

Caracterização morfológica e óptica de superfícies seletivas de anatásio para coletores solares térmicos de alta eficiência.

Luiz Carlos de Lima

Bolsista Capacitação Institucional, Físico, UFRJ

Reiner Neumann

Orientador, Geólogo, D. Sc.

Resumo

Neste estudo, foram produzidas superfícies seletivas de concentrado anatásio sobre substrato de alumínio por *magnetron sputtering* para ser caracterizadas opticamente e comparadas com uma amostra comercial de superfície seletiva importada (marca Alanod) e com superfícies pintadas com tinta preta utilizada atualmente em coletores solares nacionais. Os resultados mostram que superfícies seletivas de anatásio apresentam absorção equivalente às amostras comerciais de tinta preta e Alanod. Quanto à emissão, as superfícies de anatásio ainda podem ser melhoradas com camadas anti-oxidante, que tem objetivo de diminuir as perdas térmicas. Resumidamente, as amostras de superfícies seletivas produzidas por concentrado de anatásio se mostraram eficientes na aplicação em coletores solares nacionais em substituição a tinta preta convencional, com um aumento na eficiência de aproximadamente 50%.

1. Introdução

O Brasil passa por um período de crescimento populacional e econômico que gera aumento do consumo de energia. A degradação ambiental vem sendo um dos fatores de grande preocupação no desenvolvimento de novas tecnologias. A geração de energia pode ser uma das atividades responsáveis pela emissão de grande parte dos poluentes presentes na atmosfera e que vem causando mudanças climáticas no planeta. A energia solar atualmente utilizada pelo homem é uma das antigas fontes alternativas de energia para geração de eletricidade e calor. O uso dessa tecnologia visa solucionar uma das principais preocupações que é a poluição do ar diminuindo a utilização de combustíveis fósseis para geração de energia.

Existem duas rotas tecnológicas solares: fotovoltaica e fototérmica. A primeira a luz é convertida em um potencial elétrico diretamente enquanto a segunda é convertida em calor, mas pode gerar energia elétrica de forma indireta, como nas usinas térmicas solares. 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, geralmente produzidas de material preto.

A eficiência de um coletor pode ser aumentada ao modificar as propriedades de absorção e conversão de luz solar. Isto pode ser atingido aumentando o coeficiente de absorvância no espectro visível (UV - 0,3-2,5 μ m) e

diminuindo as perdas térmicas (materiais com baixa emitância na região do infravermelho - IR - 2,5-20 μ m). Se o absorvedor garantir essa refletividade seletiva ele é então chamado de superfície seletiva.

Essa superfície seletiva é geralmente composta por um filme fino do material em pesquisa sobre um substrato condutor térmico. Normalmente superfícies seletivas são produzidas com óxidos metálicos de titânio, silício e alumínio, depositados sobre placas de alumínio e cobre. Hoje pretendemos depositar matrizes nanoestruturadas a partir da combinação desses óxidos, para gerar superfícies com melhores propriedades.

Superfícies seletivas podem ser fabricadas a partir de diversas técnicas de deposição. A utilizada nesse trabalho, PVD (Deposição Física Vapor), foi o *magnetron sputtering*. Sendo um método de deposição de filmes finos que tem como vantagens não gerar resíduos, pode ser depositado qualquer material metálico ou ligas, com estequiometria determinada.

Neste trabalho apresentaremos os resultados de superfícies seletivas produzidas por *magnetron sputtering* de anastásio sobre alumínio de forma continuada, ou seja, em um equipamento que seja capaz de produzir superfícies seletivas em uma escala piloto. Os resultados ópticos, absorbância no espectro visível (UV - 0,3-1,1 μ m) e das perdas térmicas (região do infravermelho - IR - 2,5-20 μ m) são apresentados. Apresentamos uma comparação entre os resultados obtidos com superfícies comerciais

2. Objetivos

Inicialmente o objetivo desse projeto era somente de produzir e caracterizar superfícies seletivas de Anastásio sobre alumínio, produzidas com baixo custo, capaz de gerar no mínimo 80 kWh/m² de forma limpa e ambientalmente correta, conforme a proposta de energia limpa e renovável.

Durante o desenvolvimento, surgiram novas oportunidades como de participar de um projeto maior para construir um equipamento maior *ROLL-TO-ROLL*, que fosse capaz de produzir superfícies seletivas em escala piloto para validar no mercado, juntamente com a UFRJ e a empresa Nano na incubadora, onde a empresa ficaria responsável pelos custos da montagem e a UFRJ e o CETEM pelo conhecimento, para no final passarmos a tecnologia para a empresa.

3. Material e Métodos

A etapa realizada neste projeto foi de montagem de um equipamento piloto que possibilite a validação do processo em escala piloto inicialmente e posteriormente na escala industrial, já que até o presente só tínhamos capacidade para produção de superfícies de 20 x 20 cms. Equipamento este, projetado com design inovador que seja capaz de aumentar a produção de superfícies seletivas na escala piloto e atender as necessidades para certificação e validação do mercado. Enfim, abranger toda a cadeia de conhecimento relacionada ao desenvolvimento e aplicação de novas tecnologias. Resumidamente, podemos descrever as etapas desse projeto em:

- I. Projeção e montagem de um equipamento, utilizando dos conhecimentos de nanotecnologia, física, automação e design, para produção na escala piloto de superfícies seletivas;
- II. Avaliação de desempenho do equipamento;
- III. Produzir superfícies seletivas na escala piloto, conforme dados abaixo;
- IV. Avaliação dos recobrimentos em geral, tanto de composição, morfologia, desempenho óptico quanto de sua formação como nanoestruturação e falhas no revestimento;
- V. Redação de patente e depósito junto ao INPI.

Metodologia para produção dos filmes:

Os filmes foram feitos em câmara reatora de *sputtering*, inicialmente evacuada a pressão de 10^{-6} mbar. Foi adicionado Argônio em fluxo constante de 100 sccm e a pressão estabilizou em 10^{-3} mbar, pressão de trabalho. Nesse momento foram ligados os canhões de *sputtering*.

Nos dois canhões foram utilizados alvos de Anatócio prensado em forma retangular de 100 x 150 mm e ligado uma fonte DC pulsada bi-polar com potência de 800 W. Como substratos foram utilizados Alumínio comercial que foram limpos com acetona PA. O substrato foi posicionado a uma distância de 10 cm do alvo. O processo de deposição de deu passando o substrato sobre o alvo variando a velocidade linear.

Metodologia para caracterização óptica dos filmes:

As análises de absorção foram realizadas em equipamento modelo *Evolution 300* da *Thermo Scientific*, o padrão de referência utilizado foi o *Spectralon* em temperatura de 21°C para todas as amostras. O cálculo da absorbância foi feito integrando a curva de refletância na faixa de comprimentos de onda entre 400 até 1100 nm e subtraindo de 100% conforme equação a seguir.

$$A = \frac{\text{Area}}{\Delta\lambda} - 100$$

Onde:

A é a absorbância;

Área é area sob a curva de refletância;

$\Delta\lambda$ é a diferença entre os pontos de medidas no eixo x ($\lambda_2 - \lambda_1$)

As análises de emissão foram realizadas em equipamento modelo *Nicolet 6700* da *Charis Technologies*, sendo utilizado o ouro como padrão de referência em uma temperatura de 21°C para todas as amostras. O cálculo da

emitância foi realizado integrando a curva de refletância na faixa de comprimentos de onda entre 7000 até 25000 nm e subtraindo de 100% conforme equação a seguir.

$$\varepsilon = \frac{Area}{\Delta\lambda} - 100$$

4. Resultados e Discussão

Os resultados ópticos serão apresentados em duas partes, a primeira refere-se à absorção do filme produzido e comparado com os filmes comerciais e a segunda parte trata-se dos resultados referente a emissividade dos mesmos. Os resultados apresentam três amostras: alanod, tinta preta e anatásio. As amostras alanod são superfícies seletivas comerciais de fabricação Alemã. As amostras tinta preta são superfícies utilizadas nos coletores solares nacionais sem nenhuma tecnologia. Por fim, a amostra anatásio refere-se a filmes finos produzidos de anatásio para ser utilizados como superfícies seletivas com objetivo serem aplicados a coletores solares térmicos nacionais em substituição a tinta preta.

A Figura 1 apresenta as curvas comparativas de absorção das amostras de tinta preta (91%), alanod (92%) e do filme de anatásio (77%). Podemos observar que a tinta preta e a comercial alanod não apresentam diferença significativa na absorção e que diferem das amostras de anatásio em 18% a mais de absorção.

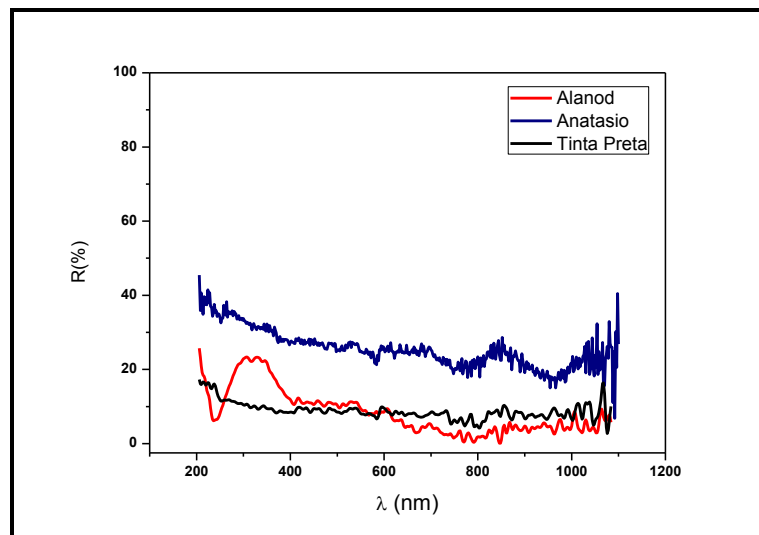


Figura 1. Comparação da absorção entre as amostras de tinta preta, alanod e do filme de anatásio.

A Figura 2 apresenta as curvas comparativas de emissão das amostras de tinta preta (87%), alanod (10%) e do filme de anatásio (48%).

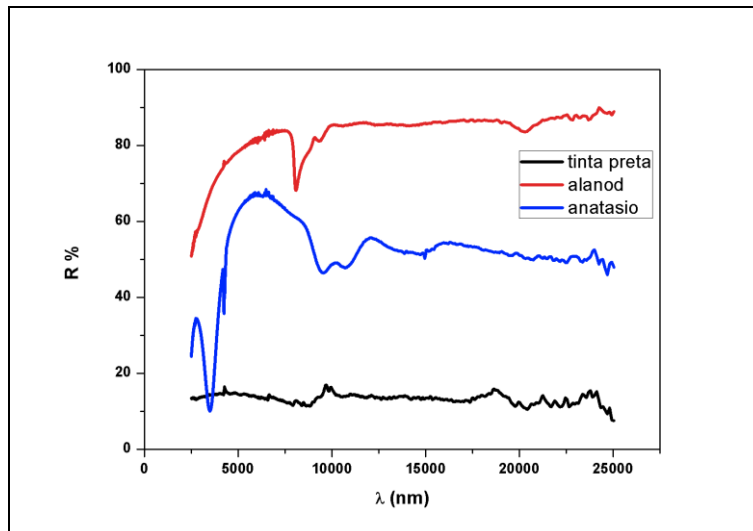


Figura 2. Comparação da emissão entre as amostras de tinta preta, alanod e do filme de anatásio.

Podemos observar que os filmes apresentam distintas emissões, ao contrario das absorções. Para amostras de tinta preta, a emissão foi de 87%, para alanod com 10% e por fim a emissão dos filmes de anatásio com 48% de emissão.

Podemos observar que o filme de anatásio está em uma região intermediária a superfície seletiva e a tinta preta. A seletividade é a razão entre a absorção e a emissão e nos indica o quanto a superfície pode ser seletiva. Quanto maior a seletividade melhor a eficiência da superfície e consequentemente a eficiência do coletor solar. As melhores superfícies do mercado estão próximas à seletividade de 10. Para tinta preta a seletividade foi de 1,04, para a superfície seletiva comercial alanod a seletividade foi de 9,2 e para a amostra de anatásio a seletividade foi de 1,6. Comparando a superfície de anatásio e tinta preta, podemos observar que a eficiência da amostra de anatásio é 53% mais eficiente que a tinta preta. Por mais que pareça pequena a diferença, mas considerando geração de energia, podemos considerar uma evolução com um rendimento de mais de 50%.

A velocidade que o substrato passa sobre o plasma está diretamente relacionado com a espessura e consequentemente com a absorção e a emissão dos filmes produzidos, com isso podemos fabricar filmes finos em diversas velocidades entre 100 e 300 mm/mim.

Considerando os custos de produção e considerando que todas tem a mesma produção mensal (3,5 T/mês) podemos calcular os valores dos filmes de anatásio e tinta preta. Para os dois casos os preços não apresentam diferença significativa, resultando em aproximadamente R\$40,00 m². Atualmente os fabricantes de coletor solar tem preferência por usar uma superfície com valor agregado e produzido de forma tecnológica em substituição as superfícies de tinta preta, visto que podem eliminar esta etapa de produção em sua fábrica, que gera custo e problemas ambientais, pelo uso de solventes e funcionários com insalubridade.

5. Conclusão

Foi desenvolvido um equipamento de produção de superfícies seletivas de modo continuado (Roll-to-Roll). Foi validado que essa técnica é capaz de produzir superfícies seletivas em escala industrial. Foram produzidas superfícies seletivas de anatásio e caracterizada opticamente para avaliação do desempenho. As amostras apresentaram seletividade maior 50% que as superfícies de tinta preta utilizadas no mercado atual.

Foi depositada uma patente em janeiro de 2013 com o processo e estamos em redação das outras patentes dos produtos.

6. Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao CETEM (COAM/SCT) e em especial Ao meu orientador Reiner por ter permitido o desenvolvimento desse trabalho. A UFRJ, em particular a professora Renata Antoun Simão, responsável pelo laboratório de superfícies e filmes finos da COPPE, por sua parceria nos projetos. Ao CNPq pela bolsa que me permitiu desenvolver esse projeto. A Nano pelo investimento e compra de material necessário para o a montagem do equipamento. À FAPERJ pelos dois projetos aprovados que ajudaram a comprar partes dos equipamentos para montagem da câmara.

7. Referências Bibliográficas

- CHAIN, E.E.; GESHEVA, K.A.; SERAPHIN, B.O. Chemically vapor-deposited black molybdenum films of high IR reflectance and significant solar absorptance. **Thin Sol. Films**, v.83, p387-392, 1981.
- LI, LINGCHUAN. AC anodization of aluminum, electrodeposition of nickel and optical property examination. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.64, p. 279-289, 2000.
- Muñoz, A.G.; Bessone, J.B. Anodic oxide growth on aluminium surfaces modified by cathodic deposition of Ni and Co. **Thin Sol. Films**, v.460, p. 143-149, 2004.
- NUNES, C.; TEIXEIRA, V.; COLLARES-PEREIRA, M.; MONTEIRO, A.; ROMAN, E.; MARTIN-GAGO J. Deposition of PVD solar absorber coatings for high-efficiency thermal collectors. **Vacuum**, v.67, p. 623-627, 2002.
- SÜZER, S.; KADIRGAN, F. ; SÖHMEN, H.M.; WETHERILT, A.J.; TÜRE, İ. Spectroscopic characterization of Al₂O₃-Ni selective absorbers for solar collectors. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.52, p. 55-60, 2000.