

REDUÇÃO DA ESPESSURA DE FILME NA FABRICAÇÃO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

REDUCTION OF THE FILM THICKNESS IN PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS FABRICATION

Oldrich Joel Romero¹, Ricardo Pessoti Garuzzi²

¹Doutor em Engenharia Mecânica, Docente no Programa de Pós Graduação em Energia, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, Câmpus São Mateus, Rodovia BR 101 Norte, km 60, Bairro Litorâneo, CEP 29.932-540, São Mateus, ES, Brasil. E-mail: oldrich.romero@ufes.br.

²Bacharel em Engenharia de Petróleo, Discente do Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, Câmpus São Mateus. E-mail: ricardopessoti@gmail.com.

RESUMO

A energia solar fotovoltaica é uma alternativa interessante para a geração de energia elétrica, entretanto, ainda é cara se comparada com as fontes tradicionais. Uma forma de aumentar sua competitividade é diminuindo a quantidade de material utilizado. No método de revestimento por extrusão, a diminuição da vazão resulta em camadas cada vez mais finas. Entretanto, a diminuição da espessura encontra limites físicos e operacionais, um deles é o limite de vazão mínima. Este fenômeno verifica-se quando o menisco à jusante invade a separação barra/substrato originando defeitos indesejados, que podem ocorrer para vazões muito baixas ou velocidades do substrato elevadas. Este trabalho apresenta a simulação numérica do processo de revestimento por extrusão de fluidos Newtonianos utilizando a técnica Volume de Fluido (VOF) para determinar o limite de vazão mínima. O domínio de solução das equações 2D se restringe à parte a montante da barra de revestimento. Os resultados mostram que a espessura mínima de filme aumenta com o número de capilaridade, isto significa que, para obter filmes mais finos, a velocidade do processo produtivo deve ser baixa. Além da discussão sobre os limites operacionais é incluída uma revisão bibliográfica referente ao petróleo, células fotovoltaicas e métodos de revestimento.

Palavras-chave: escoamento bifásico, Limite de vazão mínima, Revestimento por extrusão, Volume de fluido.

ABSTRACT

Photovoltaic solar cells are an attractive option to electric energy generation, but is still expensive if compared with traditional sources. One way to reduce the cost of solar cells is to use a thinner coating thickness. In the slot coating process, lower flow rates results in lower film thickness. However, there are physical and operational limits related with the method. One of them is the low-flow limit. This phenomena is observed at low film thickness, the downstream meniscus invades the gap between downstream slot die lip and the substrate creating a permanent and undesirable defect in the substrate. This work presents the numerical simulation of the slot coating process of Newtonian fluids, with the volume of fluid technique in order to determine the low-flow limit. The solution domain of the 2D governing equations is restricted to the downstream section of the slot coating die. It is verified that the minimal wet coating thickness increase with the capillary number, which means that thinner films will be obtained at lower substrate velocity. Further on the discussion about operational limits, highlighting the low flow limit, it is included a bibliographic revision about the oil production, photovoltaic solar cells and coating methods.

Keywords: Two-phase flow, Low-flow limit, Slot coating, Volume of Fluid.

1 – INTRODUÇÃO

O petróleo responde por mais de um terço da oferta global de energia primária e mais de 95% da energia utilizada nos transportes. Possui uma combinação inigualável de grande quantidade de energia por unidade de massa e por unidade de volume e, ao mesmo tempo, é facilmente transportável (FREEDMAN, 2014). Estas características resultam em um consumo crescente e, portanto, aumentar sua oferta tem sido uma preocupação recorrente, principalmente nos últimos 50 anos. Entretanto, embora existam reservas gigantescas, a quantidade de petróleo que pode ser extraído do subsolo é limitada, e o pico de produção global de petróleo deve ser atingido, a partir do qual a produção começaria a declinar (MILLER; SORRELL, 2014; HOOK *et al.*, 2014).

A maior parte dos campos gigantes já está em produção (MILLER; SORRELL, 2014) e as descobertas recentes, com exceção das reservas do pré-sal brasileiro (RICCOMINI; SANT'ANNA; TASSINARI, 2012; CARTA CAPITAL, 2016; PETROBRAS, 2016), são de campos menores e se encontram em locais de difícil acesso exigindo, portanto, tecnologias cada vez mais sofisticadas para viabilizar seu desenvolvimento. (MILLER; SORRELL, 2014). Adicionalmente, os recursos petrolíferos convencionais estão em um estágio avançado de esgotamento, exigindo formas alternativas de energia e novas tecnologias desde que a custo aceitável (MUGGERIDGE *et al.*, 2014; CHEW, 2014; MURPHY, 2014). Embora esforços estejam sendo conduzidos para viabilizar a exploração de fontes energéticas não convencionais (CHEW, 2014) a transição para formas de energia de baixo carbono é uma necessidade que deve ser atendida num futuro próximo. Esta transição que tem

também um apelo ambiental muito importante (NEWBERY, 2011) é um processo longo e, como comentado por Goldemberg *et al.* (2014), as rendas petrolíferas são, ou devem ser, uma das formas de pavimentar estas mudanças.

1.1 Alternativas ao petróleo: as células fotovoltaicas

A energia solar por ser uma fonte facilmente disponível é usada desde tempos remotos para diversas finalidades como aquecimento, geração de eletricidade, cozimento de alimentos, aquecimento de água (XU *et al.*, 2001), secagem de materiais diversos, além de uma grande variedade de usos comerciais e industriais, como uso em soldagem de alumínio (KARALIS; PANTELIS; PAPAZOGLU, 2005), ou na própria indústria do petróleo para facilitar seu transporte em tubulações mediante o aquecimento (HE, 2014).

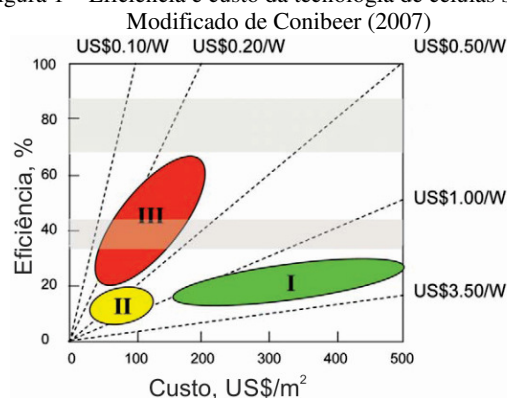
A energia solar pode ser utilizada na forma de energia térmica mediante coletores e receptores solares (SARDEHPANDE; CHANDAK; PILLAI, 2011), ou como energia elétrica (KAZMERSKI, 2006). A energia solar é mais cara do que a produzida por outras fontes, mas, ao longo das últimas duas décadas, a diferença de custo tem diminuído. A utilização comercial das células fotovoltaicas teve início em 1963 com a produção de módulos de silício cristalino pela *Sharp Corporation of Japan* gerando 242 Watts (GREEN, 2001). Desde então, o domínio do silício cristalino no mercado da energia fotovoltaica tem se acentuado devido à grande variedade de materiais disponíveis, chegando a atingir um mercado superior a 90% (TSUO; WANG; CISZEK, 1999). De acordo com Razykov *et al.* (2011) a produção de células fotovoltaicas tem aumentado consideravelmente a partir do ano 2000 com o Japão exercendo um papel importante nesse crescimento.

Entretanto, o custo desta tecnologia é ainda elevado. Isso deve-se a que seu uso não tem se massificado totalmente devido à falta de implementação de políticas, mas, também, deve-se ao próprio processo de fabricação da componente principal do sistema, a célula fotovoltaica.

Dentre as tecnologias já disponíveis, e as que estão em fase de pesquisa e desenvolvimento na área de células solares, podem ser destacadas um grupo específico, as denominadas células fotovoltaicas de filmes finos (do inglês *thin-film cells*). Esta tecnologia, abordada neste estudo, é responsável por 10% a 15% da capacidade fotovoltaica instalada no mundo (RCA LABORATORIES, 2011). A fabricação destes filmes é semelhante aos utilizados na produção de monitores de tela plana para computadores, telefones celulares, televisores. Ou seja, mediante a deposição do líquido em um substrato em movimento, que pode ser vidro ou uma película transparente. Ao contrário dos módulos cristalinos, os de películas finas são fabricados em um passo único. Os sistemas utilizados na produção desses módulos em geral custam menos para serem produzidos do que os sistemas utilizados para silício cristalino, mas têm taxas de eficiência substancialmente inferiores. Em média, as células de película fina convertem de 5% à 13% da luz

solar em eletricidade, enquanto as de silício cristalino convertem de 11% à 20%. Conibeer (2007) correlaciona a eficiência com o custo de cada uma das gerações das células solares (I, II e III) e o resultado é apresentado na Figura 1. A eficiência é maior a um custo menor nas células da terceira geração.

Figura 1 – Eficiência e custo da tecnologia de células solares.



Por ser uma tecnologia nova existem oportunidades de melhorias. Então, um dos primeiros passos é entender o processo físico da deposição do filme, que é o foco deste artigo.

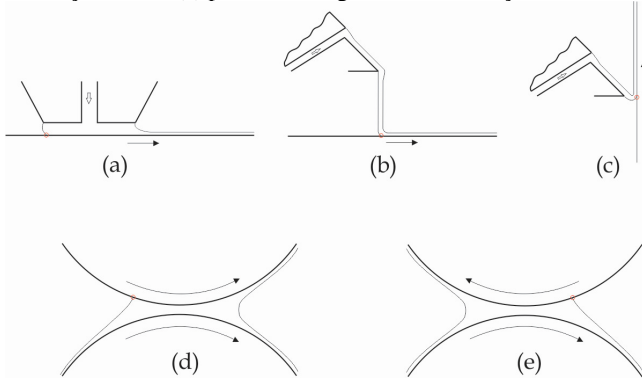
A tecnologia dos filmes finos promete a diminuição do custo das células enquanto se garante a confiabilidade e durabilidade das mesmas. Utilizando-se uma quantidade menor de material, diminuindo-se o consumo de energia durante a produção das células e reduzindo-se a complexidade dos processos pode-se garantir a produção de células de filmes finos em larga escala a um preço competitivo e acessível. Estas células se diferenciam das outras tecnologias pela espessura das lâminas de material semiconductor utilizado em suas estruturas (geralmente na faixa de 1 μm contra 300 μm a 400 μm das células de silício cristalino) reduzindo, assim, o custo.

1.2 Métodos de revestimento

A fim de se obter células mais eficientes, são crescentes os esforços para otimização do processo de fabricação não apenas em escala laboratorial como também para fabricação de módulos em escala industrial (VITORINO, 2009). Neste contexto diversas técnicas de deposição de filmes têm sido testadas, tais como o *spin-coating*, em que seu funcionamento envolve a aplicação de um líquido a um substrato, e em seguida pela aceleração do substrato a uma velocidade de rotação escolhida. Outra opção consiste na aplicação do líquido no substrato em movimento, é a técnica de *ink jet printing* que tem seu funcionamento similar ao de uma impressora de jato de tinta, com uma cabeça de impressão com centenas de orifícios que despejam milhares de gotículas de tinta por segundo. Outras técnicas são *doctor blading*, *screen printing*, *pad printing* e a técnica de *roll-to-roll* (KREBS, 2009). Uma representação esquemática simplificada dos métodos de revestimento por extrusão (*slot coating*), por cortina (*curtain coating*), por cascata (*slide coating*), por rotação direta (*roll coating*) e rotação inversa (*reverse roll coating*)

é apresentada na Figura 2. Suas peculiaridades, características e aplicações são amplamente discutidas em Schweizer e Kistler (1997).

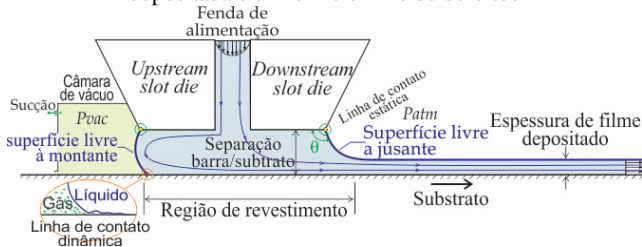
Figura 2 – Principais métodos de revestimento: (a) por extrusão, (b) tipo cortina, (c) tipo cascata, (d) por cilindros girantes com rotação direta, (e) por cilindros girantes com rotação inversa



1.3 Método de revestimento por extrusão

Dentre estes diferentes métodos mencionados para revestir um substrato em movimento, um dos mais eficientes e amplamente utilizado é o método de revestimento por extrusão. Nesta técnica, cujas partes principais são ilustradas na Figura 3, o líquido após ser distribuído lateralmente em toda a largura (dimensão perpendicular ao papel e não visível), sai da câmara de distribuição e escoo pela fenda de alimentação formada pelos dois blocos (*upstream slot die* e *downstream slot die* na Figura 3).

Figura 3 – Vista lateral do processo de revestimento por extrusão de camada única, com aplicação de vácuo. A espessura depositada é uniforme e livre de defeitos



A dimensão da fenda é da ordem de grandeza de 0,1 mm (100 μm). As superfícies da barra de revestimento paralelas ao substrato são chamadas de lábios da barra. Se a distância entre a barra de revestimento e o substrato em movimento for adequada o líquido forma uma ponte entre a barra e o substrato. Esta é a região de aplicação do líquido, é limitada pelas superfícies sólidas da barra fixa e do substrato móvel e pelas interfaces a montante e a jusante. Estudos experimentais e numéricos sobre o tema são apresentados em, por exemplo, Sartor (1990), Gates (1999) e Musson (2001).

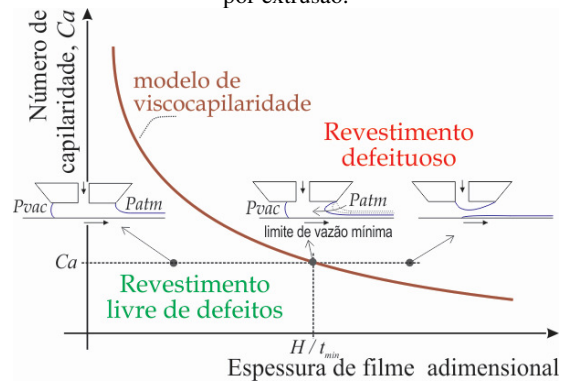
1.4 A janela de operação

Como a espessura da camada de líquido depositada só depende da vazão de alimentação, este método é ideal para revestimento de alta precisão. No entanto, a qualidade do

revestimento é fortemente afetado pelas condições de operação do processo tais como velocidade e tipo de substrato (rígido, deformável, rugoso, liso, poroso), configuração da barra de revestimento, propriedades do líquido (viscosidade, tensão superficial, características elásticas, presença dos surfactantes), nível do vácuo aplicado (BEGUIN, 1954), oscilações na bomba de alimentação do líquido e na bomba de vácuo, dentre outros.

Estas características resultam na janela de operação que pode ser apresentada utilizando os parâmetros adimensionais número de capilaridade (Ca) e espessura de filme adimensional ($h = \frac{H}{t}$), Figura 4.

Figura 4 – Janela de operação típica do processo de revestimento por extrusão.



H é a separação barra/substrato e t é a espessura de filme depositado no substrato. Na Figura 4 a linha contínua representa o modelo analítico de viscocapilaridade comentado na Seção 1.5.

A janela separa duas regiões, uma no qual o substrato revestido apresenta defeitos e é, portanto, indesejada, e outra região livre de defeitos. Existem outras formas de visualizar os limites operacionais. Tsuda (2010) e Koh *et al.* (2012) apresentaram a janela utilizando a pressão de vácuo versus velocidade do substrato. A vazão versus velocidade do substrato é encontrada em Lu *et al.* (2001). A pressão de vácuo para diversas inclinações dos lábios da barra são objeto do trabalho de Lee *et al.* (2014). Yamamura *et al.* (2005) demonstraram que utilização de partículas retarda o início da entrada de ar.

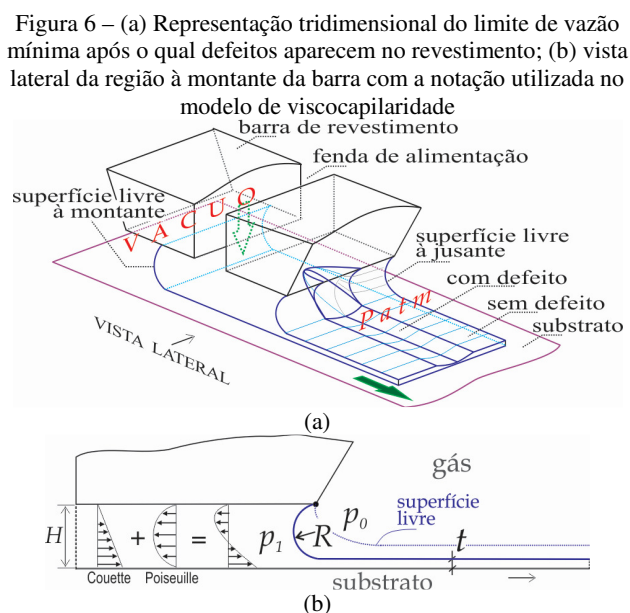
Exemplos de defeitos indesejados e que comprometem a qualidade final do produto são observados na Figura 5.

Figura 5 – Substrato revestido homogêneo (esquerda), com defeito tipo barramento ou *barring* (centro) e com defeito tipo listra ou *stripes* (esquerda) (SCHMITT *et al.*, 2013)



1.5 O limite de vazão mínima

Para um Ca fixo, com a aplicação de um nível de vácuo (BEGUIN, 1954) tal que mantenha a linha de contato dinâmica controlada, e vazão de alimentação elevada tem-se um filme t espesso que pertence à região livre de defeitos. A eficiência no aproveitamento do material de revestimento pode ser melhorada diminuindo a vazão de alimentação de líquido. Esta redução da vazão origina filmes cada vez mais finos tal que ao atingir uma espessura crítica t_{min} , o menisco tornando-se muito curvo invade a região de revestimento em sentido contrário ao movimento do substrato, conforme ilustrado na Figura 6a. Como resultado surgem descontinuidades no filme depositado. Este fenômeno que ocorre na região à jusante da fenda de alimentação recebe o nome de limite de vazão mínima (*low-flow limit*), ocorre também quando a velocidade do substrato é aumentada mantendo a posição da linha de contato dinâmica longe da montante da fenda de alimentação do líquido pela aplicação de vácuo.



Landau e Levich (1942) demonstraram que para baixos números de capilaridade ($Ca < 1$) a espessura de filme no revestimento tipo *dip coating* é proporcional a $Ca^{3/2}$. Esta ideia foi estendida por Ruschak (1976) sendo aplicada para o revestimento por extrusão, propondo que no menisco à jusante se cumpre $p_0 - p_1 = 1,34Ca^{3/2} \frac{\sigma}{t}$ com a notação de acordo com a Figura 6b. Higgins e Scriven (1980) refinaram o trabalho de Ruschak incorporando efeitos viscosos dando origem ao modelo de viscocapilaridade. O escoamento entre as placas paralelas é formado pelas contribuições de Couette e de Poiseuille (Figura 6b). Para velocidade do substrato e separação barra/substrato constantes, a contribuição de Couette é constante. Na medida que a vazão diminui, o gradiente de pressão adverso e, portanto, a contribuição de Poiseuille, aumenta. A espessura mínima de filme está relacionado com a máxima diferença de pressão no menisco. Considerando as pressões p_1 e p_0 , a relação $p_0 - p_1 = \frac{\sigma}{R}$ é

máxima desde que o raio $R = \frac{H-t_{min}}{2}$ do menisco, assumido como cilíndrico, seja mínimo. Nesta condição a espessura de filme depositado é também mínimo, t_{min} . Das expressões apresentadas obtém-se a relação (CARVALHO e KESHGI, 2000):

$$Ca = 0,65 \left(\frac{2}{h-1} \right)^{3/2} \text{ em que: } h = \frac{H}{t_{min}} \quad (1)$$

A Equação (1) é representada na Figura 4 e utilizada para comparar os resultados numéricos. O modelo de viscocapilaridade, proposto originalmente para fluidos com viscosidade constante, sem efeitos de inércia e tensões interfaciais dominantes, tem sido estendido para incorporar efeitos não-Newtonianos simples (KOH *et al.*, 2012; TSUDA, 2010).

Após o trabalho de Higgins e Scriven (1980) diversas publicações sobre o assunto foram elaboradas. Lee *et al.* (1992) trataram do tema, mas, ao não utilizarem vácuo nos seus experimentos, os resultados não puderam ser considerados representativos. Carvalho e Keshgi (2000), mediante teoria e experimentos, apresentaram a resposta para números de capilaridade elevado propondo a ampliação da janela de operação devido aos efeitos de inércia.

Romero *et al.* (2004) observaram experimentalmente (Figura 7) a ocorrência do limite de vazão mínima para fluidos Newtonianos e soluções poliméricas diluídas apresentando os registros do processo de quebra do menisco à jusante, conforme detalhe da Figura 8.

Figura 7 – Bancada experimental montada no “Coating Process and Visualization Laboratory” do “Coating Process Fundamentals Program” da Universidade de Minnesota, utilizado por Romero *et al.* (2004)

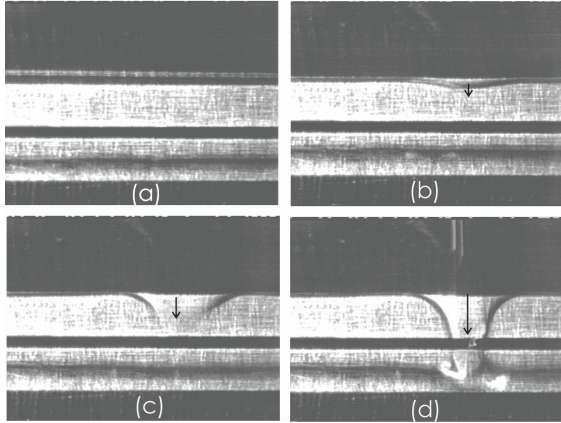


Resultados numéricos do limite de vazão mínima, utilizando o método de Galerkin dos elementos finitos com geração elíptica da malha para fluidos viscoelásticos, foram apresentados em Romero *et al.* (2006). A influência do comportamento *power-law* dos fluidos na espessura de filme depositado foi tratado por Tsuda (2010).

Existem variantes da geometria descrita na Figura 6. Configurações com diferentes formas dos lábios da barra, diferentes inclinações da barra, possibilidade de depositar diferentes números de camadas. Cada tipo tem uma aplicação determinada e muitas empresas têm suas próprias tecnologias criadas para propósitos específicos. As vantagens e desvantagens dos vários métodos de

revestimento são encontrados em Sartor (1990), Gates (1999), Krebs (2009), Lee *et al.* (2014), dentre outros.

Figura 8 – Visualização do limite de vazão mínima detalhado no trabalho de Romero *et al.* (2004). Revestimento livre de defeitos com vazão suficiente; (b) início da curvatura do menisco à jusante; (c) menisco invadindo a região de revestimento; (d) região de revestimento totalmente perfurada o que identifica o limite de vazão mínima



1.6 Justificativa

A busca por fontes alternativas que possam atender o acelerado crescimento da demanda por energia de forma menos poluente e mais sustentável é uma realidade. No Brasil diversas opções se apresentam. Devido a sua posição geográfica, a geração de energia elétrica a partir de fontes fotovoltaicas no mercado brasileiro é muito promissor.

Este trabalho é direcionado para diminuir a espessura do filme depositado no substrato mediante o método de revestimento por extrusão, que após passar por etapas de secagem e cura será a célula fotovoltaica que transforma a energia solar em energia elétrica. A diminuição da espessura de filme tem impacto econômico, uma vez que menos material será utilizado para desempenhar a mesma função. Entretanto, a diminuição da espessura sem um controle apropriado tem consequências prejudiciais na qualidade final do filme revestido e existe, portanto, um limite físico para esta espessura mínima que é denominado limite de vazão mínima.

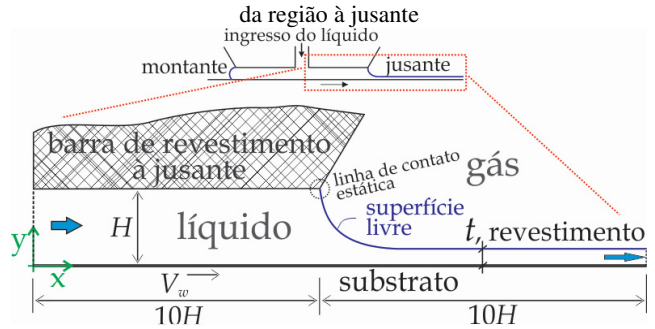
2 – METODOLOGIA DE SOLUÇÃO

O problema a ser estudado neste trabalho se restringe à região na qual ocorre o limite de vazão mínima. Esta consideração evita a solução das equações governantes na região da barra à montante, na qual se encontra a outra superfície livre que ao contatar com o substrato em movimento, forma a linha de contato dinâmica cuja descrição matemática e, portanto, a simulação numérica, são complexos. Esta abordagem permite a redução do esforço computacional uma vez que reduz consideravelmente o tamanho do domínio.

2.1 Definição do problema

Conforme detalhado na Figura 9, a região de interesse neste problema é a parte à jusante da barra de revestimento na qual a superfície livre está contida. O limite de vazão mínima, que é o objetivo principal de estudo neste documento, ocorre nesta região.

Figura 9 – Revestimento por extrusão de camada única: detalhes



Para uma dada velocidade do substrato, V_w , e uma determinada separação barra/substrato H , a espessura do filme a ser depositado, t , é controlada pela vazão, q , do fluido que ingressa na barra de revestimento e independe de outras variáveis de operação, isto é $t = q/(bV_w)$. b é uma profundidade constante perpendicular ao papel.

A separação barra/substrato utilizada neste trabalho é fixada em $H = 1$ mm. A massa específica e viscosidade do gás é adotado como sendo $1,225 \text{ kg/m}^3$ e $1,7894 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}$, respectivamente, no caso do líquido estas propriedades são fixadas em $998,2 \text{ kg/m}^3$ e $1,003 \cdot 10^{-3} \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}$, respectivamente. A tensão superficial líquido/gás é 10^{-5} N/m .

2.2 Equações governantes

Para o escoamento laminar, isotérmico, incompressível e imiscível, os campos de velocidade e pressão são regidos pelas equações da continuidade e da quantidade de movimento linear, que escritos na forma tensorial para um fluido Newtoniano de densidade ρ_l e viscosidade μ_l são representados pelas Equações 2 e 3, respectivamente

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial(\rho_l \mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l \mathbf{v} \mathbf{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho_l \mathbf{g} \quad (3)$$

Em que: \mathbf{v} é o vetor velocidade, p é a pressão, $\boldsymbol{\tau} = 2\mu_l \mathbf{D}$ é o tensor das tensões viscosas, com \mathbf{D} o tensor taxa de deformação definido como $\mathbf{D} = \frac{1}{2}[\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T]$, \mathbf{g} representa o vetor aceleração da gravidade.

Os principais parâmetros adimensionais utilizados são:

- ✓ Número de capilaridade (Ca), $Ca = \frac{\mu_l V_w}{\sigma}$, que relaciona as forças viscosas com as de capilaridade;
- ✓ Número de Reynolds (Re), $Re = \frac{\rho_l V_w H}{\mu_l}$, que relaciona as forças de inércia com as forças viscosas;

- ✓ Número de Courant (Co), $Co = V_w \frac{\Delta t}{\Delta x}$, que auxilia no controle da convergência na abordagem explícita de solução, e;
- ✓ Espessura de filme adimensional (h), $h = \frac{H}{t}$.
 Nas relações, H é a separação barra/substrato, V_w é a velocidade do substrato, Δt é o passo de tempo e Δx é o tamanho de um elemento da malha.

2.3 Tratamento numérico do problema com superfície livre

O método *Volume Of Fluid* – VOF é utilizado para descrever o fluxo bifásico líquido (l) – gás (g). O método é baseado na determinação da fração volumétrica de cada fluido. Para o líquido, a fração volumétrica α_l é definida como o volume do líquido V_l em relação ao volume total $V_l + V_g$, isto é, $\alpha_l = V_l / (V_l + V_g)$ é, portanto, um escalar que varia entre 0 e 1 e, para cada ponto do domínio, é determinado pela equação:

$$\frac{\partial(\alpha_l \rho_l)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_l \rho_l \mathbf{v}) = 0 \quad (4)$$

Em cada célula da malha a fração volumétrica de líquido α_l assume um dos seguintes valores:

- ✓ $\alpha_l = 0$, quando a célula está sem líquido, portanto, preenchida totalmente com gás;
- ✓ $0 < \alpha_l < 1$, quando a célula contém líquido e gás. Neste caso um algoritmo específico é utilizado para determinar a posição da interface no interior de cada célula;
- ✓ $\alpha_l = 1$, quando a célula está completamente preenchida pelo líquido, portanto, sem gás.

No problema bifásico a fração volumétrica da fase primária, α_g , é determinado mediante

$$\alpha_g = 1 - \alpha_l. \quad (5)$$

A massa específica ρ e a viscosidade μ utilizadas na equação de conservação da quantidade de movimento linear são determinadas em função das massas específicas e viscosidades das fases líquida (l) e gasosa (g), respectivamente, mediante as equações seguintes:

$$\rho = \alpha_l \rho_l + \alpha_g \rho_g \quad (6)$$

$$\mu = \alpha_l \mu_l + \alpha_g \mu_g \quad (7)$$

No contexto do VOF, a Equação 3 é reescrita introduzindo uma termo de força volumétrica \mathbf{f}_{vol} , resultando na Equação 8. Esta equação é resolvida nos domínios líquido e gás da Figura 10.

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \mu [\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T] + \rho \mathbf{g} + \mathbf{f}_{vol} \quad (8)$$

Para tratar o termo de força volumétrica, \mathbf{f}_{vol} , dois modelos estão disponíveis, o *Continuum Surface Force* –

CSF e o *Continuum Surface Stress* – CSS. O modelo CSF proposto por Brackbill *et al.* (1992), que considera a tensão superficial σ constante e forças normais à interface, é utilizado neste trabalho. O CSF é descrito por:

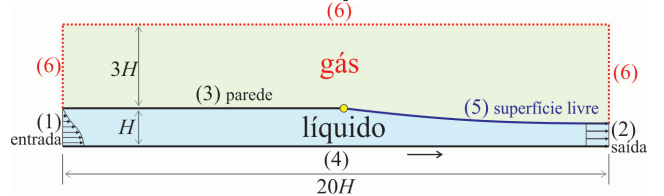
$$\mathbf{f}_{vol} = \sigma \kappa \frac{\rho \nabla \alpha_l}{\frac{1}{2}(\rho_l + \rho_g)}, \quad (9)$$

A curvatura κ é obtida de $\kappa = \nabla \cdot \vec{n}$, e o vetor normal unitário à interface \vec{n} da expressão $\vec{n} = \frac{\nabla \alpha_o}{|\nabla \alpha_o|}$.

Com a abordagem VOF para tratamento da superfície livre, o domínio líquido de interesse apresentado na Figura 9 é ampliado para os domínios líquido e gás, mostrado na Figura 10. Nesta nova configuração são aplicadas as condições de contorno. A região do gás não é de interesse neste problema, foi introduzida para que, mediante a metodologia VOF sejam resolvidas as frações volumétricas de líquido α_l e gás α_g e, desta forma, determinar a forma e posição da superfície livre e com isso a espessura de filme depositado, que é o objetivo final deste trabalho. O tamanho da região gasosa, neste caso de $3H$, é escolhido de tal forma a não perturbar os campos de velocidade e pressão da região líquida.

As condições de contornos especificadas para as regiões do gás e do líquido mostradas na Figura 10, são definidas como: (1) vazão q de líquido prescrita na entrada; (2) pressão nula no plano de saída; (3) parede fixa em que as condições de não escorregamento e de impenetrabilidade são válidas; (4) parede móvel com velocidade do substrato V_w prescrita e impenetrabilidade; (5) na superfície livre aplicação da Equação 9; e (6) três fronteiras da região do gás nas quais a condição de pressão prescrita é incorporada permitindo entrada e/ou saída de gás.

Figura 10 – Domínios líquido e gás que permite a determinação da superfície livre pela técnica VOF. Os números entre parêntesis se referem as condições de contorno



2.4 Teste de independência da malha

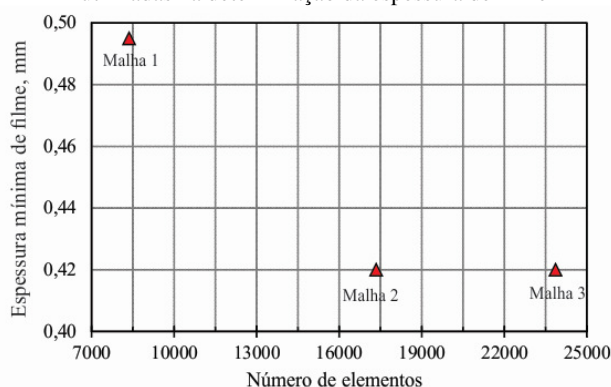
Com o domínio e as condições de contorno definidas, é necessário efetuar a discretização. Três níveis de refinamento são testados, cada malha (Malha 1, Malha 2 e Malha 3) com elementos conforme detalhe da Tabela 1.

Tabela 1 – Detalhes das malhas testadas

Malha	Número elementos	Espessura mínima filme, μm	Tempo de simulação, min
1	8.364	49,5	10
2	17.344	42,0	11
3	23.863	42,0	19

Com cada malha é determinado a espessura mínima de filme (Figura 11), sendo também registrado o tempo computacional gasto para cada caso (Tabela 1). Como resultado do teste a Malha 2 com 17.344 elementos é escolhida por permitir a obtenção de uma espessura de filme similar à malha mais fina, contudo com um tempo menor. Destaca-se que dos 17.344 elementos do domínio completo, 4.336 pertencem à região do líquido, que é de interesse, e 13.008 ao domínio gasoso. A parte do gás é resolvida no processo, pois é o fundamento da técnica VOF para determinar a forma e posição da superfície livre. Isto significa que o esforço computacional tem utilidade prática em apenas 25% do domínio.

Figura 11 – Comparação de desempenho das três malhas utilizadas na determinação da espessura de filme



Para analisar a qualidade da malha é utilizado o critério de qualidade ortogonal, que pode variar entre 0 e 1. Sendo 0 o pior valor, 0,5 aceitável e 1 o ideal. A qualidade ortogonal da malha selecionada é de 0,99. O passo de tempo utilizado foi de 0,05 segundos com 100 iterações antes de avançar para o próximo nível de tempo. Este número de iterações é escolhida para garantir a convergência da solução, entretanto, a tolerância pode ser atendida com um número menor de iterações. O número de Courant é utilizado, principalmente, para definir a relação entre o passo de tempo e o tamanho do elemento da malha durante o teste de malha descrito, visto que no procedimento explícito a alteração de um parâmetro implica necessariamente na mudança do outro.

2.5 Cenários considerados

Três velocidades do substrato V_w foram utilizadas. Para cada velocidade a vazão de alimentação do líquido q é gradativamente diminuída até que o limite de vazão mínima seja identificado, conforme detalhado na Tabela 2.

Tabela 2 – Especificação dos três cenários estudados neste trabalho com os dois parâmetros adimensionais principais

Casos	V_w , m/s	q , kg/s	Ca	Re
1	0,015	0,016 0,012 0,008 0,006 0,005 0,004	1,505	14,9
2	0,020	0,016 0,012 0,008 0,007 0,0064 0,006	2,006	19,9
3	0,025	0,016 0,012 0,010 0,009 0,008	2,508	24,8

Ao todo, 17 simulações são realizadas para obter os três pontos na curva “Número de capilaridade versus Espessura de filme adimensional” da Figura 15.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 3 é apresentada a sequência de simulações realizadas para o caso 2, com destaque para que nos casos 1 e 3 o procedimento é similar e, portanto, não é detalhado.

Tabela 3 – Resultados obtidos com as condições do caso 2, para $Ca = 2,006$ e $Re = 19,9$

Caso 2: itens	q , kg/s	t , mm	$h = H/t$
a	0,0160	0,914	1,094
b	0,0120	0,667	1,499
c	0,0080	0,444	2,252
d	0,0070	0,420*	2,381
e	0,0064	---	---
f	0,0060	---	---

Fixada a velocidade do substrato em 0,02 m/s, e com as propriedades do líquido e do gás mostrados na Seção 2.1, a vazão de alimentação de líquido q é diminuída gradativamente a partir de 0,016 kg/s, de acordo com os valores mostrados na Tabela 3, com isso a espessura de filme t também diminui, ou de forma equivalente, a espessura de filme adimensional $h = H/t$ aumenta.

Na Figura 12 tem-se o registro desta sequência. A vazão é elevada na Figura 12a e com sua diminuição (Figura 12b) a espessura de filme também decresce. A contínua redução da vazão torna a curvatura do menisco cada vez mais acentuada perto da linha de contato estática (Figura 12c), até o instante em que o balanço de forças é alterado devido ao aumento da importância das forças capilares (Figura 12d). A convergência do processo de solução torna-se mais difícil.

Na Figura 12e, que corresponde para a vazão de 0,0064 kg/s, a superfície livre se desprende da linha de contato estática e começa a invadir o canal formado pela barra e o substrato em sentido contrário ao movimento do substrato (contribuição de Poiseuille dominante), este é o tempo posterior ao início do limite de vazão mínima. Este limite ocorre entre as vazões de 0,0070 kg/s e 0,0064 kg/s, entretanto, neste trabalho considera-se que 0,0070 kg/s é o limite de vazão mínima, a espessura obtida é $t_{min} = 0,420$ mm, ou de forma adimensional $h_{min} = 2,381$.

A rigor, simulações com valores intermediários de vazão, entre 0,0070 kg/s e 0,0064 kg/s, devem ser

realizados para ter um resultado mais representativo. Este é um refinamento que está em andamento e será apresentado em um trabalho posterior.

A espessura de filme depositado é determinada monitorando a massa específica na posição de 19,8 mm medidos desde a entrada, em que o filme é estável e de espessura constante.

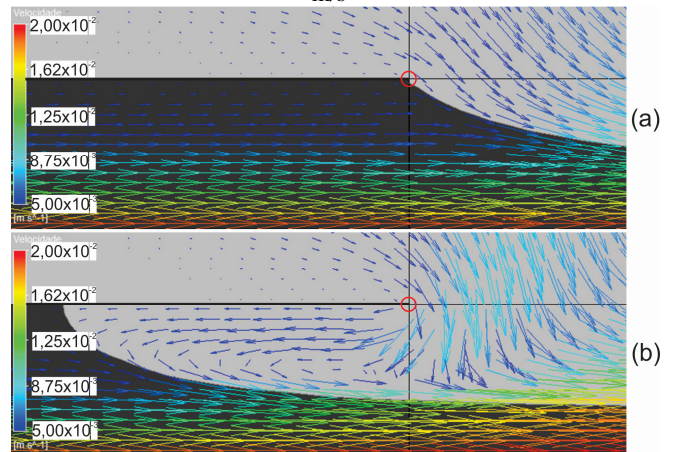
Figura 12 – Forma e posição da superfície livre para diferentes vazões de alimentação de líquido (em kg/s): (a) 0,016; (b) 0,012; (c) 0,008; (d) 0,007; (e) 0,0064; e (f) 0,006. Em todos os casos $Ca = 2,006$ e $Re = 19,9$



A configuração antes do menisco invadir a separação barra/substrato é apresentado em detalhe na Figura 13a com vazão 0,0070 kg/s. Na Figura 13b, para vazão de 0,0064 kg/s, a configuração do escoamento logo após o limite de vazão mínima é apresentada, onde embora o movimento do substrato seja de esquerda para direita na figura, o menisco se movimenta em sentido oposto.

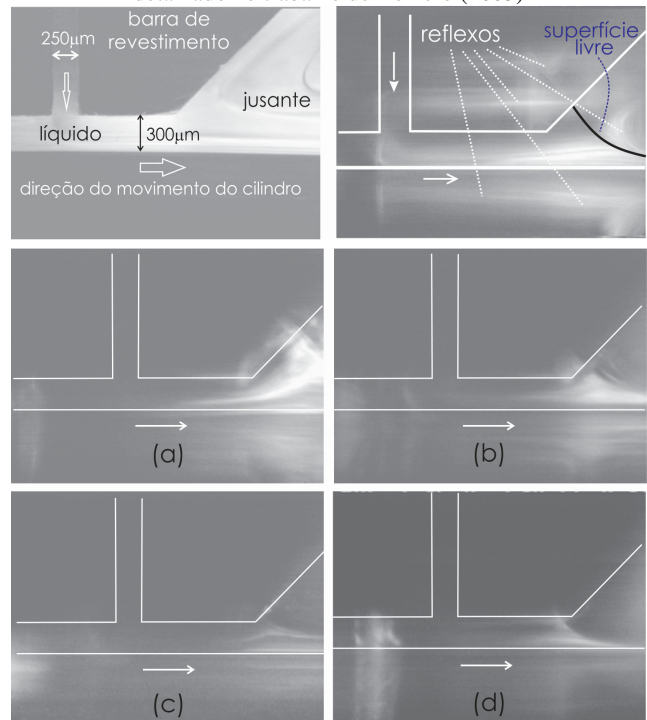
Na Figura 13 os vetores velocidade na região do gás e do líquido permitem evidenciar que, após o limite de vazão mínima, o gás é arrastado em direção à fenda de alimentação, criando uma região de recirculação na região inicialmente preenchida pelo líquido.

Figura 13 – Captura do limite de vazão mínima para o caso 2 com $Ca = 2,006$ e $Re = 19,9$, que ocorre entre as vazões de (a) 0,007 kg/s; e (b) 0,006 kg/s. Os números se referem à velocidade em m/s



No trabalho de Romero *et al.* (2004) este fenômeno foi obtido mediante experimentos na bancada brevemente comentada na Seção 1.5, Figuras 7 e 8. A sequência de visualização é apresentada na Figura 14. Na Figura 14a tem-se vazão elevada com revestimento de espessura acentuada; na Figura 14b a vazão é diminuída; na Figura 14c o menisco à jusante começa a se curvar devido ao não balanço de forças na interface; e na Figura 14d ocorre a perfuração da região de deposição no sentido contrário ao movimento, conforme mostrado na Figura 13b. Esse é o limite de vazão mínima.

Figura 14 – Captura experimental do limite de vazão mínima detalhado no trabalho de Romero (2003)



O procedimento para determinar a espessura de filme adimensional $h = H/t$ em que o limite de vazão mínima para o caso 2 ocorre, com $Ca = 2,006$, é repetido para os

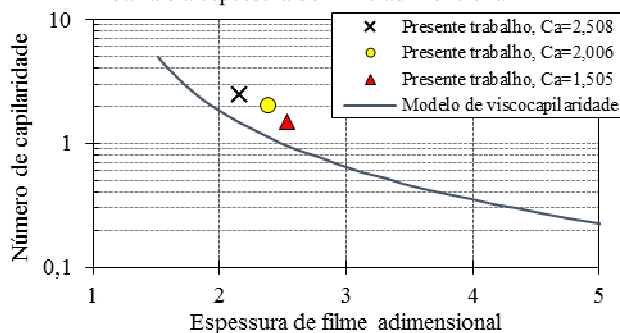
casos 1 ($Ca = 1,505$ em que o limite de vazão mínima foi de $0,005 \text{ kg/s}$) e 3 ($Ca = 2,508$ com limite de vazão mínima de $0,009 \text{ kg/s}$).

Os resultados são apresentados na Figura 15, juntamente com o modelo analítico de viscocapilaridade obtido com a Equação 1 e representado pela linha contínua.

A análise destes valores mostram que o aumento do número de capilaridade acarreta em uma diminuição da espessura de filme adimensional (H/t), e por consequência um aumento da espessura de filme t . Este comportamento é também relatado por Bajaj *et al.* (2008) e Tsuda (2010).

A comparação dos resultados numérico do presente trabalho com o analítico (modelo de viscocapilaridade) são satisfatórios. A diferença existente pode ser explicada por que, neste trabalho embora o número de Reynolds seja pequeno, o problema abordado incorpora os efeitos de inércia. Além disso, o método VOF precisa de um refinamento acentuado da malha perto da superfície livre de tal forma a melhorar seu desempenho. Como a interface é dinâmica, o atendimento a esta condição torna-se um desafio.

Figura 15 – Número de capilaridade para diversas abertura entre a barra e a espessura do filme adimensional



CONCLUSÕES

A comparação dos resultados com a resposta do modelo de viscocapilaridade e com outros trabalhos numéricos da literatura apresentam boa concordância. Efetuou-se, ainda, uma comparação qualitativa com resultados experimentais.

As seguintes conclusões são apontadas:

- Existe um limite físico para a redução da espessura de filme;
- Valores menores que o limite físico originam defeitos indesejados no substrato. Na prática assumem a forma de listras (*stripes*);
- Baixos valores do número de capilaridade permitem a redução da espessura mínima de filme na fabricação das células solares, isso tem impacto econômico positivo, uma vez que menos material será utilizado para desempenhar a mesma função.

REFERÊNCIAS

BAJAJ, M.; PRAKASH, J. R.; PASQUALI, M. A computational study of the effect of viscoelasticity on slot coating flow of dilute polymer solutions. **Journal of Non-**

Newtonian Fluid Mechanics, v. 149, p. 104–123, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnnfm.2007.05.013>.

BEGUIN, A. E. Method of coating strip material, **U. S. Patent N. 2,681,294**, 1954.

BRACKBILL, J. U.; KOTHE, D. B.; ZEMACH, C. A continuum method for modeling surface tension. **Journal of Computational Physics**, v. 100, n. 2, p. 335-354, 1992. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9991\(92\)90240-Y](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9991(92)90240-Y).

CARTA CAPITAL. **Você sabe como funciona o pré-sal?** Disponível em:

<<http://www.cartacapital.com.br/especiais/infraestrutura/voce-sabe-como-funciona-o-pre-sal-8856.html>>. Acesso em: 29 mar. 2016.

CARVALHO, M. S.; KHESHGI, H. S. Low-flow limit in slot coating: theory and experiments. **American Institute of Chemical Engineers – AIChE Journal**, v. 1917, n. 46, 2000.

CHEW, K. J. The future of oil: unconventional fossil fuels. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 372, n. 2006, 2014.

<http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2012.0324>.

CONIBEER, G. Third-generation photovoltaics. **Materials Today**, v. 10, n. 11, p. 42-50, 2007.

FREEDMAN, D. Market-driven considerations affecting the prospects of alternative road fuels. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 372, n. 2006, 2014. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2012.0326>.

GATES, I. A. **Slot coating flows: feasibility, quality**. Dissertation (PhD), University of Minnesota, Minneapolis, MN, USA, 1999.

GOLDEMBERG, J.; SCHAEFFER, R.; SZKLO, A.; LUCCHESI, R. Oil and natural gas prospects in South America: Can the petroleum industry pave the way for renewables in Brazil? **Energy Policy**, v. 64, 2014.

GREEN, M. A. Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond. **Physica E**, v. 14, p. 65-70, 2002.

GREEN, M. A. Third generation photovoltaics: ultra-high conversion efficiency at low cost. **Progress in Photovoltaics**, v. 9, n. 2, p. 123-135, 2001.

<http://dx.doi.org/10.1002/pip.360>.

HE, Z. Application of solar heating system for raw petroleum during its piping transport. **Energy Procedia**, v. 48, 2014.

HIGGINS, B. G.; SCRIVEN, L. E. Capillary pressure and viscous pressure drop set bounds on coating bead operability. **Chemical Engineering Science**, v. 35, n. 3, p. 673-682, 1980. DOI: [dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(80\)80018-2](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(80)80018-2).

HÖÖK, M.; DAVIDSSON, S.; JOHANSSON, S.; TANG, X. Decline and depletion rates of oil production: a comprehensive investigation. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 372, n. 2006, 2014.

<http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2012.0448>.

HOSEL, M. **Large-scale roll-to-roll fabrication of organic solar cells for energy production**. Dissertation (PhD), Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark, 2013.

KARALIS, D. G.; PANTELIS, D. I.; PAPAZOGLU, V. J. On the investigation of 7075 aluminum alloy welding

- using concentrated solar energy. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 86, n. 2, 2005.
- KAZMERSKI, L. L. Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 150, 2006.
- KOH, H. J.; KWON, I.; JUNG, H. W.; HYUN, J. C. Operability window of slot coating using viscocapillary model for Carreau-type coating liquids. **Korea-Australia Rheology Journal**, v. 24, n. 2, p. 137-141, 2012. <http://dx.doi.org/10.1007/s13367-012-0016-z>.
- KREBS, F. C. 2009. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 93.
- LANDAU, L.; LEVICH, B. Dragging of a liquid by a moving plate. **Acta Physicochim**, v. 17, n. 42, 1942.
- LEE, K. Y.; LIU, L. D.; LIU, T. J. Minimum wet thickness in extrusion slot coating. **Chemical Engineering Science**, v. 47, n. 7, p. 1703-1713, 1992.
- LEE, S. H.; KIM, S. J.; NAM, J.; JUNG, H. W.; HYUN, J. C. Effect of sloped die lip geometry on the operability window in slot coating flows using viscocapillary and two-dimensional models. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 11, n. 1, p. 47-55, 2014. <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-013-9504-4>.
- LU, S. Y.; LIN, Y. P.; LIU, T. J. Coating window for double layer extrusion slot coating of poly (vinyl-alcohol) solutions. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 10, 2001.
- MILLER, R. G.; SORRELL, S. R. The future of oil supply. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 372, n. 2006, 2014. DOI: 0.1098/rsta.2013.0179.
- MUGGERIDGE, A.; COCKIN, A.; WEBB, K.; FRAMPTON, H.; COLLINS, I.; MOULDS, T.; SLINO, P. Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 372, n. 2006, 2014. DOI: dx.doi.org/10.1098/rsta.2012.0320.
- MURPHY, D. J. The implications of the declining energy return on investment of oil production. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 372, n. 2006, 2014. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2013.0126>.
- MUSSON, L. Two layer slot coating. Dissertation (PhD), University of Minnesota, Minneapolis, MN, USA, 2001.
- NEWBERY, D. Oil shortages, climate change and collective action. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 369, p. 1748-1761, 2011. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2010.0352>.
- PETROBRAS. **Pré-sal**. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal>>. Acesso em: 29 mar. 2016.
- RAZYKOV, T. M.; FERKIDES, C. S.; MOREL, D.; STEFANAKOS, E.; ULLAL, H. S.; UPADHYAYA, H. M. Solar photovoltaic electricity: current status and future prospects. **Solar Energy**, v. 85, p. 1580-1608, 2011.
- RCA LABORATORIES. New Jersey. Thin-film cells trace their root. Solar cell production global market outlook, business insights, 2001.
- RICCOMINI, C.; SANT'ANNA, L. G.; TASSINARI, C. C. G. **Pré-sal: geologia e exploração**. Revista USP, v. 95, p. 33-42, 2012. <http://dx.doi.org/10.11606/issn.2316-9036.v0i95p33-42>.
- ROMERO, O. J. **Limite de vazão mínima do processo de revestimento por extrusão de soluções poliméricas**. Tese (Doutorado), Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- ROMERO, O. J.; SCRIVEN, L. E.; CARVALHO, M. S. Slot coating of mildly viscoelastic liquids. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, 138, p. 63-75, 2006.
- ROMERO, O. J.; SUSZYNSKY, W.; SCRIVEN, L. E.; CARVALHO, M. S. Low-flow limit in slot coating of diluted solutions of high molecular weight polymer. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 118, p. 137-156, 2004.
- RUSCHAK, K. J. Limiting flow in a pre-metering coating device. **Chemical Engineering Science**, v. 31, p. 1057-1060, 1976. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(76\)87026-1](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(76)87026-1).
- SARDESHPANDE, V. R.; CHANDAK, A. G.; PILLAI, I. R. Procedure for thermal performance evaluation of steam generating point-focus solar concentrators. **Solar energy**, v. 85, 2011.
- SARTOR, L. **Slot coating: fluid mechanics and die design**. Dissertation (PhD), University of Minnesota, Minneapolis, MN, USA, 1990.
- SCHMITT, M.; BAUNACH, M.; WENGELER, L.; PETERS, K.; JUNGES, P.; SCHARFER, P.; SCHABEL, W. Slot-die processing of lithium-ion battery electrodes—Coating window characterization. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, 68, p. 32-37, 2013.
- SCHWEIZER, P. M.; KISTLER, S. F. (Editors). **Liquid film coating: scientific principles and their technological implications**. Springer Netherlands; 1997. 783 p.
- TSUDA, T. Coating flows of power-law non-Newtonian fluids in slot coating. **Nihon Reoroji Gakkaishi** (Journal of the Society of Rheology), v. 38, n. 4-5, p. 223-230, 2010.
- TSUO, Y. S.; WANG, T. H.; CISZEK, T. F. **Crystalline-Silicon Solar Cells for the 21st Century**. NREL/CP-590-26513. Presented at the Electrochemical Society Annual Meeting Seattle, Washington May 3, 1999
- VITORINO, A. R. A. M. Estudo de técnicas de deposição de filmes finos poliméricos à base de silanos. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Ciência e Tecnologia de Lisboa, 2009.
- XU, S. M.; HUANG, X. D.; DU, R. An investigation of the solar powered absorption refrigeration system with advanced energy storage technology. **Solar Energy**, v. 85, 2001.
- YAMAMURA, M.; MIURA, H.; KAGE, H. Postponed air entrainment in dilute suspension coatings. American Institute of Chemical Engineers – **AIChE Journal**, v. 51, n. 8, p. 2171-2177, 2005. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.10575>.