

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

GUSTAVO CÉSAR PAMPLONA DE SOUSA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA ILMENITA PARA PRODUÇÃO DE
SUPERFÍCIES SELETIVAS PARA COLETORES SOLARES TÉRMICOS.**

Campina Grande - PB

2019

GUSTAVO CÉSAR PAMPLONA DE SOUSA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA ILMENITA PARA PRODUÇÃO DE
SUPERFÍCIES SELETIVAS PARA COLETORES SOLARES TÉRMICOS.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro de Ciências e Tecnologia, para obtenção do título de Mestre.

Linha de pesquisa: Análise e Projeto de Sistemas Termomecânicos

Orientador: Prof. Dr. Wanderley Ferreira de Amorim Júnior

Co-orientador: Prof. Dr. Raimundo Nonato Calazans Duarte

Campina Grande, PB

2019

S725a Sousa, Gustavo César Pamplona de.
Avaliação do potencial da ilmenita para produção de superfícies seletivas para coletores solares térmicos / Gustavo César Pamplona de Sousa. – Campina Grande, 2019.
126 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
"Orientação: Prof. Dr. Wanderley Ferreira de Amorim Júnior".
Referências.

1. Energia Solar. 2. Coletor Solar – Superfície Seletiva. 3. Ilmenita - Superfície Seletiva – Coletor Solar. I. Amorim Júnior, Wanderley Ferreira de. II. Título.

CDU 621.472(043)

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA ILMENITA PARA PRÓDUÇÃO DE SUPERFÍCIES SELETIVAS
PARA COLETORES SOLARES TÉRMICOS.**

GUSTAVO CÉSAR PAMPLONA DE SOUSA

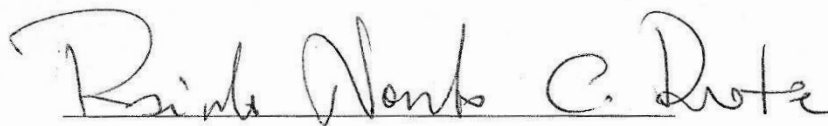
Dissertação Aprovada em 24/09/2019 pela Banca Examinadora constituída dos seguintes membros



Prof. Dr. WANDERLEY FERREIRA DE AMORIM JR.

CPF: 872.441.524-34

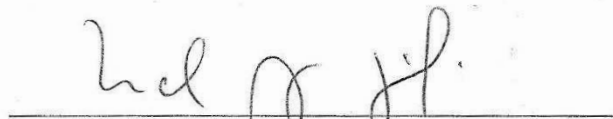
(ORIENTADOR)



Prof. Dr. RAIMUNDO NONATO CALAZANS DUARTE

CPF: 701.789.414-68

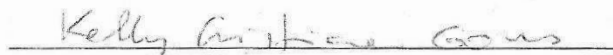
(CO-ORIENTADOR)



Prof. Dr. MARCELO BEZERRA GRILO

CPF: 112.085.114-91

(EXAMINADOR INTERNO)



Profª. Drª. KELLY CRISTIANE GOMES DA SILVA

CPF: 028.171.884-97

(EXAMINADORA EXTERNA)

In memoriam Sebastiana Martins Pamplona de Sousa.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por permitir e me incentivar a ser melhor todos os dias.

À CAPES e à Universidade Federal de Campina Grande, seu corpo docente, direção e administração, que oportunizaram a janela que hoje vislumbro um horizonte superior, eivado pela acendrada com fiança no mérito e ética aqui presente.

Ao Centro de Energias Alternativas Renováveis da UFPB, em especial a professora Kelly Cristiane Gomes da Silva pelo apoio, incentivo e ensinamentos.

Aos professores Wanderley Amorim e Raimundo Nonato, por todo suporte, correções e amizade construída em todos esses anos.

À todos os técnicos, professores e colaboradores dos laboratórios utilizados para concretização desta pesquisa, em especial ao professor Clodomiro Alves, pelos conhecimentos compartilhados.

À minha avó Sebastiana (*in memoriam*), que sempre me incentivou os estudos e depositou toda fé na concretização deste momento não só para mim, mas para todos os seus netos. Aos meus pais, tios, primos e irmãs, por todo amor, e apoio incondicional.

À todos os meus amigos que sempre foram verdadeiros e cuidadosos comigo e muito me ajudaram na minha formação pessoal, acadêmica e profissional. Agradecimento especial à minha namorada Elaine, pelo companheirismo e toda a ajuda. Á Dudu, André, Thiago, Alan, Samira, By Night, Felipe, Thales, Brenda, Jason, Roberto, Romero, Thamires, Kaline, Wesley, Camila, Stanley, Gabi, Selson, Worm, Rana, Caio e Lалу, e tantos outros que carrego sempre no meu coração e foram extremamente importantes nesta etapa da minha vida.

Aos meus queridos Filhos da Luz que me ensinam e me motivam a ser uma pessoa melhor todos os dias, em especial à painho Matias e mainha Adenize, por todo o carinho.

E à todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, meu muito obrigado.

SOUSA, Gustavo César Pamplona de; **AValiação DO POTENCIAL DA ILMENITA PARA PRODUÇÃO DE SUPERFÍCIES SELETIVAS PARA COLETORES SOLARES TÉRMICOS**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Estado da Paraíba, 2019.

RESUMO

O mundo caminha em ritmo acelerado no consumo de recursos naturais não renováveis ocasionando diversos problemas ecológicos. Neste contexto, fontes alternativas e renováveis de energia, como a energia solar, têm ganhado destaque, fortalecendo pesquisas envolvendo a utilização destas formas de energia a nível mundial. A conversão térmica solar é uma das formas mais simples de aproveitamento da energia do sol. Porém, existem limitações em sua aplicação, principalmente relacionadas a processos que exigem temperaturas mais elevadas. As superfícies seletivas são a alternativa mais recente e eficaz para melhoria do sistema termossolar. Diante desta realidade e visando o desenvolvimento regional, foi desenvolvida nesta pesquisa, uma superfície seletiva à base de ilmenita, minério de titânio abundante no estado da Paraíba. A matéria-prima foi inicialmente caracterizada por Difractometria de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier por Transmitância (FTIR) e Análises Térmicas (TGA, DTA e DSC) para avaliação do potencial da ilmenita como material precursor de superfícies seletivas solares. O minério de titânio foi peneirado e sinterizado na metodologia de pastilhas e depositado em substratos de aço inoxidável 304 e alumínio. Os revestimentos produzidos nesta pesquisa, foram preparados via deposição por cátodo oco e caracterizados opticamente nas faixas ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Foi realizada também a avaliação microestrutural dos revestimentos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e dados sobre os parâmetros de rugosidade dos filmes produzidos foram obtidos por Perfilometria Óptica. Assim, superfícies seletivas com alta absorbância solar, 86%, e baixa emitância térmica, 14%, foram obtidas validando o potencial da ilmenita para produção de superfícies seletivas para coletores solares térmicos.

Palavras-chaves: Energia Solar; Coletor Solar; Superfície Seletiva; Ilmenita.

SOUSA, Gustavo César Pamplona de; **EVALUATION OF ILMENITE POTENTIAL FOR PRODUCTION OF SELECTIVE SURFACES FOR THERMAL SOLAR COLLECTORS.** Dissertation. (Graduate Program in Mechanical Engineering). Federal University of Campina Grande, Campina Grande, State of Paraíba, 2019.

ABSTRACT

The world is moving at a fast pace in the consumption of non-renewable natural resources, causing several ecological problems. In this context, alternative and renewable sources of energy, such as solar energy, have gained prominence, strengthening research involving the use of these forms of energy worldwide. Solar thermal conversion is one of the simplest ways to harness the sun's energy. However, there are limitations in its application, mainly related to processes that require higher temperatures. Selective surfaces are the latest and most effective alternative for thermosolar system improvement. Given this reality and aiming at regional development, a selective surface was developed in this research, based on ilmenite, abundant titanium ore in the state of Paraíba. The raw material was initially characterized by X-ray Diffractometry (XRD), X-ray Fluorescence (FRX), Transmittance Fourier Transform Medium Infrared Spectroscopy (FTIR) and Thermal Analysis (TGA, DTA and DSC) for evaluation of the potential of ilmenite as precursor material of selective solar surfaces. Titanium ore was sieved and sintered in the pellet methodology and deposited on 304 stainless steel and aluminum substrates. The coatings produced in this research were prepared via hollow cathode deposition and optically characterized in the ultraviolet, visible and infrared bands of the electromagnetic spectrum. Microstructural evaluation of coatings by Scanning Electron Microscopy (SEM) was also performed and data on the roughness parameters of the films produced were obtained by Optical Profilometry. Thus, selective surfaces with high solar absorbance, 86%, and low thermal emission, 14%, were obtained by validating the potential of ilmenite to produce selective surfaces for thermal solar collectors.

Keywords: Solar Energy; Solar Collector; Selective Surface; Ilmenite.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Esquema de operação de um sistema de aquecimento de água para uso doméstico.... | 18 |
| Figura 2. Curva de aprendizagem da tecnologia termossolar em função do Desenvolvimento do Mercado..... | 19 |
| Figura 3. Evolução da demanda energética e do crescimento populacional no século XX. | 21 |
| Figura 4. Oferta Interna de Energia Elétrica por Fonte..... | 23 |
| Figura 5. Índice de Irradiação Global..... | 24 |
| Figura 6. Coletor solar térmico de placa plana..... | 26 |
| Figura 7. Modos de Transferência de Calor: Condução, Convecção e Radiação. | 29 |
| Figura 8. Radiação emitida por uma superfície. a) Distribuição espectral. b) Distribuição direcional..... | 30 |
| Figura 9. Espectro Eletromagnético. | 31 |
| Figura 10. (a) Estrutura de banda eletrônica encontrada em um material condutor. (b) Estrutura de banda eletrônica de um material não condutor. (c) Estrutura de banda eletrônica característica dos materiais isolantes. (d) Estrutura de banda eletrônica encontrada nos semicondutores. | 35 |
| Figura 11. Absortividade, refletividade e transmissividade da radiação..... | 36 |
| Figura 12. Formas de reflexão de uma superfície. | 38 |
| Figura 13. Emitância hemisférica do corpo negro em diferentes temperaturas. | 39 |
| Figura 14. Variação direcional de emissões de superfície (a) para alguns não-metais e (b) para alguns metais..... | 41 |
| Figura 15. Esquema da radiação incidente em uma superfície seletiva. | 43 |
| Figura 16. Função degrau representativa de uma superfície seletiva ideal. | 43 |
| Figura 17. Espectro da radiação incidente em intervalos de alta absorbância e alta reflectância. | 47 |
| Figura 18. Absorção da radiação solar devido à sucessivas reflexões em superfícies corrugadas – V..... | 48 |
| Figura 19. Arranjo de uma superfície seletiva do tipo absorvedor-refletor acoplados..... | 49 |
| Figura 20. Multicamadas interferentes em série. | 50 |
| Figura 21. Filme em multicamadas alternadas de ZnS e MgF ₂ | 50 |
| Figura 22. Revestimentos de Materiais Compósitos. | 51 |
| Figura 23. Modelo sistemático do aparato experimental utilizada no PEO. | 53 |
| Figura 24. Distribuição percentual acumulada por tamanho de poro para uma área de 2500 μm ² | 54 |
| Figura 25. Esquema de instalação para aplicação das tintas com spray..... | 55 |
| Figura 26. Processo de cobertura seletiva por sputtering. | 56 |
| Figura 27. Princípio da Eletrodeposição. | 59 |
| Figura 28. Esquema do Spray Pirólise. | 60 |
| Figura 29. Efeito de cátodo oco. | 62 |
| Figura 30. Reflectância espectral de filmes com composição gradual e homogênea de Ni e Ti em matriz de SiO ₂ sobre substratos de vidro recobertos com Ti, Ni e Al. | 65 |
| Figura 31. Espectro de absorbância solar das amostras de Sade (2011). | 66 |
| Figura 32. Dados coletados pelo aparato experimental de Rodrigues (2014). | 68 |

| | |
|--|-----|
| Figura 33. Espectroscopia de absorvância na faixa UV-Vis e infravermelho próximo do filme CBC.5.250 depositada em substrato de vidro. | 69 |
| Figura 34. Amostras de ilmenita. | 72 |
| Figura 35. Mapa de localização da Mina de Guaju. | 73 |
| Figura 36. Lavra da Mina de Guaju. | 74 |
| Figura 37. Estrutura cristalina da ilmenita. | 75 |
| Figura 38. Análise espectral da ilmenita na região visível. | 76 |
| Figura 39. a) Difratoograma de DRX na amostra de ilmenita; b) Quantificação de cada composto na amostra pelo refinamento Rietveld. | 77 |
| Figura 40. Comparação entre o percentual de refletividade da tinta preta, do alanod e do anatásio. | 80 |
| Figura 41. Peneira empregada e tamanho do grão em função da peneira utilizada. | 84 |
| Figura 42. Forno Mufla FDG 3P-S. | 84 |
| Figura 43. Sequential X-ray Fluorescence Spectrometer, Modelo XRF- 1800 da Shimadzu. | 87 |
| Figura 44. Difratoômetro D2 Phaser Bruker. | 88 |
| Figura 45. Espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21. | 89 |
| Figura 46. Equipamento SDT 650 da TA Instruments. | 90 |
| Figura 47. Fotografia do equipamento de nitreção por plasma do LabPlasma. | 91 |
| Figura 48. Mesa perfurada sobre porta-amostras. | 92 |
| Figura 49. Descarga por cátodo oco. | 92 |
| Figura 50. Espectrofotômetro de UV/Visível da Shimadzu, modelo UV 2600. | 93 |
| Figura 51. Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo Quanta 450 da FEI. | 94 |
| Figura 52. Aparelho de Perfilometria Óptica sem contato CCI MP. | 95 |
| Figura 53. Difratoograma da ilmenita. | 97 |
| Figura 54. Espectro de Difractometria de raios-x refinado pelo método Rietveld. | 98 |
| Figura 55. Quantificação de cada fase da amostra pelo refinamento Rietveld. | 99 |
| Figura 56. Espectro de Infravermelho da ilmenita no modo Transmitância. | 100 |
| Figura 57. Comportamento térmico da ilmenita moída. | 101 |
| Figura 58. Comportamento térmico da ilmenita peneirada. | 102 |
| Figura 59. Espectroscopia de absorvância na faixa UV-Vis dos filmes de ilmenita depositados em substrato de alumínio. | 103 |
| Figura 60. Espectroscopia de absorvância na faixa UV-Vis dos filmes de ilmenita depositados em substrato de aço inoxidável 304. | 104 |
| Figura 61. Espectro de ATR em modo transmitância das amostras avaliadas. | 106 |
| Figura 62. Refletividade das amostras avaliadas. | 107 |
| Figura 63. Perfilometria do filme "Aço.P2". Vista em perspectiva (a) e vista superior (b). | 109 |
| Figura 64. Perfilometria do "Aço.M3". Vista em perspectiva (a) e vista superior (b). | 110 |
| Figura 65. Perfilometria do "Alumínio.P1". Vista em perspectiva (a) e vista superior (b). | 111 |
| Figura 66. Micrografias dos filmes de ilmenita peneirada que foram depositados em substrato de aço. | 112 |
| Figura 67. Micrografias dos filmes de ilmenita apenas moída que foram depositados em substrato de aço. | 113 |
| Figura 68. Micrografias dos filmes com maior e menor média de absorvância em substrato de alumínio. | 114 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1. Modelo de desempenho de coletores solares comerciais para aquecimento de água.. | 44 |
| Tabela 2. Materiais comumente utilizados como superfícies seletivas..... | 45 |
| Tabela 3. Valores da emissividade das superfícies seletivas produzidas por Gomes (2001). | 63 |
| Tabela 4. Valores médios de absorvidade do CRFO e do FCTO. | 66 |
| Tabela 5. Resultados teóricos e experimentais obtidos por Silva Neto (2017). | 70 |
| Tabela 6. Principais propriedades físicas da ilmenita. | 72 |
| Tabela 7. Laboratórios e equipamentos utilizados na pesquisa..... | 83 |
| Tabela 8. Organização dos parâmetros utilizados na sinterização das amostras..... | 85 |
| Tabela 9. Composição química da ilmenita. | 96 |
| Tabela 10. Óxidos mais estáveis encontrados na ilmenita. | 97 |
| Tabela 11. Absorbância média dos filmes depositados em substrato de alumínio..... | 104 |
| Tabela 12. Absorbância média dos filmes depositados em substrato de aço inoxidável 304. .. | 105 |
| Tabela 13. Absortividade e emissividade hemisférica total e fator de seletividade das superfícies seletivas avaliadas. | 107 |
| Tabela 14. Parâmetro Ra dos filmes absorvedores sobre substrato de aço e alumínio e as espessuras dos filmes. | 108 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------|---|
| PEO | Oxidação Eletrolítica por Plasma |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| QSE | Efeito de Tamanho Quântico |
| CSP | Coletor Solar Plano |
| PVD | Deposição Física de Vapor |
| ISO | <i>International Organization Standardization</i> |
| CBC | Cinza de Bagaço de Cana-de-açúcar |
| AFM | Microscopia de Força Atômica |
| UV | Região Ultravioleta |
| Vis | Região Visível |
| NIR | Região do Infravermelho Próximo |
| IR | Região Infravermelho |
| ATR | Reflectância Total Atenuada |
| DRX | Difratometria de Raios-X |
| FRX | Fluorescência de Raios-X |
| MET | Microscopia Eletrônica de Transmissão |
| TGA | Análise Termogravimétrica |
| DTA | Análise Térmica Diferencial |
| DSC | Calorímetro Diferencial de Varredura |
| EDS | Espectroscopia Dispersiva de Energia |
| ICSD | <i>The Icelandic Securities Depository</i> |

| | |
|-----------|---|
| EPE | Empresa de Pesquisa Energética |
| LABFILM | Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos |
| LACOM | Laboratório de Materiais e Combustíveis |
| TECNOMAT | Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais |
| LSR | Laboratório de Solidificação Rápida |
| LMC | Laboratório de Materiais Cerâmicos |
| LABPLASMA | Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma |
| LABIO | Laboratório Integrado de Biomateriais |
| LMCM | Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais |
| FTIR | Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier por Transmitância |
| COPPE | Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| c | Velocidade de propagação |
| c_0 | Velocidade da luz |
| ν | Frequência |
| λ | Comprimento de onda |
| α | Absortividade |
| ρ | Refletividade |
| ε | Emissividade |
| τ | Transmissividade |
| σ | Constante de Stefan-Boltzmann |
| n | Refração |
| T | Temperatura |
| P | Pressão |
| s | Seletividade |
| G | Radiação térmica incidente |
| T_{on} | Largura do pulso |
| T_{off} | Tempo de repetição do pulso |
| E_b | Potência emissiva de um corpo negro |
| $B(\lambda, T)$ | Radiação espectral do corpo negro |
| $\epsilon_\lambda(\lambda, T)$ | Emissão espectral hemisférica |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO I | 17 |
| 1. INTRODUÇÃO | 17 |
| 1.1. Objetivo Geral | 20 |
| 1.2. Objetivos Específicos | 20 |
| CAPÍTULO II | 21 |
| 2. CENÁRIO ENERGÉTICO ATUAL | 21 |
| 2.1. Energia solar | 23 |
| 2.2.1. Aproveitamento da energia solar..... | 25 |
| CAPÍTULO III | 28 |
| 3. TRANSFERÊNCIA DE CALOR E RADIAÇÃO SOLAR | 28 |
| 3.1. Radiação do corpo negro | 31 |
| 3.2. Propriedades radiativas de superfícies reais | 33 |
| 3.2.1. Absortividade, Refletividade e Transmissividade..... | 36 |
| 3.2.2. Emissividade..... | 39 |
| CAPÍTULO IV | 42 |
| 4. SUPERFÍCIES SELETIVAS | 42 |
| 4.1. Tipos de superfícies seletivas | 46 |
| 4.2. Fatores determinantes na absorbância solar | 51 |
| 4.3. Técnicas de deposição | 55 |
| 4.4. Materiais e métodos precursores dos filmes absorvedores | 62 |
| 5. ILMENITA | 72 |
| 5.1. Caracterização da ilmenita | 74 |
| 5.2. Aplicações | 78 |
| 6. MATERIAIS E MÉTODOS | 81 |
| 6.1. Preparação das amostras | 83 |
| 6.2. Escolha e Limpeza dos Substratos | 85 |
| 6.3. Técnicas utilizadas na caracterização da ilmenita | 86 |
| 6.3.1. Fluorescência de Raios-X – FRX..... | 86 |
| 6.3.2. Difração de Raios-X – DRX..... | 87 |
| 6.3.3. Espectroscopia em Infravermelho médio com Transformada de Fourier por Transmitância – FTIR..... | 88 |
| 6.3.4. Análises Térmicas..... | 90 |
| 6.4. Deposição em cátodo oco | 90 |

| | |
|--|------------|
| 6.5. Caracterização das superfícies seletivas..... | 93 |
| 6.5.1. Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)..... | 93 |
| 6.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV..... | 94 |
| 6.5.3. Perfilometria óptica..... | 94 |
| CAPÍTULO VII..... | 96 |
| 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 96 |
| 7.1. Caracterização da ilmenita..... | 96 |
| 7.1.1. Fluorescência de Raios-X – FRX..... | 96 |
| 7.1.2. Difração de Raios-X – DRX | 97 |
| 7.1.3. Espectroscopia em Infravermelho médio com Transformada de Fourier por Transmitância – FTIR | 99 |
| 7.1.4. Análises Térmicas | 101 |
| 7.2. Caracterização das superfícies seletivas..... | 103 |
| 7.2.1. Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)..... | 103 |
| 7.2.2. Análises por Espectroscopia no Infravermelho..... | 105 |
| 7.2.3. Perfilometria Óptica | 108 |
| 7.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV..... | 112 |
| CAPÍTULO VIII..... | 115 |
| 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS | 115 |
| 8.1. Conclusões..... | 115 |
| 8.2. Sugestões de trabalhos futuros..... | 116 |
| REFERÊNCIAS | 117 |

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A maior parte da energia utilizada pela humanidade decorre do petróleo, do carvão natural, de fonte nuclear e de hidroelétricas. O uso de tais energias, em larga escala, tem alterado consideravelmente o clima, a composição da atmosfera e o balanço térmico global do planeta provocando poluição, chuvas ácidas, aquecimento global e degelo nos polos.

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 apresentou variações ao longo dos anos, sendo reacendido na década de 1990 com a criação das normas ISO 14040 e as discussões ambientais ocorridas naquela época (RIBEIRO, 2011). Com isso, a necessidade de reduzir a dependência em relação aos combustíveis fósseis e contribuir para melhorar as condições ambientais do planeta fomentaram a busca por novas fontes de energia com um menor impacto ambiental, visando reduzir a poluição atmosférica e as alterações do balanço térmico do planeta.

As tecnologias de energias renováveis produzem energia comercial convertendo fenômenos naturais em formas úteis de energia. Neste contexto, as fontes renováveis de energia, tais como energia solar, eólica e da biomassa, têm ganhado destaque, inclusive com o crescimento e o fortalecimento de pesquisas envolvendo a utilização destas formas de energia a nível mundial (EDITORIAL, 2015).

Esses recursos têm um enorme potencial energético, no entanto, eles são geralmente difusos e não totalmente acessíveis, uma vez que a maioria deles são intermitentes e têm variabilidades regionais distintas. Essas características dão origem a desafios técnicos e econômicos difíceis, mas solucionáveis (TIAN; ZHAO, 2013).

Apesar dos níveis de irradiação solar no Brasil ao longo do ano estarem dentre os maiores do mundo (TIBA et al., 2000; PEREIRA et al., 2006), a matriz energética nacional possui uma parcela pequena de seu montante associada às modalidades

renováveis de geração de energia. Essa parcela é menor ainda se considerarmos somente a energia oriunda do aproveitamento da radiação solar. No presente, um progresso significativo é alcançado melhorando as eficiências de coleta e conversão, diminuindo os custos iniciais e de manutenção, e aumentando a confiabilidade e a aplicabilidade (EPE, 2018).

Atualmente, a energia solar tem sido utilizada em diversas aplicações, podendo ser destacado o aquecimento de água e a geração de vapor para utilização industrial. Para tanto, utilizam-se trocadores de calor especiais chamados de coletores solares para realizar o aquecimento do fluido pretendido. A Figura 1 ilustra o funcionamento de um sistema de aquecimento solar de água para uso doméstico. A água aquecida que sai do coletor segue para a parte superior de um reservatório térmico, que consiste em um cilindro comum dotado de uma camada de material isolante. O sistema é alimentado de água fria proveniente da caixa d'água comum, por uma entrada na parte inferior do reservatório.

Figura 1. Esquema de operação de um sistema de aquecimento de água para uso doméstico.

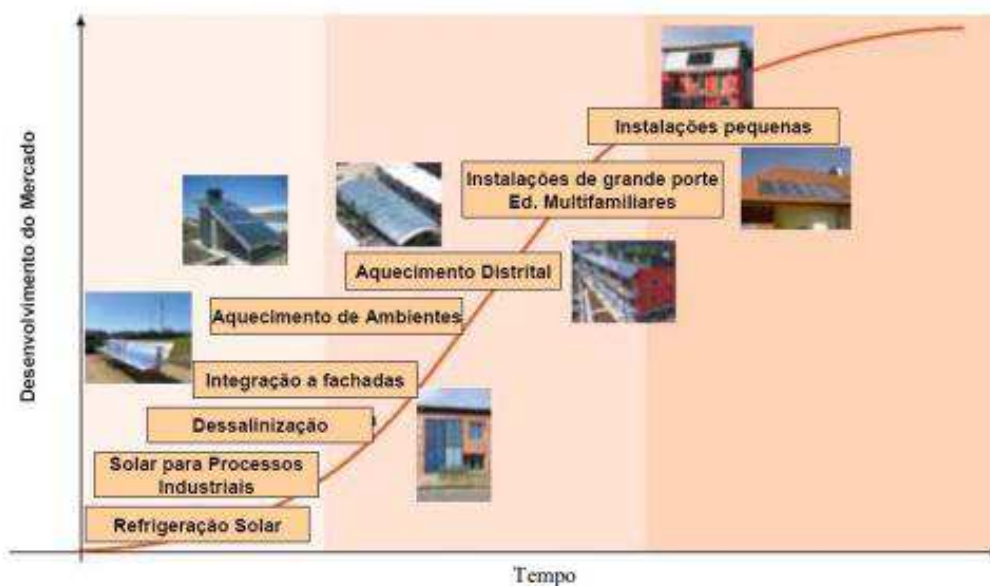


Fonte - Martins (2010).

Segundo dados destacados por Sade (2011), em Israel mais de 80% das residências possuem aquecedores solares enquanto nas habitações brasileiras apenas 1,2% utilizam aquecimento solar.

A tecnologia termossolar cresce de acordo com o desenvolvimento do mercado. A Figura 2 ilustra a curva de aprendizagem da tecnologia termossolar no mundo.

Figura 2. Curva de aprendizagem da tecnologia termossolar em função do Desenvolvimento do Mercado.



Fonte - Abrava (2011 apud SADE, 2011).

A eficiência desses coletores é comprometida devido a uma grande perda por emissão de radiação térmica, implicando em temperaturas de operação inferiores a 100°C e limitando sua aplicabilidade (KENNEDY, 2002). Neste sentido, a utilização de superfícies seletivas constitui uma das alternativas encontradas para elevar a absorção de radiação e, principalmente, reduzir as perdas por emissão térmica (MARTINS, 2010).

O revestimento superficial do material, ou seja, o tipo de superfície seletiva, que absorve a radiação solar influencia diretamente na relação custo-benefício do equipamento. 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 (GOMES, 2001).

Aumentando a gama de aplicações, a energia solar passa a atender com grande eficiência a indústria, como por exemplo no aquecimento de água para a produção de calor, produção de eletricidade através de ciclos térmicos e até mesmo em condomínios de pequeno porte. Atualmente, já se questiona a possibilidade de usar superfícies seletivas na aplicação em ar condicionado através da inversão térmica (SADE, 2011).

Normalmente superfícies seletivas são produzidas com óxidos metálicos de titânio, silício, cromo e níquel, depositados sobre placas de aço, alumínio e cobre. Recentemente, combinações de materiais diferentes e novas técnicas de deposição estão sendo testados com especial interesse de baratear e viabilizar as superfícies seletivas em coletores solares térmicos, de modo que a energia solar venha a se tornar mais atrativa economicamente (SADE, 2011 e MEDEIROS, 2016). O Brasil carece de ações sistemáticas para a melhoria de superfícies seletivas para uso em coletores solares, predominando em nosso mercado materiais de baixa eficiência (SADE, 2011).

1.1. Objetivo Geral

O objetivo desta pesquisa é avaliar o potencial da ilmenita como superfície seletiva de coletores solares térmicos.

1.2. Objetivos Específicos

Além do conhecimento técnico e científico a ser desenvolvido com este projeto, objetiva-se a formação e qualificação na área de transferência de calor e massa; projeto de equipamentos e dispositivos, metodologia de projeto e energias renováveis, particularmente a solar. De forma mais detalhada, pretende-se atingir os seguintes objetivos específicos ao fim do trabalho:

- i. Produzir uma placa absorvedora com seletividade óptica a base de ilmenita;
- ii. Avaliar o processo de fabricação (deposição em cátodo oco) na obtenção de superfície solar seletiva de ilmenita;
- iii. Avaliar o efeito do tipo de substrato (aço inoxidável 304 e alumínio) no nível de absorção ao longo do espectro em estudo;
- iv. Analisar a influência da granulometria na absorbância e emissividade dos filmes seletivos produzidos sobre substratos de aço inoxidável e alumínio;
- v. Elucidar a partir da caracterização química, óptica, térmica e microestrutural dos materiais precursores e dos filmes absorvedores, a viabilidade da superfície seletiva produzida.

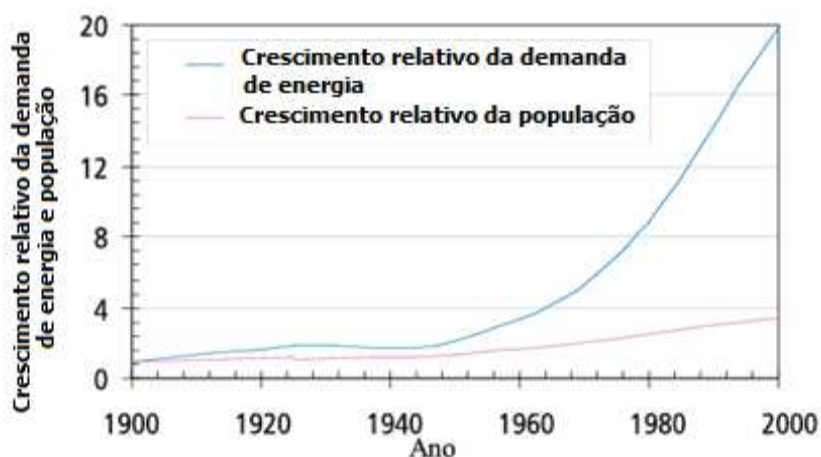
CAPÍTULO II

2. CENÁRIO ENERGÉTICO ATUAL

A maior parcela da energia utilizada pela humanidade decorre de combustíveis fósseis. Por maior que sejam as reservas destes combustíveis em todo o mundo, é evidente que a disponibilidade desses recursos diminui a cada ano, constituindo uma problemática que precisa ser tratada. O desenvolvimento econômico e os elevados padrões de vida são demandas complicadas que possuem uma questão em comum: a disponibilidade de um fornecimento de energia correto e confiável (HINRICHS; KLEINBACH, 1999).

A Figura 3 apresenta a evolução da demanda energética e da população mundial durante o século XX. Como consequência de seu elevado nível de consumo, os combustíveis fósseis têm trazido relevantes impactos para o meio ambiente, inclusive com possibilidades de provocar mudanças climáticas de alto risco (ARAÚJO, 2007).

Figura 3. Evolução da demanda energética e do crescimento populacional no século XX.



Fonte - Adaptado de Araújo (2007).

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. Além da preocupação com o esgotamento das reservas de energias não renováveis, veio à tona desde o final da

década de 1990 a discussão sobre a redução da emissão de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera. É avaliado que o uso de tais energias, em larga escala, tem mudado consideravelmente a posição da atmosfera e o balanço térmico do planeta provocando poluição, chuvas ácidas, aquecimento global e degelo nos polos (RIBEIRO, 2011). À vista disso, tais problemas começaram a ser relacionados com o modo de utilização de energia e a necessidade de romper a dependência com os combustíveis fósseis e a realidade das condições ambientais do planeta, conduziram a busca por novas fontes de energia.

Segundo Sachs (2007), a história da comunidade pode ser resumida levando em consideração a produção e alocação do excedente econômico, proporcionada por revoluções energéticas sucessivas, as quais ocorrem devido à identificação de uma nova fonte de energia, que se mostrou com qualidades superiores e custos inferiores. Atualmente, a alternativa energética que proporciona maiores benefícios é a implementação de energias renováveis, por sua ampla variedade de fontes de energia encontradas na natureza de forma cíclica (VILLALVA & GAZOLI, 2012; SADE, 2011; MEDEIROS, 2016).

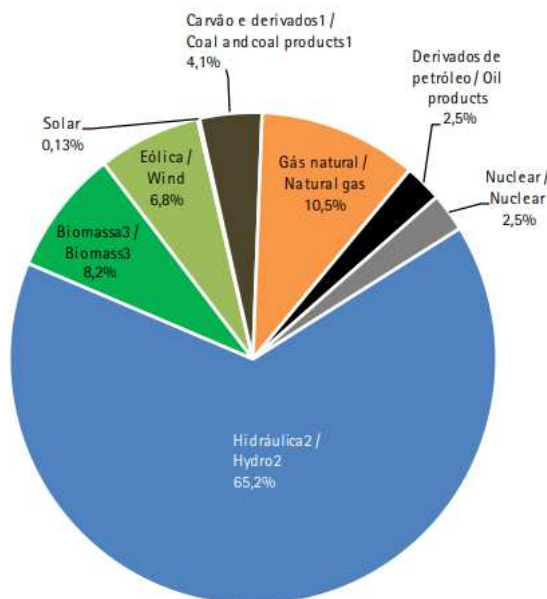
As fontes renováveis são relativamente limpas e seguras quando comparadas com as não renováveis, além de motivar o desenvolvimento tecnológico e proporcionar benefícios econômicos indiretos (MEDEIROS, 2016). Além de sua importância na sustentabilidade do sistema energético, a implementação de energias 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.

O Brasil possui elevado consumo de energias renováveis em função, principalmente, do uso de hidroelétricas, como pode-se observar na Figura 4. Segundo dados apresentados no Relatório Final de 2018 do Ministério de Minas e Energia disponível pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), as fontes renováveis representam 80,4% da oferta interna de eletricidade no Brasil, que é resultante da soma dos montantes referentes à produção nacional mais as importações, que são essencialmente de origem renovável.

Entretanto, as hidroelétricas, que respondem por 65,2% dessa oferta interna, dependem do esgotamento de bacias hídricas, as quais estão a mercê da ação direta do

homem e das modificações climáticas que alteram os regimes pluviométricos (VILLALVA & GAZOLI, 2012). Além do mais, para construção de uma usina hidroelétrica é necessário grandes quantidades de matéria prima e energia, além da formação de represas inundar grandes áreas e modificar irreversivelmente o ambiente ao seu redor.

Figura 4. Oferta Interna de Energia Elétrica por Fonte.



Fonte - EPE (2018).

As fontes de energias renováveis de característica inesgotável se apresentam como solução para atender a expressiva carência de energia elétrica e também ao rápido crescimento do consumo mundial, além de estimular a consciência ambiental, a importância do bom uso dos recursos naturais e diminuir o preço a ser pago pelo ambiente e pela sociedade (LOPEZ, 2012).

2.1. Energia solar

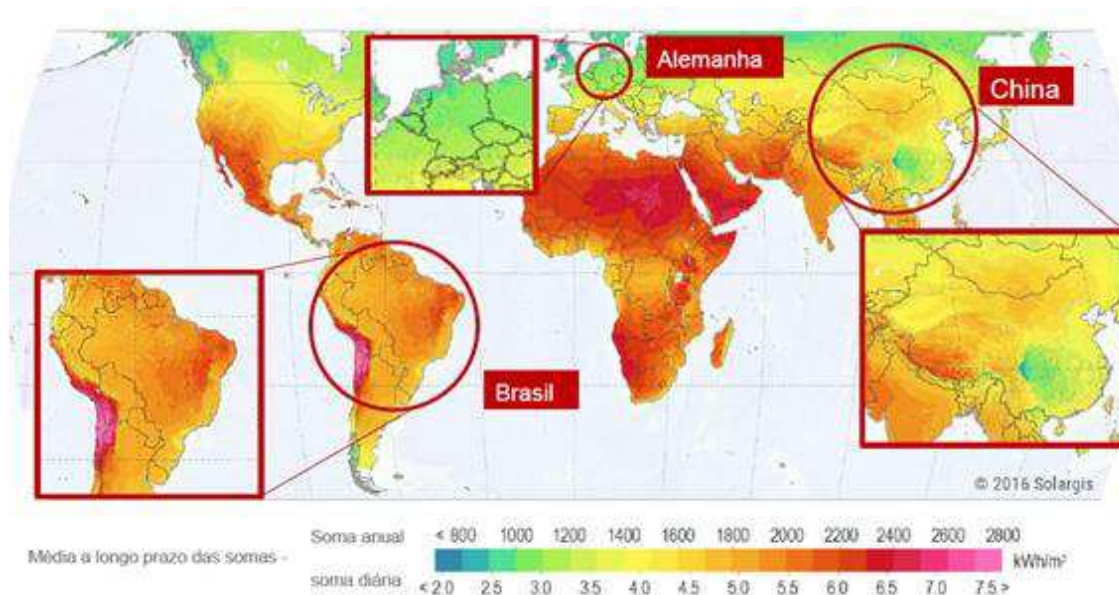
A luz do sol está prontamente disponível e livre de tensões geopolíticas, além de não representar ameaça para o nosso meio ambiente. A energia solar recebida pela Terra a cada ano é dez vezes superior à energia contida em toda a reserva de combustíveis fósseis (SADE, 2011). A Terra é essencialmente um enorme coletor que recebe grandes

quantidades de energia solar que se manifestam em várias formas, como a luz solar direta usada para a fotossíntese das plantas, massa de ar aquecidas que causam vento e a evaporação dos oceanos resultando em chuva.

Segundo informações de Sade (2011), o Brasil, que tem em torno de 95% de seu território na região intertropical do planeta e dimensões continentais, é considerado uma potência em energia solar, em especial, o semiárido nordestino, aonde esta fonte energética natural vem possibilitando a integração de considerável parte da população, antes isolada e/ou impossibilitada de usufruir de qualquer outra fonte de energia, aos benefícios da vida moderna.

Contudo, a Alemanha, com menor irradiação solar, comparada ao Brasil, é um dos países líderes do mercado mundial (TAB ENERGIA, 2018). A região mais ensolarada da Alemanha recebe um índice de radiação solar 40% menor do que o índice da região menos ensolarada do Brasil. O índice de irradiação global pode ser observado na Figura 5.

Figura 5. Índice de Irradiação Global.



Fonte - Tab Energia (2018).

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 seu

território. Sua utilização permitirá a expansão de diversos setores da economia brasileira e principalmente daqueles diretamente relacionados com a produção de energia (TAB ENERGIA, 2018).

2.2.1. Aproveitamento da energia solar

A energia solar pode ser aproveitada como fonte de calor para aquecimento ou para a produção de eletricidade. Existem duas rotas tecnológicas solares: fotovoltaica e fototérmica. A primeira a luz é convertida em um potencial elétrico diretamente. Para tanto, é necessário adaptar um material semicondutor, geralmente o silício, para que na medida em que ele é estimulado pela radiação, permita o fluxo eletrônico (VILLALVA & GAZOLI, 2012).

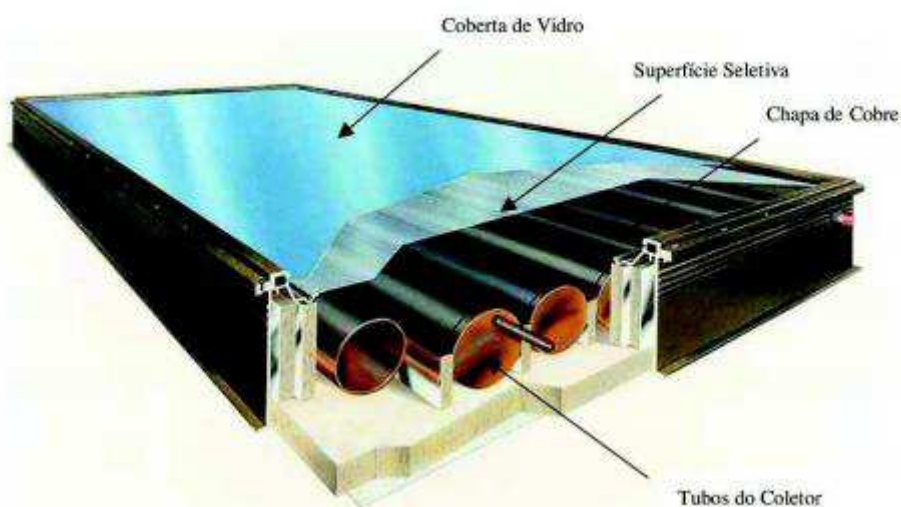
Dentre outras formas de se obter energia elétrica através da energia do sol, temos o uso de concentradores solares, que são dispositivos capazes de captar a radiação solar e transmiti-la a um fluido que é transportado até uma central geradora, onde é empregado para produzir vapor e acionar uma turbina acoplada a um gerador elétrico (LOPEZ, 2012).

Em relação às opções para aproveitamento da energia solar, a maneira mais simples, limpa e direta é através de sua conversão térmica, onde o calor transmitido pela radiação solar é utilizado no aquecimento de água para uso residencial e na geração de vapor para utilização industrial, poupando outros recursos energéticos como o gás natural, o carvão e a energia elétrica (MEDEIROS, 2016). Em ambas as aplicações, utilizam-se trocadores de calor especiais chamados de coletores solares para promover o aquecimento do fluido pretendido. O coletor solar é o responsável pela conversão fototérmica na qual capta a radiação solar incidente e a converte em energia. A principal parte deste equipamento são as placas absorvedoras (MARTINS, 2010).

De acordo com Duffie e Beckaman (2006), um coletor solar é um tipo especial de trocador de calor que converte energia solar em calor onde a energia é transferida de uma fonte de radiação distante para um fluido de trabalho. Quando a radiação atravessa a cobertura transparente e atinge a superfície absorvedora, grande parte desse calor é absorvida pela placa e transferida para o fluido de trabalho e ou armazenado para

posterior uso. O interior do coletor é isolado termicamente para diminuir as perdas por condução. A cobertura transparente, geralmente vidro, é usada para evitar perdas por convecção e para proteger a placa absorvedora de intempéries e sujeira. Além disso, também é utilizada para evitar perdas por radiação, uma vez que o vidro é transparente para pequenos comprimentos de onda recebidos do sol, e é quase opaco para grandes comprimentos de ondas de radiação térmica (infravermelho) emitidas pela placa. Esse fenômeno é chamado de efeito estufa. A Figura 6 ilustra tais componentes.

Figura 6. Coletor solar térmico de placa plana.



Fonte - Gomes (2001).

Uma das partes fundamentais de um coletor solar térmico é a placa absorvedora de radiação, responsável pela absorção da radiação, conversão em energia térmica, e transmissão de calor para o fluido de trabalho através de tubos de escoamento.

Apesar da conversão solar térmica apresentar uma boa relação custo-benefício (SANI *et al.*, 2012) alguns desafios tecnológicos precisam ser superados para que esta técnica de conversão se consolide como uma maneira viável de geração de energia para processos. Um dos pontos mais críticos do campo solar é a baixa eficiência da conversão solar para aplicações de média (de 100°C a 400°C) e alta temperaturas (acima de 400°C). Estas limitações estão associadas ao fato de que quanto maior for à temperatura do coletor solar, maior será a quantidade de calor emitido por radiação (INCROPERA *et al.*, 2008). Além disso, os materiais dos quais são feitos os coletores também precisam ter estabilidade térmica nessas faixas de temperatura.

Como a emissão de calor por radiação é um fenômeno de superfície, Tabor (1961) e outros autores (KOKOROPOULOS *et al.*, 1980; SHAFFER, 1958) propuseram que os coletores solares fossem revestidos superficialmente com materiais que fossem bons absorvedores de radiação e por outro lado emitissem pouco calor por este mesmo mecanismo.

Esses revestimentos, os quais são chamados, superfícies seletivas solares, são caracterizados de acordo com sua interação com a radiação solar em regiões específicas do espectro eletromagnético. A energia solar incidente sobre essa superfície, necessita ter uma boa absorção na região espectral visível e uma baixa emissão de calor na região espectral do infravermelho.

CAPÍTULO III

3. TRANSFERÊNCIA DE CALOR E RADIAÇÃO SOLAR

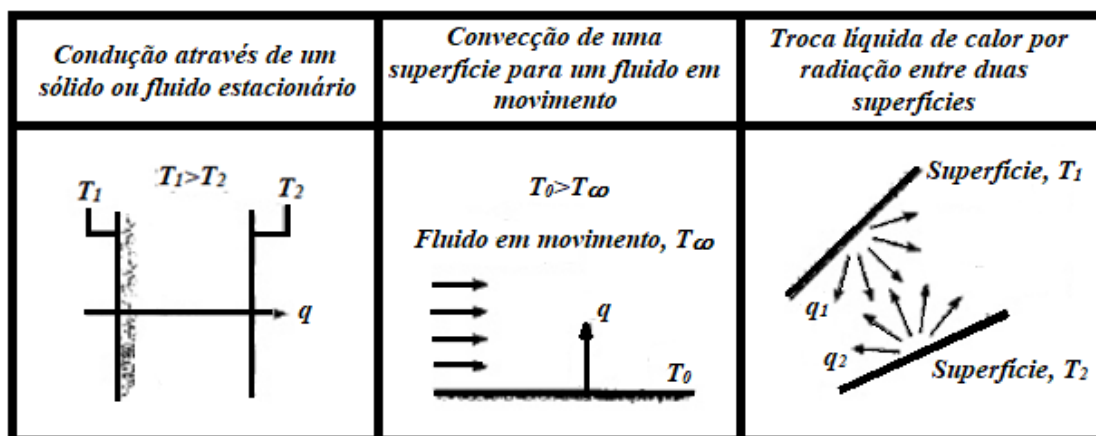
A transferência de energia é considerada transferência de calor quando a força geradora é a diferença de temperatura. Sempre que existir uma diferença de temperatura em um meio ou entre meios, haverá, necessariamente, transferência de calor (INCROPERA *et al*, 2008).

A energia pode ser transferida para as moléculas vizinhas através de interações entre partículas. Essa transferência de partículas entre moléculas é chamada transferência de calor por condução, e eleva-se com a diferença de temperatura e com a capacidade de realizar transferência de energia que a substância detém (INCROPERA *et al*, 2008). A taxa de condução por um meio depende da geometria, da espessura, do tipo de material e da diferença de temperatura a que o meio está submetido (MEDEIROS, 2016).

Outra forma de transferência acontece quando o meio está escoando, e é denominado transferência de calor por convecção. Quanto mais rápido for o movimento do fluido, mais elevada será a transferência de calor por convecção. Quando não ocorrer qualquer movimentação da massa de fluidos, a transferência de calor entre a superfície sólida e o fluido adjacente se dá por pura condução.

Uma das formas de transferência de calor é a radiação térmica, onde a energia é transmitida através de ondas eletromagnéticas no espaço, como resultado das mudanças nas configurações eletrônicas de átomos ou moléculas. A energia irradia de um objeto para outro em todas as condições e todos os tempos (MODEST, 2013). Na Figura 7 é ilustrado um esquema com esses três modos de transferência de calor.

Figura 7. Modos de Transferência de Calor: Condução, Convecção e Radiação.

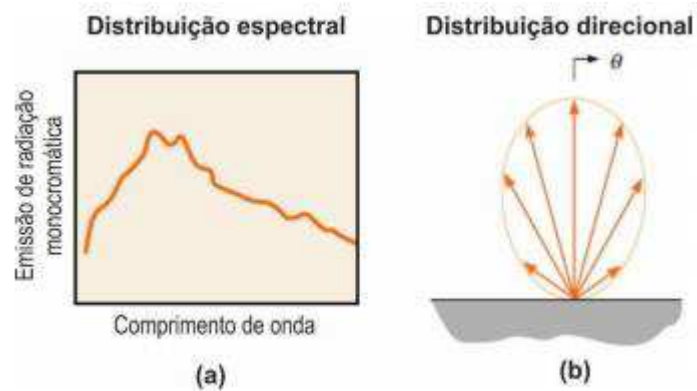


Fonte - Adaptado de Incropera *et al.* (2008).

A energia solar é transmitida principalmente para a Terra por ondas eletromagnéticas que também podem ser representadas por partículas (fótons). A fonte da radiação emitida é uma combinação de oscilações e transições eletrônicas e moleculares no material emissor, bem como vibrações de rede. Uma vez que a energia é irradiada, ela se propaga como uma onda eletromagnética, independentemente de haver vácuo ou matéria ao longo de seu caminho. A interação entre os órgãos emissores e absorventes através das ondas eletromagnéticas é a essência da transferência de energia radiativa (MODEST, 2013).

A radiação térmica é caracterizada pela sua natureza espectral, ou seja, pela sua dependência em relação ao comprimento de onda, e pela natureza direcional, uma vez que uma superfície pode emitir preferencialmente em certas direções. Ainda, tanto a magnitude da radiação em qualquer comprimento de onda e a distribuição espectral variam com a natureza e a temperatura da superfície emissora como pode ser observado na Figura 8 (INCROPERA *et al.*, 2008).

Figura 8. Radiação emitida por uma superfície. a) Distribuição espectral. b) Distribuição direcional.



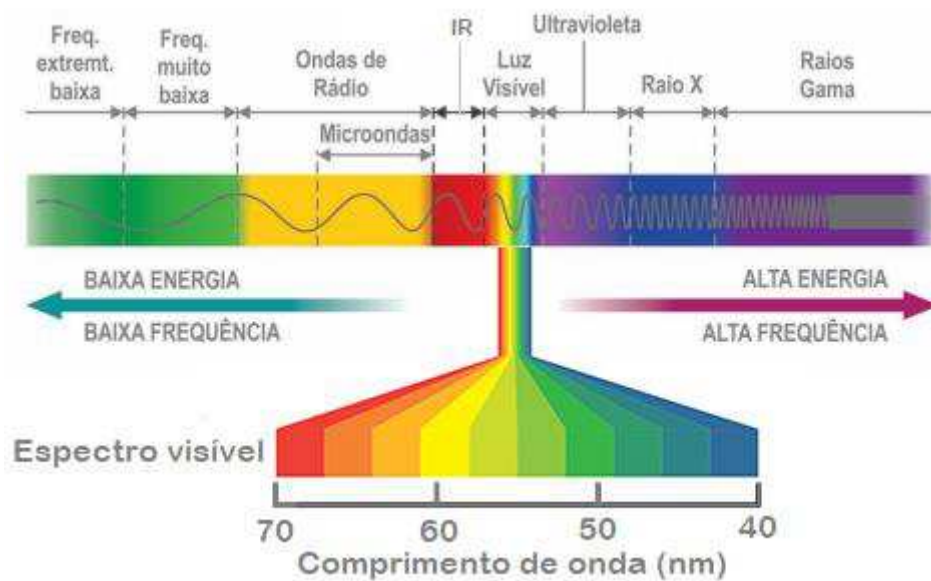
Fonte - Silva (2017).

As ondas eletromagnéticas transportam energia da mesma forma que outras, e todas as ondas eletromagnéticas, no vácuo, viajam na velocidade da luz $c_0 = 2,998 \times 10^8$ m/s. As propriedades das ondas eletromagnéticas são representadas por sua frequência (ν), comprimento de onda (λ) e velocidade de propagação (c), conforme apresentado na Equação 1.

$$c = \lambda \nu \quad (1)$$

O espectro da radiação eletromagnética é determinado pelo comprimento de onda. A Figura 9 ilustra os diferentes tipos de ondas em função dos comprimentos das mesmas. O sol é, obviamente, a principal fonte de luz da Terra e quase toda a radiação solar se encontra na faixa de comprimento de onda de 0,25 a 3 μm (CARVALHO, 2014). Nota-se, portanto, que a radiação solar é formada por parte da região ultravioleta, passando por toda a faixa visível da radiação e indo até o início da região de infravermelho, chamada de infravermelho próximo.

Figura 9. Espectro Eletromagnético.



Fonte - Adaptado de Silva (2017).

O objetivo geral nos cálculos de transferência radiativa é 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). Além disso, eles mudam a direção da energia radiativa devido à dispersão, o que desempenha um papel na diminuição ou aumento da quantidade de energia radiativa que se propaga ao longo de uma determinada direção. Para entender melhor como funciona a transferência de calor por radiação térmica é mostrado alguns conceitos de Radiação.

3.1. Radiação do corpo negro

O corpo negro é definido como uma superfície ideal, uma superfície que serve como referencial, como um padrão de comparação para corpos radiantes reais por ser um corpo que absorve toda a energia incidente sobre ele (INCROPERA *et al.*, 2008).

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.

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

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

De acordo com Modest (2013), esta radiação emitida por um corpo negro independe da direção, se comportando como um emissor difuso perfeito.

Adiante, tem-se em consideração três expressões que descrevem a radiação emitida por um corpo negro: lei de Planck, lei de Stefan-Boltzmann e lei do deslocamento de Wien (CARAMALHO, 2012).

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

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

A energia total emitida por um corpo negro pode ser obtida por integração para todos os comprimentos de onda, como mostrado na Equação 4. A lei de Stefan-Boltzmann relaciona a potência emissiva de um corpo negro (E_b) com a quarta potência da temperatura.

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

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 intensidade da radiação emitida por um corpo negro tem caráter espectral e tem sua distribuição dada pela lei de Planck, como pode-se observar na Equação 5. 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).

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

Onde:

$I_b(\lambda, T)$ 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.

$$\lambda_{m\acute{a}x} T = C_3 \quad (6)$$

Sendo $\lambda_{m\acute{a}x}$ (em m) o comprimento de onda correspondente à emissão máxima, T (em K) a temperatura do corpo negro e C_3 é uma constante que vale $2898 \mu\text{m.K}$.

3.2. Propriedades radiativas de superfícies reais

As propriedades ópticas de um sólido cristalino 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, 2008).

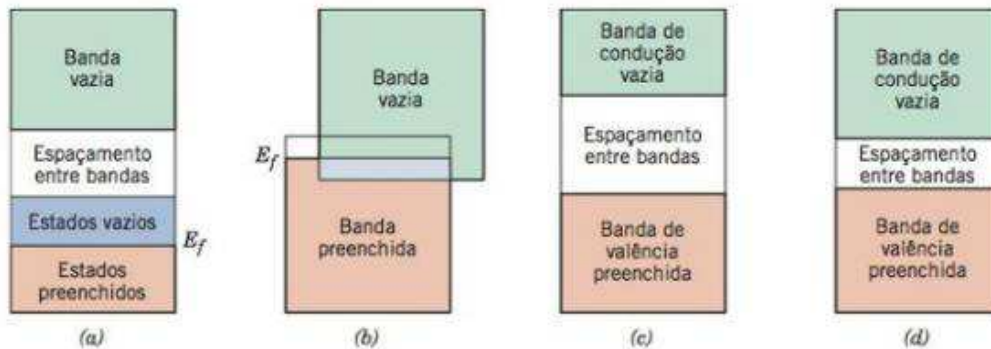
Na faixa de frequência da radiação solar (ultravioleta à infravermelho médio), as ondas eletromagnéticas são absorvidas principalmente por elétrons livres e ligadas pela mudança no nível de energia da vibração de rede. Sendo os elétrons livres, os principais contribuintes para a capacidade de um sólido absorver energia radiativa, existem diferenças óticas distintas entre materiais condutores e não-condutores (MODEST, 2013).

Segundo Sade (2011), no interior do sólido as energias possíveis dos elétrons estão agrupadas em bandas permitidas separadas por bandas proibidas devido à periodicidade do potencial criado por íons em sólidos. A banda de energia ocupada pelos elétrons da última camada dos átomos, ou elétrons de valência, é conhecida como banda de valência.

Em um isolante os elétrons somente podem ser excitados atravessando a banda proibida através do fornecimento a um elétron da diferença de energia entre dois estados (SILVA NETO, 2017). A principal diferença entre um material isolante e um semicondutor é a largura da banda proibida. Bandas de energia proibidas são parcelas de valores de energia que não são assumidas por elétron algum. Esses valores só podem estar entre duas bandas permitidas (CALLISTER, 2008).

Quando em um semicondutor um elétron se afasta de uma ligação covalente o seu nível mínimo de energia se situa na banda permitida imediatamente acima da banda de valência. Essa banda é chamada de banda de condução, pois os elétrons que a ocupam são livres, ou seja, para fins de condução. O *band gap* representa a quantidade de energia 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 (CALLISTER, 2008). A Figura 10 mostra a diferença entre as características a nível eletrônico de materiais condutores, não condutores, semicondutores e isolantes.

Figura 10. (a) Estrutura de banda eletrônica encontrada em um material condutor. (b) Estrutura de banda eletrônica de um material não condutor. (c) Estrutura de banda eletrônica característica dos materiais isolantes. (d) Estrutura de banda eletrônica encontrada nos semicondutores.



Fonte - Callister (2012).

De acordo com Modest (2013), essa diferença entre condutores e não-condutores causa um comportamento óptico substancialmente diferente: 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.

O principal aspecto associado ao tipo de interação que a radiação fará com os materiais sólidos é dado pelo tipo de ligações químicas que o sólido apresenta. Em sólidos cuja ligação química é metálica, os elétrons podem passar para um estado excitado utilizando uma pequena quantidade de energia, onde esta passagem representa a absorção da radiação incidente. Já os materiais compostos por ligações covalentes ou iônicas necessitam de uma maior quantidade de energia para fazer com que os elétrons passem para um estado mais excitado de energia (CALLISTER, 2008).

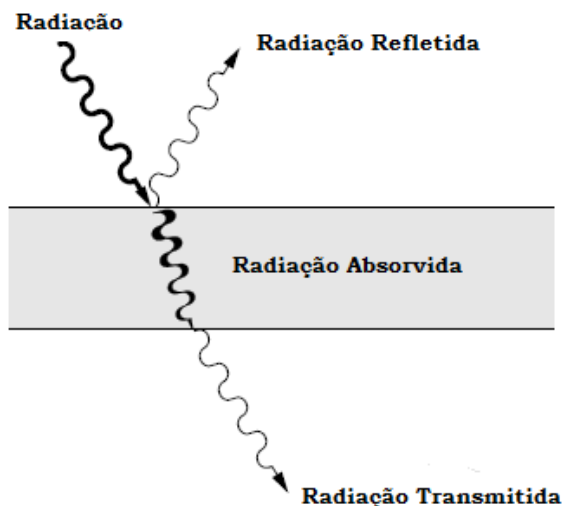
A maneira como a radiação interage com materiais sólidos depende tanto do tipo de radiação envolvida nessa interação como das características a nível atômico desses materiais. Para avaliar o comportamento óptico de um material sólido em relação a uma faixa específica do espectro eletromagnético de radiação (a radiação solar, por exemplo) é preciso definir grandezas físicas mensuráveis que quantificarão a resposta desse material a essa radiação (SILVA NETO, 2017). Tais grandezas são chamadas de propriedades ópticas dos materiais e são agrupadas em quatro tipos: absortividade, refletividade, transmissividade e emissividade.

De acordo com o *National Institute of Standards and Technology* dos Estados Unidos (*apud* RODRIGUES, 2014) é recomendado que se use as terminações “-vidade”, como absorvidade, refletividade, etc. para os casos de propriedades de materiais puros, perfeitamente polidos e resultados teóricos, e a terminação “-ância”, como emitância, transmitância, etc. para propriedades de materiais reais, ou seja rugosos, contaminados ou resultados experimentais. O presente trabalho utilizará essa recomendação.

3.2.1. Absortividade, Refletividade e Trasmisividade

As propriedades de superfície constituem-se em um importante parâmetro para a determinação da seletividade de absorvedores de radiação solar. De maneira geral, a radiação térmica incidente (G) deve ser refletida para fora do meio, absorvida no interior da camada ou transmitida através da superfície, conforme esquematizado na Figura 11.

Figura 11. Absortividade, refletividade e transmissividade da radiação



Fonte - Modest (2013).

A energia radiante está sujeita a perdas por convecção devido aos fluidos sejam eles líquidos ou gasosos. 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), conforme a Equação 7.

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad (7)$$

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 equação anterior pode ser escrita como a Equação 8.

$$\alpha = \varepsilon = 1 - \rho \quad (8)$$

Quando se considera troca de calor entre corpos, existem três formas de perda de energia: ser refletida, ser transmitida e ser emitida. Logo, existe uma relação entre as propriedades emissividade, refletividade e transmissividade, no qual é representada na Equação 9.

$$\varepsilon + \tau + \rho = 1 \quad (9)$$

A absorvidade hemisférica total (α) representa uma média integrada tanto na direção como no comprimento de onda. É definida como a fração da irradiação total absorvida por uma superfície, como observado na Equação 10.

$$\alpha \equiv \frac{G_{\text{absorvida}}}{G} \quad (10)$$

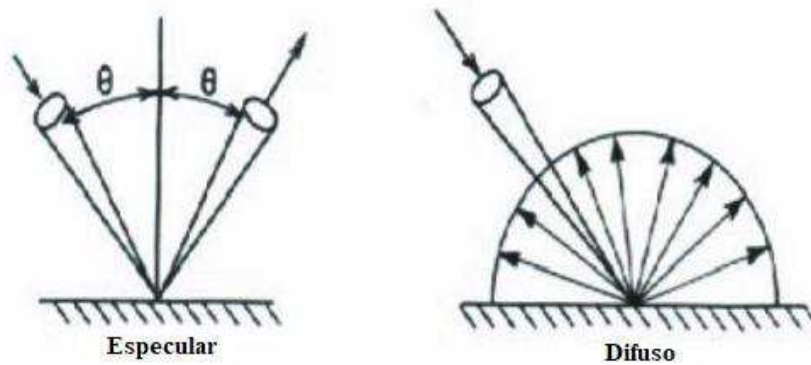
A absorção térmica é manifestada quando parte da energia radiante é absorvida sob forma de calor e a emissividade irá fornecer uma medida de quanto a superfície se aproxima de um corpo negro, para o qual $\varepsilon = 1$ (MALISKA, 2004).

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. As propriedades reflexivas de uma superfície são mais complicadas de especificar do que a emissividade ou absorvidade. Isso ocorre porque 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 *et al.*, 2016). A refletividade hemisférica total (ρ) é então definida na Equação 11.

$$\rho \equiv \frac{G_{refletida}}{G} \quad (11)$$

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 12.

Figura 12. Formas de reflexão de uma superfície.



Fonte - Adaptado de Gomes (2001).

Um material semitransparente possui interações complexas com a energia radiante (SILVA, 2014). Embora o tratamento da resposta de um material semitransparente à radiação incidente seja um problema complicado, a transmissividade total (τ) pode ser expressa de acordo com a Equação 12.

$$\tau \equiv \frac{G_{transmitida}}{G} \quad (12)$$

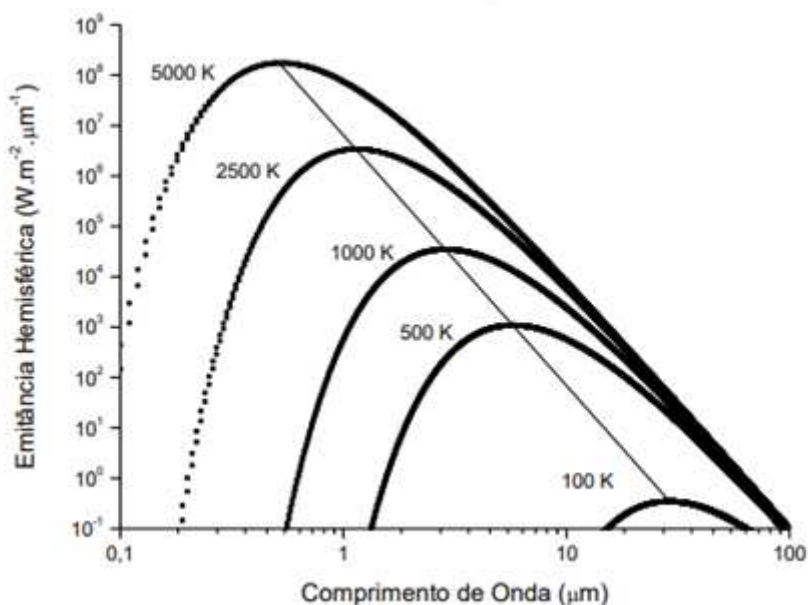
3.2.2. Emissividade

A emissividade é a capacidade do corpo irradiar o calor absorvido. O corpo negro, que é um emissor perfeito, apresenta emitância igual a 1. A emissividade térmica (ϵ) a uma dada temperatura (T) pode ser calculada a partir da refletividade (ρ) na forma de para uma determinada faixa do comprimento de onda (λ) no infravermelho (KENNEDY, 2002). O cálculo da emitância térmica é representado pela Equação 13.

$$\epsilon(T) = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} [1 - \rho(\lambda, T)]_x B(\lambda, T) d\lambda}{\sigma T^4} \quad (13)$$

Onde, σ seria a constante de Stefan-Boltzmann e $B(\lambda, T)$ é a intensidade da radiação espectral do corpo negro pela lei de Planck, conforme descrita na Equação 5. A Figura 13 ilustra a distribuição de Planck para diferentes temperaturas.

Figura 13. Emitância hemisférica do corpo negro em diferentes temperaturas.



Fonte - Martins (2010).

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 14.

$$\varepsilon = \frac{\int_{2500}^{100000} \varepsilon_{\lambda} B(\lambda, T) d\lambda}{\int_{2500}^{100000} B(\lambda, T) d\lambda} \quad (14)$$

Onde ε_{λ} é a emissividade espectral do sólido, $B(\lambda, T)$ a radiação espectral do corpo negro a uma dada temperatura e ε é a emissividade hemisférica total do sólido.

O cálculo da emissividade óptica de materiais sólidos na faixa do infravermelho do espectro pode ser realizado a partir de medições da refletividade espectral desses materiais, o que pode ser feito através de técnicas analíticas apropriadas. Portanto, considerando a Equação 8, modifica-se a Equação 14 e chega-se à Equação 15 mostrada a seguir.

$$\varepsilon = \frac{\int_{2500}^{100000} (1 - \rho_{\lambda}) B(\lambda, T) d\lambda}{\int_{2500}^{100000} B(\lambda, T) d\lambda} \quad (15)$$

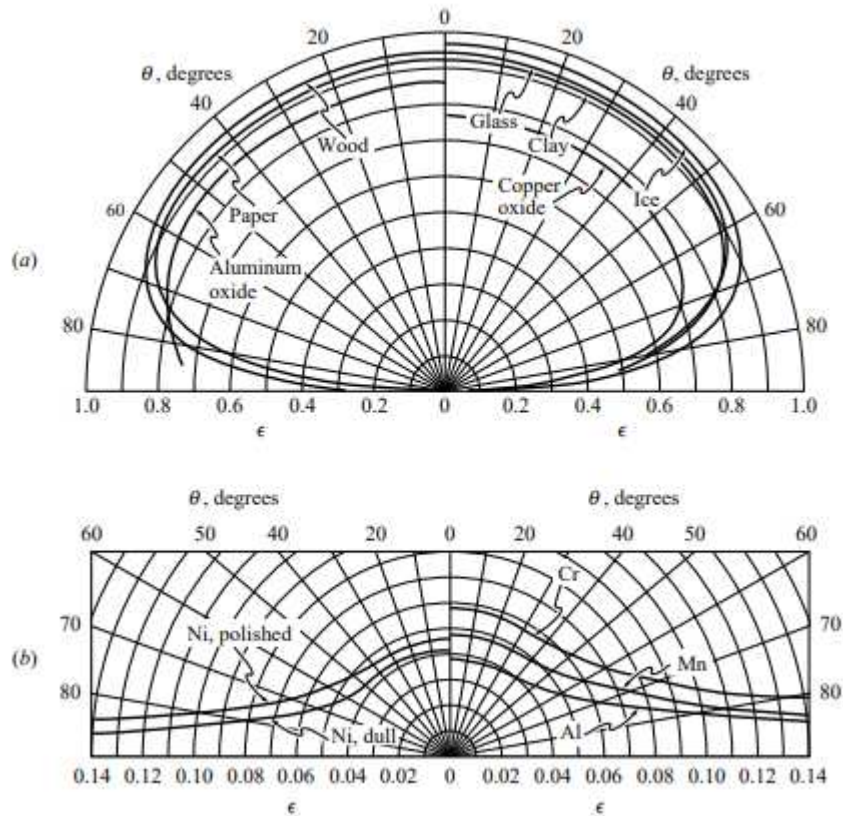
Vale salientar que conforme mostrado por Incropera e Witt (1992) e também por Çengel (2012), as propriedades ópticas dos materiais apresentam também um comportamento que varia com a direção, e as integrais mostradas na equações deveriam ser triplas considerando também as direções azimutal e zenital. Porém, as medições dessas propriedades realizadas nesta pesquisa foram realizadas com o auxílio de Esferas Integradoras com relação à direção, o que significa que os valores de radiação eram integrados no próprio equipamento antes da medição ser realizada.

Uma superfície espectral cuja emissão é a mesma em todas as direções é chamada de emissor difuso. De acordo com Modest (2013), nenhuma superfície real pode ser um emissor difuso, uma vez que a teoria de ondas eletromagnéticas prevê uma emissão direcional zero em $\theta = \pi / 2$ para todos os materiais. Desta maneira, a emissão espectral, hemisférica, definida pela Equação 16, compara a potência emissiva espectral real com a de uma superfície preta.

$$\varepsilon_{\lambda}(T, \lambda) = \frac{E_{\lambda}(T, \lambda)}{E_{b\lambda}(T, \lambda)} \quad (16)$$

Algumas tendências típicas para emissões direccionalmente determinadas experimentalmente para materiais reais são mostradas na Figura 14. As emitâncias nestas figuras foram calculadas ao longo de todo o espectro (MODEST, 2013).

Figura 14. Variação direccional de emissões de superfície (a) para alguns não-metais e (b) para alguns metais.



Fonte - Modest (2013).

CAPÍTULO IV

4. SUPERFÍCIES SELETIVAS

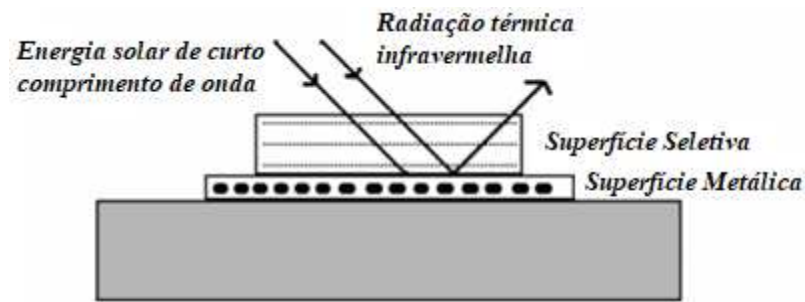
As superfícies seletivas são obtidas com o intuito de melhorar algumas propriedades termo físicas do material, quais sejam absorbância e emitância, a fim, de aumentar a eficiência do coletor solar (RODRIGUES, 2014). Apesar de alguns materiais possuírem essa característica naturalmente, os materiais obtidos em laboratório possuem uma seletividade muito mais significativa.

Existem diversas maneiras de fazer com que um material obtenha características seletivas e diferentes custos, tais como: aumentar a aderência do material base, usar técnicas de deposição que torne a superfície a mais homogênea possível, usar materiais compósitos a base de ferro, titânio, alumínio, molibdênio e cromo, que apresentam bons resultados em superfícies seletivas, dentre outros (VIEIRA, 2011).

Embora o coletor solar de placa plana seja usualmente utilizado para aquecimento de água a baixas temperaturas, o emprego de filmes absorvedores seletivos tem proporcionado aumento da eficiência desse equipamento, possibilitando uma temperatura de operação mais elevada na saída do coletor, aumentando assim o horizonte para novas aplicações (GOMES, 2001).

Este revestimento, denominado superfície seletiva, caracteriza-se por apresentar alta absorvidade no espectro solar e baixa emissividade na faixa espectral do infravermelho. Diversos estudos (YIN et al., 2009; EHRMANN e REINEKE-KOCH, 2012; SANI et al., 2012; JOLY et al., 2013) tem se preocupado em otimizar a seletividade óptica das superfícies seletivas pela combinação de materiais que apresentem características absorvedoras da radiação solar com materiais que exibem baixa emissividade na temperatura de trabalho. Na Figura 15, um esquema da radiação solar incidente na superfície seletiva de um coletor é apresentado.

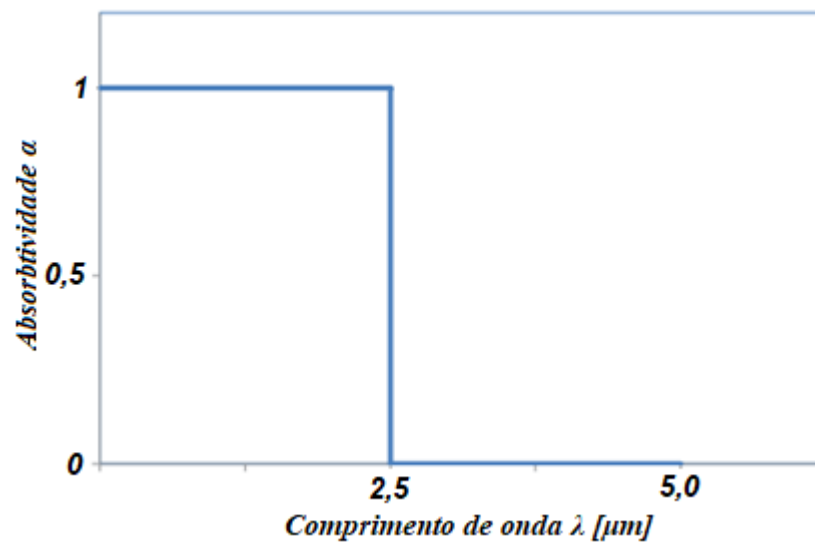
Figura 15. Esquema da radiação incidente em uma superfície seletiva.



Fonte - Agnihotri; Gupta (1981 apud GOMES, 2001).

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 absorvidade 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. Na Figura 16 é possível observar o perfil de absorbância de uma superfície seletiva ideal.

Figura 16. Função degrau representativa de uma superfície seletiva ideal.



Fonte - Adaptado de Rodrigues (2014).

Segundo Gomes (2001), uma superfície seletiva ideal deve ter uma transição abrupta entre as regiões de alta e baixa refletividade, em torno de 2,5 μm , que é aproximadamente o limite superior do espectro solar. Além da seletividade espectral,

uma superfície seletiva prática deve ser estável na temperatura de operação, possuir vida longa e custo de fabricação baixo.

Segundo a lei de Kirchhoff, a absorvância, a emitância direcional espectral e a emitância total hemisférica possuem os mesmos valores quando se referem à análise de superfícies cinzentas e difusas. Dessa maneira, as tintas emulsivas pretas foscas além de apresentarem alta absorvância, também apresentam alta emitância, o que estimula a perda por radiação térmica para o ambiente (GOMES, 2001). Na Tabela 1 pode-se observar exemplos de desempenho dos coletores solares comerciais brasileiros e suas respectivas placas absorvedoras.

Tabela 1. Modelo de desempenho de coletores solares comerciais para aquecimento de água.

| FABRICANTE | PRODUÇÃO MÉDIA MENSAL DE ENERGIA | | EFICIÊNCIA ENERGÉTICA (%) | PLACA ABSORVEDORA COM TINTA PRETA |
|------------|-------------------------------------|--------------------|---------------------------------|--|
| | Por Coletor | Por m ² | | |
| | (kWh/mês) | (Específica) | | |
| COLSOL | 92,6 | 76,5 | 55,5 | Alumínio |
| JMS | 133,0 | 74,3 | 56,9 | Alumínio |
| SOLETROL | 71,1 | 69,7 | 51,7 | Cobre |
| TUMA | 102,8 | 74,5 | 53,3 | Cobre |
| BOTEGA | 33,0 | 41,8 | 39,1 | PVC |
| HELIOTEK | 158,2 | 79,1 | 56,2 | Alumínio |
| TRANSSSEN | 133,4 | 77,1 | 54,8 | Alumínio |
| ENALTER | 80,2 | 80,2 | 58,0 | Alumínio |
| BOSCH | 210,0 | 100,0 | 63,0 | Cobre |

Fonte - Inmetro (2011).

A eficiência energética desses coletores nacionais que utilizam placas absorvedoras de cobre ou alumínio recoberto com tinta preta emulsiva, no geral é menor que 60%. Contudo, estudos como Gomes (2001), Martins (2010), Vieira (2011), Sade (2011), Rodrigues (2014), Medeiros (2016), Silva Neto (2017), entre outros, vêm mostrando coletores solares mais eficientes, fazendo algumas modificações na placa absorvedora. Esses coletores utilizam superfícies seletivas na absorção solar. Além dos recobrimentos com tintas, as placas absorvedoras podem também ser recobertas com diferentes materiais e por diferentes processos de deposição. Na Tabela 2 estão apresentados os principais materiais que vêm sendo utilizados como superfícies seletivas e os processos que são geralmente utilizados em suas deposições.

Tabela 2. Materiais comumente utilizados como superfícies seletivas.

| Material | Substrato | Processo de fabricação | Absortância (%) | Emitância a 100°C (%) |
|------------------------------|--------------------|--|-----------------|-----------------------|
| Cr:SiO ₂ | Cu Al | DC (<i>Direct Current</i>) Sputtering | 90-96 | 3-14 |
| NiCrOx | Aço | Sputtering | 80 | 14 |
| CuFeMnO ₄ /silica | Vidro Si | Sol-gel | 60 | 29-39 |
| PbS | Al | Evaporação Pirólise | 93-99 | 10-21 |
| Cromo negro | Ni-Cu Cu Aço | Eletrodeposição | 97 | 9 |
| Cr, Fe, Mo, SS, Ta, Ti, W | Cu | DC Sputtering | 84-90 | 3,5-6 |
| Ge | Cu | Pintura | 91 | 7 |
| Si | SS | | 83 | 7 |
| PbS | | | 96 | 7 |

Fonte - Kennedy (2002).

A seletividade (s) é um parâmetro utilizado para caracterizar uma superfície seletiva e é definida como a razão entre a absortividade na faixa visível e a emissividade na faixa do infravermelho, como demonstrado na Equação 17. 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.

$$s = \frac{\alpha}{\varepsilon} \quad (17)$$

Uma superfície seletiva para fins fototérmicos deve apresentar o fator de seletividade maior que 5,67, mas é necessário que a absorptância solar seja maior que 85% e a emitância seja menor do que 15%. Quando o fator de seletividade for maior do que 10 a superfície seletiva é considerada altamente seletiva (KREZNINGER, 1979; XIAO *et al.*, 2011).

4.1. Tipos de superfícies seletivas

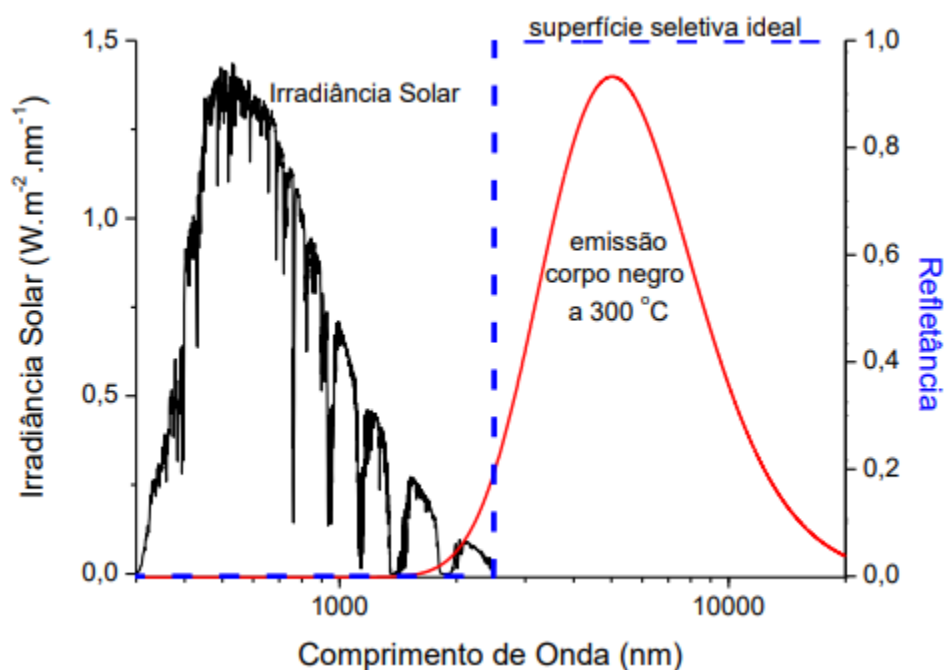
As superfícies seletivas para aplicações fototérmicas podem ser homogêneas ou conterem materiais compósitos cujas propriedades ópticas dependem dos materiais empregados e da sua estrutura (DUFFIE e BECKMAN, 2006). Baseados nos estudos de Gomes (2001), Kennedy (2002), Martins (2010), Sade (2011), Vieira (2011), Medeiros (2016) e Silva Neto (2017), foi possível classificar as superfícies seletivas tomando como parâmetro base, as características do arranjo físico e estrutural destas superfícies.

a) Absorvedores Intrínsecos

São constituídos de materiais cujas propriedades radiativas intrínsecas favorecem a seletividade espectral. Porém, nenhum material conhecido da natureza apresenta propriedades seletivas solares ideais. As propriedades ópticas desejáveis às superfícies seletivas como alta absorbância solar e a baixa emitância podem ser encontradas em materiais cujas configurações eletrônicas são apropriadas à absorção dessa faixa de radiação (SADE, 2011).

De acordo com Silva Neto (2017), isso implica que radiação com comprimentos de onda inferiores a $2,5 \mu\text{m}$, possuiriam energia suficiente para levar os elétrons a estados mais excitados de energia, resultando na absorção desta radiação. A Figura 17 ilustra o comportamento óptico de uma superfície seletiva ideal com um comprimento de onda na ordem de $2,5 \mu\text{m}$.

Figura 17. Espectro da radiação incidente em intervalos de alta absorvância e alta reflectância.



Fonte - Martins (2010).

O aumento da temperatura da superfície promove o aumento da reflectância e conseqüentemente uma diminuição da absorvância. No uso desse tipo de superfície seletiva é necessário que sua espessura seja apropriadamente escolhida, bem como armadilhas ópticas sejam utilizadas para que a absorção da radiação incidente se torne relevante (KENNEDY, 2002). Com um controle de espessura apropriado pode-se obter interferência destrutiva no pico da radiação solar fazendo-se um filme de alta porosidade. Outra forma obter um coeficiente de reflexão apropriado é através da aplicação de um revestimento anti-reflexão (SILVA NETO, 2017).

b) Seletividade Direcional ou Armadilha Óptica

A radiação solar direta incidente sobre a superfície da terra é confinada em um intervalo angular e as perdas em um coletor são hemisféricas. Mesmo que se tenha uma superfície absorvedora com características de uma superfície cinza, pode-se obter uma placa absorvedora com características seletivas (VIEIRA, 2011). Uma das maneiras de se obter uma superfície seletiva direcional é fazer um absorvedor em forma de uma superfície corrugada, em formato de uma seqüência de letras V. A radiação incidente normal sofre diversas reflexões internas, sendo parcialmente absorvida em cada reflexão.

Cuomo et al. (1975) sugeriram uma superfície formada por uma densa floresta de agulhas alinhadas com diâmetros da mesma ordem de grandeza de comprimento de onda da luz visível e com espaçamento da ordem de vários comprimentos de onda. A superfície absorveria com alta eficiência devido as múltiplas reflexões à medida que os fótons penetram o labirinto de agulhas, como ilustrado na Figura 18.

Figura 18. Absorção da radiação solar devido à sucessivas reflexões em superfícies corrugadas – V.



Fonte - Gomes (2001).

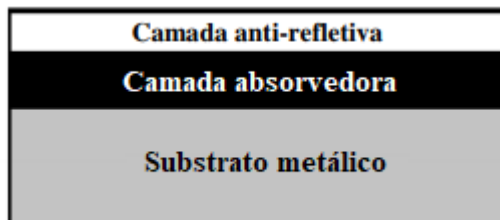
Esse tipo de efeito pode ser alcançado a partir do controle da rugosidade da superfície onde será depositado o revestimento seletivo e do uso de processos de deposição que permitam a formação de filmes homogêneos e com crescimento controlado, como o sputtering, por exemplo. Silva *et al.* (2018) obtiveram 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.

c) Conjunto Absorvedor-Refletor

Consiste em produzir uma superfície absorvedora 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. Um revestimento com alta absorvidade à radiação solar é depositado em um substrato

metálico de alta refletividade na região infravermelha (GOMES, 2001). Na Figura 19 é possível observar a disposição das camadas para este tipo de superfície.

Figura 19. Arranjo de uma superfície seletiva do tipo absorvedor-refletor acoplados.



Fonte - Autoria Própria (2019).

Apesar deste tipo de revestimento representar um avanço em relação aos absorvedores intrínsecos, eles ainda apresentavam limitações em seu comportamento óptico devido às perdas por reflexão existentes nas interfaces entre o ar, o revestimento e o substrato (SILVA NETO, 2017).

d) Superfície obtida por interferência de Multicamadas

A deposição alternada de dielétricos e metais semitransparentes pode produzir um efeito seletivo quando depositados sobre um material refletor, devido à interface formada entre materiais diferentes, com diferentes constantes ópticas. Este efeito também pode ser utilizado para melhorar as características de um material seletivo (MEDEIROS, 2016).

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. 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. Como pode-se observar na Figura 20, o fenômeno de seletividade é obtido através do conjunto das camadas que constituem o filme seletivo.

Figura 20. Multicamadas interferentes em série.



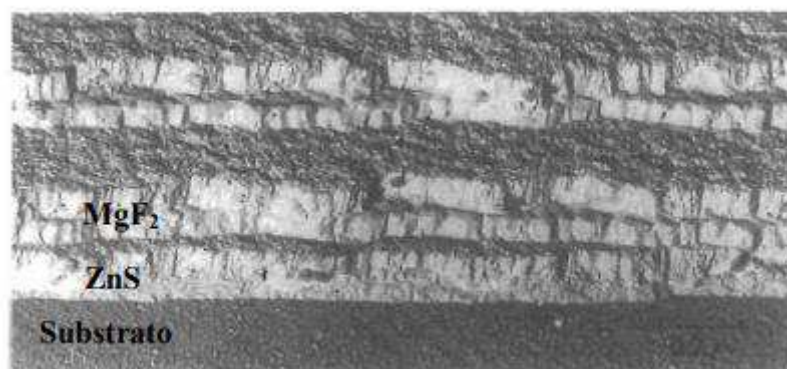
Fonte - Aatoria Própria (2019).

Cada camada apresenta uma função específica, determinada a seguir:

- i) Primeira camada: a radiação solar incide sobre a camada dielétrica superior, a qual apresenta elevada absorção na região visível, absorvendo, dessa forma, grande parte da radiação incidente;
- ii) Segunda e terceira camadas: a camada de metal semitransparente, assim como a segunda camada de material dielétrico, impede que haja a reflectância na região visível;
- iii) Quarta camada: a camada de metal (substrato) modifica a refletância, fazendo com que seja alta na região infravermelha e baixa na região visível. Nesse tipo de conjunto seletivo, a espessura das camadas deve ser cuidadosamente controlada para que as radiações refletidas sejam canceladas por interferência destrutiva.

A Figura 21 apresenta um filme de ZnS e MgF_2 depositado em multicamadas alternadas, examinado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Figura 21. Filme em multicamadas alternadas de ZnS e MgF_2 .

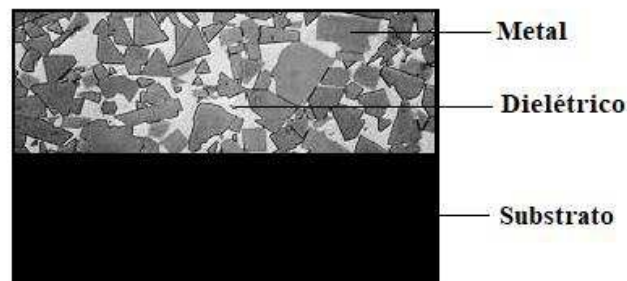


Fonte - Ohring (1992 apud SADE, 2011).

e) Revestimentos de Materiais Compósitos

Filmes de compósitos de pequenas partículas metálicas mergulhadas em dielétricos, também conhecidos como filmes de *cermets*, possuem propriedades ópticas apropriadas para bons absorvedores solares (RODRIGUES, 2014). Um esquema demonstrativo pode ser observado na Figura 22. Esses filmes absorvem fortemente na região solar e são transparentes na região do infravermelho. Quando esses filmes são depositados em espelhos metálicos, de baixa emitância e por meio de controle adequado da espessura do filme, o *cermet* proporciona elevada absorbância solar e pouca influência na emitância térmica do substrato. Uma camada refletiva pode ser adicionada para minimizar as perdas por reflexão na região solar.

Figura 22. Revestimentos de Materiais Compósitos.



Fonte - Autoria Própria (2019)

f) Efeito de tamanho quântico (QSE)

Os efeitos de tamanho quântico ocorrem em filmes ultrafinos de semicondutores degenerativos e resultam em alta absorvidade 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.

4.2. Fatores determinantes na absorbância solar

A absorção de calor das superfícies não é influenciada unicamente pelo tipo de material que a constitui. As diversas características físicas que a superfície apresenta

entre as quais, a sua morfologia, rugosidade e a ondulação da superfície, influenciam diretamente sua absorvância.

Os materiais que possuem inclusão de partículas com diâmetro inferior a faixa de comprimento de onda da radiação incidente, terão suas propriedades ópticas afetadas, pois estas partículas gerarão múltiplas reflexões internas no material (MARTINS, 2010).

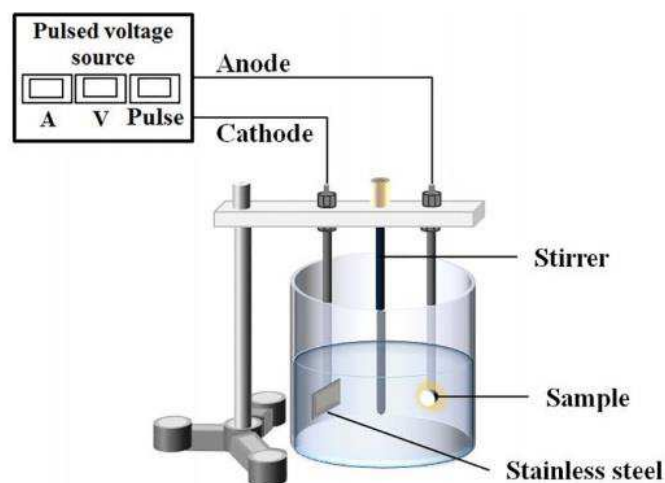
Superfícies de peças, mesmo que aparentemente lisas, quando observadas ao microscópio apresentam regiões com maiores ou menores polaridades, essa diferença de polaridades é definida como rugosidade e um aumento na rugosidade acarreta um aumento na absorção solar (SADE, 2011).

A variação das propriedades da radiação com as irregularidades da superfície depende da relação entre a rugosidade da superfície e o comprimento de onda da radiação (SADE, 2011). Quando a inclinação das irregularidades da superfície é muito pequena, o efeito principal da rugosidade é converter um refletor especular em um refletor difuso parcialmente, e parcialmente especular. Quando a superfície está coberta por cavidades profundas, o que possibilita uma maior absorção devido as múltiplas reflexões que ocorrem no interior das cavidades antes que a radiação deixe a superfície. Em microcavidades, devido a relação de espalhamento por difração, a refletividade da superfície tem grande dependência do comprimento de onda, uma vez que o efeito cavidade altera a absorvância da superfície.

De acordo com Sade (2011), enquanto as rugosidades típicas de deposições com filmes finos são da ordem de nanômetros ou micrômetros, outra irregularidade de superfície, denominada ondulação, envolve a casa dos centímetros. A ondulação das superfícies também provoca reflexões da radiação incidente sobre a superfície, gerando um aumento da quantidade de energia radiante absorvida.

Algumas técnicas podem ser utilizadas a fim de modificar as propriedades físicas dos materiais, contribuindo com fatores considerados determinantes para absorvância solar. A técnica de oxidação eletrolítica por plasma (PEO) tem sido uma ótima alternativa na produção de revestimentos em ligas metálicas. O processo geralmente é operado em uma voltagem elevada, na faixa de 400-700 V. Um arranjo típico dos equipamentos utilizados no PEO pode ser observado na Figura 23.

Figura 23. Modelo sistemático do aparato experimental utilizada no PEO.



Fonte - Silva *et al.* (2018).

Basicamente, a unidade consiste em um eletrodo de aço inoxidável, que também serve como cátodo, e uma fonte elétrica de alta tensão pulsada. O recipiente de aço inoxidável é colocado em uma base isolante e conectado a um sistema de resfriamento para manter o eletrólito na temperatura desejada. A amostra, que serve como ânodo, é anexada à fonte de corrente e imersa no eletrólito. No procedimento, microdescargas de curta duração surgem, causando efeitos como difusão de material e aquecimento. Este aquecimento é gerado pela fusão do substrato e a depleção do material fundido. Este material fundido é liberado do substrato através dos canais onde ocorrem as descargas. O material fundido é rapidamente resfriado pelo eletrólito.

Os revestimentos produzidos por esta técnica têm excelente aderência ao substrato, alta dureza e resistência ao desgaste, e boa resistência elétrica e a corrosão (DEHNAVI, 2014). Além do mais, as superfícies formadas por PEO podem ser controladas variando tanto a composição do eletrólito quanto os parâmetros elétricos usados na fonte de alimentação.

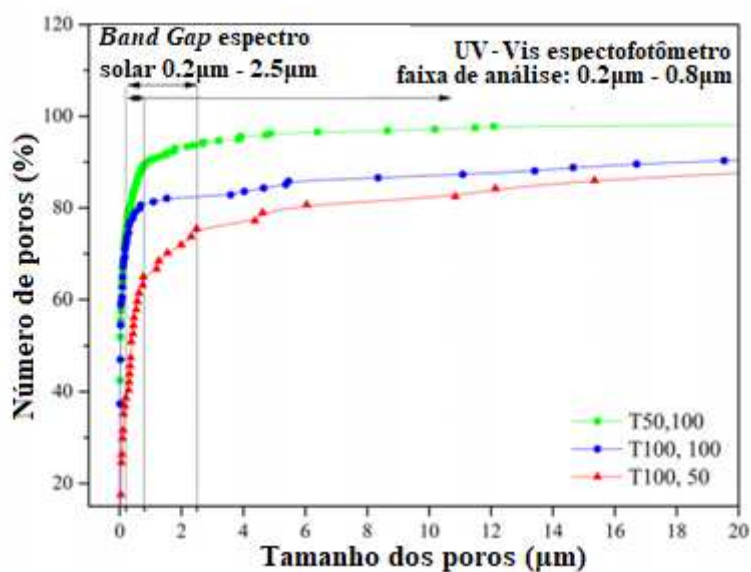
Silva *et al.* (2018) utilizaram a oxidação eletrolítica por plasma afim de controlar a porosidade da superfície em um substrato de alumínio. Três ciclos de trabalho diferentes foram usados, 33,33%, 50% e 67,77% e as amostras foram representadas pela notação T_{on} (largura do pulso) e T_{off} (tempo de repetição do pulso), correspondendo a razão de $T_{50,100}$, $T_{100,100}$ e $T_{100,50}$, respectivamente para cada ciclo de trabalho.

Em cada amostra uma gotícula de água foi colocada na superfície e o tempo de absorção foi determinado para estimar o volume dos poros interconectados. A partir da diferença entre os volumes da casca semiesférica produzida pela queda entre dois instantes consecutivos, foi possível estimar o volume absorvido pela superfície.

Através da micrografia, o tamanho médio e o número de poros foram obtidos para uma área de $2500 \mu\text{m}^2$. Observou-se então que existe uma relação direta entre o ciclo de trabalho e o tamanho dos poros, concluindo que a aplicação de ciclos menores produz poros em maior quantidade e com menor variação no tamanho dos poros.

Pela análise das imagens, também foi possível obter as curvas de distribuição dos tamanhos dos poros, como podemos reparar na Figura 24. Verificou-se que a amostra tratada $T_{50,100}$ possui 21,67% da porosidade total dentro da faixa de comprimento de onda do espectrofotômetro.

Figura 24. Distribuição percentual acumulada por tamanho de poro para uma área de $2500 \mu\text{m}^2$.



Fonte - Adaptado de Silva *et al.* (2018).

Para elucidar os resultados, Silva *et al.* (2018), realizaram análises de refletância espectral nas amostras tratadas com plasma e compararam com o substrato polido. Como esperado, todas as amostras tratadas com plasma tornaram-se opticamente seletivas e apresentaram melhor desempenho do que o substrato polido.

Consequentemente, foi possível afirmar que a superfície porosa obtida desempenha a função de armadilha óptica.

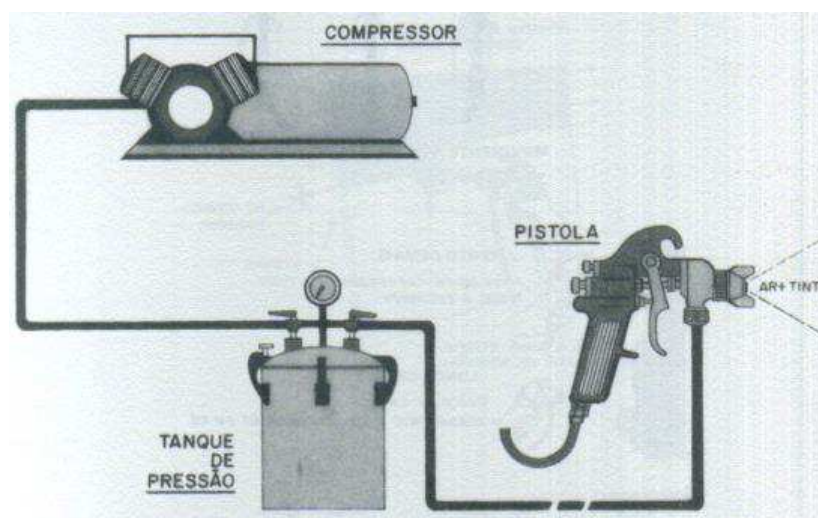
4.3. Técnicas de deposição

Considerando que a absorção da radiação é um fenômeno que ocorre na superfície do material, muitas técnicas estão sendo estudadas para a deposição do material, com propriedades ópticas favoráveis, no substrato. Alguns processos foram estudados ao longo dos anos afim de que se tenha uma superfície seletiva homogênea, com espessura uniforme e controlada e com menor custo de fabricação. Baseado nos trabalhos de Gomes (2001), Sousa (2007), Sade (2011), Medeiros (2016) e Silva Neto (2017), foi possível destacar alguns processos utilizados para deposição de superfícies seletivas.

a) Pistola de ar comprimido (spray)

Na pistola a ar, a tinta depositada no recipiente é expulsa em direção ao bico da pistola pela ação da pressão do ar. Um esquema de instalação para aplicação de tintas com pistola de ar comprimido pode ser observado na Figura 25.

Figura 25. Esquema de instalação para aplicação das tintas com spray.



Fonte - Gomes (2001).

Além de apresentar grande produtividade, tem como característica a obtenção de espessura de película quase que constante ao longo de toda a superfície pintada. Uma

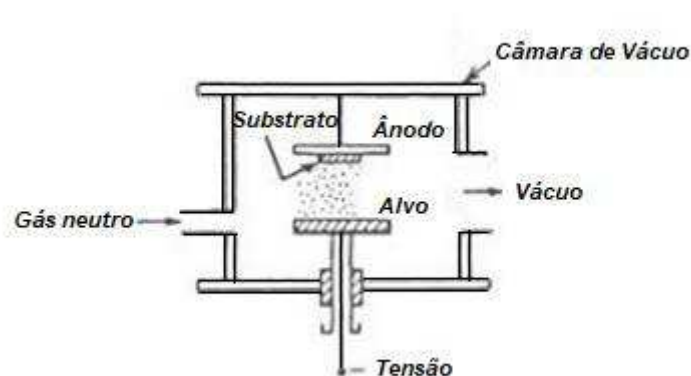
desvantagem é que cerca de 25% da tinta é perdida durante a aplicação, além da questão da segurança, devido ao excessivo acúmulo de solventes (GOMES, 2001).

Uma série de cuidados deve ser observado na aplicação da tinta por esse método. Primeiro, a correta diluição da tinta, procurando-se ajustar sua viscosidade a uma aplicação adequada. Outro cuidado é a seleção do bico da pistola, que é feita em função das propriedades da tinta. A pressão e a vazão do ar que é injetado no tanque de pressão também devem ser selecionadas em função das propriedades da tinta que se quer aplicar.

b) Pulverização catódica

Quando se deseja elevar a eficiência da ionização, utiliza-se a técnica *Magnetron Sputtering* que consiste em um processo de deposição física onde se aplica uma diferença de potencial entre duas placas com geração de elétrons que colidem com as moléculas de gás, ionizando-os. É uma espécie de evaporação a frio do cátodo. Durante uma descarga elétrica através de um gás, pode acontecer a remoção de átomos do cátodo, provocada pelo bombardeio de íons positivos. O produto dessa evaporação pode ser utilizado na criação de um filme que se deseja construir sobre uma superfície a ser revestida (MARTINS, 2010). Atualmente, é uma das técnicas mais utilizadas pois realiza a deposição de diferentes materiais ao mesmo tempo e é possível controlar com precisão os parâmetros do processo. Na Figura 26 é possível observar um esquema ilustrativo desse processo.

Figura 26. Processo de cobertura seletiva por sputtering.



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

Dentro de uma câmara fechada, com atmosfera controlável, há dois eletrodos entre os quais podemos criar uma diferença de potencial, com o auxílio de uma fonte de alta tensão. De acordo com Wasa *et al.* (2012), uma bomba de vácuo retira a atmosfera inicial da câmara. A seguir é injetado um gás base do plasma para se dar início à pulverização catódica, é preciso ser um gás inerte com elevado número de massa, por isso o argônio é geralmente utilizado. O argônio (Ar) é injetado até que a pressão no interior da câmara atinja um valor da ordem de 10^{-4} bar.

Quando é aplicada uma alta tensão entre os eletrodos, os elétrons livres que se encontrem no interior da câmara serão acelerados na direção do eletrodo de baixo, no qual é formado o filme. No seu caminho, os elétrons colidirão com átomos de argônio. Eventualmente, um átomo de argônio perde um de seus elétrons da camada externa e se torna um íon positivo, Ar^+ . A população de íons Ar^+ assim gerada pode ser aumentada colocando-se o ímã junto ao eletrodo de cima, de onde sai o material para formar o filme. O ímã, junto com a diferença de potencial existente entre os eletrodos, faz os elétrons seguirem trajetórias helicoidais mais longas, o que aumenta a probabilidade de colisão com átomos de argônio.

Quando os íons Ar^+ atingem a superfície metálica do eletrodo, ionizam negativamente átomos desse eletrodo. Os íons metálicos, que migram do material a ser depositado, são então atraídos para o eletrodo de baixo. Sobre este eletrodo deve ser colocado o substrato cuja superfície desejamos revestir com um filme feito do material seletivo. Os íons metálicos, liberados do eletrodo de cima, continuam a colidir com as moléculas de gás, e entre si, repetidas vezes, no interior da câmara. Isso causa um amplo espalhamento de íons metálicos e uma nuvem difusa deles atinge a superfície a ser revestida. Na prática podemos obter filmes contínuos, de espessura uniforme e controlada (MARTINS, 2010; WASA *et al.*, 2012)

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* as linhas de campo magnético são paralelas à superfície do alvo, os elétrons são aprisionados em uma cavidade, seguindo trajetórias helicoidais, aumentando o 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.

$$\lambda = \frac{5.10^{-3}}{P} \quad (17)$$

Onde, λ e P expressos em cm e torr, respectivamente.

A taxa de *sputtering* é determinada pela densidade de potência (potência aplicada por área do alvo) e depende do tamanho da área de erosão, da distância alvo-substrato, do material do alvo e da pressão ambiente (WASA *et al.*, 2012)

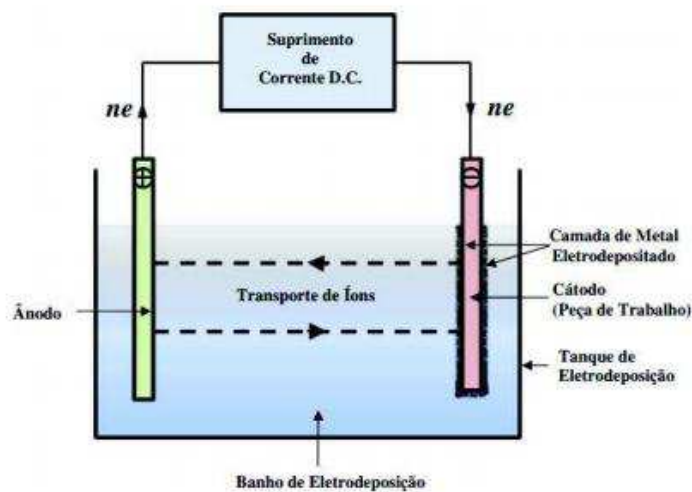
As vantagens dessa técnica são: trabalha com temperaturas reduzidas; gera uma quantidade ínfima de resíduos e pode envolver vários alvos de forma simultânea, como também alvos em sequência para obtenção de filmes em multicamadas.

Nesse processo, ótimas condições de operação são obtidas pelo controle dos parâmetros citados que possibilitem alcançar a potência máxima sem causar comprometimento da qualidade do filme. Tem-se obtido filmes com espessuras da ordem de nanômetros com boas propriedades ópticas para aplicações fototérmicas.

c) Eletrodeposição

Uma das técnicas de deposição de filmes mais utilizadas é a de eletrodeposição, sendo um processo barato e facilmente aplicável à indústria por sua elevada aderência, boas propriedades físicas e qualidades mecânicas e químicas (GOMES, 2001). O objetivo do processo é preparar um depósito que seja bem aderente ao substrato e boas propriedades, mantendo suas especificações em todas as ocasiões. O processo deve ser fácil e reprodutível. Por outro lado, muitos materiais podem ser depositados com propriedades diferente. Por isso é que não se pode definir uma condição somente para eletrodeposição para cada metal, como: banho, a densidade de corrente, temperatura etc. A figura 27 esquematiza o processo de eletrodeposição.

Figura 27. Princípio da Eletrodeposição.



Fonte - Gomes (2001 apud MEDEIROS, 2016).

Em um vaso inerte contendo o banho de eletrodeposição que possui sais condutores, imergem-se três componentes: a peça (cátodo) que sofrerá a deposição do filme seletivo; o metal em forma solúvel que será depositado sobre o substrato, e um ânodo, eletronicamente condutor, solúvel ou insolúvel. Esse banho será submetido a uma corrente, regulada e contínua, proporcionando a deposição sobre a superfície de trabalho por uma simples reação (MEDEIROS, 2016).

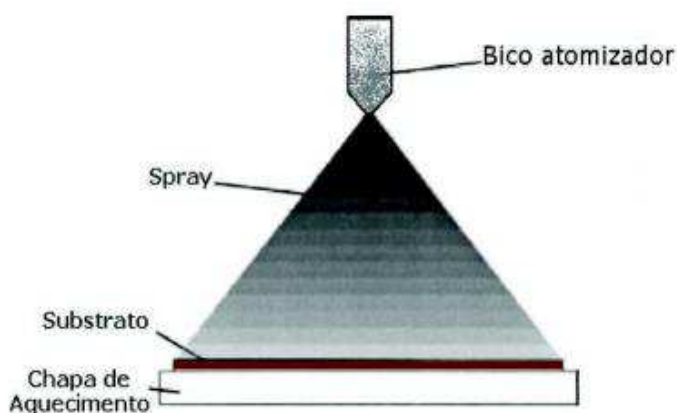
É importante que o banho seja estável ao longo do tempo por causa da importância na reprodutibilidade do depósito (MEDEIROS, 2016). É necessário que a quantidade de depósito seja mantida apesar de variações nas condições de operação, como variações na concentração e densidade de corrente nas quais podem acontecer variações, particularmente quando diferentes objetos sofrerão deposição.

A existência de vários trabalhos científicos voltados para a análise da eficiência da eletrodeposição, visando obter superfícies seletivas solares, mostra a consolidação da mesma. Como exemplos, tem-se o trabalho desenvolvido por Lizama-Tzec et al (2014) que com a técnica de eletrodeposição, depositaram níquel negro sobre substrato de aço inoxidável obtendo $\alpha = 0,74$ e $\epsilon_{200^\circ\text{C}} = 0,07$. Já Kadirgan e Söhmen (1999) com a técnica de eletrodeposição, depositaram cobalto negro sobre substrato de cobre obtendo $\alpha = 0,88$ e $\epsilon_{300^\circ\text{C}} = 0,13$.

d) Spray pirólise

É um método onde um spray composto por uma solução iônica de um sal de interesse incida contra um substrato previamente aquecido, onde as substâncias precursoras passarão por um processo de decomposição pirolítica, havendo as reações químicas as quais originarão o composto almejado (WILL *et al.*, 2000). A reação química ocorre em virtude da energia térmica obtida através do contato existente entre o substrato previamente aquecido e as gotículas arremessadas. A Figura 28 apresenta de forma geral como um sistema spray pirólise é constituído.

Figura 28. Esquema do Spray Pirólise.



Fonte - Will *et al.* (2000).

Essa técnica permite a fabricação ágil de filmes com múltiplos componentes, além de ser considerada relativamente simples e ter a vantagem do baixo custo energético, de forma que se sobressai, em níveis de eficiência, quando comparada à métodos de deposição que utilizam vácuo. Algumas superfícies seletivas foram desenvolvidas utilizando Spray Pirólise como método de deposição. Shelke *et al* (2012) desenvolveu filmes finos a base de Co_3O_4 com $\alpha = 0,94$ e $\varepsilon = 0,17$ e Ienei *et al* (2010) produziram superfície seletiva à base de Al_2O_3 com $\alpha = 0,92$ e $\varepsilon = 0,14$.

e) Sol-gel

Esse método é muito utilizado para a produção de filmes absorvedores, pois possibilita seu processamento a baixas temperaturas, permite um fácil controle de fabricação e de composição, além de um baixo custo de instalações (MEDEIROS, 2016).

O processo Sol-Gel apresenta uma boa homogeneidade, fácil controle de espessura e custo relativamente baixo comparado a outros métodos de deposição. É um processo químico utilizado para síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, *sol*, e subsequentemente a formação de um material de fase dupla de um corpo sólido ocupado com um solvente, gel úmido. Este gel é uma rede sólida ocupada com uma segunda fase de dimensões coloidais, ou líquido ou gás que também formam uma rede tridimensional interconectada.

Algumas desvantagens são: a grande concentração do material durante o processo de secagem e densificação, e um tempo prolongado para a conclusão do processo.

f) Deposição em cátodo oco

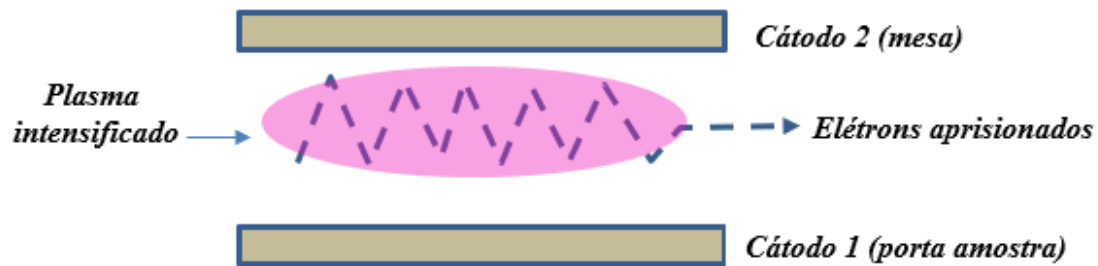
A deposição por cátodo oco é uma técnica que utiliza uma descarga produzida entre cátodos próximos suficientes para produzir uma intensificação da densidade iônica devido ao aprisionamento dos elétrons entre os eletrodos. Íons gerados por colisão com elétrons nessa região, serão acelerados para os eletrodos, produzindo uma série de eventos, dentre os quais pode-se destacar:

- (i) Aquecimento localizado;
- (ii) Sputtering;
- (iii) Difusão atômica.

Dependendo do tipo de gás existente e do material que compõe os cátodos, diferentes estruturas e composições de superfícies podem ser obtidas através do efeito combinado de deposição e difusão atômica. Esse processo gera o arrancamento de átomos do material a ser depositado (alvo), que pode ser combinado com o gás reativo na atmosfera do plasma resultando na deposição do material sobre o substrato (DAUDT et al. 2011).

A teoria de cátodo oco prediz que a descarga se desenvolve entre os dois cátodos e seu efeito aparece quando as superfícies estão posicionadas a uma distância próxima o suficiente para que haja elétrons fiquem aprisionados (FREITAS, 2016). Uma mesa colocada sobre um cátodo, conectada eletricamente com a mesma, de modo a ficar também catodicamente polarizada, poderá produzir efeito de cátodo oco sobre faixas particulares de pressão e voltagem, para cada tipo de gás. A figura 29 ilustra essa situação:

Figura 29. Efeito de cátodo oco.



Fonte - Autoria Própria (2018).

Quando a descarga se inicia, a região luminescente é confinada dentro da cavidade, onde uma elevada densidade de partículas pulverizadas e evaporadas são produzidas (ARAÚJO, 2006). A deposição é realizada por *sputtering* intensificado pela descarga do cátodo oco.

Segundo Araújo (2006), o *sputtering* do cátodo desempenha ativação e limpeza da superfície e um aumento na rugosidade. O controle do efeito de cátodo oco nos processos de deposição oferece a vantagem de controlar as taxas de deposição dos átomos pulverizados do cátodo. Diferente do Magnetron Sputtering, no geral, a técnica de deposição por cátodo oco, possibilita a deposição de vários tipos de materiais.

4.4. Materiais e métodos precursores dos filmes absorvedores

Uma das variáveis que deve ser levada em consideração, quando se pretende melhorar a eficiência e minimizar os custos de um sistema de conversão térmica em coletores, é o desenvolvimento de uma superfície absorvedora que tenha uma alta absorvidade e uma baixa emissividade, fazendo com que a superfície possa atingir temperaturas mais elevadas. Nas últimas décadas, algumas pesquisas foram desenvolvidas em busca de novos tipos de materiais de baixo custo e que tenham essas características seletivas.

Gallo (1985) produziu revestimentos seletivos de baixo custo utilizando técnicas de eletrodeposição e imersão. Materiais como cromo negro e óxido de cobre foram

depositados em substratos facilmente encontrados no mercado a custos relativamente baixos, como o alumínio e o ferro galvanizado. Valores de absorvância solar em torno de 0,95 e emitância térmica (100°C) em torno de 0,10 e a resitência à degradação térmica e química dos revestimentos, garantem a sua utilização em sistemas de aquecimento solar residencial ou industrial.

Gomes (2001) realizou um estudo comparativo de superfícies seletivas para coletores solares. Foram apresentadas medições experimentais da temperatura em seis amostras de placas absorvedoras e da radiação solar global e direta incidente sobre as placas em função do tempo. As amostras foram testadas nas condições ambientais da cidade de Fortaleza e os valores experimentais usados na determinação das emissividades, após a realização de um balanço de energia em regime permanente nessas amostras. As temperaturas de estagnação foram calculadas, e usadas na determinação do desempenho desses materiais.

Os resultados e o desempenho das amostras de Gomes (2001) quando expostas à radiação solar e o procedimento desenvolvido para esse trabalho, pode ser utilizado na determinação de um valor médio para a emissividade solar a partir de medições mais simples. A Tabela 3 apresenta os valores de emissividade encontrados e os valores fornecidos por fabricantes. O melhor resultado encontrado para emissividade foi de 0,05, com uma superfície seletiva depositada por *sputtering*.

Tabela 3. Valores da emissividade das superfícies seletivas produzidas por Gomes (2001).

| Material | A | B | C | D | E | F |
|---|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|
| Emissividade determinada | 0,3 | 0,12 | 0,11 | 0,14 | 0,22 | 0,05 |
| Emissividade fornecida pelo fabricante | ---- | 0,05 | 0,12±2 | 0,28-0,49 | 0,20±5 | 0,05 |

Fonte - Gomes (2001).

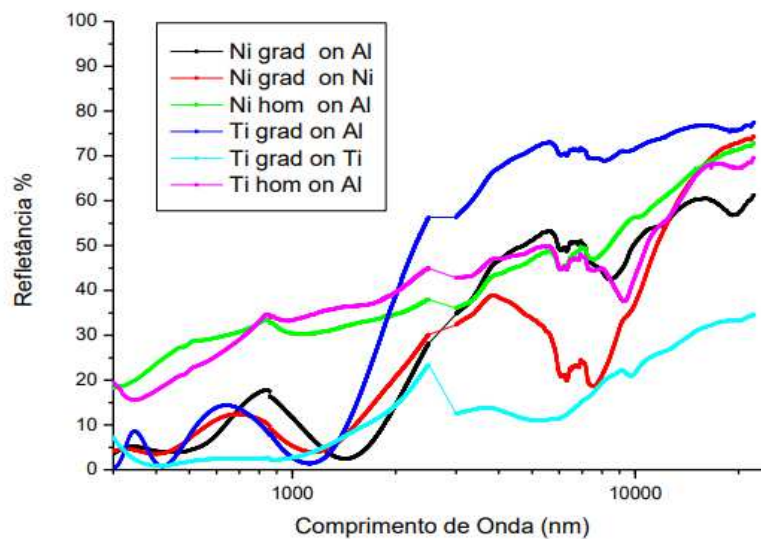
Cada material selecionado por Gomes (2001) foi identificado por uma letra, evitando-se assim o uso do nome comercial. A relação abaixo identifica e descreve as amostras: Material A – tinta preta, não seletiva; Material B – superfície seletiva, depositada por *sputtering*; Material C – superfície seletiva, (black chrome); Material D – tinta seletiva; Material E – tinta semi-seletiva; Material F – superfície seletiva, (*sputtering*).

Kennedy (2002) realizou uma revisão de materiais de absorção solar seletiva em médias e altas temperaturas, para aplicabilidade de calha parabólica para um coletor

solar plano (CSP) e cumprimento dos seus requisitos. Foi mostrado que muitas superfícies seletivas capazes de operar a temperaturas superiores a 400°C foram desenvolvidas e são citadas na literatura, mas a maioria não preenche os requisitos do programa de calha parabólica CSP. Para aplicações de CSP, a superfície espectralmente seletiva deve ser estável a 500°C, ter uma absorção solar de 0,95 a 0,98 e uma emissão térmica de 0,1 a 400°C (KENNEDY, 2002). Revestimentos seletivos solares feitos com múltiplas camadas cermet de quasicristais ou zircônio e óxidos e nitretos de titânio que incorporam texturas superficiais e múltiplas camadas, provavelmente terão sucesso e atenderão aos requisitos ópticos e de durabilidade do CSP.

Martins (2010) descreve o desenvolvimento de um processo para deposição de superfícies opticamente seletivas por *magnetron sputtering*, realizando um ajuste na velocidade de rotação dos substratos e ajuste das potências, sendo obtida a deposição de menos de uma monocamada de cada material alvo por volta. Utilizando este processo, foi produzida uma série de filmes com composição gradual de Ti e SiO₂, cujas propriedades ópticas, morfológicas e químicas foram analisadas por perfilometria, espectrofotometria, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 30 apresenta as curvas de reflectância para os filmes com composição gradual e homogênea de Ni e Ti depositados sobre substratos de vidro recobertos com Ti, Al e Ni. Os resultados das análises indicam propriedades ópticas comparáveis às de produtos comerciais, o que torna as superfícies produzidas fortes candidatas para aplicação em coletores solares de alta eficiência.

Figura 30. Reflectância espectral de filmes com composição gradual e homogênea de Ni e Ti em matriz de SiO₂ sobre substratos de vidro recobertos com Ti, Ni e Al.

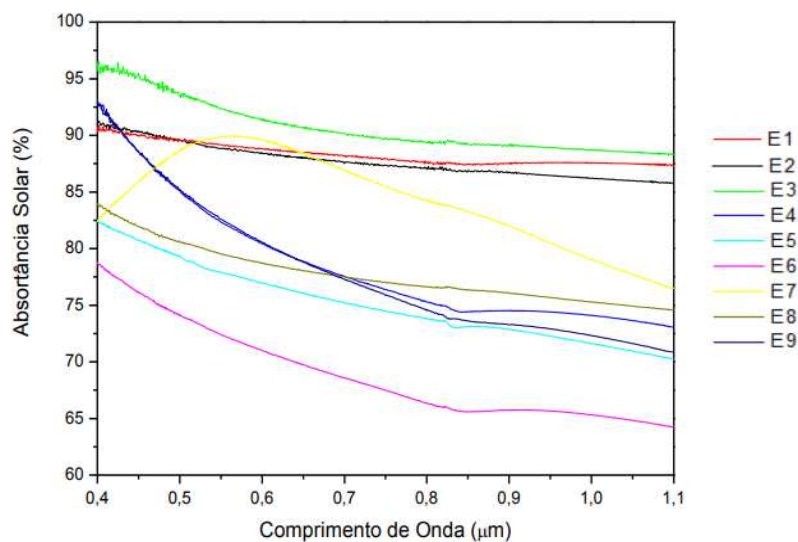


Fonte - Martins (2010).

Sade (2011) produziu filmes finos de Ni/NiO em substrato de alumínio por processos químicos e eletrolíticos seguidos de oxidação e por deposição física, *magnetron sputtering*. Assim, foram obtidas superfícies seletivas com alta absorptância solar, maior que 85%, e baixa emitância térmica, inferior a 15% e fator de seletividade maior que 6. A composição química dos filmes de Ni/NiO foi determinada por espectroscopia de emissão óptica por centelhamento. As espessuras foram medidas por microscopia de força atômica e por perfilometria, sendo obtidos filmes da ordem de nanômetros.

A identificação e a evolução das fases de Ni e NiO em função da temperatura e do tempo para oxidação foram analisadas por difração de raios-x e a estrutura dos filmes finos quanto às respectivas fases e quanto às formas dos grãos foram examinados no MEV. A absorptância solar foi medida por espectroscopia na região do visível e infravermelho próximo e a emitância térmica dos filmes de Ni/NiO foi determinada a partir dos valores da absorptância na região do infravermelho médio e distante. A variação da absorptância solar das amostras recobertas por *sputtering* são apresentadas na Figura 31.

Figura 31. Espectro de absorbância solar das amostras de Sade (2011).



Fonte - Sade (2011).

Vieira (2011) obteve superfícies seletivas a partir de compostos $\text{Cr}_{0,75}\text{Fe}_{1,25}\text{O}_3$ (CRFO) e $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,75}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ (FCTO) em substratos de cobre. O desenvolvimento de um procedimento para obtenção de uma superfície seletiva nova, utilizando-se a técnica de *screen-printing*, mostrou um resultado inédito e inovador, pois recaí sobre menores custos de processamento da superfície. Apoiados nas técnicas de caracterização IR e Raman, o CRFO e FCTO foram, comprovadamente satisfatórios como possíveis absorvedores da radiação solar dentro de um vasto campo espectral. Foram feitos testes de campo, nos quais as superfícies foram expostas a radiação solar. O aparato experimental incluía medidores de temperatura e de irradiação solar e os dados coletados foram utilizados para o cálculo da absorbância das superfícies obtidas. Os cálculos dos valores da absorbtividade média, para as superfícies formadas por CRFO e por FCTO, nos dias em que a pesquisa de campo foi realizada, podem ser observados na Tabela 4. A melhor configuração obteve absorbância de 0,80.

Tabela 4. Valores médios de absorbtividade do CRFO e do FCTO.

| Absortividade/dia de coleta de dados | α_{CRFO} | α_{FCTO} |
|--------------------------------------|------------------------|------------------------|
| 24/09/2010 | 0,78 | 0,72 |
| 15/10/2010 | 0,79 | 0,73 |
| 18/11/2010 | 0,80 | 0,76 |

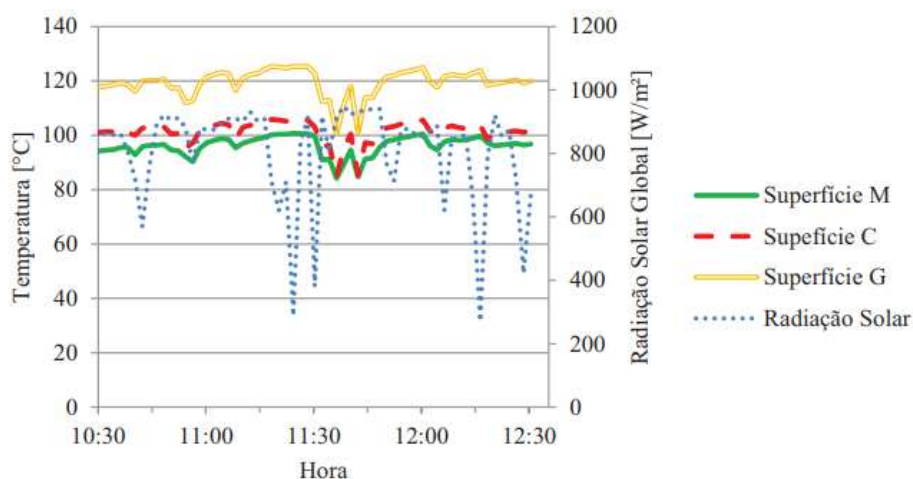
Fonte - Vieira (2011).

Selvakumar e Barshilia (2012) apresentam uma revisão de superfícies seletivas obtidas por PVD utilizadas em aplicações térmicas e em plantas de geração de energia, ou seja, para aplicações em médias (de 100 a 400°C) e altas temperaturas (>400°C). Os autores ressaltam que o processo mais utilizado é o sputtering, e discorrem sobre o procedimento para avaliação do tempo de vida útil das superfícies, desenvolvido pelo grupo de pesquisa 25 “Materials in Solar Thermal Collectors” da *International Energy Agency — Solar Heating and Cooling Program*. Tal procedimento foi formulado como norma e submetido à ISO (*International Organization for Standardization*).

Na conclusão, eles (SELVAKUMAR e BARSHILIA, 2012) comentam que há uma grande expectativa no uso da energia solar térmica como uma importante fonte de energia renovável, e que já existem uma gama de superfícies seletivas a base de cermet sendo comercializada, um exemplo citado é a própria $TiNO_x$. Além disso, os autores enfatizam que ainda é preciso haver mais pesquisa e desenvolvimento na área de obtenção de coberturas para superfícies seletivas, a fim de tornar a tecnologia mais acessível e melhorar a eficiência tanto dos coletores solares planos como, principalmente, dos concentradores para plantas de energia solar térmica.

Rodrigues (2014) propõe a obtenção e o estudo de superfícies seletivas para aplicações em coletores solares de baixo custo originário do resíduo da indústria de granito. Foram estudadas três diferentes superfícies, duas delas foram obtidas no laboratório, a superfície a base de pó de granito e a superfície composta pela mistura de pó de granito e CRFO ($Cr_{0,75}Fe_{1,25}O_3$); e a terceira superfície foi uma superfície comercial, conhecida como $TiNO_x$. Para a realização dos testes foi construída uma bancada experimental de madeira, de forma que fosse possível simular as condições de um coletor solar de placa plana. Os testes foram feitos em condição de estagnação, ou seja, não havia fluxo de água através de tubos no coletor. Através desse aparato experimental foi possível testar as três superfícies seletivas simultaneamente. Os testes de campo mostraram que a superfície composta por pó de granito (Superfície G) foi a que atingiu as maiores temperaturas, com uma média de até 119°C, como pode ser observado na Figura 32.

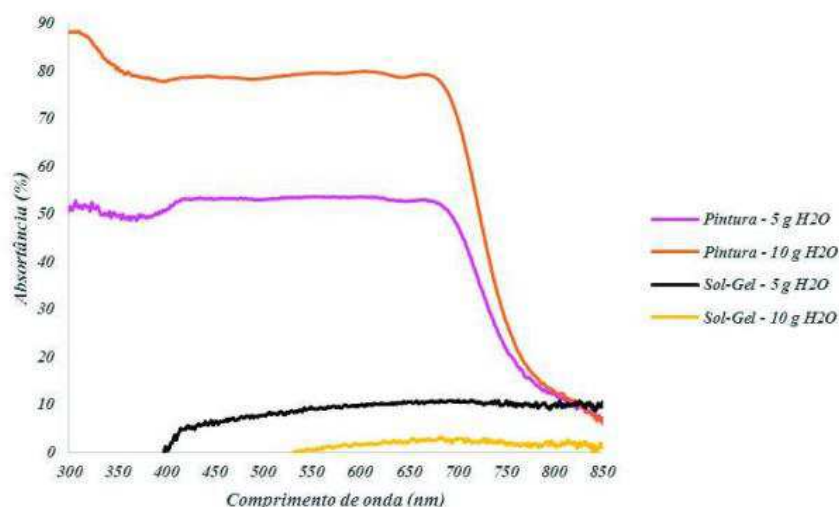
Figura 32. Dados coletados pelo aparato experimental de Rodrigues (2014).



Fonte - Rodrigues (2014).

Medeiros (2016) procurou avaliar o potencial do uso da CBC como matéria-prima para produção de filmes absorvedores solares. Através da utilização de duas técnicas de deposição em três tipos de substratos, concluiu-se que a CBC apresenta seletividade intrínseca, tendo potencial de uso para produção de filmes absorvedores solares. E melhor configuração filme-substrato exibiu pico e média de absorção de, respectivamente, 88% e 65%, obtida a partir da CBC.5.250. Na Figura 33 observa-se que a técnica de pintura proporcionou a maior porcentagem de absorbância ao utilizar 10 g de H₂O.

Figura 33. Espectroscopia de absorvância na faixa UV-Vis e infravermelho próximo do filme CBC.5.250 depositada em substrato de vidro.



Fonte - Medeiros (2016).

Silva Neto (2017) propõe desenvolver um novo tipo de superfície seletiva do tipo Cermet, composto por duas (100 nm e 50 nm de espessura, frações volumétricas de 0,40 e 0,15 em Cr, respectivamente) ou três subcamadas (mesma configuração anterior com uma camada extra de SiO₂ com 20 nm de espessura), revestindo dois tipos de substratos metálicos: cobre e aço inoxidável 304. Esses revestimentos foram preparados via *co-sputtering* e caracterizados opticamente nas faixas ultravioleta, visível, infravermelho próximo e infravermelho médio do espectro eletromagnético. Foi realizada também a avaliação morfológica dos revestimentos por microscopia de força atômica (AFM) e perfilometria óptica, além da caracterização química por Difractometria de Raios-x. Os resultados mostraram que os filmes produzidos apresentaram elevadas seletividades ópticas, com destaque para os filmes depositados em substrato de aço inoxidável 304, como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados teóricos e experimentais obtidos por Silva Neto (2017).

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

Fonte - Silva Neto (2017).

Estudos como Sousa (2006), Daudt *et al.* (2014) e Lopes (2015) viabilizaram a utilização da Gaiola Catódica, princípio da Nitretação à plasma como nova técnica de deposição de filmes finos. Além do baixo custo do equipamento, o ensaio em baixas temperaturas contribui com uma melhoria na adesão do alvo no substrato. Sousa (2006), estudou nitretação iônica sem efeito de borda, desenvolvendo e avaliando novas aplicações desse estudo. Sousa também percebe a influência da posição entre a amostra e a gaiola catódica em si, e o tempo do tratamento, concluindo que quanto mais próximo a amostra estiver da gaiola maior a espessura, a dureza e quantidade de nitretos no filme formado. Isto foi justificado pelo *sputtering* que ocorre na gaiola, de modo que quanto mais próxima da gaiola o substrato estiver, menor será a distância que os átomos arrancados da gaiola precisarão percorrer para chegar à amostra, tendo assim uma menor probabilidade de colidirem com outras espécies presentes no plasma e se dispersarem.

Daudt et al (2014) mostrou que é possível depositar um filme de nitreto de titânio em uma superfície de vidro utilizando um reator de plasma com a técnica de gaiola catódica. Viram que uma pequena variação no fluxo de H₂ resulta em uma mudança significativa na intensidade relativa das espécies ativas no plasma, e numa variação na quantidade de filme depositado, o que pode ser notado através da intensidade dos picos de difração de raios-x, bem como da porcentagem de transmitância.

Lopes (2015) depositou filmes finos de dióxido de titânio (TiO₂) em substrato de aço inoxidável duplex através da técnica de deposição em gaiola catódica. Na produção

do filme se utilizou uma gaiola de titânio como alvo que foi posta numa câmara de plasma de tensão contínua DC e no interior da gaiola foi colocado o substrato de aço inoxidável duplex. A temperatura de tratamento foi mantida constante a 450 °C para que se pudesse avaliar a influência da atmosfera (H_2/Ar) no processo de produção do filme. Para a caracterização do filme de TiO_2 foi utilizado a espectroscopia Raman e a difração de raios-x em ângulo rasante além de ensaios de corrosão. Os resultados indicaram que proporção entre H_2/Ar afetam a cristalinidade e a capacidade protetiva do filme.

As superfícies seletivas contendo óxido de titânio e óxido de ferro em sua composição, encontradas na literatura citada anteriormente, possuem boas propriedades ópticas para aplicação em superfícies seletivas. Os filmes absorvedores são depositados principalmente em substratos de Cu, Al, Ni, Aço Inoxidável 304 e vidro. Outros autores como Cunha (2012) e Lima (2013) produziram superfícies seletivas a base de Anatásio (TiO_2) em substrato de Alumínio e obtiveram resultados para absorção equivalentes às amostras comerciais de tinta preta e Alanod. O material produzido com Anatásio barateou o custo da produção pois é utilizada a matéria-prima do titânio.

Os filmes absorvedores foram depositados a partir de várias técnicas, físicas, eletroquímicas, plasma entre outras. Os melhores resultados foram apresentados utilizando a técnica de Pulverização Catódica, *Magnetron Sputtering*, onde um melhor controle dos parâmetros da deposição pode originar filmes finos na ordem de nano e ótima seletividade. A deposição em Gaiola Catódica também se mostrou uma técnica bem interessante por ser uma técnica recente e que tem muito a contribuir na pesquisa em materiais.

As técnicas de caracterização utilizadas foram espectrofotometria em UV- Vis e IR (Infravermelho), para avaliar o comportamento óptico dos filmes em diferentes regiões do espectro eletromagnético. Difractometria de Raios-x (DRX) e Fluorescência de Raios-x (FRX), a fim de caracterizar quimicamente o composto. Microscopia de Força Atômica (AFM – *Atomic Force Microscope*), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Perfilometria Óptica e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para caracterização morfológica e microestrutural das superfícies seletivas e Caracterização Térmica (TGA, DTA e DSC). Foram feitas também medidas ópticas após tratamento térmico das superfícies seletivas.

CAPÍTULO V

5. ILMENITA

A ilmenita (FeTiO_3) é um óxido de ferro e titânio de ocorrência mais comum e abundante, com composição teórica de Fe (36,8%), Ti (31,6%) e O (31,6%). Segundo especificações citadas por Baltar *et al.* (2005) o mineral apresenta a cor do ferro, com lustre metálico a submetálico e cristalização hexagonal romboédrica. As principais características físicas da ilmenita são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Principais propriedades físicas da ilmenita.

| Propriedades | Ilmenita |
|---|--|
| Dureza (escala de Mohs) | 5,0 a 6,0 |
| Densidade (g/cm^3) | 4,5 a 5,0 |
| Brilho | Metálico a sub-metálico |
| Cor | Preta |
| Transparência | Opaco |
| Hábito | Variado (romboédrico, lamelar, maciço, compacto, granular) |
| Fratura | Conchoidal |
| Clivagem | Ausente |
| Suscetibilidade Magnética | Fraca |

Fonte - Baltar *et al.* (2005).

A ilmenita é mais comum do que o rutilo, sendo as reservas conhecidas de ilmenita em todo o mundo muito maiores que as de rutilo. De acordo com o Anuário Mineral Brasileiro (DNPM, 2015), o Brasil possui reservas medidas de 2,112 milhões de toneladas de ilmenita e 36 mil toneladas de rutilo. Na Figura 34 pode-se observar amostras de ilmenita provenientes da cidade de Floresta, PE.

Figura 34. Amostras de ilmenita.



Fonte - Baltar *et al.* (2005).

Das principais reservas mundiais de ilmenita, recebem destaque as da China, da Austrália e da África do Sul. No Brasil, as principais reservas estão distribuídas nos seguintes estados: Bahia, Espírito Santo, Goiás, Minas Gerais, Pernambuco, Rio de Janeiro, Santa Catarina e, principalmente, Paraíba, no município de Mataraca, onde se encontram os depósitos mais importantes, representando 75% das reservas brasileiras (SANTOS, 2010).

A maior produtora de ilmenita no Brasil é a empresa *Millennium Inorganic Chemicals* do Brasil S/A que contribui com cerca de 57,5% da produção nacional de dióxido de titânio (DNPM, 2005). Sua unidade de lavra, denominada de Mina de Guaju, está localizada na costa do Nordeste do Brasil, no litoral paraibano, no município de Mataraca, a aproximadamente 125 km da capital João Pessoa, onde a ilmenita ocorre disseminada em dunas litorâneas. A localização da mina pode ser visualizada na Figura 35.

Figura 35. Mapa de localização da Mina de Guaju.



Fonte - Adaptado de Ferreira (2006).

A lavra do minério de Mataraca é feita a céu aberto, utilizando tratores de esteira (FERREIRA, 2006). Na Figura 36 é possível observar uma foto aérea do Complexo Draga acoplado à planta móvel na Mina de Guaju, Mataraca/PB.

Figura 36. Lavra da Mina de Guaju.



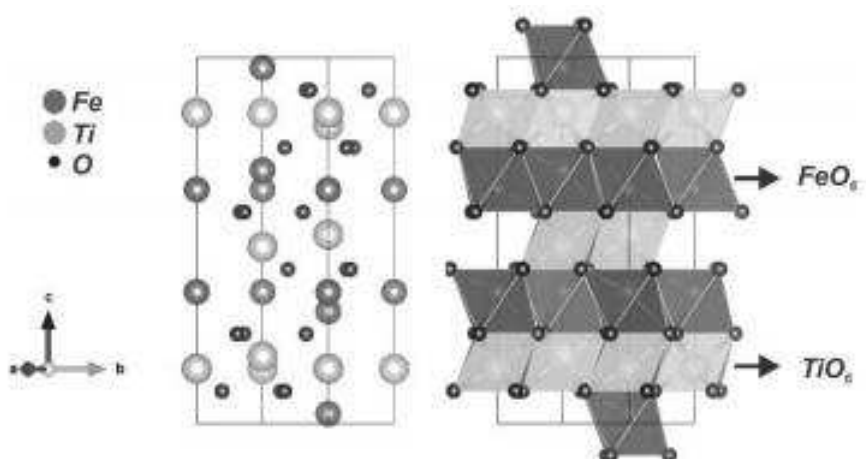
Fonte - Ferreira (2006).

Na usina da Millennium, em Mataraca, existem três frentes de lavras, com duas trabalhando simultaneamente para melhor homogeneização do minério lavrado. O minério é enviado à usina de concentração flutuante, onde é obtido um pré-concentrado de Rochas e Minerais Industriais por meio de transportador de correia (SAMPAIO *et al.*, 2001).

5.1. Caracterização da ilmenita

Conforme Ribeiro (2015), a estrutura cristalina da ilmenita é caracterizada em um sistema trigonal apresentando uma distribuição alternada de octaedros FeO_6 e TiO_6 com centros metálicos nos cátions, como mostrado na Figura 37. Essa estrutura cristalina foi previamente estudada por Barth e Posnjak (1934) e ganhou elevado interesse científico com o passar dos anos tanto por sua importância mineralógica como por suas aplicações tecnológicas na área de pigmentação e fotocalizadores.

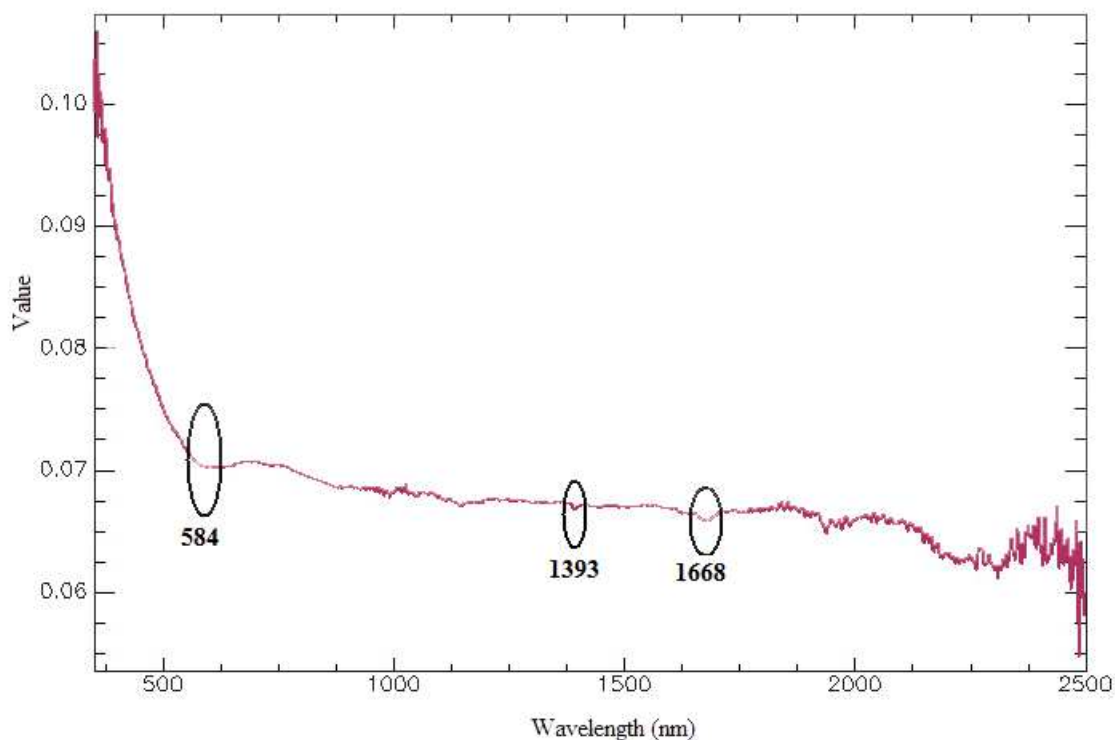
Figura 37. Estrutura cristalina da ilmenita.



Fonte - Ribeiro (2015).

A ilmenita é um mineral tipicamente opaco, caracterizado por bandas de condução dos óxidos de ferro e de titânio que se estendem através do espectro. A opacidade deste mineral é atribuída por Strens & Wood (1979) pelas transferências de carga entre íons (Fe^{2+} , Fe^{3+} , O^{2-} e Ti^{4+}). A Figura 38 apresenta a análise espectral da ilmenita presente na biblioteca espectral de minerais e de depósitos bauxíticos brasileiros do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

Figura 38. Análise espectral da ilmenita na região visível.

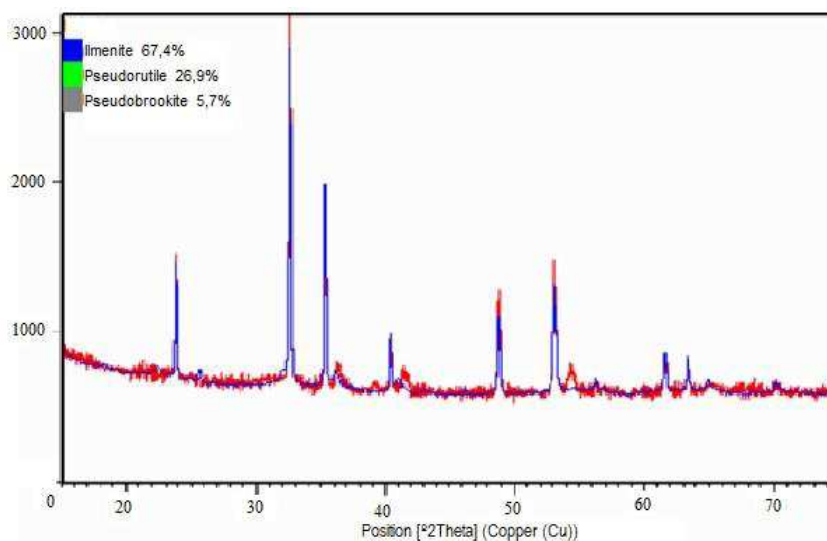


Fonte - Biblioteca espectral de minerais e de depósitos bauxíticos brasileiros – UNICAMP.

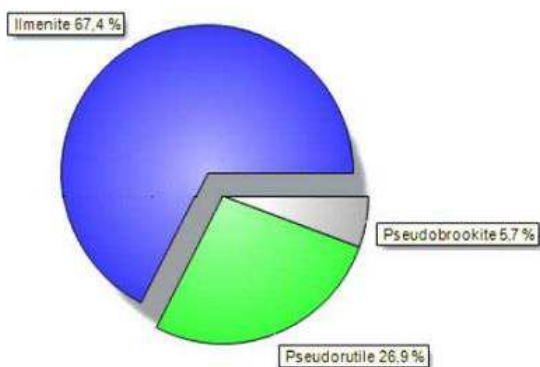
Segundo análise realizada pelo Instituto de Geociências da UNICAMP, no intervalo visível, o íon ferroso produz uma banda de absorção no visível (amarelo) em 550 nm (na medição 584) e bandas de absorções em 1393 nm e 1688 nm devido a transferência de cargas $\text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{O}$; $\text{Ti}^{+4} \Rightarrow \text{O}$ e $\text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{Ti}^{+4}$ e às transições intra-iônicas de Fe^{2+} . No espectro de minerais compostos por óxido de ferro destaca-se como uma típica feição a mudança do comportamento opaco para transparente e a presença comum de uma banda em torno de 850 nm, devido às transições eletrônicas de campo cristalino.

Rodbari *et al.* (2015) desenvolveram um estudo sobre as principais características das propriedades químicas e físicas da ilmenita. Os autores utilizaram técnicas experimentais de caracterização como Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS). A amostra analisada obteve 67,4% de ilmenita, 26,9% de pseudorutilo e 5,7% de pseudobrookita. Com o refinamento de Rietveld foi possível quantificar as fases existentes na amostra, bem como exibir os picos que coincidiram com o padrão de dispersão nas estruturas. O espectro de DRX da amostra de ilmenita e sua quantificação de fases é mostrada na Figura 39.

Figura 39. a) Difratoograma de DRX na amostra de ilmenita; b) Quantificação de cada composto na amostra pelo refinamento Rietveld.



(a)



(b)

Fonte - Rodbari *et al.* (2015).

Diante da grande abundância do mineral ilmenita em território nacional, aliado ao fato de que a produção de titânio metálico puro implica na utilização de sofisticados processos químicos e custo elevado, tem-se a necessidade de desenvolver pesquisas com o objetivo de aumentar a gama de aplicações dos minerais provenientes desse metal.

5.2. Aplicações

O titânio metálico puro começou a ser produzido em 1910 e sua contribuição no avanço tecnológico cresce a cada dia (ARAÚJO, 2006). Atualmente é considerado o quarto material mais utilizado na indústria a nível mundial, depois do alumínio, aço e magnésio, sendo o nono elemento mais abundante na superfície da Terra.

A indústria de pigmentos de dióxido de titânio é a maior consumidora mundial de minerais de titânio (BALTAR *et al.*, 2005). O fato é que a produção de titânio metálico puro, implica na utilização de sofisticados processos químicos, tendo o titânio preço mais elevado do que outros materiais estruturais, como o alumínio e o aço. Pesquisas como Maia (2001), Baltar *et al.*, (2005), Araújo (2006), Cunha (2012), Lima (2013) e Marcello (2015) são constantemente desenvolvidas a fim de aumentar a gama de aplicações dos minerais provenientes desse metal.

O principal uso da ilmenita nos últimos anos é a fabricação do pigmento do Óxido de Titânio (TiO_2) e ligas de ferro titânio. O pigmento não é tóxico, é estável, tem alta estabilidade térmica, tem um alto índice de refração e excelente poder de cobertura (FERREIRA, 2006). Sendo um ingrediente essencial na fabricação de revestimentos devido a sua dureza e resistência a corrosão.

De acordo com Maia (2001), o maior emprego de dióxidos de titânio (cerca de 50%) é na fabricação de tintas e vernizes devido ao seu índice de refração, opacidade, inércia química e toxicidade nula. O segundo maior campo é na indústria de papel fotográfico e de todo tipo de papel para impressão, exceto jornal. Outras grandes aplicações são na indústria de plásticos, borrachas para pneus, esmaltes para porcelanas, encerados, revestimentos de paredes e fibras de vidro. O óxido de titânio e a ilmenita ainda são encontrados na indústria de abrasivos, pedras preciosas sintéticas, cimento, filamentos para lâmpadas elétricas e tetra cloreto de titânio para cortinas de fumaça.

A partir da década de 1970, os minerais de titânio despertaram grande interesse na área eletroquímica devido à descoberta de mais uma aplicação dentre as que já eram conhecidas. Trata-se da atividade fotocatalítica induzida através de radiação UV. Fujishima e Honda (1972) decompueram moléculas de água em hidrogênio e oxigênio numa célula fotoeletroquímica, onde um dos eletrodos era o TiO_2 . A iluminação produz

elétrons e buracos os quais podem migrar até a superfície do óxido e participar da reação fazendo parte do fechamento do ciclo fotocatalítico (ARAÚJO, 2006).

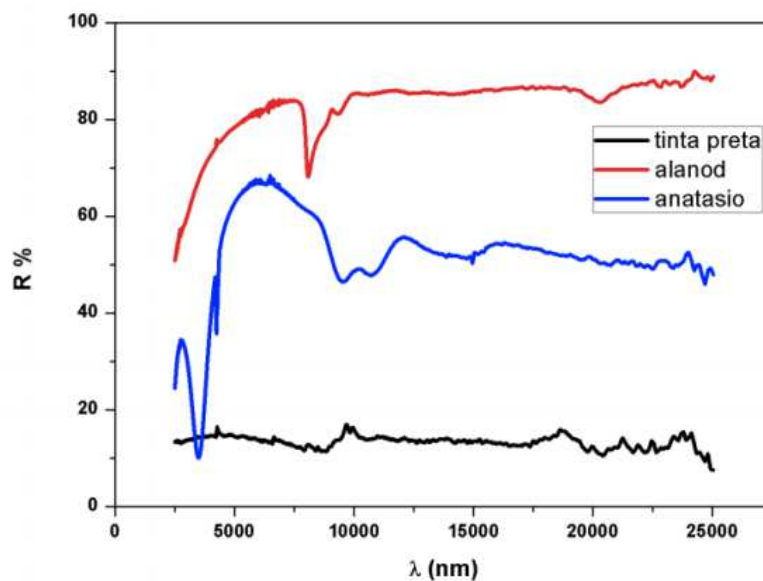
Essa característica possibilitou novas aplicações em inúmeros ramos da indústria e atualmente, minérios de titânio atuam como catalisadores provocando uma reação química a partir da absorção de fótons de luz ultravioleta, visível ou infravermelho. Dessa forma, além de favorecer a durabilidade e estabilidade do produto, sua ação fotocatalítica permite a desinfecção da superfície revestida quando iluminada com radiação solar, removendo matéria orgânica, microorganismos e bactérias.

Neste contexto, Marcello (2015) produziu filmes absorvedores de TiO_2 para serem utilizados como fotocatalisador heterogêneo com o objetivo de formar radicais de hidroxila a partir da absorção da radiação ultravioleta afim de reduzir a formação de efluentes.

Alguns trabalhos como Cunha (2012) e Lima (2013) vêm desenvolvendo superfícies seletivas para serem aplicadas em coletores solares de conversão térmica a partir de minerais de titânio, como anatásio (TiO_2). Nestes trabalhos as superfícies produzidas foram caracterizadas opticamente para comparar com os resultados de amostras de superfícies seletivas comerciais e enfim, abranger toda a cadeia de conhecimento relacionada ao desenvolvimento e aplicação de novas tecnologias, desde o desenvolvimento da superfície até a avaliação do seu desempenho.

Após processar os dados de todas as superfícies produzidas Cunha (2012) comparou o percentual de refletividade para uma amostra comercial utilizada em coletores solares nacionais (tinta preta), uma amostra comercial seletiva da marca alemã Alenod e a amostra de anatásio. Lembrando que quanto maior o valor da refletividade, menor é a emissividade. Os resultados apresentados por Cunha (2012) podem ser observados na Figura 40.

Figura 40. Comparação entre o percentual de refletividade da tinta preta, do alanod e do anatásio.



Fonte - Cunha (2012).

De acordo com Cunha (2012) o alanod é uma superfície seletiva que já está sendo comercializada na Alemanha e apresenta emissividade em torno de 5%. A superfície seletiva a base de anatásio obteve uma emissividade aproximada a 48%, mostrando-se quase exatamente na metade da emissividade da tinta preta e da comercial alemã. O autor propõe uma nova amostra que contenha a mesma camada de anatásio, porém com uma camada anti-reflexiva de óxido de silício para trabalhos futuros.

Lima (2013) analisando o mesmo material, percebeu ainda que a tinta preta comercial e o alanod não apresentaram diferença significativa na absorção. O anatásio alcançou capacidade de absorção de 77%, cerca de 14% menor do que as tintas comerciais. Concordando com os resultados de Cunha (2012) para a emissividade dos materiais em estudo, Lima (2013) avaliou a superfície seletiva de anatásio, cerca de 50% mais eficiente do que a tinta preta comercial, uma vez que a tinta possuía em média, 87% de emissão no infravermelho.

Tendo em vista todo o potencial apresentado pelos minérios de titânio e a abundância da ilmenita em território paraibano, aliado a importância de validar aplicações diretas deste minério, uma vez que o processamento do titânio ainda é complexo e de alto custo, é considerável a aplicação deste minério como material precursor de filmes absorvedores para fins seletivos.

CAPÍTULO VI

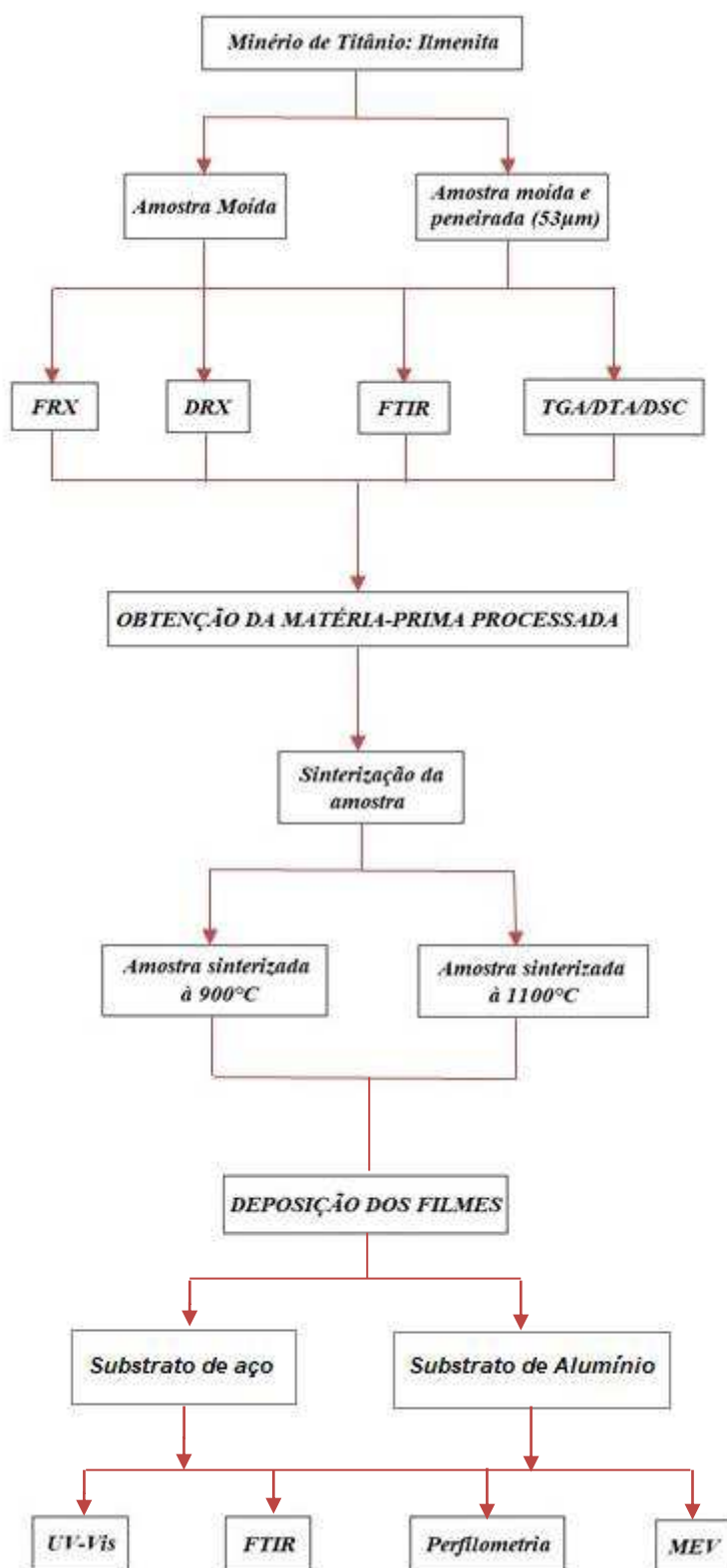
6. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, é apresentada a metodologia utilizada para a realização da pesquisa. Foram realizados procedimentos para preparação, deposição e caracterização óptica e morfológica das superfícies seletivas à base de ilmenita, levando em consideração a escolha dos substratos, a escolha da técnica de deposição, os parâmetros para esse processo de deposição e as técnicas de caracterização que foram utilizadas nas superfícies seletivas e no material base, precursor dos filmes absorvedores.

Para a realização desta pesquisa foram utilizados 8 (oito) laboratórios com o apoio da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Universidade Federal da Paraíba (UFPB) e da Universidade Federal Rural do Semi-árido (UFERSA) e Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

As fases de realização deste trabalho estão apresentadas no Fluxograma 1.

Fluxograma 1. Fluxograma de trabalho.



Fonte - Autoria Própria (2019).

Com o apoio do Centro de Energias Alternativas Renováveis (CEAR) da UFPB, do Centro Integrado de Inovação Tecnológica do Semi-Árido (CITED) da UFERSA, e do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PEMM/COPPE/UFRJ, a infraestrutura e os equipamentos necessários à realização das análises química, mineralógica, óptica e térmica dos materiais a serem estudados, bem como dos filmes obtidos, foi disponibilizada para a realização do estudo proposto. A Tabela 7 reúne os laboratórios e os equipamentos que foram utilizados neste trabalho.

Tabela 7. Laboratórios e equipamentos utilizados na pesquisa.

| Laboratório | Equipamento |
|---------------------------|--|
| LABFILM (UFPB) | Espectrofotômetro UV/visível, com acessório para refletância (UV-Vis); Analisadores termogravimétrico (TG), térmico diferencial (DTA) e de Calorimetria (DCS). |
| LACOM (UFPB) | Espectrofotômetro infravermelho (FTIR). |
| TECNOMAT (UFPB) | Difratômetro de raios-x (DRX). |
| LSR (UFPB) | Espectrômetro de Fluorescência de Raios-x e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). |
| LMC (UFPB) | Fornos Muflas 5,3 L. |
| LABPLASMA (UFERSA) | Equipamento de deposição por descarga cátodo oco. |
| LABIO (UFPB) | Aparelho de Perfilometria óptica sem contato. |
| LMCM (UFRJ) | Espectrômetro de Infravermelho (Emissividade). |

Fonte – Autoria Própria (2019).

6.1. Preparação das amostras

As amostras de ilmenita foram fornecidas pela multinacional *Millennium Inorganic Chemicals*, com o apoio da Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia (UAMG) da UFCG. O minério fornecido foi explorado da Mina de Guaju, localizada no município de Mataraca na Paraíba e foi processado e moído pela própria empresa.

Para obter-se um melhor controle da granulometria do minério, as amostras passaram por processo de peneiramento utilizando uma peneira de análise granulométrica com 53 μm de abertura. A delimitação da granulometria do minério peneirado é em função do valor da malha da peneira e foi escolhida baseado nos estudos de Medeiros (2016). A Figura 41 ilustra a peneira empregada e a separação granulométrica obtida.

Figura 41. Peneira empregada e tamanho do grão em função da peneira utilizada.



Fonte – Autoria Própria (2019).

Após o minério de ilmenita ter sido submetido ao processo de peneiramento, foram confeccionadas 8 pastilhas de 12,7 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, sendo 4 (quatro) delas com a ilmenita peneirada (P1, P2, P3, P4) e as outras 4 (quatro) apenas moída e processada pela empresa (M1, M2, M3, M4), com o intuito de avaliar a influência da granulometria. As pastilhas conformadas foram sinterizadas em um forno Mufla FDG 3P-S com o apoio do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LCM) da UFPB, em João Pessoa. O equipamento utilizado para a queima das amostras pode ser observado na Figura 42.

Figura 42. Forno Mufla FDG 3P-S.



Fonte - Autoria própria (2019).

O patamar utilizado na sinterização foi limitado pela capacidade da Mufla. As recomendações para a sinterização foram baseadas nos estudos de Silva (2001) e Yassuda & Araújo (2016) e podem ser observadas na Tabela 8.

Tabela 8. Organização dos parâmetros utilizados na sinterização das amostras.

| Amostra | Temperatura (°C) | Taxa de Aquecimento (°C/min) | Tempo de Permanência (min) |
|----------------|-----------------------------|---|---------------------------------------|
| P1 | 900 | 5 | 120 |
| P2 | 1100 | 5 | 120 |
| P3 | 500 – 900 | 20 – 10 | 120 |
| P4 | 500 – 1100 | 20 – 10 | 120 |
| M1 | 500 – 900 | 20 – 10 | 120 |
| M2 | 500 – 1100 | 20 – 10 | 120 |
| M3 | 900 | 5 | 120 |
| M4 | 1100 | 5 | 120 |

Fonte - Autoria própria (2019).

As amostras P1 e M3 foram submetidas à temperatura de 900°C à uma taxa de 5°C por minuto, passando 120 minutos de permanência no patamar, a mesma taxa e tempo de permanência foi empregado para as amostras P2 e M4 com um patamar de 1100°C. As amostras P3 e M1, alcançaram a temperatura de 500°C em uma taxa de 20°C por minuto e depois alcançaram o patamar de 900°C na taxa de 10°C por minuto. As amostras P4 e M2 também chegaram a 500°C com uma taxa de 20°C e depois alcançaram o patamar de 1100°C em uma taxa de 10°C. Um tempo de permanência de 120 minutos também foi realizado quando essas outras quatro amostras alcançaram o patamar.

6.2. Escolha e Limpeza dos Substratos

Os substratos escolhidos foram o alumínio e o aço inoxidável 304. O alumínio foi escolhido devido as suas propriedades favoráveis para essa aplicação e ao relativo baixo custo aliado a uma boa condutibilidade térmica. Os substratos de alumínio foram fornecidos por uma empresa do campo fabril da cidade de Campina Grande com medidas 40 x 30 x 5 mm.

Já o aço inoxidável 304 foi escolhido por apresentar elevada resistência à corrosão e às elevadas temperaturas, o que favorece o seu uso em sistemas de concentradores solares. As amostras de aço inoxidável foram fornecidas pelo LABFILM da UFPB com medidas 25,5 x 25,5 x 0,5 mm. Foram mantidas as dimensões dos substratos, tal qual foi recebida dos fornecedores. Essa condição possibilita avaliar a influência da geometria da amostra no processo de deposição alvo-substrato.

Além do mais, o uso de outros materiais como substrato reduz a pressão sobre a demanda de cobre, cujo preço tem aumentado sistematicamente ao longo dos anos. Os substratos foram polidos e lavados em banho ultrassônico utilizando detergente enzimático para desengorduramento e limpeza, segundo recomendações de Silva *et al.* (2018).

6.3. Técnicas utilizadas na caracterização da ilmenita

Para validar um novo material em uma aplicação específica é necessário um melhor entendimento das propriedades físicas, químicas e mineralógicas deste material. Para tanto, foram utilizadas algumas técnicas experimentais de caracterização.

6.3.1. Fluorescência de Raios-X – FRX

A investigação química por FRX possibilitou determinar os elementos químicos mais presentes no minério assim como seus óxidos mais estáveis.

O ensaio foi realizado em parceria com a Universidade Federal da Paraíba, utilizando o equipamento *Sequential X-Ray Fluorescence Spectrometer*, Modelo XRF-1800 da Shimadzu, localizado no Laboratório de Solidificação Rápida – LSR da UFPB, em João Pessoa. A análise foi realizada a vácuo na metodologia pastilha de 30 mm de diâmetro por 3 mm de espessura. As amostras em pó passaram por um processo de secagem em estufa e foram misturadas com ácido bórico para facilitar na aglomeração para confecção das pastilhas. O equipamento utilizado pode ser observado na Figura 43.

Figura 43. Sequential X-ray Fluorescence Spectrometer, Modelo XRF- 1800 da Shimadzu.



Fonte - Aatoria Própria (2018).

6.3.2. Difração de Raios-X – DRX

O método de caracterização por Difração de Raios-X torna possível verificar a composição química da matéria-prima e indicar se esse material é cristalino ou não.

O ensaio permite o estudo de fases microconstituintes do material, através da determinação do parâmetro de rede e do tipo de rede cristalina; da identificação destas fases cristalinas; da quantificação das frações relativas destas fases em um material multifásico e na determinação do tamanho dos cristais (CALLISTER, 2008).

No preparo da amostra de ilmenita, a mesma foi moída e peneirada até ser transformada em pó e submetida a análise de DRX no Difratorômetro *D2 Phaser Bruker*, com radiação de Cu – $K\alpha$, com tensão e corrente de 30 kV e 10 mA, respectivamente, localizado no Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais do IDEP/UFPB. Os ensaios foram realizados com varredura de 2θ entre 5° e 75° com passo de $0,02^\circ/s$ e fenda de 1 mm. Os difratogramas gerados no ensaio foram analisados utilizando o software *X'Pert HighScore* da *PANalytical*, e a análise quantitativa das fases cristalinas

foram obtidas através do refinamento Rietveld. Na Figura 44 pode-se observar o equipamento utilizado no ensaio.

Figura 44. Difratorômetro D2 Phaser Bruker.



Fonte - Aatoria Própria (2018).

6.3.3. Espectroscopia em Infravermelho médio com Transformada de Fourier por Transmitância – FTIR

A Espectroscopia de Infravermelho é uma técnica onde o feixe de radiação passa por um interferômetro, interage com a amostra e atinge um detector. Dessa maneira, o sinal é amplificado, digitalizado e processado por transformada de Fourier, convertendo o interferograma gerado em um espectro em função de comprimento de onda. Esta técnica foi utilizada para caracterizar a ilmenita e também os filmes produzidos.

As análises de transmitância na região do infravermelho foram realizadas com espectrofotômetro *Shimadzu modelo IR Prestige-21*, localizado no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LACOM), na UFPB em João Pessoa. As amostras foram dispersas em brometo de potássio (KBr) na concentração de 1:100 mg e prensadas para confecção de pastilhas de 1,2 cm de diâmetro. As análises foram realizadas no modo transmitância na faixa compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 acumulações. O equipamento utilizado pode ser observado na Figura 45. As análises

foram realizadas para caracterização microestrutural da ilmenita, destacando as suas principais bandas vibracionais no intervalo de comprimento de onda sugerido.

Figura 45. Espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21.



Fonte - Autoria Própria (2018).

Posteriormente, este mesmo ensaio foi realizado nos filmes obtidos utilizando o acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) em modo transmitância com o objetivo de detectar as frequências vibracionais das moléculas presentes nos filmes e os valores de reflectância total da superfície seletiva.

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, tendo uma noção das trocas térmicas e perda de calor na superfície seletiva. Além da complementação da caracterização química a partir da identificação das regiões do espectro onde ocorram picos de absorção molecular específicos.

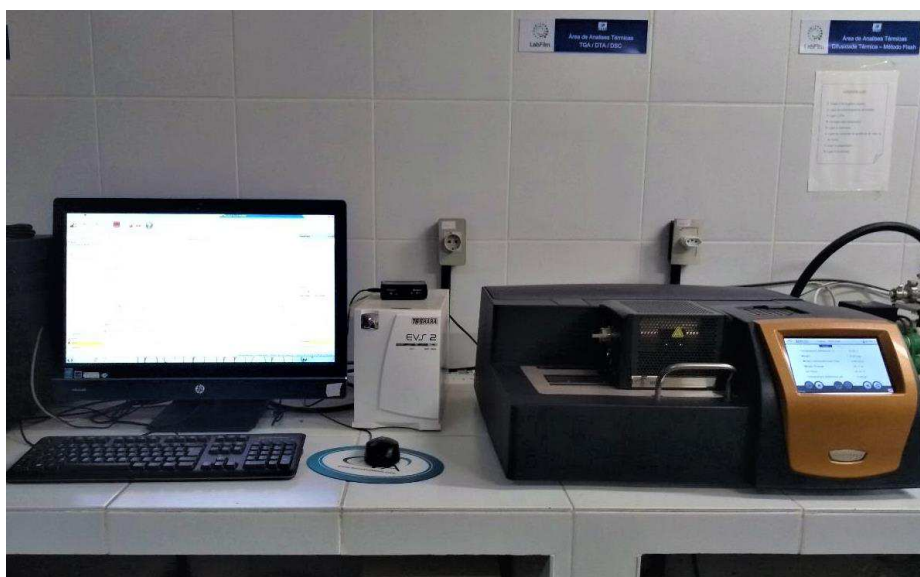
As superfícies seletivas produzidas, foram analisadas em um Espectrômetro de Infravermelho, *Spectrum 100*, da *Perkin Elmer*. O espectro foi coletado empregando o módulo de reflectância especular, com abertura de 5 mm, 32 scans e 4 cm^{-1} de resolução.

6.3.4. Análises Térmicas

As análises térmicas foram realizadas nas amostras de ilmenita moída e peneirada. Dada a importância de prever o comportamento da superfície seletiva em função da temperatura, esse ensaio tem como objetivo determinar a perda de massa e a estabilidade térmica da amostra em médias e altas temperaturas. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LABFILM) do Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) da UFPB, em João Pessoa.

O equipamento utilizado foi um *SDT 650* da *TA Instruments*, realizando a análise simultânea da Análise Termogravimétrica (TGA), Termogravimetria Derivada (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A Figura 46 ilustra o equipamento utilizado nos ensaios. A análise foi até 1000°C com taxa de aquecimento de 20°C/min em atmosfera de argônio (100 ml.min⁻¹) utilizando cadinho de Platina.

Figura 46. Equipamento SDT 650 da TA Instruments.



Fonte - Autoria Própria (2019).

6.4. Deposição em cátodo oco

A deposição dos filmes foi realizada através da técnica de deposição em cátodo oco desenvolvida no âmbito do Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma) do Centro Integrado de Inovação Tecnológica do Semi-Árido (CITED) da Universidade Federal Rural do Semiárido (UFERSA), Campus de Mossoró, RN. O

equipamento para nitretação convencional é constituído por uma câmara de vácuo, sistema de exaustão, sistema de alimentação de gases, fonte de tensão e sensores eletrônicos.

A câmara convencional de nitretação foi adaptada para configuração de deposição por cátodo oco utilizando uma configuração diferente dos eletrodos. O equipamento consiste em uma câmara de vácuo de aço inoxidável na forma de um cilindro, com 300 mm de diâmetro por 400 mm de altura, com uma janela lateral para a observação das amostras. O aspecto visual do equipamento é apresentado na Figura 47.

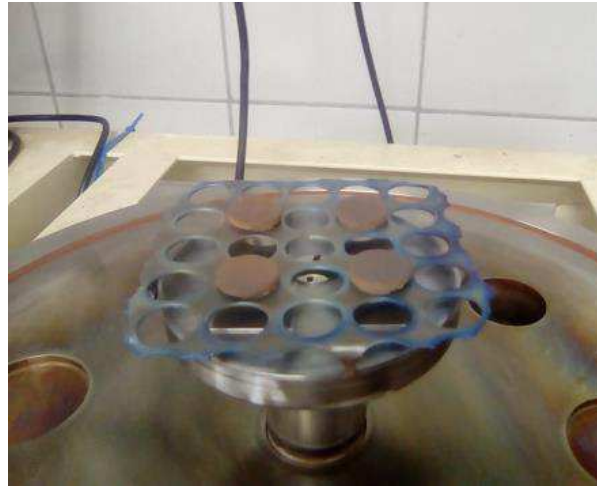
Figura 47. Fotografia do equipamento de nitretação por plasma do LabPlasma.



Fonte - Sousa (2006).

Uma mesa composta de furos de 15 mm de diâmetro foi utilizada para colocação de pastilhas de ilmenita (alvo), conforme ilustrado pela Figura 48. Sobre o porta-amostras foi colocada o substrato que se desejava depositar o filme de ilmenita. Ajustou-se a pressão e voltagem até que uma descarga de alta luminosidade surgisse entre os dois eletrodos.

Figura 48. Mesa perfurada sobre porta-amostras.



Fonte - Aatoria própria (2019).

As condições da descarga por cátodo oco foram fixadas à uma voltagem de 400 V e corrente de 0,10 A. A pressão no interior da câmara foi de aproximadamente 0,3 mbar e o fluxo de gás oxigênio (O_2) foi mantido constante em 30 sccm em uma temperatura de trabalho de 180°C. A partir de então as condições foram fixadas e mantidas por 5 h. Na Figura 49 pode-se observar a descarga por cátodo oco durante o processo.

Figura 49. Descarga por cátodo oco.



Fonte - Aatoria própria (2019).

6.5. Caracterização das superfícies seletivas

Para a caracterização óptica e microestrutural das superfícies seletivas produzidas, foram utilizadas 4 (quatro) técnicas, sendo elas: Esctroscopia de Infravermelho (FTIR), Espectroscopia na região Ultravioleta-Visível, Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Perfilometria óptica.

6.5.1. Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os filmes depositados em aço inoxidável e alumínio foram submetidos à avaliação de sua absorbância nas faixas de radiação correspondentes às regiões ultravioleta, visível e parte do Infravermelho próximo.

As análises das propriedades ópticas foram realizadas no 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. Os ensaios foram realizados também no LABFILM da UFPB, em João Pessoa. Tal estudo se faz necessário para verificação da absorbância dos filmes obtidos. O equipamento utilizado pode ser visualizado na Figura 50.

Figura 50. Espectrofotômetro de UV/Visível da Shimadzu, modelo UV 2600.



Fonte - Autoria Própria (2019).

6.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Foram realizadas verificações e caracterização da superfície seletiva de natureza microscópica, utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura, modelo *Quanta 450* da FEI. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais (TECNOMAT) da UFPB, em João Pessoa. O equipamento utilizado pode ser visualizado na Figura 51.

Figura 51. Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo Quanta 450 da FEI.



Fonte - Autoria Própria (2019).

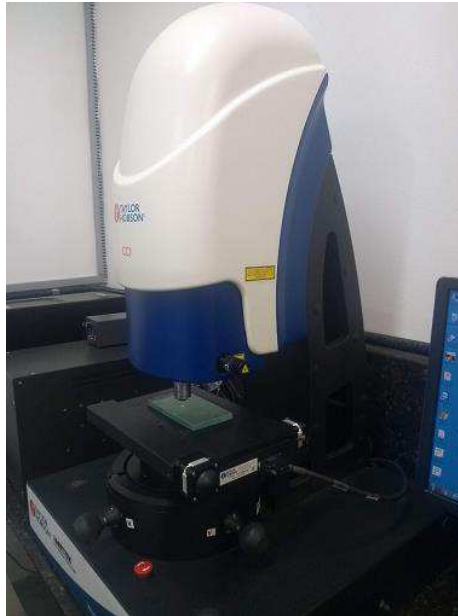
A caracterização microestrutural foi realizada para determinar a forma superficial e a morfologia, como também identificar a existência de algum fator relevante capaz de contribuir para o aumento da seletividade do material.

6.5.3. Perfilometria óptica

A determinação da rugosidade superficial dos filmes depositados, bem como a medida da espessura das superfícies obtidas, foi identificada pelo aparelho de perfilometria óptica sem contato CCI MP, fabricado pela Taylor Hobson, conectado a uma unidade computadorizada contendo o software Talysurf CCI (Taylor Hobson,

Inglaterra) para obtenção e análise dos dados. Este equipamento está instalado no Laboratório Integrado de Biomateriais (LABIO) pertencente ao Centro de Ciências da Saúde da UFPB, em João Pessoa. O equipamento utilizado pode ser visualizado na Figura 52.

Figura 52. Aparelho de Perfilometria Óptica sem contato CCI MP.



Fonte - Autoria Própria (2019).

CAPÍTULO VII

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nas análises da superfície seletiva produzida pelo autor. Aqui serão expostas as caracterizações realizadas na ilmenita, material precursor desta pesquisa, bem como das superfícies seletivas obtidas após deposição por descarga cátodo oco. Serão discutidos a influência da granulometria e dos parâmetros de deposição utilizados na propriedade óptica de absorbância e ganho de energia provocado pela porosidade da superfície seletiva.

7.1. Caracterização da ilmenita

7.1.1. Fluorescência de Raios-X – FRX

As análises de FRX foram de fundamental importância para conhecer a composição química e os óxidos presentes no material que fora utilizado como alvo para deposição dos filmes, principalmente sendo a ilmenita um minério, onde sua composição pode ser alterada por fatores externos.

A Tabela 9 exhibe os resultados da composição química da ilmenita. Observa-se a presença majoritária de ferro e titânio no produto sólido, como previsto na literatura apresentada no Capítulo V.

Tabela 9. Composição química da ilmenita.

| Componente | Fe | Ti | Al | Si | Zr | Na | Nb | Outros |
|--------------------------|-------|-------|------|------|-----|------|------|--------|
| % em peso atômico | 48,33 | 44,79 | 2,11 | 1,53 | 0,4 | 0,29 | 0,25 | 0,48 |

Fonte - Autoria Própria (2018)

A análise química por FRX possibilitou também a determinação da composição dos óxidos presentes na ilmenita, como pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 10. Óxidos mais estáveis encontrados na ilmenita.

| Óxido | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | ZrO ₂ | Na ₂ O | NbO | Outros |
|-------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------|------|--------|
| % em peso atômico | 49,92 | 42,08 | 2,9 | 2,38 | 0,31 | 0,3 | 0,17 | 0,47 |

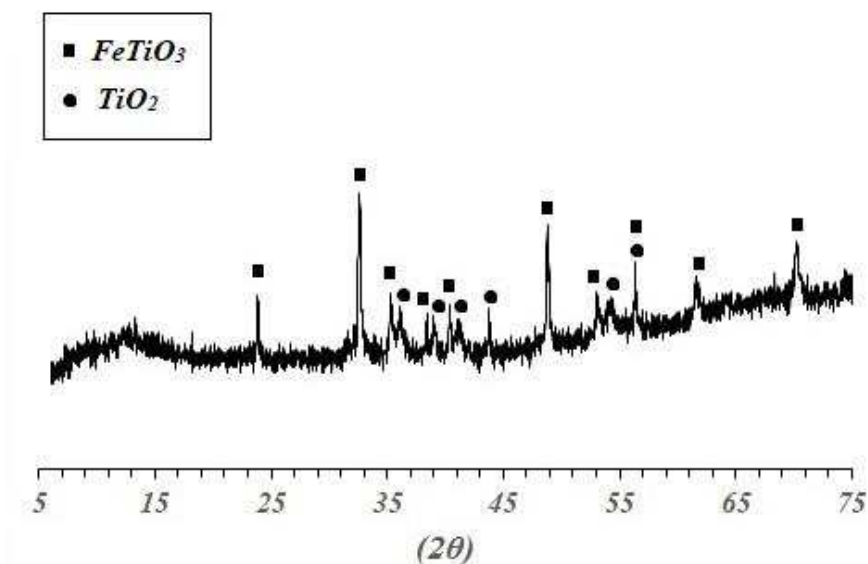
Fonte - Autoria Própria (2018)

Através da Tabela 10 é possível verificar que a ilmenita utilizada nesta pesquisa apresentou o dióxido de titânio e o óxido de ferro como principais compostos químicos, e as principais impurezas detectadas foram ZrO₂, Na₂O e NbO na ordem de aproximadamente 1,25%. As diferenças entre os compostos existentes na amostra e as impurezas contidas no próprio mineral estão relacionadas à origem da ilmenita.

7.1.2. Difração de Raios-X – DRX

Os resultados obtidos a partir da análise por difração de raios-X é mostrado na Figura 53, onde é apresentado o espectro de difratometria da amostra de ilmenita.

Figura 53. Difratograma da ilmenita.

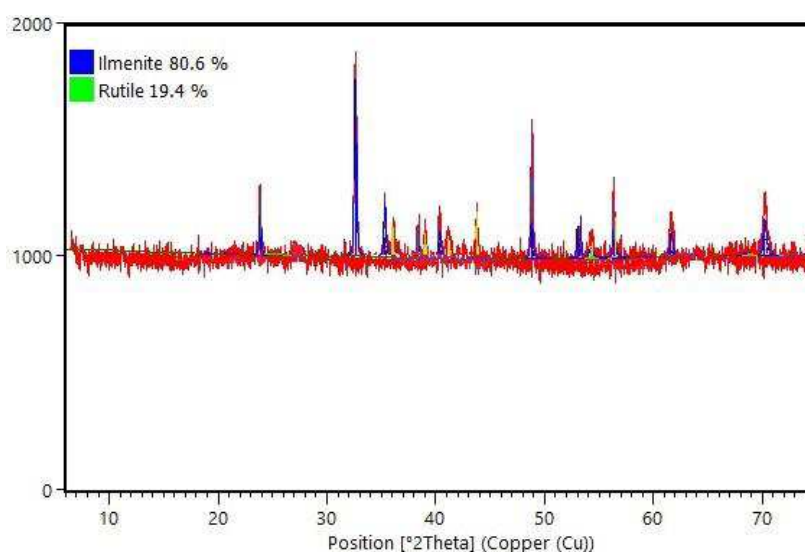


Observando os resultados mostrados na Figura 53, nota-se que nesta amostra extraída no município de Mataraca, PB, em sua constituição química mineral, os principais picos são da ilmenita (FeTiO₃), seguidos de alguns picos de Rutilo (TiO₂). Os maiores picos se concentrando na ilmenita, significa que a intensidade dos picos se

refere ao átomo de ferro, indicando que a conversão de ilmenita em ferro e óxido de titânio foi realizada de maneira satisfatória.

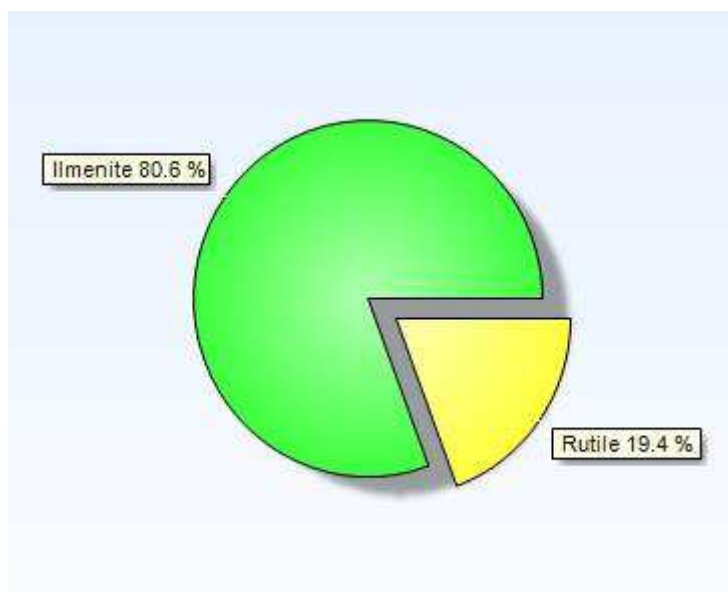
Utilizando o software *X'pert HighScore Plus* da *PANalytical* foi possível realizar o refinamento pelo método Rietveld para estimar em termos de percentual a quantificação das fases na amostra analisada. O código ICSD das cartas encontradas no software para as fases de ilmenita e rutilo foram respectivamente, 029209 e 039167. O espectro de difratometria de Raios-X refinado da amostra de ilmenita, com fórmula estrutural FeTiO_3 é apresentado na Figura 54.

Figura 54. Espectro de Difratometria de raios-x refinado pelo método Rietveld.



Prontamente, a maior concentração nessa amostra é de 80,6% de ilmenita e 19,4% de rutilo, como pode-se observar no gráfico da Figura 55. A amostra em estudo possui uma maior quantidade da fase ilmenita e um menor número de fases significativas no composto, quando comparada aos resultados obtidos por Rodbari *et al.* (2015), por exemplo. Portanto, é possível afirmar que a ilmenita em estudo é mais pura ou possui menos impurezas recorrentes de sua origem mineral.

Figura 55. Quantificação de cada fase da amostra pelo refinamento Rietveld.

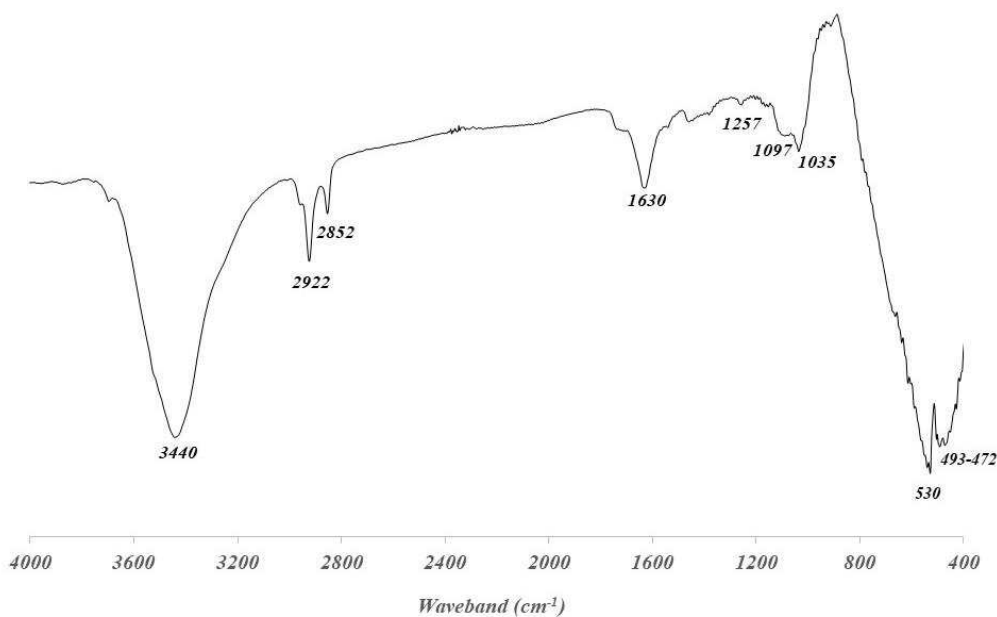


Observando nos padrões de difração obtidos, os picos localizados em 32° e 48° , pertencentes a ilmenita, estão bem definidos, representando um bom grau de cristalinidade desse mineral.

7.1.3. Espectroscopia em Infravermelho médio com Transformada de Fourier por Transmitância – FTIR

A radiação na região central do infravermelho ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), corresponde às frequências de vibração das moléculas. A identificação de uma amostra através de seu espectro no infravermelho é observada na inspeção dos modos de vibração das moléculas. O espectro de infravermelho da ilmenita pode ser visto no gráfico da Figura 56.

Figura 56. Espectro de Infravermelho da ilmenita no modo Transmitância.



Neste espectro, a banda de absorção a 3440 cm^{-1} está relacionada com o modo de vibração de estiramento dos grupos de hidroxila, ligações de hidrogênio e água adsorvida quimicamente. A banda em torno de 2922 cm^{-1} indica a presença de quartzo no minério de ilmenita o que se entende pela presença de dióxido de silício, SiO_2 , na composição química encontrada por FRX.

A banda de absorção em torno 1630 cm^{-1} pode ser atribuído a banda de vibração do balanço -O-H da água molecularmente adsorvida. Podemos ainda notar a presença de uma banda próxima à 1035 cm^{-1} , que é característico da ligação O – Ti – O, confirmando a formação de óxido de titânio, TiO_2 .

No espectro de FTIR do minério de ilmenita, a banda de absorção a 530 cm^{-1} pode ser atribuída a ligação Fe-O na ilmenita (FeTiO_3) que indica a formação de Fe_2O_3 . Além destes, podemos observar bandas em torno de 493 e 472 cm^{-1} também referentes aos átomos de ferro. Os resultados apresentados na Figura 56, indicam que o FeTiO_3 reagiu com oxigênio presente no ar para formar óxidos e hidróxidos de ferro e óxidos de TiO_2 .

7.1.4. Análises Térmicas

As análises térmicas foram realizadas a fim de avaliar a influência da temperatura na perda de massa do material. Uma vez que superfícies seletivas são produzidas para elevadas temperaturas de trabalho, a análise do comportamento térmico da ilmenita pode nos alertar sobre a estabilidade térmica na saída do coletor. As Figuras 57 e 58 apresenta o comportamento térmico da amostra de ilmenita apenas moída e ilmenita peneirada, respectivamente.

Figura 57. Comportamento térmico da ilmenita moída.

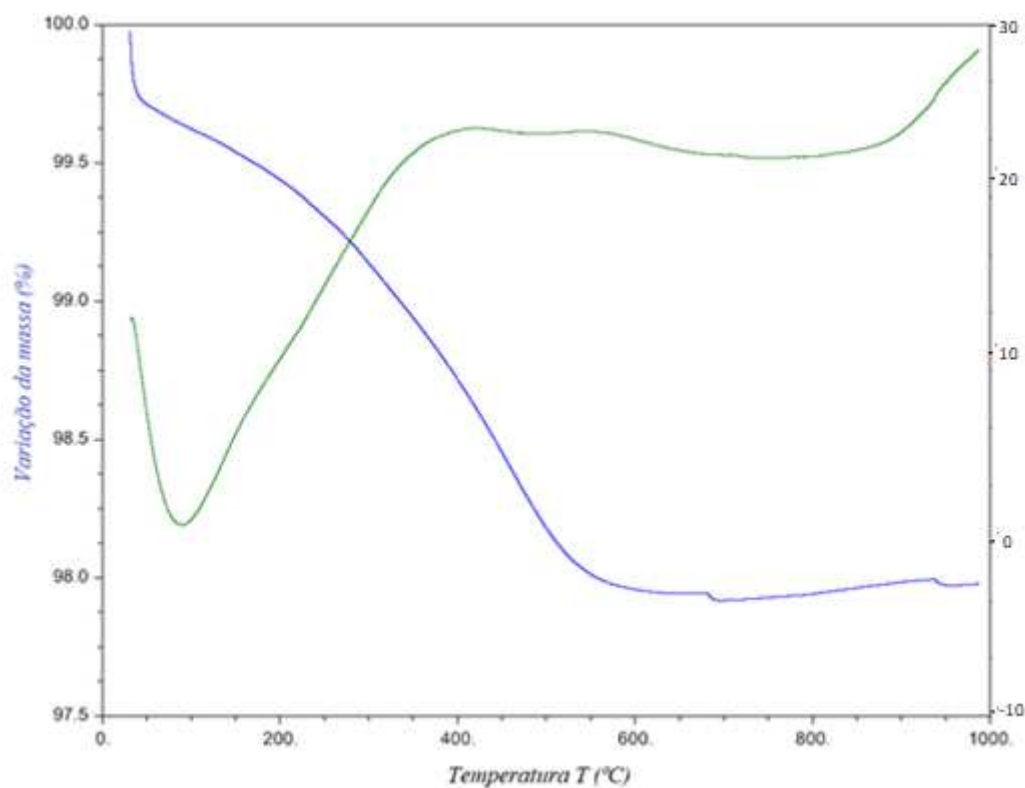
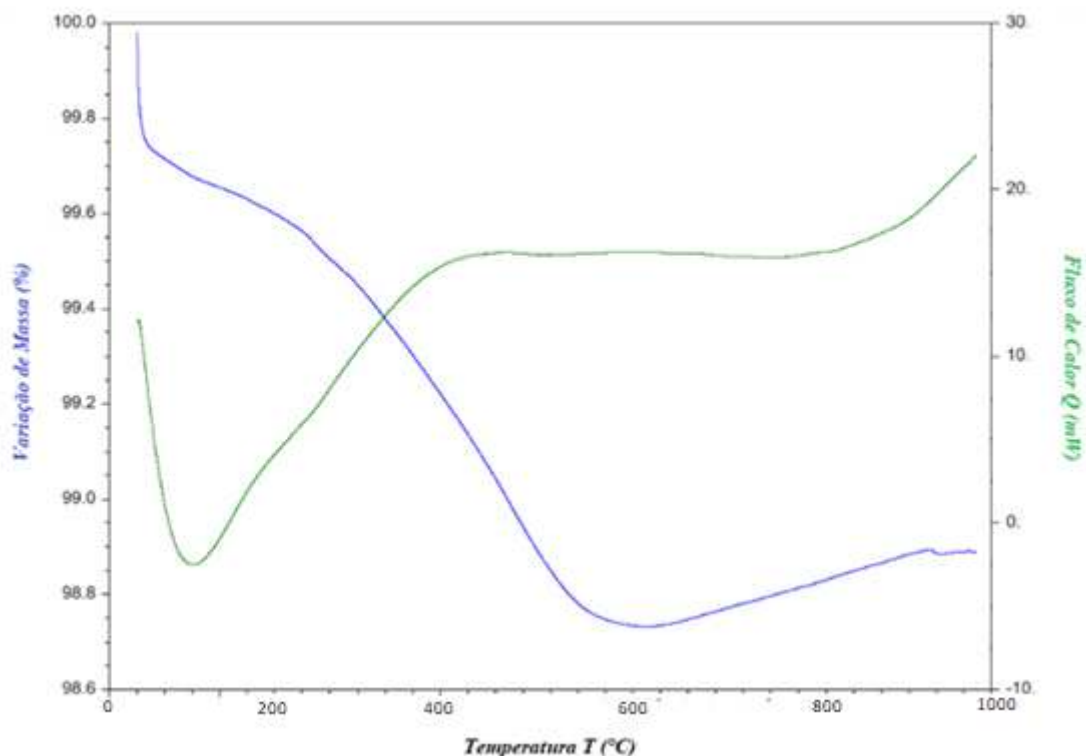


Figura 58. Comportamento térmico da ilmenita peneirada.



Vale salientar que as duas configurações foram realizadas na mesma amostra de ilmenita e que não há diferença entre suas composições químicas. Com isso é possível observar que a granulometria do composto de ilmenita teve uma evidente influência no seu comportamento térmico. A amostra de ilmenita apenas moída sofreu maior perda de massa e possui menor estabilidade térmica quando comparada a amostra da ilmenita peneirada. A primeira perda de massa, situada no intervalo de 25-50°C, está associada ao evento endotérmico relacionado à evaporação de água remanescente. É perceptível também, um ganho de massa (mais acentuado na amostra peneirada) recorrente das transformações químicas do ferro.

A perda de massa total, em um intervalo de aquecimento de 25-1000°C, para a ilmenita peneirada foi de 1,3%, enquanto a ilmenita apenas moída, no mesmo intervalo de aquecimento, obteve uma perda de massa total de 2,1%. Percebe-se que um maior controle da granulometria do material contribui para minorar a perda de massa em médias e altas temperaturas, influenciando na estabilidade térmica dos filmes produzidos com este material.

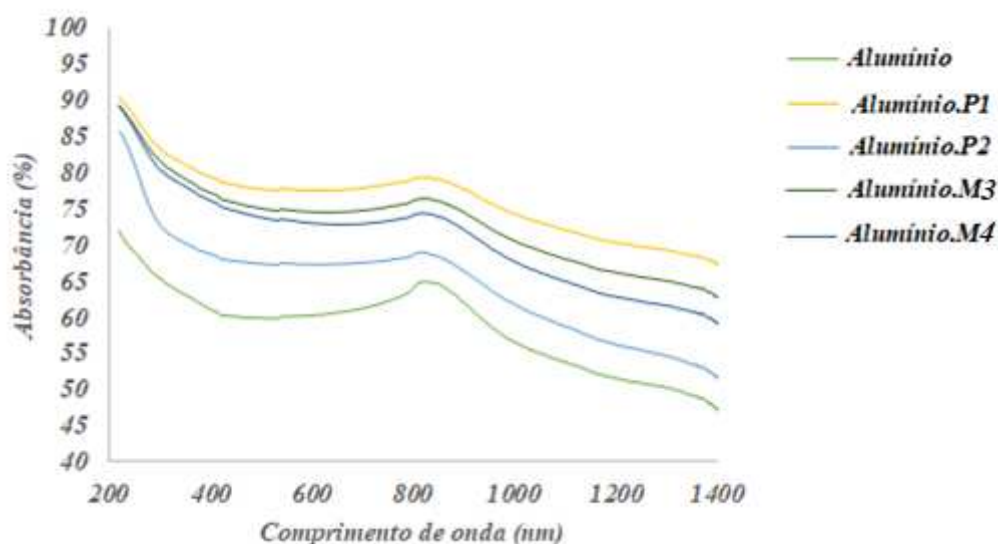
7.2. Caracterização das superfícies seletivas

Neste item são apresentados os resultados para o comportamento óptico das superfícies seletivas obtidas com ilmenita moída e moída e peneirada, bem como a análise microestrutural das superfícies.

7.2.1. Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A Figura 59 mostra os resultados para as amostras de ilmenita apenas moída, avaliadas nas faixas de radiação UV-Vis.

Figura 59. Espectroscopia de absorbância na faixa UV-Vis dos filmes de ilmenita depositados em substrato de alumínio.



Nota-se que as curvas de absorbância das amostras, considerando um mesmo tipo de substrato, apresentaram comportamentos semelhantes. As amostras “Alumínio.P1” e Alumínio.M3” mostraram os melhores resultados. Os parâmetros de sinterização utilizados nessas duas amostras foram iguais, favorecendo o ganho de absorção. As médias de absorbância dos filmes de ilmenita depositados em substrato de alumínio podem ser observados na Tabela 11.

Tabela 11. Absorbância média dos filmes depositados em substrato de alumínio.

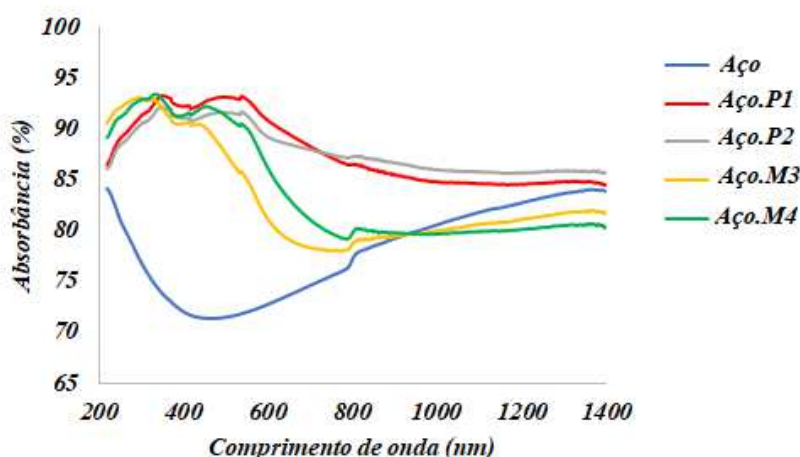
| Amostra | Alumínio | Alumínio.P1 | Alumínio.P2 | Alumínio. M3 | Alumínio.M4 |
|-----------------|------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| Absorbância (%) | 58,67±2,53 | 76,25±4,84 | 64,76±6,87 | 73,13±5,65 | 70,94±6,57 |

Fonte - Aatoria Própria (2019)

Observa-se um ganho de absorvância nos substratos com revestimentos. As amostras de melhor resultado, “Alumínio.P1” e “Alumínio.M3”, foram sinterizadas à uma taxa de aquecimento contínua, com patamar de 900°C. A diferença ocorre devido as transformações de fase do ferro que acontecem na faixa de 912°C a 1200°C.

Na Figura 60, podemos observar os resultados para as superfícies em substrato de aço inoxidável 304, avaliadas nas faixas de radiação UV-Vis.

Figura 60. Espectroscopia de absorvância na faixa UV-Vis dos filmes de ilmenita depositados em substrato de aço inoxidável 304.



É perceptível que os filmes depositados apresentaram comportamento diferente do substrato de referência. Percebe-se também, que as amostras em substrato de aço apresentaram absorvância superiores às amostras depositadas em alumínio nessa região do espectro. As médias de absorvância dos filmes de ilmenita depositados em substrato de aço inoxidável 304 podem ser observadas na Tabela 12.

Tabela 12. Absorbância média dos filmes depositados em substrato de aço inoxidável 304.

| Amostra | Aço | Aço.P1 | Aço.P2 | Aço. M3 | Aço.M4 |
|-----------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Absorbância (%) | 77,95±2,38 | 87,68±3,24 | 87,84±2,24 | 83,86±2,91 | 83,10±3,23 |

Fonte - Aatoria Própria (2019)

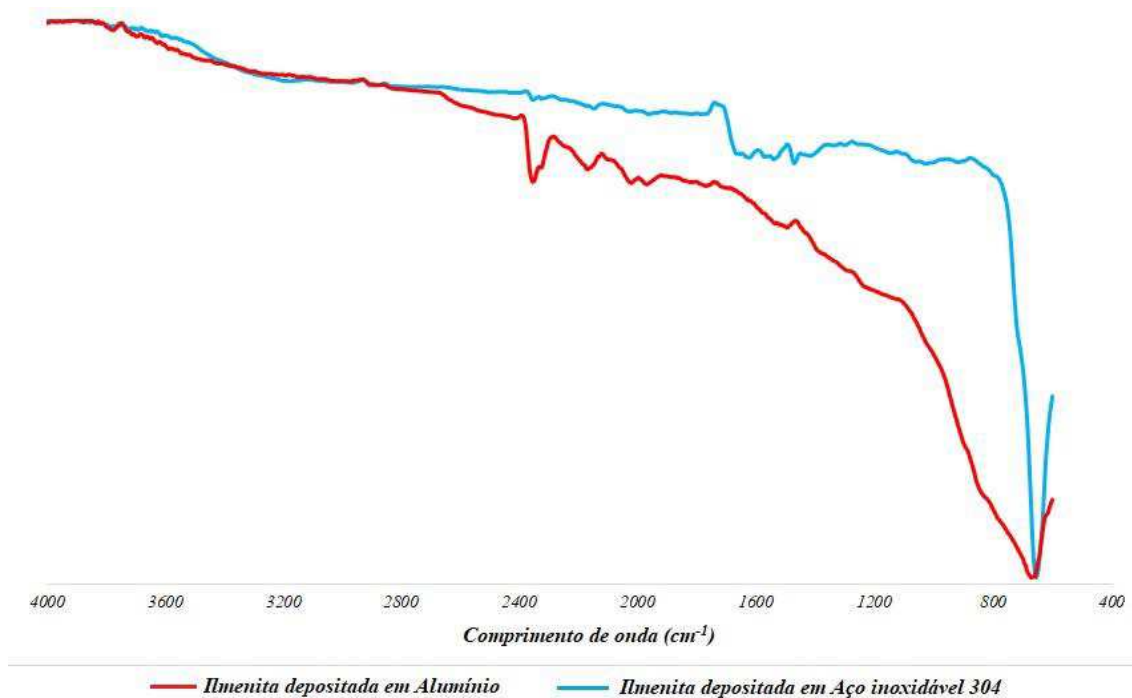
Nota-se que as amostras que passaram pelo processo de peneiramento adquiriram um maior ganho na absorção. Além do mais, as amostras “Aço.P2” e Aço.M3” que obtiveram os melhores resultados para a ilmenita peneirada e moída, respectivamente, também foram sinterizadas à uma taxa de aquecimento constante e mais lenta do que na sinterização das demais amostras.

Comparando esses resultados com os filmes depositados em alumínio, percebe-se que as superfícies seletivas depositadas em substrato de aço obtiveram melhor desfecho. Os baixos resultados de absorbância apresentados pelos filmes depositados em alumínio podem ser provenientes da interação filme substrato, tipo de material, rugosidades ou por algum problema no tipo de deposição, na densidade de corrente e resistência, uma vez que a espessura dos substratos era diferente.

7.2.2. Análises por Espectroscopia no Infravermelho

As amostras também foram submetidas à radiação infravermelha com medições da reflectância total atenuada (ATR). Foram avaliadas as amostras com melhor resultado de absorbância para os filmes depositados em aço e em alumínio. Na Figura 61 são mostrados os espectros das amostras avaliadas.

Figura 61. Espectro de ATR em modo transmitância das amostras avaliadas.

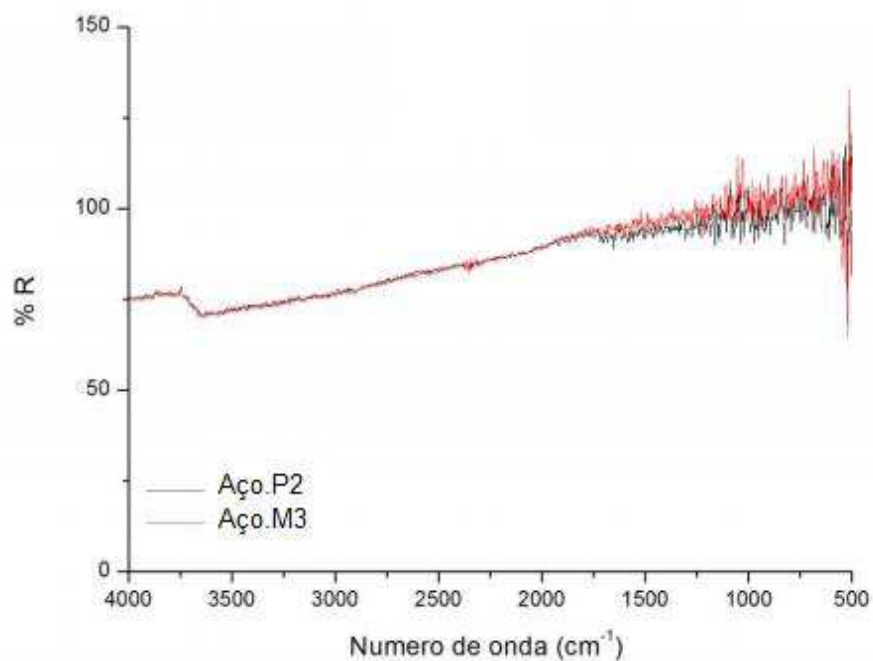


Após os processos de sinterização e deposição, nota-se que as bandas vibracionais recorrentes dos processos de transformação química da água e a presença de quartzo, como observado na figura 56, não formaram bandas significativas na superfície seletiva. As bandas vibracionais características das ligações O – Ti – O e Fe-O na ilmenita, continuam em evidência na superfície seletiva.

Nota-se um comportamento diferente nas superfícies seletivas depositadas em alumínio. A banda mais larga entre $605\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$ é também característica do material do substrato no filme. Portanto, não houve deposição de ilmenita em substrato de alumínio de maneira satisfatória, ocorrendo durante a deposição, o sputtering inverso, onde íons do substrato fundiram-se com os íons do alvo de ilmenita disformemente.

Como os resultados de absorvância dos filmes depositados em alumínio não foram considerados satisfatórios, decidiu-se não continuar com suas análises. Portanto, apenas os filmes depositados em aço que apresentaram melhor absorvância em sua configuração foram avaliados enquanto à sua emissividade. A Figura 62 mostra os resultados para as amostras avaliadas nas faixas de radiação infravermelho, considerando as duas configurações: ilmenita peneirada e moída.

Figura 62. Refletividade das amostras avaliadas.



Observa-se que as curvas de refletividade das amostras, considerando o mesmo tipo de substrato, apresentaram comportamentos semelhantes. No entanto, é notável que a amostra “Aço.P2” apresentou refletividade inferior à amostra com ilmenita moída.

A partir dos resultados apresentados pela Figura 62 e das Equações 12, 13 e 14 foram calculadas as emissividades hemisféricas totais das amostras à uma temperatura de 100°C. Os valores calculados para a emissividade, junto com os valores experimentais da absortividade são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13. Absortividade e emissividade hemisférica total e fator de seletividade das superfícies seletivas avaliadas.

| Amostra | Aço.P2 | Aço.M3 |
|---|------------|------------|
| Absortividade (%) | 87,84±2,24 | 83,86±2,91 |
| Emissividade (%) | 14,54±1,72 | 13,49±2,04 |
| Fator de seletividade (α/ϵ) | 6,04 | 6,21 |

Fonte - Autoria Própria (2019)

Apesar das amostras com ilmenita peneirada terem apresentado uma maior absorção em sua superfície, a amostra “Aço.M3” apresentou uma menor emissividade e uma boa absorvidade, resultando em um melhor fator de seletividade.

De acordo com os estudos de Krenzinger (1979) e Xiao *et al.* (2011), uma superfície seletiva para fins fototérmicos deve apresentar o fator de seletividade maior que 5,67, mas é necessário que a absortância solar seja maior que 85% e a emitância seja menor do que 15%. Dentro destes critérios, apresenta-se a superfície seletiva “Aço.P2” como moderadamente seletiva.

7.2.3. Perfilometria Óptica

Os filmes absorvedores produzidos foram submetidos a análise de perfilometria óptica e os resultados da medida do parâmetro de rugosidade (Ra) em substratos de aço e alumínio, podem ser visualizados na Tabela 14.

Tabela 14. Parâmetro Ra dos filmes absorvedores sobre substrato de aço e alumínio e as espessuras dos filmes.

| Amostras | Ra (μm) |
|--------------------|--------------------------------------|
| Aço.P1 | 0,44 |
| Aço.P2 | 0,25 |
| Aço.M3 | 0,24 |
| Aço.M4 | 0,30 |
| Alumínio.P1 | 2,18 |
| Alumínio.P2 | 5,20 |
| Alumínio.M3 | 2,84 |
| Alumínio.M4 | 4,59 |

Fonte - Autoria Própria (2019)

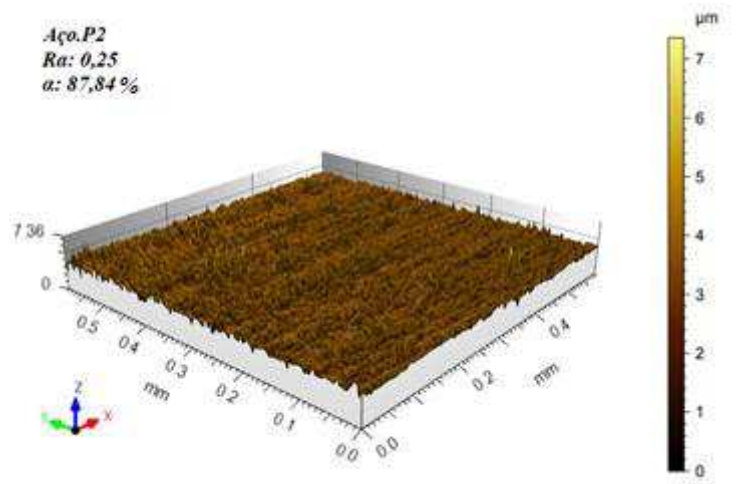
A partir da Tabela 14, nota-se uma diferença discrepante entre a rugosidade (parâmetro Ra) dos filmes depositados em substrato de aço com relação aos filmes depositados em substrato de alumínio. Na deposição do alumínio, notou-se que os átomos retirados do alvo de ilmenita não estavam sendo depositados sobre o substrato de alumínio e a reação causou a retirada de alguns átomos de sua superfície, provocando um aumento na sua rugosidade.

Como os mesmos parâmetros de deposição foram utilizados para os dois substratos, é possível afirmar que a espessura do substrato do alumínio tenha atrapalhado a deposição por cátodo oco que depende da disposição entre o alvo e o

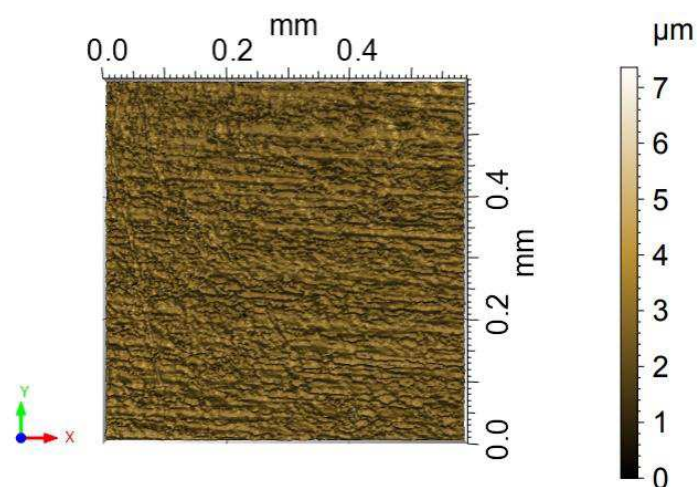
substrato. Por tanto, o ganho de absorção destacado na Figura 54 é decorrente de armadilhas ópticas provocadas pelo aumento da rugosidade na superfície do alumínio. Note que, os melhores resultados de absorbância com o substrato de alumínio vieram das amostras “Alumínio.P1” e “Alumínio.M3” com seus parâmetros de rugosidade, respectivamente, 2,18 e 2,84 μm , valores mais próximos à 2,5 μm , limite superior do espectro solar, corroborando com os estudos de Silva *et al.* (2018).

Além do parâmetro Ra da superfície do filme, a análise por perfilometria, permitiu obter imagens 3D da superfície do filme. Na Figura 63, nota-se a rugosidade superficial dos filmes depositados em aço inoxidável que apresentaram maior absorbância segundo a Figura 60.

Figura 63. Perfilometria do filme "Aço.P2". Vista em perspectiva (a) e vista superior (b).



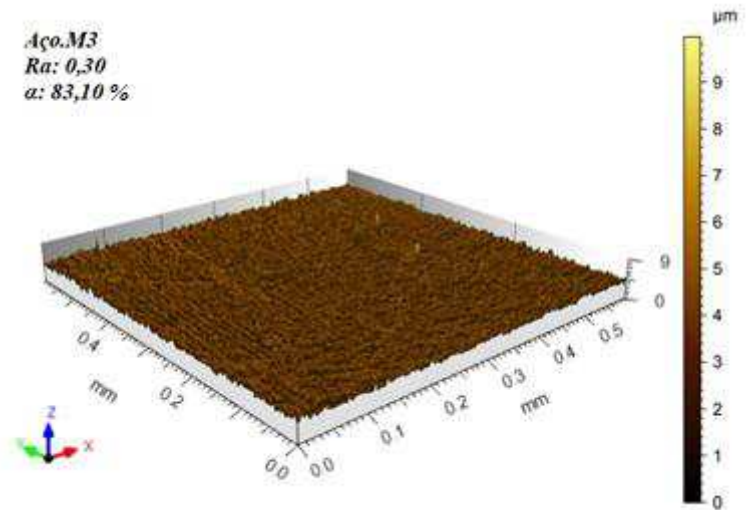
(a)



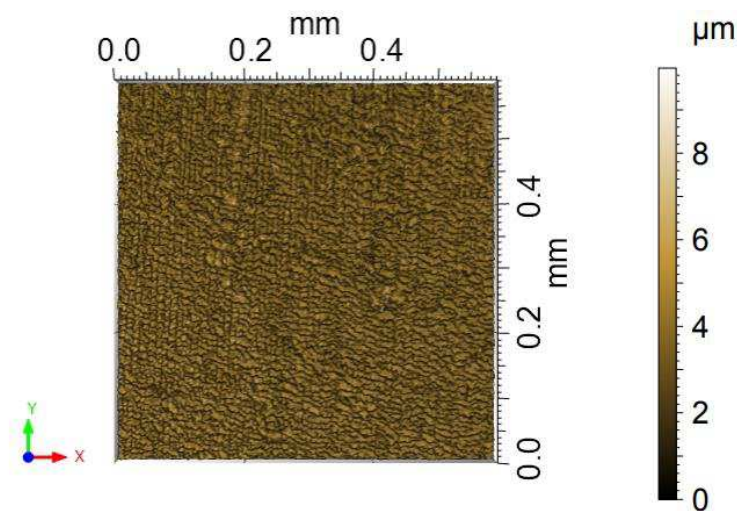
(b)

A amostra “Aço.P2” apresentou uma superfície sem grandes variações e um filme uniforme permitindo melhores resultados em termos de absorvância. A Figura 64 ilustra a rugosidade superficial dos filmes depositados em aço inoxidável que apresentaram a menor absorvância segundo a Figura 60.

Figura 64. Perfilometria do "Aço.M3". Vista em perspectiva (a) e vista superior (b).



(a)



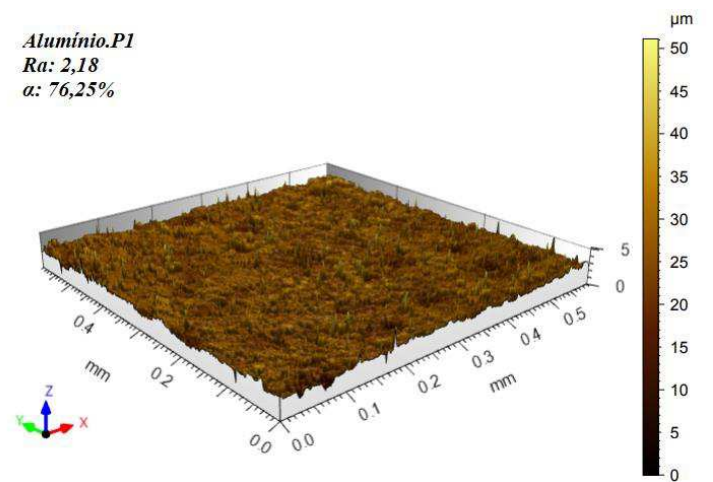
(b)

A amostra “Aço.M3” apresentou variações na superfície depositada maiores do que o “Aço.P2” que apresentou melhores resultados de absorvância. Isso ocorre porque

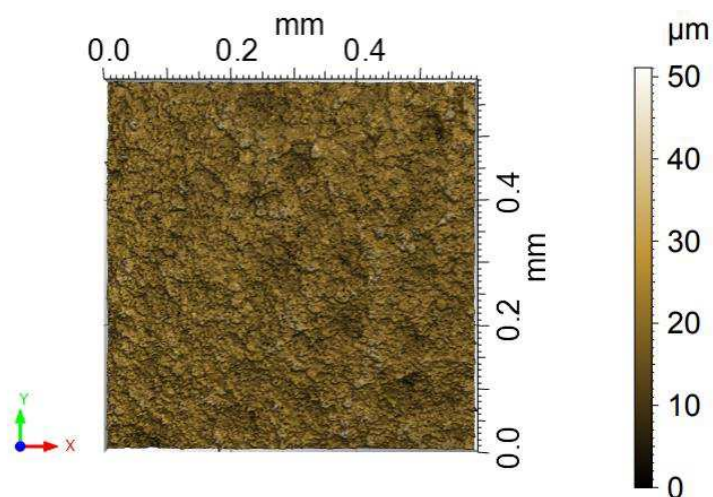
os filmes que depositaram ilmenita peneirada tem um maior controle da granulometria, contribuindo com superfícies seletivas mais uniformes.

As amostras depositadas em substrato de alumínio obtiveram parâmetros de rugosidade bem superiores às das amostras depositadas em substrato de aço inoxidável e superfícies seletivas menos uniformes. Pode-se observar na Figura 65, a Perfilometria óptica do filme depositado em substrato de alumínio que obteve melhor resultado em relação a absorbância.

Figura 65. Perfilometria do "Alumínio.P1". Vista em perspectiva (a) e vista superior (b).



(a)



(b)

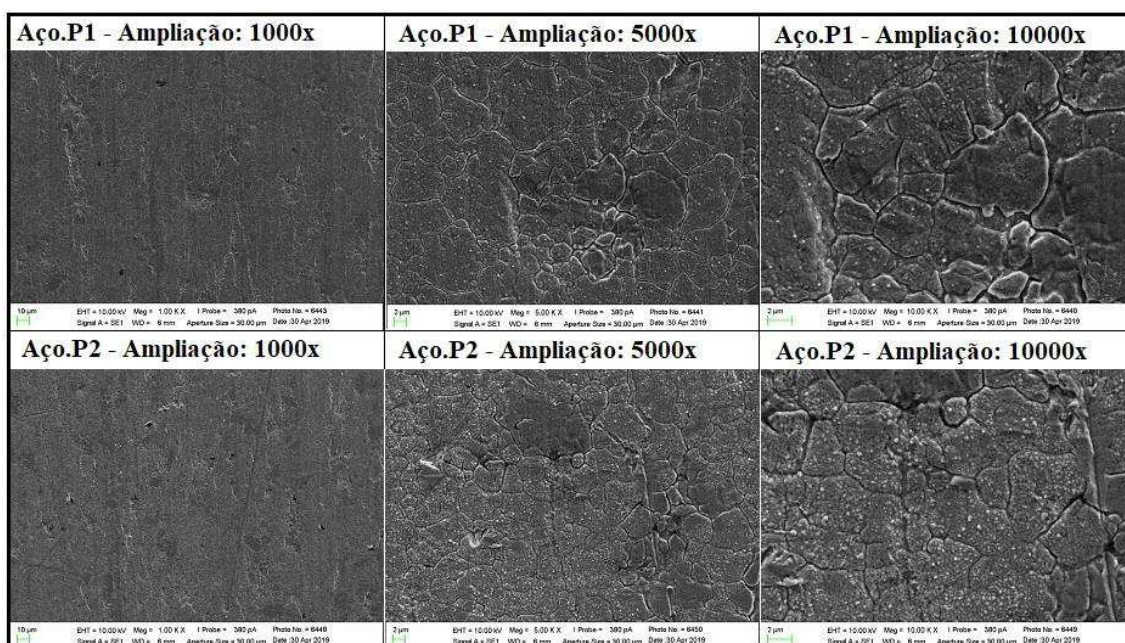
A amostra "Alumínio.P1" apresentou uma superfície disforme e variações indesejadas na composição do filme. A partir destes resultados e por valores de

absorbância também não satisfatórios, as superfícies seletivas depositadas em substrato de alumínio não foram validadas.

7.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As análises por MEV permitiram a caracterização das superfícies dos filmes absorvedores produzidos a partir do mineral em estudo, ilmenita, em relação a sua morfologia. A Figura 66 expõe em diferentes magnitudes os filmes de ilmenita peneirada que foram depositados em substrato de aço.

Figura 66. Micrografias dos filmes de ilmenita peneirada que foram depositados em substrato de aço.



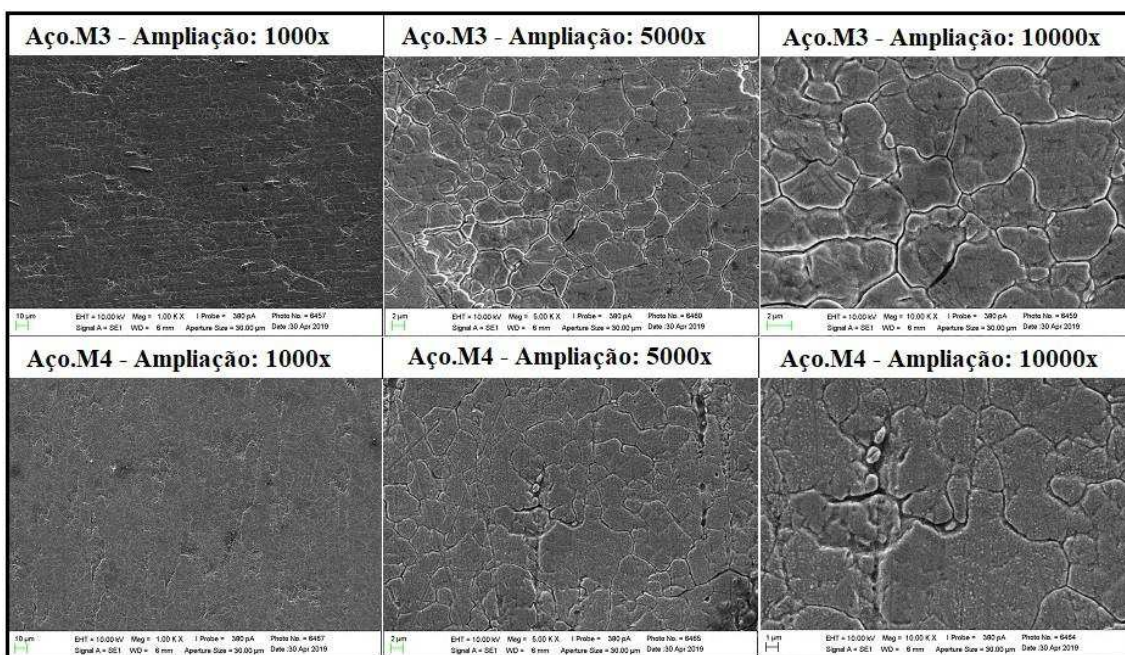
As micrografias do presente estudo verificaram que os grãos de ilmenita possuem bordas levemente alteradas e uma boa uniformidade geométrica dos grãos, perceptível principalmente no “Aço.P2”. Os filmes ilustrados apresentaram uma estrutura porosa com grãos na escala micro.

As superfícies contêm muitos esferoides com diâmetros bem pequenos que podem ser observados nas imagens de maior magnitude na Figura 66. Protsenko et al. (2011) observaram que tal fenômeno acontece quando a espessura dos revestimentos é

inferior à 10 μm , o que coincide com os filmes apresentados, os quais apresentam espessuras inferiores à 10 μm como exposto na Tabela 14.

Na Figura 67 pode-se observar em diferentes magnitudes as superfícies dos filmes de ilmenita apenas moída que foram depositados em substrato de aço.

Figura 67. Micrografias dos filmes de ilmenita apenas moída que foram depositados em substrato de aço.



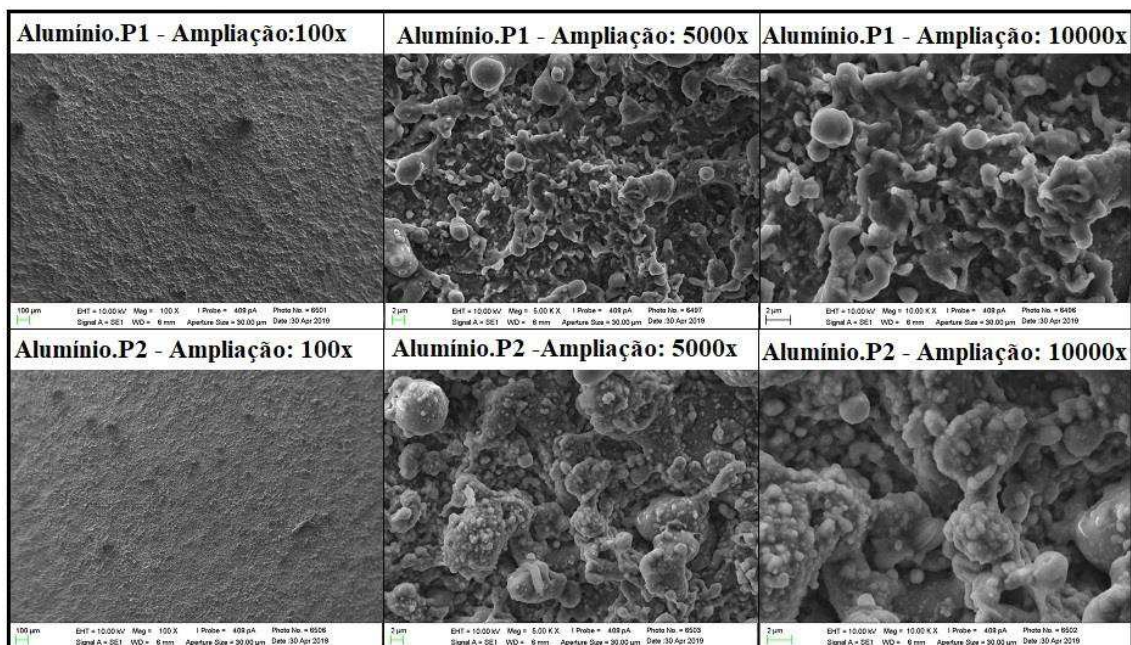
Nota-se que o “Aço.M3” possui morfologia mais homogênea do que a obtida na amostra “Aço.M4”, visto que a solidificação do alvo foi realizada à uma taxa de aquecimento contínua.

É possível verificar através da micrografia que os parâmetros utilizados na deposição dos filmes levaram à superfície do revestimento a se tornar mais áspera e com mais fissuras, onde o aumento do tempo de deposição e da espessura do revestimento também podem ser causas do crescimento acentuado de grãos nodulares e microfissuras mais largas e profundas.

Duas técnicas de caracterização microestrutural foram empregadas: Perfilometria óptica e Microscópio eletrônico de varredura. A partir dos resultados da Perfilometria verificou-se que a deposição no substrato de alumínio não foi realizada de forma satisfatória e que o ganho de absorção das superfícies depositadas nesse substrato foi decorrente do grande aumento na rugosidade do substrato no processo de deposição.

A Figura 68 expõe em diferentes magnitudes o filme com maior e com menor média de absorbância, respectivamente, em substrato de alumínio.

Figura 68. Micrografias dos filmes com maior e menor média de absorbância em substrato de alumínio.



A micrografia dos filmes apresenta uma estrutura do tipo “couve-flor” constituída por grãos micro-esféricos, que tem sido atribuído ao fenômeno de oxidação provocada pela tentativa de deposição alvo-substrato pelo método cátodo oco. Nota-se, a partir da Figura 63, que os grãos da superfície da amostra “Alumínio.P1” estão melhor distribuídos do que os grãos da amostra “Alumínio.P2”, contribuindo com uma morfologia mais uniforme e melhores resultados de absorbância para essa amostra.

Por mais que ambas as micrografias tenham sido analisadas apenas da camada superficial seletiva, é notória a diferença entre as imagens da ilmenita em substrato de aço com as imagens em substrato de alumínio. A morfologia apresentada pode ser recorrente da presença de compostos de alumínio na camada superficial, corroborando com os resultados apresentados nas análises de FTIR com ATR.

Em relação a solidificação da ilmenita, percebe-se que os filmes absorvedores que foram depositados com alvos que passaram por um processo de sinterização mais lento e contínuo obtiveram tamanhos de grãos mais regulares e uma superfície seletiva mais uniforme.

CAPÍTULO VIII

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente pesquisa procurou avaliar o potencial do uso da ilmenita, minério de titânio, como matéria-prima para produção de filmes absorvedores solares. Neste capítulo serão expostas as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

8.1. Conclusões

Superfícies seletivas de ilmenita sobre substrato de aço inoxidável foram preparadas mediante deposição química por cátodo oco, para aplicações fototérmicas, com fator de seletividade de 6,04. A matéria-prima utilizada neste projeto foi extraída e processada no próprio estado da Paraíba e o processo de deposição empregado foi uma adaptação ao tratamento termoquímico de nitretação à plasma desenvolvido pela UFERSA, universidade parceira nesta pesquisa. Sendo assim, é possível e necessário a realização de pesquisas e investimentos tecnológicos que valorizam o próprio desenvolvimento regional.

A ilmenita em estudo apresentou em sua composição presença majoritária de ferro e titânio no produto sólido. Os resultados apresentados em sua caracterização mostraram que o composto possui poucas impurezas recorrentes de sua origem mineral.

Conforme visto na literatura, uma superfície seletiva para fins fototérmicos deve apresentar o fator de seletividade maior que 5,67, mas é necessário que a absorbância solar seja maior que 85% e a emitância seja menor do que 15%. Dentro destes critérios, pode-se concluir que as superfícies seletivas produzidas se apresentaram como moderadamente seletiva. Por mais que, a superfície seletiva com ilmenita moída tenha mostrado uma maior seletividade, não apresentou absorbância superior a 85%.

Um maior controle da granulometria do material contribuiu para minorar a perda de massa em médias e altas temperaturas, influenciando na estabilidade térmica dos filmes absorvedores produzidos com este material. Além de que as amostras com filme

de ilmenita peneirada mostraram uma morfologia mais uniforme e um maior ganho de absorção.

A técnica de deposição empregada foi satisfatória para os substratos de aço inoxidável. Os filmes foram depositados de forma uniforme e com um controle moderado de sua espessura, proveniente dos parâmetros de deposição e da distância entre o alvo e o porta-amostras.

Na deposição do alumínio, notou-se que os átomos retirados do alvo de ilmenita não estavam sendo depositados sobre o substrato de alumínio e a reação provocou a retirada de alguns átomos de sua superfície, provocando um aumento na rugosidade da mesma. A espessura do substrato de alumínio era 10 (dez) vezes maior do que a do substrato de aço, o que influenciou diretamente na deposição uma vez que a altura da amostra modificou a distância entre o alvo e o substrato.

8.2. Sugestões de trabalhos futuros

Algumas sugestões para futuras pesquisas:

- a) Produzir novas superfícies seletivas utilizando ilmenita como matéria-prima, testar novos substratos e refazer a deposição em substrato de alumínio;
- b) Avaliar, sistematicamente, outras técnicas de deposição para ilmenita como material precursor dos filmes a serem aplicados em superfícies seletivas;
- c) Avaliar, sistematicamente, o envelhecimento destes tipos de superfície e seu tempo de vida útil;
- d) Avaliar, quantitativamente, a aderência entre os revestimentos e os substratos metálicos para deposição por cátodo oco, considerando também o efeito da temperatura sobre esta característica.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, A.P.P. **Demanda energética residencial e qualidade de vida: um estudo do cenário brasileiro entre 1970 a 2005**. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia) - Universidade Federal de Itajubá, MG, 2007.
- ARAÚJO, F. O. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco**. 98f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.
- BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C. Titânio: minerais de titânio. In: **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. Parte II. Cap.31. p.655-676, 2005.
- BAYATI, M. R.; SHARIAT, M. H.; JANGHORBAN, K. Design of chemical composition and optimum working conditions for trivalent black chromium electroplating bath used for solar thermal collectors. **Renewable energy**, v. 30, n. 14, p. 2163-2178, 2005.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- CARAMALHO, A. **25 anos em termografia**. 1. ed. Portugal: Bubok. ISBN: 9789899779204. 2012.
- CARVALHO, T. **Espectro Eletromagnético**. 2014. Disponível em www.infoescola.com/fisica/espectro-eletromagnetico/. Acessado em 25 de março de 2018.
- ÇENGEL, Y.A. **Transferência de Calor e Massa – Uma abordagem prática**. McGraw Hill, São Paulo, 4ª ed., 2012.
- CUNHA, D. B. B.; LIMA, L. C. **Estudo da emissividade de superfícies seletivas de anatásio sobre alumínio**. XX – Jornada de Iniciação Científica-CETEM. UFRJ, Rio de Janeiro, 2012.

CUOMO, J. J.; ZIEGLER, J. F.; WOODALL, J. M. A new concept for solar energy thermal conversion. **Applied Physics Letters**, v. 26, n. 10, p. 557-559, 1975.

DAUDT, Natalia et al. **Deposição de filmes de TiN por gaiola catódica em atmosfera de plasma de Ar-N₂-H₂**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo. v.30, n.1-2, p. 36-40, 2011.

DEHNAVI, V. **Surface Modification of Aluminum Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation**. (Thesis). London: Western University, 2014.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Anuário Mineral Brasileiro**. Brasília, 2015. Disponível em: http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&ID_Pagina=294> Acesso em: 20 mar. 2019.

DUFFIE, John A.; BECKMAN, William A. **Solar Engineering of Thermal Processes**. 3. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

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

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

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Balanço Energético Nacional 2018: Ano base 2017. In: EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Análise Energética e Dados Agregados**. Rio de Janeiro, 2018.

ENERGIA SOLAR: BRASIL E ALEMANHA, COMO REVERTER O 7X1. Blog Tab Energia, 2018. 1 mapa, color. Disponível em: <https://www.tabenergia.com.br/post/energia-solar-brasil-e-alemanha-como-reverter-o-7x1>>. Acesso em 14 mar. 2019.

FERNANDES, M. F. et al. **Deposição de filmes finos de cobre por gaiola catódica: análise do confinamento do plasma em função do aumento da espessura da tampa da gaiola catódica**. Tecnologia em Metalúrgica, Materiais e Mineração. v. 15, n. 3, São Paulo, p. 296-302, 2018.

FERREIRA, K. R. S.; SABEDOTLL, S.; SAMPAIO, C. H. **Avaliação da presença de monazita em concentrado de ilmenita produzido na mina do Guaju (PB)**. Revista Escola Minas. vol.60, no.4, Ouro Preto, 2007.

FREITAS, Ricardo Silva de. **Deposição e caracterização de nitreto de titânio com diferentes gaiolas catódicas em substrato de silício**. 56f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Teresina, 2016.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. **Nature**. 238, 37. 1972.

GALLO, N. J. H. **Preparação e caracterização de revestimentos seletivos para conversão fototérmica de energia solar**. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física e Química de São Carlos, São Carlos, 1985.

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

HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M. **Energia e Meio Ambiente**. São Paulo: Thomson, 1999.

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

IENEI, E.; ISAC, L.; CAZAN, C.; DUTA, A.. Characterization of Al/Al₂O₃/NiOx solar absorber obtained by spray pyrolysis. **Solid State Sciences**, n. 12, p. 1894-1897, 2010.

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

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS, UNICAMP. **Ilmenita**. Biblioteca espectral de minerais e de depósitos bauxíticos brasileiros, 2013. Disponível em: <<http://www.ige.unicamp.br/espectrobauxita/ilmenita.html>>. Acesso em: 8 de maio 2019.

JOLY, M.; ANTONETTI, Y.; PYTHON, M.; GONZALEZ, M.; GASCOU, T.; SCARTEZZINI, J.-L.; SCHULER, A., Novel Black selectivecoating for tubular solar absorbersbasedon a sol–gel method. **Solar Energy**, v. 94, p. 233–239, 2013.

JURADO, D. A. J. **Modelagem dinâmica de um sistema solar termossifão usando coletores atmosféricos de plástico**. Dissertação (Mestrado), UFU, Uberlândia - MG, 102 p., 2004.

KADIRGAN, F. SÖHMEN, M. **Development of black cobalt selective absorber on copper for solar collectors**. *Tübitak, Kacoeli*, n. 23, p. 345-351, 1999.

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

KRENZINGER, A., **Superfícies Seletivas para Conversão Térmica da Energia Solar, Óxido de Cobre sobre Cobre**, Dissertação de Mestrado apresentada à UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul), RGS, Brasil, 1979.

KOKOROPOULOS, P.; SALAM, E.; DANIELS, F. **Selective Radiation Coatings. l'amélioration des performances des collecteurs solaires**. *Surface Technology*, v. 11, p. 229-258, 1980.

LIMA, L. C.; NEUMANN, R. **Caracterização morfológica e óptica de superfícies seletivas de anatásio para coletores solares térmicos de alta eficiência**. In: Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM, 3., Rio de Janeiro. Anais...Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013.

LIZAMA-TZEC, F. I.; MACÍAS, J. D.; ESTRELLA-GUTIÉRREZ, M. A.;CAUHE-LÓPEZ, A. C.; ARÉS O.; COSS R.; ALVARADO-GIL, J. J.; OSKAM G. **Elektrodeposition and characterization of nanonestructured black nickel selective absorber coatings for solar- termal energy conversion**. *Springer, Mérida*, n.26, p. 5553-5561, 2014.

LOPEZ, R. A. **Energia Solar para Produção de Eletricidade**. São Paulo: Artliber Editora, 2012.

- MAIA, A. **Titânio**. Sumário Mineral Brasileiro. DNPM, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/titanio.pdf>>
Acesso em: 10 mar. 2019.
- MALISKA, C. R. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**. Rio de Janeiro: LCT, 2004.
- MARCELLO, Bianca Alves. **Caracterização microestrutural, morfológica e fotocatalítica de filmes finos de TiO₂**. 97f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Autarquia associada à Universidade de São Paulo), São Paulo, 2015.
- MARTINS, M., **Produção de Superfícies Seletivas por Magnetron Sputtering para Aplicação em Coletores Solares**. Tese (Doutorado). Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- MEDEIROS, I.D.M. **Superfícies Seletivas a base de Polímeros Inorgânicos para Coletores Solares de Média e Alta Temperatura**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, UFPB, João Pessoa, 2016.
- MODEST, Michael F. **Radiative Heat Transfer**. Academic Press. 3rd Edition, 2013.
- OHRING, M, **The Materials Science of Thin Films**, Stevens Institute of Tecnology – Ney York, Ed. Academic Press, 1992.
- PEREIRA, E.B.; MARTINS, F.R. ; ABREU, S.L.; RÜTHER, R. **Atlas brasileiro de energia solar**. INPE. São José dos Campos, 2006.
- PHILLIPS, A.C. **Introduction to Quantum Mechanics**. John Wiley & Sons LTD, 2003.
- PROTSENKO, V. S.; DANILOV, F. I.; GORDIENKO, V. O.; KWON, S. C.; KIM, M.; LEE, J. Y. Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 1, p. 380-383, 2011.
- RIBEIRO, M. A. J. **Aplicação da avaliação do ciclo de vida na busca de ecoeficiência na fabricação de Paes de forma**. Dissertação de Mestrado. Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, 2011.

RIBEIRO, R. A. P. **Investigação Teórica de Materiais com Estrutura Ilmenita**. 2015. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2015.

RODBARI, R. J. et al. **Caracterização da Ilmenita por Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura**. Revista Colombiana de Materiales. No. 7, pp. 82-93, 2015.

RODRIGUES, F. P. **Obtenção e estudo de uma superfície seletiva para coletores solares térmicos a partir de resíduos de granito**. 42f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

SACHS, I. A Revolução Energética do Século XXI. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 21, n. 59, 2007.

SADE, Wagner. **Produção de Superfícies Seletivas de Ni/NiO para Aplicação em Coletores Solares**. 149 f. Tese de Doutorado - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, UFOP - CETEC - UEMG, Belo Horizonte, 2011.

SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; ALCÂNTERA e R. M.; ARAÚJO, L. S. L. (2001) Minerais Pesados – Millennium. In.: **Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil**. Sampaio, J.A.; Luz, A.B.; Lins, F.A.F (Editores). CETEM, p.231- 23

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

SANTOS, Ana Lucia. **Caracterização química e estrutural das turmalinas do município de Cotriguaçu – MT**. Dissertação de Mestrado, UFMT, 2010. Disponível em: < <http://www.ufmt.br/fageo/arquivos/62a42b37c0d97e2cd2824fa0710ee878.pdf>. Acesso em: out. 2018.

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

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

SHELKE, P. N.; KHOLLAM, Y. B.; HAWALDAR, S. D.; GUNJAL, S. D.; UDAWANT, R. R.; SARODE, M. T.; TAKWALE, M. G.; MOHITE, K. C. Synthesis, Characterization and optical properties of selective Co_3O_4 films 1-D interlinked nanowires prepared by spray pyrolysis technique. **Fuel**. N. 112, p. 525-549, 2012.

SILVA, J. F. **Estudo do mapeamento térmico das mãos para o auxílio ao diagnóstico da LER**. 2017. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

SILVA, Tatiana Carestino. **Estudo do processamento de pós de titânio para aplicações em implantes cirúrgicos**. 2001. 77f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.

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 SiO_2** . 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

SOUSA, R. R. M. **Nitretação em plasma com gaiola catódica: Investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

SOUSA, R. M. et al. **Nitretação em gaiola catódica: influência do tempo de tratamento**. *Revista Matéria*. v. 13, n. 1, pp. 119-124, 2008.

TABOR, H., HARRIS, J., WENBERGER, H., AND DORON, B., **Further Studies on Selective Black Coatings**, UN Conf. New Sources of Energy, Rome, Italy. 1961.

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

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

VIEIRA, S. G.. **Obtenção, Caracterização e Aplicação de uma nova Superfície Seletiva para Coletores Solares Térmicos**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – 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.

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

WILL, L. MITTERDORFER, A.; KLEINLOGEL, C.; PEREDNIS, D; GLAUCKLER, L. J.; Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells. **Solid States Ionics**; v. 131; p. 79-96, 2000.

XIAO, X.; MIAO, L.; XU, G.; LU, L.; SU, L; SU, Z.; WANG, N.; TANEMURA, S. A facile process to prepare copper oxide thin films and solar selective absorbers. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 24, p. 10729-10736, 2011.

YASSUDA, M. K. H.; ARAÚJO, N. A. **Efeito da temperatura nas propriedades do minério de ilmenita**. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal, 2016.

YIN, Y.; PAN, Y.; HANG, L. X.; MCKENZIE, D. R.; BILEK, M. M. M. Direct current reactive sputtering Cr–Cr₂O₃ cermet solar selective surfaces for solar hot water applications. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 5, p. 1601-1606, 2009.

