

Caracterização Morfológica e Óptica de Superfícies Seletivas de Anatásio para Aplicação em Coletores Solares Térmicos

Luiz Carlos de Lima
Bolsista PCI, Físico D. Sc, CETEM

Resumo

Este trabalho apresenta os resultados da caracterização de superfícies seletivas de anatásio para coletores solares térmicos que são comparados com os resultados de superfícies seletivas comerciais importadas. Com o objetivo de validar uma nova tecnologia nacional e/ou um novo material com baixo custo, substituímos metais como titânio e seus óxidos com alto grau de pureza por um mineral a base de óxido de titânio: o anatásio. Superfícies seletivas de anatásio foram produzidas por e-beam a pressão de 10^{-3} bar por 5 minutos. Imagens destas superfícies por Microscopia de Força Atômica (MFA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostraram grãos nanoestruturados distribuídos homogeneamente por toda a superfície do com aproximadamente 3 microns de espessura. Análise química por EDS mostra que as superfícies apresentam Fe, Al, Ti, Si e seus óxidos depositados homogeneamente. Caracterização óptica da emissividade por FTIR mostrou que as superfícies de anatásio apresentam emissão comparável com os resultados das superfícies comerciais importadas.

1. Introdução

O Brasil passa por um período de crescimento populacional e econômico, no sentido e evitar a possibilidade de nova crise no setor energético faz-se necessário buscar soluções para aumentar a oferta de energia. Pesquisas recentes da ONS-BR mostram que o maior vilão no consumo de eletricidade em uma residência é o chuveiro, consumindo cerca de 25% da demanda de energia chegando até 12% da demanda nacional durante o horário de pico, de 18 às 22 horas. Nesse contexto, o uso de energias renováveis passa ser bastante questionado e vislumbrado como uma alternativa para: diversificar a matriz energética de forma a diminuir a dependência do regime de chuvas, sustentar o crescimento do país, atender áreas onde a geração de energia é por diesel e gerar de calor na indústria.

Nos últimos anos tem se intensificado a busca por soluções que visam substituir as matrizes energéticas atuais por fontes de energia renovável. O maior avanço nesse sentido foi realizado pela União Européia, que estipulou como meta substituir 20% da sua matriz energética por fontes de energia renovável até 2020, atualmente esse nível se encontra em 7%.

Atualmente há grande preocupação dos governantes brasileiros para diminuir o consumo de energia elétrica como as leis aprovadas: **São Paulo/SP - Lei 14459** - Dispõe sobre a instalação de sistema de aquecimento de água por energia solar nas novas edificações do Município de São Paulo. **São Paulo/SP - Decreto Nº 49.148** - Regulamenta a Lei 14.459 - Aquecimento de água por energia solar. **SÃO PAULO LEI Nº 326, DE 2007** - Dispõe

sobre a instalação de sistema de aquecimento de água por energia solar em edificações de natureza pública, no âmbito do Estado de São Paulo. **RIO DE JANEIRO LEI Nº 5184, de 2008** - Dispõe sobre a instalação de aquecimento solar de água em prédios públicos no Estado do Rio de Janeiro.

A taxa de irradiação solar no Brasil é mais elevada que nos outros países devido sua extensão e localização. Porém a produção comercial de painéis para coletores solares é bastante deficiente pela falta de tecnologia, reduzindo suas aplicações em residências e piscinas. Painéis importados apresentam melhor performance atingindo temperaturas mais elevadas, que se deve ao fato de ser recobertos por superfícies seletivas, aumentando a gama de aplicações passando 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 ate 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.

Segundo E. E. Chain (1981) Normalmente as superfícies seletivas são compostas por óxido de cobre, níquel negro (black nickel) e outros filmes de óxidos metálicos. Podem ser produzidas por eletrodeposição, deposição química, por spray pirólise ou técnicas de plasma, conforme A. G. Munõz e J. B. Bessone (2004). Uma característica dessas superfícies é possuir alta absorbância na faixa de comprimentos de ondas do visível e baixa emitância na faixa de comprimento de onda do infravermelho para radiação solar. Mais recentemente, combinações de materiais diferentes têm sido testados como superfícies seletivas com especial interesse no desenvolvimento de materiais micro ou nano estruturados compostos de pequenas partículas metálicas dispersas em uma matriz.

Segundo a ESTTP - European Solar Thermal Technology Platform - Desde 2006 na União Européia do uso final da energia térmica produzida fica na geração de calor 49%, 20% fica para aplicação em transporte e 31% em geração de eletricidade. Nesse contexto é imprescindível o desenvolvimento de fontes de energia termal renováveis.

Atualmente existem três tipos de energias renováveis capazes de gerar calor, são elas: biomassa, geotérmica e solar. A primeira, segundo estudos da AEE de 2009 (*Institute for Sustainable Technologies*), será utilizada para transporte, geração de energia elétrica e aplicações que necessitam de alta temperatura. A segunda possui limitações geográficas, finalmente a energia solar é a indicada pelo estudo para geração de calor para média temperatura (até 150°C).

No entanto, para conseguir atender essa demanda de geração de calor, sobretudo no que diz respeito à geração de médias temperaturas, a indústria de energia solar precisa avançar na pesquisa e desenvolvimento em três grandes áreas: (i) novas tecnologias de armazenamento de calor; (ii) novos materiais para aumentar a eficiência dos coletores solares; (iii) melhorar os sistemas de refrigeração solar atual (segundo estudo realizado pela ESTTP). O foco deste estudo esta em tentar solucionar ou colaborar com o item (ii).

Coletores termossolares atuais são produzidos com superfícies de baixa eficiência podendo fornecer no máximo água aquecida até 60 graus em dias de sol e verão. Superfícies seletivas podem aumentar a eficiência

dos coletores solares nacionais podendo alcançar temperaturas acima de 80 graus possibilitando além da redução das dimensões dos equipamentos a sua aplicação em pequenos condomínios e à indústria de forma mais eficaz.

Em vez de se produzir eletricidade diretamente como as células solares fotovoltaicas, na conversão termossolar de alta eficiência são utilizados espelhos para concentrar a luz do Sol sobre tubos revestidos com superfícies seletivas para produzir vapor em seu interior, que por sua vez movimentam turbinas que produzem eletricidade (essa tecnologia é chamada de CSP - Concentrating Solar Power). Apesar de produzir energia elétrica de forma indireta, essa rota atinge uma taxa de conversão energética maior que a fotovoltaica (em média 25% contra 10% da fotovoltaica).

Usinas termossolares, que utilizam a tecnologia acima, já são uma realidade na Espanha e nos EUA e existem projetos para serem instaladas no Brasil (ex: usina termossolar no município de Coremas, na Paraíba, de 50MW a ser construída pela Amda Energia, espanhola, e a Enerbrax).

Neste trabalho apresentamos os resultados das caracterizações morfológica, química e comparamos os resultados da caracterização óptica de superfícies seletivas de anatásio produzidas por e-beam com superfícies seletivas comerciais importadas.

2. Materiais e Métodos

Como substrato foi utilizado alumínio comercial com dimensões de 2 x 2 cms. O substrato foi polido mecanicamente com lixas e pastas de diamante até ¼ de micra resultando em uma superfície homogênea e espelhada. O anatásio foi moído e prensado em 8T produzindo pastilhas de ½ polegada. A câmara de deposição foi evacuada a pressão de 10^{-6} bar e a pressão de trabalho de 10^{-3} bar. O substrato foi fixado a 10 cms da base da fonte do e-beam. A superfície foi depositada por 5 minutos e 1 V.

A caracterização morfológica foi realizada por Microscópio de Força Atômica (AFM) usando microscópio JPK no modo intermitente, pontas de silício Micromash (NCS16) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) alto vácuo, com aumentos de até 30 kX, distância de trabalho 10 mm, spot size 6,4 e 25 kV.

A caracterização Óptica se deu por reflectância na faixa de comprimentos de ondas do ultra violeta, visível (UV-Vis) e infra-vermelho (IR), através de uma faixa de 0,3 a 16 μ m. as medidas foram realizadas em UV-vis e FTIR no INMETRO e Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ (PEMM).

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta imagens da topografia e fase de superfícies seletiva de anatásio sobre alumínio com dimensões de 1,5 μm , adquiridas por MFA.

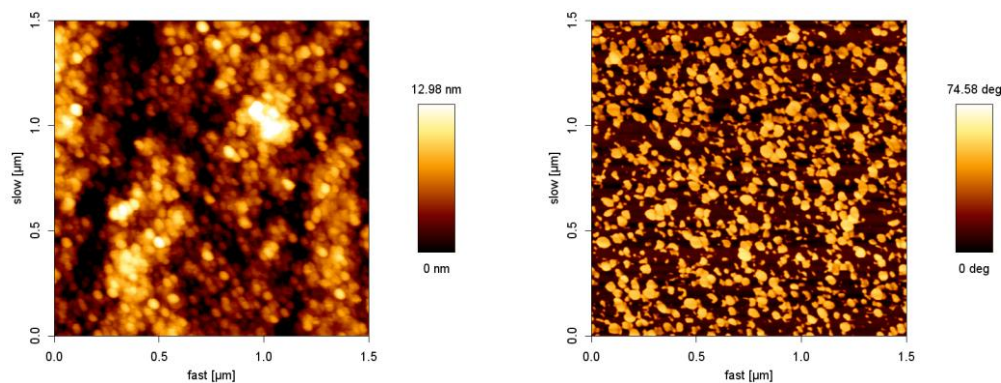


Figura 1. Imagens da topografia e fase de superfície seletiva de anatásio sobre alumínio polido adquiridas por MFA.

Observamos na imagem topográfica que os grãos estão bem distribuídos de forma relativamente homogênea e regular por toda a superfície, os grãos encontrados têm dimensões nanométricas, geometria circular com diâmetro de 60 nm e altura máxima de 6 nm. A Tabela 1 resume os resultados da caracterização morfológica para superfícies seletivas de anatásio sobre substratos de alumínio.

Tabela 1. Resultados da Análise Morfológica por MFA.

Tamanho da Imagem (μm)	Rugosidade RMS (nm)	Altura (nm)	Fase (deg)
10	18	63	40
2,5	3,5	15	68
1,5	3,0	13	75

Neste caso a rugosidade também aumenta com o tamanho da imagem, porém observamos que na imagem de 10 μm a rugosidade não atinge a saturação, apresentando RMS de 18nm. A superfície está homogênea, mas com alguns aglomerados que podem estar associados aos sítios preferenciais causando o aumento da altura

maxima. Podemos comparar também a diferença de fase, para imagens da amostra existe uma grande diferença de fase que pode estar associada a deposições preferenciais em sítios mais energéticos enquanto que a menor diferença de fase esta associada a melhor distribuição homogênea por todo o filme. Podemos verificar que as imagens de fase apresentam vários tons de cinza, isso significa que vários materiais com diferentes números atômicos e dureza estão presentes.

As imagens com maior aumento adquiridos por MEV não apresentaram resultados adicionais, visto que o filme apresenta-se bem homogêneo e sem defeitos superficiais, com grãos nanométricos distribuídos pela superfície. Análise de espessura feita por perfilometria mostraram que as superfícies apresentaram a espessura de aproximadamente 2,8 μm .

A figura 2 apresenta o resultado da análise química por EDS da superfície total da amostra.

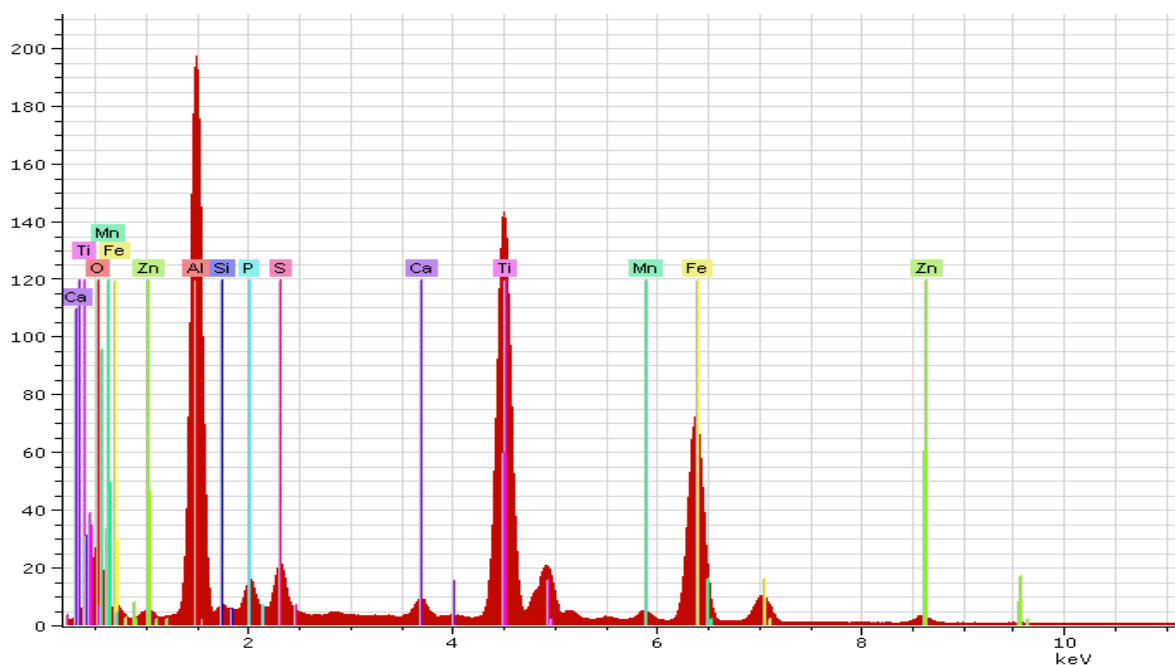


Figura 2. Análise por EDS da superfície seletiva de anatásio.

Na análise química por EDS podemos observar qualitativamente os elementos presentes no filme. Existe maior presença de alumínio pelo fato de ser o material do substrato. Vê-se também forte presença do Ti distribuído homogêneo pelo filme inteiro. Também observamos a presença de O, Mn, Mg, Fe, Zn, Zr, Si e Nb que são devido à composição do anatásio. Este resultado esta de acordo com DRX do anatásio. DRX da superfície aparece nitidamente o alumínio, indicando que a superfície formada pode ser amorfa.

A Fig. 3 apresenta a seção transversal da superfície seletiva. Podemos observar que a superfície está quebrada, que foi causado pelo processo de embutimento e polimento mecânico. As superfícies produzidas apresentam aproximadamente 3 micra de espessura.

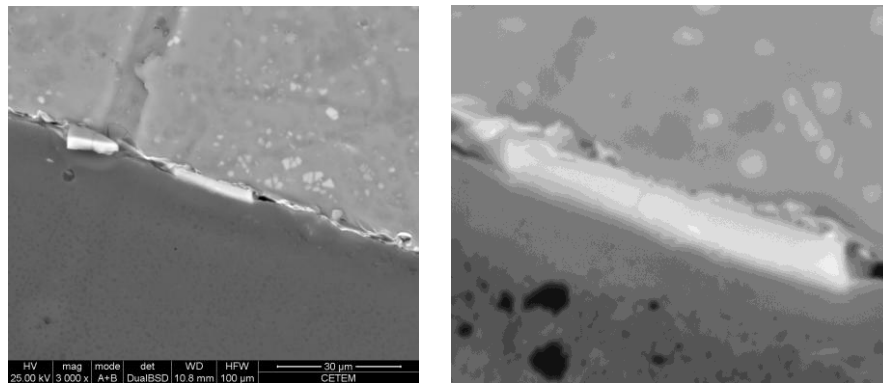


Figura 3. Imagens da seção transversal das superfícies seletivas de anatásio por MEV.

Para melhor entendimento do modo que foram depositados os elementos e suas fases, foram adquiridos imagens de mapeamento por técnica de EDS, apresentados na Fig. 4. Essa técnica possibilita selecionar alguns elementos e ver qual sua distribuição na amostra. Foi necessária essa aquisição visto que o processo de deposição por evaporação pode formar superfícies irregulares fazendo camadas distintas, depositando inicialmente os elementos de menor ponto de evaporação.

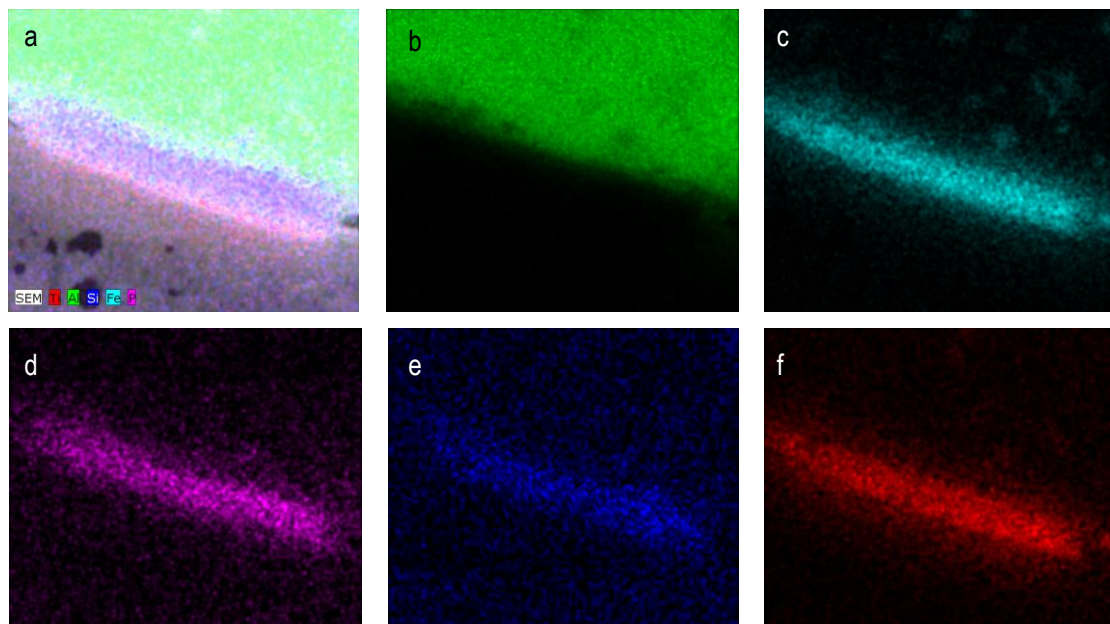


Figura 4. Imagens da seção transversal da superfície seletiva de anatásio por EDS. Em (a) imagem de EDS. Imagens do mapeamento de Alumínio em (b), Ferro em (c), Fósforo em (d), silício em (e) e titânio em (f).

Pelo mapeamento de EDS podemos observar que formou um filme cerâmico de metais e óxidos distribuídos por toda a superfície, não havendo distinção de depósito em função do ponto de evaporação, maior parte da superfície é composta por Ferro e Titânio.

A figura 5 apresenta os resultados ópticos por FTIR de superfícies seletivas de anatásio e superfícies seletivas comerciais. Esses resultados nos permite calcular a emissão da amostra e avaliar suas perdas térmicas.

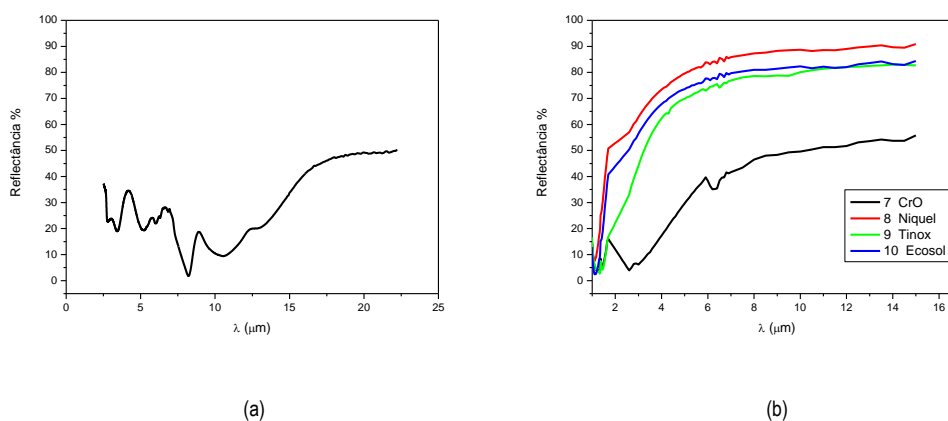


Figura 5. Curva de refletância adquiridas por FTIR para (a) superfícies de anatásio e em (b) de amostras comerciais.

Dessa curva podemos obter informações das perdas térmicas da superfície seletiva. Para o filme de anatásio a emitância foi de aproximadamente 60%. Superfícies seletivas comerciais com 5N de pureza podemos observar que mudam de 65% para 20% conforme a composição. Essa diferença pode ser diminuída com a deposição de uma fina camada de óxido de alumínio ou silício sobre o filme. Os filmes comerciais já apresentam essa camada protetora.

4. Conclusão

Foram produzidos filmes finos de anatásio sobre substratos de alumínio por técnica de deposição a vácuo - ebeam. As superfícies de anatásio apresentaram grãos nanoestruturados distribuídos homogeneamente. A diferença de fase indica que existe vários elementos presentes nessa superfície. Análise química por EDS mostrou que a superfície é composta de O, Mn, Mg, Fe, Zn, Zr, Si e Nb que concorda com DRX. Resultados de DRX da superfície indica que a superfície seletiva de anatásio se deu de forma amorfa. Mas mapeamento mostrou que o titânio e ferro dominam a superfície e que estão distribuídos por toda superfície acompanhada de silício, fosforo e oxigênio. Resultados ópticos mostraram perdas térmicas de aproximadamente 60 % enquanto que superfícies seletivas comerciais apresentam uma perda térmica menor, na faixa de 20 – 65%. As superfícies de anatásio apresentam perdas térmicas proporcionais as amostras comerciais importadas, mas pode ser otimizadas depositando uma camada de proteção de óxidos transparentes que pode aumentar a eficiência em mais de 20%. O anatásio se mostra bom absorvedor para aplicações em superfícies seletivas, principalmente

considerando que o custo do anatásio esta por volta de 10 reais o kg, enquanto que uma placa de titânio comercial 2N esta por volta de 3.500 reais com dimensões de 100 x 150 x 6 mm.

5. Agradecimentos

Ao CNPq e CETEM pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa, pelo apoio financeiro.

Ao PEMM pelo empréstimo dos equipamentos para produção e caracterização das superfícies.

6. Referências Bibliográficas

A. G. Muñoz ; J. B. Bessone, Anodic oxide growth on aluminium surfaces modified by cathodic deposition of Ni and Co, **Thin Sol. Films** v.460 p 1434 2004

E. E. Chain ; K.A.Gesheva ; B.O.Seraphin. Chemicaly vapor-deposition black molybdenum films of high IR reflectance and significant solar absorptance, **Thin Sol. Films**.v.83, p. 387, 1981.

ESTTP European Solar Thermal Technology Platform, 2006. Disponível em:<http://esttp.org/cms/upload/pdf/070202_presentation_EUSEW_Stryi-Hipp.pdf> Acesso em: out de 2010.

Institute for Sustainable Technologies, AEE de 2009 Disponível em:< http://www.itee.radom.pl/periodyki/periodyki_ang.htm > Acesso em: out de 2010.