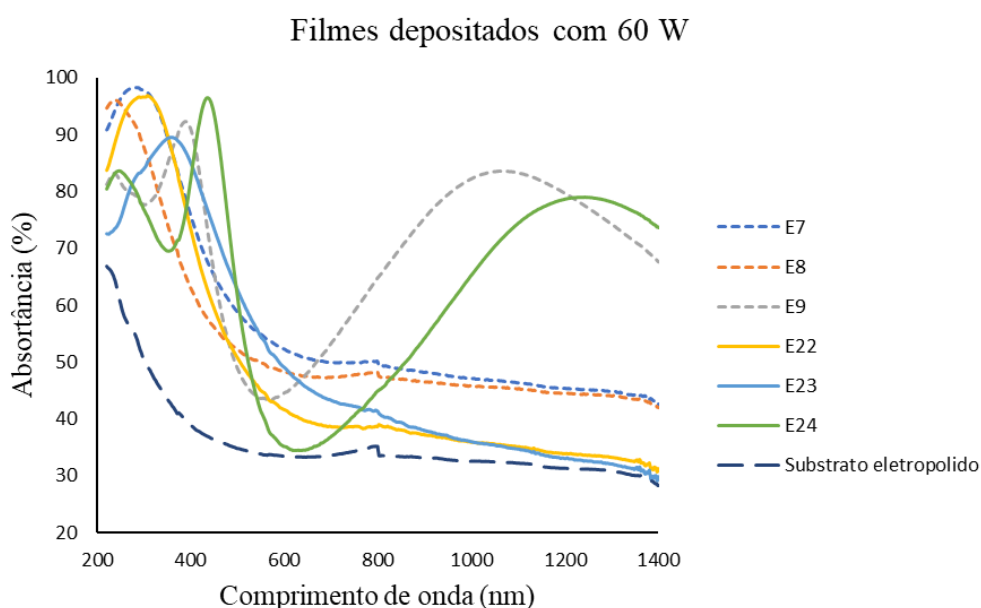
menores níveis de absorptância quando depositados a 20 e 40 W, sendo a amostra E19, também depositado por 30 minutos à uma distância de 150 mm, a que obteve o pior resultado (32, 87%).

A amostra E21, depositada com uma distância de 150 mm e com um tempo de deposição de 120 minutos, apresentou a maior absorptância média (62,65%) dentre os filmes depositados com 40 W. Observa-se que o filme teve um pico de absorção acima de 80% por volta de 580 nm.

Vale ressaltar que todos os filmes depositados com 40 W apresentaram níveis de absorptância superior aos seus correspondentes (mesma distância de trabalho e tempo de deposição) depositados com 20 W.

A figura 23 apresenta os espectros de absorptância dos diferentes filmes depositados com 60 W.

Figura 23 - Espectro de absorptância dos diferentes filmes de Cr-Cr₂O₃ depositados com 60 W.

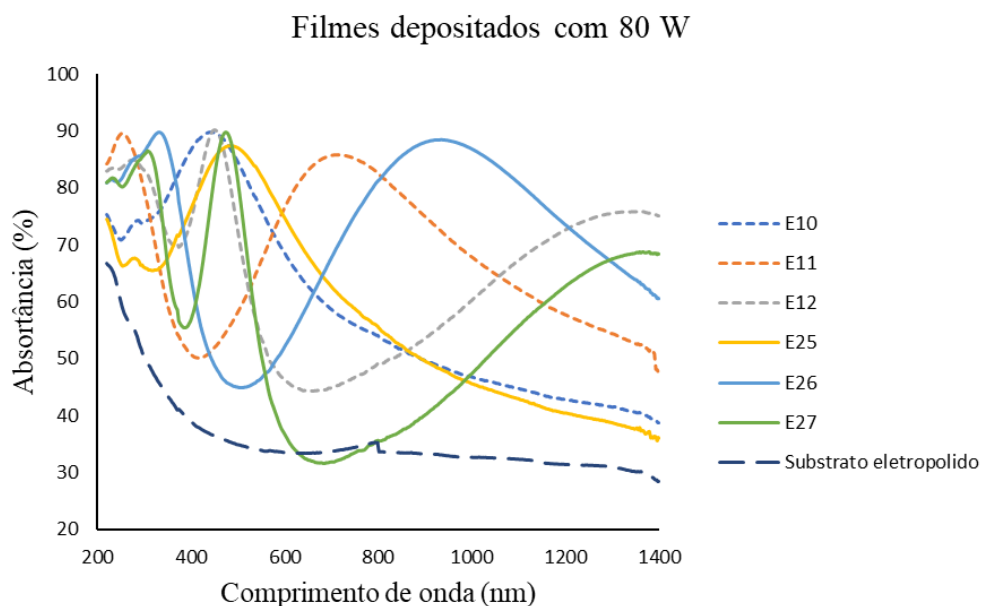


Nota-se a partir da figura 23 que todos os filmes apresentaram absorptâncias médias superiores à do substrato eletropolido sem deposição. Os filmes E9 e E24, ambos depositados durante o tempo de 120 minutos, apresentaram um comportamento mais oscilatório ao longo do espectro e também obtiveram médias de absorptância superiores as demais amostras, sendo de 63,55% e 56,73%, respectivamente.

Tal como ocorreu para os filmes depositados nas potências de 20 W e 40 W, o filme depositado a 150 mm e durante 30 minutos foi o que apresentou a menor absorptância média, de 44,77%.

A figura 24 apresenta os espectros de absorção das amostras cujos substratos foram submetidos a deposição com 80 W.

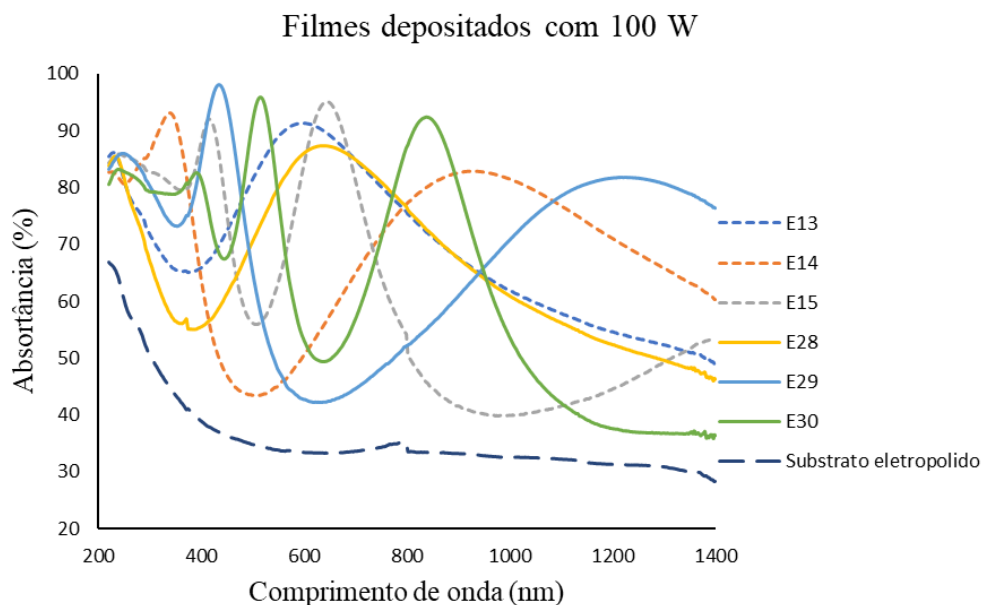
Figura 24 - Espectro de absortância dos diferentes filmes de Cr-Cr₂O₃ depositados com 80 W.



Pela análise da figura 24, nota-se que com o aumento da potência de deposição, os filmes apresentaram um comportamento bastante oscilatório ao longo do espectro analisado. A amostra que apresentou um melhor desempenho absorptivo foi a E11 (69,36%), cuja distância de trabalho foi de 110 mm e tempo de deposição de 60 minutos. Com exceção dos filmes depositados durante 120 minutos, que tiveram seus níveis de absortância reduzidos, todos os filmes tiveram um aumento de no mínimo 9,6% de absortância quando comparados aos depositados com os mesmos parâmetros de distância e tempo à 60 W.

Por fim, a figura 25 apresenta os espectros de absorção dos diferentes filmes a base de cromo depositados com 100 W.

Figura 25 - Espectro de absorptância dos diferentes filmes de Cr-Cr₂O₃ depositados com 100 W.



Através da observação da figura 25, nota-se que, no que diz respeito à característica oscilatória dos espectros, os filmes depositados com 100 W apresentaram um comportamento similar aos depositados com 80 W. Dentre eles, aqueles que foram depositados com o tempo de 30 minutos e distâncias diferentes, ou seja, as amostras E13 e E28, tiveram curvas espectrais semelhantes e um melhor desempenho absorptivo, com percentual de 71,02% e 70,87%, respectivamente.

Diante disso, pode-se afirmar que dentre todas as condições de deposição analisadas para os filmes de Cr-Cr₂O₃, o menor tempo de deposição (30 minutos) e a potência mais elevada (100 W), favoreceram o aumento da absorptância média dos filmes depositados em ambas distâncias de trabalho.

A partir dos resultados espectrais apresentados da figura 21 a 25, foi possível calcular a absorptância solar dos filmes ($\bar{\alpha}$), bem como o desvio padrão amostral de cada condição. Para uma melhor comparação quantitativa, estes dados estão expostos na tabela 6.

Tabela 6 - Absortâncias médias e desvios padrão dos filmes de Cr-Cr₂O₃ depositados sobre substrato de aço tratados por eletropolimento.

Amostra	$\bar{\alpha}$ (%)	Desvio Padrão (%)	Amostra	$\bar{\alpha}$ (%)	Desvio Padrão (%)
Substrato	34,32	-	Substrato	34,32	-
E1	39,99	2,69	E16	31,17	1,90
E2	40,19	2,82	E17	34,82	2,42
E3	41,82	0,40	E18	33,14	0,30
E4	40,63	2,29	E19	32,87	0,84
E5	42,58	0,08	E20	40,75	1,69
E6	55,58	0,68	E21	62,65	1,05
E7	54,28	1,69	E22	44,77	2,24
E8	50,05	1,35	E23	50,08	2,54
E9	63,55	2,14	E24	56,73	2,37
E10	63,92	0,54	E25	64,57	2,22
E11	69,36	0,92	E26	66,41	0,15
E12	59,87	2,08	E27	50,78	1,65
E13	71,02	0,52	E28	70,87	0,52
E14	63,86	2,48	E29	62,20	2,35
E15	64,19	0,50	E30	66,79	1,00

Da tabela 6 é possível observar que a maioria dos filmes depositados apresentaram um aumento na absortância solar média quando comparadas ao substrato não depositado, exceto para as amostras E16, E18 e E19, cujos parâmetros de deposição prejudicaram a capacidade absorptiva dos revestimentos em relação ao substrato.

Os valores destacados em negrito tratam-se das maiores absortâncias médias obtidas para os filmes de Cr-Cr₂O₃, assim como os menores desvios padrão. De modo geral, as amostras apresentaram desvio padrão baixos, variando de 0,30% a 2,82%, ressaltando a homogeneidade e a alta reprodutibilidade do processo de Pulverização catódica.

Os melhores resultados de absortância solar média foram obtidos no conjunto de parâmetros 13 (110 mm, 100 W e 30 minutos) e 28 (150 mm, 100 W e 30 minutos), ressaltando que a potência de 100 W associada a um tempo de deposição de 30 minutos favoreceu a capacidade absorptiva dos filmes. Além disso, os filmes E13 e E28 apresentaram o mesmo desvio padrão amostral, que foi de 0,52%.

Em geral, revestimentos de cromo negro (como é comumente chamado o cermet de Cr-Cr₂O₃) apresentam absortância entre 89-95% (KHELIFA *et al.*, 2018; TEIXEIRA *et al.*, 2001; YIN *et al.*, 2009), e observa-se que a absortância solar das amostras do presente estudo não ultrapassaram 71%. No estudo de Bharshilia, Selvakumar e Rajam (2008), no qual revestimentos de Cr_xO_y/Cr/Cr₂O₃ foram depositados pela técnica de Sputtering com uma potência de 300 W, os filmes apresentaram absorção solar acima de 89%. Pang *et al.* (2009) e Oje *et al.* (2019) também utilizaram potências elevadas durante a deposição de filmes de Cr-

Cr₂O₃, sendo de 350 W e 500 W, respectivamente. Dessa forma, é seguro assumir que os níveis de potência estudados no trabalho não foram suficientemente altos para promover a construção de um filme com alta capacidade absorvedora ao longo do espectro de interesse.

4.2 Análise de variância – ANOVA (1ª Etapa do fluxograma experimental)

A análise estatística foi realizada para determinar quais parâmetros utilizados no processo de deposição por *Magnetron Sputtering* foram mais influentes sobre a absorção solar dos filmes de Cr-Cr₂O₃.

A tabela 7 apresenta as variáveis independentes (parâmetros de deposição) analisadas.

Tabela 7 - Variáveis independentes da análise estatística de absortância solar.

Variáveis Independentes	Valores				
Distância de Trabalho (D)	110 mm		150 mm		
Tempo de deposição (T)	30 min	60 min	120 min		
Potência (P)	20 W	40 W	60 W	80 W	100 W

As variáveis independentes foram analisadas de forma isoladas e combinadas. Os resultados da análise estatística multivariável podem ser observados na tabela 8.

Tabela 8 - Método de Análise de Variância (ANOVA) para avaliar o efeito dos parâmetros de deposição.

Parâmetros isolados	Valor	Erro Padrão	t-valor	Prob> t	R ²
D	-0,0871	0,1172	-0,7436	0,4633	0,0194
T	0,0473	0,0626	0,7562	0,4558	0,0200
P	0,3796	0,0431	8,8169	0,0000	73,52
Parâmetros combinados	Valor	Erro Padrão	t-valor	Prob> t	R ²
D.T	0,0002	0,0005	0,5346	0,5971	0,0101
D.P	0,0025	0,0003	6,4746	0,0000	0,5995
T.P	0,0022	0,0006	3,6203	0,0012	0,3188
D.P.T	0,00002	0,0000004	3,2851	0,0027	0,2782

Para considerar que o modelo de regressão utilizado está bem ajustado e se adequa aos dados, é preciso que o termo Prob>|t| se mantenha abaixo de 0,05 e o coeficiente de

determinação (R^2), o qual varia de 0 a 1, esteja o mais próximo possível do valor unitário (ORIGINLAB, 2021).

Analisando os resultados apresentados na Tabela 8, constata-se que dentre todos os parâmetros de deposição avaliados (sejam eles avaliados isoladamente ou em conjunto), a potência (P) foi o mais significativo, conforme indicado pelos valores de $\text{Prob}>|t|$ (0,0000) e R^2 (0,7352).

Embora os parâmetros combinados de distância de trabalho (D) e potência (P) tenha apresentado um valor de $\text{prob}>|t|$ apropriado e um maior coeficiente de determinação quando comparados aos demais parâmetros combinados, ainda assim não é um valor muito baixo para ser considerado expressivo e relevante em termos estatísticos.

Foi realizado então uma análise multivariável considerando todas as combinações dos parâmetros envolvidos nas deposições a fim de estabelecer uma expressão matemática capaz de prever o a absorvância do revestimento em função destes parâmetros. A tabela 9 apresenta o resultado desta análise.

Tabela 9 - Análise multivariável para cálculo do efeito dos parâmetros de deposição na absorvância dos filmes obtidos.

Parâmetros	Valor	Erro Padrão	t-valor	Prob> t	R^2
Independente	57,0978	36,4004	1,5686	0,1310	0,8263
D	-0,3127	0,2767	-1,1299	0,2707	
T	-0,0438	0,4586	-0,0954	0,9248	
P	0,1362	0,5488	0,2482	0,8063	
D.T	0,0018	0,0035	0,5303	0,6012	
D.P	0,00321	0,00417	0,7698	0,4496	
T.P	0,0005	0,0069	0,0724	0,9429	
D.P.T	-0,00003	0,00005	-0,4372	0,6662	

A partir dos valores apresentados na tabela acima foi possível obter uma equação com coeficiente de correlação múltipla de 82,63%. Essa equação está expressa abaixo.

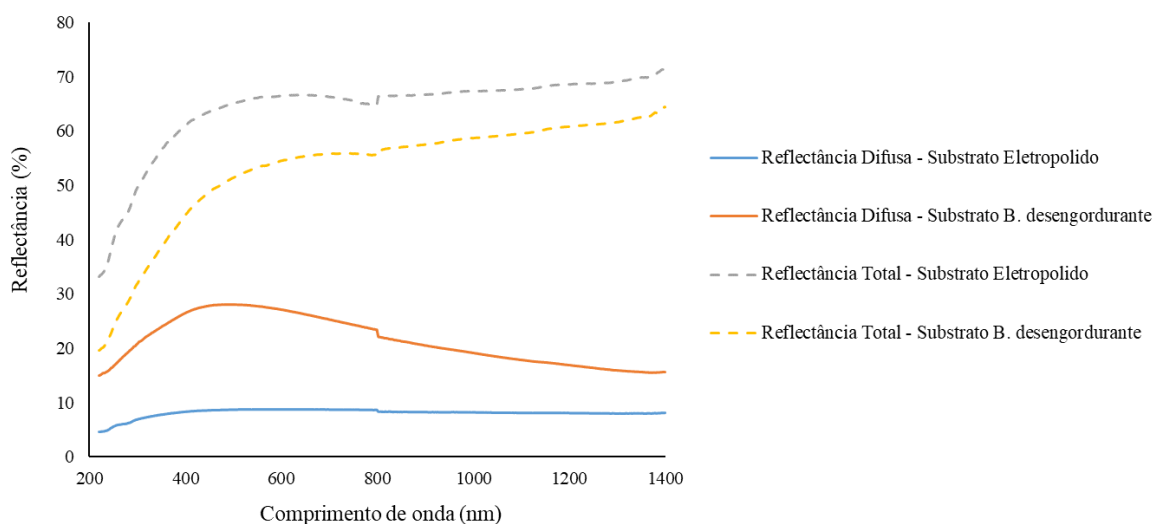
$$\alpha = 57,0978 - 0,3127D + 0,1362P - 0,0438T + 0,00321(D \cdot P) + 0,0018(D \cdot T) + 0,0005(P \cdot T) - 0,00003(D \cdot P \cdot T) \quad \text{Eq. (19)}$$

4.3 Espectrofotometria na região do UV-Vis (2ª Etapa do fluxograma experimental)

4.3.1 Absortância dos revestimentos

Como discutido na seção 2.1, a reflectância total é o somatório da reflectância especular e difusa e, essas parcelas, são diretamente afetadas pelas condições morfológicas da superfície. Os substratos eletropolidos e limpos em banho desengordurante foram submetidos a radiação na faixa de 220 à 1400 nm a fim de comparar a influência destes nas componentes de reflectância difusa e total. A figura 26 exhibe os espectros de reflectância para ambos os substratos.

Figura 26 – Espectros de reflectância difusa e total dos substratos.

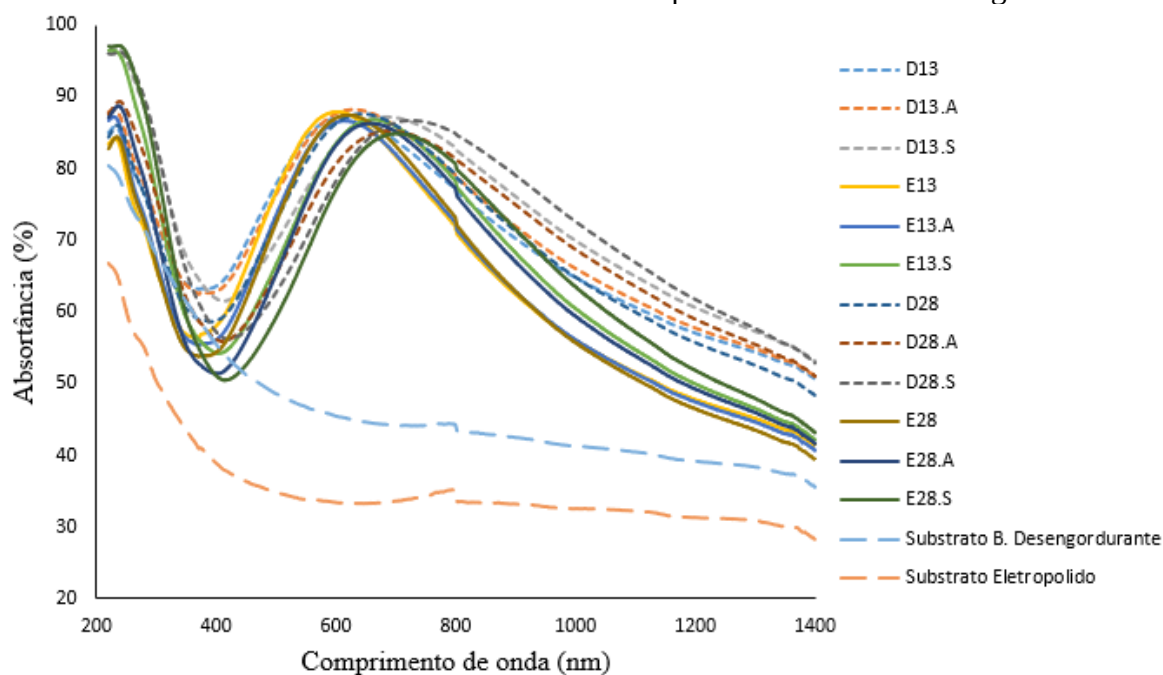


Nota-se que a componente de reflectância difusa do substrato eletropolido é bem menor do que o do substrato limpo com banho desengordurante. Isso é esperado, tendo em vista que em superfícies polidas irá ocorrer preferencialmente a reflexão especular e processo de eletropolimento é empregado para reduzir a rugosidade superficial do material, tornando-o assim, mais liso.

No que diz respeito a reflectância total, é notável que o substrato limpo com banho desengordurante apresenta um nível de reflectância inferior ao eletropolido, sendo assim, irá apresentar valor de absorvância solar média superior. É importante ressaltar que a absorvância solar das amostras foi calculada através da equação 18 utilizando os dados de medição da reflectância total pois a mesma representa com maior fidelidade o comportamento de superfícies reais submetidas à radiação solar.

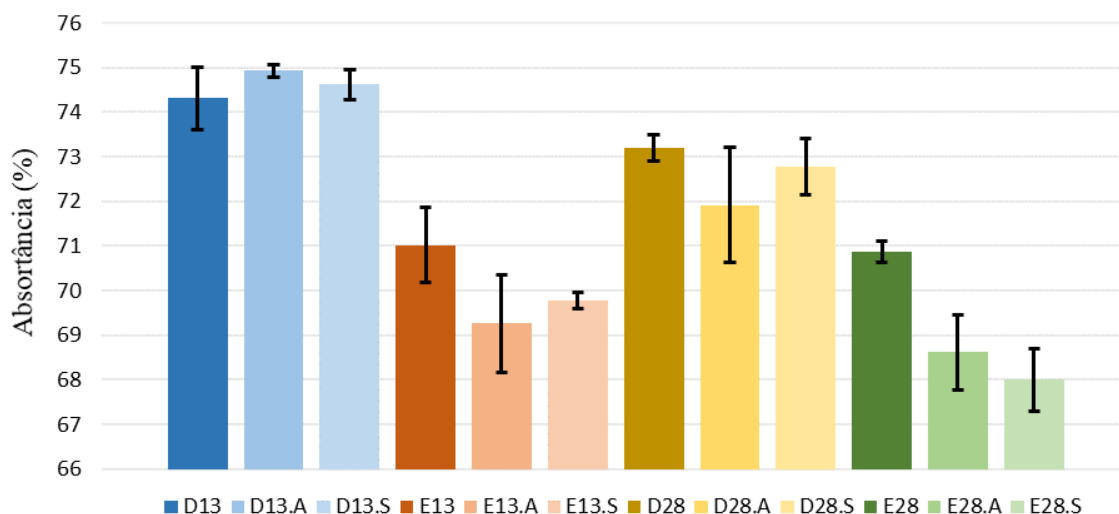
A figura 27 exibe os espectros de absorção dos revestimentos obtidos por *Magnetron Sputtering* nas condições 13 e 28 sobre os substratos tratados com eletropolimento e banho desengordurante, bem como com a adição de diferentes camadas antirreflexivas.

Figura 27 - Espectro de absorção dos filmes depositados com diferentes camadas antirreflexivas sobre substratos tratados com eletropolimento e banho desengordurante.



Nota-se pela figura 27 que, de maneira geral, as amostras apresentaram um comportamento semelhante ao longo do espectro. No entanto, para ambas as condições de parâmetros de deposição do CerMet de $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$, os revestimentos que foram depositados sobre os substratos submetidos a limpeza com banho desengordurante exibiram absorções superiores aos revestimentos que foram depositados sobre o substrato eletropolido, principalmente entre 700 nm e 1400 nm. Isso é esperado uma vez que podemos também observar a partir da figura que o substrato com banho desengordurante se mostra mais absorvedor do que o eletropolido. No que diz respeito ao efeito das camadas antirreflexivas sobre a absorção dos revestimentos, este resultado pode ser melhor visualizado e discutido a partir da figura 28.

Figura 28 - Média da absorção e desvio padrão dos filmes de Cr-Cr₂O₃, Cr-Cr₂O₃/Al₂O₃ e Cr-Cr₂O₃/SiO₂ depositados sobre substrato de aço (banho desengordurante e eletropolimento).



É possível observar que com exceção da amostra D13 em relação à D13.A e D13.S, todas as demais amostras com a adição da camada de Al₂O₃ e SiO₂ obtiveram absortâncias médias inferiores às suas correspondentes amostras com o filme de Cr-Cr₂O₃ puro. Todavia, essa redução no nível de absorção foi de no máximo 1,3% e, dessa forma, pode-se considerar que a adição das camadas antirreflexivas pouco influenciou na absorção dos filmes de Cr-Cr₂O₃. Tendo em vista que o fator motivador de inclusão da alumina e sílica sobre os filmes absorvedores é de que eles não são transparentes à radiação infravermelha, espera-se que contribuam na redução da emissividade dos revestimentos (ver Seção 4.4.2).

O filme D13.A apresentou uma absortância média de 74,93%, sendo a maior dentre todas as amostras, e o filme E28.S, a menor, de 68%. Todos os filmes apresentaram baixos valores de desvio padrão, entre 0,13 e 1,29%, comprovando mais uma vez o elevado caráter de reprodutibilidade da técnica de deposição. Os valores de absortância média das amostras e seus respectivos desvios padrão são exibidos na tabela 10.

Tabela 10 - Absortâncias médias e desvios padrão dos filmes de Cr-Cr₂O₃, Cr-Cr₂O₃/Al₂O₃ e Cr-Cr₂O₃/SiO₂ depositados sobre substratos de aço tratados.

Amostra	$\bar{\alpha}$ (%)	Desvio Padrão (%)
Substrato (D)	45,06	-
Substrato (E)	34,32	-
D13	74,31	0,7123
D13.A	74,93	0,1317
D13.S	74,62	0,3292
E13	71,02	0,8466
E13.A	69,26	1,0936
E13.S	69,78	0,173
D28	73,2	0,2823
D28.A	71,92	1,288
D28.S	72,79	0,6335
E28	70,87	0,2446
E28.A	68,62	0,8493
E28.S	68,00	0,7027

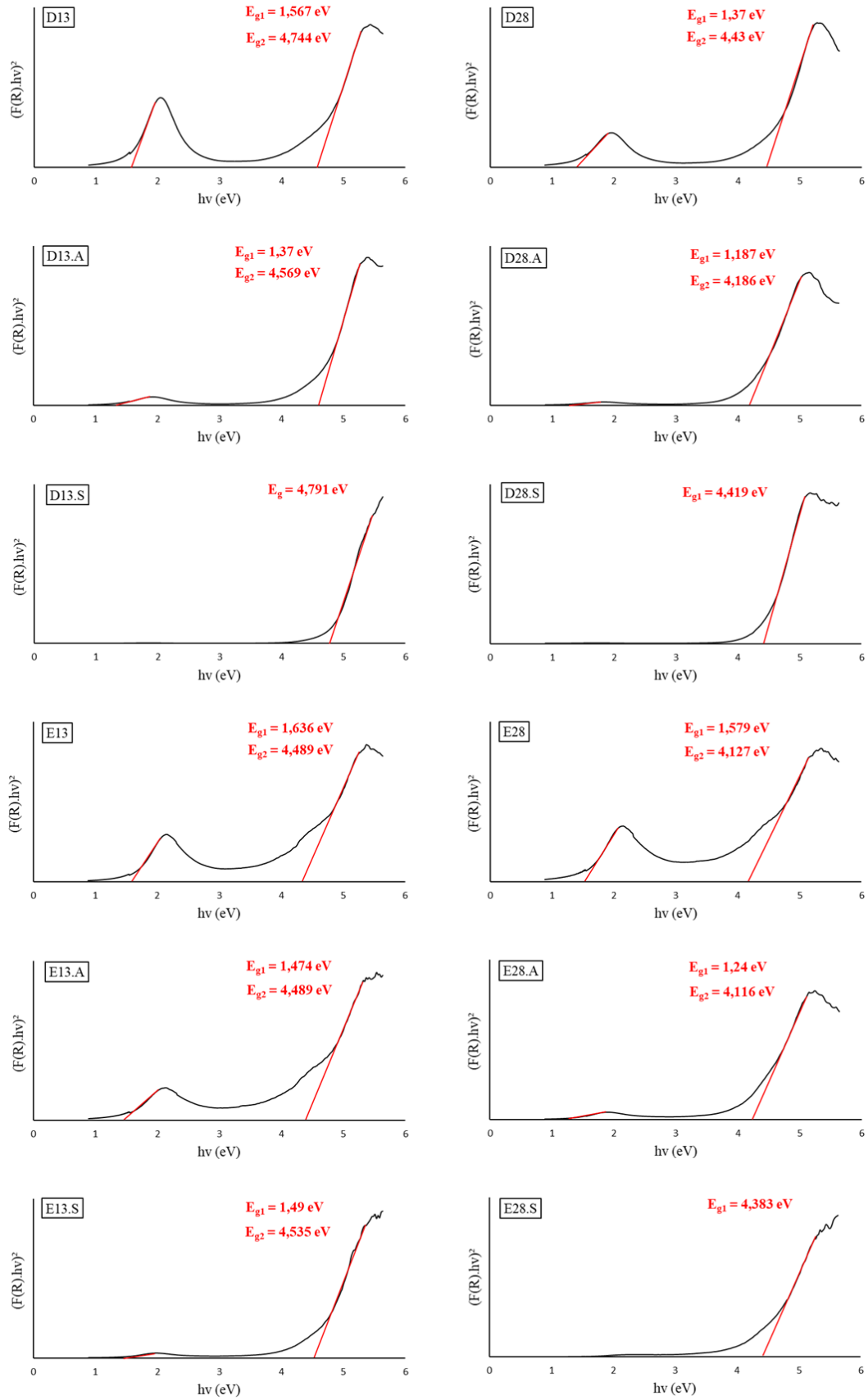
Vale ressaltar que embora os filmes depositados sobre os substratos limpos com detergente tenham tido um comportamento mais absorvedor que aqueles cujo substrato foi eletropolido, ainda assim não tiveram uma absortância apropriada para serem considerados seletivos. Contudo, os revestimentos melhoraram consideravelmente o nível de absorção do aço inoxidável, sendo um ganho de no mínimo 26% para o limpo com banho desengordurante e de 33% para o eletropolido.

4.3.2 Estimativa de *Band gap*

As medidas de reflectância difusa das amostras foram obtidas através da análise Espectrofotometria na região do UV-Visível e possibilitaram estimar o band gap das mesmas a partir do emprego do método de Tauc adaptado pela função de Kubelka-Munk.

O *band gap* foi obtido a partir da extrapolação da porção linear da curva entre $F(R)h\nu^{1/n}$ e $h\nu$ e da interseção da mesma com o eixo das abcissas. Para tal, foram consideradas transições diretas (SINGH *et al.*, 2019). A figura 28 exhibe os gráficos para os filmes depositados nos substratos de aço inoxidável limpos com detergente e tratados por eletropolimento.

Figura 29 - *Band gap* dos filmes de Cr-Cr₂O₃, Cr-Cr₂O₃/Al₂O₃ e Cr-Cr₂O₃/SiO₂.



Os resultados de *band gap* estimados estão sumarizados na tabela 11.

Tabela 11 - *Band gap* das amostras.

Amostra	<i>Band gap</i> (eV)	$\bar{\alpha}$ (%)
D13	1,567 4,744	74,31
D13.A	1,37 4,569	74,93
D13.S	4,791	74,62
E13	1,636 4,489	71,02
E13.A	1,474 4,489	69,26
E13.S	1,49 4,535	69,78
D28	1,37 4,43	73,2
D28.A	1,187 4,186	71,92
D28.S	4,419	72,79
E28	1,579 4,127	70,87
E28.A	1,24 4,116	68,62
E28.S	4,383	68,00

Observa-se que a maioria das amostras apresentaram mais de um *band gap*, onde o *band gap* de menor energia está relacionado à absorção de maiores comprimentos de onda enquanto que o de maior energia aos menores comprimento de onda. A absorção dos revestimentos está na faixa de 1,18-1,636 eV (1051-758 nm) e 4,116-4,744 eV (301-261 nm). Surovoi e Zaikonnikova (2014), produziram filmes de Cr-Cr₂O₃ sobre substratos de vidro e obtiveram valores de *band gap* próximos a 4,6 eV.

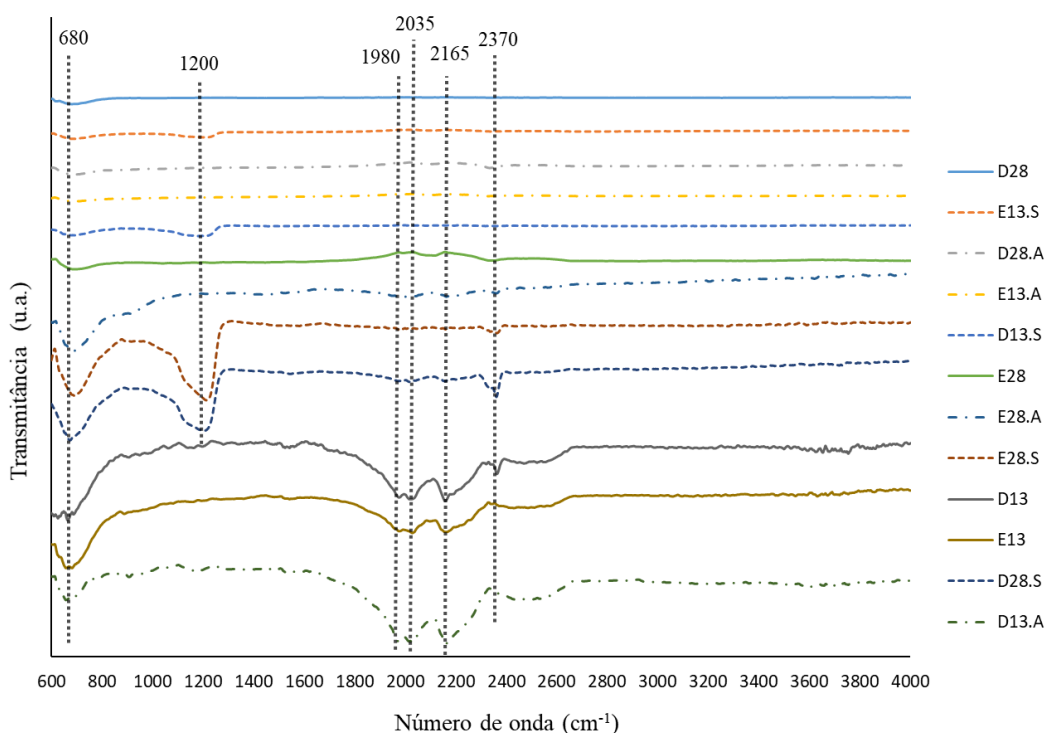
Nota-se também que os valores de *band gap* das amostras não divergiram muito, o que era esperado uma vez que todos os revestimentos apresentaram comportamento ao longo do espectro da radiação solar e níveis de absorção muito similares. Vale ressaltar também que os filmes de Cr-Cr₂O₃ foram depositados sob as mesmas condições de potência e tempo, logo, possuem a mesma espessura. No que diz respeito a adição das camadas antirreflexivas, as mesmas não devem ter atingido valores de espessura suficientes para influenciar no *band gap* do conjunto.

4.4 Espectroscopia no infravermelho médio por transformada de fourier (2ª Etapa do fluxograma experimental)

4.4.1 Identificação de espécies químicas

As amostras foram submetidas à radiação infravermelha com medições da Reflectância Total Atenuada (ATR). Os espectros de infravermelho obtidos podem ser observados na figura 30.

Figura 30 - Espectros no infravermelho em termos de transmitância dos revestimentos produzidos.



Nas curvas espectrais das amostras é possível identificar uma banda em 680 cm^{-1} que corresponde ao Cr_2O_3 (KHELIFA *et al.*, 2018; COBLENTZ SOCIETY, 2018). Essa banda é presente em todas as amostras, porém de forma mais pronunciada nas amostras E28.A, E28.S, D28.S, D13, E13 e D13.A. A intensidade de uma banda em espectros FTIR depende do número de ligações específicas presentes.

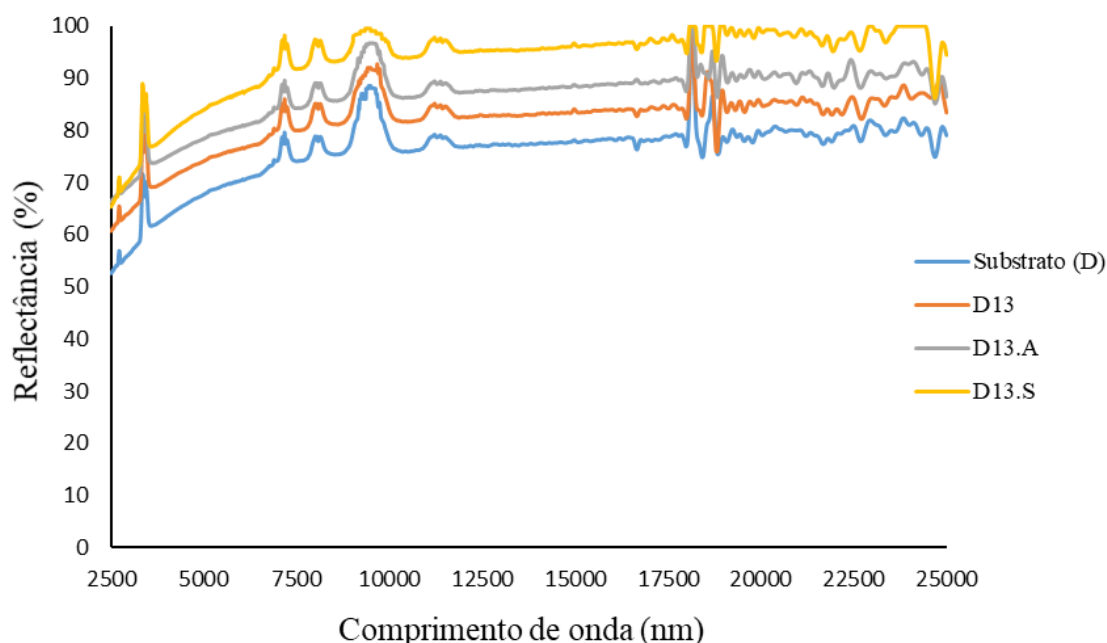
Nota-se também na figura 30 que para as amostras cuja camada antirreflexiva foi a sílica, há a presença de uma banda em torno de 1200 cm^{-1} que é atribuída a vibração de alongamento assimétrico das ligações Si-O-Si (YASEEN *et al.*, 2017; JONI *et al.*, 2018;

ASGARY *et al.*, 2021). As bandas em 1980, 2035 e 2165 cm^{-1} pertencem ao prisma de diamante que compõe o acessório do ATR (FANG *et al.*, 2018), enquanto que a banda detectada em 2370 cm^{-1} corresponde ao CO_2 presente no ar atmosférico durante a realização das análises (HOSSAIN *et al.*, 2017; OHLIN *et al.*, 2017).

4.4.2 Emissividade

Os filmes que apresentaram os maiores níveis de absortância média solar, considerando as três configurações de revestimento ($\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$), foram submetidas à análise de reflectância no espectro do infravermelho médio. A fim de se obter uma referência com relação ao desempenho desses revestimentos, o substrato puro (sem filme depositado) também foi analisado. Os espectros de reflectância dessas amostras são exibidos na figura 31.

Figura 31 - Espectro de reflectância no infravermelho médio das amostras avaliadas.



Nota-se que as curvas de reflectância das amostras apresentaram comportamentos semelhantes, tendo todos os revestimentos um comportamento mais reflexivo para a radiação infravermelha do que o substrato não-depositado. Como já era esperado, constata-se também que os revestimentos compostos por uma camada antirreflexiva tiveram uma ligeira melhoria quando comparado ao revestimento cermet.

A partir dos espectros de reflectância das amostras e das equações 3, 10, 11 e 18 foi possível calcular as emissividades hemisféricas totais e o fator de seletividade das amostras. Os valores foram calculados para 25 °C, 100 °C, 400 °C e 600 °C são exibidos na tabela 12.

Tabela 12 - Emissividades hemisféricas totais e seletividade das amostras analisadas.

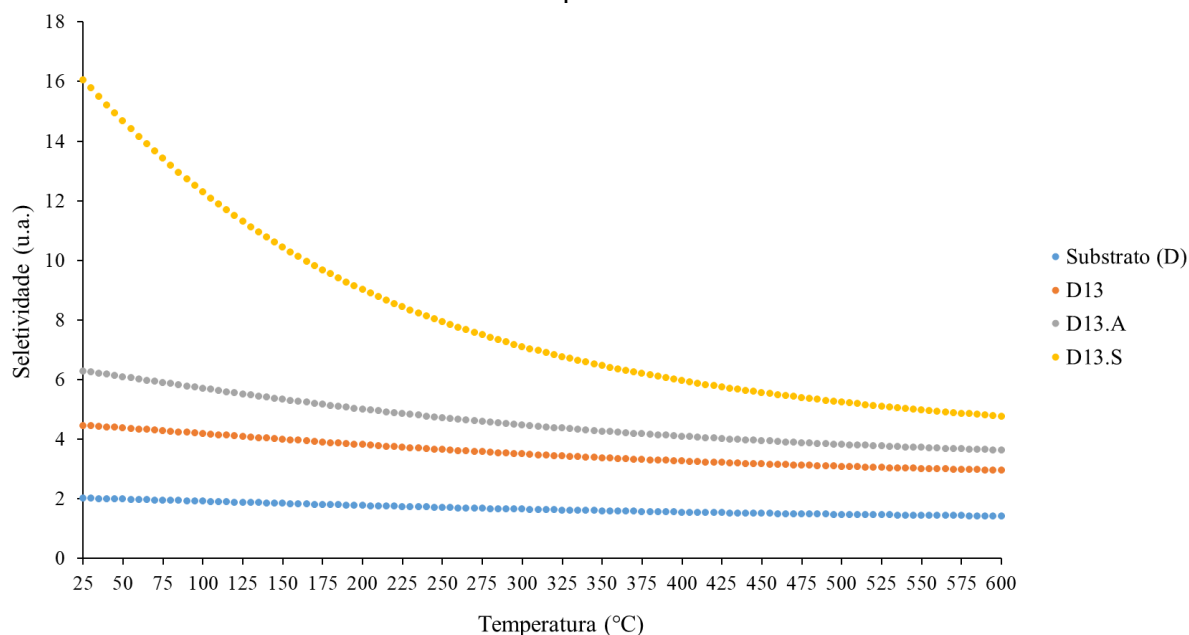
Amostra	$\bar{\alpha}$ (%)	Emissividade (%)				Seletividade ($\bar{\alpha}/\epsilon$)			
		25 °C	100 °C	400 °C	600 °C	25 °C	100 °C	400 °C	600 °C
Substrato	45,06	22,37	23,56	29,15	31,85	2,01	1,91	1,55	1,41
D13	74,31	16,67	17,76	22,79	25,19	4,46	4,18	3,26	2,95
D13.A	74,93	11,92	13,14	18,31	20,67	6,29	5,70	4,09	3,63
D13.S	74,62	4,65	6,07	12,52	15,66	16,05	12,29	5,96	4,77

Observa-se que dentre todas as amostras, o revestimento D13.S apresentou menores emissividades hemisféricas totais a 25 °C, 100 °C, 400 °C e 600 °C, enquanto que o substrato puro submetido a limpeza com banho desengordurante, os maiores níveis de emissão de radiação infravermelha. Tendo em vista que a adição das camadas antirreflexivas sobre o revestimento cermet de cromo negro é a redução da emissividade, comprova-se que esse objetivo foi alcançado. A inclusão da camada antirreflexiva de alumina e sílica sobre o filme de cromo negro proporcionou uma redução de no mínimo 4,48% e 9,53% da emissividade do revestimento para as temperaturas apresentadas, respectivamente.

Através da tabela 12 nota-se também que a amostra D13.S apresentou valores elevados de seletividade e que, embora tenha apresentado valores de absorptância solar aquém do esperado para superfícies seletivas, a emissividade até a temperatura de operação de 400 °C manteve-se adequada com relação ao que é sugerido na literatura, onde as mesmas devem apresentar valores de no máximo 15%.

A figura 32 apresenta um gráfico do comportamento da seletividade dos revestimentos conforme o aumento da temperatura.

Figura 32 – Relação entre a seletividade das amostras analisadas com o aumento de temperatura.



Uma vez que a relação entre a emissividade e a seletividade é inversamente proporcional, pode-se observar na figura 31 que o fator de seletividade das amostras diminui com o aumento de temperatura. Embora a redução tenha ocorrido para todas as amostras, o revestimento D13.S foi o que apresentou uma variação mais expressiva no seu fator de seletividade. No entanto, nota-se também que mesmo a 600 °C, ainda ostentou um valor superior ao das demais amostras.

4.5 Perfilometria Óptica (2ª Etapa do fluxograma experimental)

A fim de determinar uma correlação entre a rugosidade dos revestimentos e a absorvância dos mesmos, foi avaliada a morfologia de dois filmes fabricados sob as mesmas condições de deposição, porém em substratos tratados de forma distinta (banho desengordurante e eletropolimento). As figuras 33 e 34 ilustram as microestruturas em 3D para as amostras D28 e E28, respectivamente.

Figura 33 - Perfil de rugosidade em 3D da amostra D28.

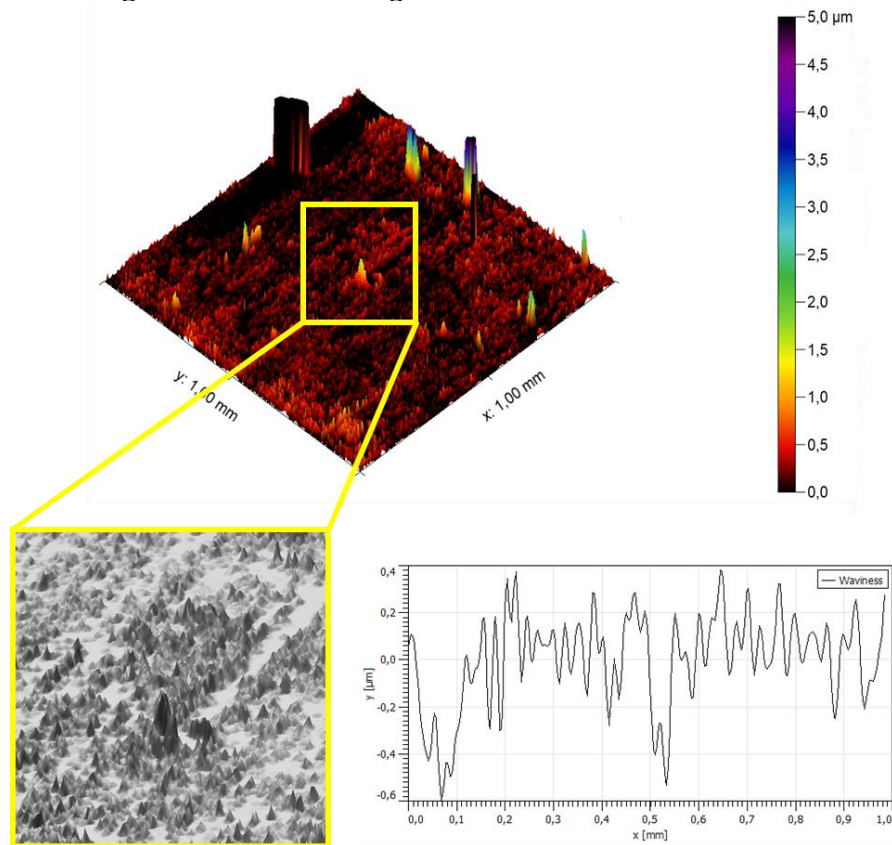
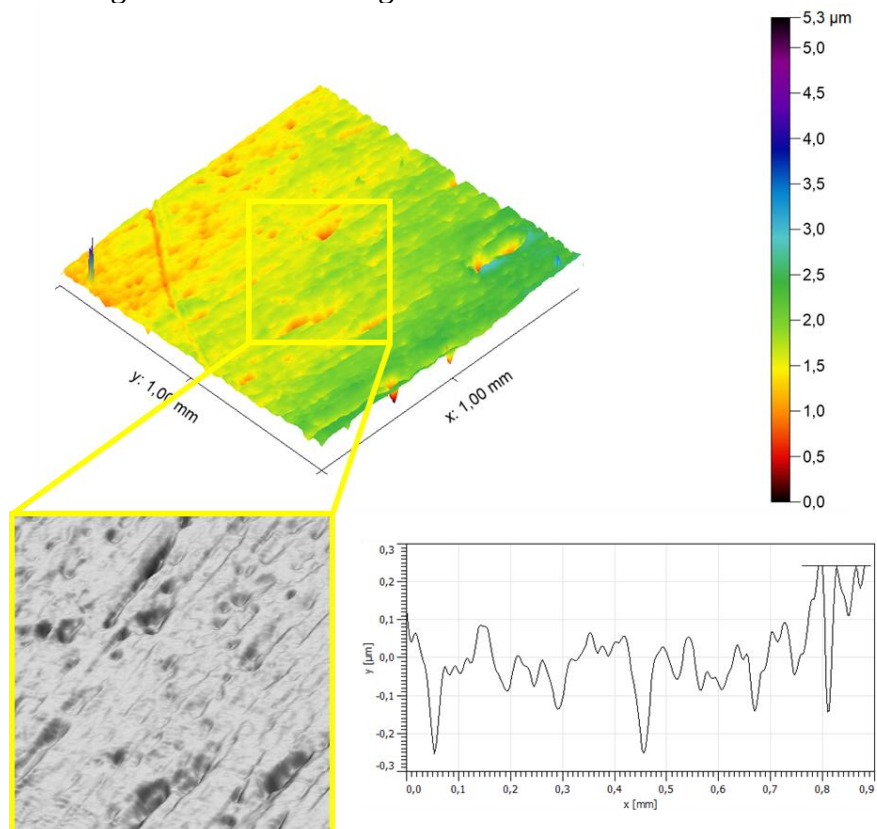


Figura 34 - Perfil de rugosidade em 3D da amostra E28.



Observa-se que o filme de cromo negro depositado sobre o substrato limpo com banho desgordurante (Figura 33) apresenta uma estrutura mais rugosa do que o depositado no substrato eletropolido (Figura 34), no qual é possível notar que possui uma topologia mais homogênea, com picos e vales menos pronunciados. Uma vez que o banho desgordurante não causa mudança na topografia do substrato e que o processo de eletropolimento tem por objetivo promover a remoção superficial de material tornando-o assim mais polido, é assegurado assumir que os filmes depositados, por serem provavelmente muito finos, acompanham o comportamento de rugosidade do substrato.

A tabela 13 sumariza os dados de rugosidade mensurados para cada amostra, como o Ra (desvio médio aritmético), o Rp (altura máxima de pico) e o Rv (profundidade máxima do vale), assim como a absorvância solar média correspondente à cada revestimento.

Tabela 13 – Valores dos parâmetros de rugosidade e absorvâncias solares das amostras analisadas.

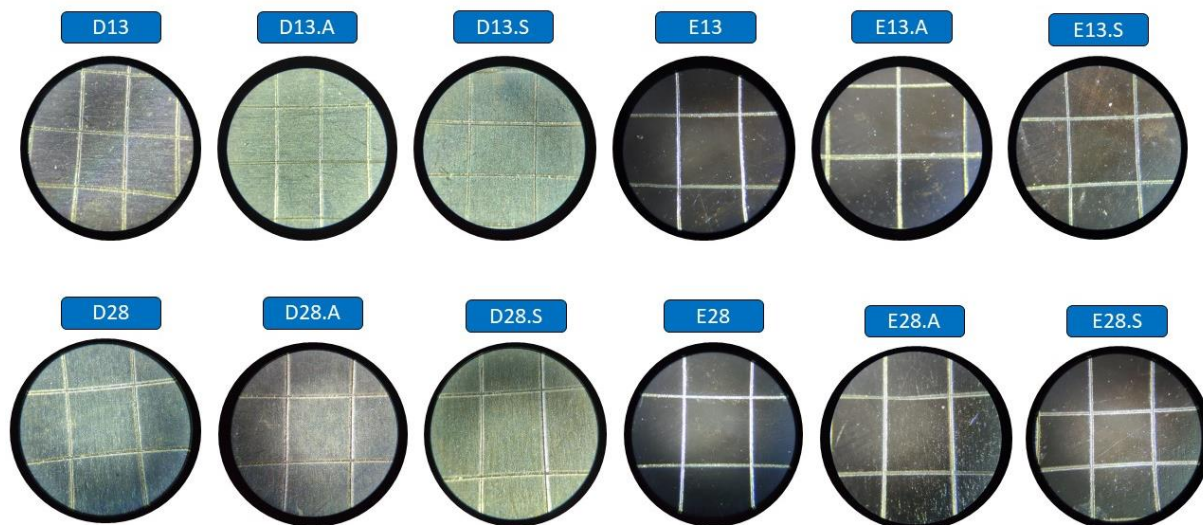
Amostra	Ra (nm)	Rp (nm)	Rv (nm)	$\bar{\alpha}$ (%)
D28	96,06	596,86	805,94	73,2
E28	14,44	73,98	75,42	70,87

A partir da tabela 13 é possível verificar que, como esperado, o revestimento depositado sobre o substrato limpo com banho desgordurante apresentou valores de rugosidade média superiores ao depositado sobre o substrato eletropolido. Dessa forma, percebe-se que a superfície mais rugosa favoreceu a absorvância do revestimento. Embora a análise tenha sido realizada para apenas duas amostras, pode-se assumir que as demais amostras mantiveram o mesmo comportamento no que diz respeito a relação absorvância-rugosidade pois todos os filmes depositados sobre o substrato eletropolido (menos rugoso) apresentaram uma absorvância solar ligeiramente menor que os seus respectivos filmes depositados no substrato cujo tratamento foi apenas a limpeza com detergente.

4.7 Adesão dos revestimentos (2ª Etapa do fluxograma experimental)

O resultado do teste de adesão de hachura cruzada padronizada pela norma ASTM D3359 (ASTM, 2017) para os revestimentos com e sem camadas antirreflexivas pode ser visto na figura 35.

Figura 35 - Adesão das amostras com e sem camadas antirreflexivas pelo teste de hachura cruzada.



Ao analisar as amostras é possível observar que os filmes apresentaram excelente adesão ao substrato, não apresentando nenhum descascamento e, por isso, obtiveram a classificação mais alta de 5B. Esse resultado indica que os filmes de cromo negro com ou sem adição de alumina e sílica estão bem aderidas aos seus respectivos substratos e é improvável que uma eventual falha desses revestimentos seja devido à adesão insuficiente.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Os filmes de cromo negro produzidos pela técnica de *magnetron sputtering* a partir do emprego do conjunto de variáveis 13 e 28 foram aqueles que apresentaram os maiores níveis de absorção solar, atingindo uma média de 71,02% e 70,87%, respectivamente. Diante disso, pode-se afirmar que os parâmetros de menor tempo (30 min) e maior potência (100 W) de deposição favoreceram a obtenção de filmes com melhores desempenhos em ambas distâncias de trabalho estudadas. Embora as absorções obtidas tenham sido inferiores ao esperado de uma superfície seletiva (acima de 85%), a deposição de filmes sob essas condições promoveu um aumento expressivo da absorção em relação ao substrato não depositado.

A análise estatística permitiu determinar a influência de parâmetros de deposição isolados e combinados na propriedade óptica de absorção dos filmes de cromo negro. A partir dela ficou notório que o parâmetro potência foi o mais significativo no que se refere a absorção dos revestimentos de cromo negro.

Em termos de substrato, os revestimentos depositados sobre o aço inoxidável apenas submetido a limpeza com banho desengordurante apresentaram absorções ligeiramente superiores aos seus correspondentes sobre o substrato eletropolido. A análise de perfilometria óptica indicou que a rugosidade mais elevada proveniente dos substratos limpos com detergente favoreceu a absorção dos revestimentos.

De modo geral, a adição da camada antirreflexiva de Al_2O_3 e SiO_2 teve baixa influência na propriedade óptica de absorvidade dos filmes de $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$. No entanto, a inclusão dessas camadas provocaram a redução da emissividade dos revestimentos, tendo a sílica proporcionado a maior redução em todas as temperaturas analisadas.

A estimativa de *band gaps* apresentou mais de um valor para a maioria das amostras, sendo estes referentes aos picos de absorção em determinados comprimentos de onda ao longo

do espectro da radiação solar. Os maiores valores de *band gap* estão associados a presença de Cr-Cr₂O₃ nos revestimentos.

A partir do teste de adesão de hachura cruzada padronizada constatou-se que todos os filmes apresentaram excelente adesão ao substrato, tendo obtido a classificação mais alta de 5B.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma vez que o presente trabalho exige grande experimentação de laboratório e houveram atribulações técnicas durante o período da pandemia, surgiram alguns aspectos que se revelaram interessantes para uma abordagem mais detalhada e que poderiam ser desenvolvidos em trabalhos futuros. Alguns desses pontos seriam:

- Empregar modelos matemáticos que possam prever o comportamento dos filmes finos, especialmente no tocante à sua absorção solar e emissividade na região do infravermelho do espectro de radiação;
- Empregar potências de deposição mais elevadas a fim de elucidar os resultados e otimizar os filmes produzidos nesta pesquisa;
- Realizar uma análise morfológica mais extensa nos filmes fabricados pela técnica de *Magnetron Sputtering* para avaliar a influência da rugosidade superficial sobre a absorptância e emissividade dos revestimentos;
- Investigar os efeitos de outros métodos de tratamento superficial do substrato sobre as propriedades ópticas dos revestimentos;
- Avaliar o comportamento óptico e morfológico dos filmes produzidos quando submetidos à diferentes temperaturas;
- Realizar um mapeamento químico da superfície dos revestimentos, tanto em termos de distribuição elementar quanto em relação aos compostos formados;
- Realizar os testes normatizados descritos na Norma Internacional ISO 22975 (ISO, 2014) para validação da vida-útil das superfícies por um período mínimo de 25 anos;
- Avaliar o desempenho das superfícies absorvedoras fabricadas em outras configurações e quantidade de camadas.

REFERÊNCIAS

- ABEGUNDE, O. O. *et al.* Overview of thin film deposition techniques. **AIMS Materials Science**, v. 6, n. 2, p. 174-199, 2019.
- ALI, K.; KHAN, S. A.; JAFRI, MZ M. Effect of double layer (SiO₂/TiO₂) anti-reflective coating on silicon solar cells. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 9, n. 12, p. 7865-7874, 2014.
- AMRI, A. *et al.* Developments in the synthesis of flat plate solar selective absorber materials via sol–gel methods: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 316-328, 2014.
- ATCHUTA, S. R.; SAKTHIVEL, S.; BARSHILIA, Harish C. Selective properties of high-temperature stable spinel absorber coatings for concentrated solar thermal application. **Solar Energy**, v. 199, p. 453-459, 2020.
- ASGARY, S. *et al.* Magnetron sputtering technique for analyzing the influence of RF sputtering power on microstructural surface morphology of aluminum thin films deposited on SiO₂/Si substrates. **Applied Physics A**, v. 127, n. 10, p. 1-7, 2021.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15252**: Produtos para a saúde — Passivação de aços inoxidáveis por eletropolimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 4287**: Especificações Geométricas de Produtos (GPS) – Rugosidade: Método do Perfil – Termos, Definições e Parâmetros de Rugosidade. Rio de Janeiro: ABNT, 2002.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D3359**. Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test. West Conshohocken, PA: ASTM, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM G173-03**. Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances. West Conshohocken, PA: ASTM, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM E490-00a**. Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables. West Conshohocken, PA: ASTM, 2019.
- BARSHILIA, H. C.; SELVAKUMAR, N.; RAJAM, K. S. Structure and optical properties of pulsed sputter deposited Cr x O y /Cr/ Cr 2 O 3 solar selective coatings. **Journal of applied physics**, v. 103, n. 2, p. 023507, 2008.
- BAUTISTA, M. C.; MORALES, A. Silica antireflective films on glass produced by the sol–gel method. **Solar energy materials and solar cells**, v. 80, n. 2, p. 217-225, 2003.
- BEERBAUM, S.; WEINREBE, G. Solar thermal power generation in India—a techno-economic analysis. **Renewable energy**, v. 21, n. 2, p. 153-174, 2000.

BELLO, M.; SHANMUGAN, S. Achievements in mid and high-temperature selective absorber coatings by physical vapor deposition (PVD) for solar thermal Application-A review. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 155510, 2020.

BERGMAN, T.; LAVINE, A. **Incropera - Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. 8. ed. Grupo GEN, 2019. 648 p. ISBN 978-8521636595.

BERMEL, P. *et al.* Selective solar absorbers. **Annual Review of Heat Transfer**, v. 15, 2012.

BOSTRÖM, T. K.; WÄCKELGÅRD, E.; WESTIN, G. Durability tests of solution-chemically derived spectrally selective absorbers. **Solar energy materials and solar cells**, v. 89, n. 2-3, p. 197-207, 2005.

BRAGA, R. P. **Energia Solar Fotovoltaica: Fundamentos e aplicações**. 2008. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

CALCA, M. V. C. *et al.* Uma perspectiva sobre o aproveitamento térmico e a conversão direta da energia solar em áreas rurais no Brasil. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 6, p. e9810615610-e9810615610, 2021.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2020. 864 p. ISBN 978-8521637288.

CAO, F. *et al.* A review of cermet-based spectrally selective solar absorbers. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 5, p. 1615-1627, 2014.

CARLIN, J. Renewable Energy in the United States. Separata de: CLEVELAND, C. J. (ed.). **Encyclopedia of Energy**. Amsterdã: Elsevier, 2004. p. 347-363. ISBN 978-0-12-176480-7.

ÇENGEL, Y. A.; GHAJAR, A. J. **Transferência de calor e massa: uma abordagem prática**. 4. ed. Tradução: Fátima A. M. Lino. São Paulo: AMGH Editora Ltda, 2012. 904 p. Título original: Heat and Mass Transfer: Fundamentals and Applications. ISBN 978-0073-39812-9.

CHAPMAN, B. **Glow discharge processes: sputtering and plasma etching**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1980. 406 p. ISBN 047107828X.

CHELVANATHAN, P. *et al.* Effects of RF magnetron sputtering deposition process parameters on the properties of molybdenum thin films. **Thin Solid Films**, v. 638, p. 213-219, 2017.

COBLENTZ SOCIETY. Chromium oxide. **NIST**, Maryland, 2018. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1308389&Units=SI&Mask=80#Refs>. Acesso em: 10 dez. 2021.

CROWELL, J. E. Chemical methods of thin film deposition: Chemical vapor deposition, atomic layer deposition, and related technologies. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 21, n. 5, p. S88-S95, 2003.

DALLANORA, A. O. **Filmes Finos de SiO₂ Nanoporosos Produzidos por Irradiação Iônica: Dependência com a Energia de Irradiação e Propriedades Refletoras**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

DAN, A. *et al.* Solar energy absorption mediated by surface plasma polaritons in spectrally selective dielectric-metal-dielectric coatings: a critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 1050-1077, 2017.

DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR SONNENENERGIE (DGS). **Planning and Installing Solar Thermal Systems: A Guide for Installers, Architects and Engineers**. 2. ed. Washington: Earthscan, 2010. 369 p. ISBN 978-1-84407-760-1.

DOBZANŚKI, L. *et al.* Silicon solar cells with Al₂O₃ antireflection coating. **Open Physics**, v. 12, n. 9, p. 666-670, 2014.

DOVERS, S.; HUSSEY, K. **Environment and Sustainability: A Policy Handbook**. 2. ed. Sydney: Federation Press, 2013. 256 p. ISBN 9781862879348.

DRIVER, P. M. An electrochemical approach to the characterisation of black chrome selective surfaces. **Solar Energy Materials**, v. 4, n. 2, p. 179-202, 1981.

DUFFIE, J. A.; BECKMAN, W. A. **Solar engineering of thermal processes**. 4. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2013. 928 p. ISBN 978-0-470-87366-3.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Balanco energético nacional 2021: ano base 2020**. Rio de Janeiro: EPE, 2021.

FANG, C. *et al.* Preparation of “natural” diamonds by HPHT annealing of synthetic diamonds. **CrystEngComm**, v. 20, n. 4, p. 505-511, 2018.

FOX, M. **Optical properties of solids**. 1. ed. Oxford University Express, 2001. 318 p. ISBN 0198506120.

FRÄSS-EHRFELD, C. **Renewable energy sources: a chance to combat climate change**. 1. ed. Alphen aan den Rijn: Kluwer Law International BV, 2009. ISBN 9789041128706.

GADELMAWLA, E. S. *et al.* Roughness parameters. **Journal of materials processing Technology**, v. 123, n. 1, p. 133-145, 2002.

GAO, X-H. *et al.* Structure, thermal stability and optical simulation of ZrB₂ based spectrally selective solar absorber coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 193, p. 178-183, 2019.

GHAZARYAN, L. *et al.* On the properties of nanoporous SiO₂ films for single layer antireflection coating. **Advanced Engineering Materials**, v. 21, n. 6, p. 1801229, 2019.

GOMES, C. A. S. **Estudo Comparativo de Superfícies Seletivas para Coletores Solares**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2001.

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

HODGE, B. K. **Alternative energy systems and applications**. 2. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2017. 461 p. ISBN 9781119109235.

HOSSAIN, M. N. *et al.* Electrochemical and FTIR spectroscopic study of CO₂ reduction at a nanostructured Cu/reduced graphene oxide thin film. **Electrochemistry Communications**, v. 82, p. 16-20, 2017.

HOLDREN, John P. Energy and sustainability. **Science**, v. 315, n. 5813, p. 737-737, 2007.

HOWELL, J. R.; MENGUC, M. P.; SIEGEL, R. **Thermal radiation heat transfer**. 5. ed. Boca Raton: CRC press, 2010. 982 p. ISBN 978-1-4398-9455.

ISRABEL, R. S.; SARAVANAN, S.; VIJAYAN, V. A review of material and coatings in solar collectors. **Materials Today: Proceedings**, v. 21, p. 497-499, 2020.

JEONG, S-H *et al.* Characterization of SiO₂ and TiO₂ films prepared using rf magnetron sputtering and their application to anti-reflection coating. **Vacuum**, v. 76, n. 4, p. 507-515, 2004.

JONI, I. M. *et al.* Characteristics of crystalline silica (SiO₂) particles prepared by simple solution method using sodium silicate (Na₂SiO₃) precursor. **Journal of Physics: Conference Series**, 2018.

JUNG, J. *et al.* Sol-gel deposited double layer TiO₂ and Al₂O₃ anti-reflection coating for silicon solar cell. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 18, n. 2, p. 1274-1278, 2018.

KALOGIROU, S. A. **Solar Energy Engineering - Processes and Systems**. 2. ed. Oxford: Elsevier, 2014. 815 p. ISBN 978-0-12-397270-5.

KHELIFA, A. B. *et al.* Growth and characterization of spectrally selective Cr₂O₃/Cr/Cr₂O₃ multilayered solar absorber by e-beam evaporation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 734, p. 204-209, 2018.

KELLY, P.J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p. 159-172, 2000.

KENNEDY, C. E. **Review of mid-to high-temperature solar selective absorber materials**. National Renewable Energy Laboratory, Golden: NREL, 2002. 58 p.

KHOZA, N. *et al.* Structural and optical properties of ZrO_x/Zr/ZrO_x/Al_xO_y multilayered coatings as selective solar absorbers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 773, p. 975-979, 2019.

KRIBUS, A. Concentrated solar power: Components and materials. **EPJ Web of Conferences**. EDP Sciences, 2017. p. 00009.

KREITH, F.; BOHN, R. M.; MANGLIK, R. M. **Principios de transferencia de calor**. 7. ed. Santa Fe: Cengage Learning, 2012. 787 p. ISBN 978-607-481-822-2.

KOZLOVSKIY, A. *et al.* Structure and corrosion properties of thin TiO₂ films obtained by magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 164, p. 224-232, 2019.

LAKATOS, L.; HEVESSY, G.; KOVÁCS, J. Advantages and disadvantages of solar energy and wind-power utilization. **World Futures**, v. 67, n. 6, p. 395-408, 2011.

LAMPERT, Carl M.; WASHBURN, Jack. Microstructure of a black chrome solar selective absorber. **Solar Energy Materials**, v. 1, n. 1-2, p. 81-92, 1979.

LIN, C-C.; HU, C-C.; LEE, T-C. Electropolishing of 304 stainless steel: Interactive effects of glycerol content, bath temperature, and current density on surface roughness and morphology. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 4, p. 448-454, 2009.

MADHUKESHWARA, N.; PRAKASH, E. S. An investigation on the performance characteristics of solar flat plate collector with different selective surface coatings. **International Journal of Energy & Environment**, v. 3, n. 1, 2012.

MAHDAVINEJAD, R. A.; SAEEDY, S. Investigation of the influential parameters of machining of AISI 304 stainless steel. **Sadhana**, v. 36, n. 6, p. 963-970, 2011.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814-6817, 2018.

MARTINS, M. **Produção de Superfícies Seletivas por Magnetron Sputtering para Aplicação em Coletores Solares**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MCDONALD, Glen E. Spectral reflectance properties of black chrome for use as a solar selective coating. **Solar Energy**, v. 17, n. 2, p. 119-122, 1975.

MEDEIROS, I. D. M. *et al.* Selective solar surface solar based on black chromium: influence of electrodeposition parameters in the absorption of surfaces. **Materials Research**, v. 22, 2019.

MERINO, M. C. G. *et al.* Combustion synthesis of ultrafine powders of Co₃O₄ for selective surfaces of solar collectors. **Procedia Materials Science**, v. 9, p. 230-238, 2015.

MIHELICIC, M. *et al.* Novel sol–gel based selective coatings: From coil absorber coating to high power coating. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 140, p. 232-248, 2015.

MOFIJUR, M. *et al.* Phase change materials (PCM) for solar energy usages and storage: an overview. **Energies**, v. 12, n. 16, p. 3167, 2019.

MOTAMEDI, M. *et al.* Single-layer, anti-reflective thin films of porous MgF₂ for solar thermal applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 52, n. 31, p. 315501, 2019.

MYRICK, M. L. *et al.* The Kubelka-Munk diffuse reflectance formula revisited. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 46, n. 2, p. 140-165, 2011.

NAPOLITANO, H. *et al.* Análise da difração dos raios X. **Revista Processos Químicos**, v. 1, n. 1, p. 35-45, 2007.

NUNES, C. *et al.* Graded selective coatings based on chromium and titanium oxynitride. **Thin Solid Films**, v. 442, n. 1-2, p. 173-178, 2003.

NUNES, R. A. X. *et al.* Selective surfaces of black chromium for use in solar absorbers. **Materials Research**, v. 21, 2017.

OHLIN, L. *et al.* Ternary adsorption of methane, water, and carbon dioxide in zeolite Na-ZSM-5 studied using in situ ATR-FTIR spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 27, p. 14703-14711, 2017.

OJE, A. M. *et al.* Influence of RF power on the stoichiometry, optical, and electrical properties of chromium oxide coatings prepared by reactive magnetron sputtering. **Materials Research Express**, v. 6, n. 6, p. 066408, 2019.

OLYMPUS. Medição da rugosidade de superfícies — Parâmetros. **Olympus**, 2021. Disponível em: [https://www.olympus-ims.com/pt/metrology/surface-roughness-measurement-portal/parameters/#!/cms\[focus\]=007](https://www.olympus-ims.com/pt/metrology/surface-roughness-measurement-portal/parameters/#!/cms[focus]=007). Acesso em: 08 set. 2021.

ORIGINLAB. Interpreting Regression Results. **OriginLab**, 2021. Disponível em: <https://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Interpret-Regression-Result#t-Value>. Acesso em: 11 out. 2021.

OWUSU, P. A.; ASUMADU-SARKODIE, S. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. **Cogent Engineering**, v. 3, n. 1, p. 1167990, 2016.

PANG, X. *et al.* Investigation of microstructure and mechanical properties of multi-layer Cr/Cr₂O₃ coatings. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 6, p. 1922-1927, 2009.

PEREIRA, E. B. *et al.* **Atlas brasileiro de energia solar**. São José dos Campos: Inpe, 2006.

PETHE, S.; TAKAHASHI, E.; KAUL, A.; DHERE, N. Effect of sputtering process parameters on film properties of molybdenum back contact. **Solar energy materials and solar cells**, v. 100, p. 1-5, 2012.

REDDY, R. R. *et al.* Optical electronegativity and refractive index of materials. **Optical materials**, v. 10, n. 2, p. 95-100, 1998.

ROCHA, C. D. **Estudo do processamento da alumina visando aplicação em geometria hemisférica**. 2011. Dissertação (Mestrado em engenharia metalúrgica e de materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

ROSA, A. V.; ORDÓÑEZ, J. C. **Fundamentals of renewable energy processes**. 4. ed. Cambridge: Academic Press, 2021. 924 p. ISBN 978-0-12-816036-7.

SEN, Z. **Solar energy fundamentals and modeling techniques**: atmosphere, environment, climate change and renewable energy. Londres: Springer, 2008. 290 p. ISBN 9781849967341.

SILVA NETO, J. F. **Desenvolvimento de Superfícies Seletivas para Coletores Solares com Deposição Multicamadas de Cr e SiO₂**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

SINGH, J. *et al.* Effect of structural and thermal disorder on the optical band gap energy of Cr₂O₃ nanoparticles. **Materials Research Express**, v. 6, n. 8, p. 085039, 2019.

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy**. 2. ed. Boca Raton: CRC press, 2011. 198 p. ISBN 978-1-4200-6930-3.

SMITH, G. B.; TEYITZ, K.; HILLERY, P. The substrate impact on the structure and thermal stability of solar selective black chrome. **Solar Energy Materials**, v. 9, n. 1, p. 21-41, 1983.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. 4. ed. AMGH Editora, 2013. 1060 p. ISBN 970-10-5638-8.

SOUSA, G. C. P. *et al.* Selective Surfaces of Ilmenite for Use in Solar Absorbers. **Materials Research**, v. 24, 2021.

STRUCKMANN, Fabio *et al.* Analysis of a flat-plate solar collector. **Heat and Mass Transport, Project Report, 2008MVK160**, 2008.

SUKHATME, S. P.; NAYAK, J. K. **Solar energy**. 4. ed. India: McGraw Hill Education, 2017. ISBN 978-93-5260-711-2.

SUROVOI, E. P.; ZAIKONNIKOVA, T. M. Kinetics of thermal transformations in nanosized chromium films. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 88, n. 1, p. 112-117, 2014.

SWANN, S. Magnetron sputtering. **Physics in technology**, v. 19, n. 2, p. 67, 1988.

TABOR, H. Selective radiation. i. wavelength discrimination. ii. wavefront discrimination. **Bull. Res. Council. Isr., Sect. C**, v. 5, n. 2, 1956.

TABOR, H. Solar collectors, selective surfaces, and heat engines. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 47, n. 8, p. 1271, 1961.

TEIXEIRA, V. *et al.* Spectrally selective composite coatings of Cr–Cr₂O₃ and Mo–Al₂O₃ for solar energy applications. **Thin solid films**, v. 392, n. 2, p. 320-326, 2001.

TIBA, C. **O recurso solar no Brasil**: dados terrestres. 2000. Tese (Doutorado em Tecnologias energéticas nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2000.

TWIDELL, J. **Renewable Energy Resources**. 4. ed. Oxforshire: Taylor & Francis Group, 2021. 774 p. ISBN 9780429452161.

UCHIKOSHI, T. *et al.* UV Protection Mechanism and Property of Functional Ceramic Particles. **表面科学**, v. 35, n. 1, p. 45-49, 2014.

VARGAS, W. E. Light scattering and absorption by non-homogeneous materials: the Kubelka-Munk model. **Óptica Pura y Aplicada**, v. 44, p. 163-183, 2011.

VILLALVA, M. G. **Energia Solar Fotovoltaica** – Conceitos e aplicações. 2. ed. São José dos Campos: Erica, 2012. 224 p. ISBN 9788536514895.

WASA, K.; KANNO, I.; KOTERA, H. **Handbook of sputter deposition technology: fundamentals and applications for functional thin films, nano-materials and MEMS**. 2. ed. Norwich: William Andrew, 2012. 644 p. ISBN 978-1-4377-3483-6.

WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. **Thin film materials technology**: sputtering of control compound materials. 1 ed. Berlin: Springer Science & Business Media, 2004. 537 p. ISBN 3-540-21118-7.

WEFERS, B. C.; BELL, G. **Oxides and hydroxides of aluminum**. Alcoa Research Laboratories Center, Technical Paper n.19, Pittsburg, USA, 1997.

WEISS, W.; ROMMEL, M. **Process heat collectors**: State of the Art within Task, v. 33, p. 771, 2008.

WELTY, J. R.; RORRER, G. L.; FOSTER, D. G. **Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer**. 6. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2013. 770 p. ISBN 978-0-470-50481-9.

XU, K. *et al.* A review of high-temperature selective absorbing coatings for solar thermal applications. **Journal of Materiomics**, v. 6, n. 1, p. 167-182, 2020.

YANG, Y. *et al.* Preparation of a novel TiN/TiN_xO_y/SiO₂ composite ceramic films on aluminum substrate as a solar selective absorber by magnetron sputtering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 815, p. 152209, 2020.

YASEEN, M. *et al.* Photocatalytic studies of tio₂/sio₂ nanocomposite xerogels. **Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques**, V. 8, n. 1, 1000348, 2017.

YIN, Y. *et al.* Direct current reactive sputtering Cr–Cr₂O₃ cermet solar selective surfaces for solar hot water applications. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 5, p. 1601-1606, 2009.

ZAJAC, G.; SMITH, G. B.; IGNATIEV, A. Refinement of solar absorbing black chrome microstructure and its relationship to optical degradation mechanisms. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 10, p. 5544-5554, 1980.

ZHANG, K. *et al.* A review on thermal stability and high temperature induced ageing mechanisms of solar absorber coatings. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 1282-1299, 2017.

ZHANG, Q-C. Recent progress in high-temperature solar selective coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 62, n. 1-2, p. 63-74, 2000.