



**Universidade Federal da Paraíba**  
**Centro de Energias Alternativas e Renováveis**  
**Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis Mestrado**



**MIKAELY RENALY CARLOS DA SILVA**

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE CAMADAS E VARIAÇÕES DE  
TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE  
SUPERFÍCIES ABSORVEDORAS SOLARES**

**João Pessoa-PB**

**2022**

**MIKAELY RENALY CARLOS DA SILVA**

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE CAMADAS E VARIAÇÕES DE  
TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE  
SUPERFÍCIES ABSORVEDORAS SOLARES**

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

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Kelly Cristiane Gomes**

**João Pessoa-PB**

**2022**

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

S586i Silva, Mikaely Renaly Carlos da.

Influência do tipo de camadas e variações de temperatura nas propriedades ópticas de superfícies absorvedoras solares / Mikaely Renaly Carlos da Silva.

- João Pessoa, 2022.

71 f. : il.

Orientação: Kelly Cristiane Gomes. Dissertação  
(Mestrado) - UFPB/CEAR.

UFPB/B

CDU 621.383.51(043)

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE CAMADAS E VARIAÇÕES DE  
TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE  
SUPERFÍCIES ABSORVEDORAS SOLARES**

**Por**

**MIKAELY RENALY CARLOS DA SILVA**

*Kelly Cristiane Gomes*

Kelly Cristiane Gomes, UFPB  
(Orientadora)

*José Felix da Silva Neto*

José Felix da Silva Neto, UFPB  
(Examinador Externo)

*Sandro Marden Torres*

Sandro Marden Torres, UFPB  
(Examinador Externo)

*Flávia de Medeiros Aquino*

Flávia de Medeiros Aquino,  
UFPB(Examinador Interno)

**João Pessoa-PB**

**2022**

## AGRADECIMENTOS

À Deus por estar sempre presente em minha vida, me dando força e me guiando para os melhores caminhos.

À minha orientadora, Kelly Gomes, que acreditou no meu potencial e me ajudou a realizar o sonho do mestrado, obrigada por me incentivar a seguir em busca de novos sonhos e novas conquistas, foi um grande privilégio e honra ter sido sua orientanda, ela me ensinou muito, foi muito significativo ver o seu esforço contínuo por melhorias e por novos resultados de pesquisas.

As minhas amigas de pesquisa, Gabriela Galvão e Aline Oliveira por todo apoio, incentivo e ajuda laboratorial para que essa etapa pudesse ser concluída.

Aos meus pais por toda ajuda.

Ao meu namorado Joel Araújo por todo apoio e incentivo em busca desse sonho, ajudando nos momentos difíceis e enchendo meu coração de amor e incentivo.

À minha irmã Flávia Dutra, por acreditar no meu potencial e me incentivar a ir em busca dos meus sonhos e saber que minha conquista traz muita alegria.

Aos meus amigos Hivila, Jéssica, Kaline, Clara, lally, Martina, Thereza, Pedro e Lucas, por acreditarem em mim e me apoiarem sempre, me dando força nos momentos difíceis e enchendo meu coração de esperança e amor.

Ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), ao Laboratório de Biomaterias (LABIO) e ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm) por conceder o espaço físico para desenvolvimento da pesquisa.

Meus agradecimentos aos técnicos de laboratório Ricardo, Rebeca e Laís por tornar esse estudo possível através da realização das análises necessárias.

A professora Mônica por me ajudar na realização desse sonho, pela colaboração, ensinamentos e apoio durante o curso.

À FAPESQ pelo apoio financeiro durante parte da vigência desse curso.

SILVA, M.R.C. INFLUÊNCIA DO TIPO DE CAMADA NA PRODUÇÃO DE SUPERFÍCIES SOLARES E SUAS PROPRIEDADES. João Pessoa – PB, Centro de Energias Alternativas e Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, janeiro de 2022. 73f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis. Orientadora: Kelly Cristiane Gomes.

## RESUMO

A energia solar pode ser aproveitada para geração de eletricidade, por meio dos módulos fotovoltaicos, ou aproveitada para aquecimento de água, por meio de coletores solares. Contudo, a eficiência térmica do coletor solar depende da cobertura seletiva que recobre a placa absorvedora do coletor. Esses revestimentos são chamados de superfícies seletivas, e são materiais que tem como foco apresentar alta capacidade de absorção da radiação solar e baixa emissividade no infravermelho. Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência dos tipos de materiais utilizados na produção de superfícies solares absorvedoras (SSA) e sua influência nas propriedades ópticas e morfológicas. Para tanto foram produzidos, pela técnica de *Sputtering*, SSA a base de cromo com e sem camada antirreflexiva, em quatro diferentes configurações, depositadas em substrato de aço inoxidável AISI 304, tratado com eletropolimento. As SSA foram caracterizadas, óptica e microestruturalmente via Espectroscopia UV-Vis e FTIR, Perfilometria e Difração de Raios-X. A adição de uma camada antirreflexiva de óxido de cromo ou de sílica, obteve resultados satisfatórios, aumentando respectivamente a absorvidade em 2,34% e 1,66%. O melhor filme produzido foi a base de cromo com uma camada antirreflexiva de óxido de cromo com tratamento térmico de 100 °C, obtendo uma absorvância de 99,13%, com rugosidade média de 0,01 µm, entretanto a difração de Raios X (DRX) exibiu apenas picos característicos da fase (austenita Fe-γ), correspondentes à fase presente no substrato de aço. Os resultados obtidos na Perfilometria Óptica indicam que o tratamento térmico não proporcionou mudanças elevadas na superfície da amostra, visto que os filmes possuem absorvâncias médias elevadas acima de 97%, no entanto a absorvância das amostras aumenta de acordo com a diminuição da rugosidade para a maioria dos tratamentos, exceto para C1, que obteve alta rugosidade e alta absorvância.

**Palavras-chave:** Superfície Absorvedora a Base de Cromo; Tratamento Superficial, Tratamento Térmico, *Sputtering*.

SILVA, M.R.C. **Influence of the type of layers on the optical properties of solar absorbent surfaces.** 73f. João Pessoa - PB, Center for Alternative and Renewable Energies, Federal University of Paraíba, 2021. Dissertation. Graduate Program in Renewable Energy. Advisor: Kelly Cristiane Gomes.

### ABSTRACT

Solar energy can be used to generate electricity, through photovoltaic modules, or used to heat water, through solar collectors. However, the thermal efficiency of the solar collector depends on the selective coverage that covers the collector's absorber plate. These coatings are called selective surfaces and are materials that focus on having a high absorption capacity for solar radiation and low emissivity in the infrared. This work aims to evaluate the influence of the types of materials used in the production of solar absorbing surfaces (SSA) and their influence on the optical and morphological properties. For this purpose, chromium based SSA with and without anti-reflective layer will be produced by the Sputtering technique, in four different configurations, deposited on a stainless-steel substrate AISI 304 treated with electropolishing. The SSA will be characterized, optically and microstructurally via UV-Vis and FTIR Spectroscopy, Profiling and X-Ray Diffraction. The addition of an anti-reflective layer of chromium oxide or silica obtained satisfactory results, increasing the absorptivity by 2.34% and 1.66%, respectively. The best film produced was chromium-based with an anti-reflective layer of chromium oxide with heat treatment of 100 °C, obtaining an absorbance of 99.13%, with a roughness of 0.01  $\mu\text{m}$ , however, X-Ray Diffraction (XRD) exhibited only characteristic peaks of the phase (Fe- $\gamma$  austenite), corresponding to the phase present in the steel substrate. The results obtained in Optical Profiling indicate that the heat treatment did not provide high changes in the surface of the sample, since the films have high average absorbances above 97%, however the absorbance of the samples increases according to the decrease in roughness for most of the treatments, except for C1, which had high roughness and high absorbance.

**Keywords:** Chrome-Based Absorber Surface; Surface Treatment, Heat Treatment, *Sputtering*.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Utilização de energias renováveis em 2020.....  | 15 |
| Figura 2: Matriz elétrica brasileira em 2020.....   | 15 |
| Figura 3: Componentes da radiação solar. ....   | 16 |
| Figura 4: Componentes da radiação solar. ....   | 17 |
| Figura 5: Espectro da radiação eletromagnética. ....  | 17 |
| Figura 6: Interação da irradiação em um material semitransparente. ....   | 20 |
| Figura 7: Componentes do coletor solar plano.....   | 22 |
| Figura 8: Concentrador de cilindro-parabólico com receptor móvel e tanque de armazenamento de energia térmica.....  | 23 |
| Figura 9: Concentrador Fresnel linear com receptor fixo e sem armazenamento de energia térmica.....   | 24 |
| Figura 10: Concentrador de antena parabólica. ....  | 24 |
| Figura 11: Concentradores com receptor de Heliostático. ....  | 25 |
| Figura 12: Superfície seletiva do tipo absorvedor intrínseco.....   | 26 |
| Figura 13: Superfície seletiva do tipo Absorvedor-refletor acoplado. ....   | 27 |
| Figura 14: Superfície seletiva do tipo Absorvedor Multicamadas Empilhadas. ....   | 28 |
| Figura 15: Revestimentos tipo compósitos metal-dielétricos (Cermet).....  | 28 |
| Figura 16: Superfície seletiva do tipo texturizada.....   | 29 |
| Figura 17: Superfície seletiva do tipo corpo negro. ....  | 29 |
| Figura 18: Processo físico do sputtering. ....  | 35 |
| Figura 19: Etapas do processo experimental. ....  | 37 |
| Figura 20: Eletropolimento dos substratos. ....   | 39 |
| Figura 21: Câmara de deposição do sputtering.....   | 40 |
| Figura 22: Sistema de controle do sputtering. ....  | 40 |
| Figura 23: Substrato com batente, sem deposição. ....   | 41 |
| Figura 24: Substrato com deposições de Cr, Cr/SiO <sub>2</sub> e Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , após a retirada do batente. ....   | 41 |
| Figura 25: Configurações de deposição. (a) Substrato com deposição de Cr (b) com multicamada de Cr e SiO <sub>2</sub> e (c) com multicamada de Cr e Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .... | 42 |
| Figura 26: Metodologia do batente para análise de espessura.....  | 46 |
| Figura 27: Espectro de absorvância dos diferentes filmes em temperatura ambiente.....   | 47 |
| Figura 28: Espectro de infravermelho em modo transmitância das amostras avaliadas. ....   | 48 |
| Figura 29: Difratogramas dos Filmes Produzidos e do Substrato. ....   | 49 |
| Figura 30: Perfil de rugosidade das amostras de perfilometria. ....   | 50 |
| Figura 31: Espectro de absorvância dos filmes de Cr com tratamento térmico. ....  | 52 |
| Figura 32: Espectro de absorvância dos filmes de Cr e SiO <sub>2</sub> com tratamento térmico. ....   | 53 |
| Figura 33: Espectro de absorvância dos filmes com camadas de Cr e Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e tratamento térmico. ....   | 54 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 34: Espectro no infravermelho dos filmes de Cr com variações de temperatura.....  | 57 |
| Figura 35: Espectro no infravermelho dos filmes de Cr/SiO <sub>2</sub> com variações de temperatura.....   | 58 |
| Figura 36: Espectro no infravermelho dos filmes de Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com variações de temperatura.....   | 59 |
| Figura 37: Difrátogramas das amostras de cromo submetidas a diferentes temperaturas (T <sub>1</sub> =25°C, T <sub>2</sub> =100°C, T <sub>3</sub> =150°C e T <sub>4</sub> =200°C).....                  | 60 |
| Figura 38: Difrátogramas das amostras de cromo/sílica submetidas a diferentes temperaturas (T <sub>1</sub> =25°C, T <sub>2</sub> =100°C, T <sub>3</sub> =150°C e T <sub>4</sub> =200°C).....           | 61 |
| Figura 39: Difrátogramas das amostras de cromo/óxido de cromo submetidas a diferentes temperaturas (T <sub>1</sub> =25°C, T <sub>2</sub> =100°C, T <sub>3</sub> =150°C e T <sub>4</sub> =200°C). ..... | 62 |
| Figura 40: Imagens da Perfilometria em 3D das amostras com tratamento térmico de 100°C.....  | 64 |
| Figura 41: Imagens da Perfilometria em 3D das amostras com tratamento térmico de 150°C.....  | 65 |
| Figura 42: Imagens da Perfilometria em 3D das amostras com tratamento térmico de 200°C.....  | 65 |

## LISTA DE TABELA

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1: Revestimentos e substratos. ....   | 30 |
| Tabela 2: Materiais utilizados em superfícies seletivas. ....                          | 31 |
| Tabela 3: Parâmetros de deposição. ....  | 42 |
| Tabela 4: Nomenclaturas dos filmes a depender da disposição das camadas. ....          | 43 |
| Tabela 5: Média das Absortâncias. ....   | 47 |
| Tabela 6: Parâmetro Ra, Rv e Rp dos filmes depositados sobre substratos tratados. .... | 51 |
| Tabela 7: Absortância Solar Média com desvio-padrão das amostras e espessuras. ....    | 55 |
| Tabela 8: Parâmetro Ra, Rv, Rp e Sa dos filmes com tratamento térmico. ....            | 63 |

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO .....  | 12 |
| 1.1 Objetivo geral .....   | 13 |
| 1.2 Objetivos específicos .....  | 13 |
| 2. REFERENCIAL TEÓRICO .....   | 14 |
| 2.1 Panorama energético .....  | 14 |
| 2.2 Radiação solar .....   | 16 |
| 2.3 Radiação solar eletromagnética e térmica .....   | 17 |
| 2.4 Propriedades ópticas dos materiais .....   | 18 |
| 2.4.1 Emissividade .....   | 19 |
| 2.4.2 Absortividade ( $\alpha$ ), refletividade ( $\rho$ ) e transmissividade ( $\tau$ ) ..... | 19 |
| 2.5 Tecnologia solar térmica .....   | 21 |
| 2.5.1 Coletor Solar de Placa Plana .....   | 21 |
| 2.5.2 Coletores Solares Concentradores .....   | 22 |
| 2.6 Superfície seletiva .....  | 25 |
| 2.6.1 Absorvedor intrínseco.....   | 26 |
| 2.6.2 Absorvedor-refletor acoplado .....   | 26 |
| 2.6.3 Multicamadas Empilhadas.....   | 27 |
| 2.6.4 Revestimentos tipo compósitos metal-dielétricos ( <i>Cermet</i> ).....                   | 28 |
| 2.6.5 Superfícies Texturizadas .....   | 28 |
| 2.6.6 Absorvedor Tipo Corpo Negro.....   | 29 |
| 2.7 Materiais empregados em superfícies seletivas.....   | 29 |
| 2.7.1 Características do $\text{Cr}_2\text{O}_3$ e da $\text{SiO}_2$ .....                     | 32 |
| 2.8 Estabilidade térmica da superfície seletiva.....   | 32 |
| 2.9 Deposição de filmes finos via pulverização catódica ( <i>Sputtering</i> ) .....            | 34 |
| 3. METODOLOGIA.....  | 36 |
| 3.1 Materiais.....   | 37 |
| 3.2 Preparação do substrato .....  | 38 |
| 3.2.1 Tratamento com Eletropolimento .....   | 38 |
| 3.3 Sputtering.....  | 39 |
| 3.4 Caracterização das amostras.....   | 43 |
| 3.4.1 Espectrofotometria UV-Vis .....  | 43 |
| 3.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ..                    | 44 |
| 3.4.3 Perfilometria Óptica .....   | 45 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3.4.4 | Difração de Raios X .....  | 46 |
| 4.    | RESULTADOS E DISCUSSÃO.....  | 46 |
| 4.1   | Efeito na absorvância das superfícies de acordo com o tipo de camada dos revestimentos. ....       | 46 |
| 4.2   | Efeito do tipo de camada na microestrutura e na morfologia das superfícies. ....                   | 48 |
| 4.3   | Efeito da temperatura na absorvância, microestrutura e morfologia das superfícies produzidas. .... | 52 |
| 5.    | CONCLUSÃO.....   | 66 |
|       | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....   | 67 |
|       | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....   | 68 |

## 1. INTRODUÇÃO

A energia influencia na vida e em todos os aspectos relacionados a ela, tendo ligação com o desenvolvimento dos países e da civilização, além de que, é de grande importância para o ecossistema (CHEN, 2018).

Com o crescimento do poder de consumo da população e os avanços tecnológicos, é perceptível o aumento da demanda energética, como consequência, está sendo exigido um custo dispendioso do meio ambiente, uma vez que, os recursos naturais, são muitas vezes, explorados de formas inadequadas pelo homem. Isso se reflete no aquecimento global, com o desequilíbrio do balanço da radiação na superfície terrestre (HAN *et al.*, 2019).

Diante dos problemas ambientais e energéticos que a humanidade enfrenta hoje, surge o conceito de sustentabilidade. A definição de sustentabilidade mais disseminada é a da WCED (1987), na qual o desenvolvimento deve ocorrer de forma a satisfazer as necessidades da geração presente sem comprometer as das futuras. Nesse contexto, os recursos energéticos renováveis aparentam ser uma das soluções mais eficientes e eficazes, ganhando notoriedade.

A energia renovável tem como definição “energia gerada a partir de recursos naturais que podem ser naturalmente reabastecidos, por meio de recursos energéticos sustentáveis” (NOROUZI *et al.*, 2020).

O sol é a fonte primária para as energias renováveis, ele nutre diversos ciclos naturais que transformam radiação solar em fontes de energia disponíveis na Terra (NOROUZI *et al.*, 2020). Essas fontes de energia são capazes de se renovar em um curto período, possibilitando a exploração dos recursos que cada região pode oferecer, tendo energias geradas por hidrelétrica, biomassa, energia solar e a energia eólica. Sabendo disso, a energia solar é uma alternativa energética favorável, podendo ser utilizada para geração de energia elétrica e térmica.

Para o aproveitamento da energia solar, os dispositivos chamados de coletores solares convertem diretamente a radiação em energia térmica, onde essa energia é transferida para o fluido contido no coletor (AMPUÑO *et al.*, 2020).

O coletor solar permite a obtenção de energia térmica com menor prejuízo ao meio ambiente, devido utilizar uma fonte de energia limpa e renovável (HOSSIN *et al.*, 2020), no entanto, se faz necessário a busca por novas tecnologias, como por

exemplo, as superfícies seletivas que aprimoram esses coletores e aumentam sua eficiência térmica.

Para se obter essa seletividade no material é necessário que a placa absorva o máximo de radiação nos espectros ultravioleta, visível e o infravermelho próximo. Entretanto, ela também precisa ter a máxima reflectância e mínima emissividade possível na região do infravermelho (PINHO *et al.*, 2019).

De acordo com Medeiros (2018) o cromo comendo com outros revestimentos torna-se atrativo devido ser um revestimento muito aplicado na indústria solar, em grande parte porque obtém uma absorção solar entre 92% e 95%, já o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  apresenta propriedades ópticas apropriadas para o uso como superfície seletiva, além de ser termicamente estável até 450 °C para uma variedade de substratos.

A sílica é um material que tem sido explorado em diversos revestimentos antirrefletivos, em particular destaque as superfícies seletivas. Silva Neto *et al.*, (2019) utilizou a sílica em seus filmes e eles apresentaram uma elevada seletividade óptica. De acordo com RAUT *et al.*, (2011) a sílica tem a função antirreflexiva (AR) amplamente estudada, onde os filmes são quimicamente inertes e duráveis.

Sabendo disso, esse trabalho busca colaborar com o desenvolvimento de superfícies seletivas, devido sua importância para aplicação de energia solar térmica. Produzindo uma superfície seletiva com camadas de cromo, óxido de cromo e dióxido de silício, por meio da técnica de *sputtering*, utilizando o tratamento dos substratos com eletropolimento e avaliando uma série de parâmetros de deposição.

## 1.1 Objetivo geral

Avaliar a influência do Cromo (Cr), Óxido de Cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e Sílica ( $\text{SiO}_2$ ) na produção de superfícies solares e suas propriedades ópticas com tratamento térmico.

## 1.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito na absorvância das superfícies, de acordo com o tipo de camada dos revestimentos;
- Estudar o efeito do tipo de camada na microestrutura e na morfologia das superfícies;

- Analisar como a influência da temperatura afeta na absorptância, microestrutura e morfologia dos filmes.

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

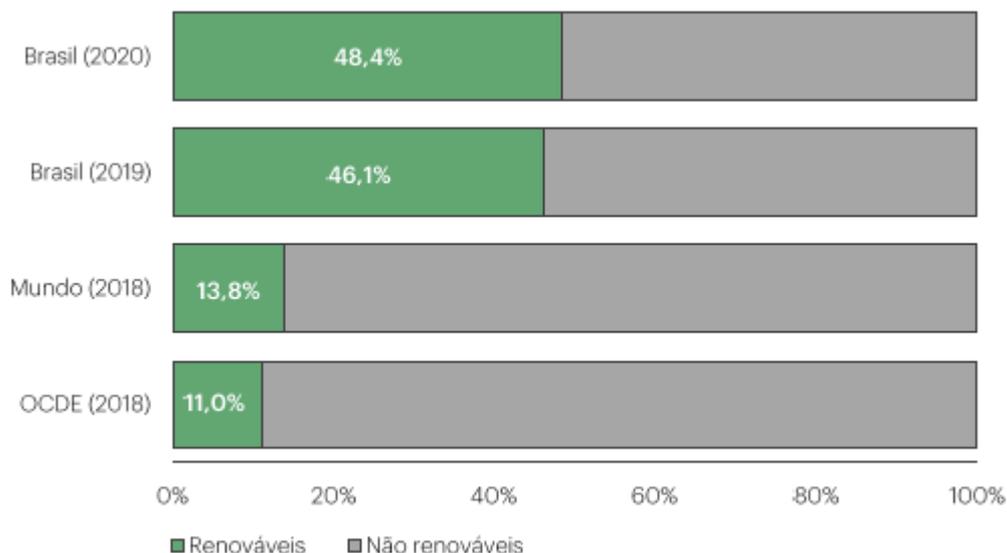
Essa seção fornece uma revisão bibliográfica necessária para o desenvolvimento da pesquisa, correlacionando os conceitos de energia solar, superfícies seletivas, além das técnicas e materiais aplicados para o desenvolvimento do trabalho.

### **2.1 Panorama energético**

Devido ao crescimento do consumo da população e o aumento do desenvolvimento tecnológico, houve uma expansão na busca por sustentabilidade, com isso o desenvolvimento também foi direcionado para novas tecnologias como por exemplo na área de energia solar seja ela para geração de eletricidade ou geração de energia térmica. As fontes de energias limpas e renováveis em nosso planeta são abundantes e poderiam suprir toda necessidade da população, prevista para o próximo século (MADSEN, 2019).

De acordo com o Ministério de Minas e Energia, e observando a Figura 1, a participação do Brasil na utilização de energias renováveis em 2020, quando comparada com o ano de 2019 obteve um crescimento de 2,3%. O acréscimo das fontes eólica e solar na geração de energia elétrica brasileira contribuíram para que a matriz energética brasileira permanecesse em um patamar renovável muito elevado quando comparado com o restante do mundo. Analisando a utilização mundial em 2018 é possível ter uma visão da proporção brasileira na utilização de energias renováveis, fator esse de fundamental importância para o ecossistema e nossas futuras gerações (BRASIL, 2021).

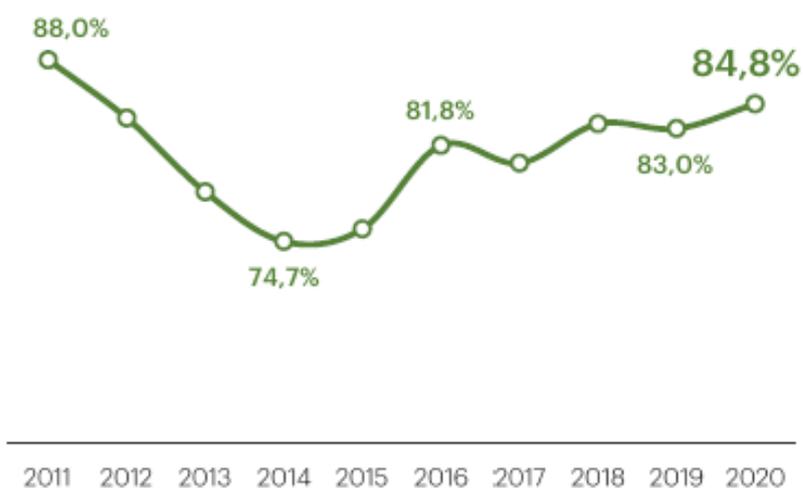
Figura 1: Utilização de energias renováveis em 2020.



Fonte: EPE (2021).

Na Figura 2 é apresentado o crescimento da participação de energia renovável na matriz elétrica nacional, onde é possível observar que o Brasil atingiu 84,8% de participação de renováveis, resultado próximo ao patamar de 10 anos atrás. Esse resultado é devido ao aumento da geração de biomassa e solar.

Figura 2: Matriz elétrica brasileira em 2020.



Fonte: EPE (2021).

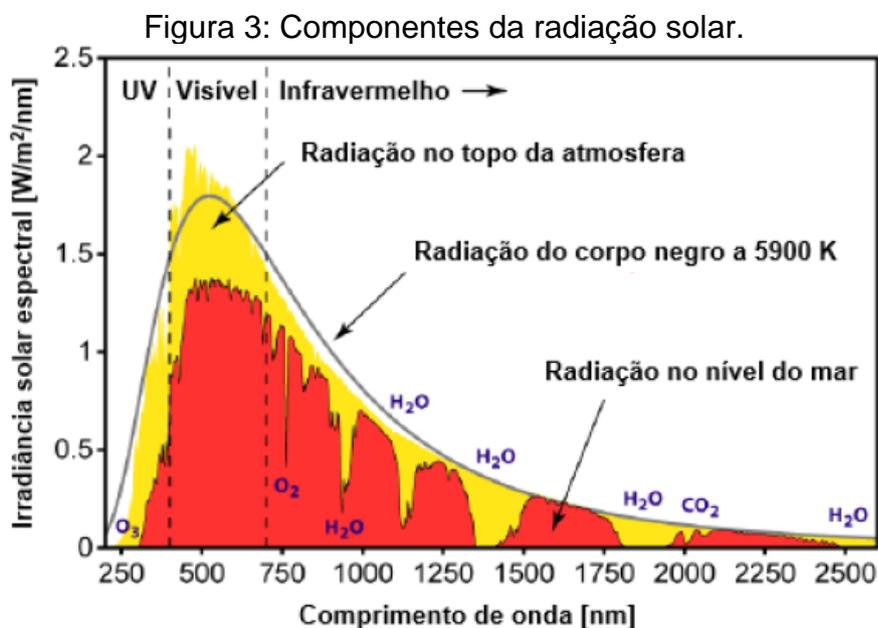
Entretanto, a localização geográfica do Brasil permite que o país tenha um elevado potencial de exploração da energia solar (BRASIL, 2021). De acordo com o Balanço Energético Nacional (2021) a energia solar obteve um crescimento de 61,5% entre os anos de 2020 e 2019, sendo destaque por ser uma das fontes de energia

com maior crescimento nacional. Dentre as fontes de energias produzidas no Brasil, a participação da energia solar é de 1,7% da matriz elétrica brasileira (BRASIL, 2021).

## 2.2 Radiação solar

O sol está a uma distância de 150 milhões de km do planeta Terra, com temperatura de aproximadamente 5800 K, emitindo radiação em todas as direções na velocidade da luz de  $2,998 \times 10^8$  m/s (ÇENGEL, 2020).

É possível observar na Figura 3, o espectro solar de radiação, onde nota-se a diferença entre a intensidade da radiação que atinge a atmosfera do planeta e aquela que chega à superfície terrestre. A radiação que é emitida pelo sol cobre uma vasta faixa de comprimentos de onda, como as ondas de rádio, infravermelho, visível, ultravioleta, raios-x e raios gama. No entanto, de acordo com Bhatia (2014), 99% dessa energia está concentrada em uma pequena banda eletromagnética correspondentes ao ultravioleta próximo, luz visível e infravermelho próximo da faixa do espectro solar. A Figura 3 mostra a distribuição de Planck para a radiação solar.



Fonte: Adaptado de Campillo *et al.* (2012).

Como pode ser observado na Figura 4, o fluxo solar que atravessa a atmosfera terrestre sofre alterações de magnitudes e direções. Essas alterações se dão devido a processos de absorção e espalhamento, onde podem ser causadas devido a interação com partículas dispersas na atmosfera, nuvens, vapor d'água,

gases, dentre outros. Logo, a radiação incidente na superfície terrestre pode ser direta e difusa, sendo a radiação direta aquela onde a parcela da radiação que não é espalhada pela atmosfera atinge a superfície terrestre, já a radiação difusa ela sofre alteração na direção antes de chegar à superfície terrestre (INCROPERA, 2019).

Figura 4: Componentes da radiação solar.

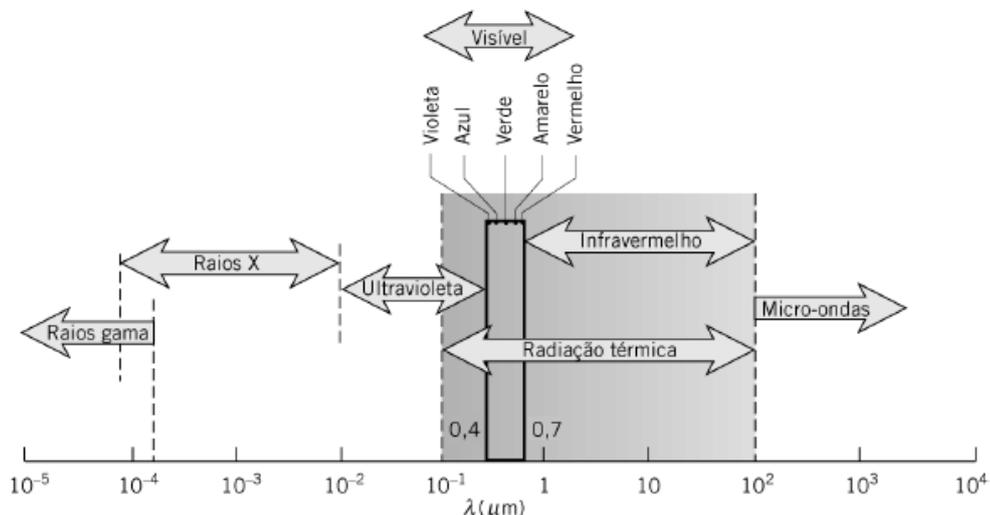


Fonte: CRESESB (2008).

### 2.3 Radiação solar térmica

Como pode ser observado na Figura 5, as ondas eletromagnéticas emitidas pelo sol possuem diversos comprimentos de onda, a radiação térmica está na faixa de comprimento de onda entre 250 a 2500 (nm).

Figura 5: Espectro da radiação eletromagnética.



Fonte: INCROPERA *et al.*, (2019).

Quanto maior a frequência maior será a energia transmitida e menor será o comprimento de onda, entretanto essas ondas se propagam no vácuo à velocidade da luz de  $C_0 = 2,9979 \times 10^8$  m/s, essa velocidade em um meio está relacionada à frequência  $f$  ( $s^{-1}$ ) e ao comprimento de onda  $\lambda$  (m), como pode ser observado na Equação 1 a seguir (GAZOLI, 2012).

$$C = f \times \lambda \quad \text{Eq. (1)}$$

A radiação solar que atinge a superfície terrestre é distribuída em diferentes comprimentos de onda, a radiação solar está situada na faixa de 250 a 2500 (nm) a qual engloba parte da região ultravioleta, toda a região visível e parte da região infravermelho próximo (ÇENGEL, 2020).

A temperatura do corpo depende da energia térmica que ele possui, quanto maior o estado de agitação dos átomos e moléculas maior será a temperatura desse corpo, onde essa energia pode aumentar ou diminuir, dependendo da quantidade de radiação que ele vai receber (GAZOLI, 2012).

Para a energia solar é de fundamental importância conhecer as características da radiação emitida pelo sol e as da superfície que a radiação será incidida. É necessário analisar as características espectrais e direcionais para quantificar a magnitude da radiação térmica, devido a radiação incidente poder vir de distintas direções e modificar a maneira que a superfície vai interagir com a radiação.

## 2.4 Propriedades ópticas dos materiais

As propriedades dos materiais são utilizadas para comparar as características das superfícies reais com as de um corpo negro, em relação ao seu poder emissivo e do seu comportamento com a radiação incidente.

Na prática poucos são os materiais que se comportam como um corpo negro, ou seja, absorvem toda energia emitida sobre ele e não refletem absolutamente nada, para caracterizar as propriedades dos materiais que não se comportam como um corpo negro é necessário conhecer as propriedades de emissividade, transmissividade, refletividade e absortividade (ÇENGEL, 2020).

### 2.4.1 Emissividade

A emissividade é uma propriedade radiante com valores entre  $0 \leq \varepsilon \leq 1$ , ela fornece uma medida da eficiência em relação a energia emitida pela superfície em relação a um corpo negro que possui emissividade igual a 1 (INCROPERA *et al.*, 2019).

A emissividade de um material a uma determinada temperatura, pode ser adquirida por meio do comprimento de onda ou por meio da emissividade hemisférica total  $\varepsilon(T)$  definida como (INCROPERA *et al.*, 2019).

$$\varepsilon(T) = \frac{E(T)}{E_b(T)} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde,

$\varepsilon(T)$  é a emissividade hemisférica total;

$E(T)$  = radiação emitida em todos os comprimentos de onda e direção de uma superfície real;

$E_b(T)$  = radiação emitida por um corpo negro.

No entanto, a emissividade também depende da natureza da superfície, o método de fabricação, rugosidade, tipo de acabamento e limpeza (INCROPERA *et al.*, 2019).

### 2.4.2 Absortividade ( $\alpha$ ), refletividade ( $\rho$ ) e transmissividade ( $\tau$ )

Levando em conta a radiação incidente sobre uma superfície  $G$ , parte dessa radiação é absorvida ( $G_{abs}$ ), refletida ( $G_{ref}$ ) e pode ser transmitida ( $G_{tr}$ ). A absortividade  $\alpha$  é a propriedade que determina a fração da radiação absorvida pela superfície, já a fração refletida é chamada de refletividade  $\rho$  e a fração transmitida é chamada de transmissividade  $\tau$ , essas propriedades são representadas respectivamente nas Equações a seguir (ÇENGEL, 2020).

$$\alpha = \frac{G_{abs}}{G} \quad \text{Eq. (3)}$$

$$\rho = \frac{G_{ref}}{G} \quad \text{Eq. (4)}$$

$$\tau = \frac{G_{tr}}{G} \quad \text{Eq. (5)}$$

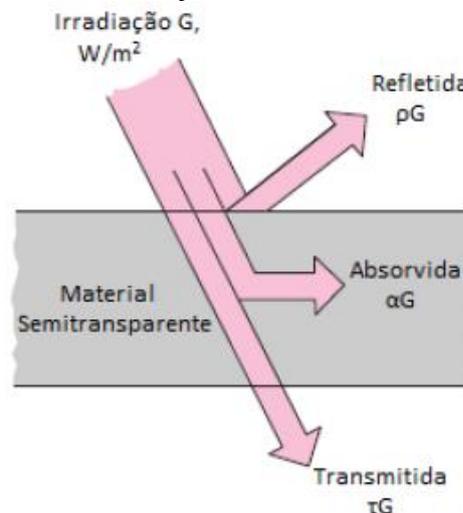
De acordo com a primeira lei da termodinâmica que define o princípio da conservação de energia, a soma da absortividade, refletividade e transmissividade deve ser igual a irradiação total na superfície. Após um balanço de energia, em um meio semitransparente o valor total desse somatório deve ser igual a 1 (ÇENGEL, 2020).

$$G = G_{ref} + G_{abs} + G_{tr} \quad \text{Eq. (6)}$$

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad \text{Eq. (7)}$$

De acordo com a Lei de Kirchoff “a emissividade hemisférica total da superfície é igual a sua absortividade hemisférica total para radiação proveniente do corpo negro com mesma temperatura”, logo é possível analisar as condições com as quais as propriedades de absorção e emissão de um corpo são iguais. O corpo negro é absorvedor perfeito com ( $\alpha = 1$ ), nele não há parcela de radiação transmitida ( $\tau = 0$ ) e refletida ( $\rho = 0$ ), no caso das superfícies opacas apenas o processo de transmissão não acontece (DUFFIE, 2020).

Figura 6: Interação da irradiação em um material semitransparente.



Fonte: ÇENGEL (2020).

## 2.5 Tecnologia solar térmica

A utilização direta da energia solar engloba processos de conversão que podem ser: conversão térmica para aquecimentos de fluidos e ambientes e a conversão elétrica através dos efeitos termoelétrico e fotovoltaico.

Existem diversas tecnologias para conversão térmica, todas iniciam-se convertendo a luz solar incidente em calor (CAO *et al.*, 2014). Em sistemas solares térmicos, a energia é capturada através dos coletores solares que coletam e concentram a radiação solar para assim transformá-la em energia térmica. Na parte interna dos coletores existem tubos por onde passa o fluido que é aquecido e depois armazenado em um reservatório. São dispositivos que permitem que por meio da sua utilização, seja possível evitar outros recursos energéticos como gás natural, carvão, petróleo e seus derivados (GAZOLI, 2012). Essa energia pode ser utilizada para aquecimento, calor de processo, geração de energia elétrica, dentre outras aplicações (BLANCO, 2017)

Os coletores solares são uma alternativa ambientalmente sustentável de adquirir energia, uma vez que não emitem gases de efeito estufa e conseqüentemente não poluem a atmosfera terrestre (KOTILAINEN *et al.*, 2014).

Os coletores solares são classificados em duas principais categorias de acordo com Tian (2013), que são: coletores concentradores e coletores não-concentradores. Um fator importante para essa classificação são as taxas de concentração. Os coletores não-concentradores possuem a mesma área de interceptação e absorção da radiação solar, onde geralmente são formados por placas planas que são fixas e necessitam ser orientadas adequadamente, enquanto os coletores concentradores possuem refletores que interceptam e redirecionam a radiação solar para uma área menor resultando numa taxa de calor maior por área de interceptação.

### 2.5.1 Coletor Solar de Placa Plana

Os coletores solares de placas planas são mecanicamente mais simples que coletores solares concentradores, eles absorvem tanto a radiação direta como a

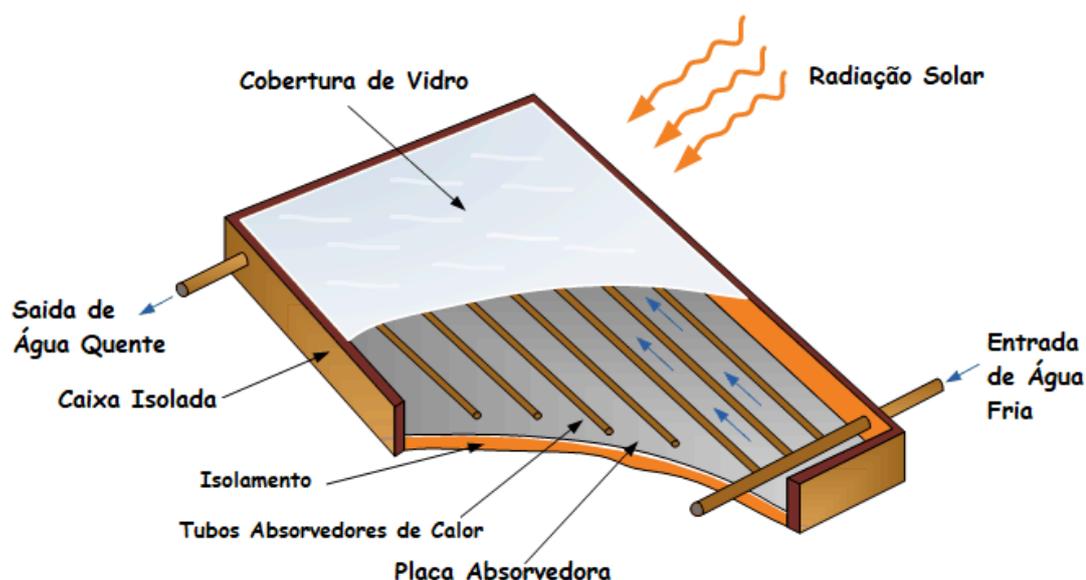
difusa, são trocadores de calor que transformam a energia solar radiante em calor (DUFFIE, 2020).

O calor é captado por coletores solares, que contém tubos por onde circula água que é aquecida e em seguida armazenada em um reservatório, processo realizado de forma simples, limpa e eficiente (GAZOLI, 2012).

Na Figura 7 é possível observar um coletor solar de placa plana. A radiação atravessa a cobertura transparente atingindo a placa absorvedora, transferindo o calor para os tubos que logo transfere para a água que flui neles, elevando assim a temperatura da água.

As principais partes do coletor de placas planas são a superfície absorvedora preta que transfere a energia radiativa solar para o fluido, o envoltório transparente que reduz as perdas convectivas e radiativas para a atmosfera e o isolamento traseiro que evita perdas condutivas (DUFFIE, 2013).

Figura 7: Componentes do coletor solar plano.



Fonte: Adaptado de King Solar Man (2021).

Os coletores planos são fáceis de instalar, e possuem baixo custo. São dispositivos projetados para aplicações que requerem temperaturas até 100 °C. As principais aplicações são: aquecimento de água para chuveiros domésticos; aquecimento de piscinas; aquecimento de ambientes; aquecimento de água para uso em caldeiras e processos industriais (DUFFIE, 2013).

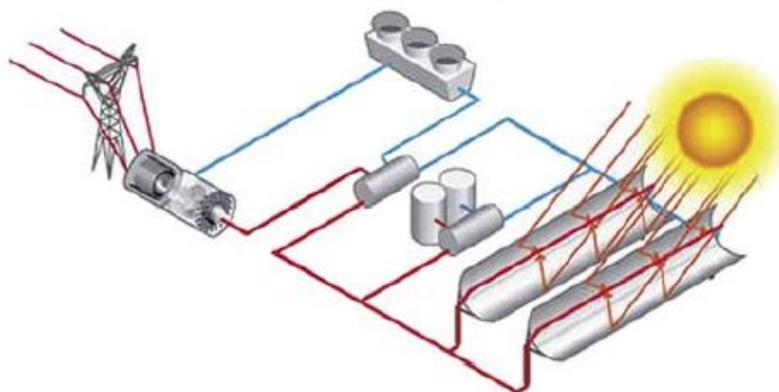
## 2.5.2 Coletores Solares Concentradores

As usinas solares térmicas aproveitam a radiação para gerar energia elétrica. Elas captam e concentram calor para aquecer um fluido e com isso transportá-lo até uma central geradora para produzir vapor e acionar uma turbina ligada a um gerador elétrico (GAZOLI, 2012).

Atualmente existem diversas tecnologias comercialmente disponíveis, as principais para transformar a radiação solar em energia térmica e concentrar em um receptor podem ser de foco linear ou focadas em pontos específicos.

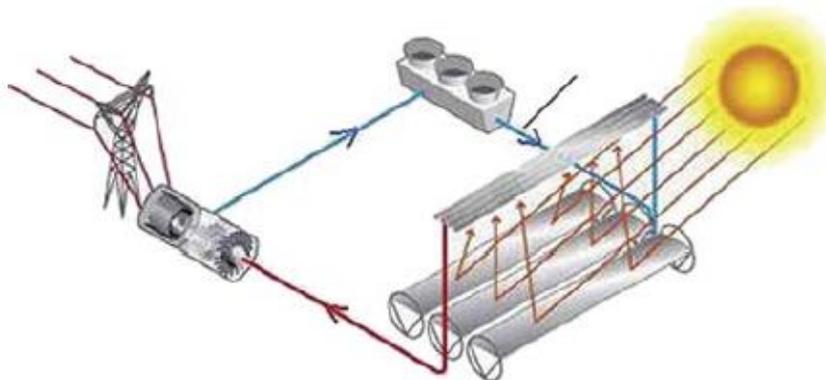
Concentradores com foco linear possuem refletores que concentram a radiação em um receptor linear, as duas tecnologias mais predominantes são as de cilindro-parabólico que são baseados em espelhos côncavos que refletem os raios solares e concentram o calor em uma tubulação que pode ser observado na Figura 8 e o de Fresnel, que é composto por várias tiras planas de espelhos ou levemente curvadas que concentram a radiação em um foco. O concentrador Fresnel é parecido com o de cilindro-parabólico por possuir refletores independentes, que podem ser observados na Figura 9 (BLANCO, 2017).

Figura 8: Concentrador de cilindro-parabólico com receptor móvel e tanque de armazenamento de energia térmica.



Fonte: BLANCO (2017).

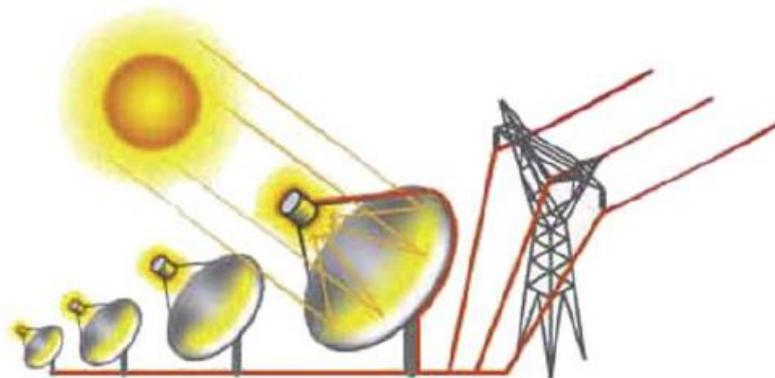
Figura 9: Concentrador Fresnel linear com receptor fixo e sem armazenamento de energia térmica.



Fonte: BLANCO (2017).

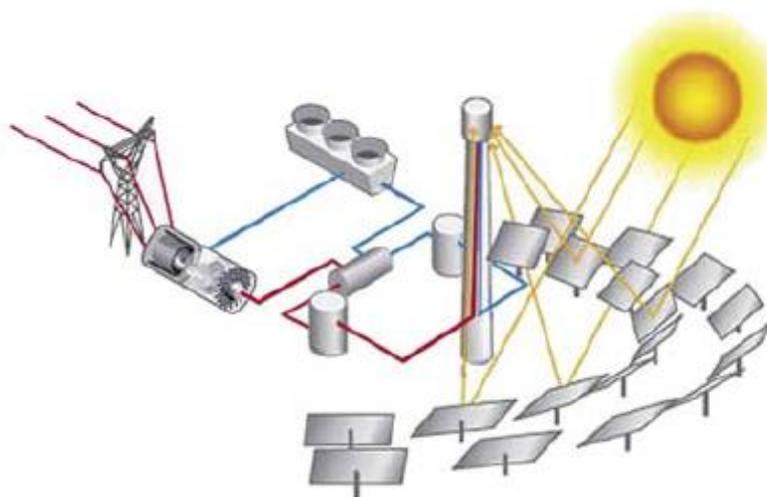
Os concentradores com focos específicos possuem refletores que concentram a radiação solar em um ponto específico, as tecnologias podem ser de antenas parabólicas de acordo com a Figura 10, que trabalham sob altas taxas de concentração, e com temperaturas superiores à  $400^{\circ}\text{C}$ , devido serem capazes de acompanhar o movimento do sol do nascer até ele se pôr, ou também as de sistemas com centrais de recepção, também chamados de torres solares ou de heliostáticos que pode ser observada na Figura 11, onde uma torre que possui um receptor central no seu topo e recebe a radiação refletida por uma série de espelhos normalmente planos e distribuídos ao longo do campo de concentração, também com temperaturas acima de  $400^{\circ}\text{C}$  (BLANCO, 2017).

Figura 10: Concentrador de antena parabólica.



Fonte: BLANCO (2017).

Figura 11: Concentradores com receptor de Heliostático.



Fonte: BLANCO (2017).

## 2.6 Superfície seletiva

Para os coletores solares é necessário obter alta absorptividade na faixa de radiação solar de  $250 \text{ nm} < \lambda < 2500 \text{ nm}$  no espectro de radiação recebido pelo sol e a não emissão de radiação pelos coletores (LOVEGROVE, 2020).

A eficiência das superfícies seletivas é determinada pelo parâmetro chamado seletividade, que descreve a razão entre os valores de absorptividade na faixa de comprimento de onda ( $\alpha$ ) e a emissividade na faixa do infravermelho ( $\varepsilon$ ) conforme a Equação 8 (MARTINS, 2010).

$$sel = \frac{\alpha}{\varepsilon} \quad \text{Eq. (8)}$$

Para ser considerado uma superfície seletiva é necessário que a superfície tenha um índice maior que 5,67 com absorptância maior que 85% e emitância abaixo de 15% (MEDEIROS *et al.*, 2019).

A emissividade é um parâmetro importante para a determinação da seletividade do material. A emissividade de um sólido é definida como sendo a razão entre a radiação emitida pelo sólido e a radiação emitida por um corpo negro à mesma temperatura, no intervalo  $0 \leq \varepsilon \leq 1$ , para um corpo negro a emissividade é igual a 1 (INCROPERA *et al.*, 2019).

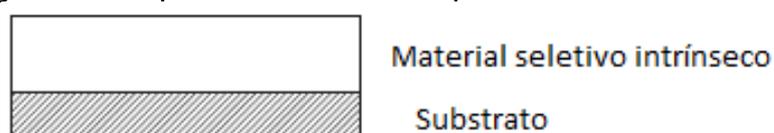
Visando obter propriedades satisfatórias para esses requisitos, diversos métodos para produção de superfície solar seletiva são desenvolvidos ao longo dos anos, variando mecanismos e combinações de mecanismos para obter a seletividade, como: *Sputtering*, Eletrodeposição, Evaporação, Sol-gel, Pirólise e Pintura. Os diferentes métodos de produção das SSA permitem que existam diversos tipos de SSA, podendo ser de: absorvedor intrínseco, absorvedor-refletor acoplados, multicamadas empilhadas, revestimentos tipo compósitos metal-dielétricos (*Cermet*), superfícies texturizadas e absorvedor tipo corpo negro.

### 2.6.1 Absorvedor intrínseco

Para uma superfície seletiva do tipo absorvedor intrínseco é utilizado um material com propriedades intrínsecas para obtenção da seletividade espectral, no entanto nenhum material exhibe naturalmente propriedades solar seletivas intrínsecas ideais, mas algumas se aproximam dessas propriedades seletivas, essas propriedades são encontradas em metais de transição e semicondutores, mas eles ainda precisam ser modificados para servirem como um instrumento absorvedor intrínseco. Alguns exemplos são o metal de transição tungstênio (W) e os semicondutores como Molibdenio (Mo), molibdênio (Mo) dopado com trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ), silício (Si) dopado com boro (B), dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), diboreto de zircônio ( $\text{ZrB}_2$ ), entre outros (LOVEGROVE, 2020).

Esses materiais são muito estáveis, mas opticamente menos eficazes do que outros tipos de absorvedores seletivos, e devido eles ainda precisarem ser modificados para servirem como um instrumento absorvedor intrínseco, suas pesquisas não são muito produtivas (KENNEDY, 2002).

Figura 12: Superfície seletiva do tipo absorvedor intrínseco.



Fonte: Adaptado de LOVEGROVE (2020).

### 2.6.2 Absorvedor-refletor acoplado

É possível observar na Figura 13 um absorvedor-refletor acoplado também chamado de Absorvedor Sobreposto de Semicondutor sobre Metal. Composto pela deposição de um revestimento com alta absortividade de radiação solar na região ultravioleta e visível sobre um substrato metálico que possui alta refletividade na região do infravermelho (LOVEGROVE, 2020).

Alguns dos semicondutores de interesse são: o silício Si (1,1 eV), germânio Ge (0,7 eV), e o sulfeto de chumbo PbS (0,4 eV). Entretanto, é necessário fazer um tratamento antirreflexo ou a aplicação de uma camada fina de semicondutor de alta porosidade, devido ao alto índice de refração desses semicondutores, que ocasionam uma refletância prejudicial (LOVEGROVE, 2020).

Figura 13: Superfície seletiva do tipo Absorvedor-refletor acoplado.



Fonte: Adaptado de LOVEGROVE (2020).

### 2.6.3 Multicamadas Empilhadas

O absorvedor multicamadas consiste na alternância de camadas dielétricas e de metal semitransparente, esse absorvedor possui alta absorção solar, baixa emissão térmica e são estáveis em temperaturas variadas ( $\geq 400$  ° C), dependendo do material utilizado (LOVEGROVE, 2020).

A radiação solar é absorvida, por meio das reflexões entre as camadas, essas reflexões penetram no absorvedor passando pela camada dieletrica na base inferior, já a camada de metal semitransparente é refletora da radiação infravermelha e reflete um pouco na região do visível também, fornecendo baixa emissão, a camada dieletrica além de reduzir a refletancia da região visível e é responsável por aumentar a absorção da radiação no espectro visível e ampliar a região de alta absorção (KENNEDY, 2002). Essa configuração está representada na Figura 14 a seguir.

Figura 14: Superfície seletiva do tipo Absorvedor Multicamadas Empilhadas.



Fonte: Adaptado de LOVEGROVE (2020).

#### 2.6.4 Revestimentos tipo compósitos metal-dielétricos (*Cermet*).

O revestimento tipo *Cermet* consiste em uma camada antirreflexo (AR) sobre uma camada positiva, sendo essa camada positiva altamente absorvente na região solar e transparente na região do infravermelho (IR), esse revestimento é depositado em um substrato metálico reflexivo. O cermet é um compósito metal-dielétrico de alta absorção, onde é composto por um material dielétrico ou cerâmico contendo partículas finas de metal (LOVEGROVE, 2020).

Esse material pode oferecer um alto grau de flexibilidade, como também uma alta seletividade, que pode ser otimizada de acordo com a escolha dos constituintes de espessura, tamanho, forma, concentração de partículas, dentre outros. A vantagem dos revestimentos tipo compósitos metal-dielétricos é a estabilidade térmica para temperaturas elevadas, quando comparado com outros tipos de revestimentos. Essa configuração está representada na Figura 15 a seguir.

Figura 15: Revestimentos tipo compósitos metal-dielétricos (*Cermet*).



Fonte: Adaptado de LOVEGROVE (2020).

Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para produção dos revestimentos do tipo compósitos metal-dielétricos (*Cermet*) como: galvanoplastia, pulverização, anodização, co-deposição, pigmentação inorgânica de alumínio anodizado.

#### 2.6.5 Superfícies Texturizadas

A técnica de texturização pode ser observada na Figura 16, ela permite uma maior absorção devido ao aprisionamento óptico da energia solar.

Quando texturizadas de forma adequada podem ser um pouco rugosas. Elas além de absorverem a radiação solar podem ser altamente refletivas. Entretanto, a emissividade pode ser ajustada modificando a microestrutura dos revestimentos com tratamentos de feixe de íons, para maiores ou menores valores (LOVEGROVE, 2020).

Figura 16: Superfície seletiva do tipo texturizada.

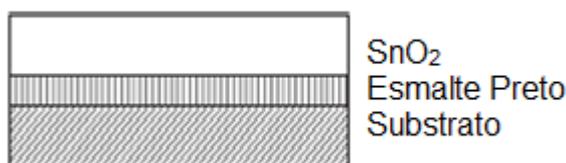


Fonte: Adaptado de LOVEGROVE (2020).

#### 2.6.6 Absorvedor Tipo Corpo Negro

Nesse revestimento a superfície de baixa emissão é a camada superior, ela transmite a radiação de forma seletiva de acordo com o comprimento de onda. Esse revestimento pode ser um semicondutor altamente dopado (por exemplo: o flúor ou antimônio dopado com  $\text{SnO}_2$ , estanho dopado com  $\text{In}_2\text{SO}_3$  e alumínio dopado com  $\text{ZnO}$ ) sobre o absorvedor com durabilidade comprovada a longo prazo (LOVEGROVE, 2020).

Figura 17: Superfície seletiva do tipo corpo negro.



Fonte: Adaptado de LOVEGROVE (2020).

### 2.7 Materiais empregados em superfícies seletivas

As pesquisas para desenvolvimento de superfícies seletivas vêm acontecendo há muitos anos, alguns dos primeiros revestimentos e substratos estão na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1: Revestimentos e substratos.

| Revestimento            | Substrato | Autor/Ano            |
|-------------------------|-----------|----------------------|
| Óxido de Cobre          | Alumínio  | Hottel e Unger, 1959 |
| Óxido de Cobre          | Cobre     | Close, 1962          |
| Níquel-Sulfeto de Zinco | Ferro     | Tabor, 1956          |
| Cromo Negro             | Aço       | Moore, 1976          |

Fonte: (DUFFIE, 2020).

Pesquisas com cromo negro vem acontecendo há muitos anos, ele é o revestimento com maior aceitação para os coletores solares e para esse revestimento, o substrato utilizado com maior frequência é o de aço ou cobre, Moore (1976) obteve uma absorvidade de 0,95 a 0,96.

Lampert (1979) descobriram com o aumento da espessura do revestimento de cromo negro, os comprimentos de onda da passagem de baixa a alta refletância para uma faixa de 1,5 a 5  $\mu\text{m}$ . Após conhecer os fenômenos de interferência é possível aperfeiçoar a absorção dos revestimentos, onde revestimentos usados com substratos com alta refletividade são semicondutores com alta absorção no espectro solar, no entanto eles também possuem alta transmitância para ondas longas, muitos desses revestimentos refletem a energia solar incidente, entretanto essa reflexão pode ser minimizada com a utilização de revestimentos antirreflexos (DUFFIE, 2020).

Pesquisa realizada por Martins (1960) mostrou que revestimentos usando três camadas de  $\text{SiO}_2\text{-Al-SiO}_2$ , obtiveram uma absorvidade maior que 0,90 e emissões de ondas longas menores que 0,10.

Coletores com superfícies seletivas produzidos por meio de pulverização foram estudados por Harding (1976), que utilizou uma atmosfera inerte de argônio para produção de revestimentos com metal e a atmosfera reativas com argônio e cerca de 2% de metano para produção de revestimento de metal e carboneto de metal, esse revestimento obteve uma baixa emissividade de 0,03 e uma absorção de aproximadamente 0,8.

A durabilidade das superfícies seletivas é de fundamental importância, devido os coletores serem projetados para produzir energia térmica por muitos anos sem necessidade de manutenção, sendo necessário que os coletores conservem as propriedades importantes em ambientes distintos como ambientes úmidos e os oxidantes sob variações de temperaturas.

Diversos fatores podem afetar a seletividade das superfícies seletivas solares, como a rugosidade superficial, morfologia e a sua composição química (KHAMLICH *et al.*, 2013). A obtenção de uma superfície com características desejáveis é consequência da combinação correta dos materiais utilizados no revestimento e o processo de deposição desses materiais.

A superfície receptora é um dos principais componentes do sistema de aproveitamento da luz solar, no entanto mesmo os sistemas de concentradores e não-concentradores possuindo conceitos diferentes de aproveitamento da energia, os materiais utilizados nesses sistemas são os mesmos, com o intuito de aperfeiçoar e obter melhor eficiência das propriedades desejáveis, como antireflexão da radiação solar, resistência aos desgastes, absorção solar (QIU *et al.*, 2019).

Diversos materiais têm sido utilizados como revestimento, tais como cromo negro, óxido de cromo, cobre negro, dentre outros. A Tabela 2 apresenta diferentes materiais utilizados como revestimento de coletores solares térmicos, seus processos de deposição, substrato e sua temperatura de trabalho.

Tabela 2: Materiais utilizados em superfícies seletivas.

| <b>Material</b>   | <b>Substrato</b>  | <b>Processo de Fabricação</b> | <b>Temp. Trabalho (°C)</b> |
|---|-------------------|-------------------------------|----------------------------|
| Cobre negro   | Cobre             | Eletrodeposição               | < 250                      |
| Cromo negro   | Ni-Cu             | Eletrodeposição               | < 350                      |
| Cr/SiO <sub>2</sub>   | Al-Cu             | Sputtering                    | 400-800                    |
| Au/TiO <sub>2</sub>   | Aço inoxidável    | Sol-gel                       | > 500                      |
| Ni-SiO <sub>2</sub>   | Alumínio ou cobre | Deposição química reativa     | 400-800                    |
| CuFeMnO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>                            | Vidro ou silício  | Sol-gel                       | Não informado              |
| Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | Cobre             | Eletrodeposição               | 350                        |
| a-C:H   | Alumínio          | Deposição física de vapor     | < 250                      |
| Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | -                 | Sputtering                    | 300-400                    |
| Cr <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cu                | Sputtering                    | 100                        |

Fonte: Adaptado de Kennedy (2002), Yin *et al.*, (2009) e Barshilia (2012).

Entre os materiais mais utilizados nas superfícies seletivas, destacam-se o cobre negro e o cromo negro. O cobre negro é formado pelo cobre sobre o substrato metálico, possui pouca resistência à umidade e temperaturas elevadas, no entanto ele

possui alta absorptividade (0,88 – 0,96). No caso do cromo negro, ele possui alta absorptividade e estabilidade térmica no ar de 350 °C (KENNEDY, 2002).

### 2.7.1 Características do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e da SiO<sub>2</sub>

O cromo negro é um *cermet* composto por uma estrutura mista de cromo metálico e óxido de cromo (Cr–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (JAFARI, 2011).

O cromo negro é um dos materiais mais utilizados como superfície seletiva solar, pois possui características desejáveis para aplicações em sistemas solares, tais como alta absorptividade e estabilidade térmica (KHAMLICH *et al.*, 2013).

A maioria dos estudos reporta que os filmes de cromo negro são compostos principalmente por uma fase metálica de cromo e óxidos de cromo na forma de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A composição dos filmes muda com a profundidade, sendo os óxidos mais presentes nas camadas mais superficiais enquanto o cromo metálico é encontrado próximo ao substrato (SWEET *et al.*, 1984).

O dióxido de silício é composto por silício e oxigênio, sendo esses os elementos mais abundantes no planeta. O SiO<sub>2</sub> é considerado o silicato mais simples, ele é encontrado no seu estado natural em diferentes formas, como a forma cristalina, com arranjos atômicos ordenados e periódicos e a forma não cristalina, com arranjos desordenados, denominados de sólidos amorfos (CALLISTER, 2016).

O SiO<sub>2</sub> amorfo, apresenta uma condutividade térmica baixa de 0,01 W/cm.K, agindo como um excelente isolante elétrico (MARIANO, 1996; DALLANORA, 2007).

De acordo com as características dos dois materiais, eles podem fornecer uma superfície seletiva de alto desempenho para o aproveitamento térmico da radiação solar.

## 2.8 Estabilidade térmica da superfície seletiva

A estabilidade térmica é um parâmetro relevante para a eficiência dos absorvedores solares, devido ser de fundamental importância que o sistema mantenha sua alta absorptância da radiação solar e baixa emitância, visto que os absorvedores estão expostos a diferentes temperaturas, variações climáticas,

poluição e nuvens que podem diminuir a incidência solar ao longo do dia (QIU *et al.*,2019).

Qiu Xiao-Li *et al.*, (2019) afirma que a estabilidade térmica e a baixa emissividade são um grande desafio para o desenvolvimento de superfícies seletivas que operam em altas temperaturas. Em seu estudo, ele desenvolveu um revestimento com TiB<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde foi depositado em um substrato de aço inoxidável, submetendo-o a diferentes temperaturas de recozimento com duração de 2 horas no vácuo, foi observado em seu estudo, que não houve variação de absorvância e emitância nas superfícies recozidas de 400°C a 700°C, no entanto a superfície recozida a 800 °C obteve uma forte mudança em sua absorção solar.

De acordo com a “ISO 22975-3:2014 *Solar energy — Collector components and materials – Part 3: Absorber surface durability*”, é possível realizar um teste normatizado para avaliação da estabilidade térmica das superfícies absorvedoras. A norma apresenta o critério de desempenho (CD), equação 9, por meio do qual é possível descobrir se uma superfície é qualificada de acordo com suas propriedades ópticas e vida útil estimada em torno de 25 anos. Para ser qualificada, o CD tem que ser menor ou igual a 0,05. Esta norma leva em consideração, além da estabilidade térmica das superfícies, a condensação sobre elas, a alta umidade e os poluentes presentes no ar (ISO, 2014).

$$CD = -\Delta\alpha + 0,25\Delta\varepsilon \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde:

$\Delta\alpha$  – variação de absorvância;

$\Delta\varepsilon$  – variação da emissividade das superfícies medida a 100°C.

Para a avaliação da estabilidade térmica conforme a ISO 22975-3:2014, as emitâncias devem ser medidas a 100°C, sendo realizado um tratamento térmico nos revestimentos sob 250 °C e duração de 200 horas, seguido das medidas de suas absorvâncias e emitâncias. O CD é calculado, e caso não haja falha na superfície, o teste continua com tratamento térmico de 300 °C por 75 horas, seguido de tratamento térmico a 45 °C por 600 horas para avaliação da resistência a umidade, e por último é realizado o tratamento térmico a 60 °C por 80 horas.

Existe uma dificuldade em utilizar os parâmetros da norma, uma vez que os valores relatados para alta temperatura são aferidos em local sob temperatura ambiente, ou seja, causando uma diferença de temperatura, corroborando para imprecisão na medição da emitância, além de que a análise demanda muitas horas, e não reflete totalmente os ambientes onde os coletores vão estar expostos.

Wang, *et al.*, (2018) produziu uma superfície solar seletiva com multicamadas de tungstênio,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ele observou que o absorvedor seletivo de multicamadas desenvolvido é termicamente estável até 400 °C e 72 horas de aquecimento ao ar, no entanto acontece degradação térmica acima de 600 °C, no entanto, foi observado o aparecimento de bolhas na superfície, onde são responsáveis pela mudança de propriedades ópticas em altas temperaturas.

Wu Ying, *et al.*, (2021) desenvolveu um revestimento em multicamadas de Cu,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cr,  $\text{SiO}_2$ , em sua pesquisa ele fez variações de temperatura de 500 °C e 600 °C, onde para essas temperaturas ele variou o tempo de aquecimento para 2, 12, 24 e 72 horas, com o objetivo de estudar a seletividade do material, ele observou uma absorptância solar de 95,4% e emitância térmica de 19,6% demonstrando boa propriedade óptica para o tratamento com temperatura de 500 °C.

## 2.9 Deposição de filmes finos via pulverização catódica (*Sputtering*)

O processo de deposição utilizada na produção de filmes absorvedores seletivos é de fundamental importância nas características da superfície produzida e em seu custo de produção final.

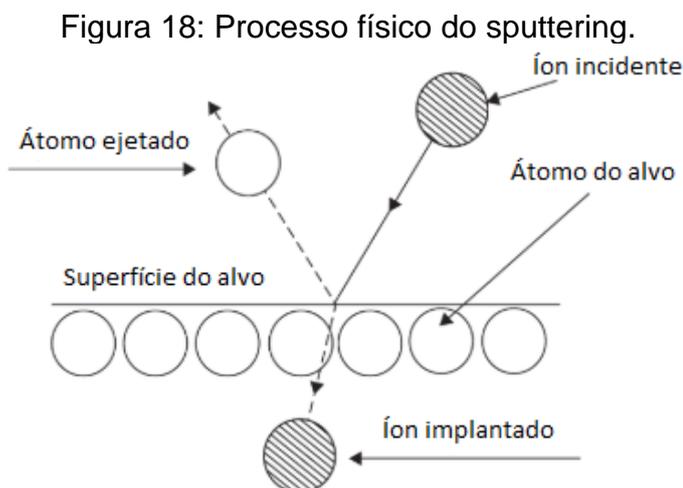
Os processos de deposição de filmes finos com a ausência de reações do meio com o substrato utilizado são divididos em deposição química a partir da fase vapor (CVD), onde os filmes são formados pela reação química de espécies na superfície do substrato, deposição a partir da fase líquida (LPD), onde a espécie é gotejada e centrifugada sobre o substrato e a deposição física a partir da fase vapor (PVD) onde as espécies do filme são retiradas fisicamente da fonte por meio da temperatura, essa deposição acontece por evaporação ou por meio do impacto de íons, condensando sobre o substrato no ambiente com baixa pressão (RAMANA *et al.*, 2012).

O método PVD tem sido bastante estudado, para obter melhores resultados e suprir a demanda das indústrias de revestimentos, a técnica de *sputtering* empregada

no desenvolvimento dessa pesquisa se encaixa na deposição física a partir da fase vapor.

A pulverização catódica acontece devido ao bombardeamento de íons na superfície de um alvo, permitindo que átomos se espalhem nessa superfície, onde a formação do filme acontece através da condensação dos átomos que foram ejetados do alvo, espalhados em todas as direções sobre outra superfície chamada de substrato (WASA *et al.*, 2012). A Figura 18 mostra o que acontece no alvo durante a pulverização catódica.

A técnica de pulverização por *sputtering* pode também utilizar alvos com composição mista, no entanto também é possível fazer uma deposição simultânea ou até mesmo sequencial, por meio da aplicação de diversos alvos, podendo gerar filmes com multicamadas ou *Cermet*.



Fonte: Adaptado de WASA *et al.*, (2012).

Fatores fundamentais para obtenção de melhores resultados dos filmes são os de composição e espessura, sendo um processo que não é tão fácil, é necessário controlar os parâmetros da pulverização, como pressão, tempo, potência, distância do alvo e do substrato (WELZ, 2018).

A técnica do *Sputtering* por rádio frequência (RF), é um processo que permite uma ampla gama de produção de revestimentos industrialmente importantes com alta qualidade em substratos sensíveis a temperatura, como polímeros e filmes, nela o cátodo é conectado à uma fonte alternada que trabalha em alta frequência alternando a polarização do alvo, ou seja, se o alvo estiver polarizado positivamente os íons negativos vão ser atraídos em sua direção, e no próximo ciclo ele é polarizado negativamente até neutralizar o alvo.

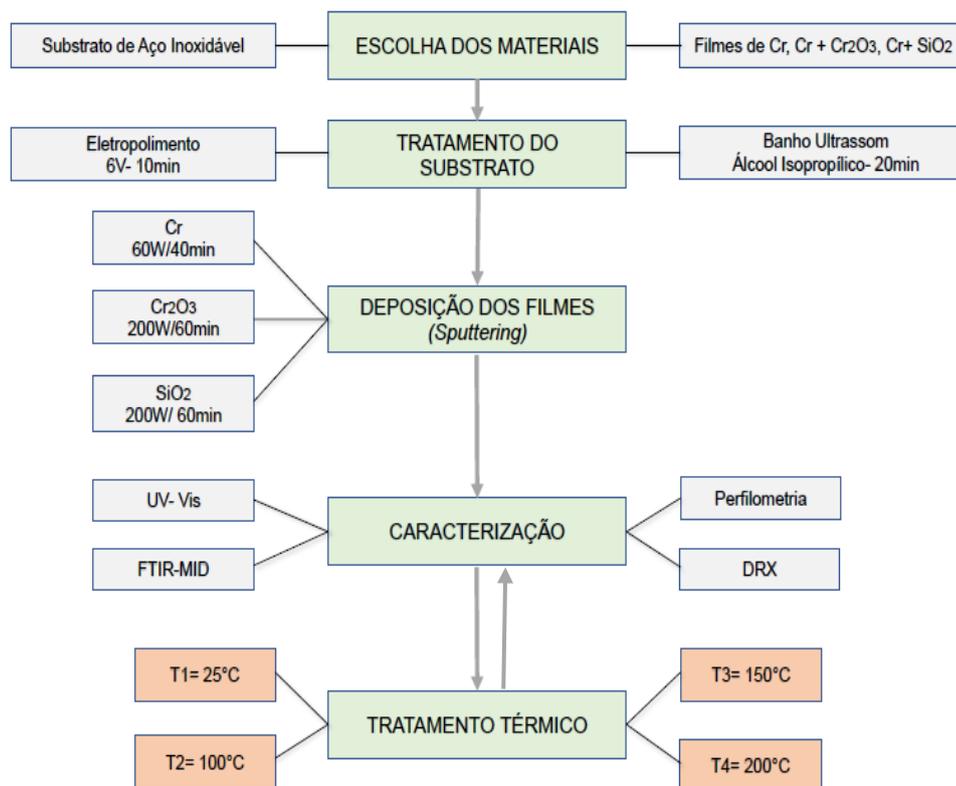
Uma técnica também utilizada por meio da pulverização catódica é a de campo magnético (do inglês, *Magnetron Sputtering*), nela é utilizado um campo magnético configurado paralelamente à superfície alvo, as partículas colidem com maior intensidade e ocasiona um aumento do bombardeio iônico do alvo (YANG *et al.*, 2021).

O Magnetron Sputtering torna o plasma denso na região alvo, transformando filmes finos com excelente resistência interfacial sob temperaturas de deposição relativamente baixas, sendo amplamente utilizado para fabricação de filmes finos resistentes, ópticos e películas finas semicondutoras, permitindo a produção de materiais com alta pureza química e baixa emissão de poluentes (YANG *et al.*, 2021). Logo por essa razão, este é o processo utilizado nessa pesquisa.

### **3. METODOLOGIA**

Para o desenvolvimento dessa pesquisa as etapas principais foram a escolha do material, os tratamentos dos substratos, a técnica e os parâmetros de deposição e além das análises para identificação das características ópticas, microestruturais e morfológicas. Logo, para avaliar o desenvolvimento de superfícies seletivas solares de cromo, óxido de cromo e dióxido de silício, foi necessário realizar o programa experimental a seguir:

Figura 19: Etapas do processo experimental.



Fonte: Autora (2022).

### 3.1 Materiais

A metodologia desse trabalho foi voltada para o desenvolvimento de filmes finos depositados por *magnetron sputtering* em multicamadas de cromo, sílica e óxido de cromo.

O cromo negro foi escolhido como a matéria-prima dos revestimentos seletivos devido à sua boa estabilidade em altas temperaturas, que permite a aplicação como revestimento de superfícies absorvedoras de sistemas concentradores de alta temperatura (GONÇALVES, 2019), sendo utilizado há mais de 20 anos em absorvedores solares de água quente (DUFFIE, 2020). É um revestimento do tipo *Cermet*, ou seja, formado por material cerâmico e metálico, apresenta uma boa absorvidade na faixa do espectro solar (NETO, 2019).

O substrato escolhido foi o aço inoxidável AISI 304, devido a sua eficiência de interação com o cromo (camada absorvedora), bem como devido a sua grande aplicação industrial (LOVEGROVE, 2020). É formado por uma estrutura cristalina

austenítica do ferro, que possui inclusões de cromo, níquel, silício e o carbono que é característico do aço. Quando combinado com o cromo negro o aço inoxidável, permite um aumento da estabilidade térmica do revestimento para temperaturas de até 450 °C (GONÇALVES *et al*, 2019).

### 3.2 Preparação do substrato

Para avaliação da eficiência térmica dos filmes absorvedores seletivos é de fundamental importância analisar a influência dos tratamentos utilizados.

Silva Neto *et al.*, (2019) em seu trabalho utilizou a técnica de *sputtering* e observou que os filmes depositados em multicamadas utilizando Cr e SiO<sub>2</sub> sobre o aço obtiveram uma refletividade baixa, sendo inferior à dos substratos de cobre, já Medeiros *et al.*, (2019) em seu trabalho utilizou o cromo negro depositado no aço e obteve uma absorção média de 94,6% e a máxima de 96%.

Os substratos de aço inoxidável AISI 304 utilizados nessa pesquisa possuem as dimensões 25 x 25 x 1 mm e receberam o tratamento de eletropolimento.

#### 3.2.1 Tratamento com Eletropolimento

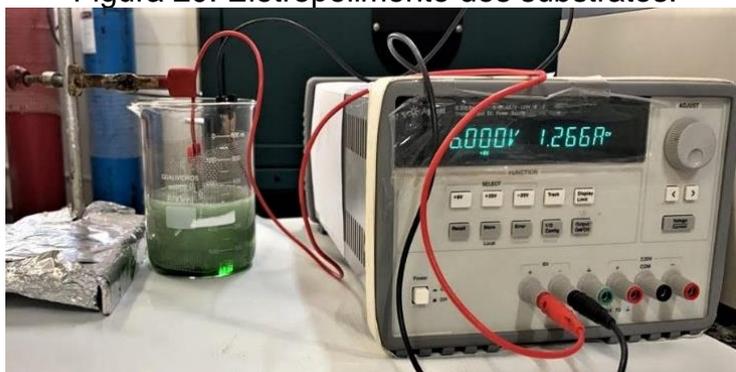
De acordo com a norma ASTM B364-06 (2011), o processo de eletropolimento gera um melhor acabamento da superfície de um metal, ele aplica uma corrente positiva em uma solução ácida, obtendo um melhor resultado no nivelamento, brilho e refletividade, diminuindo sua rugosidade.

O tratamento dos substratos de aço inoxidável foi baseado de acordo com a metodologia de Gonçalves *et al.*, (2019), onde foi preparado uma solução contendo ácido fosfórico, ácido sulfúrico e glicerol na proporção de 2:1:1 (150 ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 75 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 75 ml de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>). Uma malha de aço inoxidável AISI 304 com dimensões de 80 mm x 300 mm foi submersa na solução ácida dentro de um béquer, essa malha estava conectada ao polo negativo de uma fonte de tensão de corrente contínua, já os substratos foram imersos na solução, envoltos pela malha, e conectados ao polo positivo da fonte de tensão.

A tensão utilizada da fonte (Agilent modelo E3631A) foi de 6V para esse processo, sendo utilizado um substrato de sacrifício para obter a estabilização da

corrente, logo após, os demais substratos passaram pelo processo de eletropolimento, onde ocorreu por um período de 10 minutos cada amostra e em seguida foram retirados da solução, limpos em água destilada e secos em um papel absorvedor.

Figura 20: Eletropolimento dos substratos.



Fonte: Autora (2022).

Após esses procedimentos, os substratos foram levados ao banho ultrassônico com álcool isopropílico com duração de 20 minutos para evitar que algum vestígio da solução de eletropolimento permanecesse na superfície do substrato, logo após o banho ultrassônico as amostras foram secas em ar quente.

Após a secagem das amostras, elas foram armazenadas em sacos plásticos individuais do tipo *zip-lock* e conduzidas às etapas de deposição por Sputtering.

### 3.3 Sputtering

Para obter os revestimentos almejados, foi utilizado pastilhas de Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>, todas com alto grau de pureza e fabricadas comercialmente. A pastilha de Cr foi fornecida pela empresa Kurt J. Lesker, e possui 2" (50,8 mm) de diâmetro e 1,25" (31,75 mm) de espessura. Já as pastilhas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> foram fornecidas pela Macashew Tecnologias LTDA, as duas pastilhas possuem pureza de 99,99%, diâmetro de 2" (50,8 mm) e 0,018" (3 mm) de espessura.

O sistema *sputtering* que foi utilizado é o Orion 5, fornecido pela AJA International Inc. As Figuras 21 e 22 a seguir mostram a câmara de deposição e o sistema de controle da *Sputtering* que será utilizada nesse trabalho, essa deposição será realizada no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm) do Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) da UFPB.

Figura 21: Câmara de deposição do *sputtering*.



Fonte: Autora (2022).

Figura 22: Sistema de controle do *sputtering*.



Fonte: Autora (2022).

Como mostra a Figura 23, uma parte da amostra não foi depositada, nessa parte foi utilizado uma fita adesiva em sua extremidade, comumente chamada de batente, no intuito de posteriormente determinar a espessura dos filmes depositados, por meio de medidas topográficas na região delimitada pela parte depositada e não depositada do substrato de aço.

Figura 23: Substrato com batente, sem deposição.



Fonte: Autora (2022).

Na Figura 24 é possível observar o substrato de aço após a remoção da fita. A parte superior dos substratos de coloração mais clara nesta figura corresponde à região sem deposição, devido à utilização da técnica de “batente”, delimitados pela região de transição, já a parte inferior está depositada com Cr, Cr/SiO<sub>2</sub> e Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Figura 24: Substrato com deposições de Cr, Cr/SiO<sub>2</sub> e Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, após a retirada do batente.



Fonte: Autora (2022).

O cromo foi depositado com potência de 60 W com duração de 40 min, já os óxidos, foram depositados com potência de 200 W e duração de 60 min.

O alvo de Cr foi posicionado na câmara de vácuo para dá início ao processo de deposição, onde no início do processo a bomba de vácuo atingiu o bom

funcionamento sob pressão inicial na câmara de vácuo de  $1 \times 10^{-5}$  Torr ( $1,33 \times 10^{-3}$  Pa). Logo após, o gás (argônio) foi aberto, a pressão caiu para aproximadamente  $1 \times 10^{-2}$  Torr (1,33 Pa), com isso a fonte foi ligada para dar início a formação do plasma. A pressão foi reajustada para aproximadamente  $5 \times 10^{-3}$  Torr e iniciado a deposição, o equipamento foi alimentado com o valor da potência de trabalho de 60 W durante 40 minutos.

Para a deposição do óxido de cromo e da sílica, foram utilizadas as mesmas configurações, com exceção da potência que foi de 200 W e o tempo de deposição que foi de 60min como mencionado na Tabela 3 abaixo.

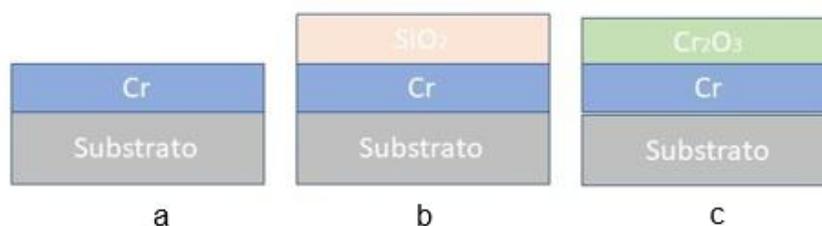
Tabela 3: Parâmetros de deposição.

| Deposição                      | Potência (W) | Tempo (min) |
|--------------------------------|--------------|-------------|
| Cr                             | 60           | 40          |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 200          | 60          |
| SiO <sub>2</sub>               | 200          | 60          |

Fonte: Autora (2022).

As deposições desses materiais (Cr, Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cr/SiO<sub>2</sub>) foram realizadas conforme as configurações ilustradas nas figuras 25 (a), 25 (b), 25 (c).

Figura 25: Configurações de deposição. (a) Substrato com deposição de Cr (b) com multicamada de Cr e SiO<sub>2</sub> e (c) com multicamada de Cr e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: Autora (2022).

Na Tabela 4 a seguir estão as nomenclaturas adotadas em função das disposições dos filmes de cromo, óxido de cromo e sílica.

Foram produzidas 12 amostras no total, sendo 4 amostras de cada condição, uma das condições é a temperatura ambiente ( $T_1 = 25^\circ\text{C}$ ) e as outras três condições são devido ao tratamento térmico com duração de 220 horas, tempo estabelecido na primeira etapa do processo para avaliação da estabilidade térmica pela ISO 22975-

3:2014, onde as variações de temperaturas para o tratamento térmico foram de ( $T_2 = 100\text{ °C}$ ,  $T_3 = 150\text{ °C}$  e  $T_4 = 200\text{ °C}$ ).

Tabela 4: Nomenclaturas dos filmes a depender da disposição das camadas.

| Nº | Amostra | Descrição                         | Temperatura |
|----|---------|-----------------------------------|-------------|
| 1  | C1      | Cr                                | 25°C        |
| 2  | C2      | Cr                                | 100°C       |
| 3  | C3      | Cr                                | 150°C       |
| 4  | C4      | Cr                                | 200°C       |
| 5  | O1      | Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 25 °C       |
| 6  | O2      | Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 100 °C      |
| 7  | O3      | Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 150 °C      |
| 8  | O4      | Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 200 °C      |
| 9  | S1      | Cr/SiO <sub>2</sub>               | 25 °C       |
| 10 | S2      | Cr/SiO <sub>2</sub>               | 100 °C      |
| 11 | S3      | Cr/SiO <sub>2</sub>               | 150 °C      |
| 12 | S4      | Cr/SiO <sub>2</sub>               | 200 °C      |
| 13 | E1      | Substrato                         | 25 °C       |
| 14 | E2      | Substrato                         | 100 °C      |
| 15 | E3      | Substrato                         | 150 °C      |
| 16 | E4      | Substrato                         | 200 °C      |

Fonte: Autora (2022).

### 3.4 Caracterização das amostras

#### 3.4.1 Espectrofotometria UV-Vis

Para avaliar a eficiência das SSA produzidas em termos de absorvidade foi utilizado um Espectrofotômetro nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, fabricado pela Shimadzu, modelo UV-2600, onde ele emite radiação na faixa de comprimento de onda entre 220 e 1400 nm, com medidas de refletância utilizando o acessório esfera de integração.

Sabendo que se trata de uma amostra opaca, e que, portanto, não transmite luz, a absorvância solar foi calculada pela Equação 10:

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

A equação 10 possibilita calcular a absorptividade quando conhecemos a refletividade. A absorção dos filmes finos é a razão entre a quantidade de radiação absorvida e a quantidade de radiação incidente sobre ele. Portanto, para a avaliação da absorção, é preciso analisar quanto da radiação é absorvida pelo sólido. De acordo com Çengel (2020), este parâmetro pode calculado a partir da Equação 11.

$$\alpha = \frac{\int_{250}^{2500} (\alpha_{\lambda}) I_{sol} d\lambda}{\int_{250}^{2500} I_{sol} d\lambda} \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde:

$\alpha_{\lambda}$  – Absortividade espectral do sólido;

$\alpha$  – Absortividade hemisférica total;

$I_{sol}$  – Distribuição espectral da irradiação solar;

Considerando que o sólido é opaco, logo não há radiação transmitida por ele, substituindo da Eq. 10 na Eq. 11, obtém-se a equação 12 a seguir:

$$\alpha = \frac{\int_{250}^{2500} (1 - \rho_{\lambda}) I_{sol} d\lambda}{\int_{250}^{2500} I_{sol} d\lambda} \quad \text{Eq. (12)}$$

Onde:

$\rho_{\lambda}$  – Refletividade espectral do sólido;

### 3.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) tem alta resolução e sensibilidade, ela determina a vibração dos átomos quando submetidos à radiação, a partir dela é determinada a quantidade de radiação absorvida em função da energia correspondente, logo foi realizada na faixa espectral de 4000 cm<sup>-1</sup> a 600 cm<sup>-1</sup>

em modo transmitância com o objetivo de detectar as frequências vibracionais das moléculas presentes nos filmes.

Essas análises foram realizadas por meio do equipamento espectrofotômetro IR-Tracer-100, Shimadzu, com acessório de reflectância total atenuada (ATR), no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm) do Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) da UFPB.

### 3.4.3 Perfilometria Óptica

A perfilometria óptica torna possível o conhecimento da rugosidade superficial e da espessura da superfície produzida.

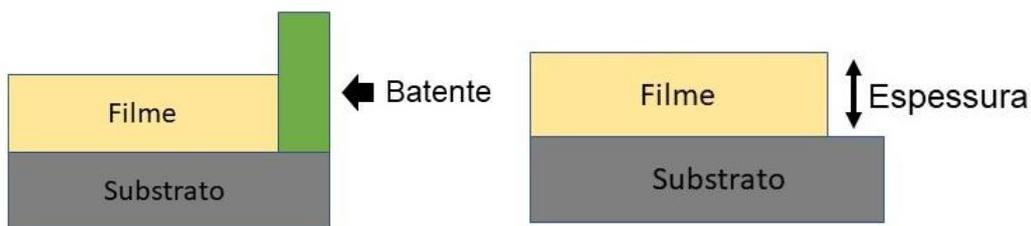
As análises foram realizadas pelo aparelho de perfilometria óptica sem contato CCI MP, fabricado pela Taylor Hobson, conectado a uma unidade computadorizada contendo o software Talysurf CCI (Taylor Hobson, Inglaterra). Essa análise foi realizada no Laboratório Integrado de Biomateriais (LABIO) do Centro de Ciências da Saúde (CCS) da UFPB.

As rugosidades superficiais das amostras foram avaliadas utilizando os parâmetros  $S_a$  presente na Norma Internacional *ISO 25178-2:2012* e parâmetro  $R_a$ , que é um dos principais parâmetros empregados na quantificação de rugosidade, de acordo com a norma ABNT *ISO 4287 (2002)*, nessa norma também avaliamos os parâmetros  $R_p$  e  $R_v$ , que correspondem à maior altura de pico e maior profundidade de vale.

Foram realizadas três leituras em diferentes pontos de uma mesma amostra para a determinação de uma rugosidade média mais precisa em toda a amostra.

Para a espessura foi utilizado a metodologia de “batente”, que fixa uma fita no substrato antes da deposição, fazendo com que nessa área não haja deposição. Após a deposição, a fita foi retirada e em seguida os filmes foram submetidos a análise de perfilometria para avaliar a diferença de altura entre o substrato com e sem deposição.

Figura 26: Metodologia do batente para análise de espessura.



Fonte: Autora (2022).

#### 3.4.4 Difração de Raios X

O uso da difração de raios X para o estudo da caracterização dos minerais e estudo dos cristais trata-se de um grande avanço no campo da cristalografia. Essa técnica encontra aplicações em diversos campos do conhecimento (CULLITY, 1978).

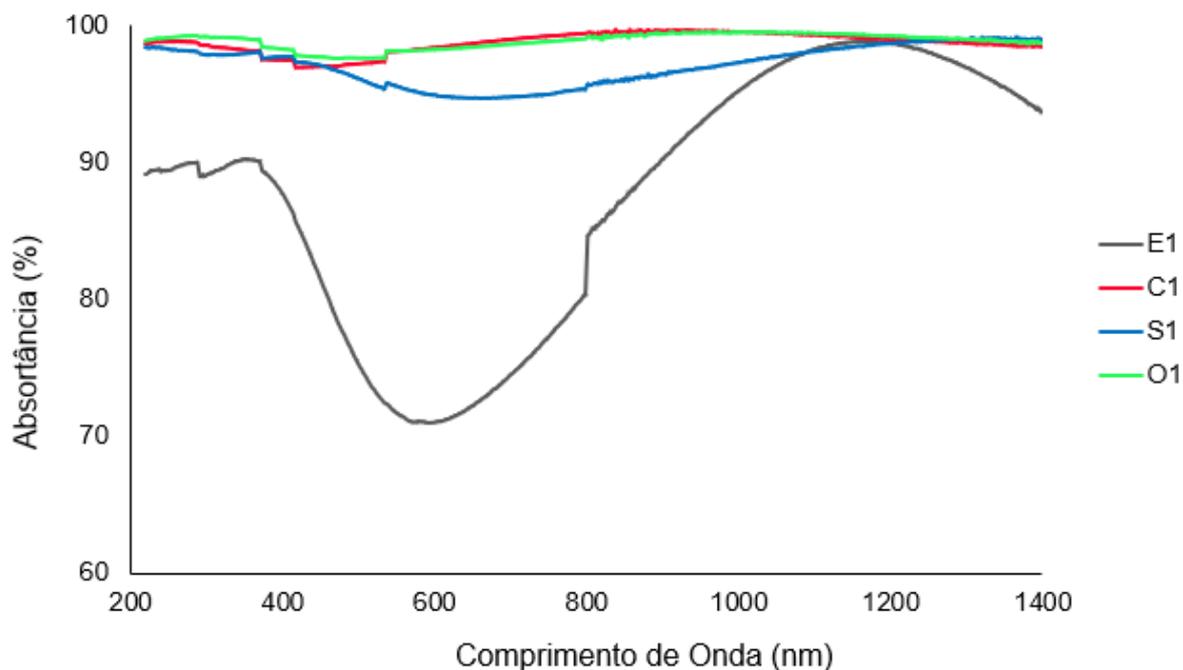
O difratômetro que foi utilizado é do modelo XRD-6000, fabricado pela Shimadzu, operando com radiação  $K\alpha$  do cobre, 40 kV e 30 mA com varredura entre  $10^\circ$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ), fenda de 0,3mm e velocidade de  $1,2^\circ/\text{min.}$ , localizado no Laboratório de Materiais e Combustíveis – LACOM, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba. Os tratamentos dos dados obtidos foram feitos nos softwares X'pert HighScores Plus 3.0.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Efeito na absorvância das superfícies de acordo com o tipo de camada dos revestimentos.

Os filmes absorvedores produzidos foram submetidos à radiação com comprimentos de onda na faixa do espectro de 220 a 1400 nm, determinando a reflectância espectral dos mesmos. A conversão dos resultados de reflectância para absorvância, aconteceu por meio da Equação 10, permitindo a obtenção das curvas apresentadas a seguir.

Figura 27: Espectro de absorvância dos diferentes filmes em temperatura ambiente.



É possível observar na figura 27 que as amostras apresentaram absorvâncias espectrais variando entre 97% e 99%, com exceção da amostra E1 do substrato sem deposição que apresentou 87%, nota-se que as amostras C1 e O1 apresentam homogeneidade de absorção ao longo de todo o espectro e que S1 apresenta variação de absorção quando comparada com as outras amostras.

A partir dos dados mostrados na figura 28, foram calculadas as médias de absorvância, as quais estão expostas na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5: Média das Absorvâncias.

| <b>Amostra</b> | <b>Configuração</b>               | <b><math>\bar{\alpha}_s</math> (%)</b> | <b>Desvio Padrão (%)</b> |
|----------------|-----------------------------------|--|--------------------------|
| E1             | Substrato                         | 87,61392                               | 9,47                     |
| C1             | Cr                                | 98,8152                                | 0,75                     |
| S1             | Cr/SiO <sub>2</sub>               | 97,3995                                | 1,45                     |
| O1             | Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 99,0142                                | 0,55                     |

Por meio da análise desses dados, nota-se que o filme que obteve maior nível de absorvância foi o O1 seguido do C1, eles também obtiveram os menores desvios padrões que foram respectivamente de 0,55% e 0,75%, já o substrato de aço com tratamento de eletropolimento obteve o maior desvio padrão de 9,47%.

Analisando as amostras de acordo com seu desempenho em função da configuração utilizada, seja ela com apenas uma camada ou com adição da camada antirreflexiva, nota-se que não houve muita diferença nas médias das absorvidades.

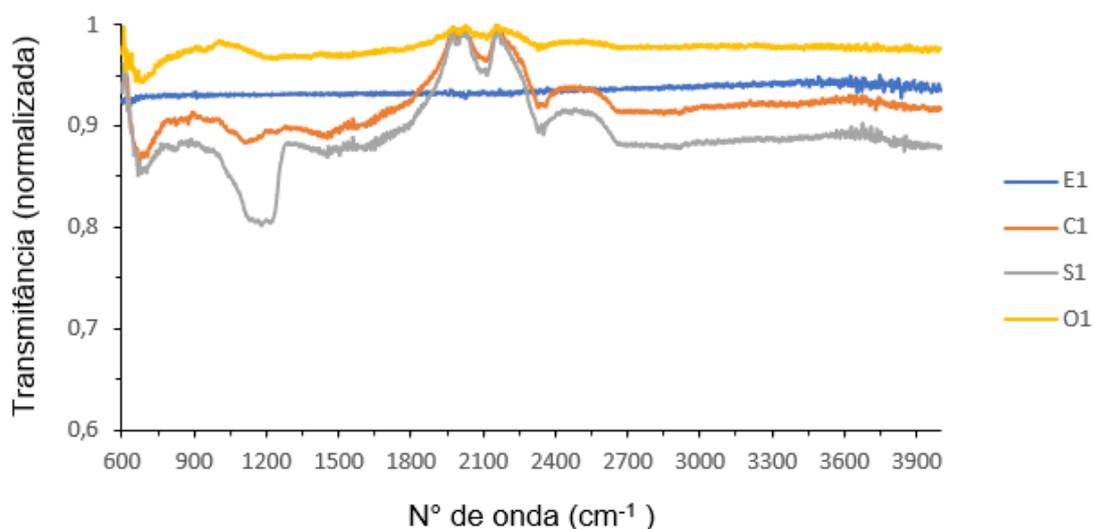
É possível observar que em todas as amostras as absorvâncias são superiores a 97%.

## 4.2 Efeito do tipo de camada na microestrutura e na morfologia das superfícies.

### 4.2.1 Espectroscopia de Infravermelho

Os filmes foram submetidos à radiação infravermelha com medições da reflectância total atenuada (ATR), no modo transmitância, com intervalo de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com o intuito de detectar as frequências vibracionais das moléculas presentes nos filmes. Na Figura 28 é apresentado os espectros de ATR dos revestimentos produzidos em temperatura ambiente.

Figura 28: Espectro de infravermelho em modo transmitância das amostras avaliadas.



Em todos os espectros analisados foi possível observar uma banda entre 600 e 750  $\text{cm}^{-1}$ , que indica o cromo na fase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (PALERMO *et al.*, 2019), com exceção do E1.

Sabendo que os filmes produzidos são compostos por Cr foi possível constatar uma banda em  $955\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes à ligação Cr=O (KHELIFA *et al.*, 2017).

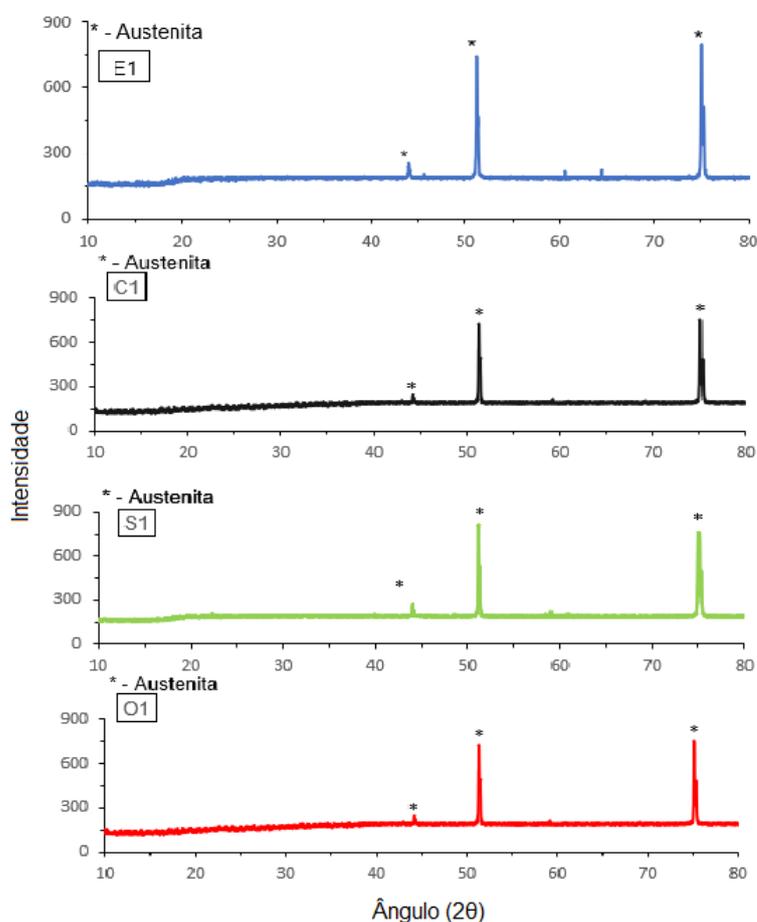
No filme S1 a banda observada em  $1100\text{ cm}^{-1}$  é correspondentes à ligações do tipo Si-O, onde ela é referente ao modo de alongamento assimétrico correspondente a ligações do tipo Si-O, é uma banda comum em todos os filmes analisados com a camada de  $\text{SiO}_2$  (SULEJMANOVIC, 2018).

As bandas em  $1950$  e  $2050\text{ cm}^{-1}$  são características do cristal de diamante que constitui o ATR (FANG *et al.*, 2013).

#### 4.2.2 Difração de Raios-X

Os resultados das análises de difração de raios X (DRX) em temperatura ambiente são mostrados na Figura 29.

Figura 29: Difratogramas dos Filmes Produzidos e do Substrato.



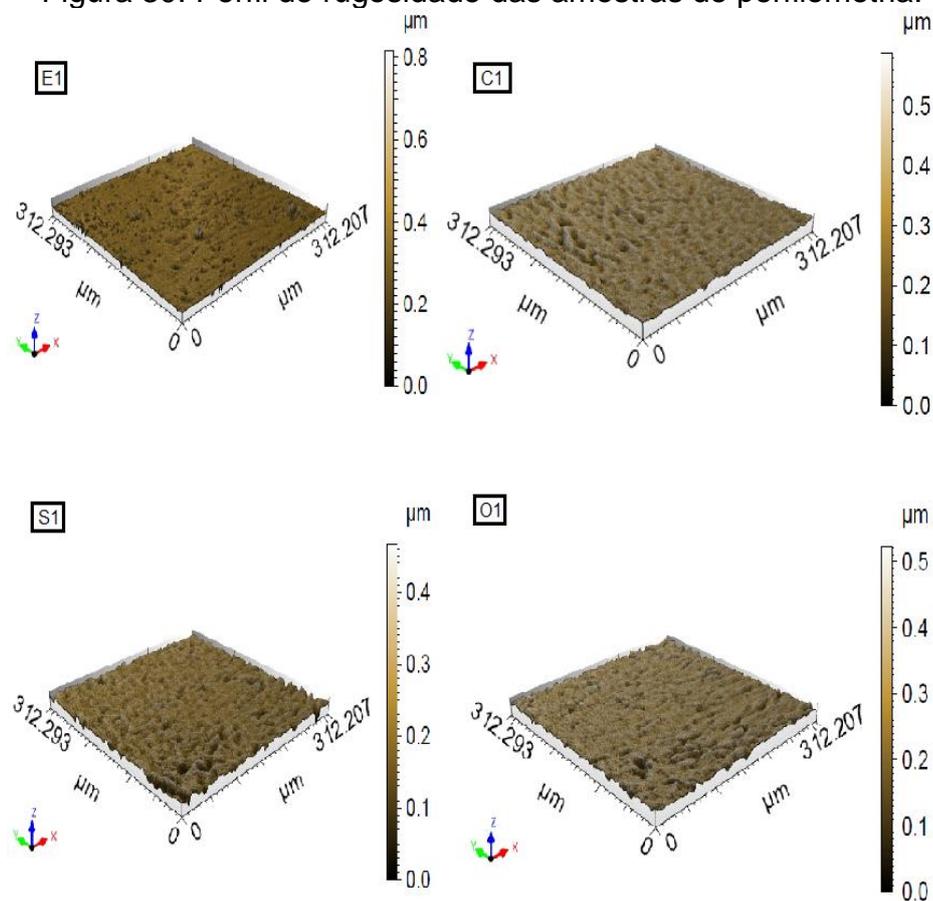
É possível observar um comportamento similar entre as amostras, onde os picos exibidos nos difratogramas acima correspondem à fase austenita Fe- $\gamma$  composta por cromo, ferro, níquel e carbono, presente no substrato de aço (ICDD Ref. 00-033-0397).

Picos característicos de cromo, óxido de cromo e sílica que foram identificados na análise de FTIR, não foram observados no DRX, o que pode estar relacionado à formação do óxido na fase amorfa e também à espessura muito fina desta camada.

#### 4.2.3 Perfilometria Óptica

Na Figura 30 é possível observar o perfil de rugosidade dos filmes em 3D e as medidas do parâmetro de rugosidade Ra, Rp, Rv e Sa de cada amostra analisada, relacionadas com as absorvâncias ( $\alpha$ ) equivalentes estão na tabela 6.

Figura 30: Perfil de rugosidade das amostras de perfilometria.



É possível observar por meio da Figura 31 que as amostras possuem uma morfologia homogênea e semelhante, o que indica filmes bastante finos.

Na Tabela 6 estão expostas as médias das rugosidades superficiais (Ra e Sa), distâncias dos picos máximos à linha média (Rp), distâncias dos vales mais profundo à linha média (Rv), absorvância e espessura dos filmes.

Tabela 6: Parâmetros e absorvância dos filmes depositados sobre substratos tratados.

| <b>Amostra</b> | <b>Descrição</b>                  | <b>Ra<br/>(<math>\mu\text{m}</math>)</b> | <b>Rv<br/>(<math>\mu\text{m}</math>)</b> | <b>Rp<br/>(<math>\mu\text{m}</math>)</b> | <b>As<br/>(<math>\mu\text{m}</math>)</b> | <b><math>\bar{\alpha}_s</math><br/>(%)</b> | <b>Espessura<br/>(<math>\mu\text{m}</math>)</b> |
|----------------|-----------------------------------|--|--|--|--|--|---|
| E1             | Substrato                         | 0,0205                                   | 0,0800                                   | 0,1390                                   | 0,025                                    | 87,61                                      | -   |
| C1             | Cr                                | 0,0245                                   | 0,0535                                   | 0,0815                                   | 0,030                                    | 98,81                                      | 0,0640  |
| O1             | Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,0240                                   | 0,0610                                   | 0,1100                                   | 0,028                                    | 99,01                                      | 0,2210  |
| S1             | Cr/SiO <sub>2</sub>               | 0,0190                                   | 0,0560                                   | 0,0750                                   | 0,029                                    | 97,39                                      | 0,1232  |

O processo de eletropolimento produz uma superfície mais plana que aproxima picos e vales, ele também retira impureza e promove a remoção de material metálico (Yang *et al.*,2017).

A deposição da camada antirreflexiva não gerou grande impacto na morfologia e absorvância dos filmes.

Percebe-se que a amostra S1 apresentou o menor valor de rugosidade e a menor diferença de distância de picos e vales de acordo com os parâmetros Rv e Rp, no entanto esse foi o filme com menor absorvância.

O filme C1 que apresentou a maior rugosidade, obtendo a segunda maior absorvância, já o filme O1 com maior absorvância e média obteve o segundo maior Ra, apresentando o comportamento parecido com C1.

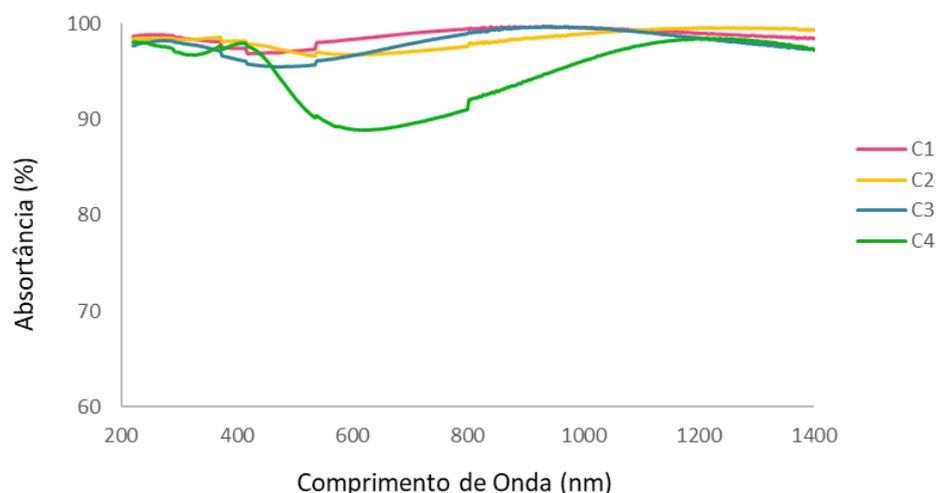
As correlações entre parâmetros de deposição e a rugosidade dos filmes produzidos não se aplica como um padrão a todos os filmes, eventualmente pelo fato dos filmes produzidos serem muito finos e acompanharem a rugosidade do substrato.

### 4.3 Efeito da temperatura na absorvância, microestrutura e morfologia das superfícies produzidas.

#### 4.3.1 Espectroscopia UV-Vis

Na Figura 31 abaixo, estão apresentadas as curvas de absorvância correspondentes aos filmes depositados com cromo no substrato de aço inoxidável, tratados com eletropolimento, submetidos a tratamento térmico em diferentes temperaturas (ver Tabela 4).

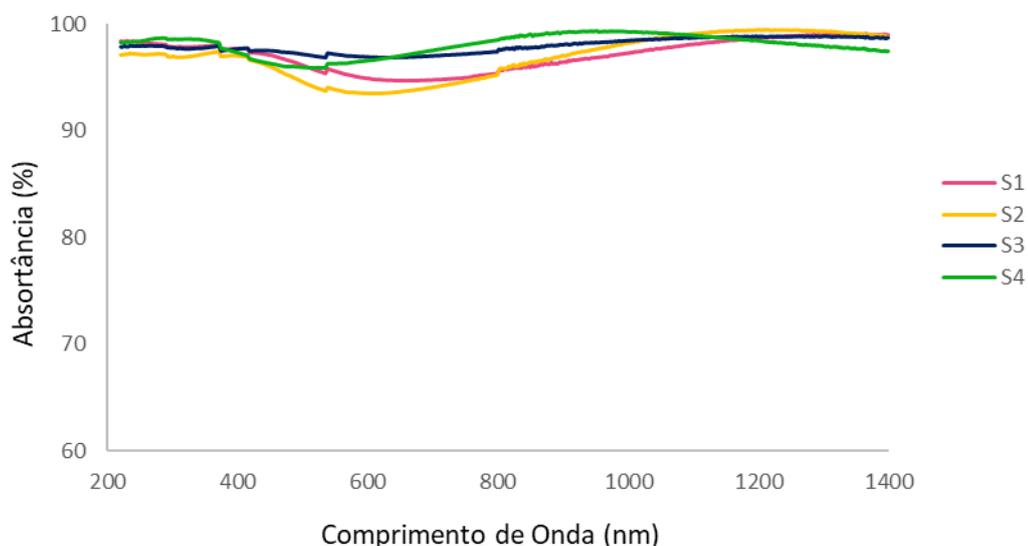
Figura 31: Espectro de absorvância dos filmes de Cr com tratamento térmico.



É possível constatar que os filmes depositados com cromo e que passaram pelo tratamento térmico, obtiveram uma diminuição na absorvância solar média quando comparadas com a amostra de C1 que não passou por um tratamento térmico, ela também é responsável pelo menor desvio padrão encontrado para as amostras de cromo.

A Figura 32 apresenta os espectros de absorção dos filmes a base de cromo e camada antirreflexiva de sílica, antes e após tratamento térmico.

Figura 32: Espectro de absorvância dos filmes de Cr e SiO<sub>2</sub> com tratamento térmico.



As curvas S1, S2, S3 estão bem uniformes ao longo do espectro. O filme com menor média de absorvância foi o S2 que obteve 97,13% com tratamento térmico há 100 °C.

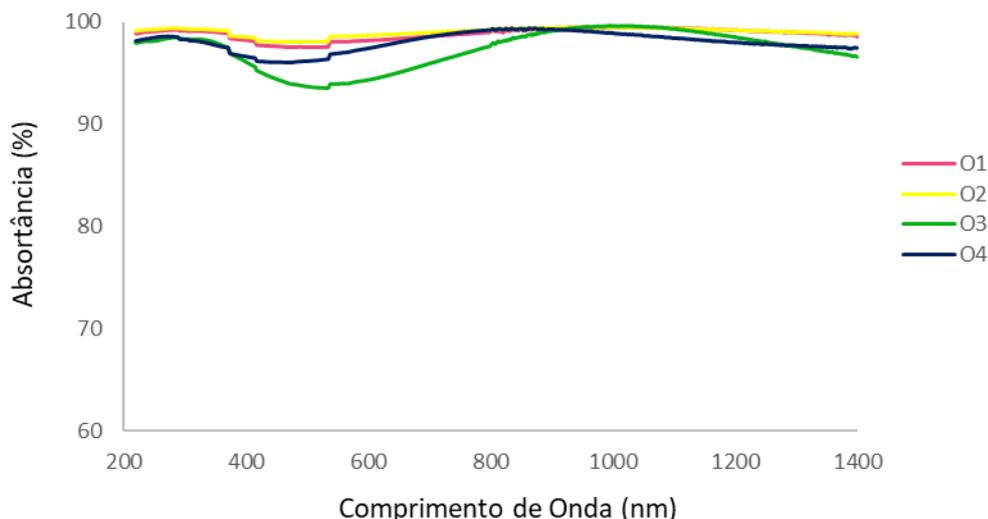
O revestimento S4 com tratamento térmico há 200 °C obteve a maior absorvância de 98,34% e o segundo menor desvio padrão, logo a diferença entre a maior e menor absorvância dos filmes com deposição de cromo e dióxido de silício é de 1,21%.

A curva S3 obteve a segunda maior média de absorvância 97,91%, sendo responsável pelo menor desvio padrão encontrado entre os filmes de cromo e sílica.

Embora a absorvância de alguns filmes com camada antirreflexiva de sílica seja inferior quando comparada com os filmes de Cr puro, a deposição da camada de SiO<sub>2</sub> se justifica, uma vez que esse material não é transparente à radiação infravermelha, logo esperasse que haja a diminuição da emissividade dos filmes, e como consequência o aumento da seletividade do material.

A Figura 33 a seguir, apresenta os espectros de absorção das amostras de Cr com camada Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, submetidos a diferentes temperaturas.

Figura 33: Espectro de absorvância dos filmes com camadas de Cr e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e tratamento térmico.



O filme O2 alcançou a maior absorvância média de todas as amostras analisadas, o resultado corrobora com Gonçalves *et al.*, (2019) que defende que a concentração de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> otimiza as absorvâncias dos filmes produzidos, devido se tratar de um material com alta absorvância. A absorvância do O2 foi de 99,13%, ela também obteve o menor desvio padrão, essa amostra foi submetida ao tratamento térmico de temperatura de 100 °C.

O filme com menor absorvância foi a O3 onde seu tratamento térmico foi com temperatura de 150 °C, o filme O3 obteve um comportamento parecido com as outras amostras, onde todas obtiveram uma diminuição da absorvância na faixa espectral de luz visível entre 400 e 600 nm.

Os filmes não geraram o comportamento parecido em relação a temperatura e absorvidade, visto que com o aumento da temperatura as absorvâncias oscilaram, O2 aumentou com a elevação da temperatura, O3 sofreu uma diminuição e O4 obteve um aumento.

Com a Tabela 7, é possível fazer um comparativo quantitativo das absorvâncias dos filmes produzidos, por meio dos espectros obtidos. A média das absorvâncias solares ( $\overline{\alpha_s}$ ) foi calculada para cada conjunto de parâmetros utilizados nas deposições das amostras, assim como o desvio-padrão em relação a essa média. A Tabela 7 mostra ainda as espessuras dos filmes.

Os melhores resultados de absorvância solar média estão destacados na tabela em azul, para cada configuração de camadas, assim como os menores desvios-padrões estão destacados em vermelho. Os desvios padrão observados são

baixos na maioria das condições de deposição utilizadas, indicativo da alta capacidade de reprodutibilidade da técnica de deposição escolhida.

Tabela 7: Absortância Solar Média com desvio-padrão das amostras e espessuras.

| Nº | Amostra | $\bar{\alpha}_s$ | Desvio Padrão | Espessura ( $\mu\text{m}$ ) |
|----|---------|------------------|---------------|-----------------------------|
| 1  | C1      | 98,81%           | 0,75%         | 0,064                       |
| 2  | C2      | 98,45%           | 0,97%         | 0,074                       |
| 3  | C3      | 98,06%           | 1,26%         | 0,098                       |
| 4  | C4      | 96,67%           | 3,38%         | 0,122                       |
| 5  | O1      | 99,01%           | 0,55%         | 0,221                       |
| 6  | O2      | 99,13%           | 0,39%         | 0,087                       |
| 7  | O3      | 97,86%           | 1,83%         | 0,234                       |
| 8  | O4      | 98,15%           | 0,94%         | 0,143                       |
| 9  | S1      | 97,39%           | 1,45%         | 0,123                       |
| 10 | S2      | 97,13%           | 2,03%         | 0,205                       |
| 11 | S3      | 97,91%           | 0,67%         | 0,082                       |
| 12 | S4      | 98,33%           | 1,01%         | 0,198                       |

O filme C2, com tratamento térmico a 100 °C, obteve o melhor resultado de absortância média (98,45%), quando comparado aos demais filmes com essa configuração submetidos as temperaturas de 150 °C (98,06%) e 200 °C (96,63%).

As espessuras dos filmes com deposição apenas do cromo foi aumentando seguindo a elevação da temperatura, à medida que a temperatura do tratamento térmico foi aumentando a espessura também aumentou e a absortância foi diminuindo, com isso a perda na absortância foi de 2,14%.

Para a configuração utilizando a camada antirreflexiva a base de óxido de cromo, observou-se uma oscilação na absortância com o tratamento térmico.

Ocorreu uma oscilação nos revestimentos com camada de cromo e óxido de cromo, à medida que a espessura foi aumentando a absortância foi diminuição, a menor espessura analisada foi a do revestimento O2 onde foi encontrado a maior absortância.

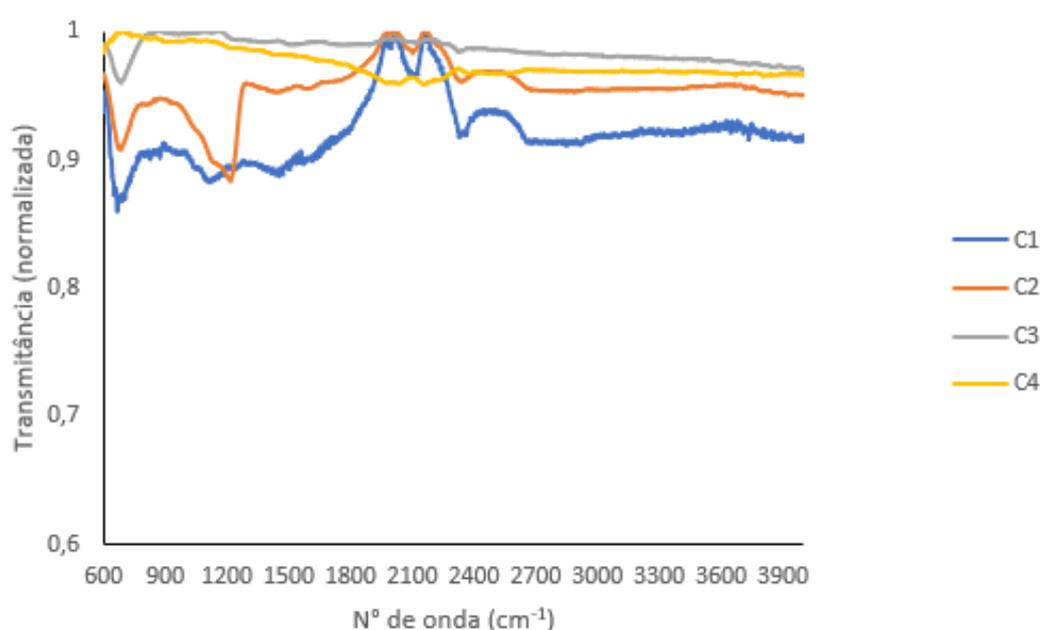
O aumento da temperatura para os filmes com cromo e camada antirreflexiva a base de sílica, de modo geral, acarretou ganho na absortividade, na ordem de aproximadamente 1%.

A maior espessura foi a do filme S2 onde ele obteve a menor absorptância, no entanto o filme S4 com a segunda maior espessura obteve a maior absorptância, também foi observado que o filme com menor espessura S3 foi responsável pela segunda maior absorptância, já o filme S1 responsável pela segunda menor espessura obteve a segunda menor absorptância, logo foi possível analisar que os filmes com deposição de sílica não seguiram um padrão para a relação espessura e absorptância.

#### 4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho

Os filmes depositados com cromo foram submetidos a análise por FTIR, no modo de transmitância, com intervalo de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . A caracterização foi realizada para as amostras com deposição de cromo em temperatura ambiente e com tratamento térmico de 100 °C, 150 °C e 200 °C, gerando os espectros observados na Figura 34.

Figura 34: Espectro no infravermelho dos filmes de Cr com variações de temperatura.



Nas curvas correspondentes ao espectro no infravermelho das amostras de cromo depositadas em aço inoxidável, é identificada uma banda entre 600 e 700  $\text{cm}^{-1}$  que indica o cromo na fase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

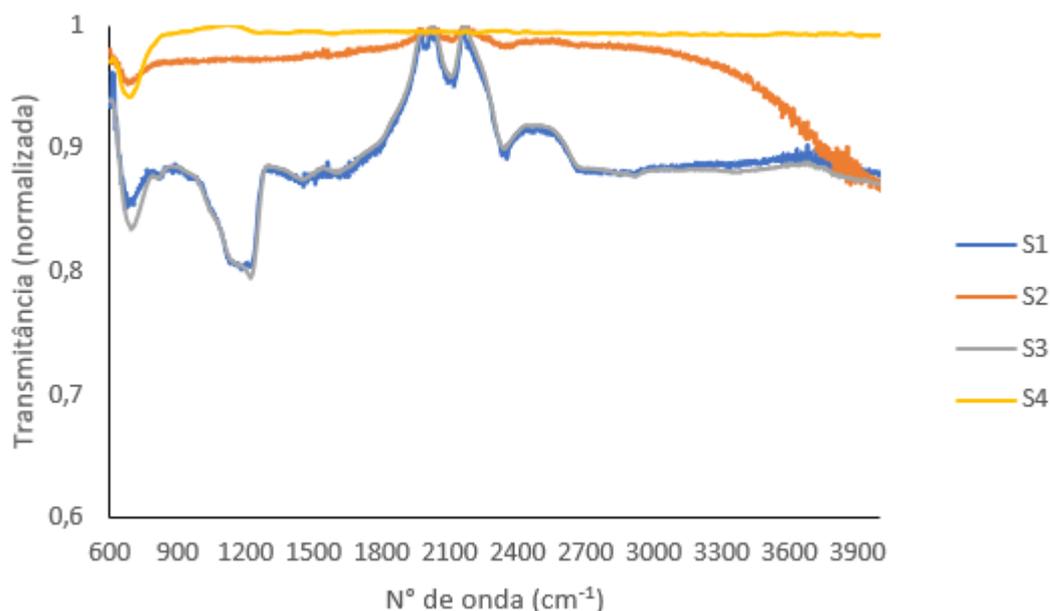
Nos filmes C1 e C2 foi identificado uma banda em aproximadamente 1000  $\text{cm}^{-1}$ , essa banda é proveniente das ligações  $\text{Cr} = \text{O}$ . No Filme C2 essa banda é larga, podendo indicar a natureza amorfa dos filmes absorvedores (KHELIFA *et al.*, 2017).

Foi possível observar na análise dos espectros de ATR das amostras, diferenças nos espectros das amostras após realização dos tratamentos térmicos. Nota-se uma homogeneidade ao longo dos espectros C1 e C2, já o filme C3 possui uma uniformidade ao longo de todo o espectro, entretanto o filme C4 com tratamento térmico há 200 °C possui um comportamento oposto aos outros espectros com deposição de cromo.

Quando comparado o filme em temperatura ambiente e os filmes com tratamento térmico, é possível observar que todos os filmes sofreram variações ao longo do espectro após os tratamentos térmicos, no entanto o filme com tratamento térmico de 100 °C obteve o comportamento mais aproximado ao filme sem tratamento térmico.

A espectroscopia no infravermelho também foi realizada nas amostras com deposição de cromo e  $\text{SiO}_2$ , que obtiveram absortâncias médias superiores a 97% ao longo do espectro analisado na espectrofotometria na região do UV-visível. Os resultados obtidos de FTIR são apresentados na Figura 35.

Figura 35: Espectro no infravermelho dos filmes de Cr/SiO<sub>2</sub> com variações de temperatura.



Os filmes S1 e S3 obtiveram uma semelhança ao longo de todo o espectro, a transmitância e abosortância dos dois filmes foi aproximada.

De acordo com Li *et al.*, (2013), a banda encontrada nos filmes S1 e S3 na faixa de 1040-1150 cm<sup>-1</sup>, é referente ao modo de vibração de estiramento correspondente a ligações do tipo Si-O. O espectro obtido é coerente com os autores visto que a amostra com SiO<sub>2</sub> com composição (S1-Cr/SiO<sub>2</sub>) obteve uma banda presente próxima a banda típica para esse tipo de composto na faixa de 1100-1300 cm<sup>-1</sup>.

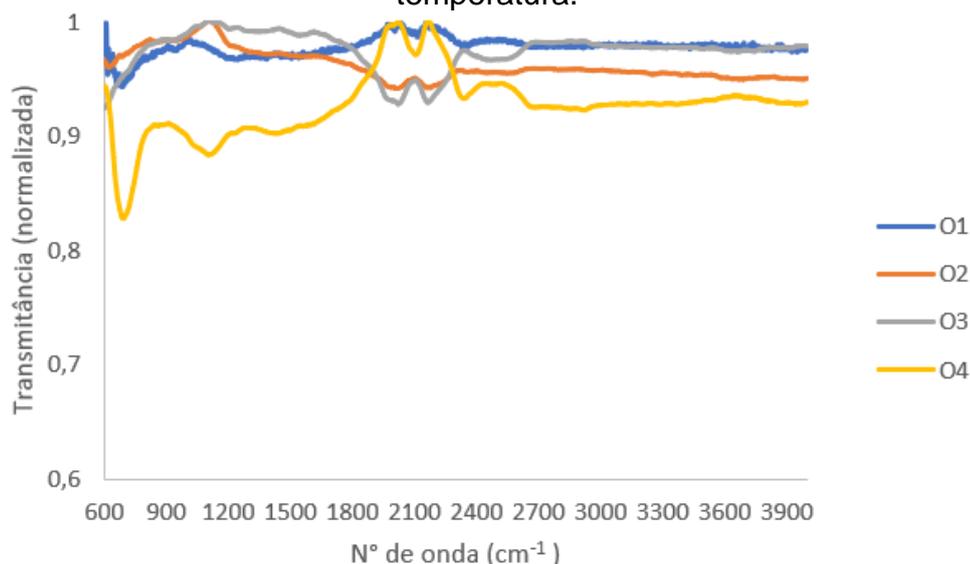
A banda na faixa de 600 a 700 cm<sup>-1</sup> está presente em todos os filmes depositados com cromo e sílica, essa banda pode ser característica do cromo na fase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De acordo com Fendorf (1994), por ter recebido deposição de Cr e SiO<sub>2</sub> a banda existente em 1550 cm<sup>-1</sup> pode estar ligada à presença de ligações do tipo Cr-O-Si, revelando que o cromo se integrou de fato à estrutura da fase matriz de SiO<sub>2</sub>.

Foi possível observar um comportamento diferente ao longo do espectro dos filmes com deposição de sílica. O filme S2 com tratamento térmico de 100 °C revelou a banda presente em 1950 a 2050 cm<sup>-1</sup> características do cristal de diamante que constitui o ATR (FANG *et al.*, 2013), que também foi identificada em S1 e S3, no entanto o filme S4 com tratamento térmico de 200 °C se manteve constante ao longo do espectro.

O FTIR também foi realizado nos filmes com deposição de cromo e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , onde por meio da espectrofotometria na região do UV-visível foi encontrado a maior absorvância média de 99,13% em relação a todos os filmes produzidos. Os resultados obtidos de FTIR são apresentados na Figura 36 a seguir.

Figura 36: Espectro no infravermelho dos filmes de  $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  com variações de temperatura.



Está presente em todos os filmes com deposição de  $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  a banda entre 600 e 700  $\text{cm}^{-1}$ , que indica o cromo na fase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , como resultado do substrato utilizado e do seu tratamento, no entanto essa banda foi mais evidenciada O4 com tratamento térmico de 200 °C (PALERMO *et al.*, 2019).

Ligações de C-C em aproximadamente 900  $\text{cm}^{-1}$  (ARAÚJO, 2020) e ligações simples entre carbono e oxigênio na região entre 1000  $\text{cm}^{-1}$  e 1300  $\text{cm}^{-1}$  (SULEJMANOVIC, 2018), podem ser observadas na curva O4.

A banda entre 1800 e 2400  $\text{cm}^{-1}$ , podem ser referentes aos compostos do substrato devido a técnica de deposição usada, que possibilitou a produção de filmes finos, tornando mais evidentes a composição do substrato no espectro.

Em geral, os resultados analisados, indicam que todos os espectros observados sofreram variações com o aumento da temperatura. Para o Cr e  $\text{Cr}/\text{SiO}_2$  quanto maior a temperatura menos bandas ficaram evidenciadas, já para o  $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  o filme com bandas mais evidentes foi o O4 com tratamento térmico de 200 °C.

### 4.3.3 Difração de Raios-X

Os difratogramas dos filmes de cromo, sem e com camada antirreflexiva, com variações de temperaturas estão expostos nas Figuras 37 a 39.

Figura 37: Difratogramas das amostras de cromo submetidas a diferentes temperaturas ( $T_1 = 25\text{ °C}$ ,  $T_2 = 100\text{ °C}$ ,  $T_3 = 150\text{ °C}$  e  $T_4 = 200\text{ °C}$ ).

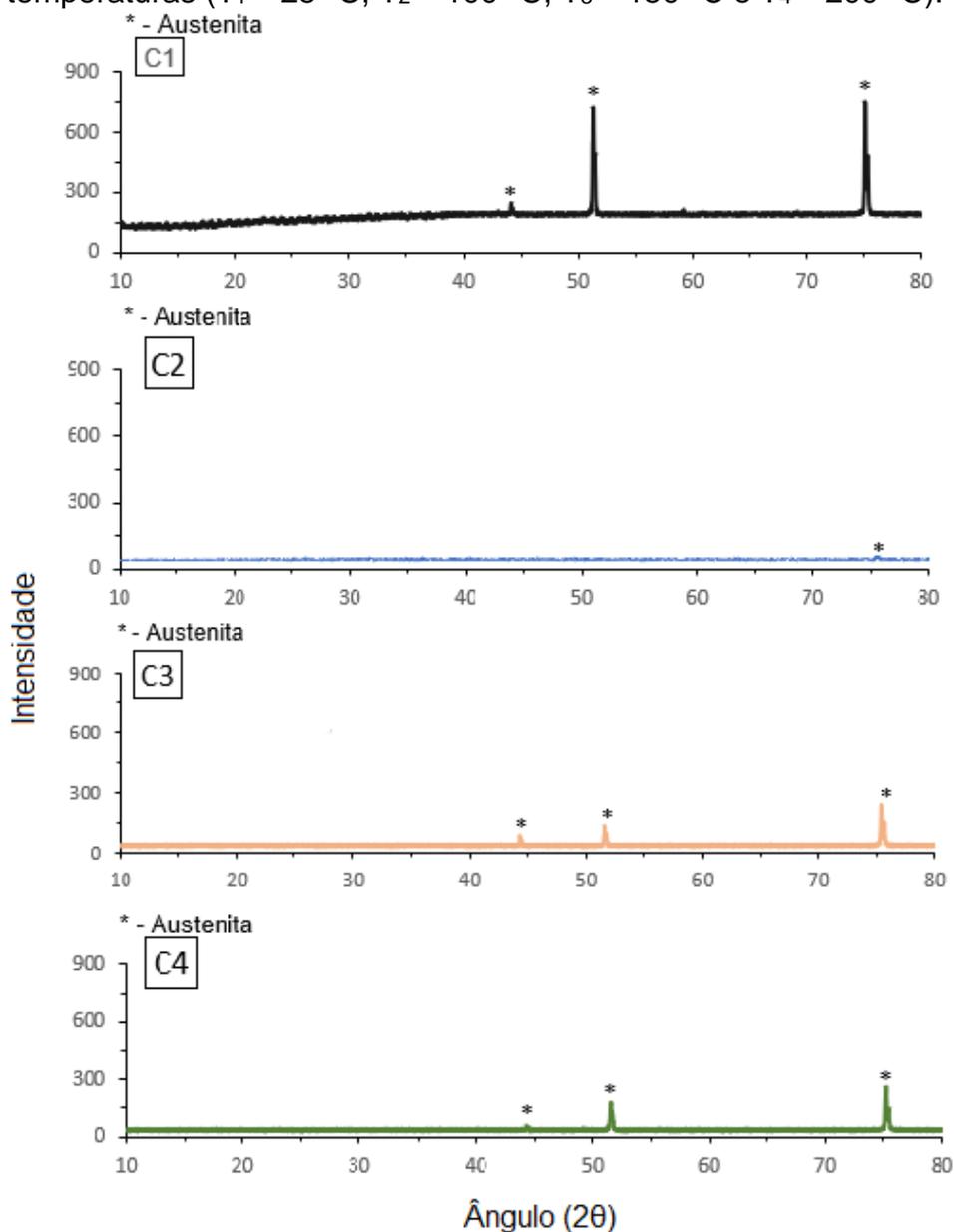


Figura 38: Difratogramas das amostras de cromo/sílica submetidas a diferentes temperaturas ( $T_1 = 25\text{ °C}$ ,  $T_2 = 100\text{ °C}$ ,  $T_3 = 150\text{ °C}$  e  $T_4 = 200\text{ °C}$ ).

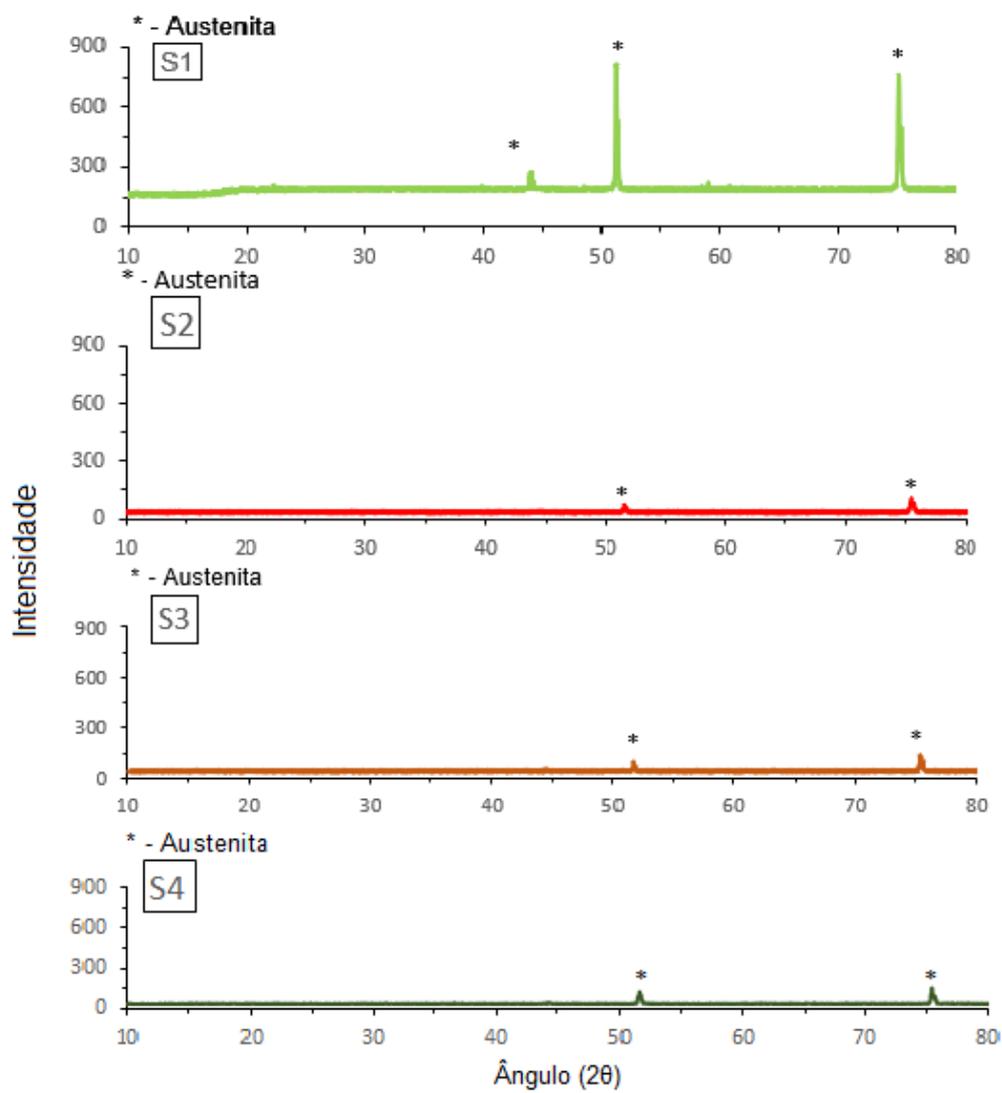
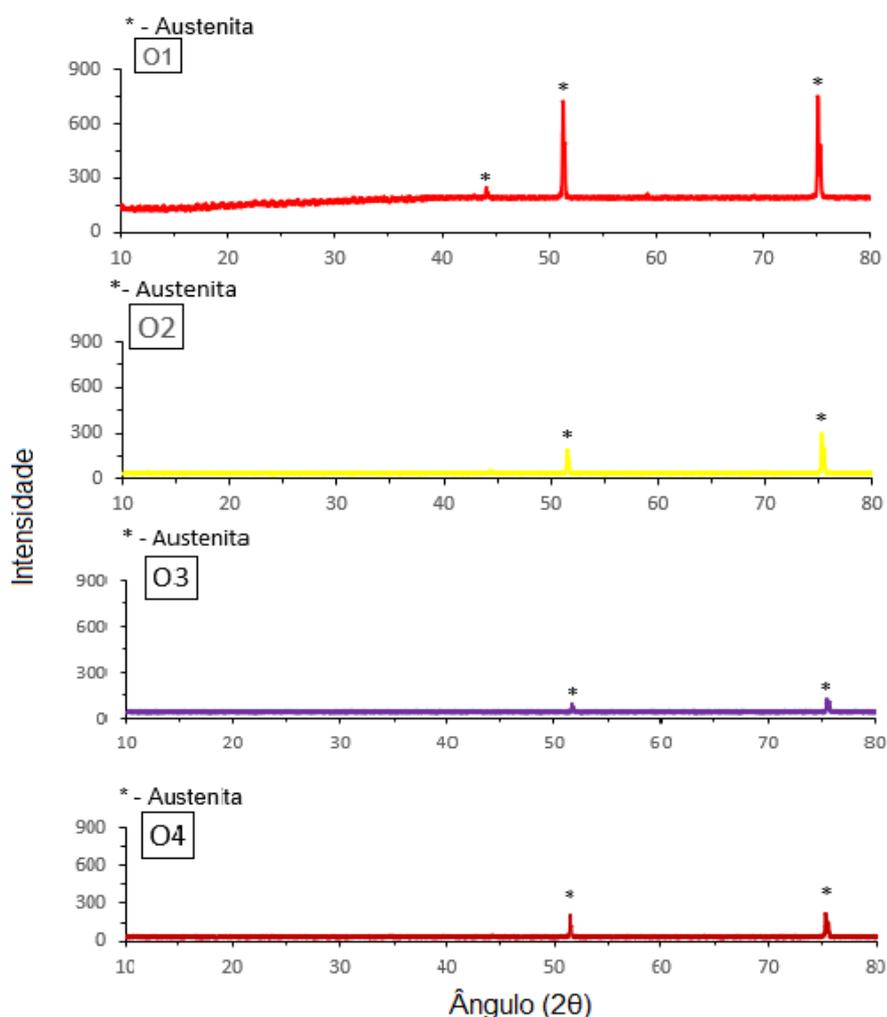


Figura 39: Difratogramas das amostras de cromo/óxido de cromo submetidas a diferentes temperaturas ( $T_1 = 25\text{ °C}$ ,  $T_2 = 100\text{ °C}$ ,  $T_3 = 150\text{ °C}$  e  $T_4 = 200\text{ °C}$ ).



Ao observar os resultados de DRX foi possível perceber que mesmo após o tratamento térmico dos filmes, eles ainda apresentam um comportamento similar, onde os picos exibidos são correspondentes à fase presente no substrato de aço (austenita Fe- $\gamma$ ), logo se trata de um filme bastante fino. Observa-se uma redução na intensidade das fases com o aumento da temperatura.

#### 4.3.4 Perfilometria Óptica

Os resultados de rugosidade média superficial ( $R_a$  e  $S_a$ ), distâncias dos picos máximos à linha média ( $R_p$ ), distâncias dos vales mais profundo à linha média ( $R_v$ )

estão apresentados na Tabela 8 para os filmes depositados nos substratos de aço com tratamento de eletropolimento.

Tabela 8: Parâmetro Ra, Sa, Rv e Rp dos filmes com tratamento térmico.

| Amostra | Descrição                         | Temperatura (C°) | Ra (µm) | Rv (µm) | Rp (µm) | Sa (µm) |
|---------|-----------------------------------|------------------|---------|---------|---------|---------|
| C1      | Cr                                | 25               | 0,0245  | 0,0535  | 0,0815  | 0,0300  |
| C2      | Cr                                | 100              | 0,0180  | 0,0500  | 0,0875  | 0,0220  |
| C3      | Cr                                | 150              | 0,0235  | 0,0585  | 0,0865  | 0,0170  |
| C4      | Cr                                | 200              | 0,0205  | 0,0505  | 0,0805  | 0,0270  |
| O1      | Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 25               | 0,0240  | 0,0610  | 0,1100  | 0,0280  |
| O2      | Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 100              | 0,0100  | 0,0310  | 0,0470  | 0,0130  |
| O3      | Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 150              | 0,0220  | 0,0550  | 0,0855  | 0,0270  |
| O4      | Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 200              | 0,0095  | 0,0210  | 0,0410  | 0,0170  |
| S1      | Cr/SiO <sub>2</sub>               | 25               | 0,0190  | 0,0560  | 0,0750  | 0,0290  |
| S2      | Cr/SiO <sub>2</sub>               | 100              | 0,0200  | 0,0510  | 0,0730  | 0,0250  |
| S3      | Cr/SiO <sub>2</sub>               | 150              | 0,0110  | 0,0285  | 0,0740  | 0,0130  |
| S4      | Cr/SiO <sub>2</sub>               | 200              | 0,0070  | 0,0180  | 0,0280  | 0,0090  |

Ao avaliar a Tabela 8, nota-se que os valores de Ra e Sa são aproximados, sendo Sa um pouco maior.

Observando as tabelas 7 e 8, é possível notar que a morfologia dos filmes submetidos ao tratamento térmico apresentou influência nos percentuais de absorvância obtidos, na amostra C1, com a maior rugosidade entre os filmes depositados, ela aumentou seu nível de absorvância, já os filmes O2 e S4 obtiveram as maiores absorvâncias e estão entre as menores rugosidades.

Apesar dos filmes com deposição de óxido de cromo apresentarem a maior diferença na rugosidade em função do aumento da temperatura, não teve grande influência na absorvância, uma vez que o filme O2 obteve a maior absorvância de todos os filmes.

Para os revestimentos produzidos apenas com a deposição de Cr, o filme com maior rugosidade também é o de maior absorvância entre os filmes de Cr.

Os revestimentos com camada antirreflexiva de sílica obtiveram níveis de absorvância elevados e não apresentaram grande diferença no parâmetro Ra.

Percebe-se uma relação entre a absorvância das amostras e a rugosidade obtida pelo parâmetro Ra, a absorvância das amostras aumenta junto com a diminuição da rugosidade para a maioria dos tratamentos, exceto para C1, que obteve alta rugosidade e alta absorvância.

É possível estabelecer uma correlação entre os parâmetros de deposição e rugosidade das amostras. De acordo com Medeiros (2019), o aumento da diferença entre Rp e Rv gera a diminuição da absorvância, logo quanto maior for a diferença entre os valores de Rp e Rv, mais rugosa é a superfície e maior é a predisposição da absorvidade diminuir.

As figuras a seguir, mostram os perfis morfológicos em imagem 3D, onde os resultados foram obtidos por meio da perfilometria óptica das amostras submetidas ao tratamento térmico ( $T_2 = 100\text{ °C}$ ,  $T_3 = 150\text{ °C}$  e  $T_4 = 200\text{ °C}$ ), a escala de cores na direita das figuras representam a profundidade dos pontos medidos em relação ao ponto mais alto da superfície.

Figura 40: Imagens da Perfilometria em 3D das amostras com tratamento térmico de  $100\text{ °C}$ .

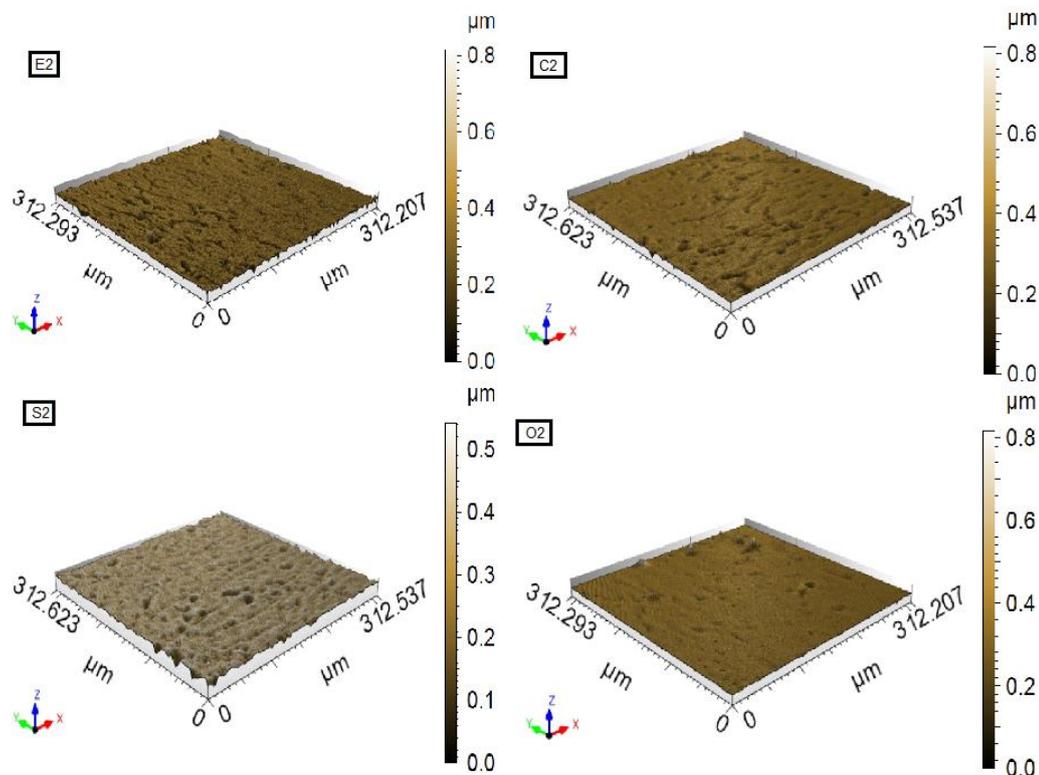


Figura 41: Imagens da Perfilometria em 3D das amostras com tratamento térmico de 150 °C.

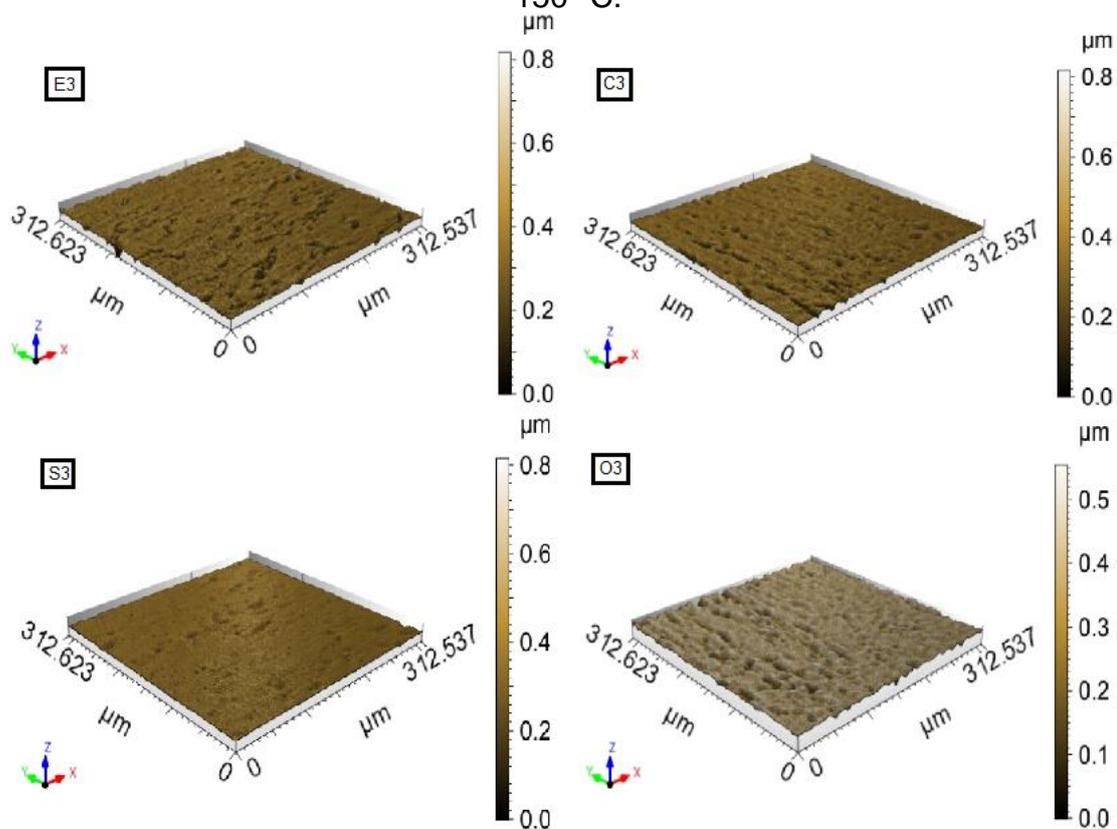
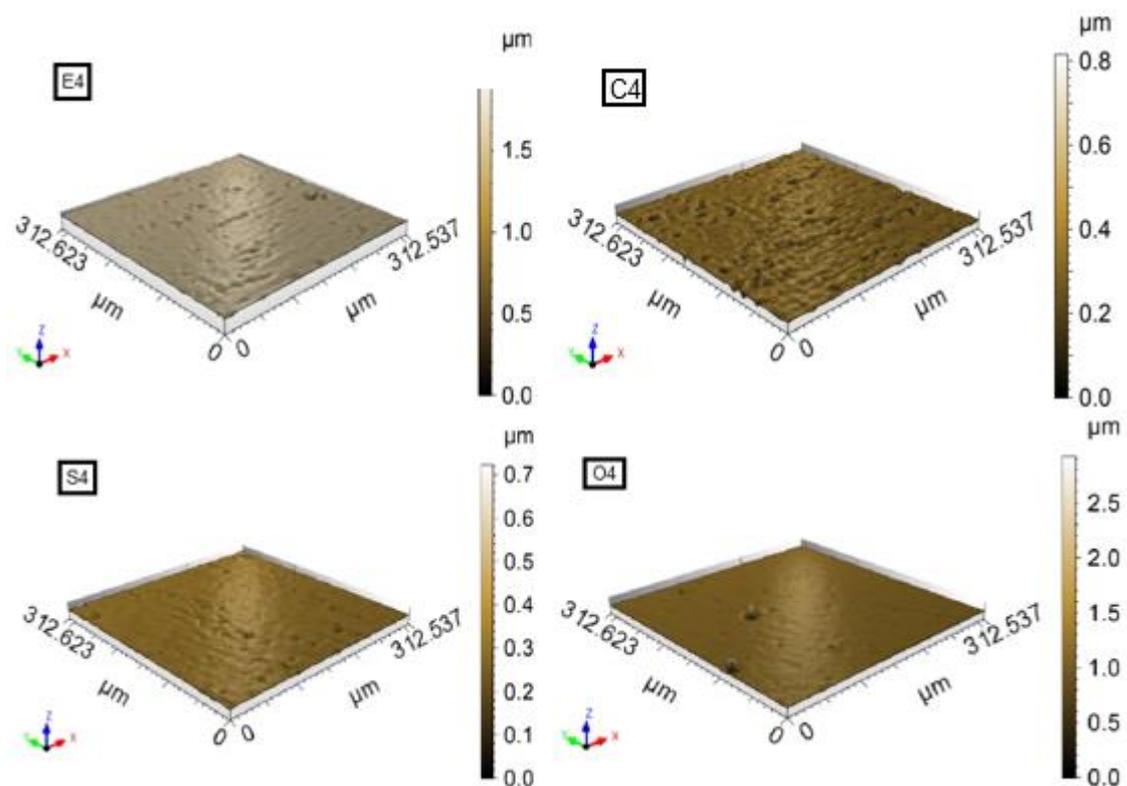


Figura 42: Imagens da Perfilometria em 3D das amostras com tratamento térmico de 200 °C.



Nota-se que as amostras apresentam superfícies semelhantes, com baixa rugosidade dos filmes, sendo confirmado pelos dados da Tabela 8, evidenciando que o tratamento térmico não proporcionou mudanças elevadas na superfície da amostra, visto que os filmes possuem absorvâncias médias elevadas acima de 97%.

## 5. CONCLUSÃO

A obtenção de superfícies de Cr, Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cr/SiO<sub>2</sub> pelo processo de *magnetron sputtering* mostrou-se bastante satisfatória, uma vez que, todos os filmes obtiveram níveis de absorvância superiores a 96%. A utilização de camada antirreflexiva para a formação dos filmes possibilitou alta absorvância.

As amostras de filmes finos produzidas apresentaram uma homogeneidade e semelhança quanto a sua morfologia, resultantes do processo de deposição por *Magnetron Sputtering*.

As superfícies apresentaram boa estabilidade térmica, elas sofreram pequenas variações em seus níveis de absorvância. Os filmes de cromo sofreram uma pequena diminuição após o tratamento térmico.

As amostras de Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtiveram valores de absorvância superiores a 99% em O1 com temperatura ambiente e O2 com tratamento térmico de 100°C.

Após o tratamento térmico, os filmes C2, O2 e S4 alcançaram os maiores níveis de absorvância, respectivamente 98,45%, 99,13% e 98,33%, entretanto os filmes sem tratamento térmico também obtiveram absorvância elevadas, o filme C1 foi de 98,81%, para O1 foi 99,01 e S1 a absorvância encontrada foi 97,39%, logo percebe-se que para os filmes de cromo o tratamento térmico diminuiu a absorvância.

Analisando os resultados de DRX percebe-se que mesmo após o tratamento térmico das superfícies, elas continuam com um comportamento semelhante, onde os picos exibidos são correspondentes à fase presente no substrato de aço (austenita Fe-γ), entretanto foi possível observar que houve uma redução na intensidade dessas fases com o aumento da temperatura.

Por meio da perfilometria foi possível observar que as amostras apresentam superfícies semelhantes com microestruturas homogêneas, o que explica os altos

níveis de absorções dos filmes, também é possível observar uma baixa rugosidade dos mesmos.

Foi possível perceber a influência da rugosidade das superfícies na sua capacidade de absorção. O filme fino produzido com os melhores resultados obtidos foi o de Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com tratamento térmico sob a temperatura de 100 °C por 220 horas, onde obteve a maior absorção com baixa rugosidade e baixo desvio padrão ao longo do espectro.

A adição do revestimento de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a camada de cromo surtiu o efeito esperado e promoveu a fabricação de filmes absorvedores com melhor eficiência.

Por fim, os filmes possuem bons resultados, devido atingirem níveis de absorção acima do recomendado para superfícies solares seletivas que é de 85%.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Avaliação da emissividade das superfícies, para determinação da seletividade;
- Realização do mapeamento químico da superfície, para determinar os compostos formados nos filmes;
- Estudo da composição das fases em camadas nanométricas;
- Avaliar o desempenho das superfícies absorvedoras com diferentes configurações e quantidades de camadas;
- Realização de testes de corrosão química, avaliando a influência dos parâmetros de deposição na resistência à corrosão das superfícies produzidas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMPUÑO G.; GARCIA, J.L.; JURADO, F. **Evaluation of Energy Efficiency and the Reduction of Atmospheric Emissions by Generating Electricity from a Solar Thermal Power Generation Plant.** *Energies*, v.13, 2020.

ARAUJO, T.G. **Caracterização de Propriedades de Excesso em Blendas Binárias e Ternárias de Misturas Combustíveis, no Sistema: Diesel/Etanol Anidro/Óleo de Palma**, 2020. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Estadual Paulista, 2020.

ASTM B364-06: **Standard terminology relating to electroplating.** ASTM International, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 4287: Especificações Geométricas de Produtos (GPS) – Rugosidade: Método do Perfil – Termos, Definições e Parâmetros de Rugosidade.** 2002.

BHATIA, S. C. Solar radiations. In: **Advanced Renewable Energy Systems.** [s.l.] Elsevier, 2014. p. 32–67.

BLANCO, J.M.; SANTIGOZA, L.R. **Advances in Concentrating Solar Thermal Research and Technology.** New York, 2017.

BRASIL. Ministério de meio ambiente. **Balço energético nacional.** Disponível em: < <http://www.mma.gov.br> >. Acesso em: 10 de junho de 2020.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 9ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CAMPILLO, C.; FORTES, R.; PIETRO, M.D.G. **Solar radiation effect on crop production.** In: *Solar Radiation.* InTech, 2012.

CAO, F.; MCENANEY, K.; CHEN, G.; REN, Z. A review of cermet-based spectrally selective solar absorbers. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 5, p. 1615-1627, 2014.

CHEN, W., LEI, Y. The impacts of renewable energy and technological innovation on environment-energy-growth nexus: New evidence from a panel quantile regression. **Renew. Energy**, v.123, p.1 -14, 2018.

CRESESB, **Centro de referência para energia solar e eólica Sérgio Brito**, Rio de Janeiro. Disponível em: < [http://www.cresesb.cepel.br/index.php?section=com\\_content&lang=pt&cid=301](http://www.cresesb.cepel.br/index.php?section=com_content&lang=pt&cid=301) >. Acesso em: 26 jun. 2020.

ÇENGEL, Y. A.; GHAJAR, A. J. **Transferência de Calor e Massa: Uma Abordagem Prática**, 4ª Edição. São Paulo, 2020.

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction.** Massachusetts, 1978.

DALLANORA, A. O. Filmes Finos de SiO<sub>2</sub> 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.

DUFFIE, J. A.; BECKMAN, W. A. **Solar Engineering of Thermal Processes**. New York: Wiley, 2020.

Empresa de Pesquisa Energética (EPE). **Balanco energético nacional 2020: ano base 2019**. EPE. Rio de Janeiro, 2020.

FANG, C.; ZHANG, Y.; ZHANG, Z.; SHAN, C.; SHEN, W.; JIA, X. Preparation of “natural” diamonds by HPHT annealing of synthetic diamonds. **CrystEngComm**, v. 20, n. 4: p. 505-511, 2013.

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

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

GONÇALVES, R. P. N.; MEDEIROS, I. D. M.; GOMES, K. C.; OLIVEIRA, A. S. GALVÃO, G. O. Efeitos do Pós-Tratamento Térmico em Superfícies Seletivas à Base de Óxidos de Cromo Obtidas pelo Processo de Eletrodeposição. **Enciclopédia Biosfera**, v. 16, n. 29, 2019.

HAN, Z.; YANG, Y.; KONG, D. Surface-scale affinity and adsorption selectivity of alkaline earth metal oxides to H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>: Insight into SOFC anode modification. **Applied Surface Science**, 2019.

HARDING, G. L.; VACUUM, J. V. Technol. **Sputtered Metal Carbide Solar-Selective Absorbing Surfaces**. v. 13, p. 1070, 1976.

HOSSIN K.; MAHKAMOV, K.; BELGASIM, B. Thermodynamic Analysis and Sizing of a Small Scale Solar Thermal Power System Based on Organic Rankine Cycle. **Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems**. V.8, p. 493-506, 2020.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. Rio de Janeiro: LTC, 2019.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO 25178-2: Geometrical product specifications (GPS) — Surface texture: Areal — Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters**. Genebra, Suíça, 2012.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO 22975-3: Solar Energy – Collector Components and Materials– Part 3: Absorber Surface Durability**. Suíça, 2014.

JAFARI, S.; ROZATI, S. M. Characterization of black chrome films prepared by electroplating technique. In: **World Renewable Energy Congress-Sweden; 8-13 May; 2011; Linköping; Sweden**. Linköping University Electronic Press, p. 3999-4005, 2011.

KHELIFA, A. B.; KHAMLICH, S.; NURU, Z.Y.; KOTSEDI, L.; MEBRAHTU, A.; BALGOUTHY, M.; GUIZANI, A.A.; DIMASSI, W.; MAAZA, M. Growth and characterization of spectrally selective Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayered solar absorber by e-beam evaporation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 734, p. 204-209, 2018.

KENNEDY, C. E. **Review of Mid-High Temperature Solar Selective Absorber Materials**. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2002.

KHAMLICH, S.; MCCRINDLE, R.; NURU, Z. Y.; CINGO, N.; MAAZA, M. Annealing effect on the structural and optical properties of Cr/α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monodispersed particles based solar absorbers. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 745-749, 2013.

KING SOLAR MAN. Solar Hot water systems. Disponível em: <<http://www.kingsolarman.com.au/services/solar-hot-water-systems>>. Acesso em: 20 de dezembro de 2019.

KOTILAINEN, M.; MIZOHATA, K.; HONKANEN, M.; VUORISTO, P. Influence of microstructure on temperature-induced ageing mechanisms of different solar absorber coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 120, p. 462-472, 2014.

LAMPERT, C. M.; WASHBURN, J. Microstructure of a Black Chrome Solar Selective Surface. **Solar Energy Materials**, v.1, p.81, 1979.

LI, MINGHUA; ZENG, L.; CHEN, Y.; ZHUANG, L.; WANG, X.; SHEN, H. Realization of Colored Multicrystalline Silicon Solar Cells with SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub>:H Double Layer Antireflection Coatings. **International Journal of Photoenergy**. 10.1155/2013/352473, 2013.

LOVEGROVE, K.; STEIN, W. **Concentrating solar power technology**. Oxford, 2020.

MADSEN, D. N.; HANSEN, J.P. **Outlook of solar energy in Europe based on economic growth characteristics**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019.

MARIANO, W. C. **Obtenção de Filmes Finos Isolantes de SiO<sub>2</sub> e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por Deposição Química a Fase Vapor Auxiliada por Plasma Remoto**. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

MARTINS, D. C.; BELL, R. The Use of Optical Interference to Obtain Selective Energy Absorption. **Proceedings of the Conference on Coatings for the Aerospace Environment, WADD-TR-60-TB**, Wright Air Development Division, Dayton, 1960.

MEDEIROS, I.D.M.; GOMES, K.C.; GONÇALVES, R.P.N.; GALVÃO, G.O. Solar Surface Solar Based on Black Chromium: Influence of Electrodeposition Parameters in the Absorption of Surfaces. **Materials Research**.v.22, 2019.

MOORE, S. W., Results Obtained from Black Chrome Production Run of Steel Collectors. **AES Coatings for Solar Collectors Symposium, American Electroplaters**, Society, Florida,1976.

NOROUZI N.; FANI, M.; ZIARANI, Z.K. The fall of oil Age:A scenario planning approach over the last peak oil of human history by 2040. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 2020.

PALERMO, V.; CELESTE, M.; MERINO, G. Estudio de las propiedades, estructurales, morfológicas y ópticas de nanopartículas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizadas por procesos de combustión de un solo paso y diferentes combustibles. **Revista Materia**, 2019.

PINHO, D.C.; FREIRE, F.N.A.; ARAU, F.A.A.; DUTRA, K.H.; TEIXEIRA, E.S.; SILVA, M.E.V.; ROCHA, P.A.C. Characterization and application of a selective coating for solar collectors from of the cashew nut shell liquid. **Journal Materials: Design and Applications**, 2019.

QIU, X.; GAO, X.;ZHOU, T.H.; CHEN, B.H.; LU, J.Z.; GUO, H.; LI,X.; LIU, G. **Structure**, thermal stability and chromaticity investigation of TiB<sub>2</sub> basedhigh temperature solar selective absorbing coatings. **Solar Energy**, 2019.

RAMANA, G.V.; SARAVANAN, P.; KAMAT, S.V.; APAMA, Y. Optimization of *sputtering* parameters for Sm Co thin films using design of Experimente. **Applied Surface Science**, v. 261, p. 110– 117, 2012.

RAUT, H. K.; GANESH, V. A.; NAIR, A. S.; RAMAKRISHNA, S. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review. *Energy & Environmental Science*, v. 4, n. 10, p. 3779-3804, 2011.

SILVA NETO, J. F. et al. Chromium silica co-sputtered graded Cermet for solar thermal collectors. **Solar Energy**, v. 193, p. 212-219, 2019.

SULEJMANOVIĆ, J. *et al.* Molybdenum (VI) oxide-modified silica gel as a novel sorbent for the simultaneous solid-phase extraction of eight metals with determination by flame atomic absorption spectrometry. **Analytical Letters**, v. 52, n. 4, p. 588-601, 2019.

SWEET, J. N.; PETTIT, R. B.; CHAMBERLAIN, M. B. Optical modeling and aging characteristics of thermally stable black chrome solar selective coatings. **Solar Energy Materials**, v. 10, n. 3–4, p. 251–286, 1984.

TIAN, Y.; ZHAO, C. Y. A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications. **Applied energy**, v. 104, p. 538-553, 2013.

YANG, G. *et al.* Electropolishing of surfaces: theory and applications. **Surface Engineering**, v. 33, n. 2, p. 149-166, 2017.

YANG, G. *et al.* Electropolishing of surfaces: theory and applications. **Surface Engineering**, v. 33, n. 2, p. 149-166, 2017.

YANG, W.; TANG, B.; BAO, M.; CHANG, Y.; WANG, Y.; ZHAO, G.; ZHANG, L. Surface Morphology and Sputtering Mechanism of Etched Areas of a Metallic Target by Magnetron Sputtering. **Journal of Electronic materials**, Vol. 50, n. 4, 2021.

WANG, H.; ALSHEHRI, H.; SU, H.; WANG, H. Design, fabrication and optical characterizations of large-area lithography-free ultrathin multilayer selective coatings with excellent thermal stability in air. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 2018.

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

WELZ, R. **Optimization of sputter deposition Process for piezoelectric AlN ultrathin Films**. Lausanne, 2018.

WORLD COMMISSION ON ENVIRONMENTAL AND DEVELOPMENT (WCED). **Our common future**. Oxford University Press, 1987.

WU, Y.; HU, E.; CAI, Q.; WANG, J.; WANG, Z.; TU, H.; YU, K.; CHEN, L.; WEI, W. Enhanced thermal stability of the metal/dielectric multilayer solar selective absorber by an atomic-layer-deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> barrier layer. **Applied Surface Science**, 2021.