

## DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES OPTICAMENTE SELETIVAS PARA ENERGIA SOLAR TÉRMICA

**Denis G. F. David** – denisgfd@ufba.br

**A. Ferreira da Silva** – ferreira@fis.ufba.br

**Iuri M. Pepe** – mpepe@ufba.br

Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física

**Lucimara Stolz Roman** – lsroman@fisica.ufpr.br

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Física

### 2. Conversão Térmica da Energia Solar

**Resumo.** O objetivo deste trabalho é estudar camadas finas de óxidos ou de sulfetos metálicos, depositados em substratos metálicos (placa absorvedora), ou em janelas de vidro (janela dicróica), com propriedades ópticas que favoreçam a armadilha dos raios infravermelhos nos painéis solares térmicos. Esses materiais avançados permitirão obter um melhor desempenho no processo de transformação de energia luminosa radiante em energia térmica. Neste trabalho são apresentados os princípios de funcionamento desses painéis, como também os resultados da caracterização óptica e elétrica de alguns desses materiais que foram estudados no quadro deste projeto: filmes de óxido de estanho dopado com flúor sobre o vidro ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ), filmes de óxidos em substratos metálicos ( $\text{CuO}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). A aplicação desses novos materiais à produção industrial de fluidos quentes e de vapor de água, e à produção de frio (refrigeração solar) também é discutida.

**Palavras-chave:** Energia Solar, Conversão térmica, Óxidos

### 1. INTRODUÇÃO

O vapor de água é bastante utilizado na indústria, sobretudo na indústria de alimentos. Ele pode também ser usado em sistemas de refrigeração por absorção (água + amoníaco) ou por adsorção (água + zeolita ou álcool + carvão ativado). Geralmente esse vapor é produzido em caldeiras aquecidas pela queima de óleo o que implica um custo econômico e ecológico elevado. Esse estudo é destinado a verificar se é possível produzir vapor de água pelo aquecimento de painéis solares térmicos planos, com uma temperatura mínima de funcionamento de  $140^\circ\text{C}$ .

Uma classificação dos dispositivos solares térmicos existentes evidencia três tipos:

- Dispositivos com espelho côncavo que concentra a luz no fluido dentro de uma fornalha, gerando temperaturas até  $3000^\circ\text{C}$ .
- Dispositivos tubulares com sistema de concentração segundo uma direção única, gerando temperaturas até  $400^\circ\text{C}$ .
- Dispositivos planos sem concentração, gerando tipicamente temperaturas até  $120^\circ\text{C}$ .

Além de necessitar um sistema de acompanhamento do movimento solar aparente, os dispositivos com espelhos precisam de um céu claro, condição necessária para se obter a concentração desejada. Infelizmente, são poucos os lugares onde se possa encontrar uma insolação ideal. Um estudo da insolação em Feira de Santana (Bahia), por exemplo, indica uma insolação próxima de 0,6 devido à passagem freqüente de nuvens.

Nessas condições, parece interessante aumentar as performances dos painéis solares térmicos planos, que não precisam acompanhar o sol e são menos sensíveis à passagem de nuvens, para que eles alcancem temperaturas elevadas. Uma condição para chegar a esse objetivo é de reduzir as perdas térmicas desses painéis, particularmente as perdas por radiação que passam a ser preponderantes acima de  $100^\circ\text{C}$ , utilizando materiais com propriedades ópticas específicas.

A procura de materiais com alto coeficiente de absorção no visível e baixa emissividade no infravermelho para a absorção seletiva, como também de materiais transparentes no visível e refletores no infravermelho para janelas seletivas, começou de maneira ativa no final dos anos 80. Amostras de materiais para janelas seletivas, obtidas por sputtering de óxido de estanho dopado por flúor, foram estudadas por Stjerna B. e Grandqvist (1990) ; mais recentemente, muitos trabalhos estão sendo desenvolvidos para desenvolver processos eficientes e de baixo custo, baseados nas técnicas de deposição por sol-gel (Banerjee, A.N. et al. 2003) ou por pirolise de spray (Zhou, Z.B. et al. 2001). Mais recentemente, um processo similar foi desenvolvido com sucesso no Brasil pela empresa Flexitec, em colaboração com o Departamento de Física da UFPR (Roman, L. S. et al. 2006). Os materiais seletivamente absorvedores também foram estudado no mesmo período, no intuito de melhorar o desempenho de painéis solares térmicos planos (Smith, G.B. et al. 1985, Monteiro, F.J. et al. 1991, Roos, A. et al. 1991). Nesse trabalho, foram estudadas combinações possíveis janela + absorvedor, permitindo obter um aumento sensível da temperatura desses painéis solares. A fabricação de amostras de SnO<sub>2</sub> dopado por flúor pela empresa Flexitec (Paraná) e a caracterização aprofundada de suas propriedades ópticas no LaPO (Bahia) formam um primeiro passo a favor do desenvolvimento dessas tecnologias no Brasil.

## 2. MODELAGEM TÉRMICA DE PAINÉIS SOLARES PLANOS

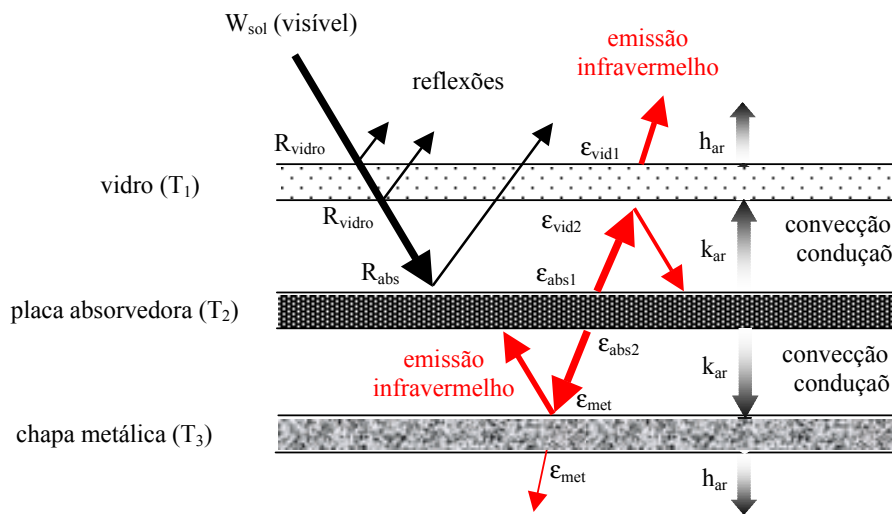


Figura 1 - Estrutura de um painel solar plano

O painel solar térmico plano é modelizado por seus principais componentes: a janela de vidro, com filme opticamente seletivo, ou não; a placa absorvedora, com seus filmes seletivos e a chapa metálica de fechamento (Fig. 1). A tubulação necessária para extrair o calor não aparece; portanto, esse trabalho objetiva, sobretudo, encontrar as temperaturas máximas que o painel pode alcançar. Com a extração da energia, a temperatura da placa absorvedora fica menor, e a escolha do ponto de funcionamento define o rendimento de conversão. As perdas consideradas no painel são as seguintes:

- por condução / convecção através do ar preso,
- por condução através do vidro na face superior e do metal na face inferior,
- por convecção com a atmosfera nas faces externas,
- por radiação da placa absorvedora, da janela de vidro e da chapa metálica.

Acham-se valores típicos dos coeficientes associados a essas perdas na Tab. 1:

Tabela 1: Condutividades térmicas e emissividades típicas

Material	k (W/m/K)	e (mm)	k/e ou h (W/m2/K)	$\epsilon$
Aço	67	1	67.000	0,1
Vidro	1,0	3	333	1
Ar parado	0,025	30	0,83	0
Ar	-	-	5	0

A Tab. 1 mostra que os fluxos térmicos não radiativos são limitados pela condução / convecção no ar, como esperado. Levanta-se a hipótese de que os gradientes de temperaturas no vidro e no metal são pequenos, logo, com temperatura uniforme. Assume-se também que o sistema alcançou o regime estacionário. A temperatura da placa absorvedora é então calculada a partir do balanço dos fluxos térmicos ao nível de cada elemento compondo o painel solar:

(1) Para a placa absorvedora:

$$\nu \cdot W_{sol} = \frac{k_{ar}}{e_{ar}} \cdot (2 \cdot T_2 - T_1 - T_3) + \sigma \cdot (T_2^4 \cdot (\epsilon_{abs1} + \epsilon_{abs2}) - T_1^4 \cdot \epsilon_{abs1} - T_3^4 \cdot \epsilon_{abs2}) \quad (1)$$

onde  $W_{sol}$  (W/m<sup>2</sup>) é a intensidade solar incidente, na forma direta ou difusa;  $\nu$  (sem unidade ou SU) é o coeficiente de transmissão até a placa absorvedora, levando em conta as reflexões no vidro e no filme seletivo depositado na placa;  $k_{ar}$  (W/m/K) é a condutividade térmica do ar parado;  $e_{ar}$  é a espessura do filme de ar entre a placa e a janela (a mesma espessura é suposta entre a placa e a chapa metálica);  $T_2$  (K) é a temperatura da placa absorvedora;  $T_1$  (K) é a temperatura da janela,  $T_3$  (K) é a temperatura da chapa metálica;  $\sigma$  ( $= 5,67 \cdot 10^{-8}$  W/m<sup>2</sup>/K<sup>4</sup>) é a constante de Stefan;  $\epsilon_{abs1}$  (SU) é a emissividade combinada da face superior da placa absorvedora e da face inferior da janela,  $\epsilon_{abs2}$  (SU) é a emissividade combinada da face inferior da placa absorvedora e da face superior chapa metálica.

(2) Para a janela:

$$\frac{k_{ar}}{e_{ar}} \cdot (T_2 - T_1) = h_{ar} \cdot (T_1 - T_{amb}) + \sigma \cdot (T_1^4 \cdot (\epsilon_{vid1} + \epsilon_{abs1}) - T_{amb}^4 \cdot \epsilon_{vid1} - T_2^4 \cdot \epsilon_{abs1}) \quad (2)$$

onde  $h_{ar}$  (W/m2/K) é o coeficiente de convecção do ar;  $T_{amb}$  (K) é a temperatura da atmosfera; e  $\epsilon_{vid1}$  (SU) é a emissividade combinada da face superior da janela e da atmosfera. No vidro comum, as duas faces têm uma emissividade igual, mas no caso de painéis com superfícies opticamente seletivas as emissividades são diferentes.

(3) Para a chapa metálica:

$$\frac{k_{ar}}{e_{ar}} \cdot (T_2 - T_3) = h_{ar} \cdot (T_3 - T_{solo}) + \sigma \cdot (T_3^4 \cdot (\epsilon_{met1} + \epsilon_{abs2}) - T_{solo}^4 \cdot \epsilon_{met1} - T_2^4 \cdot \epsilon_{abs2}) \quad (3)$$

onde  $T_{solo}$  (K) é a temperatura do solo, e  $\epsilon_{met1}$  (SU) é a emissividade combinada da chapa metálica e do solo (ou telhado).

A emissividade combinada  $\epsilon_c$ , resultando de duas placas paralelas de emissividade  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  é dada por:

$$\epsilon_c = \frac{\epsilon_1 \cdot \epsilon_2}{1 - (1 - \epsilon_1)(1 - \epsilon_2)} \quad (4)$$

Esse modelo introduz então a um comportamento não linear, devido às perdas por radiação proporcionais à potência quarta da temperatura absoluta. Enquanto as elevações de temperatura são pequenas (inferiores a 50K), as perdas por radiação podem ser linearizadas e são, geralmente, da mesma ordem que as perdas por condução / convecção no ar. No caso presente, com o objetivo de alcançar no mínimo 140°C, elas acabam dominando todas as outras perdas.

É importante lembrar as características da radiação térmica, tanto do Sol quanto da placa absorvedora. As duas obedecem à lei de emissão do corpo negro, de Planck – Einstein:

$$L(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{C_2}{\lambda \cdot T}} - 1} \quad (5)$$

onde  $L(\lambda, T)$  ( $W/m^3$ ) é a intensidade espectral do corpo irradiando,  $C_1 = 2 \cdot h \cdot c^2 = 1,191 \cdot 10^{-16} W/m^2$  e  $C_2 = \frac{h \cdot c}{k_B} = 1,439 \cdot 10^{-2} K \cdot m$  são as duas constantes dessa lei,  $\lambda$  (m) é o comprimento de onda da radiação e  $T$  (K) é a temperatura do corpo.

No caso do Sol, considera-se um disco de temperatura próxima de 5900K, visto da Terra sob um ângulo sólido  $\delta\Omega = 6,8 \cdot 10^{-5}$  sr, de tal maneira que a intensidade fora da atmosfera que chega à Terra é de 1350  $W/m^2$ . No caso da placa absorvedora, supondo uma emissividade próxima de 1 e uma temperatura de 200°C, acha-se uma intensidade irradiada de 900  $W/m^2$ . Essas intensidades são da mesma ordem, ilustrando o fator preponderante da emissão infravermelha.

A Fig. 2 mostra como variam as temperaturas da placa absorvedora, da janela e da chapa metálica em função da potência solar incidente, com dois valores de emissividade (0,95 e 0,1). Com os parâmetros da Tab. 1 e uma intensidade solar de 700  $W/m^2$ , consegue-se uma temperatura máxima de 187°C com  $\epsilon = 0,1$  e somente de 112°C com  $\epsilon = 0,95$ . Com baixa emissividade ( $\epsilon = 0,1$ ), a meta de 140°C é conseguida até uma intensidade de 450  $W/m^2$  e a produção de vapor (100°C) até 250  $W/m^2$ .

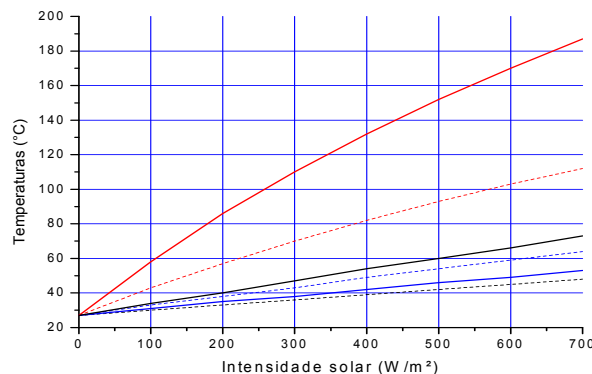


Figura 2 – Temperaturas máximas alcançadas (1) com vidro nu ( $\epsilon = 0,95$  - em pontilhado) (2) com filme refletor no vidro ( $\epsilon = 0,1$  - linha cheia). Em azul: janela, em preto: chapa metálica, em vermelho: placa absorvedora.

O objetivo fundamental deste trabalho é então conseguir uma emissividade globalmente reduzida para o painel solar, idealmente próxima de 0,1, quer seja reduzindo a emissividade da placa absorvedora, ou aumentando o poder refletor da janela, no infravermelho.

### 3. CHAPA ABSORVEDORA

#### 3.1 Propriedades ópticas de alguns metais e óxidos metálicos

Os metais não oxidados e polidos apresentam geralmente um excelente coeficiente de reflexão no infravermelho, mas ainda refletem muito no visível. Na Tab. 2, alguns metais, de uso comum foram classificados em razão do quociente de suas emissividades no visível e no infravermelho.

Tabela 2: Razão entre emissividades visível / infravermelha para alguns metais

<b>Metal</b>	<b><math>\alpha_S</math></b>	<b><math>\epsilon_{IR}</math></b>	<b><math>\alpha_S / \epsilon_{IR}</math></b>
Zinco polido	0,55	0,05	11
Cobre polido (1)	0,25	0,03	8
Alumínio polido	0,15	0,05	3,0
Prata polida	0,07	0,03	2,5
Aço polido	0,2	0,1	2

(1) Jobin-Yvon (2006)

Somente o zinco tem um quociente interessante entre emissividades visível e infravermelho. Mesmo assim, somente 55% da radiação visível seria absorvida por esse metal. Torna-se então indispensável o aumento da emissividade dos metais no visível, sem que a sua emissividade seja aumentada no infravermelho. Para isso encontrou-se como solução o depósito de uma camada de um óxido metálico de espessura fina. A Tab. 3, abaixo, apresenta emissividades obtidas com alguns metais oxidados ou sulfetados.

Tabela 3: Razão entre emissividades visível / infravermelha para alguns óxidos

<b>Material</b>	<b><math>\alpha_S</math></b>	<b><math>\epsilon_{IR}</math></b>	<b><math>\alpha_S / \epsilon_{IR}</math></b>
Óxido de cobre CuO (1), (2)	0,78	0,05	15,6
Óxido de cobre Cu <sub>2</sub> O (1), (2)	0,75	-	-
Sulfeto de cobre CuS (1)	0,92	0,1	9,2
Óxido de níquel	0,92	0,08	11
Óxido de cromo	0,87	0,09	9,7
Magnetita	0,80	-	-

(1) Jobin-Yvon (2006)

(2) Wieder et al. (1989)

O coeficiente de absorção da luz solar é definido, no caso de um material opaco, por:

$$\alpha_S = \frac{\int_0^{\infty} L(\lambda, 5900 \text{ K}) \cdot (1 - R(\lambda)) \cdot d\lambda}{\int_0^{\infty} L(\lambda, 5900 \text{ K}) \cdot d\lambda} \quad (6)$$

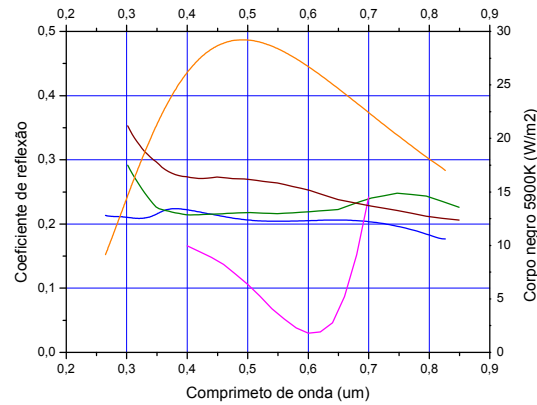


Figura 3 – Coeficientes de reflexão do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (azul), do CuO (verde), do CuS (rosa), do Cu<sub>2</sub>O (marrom) e corpo negro a 5900K (laranja).

As curvas de reflexão da magnetita e dos óxidos cúprico e cuproso (Fig. 3) confirmam os valores de  $\alpha_s$  em Tab. 3. Fica mais duvidoso o caso do sulfeto de cobre cujo coeficiente de reflexão aumenta rapidamente a partir de 0,7  $\mu\text{m}$ .

Similarmente, a emissividade no infravermelho é definida, no caso de um material opaco, por:

$$\epsilon_{\text{IR}} = \frac{\int_0^{\infty} L(\lambda, 300 \text{ K}) \cdot (1 - R(\lambda)) d\lambda}{\int_0^{\infty} L(\lambda, 300 \text{ K}) d\lambda} \quad (7)$$

Os dados recolhidos até o momento não trazem informações na região espectral do infravermelho (2 – 25  $\mu\text{m}$ ), a não ser no caso da magnetita e da cuprita até 3  $\mu\text{m}$  (Clark et al., 1993), do níquel preto e do cromo preto até 2,5  $\mu\text{m}$  (Monteiro et al. 1991); do cromo preto até 10  $\mu\text{m}$  (Smith et al. 1985) e do alumínio enegrecido (Roos et al. 1991). No caso de uma camada de óxido fina (0,1 a 1  $\mu\text{m}$ ), a absorção óptica ficaria reduzida, e o material chegaria a apresentar uma emissividade próxima da emissividade do metal nu. O controle da espessura do filme de óxido é então um parâmetro importante.

### 3.2 Processos de oxidação de substratos metálicos

Por motivos técnicos e econômicos, os metais considerados nesse trabalho são: o alumínio, o ferro e o cobre. Com efeito, eles são os metais mais utilizados na fabricação de chapas absorvedoras. Para cada um, apresentam-se aqui processos de oxidação possíveis.

- Ferro:
  - Oxidação em magnetita (preta) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>
  - Solução oxidante de soda cáustica NaOH e de nitrato de sódio NaNO<sub>3</sub>
  - Ebulição lenta
- Cobre:
  - Oxidação em óxido cúprico (preto) CuO
  - Solução oxidante de soda cáustica NaOH e de persulfato de potássio (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>
  - Ebulição lenta
    - ou ainda
    - Cobre + cloro: NaClO + Cu → NaCl + CuO
    - ou ainda
    - Cobre + ácido nítrico: HNO<sub>3</sub> + Cu → CuNO<sub>3</sub> + ½ H<sub>2</sub>
    - CuNO<sub>3</sub> + calor → CuO + NO<sub>2</sub>

- No caso do ferro, seria possível revesti-lo de cobre por eletrodeposição e em seguida oxidar o cobre.
  - Alumínio:
    - Oxidação anódica: peça mergulhada no ácido fosfórico  $H_3PO_4$  ou em ácido sulfúrico  $H_2SO_4$
    - Pigmentação eletrolítica preta a partir de uma solução de persulfato de níquel  $(Ni_2SO_4)_2$  no ácido bórico  $H_3BO_3$
- Esses processos de fabricação ainda estão em fase de desenvolvimento no laboratório.

## 4. JANELA SELETIVA

### 4.1 Necessidade de superfícies opticamente seletivas

O substrato é geralmente um vidro. No caso do  $SiO_2$  puro, o vidro é transparente no visível e opaco a partir de  $4,5 \mu m$ . Por essa razão, ele é excelente para transmitir a radiação solar. No entanto, seu coeficiente de reflexão no infravermelho não é muito elevado, a não ser na região de 8 a  $10 \mu m$  que corresponde a uma banda de absorção pelos dipolos  $SiO$  (ver Fig. 4). Por essa razão, ele absorve muito o infravermelho e conseqüentemente aquece e emite boa parte desta radiação por fora, favorecendo as perdas por radiação.

No caso do substrato que foi utilizado nesse trabalho (lâmina de microscópio), os espectros realizados revelam uma situação até menos favorável: uma transmissão que passa de 90 a 80 % de  $0,4 \mu m$  a  $2 \mu m$ , e que desce para zero de  $2 \mu m$  a  $4 \mu m$ , e um coeficiente de reflexão que é geralmente baixo, exceto em  $4,5 \mu m$  e  $9,5 \mu m$  devido às vibrações (fônons) de  $SiO$  no vidro (ver Fig. 4). Verifica-se que a emissividade do vidro é maior que 0,93.

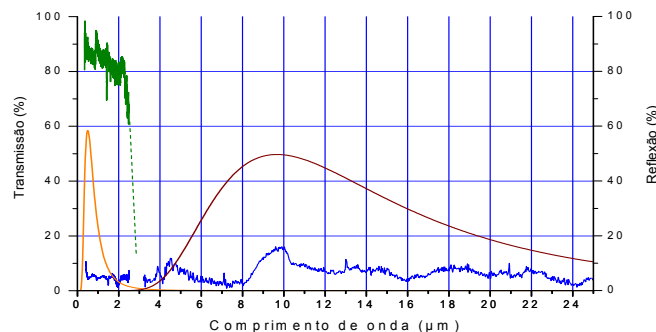


Figura 4 – Coeficientes de transmissão e de absorção no vidro entre 0,3 e  $25 \mu m$   
em verde: transmissão, em azul: reflexão, em laranja: corpo negro a 5900K (Sol)  
em marrom: corpo negro a 300K (ampliado em relação ao Sol).

Para reverter esse quadro, é possível depositar um filme de  $SnO_2$ , de  $ZnO$  ou de  $TiO_2$  no vidro, promovendo uma forte reflexão no infravermelho, tipicamente a partir de  $2 \mu m$ , próxima de 100%, se for possível, e preservando, ao mesmo tempo, a transmissão do vidro no visível. No quadro desse trabalho, foram fabricadas amostras de vidro revestidas com filmes de  $SnO_2$ .

As amostras foram preparadas pela técnica de pirolise de spray em substratos de vidro. A pirolise de spray é baseada na decomposição pirolítica de um composto metálico dissolvido em uma mistura líquida ( $SnCl_4$  + metanol + fluoreto de amônio, quando dopado com flúor) para facilitar a pulverização no substrato pré-aquecido a  $400^\circ C$  (Roman et al. 1996, 1997). As amostras foram fabricadas pela empresa Flexitec Ltda (Paraná).

Duas amostras foram escolhidas para o estudo de suas propriedades ópticas: as F50 (50 $\Omega$ ) e F90 (90 $\Omega$ ). A morfologia das amostras foi estudada por microscopia de força atômica (Macedo et al. 2005).

## 4.2 Propriedades ópticas das amostras

As propriedades ópticas das amostras foram estudadas por espectroscopia no visível e no infravermelho, por reflexão e por transmissão. O espectrômetro utilizado foi desenvolvido especificamente para esse tipo de medidas. Ele se compõe de:

- Fonte:
  - Lâmpada branca para o visível e infravermelho próximo.
  - Resistência aquecida a 800 – 1000°C para o infravermelho.
- Detectores em transmissão e em reflexão:
  - Detectores Si e Ge para o visível e o infravermelho próximo.
  - Detector piroelétrico para o infravermelho.
- Em absorção:
  - Detector foto-térmico.
  - Célula fotoacústica.

Os espectros de transmissão (Fig. 5) obtidos entre 0,4 e 2,2  $\mu\text{m}$  revelam uma transmissão máxima de até 90% tanto no caso da F90 que caso da F50, com uma atenuação mais rápida no azul no caso da F90 e mais rápida no infravermelho no caso da F50.

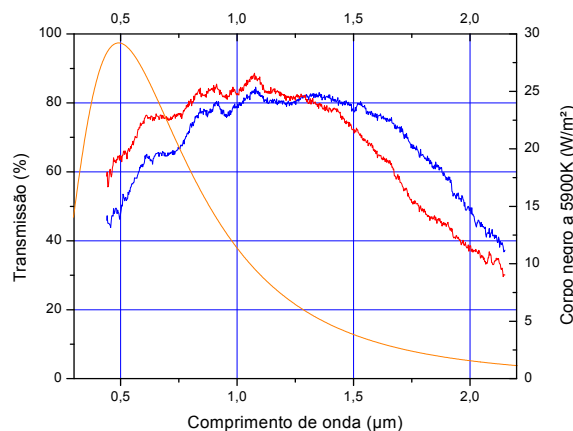


Figura 5 – Coeficientes de transmissão nas amostras FLEXITEC F50 (em vermelho) e F90 (em azul) entre 0,35 e 2,5  $\mu\text{m}$  e o corpo negro a 5900K (em laranja)

Esses espectros de transmissão são comparáveis com os obtidos por Rakhshani et al. (1998) e Stjerna et al. (1990). Usando a Eq. 6, acha-se uma transmissão global de 67% para a F90 e 74% para a F50 que aparece um pouco melhor devida à posição do máximo da curva de radiação solar. A forte absorção observada na região de 0,3 a 0,5  $\mu\text{m}$  explica o fator de transmissão relativamente baixo dessas amostras. Com efeito, a maioria das medidas apontam para transições direta, entre 0,28 e 0,32  $\mu\text{m}$  (Sunaram et al., 1981, Rakhshani et al., 1998, Zhou et al. 2001, e Roman et al. 2006.) e indireta entre 0,37 e 0,38  $\mu\text{m}$  (Sunaram et al., 1981, Rakhshani et al., 1998, Banerjee et al. 2003, e Roman et al. 2006.). A transição indireta seria então responsável para esse alargamento da absorção.

Os espectros de reflexão (Fig. 6) obtidos entre 0,35 e 25  $\mu\text{m}$  revelam uma reflexão a partir de 2  $\mu\text{m}$  razoável, de quase 80% no caso da F50, na faixa de 40% no caso da F90. No caso da reflexão, a amostra mais grossa (a F50) é mais favorável à reflexão do infravermelho. Os resultados obtidos são comparáveis com os obtidos por Haitjema et al (1989) e Stjerna et al (1990)



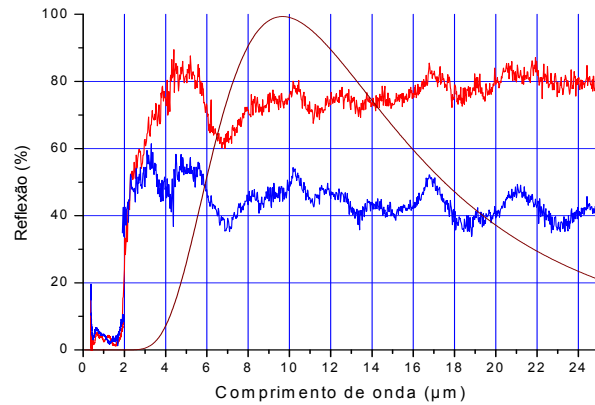


Figura 6 – Coeficientes de reflexão nas amostras FLEXITEC F50 (em vermelho) e F90 (em azul) entre 0,35 e 2,5  $\mu\text{m}$ . Em marrom, corpo negro a 300K.

As propriedades de reflexão dos filmes de óxido de estanho fabricados nesse trabalho são bem representadas pelo modelo de Drude, com uma concentração de cargas livres  $n = 5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , uma frequência de colisão  $\gamma = 4.10^{14} \text{ s}^{-1}$ , e uma condutividade  $\sigma = 10^5 \text{ } \Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$  (massa efetiva para os elétrons =  $0,31.m_e$ ). As bandas de absorção relativas às vibrações da rede do  $\text{SnO}_2$  (fônons) são observadas, apesar serem dominados pelo efeito das cargas livres, em 17 e 21  $\mu\text{m}$ .

Usando a Eq. 7, acha-se uma emissividade de de 0,25 com a amostra de  $50\Omega$ , e de 0,59 com a amostra de  $90\Omega$ . Com esses resultados, a  $700 \text{ W/m}^2$ , a temperatura máxima da placa absorvedora seria de  $152^\circ\text{C}$  com a F50 e  $140^\circ\text{C}$  com a F90, o que ainda não é satisfatório. Precisaria-se aumentar tanto a transmissão no visível, quanto a reflexão no infravermelho.

## 5. CONCLUSÃO

Um modelo térmico levando em conta as perdas por radiação foi desenvolvido para determinar a temperatura máxima em painel solar plano térmico e avaliar os ganhos que o uso de superfícies opticamente seletivas pode trazer. Um estudo bibliográfico detalhado das propriedades ópticas de óxidos interessantes indica que os dados ainda são insuficientes, particularmente acima de  $3\mu\text{m}$ . Também foram estudados possíveis processos químicos para fabricar essas superfícies com custos compatíveis com o mercado visado (indústria de alimentos, refrigeração e climatização).

Foi desenvolvido, pela empresa Flexitec Ltda (Paraná), um processo de fabricação de filmes condutores transparentes no visível, de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}_2:\text{F}$  em substrato de vidro. No laboratório, foram desenvolvidos um espectrômetro infravermelho e os métodos de medida apropriados para o estudo de filmes finos. Amostras foram caracterizadas e verificou-se a capacidade desses filmes para reduzir as perdas por radiação nos painéis solares térmicos planos. No entanto, precisa aumentar o desempenho desses filmes.

A fabricação de óxidos em substratos metálicos deve ser iniciada em breve, após a aquisição da aparelhagem e da instrumentação necessárias, graças a financiamento específico para este fim. A construção de um painel incorporando essas tecnologias está prevista, visando testar essa técnica em campo.

## REFERÊNCIAS

- Banerjee, A.N. Kundoo, S. Saha, P. and Chattopadhyay, K.K. 2003. Synthesis and Characterization of Nano-Crystalline Fluorine-Doped, Tin Oxide Thin Films by Sol-Gel Method, Journal of Sol-Gel Science and Technology Vol. 28 pp. 105-110.

Clark et al., 1993. USGS Digital Spectral Library.

Haitjema, H. Elich, J.J.Ph. and Hoogendoorn, C.J. 1989. The optical, electrical and structural properties of fluorine-doped, pyrolytically sprayed tin-oxide coatings, *Solar Energy Materials*, vol. 18 pp. 283-297.

Jobin-Yvon 2006. Spectral Ellipsometer.

Macedo, A. G. Cava, C. E. Canestraro, C. D. Contini, L. Roman, L. S. 2005. Morphology Dependence on Fluorine Doped Tin Oxide Film Thickness Studied With Atomic Force Microscopy. *Microscopy & Microanalysis*, Vol. 11, pp. 118-121.

Monteiro, F.J. and Oliveira, F. 1991. Ageing of black solar selective surfaces, *Solar Energy Materials* Vol. 21 pp. 297-315.

Rakhshani, A. E. Makdisi, Y. and Ramazaniyan, H. A. 1998. Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films, *J. Appl. Phys.* vol. 83 n. 2, pp. 1049-1057.

Roman, L. S. Valaski, R. Canestraro, C. D. Persson, C. I. Pepe ; Silva, E. F. Da Silva, A. F. 2006. Optical Band-Edge Absorption of Oxide Compound SnO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, Vol. 252, pp. 5361-5364.

Roman, L. S. Yadava, Y. P. Denicoló, G. Arias, A. C. Hümmelgen, I. A. 1997. Preparation and characterization of transparent conducting tin oxide thin film electrodes by chemical vapour deposition from reactive thermal evaporation of SnCl<sub>2</sub>. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 48, pp. 263.

Roman, L. S. Yadava, Y. P. Arias, A. C. Hümmelgen, I. A. 1996. Time dependent structural modifications in tin oxide thin films under environmental conditions. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 7, pp. 423.

Roos, A. Georgson M. and Wäckelgård, E. 1991. Tin-oxide-coated anodized aluminium selective absorber surfaces. I. Preparation and characterization, *Solar Energy Materials* Vol. 22 pp. 15-28.

Smith, G.B. Derrick, G.H. and McPhedran, R.C. 1985. A rigorous diffraction theory for the optical properties of black chrome, *Applications of Surface Science* Vol. 22/23 pp. 813-819.

Stjerna, B. and Grandqvist, C.G. 1990. Optical properties of SnO<sub>x</sub> thin films: Theory and experiment, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57 n. 19, pp. 1989-1991.

Sundaram, K B and Bhagavat, G K 1981. Optical absorption studies on tin oxide films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol.14 pp. 921-5.

Wieder, H. and Czanderna, A. W. 1989. The oxidation of copper films to CuO<sub>0,67</sub>, *Journal of Physical Chemistry* Vol. 6b pp. 816-820.

Zhou, Z.B. Cui, R.Q. Pang, Q.J. Wang, Y.D. Meng, F.Y. Sun, T.T. Ding, Z.M. Yu, X.B. 2001. Preparation of indium tin oxide and doped tin oxide by an ultrasonic spray CVD process, *Applied Surface Science* Vol. 172 pp. 245-252.

## DEVELOPMENT OF OPTICALLY SELECTIVE SURFACES FOR THERMAL SOLAR ENERGY

**Abstract.** *The objective of this work is to study and develop thin films of metallic oxides or sulfites, deposited on metallic substrates (absorber plate), or on glass windows (dichroic window), with optical properties which are favorable to infrared radiation trapping in thermal solar panels. These advanced materials will yield to better performances in the process of conversion of radiant light energy into thermal energy. In this paper, will be exposed the basic functioning of these panels, and also results on the optical and electrical characterization of some of the material studied in this project: fluorine doped tin oxide films on glass ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ), and oxide films on metallic substrates ( $\text{CuO}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Applications of these new materials such as the industrial production of steam and of cold (solar refrigeration) are also discussed.*

**Key words:** Solar Energy, Thermal Conversion, Oxides