



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



GUSTAVO CÉSAR PAMPLONA DE SOUSA

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ÓPTICO E DA RESISTÊNCIA A
CORROSÃO DE SUPERFÍCIES SELETIVAS SOLARES**

JOÃO PESSOA, PB

2024

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ÓPTICO E DA RESISTÊNCIA A
CORROSÃO DE SUPERFÍCIES SELETIVAS SOLARES**

Tese de doutorado acadêmico apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Processos de Fabricação
Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Kelly Cristiane Gomes da Silva

**JOÃO PESSOA, PB
2024**

Catálogo na publicação
Seção de Catálogo e Classificação

S725a Sousa, Gustavo César Pamplona de.

Avaliação do comportamento óptico e da resistência a corrosão de superfícies seletivas solares / Gustavo César Pamplona de Sousa. - João Pessoa, 2024.
149 f. : il.

Orientação: Kelly Cristiane Gomes da Silva.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Energia solar. 2. Modelagem matemática. 3. Sputtering. 4. Superfícies seletivas. 5. Corrosão. I. Silva, Kelly Cristiane Gomes da. II. Título.

UFPB/BC

CDU 551.521.37(043)

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ÓPTICO E DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE SUPERFÍCIES SELETIVASSOLARES

por

GUSTAVO CÉSAR PAMPLONA DE SOUSA

Tese aprovada em 17 de setembro de 2024

Documento assinado digitalmente
 **KELLY CRISTIANE GOMES DA SILVA**
Data: 17/09/2024 20:06:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Kelly Cristiane Gomes da Silva
Orientador – UFPB

Documento assinado digitalmente
 **LUCIDIO DOS ANJOS FORMIGA CABRAL**
Data: 22/11/2024 19:55:11-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Lucidio dos Anjos Formiga Cabral
Examinador Interno – UFPB

Documento assinado digitalmente
 **SANDRO MARDEN TORRES**
Data: 04/10/2024 16:23:02-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sandro Marden Torres
Examinador Interno – UFPB

Documento assinado digitalmente
 **FLAVIA DE MEDEIROS AQUINO**
Data: 19/11/2024 07:38:01-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Flavia de Medeiros Aquino
Examinador Externo – UFPB

Documento assinado digitalmente
 **JOSE FELIX DA SILVA NETO**
Data: 21/11/2024 14:57:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. José Félix da Silva Neto
Examinador Externo - UFPB

Documento assinado digitalmente
 **UBIRATAN CORREIA SILVA**
Data: 18/11/2024 16:24:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ubiratan Correia Silva
Examinador Externo – UFRN

Ao meu pai, Getúlio Pamplona de Sousa,
Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Deus por iluminar os meus passos até aqui e por todas as conquistas alcançadas pelo caminho.

À minha família por todo amor e apoio incondicional que nunca faltou. Aos meus pais Getúlio e Adrineide e minhas irmãs Jéssica, Gabriela e Júlia, obrigado por todo cuidado e incentivo dedicados constantemente a mim. E à minha companheira Elaine, gratidão pelo suporte efetivo de todos os dias.

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba (FAPESQ – PB) e a Universidade Federal da Paraíba (UFPB), seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram minha formação e consolidação desse trabalho.

À Dra. Kelly Cristiane Gomes, por ter me acolhido e acompanhado minha trajetória por todos esses anos. A professora Kelly, como é conhecida, tornou-se uma referência profissional e de ser humano: no âmbito acadêmico, nunca conheci ninguém tão dedicada ao trabalho e, ao mesmo tempo, humilde como ela.

Ao LabFilm/UFPB, DFTE/UFRN e ao Laboratório de Corrosão/UFCG pela disponibilidade experimental que tornou possível o desenvolvimento dessa pesquisa. Em especial aos professores Flávia Aquino, Ubiratan Correia Silva e Renato Santana e aos técnicos Fábio Silva, Neymar Costa e Arthur Filgueira, por terem facilitado e orientado a utilização dos equipamentos e realização das técnicas de caracterização necessárias.

Aos amigos e demais familiares que contribuíram com mais essa conquista. Um agradecimento especial à Thiago Emmanuel, Brenda Melo, Roberto Luna, Heriverton Marinho, Igor Eloi, Vinícius Oliveira, José Thiago e Kaline Ventura.

A todos, o meu muitíssimo obrigado.

SOUSA, G. C. P. Avaliação do Comportamento Óptico e da Resistência a Corrosão de Superfícies Seletivas Solares. João Pessoa -PB, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, agosto de 2024. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Orientadora: Prof. Dra. Kelly Cristiane Gomes.

RESUMO

A conversão solar térmica enfrenta limitações para atingir altas temperaturas, o que reduz sua eficiência. Revestimentos superficiais seletivos para as placas absorvedoras surgem como solução, melhorando a eficiência dos coletores fototérmicos, alterando as relações de ganho e perda de energia no equipamento. O desempenho dos diferentes revestimentos disponíveis, seus tipos, aplicações e parâmetros de fabricação devem ser conhecidos, assim como a influência do revestimento na resistência à corrosão da placa absorvedora. Essa pesquisa se propõe a realizar o estudo teórico e experimental do comportamento óptico de filmes finos de Cr e Mo, com e sem a presença de uma camada de SiO₂, depositados por *Magnetron Sputtering* em condições otimizadas de processamento, em substratos de aço inoxidável AISI 304 submetidos a diferentes tratamentos superficiais (eletropolimento, tratamento mecânico e passivação química). Os modelos matemáticos estudados se mostraram eficazes para predição teórica dos revestimentos seletivos. As superfícies seletivas produzidas foram caracterizadas opticamente nas faixas ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Os resultados obtidos indicaram uma maior seletividade óptica para os filmes depositados em substratos polidos, sendo a maior seletividade alcançada para filmes de Cr/SiO₂ em superfícies com polimento mecânico (32,52). A difração de raios X revelou picos cristalinos de martensita nos substratos polidos mecanicamente, o que resultou em uma emissividade reduzida das amostras com esse substrato (2,98%). A espectroscopia de impedância eletroquímica revelou uma maior resistência à corrosão para as superfícies seletivas com cromo em substratos eletropolidos. A presença da camada antirreflexiva não apenas agregou seletividade em todas as amostras, como também contribuiu para a resistência à corrosão, oferecendo uma barreira adicional para a transferência de carga nas superfícies seletivas produzidas.

SOUSA, G. C. P. Evaluation of Optical Performance and Corrosion Resistance of Selective Solar Surface. João Pessoa -PB, Technology Center, Federal University of Paraíba, August 2024. Doctoral dissertation. Post-Graduate Program in Mechanical Engineering. Advisor: Prof. Dra. Kelly Cristiane Gomes.

ABSTRACT

Solar heat conversion has limits when it is designed to achieve high temperatures, which diminishes its overall efficiency. Selective surface coatings for absorber plates offer a promising solution by improving the energy gain-to-loss ratio of photothermal collectors. A comprehensive understanding of coating performance, including types, applications, fabrication parameters, and their influence on the corrosion resistance of absorber plates, is critical. This study presents a theoretical and experimental investigation into the optical behavior of Cr and Mo thin films, with and without a SiO₂ layer, deposited by magnetron sputtering on AISI 304 stainless steel substrates subjected to various surface treatments (electropolishing, mechanical polishing, and chemical passivation). Theoretical models demonstrated high accuracy in predicting the behavior of selective coatings. The optical characterization of the produced surfaces was performed across ultraviolet, visible, and infrared spectra. The results indicated higher optical selectivity for coatings deposited on mechanically polished substrates, with Cr/SiO₂ films achieving the highest selectivity (32.52). X-ray diffraction revealed martensitic crystalline peaks in mechanically polished substrates, resulting in a lower emissivity (2.98%). Electrochemical impedance spectroscopy further indicated enhanced corrosion resistance for Cr-based selective surfaces on electropolished substrates. The antireflective SiO₂ layer contributed not only to improved optical selectivity but also to increased corrosion resistance by providing an additional charge transfer barrier on the selective surfaces.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Oferta interna de energia elétrica por fonte.	19
Figura 2. Espectro eletromagnético.	24
Figura 3. Potência emissiva do corpo negro em relação ao comprimento de onda em diferentes temperaturas.	26
Figura 4. Estrutura de banda eletrônica encontrada em um material condutor, semicondutor e isolante.	28
Figura 5. Interação da radiação incidente com a matéria.	31
Figura 6. (a) Reflexão especular. (b) Reflexão difusa.	32
Figura 7. Variação direcional de emissões de superfície (a) para alguns não-metais e (b) para alguns metais.	33
Figura 8. Espectro da radiação incidente em intervalos de alta absorbância e alta reflectância.	37
Figura 9. Esquemático das categorias dos absorvedores seletivos.	39
Figura 10. Fenômenos no alvo durante a pulverização catódica.	40
Figura 11. Esquema de sistema de deposição por pulverização catódica.	41
Figura 12. Rede de co-citação.	46
Figura 13. Citações por país.	47
Figura 14. Mapa de co-ocorrência de palavras.	48
Figura 15. Esquema óptico de uma luz incidindo em um filme fino simples.	50
Figura 16. Esquema óptico de dois filmes em um substrato.	52
Figura 17. Influência do ângulo de incidência sobre as reflectâncias das radiações polarizadas p e s.	54
Figura 18. Modelo óptico associado com a lei de Lambert-Beer.	56
Figura 19. Parâmetros ópticos do filme de Mo obtidos por Chiang et al. (2019).	58
Figura 20. (a) Esquema de um sistema filme/substrato com os parâmetros que são relevantes para o cálculo do método do Envelope. (b) Espectro de transmitância de um filme de a-Si:H depositado em substrato de vidro.	59
Figura 21. Espectro de reflectância do filme fino de GO com os envelopes R_M e R_m ao longo das interferências máxima e mínima de R	61
Figura 22. Célula eletroquímica para análises de corrosão.	71
Figura 23. Mapa bibliométrico com co-ocorrência de palavras.	73
Figura 24. Mapa de co-citações apresentado em redes.	74
Figura 25. Fluxograma detalhado dos procedimentos experimentais.	76
Figura 26. Espectrofotometria da absortância do aço inoxidável AISI 304 com os diferentes tratamentos superficiais aplicados.	85
Figura 27. Espectrofotometria da refletividade em infravermelho médio do aço inoxidável AISI 304 com os diferentes tratamentos superficiais aplicados.	87
Figura 28. Comparação entre a refletividade teórica dos diferentes métodos estudados e a refletividade real da amostra de Mo depositado em aço inox (32 nm de espessura)...	89
Figura 29. Simulação e otimização do espectro de refletividade a partir da espessura do filme de Mo.	90
Figura 30. Validação do comportamento óptico do filme de Mo (53 nm) no espectro UV-Vis-NIR.	92
Figura 31. Refletividade teórica e experimental no espectro infravermelho.	93
Figura 32. Validação do comportamento óptico no espectro infravermelho da camada de 53 nm de Mo depositada em aço inox.	94

Figura 33. Comparação entre a refletividade teórica e a refletividade real da amostra de Cr depositado em aço inox.	96
Figura 34. Comportamento óptico do filme de Cr (67 nm) no espectro UV/Vis/NIR..	97
Figura 35. Comportamento óptico no espectro infravermelho da camada de 67 nm de Cr depositada em aço inoxidável AISI 304.	98
Figura 36. Comparação entre a refletividade teórica e a refletividade real da amostra de SiO ₂ depositado em aço inoxidável.	100
Figura 37. Simulação do comportamento reflexivo de uma superfície seletiva com duas camadas, 53 nm de Mo e 18 nm de SiO ₂ , depositadas em substrato de aço inox.	101
Figura 38. Validação experimental do comportamento óptico do filme de Mo (53 nm) + SiO ₂ (18 nm) no espectro UV/Vis/NIR.	102
Figura 39. Espectro de refletividade na região do infravermelho médio (real e simulado) para a superfície seletiva composta pelos filmes Mo (53 nm) e SiO ₂ (18 nm).	103
Figura 40. Simulação do comportamento reflexivo de uma superfície seletiva com duas camadas, sendo 67 nm de Cr e 18 nm de SiO ₂ , depositadas em substrato de aço inoxidável.	104
Figura 41. Validação experimental do comportamento óptico do filme de Cr (67 nm) + SiO ₂ (18 nm) no espectro UV/Vis/NIR.	105
Figura 42. Espectro de refletividade na região do infravermelho médio (real e simulado) para a superfície seletiva composta pelos filmes Cr (67 nm) e SiO ₂ (18 nm).	106
Figura 43. Espectro de refletividade dos filmes de Mo depositados em substratos de aço eletropolido.	108
Figura 44. Espectro de refletividade na região MIR de amostras tratadas com eletropolimento.	109
Figura 45. Espectro de refletividade, na região UV/Vis/NIR, das superfícies seletivas a base de Cr confeccionadas em substrato eletropolido.	111
Figura 46. Comportamento óptico no infravermelho médio das superfícies seletivas a base de cromo depositadas em substrato de aço eletropolido.	112
Figura 47. Espectro de refletividade dos filmes de Mo depositados em substratos com tratamento mecânico.	113
Figura 48. Espectro de refletividade na região MIR de amostras tratadas com tratamento mecânico.	114
Figura 49. Espectro de refletividade na região UV/Vis/NIR das superfícies seletivas produzidas a base de cromo.	115
Figura 50. Comportamento óptico na região do MIR das superfícies seletivas a base de cromo depositadas em substrato de aço polido mecanicamente.	116
Figura 51. Espectroscopia na região UV/Vis/NIR das superfícies a base de molibidênio depositadas em substrato com tratamento químico.	118
Figura 52. Comportamento óptico na região do MIR das superfícies seletivas a base de Mo depositadas em aço com tratamento químico.	119
Figura 53. Comportamento óptico na região UV/Vis/NIR das superfícies seletivas a base de cromo depositadas em aço com passivação química.	120
Figura 54. Comportamento óptico na região do MIR das superfícies seletivas a base de cromo depositadas em aço com tratamento químico.	121
Figura 55. Difratoograma para os filmes de Cr depositados em aço inoxidável sob diferentes tratamentos superficiais.	124
Figura 56. Difratoograma dos filmes de Mo em substratos de aço tratados superficialmente.	127

Figura 57. Difractogramas das amostras de Cr/SiO ₂ nos três tratamentos superficiais estudados.	129
Figura 58. Difractogramas dos filmes de Mo/SiO ₂ depositados nos aços com os diferentes tratamentos superficiais empregados.	130
Figura 59. Diagrama de Nyquist para os filmes de Cr com e sem a camada de SiO ₂	133
Figura 60. Diagrama de Nyquist para os filmes de Mo com e sem a camada de SiO ₂	135
Figura 61. Circuitos equivalentes para as superfícies seletivas (a) com camada simples e, (b) com bicamada.....	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Band gap de alguns semicondutores e isolantes utilizados na obtenção de filmes absorvedores.	29
Tabela 2. Alguns materiais percussores de superfícies seletivas solares e suas respectivas técnicas de deposição.	35
Tabela 3. Parâmetros de deposição Magnetron Supettering.	82
Tabela 4. Nomenclatura das amostras.	82
Tabela 5. Absortividades hemisféricas totais obtidas para cada tratamento.	86
Tabela 6. Emissividades hemisféricas totais obtidas para cada tratamento.	87
Tabela 7. Comparação entre absortividades hemisféricas totais teóricas e experimental.	90
Tabela 8. Seletividade óptica do filme de Mo (32 nm).	93
Tabela 9. Seletividade óptica do filme de Mo (53 nm).	95
Tabela 10. Comparação entre absortividades hemisféricas totais teóricas e experimental para o filme de cromo.	97
Tabela 11. Seletividade óptica do revestimento constituído pelos filmes de Mo (53 nm) e SiO ₂ (18 nm).	103
Tabela 12. Seletividade óptica do revestimento constituído pelos filmes de Cr (67 nm) e SiO ₂ (18 nm).	107
Tabela 13. Parâmetros ópticos das superfícies seletivas produzidas.	122
Tabela 14. Resistência a corrosão das superfícies seletivas solares.	137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AR	Camada Antirreflexiva
CVD	Deposição Química a Vapor
CEAR	Centro de Energias Alternativas e Renováveis
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia
DFTE	Departamento de Física Teórica e Experimental
DRX	Difratometria de Raios X
DCS	Analisador de Calorimetria
DTA	Analisador Térmico Diferencial
EDS	Microanálise por Energia Dispersiva
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FTIR	Espectrofotômetro Infravermelho
GEPAC	Grupo de Estudos de Programação Aplicada à Ciência
ICSD	Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas
IR	Região Infravermelha
LABFILM	Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos
LACOM	Laboratório de Materiais e Combustíveis
LMCM	Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais
MIR	Região do Infravermelho Médio
NIR	Região do Infravermelho Próximo
OCP	Potencial de Circuito Aberto
PEO	Oxidação Eletrolítica por Plasma
PVD	Deposição Física a Vapor
QSE	Efeito de Tamanho Quântico
RF	Radiofrequência
UV	Região Ultravioleta
Vis	Região Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Absortividade ou Absortância
α'	Coefficiente de absorção
a_{red} e a_{oxi}	Atividades do estado reduzido e oxidado da espécie
c	Velocidade de propagação
C	Capacitância
c_1, c_2 e c_3	Constantes da radiação de Planck
Cdl	Capacitância de dupla camada
c_0	Velocidade da luz no vácuo
δ_i	Ângulo de refração
d	Espessura do revestimento
$D_{t\lambda}$	Irradiação difusa
$D_{r\lambda}$	Resultante do espalhamento de Rayleigh
$D_{\alpha\lambda}$	Espalhamento de partículas dispersas na atmosfera
$D_{m\lambda}$	Reflexão sofrida pela radiação na atmosfera e na superfície terrestre
ε	Emissividade ou Emitância
e	Energia de fótons
ϵ	Constante dielétrica
E	Potencial observado
E_b	Potência emissiva de um corpo negro
$E_b(\lambda, T)$	Distribuição espectral da radiação emitida pelo corpo negro
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_f	Energia de Fermi
E_g	<i>band gap</i>
$F(R)$	Função da teoria de Kubelka-Munk
γ	Austenita
h	Constante de Planck
I_{corr}	Taxa de corrosão
I_{sol}	Distribuição espectral da radiação solar
I_0	Radiação incidente
I_T	Radiação transmitida após a interação com a matéria
k_i	Coefficiente de extinção
λ	Comprimento de onda
λ'	Livre caminho médio de uma partícula (<i>sputtering</i>)
M_i	Matriz característica do revestimento
m_{ij}	Elementos da matriz característica
η	Sobrepotencial
n_i	Índice de refração

\tilde{n}_i	Índice de refração complexo
r_{ij}	Coefficiente de Fresnel
R e ρ	Refletividade ou Reflectância
R_p e R_s	Reflectância da radiação com polarização
R_p	Resistência a polarização
R_e	Resistência elétrica
R	Constante dos gases perfeitos
σ	Constante de Stefan-Boltzmann
s	Seletividade
τ	Transmissividade ou Transmitância
T	Temperatura
ω	Frequência angular
V_{OCP}	Potencial de circuito aberto
θ	Ângulo de incidência
Z	Impedância

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	18
APRESENTAÇÃO	18
1.1. INTRODUÇÃO	18
1.2. OBJETIVOS DA PESQUISA	22
1.2.1. Objetivo geral.....	22
1.2.2. Objetivos específicos.....	22
CAPÍTULO II	24
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1. A RADIAÇÃO TÉRMICA E SUA INTERAÇÃO COM A MATÉRIA	24
2.2. SUPERFÍCIES SELETIVAS SOLARES	34
2.2.1. Tipos de superfícies seletivas	36
2.2.2. Deposição dos revestimentos	39
2.2.3. Materiais precursores	42
2.2.4. Análise bibliométrica.....	45
2.3. SIMULAÇÃO DOS REVESTIMENTOS SELETIVOS	48
2.3.1. Modelos teóricos para simulação de filmes finos.....	49
2.3.2. Parâmetros ópticos e espessura do filme	55
2.4. CORROSÃO	62
2.4.1. Mecanismos de corrosão	64
2.4.2. Tipos de corrosão.....	66
2.4.3. Velocidade de corrosão, polarização e passivação.....	67
2.4.4. Ensaio eletroquímico de corrosão	70
2.4.5. Análise bibliométrica.....	72
CAPÍTULO III	76
METODOLOGIA	76
3.1. TRATAMENTO SUPERFICIAL DOS SUBSTRATOS	76
3.1.1. Passivação química.....	77
3.1.2. Eletropolimento	77
3.1.3. Tratamento mecânico.....	78
3.1.4. Caracterização dos substratos pós-tratamento.....	79
3.2. MODELAGEM MATEMÁTICA	80
3.3. VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL	81
3.4. CORROSÃO	84
CAPÍTULO IV	85

RESULTADOS E DISCUSSÕES	85
4.1. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS SUBSTRATOS	85
4.2. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS FILMES	88
4.2.1. Filme de Mo.....	90
4.2.2. Filme de Cr.....	95
4.2.3. Filme de Mo/SiO ₂	99
4.2.4. Filme de Cr/SiO ₂	104
4.3. INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS SUPERFICIAIS	107
4.3.1. Eletropolimento	107
4.3.2. Tratamento mecânico.....	113
4.3.3. Passivação química.....	117
4.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	124
4.5. RESISTÊNCIA A CORROSÃO	132
CAPÍTULO V	139
CONSIDERAÇÕES FINAIS	139
REFERÊNCIAS	143

CAPÍTULO I

APRESENTAÇÃO

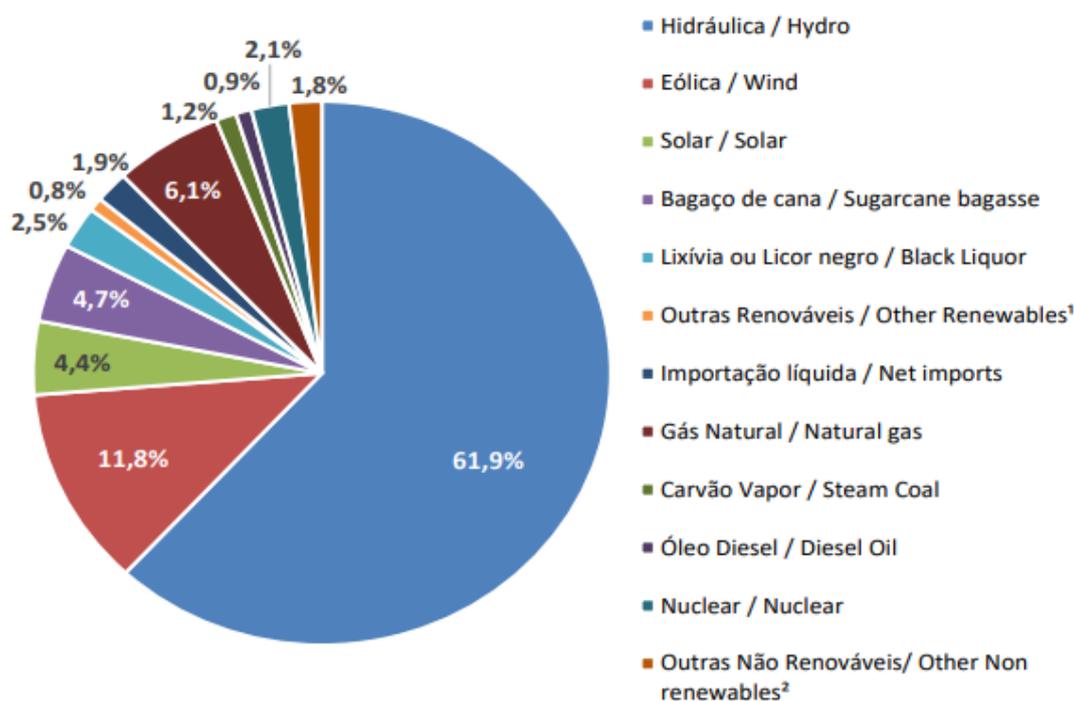
1.1. INTRODUÇÃO

A maior parte da energia utilizada pela humanidade decorre de combustíveis fósseis tais quais petróleo e carvão natural. A crise do petróleo na década de 1970 fez com que a sociedade mundial começasse a se preocupar com o esgotamento das reservas de combustíveis fósseis, e com isso, surgiram as primeiras análises de impactos ambientais. O interesse na realização dessas análises não se manteve constante ao longo dos anos, e foi reacendido na década de 1990 com a criação da norma ISO 14040 marcando o retorno das discussões ambientais (RIBEIRO, 2011). A necessidade de romper essa dependência com os combustíveis fósseis e a realidade das condições ambientais do planeta, conduziram a busca por novas fontes de energia com um menor impacto ambiental sobre a composição atmosférica ou balanço térmico do planeta.

As fontes energéticas alternativas e renováveis, vem ganhando destaque por serem relativamente limpas e seguras quando comparadas com as não renováveis, além de motivar o desenvolvimento tecnológico e proporcionar benefícios econômicos indiretos (MEDEIROS, 2019). Dada sua importância na sustentabilidade do sistema energético, a implementação de energias renováveis atende à crescente demanda de energia com uma energia ambientalmente correta, com baixo impacto ambiental e uso contínuo, uma vez que possuem capacidade de se renovarem a tempo hábil para um novo consumo.

Atualmente, o Brasil é considerado um grande consumidor de energias alternativas e renováveis em função do uso de hidroelétricas. Segundo dados apresentados no Relatório Final de 2023 do Ministério de Minas e Energia disponibilizado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), as fontes renováveis totalizam 86,1% da oferta interna de eletricidade no país. Conforme observado na Figura 1, as hidroelétricas respondem 61,9% desta oferta e levantam algumas preocupações, pois carregam a questão do esgotamento de bacias hídricas e das mudanças climáticas. Além que, para construir usinas hidroelétricas é necessário grandes quantidades de matéria-prima e energia e a formação de represas provoca desmatamento e alagamentos em grandes áreas, modificando o ambiente ao redor irreversivelmente.

Figura 1. Oferta interna de energia elétrica por fonte.



Fonte: EPE (2024).

A luz do sol é prontamente disponível, livre de tensões geopolíticas e não representa ameaça para o meio ambiente. A energia solar recebida pela Terra a cada ano é dez vezes superior à energia contida em toda a reserva de combustíveis fósseis (SADE, 2011).

O Brasil, que tem em torno de 95% de seu território na região intertropical do planeta e dimensões continentais e é considerado uma potência em energia solar, em especial, o semiárido nordestino, onde esta fonte energética natural vem possibilitando a integração de considerável população, antes isolada e/ou impossibilitada de usufruir de qualquer outra fonte de energia, aos benefícios da vida moderna (VILLALVA & GAZOLI, 2012). Com todo esse potencial para geração de energia solar, o país perde diariamente em não investir nessa alternativa energética, limpa, segura e abundante em todo o território. Sua utilização permitirá a expansão de diversos setores da economia brasileira e principalmente daqueles diretamente relacionados com a produção de energia.

Dentre as inúmeras possibilidades de geração de energia através da luz solar, a tecnologia fototérmica baseada em filmes absorvedores vem se firmando devido aos benefícios fornecidos pela forma como são produzidas e carregam a promessa de maiores eficiências conforme o aumento da maturidade das pesquisas. O desenvolvimento de

materiais em laboratório com características e propriedades ópticas específicas permitem a produção de placas solares onde o controle da radiação e das características energéticas é muito maior.

Atualmente, a energia solar fototérmica tem sido utilizada no aquecimento de água e na geração de vapor para utilização industrial. Utilizam-se trocadores de calor especiais chamados de coletores solares para realizar o aquecimento do fluido pretendido. Entretanto, estes coletores sofrem grandes perdas por emissão e operam em temperaturas menores que 100°C limitando sua aplicabilidade. As superfícies seletivas foram as alternativas encontradas para reduzir as perdas por emissão térmica (GOMES *et al.*, 2002).

O revestimento superficial do material que absorve a radiação solar influencia diretamente na relação custo-benefício do equipamento (GOMES *et al.*, 2002). Além de aumentar a eficiência dos coletores, os revestimentos superficiais possibilitam uma temperatura mais elevada na saída do equipamento, aumentando o horizonte de aplicações e diminuem sensivelmente a emissão de radiação térmica.

A superfície seletiva é geralmente composta por um filme fino aplicado sobre um substrato condutor térmico, podendo ser precedido por uma camada antioxidante ou anti-difusiva e sucedido por uma camada anti-reflectiva, em contato com o ambiente. A espessura do filme seletivo também pode gerar alterações, visto que este pode atuar como filtro a determinados comprimentos de onda de radiação incidente e que, se a espessura da superfície for elevada, a quantidade de energia emitida por radiação também será maior (REBOUTA *et al.*, 2012).

Além da busca pela melhor seletividade óptica possível, é fundamental que o material apresente propriedades que permitam sua manipulação e se adequem a variedade de técnicas de deposição existente. Segundo Atkinson e demais autores (2015), a deposição do revestimento deve garantir que a conversão térmica seja homogênea por todo coletor, além de proporcionar boa aderência entre o filme e o substrato, e proteger a placa absorvedora contra corrosão, visto que o substrato é geralmente um material metálico.

De acordo com Silva Neto (2017) cada técnica permite um controle diferente sobre a morfologia dos filmes que se está construindo, indo desde técnicas cujos filmes se formam por deposições de camadas de átomos até outras onde o crescimento se dá pela “pintura” da superfície que se pretende revestir. Selvakumar e Barshilia (2012) trazem os processos de deposição física de vapor (PVD) como os mais promissores na indústria

atual, pois permitem o crescimento de filmes homogêneos com espessura na ordem de nanômetros, com diferentes composições, além de não gerarem resíduos após o processo de fabricação.

Há possibilidades de aplicações de vários tipos de materiais para serem utilizados como material absorvedor aplicados em superfícies seletivas. O cromo negro ($\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$) é um revestimento popular na indústria solar, em grande parte porque obtém uma absorção solar entre 92% a 95%, consistentemente, enquanto uma emissão hemisférica (a 100°C) de 10% ou menor pode ser mantida. No entanto, este revestimento não está dentre os que apresentam maior estabilidade térmica. Silva Neto (2017) aponta que os revestimentos fabricados por *Sputtering* apresentam um melhor comportamento, principalmente o composto Mo-SiO_2 , cuja a fase matriz de dióxido de silício (SiO_2) proporciona a esse filme uma elevada estabilidade térmica, chegando até 580°C no vácuo.

A absorvidade e a emissividade dos revestimentos dependem diretamente das propriedades ópticas do material empregado. Tais propriedades como o índice de refração e o coeficiente de extinção são intrínsecas de cada material e definem sua capacidade de absorção da radiação solar. Contudo, a absorção também pode estar ligada a outros fenômenos como: a inserção de níveis eletrônicos, proporcionando a absorção pela transição eletrônica; a atenuação da reflexão nas interfaces, aumentando o ganho energético dos coletores; a interferência óptica destrutiva que pode ocorrer, dependendo da espessura do revestimento (SILVA NETO, 2017; FOX, 2010; KARLSSON *et al.*, 1982; HEAVENS, 1991).

Segundo Baumeister (1958) a concepção dos revestimentos absorvedores ópticos foi revolucionada quando demonstrada a possibilidade de otimizar a produção desses filmes através de programas de computador. A simulação do comportamento óptico e morfológico dos filmes, a partir da modelagem matemática, revela-se uma ferramenta poderosa associada ao desenvolvimento de superfícies seletivas, determinando previamente as propriedades do revestimento, antes da operacionalização de qualquer experimento, permitindo a predição e otimização de sua concepção.

Os filmes de Cr_xO_y e Mo_xO_y têm se mostrado absorvedores solares promissores, principalmente devido à possibilidade de processamento em grandes áreas e às suas excelentes propriedades ópticas e térmicas. A seletividade desses revestimentos pode ser otimizada através do controle da espessura do filme e dos parâmetros de deposição escolhidos. Este trabalho visa simular o comportamento óptico desses revestimentos, com e sem a presença de uma camada antirreflexiva (SiO_2), depositados em substratos de aço

inoxidável AISI 304 submetidos a tratamentos superficiais específicos. O modelo desenvolvido prevê a espessura ideal para a melhor seletividade do revestimento e foi validado experimentalmente por meio da deposição e caracterização dos filmes.

Outro aspecto a ser discutido é a resistência a corrosão dos filmes absorvedores. No coletor solar, a exposição do trocador de calor ao meio físico químico de seu operatório deixa o equipamento suscetível a corrosão, o que pode ocasionar perda da eficiência do coletor. Além de garantir maior absorção da radiação solar e menores perdas térmicas por emissão, o revestimento seletivo também precisa proteger o substrato contra os efeitos corrosivos. Dessa forma, pretende-se analisar a contribuição dos diferentes tratamentos superficiais empregados no substrato, dos filmes depositados e da camada antirreflexiva na resistência à corrosão da placa solar.

1.2. OBJETIVOS DA PESQUISA

1.2.1. Objetivo geral

Avaliar o comportamento óptico e a resistência a corrosão de filmes finos de Cr_xO_y e Mo_xO_y depositados em aço inoxidável AISI 304 a partir da otimização do processo de fabricação.

1.2.2. Objetivos específicos

- Simular o desempenho óptico dos revestimentos a partir da análise e aplicação dos modelos teóricos disponíveis na literatura;
- Otimizar os parâmetros de deposição por *Magnetron Sputtering*, com relação à espessura e à predição teórica do comportamento óptico dos filmes;
- Validar a simulação teórica do espectro refletividade das superfícies seletivas comparando-a com os resultados experimentais obtidos;
- Investigar a influência dos tratamentos superficiais na resistência a corrosão e no comportamento óptico dos filmes absorvedores;
- Caracterizar os filmes obtidos em termos de suas propriedades ópticas e micromecânicas;

- Analisar a contribuição da camada antirreflexiva na seletividade óptica e na resistência à corrosão das superfícies seletivas produzidas.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A RADIAÇÃO TÉRMICA E SUA INTERAÇÃO COM A MATÉRIA

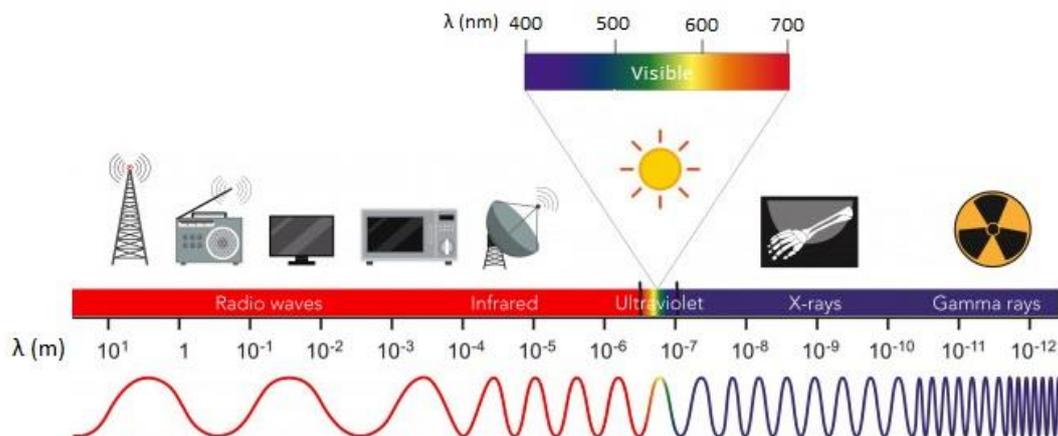
A radiação térmica é proveniente de uma combinação de vibrações e transições eletrônicas, moleculares e em rede que liberam energia que se propaga na forma de ondas eletromagnéticas ou através de partículas (fótons). A interação entre os órgãos emissores e absorventes através das ondas eletromagnéticas é a essência da transferência de energia radiativa (HOWELL; MENGÜÇ; SIEGEL, 2016).

As ondas eletromagnéticas viajam no vácuo na velocidade da luz $c = 2,998 \times 10^8$ m/s e suas propriedades são representadas por sua frequência (ν), comprimento de onda (λ) e velocidade de propagação (c), conforme apresentado na Equação 1.

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

O comprimento da onda eletromagnética determina o espectro da radiação. A Figura 2 ilustra os diferentes tipos de radiação em função do comprimento de onda.

Figura 2. Espectro eletromagnético.



As diferentes faixas do espectro são utilizadas para diferentes aplicações. Os Raios X são bastante utilizados na área médica, pois possuem curtos comprimentos de onda que conseguem penetrar em tecidos macios. As ondas de rádio, além de serem utilizadas para o transporte de informações pelo ar, também possibilitam a obtenção de informações

sobre o universo através da radioastronomia (HALLIDAY; RESNICK; KRANE, 2004). O sol é, obviamente, a principal fonte de luz da Terra e a radiação solar é emitida nas faixas ultravioleta, visível e infravermelho próximo. Em termos de comprimento de onda, a radiação solar ocupa a faixa espectral de 220 nm a 2500 nm. Essa faixa do espectro é denominada de radiação térmica devido a sua influência na temperatura da matéria (BERGMAN *et al.*, 2017).

Nos cálculos de transferência radiativa é preciso determinar a quantidade de energia deixando uma superfície e atingindo outra depois de viajar através de um espaço intermediário, que pode ser composto por partículas, gases, algum outro material ou vácuo. Essas partículas no meio também absorvem e emitem radiação (MODEST, 2013).

Um corpo negro é uma superfície que é considerada como um emissor perfeito, ou seja, este absorve toda a energia radiante que chega até ele e também emite toda a radiação incidente. A partir desta perspectiva, conclui-se que os valores da absorvidade (α) e da emissividade (ε) de um corpo negro são iguais, e estão expressados na Equação 2.

$$\alpha = \varepsilon = 1 \quad (2)$$

Max Planck propôs uma nova abordagem para a radiação eletromagnética, partindo do princípio que átomos emitem e absorvem radiação somente em quantidades discretas de energia (PHILLIPS, 2003). A lei de Planck expressa a distribuição do comprimento de onda da radiação emitida por um corpo negro. Os fótons apresentam comportamento espectral e a Equação 3 relaciona a energia dos fótons (e) com o comprimento de onda (λ) da radiação associada.

$$e = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

Sendo h a constante de Planck, $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$ e c a velocidade de propagação.

Joseph Stefan (1879) determinou experimentalmente a energia de radiação emitida por um corpo negro por unidade de tempo e por unidade de área. Essa relação é obtida por integração para todos os comprimentos de onda, como mostrado na Equação 4. Posteriormente, Ludwig Boltzmann (1884) verificou teoricamente esta equação e a lei Stefan-Boltzmann foi formulada relacionando a potência emissiva de um corpo negro (E_b) com a quarta potência da temperatura (T).

$$E_b = \int_0^{\infty} E_{b\lambda} d\lambda = \sigma T^4 \quad (4)$$

Onde: σ é a constante de Stefan-Boltzmann e é igual a $5,66 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$.

A função de distribuição do poder emissivo dos corpos segundo o comprimento de onda associado à radiação térmica também foi estabelecida por Max Planck. A Lei de Planck expressa na Equação 5, permite determinar o máximo de energia que é capaz de ser emitida por um perfeito emissor (corpo negro) em decorrência da sua temperatura e do seu comprimento de onda (MODEST, 2013).

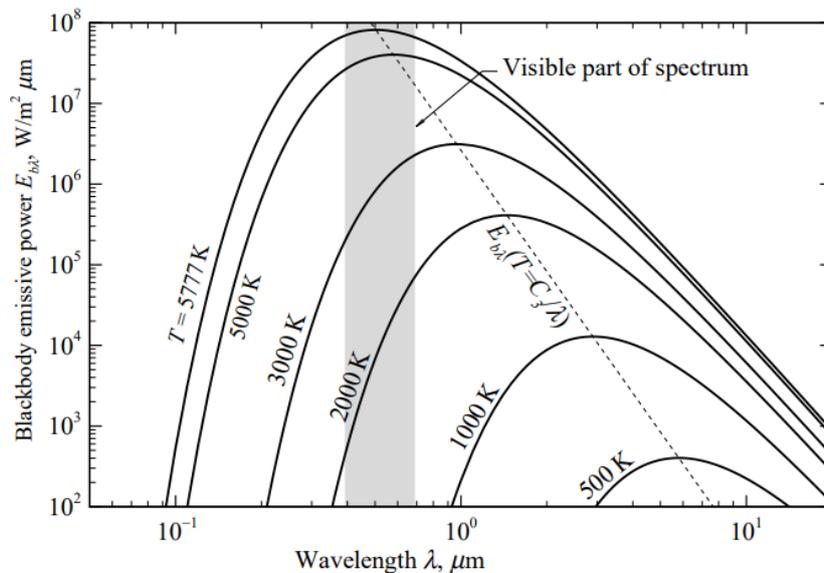
$$E_b(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]} \quad (5)$$

Onde:

$E_b(\lambda, T)$ é a distribuição espectral da radiação emitida por um corpo negro. Sendo $c_1 = 3,7405 \times 10^8 \text{ W}\mu\text{m}^4\text{m}^{-2}$ e $c_2 = 1,43879 \times 10^4 \mu\text{mK}$, as constantes da radiação de Planck.

A potência emissiva do corpo negro variando espectralmente em relação ao comprimento de onda em diferentes temperaturas pode ser visualizada na Figura 3.

Figura 3. Potência emissiva do corpo negro em relação ao comprimento de onda em diferentes temperaturas.



Fonte: Modest (2013).

O comprimento de onda que corresponde à máxima potência emissiva e a temperatura são inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior a temperatura ou a

energia do corpo negro menor será o comprimento de onda da luz emitida por ele. Isto é expresso pela Lei do deslocamento de Wien, como observa-se na Equação 6 (INCROPERA; WITT, 1992).

$$\lambda_{m\acute{a}x}T = c_3 \quad (6)$$

Sendo $\lambda_{m\acute{a}x}$ o comprimento de onda correspondente à emissão máxima, T a temperatura do corpo negro e c_3 é uma constante que vale 2898 $\mu\text{m.K}$.

A distribuição espectral da radiação emitida pelo sol pode ser aproximada a partir da distribuição de Planck para um corpo negro à 5800 K (ÇENGEL, 2012). Contudo, é necessário considerar que antes de chegar à superfície terrestre a radiação solar sofre atenuações em sua intensidade devido às interações com as partículas atmosféricas. Alguns modelos foram desenvolvidos a fim de aproximar matematicamente a intensidade da radiação emitida pelo sol, a intensidade da radiação que atinge a superfície terrestre e, finalmente, a intensidade da radiação que chega até a superfície.

Na ausência de valores experimentais para o espectro solar na superfície terrestre, Bird e Hulstrom (1983), propuseram um modelo computacional que opera modelos matemáticos que fornecem resultados satisfatórios dos níveis de incidência da radiação solar na superfície terrestre. Fisicamente, o modelo proposto, considera o desmembramento da radiação solar global nas componentes direta e difusa. Ainda em 1983, Brine e Igbal formularam um modelo matemático que separa a irradiação difusa em três componentes, segundo a Equação 7:

$$D_{t\lambda} = D_{r\lambda} + D_{\alpha\lambda} + D_{m\lambda} \quad (7)$$

Sendo a irradiação difusa ($D_{t\lambda}$) uma resultante do espalhamento de Rayleigh ($D_{r\lambda}$), do espalhamento de partículas dispersas na atmosfera ($D_{\alpha\lambda}$) e da reflexão sofrida pela radiação na própria atmosfera e também na superfície terrestre ($D_{m\lambda}$).

A partir da fundamentação do conceito de corpo negro, é possível verificar o comportamento de superfícies reais. Uma superfície real não é nem perfeito emissor nem perfeito absorvedor, isso significa que ela emite e absorve apenas uma porção da radiação que o corpo negro emitiria e absorveria.

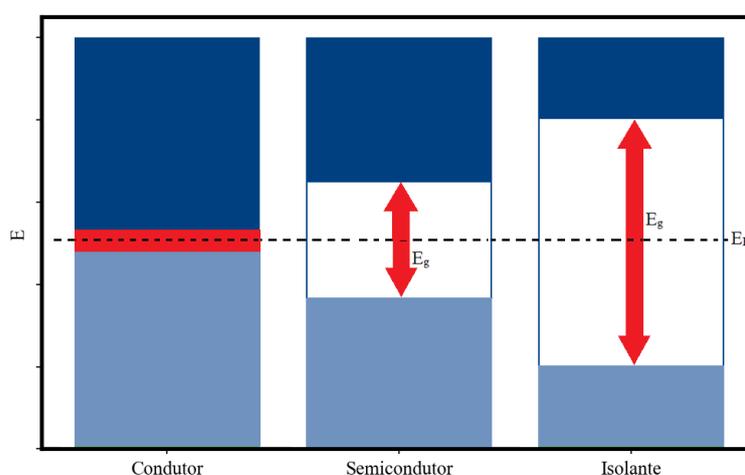
Na matéria, as propriedades ópticas estão diretamente associadas com sua estrutura de bandas de energia. As bandas de energia têm origem na sobreposição dos níveis de energia dos átomos, quando estes se agrupam para formar o sólido (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016). A teoria de bandas de energia define que os

sólidos possuem duas bandas de energia, conhecidas como banda de valência e banda de condução.

Os materiais podem ser classificados em relação à sua capacidade de condução de elétrons como condutores, semicondutores e isolantes. Na faixa de frequência da radiação solar (ultravioleta à infravermelho médio), as ondas eletromagnéticas são absorvidas principalmente por elétrons livres e ligadas pela mudança no nível de energia da vibração de rede. Sendo os elétrons livres, os principais contribuintes para a capacidade de um sólido absorver energia radiativa, existem diferenças ópticas distintas entre materiais condutores e isolantes (MODEST, 2013).

Entre a banda de valência e a banda de condução não existem níveis possíveis a serem preenchidos por elétrons, tratando-se então de uma banda de energia proibida. A largura dessa banda proibida define a diferença entre um material condutor e um material isolante (OLIVEIRA, 2021). O *band gap* representa a quantidade de energia (E_g) necessária para que um elétron se desloque da banda de valência até a banda de condução e é uma função do tipo de ligações atômicas que esse material apresenta e que determinará a quantidade de energia que será absorvida. A energia de Fermi (E_F) se localiza dentro da banda de condução em materiais condutores, e dentro do Band Gap nos semicondutores e isolantes (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016). A Figura 4 mostra a diferença entre as características a nível eletrônico de materiais condutores, semicondutores e isolantes, sendo a banda azul marinho a banda de condução, o espaço branco a banda proibida, e o nível azul claro indica a banda de valência.

Figura 4. Estrutura de banda eletrônica encontrada em um material condutor, semicondutor e isolante.



De acordo com Modest (2013), os isolantes tendem a ser transparentes e refletem pouco para fótons com energias menores que o *gap*, enquanto os metais tendem a ser altamente absorventes e geralmente refletem entre os comprimentos de onda visível e infravermelho. Se tratando dos metais, têm-se materiais opacos, uma vez que as radiações incidentes com frequências na faixa do espectro visível excitam os elétrons para estados de energia não ocupados acima da energia de Fermi. Todas as frequências da luz visível são absorvidas pelos metais em razão da disponibilidade contínua de estados eletrônicos vazios que permite as transições eletrônicas.

Geralmente, os semicondutores têm *band gap* na faixa de 1 a 4 eV (NOUROZI et al., 2019). A Tabela 1 apresenta os valores de *band gap* encontrados na literatura para alguns semicondutores e isolantes utilizados na obtenção de filmes absorvedores (GARCIA et al., 2006; SIEMIENIEC et al., 2017; SEN et al., 2020; ARAÚJO et al., 2018; XIAO; GENG, 2011; FILATOVA; KONASHUK, 2015; ABDULLAH et al., 2014; ALMONTASSER et al., 2019; HART et al., 2014; MAHLAMBI et al., 2015).

Tabela 1. *Band gap* de alguns semicondutores e isolantes utilizados na obtenção de filmes absorvedores.

Material	<i>Band Gap</i> (eV)
Si	1,1
SiO ₂	8,9
MoO ₃	2,8
Si ₃ N ₄	5,1
ZrO ₂	6,0
MgO	4,8
Cr ₂ O ₃	3,0
ZnS	3,6
Ilmenita (FeTiO ₃)	3,2

Fonte: Adaptado de Oliveira (2021).

Considerando que o *band gap* dos materiais está diretamente relacionado com sua capacidade de absorção de fótons, para determinar a energia de *band gap* o método de Tauc, exposto na Equação 8, é amplamente utilizado.

$$\alpha' h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (8)$$

Onde: α' é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, E_g é a energia de *band gap*. O fator n depende da natureza das transições eletrônicas e assume o valor $\frac{1}{2}$ para transição direta e 2 para transição indireta (ESCOBEDO-MORALES *et al.*, 2019).

Paul Kubelka e Franz Munk desenvolveram uma função $F(R)$ denominada teoria de Kubelka-Munk (1931), na qual define que os espectros de reflectância (R) podem ser convertidos em espectros de absorção, adaptando o método de Tauc (MAKUŁA *et al.*, 2018; JUBU *et al.*, 2020; ESCOBEDO-MORALES *et al.*, 2019). Veja as Equações 9 e 10.

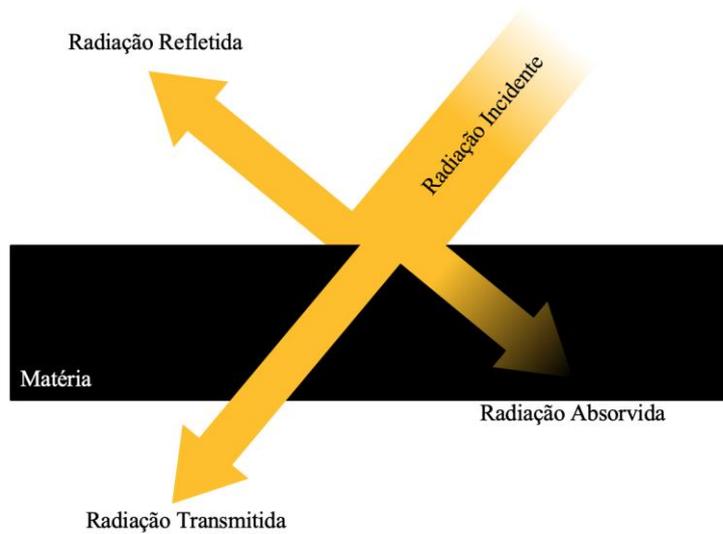
$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (9)$$

$$F(R)h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (10)$$

De acordo com Oliveira (2021), a partir da adaptação do método de Tauc feita a partir da teoria de Kubelka-Munk é possível determinar o valor de E_g plotando o gráfico $(F(R)h\nu)^{1/n}$ por $h\nu$ e extrapolando a parte reta da curva e o valor interceptado pela reta com o eixo $h\nu$ corresponde ao valor de E_g . Para encontrar o mesmo valor, o GEPAC (Grupo de Estudos de Programação Aplicada à Ciência) (2019), plota o gráfico da primeira derivada da função para selecionar o ponto máximo global, seleciona pontos em sua proximidade e realiza o ajuste da reta para encontrar seus coeficientes angular (a) e linear (b). O *band gap* é $-b/a$.

A maneira como a radiação interage com materiais sólidos depende tanto do tipo de radiação envolvida nessa interação como das características a nível atômico desses materiais. Para avaliar o comportamento óptico de um material sólido em relação a uma faixa específica do espectro eletromagnético de radiação é preciso definir grandezas físicas mensuráveis que quantificarão a resposta desse material a essa radiação. A parcela correspondente à energia de radiação que atinge uma superfície pode ser decomposta na soma da energia absorvida (α), da energia transmitida (τ) e da energia refletida (ρ). A Figura 5 ilustra esses três comportamentos.

Figura 5. Interação da radiação incidente com a matéria.



Fonte: Gonçalves (2020).

Convém notar que a intensidade total da radiação incidente é, portanto, dada pela soma das parcelas absorvida, refletida e transmitida (ÇENGEL, 2012). Considerando uma troca de calor entre um pequeno corpo opaco ($\tau = 0$) e sua vizinhança, sob condições de equilíbrio térmico a uma temperatura T (K) e considerando a lei de Kirchhoff; a porção de radiação absorvida será toda a energia incidente subtraída da porção de radiação refletida, conforme Equação 11.

$$\alpha = \varepsilon = 1 - \rho \quad (11)$$

A absorvidade é a razão entre a parcela radiação absorvida por um sólido e a quantidade de radiação incidente neste mesmo sólido. Desta maneira, quando se pretende avaliar a absorvidade de um material na faixa do espectro solar, é preciso analisar o quanto dessa radiação é absorvida pelo material. A Equação 12 mostra como calcular tal parâmetro.

$$\alpha = \frac{\int_{220}^{2500} \alpha_{\lambda} I_{sol} d\lambda}{\int_{220}^{2500} I_{sol} d\lambda} \quad (12)$$

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

A absorptividade de materiais sólidos opacos pode ser calculada a partir da medição de sua refletividade espectral. Portanto, substituindo a Eq. 11 na Eq. 12, chega-se à Equação 13.

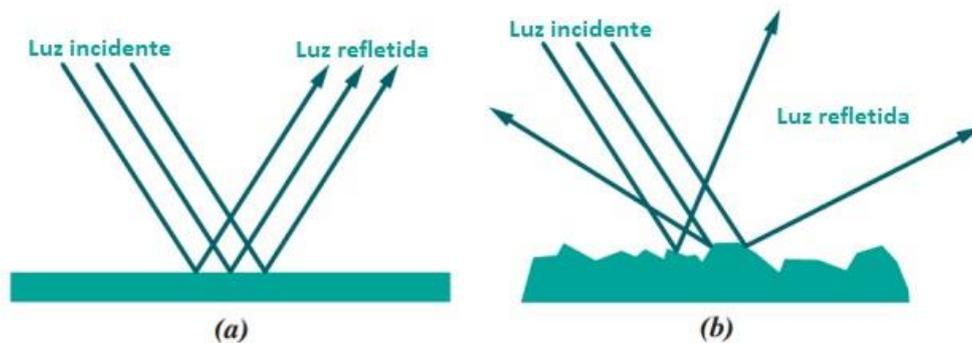
$$\alpha = \frac{\int_{220}^{2500} (1 - \rho_{\lambda}) I_{sol} d\lambda}{\int_{220}^{2500} I_{sol} d\lambda} \quad (13)$$

Onde: ρ_{λ} é a refletividade espectral do sólido.

A refletividade ρ é uma propriedade que define a fração da radiação térmica incidente que é refletida por uma superfície, ou seja, a razão entre a energia refletida e a energia incidente. A energia refletida depende não apenas do ângulo em que a energia incidente incide sobre as superfícies, mas também da direção que está sendo considerada para a energia refletida (HOWELL; MENGÜÇ; SIEGEL, 2016).

Segundo Sade (2011), a refletividade pode ser especular ou difusa. A refletividade espectral ocorre quando a luz incide em superfícies lisas e é refletida em uma direção. A refletividade difusa ocorre quando a luz incide em superfícies porosas ou onduladas e é refletida em todas as direções, como ilustrado na Figura 6.

Figura 6. (a) Reflexão especular. (b) Reflexão difusa.



A emissividade térmica (ε) a uma dada temperatura (T) pode ser calculada a partir da refletividade (ρ) em uma determinada faixa do comprimento de onda (λ) no infravermelho (KENNEDY, 2002). O cálculo da emitância térmica é representado pela Equação 14.

$$\varepsilon(T) = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \frac{[1 - \rho(\lambda, T)] E_B(\lambda, T) d\lambda}{\sigma T^4} \quad (14)$$

Onde: σ seria a constante de Stefan-Boltzmann e $E_B(\lambda, T)$ é a intensidade da radiação espectral do corpo negro pela lei de Planck, conforme descrita na Eq. 5.

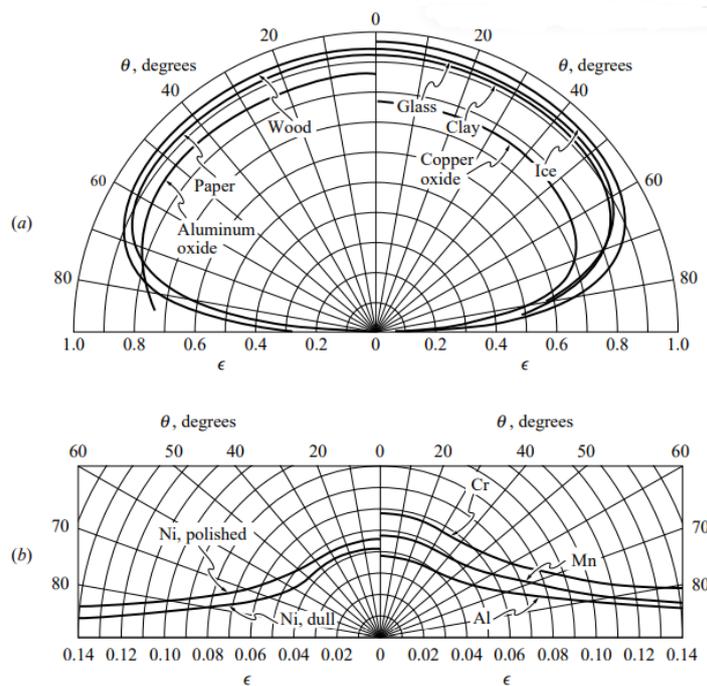
A emissividade de um sólido é definida como sendo a razão entre a radiação emitida pelo sólido e a radiação emitida por um corpo negro à mesma temperatura. De acordo com Silva Neto (2017), para o cálculo dessa propriedade na faixa do infravermelho do espectro, basta somar as contribuições em cada comprimento de onda, conforme mostrado na Equação 15.

$$\varepsilon = \frac{\int_{2500}^{100000} \varepsilon_{\lambda} I_b d\lambda}{\int_{2500}^{100000} I_b d\lambda} \quad (15)$$

Onde: ε_{λ} é a emissividade espectral do sólido, I_b a radiação espectral do corpo negro a uma dada temperatura e ε é a emissividade hemisférica total do sólido.

Algumas tendências típicas para emissões direccionalmente determinadas experimentalmente para materiais reais são mostradas na Figura 7. As emitâncias nestas figuras foram calculadas ao longo de todo o espectro (MODEST, 2013).

Figura 7. Variação direccional de emissões de superfície (a) para alguns não-metais e (b) para alguns metais.



Fonte: Modest (2013).

Segundo estudos de Modest (2013), todo objeto a uma temperatura finita emite energia radiativa. Em princípio, a emissão de um determinado corpo é uma função das propriedades do material, da temperatura e da direção. Neste sentido, a energia solar fototérmica nada mais é do que a energia absorvida por um determinado corpo sob a forma de calor a partir da radiação solar, onde a energia cinética das partículas da superfície aumenta e por condução, através de todo o corpo, ocorre um incremento da temperatura do material.

2.2. SUPERFÍCIES SELETIVAS SOLARES

O conceito de superfície seletiva, propriamente dito, surgiu em 1955, quando H. Tabor o utilizou em sua superfície de níquel negro, formada por NiS e ZnS e produzida por meio do método de eletrodeposição (SENA, 2001).

Estas superfícies caracterizam-se pelas seguintes propriedades: alta absorvância na faixa de radiação solar de $220 \text{ nm} < \lambda < 2500 \text{ nm}$ e baixa emitância na faixa de irradiação térmica de $2500 \text{ nm} < \lambda < 25000 \text{ nm}$ acima da temperatura de operação da placa absorvedora (LEE *et al.*, 2000). Além do mais, é necessário que estas superfícies não se degradem significativamente do ponto de vista óptico durante a vida útil do coletor e sejam resistentes à temperatura de estagnação, à corrosão e a umidade.

As superfícies seletivas solares podem ser homogêneas ou conterem materiais compósitos cujas propriedades ópticas dependem dos materiais empregados e de sua estrutura (DUFFIE e BECKMAN, 2006). Diversas técnicas foram desenvolvidas para a produção dessas superfícies, tais como eletrodeposição, deposição química de vapor (CVD), evaporação a vácuo, *sputtering*, conversão química, spray, spray pirolise (JEEVA; NARAYANAN; KARTHIKEYAN, 2016), com diversos materiais utilizados como revestimento, tais como cromo negro, níquel negro, cobre negro, molibdênio, entre outros. A Tabela 2 apresenta diversos materiais utilizados como revestimento de coletores térmicos e seus respectivos processos de deposição.

Tabela 2. Alguns materiais percussores de superfícies seletivas solares e suas respectivas técnicas de deposição.

Material	Substrato	Processo de Fabricação	Absorbância (%)	Emitância a 100°C (%)
Cr/SiO ₂ <i>cermet</i>	Cu SS	Sputtering	88-97	5-16
Mo/SiO ₂	SS	Sputtering	98	7-12
Cromo negro	Ni-Cu Cu SS	Eletrodeposição	97	9
Ta/Al ₂ O ₃ /Pt/ Al ₂ O ₃	Ta Vidro	Pintura	93	10
W/SiO ₂	Vidro	Sputtering	95	15
AlCrSiO	SS Sílica	Deposição por arco catódico	92	16
Ti/SiO ₂	Ti	Deposição de camada atômica	99	2
Pt/Al ₂ O ₃	Vidro	Sputtering	92	13

Fonte: Adaptado de Zayed (2024).

A seletividade óptica de uma superfície absorvedora varia em virtude do comprimento de onda da radiação incidente. Pode-se definir uma superfície seletiva ideal como aquela à qual a absorptividade pode ser representada através de uma função degrau onde o valor máximo ocorre no comprimento de onda na região do visível e o valor mínimo ocorre na região do infravermelho.

Segundo Gomes (2001), uma superfície seletiva ideal deve ter uma transição abrupta entre as regiões de alta e baixa refletividade, em torno de 2500 nm, que é aproximadamente o limite superior do espectro solar. A seletividade (s) é um parâmetro utilizado para caracterizar uma superfície seletiva e é definida como a razão entre a absorptividade na faixa visível e a emissividade na faixa do infravermelho, como demonstrado na Equação 16. Não se deve confundir o fator de seletividade de uma placa solar com eficiência energética, uma vez que a seletividade diz respeito apenas a placa absorvedora e não ao coletor solar como todo.

$$s = \frac{\alpha}{\varepsilon} \quad (16)$$

Uma superfície seletiva para fins fototérmicos deve apresentar o fator de seletividade mínimo de 5,67, a absorbância solar maior que 85% e a emitância menor do

que 15%. Quando o fator de seletividade for maior do que 10 a superfície seletiva é considerada altamente seletiva (XIAO *et al.*, 2011).

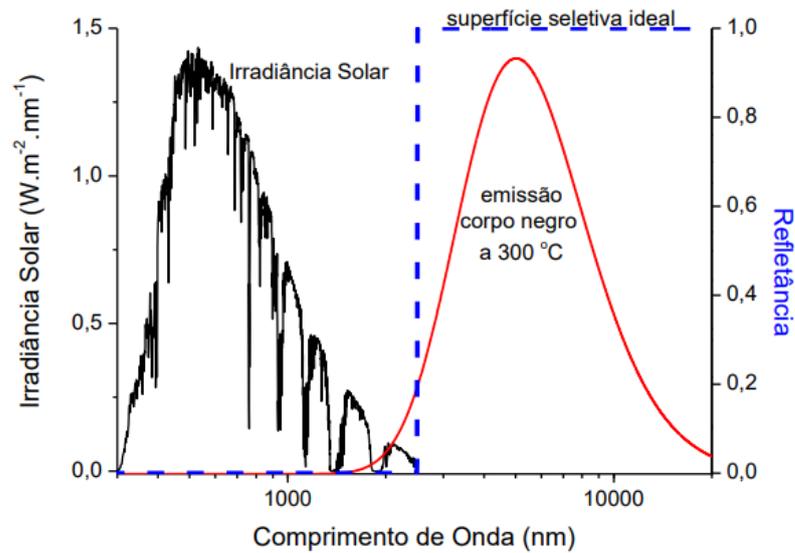
Diferentes tipos de revestimentos tem sido estudados, mas em todos eles tem-se buscado a melhoria da relação absorção/emissão a partir de: (i) uso de materiais que apresentam intrinsecamente propriedades favoráveis a absorção da radiação; (ii) superposição de diversos revestimentos de matéria a obter um ganho na absorção da radiação solar a partir de efeitos de interferência óptica destrutiva no interior do filme; (iii) texturização do filme, criando armadilhas ópticas para a radiação incidente; (iv) construção de filmes com material composto, aliando a estabilidade térmica dos materiais cerâmicos com a alta condutividade térmica e elétrica dos metais; e (v) combinações de todas as maneiras citadas anteriormente (KENNEDY, 2002; MARTINS 2010).

2.2.1. Tipos de superfícies seletivas

De acordo com estudos de Gomes (2001), Kennedy (2002), Martins (2010), Sade (2011), Vieira (2011), Silva Neto (2017), Medeiros (2019), Gonçalves (2020) e Oliveira (2021), há diversas formas de alcançar a seletividade óptica de uma superfície absorvedora; e é possível classificar as superfícies seletivas segundo sua constituição química e morfológica e a partir das características relacionadas ao arranjo físico e estrutural destas superfícies.

Alguns materiais já possuem propriedades radiativas intrínsecas que são favoráveis a seletividade espectral. Tais materiais possuem configurações eletrônicas apropriadas à absorção em certas faixas de radiação. Segundo Silva Neto (2017), isso implica que radiação com comprimentos de onda inferiores a 2500 nm, possuiriam energia suficiente para levar os elétrons a estados mais excitados de energia, resultando na absorção desta radiação. A Figura 8 ilustra o comportamento óptico de uma superfície seletiva ideal com um comprimento de onda na ordem de 2500 nm. Note que, o aumento da temperatura da superfície promove o aumento da reflectância e conseqüentemente uma diminuição da absorbância.

Figura 8. Espectro da radiação incidente em intervalos de alta absorbância e alta reflectância.



Fonte: Martins (2010).

A seletividade óptica também pode ser conseguida pela modificação da morfologia da superfície onde a radiação incide. Essas modificações consistem na texturização da superfície com microcavidades cujo tamanho está na mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação até onde se deseja absorver (LAMPERT, 1980; PELLEGRINI, 1980). A radiação incidente normal sofre diversas reflexões internas, sendo parcialmente absorvida em cada reflexão. Esse tipo de efeito pode ser alcançado a partir do controle da rugosidade da superfície onde será depositado o revestimento seletivo. Silva *et al.* (2018) obtiveram resultados relacionados às propriedades ópticas que mostram que a técnica de Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO) tem um grande potencial para criar superfícies seletivas com armadilhas ópticas. Um esquema de uma superfície seletiva texturizada pode ser observada na Figura 9(a).

Quando há um conjunto absorvedor-refletor, a seletividade é conseguida pela ação conjunta de dois materiais com funções ópticas complementares, onde a absorção da radiação solar é obtida por um e a reflexão no infravermelho por outro. A sobreposição de um metal altamente refletor (pelo menos nas bandas de emissão) por uma camada de um material que tenha alta absorvidade na banda de radiação solar e alta transparência na banda de emissão, consiste em uma das maneiras de se obter uma superfície seletiva. Normalmente, um revestimento com alta absorvidade à radiação solar é depositado em um substrato metálico de alta refletividade na região infravermelha (GOMES *et al.*,

2002). Na Figura 9(b) é possível observar a disposição das camadas para este tipo de superfície.

Na Interferência de multicamadas, o efeito seletivo é o resultado de uma multiplicidade de passes da radiação, pelo uso de duas camadas dielétricas separadas por um filme metálico semitransparente, sobre uma quarta camada de um filme metálico refletor. Os materiais mais utilizados são: metais e dielétricos, devido à diferença entre seus índices de refração (MEDEIROS *et al.*, 2017). A eficiência de um filme refletor pode ser aumentada na banda da radiação solar, se o índice de refração (n) diminuiu desde o material do substrato até a superfície. Na Figura 9, também pode-se observar o fenômeno de seletividade obtido através do conjunto das camadas que constituem o filme seletivo.

Segundo a disposição das camadas, a radiação incide sobre a camada dielétrica superior, a qual apresenta elevada absorção na região visível, absorvendo então, grande parte da radiação incidente. A camada de metal semitransparente impede que haja reflectância na região visível e a segunda camada de material dielétrico reduz a emissividade do revestimento, ao mesmo tempo em que, assim como a primeira camada, reduz as perdas por reflexão nas interfaces entre os diferentes meios. Por fim, a camada de metal (substrato) modifica a reflectância, fazendo com que seja alta na região infravermelha. Nesse tipo de conjunto seletivo, a espessura das camadas deve ser cuidadosamente controlada para que as radiações refletidas sejam canceladas por interferência destrutiva.

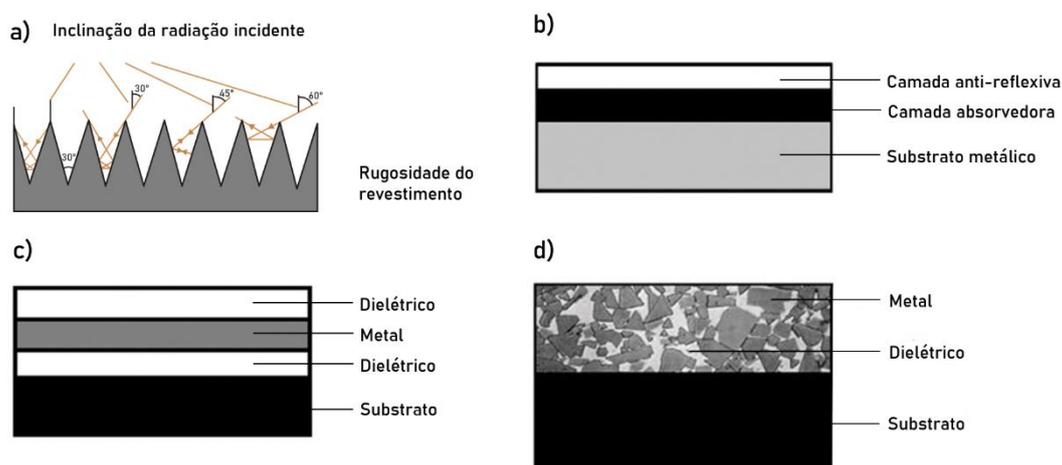
Nos revestimentos de materiais compósitos, os filmes utilizados como superfícies seletivas absorvedoras são constituídos por um material dielétrico, (normalmente, um material cerâmico) como sendo a matriz deste revestimento, contendo partículas de materiais metálicos. Concordando com Silva Neto (2017), por essa combinação, esses revestimentos são comumente chamados de *Cermet*. *Cermets* são compósitos formados por material metálico e material cerâmico, podendo qualquer um dos dois constituir a matriz do compósito. Um esquema demonstrativo também pode ser observado na Figura 9(d).

A complementariedade de propriedades alcançada por essa combinação reside principalmente na possibilidade de absorção da radiação pela inserção de novos níveis eletrônicos disponíveis no compósito, considerando que o material dielétrico sozinho não absorveria na faixa do espectro solar de radiação. Martins (2010) pontua que a inclusão de partículas metálicas dúcteis em matrizes cerâmicas também atua como reforço do material, aliando as propriedades de resistência a altas temperaturas, alta dureza e

estabilidade química das cerâmicas com a possibilidade de deformação plástica dos metais.

A seletividade óptica também pode ser alcançada a partir do efeito de tamanho quântico (QSE). Tais efeitos ocorrem em filmes ultrafinos de semicondutores degenerativos e resultam em alta absortividade à radiação solar e, simultaneamente, alta refletividade térmica. A combinação de um material com efeito de tamanho quântico com um substrato de alta refletividade pode fazer um bom absorvedor solar para conversão térmica (VIEIRA, 2011). A maior desvantagem no uso de superfícies seletivas à base de QSE é sua instabilidade frente à variação de temperatura e exposição atmosférica.

Figura 9. Esquemático das categorias dos absorvedores seletivos.



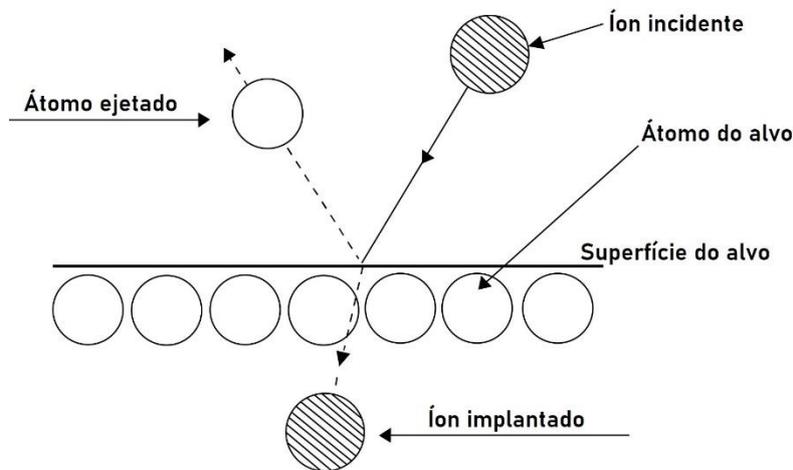
2.2.2. Deposição dos revestimentos

A redução dos custos de produção dos coletores solares é fundamental para que estes se tornem mais acessíveis e difundidos no mercado. A placa absorvedora é o principal componente do coletor solar, pois é responsável pela conversão da radiação incidente em energia térmica. Durante a confecção de uma superfície seletiva absorvedora, um dos principais parâmetros a ser levado em consideração é a escolha da técnica apropriada para formação dos filmes. Muitas técnicas existem e podem ser utilizadas para esse fim (ATKINSON *et al.*, 2015; SELVAKUMAR; BARSHILIA, 2012; JOLY *et al.*, 2013; KENNEDY, 2002).

Dentre as diversas técnicas de deposição de filmes que podem ser utilizadas para produção de uma superfície solar seletiva, a Pulverização Catódica (*sputtering*), tem se destacado nas últimas décadas por garantir um controle satisfatório da morfologia do revestimento, permitindo estimar a espessura do filme a partir dos parâmetros empregados na deposição. Essa técnica também assegura a deposição de filmes homogêneos e uniformes em sua espessura, além de não gerar resíduos ao final do processo (SELVAKUMAR; BARSHILIA, 2012; MARTINS, 2010).

Trata-se de um processo de deposição física onde se aplica o bombardeamento de elétrons para produção de plasma à frio, a partir da ionização. Os elétrons colidem com as moléculas de um gás neutro, ionizando-as e a formação do filme se dá pela condensação dos átomos ejetados do alvo sobre o substrato. Dessa maneira, o produto dessa evaporação pode ser utilizado na criação de um filme que se deseja construir sobre uma superfície a ser revestida (MARTINS, 2010). A Figura 10 ilustra o mecanismo físico dos fenômenos que acontecem no alvo durante a pulverização catódica.

Figura 10. Fenômenos no alvo durante a pulverização catódica.



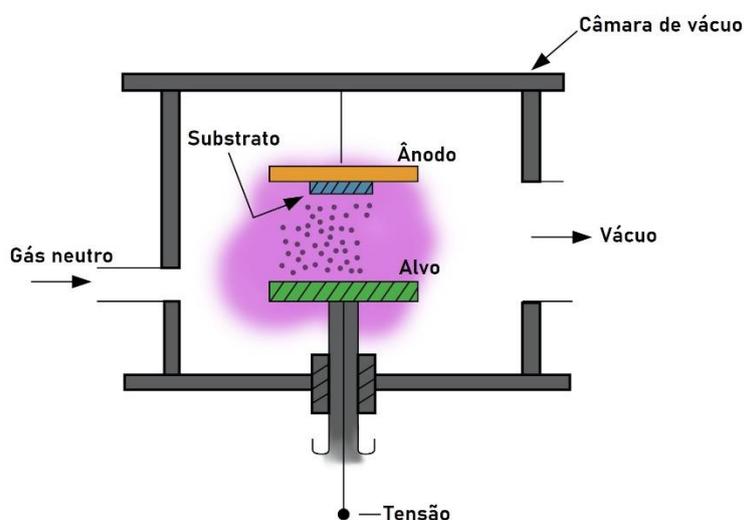
Fonte: Adaptado de Wasa *et al.* (2012).

O alvo é o material que será depositado e este é ligado a uma fonte RF ou ao polo negativo de uma fonte DC, formando o cátodo do sistema (pólo negativo), assim como o substrato é posicionado no ânodo (pólo positivo). A fonte de potência RF é ligada quando requisitada a produção de revestimentos a partir de alvos não-condutores. A pressão para criar o vácuo dentro da câmara é entre 10^{-6} e 10^{-10} mbar. Em seguida, ocorre a inserção do gás inerte (geralmente o argônio) em regime de fluxo contínuo a fim de promover o

bombardeamento do alvo, isso ocorre até que a pressão de trabalho seja da ordem de 10^{-3} a 10^{-1} mbar (LEE *et al.*, 2004; MARTINS, 2010).

Uma vez iniciado o processo, os elétrons que agora se encontram livres irão colidir com outros átomos ou moléculas neutras do mesmo gás, aumentando a quantidade de íons formados. Isso aumentará as colisões com a superfície do alvo, onde os átomos serão ejetados e se condensarão sobre o substrato, formando o filme desejado. O sistema de deposição por Pulverização Catódica é ilustrado no esquema da Figura 11.

Figura 11. Esquema de sistema de deposição por pulverização catódica.



Fonte: Adaptado de Silva Neto (2017).

A taxa de deposição é determinada pela densidade de potência e depende do tamanho da área de erosão, do material do alvo, da pressão ambiente e da distância alvo-substrato. Com maior controle de tais parâmetros de deposição, tem-se obtido filmes com espessuras da ordem de nanômetros com boas propriedades ópticas para aplicações fototérmicas, além de alcançar a potência máxima sem causar comprometimento da qualidade do filme. Entre outras vantagens dessa técnica destacam-se: trabalha com temperaturas reduzidas; gera uma quantidade ínfima de resíduos e pode envolver vários alvos de forma simultânea, como também alvos em sequência para obtenção de filmes em multicamadas (SILVA NETO, 2017).

O livre caminho médio de uma partícula é a distância percorrida no sistema de vácuo antes da colisão com a outra. No processo *Magnetron Sputtering*, o campo magnético aprisiona os elétrons em trajetórias helicoidais próximas à superfície do alvo, reduzindo seu livre caminho médio. O livre caminho médio (λ') pode ser empregado para

estimar a distância na qual o substrato deve ser colocado para que haja deposição a uma dada pressão (P), como podemos observar na Equação 17.

$$\lambda' = \frac{5 \times 10^{-3}}{P} \quad (17)$$

O processo denominado de *Sputtering* Reativo ocorre através da adição de um gás reativo na câmara de vácuo, normalmente misturado ao gás inerte de trabalho, enquanto é produzido o revestimento oriundo de um alvo metálico. Em decorrência do fluxo do gás reativo (o qual pode ser oxigênio, nitrogênio, compostos orgânicos de baixo peso molecular e sulfeto de hidrogênio) pode originar uma solução sólida do elemento reativo no revestimento metálico ou um composto com estequiometria estabelecida (MARTINS, 2010; PARK *et al.*, 2005).

2.2.3. Materiais precursores

Um dos principais fatores a ser considerado na produção de revestimentos absorvedores são os materiais precursores das superfícies solares seletivas. Diversos materiais tem sido investigados para o uso em receptores solares, com o objetivo de alcançar propriedades desejáveis, tais como anti-reflexão, resistência ao desgaste, resistência à oxidação ou corrosão, redução do acúmulo de material orgânico sobre essas superfícies e absorção solar seletiva (ISRABEL; SARAVANAN; VIJAYAN, 2019).

Os materiais precursores dos revestimentos devem ser quimicamente e termicamente estáveis para a faixa de temperaturas de trabalho e ter uma boa adesão ao material do substrato. Também é desejável que os materiais sejam de fácil aplicação, tenham alta disponibilidade e durabilidade a longo termo e baixo custo (JAFARI; ROZATI, 2011).

O cromo negro (Cr-Cr₂O₃) é um *cermet* composto por uma estrutura mista de cromo na estrutura metálica e óxidos de cromo, que se destaca entre os principais materiais utilizados em superfícies seletivas. É uma matéria prima de fácil acesso, baixo custo, e que permite a obtenção de superfícies com absorvidades maiores que 95% (JAFARI; ROZATI, 2011), e uma baixa emitância térmica devido a presença de uma fase metálica em sua estrutura (KASAEIAN *et al.*, 2015).

Por essa razão, o cromo negro tem sido utilizado como revestimento absorvedor de coletores solares desde que o conceito de superfícies seletivas solares surgiu na década

de 50 (TABOR, 1961). Uma grande diversidade de processos para deposição desse material têm sido aprimorados com o intuito de melhorar as características óticas, morfológicas e a estabilidade térmica desses filmes, tais como os processos de deposição por PVD, CVD, Sol-Gel e eletrodeposição (KENNEDY, 2002).

Outro material que vem sendo investigado para aplicação em revestimentos absorvedores de altas temperaturas é o Molibdênio. O Molibdênio tem um dos mais altos pontos de fusão de todos os elementos da tabela periódica, sendo um importante componente de ligas metálicas, uma vez que aumenta a dureza e a tenacidade do aço em altas temperaturas (BRAGA, 2013). A capacidade do molibdênio de suportar altas temperaturas com baixo coeficiente de dilatação e elevado ponto de amolecimento, o faz útil em aplicações que envolvem calor intenso e estabilidade em temperaturas elevadas.

Quimicamente, o Mo não reage com oxigênio e água na temperatura ambiente, porém começa a sofrer oxidação a partir da temperatura de 400 °C. À 600 °C em atmosfera oxidante forma-se o trióxido de molibdênio volátil. A partir de 700 °C ocorre uma rápida oxidação a partir de vapor de água formando dióxido de molibdênio (SOUZA, 2014; BRAGA, 2013).

Superfícies absorvedoras de altas temperaturas geralmente são empregadas por um substrato refletor na região do infravermelho e uma última camada com um material anti-refletor com baixo índice de refração, para minimizar as perdas por reflexão solar (SOARES, 2014). A propriedade antirreflexiva da camada AR reside no fato de ela possuir um índice de refração com valor intermediário entre o ar e o compósito. O índice de refração de uma camada AR ideal é dado pela Equação 18.

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_s} \quad (18)$$

Onde, n_1 , n_0 e n_s correspondem, respectivamente, aos índices de refração da camada AR, do ar e do meio sólido.

Os materiais utilizados em sua confecção são geralmente óxidos, nitretos e fluoretos. Além de minimizar a reflexão da radiação solar incidente, provocando a redução da emissividade dos revestimentos; a camada AR pode também atuar como proteção da superfície (de degradação por oxidação térmica, por exemplo) (MARTINS, 2010).

O dióxido de silício é um tipo de silicato que tem sido explorado em todos os tipos de revestimentos antirrefletivos, com particular destaque em superfícies seletivas. Além de ter sua função AR amplamente estudada, filmes a base de sílica são quimicamente inertes, duráveis e resistentes à abrasão (RAUT *et al.*, 2011). Outro material que se mostra uma alternativa potencial como matéria prima de revestimentos AR é a cinza do bagaço da cana de açúcar. Esse resíduo da indústria sucroalcooleira possui altos teores de óxido de silício, em torno de 80%, levando em consideração variações decorrentes da condição de queima e moagem da cinza (PAULA, 2010; MEDEIROS *et al.*, 2017).

O material substrato que compõe a placa absorvedora é geralmente um metal condutor. Os aços inoxidáveis são materiais ideais em diversas aplicações industriais devido à uma série de fatores como elevada resistência à corrosão e a manchas, exigir baixa manutenção, ter grande capacidade de conformação, serem recicláveis e por possuírem elevadas propriedades mecânicas. Dentre os aços inoxidáveis, os aços austeníticos são os mais comuns e característicos por possuírem microestrutura austenítica à temperatura ambiente. A classe mais utilizada entre esses aços é a série 300 que é caracterizada por conter elevados teores de cromo e de níquel.

Segundo Martínez-Tejada *et al.* (2009), em altas temperaturas o aço inoxidável precipita uma fina camada de óxidos que protegem a superfície contra corrosão e aumentam a aderência de filmes depositados. O teor mínimo de 12% de cromo presente na composição química dessa categoria de aços, garante a formação de uma película passivadora de óxido de cromo em sua superfície. Essa película é formada em nível molecular e possui cerca de 13 nm. É caracterizada por ser passiva, tenaz e renovável, ou seja, se a película for danificada ou removida por qualquer razão, mais cromo contido no aço será exposto ao ar formando mais óxido de cromo (ARAÚJO e COUTO, 2004).

Todavia, na prática, em ambientes muito agressivos com altos teores de espécies potencialmente corrosivas como gás carbônico, ácido sulfídrico ou alta salinidade, além de altas pressões, temperaturas e elevadas taxas de desgaste, o uso desses aços torna-se inviável (NESIC, 2007; WANG *et al.*, 2011; OSSAI, BOSWELL e DAVIES, 2015). Técnicas de modificação de superfície têm sido propostas para viabilizar a aplicação desses aços em condições operacionais críticas. Dentre elas, aquelas baseadas na deposição física a vapor (PVD), com destaque para o *magnetron sputtering*, têm tido grande aplicação científica e industrial, já que permitem a produção de filmes de alta qualidade (ALEXEEVA e FATEEV, 2016).

2.2.4. Análise bibliométrica

Segundo Wolfram (2017) e Pimenta et al. (2017), a bibliometria apresenta como objetivo avaliar e entender o desempenho das atividades de produção acadêmica, por meio da análise de uma quantidade de dados extraídos das publicações científicas, em um período definido, para a extração das informações necessárias. A pesquisa bibliométrica pode ser elaborada partindo-se de algumas etapas fundamentais, sendo elas: determinação dos indicadores de pesquisa, da base de dados utilizada e do modo como os documentos serão selecionados e padronizados (sistematização da pesquisa) (FERENHOF; FERNANDES, 2014).

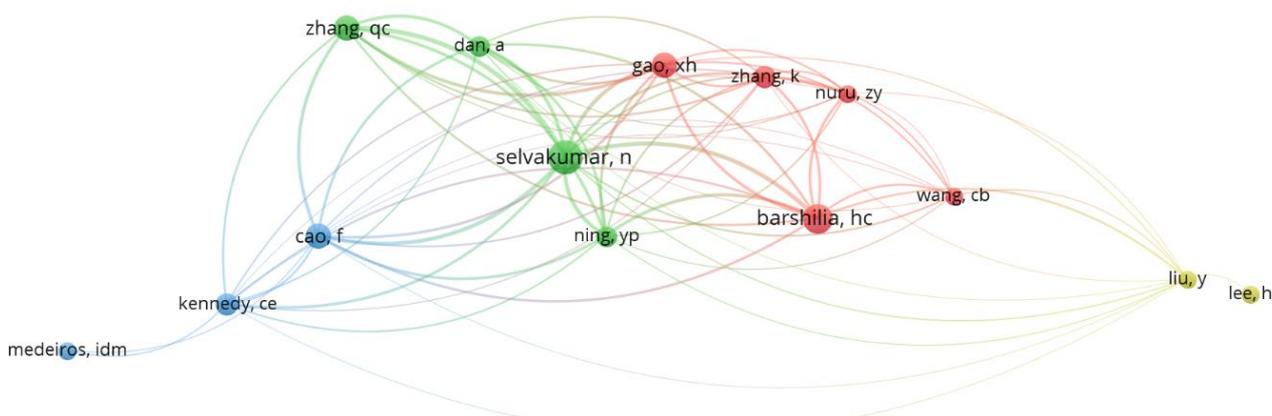
Na bibliometria são utilizados diversos indicadores para estudar a produção científica, as relações e interações entre seus elementos (PIMENTA *et al.*, 2017). Em linhas gerais, estes indicadores buscam medir a produtividade, estabelecer relações, identificar colaboração e co-ocorrência de elementos em uma amostra de documentos. O papel da área acadêmica, em especial os cursos de pós-graduação *Stricto Sensu*, é fundamental na produção e disseminação de conhecimento, visando atender às emergentes demandas das organizações e da sociedade (MACHADO JUNIOR et al., 2016). Artigos científicos, dissertações e teses apresentam, além de levantamentos teóricos baseados em outros documentos científicos, padrões rígidos de metodologia e padrões de pesquisa pautados em normas técnicas, sendo consideradas fontes fidedignas para extração de informações a partir de metodologias bibliométricas (GONÇALVES et al., 2019).

A sistematização da pesquisa consistiu na busca por palavras-chave sustentadas no tema e fundamentadas pela bibliografia na Principal Coleção da *Web of Science*, nos últimos 5 anos de publicação. Utilizaram-se os termos “Selective” e “Surface*”, conectados pelo operador booleano AND, e “Coating*” conectado pelo booleano OR, por representarem de forma significativa o tema da pesquisa. Filtrando os resultados por tipo de documento de revisão e de artigo, nessa etapa, foram obtidos 2216 registros para os termos pesquisados.

O registro completo e as referências citadas resultantes foram exportadas para uma planilha e importadas para o software *VOSviewer*, ferramenta utilizada na construção de redes bibliométricas com base em relações de citação, cocitação ou coautoria, oferecendo também a funcionalidade de criação de mapas de co-ocorrência de termos relevantes retirados das referências (VOSVIEWER, 2021).

Dois trabalhos são ditos co-citados quando um terceiro documento os cita em conjunto, e a relação de cocitação entre esses dois trabalhos é maior quanto maior o número de trabalhos em que ambos são co-citados (LIMA; LEOCÁDIO, 2017). Para o constructo da rede de cocitação, selecionou-se a alternativa de criação de mapa baseado em dados bibliográficos por meio da importação de referências, analisando-as por cocitação. Estabeleceu-se um número mínimo de 5 citações por autor e optou-se pela visualização em redes. Foram considerados apenas os trabalhos cujos títulos (ou resumos) estavam conectados com o tema da pesquisa, totalizando 79 trabalhos. Na Figura 12 apresenta-se a rede de co-citações elaborada no *software VOSviewer*.

Figura 12. Rede de co-citação.

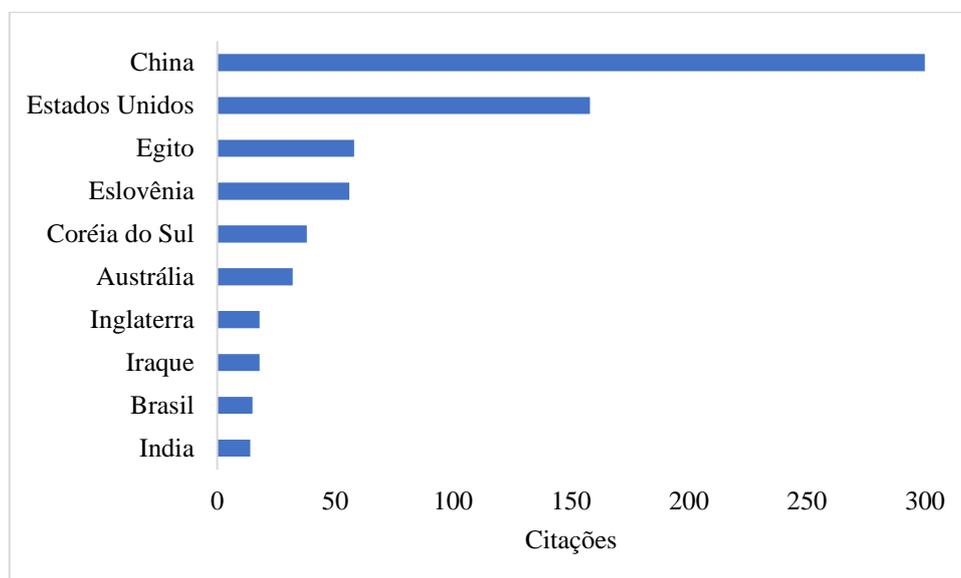


Segundo estudiosos da área da bibliometria, a formação dos *clusters* ou “agrupamentos” com diferentes cores representa as referências que normalmente são citadas em conjunto. Esse tipo de relação revela algumas linhas de pesquisa semelhantes e, após a visualização do mapa se torna claro a existência de quatro áreas de pesquisa sobre o tema de superfícies seletivas.

O cluster azul tem como principais autores co-citados Cao F. e Kennedy C.E., trazendo trabalhos focados no desenvolvimento de novos materiais precursores de filmes finos para aplicações em médias e altas temperaturas. O cluster verde tem como principal autor Selvakumar N. sendo estabilidade térmica, deposição física PVD e *Magnetron Sputtering* alguns dos termos mais citados nos títulos e resumos desses trabalhos, de acordo com o VOSviewer. O cluster vermelho abrange tópicos como adesão do revestimento, propriedades ópticas, disposição de multicamadas e seletividade espectral. E o cluster amarelo compreende estudos mais recentes voltados para a resistência a

corrosão dos revestimentos. Percebe-se que as linhas de pesquisa não estão muito distantes umas das outras, apenas abordagens diferentes são identificadas. A Figura 13 expõe a quantidade de citações por país.

Figura 13. Citações por país.



Verifica-se que a China lidera a quantidade de publicações com citações relevantes na área, seguida dos Estados Unidos, Egito, Eslovênia e Coreia do Sul. O Brasil vem ganhando espaço na pesquisa científica de Superfícies Seletivas Solares. Entre os autores mais co-citados representados pelo VOSviewer na Figura 12, a brasileira Medeiros I. D. M., desenvolveu estudos relevantes na área de superfícies seletivas solares com revestimentos de cromo negro produzidos por eletrodeposição, e a cinza do bagaço da cana de açúcar sinterizada e aplicada como revestimento antirreflexivo.

Na construção do mapa de co-ocorrência de palavras, estabeleceu-se um número mínimo de três ocorrências por termo e a opção de visualização em mapa de sobreposição segundo os anos de publicação foi selecionada. Na Figura 14 apresenta-se o mapa bibliométrico de co-ocorrência de palavras, elaborado no *software VOSviewer*. Os clusters são organizados em cores mais frias para artigos publicados a partir de 2017, e em cores mais quentes para trabalhos publicados até 2022.

de computador (BAUMEISTER, 1958). A verificação e obtenção das propriedades ópticas dos materiais absorvedores e do comportamento morfológico dos revestimentos, a partir da modelagem matemática, revela-se uma grande e poderosa ferramenta que se associa ao desenvolvimento de superfícies seletivas, determinando previamente o comportamento óptico de um revestimento, antes mesmo da operacionalização de qualquer experimento.

Para simular e avaliar o comportamento de uma superfície seletiva, é necessário que sejam conhecidas as propriedades ópticas dos materiais utilizados na constituição dos filmes e também se saibam quais os aspectos morfológicos desses revestimentos precisam ser respeitados para que seu comportamento óptico seja satisfatório, como a espessura de cada camada que compõe o revestimento seletivo (SILVA NETO, 2017).

Alguns modelos teóricos encontrados na literatura (ÀBELES, 1957; HEAVENS, 1991; MULLEROVÁ & MUDRON, 2000; MACLEOD, 2010; CHIANG et. al, 2019) foram desenvolvidos no intuito de realizar a predição numérica do comportamento óptico dos filmes absorvedores. Uma análise mais detalhada dos principais modelos utilizados para simulação desses revestimentos é necessária para a aplicação do entendimento físico numérico empregado, na otimização da produção das superfícies seletivas solares.

2.3.1. Modelos teóricos para simulação de filmes finos

Considerando um sistema filme + substrato, sendo o substrato um metal com espessura suficiente para suprimir completamente a transmissão, então $\tau = 0$ e $R + \alpha = 1$, considerando α a absorptância e R a reflectância que pode ser obtida a partir da equação desenvolvida por Heavens (Equação 19).

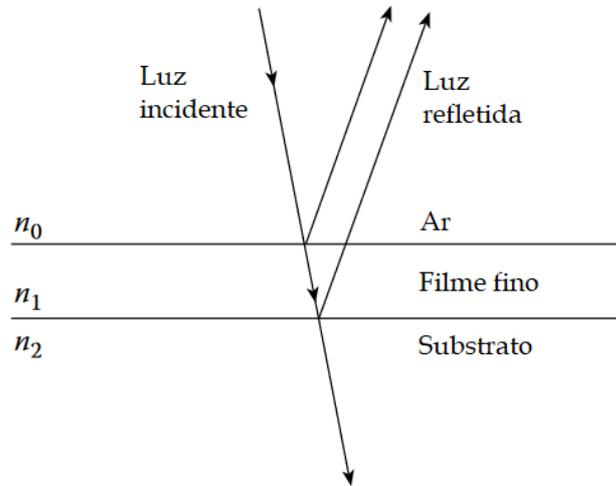
$$r = \frac{r_{01} + r_{12} e^{2i\delta}}{1 + r_{01}r_{12} e^{2i\delta}} \quad (19)$$

Sendo r_{01} e r_{12} os coeficientes de Fresnel para as interfaces entre os meios 0 e 1 e 1 e 2, conforme representados nas Equações 20 e 21 e esquematizado na Figura 15. Considerando o ar (0), o filme (1) e o substrato (2) como meios.

$$r_{01} = \frac{\tilde{n}_0 - \tilde{n}_1}{\tilde{n}_0 + \tilde{n}_1} \quad (20)$$

$$r_{12} = \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \quad (21)$$

Figura 15. Esquema óptico de uma luz incidindo em um filme fino simples.



Fonte: Adaptado de Macleod (2010).

Dois parâmetros intrínsecos dos materiais são relacionados ao comportamento óptico dos sólidos. O índice de refração (n) que está associado à mudança na velocidade de propagação da luz no meio; e o coeficiente de extinção (k), que está associado à absorção da radiação pelo sólido. Esses dois parâmetros compõem a propriedade chamada índice de refração complexo, representada pela equação 22.

$$\tilde{N} = n - ik \quad (22)$$

A Equação 23 mostra que δ é uma função do comprimento de onda (λ), da espessura do filme (d), e do índice de refração complexo.

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(n - ik)d \quad (23)$$

A reflectância R do sistema é dada pela Equação 24:

$$R = |r|^2 \quad (24)$$

Analisando o modelo proposto por Heavens (1991) no espectro do infravermelho, Mayerhöfer e Popp (2017) consideram o metal substrato um condutor perfeito, nesta parte do espectro, e assumem $r_{12} = -1$. Dessa maneira, a reflectância do sistema filme + substrato no espectro infravermelho pode ser reescrito pela Equação 25. Essa aproximação pode ser útil para simulação da emissividade do filme.

$$r = \frac{r_{01} - e^{2i\delta}}{1 - r_{01} e^{2i\delta}} \quad (25)$$

Abelès (1957) havia proposto um modelo matemático para obter as propriedades ópticas de filmes finos absorvedores. Segundo Abelès, deve-se definir um filme fino como uma camada plano-paralela, em que sua espessura (d) fosse muito pequena em relação ao comprimento de onda (λ) da luz incidente, de forma que $\frac{d}{\lambda} \ll 1$. O autor define a variável $\eta = \frac{2\pi d}{\lambda}$ e assume que se tratando de filmes finos $\eta \ll 1$.

Em seu modelo, Abelès faz aproximações matemáticas em cima da matriz característica de um filme fino homogêneo e isotrópico para uma incidência normal ($\theta = 0^\circ$) representada na Equação 26.

$$M_i = \begin{bmatrix} \cos \delta_i & (i/\tilde{n}_i) \sin \delta_i \\ (i\tilde{n}_i) \sin \delta_i & \cos \delta_i \end{bmatrix} \quad (26)$$

Sendo $\delta = (n - ik)\eta$ e η um valor muito pequeno, Abelès substitui as funções trigonométricas para o primeiro termo de sua expansão em função de δ . A equação 26 se torna a Equação 27:

$$M_i = \begin{bmatrix} 1 - (n - ik)^2 \frac{\eta^2}{2} & i\eta \\ i(n - ik)^2 \eta & 1 - (n - ik)^2 \frac{\eta^2}{2} \end{bmatrix} \quad (27)$$

A partir da matriz característica, Abelès (1957) obtém a amplitude complexa da reflectância (R) em função dos elementos m_{ij} da matriz característica M_i , conforme Equação 28. Como já é conhecido, a partir da amplitude complexa da reflectância, a reflexão pode ser obtida em função de $R = |r|^2$.

$$r = \frac{n_0(m_{11} + n_2 m_{12}) - (m_{21} + n_2 m_{22})}{n_0(m_{11} + n_2 m_{12}) + (m_{21} + n_2 m_{22})} \quad (28)$$

Macleod (2010) traz um modelo a partir do pressuposto que a presença de duas interfaces no sistema (filme e substrato) implica que numerosos raios de incidência surgirão a partir das sucessivas reflexões existentes e que as propriedades dos filmes finos serão obtidas a partir do somatório desses raios de incidência. A partir da equação de

Heavens (Eq. 19), Macleod apresentou seus parâmetros utilizando a equação de Euler (Equação 29), para aplicar a matriz característica do filme.

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x \quad (29)$$

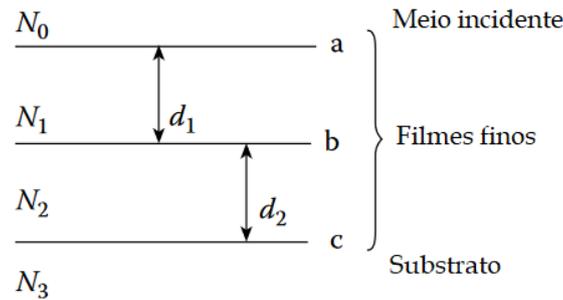
Com isto, pode-se obter as propriedades ópticas do conjunto na Equação 30, relacionando os elementos da matriz característica representada na Eq. 26.

$$r(\lambda) = \frac{n_0 m_{11} - n_2 m_{22} + n_0 n_2 m_{12} - m_{21}}{n_0 m_{11} + n_2 m_{22} + n_0 n_2 m_{12} + m_{21}} \quad (30)$$

Note que $r(\lambda)$ é um número complexo, para se obter seu valor percentual $R(\lambda)$, multiplica-se $r(\lambda)$ pelo seu conjugado: $R(\lambda) = r(\lambda)r(\lambda)^*$. Onde * significa o conjugado de $r(\lambda)$.

Nas aplicações de multicamadas as matrizes de cada material são multiplicadas em ordem decrescente ($M_1 \times M_2 \times M_3$, onde M_1 indica que a camada exposta a radiação solar e M_3 é a última camada interna do filme, antes do substrato) para se obter a matriz característica de todo o conjunto. Para o esquema representado na Figura 16, tem-se a matriz característica representada na Equação 31.

Figura 16. Esquema óptico de dois filmes em um substrato.



Fonte: Adaptado de Macleod (2010).

$$\begin{bmatrix} b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta_1 & (i/\tilde{n}_1) \sin \delta_1 \\ (i\tilde{n}_1) \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \delta_2 & (i/\tilde{n}_2) \sin \delta_2 \\ (i\tilde{n}_2) \sin \delta_2 & \cos \delta_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \tilde{n}_3 \end{bmatrix} \quad (31)$$

Sendo Y uma razão entre c/b , a amplitude do coeficiente de reflexão e a reflectância são dadas pela Equação 32:

$$r(\lambda) = \frac{\tilde{n}_0 - Y}{\tilde{n}_0 + Y}$$

$$R(\lambda) = \left(\frac{\tilde{n}_0 - Y}{\tilde{n}_0 + Y} \right) \left(\frac{\tilde{n}_0 - Y}{\tilde{n}_0 + Y} \right)^* \quad (32)$$

Quando a irradiação não é de incidência direta, é importante avaliar como o material se comporta em função da direção da radiação incidente, considerando as componentes de polarização quando o vetor elétrico é perpendicular ao plano de incidência (index s) e quando o vetor elétrico é paralelo ao plano de incidência (index p). Segundo Abelès (1957) para os metais, a reflectância da radiação com polarização p e com polarização s são dadas pelas Equações 33 e 34.

$$R_s = \frac{(n_0 \cos \theta - n)^2 + k^2}{(n_0 \cos \theta + n)^2 + k^2} \quad (33)$$

$$R_p = R_s \frac{(n \cos \theta - n_0 \sin^2 \theta)^2 + k^2 \cos^2 \theta}{(n \cos \theta + n_0 \sin^2 \theta)^2 + k^2 \cos^2 \theta} \quad (34)$$

Onde n_0 é o índice de refração do meio incidente, geralmente o ar ($n_0 = 1$); n e k são o índice de refração e o coeficiente de extinção do metal e θ é o ângulo de incidência da radiação.

Note a partir das Eqs. 33 e 34, que com a incidência direta da radiação $\theta = 0^\circ$, as reflexões das radiações com polarização p e s são iguais, conforme à Equação 35.

$$R = R_p = R_s = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2} \quad (35)$$

Silva Neto (2017) relaciona as reflexões das radiações polarizadas a partir do modelo de Heavens (1991) e os valores R_p e R_s são obtidos a partir das Equações 36 e 37.

$$R_s = \frac{(n_0 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_3)^2}{(n_0 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_3)^2} \quad (36)$$

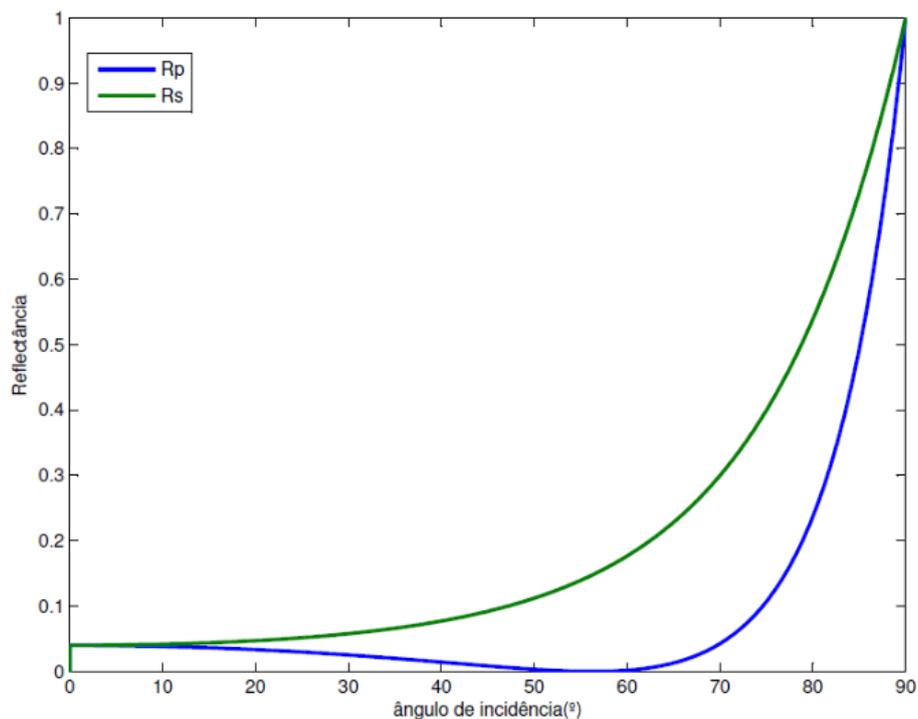
$$R_p = \frac{(n_0 \cos \theta_3 - n_1 \cos \theta_1)^2}{(n_0 \cos \theta_3 + n_1 \cos \theta_1)^2} \quad (37)$$

Onde θ_1 é o ângulo de incidência e θ_3 é o índice de refração que pode ser obtido pela Lei de Snell (ZILIO, 2016), dada pela Equação 38.

$$n_0 \sin \theta_1 = n_1 \sin \theta_3 \quad (36)$$

Considerando o ar como meio de incidência e variando o ângulo de incidência entre 0° e 90° , a Figura 17 ilustra as reflexões das radiações polarizadas s e p considerando o índice de refração do meio (ar) sendo 0 e do meio de saída (substrato de vidro) sendo 1,51.

Figura 17. Influência do ângulo de incidência sobre as reflectâncias das radiações polarizadas p e s.



Fonte: Silva Neto (2017).

Vale salientar que na prática, o coletor solar é geralmente posicionado de tal maneira que a radiação solar incida sobre ele perpendicularmente (incidência normal, $\theta = 0^\circ$), permitindo desprezar a o efeito da polarização da radiação, uma vez que neste sentido, as radiações p e s apresentam a mesma magnitude (SILVA NETO, 2017). Essa consideração será utilizada neste trabalho para efeito de cálculo.

Conforme foi apresentado pelos modelos matemáticos analisados, bastando os índices de refração espectral (n) e do coeficiente de extinção (k) associada a cada material

que compõe o filme, é possível a avaliação e/ou obtenção de propriedades ópticas das superfícies seletivas a partir da modelagem das equações apresentadas.

2.3.2. Parâmetros ópticos e espessura do filme

O espectrofotômetro é um instrumento de laboratório popular por realizar medições de transmitância (T) e reflectância (R) de filmes depositados em substratos. Esse equipamento pode ser considerado como uma espécie de sensor que detecta mudanças no comportamento óptico dos filmes geralmente provenientes de alterações na sua microestrutura ou composição (CHIANG *et al.*, 2019).

Os parâmetros ópticos dos materiais são características intrínsecas refletidas na microestrutura de cada material e três métodos são comumente aplicados para obtê-los: por elipsometria, instrumento capaz de medir experimentalmente tais parâmetros; pelo método do envelope, que mede a variação na oscilação de T de um filme depositado em substrato transparente; e o método do espectrofotômetro, que calcula os parâmetros ópticos a partir de medições de R na região do espectro eletromagnético. De acordo Chiang e outros autores (2019), apenas a elipsometria é capaz de examinar com precisão os parâmetros ópticos de um filme fino metálico, porém o preço do instrumento necessário para realizar este método é quase o dobro do custo de um espectrofotômetro.

A variação de R em relação ao comprimento de onda é prevista pelo espectrofotômetro, mas a reflectância não é uma propriedade intrínseca do material e depende significativamente da espessura do filme depositado. Os parâmetros ópticos n e k são unicamente relacionados com a composição química e com a microestrutura do material e teoricamente seus valores são obtidos por uma série de aproximações numéricas.

Já em 1871, o físico John Willian Strutt, mais tarde conhecido como Lorde Rayleigh, adverte o cuidado que se deve ter com aproximações numéricas. Segundo Strutt (1871), em todos os departamentos da ciência, há uma tendência em estender os campos das leis conhecidas para além de seus próprios limites.

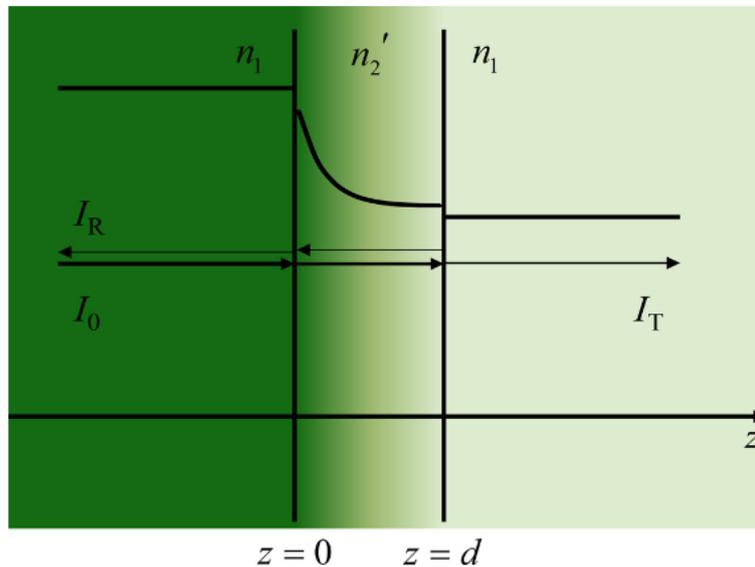
Uma vasta parte dos trabalhos envolvendo espectroscopia utiliza os chamados problemas inversos, que consiste em reconstruir as funções das propriedades ópticas medidas no espectrofotômetro (MAYERHÖFER; MUTSCHKE; POPP, 2016). De acordo com Atkins (1998) a transmitância T através da superfície do material é convertida em absorbância a partir da Equação 37.

$$-\log \tau = -\log \left(\frac{I_T}{I_0} \right) = A \quad (37)$$

Onde I_0 é a radiação chegando na amostra e I_T a radiação deixando a superfície depois de interagir com ela.

O modelo óptico associado com a lei de Lambert-Beer pode ser observado na Figura 18. Esse modelo considera a irradiação incidente I_0 chegando até uma superfície com índice de refração complexo n_2' inserido em um meio infinito e não-absorvedor com índice de refração real n_1 . Uma parte de I_0 é refletida pela primeira interface, o que segundo Mayerhöfer, é negligenciado na Eq. 37, e a irradiação restante entra na superfície, onde é atenuada exponencialmente e depois é transmitida de volta ao meio através da segunda interface. A parte da irradiação refletida pela segunda interface quando $z = d$ também é negligenciada e essa parte ainda é atenuada pela superfície na volta para a primeira interface e posteriormente parcialmente transmitida e refletida pela interface quando $z = 0$.

Figura 18. Modelo óptico associado com a lei de Lambert-Beer.



Fonte: Mayerhöfer; Mutschke; Popp (2016).

De acordo com Mayerhöfer e demais autores (2016), na óptica de superfícies não se associa a lei de Lambert-Beer diretamente à transmitância, e sim à propagação na superfície. A lei de Lambert-Beer, por tanto, só seria válida dentro de um meio infinito sem quaisquer interfaces. Essa lei pode ser usada como um atalho para determinar a absorvância e por conseguinte o coeficiente de extinção de um material, mas seus limites

precisam ser claramente compreendidos. Na concepção de filmes finos, modelos ópticos mais avançados devem ser aplicados para converter o resultado de uma medição em absorvância e determinar seus parâmetros de absorção, pois a determinação destas propriedades está além dos limites de aplicabilidade da lei de Beer-Lambert.

As constantes ópticas, índice de refração e coeficiente de extinção, são utilizadas para representar a propagação de ondas eletromagnéticas e sua dissipação de energia no meio de propagação. Segundo Fox (2010), a constante dielétrica (ε) de um material se relaciona com seu índice de refração e seu coeficiente de extinção, conforme observado na Equação 38.

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= (n^2 - k^2) - i(2nk) \\ n &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_1 + [\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2]^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \\ k &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[-\varepsilon_1 + [\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2]^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}\end{aligned}\quad (38)$$

Onde ε_1 e ε_2 são, respectivamente, a parte real e a parte imaginária da constante dielétrica.

De acordo com Müllerová e Mudron (2000), diferenças consideráveis entre as constantes ópticas do material puro e as propriedades observadas nos filmes finos e em filmes preparados sob diferentes características de crescimento, são frequentemente relatadas. Além de que polimento ou outros tratamentos superficiais criam uma camada superficial com propriedades diferentes das propriedades do metal puro (ABELÈS, 1957). Isso implica em uma maior dificuldade em prever o comportamento óptico de filmes finos com aplicação em superfícies como seletividade óptica.

Abelès (1957) propôs um método fotométrico para determinação dos parâmetros n e k de um filme metálico, a partir das Equações 39 e 40, e dos valores admitidos para R_p e R_s nas Eqs. 33 e 34. O autor utilizou este método para determinar as constantes ópticas de um filme de cromo e obteve uma média de n e k , respectivamente, 2,49 e 2,30.

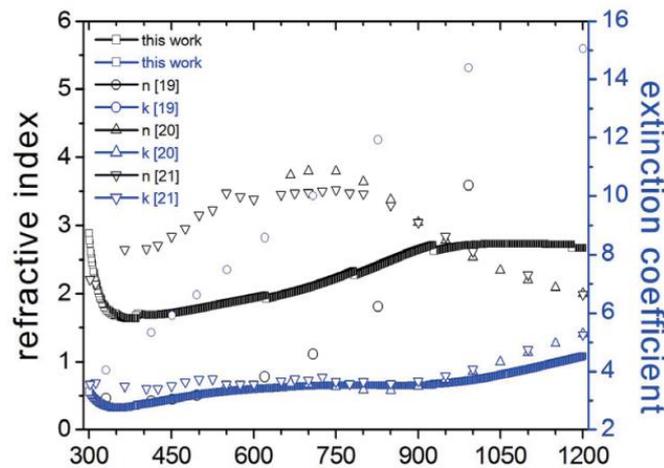
$$(p - iq)^2 = (n - ik)^2 - n_0^2 \sin^2 \theta \quad (39)$$

$$\begin{aligned}p &= \frac{n_0 \cos^2 \theta}{2(A \cos^2 \theta - B \sin^2 \theta) \cos \theta} \\ q^2 &= 2 A p n_0 \cos \theta - (p^2 + n_0^2 \cos^2 \theta)\end{aligned}\quad (40)$$

$$\text{Onde } A = \frac{1+R_s}{1-R_s} \text{ e } B = \frac{R_s+R_p}{R_s-R_p}.$$

Chiang e demais autores (2019) determinaram o índice de refração de um filme de aproximadamente 35 nm de molibdênio depositado em substrato de vidro, utilizando o método Newton-Raphson. Trata-se de um algoritmo para encontrar as raízes de uma função utilizando a derivada da função para melhorar a precisão da estimativa da raiz em cada interação. O índice de refração calculado foi de 1,64-2,88 e o coeficiente de extinção de 2,76-4,52, ambos dentro da média de intervalos para o filme de Mo (CHIANG *et al.*, 2019). O espectro apresentando a variação do índice de refração e do coeficiente de extinção do filme de Mo com o comprimento de onda, pode ser observado na Figura 19.

Figura 19. Parâmetros ópticos do filme de Mo obtidos por Chiang *et al.* (2019).

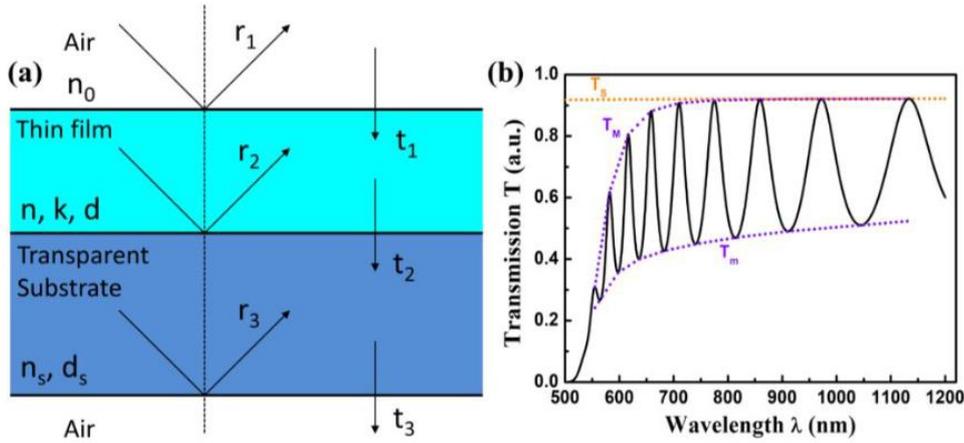


O índice de refração e o coeficiente de extinção, bem como a espessura do filme, podem ser encontrados através do espectro de transmitância (τ) a partir do método do Envelope, quando o filme é depositado em substrato transparente. O método do Envelope foi proposto e refinado por Swanepoel (1983) e é utilizado para determinar as constantes ópticas de um material a partir das interferências encontradas no espectro de transmitância.

A Figura 20(a) mostra uma estrutura filme fino/substrato com seus parâmetros ópticos e espessuras correspondentes. Assume-se $n_0 = 0$ para o índice de refração do ar e o coeficiente de extinção do substrato $k_s = 0$ para um material transparente. Se a espessura do filme for uniforme, então efeitos de interferência aparecerão no espectro de

transmitância conforme mostrado na Figura 20(b). O método do Envelope utiliza esses efeitos de interferência para determinar os parâmetros ópticos e a espessura do filme a partir das interferências máximas e mínimas encontradas no espectro.

Figura 20. (a) Esquema de um sistema filme/substrato com os parâmetros que são relevantes para o cálculo do método do Envelope. (b) Espectro de transmitância de um filme de a-Si:H depositado em substrato de vidro.



Fonte: Jena et al. (2020).

Segundo Jena e outros autores (2020), os extremos no espectro da transmitância ocorrem de acordo com a condição de interferência $2nd = m\lambda$, sendo m um número inteiro ímpar quando τ for máximo e um número par quando τ for mínimo. As curvas T_M e T_m na Figura 19(b) são o que Swanepoel (1983) chama de envelopes, passando tangencialmente pelos pontos máximos e mínimos do espectro. A primeira aproximação do índice de refração de um filme fino a partir do seu comprimento de onda em diferentes pontos de extremidade é dada pela Equação 41.

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_s}} \quad (41)$$

Onde n_s é o índice de refração do substrato transparente e N é dado pela Equação 42.

$$N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (42)$$

Considerando n_1 e n_2 , os índices de refração correspondentes a dois picos (máximos ou mínimos) adjacentes para seus respectivos comprimentos de onda, λ_1 e λ_2 ,

sendo $\lambda_1 > \lambda_2$, e a partir da condição de interferência comentada anteriormente, a espessura do filme pode ser expressa pela Equação 43.

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_1 - \lambda_2 n_2)} \quad (43)$$

Segundo Jena e colaboradores (2020), traçar envelopes de T_M e T_m é sempre complicado e pode gerar alguns pequenos erros. Como resultado, os valores de n e d estimados pelas equações 41 e 43 podem ser imprecisos. Os autores então, propuseram um algoritmo otimizado para tais parâmetros com maior precisão. Primeiro, usa-se o valor obtido para d para encontrar o número de ordem m na condição de interferência, arredondando o valor de m para o número inteiro mais próximo. Depois os autores utilizam o valor arredondado de m para recalculer d , a partir da condição de interferência $2nd = m\lambda$. O mesmo processo é realizado para n . A partir dos valores obtidos para n e d , o coeficiente de extinção pode ser estimado a utilizando as Equações 44, 45 e 46:

$$k = -\frac{\lambda}{4\pi d} \ln(x) \quad (44)$$

$$x = \frac{F - \sqrt{F^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - n_s^4)}}{(n - 1)^3(n - n_s^2)} \quad (45)$$

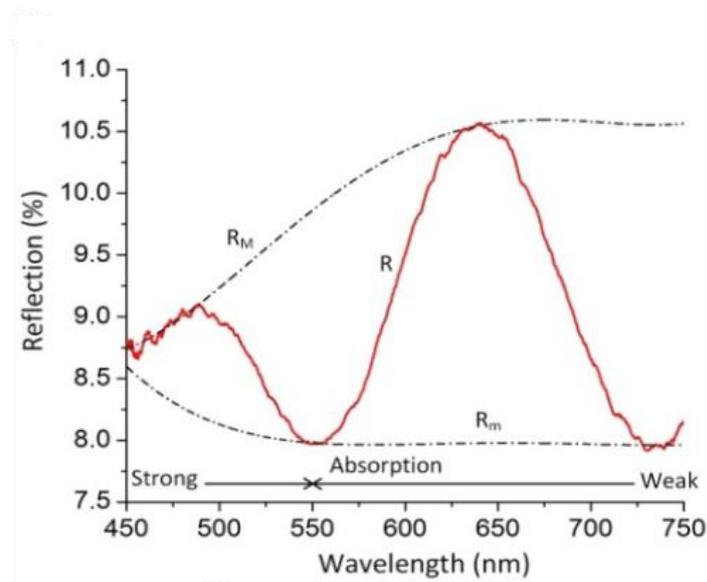
$$F = 4n^2 n_s \frac{T_M + T_m}{T_M T_m} \quad (46)$$

Algumas versões do método do Envelope baseados na reflectância R foram desenvolvidos por Müllevorá & Mudron (2000) e por Tabassum; Dong; Kumar (2018).

Segundo Müllevorá & Mudron (2000), quando o filme é ligeiramente absorvente, os efeitos de interferência vêm de múltiplas reflexões na interface e podem ser observadas a partir do espectro de reflectância. As constantes ópticas podem então ser determinadas a partir de envelopes de R_M e R_m ao longo das interferências máxima e mínima, sendo a condição de interferência máxima $2nd = m\lambda$, e de interferência mínima $2nd = (2m + 1)\lambda/2$, com $|m| = 0, 1, 2 \dots$. No espectro de reflectância com efeito de interferência, a condição $n^2 \gg k^2$ é válida (MÜLLEVORÁ; MUDRON, 2000). O que implica afirmar que filmes finos metálicos geralmente não apresentam efeitos de interferência em seu espectro de reflectância por essa condição não ser atendida.

Tabassum e demais autores (2018) avaliaram o método do Envelope analiticamente e desenvolveram um modelo matemático capaz de prever os envelopes R_M e R_m ao longo das interferências máxima e mínima no espectro de reflectância. Os autores observaram efeitos de interferência no espectro R de um filme de óxido de grafeno, conforme ilustrado na Figura 21. Os efeitos de interferência acontecem devido as múltiplas reflexões entre as interfaces Ar/GO filme e GO filme/Substrato de vidro.

Figura 21. Espectro de reflectância do filme fino de GO com os envelopes R_M e R_m ao longo das interferências máxima e mínima de R .



Fonte: Tabassum; Dong; Kumar (2018).

Segundo o modelo matemático proposto por Tabassum et al. (2018), os extremos das interferências, representados pelos envelopes R_M e R_m (conforme observado na Figura 21), são obtidos a partir da Equação 47.

$$R_M = \frac{(ad + bcx)^2}{(bd + acx)^2} + \frac{gx^2}{(bd + acx)^2(b^3f + 2abcdx + a^3ex^2)}$$

$$R_m = \frac{(ad - bcx)^2}{(bd - acx)^2} + \frac{gx^2}{(bd - acx)^2(b^3f - 2abcdx + a^3ex^2)} \quad (47)$$

Onde, $a = \tilde{n} - 1$; $b = \tilde{n} + 1$; $c = \tilde{n} - \tilde{n}_s$; $d = \tilde{n} + \tilde{n}_s$; $e = \tilde{n} - \tilde{n}_s^2$; $f = \tilde{n} + \tilde{n}_s^2$; $g = 64 \tilde{n}_s (\tilde{n}_s - 1)^2 \tilde{n}^4$; e $x = \exp\left(\frac{-4\pi kd}{\lambda}\right)$. Note que todos os parâmetros são em função dos índices de refração e do coeficiente de extinção, do filme e do substrato, e da espessura

do filme. Uma aproximação do índice de refração do substrato de vidro a partir do seu comprimento de onda em diferentes pontos de extremidade é dada pela Equação 48.

$$n_s = \frac{1 + \sqrt{R_m(2 - R_m)}}{1 - R_m} \quad (48)$$

O índice de refração do filme e a espessura do mesmo são calculados normalmente a partir da condição de interferência $2nd = m\lambda$ e da Eq. 43.

Por fim, foram apresentadas algumas alternativas capazes de prever as constantes ópticas e a espessura de filmes finos, como alternativas ao ensaio de elipsometria, por ser raramente acessível. É verdade que cada modelo realiza aproximações e, portanto, possuem suas próprias limitações. Espera-se nesse trabalho, desenvolver, a partir do equacionamento estudado, um modelo matemático capaz de prever valores de n e k que sejam satisfatórios aos modelos estudados no tópico 2.3.1.

2.4. CORROSÃO

De acordo com Gentil (2011) pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico química entre o material e o seu meio operacional apresenta alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso.

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades. No coletor solar, a exposição do trocador de calor ao meio físico químico de seu operatório deixa o equipamento suscetível a corrosão, o que pode ocasionar perda da eficiência do coletor, decorrente da diminuição da transferência de calor através de produtos de corrosão (JONES, 1996). A corrosão é, portanto, um fator de relevância a se considerar no projeto de coletores. Seu entendimento permite evitar ou minimizar futuros processos corrosivos.

Os metais são obtidos à custa de uma certa quantidade de energia, cedida por intermédio dos processos metalúrgicos, e encontram-se, portanto, em um nível energético superior ao do composto que lhes deu origem. Essa energia liberada nessa transformação é perdida para o meio ambiente, e a razão termodinâmica da espontaneidade das reações

de corrosão agem transformando os metais novamente em compostos (GENTIL, 2011). A partir dessa linha de raciocínio, entende-se que para manter os metais protegidos contra a corrosão há necessidade de uma parcela adicional de energia, a qual pode ser aplicada de diversas formas, como: revestimentos protetores, inibidores de corrosão ou, proteção catódica.

Se o meio for suficientemente agressivo, todos os metais são sujeitos ao ataque corrosivo. Isso implica que até os materiais considerados bastante resistentes à corrosão podem ser facilmente corroídos quando se usa um meio corrosivo específico. O aço inoxidável AISI 304, embora sendo eficaz a vários meios corrosivos, sofre corrosão localizada em presença do íon cloreto. O cobre e suas ligas sofrem corrosão acentuada em presença de soluções amoniacais e em ácido nítrico (GENTIL, 2011). Deste modo, para se afirmar a possibilidade do emprego do material, deve-se fazer um estudo de sua composição metálica, do meio corrosivo e das condições operacionais.

O fato de a corrosão ser, geralmente, uma reação de superfície faz supor que ela pode ser controlada pelas propriedades do produto de corrosão. De acordo com Gentil (2011), o composto metálico formado pode agir como uma barreira entre o meio corrosivo e o metal, diminuindo, assim, a velocidade de corrosão. Esse fato é frequentemente observado na reação entre metais e meios gasosos.

Em um meio corrosivo, o metal pode passar por processo de oxirredução de acordo com o ganho/perda de oxigênio de uma substância, onde a equação iônica geral de oxidação dos metais é: $M \rightarrow M^{n+} + ne$, sendo M um metal qualquer que age como redutor e n o número de elétrons cedidos pelo metal quando se transforma em íon. Deve-se procurar evitar o contato entre metais e substâncias oxidantes como oxigênio, cloro, enxofre, água, que tem tendência a ganhar elétrons, porque quando os metais reagem têm propensão a perder elétrons, sofrendo oxidação e, conseqüentemente corrosão (GENTIL, 2011).

A corrosão eletroquímica é, portanto, um processo que envolve uma reação anódica e uma reação catódica. Na reação anódica, os átomos de metal perdem elétrons e se dissolvem na solução na forma de íons. Na reação catódica, ocorre a redução das espécies químicas presentes. Para que essas reações aconteçam, é necessária a presença de um eletrólito, uma solução condutora de eletricidade que facilita o fluxo de corrente entre o ânodo e o cátodo, completando o circuito elétrico. Assim, o ânodo e o cátodo são conectados por um caminho de corrente iônica através do eletrólito e por um caminho de corrente eletrônica através do metal.

Em uma célula de corrosão, o ânodo é o eletrodo onde ocorre a corrosão e é identificado como o terminal negativo, pois é nele que os elétrons são liberados. Já o cátodo é o eletrodo onde ocorrem as reações catódicas, representando o terminal positivo, onde os elétrons são consumidos. Durante a corrosão, o movimento de íons carregados permite o fluxo de corrente na solução eletrolítica, atuando como o meio de transporte para a corrente nessa parte da célula de corrosão. A resistência em qualquer parte do caminho iônico ou eletrônico pode reduzir a intensidade da corrosão, limitando a quantidade de corrente que flui pela célula de corrosão (SANTANA, 2003).

No metal, a corrente é transportada por elétrons, que são gerados no ânodo durante a reação de oxidação e movem-se em direção ao cátodo, onde são consumidos em reações de redução. Quando os íons são liberados para a solução a superfície metálica fica polarizada negativamente e os elétrons na superfície do eletrodo atraem os íons liberados, os quais ficam retidos muito próximos à superfície. Santana (2003) pontua que após um certo tempo será atingido um equilíbrio entre estas reações de forma que a taxa de redução (reação catódica) se iguala a taxa de oxidação (reação anódica). Neste momento, forma-se a chamada dupla camada elétrica. Esta interface é caracterizada por um excesso de cargas negativas em uma das fases, e de cargas positivas na outra.

Na prática, quando um metal é mergulhado em uma solução aquosa, imediatamente inicia-se uma reação de oxirredução, a partir da formação dos íons dentro da solução e com a permanência dos elétrons dentro do metal. Observa-se, portanto, que se forma uma estrutura semelhante à de um capacitor apresentando uma diferença de potencial entre a superfície do metal e a solução.

2.4.1. Mecanismos de corrosão

Os processos de corrosão são reações eletroquímicas que acontecem geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. Logo, a corrosão é um modo de destruição do metal progredindo através de sua superfície (GEMELLI, 2001). No estudo dos processos corrosivos devem ser considerados as variáveis dependentes do material metálico, do meio corrosivo e das condições operacionais. Deve-se observar também o acabamento da superfície e irregularidades, a fim de aumentar também a sua resistência à corrosão (TELLES, 2003).

No que diz respeito ao material metálico, existem fatores que podem representar diferentes potenciais para essa espécie. Segundo Gentil (2011), o contorno de grão é uma

região do material metálico que é heterogênea em comparação com o grão em si, isso implica que geralmente o contorno dos grãos pode funcionar como área anódica em relação ao grão, que funciona como área catódica. Outros fatores que podem representar diferença de potencial são: a orientação dos grãos; diferença de tamanho dos grãos; e tratamentos térmicos ou metalúrgicos diferentes. Essa situação é comum em soldagem de peças metálicas, já que o aquecimento local resulta na modificação da natureza das fases presentes ou de suas composições, dando condições para a criação de diferença de potencial.

A partir do material e do meio corrosivo, pode-se apresentar diferentes mecanismos para os processos corrosivos. O próprio oxigênio pode comportar-se como acelerador do processo eletroquímico de corrosão. Verifica-se que, em soluções não aeradas, a reação catódica se processa com velocidade muito pequena, sendo conseqüentemente o processo anódico também lento. Entretanto, no caso de meio aerado, tem-se a presença do oxigênio, ocorrendo a sua redução e aceleração do processo corrosivo (GENTIL, 2011).

O oxigênio não funciona somente como estimulador de corrosão, pois também é capaz de reagir diretamente com a superfície do metal formando uma camada de óxido protetor. Nos aços inoxidáveis por exemplo, uma camada de Cr_2O_3 costuma ser formada retardando o contato do material com o meio corrosivo, o que pode formar uma película de oxigênio absorvida sobre o material metálico, tornando o metal passivo. Em meios redutores, ou com baixa quantidade de oxigênio, poderá haver ruptura dessa camada passivadora, resultando em corrosão localizada por pites, em frestas ou corrosão sob tensão.

Outro mecanismo importante é representado pela natureza do meio corrosivo que se encontra na imediata proximidade da superfície metálica. De acordo com estudos de Diamantino e outros autores (2018), a corrosão atmosférica é uma das principais causas de falhas em revestimentos.

Vale salientar que quanto maior a umidade relativa do ar, mais acelerado é o processo corrosivo. A umidade relativa pode ser expressa pela relação entre o teor de vapor d'água encontrado no ar e o teor máximo que pode existir no mesmo; ou pela relação entre a pressão parcial de vapor d'água no ar e a pressão de vapor d'água saturado, na mesma temperatura. Vernon (1935) verificou a rápida aceleração do processo corrosivo quando a umidade atingia um valor crítico (GENTIL, 2011).

Outra questão do meio corrosivo que pode influenciar na resistência à corrosão dos metais é a presença de substâncias poluentes no meio. As partículas sólidas, sob a forma de poeiras, existem na atmosfera e podem deixá-la mais corrosiva. Gentil (2011) aponta que a ação corrosiva é mais severa quando se tem carvão, sob a forma de fuligem, e dióxido de enxofre, devido ao poder de absorção por gases apresentado pela fuligem. O carbono absorve óxidos de enxofre, retendo-os, em contato com o material metálico, e tendo-se, então a formação de ácido sulfúrico e conseqüentemente corrosão.

Segundo Rozenfeld (1972), os gases presentes na atmosfera também podem ter influência no meio corrosivo. O dióxido de enxofre, SO_2 , e o trióxido de enxofre SO_3 , são os mais frequentes constituintes corrosivos de atmosferas industriais e urbanas. Em razão de as indústrias e veículos automotivos usarem óleos combustíveis contendo geralmente 3% a 4% de enxofre. A queima desses combustíveis forma gases, que com a umidade presente no ar, formam ácido sulfuroso e ácido sulfúrico, justificando o fato de as atmosferas industriais serem bastante corrosivas e as atmosferas urbanas mais corrosivas que as rurais (GENTIL, 2011).

Outro fator que pode influenciar a ação corrosiva da atmosfera é a temperatura. Se for elevada, irá diminuir a possibilidade de condensação de vapor d'água na superfície metálica e a absorção de gases, minimizando a possibilidade de corrosão. Os ventos também podem arrastar para as superfícies metálicas, agentes poluentes e névoa salina; dependendo da velocidade e da direção dos ventos, esses poluentes podem atingir instalações posicionando até em locais bem afastados das fontes emissoras (ROZENFELD, 1972).

2.4.2. Tipos de corrosão

As formas de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência do ataque, as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Gentil (2011) identifica tais formas como: Uniforme, quando a corrosão se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme da espessura; Em frestas, quando a corrosão se localiza em regiões específicas da superfície metálica, formando placas com escavações; Alveolar, quando a corrosão se processa na superfície metálica produzindo escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro; Por pite, a corrosão se processa em pontos de superfície metálica produzindo

pites, que são cavidades que apresentam fundo angular e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro.

Tem-se ainda a corrosão intergranular, em que o material é atacado através do grão ou nos seus contornos, e perde suas propriedades mecânicas; A corrosão filiforme, que é processada sob a forma de finos filamentos que se propagam em diferentes direções, ocasionando o deslocamento do revestimento; A corrosão-erosão, que é um processo de desgaste que ocorre quando o eletrólito está em movimento relativo em relação ao metal; A corrosão sob tensão, que é um processo destrutivo resultante da ação simultânea de um meio corrosivo e de tensões residuais ou aplicadas sobre o metal ou liga.

Tem-se também a corrosão galvânica, que ocorre quando dois metais com diferentes potenciais estão em contato na presença de um eletrólito havendo transferência de carga elétrica um para o outro. O contato entre metais de potenciais bem diferentes causa corrosão acentuada. Entretanto, devido a alguns fatores, como formação de película ou outro efeito de polarização na superfície metálica, essa corrosão pode ser minimizada (GENTIL, 2011). Como ocorre nos metais que se tornam passivos devido a formação de uma película protetora de óxido, que é o caso do aço inoxidável AISI 304.

O pite é uma das formas de corrosão mais prejudiciais, pois, embora afete somente pequenas partes da superfície metálica, pode causar rápidas perdas de espessura do material metálico originando perfurações e pontos de concentração de tensões, ocasionando a diminuição de resistência mecânica do material e conseqüentemente possibilidades de fratura. A composição química do meio corrosivo ou do material metálico pode influenciar bastante no ataque por pite. Por exemplo, a presença de cloreto no meio corrosivo acelera a formação de pites no aço inoxidável. De acordo com Gentil (2016), a adição de cromo e molibdênio como elemento em liga de aço inoxidável aumenta a resistência a corrosão por pite. O silício costuma diminuir a resistência a corrosão, porém quando presente com molibdênio aumenta esta resistência.

2.4.3. Velocidade de corrosão, polarização e passivação

A velocidade de corrosão é de grande interesse no estudo da corrosão, pois é com base na cinética eletroquímica de corrosão, que é possível estimar o tempo de vida útil de uma determinada estrutura. O principal parâmetro de quantificação dessa velocidade é a densidade de corrente de troca, conhecida também por corrente de corrosão. Como nas reações eletroquímicas o que ocorre é a troca de elétrons, a corrente de corrosão é quem

dá informações a respeito dessas velocidades, ou seja, quanto maior a corrente de corrosão, menos resistente o material (ALMEIDA, 2019).

A densidade de corrente de troca é um conceito fundamental em eletroquímica e pode ser definida como a densidade de corrente na qual o sistema atinge o equilíbrio eletroquímico. Dessa maneira, os estudos cinéticos são realizados em relação a um potencial de equilíbrio, que é o potencial elétrico onde as velocidades das reações de oxidação e redução são exatamente iguais.

Quando se fala de diferença de potencial entre dois eletrodos, fala-se de polarização. A polarização é justamente a circulação de corrente associada às variações de potencial e a velocidade das reações anódicas e catódica dependerá das características de polarização de cada um dos metais.

Segundo Gentil (2011), na prática a polarização pode ocorrer, além de contatos galvânicos, pela presença de meio oxidante, pela diferença de concentração iônica, pela diferença de temperatura, diferença de aeração e por uma fonte externa. Todo material possui um potencial (E) dado pela equação de Nernst (Equação 49). Se uma corrente circular por esse eletrodo, o potencial irá variar, e seu novo valor irá depender da corrente aplicada. A diferença entre os dois potenciais é conhecida como sobrepotencial.

$$E = E_0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red.}}{a_{oxi.}} \quad (49)$$

Onde: E é o potencial observado; E_0 o potencial padrão; R a constante dos gases perfeitos, $R = 8,314 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; T é a temperatura em K; n é o número de elétrons envolvidos, ou o número de elétrons recebidos pelo agente oxidante ou o número de elétrons cedidos pelo agente redutor; $a_{red.}$ e $a_{oxi.}$ são as atividades do estado reduzido e oxidado da espécie.

Quando o potencial varia, o valor do sobrepotencial criado define o comportamento do metal (GENTIL, 2011). Se o sobrepotencial for positivo, circulará pela interface metal-solução uma corrente anódica e o metal sofrerá desgaste através de uma reação de oxidação. Se o sobrepotencial for negativo, uma corrente catódica se estabelecerá, provocando uma reação de redução. As correntes catódicas ou anódicas frequentemente são expressas como densidade de corrente, ou seja, corrente por unidade de área.

Experimentalmente, uma montagem clássica da célula de polarização é a célula de três eletrodos. Esta configuração consiste em um eletrodo de trabalho (material a ser ensaiado), um eletrodo de referência e um contraeletrodo ou eletrodo auxiliar (geralmente de platina). A medição do potencial é realizada na interface metal-solução. O potenciostato é o equipamento utilizado para controlar o potencial e medir a resposta em corrente do sistema. O circuito de um potenciostato possui três propriedades ideais: resistência de entrada infinita, resistência de saída nula e a capacidade de igualar os potenciais entre as entradas positiva (+) e negativa (-). Após ajustar o potencial desejado, uma corrente começa a circular pelo eletrodo auxiliar em direção ao eletrodo de trabalho, mantendo o potencial no potenciostato constante. Se o eletrodo de trabalho sofrer alguma variação de potencial, essa diferença em relação ao potencial fixado será detectada pelo potenciostato, que então ajustará a corrente entre o contraeletrodo e o eletrodo de trabalho para restabelecer o potencial desejado (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

A complementação dos métodos de polarização com a chamada técnica de impedância eletroquímica tem possibilitado grandes avanços nos estudos de corrosão. A partir da medição da impedância pode-se obter a capacitância do filme e sua resistência. Em princípio, quanto maior o valor da resistência e menor a capacitância, melhores são as propriedades de barreira da película. O conceito de impedância eletroquímica é análogo ao da resistência elétrica, mas com uma diferença primordial: a impedância eletroquímica é uma forma de resistência elétrica que decorre de sistemas onde o potencial não é uma função linear da corrente. Assim, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica permite medir a resistência elétrica de uma superfície metálica em um meio corrosivo, sendo utilizada para determinar parâmetros fundamentais relativos à cinética eletroquímica (ALMEIDA, 2019).

Alguns materiais metálicos, como alumínio, ferro, cromo e aços inoxidáveis, podem se tornar passivos em determinados meios. A passivação sugere a combinação do metal com o oxigênio, formando uma camada superficial fina de óxido protetor, tornando esta superfície mais estável ao meio. O filme passivo separa o metal do eletrólito e por consequência a velocidade de corrosão é reduzida significativamente (GEMELLI, 2001).

Segundo Gentil (2011), um metal é considerado passivo quando resiste satisfatoriamente a corrosão em um meio onde, termodinamicamente, há um decréscimo acentuado de energia livre. Dessa maneira, a passivação é um processo que depende do material e do meio. Alguns metais e ligas como molibdênio, cromo e aço inoxidável se passivam ao ar (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

Nos ensaios eletroquímicos de corrosão, à medida que o potencial elétrico aplicado ao metal aumenta na região de polarização anódica, a superfície do metal começa a sofrer oxidação. Inicialmente, essa oxidação resulta na formação de uma camada passiva que protege a superfície do metal, levando a uma redução da corrente de corrosão, mesmo com o aumento contínuo do potencial. Esse comportamento indica que a curva de polarização atingiu uma região de passivação, caracterizada pela diminuição da reatividade da superfície metálica devido à formação dessa camada protetora.

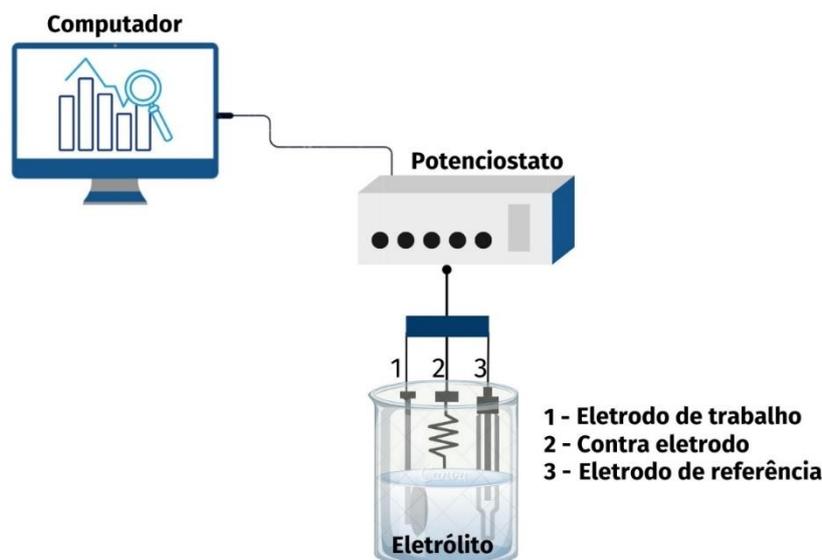
Com o aumento adicional do potencial, a taxa de dissolução do metal pode eventualmente aumentar novamente, alcançando níveis que a camada passiva não consegue mais sustentar. Isso leva ao rompimento dessa camada protetora, conhecido como "quebra" da passivação. Quando isso ocorre, a curva de polarização transita da região de passivação para a região de transpassivação. Nesta última, a corrente de corrosão começa a aumentar novamente devido ao colapso da camada passiva e à subsequente exposição do metal subjacente a um ambiente corrosivo mais agressivo.

2.4.4. Ensaios eletroquímicos de corrosão

Quando um metal é colocado em uma solução corrosiva, ele se dissolverá a uma taxa finita, equivalente à sua taxa de corrosão ou corrente de corrosão (I_{Corr}) e exibe um potencial, chamado potencial de corrosão (E_{Corr}). O potencial de corrosão pode ser medido simplesmente com relação a um eletrodo de referência. Por outro lado, a corrente de corrosão não pode ser medida diretamente como um fluxo de corrente. Sendo assim, a corrente de corrosão só pode ser medida através de métodos indiretos como a extrapolação das retas de Tafel, a medida da resistência à polarização e pela espectroscopia de impedância eletroquímica (WOLYNEC, 2003).

Os métodos experimentais de ensaios eletroquímicos são realizados em um sistema de célula de três eletrodos formado pelo metal que será corroído como o eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar, todos imersos em uma solução, de acordo com o esquema simplificado na Figura 22.

Figura 22. Célula eletroquímica para análises de corrosão.



Fonte: Autoria Própria (2024).

Quando os eletrodos são montados no potenciostato, primeiramente, o potencial resultante é definido a partir da estabilização do Potencial de Circuito Aberto (OCP – *Open Circuit Potential*). O potencial é medido durante um período de tempo pré-determinado e é decorrência única das interações entre a superfície do eletrodo e o meio no qual ele está inserido. Segundo Almeida (2019), a célula deve ser montada de tal forma que as distâncias entre os eletrodos sejam as mesmas para todos os ensaios, e as análises devem ser realizadas dentro de uma gaiola de Faraday para minimizar possíveis flutuações de potencial decorrentes de interferências de natureza eletrostática das vizinhanças.

A análise do OCP é imprescindível às análises de espectrometria de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica linear. Na análise de impedância, um sinal senoidal de potencial é enviado ao sistema, expresso em função da frequência angular (ω). O sistema responde com informações de corrente, porém, os vários processos na interface eletrodo/eletrólito (reações intermediárias, transferência de cargas, revestimentos, etc.) absorvem a energia elétrica envolvida e causam atraso entre os sinais emitidos e a resposta. A razão entre a perturbação e a resposta corresponde à impedância do sistema (SANTANA, 2003).

A impedância (Z) é expressa em termos de componentes real e imaginária, e, geralmente, aparece na forma de diagramas de Nyquist. O diagrama de Nyquist consiste

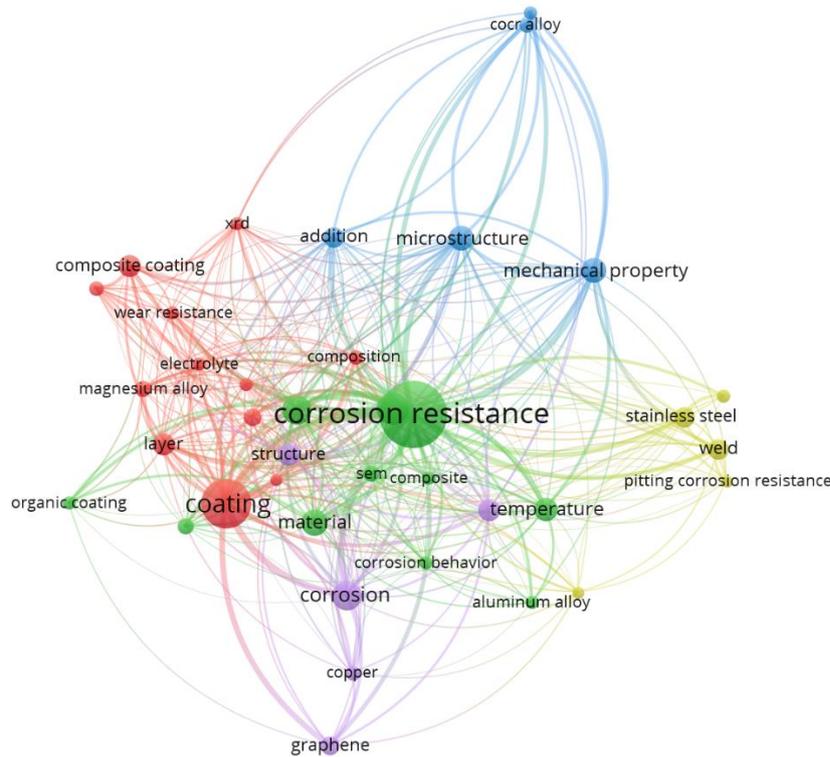
de uma série de pontos que representam a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência particular e é caracterizado por um semicírculo capacitivo, onde a frequência cresce no sentido anti-horário. Em sistemas de análise eletroquímica, um aumento na impedância do sistema está diretamente associado a um comportamento mais passivo. Isso significa que a maior impedância impõe uma maior resistência à passagem de corrente elétrica através do sistema, resultando em uma redução significativa na taxa de corrosão. Consequentemente, a densidade de corrente de corrosão ao longo do sistema será minimizada, atingindo valores muito baixos, indicando uma proteção eficaz contra a corrosão.

2.4.5. Análise bibliométrica

O interesse aqui é ter conhecimento do que está sendo publicado de relevante no estudo de corrosão nos últimos 5 anos dentro da Engenharia Mecânica. A sistematização da pesquisa consistiu na busca por palavras-chave na principal coleção da *Web of Science*, filtrando a pesquisa apenas para artigos da categoria Engenharia Mecânica da *Web of Science*. Utilizou-se o termo “corrosion” visando identificar as linhas de pesquisas mais recentes nesta área. Filtrando os resultados por tipo de documento de revisão e de artigo, nessa etapa, foram obtidos 881 registros para os termos pesquisados.

O registro completo e as referências citadas resultantes foram exportadas para uma planilha e importadas para o *VOSviewer*, para construção do mapa de co-ocorrência de palavras a partir de dados de texto retirados dos títulos e resumos dos artigos. Estabeleceu-se um número mínimo de cinco ocorrências pôr termo, totalizando 62 palavras-chave, e optou-se pela visualização em redes. Na Figura 23 apresenta-se o mapa bibliométrico de co-ocorrência de palavras, elaborado no *software VOSviewer*.

Figura 23. Mapa bibliométrico com co-ocorrência de palavras.



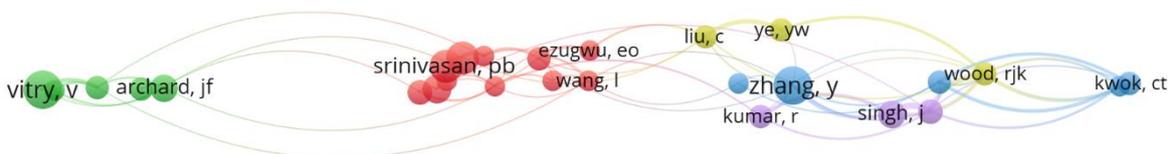
Observa-se que, quanto maior for o tamanho da fonte e do círculo, maior é o número de repetições dessa palavra nos resumos e títulos dos artigos. Desta forma, as palavras-chave “corrosion resistance” e “coating” possuem o maior número de ocorrências nos artigos sobre corrosão publicados entre 2017 e 2022. O que implica que no intervalo de tempo analisado, o estudo da resistência a corrosão de revestimentos vem ganhando força na pesquisa científica.

A partir da associação por *clusters*, é possível observar na Figura 23 que é uma preocupação do *cluster* verde estudar o comportamento e a resistência a corrosão de diferentes materiais em diferentes temperaturas. Características que também são fortemente avaliadas na concepção de revestimentos, o que justifica a intensidade da rede entre os *clusters* verde e vermelho. Os artigos mais relevantes do *cluster* lilás trabalham com inibidores da ação corrosiva a partir do grafeno. Como esses inibidores geralmente são adquiridos com revestimentos, é justificada a forte ligação do *cluster* lilás com o verde e o vermelho. Os *clusters* azul e amarelo destacam áreas de estudo mais definidas nas propriedades mecânicas de estruturas e falhas específicas de corrosão.

Para o constructo da rede de co-citação, selecionou-se a alternativa de criação de mapa baseado em dados bibliográficos por meio da importação de referências exportadas

da base dados *Web of Science*. Estabeleceu-se um número mínimo de 10 citações por autor, totalizando 36 autores relevantes na rede. Na Figura 24 apresenta-se a rede de co-citações elaborada no *software VOSviewer*.

Figura 24. Mapa de co-citações apresentado em redes.



A partir da rede de co-citações criada pelos estudiosos da área de corrosão são identificados 5 linhas de pesquisas distintas. O *cluster* verde tem como principal autora Vitry, V., com mais de 113 trabalhos de autoria e co-autoria, relevantes na área de revestimos para aplicações de desgaste e corrosão, com destaque especial para seu trabalho sobre as propriedades mecânicas e resistência ao desgaste da liga de alumínio revestida com níquel-boro após tratamentos térmicos (VITRY *et al.*, 2008) e seu trabalho mais recente sobre a melhoria do desempenho corrosivo de uma liga de alumínio revestida com nanocompósito pelo processo de sol gel (AKBARZADEH *et al.*, 2022).

O *cluster* vermelho é onde a pesquisa em corrosão se encontra mais concentrada. Srinivasan, P. B. destaca-se com mais de 87 artigos publicados na área de engenharia de soldagem e de superfície focado nas propriedades mecânicas de estruturas e falhas específicas de corrosão. No *cluster* amarelo destacam-se Chao Liu, com 21 artigos, sendo seu trabalho de maior relevância realizado em 2017, no qual menciona os efeitos da espessura do filme eletrolítico na disponibilidade de corrente catódica em um par galvânico; e R. J. K. Wood com sua pesquisa sobre tribocorrosão e as reações químicas/eletroquímicas que ocorrem em um sistema exposto a um ambiente corrosivo (WOOD *et al.*, 2018).

O *cluster* lilás trás Raman Kumar com 17 trabalhos com estudos teóricos e experimentais sobre inibidores de corrosão; e o cluster azul, com Y. Zhang trazendo trabalhos sobre o efeito sinérgico da erosão por cavitação e corrosão de várias ligas de engenharia, caracterização e análise do comportamento corrosivo de revestimentos fabricados por deposição eletroforética, e seu estudo mais recente sobre o efeito sinérgico notável em nanofolhas de nitreto para separação eletroquímica da água (ZHANG *et al.*,

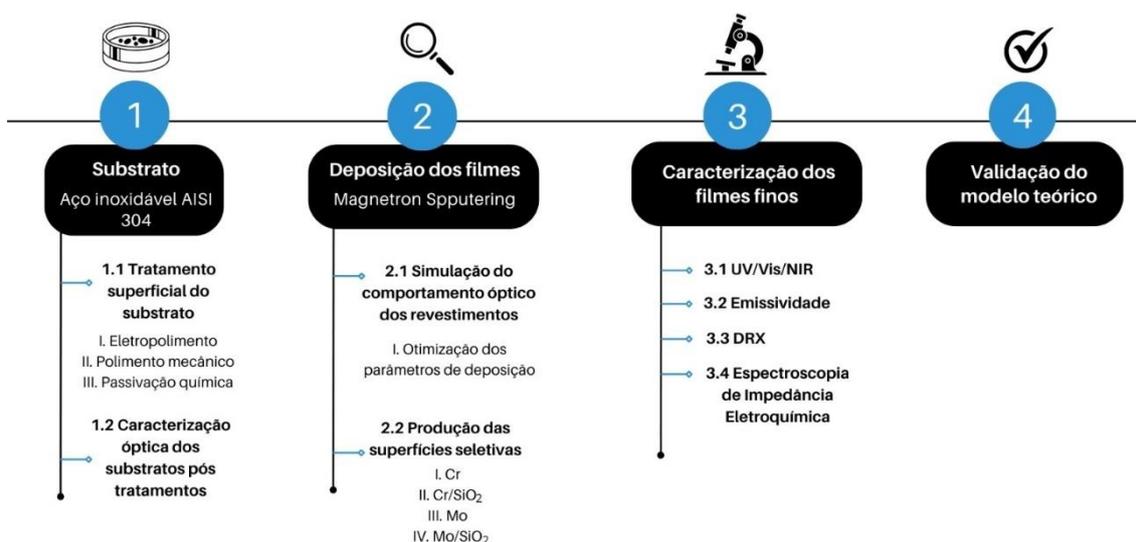
2022). Dada as linhas de pesquisa, este trabalho pretende contribuir com a rede separada pelo *cluster* verde e focar na resistência a corrosão de revestimentos seletivos solares, focando na obtenção de filmes absorvedores eficientes e com boa resistência ao desgaste e à corrosão.

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

A metodologia utilizada nesta pesquisa consiste em definir os materiais e os processos precursores das superfícies seletivas solares. Em simular o comportamento óptico dos revestimentos absorvedores. E na obtenção dos revestimentos e caracterizações das amostras. Além de analisar a influência de cada processo na resistência a corrosão dos filmes obtidos. A Figura 25 ilustra o fluxograma detalhado dos procedimentos experimentais que foram realizados durante a pesquisa.

Figura 25. Fluxograma detalhado dos procedimentos experimentais.



3.1. TRATAMENTO SUPERFICIAL DOS SUBSTRATOS

O aço inoxidável AISI 304 é um aço austenítico, composto por porcentagens em peso de aproximadamente 19% de cromo, 9% de níquel, 2% de manganês, 0,08% de carbono, e a composição restante e predominante é o ferro (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016). Além do mais, aços inoxidáveis são ligas altamente resistentes à corrosão em virtude da presença do cromo em sua constituição, que é responsável pela formação de uma fina camada de óxido na superfície do substrato (ANTUNES, 2006).

Uma chapa de aço com espessura de 2 mm foi cortada em amostras de 30 mm x 30 mm para concepção deste trabalho.

Com o objetivo de avaliar a influência do tratamento do substrato e sua morfologia no processo de fabricação e na resistência à corrosão das superfícies seletivas, foram realizados três tratamentos superficiais sobre os substratos de aço inoxidável AISI 304: passivação química com ácido cítrico, eletropolimento e tratamento mecânico.

3.1.1. Passivação química

Os substratos (12 amostras) foram inicialmente submetidos a uma solução de ácido cítrico para passivação química da superfície de acordo com a norma ASTM A 967-05 (2007). Esse tratamento é utilizado para dissolver o ferro livre da superfície e promover a formação de uma fina camada de óxidos de cromo e níquel, resultando em uma superfície quimicamente inerte, prevenindo o processo de corrosão e aumentando a resistência do aço.

Em contraste com a passivação química mais disseminada que utiliza ácido nítrico, Gaydos (2003) aponta o ácido cítrico como eficaz na passivação de aços inoxidáveis. Por tanto, a passivação química com ácido cítrico foi escolhida devido a sua segurança ambiental e biodegradabilidade (O'LAOIRE *et al.*, 2006; YASENSKY *et al.*, 2009).

De acordo com a norma, para passivação química por ácido cítrico, o aço inoxidável deve ser mantido em uma solução aquosa por tempo e temperaturas determinados. Para a realização desse tratamento, 36 g de ácido cítrico anidro foi diluído em 400 ml de água destilada, à uma temperatura de 65 °C, por um período de tempo de 4 minutos. Em seguida, imediatamente após serem removidos da solução de passivação, as amostras foram enxaguadas com água destilada e submetidas ao banho ultrassônico por 15 minutos e por fim secas com secador elétrico para evitar marca d'água nas amostras.

3.1.2. Eletropolimento

Outra parte dos substratos (12 amostras) foi tratada por eletropolimento. A norma ASTM B374-06 (2011) define o eletropolimento como um processo de melhoramento do acabamento da superfície de um metal pela aplicação de uma corrente positiva em uma solução. O eletropolimento tem como objetivo remover o material metálico de uma

camada fina da superfície da amostra através de um tratamento anódico, resultando em uma superfície mais plana, sem tensões residuais e descontaminada (LIN; HU, 2008).

São utilizadas soluções ácidas cuja aplicação de uma corrente ou potencial anódico resulta no nivelamento, brilho e reflectância devido à redução da rugosidade. Além disso, o glicerol é utilizado no intuito de melhorar a viscosidade de uma camada formada na superfície do metal (ABBOTT, *et al.*, 2006). Para o tratamento dos substratos de aço com eletropolimento, foi preparada uma solução contendo ácido fosfórico, ácido sulfúrico e glicerol na proporção de 2:1:1 (150 ml de H_3PO_4 , 75 ml de H_2SO_4 e 75 ml de $C_3H_8O_3$), baseada na metodologia de Lin e Hu (2008).

Para o fechamento do circuito, uma malha de aço inoxidável AISI 304 com dimensões de 80 mm x 300 mm foi colocada em um béquer de 600 ml e parcialmente submersa na solução ácida. Para iniciar o processo, a fonte de tensão Agilent, modelo E3631A, foi configurada para uma tensão de 6 V. A malha foi então conectada ao polo negativo da fonte e o substrato, agora totalmente submerso na solução, conectado ao polo positivo.

Um substrato de sacrifício foi empregado no primeiro momento para obter a estabilização da corrente, que ocorreu em aproximadamente 1,5 A. Os substratos passaram pelo processo de eletropolimento por um período de 10 minutos, depois foram retirados da solução, enxaguados em água destilada e secos com papel absorvedor. Finalmente, os substratos foram submetidos a um banho ultrassônico com álcool isopropílico para garantir que nenhum resquício da solução de eletropolimento fosse deixado na superfície da amostra e secos em ar quente.

3.1.3. Tratamento mecânico

A última parte dos substratos (12 amostras) foi tratada por tratamento mecânico, seguindo as recomendações da norma brasileira ABNT NBR 15239 (2005) sobre tratamento de superfícies de aço com ferramentas manuais. Inicialmente, os substratos de aço passaram pelo lixamento, operação que tem por objetivo eliminar riscos e marcas mais profundas do material dando um acabamento a esta superfície, preparando-a para o polimento.

O processo de lixamento utilizado foi manual úmido. A técnica consiste em lixar a amostra sucessivamente com lixas de granulometria cada vez menor, mudando 90° de direção para cada lixa subsequente, até desaparecerem os traços da lixa anterior. A

sequência de lixas utilizada foi 220, 400, 600 e 1200 grãos. O processo mecânico foi auxiliado por uma politriz lixadeira metalográfica modelo PVV, à 60 r.p.m., com utilização da água; e realizado manualmente, com a amostra sendo manuseada no disco de polimento pelo operador. Após o lixamento, às amostras foram polidas com pó de diamante, para obtenção de um acabamento superficial com boa reflexão e isento de marcas. O diamante foi escolhido devido as suas características de granulometria, dureza, forma dos grãos e poder de desbaste. Após o polimento, as amostras foram submetidas à banho ultrassônico de álcool isopropílico por 15 minutos e foram secas com o auxílio de um secador elétrico.

3.1.4. Caracterização dos substratos pós-tratamento

Foi realizada uma caracterização óptica nos substratos de aço inoxidável AISI 304 utilizando o Espectrofotômetro de UV/Vis/NIR da Shimadzu, modelo UV 2600 operando com o acessório de esfera de integração com uma varredura de 220 a 1400 nm. Esta análise foi feita no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm) localizado no Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). A partir do experimento foi possível analisar o substrato e seus diferentes tratamentos, em relação à sua capacidade de reflexão na região UV/Vis e em parte do infravermelho próximo.

Os substratos também foram analisados na região do infravermelho para compreender a influência dos tratamentos superficiais na emissividade. As análises foram realizadas em um espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier IR-Tracer 100 da Shimadzu utilizando um módulo de reflectância especular. Os ensaios foram exercidos no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) localizado no Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Os espectros foram coletados na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com 45 scans e 4 cm^{-1} de resolução. As análises foram realizadas considerando o substrato de aço inoxidável AISI 304 sem tratamento superficial, como referência.

3.2. MODELAGEM MATEMÁTICA

A fim de simular o comportamento óptico da radiação incidente em um filme fino depositado em uma superfície, analisou-se os métodos numéricos estudados na seção 2.3 do capítulo 2. Seja para os modelos desenvolvidos por Heavens (Eqs. 19, 20 e 21), Abelès (Eqs. 27 e 28) ou Macleod (Eqs. 26, 29 e 30), o equacionamento para deduzir o comportamento óptico do filme, depende do conhecimento de propriedades intrínsecas ao material estudado: índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k).

Dada a dificuldade de obtenção experimental de tais parâmetros (ensaio de elipsometria), alguns autores (BENRAMDANE et al., 1997, MÜLLEROVÁ; MUDRON, 2000, TABASSUM; DONG; KUMAR, 2019, CHIANG et al., 2019, ZACCARO et al., 2021) vêm realizando estudos para conseguir os parâmetros n e k com equacionamento que relacione o espectro de reflexão obtido experimentalmente por um espectrofotômetro. Nesta pesquisa, a modelagem matemática foi realizada a partir do estudo analítico das Equações 35, 39 e 40, considerando uma incidência com radiação não-polarizadas ($\theta = 0^\circ$). O algoritmo foi traduzido para o software *Wolfram Mathematica* 13.1 (licenciado pelo Centro de Energias Alternativas e Renováveis da UFPB) para desenvolvimento analítico e as Equações 50 e 51 foram alcançadas para n e k , respectivamente.

$$n = \frac{2 + 2R + \sqrt{-\frac{(-3 + (-6 + R)R)(-1 + 3R(2 + R))}{(1 + R)^2}}}{2 - 2R} \quad (50)$$

$$k = \sqrt{2n \left(\frac{1 + R}{1 - R} \right) - n^2} \quad (51)$$

Para validar o modelo, simulou-se o comportamento reflexivo de uma superfície seletiva de Molibdênio sobre substrato de aço inoxidável AISI 304 e comparou-se com o espectro de reflexão obtido experimentalmente para a mesma configuração de superfície.

A análise numérica foi realizada a partir de algoritmos desenvolvidos no *Python* 3.10, uma linguagem de código aberta, onde foi possível expressar o equacionamento dos modelos matemáticos estudados e a partir das constantes ópticas encontradas, da faixa espectral de interesse e de uma estimativa da espessura do filme, foi possível simular o comportamento reflexivo da superfície solar seletiva. Algumas bibliotecas do próprio

Python como *Scipy*, *Numpy* e *Matplotlib* foram utilizadas para facilitar a manipulação de dados científicos, os cálculos numéricos e a obtenção dos gráficos e imagens.

Na superfície seletiva obtida experimentalmente para efeito comparativo, foi realizado a deposição de uma camada de 32 nm de Molibdênio (OLIVEIRA, 2021) por *Magnetron Sputtering* à uma potência de 60 W com taxa de deposição de 0,27 Å/s, sobre o substrato de aço nas dimensões 25 x 25 x 2 mm. O *Magnetron Sputtering* foi utilizado por ser uma técnica de deposição onde se tem um maior controle dos parâmetros de fabricação e da espessura do filme depositado.

A caracterização óptica do filme produzido foi avaliada nas faixas de radiação correspondentes às regiões ultravioleta, visível e parte do Infravermelho próximo, utilizando um Espectrofotômetro de UV/Vis/NIR da Shimadzu, modelo UV 2600 operando com o acessório de esfera de integração com uma varredura de 220 a 1400 nm. A espectroscopia em infravermelho médio foi realizada no Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), localizado na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), na cidade do Rio de Janeiro. O ensaio foi realizado para avaliação da emissividade dos revestimentos, e as superfícies seletivas produzidas, foram analisadas em um Espectrômetro de Infravermelho, Spectrum 100, da Perkin Elmer. O espectro foi coletado empregando o módulo de reflectância especular, com abertura de 5 mm, 32 scans e 4 cm⁻¹ de resolução.

3.3. VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL

Após a validação do modelo utilizado para simular o filme de Mo, o mesmo equacionamento foi empregado para o filme de Cr e depois validado experimentalmente. A partir da aplicação das equações 31 e 32 também foi possível prever o comportamento óptico de revestimentos com duas camadas. Foi simulado o espectro de filmes de Mo/SiO₂ e de Cr/SiO₂, com a finalidade de analisar a contribuição da camada antirreflexiva na seletividade dos revestimentos estudados.

As simulações foram realizadas variando a espessura das camadas e comparando a seletividade obtida para cada espessura pré-determinada. A partir da variação da espessura, foi possível encontrar um valor ótimo de espessura para que o melhor comportamento reflexivo para a superfície seletiva fosse alcançado. A validação experimental foi realizada a partir da deposição dos revestimentos estudados através da técnica *Magnetron Sputtering*. As deposições foram realizadas no Laboratório de

Deposição de Nanoestruturas localizado no Departamento de Física Teórica e Experimental (DFTE) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Os parâmetros de deposição utilizados para cada filme podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros de deposição *Magnetron Sputtering*.

Filme	Potência (W)	Taxa de deposição (Å/s)	Espessura (nm)
Mo	100	1,2	53
Cr	100	1,0	67
SiO₂	185	0,24	18

As amostras foram depositadas em triplicatas seguindo a nomenclatura indicada na Tabela 4.

Tabela 4. Nomenclatura das amostras.

Nº da amostra	Nomenclatura	Tratamento superficial	Configuração
1	E2	Eletropolimento	Mo
2	E14		Mo
3	E18		Mo
4	E4		Cr
5	E7		Cr
6	E12		Cr
7	M19	Polimento mecânico	Mo
8	M22		Mo
9	M26		Mo
10	M7		Cr
11	M8		Cr
12	M9		Cr
13	Q7	Passivação química	Mo
14	Q10		Mo
15	Q13		Mo
16	Q4		Cr
17	Q12		Cr
18	Q14		Cr
19	E9	Eletropolimento	Mo/SiO ₂
20	E20		Mo/SiO ₂

21	E21		
22	E17		Cr/SiO ₂
23	E22		
24	E24		
25	M3	Polimento mecânico	Mo/SiO ₂
26	M5		
27	M6		
28	M12		Cr/SiO ₂
29	M14		
30	M17		
31	Q2	Passivação química	Mo/SiO ₂
32	Q6		
33	Q11		
34	Q3		Cr/SiO ₂
35	Q9		
36	Q15		

As superfícies seletivas produzidas foram caracterizadas a fim de analisar suas respectivas seletividades. A caracterização óptica foi realizada utilizando o Espectrofotômetro de UV/Vis/NIR da Shimadzu, modelo UV 2600 operando com o acessório de esfera de integração com uma varredura de 220 a 1400 nm; e o Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier IR-Tracer 100 da Shimadzu utilizando um módulo de reflectância especular, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ com 45 scans e 4 cm⁻¹ de resolução. Sendo as análises na região UV-Vis e parte do infravermelho próximo realizadas no LabFilm na UFPB e as análises na região infravermelha realizadas no LMCM da COPPE na UFRJ. As amostras E4, E9, E14, E17, M3, M7, M12, M22, Q3, Q4, Q11 e Q13, foram enviadas para realização das análises. Os dados de reflectância coletados foram utilizados para obtenção da absorvidade e emissividade dos filmes, a partir das equações 13 e 15, respectivamente, e a seletividade óptica calculada a partir da equação 16.

Essa análise permitiu identificar as principais fases cristalinas presentes nas superfícies seletivas, através da obtenção de um padrão de difração característico. Os ensaios foram realizados no Departamento de Física Teórica e Experimental

(DFTE/UFRN) utilizando um difratômetro Mini-Flex II da Rigaku, com fonte de radiação Cu-K α . A caracterização abrangeu a faixa de 2θ entre 20° e 120° , com passo de $0,01^\circ$, incremento de 1° por minuto e fenda de 0,25 mm. Os resultados foram analisados com o software X'pert Highscore (Malvern Panalytical, São Paulo) e a biblioteca de dados PDF-2 release 2021 do International Centre for Diffraction Data. As amostras utilizadas para esta caracterização foram: E2, E12, E20, E22, M5, M9, M17, M19, Q6, Q7, Q14 e Q15.

3.4. CORROSÃO

Além de garantir uma ótima seletividade, o revestimento seletivo também precisa ter propriedades que garantam o bom desempenho do coletor solar por uma longa vida. Em função do seu ambiente operatório é imprescindível que as camadas depositadas também sejam capazes de agregar resistência a corrosão na placa absorvedora. As superfícies seletivas produzidas foram analisadas em relação a espectroscopia de impedância química, através de uma unidade Potenciostato/Galvanostato Autolab modelo PGSTATE302F da Metrohm.

Esta técnica de análise é um ensaio destrutivo, que apresenta como resposta a resistência a corrosão dos revestimentos. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Corrosão na Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). As amostras que foram submetidas aos ensaios foram: E7, E18, E21, E24, M6, M8, M14, M26, Q2, Q9, Q10 e Q12.

Para realização das análises, foi utilizada uma célula eletroquímica com eletrólito de cloreto de sódio, concentração de 3,5% em peso, sendo adicionadas 35 g de NaCl a cada litro de água (ALMEIDA, 2019; SANTANA, 2003). O eletrodo de Ag/AgCl foi utilizado como referência, uma malha de platina como contra-eletrodo e as amostras como eletrodo de trabalho. Foi determinado um tempo de 3600 s para estabilização do Potencial de Circuito Aberto (OCP), os espectros de impedância foram obtidos com intervalo de frequência de 100 kHz a 0,001 Hz com uma amplitude de 0,01 V. O circuito equivalente foi simulado no software Nova 2.1.7 da Metrohm.

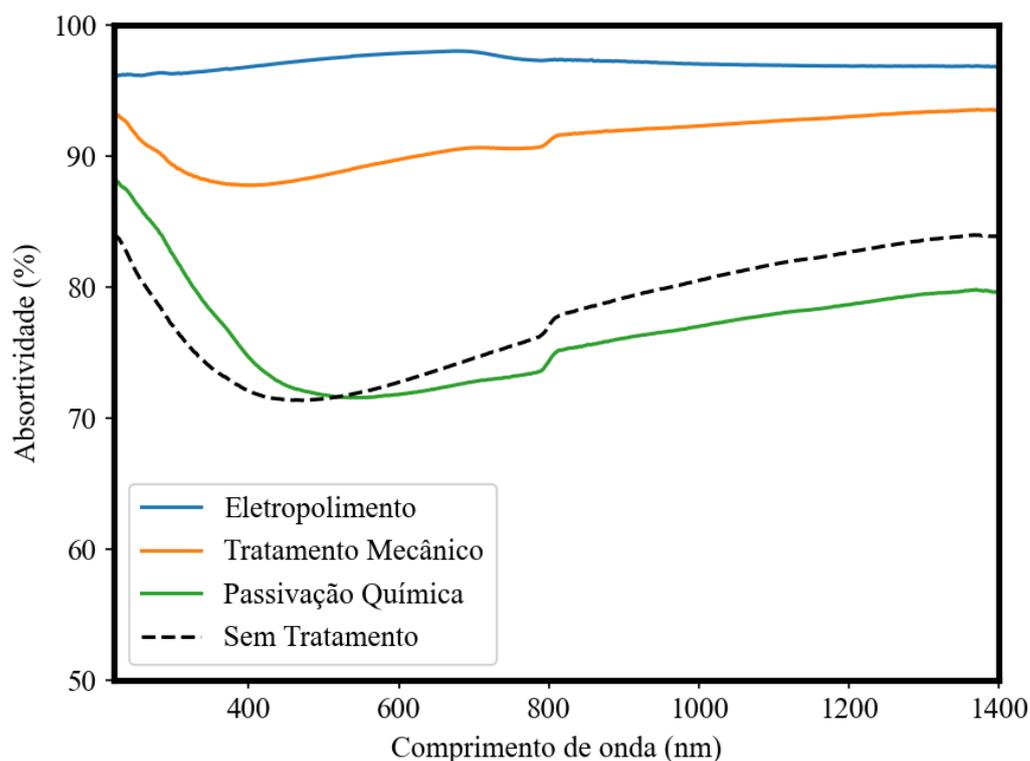
CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS SUBSTRATOS

A espectrofotometria da absorvância do aço inoxidável AISI 304 na região UV/Vis/NIR (220 a 1400 nm) do espectro eletromagnético pode ser observado na Figura 26, de acordo com os diferentes tratamentos superficiais aplicados. A conversão dos resultados de reflectância para absorvância, através da Eq.13, permitiu a obtenção das curvas a seguir.

Figura 26. Espectrofotometria da absorvância do aço inoxidável AISI 304 com os diferentes tratamentos superficiais aplicados.



Note que, assim como Abelès (1957) mencionou em seu trabalho, o polimento cria uma camada superficial com propriedades que são um pouco diferentes das propriedades do material, se tornando então, uma ferramenta poderosa na concepção de superfícies solares seletivas, uma vez que após o tratamento, as amostras polidas apresentam absorvância superior ao observado nas amostras sem tratamento. Isso pode

ser notado tanto nas amostras que foram polidas pelo tratamento mecânico, quanto nas eletropolidas, conforme mostrado na Figura 26. A passivação química, por outro lado, não influenciou tanto o espectro de absorvidade do substrato, mas espera-se uma contribuição na resistência à corrosão devido a formação de óxidos na superfície decorrente do ferro livre dissolvido.

Na região de 800 nm, observa-se um comportamento semelhante nos espectros apresentados, e isso ocorre devido à uma troca de lâmpadas realizada pelo equipamento de medição quando a região do espectro alcança o infravermelho. Altos valores de absorvidade são encontrados nos substratos eletropolidos, corroborando com os trabalhos de Oliveira (2021) e Gonçalves (2020). A Tabela 5 imprime os valores das absorvidades hemisféricas totais obtidos a partir da Eq. 13 e da medição experimental de refletividade, realizada nos substratos tratados superficialmente.

Tabela 5. Absorvidades hemisféricas totais obtidas para cada tratamento.

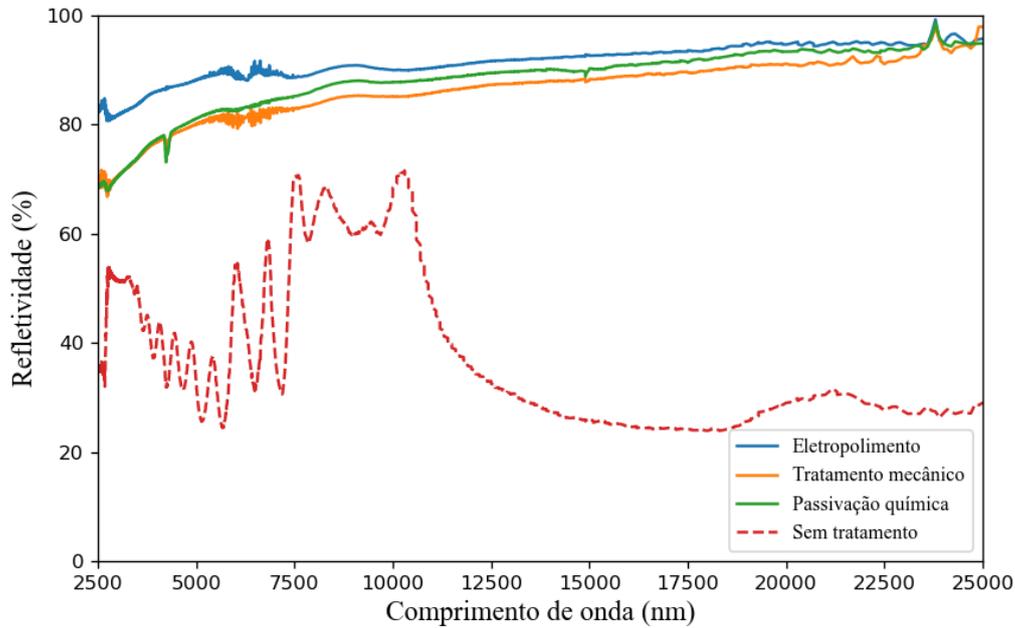
Tratamento	Absorvidade (%)	Desvio Padrão (%)
Passivação Química	76,5619	2,1212
Tratamento Mecânico	91,1396	1,0865
Eletropolimento	96,2939	0,7714
Sem Tratamento	74,5765	1,8852

O desvio padrão dos resultados foram calculados a partir de medições feitas em triplicatas. Os valores obtidos são baixos, principalmente nas amostras polidas, o que indica alta capacidade de reprodutibilidade das técnicas utilizadas para tratamento dos substratos. De maneira geral, nota-se a partir da Figura 26 e da Tabela 5, um ganho significativo na absorvidade dos substratos polidos, tornando as metodologias de tratamento mecânico e eletropolimento, apresentadas nos tópicos 3.1.2 e 3.1.3 do capítulo 3 desta tese, altamente recomendadas para substratos metálicos que podem ser utilizados como material base de superfícies solares seletivas.

Para avaliar a influência dos tratamentos superficiais na emissividade dos substratos, realizou-se a espectroscopia em infravermelho médio (2500 a 25000 nm). O espectro de refletividade observado no ensaio é apresentado na Figura 27, onde o comportamento óptico dos substratos sob os tratamentos superficiais estudados são

comparados com o espectro do substrato de aço inoxidável AISI 304 sem tratamento aplicado.

Figura 27. Espectrofotometria da refletividade em infravermelho médio do aço inoxidável AISI 304 com os diferentes tratamentos superficiais aplicados.



Considerando a superfície solar seletiva um pequeno corpo opaco ($\tau = 0$) trocando calor com sua vizinhança, é considerado, a partir da Eq. 11, que quanto maior a porção de radiação refletida na região infravermelha do espectro, menor a emissividade. Portanto, é possível concluir a partir da Figura 27, que os tratamentos superficiais aplicados contribuíram efetivamente para diminuição das perdas térmicas dos substratos.

A partir dos resultados apresentados na Figura 27 e das equações 5 e 14, foram calculadas as emissividades hemisféricas totais dos substratos, à uma temperatura de 100°C. Os valores calculados para a emissividade dos substratos sob os diferentes tratamentos superficiais aplicados, podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6. Emissividades hemisféricas totais obtidas para cada tratamento.

Tratamento	Emissividade (%)	Desvio Padrão (%)
Passivação Química	20,7208	1,8614
Tratamento Mecânico	21,6025	0,9520
Eletropolimento	13,0716	0,8147
Sem Tratamento	56,9899	2,4444

Note que, apesar da passivação química não contribuir com a absorptividade do substrato na região UV/Vis/NIR, esse tratamento superficial ajudou a diminuir a emissividade observada na região infravermelho do espectro, quando comparada com a emissividade obtida pelo substrato sem tratamentos superficiais aplicados. Apenas a passivação química já garante ao substrato uma seletividade de 3,69, superior a seletividade de 1,31, intrínseca ao aço inoxidável AISI 304.

Os substratos polidos haviam mostrado na Figura 26 e na Tabela 5, um aumento considerável na absorptividade dos substratos. Os tratamentos superficiais empregados também tiveram influência na refletividade do substrato na região infravermelha. As emissividades calculadas diminuíram significativamente em relação ao substrato sem tratamento, isso é perceptível principalmente no substrato eletropolido. A seletividade espectral observada no substrato polido mecanicamente, 4,22, foi ainda superior à do substrato com passivação química (3,69), pois apesar de valores de emissividades parecidas, o tratamento mecânico agregou absorptividade no espectro UV/Vis/NIR.

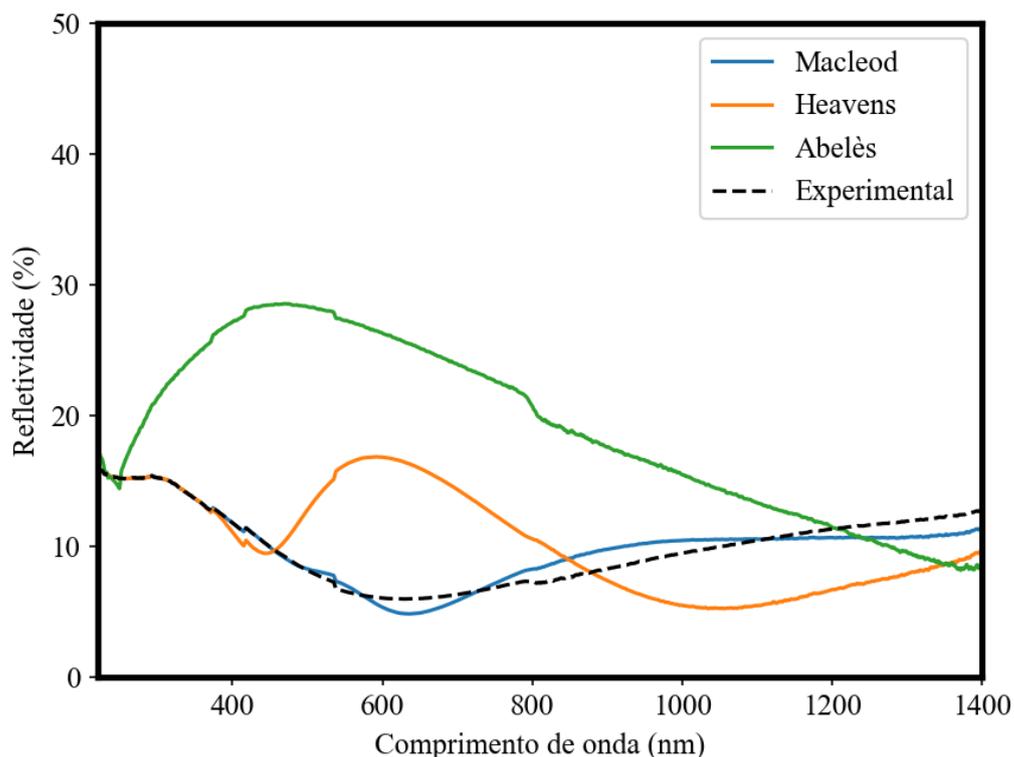
O substrato eletropolido, além de apresentar maior absorptividade, também foi o tratamento superficial que garantiu a menor emissividade para o substrato. A seletividade espectral conseguida apenas com o eletropolimento foi de 7,37 e já é considerada boa para aplicação em superfícies solares.

4.2. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS FILMES

Os modelos matemáticos estudados na seção 2.3 são a base teórica para simulação do espectro de reflexão dos revestimentos. Cada modelo assume determinadas considerações que facilitam o entendimento da problemática, contudo, esses pressupostos precisam ser bem analisados para que não sejam aplicados de forma indevida e para que os erros sejam minorados. A partir do comportamento óptico de reflexão obtido experimentalmente pelo espectrofotômetro supracitado no capítulo 3, foi pertinente comparar o comportamento óptico previsto por cada modelo, com o realmente observado.

A Figura 28 mostra qual modelo realizaria a melhor predição do espectro de reflexão de um filme fino depositado em um metal (camada de 32 nm de Mo depositada em aço inoxidável AISI 304).

Figura 28. Comparação entre a refletividade teórica dos diferentes métodos estudados e a refletividade real da amostra de Mo depositado em aço inox (32 nm de espessura).



Dentre os modelos estudados, aquele que obteve sua aproximação numérica mais próxima do comportamento óptico real da superfície seletiva foi o desenvolvido por Macleod. Para este caso específico, os modelos de Abelès e Heavens não obtiveram concordância entre os resultados teóricos e experimentais e o comportamento óptico previsto (mais notadamente no método Abelès) assemelha-se ao espectro de reflexão observado para o aço inoxidável AISI 304 sem a presença do filme depositado.

A discrepância existente entre os valores obtidos pode ser decorrente de vários fatores, como tratamentos superficiais, formação de óxidos, ou devido as considerações assumidas em cada modelo teórico. Abelès (1957) considera a espessura do filme muito pequena em relação ao comprimento de onda e utiliza a relação $\frac{d}{\lambda} \ll 1$ para algumas aproximações em seu modelo matemático. A partir dos resultados obtidos na Figura 28 conclui-se então que apenas é seguro utilizar tal pressuposto para comprimentos de ondas maiores (no espectro infravermelho).

A partir da Eq. 13 e dos valores de R obtidos é possível calcular os valores das absorvidades hemisféricas totais. Os valores alcançados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Comparação entre absorvidades hemisféricas totais teóricas e experimental.

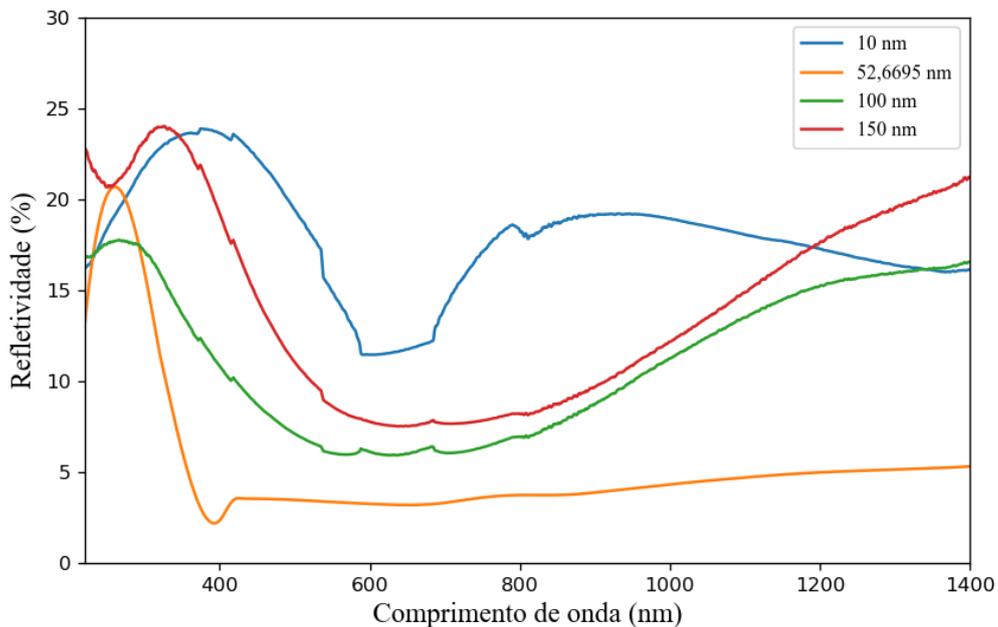
	Teórica			Experimental
	Abelès	Heavens	Macleod	
Absortividade (%)	81,0708	87,6092	90,0006	90,0873

A partir dos dados mostrados na Tabela 7 e da interpretação do gráfico da Figura 28, é seguro seguir, daqui por diante utilizando o método desenvolvido por Macleod para simulação do espectro reflexivo dos filmes finos analisados nesta pesquisa.

4.2.1. Filme de Mo

Com intuito de definir a espessura ótima do revestimento para aplicação em superfícies solares seletivas (menor valor de R no espectro UV/Vis/NIR), simulou-se o espectro reflexivo a partir do equacionamento de Macleod, variando a espessura do revestimento, entre 05 e 200 nm, como dado de entrada. A otimização da refletividade do filme de Mo depositado em aço inoxidável se dá com uma camada de espessura 52,6695 nm, conforme mostrado na Figura 29.

Figura 29. Simulação e otimização do espectro de refletividade a partir da espessura do filme de Mo.

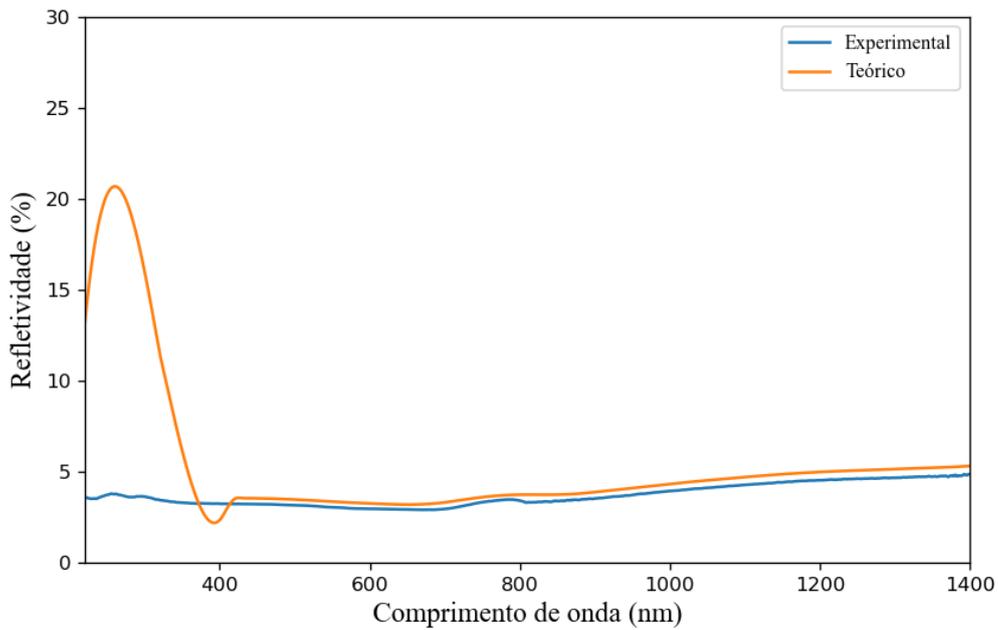


De acordo com a simulação do comportamento óptico do filme, a partir da variação da espessura, foi possível encontrar um valor ótimo de espessura para que o melhor comportamento reflexivo para a superfície seletiva de Mo fosse alcançado. A curva de refletividade otimizada pode ser observada na Figura 29 para 52,6695 nm de filme depositado. Os espectros equivalentes às espessuras 10, 100 e 150 nm são para efeito de comparação. Note que a relação entre a refletividade e a espessura do filme não é tão direta, uma vez que sim, nota-se um aumento na refletividade conforme se aumenta a espessura, porém, com espessuras muito baixas também há um incremento na refletividade.

É escolhido então, considerar o valor ótimo de espessura de aproximadamente 53 nm e a partir da taxa de deposição, definir quais são os parâmetros de deposição por *Magnetron Sputtering* que devem ser utilizados a fim de obter filmes finos depositados com essa espessura. Os valores ótimos de espessura e os parâmetros de deposição utilizados para obtê-los foram exibidos na Tabela 3. Esta simulação evita que os parâmetros de fabricação e a espessura desejada sejam definidos na tentativa e erro, levando a confecção da superfície solar seletiva com os melhores parâmetros e propriedades morfológicas possíveis para sua aplicação.

A partir da análise de espectroscopia na região UV/Vis/NIR dos filmes com 53 nm de Mo obtidos experimentalmente, foi possível realizar a validação do modelo teórico com os resultados experimentais. A Figura 30 representa o comportamento óptico de uma superfície seletiva constituída por uma camada de 53 nanômetros de espessura depositada em um substrato de aço inoxidável AISI 304. Nota-se uma semelhança satisfatória entre o espectro real e o simulado, com alguma necessidade de ajuste do modelo para o cálculo na região ultravioleta do espectro.

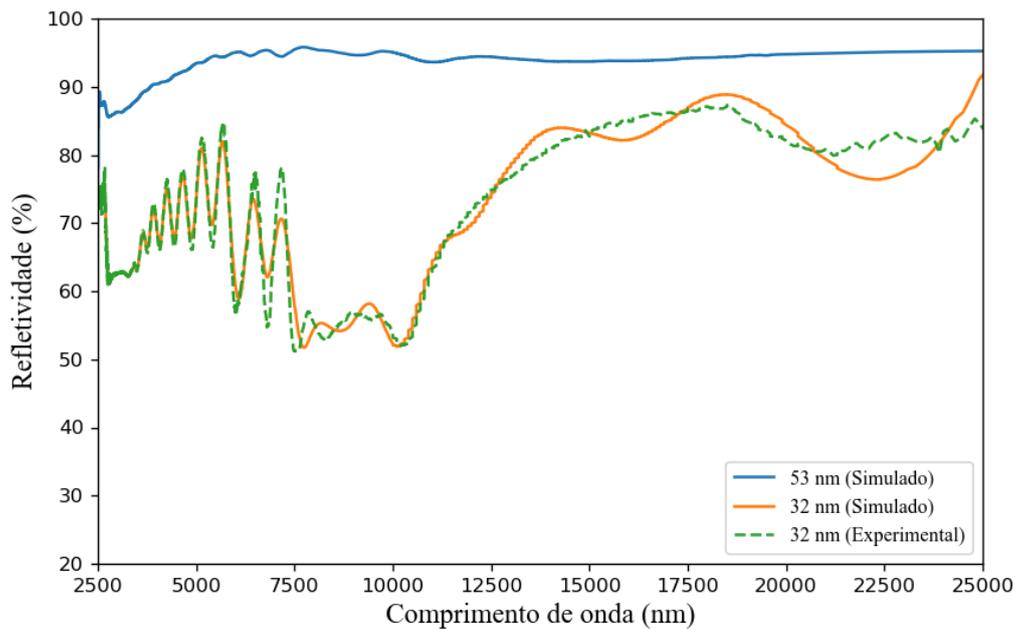
Figura 30. Validação do comportamento óptico do filme de Mo (53 nm) no espectro UV-Vis-NIR.



A seletividade óptica dos filmes finos variam em virtude do comprimento de onda da radiação incidente. Conforme discutido no tópico 2.2, uma superfície seletiva ideal deve ter uma transição abrupta entre as regiões de alta e baixa refletividade, em torno de 2500 nm, que é aproximadamente o limite superior do espectro solar.

A partir dos dados experimentais obtidos na caracterização óptica na região do infravermelho do revestimento com 32 nm de Mo depositado em aço inoxidável, e das equações 26, 29, 30, 50 e 51, o espectro (teórico e experimental) relacionado ao comportamento de refletividade especular do revestimento, pode ser observado na Figura 31.

Figura 31. Refletividade teórica e experimental no espectro infravermelho.



O fator de seletividade (s) trata-se do parâmetro utilizado para caracterizar uma superfície seletiva e é definido como a razão entre a absortividade na faixa visível e a emissividade na faixa do infravermelho, $s = \frac{\alpha}{\epsilon}$. Vale salientar que não se deve confundir o fator de seletividade de uma placa solar com eficiência energética, uma vez que a seletividade diz respeito apenas a placa absorvedora e não ao coletor solar como todo.

A partir dos resultados apresentados na figura 31 e das equações 5 e 14 foram calculadas as emissividades hemisféricas totais das amostras correspondentes a camada de 32 nm de Mo, à uma temperatura de 100°C. Os valores calculados para a emissividade e absortividade, junto com os valores experimentais obtidos, podem ser notados na Tabela 8.

Tabela 8. Seletividade óptica do filme de Mo (32 nm).

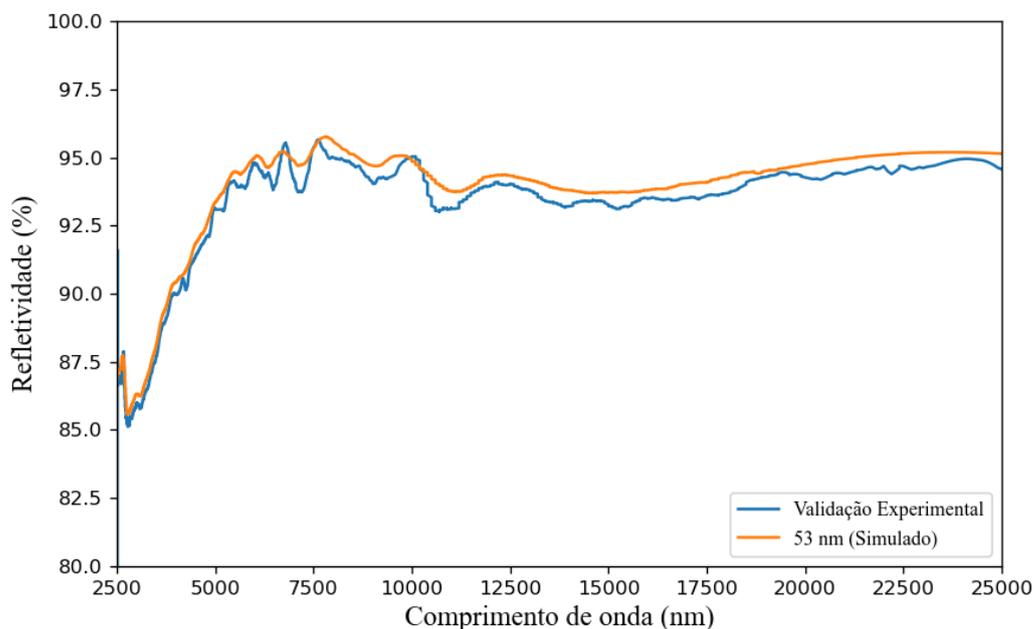
	Teórico	Experimental
Absortividade (%)	90,0006	90,0873
Emissividade (%)	31,6190	31,6713
Fator de seletividade	2,8466	2,8444

Note que, apenas um filme com 32 nm de molibdênio depositado em aço não é suficiente para concepção de uma superfície solar seletiva. Apesar de absorver grande parte da radiação incidente, ainda se faz necessário minorar as perdas térmicas por

emissão. A partir do levantamento bibliográfico, entende-se que para isso, algumas técnicas podem ser aplicadas, como: deposição em multicamadas, formação de óxidos, deposição de uma camada antirreflexiva, tratamentos superficiais, otimização dos parâmetros de deposição, entre outras.

Oliveira e outros autores (2023) mostraram em seu trabalho que tratamentos superficiais no substrato (tais como eletropolimento, limpeza química e passivação) podem contribuir para o aumento da refletividade na região infravermelho e assim minorar as perdas térmicas por emissividade. A simulação para a camada de 53 nm observada na Figura 31 mostra um espectro com maior refletividade devido a otimização dos parâmetros de deposição a partir da definição da espessura ótima, e também por consequência dos parâmetros ópticos do substrato terem sido calculados a partir do substrato eletropolido. Da mesma maneira, a validação experimental foi realizada com a deposição de uma camada de 53 nm de Mo em substrato de aço inoxidável eletropolido. O comportamento óptico observado é mostrado na Figura 32 em comparação com o espectro simulado nas mesmas condições.

Figura 32. Validação do comportamento óptico no espectro infravermelho da camada de 53 nm de Mo depositada em aço inox.



Note que em relação a faixa espectral do infravermelho mostrada na Figura 32, a refletividade seguiu o comportamento óptico previsto. Comparando os resultados obtidos com os observados na Figura 31 para a camada de 32 nm, tem-se um ganho na parcela

refletida que pode ser positiva para a seletividade do revestimento. A partir dos resultados apresentados nas Figuras 30 e 32, e das equações 13 e 14, as absorptividades e emissividades foram calculadas. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9. Seletividade óptica do filme de Mo (53 nm).

	Teórico	Experimental
Absortividade (%)	94,6506	97,1322
Emissividade (%)	8,8421	9,3013
Fator de seletividade	10,7045	10,4429

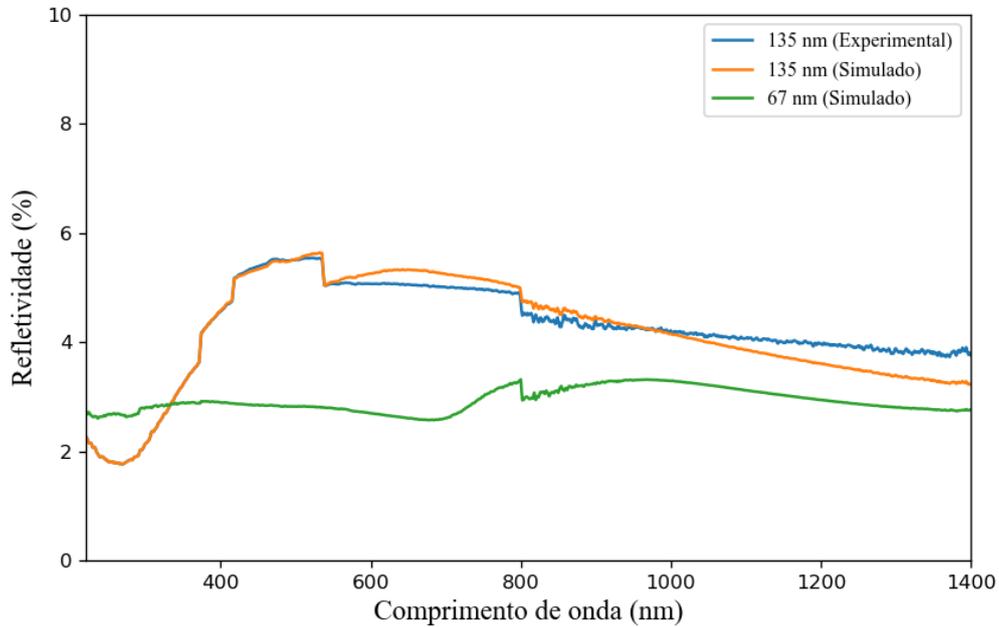
A partir dos resultados apresentados na tabela 9 e nas figuras 30 e 32, entende-se que uma camada de 53 nm de Mo em substrato de aço inoxidável tratado superficialmente com eletropolimento, tem potencial para aplicação como superfície seletiva apresentado boa seletividade e uma boa absorção da radiação na região visível. A emissividade e as perdas térmicas podem ser melhoradas com incremento de uma camada antirreflexiva, e assim aumentar ainda mais a seletividade do revestimento produzido.

4.2.2. Filme de Cr

Após o modelo testado para simular o comportamento óptico do filme de molibdênio ter sido validado experimentalmente, decidiu-se simular o espectro para filmes obtidos a partir de outros materiais precursores. A partir do espectro de reflexão de uma superfície seletiva constituída de uma camada de 135 nm de Cr depositada por *Magnetron Sputtering* (potência de 60 W e taxa de deposição 0,375 Å/s) em um substrato de aço inoxidável (Gonçalves, 2021), avaliou-se o modelo que vinha sido utilizado para o Mo, simulando o espectro para o filme de cromo com as mesmas condições.

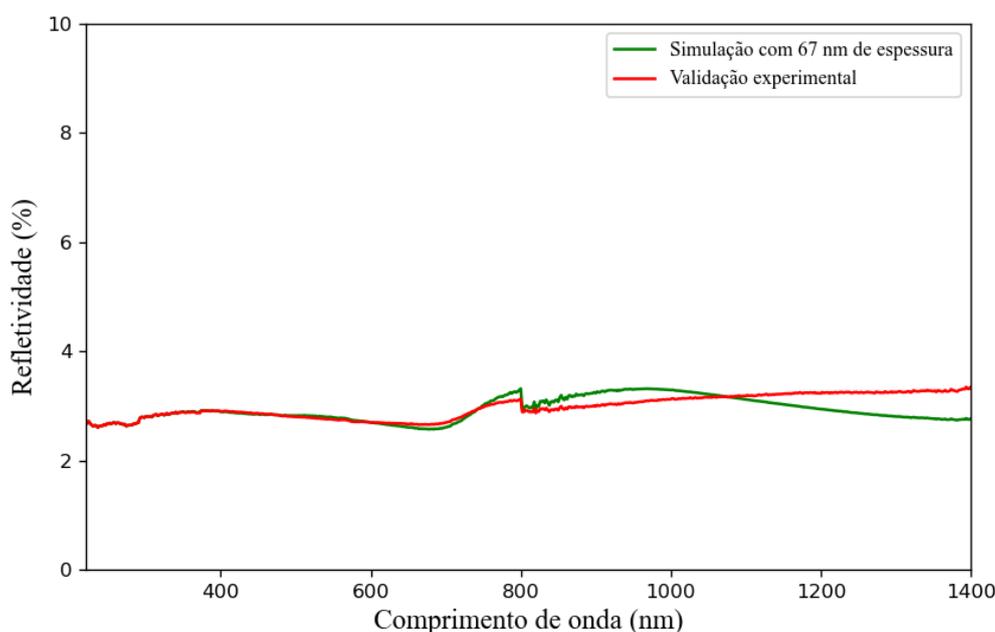
Simulou-se também, o espectro reflexivo a partir do equacionamento de Macleod, variando a espessura do revestimento como dado de entrada, com a intenção de encontrar a espessura que garantisse o menor valor de R no espectro UV/Vis/NIR. A otimização da refletividade do filme de Cr depositado em aço inoxidável se dá com uma camada de aproximadamente 67 nm de espessura. A Figura 33 mostra os espectros de reflectância na região UV/Vis/NIR simulados para as espessuras de 135 e 67 nm, comparando com o comportamento óptico do filme de Cr com 135 nm de espessura obtido experimentalmente.

Figura 33. Comparação entre a refletividade teórica e a refletividade real da amostra de Cr depositado em aço inox.



É possível observar a partir da Figura 33 que o modelo teórico estudado também pôde ser aplicado para o filme de cromo, apresentando espectros satisfatoriamente semelhantes, quando observados na mesma espessura. O comportamento óptico simulado para espessura otimizada também é percebido na Figura 33, com espectro de reflexão que apresenta valores perceptivelmente menores aos observados no filme de 135 nm. A partir da análise de espectroscopia na região UV/Vis/NIR da camada de 67 nm de Cr obtidos experimentalmente, foi possível realizar a validação experimental do perfil simulado para esta espessura. A Figura 34 apresenta o comportamento óptico (teórico e experimental) da superfície seletiva em análise.

Figura 34. Comportamento óptico do filme de Cr (67 nm) no espectro UV/Vis/NIR.



Percebe-se uma semelhança satisfatória entre o espectro real e o simulado, provando que o modelo empregado nesta tese é eficiente para simular o espectro reflexivo de um filme fino de Cr. A partir da Eq. 13 e dos valores de R obtidos é possível calcular os valores das absortividades hemisféricas totais. Os valores alcançados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Comparação entre absortividades hemisféricas totais teóricas e experimental para o filme de cromo.

	Simulado		Experimental	
	67	135	67	135
Espessura (nm)	67	135	67	135
Absortividade (%)	97,0743	95,8244	97,0213	96,0494

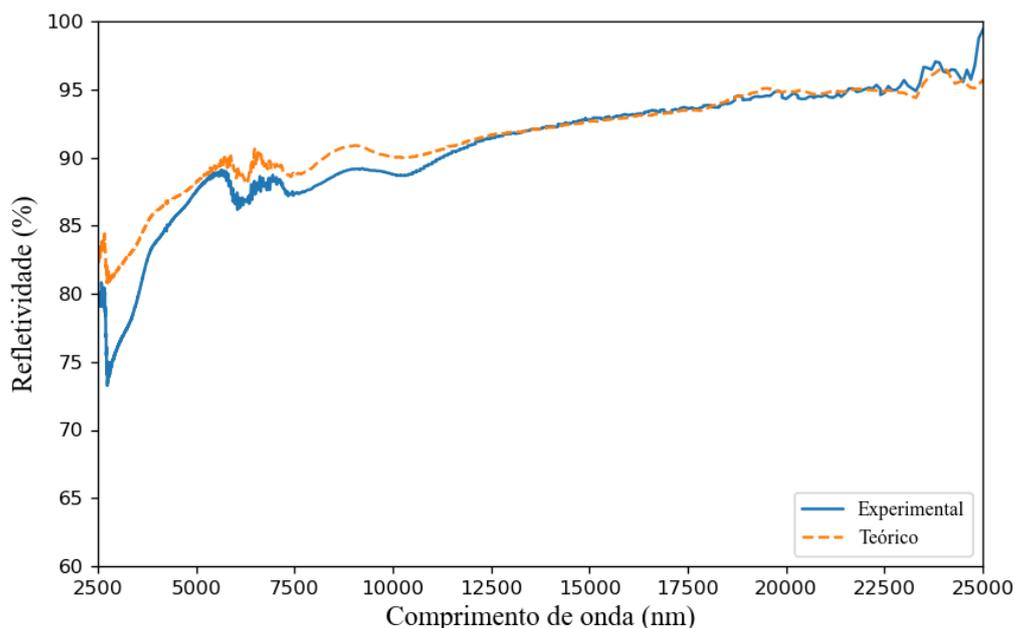
A espessura de 67 nm para o filme de Cr obteve um percentual de absortividade superior à camada de 135 nm, assim como previu o modelo. Gonçalves (2021) se limitou ao espectro de absortividade do filme com 135 nm de Cr e, portanto, não se conseguiu simular o espectro de emissividade para esta camada, uma vez que os dados de refletância obtidos por Gonçalves (2021) eram os utilizados como referência para as simulações. E vale salientar que para o modelo teórico se alinhar com o que é obtido experimentalmente, os parâmetros ópticos precisam ser simulados para as mesmas condições do experimento. Isso implica que, se fosse produzida uma nova superfície

seletiva com uma camada de 135 nm de Cr, alguns outros parâmetros que foram utilizados por Gonçalves (2021), como o próprio material do substrato e o seu tratamento superficial, precisariam ser idênticos.

Conforme foi analisado anteriormente, para a refletividade na região UV/Vis/NIR apresentada na Figura 33, observa-se que o espectro para a camada de 135 nm pôde ser simulado nas mesmas condições do obtido por Gonçalves (2021). O modelo também foi utilizado para simular a espessura de camada que gerasse o menor valor de absortividade para o filme de Cr, e conforme já foi dito e observado na Figura 33, a espessura determinada foi de 67 nm. O filme de 67 nm de Cr, então, foi depositado em aço inoxidável AISI 304 eletropolido, tal qual Gonçalves (2021) com seu filme de 135 nm de Cr, e o espectro observado coincidiu com o simulado, validando o modelo experimentalmente, como foi observado na Figura 34.

As amostras confeccionadas a partir da deposição da camada de 67 nm de Cr, também foram submetidas a análise de espectroscopia em infravermelho médio (2500 a 25000 nm). O espectro de refletividade observado no ensaio é apresentado na Figura 35, juntamente com o espectro de refletividade simulado nas mesmas condições.

Figura 35. Comportamento óptico no espectro infravermelho da camada de 67 nm de Cr depositada em aço inoxidável AISI 304.



A partir da faixa espectral do infravermelho mostrada, nota-se que a refletividade seguiu o comportamento óptico simulado. Os resultados apresentados foram aplicados nas equações 13 e 14, e as emissividades hemisféricas totais foram calculadas. Os

resultados obtidos foram de 15,60% para o espectro obtido experimentalmente e 13,24% para o espectro simulado. Apesar de valores relativamente baixos, para se conseguir uma melhor seletividade espectral é desejável uma emissividade ainda menor. A deposição de uma segunda camada de SiO₂, formando assim uma camada antirreflexiva, pode minorar as perdas térmicas, a partir da diminuição dos valores de emissividade do revestimento.

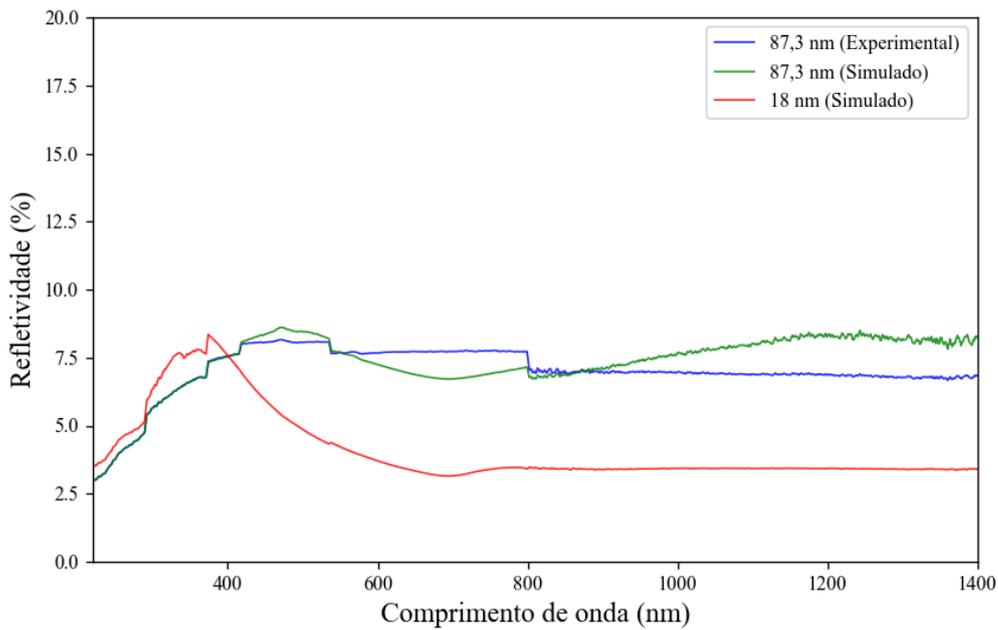
A superfície seletiva produzida a partir da deposição de uma camada de 67 nm de Cr em um substrato de aço inoxidável possui seletividade espectral de 6,22, próximo da seletividade de 7,33 prevista no modelo. A partir dos resultados apresentados, entende-se que, apesar de ser desejável valores menores de emissividade, o filme supracitado tem potencial para aplicação como superfície seletiva apresentando boa seletividade e uma boa absorção da radiação na região visível.

4.2.3. Filme de Mo/SiO₂

Oliveira e outros autores (2023) obtiveram melhoria na seletividade de filmes de Mo depositados em aço quando adicionaram uma camada antirreflexiva de SiO₂ em suas superfícies seletivas. O uso da camada antirreflexiva pode trazer uma redução da emissividade devido a camada de SiO₂ atenuar a perda de energia por radiação infravermelha. Com o objetivo de simular o espectro de reflectância de superfícies seletivas constituídas de bicamadas e avaliar a influência da camada antirreflexiva na seletividade dos revestimentos, foi realizado primeiramente a simulação para o filme de SiO₂.

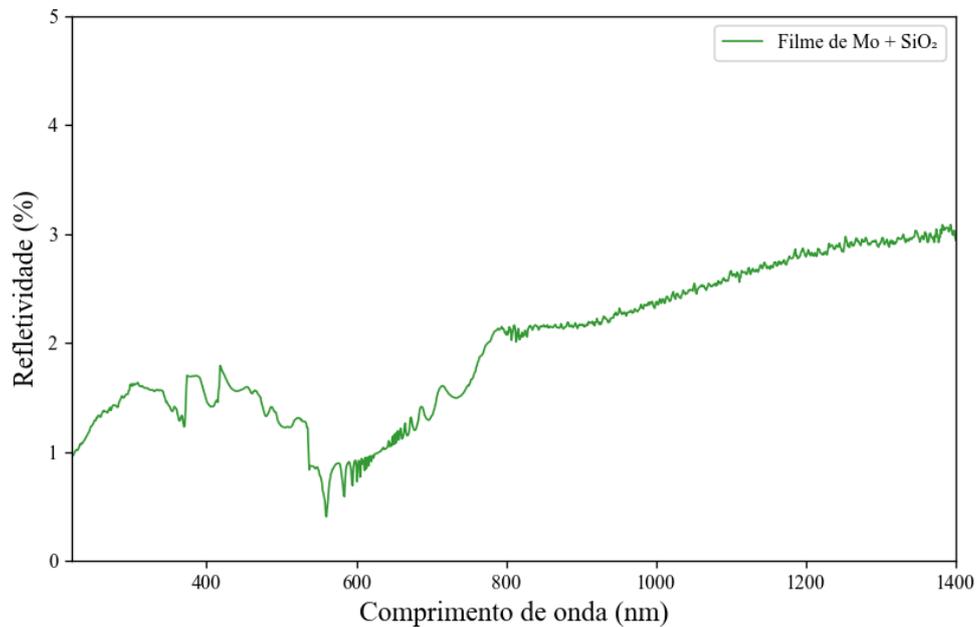
Utilizando o espectro reflexivo de uma superfície seletiva constituída de uma camada de 87,3 nm de SiO₂ depositada por *Magnetron Sputtering* (potência de 60 W e taxa de deposição 0,073 Å/s) em um substrato de aço inoxidável (Gonçalves, 2021), foi avaliado o modelo estudado simulando o espectro para o filme de sílica na mesma espessura do filme obtido experimentalmente. A partir da simulação do espectro reflexivo com a espessura ótima para o menor valor de R, percebeu-se que a otimização da refletividade do filme de SiO₂ depositado em aço inoxidável se dá com uma camada de aproximadamente 18 nm de espessura. A Figura 36 mostra os espectros de reflectância na região UV/Vis/NIR simulados para as espessuras de 87,3 e 18 nm, comparando com o comportamento óptico do filme de SiO₂ com 87,3 nm de espessura obtido experimentalmente.

Figura 36. Comparação entre a refletividade teórica e a refletividade real da amostra de SiO₂ depositado em aço inoxidável.



Nota-se que o modelo em estudo é confiável quando comparado ao comportamento óptico obtido experimentalmente e que o filme de sílica tem sua propriedade reflexiva diminuída quando a espessura da camada é cerca de 18 nm. A partir da matriz característica para multicamadas sugerida por Macleod (2010) e dos resultados obtidos para o comportamento óptico dos filmes de Mo e de SiO₂, após a otimização da espessura, foi realizado a simulação do espectro reflexivo de uma superfície seletiva bicamada Mo + SiO₂. O espectro foi obtido a partir da aplicação das Eqs. 31, 32, 50 e 51, e as refletividades obtidas para a camadas de 53 nm de Mo e para a camada de 18 nm de SiO₂, foram utilizadas como dado de entrada para o equacionamento. O comportamento óptico obtido com a simulação pode ser analisado na Figura 37.

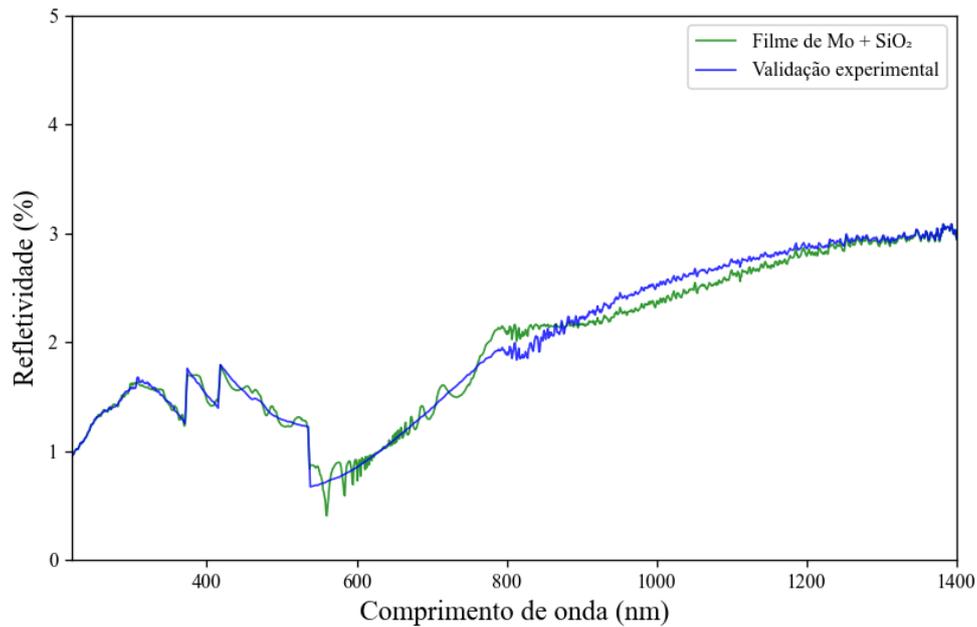
Figura 37. Simulação do comportamento reflexivo de uma superfície seletiva com duas camadas, 53 nm de Mo e 18 nm de SiO₂, depositadas em substrato de aço inox.



Teoricamente, a superfície seletiva produzida a partir da contribuição de duas camadas, sendo a primeira 53 nm de Mo e a segunda 18 nm de camada antirreflexiva, totalizando um revestimento de aproximadamente 71 nm, apresenta baixa refletividade na região UV/Vis/NIR do espectro. A partir dos valores de R obtidos e da Eq. 13, calcula-se uma possível absortividade hemisférica total de aproximadamente 98,02%, corroborando com o trabalho de Oliveira e outros autores (2023) que obtiveram experimentalmente uma superfície seletiva constituída por filmes de Mo/SiO₂ com 98,08% de absorção.

As amostras produzidas por *Magnetron Sputtering* para validação experimental foram confeccionadas a partir da deposição de uma camada de 53 nm de Mo em substrato de aço inoxidável, seguida da deposição de uma camada de 18 nm de SiO₂. Os parâmetros de deposição utilizados foram discutidos no tópico 3.3. A Figura 38 apresenta o comportamento óptico (teórico e experimental) da superfície seletiva em análise.

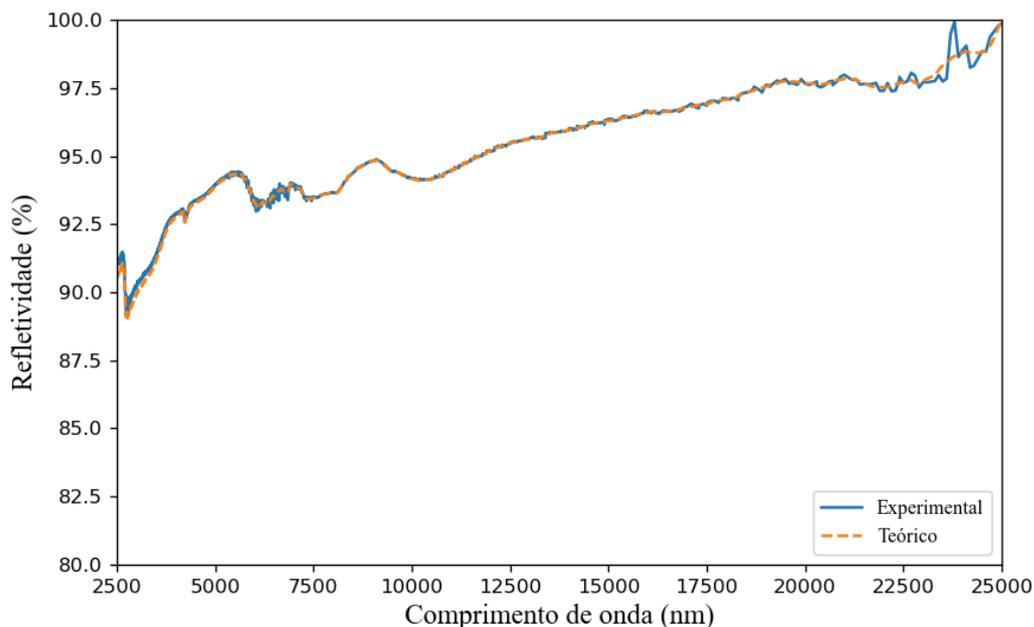
Figura 38. Validação experimental do comportamento óptico do filme de Mo (53 nm) + SiO₂ (18 nm) no espectro UV/Vis/NIR.



A simulação do espectro reflexivo na região UV/Vis/NIR para a superfície seletiva composta de duas camadas de filmes, também foi satisfatória quando comparada ao espectro obtido experimentalmente. O modelo apresentado por Macload (2010) a partir da matriz característica multicamadas mostra-se eficiente para predição teórica de revestimentos seletivos com duas camadas depositadas. A partir da Eq. 13 e dos valores de R obtidos é possível calcular os valores das absorptividades hemisféricas totais. A absorptividade encontrada, sendo 98,02 para o espectro simulado, e 98,00 para o obtido experimentalmente, é elevada e pode ser promissora para aplicação solar. Além de estar de acordo com o trabalho de Oliveira e demais autores (2023) que obtiveram 98,08% de absorção na confecção de filmes de Mo/SiO₂.

Apesar da elevada porcentagem de absorção, para a concepção de uma superfície seletiva solar, a seletividade espectral precisa ser conhecida. A emissividade foi analisada a partir da espectroscopia de refletividade no infravermelho médio. Os resultados obtidos experimentalmente foram comparados com o calculado teoricamente a partir da simulação do filme nas mesmas condições. O espectro de refletividade teórico e experimental pode ser observado na Figura 39.

Figura 39. Espectro de refletividade na região do infravermelho médio (real e simulado) para a superfície seletiva composta pelos filmes Mo (53 nm) e SiO₂ (18 nm).



Note que o espectro calculado, alinha-se com o que foi obtido experimentalmente, o que implica que o modelo apresentado por Macload (2010) para concepção de revestimentos em multicamada também é satisfatório para obtenção do comportamento óptico da superfície solar seletiva na região infravermelho médio. A partir da Figura 39, é observado que as camadas depositadas garantem elevada refletividade para altos comprimentos de onda, o que acarreta baixa emissividade para a superfície seletiva produzida. A partir dos resultados apresentados e das equações 5 e 14, as emissividades hemisféricas totais puderam ser calculadas. A absorptividade do revestimento Mo/SiO₂ também foi obtida a partir da aplicação dos resultados obtidos na Figura 38 na equação 13. E a seletividade espectral pôde enfim, ser prevista a partir da Eq. 16. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Seletividade óptica do revestimento constituído pelos filmes de Mo (53 nm) e SiO₂ (18 nm).

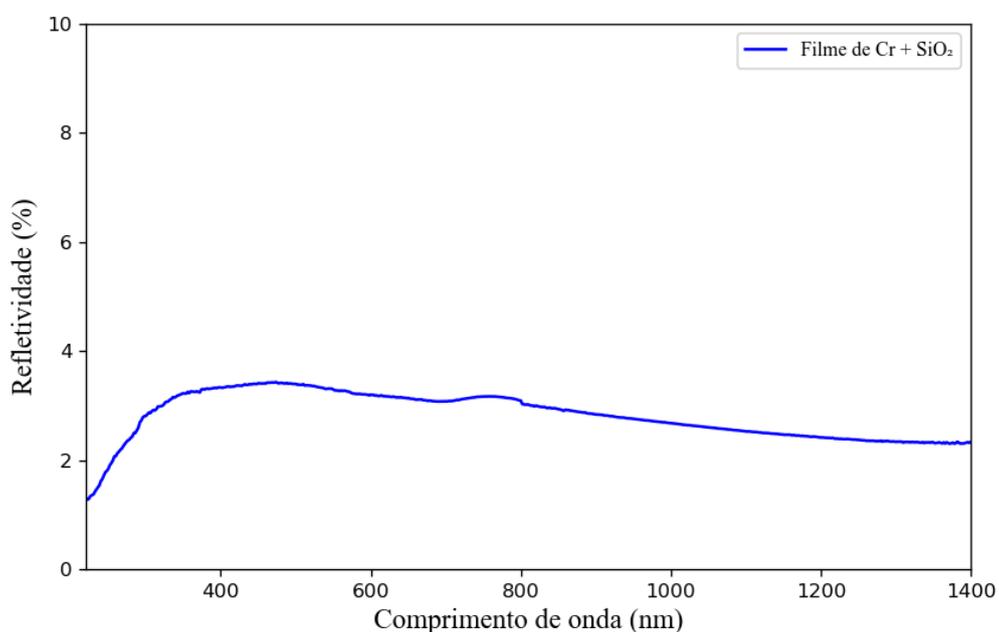
	Teórico	Experimental
Absortividade (%)	98,0221	98,0006
Emissividade (%)	7,1633	7,0230
Fator de seletividade	13,6839	13,9542

Note que quando comparada com a Tabela 9, percebe-se que a camada antirreflexiva de SiO₂ contribuiu não só para uma maior absorção solar na região UV/Vis/NIR do espectro, como também colaborou para minorar a emissividade do revestimento. O resultado foi a concepção de uma superfície seletiva com ainda mais seletividade e por tanto mais eficiência para aplicação solar.

4.2.4. Filme de Cr/SiO₂

Por fim, também foi simulado o comportamento óptico de uma superfície seletiva bicamada com os espectros obtidos a partir da otimização da espessura para as camadas de cromo e sílica. Utilizando a matriz característica para multicamadas e os parâmetros ópticos estimados para cada filme a partir da aplicação das Eqs. 31, 32, 50 e 51, e empregando as refletividades obtidas para as camadas de 67 nm de Cr e para a camada de 18 nm de SiO₂, como dados de entrada para o equacionamento, foi possível simular o comportamento óptico para uma superfície seletiva de Cr + SiO₂, conforme pode ser observado na Figura 40.

Figura 40. Simulação do comportamento reflexivo de uma superfície seletiva com duas camadas, sendo 67 nm de Cr e 18 nm de SiO₂, depositadas em substrato de aço inoxidável.

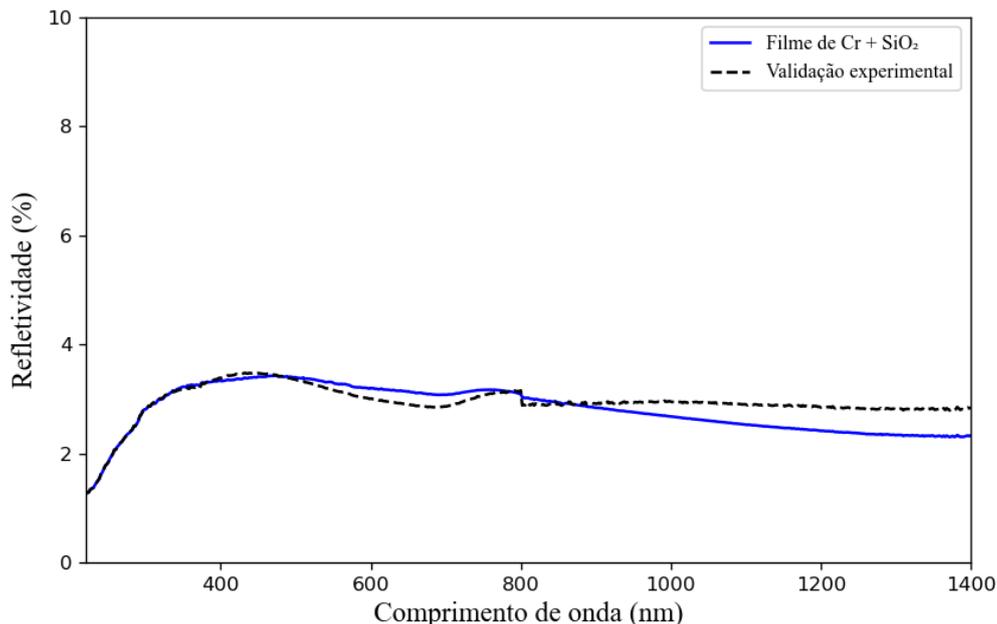


A partir do comportamento óptico simulado, nota-se que um possível revestimento constituído de uma camada de 67 nm de Cr e uma camada de 18 nm de

SiO₂, apresentaria baixos valores de reflectância na região UV/Vis/NIR, e se mostraria promissor para aplicação em superfícies seletivas solares, uma vez que se tratando de um material opaco, baixa reflectância também pode implicar em altos valores absorptivos. A partir dos valores de R obtidos e da Eq. 13, calcula-se uma estimativa da absortividade hemisférica total de 97,19%, além de ser esperado uma diminuição considerável nas perdas térmicas por emissão devido a presença da camada antirreflexiva, o que aponta essa configuração de filme com potencial para alta seletividade.

Para validação experimental, foram confeccionadas superfícies seletivas por *Magnetron Sputtering* a partir da deposição de uma camada de 67 nm de Cr em substrato de aço inoxidável, seguida da deposição de uma camada de 18 nm de SiO₂. Os parâmetros de deposição utilizados também podem ser notados na Tabela 3. Na Figura 41 é possível observar o espectro reflexivo obtido a partir da análise em espectrofotômetro da superfície seletiva confeccionada experimentalmente, e compará-lo com o espectro simulado na Figura 40.

Figura 41. Validação experimental do comportamento óptico do filme de Cr (67 nm) + SiO₂ (18 nm) no espectro UV/Vis/NIR.

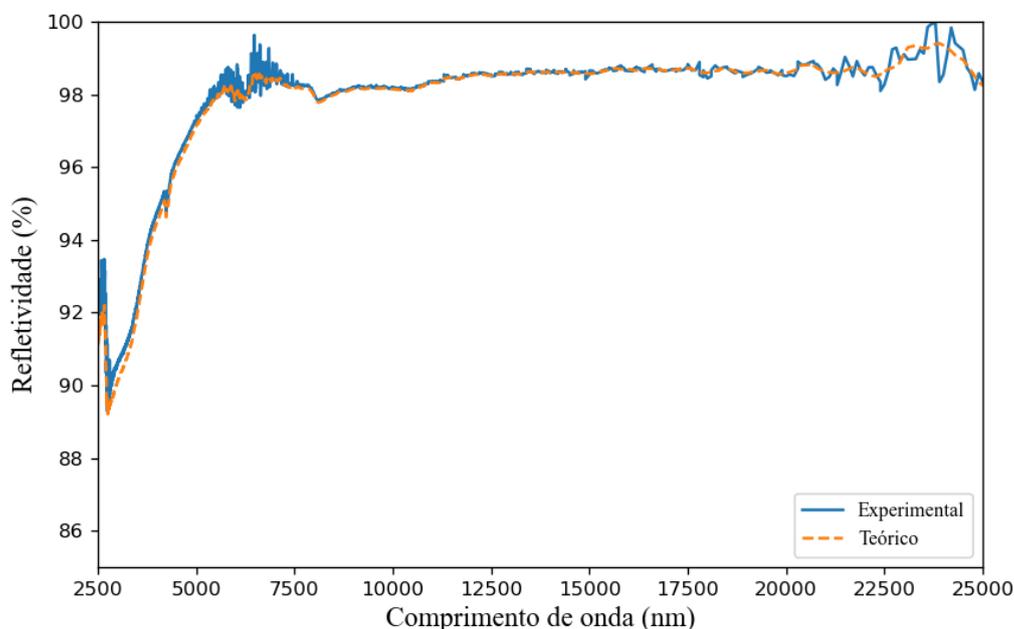


Nota-se que o comportamento óptico simulado se assemelha ao obtido experimentalmente satisfatoriamente. Portanto, o modelo matemático utilizado para predição teórica de revestimentos seletivos com duas camadas depositadas, mais uma vez se mostra eficiente. A partir da Eq. 13 e dos valores de R obtidos a partir do espectro

conseguido com a superfície seletiva confeccionada, é possível calcular os valores das absorptividades hemisféricas totais. A absorptividade real encontrada para o revestimento Cr/SiO₂ foi de 97,07, bem próximo da absorção obtida para o espectro simulado. É também esperado uma diminuição na emissividade devido a presença da camada antirreflexiva.

A espectroscopia de refletividade no infravermelho médio foi realizada para análise da emissividade do revestimento. Os resultados obtidos experimentalmente juntamente com o espectro calculado teoricamente a partir da simulação do filme nas mesmas condições, podem ser observados na Figura 42.

Figura 42. Espectro de refletividade na região do infravermelho médio (real e simulado) para a superfície seletiva composta pelos filmes Cr (67 nm) e SiO₂ (18 nm).



A matriz característica de Macload (2010) para concepção de filmes multicamadas também foi capaz de prever o comportamento óptico do revestimento com cromo e sílica adequadamente. Nota-se também a partir da Figura 42 que o revestimento garantiu uma elevada refletividade na região do infravermelho do espectro, o que implica em baixa emissividade e baixas perdas térmicas para a superfície seletiva produzida. A partir dos resultados apresentados nas Figuras 41 e 42 e das Eqs. 13 e 14, calculou-se a absorptividade e a emissividade do revestimento, e a Eq. 16 definiu o seu fator de seletividade. Os resultados conseguidos são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12. Seletividade óptica do revestimento constituído pelos filmes de Cr (67 nm) e SiO₂ (18 nm).

	Teórico	Experimental
Absortividade (%)	97,1877	97,0664
Emissividade (%)	4,9983	4,7354
Fator de seletividade	19,4442	20,4980

Os resultados obtidos apontam uma superfície solar seletiva constituída por duas camadas de filmes sendo, 67 nm de Cr e 18 nm de SiO₂ como camada antirreflexiva, que apresenta uma seletividade espectral elevadíssima e grande potencial para aplicação em coletores solares fototérmicos. O alto fator de seletividade garantido é decorrente de uma grande parcela de radiação absorvida pela placa na região UV/Vis/NIR do espectro, aliada a uma emissividade muito baixa, garantida pela presença da camada antirreflexiva de SiO₂. A contribuição dessa camada é reafirmada quando comparamos os valores obtidos na tabela com os discutidos no tópico 4.2.2, onde o revestimento apenas com o filme de cromo apresenta fator de seletividade de apenas 6,22.

4.3. INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS SUPERFICIAIS

Conforme discutido no tópico 3.1, os substratos de aço inoxidável AISI 304 que chegaram a ser utilizados nesta pesquisa, passaram por três tratamentos superficiais distintos: passivação química, tratamento mecânico e eletropolimento. Os filmes depositados de acordo com os parâmetros mostrados na Tabela 3, foram aplicados em cada um dos substratos superficialmente tratados.

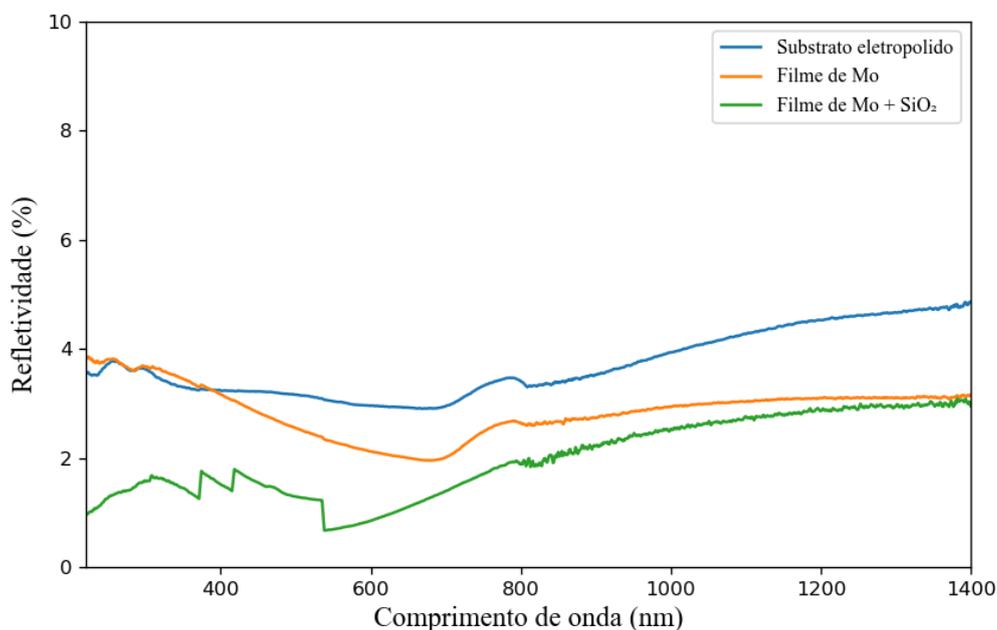
As superfícies seletivas que foram confeccionadas para validação experimental do comportamento óptico simulado, foram aquelas produzidas com o substrato eletropolido. Os valores de reflectância que foram utilizados como dados de entrada para os cálculos numéricos também foram obtidos a partir de substratos eletropolidos. Portanto, preferiu-se assegurar a semelhança das condições de produção do filme, para uma predição teórica confiável e coerente com a experimental.

4.3.1. Eletropolimento

O eletropolimento foi aplicado nos substratos de aço inoxidável seguindo a metodologia descrita na seção 3.1. Duas configurações de filmes foram aplicadas nos

substratos eletropolidos. Uma superfície formada por uma camada de 53 nm de Mo, e uma outra formada por uma bicamada Mo (53 nm) e SiO₂ (18 nm). Na Figura 43, observa-se o espectro de reflexão dos filmes depositados nos substratos eletropolidos.

Figura 43. Espectro de refletividade dos filmes de Mo depositados em substratos de aço eletropolido.



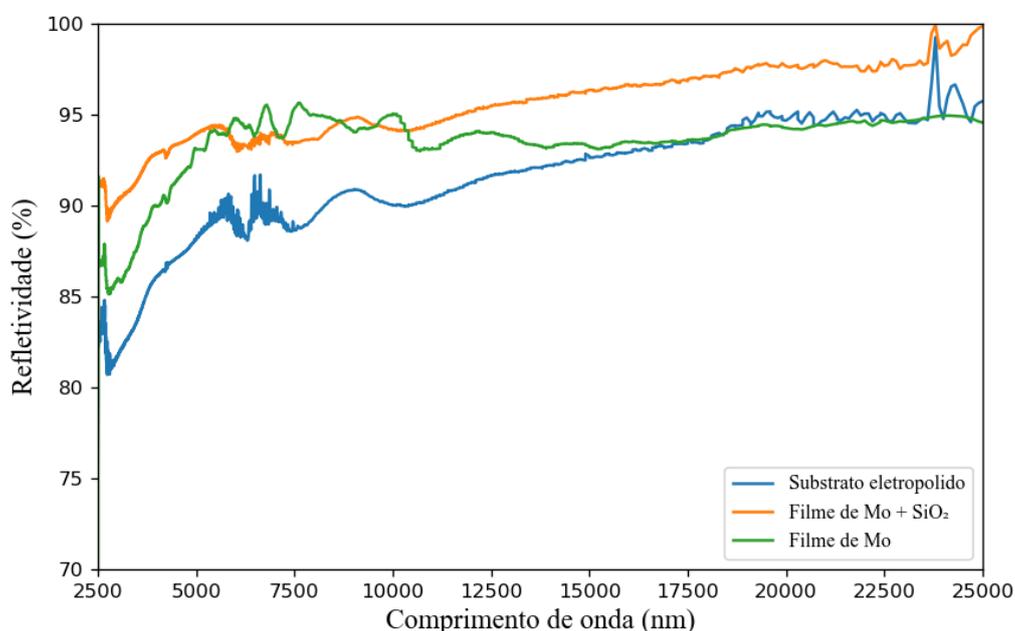
A curva apresentada na cor azul representa o espectro de refletividade do substrato eletropolido sem a deposição do filme (3,71%). Apenas com o tratamento superficial de eletropolimento é notável, por se tratar de um material opaco, um resultado satisfatório em termos de absortância. De acordo com Meyen e outros autores (2013), o eletropolimento produz superfícies com menor rugosidade, o que pode ter contribuído para uma melhor resposta à absorção da radiação, uma vez que o fenômeno da reflectância especular descreve que superfícies menos ásperas tendem a refletir feixes paralelos à sua incidência.

A adição de filmes finos ao substrato eletropolido contribuiu para reduzir a porção de radiação refletida no espectro UV/Vis/NIR, o que se tratando de um material opaco implica em um ganho na absorção da radiação solar. A configuração de filme representada pela cor laranja consiste em uma única camada de 53 nm de Mo depositada no substrato eletropolido. A refletividade média encontrada no espectro para essa configuração foi de 2,87%. Enquanto que o incremento de uma camada antirreflexiva com 18 nm de SiO₂, configuração representada pela cor verde, apresentou uma refletividade média de 1,99%. Os valores obtidos representam superfícies seletivas com

alta absorção nessa região do espectro e corroboram com os valores alcançados pelas superfícies seletivas produzidas por Oliveira e demais autores (2023).

Para ser eficiente como superfície solar seletiva, as configurações de filme estudadas precisam, além de ser excelentes absorvedores da radiação na região UV/Vis/NIR, emitir pouca energia na região do infravermelho e, portanto, refletir a maior parcela da radiação solar nessa região do espectro. O espectro de refletividade dos filmes depositados em substrato eletropolido, na região infravermelha do espectro eletromagnético, pode ser analisado a partir da Figura 44.

Figura 44. Espectro de refletividade na região MIR de amostras tratadas com eletropolimento.



A curva azul na figura representa o espectro de refletividade na região do infravermelho médio para o substrato eletropolido sem a presença do molibdênio (86,93%). Quando comparada com a refletividade média do substrato de aço inoxidável AISI 304 sem a aplicação de tratamentos superficiais, que foi apresentada na Figura 27 e na Tabela 5 (56,99%), entende-se a contribuição que o eletropolimento proporciona para a diminuição das perdas por emissão térmica. Com o aumento do comprimento de onda, a porção de radiação solar refletida se torna maior, diminuindo a emissividade do substrato.

De acordo com a Figura 44, a presença do filme de Mo também contribuiu para o incremento da refletividade na região do MIR. O espectro representado pela cor verde

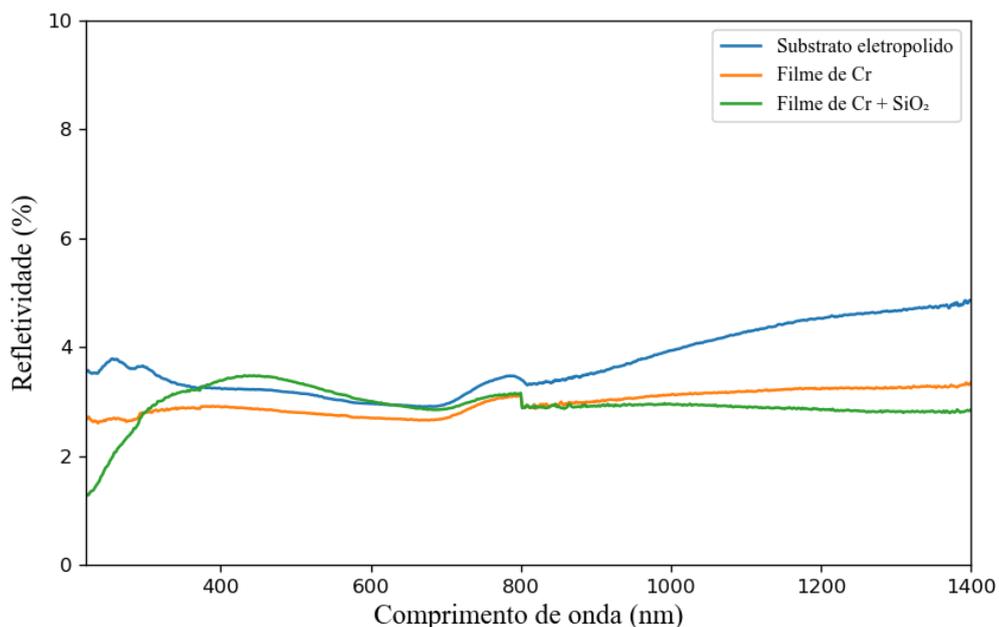
apresenta o comportamento óptico da camada de 53 nm de Mo depositada em substrato eletropolido. A refletividade média alcançada por essa configuração foi de 90,70%. Considerando o material opaco e a partir dos resultados apresentados nas Figuras 43 e 44 e das equações 13, 14 e 16, o fator de seletividade encontrado para essa configuração de superfície seletiva foi de 10,44.

Como esperado, a adição de uma camada antirreflexiva contribuiu ainda mais para minorar as perdas térmicas por emissão. Na Figura 44, o espectro mostrado na cor laranja representa a configuração do filme em bicamadas, sendo 53 nm de Mo e 18 nm de SiO₂ depositados no substrato eletropolido. A refletividade média alcançada por essa configuração de filme foi de 92,98%. Considerando o material opaco e a partir dos resultados apresentados nas Figuras 43 e 44 e das equações 13, 14 e 16, o fator de seletividade encontrado para essa configuração de superfície seletiva foi de 13,95.

Os resultados alcançados apontam o eletropolimento como um tratamento superficial promissor na concepção de superfícies seletivas solares. O fator de seletividade de 7,37 indicado para o substrato eletropolido sem a deposição de filmes absorvedores, já é uma boa seletividade espectral para aplicação solar. Contudo, a presença do filme de Mo e da camada antirreflexiva de SiO₂ contribuíram ainda mais para a seletividade espectral da superfície absorvedora, aumentando a absorção da radiação solar na região UV/Vis/NIR e diminuindo a emissão térmica na região do infravermelho médio.

O tratamento superficial de eletropolimento também foi implementado na concepção de superfícies seletivas a base de cromo. Duas configurações de filmes foram aplicadas nos substratos eletropolidos. Uma superfície formada por uma camada de 67 nm de Cr, e uma outra formada por uma bicamada de Cr (67 nm) e SiO₂ (18 nm). Na Figura 45, observa-se o espectro de reflexão dos filmes depositados nos substratos eletropolidos.

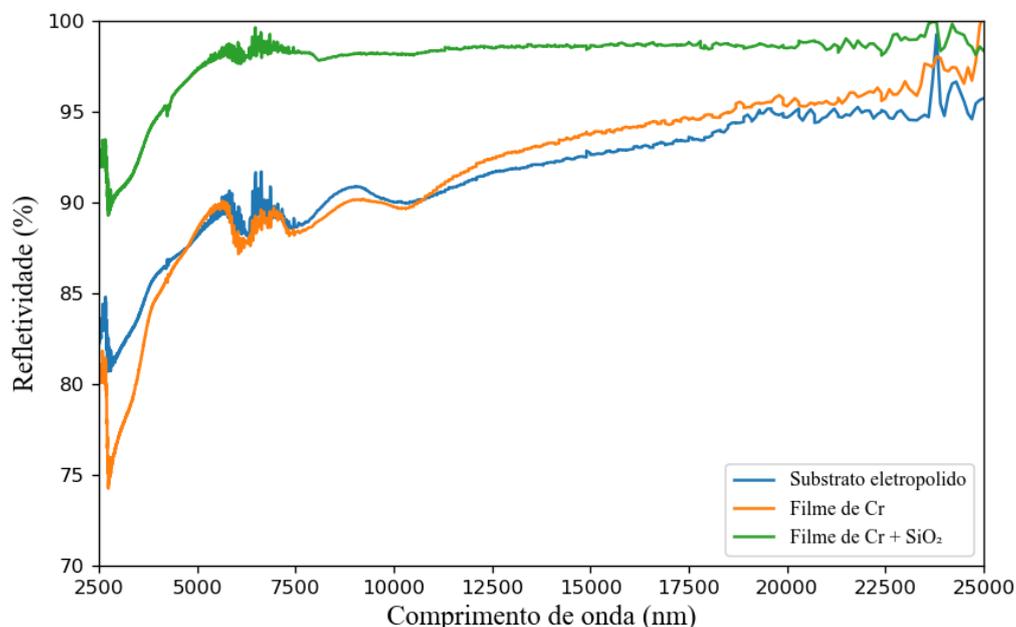
Figura 45. Espectro de refletividade, na região UV/Vis/NIR, das superfícies seletivas a base de Cr confeccionadas em substrato eletropolido.



A curva azul representa o comportamento de refletividade do substrato eletropolido sem a deposição do cromo, semelhante ao espectro observado na Figura 43. É observado um comportamento mais homogêneo ao longo de todo o espectro dos filmes em substratos eletropolidos. De acordo com a Figura 45, a refletividade espectral média observada para a superfície com 67 nm de Cr é de 2,98%. E na configuração de filme em que se adiciona 18 nm de SiO₂ como camada antirreflexiva, é observada uma refletividade de 2,93%. Tais valores indicam superfícies seletivas com alta capacidade de absorção da radiação solar.

Para conhecer a seletividade espectral das superfícies seletivas de cromo confeccionadas com substratos de aço eletropolidos, realizou-se a espectroscopia na região do infravermelho médio. Os resultados podem ser observados na Figura 46.

Figura 46. Comportamento óptico no infravermelho médio das superfícies seletivas a base de cromo depositadas em substrato de aço eletropolido.



Na Figura 46 é nítida a influência da presença da camada antirreflexiva no comportamento óptico das superfícies seletivas na região do infravermelho médio. A superfície produzida apenas com o filme de Cr apresentou espectro semelhante ao do substrato eletropolido sem deposição, com uma ligeira alteração na refletividade média (84,40%). Contudo, a adição de 18 nm de SiO₂ como camada antirreflexiva aumentou a refletividade média da superfície seletiva na região do MIR para 95,26%. A alta refletividade garantida pela camada antirreflexiva contribui para minorar as perdas térmicas por emissão, proporcionando uma maior seletividade espectral para a superfície.

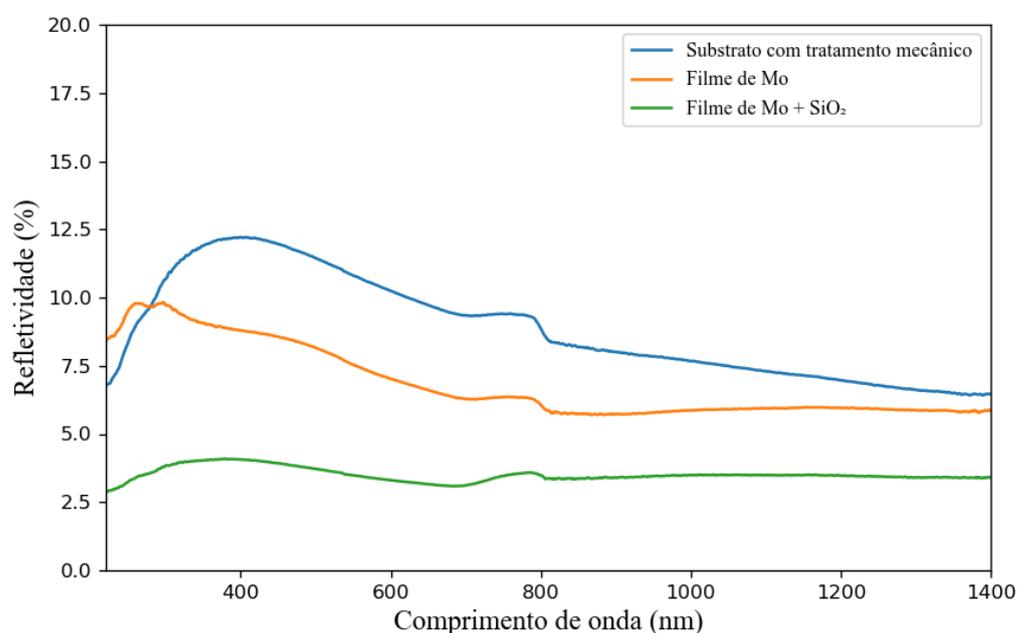
Considerando o material opaco e a partir dos resultados observados nas Figuras 45 e 46 e das equações 13, 14 e 16, observa-se um fator de seletividade igual a 6,22 para as superfícies seletivas apenas com a camada de Cr e um fator de seletividade de 20,50 conseguido a partir da contribuição da camada antirreflexiva.

O eletropolimento aplicado nos substratos aliada a seletividade conseguida a partir da deposição de um filme absorvedor metálico com incremento de uma camada antirreflexiva, mostra-se uma configuração interessante para a concepção de superfícies seletivas solares. Conseguindo uma seletividade espectral de 13,95 com 98,00% de absorção e 7,02% de emissão, para a superfície produzida a partir de 53 nm de Mo e 18 nm de SiO₂. E uma seletividade espectral de 20,50 com 97,07% de absorção e 4,74% de emissão, para a superfície produzida a partir de 67 nm de Cr e 18 nm de SiO₂.

4.3.2. Tratamento mecânico

O polimento também foi realizado nos substratos de aço inoxidável AISI 304 seguindo o tratamento mecânico proposto na seção 3.1. Duas configurações de filme foram depositadas nos substratos polidos segundo essa metodologia. Uma superfície formada por uma camada de 53 nm de Mo, e uma outra formada por uma bicamada Mo (53 nm) e SiO₂ (18 nm). O comportamento óptico observado para as superfícies seletivas produzidas podem ser observadas na Figura 47.

Figura 47. Espectro de refletividade dos filmes de Mo depositados em substratos com tratamento mecânico.



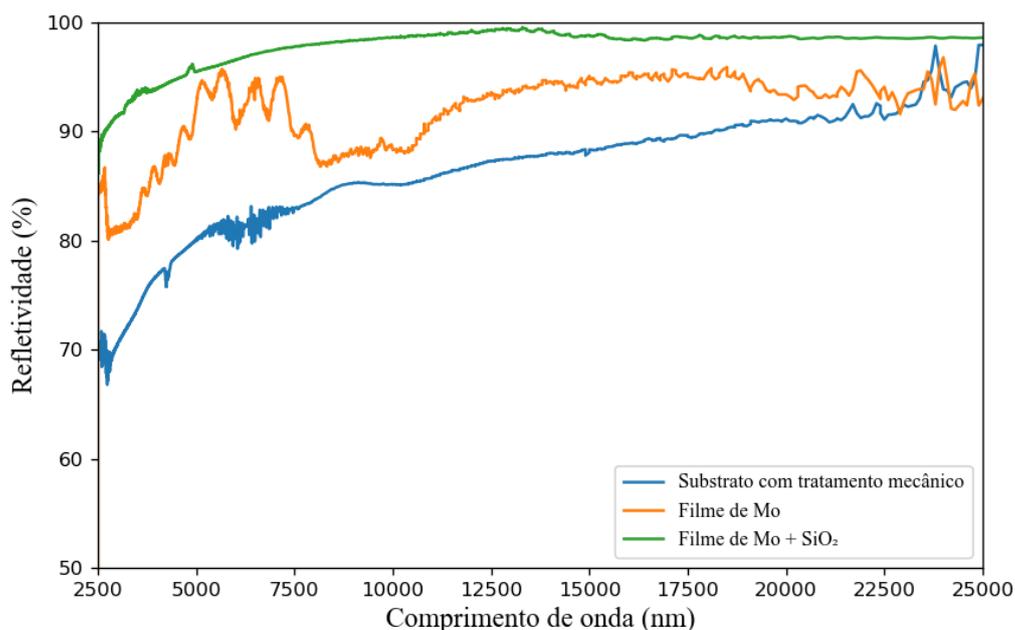
O espectro mostrado na cor azul representa o substrato de aço inoxidável polido mecanicamente sem a deposição de molibdênio. Apenas a aplicação do tratamento mecânico na superfície proporcionou ao substrato uma menor refletividade média nessa região do espectro, sendo de 8,86% contra 25,42% do substrato de aço sem a aplicação dos tratamentos superficiais.

A aplicação de filmes finos contribuiu ainda mais para diminuição da porção refletida da radiação, o que implica, considerando o material opaco, em um maior ganho na absorvidade do conjunto. Para a configuração de superfície representada na cor laranja, referente a uma camada de 53 nm de Mo em um substrato polido mecanicamente, foi obtida uma refletividade espectral média de 6,85%. Enquanto para a configuração de filme apresentada na cor verde, referente a uma bicamada de Mo (53 nm) e SiO₂ (18 nm)

depositada em um substrato de aço tratado mecanicamente, uma refletividade espectral de 3,50% foi encontrada.

A espectroscopia no infravermelho médio também foi realizada a fim de conhecer o comportamento óptico dos filmes nessa região do espectro. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 48.

Figura 48. Espectro de refletividade na região MIR de amostras tratadas com tratamento mecânico.



O espectro apresentado pela curva em azul refere-se ao comportamento óptico de refletividade na região do MIR do substrato de aço inoxidável AISI 304 apenas com tratamento mecânico, sem nenhuma deposição realizada. O tratamento superficial aplicado foi suficiente para aumentar a refletividade espectral média nessa região e assim minorar as perdas por emissão térmica. Sabe-se a partir da Figura 27, que a refletividade espectral média do aço inoxidável sem tratamentos superficiais aplicados chega a 43,01%, enquanto que com o polimento mecânico a refletividade é aumentada para 78,40%.

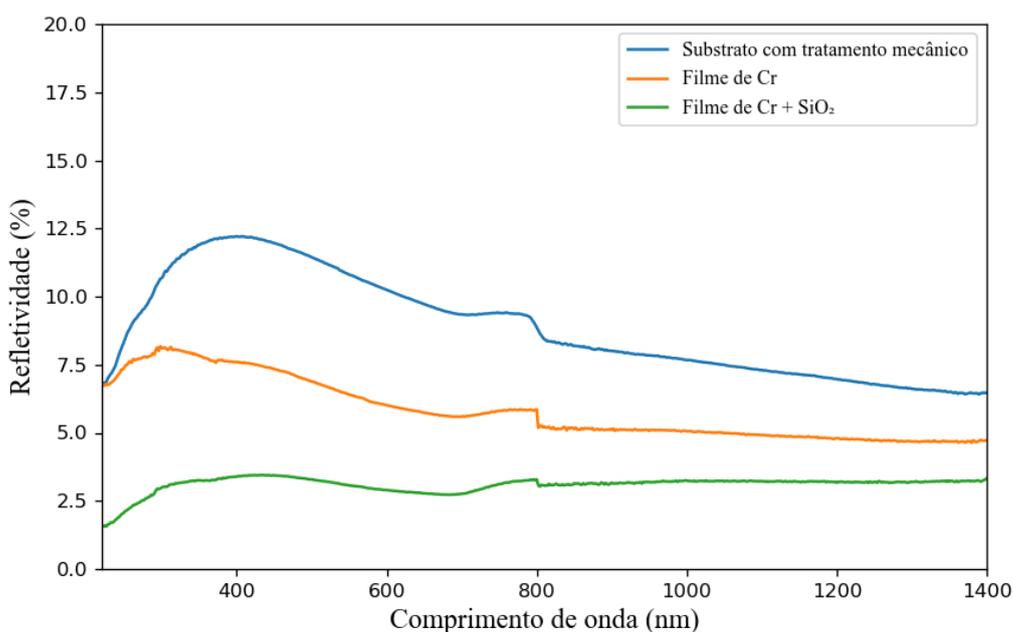
O comportamento de refletividade da superfície com 53 nm de Mo depositada em substrato polido mecanicamente pode ser observado na Figura 48 a partir da curva laranja. É notável que a presença do filme de Mo contribui para aumentar a refletividade nessa região do espectro e assim minorar as perdas por emissão térmica. A refletividade espectral média encontrada para essa configuração de filme nessa região do espectro

eletromagnético foi de 87,71%. Considerando o material opaco e a partir dos resultados apresentados nas Figuras 47 e 48 e das equações 13, 14 e 16, o fator de seletividade encontrado para essa configuração de superfície seletiva foi de 7,58.

É notável também na Figura 48 a influência da presença da camada antirreflexiva no comportamento óptico da superfície seletiva na região do infravermelho médio. A curva verde mostrada na figura representa o espectro de refletividade na região do MIR de uma superfície seletiva produzida a partir da deposição de 53 nm de Mo e 18 nm de SiO₂ em substrato de aço polido mecanicamente. A refletividade espectral média encontrada para essa configuração de filme foi de 94,81%. Como o conjunto é considerado um material opaco, a partir dos resultados apresentados nas Figuras 47 e 48 e das equações 13, 14 e 16, uma seletividade espectral de 18,59 foi encontrada para essa configuração de superfície seletiva.

Também foram depositados nos substratos com tratamento superficial mecânico, duas outras configurações de filmes. Uma superfície formada por uma camada de 67 nm de Cr, e uma outra formada por uma bicamada Cr (67 nm) e SiO₂ (18 nm). O espectro de refletividade na região UV/Vis/NIR pode ser observado na Figura 49 para cada uma das configurações de filme.

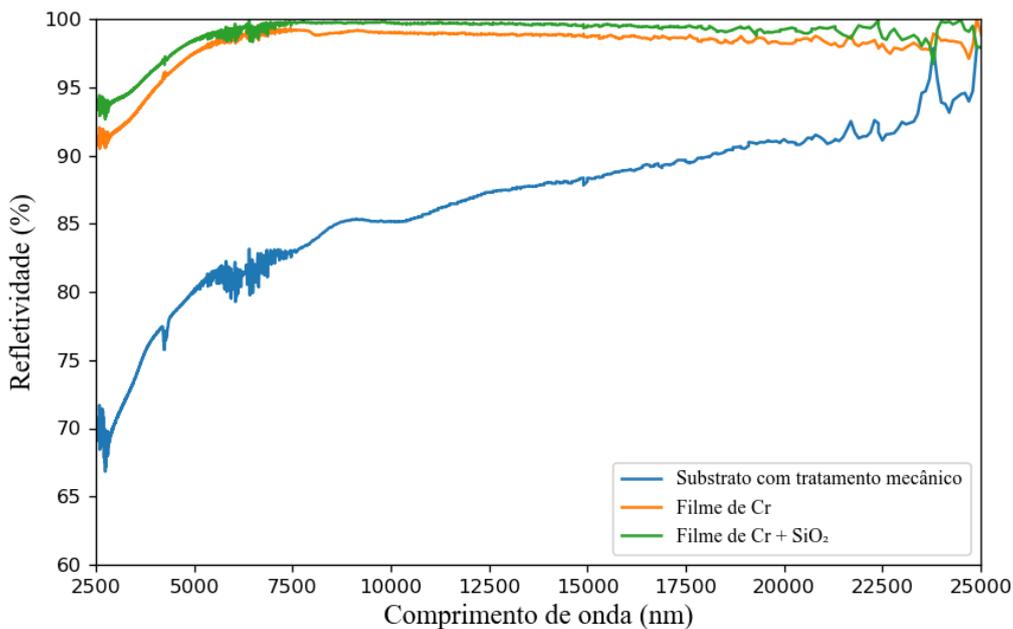
Figura 49. Espectro de refletividade na região UV/Vis/NIR das superfícies seletivas produzidas a base de cromo.



A curva azul representa o substrato polido mecanicamente sem a presença de filmes, conforme também foi observado na Figura 47. A adição de filmes finos metálicos no substrato polido contribuiu para atenuar a reflexão da radiação solar e, portanto, incrementar absorptividade para as superfícies seletivas produzidas. A configuração de filme representada pela cor laranja corresponde a uma única camada de Cr (67 nm) depositada no aço com tratamento mecânico. A refletividade espectral média encontrada foi de 5,81%. A configuração de filme representada pela cor verde conta com o incremento de uma camada de SiO₂ (18 nm). É notável a partir da figura, uma diminuição na refletividade dessa configuração dessa superfície, isso ocorre porque parte da reflexão da radiação é dissipada entre as camadas. A refletividade espectral média conseguida pela configuração em bicamadas foi de 3,09%.

Por serem considerados materiais opacos, os valores obtidos para a refletividade representam superfícies seletivas com alta absorção na região UV/Vis/NIR do espectro. Além de serem bons absorvedores nessa região, as superfícies seletivas produzidas precisam emitir pouca radiação na região do infravermelho médio e, portanto, refletir a maior parte da radiação nessa região do espectro. É possível observar na Figura 50, o comportamento óptico das superfícies seletivas em estudo na região do infravermelho médio.

Figura 50. Comportamento óptico na região do MIR das superfícies seletivas a base de cromo depositadas em substrato de aço polido mecanicamente.



É evidente na figura, a influência dos filmes finos metálicos depositados no substrato de aço polido mecanicamente. Apesar de não caracterizada a região do espectro entre 1400 e 2500 nm, é notório a partir das Figuras 49 e 50 que o espectro de refletividade das superfícies seletivas produzidas, se comporta como uma função degrau, assim como previsto para uma superfície com seletividade ideal.

A curva laranja representa o comportamento óptico na região do infravermelho médio, de uma superfície seletiva constituída de uma camada de 67 nm de Cr depositada em um substrato de aço inoxidável AISI 304 que passou por um tratamento superficial mecânico. A refletividade espectral média observada para essa configuração de filme foi de 95,67%. Considerando o material opaco e a partir dos resultados apresentados nas Figuras 49 e 50 e das equações 13, 14 e 16, a seletividade espectral encontrada foi de 21,75.

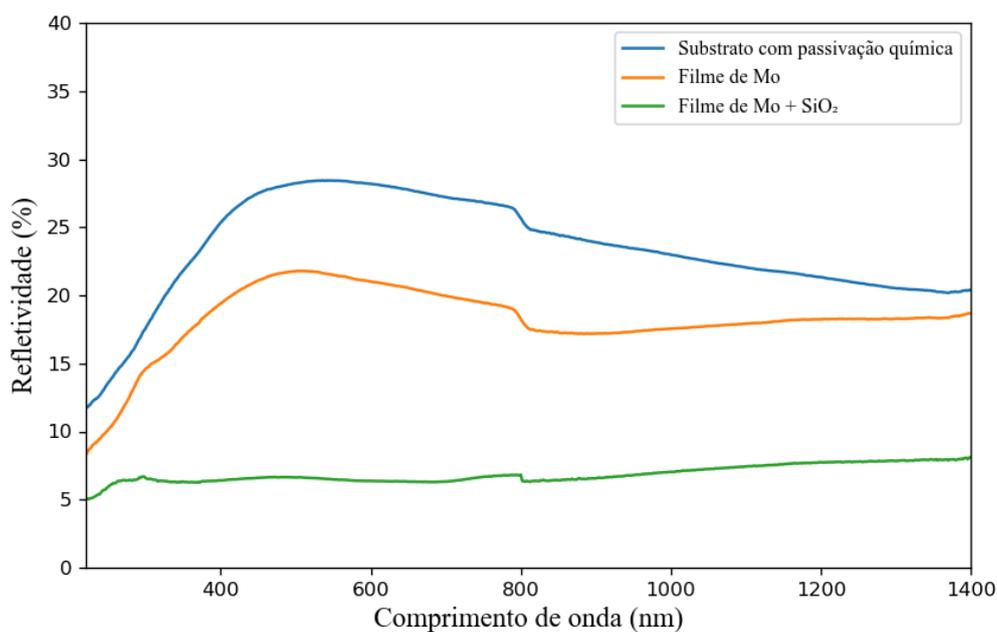
A curva verde representa o espectro de refletividade da superfície seletiva constituída em duas camadas, 67 nm de Cr e 18 nm de SiO₂, depositadas em um substrato de aço inoxidável AISI 304 polido mecanicamente. A refletividade espectral média encontrada para essa configuração de superfície foi de 97,02%. Sendo então caracterizada como uma superfície solar seletiva que absorve 96,91% da radiação incidente e emite apenas 2,98% na região infravermelha do espectro. O fator de seletividade encontrado para essa configuração de filme é de 32,52, e é considerada extremamente seletiva.

O polimento em si, seja ele obtido com tratamento mecânico ou com o eletropolimento, se mostra uma ferramenta poderosa para preparação das superfícies que serão depositadas, proporcionando a produção de superfícies absorvedoras altamente seletivas.

4.3.3. Passivação química

Alguns substratos de aço inoxidável AISI 304 foram submetidos a tratamento superficial com ácido cítrico conforme metodologia apresentada na seção 3.1. Duas configurações de filme foram depositadas nos substratos que passaram por esse tratamento. Uma superfície formada por uma camada de 53 nm de Mo, e uma outra formada por uma bicamada Mo (53 nm) e SiO₂ (18 nm). A espectroscopia na região UV/Vis/NIR das superfícies seletivas produzidas podem ser observadas na Figura 51.

Figura 51. Espectroscopia na região UV/Vis/NIR das superfícies a base de molibidênio depositadas em substrato com tratamento químico.

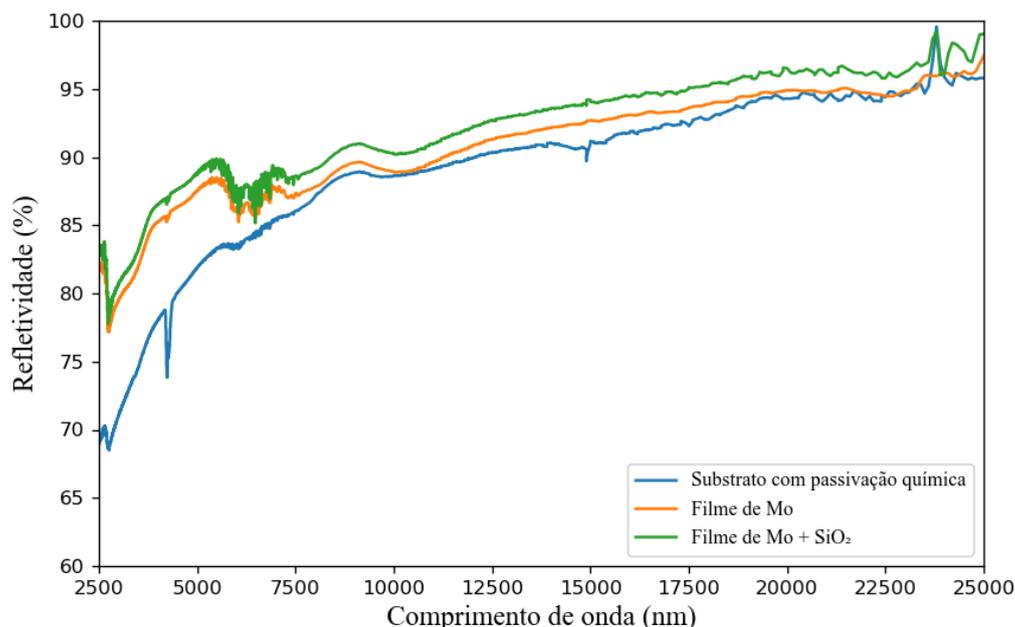


A curva azul é referente a refletividade espectral do substrato de aço tratado com ácido cítrico sem a deposição dos filmes, com refletividade média de 23,44%. Conforme já observado na Figura 26 e na Tabela 4, apenas o ataque químico na superfície não influencia no comportamento óptico do substrato. De acordo com os estudos de Oliveira e outros autores (2023), a influência do filme depositado no substrato passivado quimicamente depende dos parâmetros utilizados em sua deposição. Onde os filmes que foram depositados em maior potência e maior tempo obtiveram melhores resultados absorptivos quando comparado aos filmes depositados em menor potência e menor tempo.

Na Figura 51 é observado a partir da curva laranja, que representa uma camada de 53 nm de Mo depositada no substrato de aço passivado quimicamente, uma ligeira diminuição na refletividade média (18,25%) que implica em um ganho da capacidade absorptiva da superfície seletiva. Já na observação da curva verde, que representa uma bicamada com 53 nm de Mo e 18 nm de SiO₂, totalizando uma camada de 71 nm, a diminuição na refletividade média é ainda mais acentuada, cerca de 6,86%. O ganho de absorção que essa configuração de superfície seletiva trás é influência tanto do aumento da espessura da camada depositada, quanto do resultado do aprisionamento mais eficiente da radiação como consequência das múltiplas reflexões entre as camadas.

Na Figura 52 é apresentado o espectro na região do infravermelho médio das superfícies seletivas a base de molibdênio que foram depositadas em substrato de aço inoxidável AISI 304 passivados quimicamente.

Figura 52. Comportamento óptico na região do MIR das superfícies seletivas a base de Mo depositadas em aço com tratamento químico.



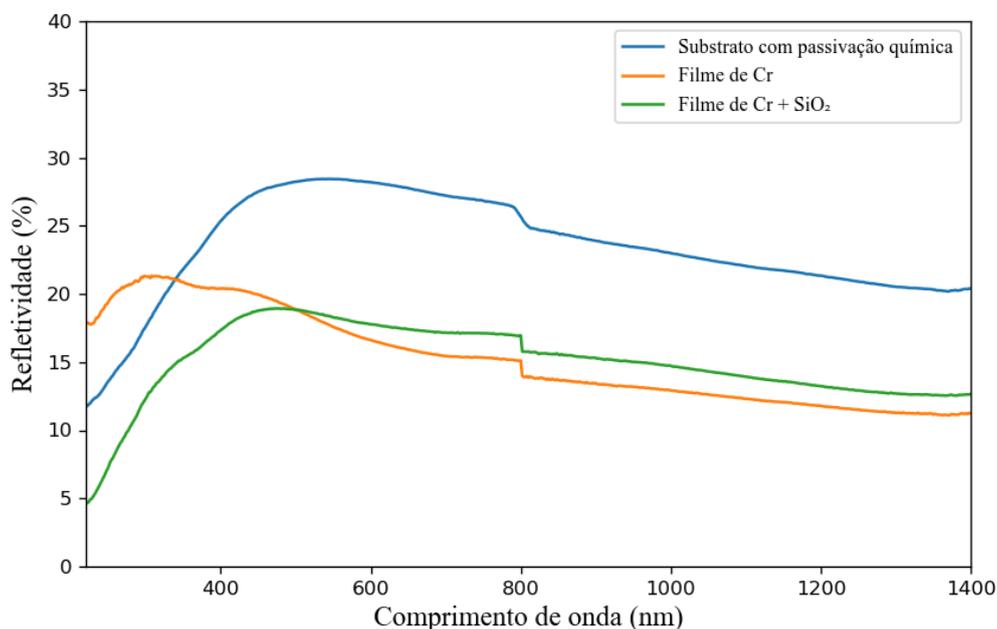
A curva azul na figura representa o espectro de refletividade na região do infravermelho médio para o substrato passivado quimicamente sem a presença do molibdênio. Quando comparada com a refletividade média do substrato de aço inoxidável AISI 304 sem a aplicação de tratamentos superficiais, que foi apresentada na Figura 27 e na Tabela 5 (56,99%), nota-se um aumento considerável da refletividade espectral média conseguida a partir da passivação química do substrato (80,04%). Tal aumento pode ser proveniente de uma fina camada de óxido de cromo formada na superfície do substrato após o ataque químico.

Segundo a Figura 52, a presença do filme de Mo também contribuiu para o aumento da refletividade na região do MIR. O espectro apresentado na cor laranja representa o comportamento óptico da camada de 53 nm de Mo depositada em substrato passivado quimicamente. A refletividade média alcançada por essa configuração foi de 85,50%. Considerando o material opaco e a partir dos resultados apresentados nas Figuras 51 e 52 e das equações 13, 14 e 16, a seletividade espectral encontrada para essa superfície seletiva é de 5,64, e não é boa o suficiente para aplicação como superfície solar seletiva.

A adição de uma camada antirreflexiva ainda contribuiu para aumentar a refletividade do conjunto na região do MIR. Na Figura 53, o espectro mostrado na cor verde representa a configuração do filme em bicamada, sendo 53 nm de Mo e 18 nm de SiO₂ depositados no substrato com tratamento químico. A refletividade média alcançada por essa configuração de filme foi de 86,79%. Considerando o material opaco e a partir dos resultados apresentados nas Figuras 51 e 52 e das equações 13, 14 e 16, o fator de seletividade encontrado para essa configuração de superfície seletiva foi de 7,05.

Os substratos que passaram por ataque químico também foram testados em outras configurações de superfícies seletivas. Uma camada de 67 nm de Cr foi depositada em substratos sob esse tratamento, assim como uma outra configuração em bicamadas, onde além de 67 nm de Cr depositados, também se adicionou 18 nm de SiO₂. O comportamento óptico das superfícies seletivas produzidas nessas configurações, na região UV/Vis/NIR do espectro eletromagnético, pode ser observado na Figura 53.

Figura 53. Comportamento óptico na região UV/Vis/NIR das superfícies seletivas a base de cromo depositadas em aço com passivação química.

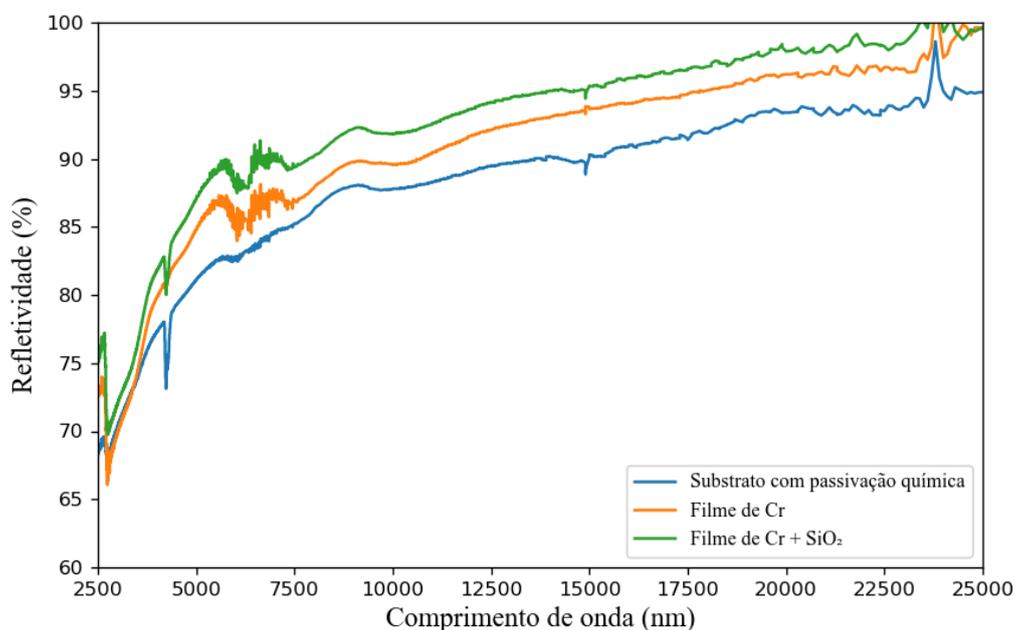


A curva em azul representa o substrato de aço apenas com o tratamento superficial de passivação química aplicado, sem a deposição de qualquer filme, assim como foi mostrado na Figura 51. A curva representada pela cor laranja descreve o comportamento óptico de uma camada de Cr (67 nm) depositada no aço com tratamento químico. A refletividade espectral média observada é de 15,22%. A configuração de filme

representada pela cor verde corresponde a uma configuração de filme constituída em uma bicamada que conta com 67 nm de Cr e 18 nm de SiO₂. A refletividade espectral média conseguida pela configuração em bicamadas foi de 15,00%, ligeiramente menor do que a configuração anterior.

Para analisar se houve influência da passivação química nas perdas térmicas do conjunto absorvedor na região do MIR, foi realizada a espectroscopia de refletividade nessa região do espectro. Os resultados obtidos podem ser analisados a partir da Figura 54.

Figura 54. Comportamento óptico na região do MIR das superfícies seletivas a base de cromo depositadas em aço com tratamento químico.



Nota-se que a presença dos filmes absorvedores favoreceu um pouco a refletividade do conjunto na região do MIR. A curva laranja representa o comportamento óptico na região do infravermelho médio, de uma superfície seletiva constituída de uma camada de 67 nm de Cr depositada em um substrato de aço inoxidável AISI 304 que passou por um tratamento com ácido. A refletividade espectral média observada para essa configuração de filme foi de 81,40%. Como o material é considerado opaco, a partir dos resultados apresentados nas Figuras 53 e 54 e das equações 13, 14 e 16, o fator de seletividade encontrado foi de 4,56, e não é suficiente para aplicações como superfícies solares seletivas.

O espectro de refletividade apresentado na cor verde corresponde a superfície seletiva constituída em duas camadas, 67 nm de Cr e 18 nm de SiO₂, depositadas em um substrato de aço inoxidável AISI 304 que passou por passivação química. A refletividade espectral média encontrada para essa configuração de superfície foi de 83,62%. O fator de seletividade encontrado para essa configuração de filme é de 5,19, e também não é considerada muito seletiva.

Um resumo dos resultados obtidos para todas configurações de filmes depositadas em cada tratamento superficial aplicado pode ser observado na Tabela 12. Os parâmetros de absorvidade, emissividade e fator de seletividade foram obtidos a partir das equações 13, 14 e 16, respectivamente.

Tabela 13. Parâmetros ópticos das superfícies seletivas produzidas.

Tratamento superficial	Configuração do filme	Absortividade (%)	Emissividade a 100° C (%)	Fator de seletividade
Eletropolimento	Substrato	96,29	13,07	7,37
	Mo	97,13	9,30	10,44
	Mo/SiO ₂	98,01	7,02	13,95
	Cr	97,02	15,60	6,22
	Cr/SiO ₂	97,07	4,74	20,50
Tratamento mecânico	Substrato	91,14	21,6	4,22
	Mo	93,15	12,29	7,58
	Mo/SiO ₂	96,50	5,19	18,59
	Cr	94,19	4,33	21,75
	Cr/SiO ₂	96,91	2,98	32,52
Passivação química	Substrato	76,56	19,96	3,84
	Mo	81,75	14,50	5,64
	Mo/SiO ₂	93,14	13,21	7,05
	Cr	84,78	18,60	4,56
	Cr/SiO ₂	85,00%	16,38	5,19

Os resultados de absorvidade e emissividade refletem as propriedades ópticas das amostras, influenciadas pelas condições de superfície e pela estrutura dos filmes depositados. Nota-se a partir da tabela, resultados mais satisfatórios em relação a seletividade das superfícies para aquelas amostras que foram produzidas a partir de

substratos polidos. Superfícies polidas refletem mais radiação infravermelha, o que reduz a emissividade. Tais resultados também foram observados por Oliveira e demais autores (2023) em seu estudo sobre o tratamento superficial de eletropolimento e tratamentos com ácido e com hexano, em filmes de molibdênio e sílica. Gonçalves (2020) também observou um aumento na absorvidade dos filmes na região UV/Vis/NIR quando utilizou o eletropolimento nos substratos de aço inoxidável para a produção de filmes absorvedores à base de cromo por eletrodeposição.

A metodologia de tratamento mecânico proposta neste trabalho se mostra eficiente no polimento dos substratos, conseguindo a partir deles a obtenção de superfícies altamente seletivas. As superfícies produzidas a base de cromo depositado no substrato polido mecanicamente obtiveram os melhores resultados de seletividade e podem ser aplicadas em coletores solares fototérmicos para conversão solar em altas temperaturas. O Cr é conhecido por suas excelentes propriedades de reflexão no espectro infravermelho, o que contribuiu para a baixa emissividade das superfícies seletivas. Esse filme age como uma camada refletora eficiente, reduzindo a emissão térmica.

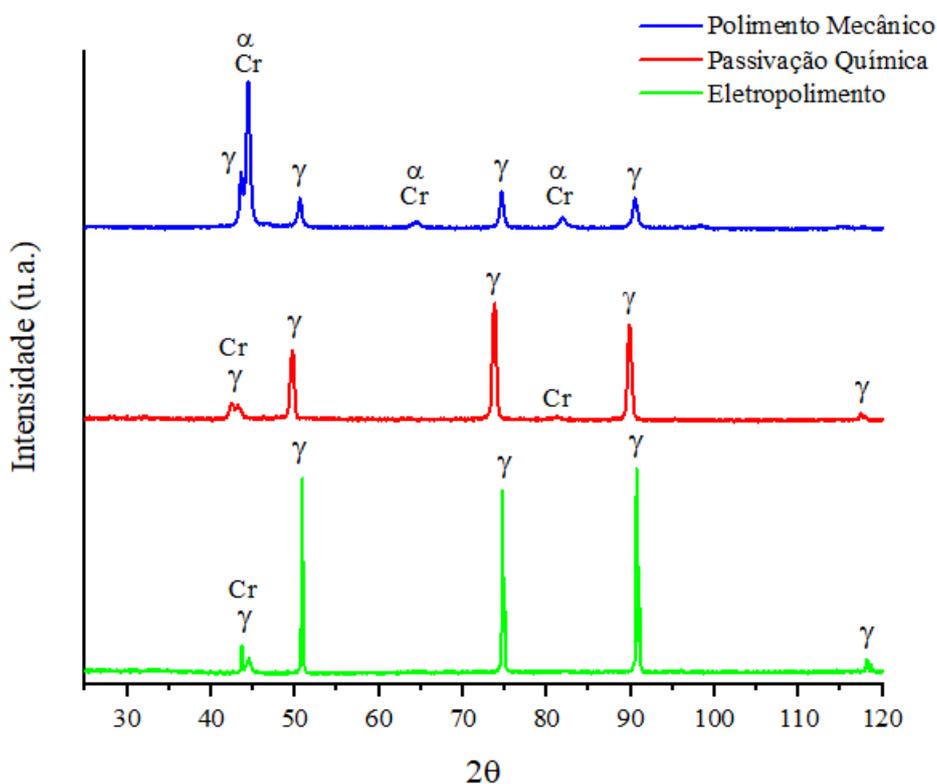
A presença da sílica favoreceu a seletividade espectral em todas as configurações de filme em que esteve presente, além de contribuir para minorar as perdas térmicas por radiação das superfícies seletivas produzidas. O SiO_2 é um material dielétrico que atua na superfície seletiva como uma camada antirreflexiva, otimizando ainda mais a refletância da superfície. A baixa espessura do filme de SiO_2 (18 nm) se mostra adequada para melhorar a reflexão no espectro infravermelho, o que contribui para a redução da emissividade.

O tratamento químico proporcionado pelo ataque cítrico não apresentou grande contribuição na seletividade dos revestimentos e as superfícies produzidas a partir desse substrato não podem ser consideradas como favoráveis para aplicação solar. Ambas as configurações de filme produzidas com o aço passivado quimicamente apresentaram seletividade espectral inferior à do aço eletropolido sem a adição de filme metálico. A amostra passivada apresentou a maior emissividade (13,21%). Isso pode estar relacionado a uma maior rugosidade superficial após o processo de passivação química, que influencia na dispersão da luz e, consequentemente, na emissividade medida.

4.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X foi realizada para analisar o efeito dos tratamentos superficiais nas fases cristalinas presentes nos materiais envolvidos. É esperado com a análise identificar essas fases e relacioná-las com o comportamento óptico e com a resistência à corrosão das superfícies seletivas produzidas. Os resultados para os filmes de Cr estão apresentados na Figura 55, onde os difratogramas são observados para as configurações de filme referentes a cada tratamento superficial aplicado.

Figura 55. Difratograma para os filmes de Cr depositados em aço inoxidável sob diferentes tratamentos superficiais.



Os difratogramas evidenciam a presença de austenita (γ), composta por ferro, cromo, níquel e carbono (ICSD 108132). A fase austenita possui estrutura CFC e é identificada nos planos de reflexão (111), (200), (220) e (311) em 2θ $43,6^\circ$, $50,9^\circ$, $74,8^\circ$ e $90,8^\circ$, respectivamente. Uma outra fase de austenita identificada no plano (222) é observada em $118,3^\circ$ apenas nas superfícies seletivas que foram produzidas com substratos passivados quimicamente e eletropolidos.

É notável a partir da Figura 55, uma maior intensidade dos picos de austenita observados na amostra eletropolida. Essa diferença é justificada pela textura proveniente do tratamento superficial empregado, onde o eletropolimento reduz a rugosidade da superfície, resultando em uma superfície mais lisa. Uma superfície mais lisa pode reduzir a dispersão difusa dos raios X, aumentando a intensidade dos picos de difração. O processo de eletropolimento também pode causar uma leve recristalização ou reorientação preferencial dos grãos na superfície, alterando a textura cristalográfica da amostra (MEYEN *et al.*, 2013). Isso pode influenciar a intensidade dos picos de difração se a orientação preferencial favorecer certos planos cristalográficos.

É possível observar também uma diminuição na intensidade dos picos de austenita na amostra polida mecanicamente. A intensidade relativa dos picos de difração depende dos tipos atômicos e seu arranjo no interior da célula unitária. As informações que geram os difratogramas são afetados não só por sobreposições dos planos de reflexão como também por efeitos físicos, instrumentais, e por características de cada amostra, bem como de efeitos de preparação da amostra analisada, levando a modificações principalmente na intensidade dos picos (MOTA, 2008).

A presença de picos adicionais na amostra polida mecanicamente também pode indicar variações na preparação da superfície ou nas condições de deposição dos filmes. O difratograma apresentado para o substrato polido mecanicamente evidenciou a presença de martensita (α). A martensita- α é ferromagnética e se encontra na estrutura CCC (ICSD 625865). A fase martensítica é identificada nos planos de reflexão (110), (200) e (211) em 2θ 44,4°, 64,4° e 81,9°, respectivamente. Os mesmos picos foram identificados em outros trabalhos referentes a análise DRX de aços inoxidáveis AISI 304 (Morais, 2010; Lebedev and Kosarchuk, 2016; Li *et al.*, 2022; Santos, 2022).

A fase de austenita nos aços inoxidáveis pode ser transformada em martensita induzida por deformação. Se essas ligas forem laminadas, estampadas ou conformadas de qualquer outra maneira a frio, pode ocorrer transformação da austenita em martensita induzida pela redução de material ou espessura. Dessa maneira, a formação da martensita está relacionada ao estado de tensão do processo de deformação. De acordo com Lichtenfeld e outros autores (2006), a tensão por deformação pode induzir a transformação martensítica nos aços inoxidáveis AISI 304 em temperatura ambiente.

Hedayati e demais autores (2010) publicaram um estudo sobre o efeito da laminação a frio na microestrutura e propriedades mecânicas do aço AISI 304. Pequenas chapas desse aço foram laminadas em diversos passos com uso de lubrificação para

atingir diferentes reduções de 10 a 90%, fixando a taxa de deformação em $2,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. A análise de DRX realizada pelos autores identificou que a amostra antes da deformação era totalmente austenítica. Apesar de fraco o sinal, a fase martensita já passou a ser observada nas amostras com 10% de redução. Com o aumento da redução durante a laminação a frio, a intensidade dos picos de austenita foram diminuindo gradualmente, enquanto os picos de martensita passaram a ser identificados e suas intensidades gradualmente aumentaram. Em deformações severas, próximas a 90% de redução, a microestrutura é composta totalmente por martensita. A análise de DRX comprovou que a transformação de fase da austenita metaestável para martensita foi induzida por deformação (HEDAYATI *et al*, 2010).

Santos (2022) também observou que a intensidade dos picos da fase austenítica reduz à medida que se aumenta a redução de espessura. O autor também nota o comportamento oposto em relação a fase martensítica, que era desprezível na amostra como recebida e aumentou sua intensidade com o aumento das taxas de deformação. A difração de raios X mostrou que a amostra sem deformação era composta por austenita e que esta transformou-se em martensita à medida que se aumentava a quantidade de deformação plástica em laminação a frio.

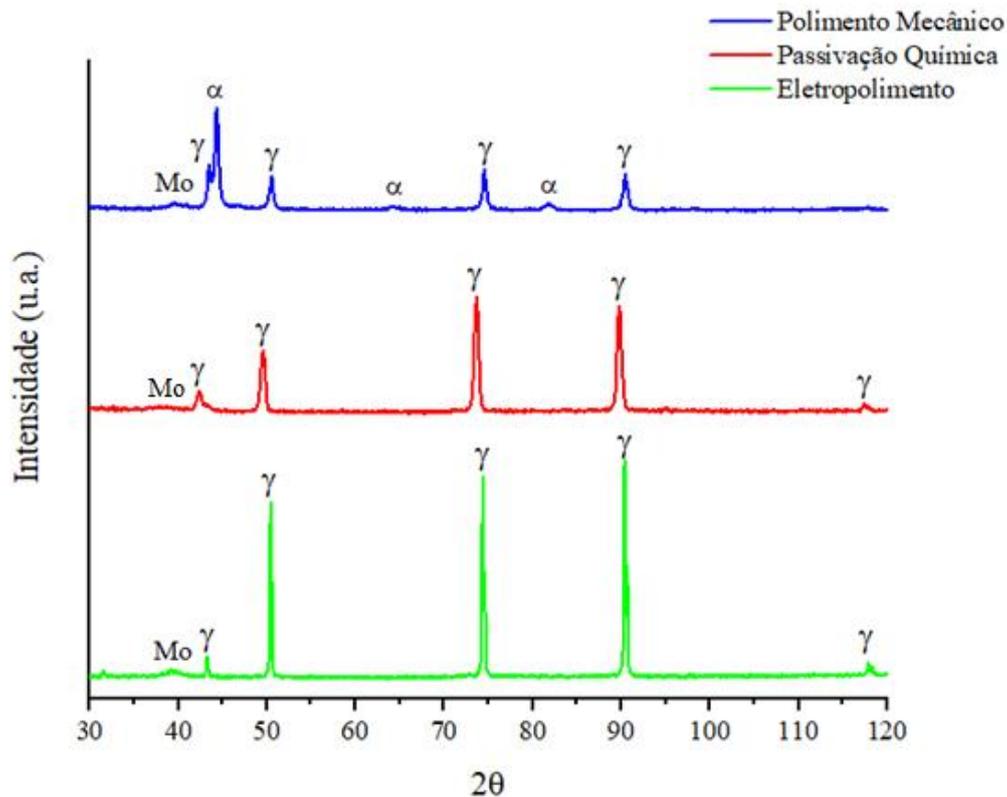
O mesmo comportamento pode ser observado quando comparamos os difratogramas apresentados na Figura 55. Se analisarmos os resultados para o eletropolimento em relação as fases do substrato, temos uma amostra composta apenas por austenita. O polimento mecânico, após o desbaste da superfície, passou a apresentar picos de martensita- α , indicando a transformação da fase austenítica. Essa transformação da austenita para martensita em baixas temperaturas ocorre por processo de cisalhamento, sem haver difusão. A formação de martensita induzida por deformação é uma característica única dos aços inoxidáveis austeníticos, onde o alto encruamento desses aços é causado pela baixa energia de defeito de empilhamento desses materiais (MORAIS, 2010).

A fase de Cr metálico puro (ICSD 064711) referente ao filme de cromo depositado nos substratos é identificado na reflexão dos planos (110), (200) e (211) em 2θ 44,4°, 64,4° e 81,9°, respectivamente. Esses picos são melhor identificados nos substratos polidos mecanicamente. Apesar de terem sido empregados os mesmos parâmetros de deposição, os picos de Cr referentes as fases (200) e (211) não foram observados na amostra eletropolida.

O eletropolimento resulta em uma superfície muito lisa e uniforme, o que pode influenciar a orientação e a aderência dos filmes depositados. Uma superfície menos rugosa pode levar a uma deposição mais uniforme, mas também pode afetar a orientação cristalina das camadas. Dessa maneira, o processo de eletropolimento pode alterar a estrutura atômica da superfície do aço inoxidável, influenciando a forma como a camada de Cr cresce e se orienta. Assim, a superfície eletropolida pode induzir uma orientação preferencial diferente nas camadas depositadas. Se a orientação preferencial das camadas mudar, os picos de difração podem se deslocar ou enfraquecer.

O difratograma para os filmes de Mo depositados nos substratos tratados superficialmente podem ser discutidos a partir da Figura 56.

Figura 56. Difratograma dos filmes de Mo em substratos de aço tratados superficialmente.



A Figura 56 apresenta os difratogramas das superfícies seletivas produzidas a partir da deposição da camada de molibdênio nos substratos de aço sob os tratamentos mecânico, passivação química e eletropolimento. Note que os picos da fase martensita- α (ICSD 625865) também são observados na amostra polida mecanicamente, apesar de que em menor intensidade, o que pode confirmar a influência dos picos de cromo que foram identificados sobrepostos na Figura 55.

A diminuição na intensidade dos picos de austenita na amostra polida mecanicamente confirma a transformação de fase para martensita, devido à deformação durante o polimento. O polimento mecânico envolve a remoção de material através de abrasão, o que pode induzir deformação plástica na superfície do aço. Isso pode ser suficiente para causar a transformação da austenita em martensita

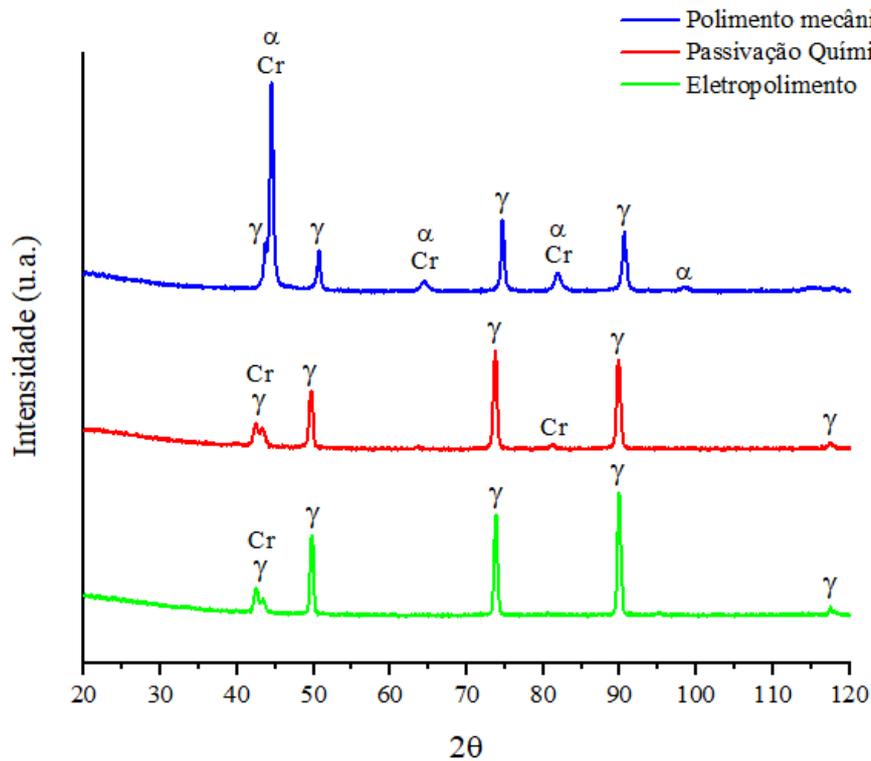
Os picos referentes a fase austenita- γ (ICSD 108132) identificados nos planos de reflexão (111), (200), (220) e (311) em 2θ 44,3°, 50,6°, 74,5° e 90,4° também possuem maior intensidade na amostra eletropolida, o que é relacionado a textura e acabamento da superfície após este tratamento. Como na amostra polida mecanicamente, os picos de austenita perdem intensidade e parte da austenita se transforma em martensita induzida por deformação, o pico da fase austenita identificada no plano (222) em 2θ 117,3° é notado com pouca intensidade na amostra eletropolida e na amostra passivada e não pode ser observado no difratograma da amostra polida mecanicamente.

A fase do Mo metálico puro (ICSD 643958) pode ser identificada em todas as amostras no plano de reflexão (110) em 2θ 39,3°, levando em consideração um deslocamento para a esquerda em relação à referência, o que segundo Strapsson e coautores (2011) pode estar relacionado à tensão residual do material, resultante das tensões entre grãos. A fase de molibdênio não pôde ser melhor observada nos difratogramas devido à espessura muito fina desta camada. Nas medições para amostras com filmes finos, os raios X não detectam apenas o filme, pois poucos cristais contribuem para a difração.

Os picos em 50,6° e 74,5° são geralmente associados aos planos (200) e (311) do Mo, respectivamente. Considerando que o filme depositado é muito fino, há possibilidade de que a fase austenita característica do substrato de aço inoxidável possa sobrepor os picos do filme de molibdênio durante a análise de difração de raios X. Isso pode ocorrer devido à maior intensidade dos picos da austenita em comparação aos picos dos filmes mais finos.

Na Figura 57 são apresentados os difratogramas das amostras de Cr/SiO₂ nos três tratamentos.

Figura 57. Difratogramas das amostras de Cr/SiO₂ nos três tratamentos superficiais estudados.



Os difratogramas seguem o mesmo padrão em relação aos tratamentos superficiais empregados. A fase austenita- γ (ICSD 108132) é identificada nos planos de reflexão (111), (200), (220) e (311) em 2θ 42,6°, 49,9°, 73,9° e 89,8°, respectivamente. Esses picos se encontram em maioria mais intensos, devido à maior quantidade de material de base (aço inoxidável AISI 304). Contudo, os picos de austenita apresentam maior intensidade no eletropolimento e menor intensidade no polimento mecânico, como já foi discutido. Com a diminuição da intensidade dos picos da fase austenita na amostra polida mecanicamente, não foi possível observar neste difratograma o pico de austenita identificado pelo plano (222) em 117,5°.

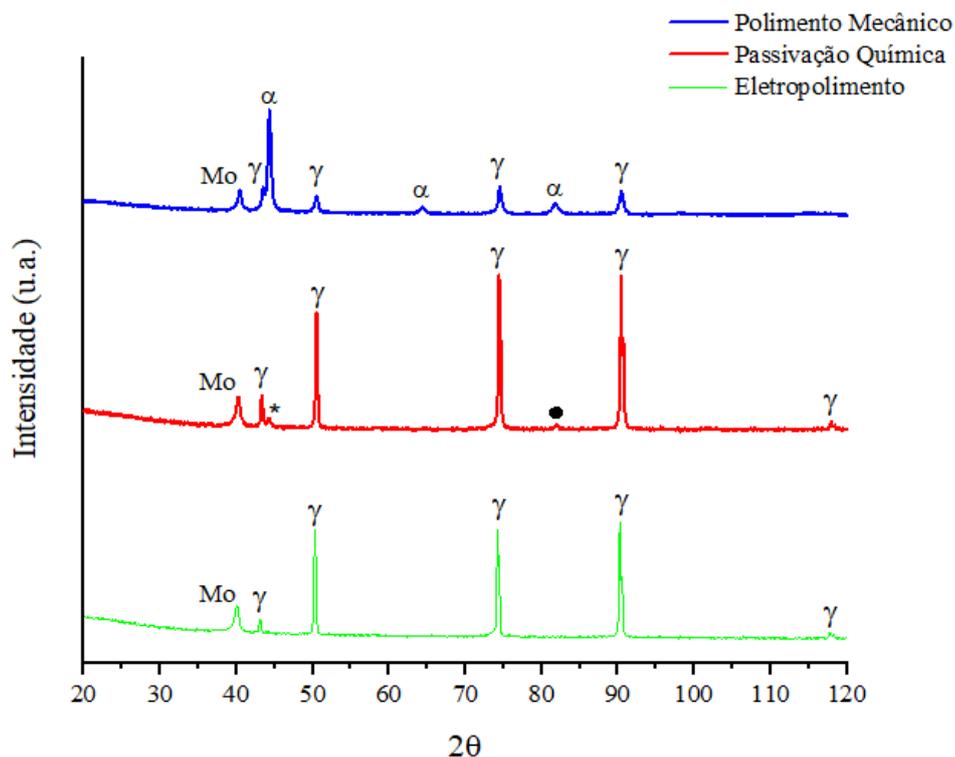
A martensita- α (ICSD 625865) é identificada nos planos de reflexão (110), (200), (211) e (220) em 2θ 44,5°, 64,5°, 82,0° e 98,3°, respectivamente. É notável na Figura 57 uma maior intensidade dos picos de martensita em comparação com os difratogramas das amostras polidas mecanicamente que foram discutidas anteriormente. A fase refletida em (220) não havia sido identificada nas Figuras 55 e 56. Como as operações de tratamento mecânico, como lixamento e polimento, foram realizadas manualmente, é comum que algumas amostras tenham sido mais desbastadas do que outras.

A intensidade desses picos é também influenciada pela sobreposição da fase Cr metálico (ICSD 064711) identificada nos planos de reflexão (110), (200) e (211) em 2θ 44,5°, 64,5° e 82,0°, respectivamente. Mais uma vez é observada uma dificuldade na difração desses planos em função da espessura dos filmes. Apenas o plano (110) foi identificado na amostra eletropolida. É possível observar também a partir da Figura 57, que a fase amorfa da sílica (SiO_2) está presente através do aparecimento de um leve halo nos valores iniciais de 2θ (20 a 35°) em todas as curvas, região onde a linha base é não linear.

A amostra correspondente a deposição dos filmes de Cr (67 nm) e SiO_2 (18 nm) em substrato polido mecanicamente foi a que apresentou melhor seletividade óptica e menor emissividade entre todas as outras configurações de superfície seletiva estudadas. Nessa amostra, onde a partir da análise de DRX foi observada a presença de martensita, a baixa emissividade encontrada pode estar relacionada à superfície deformada e à presença dessa fase. A martensita tem propriedades diferentes da austenita, incluindo uma possível maior refletância no infravermelho, contribuindo para a baixa emissividade.

A Figura 58 apresenta os difratogramas dos filmes de Mo/ SiO_2 que foram depositados nos aços tratados superficialmente.

Figura 58. Difratogramas dos filmes de Mo/ SiO_2 depositados nos aços com os diferentes tratamentos superficiais empregados.



A presença da fase austenita é confirmada em todos os difratogramas, conforme esperado para o substrato de aço inoxidável AISI 304. Além do mais, os picos estão relativamente próximos em ambos os difratogramas, o que sugere que as principais fases presentes são consistentes entre as amostras. A ligeira diferença nos picos de 43° , pode indicar uma variação na orientação ou na quantidade de austenita. A variação leve nos ângulos dos picos também pode refletir diferenças sutis na orientação cristalográfica ou na textura das fases presentes, devido aos tratamentos superficiais empregados.

Os picos de austenita apresentaram maior intensidade na amostra passivada do que na amostra eletropolida. A passivação pode resultar em uma superfície com maior ordem cristalina e menores defeitos estruturais. Uma superfície com maior cristalinidade oferece planos cristalográficos mais bem definidos para a difração de raios X, resultando em picos mais intensos. Além do mais, o tratamento com ácido cítrico pode criar uma superfície mais uniforme e homogênea, o que pode levar a uma melhor difração de raios X.

A maior intensidade desses picos também pode estar atribuída a sobreposição dos picos de austenita com os picos de Mo metálico (ICSD 643958), onde os picos em $50,5^\circ$ e $74,5^\circ$ são geralmente associados aos planos (200) e (311) da fase Mo, respectivamente. A presença dessa fase pode ser identificada mais claramente em todas as amostras no plano de reflexão (110) em 2θ $40,3^\circ$. Por outro lado, como a camada de Mo (53 nm) é muito fina, a intensidade dos picos de difração dessa fase pode ser relativamente baixa em comparação com a fase de austenita do aço inoxidável. Além de que, a superfície eletropolida pode induzir uma orientação preferencial diferente nas camadas depositadas e dessa forma, os picos de difração podem ser enfraquecidos.

O pico em $82,1^\circ$ identificado por um ponto no difratograma da amostra passivada é assinalado como a reflexão (211) do SiO_2 cristalino na fase quartzo (ICSD 075560). A intensidade baixa se deve à fina espessura da camada depositada, que normalmente resulta em picos de baixa intensidade em análises de DRX. Na amostra polida mecanicamente o pico de martensita em $82,1^\circ$ pode sobrepor-se ou interferir com o pico de quartzo cristalino, tornando-o menos discernível. A ausência deste pico na amostra eletropolida pode ser explicada por algumas razões. Durante o processo de eletropolimento, a superfície do aço inoxidável pode ter interações diferentes com o SiO_2 depositado, levando à formação de uma camada amorfa em vez de cristalina. SiO_2 amorfo não produz picos de difração de raios X característicos como os do quartzo cristalino. Outra razão é

que a orientação preferencial e a textura da camada de SiO₂ podem ser diferentes na amostra eletropolida, afetando a formação de picos cristalinos em 82,1°.

A amostra passivada com ácido cítrico também indica em seu difratograma, um pico em 44° que não está presente nas outras amostras. É possível que o pico indicado com um asterisco (*) no difratograma da amostra passivada seja atribuído ao plano (110) do óxido de cromo (Cr₂O₃). O óxido de cromo (ICSD 040389) é frequentemente formado em superfícies de aço inoxidável durante processos de passivação química, especialmente em condições onde há presença de cromo e exposição a agentes oxidantes. A ausência desse pico nas outras amostras pode indicar uma remoção ou alteração da camada de óxido de cromo durante o processo de tratamento superficial, seja pela remoção física da camada superficial ou pela alteração na estrutura cristalina do óxido de cromo.

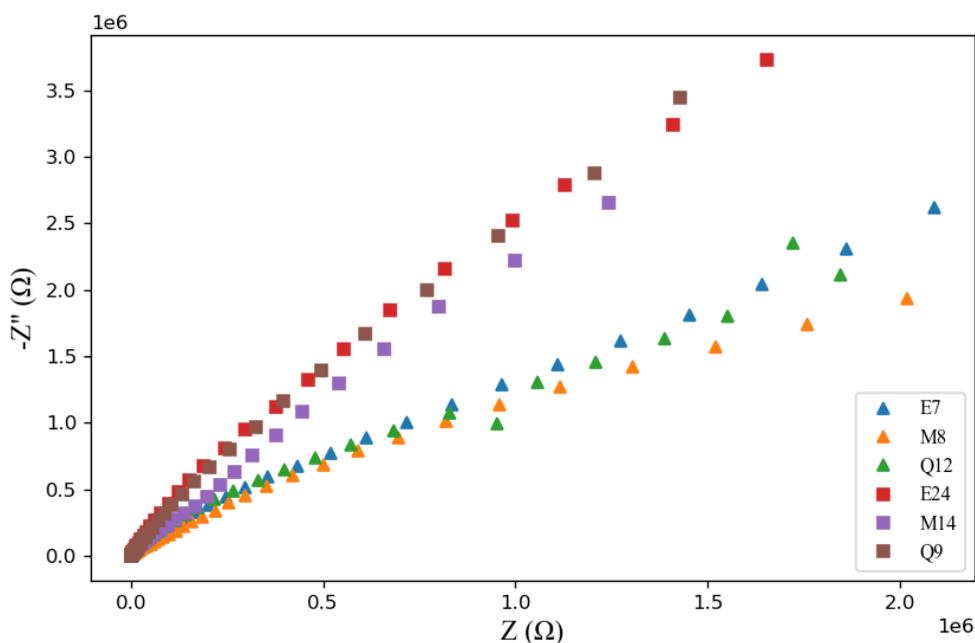
4.5. RESISTÊNCIA A CORROSÃO

Para analisar a resistência a corrosão das superfícies seletivas produzidas utilizou-se o método de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. A impedância (Z) é expressa em termos de componentes real e imaginária, e, geralmente, aparece na forma de diagramas de Nyquist. O gráfico de Nyquist, normalmente se apresenta em semicírculos. O diâmetro do semicírculo representa a resistência à transferência de carga (R_p), que está relacionada à resistência à corrosão, onde um diâmetro maior indica uma maior resistência a corrosão (ALMEIDA, 2019).

A presença de um semicírculo também indica a capacitância da dupla camada (C_{dl}). Seu valor pode ser determinado ajustando o gráfico com um modelo equivalente de circuito, geralmente envolvendo um capacitor em paralelo com a resistência de transferência de carga. Se o gráfico exibir uma linha inclinada em ângulo de 45° em frequências baixas, isso indica a presença de um impedimento difusional conhecido como impedância de Warburg, típico em sistemas onde há difusão de íons através da camada de óxido ou da solução eletrolítica (SANTANA, 2003).

As medições de impedância foram realizadas após a estabilização do potencial de circuito aberto, com as amostras expostas superficialmente ao eletrólito, NaCl 3,5%. Na Figura 59 são apresentados os diagramas de Nyquist para as amostras de Cr com e sem a camada antirreflexiva.

Figura 59. Diagrama de Nyquist para os filmes de Cr com e sem a camada de SiO₂.



O diâmetro do semicírculo está diretamente associado à variação da impedância do sistema, de forma que quanto maior esse semicírculo, maior será o poder de inibição de corrosão da substância sob a superfície metálica (GONZALEZ-RODRIGUEZ *et al.*, 2016). Nota-se a partir da Figura 59, um maior diâmetro do semicírculo para as amostras E24, Q9 e M14, representadas no gráfico na forma de quadrado. Esse ganho na resistência à transferência de carga dessas superfícies seletivas é dado pela camada de SiO₂ presente nessas amostras. A camada de SiO₂ atua como uma barreira física adicional, dificultando a penetração de íons corrosivos e aumentando a resistência à corrosão. Além do mais, o SiO₂ é um material altamente estável e não reativo, contribuindo para a proteção do filme de Cr.

De maneira geral, os semicírculos mostrados nos diagramas se apresentam em grandes diâmetros. O cromo tem a capacidade de formar uma camada passiva de óxido de cromo (Cr₂O₃) na superfície do aço inoxidável. Essa camada costuma ser altamente estável, densa e aderente, proporcionando uma excelente barreira contra a penetração de íons corrosivos e oxigênio. Além do mais, a camada de Cr₂O₃ é autossuficiente, o que significa que, se danificada, pode se regenerar rapidamente em presença de oxigênio (ABDULLAH *et al.*, 2014). A formação de uma camada passiva estável em cromo contribuiu para um aumento significativo na resistência à transferência de carga, resultando em um diâmetro de semicírculo maior no gráfico de Nyquist.

Outra variável a ser observada na Figura 59 é a influência dos tratamentos superficiais aplicados nos substratos. Nas amostras correspondentes aos filmes de cromo sem sílica, nota-se diâmetros de semicírculos próximos, sendo os das amostras E7 e Q12, indicando as amostras eletropolida e passivada quimicamente, respectivamente, bem próximos e ligeiramente superiores ao diâmetro apresentado pela amostra M8 (polimento mecânico). O mesmo comportamento é observado nos filmes de cromo com sílica, onde as amostras eletropolidas e passivadas quimicamente (E24 e Q9) apresentaram uma resistência à transferência de carga superior à amostra polida mecanicamente (M14).

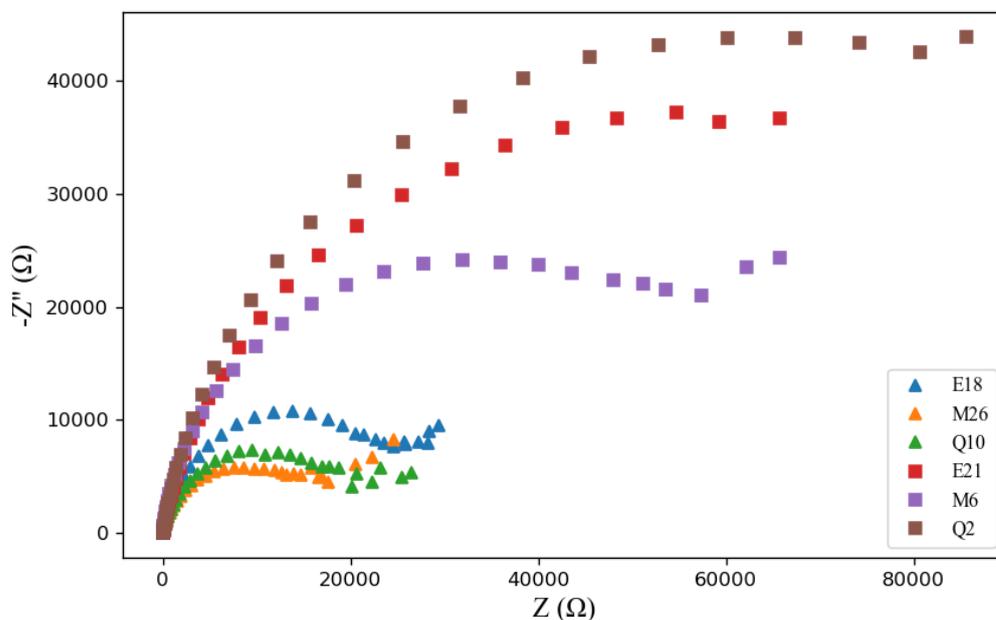
O eletropolimento reduz as irregularidades superficiais e elimina pontos de concentração de tensão, proporcionando uma superfície mais homogênea para a deposição de filmes finos. Isso pode melhorar a adesão e a uniformidade dos filmes, levando a uma melhor resistência à corrosão. A passivação química com ácido cítrico pode melhorar a resistência à corrosão do substrato ao formar uma camada passiva protetora. No entanto, a rugosidade da superfície pode não ser tão baixa quanto a obtida com eletropolimento, o que pode influenciar a adesão do filme.

O polimento mecânico, embora crie uma superfície relativamente lisa, pode deixar micro arranhões e deformações residuais que podem atuar como sítios de nucleação para a corrosão. Isso resulta em uma resistência à corrosão ligeiramente menor e, portanto, um diâmetro de semicírculo menor. Além do mais, a presença da fase martensita indicada nos resultados de DRX, pode contribuir com a redução da resistência à corrosão dos filmes depositados.

A martensita possui menor resistência à corrosão em comparação com a austenita devido à sua estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado, que é menos compacta e mais suscetível a distorções em comparação com a estrutura CFC (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016) Essas distorções podem facilitar a formação de pontos de corrosão. Além do mais, a martensita tem menor capacidade de formar uma camada passiva protetora (óxido de cromo) em comparação com a austenita (GREQUI, 2014). Isso pode resultar em uma proteção superficial reduzida e maior susceptibilidade à corrosão. A menor capacidade de formar uma camada passiva de Cr_2O_3 sobre áreas de martensita pode reduzir a resistência global à corrosão do filme de cromo, como evidenciado por diâmetros de semicírculo menores nos gráficos de Nyquist.

Os diagramas de Nyquist para as amostras de Mo com e sem a camada antirreflexiva, podem ser observados na Figura 60.

Figura 60. Diagrama de Nyquist para os filmes de Mo com e sem a camada de SiO₂.



A Figura 60 demonstra que os diagramas das amostras E21, Q2 e M6 apresentam diâmetros maiores do que os das demais amostras. Essas amostras correspondem a filmes de Mo com uma camada de SiO₂, o que indica a eficiência dessa camada em aumentar a resistência à corrosão das superfícies seletivas. Além disso, uma comparação entre os diagramas das Figuras 59 e 60 mostra que, de modo geral, as superfícies seletivas à base de Mo têm menor resistência à dissolução em ambientes corrosivos. Entretanto, a adição de SiO₂ melhora consideravelmente a resistência à corrosão dos filmes de Mo, oferecendo uma proteção adicional significativa.

Em relação aos tratamentos superficiais aplicados nos substratos, nota-se nos filmes de molibdênio sem sílica (indicados pelo triângulo no gráfico), um maior diâmetro de semicírculo de Nyquist para a amostra eletropolida E18. O menor diâmetro é observado para a amostra M26 que foi polida mecanicamente. Como no caso do cromo, micro arranhões e deformações residuais provenientes do lixamento podem reduzir a resistência à corrosão. Além de que a martensita induzida por deformação durante esse processo, dificulta ainda mais a formação e a estabilidade da camada passivadora.

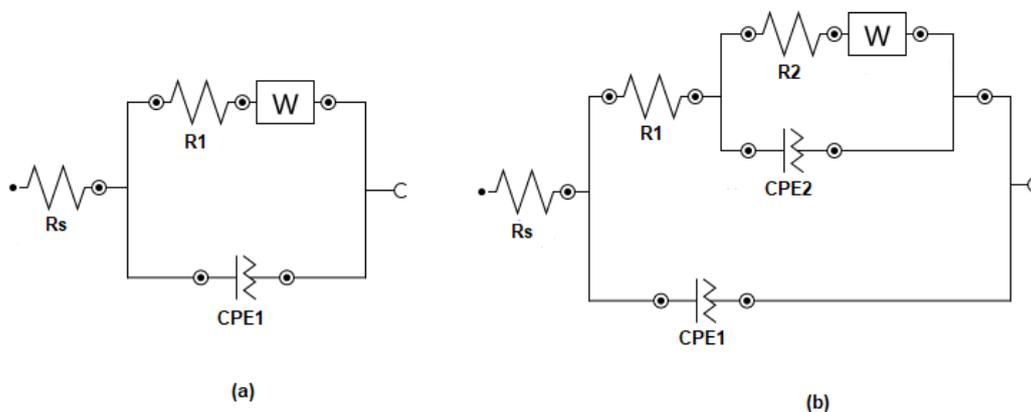
Nos filmes de molibdênio com sílica, é observado um maior diâmetro de semicírculo para a amostra Q2 passivada quimicamente. A passivação química por ácido cítrico também pode contribuir com a formação de uma camada de Cr₂O₃ que, combinada com a sílica, proporciona a maior resistência à corrosão. O eletropolimento também melhora a deposição da sílica, mas a camada passiva formada pela passivação química

pode ser mais eficaz no caso do molibdênio, resultando em um diâmetro de semicírculo maior. Esses resultados corroboram com os observados no difratograma de raio X na Figura 58, onde foi identificada uma fase cristalina de Cr_2O_3 nessa configuração de superfície seletiva.

De maneira geral, amostras com Mo apresentaram resistência à corrosão inferior as amostras com cromo. Todavia, a passivação química combinada com sílica parece oferecer a melhor proteção para o molibdênio, conforme foi observado na Figura 60. A menor passividade da martensita pode influenciar negativamente a formação do óxido de molibdênio, que já é menos protetivo do que Cr_2O_3 , o que justifica a maior susceptibilidade à corrosão para as amostras polidas mecanicamente.

A partir da simulação do circuito equivalente foi possível obter uma estimativa da resistência à polarização das superfícies seletivas produzidas. Os circuitos equivalentes que melhor se ajustaram aos diagramas de Nyquist apresentados são ilustrados na Figura 61.

Figura 61. Circuitos equivalentes para as superfícies seletivas (a) com camada simples e, (b) com bicamada.



Os circuitos foram simulados a partir do diagrama de Nyquist utilizando o software NOVA 2.0, considerando a resistência da solução (R_s) e as contribuições de resistência dos filmes. O parâmetro W está relacionado ao elemento de Warburg, que pode indicar a formação de óxidos ou difusão de espécies eletroquimicamente ativas na resposta do sistema. Esse comportamento é visualmente identificado na Figura 60, onde uma linha com inclinação de aproximadamente 45° , indica que a impedância aumenta com a diminuição da frequência devido ao controle difusivo.

O parâmetro Cpe (Elemento de Potencial Constante) é um componente frequentemente utilizado para modelar a resposta eletroquímica dos sistemas que apresentam comportamentos de capacitância não ideal. Em circuitos elétricos, a

capacitância ideal é representada por um capacitor; no entanto, em sistemas eletroquímicos, a resposta capacitiva pode ser dispersa devido à rugosidade da amostra ou à não-homogeneidade dos materiais e filmes depositados. Assim, o C_{pe} foi incorporado nos circuitos equivalentes para ajustar os dados da espectroscopia de impedância eletroquímica, proporcionando uma descrição mais precisa de sistemas reais que se afastam do comportamento ideal.

A resistência da solução (R_s) estimada a partir dos circuitos equivalentes foi de $30 \Omega \cdot cm^2$. A resistência à polarização (R_p) é determinada a partir das somas das resistências consideradas no circuito. Os valores obtidos para as amostras analisadas são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Resistência a corrosão das superfícies seletivas solares.

Amostra	Tratamento superficial	Filme	$R_p (\Omega \cdot cm^2)$
E7	Eletropolimento	Cr	$1,17 \times 10^6$
E24		Cr/SiO ₂	$2,49 \times 10^6$
E18		Mo	78015
E21		Mo/SiO ₂	$3,76 \times 10^5$
M8		Polimento mecânico	Cr
M14	Cr/SiO ₂		$1,84 \times 10^6$
M26	Mo		40881
M6	Mo/SiO ₂		$1,18 \times 10^5$
Q12	Passivação química		Cr
Q9		Cr/SiO ₂	$3,52 \times 10^6$
Q10		Mo	48406
Q2		Mo/SiO ₂	$5,89 \times 10^5$

A partir da Tabela 14 é possível concluir que os filmes finos utilizados como revestimentos seletivos também contribuíram para a resistência à corrosão das placas absorvedoras. As configurações de filme à base de Mo mostraram-se mais suscetíveis a corrosão do que os filmes a base de Cr. O Cr tem maior estabilidade eletroquímica em uma ampla gama de potenciais, o que contribui para sua maior resistência à polarização e, conseqüentemente, maior resistência à corrosão. O Mo, por outro lado, pode ter uma reatividade maior dependendo do meio eletroquímico, o que justifica a menor resistência

conseguida. A camada de SiO_2 age como uma barreira física, protegendo o filme metálico (Mo ou Cr) subjacente contra ataques de espécies corrosivas, como íons presentes na solução eletrolítica. Além disso, SiO_2 é quimicamente estável em uma ampla gama de ambientes, resistindo à oxidação, dissolução e degradação. Isso preserva a integridade da superfície e melhora a durabilidade do material, aumentando a resistência à polarização.

CAPÍTULO V

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A predição teórica de revestimentos absorvedores seletivos é apresentada como uma ferramenta poderosa para projetar superfícies solares seletivas, possibilitando conhecer seu comportamento óptico e seletividade espectral antes de qualquer equipamento ser colocado em operação.

Entre os modelos matemáticos discutidos, o desenvolvido por Macleod (2010) mostrou-se o mais eficiente, apresentando a menor margem de erro em comparação com os espectros obtidos experimentalmente. A equação deste modelo é válida tanto para um filme fino depositado em um substrato metálico quanto para deposição em multicamadas. Para que o equacionamento funcione, é necessário um banco de dados com um espectro de reflectância para o material do filme e do substrato. A simulação deve ser realizada de modo a abranger as mesmas condições experimentais possíveis e, para isso, algumas variáveis, como o tratamento superficial dos substratos, precisam ser consideradas. Os parâmetros ópticos dos materiais envolvidos também precisam ser conhecidos, e o modelo sugerido nesta pesquisa mostrou ser suficiente para alinhar o comportamento óptico obtido com o realmente observado.

A espessura dos filmes depositados desempenha um papel crucial na eficiência das superfícies seletivas solares. A simulação teórica das espessuras dos revestimentos foi fundamental para alcançar superfícies com maior seletividade em comparação às que serviram como base de dados, otimizando assim a eficiência da placa absorvedora. Essa relação entre espessura e eficiência é evidente nos resultados discutidos, onde a combinação adequada das camadas depositadas resultou em uma maior resistência à corrosão e em melhores propriedades ópticas, evidenciando a importância de uma deposição precisa e controlada.

Com base na modelagem matemática utilizada e na validação experimental necessária, superfícies solares seletivas de Mo (53 nm) depositadas em substrato de aço inoxidável AISI 304 foram produzidas com alta seletividade (10,35), com absorção de 96,28% e emissividade de 9,30%. Também foi constatado que a presença de uma segunda camada depositada de SiO₂ aumentou a seletividade espectral da superfície solar seletiva para 13,95, com absorção de 98,00% e emissividade de 7,02%.

Utilizando a modelagem matemática e a validação experimental necessária, superfícies solares seletivas de Cr (67 nm) também foram produzidas em substrato de aço

inoxidável AISI 304, alcançando um fator de seletividade de 6,22, uma absorptividade de 97,02% e uma emissividade de 15,60%. Além disso, a inclusão de uma segunda camada de SiO₂ aumentou a seletividade espectral da superfície solar para 20,50, com uma absorptividade de 97,07% e uma emissividade de 4,74%.

As amostras produzidas apresentaram baixo desvio padrão em relação à absorptividade, indicando a alta capacidade de reprodutibilidade da técnica de deposição por *sputtering*. A espectroscopia na região UV/Vis/NIR indicou um aumento na absorção dos filmes com a deposição da camada dielétrica (SiO₂), independentemente do tratamento utilizado no substrato. Da mesma forma, a espectroscopia na região do MIR indicou a diminuição da emissividade da superfície seletiva com sílica.

A seletividade das amostras é influenciada pelos tratamentos superficiais dos substratos de aço. O eletropolimento resultou em valores médios de absorptividade mais altos do que os tratamentos de polimento mecânico e passivação química em todas as configurações de filme, além de um comportamento mais estável ao longo do espectro de absorção analisado. A maior absorptividade média foi alcançada para o filme de Mo/SiO₂ (98,01%) depositado no substrato eletropolido.

O polimento mecânico resultou em valores médios de emissividade mais baixos quando comparado aos tratamentos de eletropolimento e passivação química em todas as configurações de filme. A menor emissividade média alcançada foi para o filme de Cr/SiO₂ (2,98%) depositado no substrato polido mecanicamente. Essa configuração de filme também atingiu a maior seletividade espectral, com um fator de seletividade de 32,52, sendo considerada adequada para aplicações que requerem superfícies seletivas solares.

As análises de DRX identificaram nas amostras com substrato polido mecanicamente fases cristalinas de martensita indicando transformação da austenita induzida por deformação. A martensita tem uma estrutura cristalina distinta (tetragonal ou ortorrômbica) em comparação à austenita (cúbica de face centrada). Essa estrutura altera a maneira como a radiação interage com a superfície do material, resultando em uma menor capacidade de absorver e reemitir radiação infravermelha, o que reduz a emissividade global da superfície.

A combinação do tratamento superficial, a deposição precisa das camadas de Cr e SiO₂, e a transformação de fases induzida pelo polimento mecânico, resulta em uma superfície altamente reflexiva e, portanto, com baixa emissividade. Essa característica é

desejável em aplicações de superfícies seletivas para energia solar fototérmica, onde a alta refletividade no infravermelho contribui para a eficiência térmica do sistema.

A passivação química não aumentou significativamente a absorção da radiação incidente na região visível do espectro. No entanto, a espectroscopia na região do MIR indicou uma redução na emissividade para as superfícies tratadas com ácido cítrico, sugerindo a presença de uma camada de passivação de Cr_2O_3 . A interação entre essas camadas cria um efeito de interferência construtiva em certos comprimentos de onda da radiação, aumentando a reflectância e, conseqüentemente, reduzindo a emissividade.

As análises de corrosão mostraram uma maior eficiência da superfície seletiva de Cr/SiO_2 em substrato eletropolido. O eletropolimento proporcionou os melhores resultados de resistência à corrosão devido à sua capacidade de criar uma superfície lisa e homogênea, eliminando pontos de concentração de tensão e facilitando a formação de camadas passivas e filmes uniformes. A excelente resistência à corrosão, observada a partir do diâmetro de semicírculo apresentado no gráfico de Nyquist, é conseguida devido à combinação da camada passiva de Cr_2O_3 e sua alta resistência à transferência de carga, com a barreira física adicional de SiO_2 .

As amostras com polimento mecânico apresentaram diâmetro de semicírculo inferiores às eletropolidas e passivadas quimicamente. Esse comportamento pode ser atribuído tanto a presença de martensita nessas amostras, quanto a micro arranhões e deformações residuais provenientes do lixamento. A estrutura tetragonal de corpo centrado da martensita é menos compacta e mais suscetível a distorções, o que pode facilitar a formação de pontos de corrosão. As amostras passivadas quimicamente também apresentaram resultados promissores em relação a resistência à corrosão, sendo mais eficazes nas amostras de Mo/SiO_2 , onde a presença da camada passivadora de Cr_2O_3 proveniente desse tratamento, combinada com a sílica, garantiu melhor resistência a corrosão para essas superfícies.

Os tratamentos superficiais obtiveram impacto significativo nos resultados de resistência à corrosão dos filmes depositados. O eletropolimento proporcionou os melhores resultados, seguido por passivação química e polimento mecânico. O filme de cromo com SiO_2 depositado em um substrato eletropolido é a configuração que oferece a maior resistência à corrosão, conforme indicado por maiores diâmetros de semicírculo nos gráficos de Nyquist, e pela Tabela 14. De maneira geral, filmes de molibdênio têm resistência à corrosão, e a adição de sílica melhora essa resistência, mas não tanto quanto no caso do cromo. A adição da camada de SiO_2 pôde melhorar a resistência à corrosão de

ambas as configurações de filmes, mas os filmes de cromo ainda tendem a ter um desempenho superior devido à formação de uma camada passiva de óxido mais eficaz.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, M. M. *et al.* Structural and optical characterization of Cr₂O₃ nanostructures: Evaluation of its dielectric properties. **Aip Advances**, v. 4, n. 2, p. 027121, 2014.

ABELÈS, F. Optical Properties of Thin Absorbing Films. **Journal of the Optical Society of America**, v. 47, n. 6, p. 473-482, 1957.

ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; MCKENZIE, J. K. GLIDLE, A. Electropolishing of stainless steels in a choline chloride based ionic liquid: an electrochemical study with surface characterisation using SEM and atomic force microscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 36, p. 4214-4221, 2006.

ABNT NBR 15239: **Tratamento de superfícies de aço com ferramentas manuais e mecânicas**. Rio de Janeiro, 2005.

AKBARZADEH, S., SANTOS, L. S., VITRY, V., PAINT, Y., OLIVIER, M. G.. Improvement of the corrosion performance of AA2024 alloy by a duplex PEO/clay modified sol-gel nanocomposite coating. **Surface and Coatings Technology**, 434, 128168, 2022.

ALEXEEVA, O. K.; FATEEV, V. N. Application of the magnetron sputtering for. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 3373-3386, 2016.

ALMEIDA, A. F. **O estudo da eletrodeposição de ligas de Ni-Mo utilizando Gluconato de Sódio como complexante**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2019.

ALMONTASSER, A. *et al.* **Synthesis, Characterization and antibacterial activity of Magnesium Oxide (MgO) nanoparticles**. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2019. p. 012051, 2019.

ANTUNES, R. A. **Caracterização do Comportamento Frente à Corrosão de um Aço Inoxidável Austenítico para Aplicações Biomédicas Com Revestimento PVD de TiN, TiCN e DLC**. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.

ARAÚJO, D. S. *et al.* Avaliação gap óptico do TiO₂ obtido pelo método Pechini: influência da variação das fases anatásiorutilo. Revista **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 23, n. 1, 2018.

ARAUJO, T. L.; COUTO, A. A. Estudo do aço inoxidável aplicado como implante ortopédico. **Revista Mackenzie** (on-line), 2004.

ASTM. A 967-05: **Standard Spec for Chemical Passivation Treatment for Stainless Steel Parts**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017.

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

ATKINSON, C. *et al.* Coatings for concentrating solar systems: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier., Vol. 45, p. 113-122, 2015.

BAUER, O.; VOGEL, O. **An Introduction of Metallic Corrosion**. London: Edward Arnold Publishers Ltd., 1963.

BAUMEISTER, P. Design of Multilayer Filters by Successive Approximations. **Journal of the Optical Society of America**, v. 48, n. 12, p. 955-958, 1958.

BENRAMDANE, N. *et al.* A chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO. **Materials Chemistry and Physics**, v. 48, n. 2, p. 119-123, 1997.

BERGMAN, T. L. *et al.* **Fundamentos de Transferência de Calor e Massa**. 7ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

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

BRAGA, P. F. A. **Caracterização e beneficiamento da molibdenita da região de Campo Formoso – BA**. Tese. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

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

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

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

CHIANG, Donyau; CHIU, Po-Kai; HSIEH, Yu-Chen; HSIAO, Wen-Tse; TSENG, Shih-Feng. Determination of the Refractive Index of Molybdenum Using a Spectrophotometric Method. **Sensors and Materials**, v. 31, n. 11, p. 3517–3526, 2019.

CHILTON, J. P. **Principles of Metallic Corrosion**. London: The Royal Institute of Chemistry, 1961.

DIAMANTINO, T. C. *et al.* **Accelerated aging tests for solar absorber coatings**. EuroSun 2018: 12th International Conference on Solar Energy for Buildings and Industry. Anais. Rapperswil, Switzerland, 2018.

DUFFIE, J. A.; BECKMAN, W. A. **Solar Engineering of Thermal Processes**. 3th Edition. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

EPE, 2024. Brazilian Energy Balance 2024, Final Report. **Empresa de Pesquisa Energética EPE**, Rio de Janeiro, 2024. Disponível em: <epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-479/topico-528/BEN2024_sp.pdf>. Acesso em: 12/07/2024.

ESCOBEDO-MORALES, A. *et al.* Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy. **Heliyon**, v. 5, n. 4, p. e01505, 2019.

FERENHOF, H. A.; FERNANDES, R. F. **Passos para construção da revisão sistemática e bibliometria**. Versão 03.06. Instituto de Gestão do Conhecimento e Inovação (IGC), 2014.

FERNANDES, J. A. **Sensibilização de nanotubos de TiO₂ com CdSe pela técnica de RF magnetron sputtering para aplicação em células fotoeletroquímicas**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

FILATOVA, E. O.; KONASHUK, A. S. Interpretation of the changing the band gap of Al₂O₃ depending on its crystalline form: connection with different local symmetries. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 35, p. 20755-20761, 2015.

FOX, M. **Optical Properties of Solids**. 2th Edition. Oxford University Press, New York, 2010.

GARCIA, J. C. *et al.* Structural, electronic, and optical properties of ZrO₂ from ab initio calculations. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 10, p. 104103, 2006.

GAYDOS, S. P. **Passivation of aerospace stainless steel parts with citric acid solutions**. St Louis, Missouri, USA: The Boeing Company, 2003.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio Janeiro: LTC, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

GOMES, C. A. S. **Estudo Comparativo de Superfícies Seletivas para Coletores Solares**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2001.

GOMES, C. A. S.; SILVA, M. E. V. ; SCHWARZER, K. J.. **Comparative Study of Selective Surfaces for Solar Collectors**. In: ENCIT, 2002, CAXAMBU. ENCIT - CD ROM e livro de ABSTRACTS, 2002. v. 1. p. 1-7, 2002.

GONÇALVES, R. P. N. *et al.* 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.

GONÇALVES, R. P. N. **Avaliação dos efeitos do envelhecimento em superfícies seletivas solares de CrxOy obtidas a partir de processo de eletrodeposição**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2020.

GONÇALVES, K. S. **Efeito do envelhecimento acelerado nas propriedades ópticas, morfológicas e microestruturais de superfícies absorvedoras multicamadas a base de cromo e sílica**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2021.

GONZALEZ-RODRIGUEZ, J. G. *et al.* Use of a palm oil-based imidazoline as corrosion inhibitor for Copper in 3.5% NaCl solution. **International Journal of Electrochemical Science**. 2016; 11(10):8132-8144.

GREQUI, F. T. **Análise de falha em rolete recravador sujeito a solicitações simultâneas de corrosão e desgaste**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2014.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; KRANE, K. S. **Física**. Volume 4. 5ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

HART, J. N. *et al.* Band gap modification of ZnO and ZnS through solid solution formation for applications in photocatalysis. **Energy Procedia**, v. 60, p. 32-36, 2014.

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

HEDAYATI, A. *et al.* The effect of cold rolling regime on microstructure and mechanical properties of AISI 304L stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, 2010.

HOWELL, J. R.; MENGÜÇ, M. P.; SIEGEL, R. **Thermal radiation heat transfer**. 6th Edition. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, 2016. ISBN: 978-1-4987-5774-4.

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

ISO. **EN 12975: Thermal solar systems and components - Solar collector materials - Part 3-1: Qualification of solar absorber surface durability**. [s.l: s.n.].

ISO. **ISO 25178-2:2012 Geometrical product specifications (GPS) — Surface texture: Areal — Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters**. Genebra, Suíça: [s.n.].

ISO. **ISO 22975-3:2014 Solar Energy – Collector Components and Materials – Part 3: Absorber Surface Durability**. Genebra, Suíça: [s.n.].

ISRABEL, R. S.; SARAVANAN, S.; VIJAYAN, V. A review of material and coatings in solar collectors. **Materials Today: Proceedings**, v. 21, p. 497-499, 2019.

JAFARI, S.; ROZATI, S. M. **Characterization of Black Chrome Films Prepared by Electroplating Technique**. Proceedings of the World Renewable Energy Congress – Sweden, 8–13 May, 2011, Linköping, Sweden, v. 57, p. 3999-4005, 2011.

JEEVA, P.; NARAYANAN, S.; KARTHIKEYAN, S. A review on black coatings for solar energy storing systems. **International Journal of ChemTech Research**, v. 9, n. 3, p. 589-596, 2016.

JENA, S. *et al.* PRISA: a simple software for determining refractive index, extinction co-efficient, dispersion energy, band gap, and thickness of semiconductor and dielectric thin films. **Nano Express**, v. 2, n. 1, 2020.

JOLY, M. *et al.* Novel Black selective coating for tubular solar absorbers based on a sol-gel method. **Solar Energy**, v. 94, p. 233–239, 2013.

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. 2. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1996.

JUBU, P. R. *et al.* Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV–vis–NIR data—a case study of β -Ga₂O₃. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 290, p. 121576, 2020.

KARLSSON, B. *et al.* Optical Properties of Some Metal Oxides in Solar Absorbers. **Physica Scripta**, v. 25, p. 826-831, 1982.

KASAEIAN, A. *et al.* Performance evaluation and nanofluid using capability study of a solar parabolic trough collector. **Energy Conversion and Management**, v. 89, p. 368–375, jan. 2015.

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

LAMPERT, C. M. Metallurgical analysis and high temperature degradation of the black chrome solar selective absorber. **Thin Solid Films**, v. 72, n. 1, p. 73-82, 1980. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(80\)90560-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(80)90560-X)>. DOI: 10.1016/0040-6090(80)90560-X.

LEBEDEV, A. A. and KOSARCHUK, V. V. Influence of phase transformations on the mechanical properties of austenitic stainless steels. **International Journal of Plasticity**. Vol. 16, 2016.

LEE, K. D. *et al.* Thermal degradation of black chrome coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 63, n. 2, p. 125-137, 2000.

LEE, H. C. *et al.* The growth of indium-tin-oxide thin films on glass substrates using DC reactive magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 72, n. 3, p. 269-276, 2004.

LI, J.; PEI, W.; ZHAO, M.; ZHAO, D.; SHI, X.. Study of Cold Rolling on the Transformation Mechanism Microstructure, and Properties of 304 Austenitic Stainless Steel. **Steel Research International**. Vol. 93, 2022.

LICHTENFELD, J. A., MATAYA, M.C., VA TYNE, C. J. Effect of strain on the stress-strain behavior of alloy 309 and 314L austenitic stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions**, v.37, 2006.

LIMA, S. H. O.; LEOCÁDIO, A. L. Mapeando a produção científica internacional sobre inovação aberta. **Rev. Bras. de Gestão e Inovação**, v. 5, n. 2, p. 181-208, 2017.

LIN, C. C.; HU, C. C. Electropolishing of 304 stainless steel: Surface roughness control using experimental design strategies and a summarized electropolishing model. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 8, p. 3356–3363, 2008.

LIU, C., SRINIVASAN, J., KELLY, R. G.. Electrolyte film thickness effects on the cathodic current availability in a galvanic couple. **Journal of The Electrochemical Society**, 164(13), C845, 2017.

MACHADO JUNIOR, C. As Leis da Bibliometria em Diferentes Bases de Dados Científicos. **Revista de Ciências da Administração**, v. 18, n. 44, p. 111–123, 2016.

MACLEOD, H. A. **Thin-film optical filters**. 4th Ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.

MAHLAMBI, M. M. *et al.* Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles - A Review. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.

MAKUŁA, P. *et al.* How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 9, p. 6814–6817, 2018.

MARTÍNEZ-TEJADA, L. M. *et al.* AISI 304 Austenitic stainless steels monoliths for catalytic applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 1, p. 191–200, 2009.

MARTINS, M. **Produção de Superfícies Seletivas por Magnetron Sputtering para Aplicação em Coletores Solares**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MAYERHÖFER, T; MUTSCHKE, H.; POPP, J. Employing Theories Far beyond Their Limits—The Case of the (Boguer-) Beer–Lambert Law. **ChemPhysChem**, v. 17, p. 1-9, 2016.

MAYERHÖFER, T.; POPP, J. The electric field standing wave effect in infrared transfection spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 17, p. 283-289, 2017.

MEDEIROS, I. D. M. **Superfícies seletivas a base de polímeros inorgânicos para coletores solares de média e alta temperatura**. Dissertação. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2016.

MEDEIROS, I. D. M. *et al.* Viability of Sugarcane Bagasse Ash as Precursor Material to Solar Absorbers Films. **Materials Science Forum**, v. 881, p. 427-432, 2017.

MEDEIROS, I. D. M. **Obtenção de superfície solar seletiva de cromo negro: influência dos processos e dos parâmetros de fabricação**. Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa, 2018.

MEDEIROS, I. D. M. **Obtenção de filmes absorvedores solares a base de cromo: caracterização óptica e morfológica**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa, 2019.

MEYEN, S. *et al.* **Parameters and method to evaluate the solar reflectance properties of reflector materials for concentrating solar power technology** – Official SolarPACES reflectance guideline version 2.5, 2013.

MODEST, Michael F. **Radiative Heat Transfer**. 3rd Edition. Academic Press, 2013.

MORAIS, V. L.. **Estudo comparativo da deformação a frio e da resistência à corrosão nos aços inoxidáveis austeníticos AISI 201 e AISI 304**. Dissertação. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MOTA, E. V.. **Análise quantitativa e refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld para mineirais presentes em solo argiloso e suas frações**. Dissertação. Curso de Pós-Graduação em Ciências Naturais, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, 2008.

MÜLLEROVÁ, J.; MUDROŇ, J. Determination of optical parameters and thickness of thin films deposited on absorbing substrates using their reflection spectra. **Acta Physica Slovaca**, v. 50, n. 4, p. 477-488, 2000.

NESIC, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review. **Corrosion Science**, v. 49, p. 4308-4338, 2007.

NOUROZI, B. *et al.* The electronic and optical properties of MgO mono-layer: Based on GGA-mBJ. **Results in Physics**, v. 12, p. 2038-2043, 2019.

O'LAOIRE, C. *et al.* Analysis of the acid passivation of stainless steel. **Analytical Letters**, v. 39, n. 11, p. 2255-2271, 2006.

OLIVEIRA, A. S. **Avaliação da influência de tratamentos superficiais na absorptância e morfologia de filmes absorvedores de Mo/SiO₂ obtidos via Sputtering**. Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis. Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2021.

OLIVEIRA, A. S., SOUSA, G. C. P., VALENÇA, A. K. A., SILVA NETO, J. F., GOMES, K. C. Effect of surface treatments on absorptance and morphology of molybdenum and silica absorbing thin films. **Solar Energy**, 254, 158-167, 2023.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. John Wiley & Sons, 2008.

OSSAI, C. I.; BOSWELL, B.; DAVIES, I. J. Pipeline failures in corrosive environments – A conceptual analysis of trends and effects. **Engineering Failure Analysis**, v. 53, p. 36-58, 2015.

PAULA, F. Deposição Eletroquímica. **C. Tecn. Mat**, v. 22, n. 3–4, p. 87–93, 2010.

PARK, J. O. *et al.* Crystallization of indium tin oxide thin films prepared by RF-magnetron sputtering without external heating. **Thin Solid Films**, v. 474, n. 1-2, p. 127-132, 2005.

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

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

PIMENTA, A. A. *et al.* A bibliometria nas pesquisas acadêmicas. **Scientia**, Ceará, v. 4, n. 7, 2017.

RAUT, H. K. *et al.* Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 10, p. 3779-3804, 2011.

REBOUTA, L. *et al.* Optical characterization of TiAlN/TiAlON/SiO₂ absorber for solar selective applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 211, p. 41-44, 2012.

RIBEIRO, M. A. J. **Aplicação da avaliação do ciclo de vida na busca de ecoeficiência na fabricação de Paes de forma**. Dissertação. Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, Rio de Janeiro, 2011.

ROZENFELD, I. L. **Atmospheric corrosion of metals**. Houston: NACE, 1972.

SADE, W. **Produção de Superfícies Seletivas de Ni/NiO para Aplicação em Coletores Solares**. Tese. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, UFOP - CETEC - UEMG, Belo Horizonte, 2011.

SANTANA, R. A. C. **Desenvolvimento de ligas especiais resistentes à corrosão para o revestimento de dutos, reservatórios e equipamentos ligados ao petróleo de derivados**. Dissertação. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2003.

SANTOS, E. S. **Estudo da resistência a corrosão do aço inoxidável AISI 304 laminado a frio em solução salina 3,5%**. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET, Belo Horizonte, 2022.

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

SEN, S. K. *et al.* Structural and optical properties of sol-gel synthesized h-MoO₃ nanorods treated by gamma radiation. **Nano Express**, v. 1, n. 2, p. 020026, 2020.

SENA, L. A. **Deposição por eletroforese de hidroxiapatita sobre chapas de titânio com diferentes acabamentos superficiais**. Tese. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.

SIEMIENIEC, R. *et al.* **A SiC Trench MOSFET concept offering improved channel mobility and high reliability**. In: 2017 19th European Conference on Power Electronics and Applications (EPE'17 ECCE Europe), IEEE, 2017.

SILVA, H.; TOSCANO, T. D.; GOMES, K. C.; SILVA NETO, J. F.; COSTA, F. A.; ALVES JÚNIOR, C. Obtaining an Optical Trap Type Surface by Plasma Electrolytic Oxidation. **Materials Research**. 20 (Suppl 2), p. 905-909, 2018.

SILVA NETO, J. F. **Desenvolvimento de Superfícies Seletivas para Coletores Solares com Deposição Multicamadas de Cr e SiO₂**. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa, 2017.

SOARES, André Lopes. **Avaliação da resistência à corrosão de filmes finos de ZrN e TiZrN depositados em aço inoxidável biomédico**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Paraíba, 2014.

SOUZA, A. C. **Produção de molibdênio metálico a partir da molibdenita de Carnaíba (Bahia)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

STRAPASSON, G., BADIN, P. C., SOARES, G. V., MACHADO, G., FIGUEROA, C. A., HUBLER, R., TENTARDINI, E. K. Structure, composition, and mechanical characterization of dc sputtered TiN-MoS₂ nanocomposite thin films. **Surface and Coatings Technology**, 205, 2011.

SWANEPOEL, R. Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 16, n. 12, p. 1214-1218, 1983.

TABASSUM, S.; DONG, L.; KUMAR, R. Determination of dynamic variations in the optical properties of graphene oxide in response to gas exposure based on thin-film interference. **Optics Express**, v. 26, n. 5, 2018.

TABOR, H. *et al.* **Further Studies on Selective Black Coatings**, UN Conf. New Sources of Energy, Rome, Italy. 1961.

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

TELLES, P.S., **Materiais Equipamentos de Processo**, 6 ed., Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2003.

VIEIRA, S. G. **Obtenção, Caracterização e Aplicação de uma nova Superfície Seletiva para Coletores Solares Térmicos**. 2011. Dissertação. Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

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

VITRY, V., DELAUNOIS, F., DUMORTIER, C. Mechanical properties and scratch test resistance of nickel–boron coated aluminium alloy after heat treatments. **Surface and Coatings Technology**, 202(14), 2008.

VOSVIEWER. VOSviewer Software, Version 1.6.17. Centre for Science and Technology Studies, Leiden University, The Netherlands, 2021. Disponível em <<https://www.vosviewer.com>>.

WANG, J. *et al.* Optical property and thermal stability of Mo/Mo–SiO₂/SiO₂ solar-selective coating prepared by magnetron sputtering. **Physica Status Solidi (a)**, v. 208, n. 3, p. 664-667, 2011.

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

WOLFRAM. Wolfram|Alpha LLC, 2017. Disponível em: <<https://www.wolframalpha.com>>.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em corrosão. EDUSP, 2003.

WOOD, R. J., HERD, S., THAKARE, M. R.. A critical review of the tribocorrosion of cemented and thermal sprayed tungsten carbide. **Tribology International**, 119, 491-509, 2018.

XIAO, X. *et al.* A facile process to prepare copper oxide thin films and solar selective absorbers. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 24, p. 10729-10736, 2011.

YASENSKY, D. *et al.* **Citric Acid Passivation of Stainless Steel**. 2011 Aircraft Airworthiness and Sustainment Conference. Anais. San Diego, CA, United States: NASA Kennedy Space Center, 2009.

ZACCARO, S. J. V.; OLIVEIRA, A. F.; RUBINGER, R. M.; SIQUEIRA, C. C.; COSTA JUNIOR, R. A. Determination of thickness and refractive index of SiO₂ thin films using the cross-entropy global optimization method. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 10, 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i10.19028.

ZAYED, Mohamed. Recent Advances in Solar Thermal Selective Coatings for Solar Power Applications: Technology Categorization, Preparation Methods, and Induced Aging Mechanisms. **Applied Sciences**, v. 24, n. 18, 8438, 2024. DOI:10.3390/app14188438.

ZILIO, S.C. Óptica moderna: Fundamentos e aplicações. E-book disponível em <http://www.fotonica.ifsc.usp.br/ebook/book1/Optica-Moderna.pdf>. Acesso em 22/11/2022.

ZHANG, Q. C.; YIN, Y.; MILLS, D. R. High efficiency MoAl₂O₃ cermet selective surfaces for high-temperature application. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 40, p. 43–53, 1996.

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

ZHANG, Y., HUANG, Z., DONG, C. L., SHI, J., CHENG, C., GUAN, X., GUO, L.. Synergistic effect of nitrogen vacancy on ultrathin graphitic carbon nitride porous nanosheets for highly efficient photocatalytic H₂ evolution. **Chemical Engineering Journal**, 431, 134101, 2022.