CAPÍTULO 12

SUPERFÍCIES SELETIVAS DE CR-SIO2 PARA COLETORES TÉRMICOS EM SISTEMAS DE GERAÇÃO HÍBRIDOS FOTOVOLTAICOS E TÉRMICOS⁵

Lucas Medeiros de França Philippe Pereira Moreira Felipe Arthur Gama Pereira Diniz José Félix da Silva Neto

RESUMO

Diante das mudanças climáticas e da insegurança energética proveniente de uma matriz poucodiversificada, a busca por energias alternativas está em foco, com isso, as energias limpas e renováveis vem ganhando espaço na transição energética de diversos países do mundo para contornar tais problemáticas. A energia solar é uma das fontes de energia renovável mais abundante e eficiente disponível, sendo possível gerar energia térmica ou elétrica a partir da radiação solar incidente na superficiedo planeta. Painéis solares térmicos, elétricos e até sistemas híbridos são simples de serem aplicados em larga escala, assim, estudos para melhora e desenvolvimento de novas tecnologias nesta área estão sendo prospectados. Para painéis solares térmicos utiliza-se a absorção da radiação solar incidente, transformando-a em energia térmica que aquecerá um fluido de trabalho. Uma das alternativas para melhorar a eficiência deles é maximizar a eficiência de absorção do espectro solar na região do visível e infravermelho próximo, refletindo o infravermelho médio e distante, para tal, usam-se superfícies seletivas que realizam a tarefa de filtrar apenas a parte desejada do espectro. Em vista disto, este trabalho tem como objetivo de prospectar e otimizar uma superfície seletiva à base do *Cermet* de Cr-SiO2. Simulações das propriedades ópticas foram realizadas no software *OpenFilters* com diversas configurações de diferentes camadas e espessuras, resultando em uma configuração excelente para absortividade da região desejada, com média acima de 99% em uma ampla faixa, e alta refletividade no infravermelho médio e distante.

PALAVRAS-CHAVE: Superficies Seletivas. Cermet. Cr-SiO₂. Coletores Solares.

1. INTRODUÇÃO

A procura por fontes de energias limpas e renováveis está sendo discutida mundialmente, uma vez que as fontes de energia mais utilizadas são oriundas de combustíveis fósseis limitados e nocivos ao meio ambiente. Com isso, a busca pelo desenvolvimento da geração destes tipos de energias vem crescendo de forma exponencial, e cada vez mais, estudos estão sendo realizados para criação e melhora das tecnologias existentes.

Gao *et al.* (2017, p. 63) salienta que "a energia solar é considerada uma das fontes sustentáveis e eficientes para fornecer energia limpa. Capturar a energia solar e convertê-la em energia térmica é uma forma eficaz e econômica de resolver o problema".

Está sendo prospectado para um futuro próximo um crescimento no número de usinas de energia solar concentrada (CSP, *Concentrated Solar Power*) em todo o mundo para geração

_

⁵ UFPB, CNPq, FAPESQ

de energia elétrica. Este desenvolvimento deve ser acompanhado de um aumento de eficiência dos sistemas envolvidos, alinhado com a diminuição de seus custos. A eficiência global pode ser aumentada por uma diminuição da emitância térmica e um aumento da absorção solar, enquanto os custos globais podem ser reduzidos pelo aumento da estabilidade a longo prazo (REBOUTA *et al.*, 2015, p. 203).

Um dos grandes problemas que afetam esses sistemas está associado a operação em altas temperaturas, que pode diminuir a eficiência e degradar os materiais que os compõem. "O aumento das temperaturas de operação tem exigido soluções com melhor resistência à oxidação, mantendo o desempenho óptico" (REBOUTA *et al.*, 2012, p. 41).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

"O revestimento absorvedor ideal é altamente absorvente na região do visível e do infravermelho próximo cobrindo a maior parte do espectro solar e ao mesmo tempo altamente refletivo na região do infravermelho para suprimir a radiação térmica do absorvedor aquecido" (AN *et al.*, 2015, p, 410), como pode ser observado pela Figura 1.

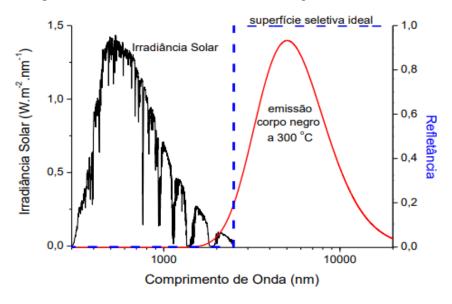


Figura 1: Irradiância Solar e estimativa de uma Superfície Seletiva Ideal.

Fonte: Martins (2010, p. 11).

Diferentes soluções têm sido utilizadas para atingir esses requisitos, nomeadamente revestimento de interferência óptica, revestimento de gradiente multicamadas e revestimento compósito de *Cermets*. O desempenho óptico destas soluções, absorção seletiva no espectro solar e reflexão no espectro térmico, está fortemente dependente do seu design, das constantes ópticas dos constituintes, espessuras das diferentes camadas e rugosidade da superfície (REBOUTA *et al.*, 2012, p. 41).

Além do excelente desempenho óptico, uma excelente estabilidade térmica dos SSACs (Solar Selective Absorbing Coatings, em português: Revestimentos

Absorventes Seletivos Solares) também é crucial para aplicações de engenharia, que determinam a temperatura operacional e a vida útil (NING *et al.*, 2020, p. 760).

Atualmente, revestimentos absorventes com estabilidade térmica aceitável estão comercialmente disponíveis no mercado. No entanto, há uma necessidade contínua de aumentara estabilidade térmica, a fim de manter a eficiência de conversão solartérmica constante ao longo de toda a vida. O cromo, assim como outros elementos de metais de transição, tem sido estudado e desenvolvido nesse campo de pesquisa (WU *et al.*, 2013, p. 186).

3. METODOLOGIA

3.1 Formulação do Modelo

Na concepção de superfícies seletivas absorvedoras é importante garantir que a energia térmica seja absorvida e transferida da melhor maneira para o fluido de trabalho, os metais são elementos que possuem alta condutividade térmica, logo, um substrato metálico como o cromo mostra-se promissor para esta função.

"Melhores resultados são alcançados se houver uma variação gradual do índice de refração dos materiais entre o ar e o substrato metálico, reduzindo as perdas por reflexão nas interfaces entre os diferentes meios" (SILVA NETO *et al.*, 2019, p. 213). Com isso, camadas do *Cermet* de Cr-SiO₂ são utilizadas, onde há variação da fração volumétrica do metal a fim de gerar camadas com índices de refração diferentes. Há também adição de uma camada antirreflexiva (AR) de SiO₂ em algumas configurações com o intuito de aumentar a absortividade da radiação solar.

3.2 Métodos Matemáticos e Simulações

Para a simulação das propriedades ópticas das superfícies será utilizado o *software OpenFilters*, entretanto, ele não dispõe dos índices de refração e coeficiente de extinção do *Cermet*, assim, os dados de cada material foram obtidos através do site *RefractiveIndex*.

Foram utilizadas as relações para índices de refração complexos (Equação 1) e constante dielétrica relativa complexa (Equação 2) (FOX, 2010, p. 6-7). Como as relações utilizadas são com números complexos, os cálculos foram feitos com o auxílio do *software* MATLAB.

$$\tilde{\mathbf{n}} = n + ik \tag{1}$$

$$\epsilon_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \tag{2}$$

Onde n e k são o índice de refração e coeficiente de extinção, respectivamente, e ϵ_1 e ϵ_2 são obtidos através de:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \tag{3}$$

$$\epsilon_2 = 2nk \tag{4}$$

Com os valores obtidos, faz-se os cálculos dos índices de refração e coeficientes de extinção para o Cr-SiO2 através das equações de Maxwell-Garnett (Equação 5) e Bruggeman (Equação 6), com baixa fração volumétrica de metal (LMVF, *Low Metal Volumetric Fraction*, com 15% de Cr) e alta fração volumétrica de metal (HMVF, *High Metal Volumetric Fraction*, com 40% de Cr), respectivamente (ZHENG *et al.*, 2013, p. 242-243).

$$\varepsilon_{MG} = \varepsilon_{SiO_2} \frac{\varepsilon_{Cr} + 2\varepsilon_{SiO_2} + 2f(\varepsilon_{cr} - \varepsilon_{SiO_2})}{\varepsilon_{Cr} + 2\varepsilon_{SiO_2} - 2f(\varepsilon_{cr} - \varepsilon_{SiO_2})}$$
(5)

$$f\frac{\varepsilon_{Cr} - \varepsilon_{BR}}{\varepsilon_{Cr} + 2\varepsilon_{BR}} + (1 - f)\frac{\varepsilon_{SiO_2} - \varepsilon_{BR}}{\varepsilon_{SiO_2} + 2\varepsilon_{BR}} = 0$$
(6)

Onde ε_{Cr} é a constante dielétrica do cromo, ε_{SiO2} é a constante dielétrica do dióxido de silício, f é a fração volumétrica de metal presente na mistura, ε_{MG} é a constante dielétrica do *Cermet* calculado pelo modelo de Maxwell-Garnett e ε_{BR} é a constante dielétrica do *Cermet* calculado pelo modelo de Bruggeman.

"A taxa na qual radiação incide sobre uma superfície por unidade de área superfícial, com todos os comprimentos de onda e vinda de todas as direções, é definida como Irradiação, G (W/m²)" (INCROPERA, 2019, p. 459). Ela é absorvida, refletida ou transmitida por um meio, assim:

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \tag{7}$$

Onde α é a absortividade, ρ é a refletividade e τ é a transmissividade.

$$\rho + \alpha = 1 \tag{8}$$

$$\varepsilon = 1 - \rho \tag{9}$$

Nota-se que, neste caso, a absortividade é igual a emissividade. Para o cálculo da Absortividade Hemisférica Total (α) e Emissividade Hemisférica Total (ϵ) da superfície temse (INCROPERA, 2019, p. 477-478, 482-483):

$$\alpha = \frac{\int_{300}^{2500} \alpha_{\lambda} G_{\lambda} d\lambda}{\int_{300}^{2500} G_{\lambda} d\lambda} \tag{10}$$

$$\varepsilon = \frac{\int_{2,5}^{100} \varepsilon_{\lambda} E_{\lambda,cn}(T) d\lambda}{\int_{2,5}^{100} E_{\lambda,cn}(T) d\lambda} = \frac{\int_{5}^{100} (1 - \rho_{\lambda}) E_{\lambda,cn}(T) d\lambda}{\int_{5}^{100} E_{\lambda,cn}(T) d\lambda}$$
(11)

Onde α_{λ} é a absortividade da superfície em função do comprimento de onda (de 300 nm até 2500 nm), ε_{λ} é a emissividade da superfície em função do comprimento de onda (de 2,5 µm até 100 µm), G_{λ} é a irradiação solar em função do comprimento de onda e $E_{\lambda,cn}$ é a Emissão de um corpo negro com temperatura superfícial T em função do comprimento de onda, uma vez que a superfície se comporta como um corpo negro nesta região do espectro.

3.3 Configurações Escolhidas

Foram propostas inicialmente as seguintes configurações de superfícies seletivas, onde a camada de cromo atua como substrato:

Tabela 1: Configurações inicialmente propostas.

CONFIGURAÇÕES	CAMADAS	ESPESSURA (nm)	CAMADA AR (nm)
	Cr	150	
1	Cr-SiO ₂ (HMVF)	100	-
	Cr-SiO ₂ (LMVF)	50	
2	Cr	150	
	Cr-SiO ₂ (LMVF)	100	-
	Cr-SiO ₂ (HMVF)	50	
	Cr	150	
3	Cr-SiO ₂ (HMVF)	100	20
	Cr-SiO ₂ (LMVF)	50	
4	Cr	150	
	Cr-SiO ₂ (LMVF)	100	20
	Cr-SiO ₂ (HMVF)	50	

Fonte: Autoria própria (2022).

Com o *OpenFilters* foram simuladas a absortividades destas superficies, assim como a tentativa de otimização para uma maior absortividade no infravermelho próximo. Posteriormente foram explorados outros tipos de configurações variando a espessura da camada antirreflexiva (de 20 nm para 50, 100 e 150 nm), adicionando mais camadas de Cr-SiO2 e realizando otimizações, desse modo, chegou-se a uma configuração bastante promissora (Tabela 2), de alta absortividade do espectro na região do visível e infravermelho próximo, decaindo no infravermelho médio e alta refletividade no infravermelho distante, tendo uma emissividade baixa para o infravermelho médio e distante.

Tabela 2: Configuração 5.

CONFIGURAÇÃO	CAMADAS	ESPESSURA (nm)
	Cr	206,680
	Cr-SiO ₂ (HMVF)	83,838
5	Cr-SiO ₂ (LMVF)	70,404
	Cr-SiO ₂ (HMVF)	39,553
	$\widetilde{\mathrm{SiO}}_{2}$	156,221

Fonte: Autoria própria (2022).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As simulações demonstram que as configurações iniciais são absorventes do espectro na região visível e infravermelho próximo e que a camada AR ajuda a aumentar a absorção (Gráfico 1), entretanto, há vales na região do visível e por volta dos 1800 nm que, mesmo com aumento da camada AR e otimizações, não se desfazem completamente, dificultando ser uma superfície totalmente absorvedora até os 2500 nm.

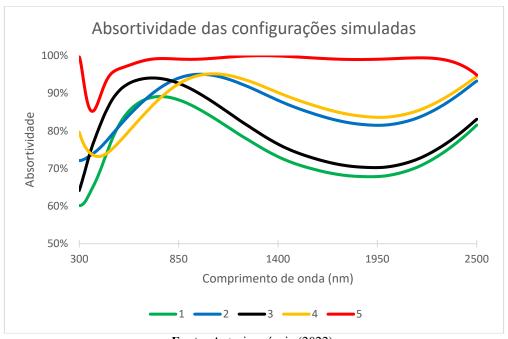


Gráfico 1: Absortividades das configurações simuladas.

Fonte: Autoria própria (2022).

Na prospecção de novas configurações com os mesmos materiais foi obtida a configuração 5, que demonstra ser uma excelente superfície seletiva absorvedora (Gráfico 2) com 98,27% de absortividade do espectro de 300 nm até 2500 nm, onde é possível observar uma região de pico de absortividade média entre 700 e 2300 nm, presentes na Tabela 3.

Gráfico 2: Absortividade da configuração 5 de 300 nm até 2500 nm.



Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 3: Absortividade da configuração 5 para diferentes regiões do espectro.

COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	Absortividade Média (%)
300 - 700	94,40
700 - 2500	99,14
300 - 2500	98,34

Fonte: Autoria própria (2022).

É possível observar que o vale do início da região do espectro visível ainda está atenuado, todavia, o vale dos 1800 nm conseguiu ser totalmente otimizado para máxima absorção possível.

Todas as configurações demonstram o aumento da refletividade no início do infravermelho médio e são totalmente refletivas no infravermelho distante, assim, sua absortividade e emissividade são baixas, como visto através das Equações 8, 9 e 11, demonstrado nas Gráficos 3, 4 e 5 para a configuração 5. Observa-se uma emissividade média de 0,42% para o infravermelho distante.

Refletividade da configuração 5 100% 80% Refletividade 60% 40% 20% 0% 22000 2500 41500 61000 80500 100000 Comprimeto de onda (nm)

Gráfico 3: Refletividade da configuração 5 para o infravermelho médio e distante.

Fonte: Autoria própria (2022).



Fonte: Autoria própria (2022).

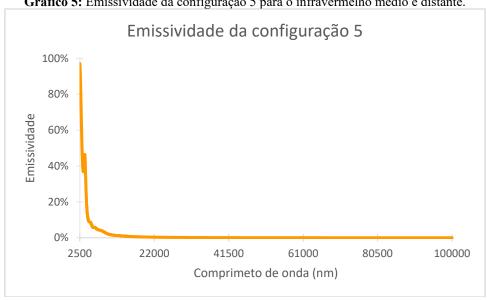


Gráfico 5: Emissividade da configuração 5 para o infravermelho médio e distante.

Fonte: Autoria própria (2022).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através das simulações realizadas pelo software é possível identificar que as configurações 1, 2, 3 e 4 tem uma boa absortividade, entretanto, não conseguem estabilizar este efeito na região desejada, ainda assim, mantêm alta reflectância no infravermelho distante. A configuração 5 mostra-se excelente para absorção da parte desejada do espectro solar, assim como mantém alta refletividade do infravermelho distante, diminuindo a emissividade da superfície.

Isto indica que esta é uma configuração que pode ser utilizada tanto em sistemas com coletores térmicos quanto em sistemas híbridos, fotovoltaico e térmico (PV/T), por conta da estabilidade da absortividade hemisférica espectral na região dos 700 até 2500 nm, entretanto, não há comprovação de sua estabilidade térmica para operar em altas temperaturas, acima de 400 °C.

REFERÊNCIAS

AN, L. et al. Optimization of TiAlN/TiAlON/Si3N4 solar absorber coatings. Solar Energy, China, n., ago. 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.05.042. Acesso em: Out. 2021.

FOX, M. Optical Properties of Solids. Sheffiled: Oxford, 2010.

- GAO, Xiang-Hu. *et al.* Microstructure, chromaticity and thermal stability of SS/TiC-WC/Al2O3 spectrally selective solar absorbers. **Solar Energy Materials e Solar Cells**. China, n., mai. 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.02.009>. Acesso em: Dez. 2021.
- INCROPERA, F. P. *et al.* Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa. Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2019. E-book. 9788521636656. Disponível em: https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521636656/. Acesso em: Ago. 2022.
- MARTINS, M. Produção de superfícies seletivas por magnetron sputtering para aplicação em coletores solares. 2010. **Dissertação (Mestrado)** Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação ePesquisa de Engenharia, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: https://xdocs.com.br/doc/produao-de-superficies-seletivas-por-magnetron-sputtering-para-aplicaao-em-coletores-solares-40lrlllqmvom>. Acesso em: Ago, 2022.
- NING, Y. *et al.* Improvement of thermal stability of ZrSiON based solar selective absorbing coating. **Journal of Materiomics**. China, n. dez. 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.06.006>. Acesso em: Dez. 2021.
- REBOUTA, L. M. F. *et al.* **Solar selective absorbing coatings based on AlSiN/AlSiON/AlSiOylayers.** Applied Surface Science, Portugal, n., nov. 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.193. Acesso em: Dez. 2021.
- REBOUTA, L. M. F. *et al.* Optical characterization of TiAlN/TiAlON/SiO2 absorber for solar selective applications. **Surface e Coatings Technology**, Portugal, n., out. 2012.Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.003. Acesso em: Dez. 2021.
- SILVA NETO, J. F. Desenvolvimento de Superfícies Seletivas para Coletores Solares com Deposição de Multicamadas de Cr e SiO2. 2017. **Tese (Doutorado)** Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil. 2017. Disponível em: https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/12924>. Acesso em: Out. 2021.
- SILVA NETO, J. F. *et al.* Chromium sílica co-sputtered graded Cermet for solar thermal collectors. **Solar Energy**. Brasil, nov. 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.09.059>. Acesso em: Nov, 2021.
- WU, L. *et al.* Thermal aging characteristics of CrNxOy solar selective absorber coating for flat plate solar thermal collector applications. **Solar Energy Materials e Solar Cells**, Chia, n., jul. 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.03.005>. Acesso em: Out. 2021.
- ZHENG, L. *et al.* Optical design and co-sputtering preparation of high performance Mo-SiO2 cermet solar selective absorbing coating. **Applied Surface Science**, China, set. 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.142. Acesso em: Ago. 2022.