



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS



GUSTAVO FURTADO PEREIRA

**SUPERFÍCIES SELETIVAS ABSORVEDORAS COM BASE EM
CrO₃: AVALIAÇÃO DOS TRATAMENTOS DOS SUBSTRATOS E
INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS FILMES**

JOÃO PESSOA – PB
2019

PPGER / MESTRADO ACADÊMICO / N°

GUSTAVO FURTADO PEREIRA

**SUPERFÍCIES SELETIVAS ABSORVEDORAS COM BASE EM CrO₃:
AVALIAÇÃO DOS TRATAMENTOS DOS SUBSTRATOS E INFLUÊNCIA
NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS FILMES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em energias renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador
Prof. Dr. Marçal Rosas Florentino Lima Filho

**JOÃO PESSOA – PB
2019**

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

P436s Pereira, Gustavo Furtado.

Superfícies seletivas absorvedoras com base em CrO₃ :
avaliação dos tratamentos dos substratos e influência
nas propriedades ópticas dos filmes / Gustavo Furtado
Pereira. - João Pessoa, 2019.

81 f. : il.

Orientação: Marçal Rosas Florentino Lima Filho.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR.

1. Superfícies seletivas absorvedoras. 2. Coletores
solares. 3. Eletrodeposição. 4. Cromo. 5.
Eletropolimento. I. Lima Filho, Marçal Rosas
Florentino. II. Título.


UFPB/BC


GUSTAVO FURTADO PEREIRA

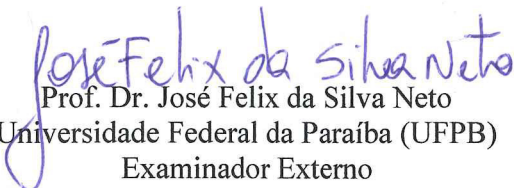
**SUPERFÍCIES SELETIVAS ABSORVEDORAS COM BASE EM CrO₃:
AVALIAÇÃO DOS TRATAMENTOS DOS SUBSTRATOS E INFLUÊNCIA
NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS FILMES**


Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em energias renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 14 de fevereiro de 2019.


Prof. Dr. Marçal Rosas Florentino Lima Filho
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)
Orientador


Prof.^a. Dr.^a. Kelly Cristiane Gomes da Silva
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)
Examinadora Interna


Prof. Dr. José Felix da Silva Neto
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)
Examinador Externo


Prof. Dr. Sandro Marden Torres
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)
Examinador Externo

**JOÃO PESSOA – PB
2019**

Dedico este trabalho à minha família e à minha esposa pelo amor incondicional e apoio imensurável durante todas as etapas percorridas.

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, por permitir que os mentores espirituais e os anjos guardiões estivessem sempre presentes trazendo luz e proteção nessa missão.

Aos meus queridos pais, Maria Alice e Calisto, e minha estimada irmã Andrea, que mesmo distantes fisicamente sempre torceram e vibraram positivamente por essa conquista.

À Rosi, minha esposa amada e companheira em mais essa caminhada, pelo amor, compreensão e direcionamentos perante os instantes difíceis; e, principalmente, por sua alegria e luz radiante nos demais momentos.

À Nena, que esteve interminavelmente presente nas noites de estudos.

Ao meu orientador, Prof. Marçal Rosas, por ter confiado na minha proposta e estar continuamente disponível diante de alguma demanda.

Aos professores e colaboradores do CEAR pela prontidão para prestar assistência, especialmente à Prof^a. Kelly Gomes e Prof. José Felix, por todo apoio nos embasamentos teóricos e suporte às atividades experimentais.

Aos colegas do PPGER que trouxeram grande contribuição durante nossos estudos com suas diversidades pessoais e profissionais para o crescimento de cada um de nós.

E a CAPES/FAPESQ pelo auxílio financeiro de Mai/2018 a Fev/2019.

RESUMO

Considerando que o consumo de energia tem-se mostrado em crescimento contínuo, a busca cada vez maior por práticas de desenvolvimento humano sustentável está presente na geração e utilização das diferentes fontes de energia. Nesse contexto, justifica-se a ampliação das pesquisas e estudos relacionados ao melhoramento de novos materiais utilizados na exploração de fontes renováveis de energia, como a termosolar. Dessa forma, a presente pesquisa versa sobre a obtenção de superfícies seletivas absorvedoras (SSAs) com base em CrO_3 através de eletrodeposição em substratos de aço inoxidável 304 e a avaliação da influência do tratamento dos substratos nas propriedades ópticas dos filmes. Para tanto, a metodologia aplicada foi constituída por três etapas principais: tratamento dos substratos, deposição dos revestimentos (filmes) e caracterizações físico-químicas pós-deposição dos revestimentos. A primeira etapa foi realizada por três métodos: limpeza por detergente (LD), tratamento ácido (TA) e eletropolimento (EP) dos substratos. Em seguida, foi executada a eletrodeposição dos revestimentos, onde um banho eletrolítico contendo CrO_3 foi preparado para a deposição de cromo sobre os substratos com os tempos de deposição de 1 min, 2 min, 5 min e 10 min. Após essa etapa, os filmes foram caracterizados por: Perfilometria, Espectroscopia nas regiões UV-Vis-NIR, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia na região IR (infravermelho). Por fim, os resultados obtidos indicaram que foram obtidas SSAs e que os revestimentos que passaram pelo processo de eletropolimento (EP) apresentaram valores com melhor desempenho óptico do que os demais revestimentos (LD e TA), com valores de absorvidade solar em torno de 98% e emissividade térmica de aproximadamente 7%.

Palavras-chave: superfícies seletivas absorvedoras, coletores solares, eletrodeposição, cromo, eletropolimento.

ABSTRACT

Whereas that energy consumption has been showing continuous growth, the increasing search for sustainable human development practices is present in the generation and use of different energy sources. In this context, it justifies the expansion of research and studies related to the improvement of new materials used in the exploration of renewable energy sources, such as termosolar. Therefore, the present research deals with the making of selective absorbing surfaces (SSAs) based on CrO_3 through electroplating in 304 stainless steel and the evaluation of the influence of the substrates treatment on the films optical properties. To this end, three main steps constituted the methodology applied: substrates treatment, coatings (films) deposition and physical-chemical characterizations after deposition of the coatings. The first step was performed by three methods: cleaning by detergent (DC), acid treatment (AT) and electropolishing (EP) of the substrates. Hereafter, coatings electroplating was carried out, where an electrolytic bath containing CrO_3 was prepared for the deposition of chromium on the substrates with deposition times of 1 min, 2 min, 5 min and 10 min. Then, the films were characterized by: Profilometry, Spectroscopy in the UV-Vis-NIR regions, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Spectroscopy in the IR (infrared) region. Finally, the results obtained indicated that SSAs were obtained and the electropolished coatings (EP) presented better optical performance than other samples (DC and AT), with solar absorptivity values around 98% and thermal emissivity of approximately 7%.

Keywords: absorbing selective surfaces, solar collectors, electroplating, chromium, electropolishing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estágios de desenvolvimento humano: relação entre atividades humanas e consumo de energia (COOK, 1976).	15
Figura 2. Projeção do consumo mundial de energia pelos países membros e não membros da OECD (OUTLOOK, 2016).....	16
Figura 3. Comparativo no consumo mundial de energia por fonte geradora entre os anos de 2010 e 2015. Adaptado de Council (2016).	18
Figura 4. Espectro eletromagnético e espectro solar (PEREIRA et al., 2015).	21
Figura 5. Espectro da radiação solar e corpo negro destacando os níveis acima da atmosfera e no nível do mar. Adaptado de Campillo et al. (2012).	22
Figura 6. Radiação em uma superfície: reflexão, absorção e transmissão da irradiação para um meio semitransparente. Adaptado de Duffie Jone e Beckman (1991).	23
Figura 7. Coletores solares concentradores. Adaptado de Richter et al. (2009).	25
Figura 8. Coletor solar plano. Adaptado de Kalogirou (2004).	28
Figura 9. Desempenho de uma superfície seletiva absorvedora. Adaptado de Kennedy (2002).	29
Figura 10. Desenhos esquemáticos de cinco tipos de revestimentos de superfícies seletivas absorvedoras: a) Absorvedor Intrínseco; b) Absorvedor-refletor acoplados; c) Multicamadas empilhadas; d) Superfícies texturizadas; e) Revestimentos de materiais compósitos. Adaptado de Kennedy (2002).	30
Figura 11. Representação da floresta de dendritos (CUOMO et al., 1975).	32
Figura 12. Rugosidade média (R_a) que corresponde à relação entre a área destacada na imagem e o comprimento de amostragem (L). Adaptado de Olympus (2017).	34
Figura 13. Célula eletrolítica. Adaptado de Mustoe (2002).	35
Figura 14. Ilustração esquemática de uma célula eletrolítica para eletropolimento. Adaptado de Yang et al. (2017).	36
Figura 15. Fluxograma do planejamento experimental.	37
Figura 16. Processo de eletropolimento: a) solução; b) imersão da malha; c) imersão do substrato e conexão dos eletrodos; d) eletropolimento em execução.	40
Figura 17. Representação da configuração das varreduras na perfilometria composta por 8 linhas e em 3 pontos (destacadas em branco) de cada amostra.	41
Figura 18. Distância entre os eletrodos durante a eletrodeposição.	43

Figura 19. Rugosidade média com desvio padrão para os substratos conforme os tratamentos realizados.	45
Figura 20. Perfis e imagens 3D da rugosidade média (Ra) dos substratos conforme os tratamentos (SL-Sem limpeza; LD-Limpeza detergente).....	46
Figura 21. Perfis e imagens 3D da rugosidade média (Ra) dos substratos conforme os tratamentos (TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento).	47
Figura 22. Refletividade espectral dos substratos conforme os tipos de tratamento (SL-Sem limpeza, LD-Limpeza detergente; TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento)...	49
Figura 23. Rugosidade média e refletividade espectral média dos substratos conforme os tratamentos (SL-Sem limpeza, LD-Limpeza detergente; TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento).	50
Figura 24. Substratos conforme o tratamento: a) Sem tratamento; b) Limpeza detergente; c) Tratamento ácido; d) Eletropolimento.....	51
Figura 25. Micrografias superficiais dos substratos EP (eletropolimento) obtidas através de microscopia eletrônica de varredura. Magnificações: a) 1000x; b) 4000x.....	52
Figura 26. Micrografias superficiais dos substratos LD (limpeza detergente) obtidas através de microscopia eletrônica de varredura. Magnificações: a) 1000x; b) 4000x. ...	53
Figura 27. Micrografias superficiais dos substratos TA (tratamento ácido) obtidas através de microscopia eletrônica de varredura. Magnificações: a) 1000x; b) 4000x.....	54
Figura 28. Amostras Limpeza Detergente (LD) conforme os tempos de deposição.....	55
Figura 29. Amostras Tratamento Ácido (TA) conforme os tempos de deposição.	56
Figura 30. Amostras Eletropolimento (EP) conforme os tempos de deposição.....	56
Figura 31. Espessura média (μm) dos revestimentos conforme os tempos de deposição.	57
Figura 32. Perfis e imagens 3D entre os substratos e os revestimentos nas análises de espessura média (h) dos revestimentos conforme os tempos de deposição (1 min, 2 min, 5 min e 10 min).....	58
Figura 33. Imagens 3D da rugosidade média dos revestimentos LD (limpeza detergente) conforme os tempos de deposição (1 min, 2 min, 5 min e 10 min).....	60
Figura 34. Imagens 3D da rugosidade média dos revestimentos TA (tratamento ácido) conforme os tempos de deposição (1 min, 2 min, 5 min e 10 min).....	60
Figura 35. Imagens 3D da rugosidade média dos revestimentos EP (eletropolimento) conforme os tempos de deposição (1 min, 2 min, 5 min e 10 min).....	61

Figura 36. Refletividade espectral dos revestimentos conforme os tratamentos (LD-Limpeza detergente; TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento) e tempo de deposição de 1 min.	63
Figura 37. Microscopia eletrônica de varredura para as amostras com tratamento LD (limpeza detergente) e tempo de deposição de 1 min. Magnificações: a) 4000x; b) 1000x; c) 1000x com leitura realizada após 5min da leitura da imagem b).	64
Figura 38. Microscopia eletrônica de varredura para as amostras com tratamento TA (tratamento ácido) e tempo de deposição de 1 min. Magnificações: a) 4000x; b) 1000x.	65
Figura 39. Microscopia eletrônica de varredura para as amostras com tratamento EP (eletropolimento) e tempo de deposição de 1 min. Magnificações: a) 4000x; b) 1000x.	66
Figura 40. Refletividade espectral das amostras conforme os tratamentos (LD-Limpeza detergente; TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento) e tempo de deposição de 1 min.	68
Figura 41. Rugosidade, absortividade e emissividade dos revestimentos conforme os tratamentos (LD-Limpeza detergente; TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento) e tempo de deposição de 1 min.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparativo entre as principais características das fontes de energias renováveis e não renováveis. Adaptado de Twidell e Weir (2015).....	17
Tabela 2. Participação das principais regiões no espectro eletromagnético. Adaptado de Babatunde (2012).	22
Tabela 3. Composição da solução ácida utilizada no eletropolimento dos substratos (300 ml – 2:1:1: 75% co-ácidos / 25% glicerol).....	39
Tabela 4. Rugosidade média (Ra) dos substratos conforme os tratamentos.	45
Tabela 5. Refletividade espectral média (%) dos substratos conforme os tratamentos.	49
Tabela 6. Refletividade espectral média (%) e Rugosidade média (Ra) dos substratos conforme os tratamentos realizados.	50
Tabela 7. Rugosidade média (Ra) dos revestimentos conforme os tratamentos (LD-Limpeza detergente; TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento) e tempos de deposição.	59
Tabela 8. Absortividade hemisférica total (%) dos revestimentos conforme os tempos de deposição e tratamentos (LD-Limpeza detergente; TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento).....	62
Tabela 9. Absortividade hemisférica total (%) dos substratos eletropolidos (EP) e amostras conforme os tratamentos (LD-Limpeza detergente; TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento) para o tempo de deposição de 1 min.	67
Tabela 10. Rugosidade, absortividade e emissividade dos revestimentos conforme os tratamentos (LD-Limpeza detergente; TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento) para o tempo de deposição de 1 min.	69

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3. REFERENCIAL TEÓRICO	21
3.1 RADIAÇÃO SOLAR	21
3.2 ÁREAS DE ATUAÇÃO E APLICAÇÃO DAS SUPERFÍCIES SELETIVAS ABSORVEDORAS.....	24
3.2.1 Coletores solares concentradores	25
3.2.1.1 Coletor linear Fresnel.....	26
3.2.1.2 Torre de energia solar	26
3.2.1.3 Concentrador de disco parabólico	26
3.2.1.4 Coletor de calha parabólica	27
3.2.2 Coletores solares não concentradores.....	27
3.3 SUPERFÍCIES SELETIVAS ABSORVEDORAS	29
3.3.1 Absorvedor Intrínseco.....	30
3.3.2 Absorvedor-refletor acoplados.....	31
3.3.3 Multicamadas empilhadas	31
3.3.4 Superfícies texturizadas	32
3.3.5 Revestimentos de materiais compósitos.....	32
3.3.6 Fatores que atuam nas propriedades ópticas das SSAs	33
3.4 ELETRODEPOSIÇÃO.....	34
3.5 INFLUÊNCIA DOS TIPOS DE TRATAMENTO DOS SUBSTRATOS	36
4. MATERIAL E MÉTODOS	37
4.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	38

4.1.1 Limpeza por Detergente (LD)	38
4.1.2 Tratamento Ácido (TA)	38
4.1.3 Eletropolimento (EP)	39
4.2 CARACTERIZAÇÕES PÓS-PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	40
4.2.1 Perfilometria - Rugosidade	40
4.2.2 Espectroscopia nas regiões UV-Vis	41
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	42
4.3 DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS	42
4.4 CARACTERIZAÇÕES PÓS-DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS	44
4.4.1 Perfilometria – Espessura e rugosidade	44
4.4.2 Espectroscopia nas regiões UV-Vis	44
4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
4.4.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1 SUBSTRATOS	45
5.1.1 Perfilometria - Rugosidade	45
5.1.2 Espectroscopia nas regiões UV-Vis	48
5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	52
5.2 REVESTIMENTOS	55
5.2.1 Perfilometria - Espessura	57
5.2.2 Perfilometria - Rugosidade	59
5.2.3 Espectroscopia nas regiões UV-Vis	62
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
5.2.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	67
6. CONCLUSÕES	71
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
REFERÊNCIAS	73

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento humano demanda consumo de energia para avançar cada vez mais. Sendo assim, observou-se, ao longo da história, tal necessidade nas mais diferentes formas e tornou-se importante entender o papel do consumo energético nesse cenário evolutivo das sociedades (MARTINEZ; EBENHACK, 2008).

Goldemberg e Lucon (2008), na obra “Energia, Meio Ambiente e Desenvolvimento”, mostram conceitos de energia desde a cinética e potencial até a unificação de todas as formas de energia e equivalência em massa. Tais concepções sobre energia foram apresentadas em detalhes com a filosofia da natureza e o universo físico (NEWTON; HALLEY, 1714) e através da teoria da relatividade de Einstein (1916).

Nesse contexto, as crescentes exigências no progresso dos seres humanos têm sido satisfeitas por significativo aumento nos gastos energéticos. Desse modo, as fases de desenvolvimento da humanidade, desde o homem primitivo até o homem tecnológico, estão correlacionadas ao consumo de energia (COOK, 1976), como mostrado na Figura 1. Também, Hafner (1979) mostrou a relação entre o tipo de atividade humana e o fluxo constante de energia demandada.

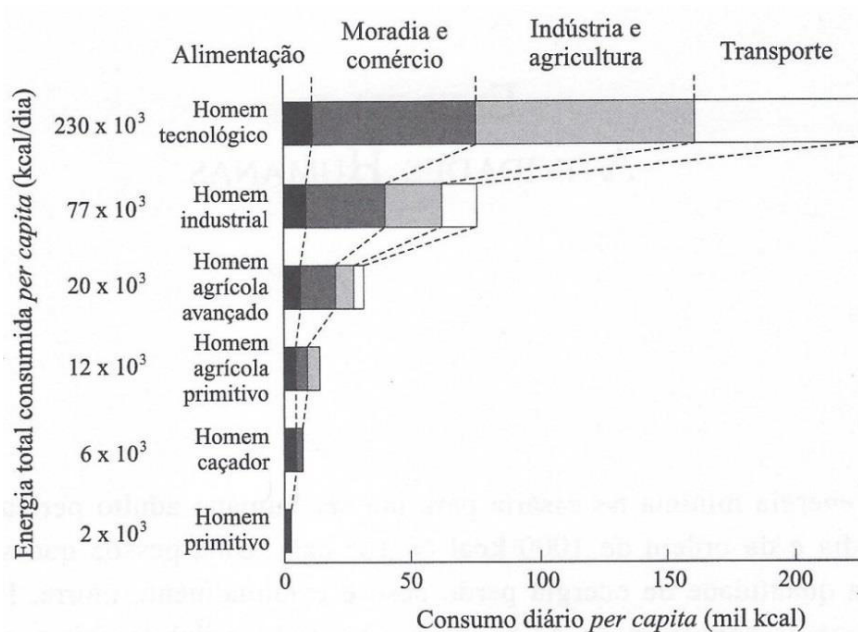


Figura 1. Estágios de desenvolvimento humano: relação entre atividades humanas e consumo de energia (COOK, 1976).

Esse crescimento de consumo energético está previsto em estudos do *Annual Energy Outlook* (OUTLOOK, 2016) como apresentado no gráfico do seu relatório de 2016. Na Figura 2 estima-se um aumento de 28% na demanda mundial de energia entre os anos de 2015 e 2040 para os países membros da OECD (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico) e também para os países não membros, como por exemplo: Índia, China, África, Oriente Médio, Brasil e Rússia.

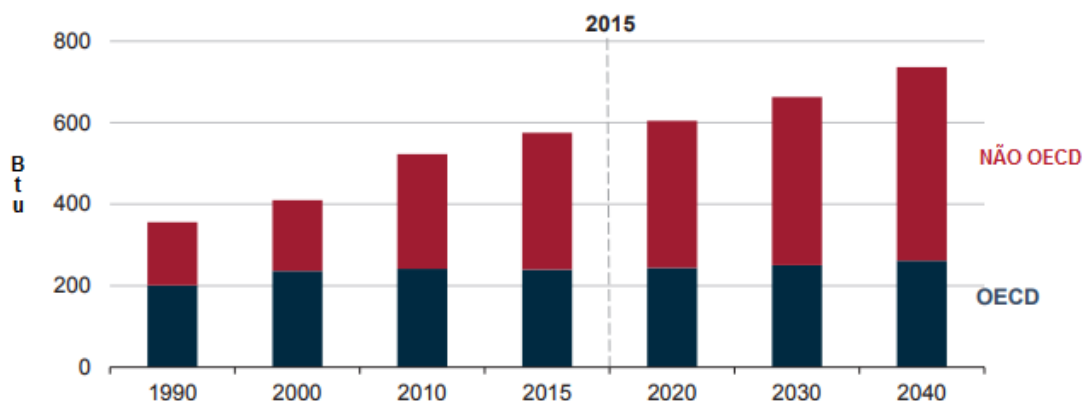


Figura 2. Projeção do consumo mundial de energia pelos países membros e não membros da OECD (OUTLOOK, 2016).

Sendo assim, as fontes geradoras de energia possuem função primordial nesse processo evolutivo e podem ser classificadas em renováveis e não renováveis quanto às suas características. A primeira é obtida através de fluxos de energia naturalmente contínuos que ocorrem no ambiente local natural onde algum dispositivo pode interceptar esse fluxo energético. Já as fontes não renováveis são as energias adquiridas através de estoques estáticos de energia que permanecem subterrâneos, a menos que sejam liberadas por interação humana (TWIDELL; WEIR, 2015).

As fontes não renováveis como petróleo, carvão e gás natural, apesar de serem eficientes impulsionadores do progresso econômico, causam danos irreversíveis ao meio ambiente e à saúde humana por emitirem gases de efeito estufa (GEE) e resíduos poluentes, além de serem finitas. Portanto, a redução de sua exploração tem sido incentivada. Logo, tal diminuição tornou-se a origem de um dos principais objetivos de redução de emissão de GEE definidos no Protocolo de Kyoto (HERZOG et al., 2001).

Por outro lado, as fontes renováveis como solar, eólica, biomassa, marés, hidrelétrica e geotérmica são consideradas fontes limpas, infinitas e possuem grande

potencial por poderem suprir em várias vezes a demanda mundial de energia (TWIDELL; WEIR, 2015). A Tabela 1 apresenta as principais características das fontes de energias renováveis e não renováveis.

Tabela 1. Comparativo entre as principais características das fontes de energias renováveis e não renováveis. Adaptado de Twidell e Weir (2015).

	Fontes renováveis	Fontes não renováveis
Recurso	Solar, eólica, hidrelétrica, biomassa, marés, geotérmica	Petróleo, carvão, gás natural
Origem	Ambiente local natural	Estoques concentrados
Vida útil	Infinita	Finita
Custo da fonte	Livre	Em aumento constante
Custo de equipamento por capacidade em kW	Alto	Moderado
Contexto	Bem adaptável a zonas rurais e indústrias descentralizadas	Escala favorece centros urbanos e indústrias centralizadas
Poluição e danos	Pouco dano ambiental	Poluição ambiental

De acordo com as características apresentadas, nota-se que as fontes de energia não renováveis apresentam algumas desvantagens com relação as fontes de energias renováveis, como por exemplo, custo crescente e grande geração de poluição ambiental. Portanto, com o objetivo de um progresso humano sustentável, tem-se buscado as fontes renováveis para suprir o consumo energético mundial.

Segundo a publicação “*World Energy Resources 2016*” (COUNCIL, 2016), em 2015, o consumo mundial total de energia relacionado às fontes de petróleo, gás natural e carvão mineral representou 85% e para a energia nuclear 4,44%. E aproximadamente 10% restantes foram referentes às energias renováveis. Dentre as fontes renováveis de energia, esse trabalho está relacionado ao aproveitamento térmico da energia solar.

Destaca-se na Figura 3 que houve uma evolução considerável no índice de consumo de energia solar, entre 2010 e 2015, de 0,06% para 0,45%, respectivamente. Nesse sentido, um dos fatores que limitam a utilização de energia solar está ligado ao custo de fabricação dos painéis ou coletores solares, por isso, esse aumento de consumo

de energia solar pode ter sido incentivado pela redução de aproximadamente 80% no custo de produção dos painéis solares (COUNCIL, 2016).

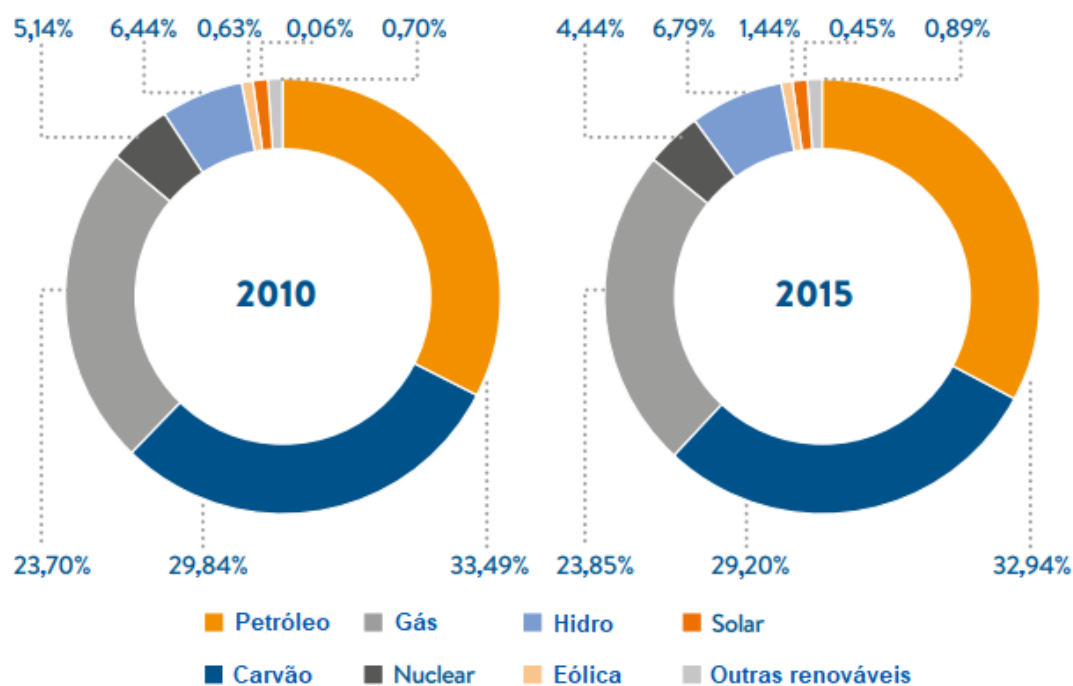


Figura 3. Comparativo no consumo mundial de energia por fonte geradora entre os anos de 2010 e 2015. Adaptado de Council (2016).

Portanto, observa-se um crescimento no consumo de energia solar para geração de eletricidade ou de energia térmica, tendo a segunda forma como principal objetivo o aquecimento de água ou outros fluidos, dependendo da finalidade (residencial, comercial ou industrial).

O aproveitamento da energia solar térmica pode ser realizado através de coletores solares concentradores, segundo Philibert et al. (2010), tais como: torre central, disco parabólico, coletor Fresnel e concentrador cilíndrico-parabólico; e não concentradores, sendo o coletor solar de placa plana ou coletor solar plano (FARAHAT et al., 2009) o mais usual para fins residenciais.

Os coletores solares têm um componente importante que é a placa absorvedora da radiação solar na qual seu revestimento pode ser constituído por superfícies seletivas absorvedoras (SSAs), as quais possuem como objetivos principais alcançar altos índices de absorção da radiação na região espectral ultravioleta e visível, além de minimizar a emissão térmica na região do infravermelho (TABOR, 1961).

As superfícies seletivas absorvedoras podem ser desenvolvidas através de diferentes técnicas: Evaporação ou pulverização a vácuo; Oxidações químicas; Trocas iônicas; Deposição química de vapor; Imersões em banhos químicos; Serigrafia; Eletrodeposição, dentre outras (GRANQVIST, 2012).

Portanto, visando a contribuição nas pesquisas científicas sobre as superfícies seletivas absorvedoras, buscou-se nesse trabalho a obtenção de uma SSA para uso em através de eletrodeposição de CrO_3 em substratos metálicos de aço inoxidável e também investigou-se como três métodos de preparo ou tratamento dos substratos poderiam influenciar na eficiência das SSAs.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter uma superfície seletiva absorvedora (SSA) solar através do processo de eletrodeposição de cromo (CrO_3) em substrato metálico de aço inoxidável.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a ação dos métodos de tratamento dos substratos nas propriedades de rugosidade, absortividade e morfologia superficial dos substratos;
- Analisar a influência da variação dos tempos de deposição dos revestimentos quanto aos perfis de espessura, rugosidade e absortividade;
- Investigar a influência dos tratamentos dos substratos na rugosidade, morfologia e propriedades ópticas (absortividade e emissividade) dos revestimentos.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 RADIAÇÃO SOLAR

Aproximadamente toda a energia disponível na Terra tem sua origem no Sol, de onde é propagada para todo o espaço na forma de radiação eletromagnética. Essa radiação desloca-se, em forma de ondas, com uma velocidade aproximada de 300.000 km/s (VICENTE, 2009). Como qualquer categoria de fenômeno ondulatório, os diferentes tipos de radiação eletromagnética podem ser caracterizados pelo seu comprimento de onda e frequência, que estão relacionados com a velocidade de propagação (BERGMAN et al., 2011), conforme:

$$\lambda = c / f \quad (1)$$

Onde:

λ – comprimento de onda (m)

f – frequência (Hz)

c – velocidade de propagação (300.000 km/s)

A distribuição de energia da radiação solar em diferentes comprimentos de ondas é chamada de espectro eletromagnético e é dividido em diferentes faixas espectrais conforme ilustrado na Figura 4.

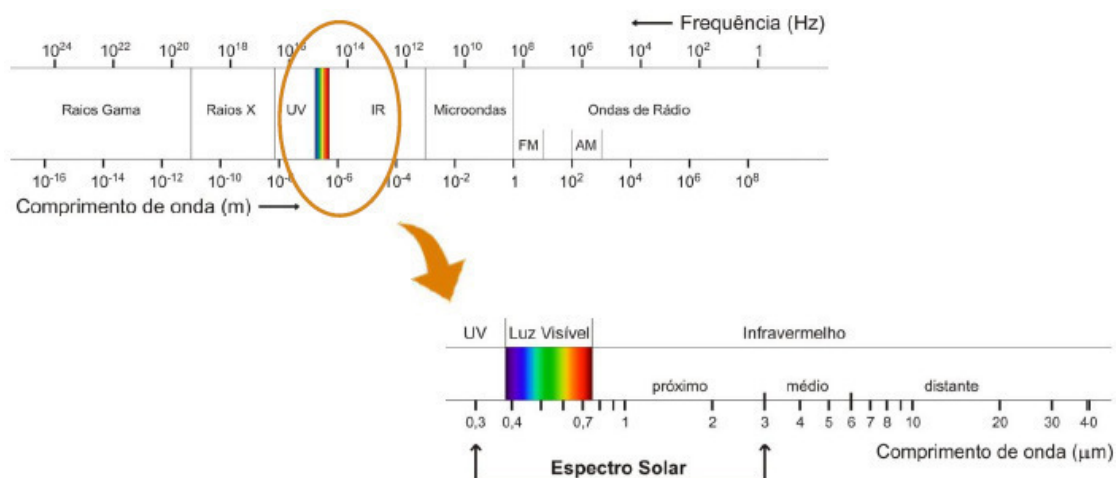


Figura 4. Espectro eletromagnético e espectro solar (PEREIRA et al., 2015).

De acordo com Babatunde (2012), as regiões com os comprimentos de onda que são mais relevantes (300 nm a 2500 nm) para a atmosfera terrestre estão listadas na Tabela 2 e representam 99,2% da energia irradiada do Sol para a Terra. Portanto, essa região espectral é importante para os estudos sobre aproveitamento da energia solar.

Tabela 2. Participação das principais regiões no espectro eletromagnético. Adaptado de Babatunde (2012).

Região	Faixa (nm)	Participação (%)
Ultravioleta (UV)	300 – 400	1,2
Visível (VIS)	400 – 740	49
Infravermelho (IR)	740 – 2500	49

Essa região espectral de 300 nm a 2500 nm é chamada de espectro solar de radiação e corresponde a radiação de um corpo negro a 5900 K, que é um absorvedor ideal de radiação e emissor perfeito de radiação térmica (DUFFIE JONE; BECKMAN,1991). A Figura 5 mostra o espectro da radiação solar, de corpo negro a 5900K e a radiação que chega no nível do mar.

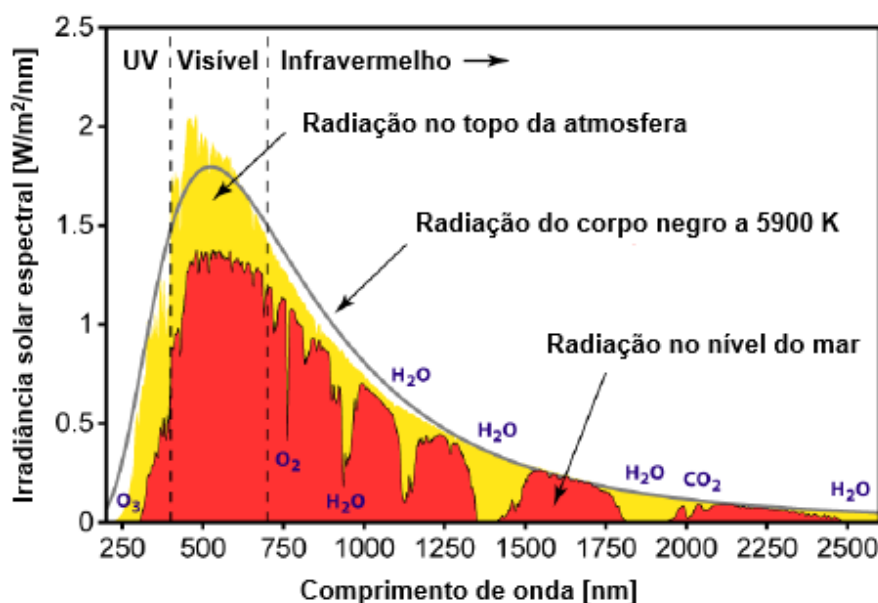


Figura 5. Espectro da radiação solar e corpo negro destacando os níveis acima da atmosfera e no nível do mar. Adaptado de Campillo et al. (2012).

Também é importante destacar alguns conceitos quanto ao comportamento da radiação solar sobre os materiais relacionados às pesquisas sobre aproveitamento desse

tipo de energia, como por exemplo, a **irradiação** que é definida como a taxa na qual a radiação incide em uma superfície em todos os comprimentos de onda e todas as direções (DUFFIE JONE; BECKMAN,1991).

Quando a radiação incide em um meio semitransparente, parcelas da irradiação podem ser refletidas, absorvidas e transmitidas, como ilustrado na Figura 6.

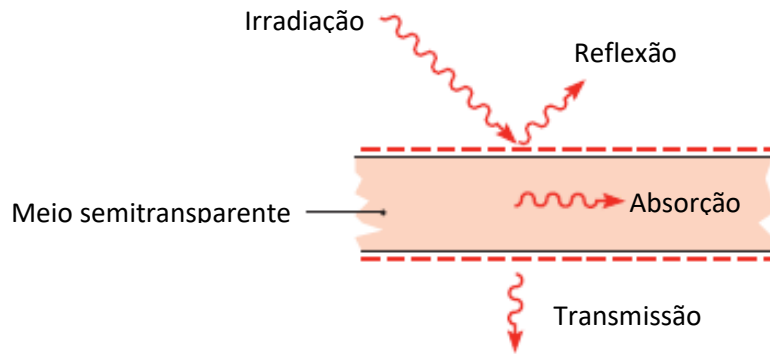


Figura 6. Radiação em uma superfície: reflexão, absorção e transmissão da irradiação para um meio semitransparente. Adaptado de Duffie Jone e Beckman (1991).

Reflexão é o processo de radiação incidente sendo redirecionado para longe da superfície, sem efeito no meio. A absorção ocorre quando a radiação interage com o meio, causando um aumento na energia térmica interna do meio e a transmissão refere-se à radiação que passa pelo meio.

Convenciona-se que a fração da irradiação que é refletida no comprimento de onda específico, λ , é chamada de refletividade $R(\lambda)$; a fração absorvida é denominada como absortividade, $A(\lambda)$; e a fração transmitida chama-se transmissividade, $T(\lambda)$ e esses termos serão utilizados nesse trabalho. Pela lei de conservação de energia, na qual toda irradiação deve ser refletida, absorvida ou transmitida (ZISSIS; WOLFE, 1978), tem-se:

$$A(\lambda) + R(\lambda) + T(\lambda) = 1 \quad (2)$$

A definição de emissividade, $\varepsilon(\lambda)$, é a relação entre a radiação infravermelha emitida por uma superfície e a radiação emitida por um corpo negro no mesmo comprimento de onda e temperatura. De acordo com a lei de Kirschoff, a emissividade é igual à absortividade (ZISSIS; WOLFE, 1978), logo:

$$\varepsilon(\lambda) = A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda) \quad (3)$$

Como a transmissividade é igual a zero para um material opaco (CALLISTER, 2000), então a Equação (4) torna-se:

$$\varepsilon(\lambda) = 1 - R(\lambda) \quad (4)$$

Destaca-se que uma superfície absorvedora ideal deve ter refletividade igual a zero na região espectral solar visando maximizar a captação de energia solar e refletividade igual a um na região do infravermelho para minimizar as perdas por emissões térmicas.

Portanto, a absorvidade solar e a emissividade térmica são dois parâmetros importantes na caracterização da natureza seletiva das superfícies dos revestimentos utilizados em coletores solares.

A absorvidade hemisférica total para um ângulo normal de incidência (α_s) é a relação entre a absorvidade total do material, considerando-o opaco, e a distribuição espectral da irradiação solar $I_s(\lambda)$ (WÄCKELGÅRD; HULTMARK, 1998), como mostrado na Equação (5):

$$\alpha_s = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (1-R(\lambda)) I_s(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_s(\lambda) d\lambda} \quad (5)$$

Já a emissividade hemisférica total para um ângulo normal de radiação (ε_t) é a relação da emissividade total do material e a emissividade total de um corpo negro na mesma temperatura $I_b(\lambda, T)$ e está representada na Equação (6):

$$\varepsilon_t = \frac{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} (1-R(\lambda)) I_b(\lambda, T) d\lambda}{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} I_b(\lambda, T) d\lambda} \quad (6)$$

3.2 ÁREAS DE ATUAÇÃO E APLICAÇÃO DAS SUPERFÍCIES SELETIVAS ABSORVEDORAS

A energia solar por ser considerada infinita, ter disponibilidade natural e possuir elevado potencial comercial, emergiu como sendo uma promissora fonte de energia renovável (SUMAN et al., 2015). O aproveitamento térmico da energia solar pode ser realizado através de coletores solares concentradores e não concentradores. Em ambos os

tipos de coletores, a captação da radiação solar é realizada em superfícies que são denominadas como superfícies seletivas absorvedoras (SSAs) e têm a função de absorver o máximo de radiação solar e, também, minimizar as perdas térmicas.

Sendo assim, o coletor solar concentrador utiliza superfícies refletivas côncavas, ou espelhos côncavos, para interceptar e focar a radiação do feixe do sol para uma área receptora constituída por uma SSA. Já o coletor solar não concentrador, utiliza a mesma superfície para interceptar e para absorver a radiação solar (DEWINTER, 1990).

3.2.1 Coletores solares concentradores

As tecnologias de concentração solar de energia – Concentrating Solar Power (CSP) – são importantes entre as fontes de energias renováveis por atingirem níveis de temperatura elevadas (chegando até 1000°C), armazenando calor ou não (HERNANDEZ et al., 2014). As CSPs utilizam superfícies refletoras para concentrar a luz solar em um feixe a fim de aquecer um fluido de trabalho em um receptor e são classificadas em: coletor linear Fresnel, torre de energia solar, concentrador de disco parabólico e coletor de calha parabólica; e estão ilustradas na Figura 7.

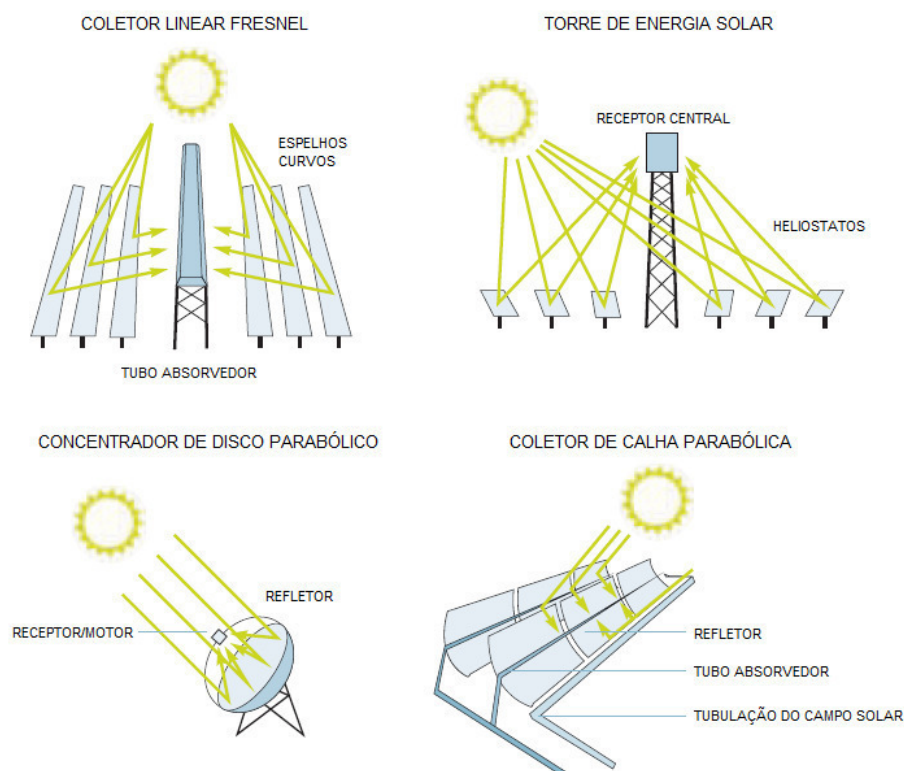


Figura 7. Coletores solares concentradores. Adaptado de Richter et al. (2009).

3.2.1.1 Coletor linear Fresnel

O coletor linear Fresnel é composto por uma matriz de refletores quase planos (espelhos curvos) que concentra e direciona a radiação solar em receptores lineares invertidos e elevados nos quais a água flui e é convertida em vapor. Este sistema possui vantagens, como: baixos custos para os suportes estruturais e refletores, juntas de fluidos fixas, receptor separado do sistema refletor e comprimentos focais longos que permitem o uso de espelhos quase planos.

No entanto, o coletor linear Fresnel apresenta menor desempenho óptico e temperatura de saída (em torno de 280°C) do que outros coletores, mas esses fatores são compensados por valores mais reduzidos de investimento, assim como, operação e manutenção com custos reduzidos (RICHTER et al., 2009).

3.2.1.2 Torre de energia solar

A torre de energia solar ou receptor central utiliza uma matriz circular de heliostatos (espelhos com rastreamento solar) que concentram a radiação solar em uma central receptora montada no topo de uma torre. Um sistema de transferência de calor no receptor central absorve a radiação altamente concentrada que foi refletida pelos heliostatos e a converte em energia térmica, a qual é usada para gerar vapor superaquecido para a turbina gerar energia elétrica (TIAN, ZHAO, 2013).

Destaca-se que os meios de transferência de calor mais utilizados incluem água/vapor, sais fundidos e ar. Se gás pressurizado ou ar forem usados em altíssimas temperaturas, em torno de 1000°C ou mais, como o meio de transferência de calor, ele pode até mesmo ser utilizado para substituir diretamente o gás natural em uma turbina a gás, gerando uso eficiente (maior que 60%) de ciclos combinados em turbinas a gás e a vapor (PITZ-PAAL, 2012).

3.2.1.3 Concentrador de disco parabólico

Nesse tipo de coletor solar, um refletor parabólico em forma de prato concentra a radiação solar para um receptor localizado no ponto focal do prato. Dessa forma, o feixe

que concentra a radiação é absorvido no receptor para aquecer um fluido ou gás (ar) a aproximadamente 750°C.

Em seguida, este fluido ou gás é usado para gerar eletricidade em um pequeno pistão ou motor Stirling ou até mesmo em uma microturbina, que estão acoplados ao receptor. É importante destacar que os concentradores de disco parabólicos são geralmente projetados para rastrear o Sol ao longo de um eixo, predominantemente norte-sul (RICHTER et al., 2009).

3.2.1.4 Coletor de calha parabólica

O coletor de calha parabólica é constituído de refletores espelhados em forma de calha parabólica que são usados para concentrar a radiação solar em tubos receptores termicamente eficientes posicionados na linha focal das calhas que são geralmente projetadas para rastrear o Sol ao longo de um eixo, predominantemente norte-sul (TRIEB, 2009).

Um fluido de transferência térmica, tal como óleo térmico sintético, circula nos tubos receptores sendo aquecido a aproximadamente 400°C pelos feixes de luz concentrados e, em seguida, são bombeados através de uma série de trocadores de calor para produzir vapor superaquecido. Logo após, o vapor é convertido em energia elétrica em um gerador convencional de turbina a vapor, que pode ser parte de um ciclo de vapor convencional ou integrado num sistema de ciclos combinados em turbinas a gás e a vapor pressurizada (LEWIS; NOCERA, 2006).

3.2.2 Coletores solares não concentradores

Os coletores solares não concentradores são considerados coletores estacionários, ou seja, estão permanentemente fixados em uma posição, portanto não rastreiam o Sol. Os coletores devem ser orientados diretamente para o equador, voltados para o sul no hemisfério norte ou dirigidos para o norte no hemisfério sul. O ângulo de inclinação ideal do coletor é igual à latitude do local com variações de ângulo de 10° a 15°, para mais ou para menos, dependendo da aplicação (KALOGIROU, 2004).

Quando a radiação solar passa pela cobertura transparente do coletor e alcança a superfície da placa absorvedora de alta absorvidade, grande parte dessa energia é absorvida pela placa e então transferida para o meio de transporte nos tubos de fluido para ser levada para armazenamento ou uso.

Quanto aos componentes do coletor, a parte inferior da placa absorvedora e as laterais da caixa do coletor são bem isoladas para reduzir as perdas por condução. Já os tubos de fluidos podem ser soldados na placa absorvedora ou podem ser parte integrante da placa. Além disso, os tubos de fluido estão conectados em ambas as extremidades por tubos de principais de grande diâmetro, que tem a função de entrada e saída dos fluidos no coletor.

Com relação à cobertura superior do coletor, uma tampa transparente (vidro) é usada para reduzir as perdas por convecção da placa absorvedora através do aprisionamento da camada de ar entre a placa absorvedora e o vidro. A cobertura de vidro também reduz as perdas de radiação do coletor, uma vez que o vidro é transparente para a radiação de ondas curtas recebidas do sol, mas é quase opaca à radiação térmica de ondas longas emitidas pela placa absorvedora.

A Figura 8 ilustra os componentes de um coletor solar plano.

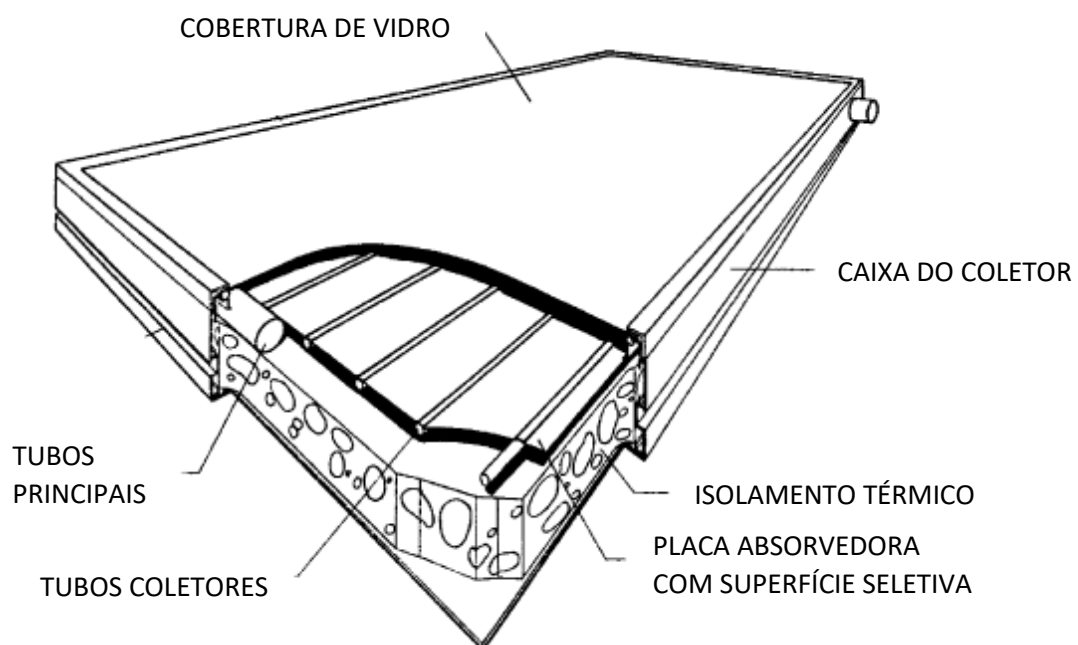


Figura 8. Coletor solar plano. Adaptado de Kalogirou (2004).

Um coletor solar energeticamente eficiente deve absorver a radiação solar incidente, convertê-la em energia térmica e fornecer a energia térmica a um meio de

transferência de calor com perdas mínimas em cada etapa. Sendo assim, a utilização de superfícies seletivas como revestimentos das placas absorvedoras promovem a eficiência dos coletores solares.

3.3 SUPERFÍCIES SELETIVAS ABSORVEDORAS

Para os sistemas de conversão de energia solar-térmica é desejável que o coletor solar capture o máximo de radiação solar incidente em sua placa absorvedora e em seguida transfira a maior parcela possível dessa energia para um fluido de trabalho que circula nos tubos posicionados abaixo da placa. Nesse processo, certa quantidade de energia térmica é inevitavelmente perdida devido à condução, convecção e radiação (AGNIHOTRI; GUPTA, 1981).

No entanto, estas perdas podem ser mitigadas com a aplicação de uma cobertura de vidro e um isolamento térmico no coletor que irão suprimi-las devido à condução e à convecção (SPÄTE et al., 1999). Já a perda por radiação pode ser reduzida com a utilização de uma superfície seletiva absorvedora na placa absorvedora do coletor solar (SCHWEIGER, 1997).

As superfícies seletivas absorvedoras (SSAs) devem apresentar alta absortividade da radiação solar (na faixa do espectro para $\lambda \leq 2,5 \mu\text{m}$) e baixa emissividade térmica (para $\lambda > 2,5 \mu\text{m}$) promovendo, portanto, conversões foto térmicas eficientes (KENNEDY, 2002), segundo ilustrado na Figura 9.

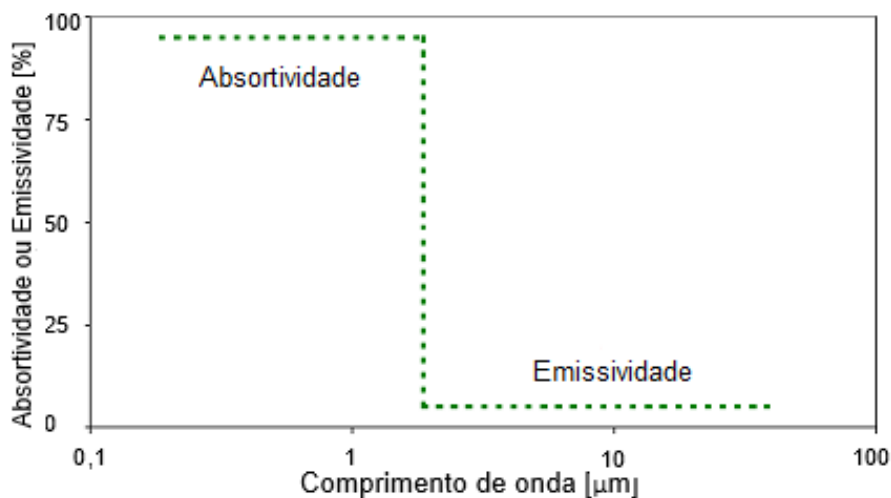


Figura 9. Desempenho de uma superfície seletiva absorvedora. Adaptado de Kennedy (2002).

Os revestimentos das superfícies seletivas absorvedoras são compostos por filmes finos que têm espessuras tipicamente entre 10 nm e 10 μm . Eles podem ser metálicos, semicondutores ou dielétricos e estarem depositados em substratos rígidos de metal, plástico ou vidro, ou ainda, por películas flexíveis de metal ou plástico (GRANQVIST, 2012).

Segundo Kennedy (2002), as superfícies seletivas absorvedoras podem ser classificadas como: absorvedor intrínseco, absorvedor-refletor acoplados, multicamadas empilhadas, superfícies texturizadas e revestimentos de materiais compósitos. A Figura 10 mostra as SSAs e em seguida seguem suas descrições.

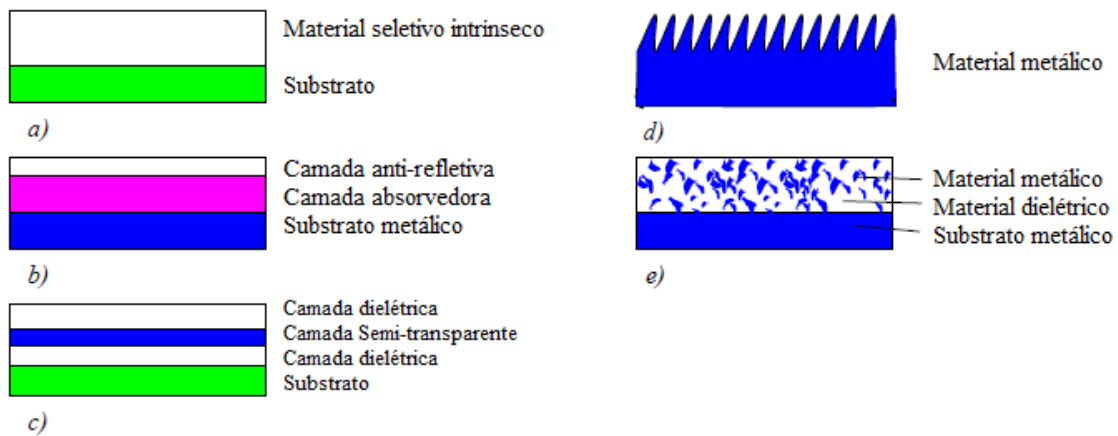


Figura 10. Desenhos esquemáticos de cinco tipos de revestimentos de superfícies seletivas absorvedoras: a) Absorvedor Intrínseco; b) Absorvedor-refletor acoplados; c) Multicamadas empilhadas; d) Superfícies texturizadas; e) Revestimentos de materiais compósitos. Adaptado de Kennedy (2002).

3.3.1 Absorvedor Intrínseco

Absorvedores intrínsecos são os quais a seletividade é uma propriedade intrínseca dos materiais e possuem maior estabilidade estrutural, porém são opticamente menos eficiente dos que os absorvedores em multicamadas (KENNEDY, 2002).

Historicamente, não têm havido muito êxito nas pesquisas sobre absorvedores intrínsecos, pois não existe um material que naturalmente apresente propriedades seletivas intrinsecamente ideais. No entanto, as pesquisas de Randich e Allred (1981) apresentaram materiais (ZrB_2) com propriedades seletivas que aproximam-se das ideais.

3.3.2 Absorvedor-refletor acoplados

Os absorvedores-refletores acoplados são constituídos pela deposição de um revestimento com elevada absorvidade de radiação solar na região ultravioleta e visível sobre um substrato metálico que possui alta refletividade na região do infravermelho, como por exemplo: aço inoxidável, alumínio, cobre, etc.

Além disso, é aplicada uma camada antirefletiva sobre a camada absorvedora com o objetivo de evitar que a radiação emitida pelo conjunto substrato-camada absorvedora seja perdida, ou seja, melhorando a eficiência da SSA (KESHAVARZ HEDAYATI; ELBAHRI, 2016).

Para esses absorvedores, os revestimentos mais utilizados possuem coloração escura e foram realizadas pesquisas com: níquel preto (TABOR, 1967); cromo preto ou cromo negro (MCDONALD; CURTIS, 1975), sendo o cromo negro produzido em larga escala e explorado comercialmente; cobre preto (KARLSSON; ROOS, 1984).

3.3.3 Multicamadas empilhadas

Multicamadas empilhadas ou filmes finos multicamadas podem produzir excelentes superfícies seletivas absorvedoras onde combinações de camadas dielétrica/metal (semitransparente)/dielétrica, também conhecidas como pilhas de interferência, comportam-se como filtros seletivos para absorção de energia. Para tanto, o efeito esperado de uma pilha de interferência é capturar a energia entre as alternâncias dielétrica-metal, nas quais comprimentos de onda específicos da radiação são absorvidos por múltiplas reflexões entre as camadas (LAMPERT, 1989).

Pelo fato de a física básica dos absorvedores multicamadas ser bem compreendida, conseqüentemente, a modelagem computacional consegue facilmente calcular as propriedades ópticas dadas por um projeto multicamada de materiais candidatos. Logo, encontra-se na literatura trabalhos sobre absorvedores multicamadas utilizando diferentes metais (Mo, Ag, Cu, Ni) e camadas dielétricas (Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , ZnS) como na pesquisa de Sergeant et al. (2009) que elaborou multicamadas Mo-MgO e W-MgO.

3.3.4 Superfícies texturizadas

A texturização de superfícies é um método para obter-se seletividade espectral através do aprisionamento óptico da radiação solar, sendo também são conhecidas como sistemas de armadilhas ópticas.

Essas superfícies, quando são adequadamente texturizadas, aparentam ser ásperas (rugosas) e absorvem a radiação solar e, ao mesmo tempo, parecem ser altamente refletivas e com aspecto espelhado à energia térmica. Nesse caso, a emissividade de uma SSA com superfície texturizada pode ser ajustada (para valores maiores ou menores) ao modificar-se a microestrutura dos revestimentos (KENNEDY, 2002).

As pesquisas realizadas por Cuomo et al. (1975) sugeriram uma superfície formada por uma densa floresta de agulhas alinhadas ou floresta de dendritos com diâmetros da mesma ordem de grandeza da região do ultravioleta e visível. Portanto, essa superfície poderia absorver a radiação com elevada eficiência por causa de múltiplas reflexões à medida que os fótons penetrassem o labirinto de agulhas (Figura 11). Por outro lado, na região do infravermelho, os comprimentos de onda da radiação seriam maiores do que os espaços entre os dendritos, conseqüentemente, a superfície teria alta refletividade e baixa emissividade térmica.

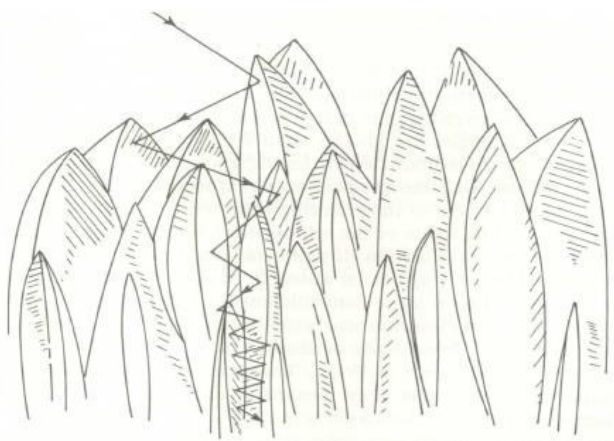


Figura 11. Representação da floresta de dendritos (CUOMO et al., 1975).

3.3.5 Revestimentos de materiais compósitos

Os filmes de materiais compósitos possuem um revestimento altamente absorvedor na região ultravioleta e visível (sendo transparente na região infravermelha) o qual é depositado sobre um substrato metálico, o qual tem elevada refletividade na

região infravermelha. O compósito dielétrico-metal altamente absorvedor, também chamado de *cermet*, consiste em partículas finas de metal em uma matriz dielétrica ou cerâmica, ou ainda, como sendo um óxido poroso impregnado com metal (KENNEDY, 2002).

Quando depositado em substratos muito refletivos, o *cermet* forma uma superfície seletiva com alta absorção de radiação solar e baixa emissividade térmica, caracterizando-o como uma SSA.

Além disso, o conceito de dielétrico-metal dos revestimentos *cermet* oferecem um alto grau de flexibilidade, logo, a seletividade solar pode ser otimizada pela escolha adequada dos elementos constituintes, espessura do revestimento, concentração, tamanho, forma e orientação das partículas.

Os revestimentos *cermet* podem ser produzidos através de diversas técnicas, como por exemplo: eletrodeposição, anodização, deposição química de vapor, deposição física de vapor, dentre outras (GRANQVIST, 2012) e são encontrados estudos na literatura que buscam aprimorar esses revestimentos (GOMES et al.; SILVA NETO, 2017; TANG et al., 2016; CAO et al.; FENG et al., 2015).

3.3.6 Fatores que atuam nas propriedades ópticas das SSAs

As superfícies seletivas absorvedoras possuem características, como por exemplo, rugosidade superficial, morfologia, composição química, dentre outras, que podem influenciar as suas propriedades ópticas de absorvidade e emissividade (CHOUDHURY et al., 2010).

Destaca-se a rugosidade, a qual é o agrupamento de imperfeições formado por proeminências (picos) e reentrâncias (vales) de uma superfície. Com base nessa característica, o desempenho de algumas propriedades dos materiais pode ser devido aos tamanhos e a distribuição espacial dessas irregularidades.

Dentre os parâmetros descritivos de rugosidade, o mais utilizado é o de rugosidade média (R_a) que é definido como a média aritmética dos valores absolutos dos afastamentos dos pontos do perfil da superfície em relação à uma linha média dentro do comprimento de amostragem ou largura de imagem (L) (OLYMPUS, 2017), conforme ilustrado na Figura 12.

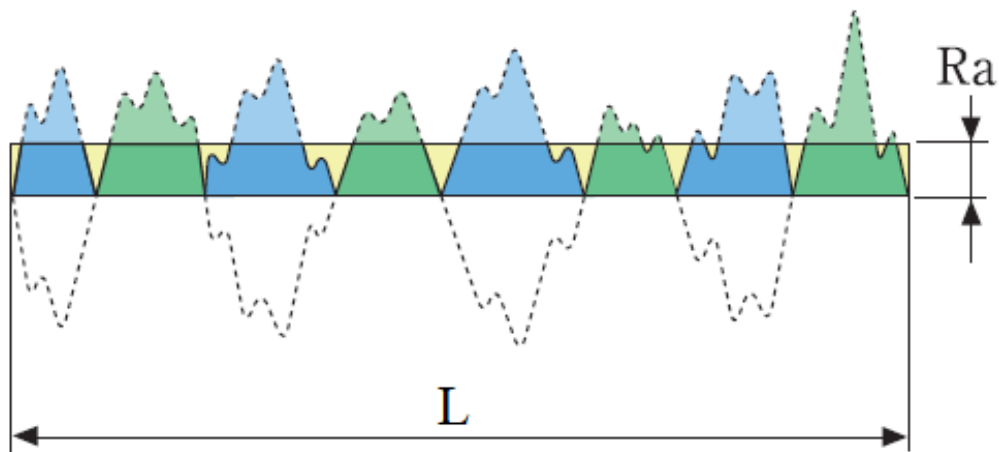


Figura 12. Rugosidade média (Ra) que corresponde à relação entre a área destacada na imagem e o comprimento de amostragem (L). Adaptado de Olympus (2017).

Os estudos sobre as SSAs mostram que a rugosidade dos revestimentos demonstraram reproduzir em certo grau a rugosidade dos substratos e, conseqüentemente, exercem influência em suas propriedades ópticas, principalmente quanto à emissividade térmica (HUSSEIN, 2015; MAMMADOV, 2012).

3.4 ELETRODEPOSIÇÃO

As superfícies seletivas absorvedoras podem ser elaboradas através de diferentes métodos visando o aumento de sua eficiência, principalmente quanto às propriedades ópticas, e estão listados abaixo:

- Trocas iônicas;
- Técnicas de serigrafia;
- Pulverização a vácuo (*sputtering*);
- Evaporação a vácuo;
- Deposição de vapor químico;
- Oxidação química;
- Banhos químicos;
- Eletrodeposição ou deposição eletrolítica.

No tocante à eletrodeposição ou deposição eletrolítica, essa técnica tem elevada utilização em processos industriais por ter como uma das vantagens, seu reduzido custo na produção dos revestimento/filmes quando comparada às demais tecnologias (NAHAR, 2017).

Segundo San Miguel (2003), a eletrodeposição é uma metodologia baseada na eletrólise que utiliza energia elétrica para produzir reações químicas, ou seja, necessita de uma energia externa para ocorrer, diferentemente de outras reações químicas espontâneas.

Na Figura 13, está ilustrada uma célula eletrolítica e seus componentes, como sendo uma solução de sal ácido e dois eletrodos compondo a solução eletrolítica. O eletrodo ligado ao polo positivo da fonte é o ânodo, onde será realizada a oxidação. Já o substrato no qual será depositado o revestimento/filme é conectado ao polo negativo da fonte (cátodo). Durante a eletrodeposição, os elétrons irão circular do ânodo para o polo positivo da fonte gerando íons positivos na solução que migram para o cátodo (substrato), nesse processo ocorre a deposição do revestimento (SAN MIGUEL, 2003).

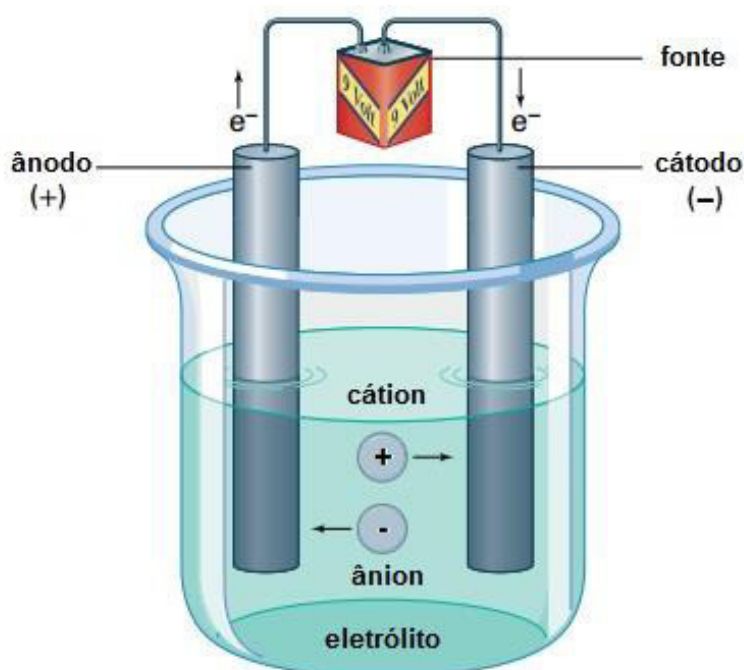


Figura 13. Célula eletrolítica. Adaptado de Mustoe (2002).

Historicamente, superfícies seletivas absorvedoras têm sido elaboradas pelo processo em que revestimentos à base de cromo negro foram eletrodepositados utilizando eletrólitos baseados em banho ácido de cromo hexavalente (TAKADOUM, 2010). Apesar de o cromo hexavalente trazer aos filmes excelentes propriedades físico-químicas, ele

possui toxicidade elevada e é prejudicial ao meio ambiente. Portanto, precauções precisam ser tomadas durante sua manipulação (TURNER; CALLAGHAN, 2006).

3.5 INFLUÊNCIA DOS TIPOS DE TRATAMENTO DOS SUBSTRATOS

A elaboração das superfícies seletivas absorvedoras envolve tratamentos iniciais ou pré-tratamentos dos substratos, com o objetivo de retirar impurezas ou modificar a superfície dos substratos, antes da deposição dos revestimentos, como por exemplo: limpeza à base de detergente; tratamentos em banhos ácidos, polimento mecânico e eletropolimento. Neste tópico, será descrito o processo de eletropolimento.

O eletropolimento é um método eletroquímico que remove materiais metálicos de uma peça a ser polida (LANDOLT, 1987; DATTA; LANDOLT, 2000). Como um processo inverso ao de eletrodeposição, o eletropolimento também é conhecido como polimento eletroquímico ou polimento eletrolítico.

A Figura 14 ilustra a configuração de uma célula eletrolítica para eletropolimento a qual é composta por dois eletrodos (cátodo e ânodo), que são eletricamente conectados e imersos em um eletrólito. A fonte de alimentação fornece corrente elétrica através dos eletrodos e, conseqüentemente, o metal do eletrodo positivo (ânodo ou peça de trabalho-substrato) é removido da superfície e tornam-se cátions que se movem em direção ao cátodo. Por fim, a superfície anódica ou substrato torna-se mais suave após o processo de eletropolimento (LANDOLT et al., 2003; YANG et al., 2017).

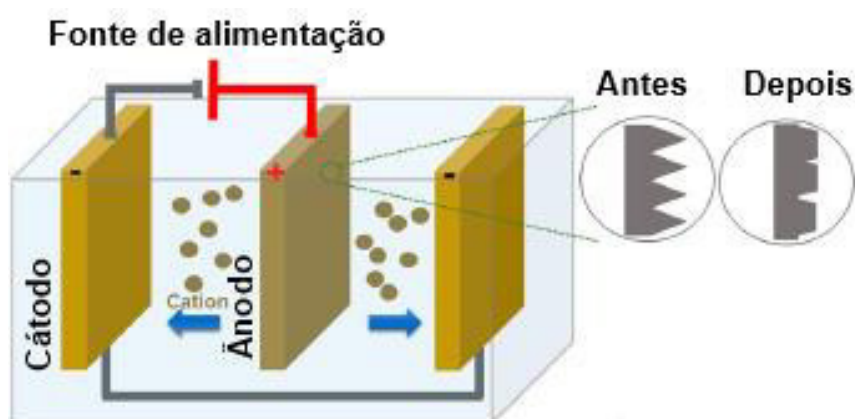


Figura 14. Ilustração esquemática de uma célula eletrolítica para eletropolimento. Adaptado de Yang et al. (2017).

4. MATERIAL E MÉTODOS

No presente tópico são apresentados os materiais e métodos utilizados para a elaboração dos revestimentos ou filmes, como sendo: as técnicas de preparação dos substratos, as caracterizações pós-preparação dos substratos, o processo de deposição dos revestimentos e as caracterizações pós-deposição dos revestimentos.

Essas etapas estão representadas no fluxograma do planejamento experimental na Figura 15.

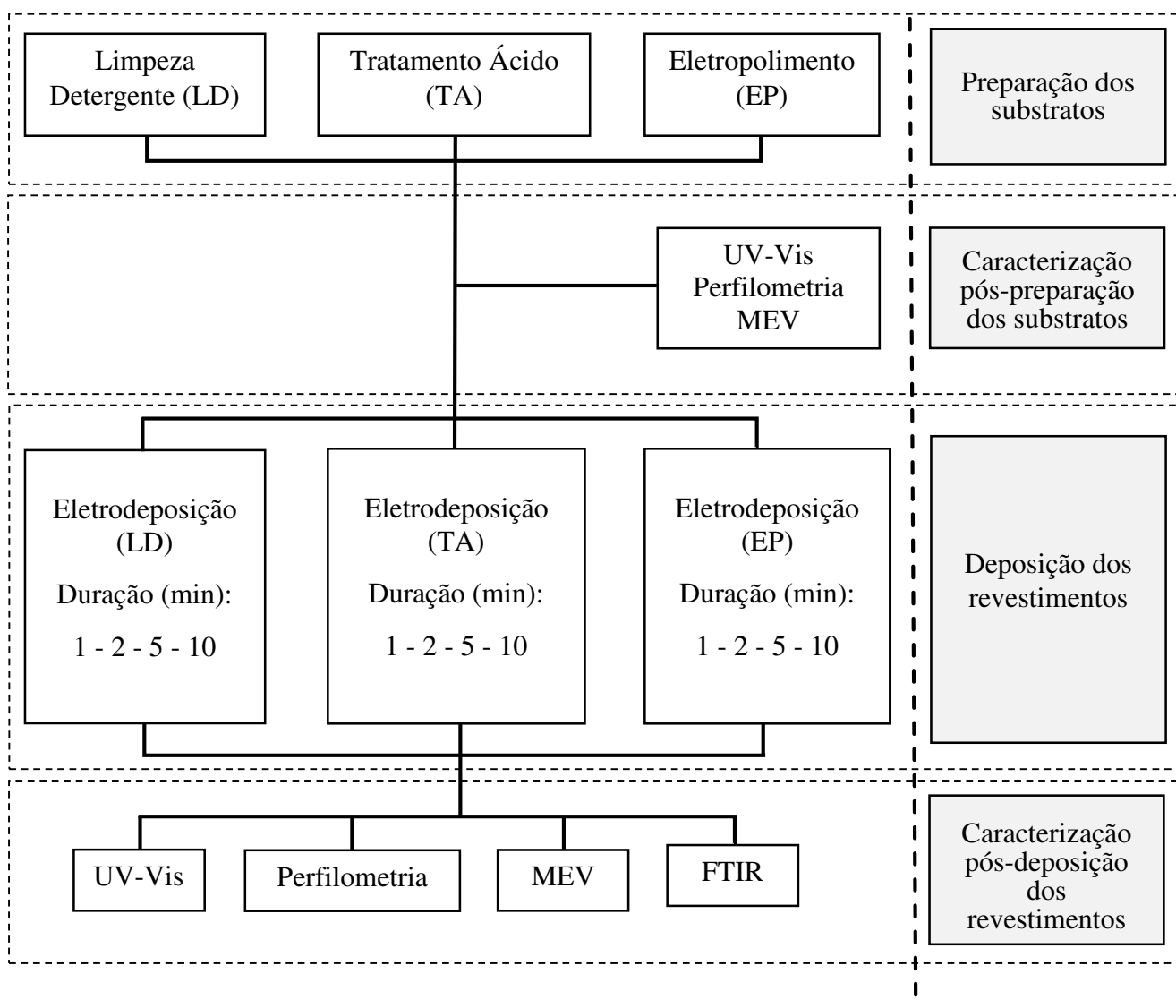


Figura 15. Fluxograma do planejamento experimental.

4.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Os revestimentos foram depositados em substratos de aço inoxidável AISI (*American Iron and Steel Institute*) 304 com dimensões de 25 mm x 25 mm x 1 mm. Esse tipo de aço possui características como grande resistência às altas temperaturas e à corrosão, ser soldável com menos risco de corrosão intergranular e possuir teor mais baixo de carbono (CHIAVERINI, 1977).

A seguir estão descritos os três métodos de tratamento utilizados na preparação dos substratos antes das deposições dos revestimentos tendo como objetivo a verificação da influência desses métodos nas características das SSA's.

4.1.1 Limpeza por Detergente (LD)

Nesse método de tratamento, que também será chamado de limpeza detergente (LD), a limpeza dos substratos conforme os estudos de Lin et al. (2014) constitui-se inicialmente de lavagem dos substratos em água corrente por 10 segundos. Em seguida, para serem desengordurados, os substratos foram limpos com esponja macia e detergente comercial neutro. Depois, foram enxaguados em água corrente e água destilada por 10 segundos em cada vez. Finalmente, os substratos foram secos com soprador de calor por 30 segundos.

4.1.2 Tratamento Ácido (TA)

Essa técnica de preparação dos substratos foi executada utilizando-se o método descrito no item 4.1.1 e, em seguida, foi realizado o tratamento em uma solução ácida visando a passivação química e buscando a retirada de contaminações e impurezas na superfície do substrato, como por exemplo, retirada da camada de óxidos formados na superfície do substrato (O'LAOIRE et al., 2006).

Portanto, foi realizada a limpeza detergente (LD) e na sequência o tratamento ácido (TA), o qual foi preparado com as seguintes características: diluição de 192,13 g de ácido cítrico anidro ($C_6H_8O_7$) em 250 ml de água destilada, por 10 minutos a 50° C, conforme as normas ASTM 967-05 (2005) e os estudos de Silva Neto (2017) e De Medeiros et al. (2017). Depois, os substratos foram imersos na solução ácida por 30

minutos e, na sequência, em banho ultrassônico por 15 min em água destilada. Por fim, foram secos com soprador de calor por 30 segundos.

4.1.3 Eletropolimento (EP)

Esse método de tratamento dos substratos, além de eliminar impurezas, contaminações e óxidos formados nas suas superfícies, também buscou a remoção de material metálico para compor uma superfície mais plana e regular. Sendo assim, ele foi realizado utilizando-se o método de polimento eletrolítico ou eletropolimento que consiste em uma dissolução anódica do substrato de aço inoxidável em uma solução de ácido fosfórico, ácido sulfúrico e glicerol (LIN; HU, 2008).

As etapas de preparação consistiram em: preparação da solução ácida conforme a composição presente na Tabela 3; imersão da malha de aço inoxidável (cátodo) ao redor da parte interna do béquer; imersão do substrato (ânodo) no centro da solução ácida; aplicação de uma densidade de corrente média de $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ por 5 minutos à temperatura ambiente em torno de 25°C (LIN; HU, 2008); banho ultrassônico em água destilada por 10 minutos e secagem com soprador de calor por 30 segundos.

Tabela 3. Composição da solução ácida utilizada no eletropolimento dos substratos (300 ml – 2:1:1: 75% co-ácidos / 25% glicerol).

Componente	Volume (ml)
H_3PO_4 (ácido fosfórico)	150
H_2SO_4 (ácido sulfúrico)	75
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (glicerol)	75

As amostras nos trabalhos de Lin e Hu (2008) tinham as dimensões de 10 mm x 10 mm, portanto, para manter as mesmas características no processo de eletropolimento, os parâmetros foram ajustados proporcionalmente às dimensões de 25 mm x 25 mm dos substratos desta presente pesquisa.

Características dos demais componentes:

- Béquer: volume=600 ml, diâmetro=95,4 mm e altura=125 mm;
- Malha de aço inoxidável (cátodo): largura=300 mm e altura=80 mm;

A sequência do processo de tratamento dos substratos por eletropolimento foi: preparação da solução, imersão da malha de aço (cátodo) na solução e conexão dos eletrodos, imersão do substrato (ânodo) na solução e eletropolimento em execução, este passo-a-passo está ilustrado na Figura 16.

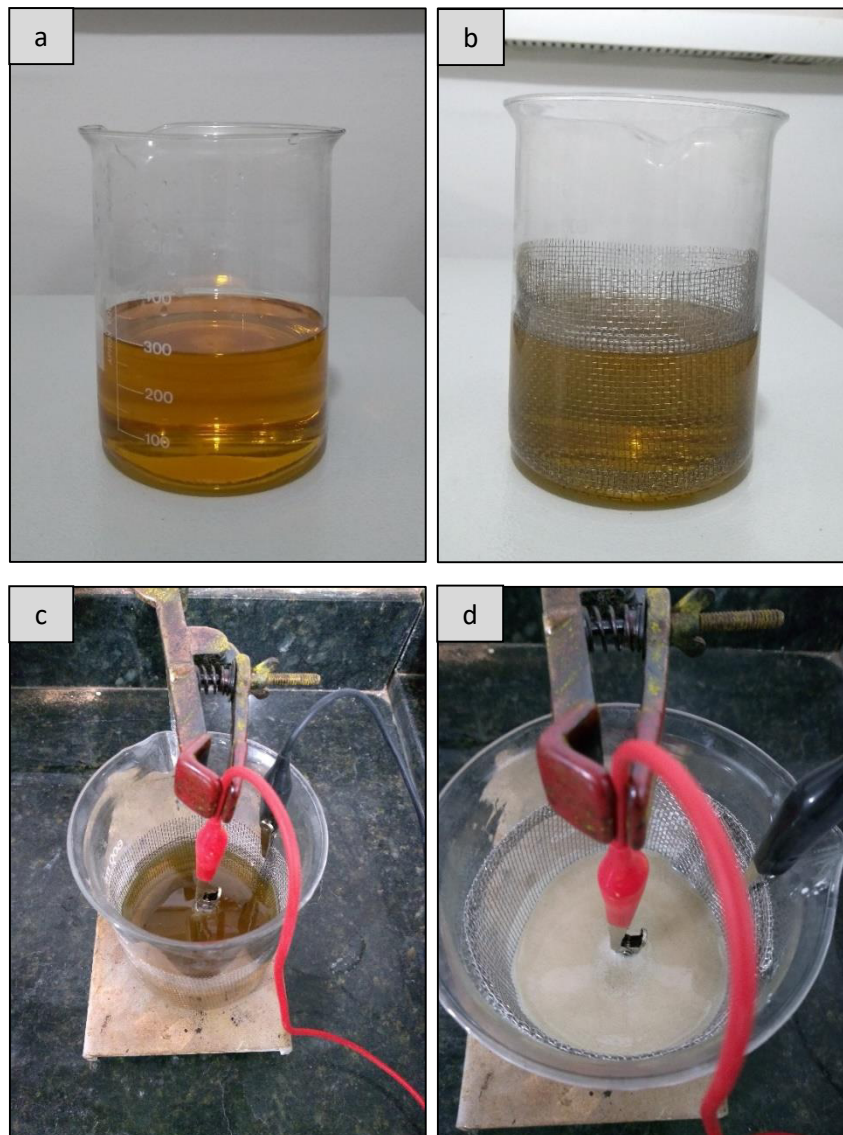


Figura 16. Processo de eletropolimento: a) solução; b) imersão da malha; c) imersão do substrato e conexão dos eletrodos; d) eletropolimento em execução.

4.2 CARACTERIZAÇÕES PÓS-PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

4.2.1 Perfilometria - Rugosidade

O levantamento dos valores de rugosidade dos substratos foi realizado com o perfilômetro óptico modelo CCI MP, da fabricante Taylor Hobson, do LABIO-UFPB, a captura dos dados foi realizada com lente de 50X através do programa TalySurf e o

programa TalyMap Lite (versão 7.2.7481) para o processamento dos dados e preparação dos relatórios.

A análise da rugosidade das superfícies, tanto dos substratos quanto dos filmes depositados, foi realizada com a configuração através de varreduras em 8 linhas (3 linhas verticais, 3 linhas horizontais e duas linhas diagonais) e em 3 pontos/posições de cada amostra. Sendo assim, para cada amostra foram obtidos 24 valores referentes à rugosidade. A Figura 17 ilustra os três pontos onde foram feitas as leituras de rugosidade e as 8 linhas de varredura em cada um dos três pontos.

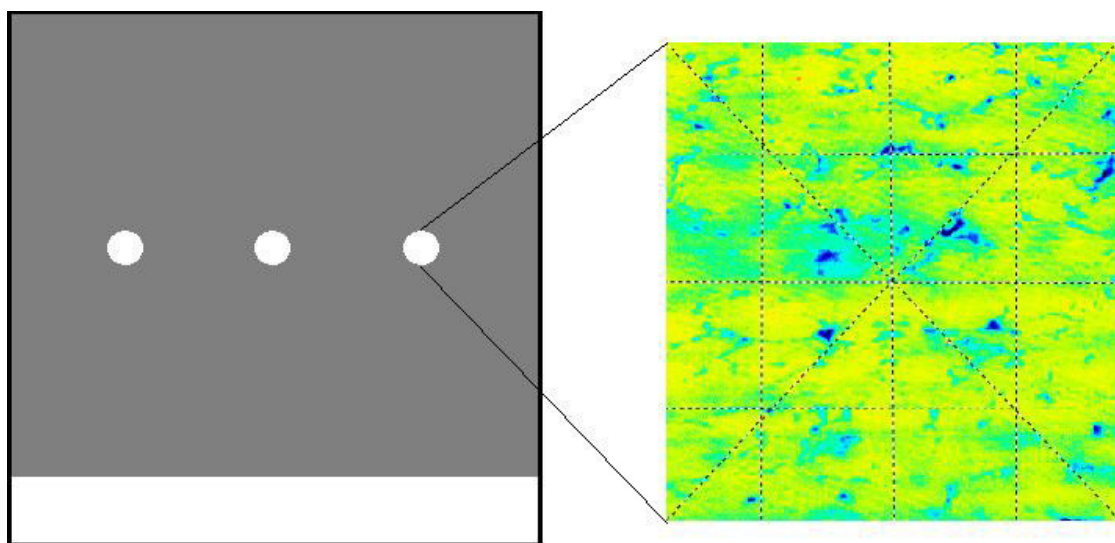


Figura 17. Representação da configuração das varreduras na perfilometria composta por 8 linhas e em 3 pontos (destacadas em branco) de cada amostra.

4.2.2 Espectroscopia nas regiões UV-Vis

Após as preparações dos substratos pelos três métodos de tratamentos apresentados anteriormente, as análises de espectroscopia nas regiões ultravioleta e visível foram realizadas com o objetivo de avaliação do parâmetro refletividade dos revestimentos nessas faixas de radiação solar.

As medidas de refletividade foram obtidas utilizando-se o espectrofotômetro UV-2600, da fabricante Shimadzu, no LabFilm do CEAR-UFPB. Para tanto, o acessório esfera integradora foi adicionado ao equipamento onde a faixa de varredura foi ampliada para comprimentos de onda entre 220 nm e 1400 nm.

Pelo fato das amostras tratarem-se de um material opaco, a transmissividade é considerada nula (CALLISTER, 2000), portanto os valores de absorvidade foram obtidos a partir dos valores de refletividade.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias para análise da morfologia dos substratos foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Quanta 450, do fabricante FEI, no TECNOM do IDEP-UFPB com ampliações de 1000x e 4000x.

4.3 DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Inicialmente, antes das eletrodeposições dos revestimentos, foram posicionadas fitas adesivas comerciais em uma faixa de aproximadamente três milímetros de largura na base de cada substrato com o objetivo de avaliar posteriormente a espessura dos revestimentos.

Em seguida, foi realizada a preparação do eletrólito utilizando-se como precursor 191,8 g de CrO_3 (trióxido de cromo) em uma solução salina composta por 700 ml de H_2O (água destilada) e 0,85 g/l de H_2SiF_6 (ácido hexafluorossilícico) de acordo com os resultados satisfatórios dos níveis de absorvidade obtidos nas pesquisas de Daryabegy e Mahmoodpoor (2006) e De Medeiros et al. (2017).

Após a preparação do banho eletrolítico, o eletrodo (ânodo) composto por Pb 95% - Sb 5%, por ser inerte e apenas permitir a passagem de corrente (JAFARI; ROZATI, 2011) e o substrato de aço inoxidável (cátodo) foram colocados nos suportes de fixação para posicionamento na solução eletrolítica com a distância de 1,5 cm (Figura 18) conforme as pesquisas com resultados satisfatórios de absorvidade de Valayapetre et al. (1979) que utilizou a distância entre os eletrodos de 1,27 cm.

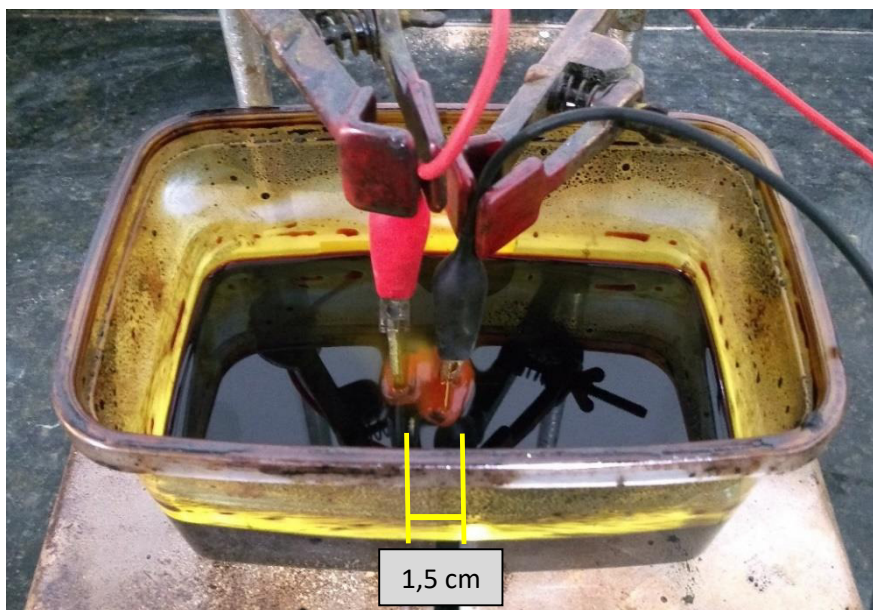


Figura 18. Distância entre os eletrodos durante a eletrodeposição.

A fonte de corrente contínua do processo de eletrodeposição foi o modelo E3631A da Agilent. Uma vez que a fonte não possui controle de corrente, a eletrodeposição dos revestimentos foi realizada com a tensão da fonte sendo regulada e os valores de densidade de corrente ficaram entre $31\text{-}58 \text{ A.dm}^{-2}$, coerentes com os valores de $21,6\text{-}54 \text{ A.dm}^{-2}$ nas pesquisas de Valayapetre et al. (1979) e de 35 A.dm^{-2} conforme os trabalhos de Hamid (2009).

Já os tempos de eletrodeposição foram (em minutos): 1, 2, 5 e 10, os quais foram ajustados conforme as pesquisas de Takadoun (2010) que obtiveram resultados satisfatórios com tempos reduzidos no processo de eletrodeposição.

Considerando-se os três cenários de tratamento dos substratos (LD, TA e EP) e as quatro configurações de tempos de eletrodeposição, foram geradas 12 amostras com os revestimentos depositados. Sendo assim, triplicatas foram produzidas, totalizando 36 amostras, visando resultados mais precisos e confiáveis. Por fim, os revestimentos depositados foram secos em temperatura ambiente, em torno de 25°C , dentro de uma capela laboratorial.

4.4 CARACTERIZAÇÕES PÓS-DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS

4.4.1 Perfilometria – Espessura e rugosidade

As análises de rugosidade dos revestimentos após o processo de eletrodeposição foram realizadas com os mesmos parâmetros citados anteriormente para as análises de rugosidade dos substratos (Item 4.2.1).

Para a avaliação da espessura ou altura dos revestimentos, as fitas adesivas foram retiradas para a realização das leituras do perfil entre o revestimento e o substrato. Nesse caso, as leituras foram executadas em 3 linhas verticais com lente de 20x e considerando que existe uma região ou área de transição entre o revestimento e o substrato.

4.4.2 Espectroscopia nas regiões UV-Vis

As análises de espectrofotometria nas regiões de radiação ultravioleta e visível na etapa pós-deposição dos revestimentos foram executadas com o mesmo equipamento e parâmetros utilizados na fase pós-preparação dos substratos (Item 4.2.2).

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise da morfologia superficial dos revestimentos depositados, foi utilizado o mesmo equipamento (Quanta 450) e parâmetros das análises pós-preparação dos substratos (Item 4.2.3).

4.4.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho entre os comprimentos de onda de 2500 nm até 20000 nm para avaliação dos níveis de refletividade dos revestimentos depositados foi realizada, em temperatura ambiente em torno de 30°C, no espectrômetro de infravermelho modelo IRPrestige-21, da fabricante Shimadzu, do LMCM (Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais) da COPPE-UFRJ.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A sessão de resultados e discussões foi organizada apresentado as análises para os substratos e em seguida, os resultados relacionados aos revestimentos.

5.1 SUBSTRATOS

5.1.1 Perfilometria - Rugosidade

Os dados na Tabela 4 apresentam os valores de rugosidade média obtidos, através da perfilometria óptica, para os substratos conforme os tratamentos que foram realizados. Verificou-se também a rugosidade média em substratos sem nenhum processo de tratamento, ou seja, da forma que foram recebidos, os quais estão identificados como sem limpeza (SL).

Tabela 4. Rugosidade média (Ra) dos substratos conforme os tratamentos.

Tratamento	Ra (nm)	σ
Sem Limpeza (SL)	70	19
Limpeza Detergente (LD)	74	16
Tratamento Ácido (TA)	75	23
Eletropolimento (EP)	35	13

A Figura 19 ilustra a rugosidade dos substratos (SL, LD, TA e EP).

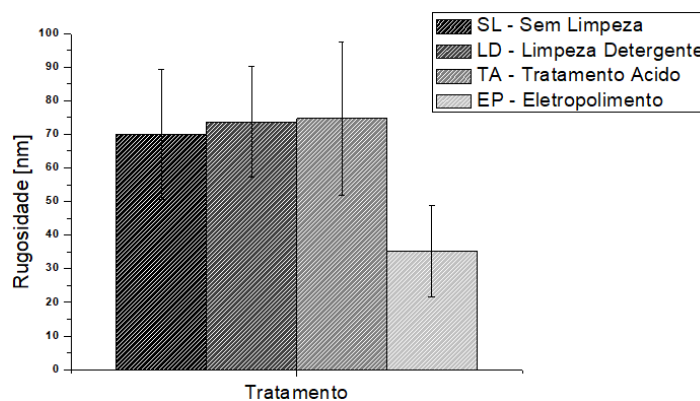


Figura 19. Rugosidade média com desvio padrão para os substratos conforme os tratamentos realizados.

A seguir estão as representações tridimensionais (3D) das análises de perfilometria para os substratos conforme o tipo de tratamento realizado.

A Figura 20 ilustra o perfil de rugosidade média para os substratos sem limpeza (SL), ou seja, sem nenhum tratamento, apresentando aspectos predominantemente homogêneos e sem presença de grande quantidade de vales e picos acentuados, com valor médio de $Ra=70$ nm e com as mesmas características que o perfil dos substratos que foram tratados com limpeza detergente (LD) com os valores de $Ra=74$ nm.

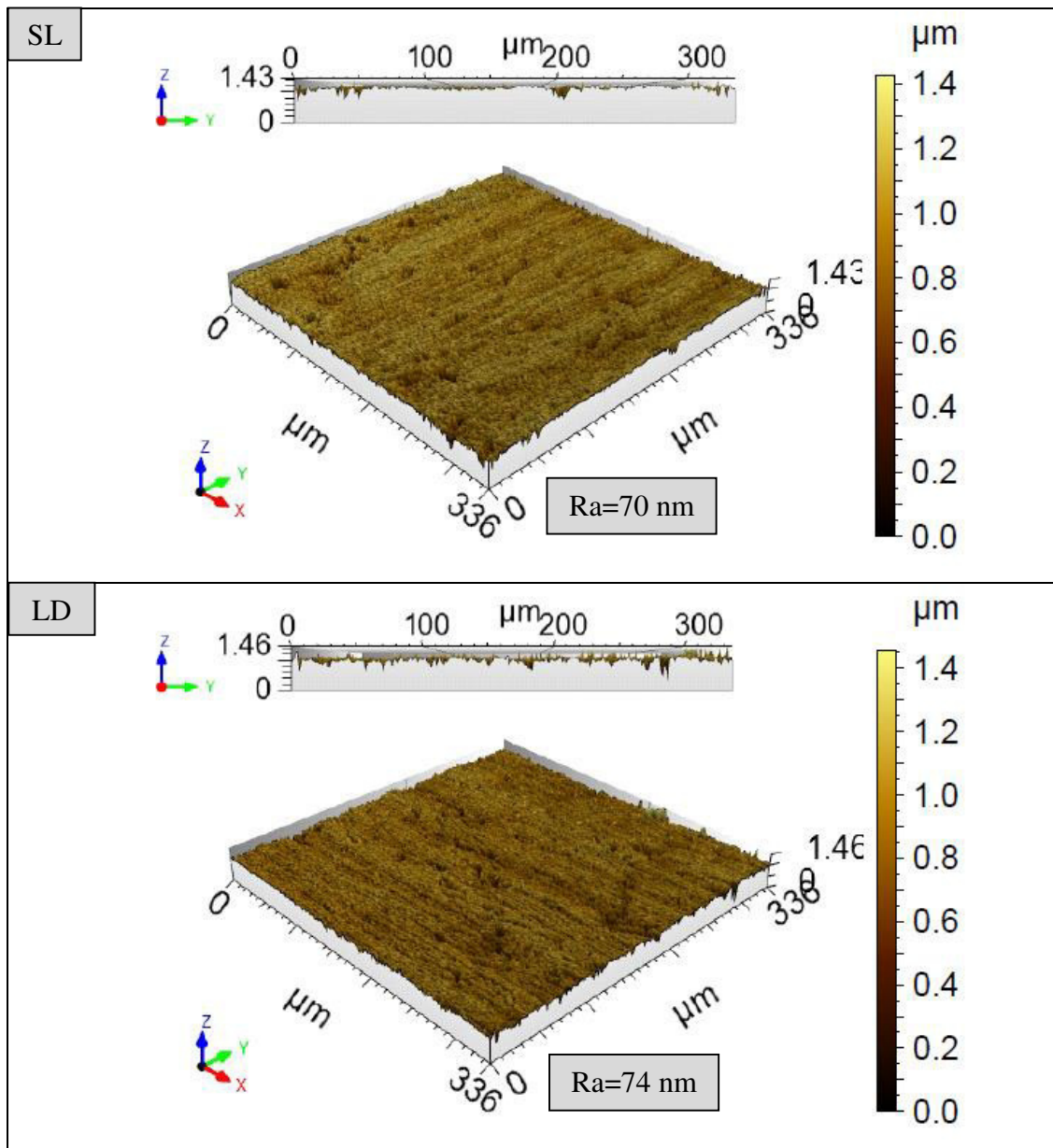


Figura 20. Perfis e imagens 3D da rugosidade média (Ra) dos substratos conforme os tratamentos (SL-Sem limpeza; LD-Limpeza detergente).

As representações da rugosidade média para os substratos com tratamento ácido (TA) e que foram eletropolidos (EP) estão na Figura 21. Observa-se os substratos com tratamento ácido (TA) com valores de $R_a=75$ nm e seguindo o mesmo padrão de imagem dos substratos SL e LD.

Por outro lado, os substratos que foram eletropolidos (EP) apresentaram valores de $R_a=35$ nm e uma superfície mais homogênea se comparada às imagens das superfícies dos demais tratamentos (SL, LD e TA).

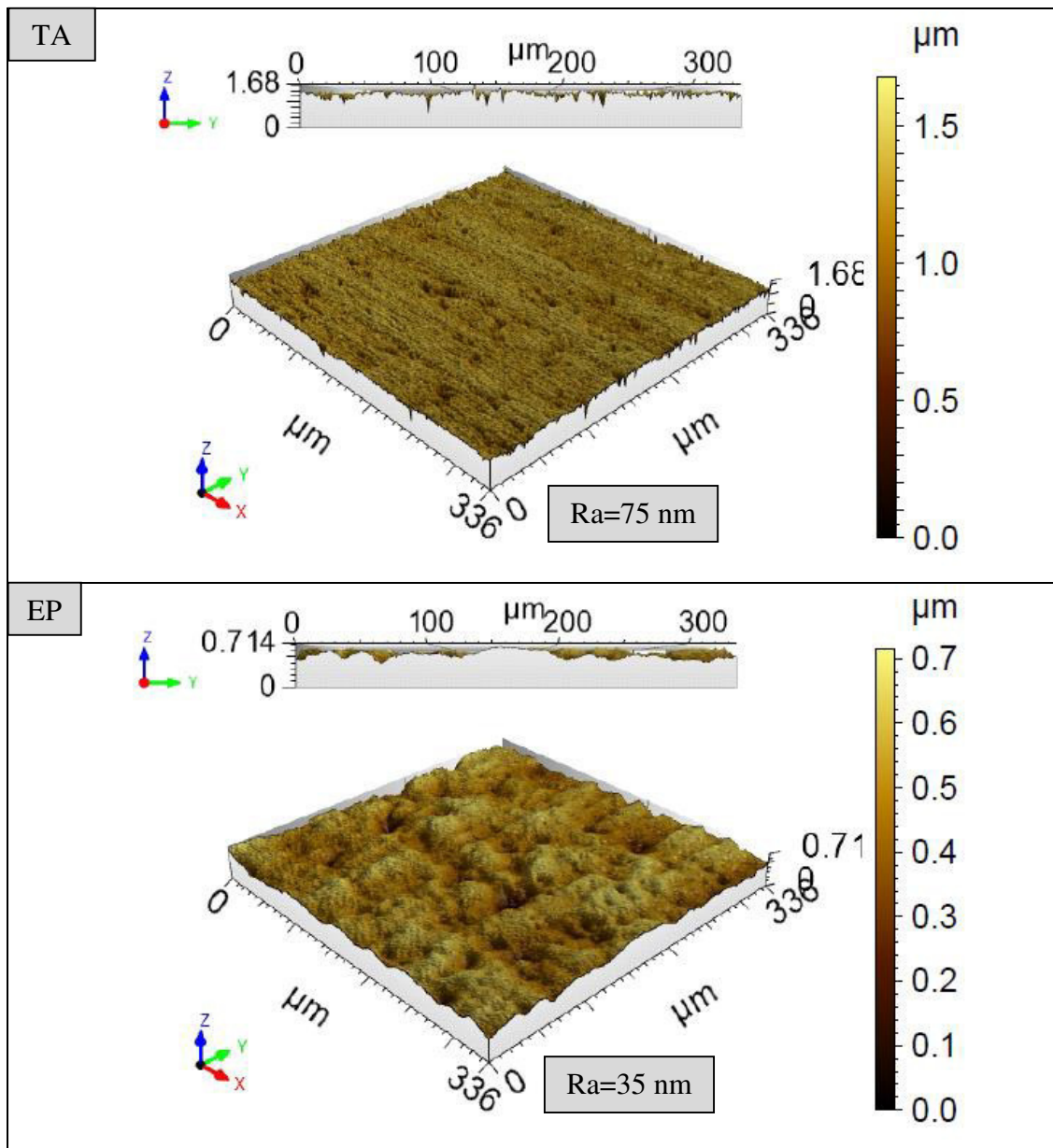


Figura 21. Perfis e imagens 3D da rugosidade média (R_a) dos substratos conforme os tratamentos (TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento).

Com relação aos valores e gráficos de rugosidade média apresentados para os substratos com tratamentos SL, LD e TA, a aproximação dos valores e dos perfis pode estar relacionada a esses processos não removerem material metálico das superfícies dos substratos, como sendo: SL-substrato como foi recebido; LD-processo desengordurante (remoção de impurezas) e TA-processo de remoção de impurezas e óxidos das superfícies através de tratamento químico (ASTM A 967-05, 2005).

Sendo assim, os valores de rugosidade média dos substratos que passaram por esses três tratamentos aproximaram-se dos valores de $R_a=120$ nm referentes aos substratos de aço inoxidável 304 sem tratamento na pesquisa de Li et al. (2008).

Em contrapartida, para os substratos que receberam o tratamento através do processo de eletropolimento (EP), observou-se, em comparação aos demais tratamentos (SL, LD e TA) uma redução dos valores de rugosidade média que provavelmente ocorreu por modificações na superfície dos substratos uma vez que a técnica de eletropolimento além de retirar impureza e óxidos presentes na superfície, também promove a remoção de material metálico, produzindo uma superfície que aproxima picos e vales, ou seja, mais plana (YANG et al., 2017).

Desse modo, os valores de rugosidade média ($R_a=35$ nm) obtidos para os substratos que foram eletropolidos (EP) nessa pesquisa estão compreendidos na faixa de valores conforme Lin e Hu (2008) que realizaram o mesmo processo de eletropolimento em aço inoxidável e obtiveram valores de rugosidade média entre 7 nm e 45 nm.

5.1.2 Espectroscopia nas regiões UV-Vis

Os valores de refletividade na região UV-Vis (com comprimentos de onda entre 220 nm e 1400 nm) determinados através da análise de espectroscopia UV-Vis para os substratos, com todos os tipos de tratamentos (LD, TA e EP) e sem limpeza (SL), estão representados na Figura 22.

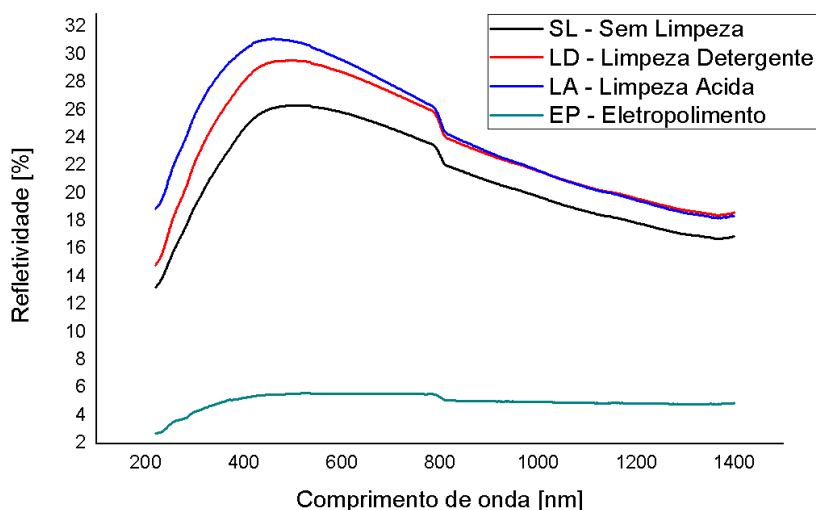


Figura 22. Refletividade espectral dos substratos conforme os tipos de tratamento (SL-Sem limpeza, LD-Limpeza detergente; TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento).

Em seguida, os valores de refletividade média estão indicados na Tabela 5.

Tabela 5. Refletividade espectral média (%) dos substratos conforme os tratamentos.

Tratamento	Refletividade (%)	σ
Sem Limpeza (SL)	21,22	3,91
Limpeza Detergente (LD)	23,58	4,64
Tratamento Ácido (TA)	24,41	4,89
Eletropolimento (EP)	5,09	0,68

Observou-se que os valores de refletividade espectral média para os substratos sem limpeza (SL) e para os substratos com os tratamentos por limpeza detergente (LD) e tratamento ácido (TA) ficaram entre 21% e 24%, e com desvios padrão aproximados em consonância com os valores que foram obtidos na pesquisa de Keegan (1971).

Em contrapartida, os substratos que passaram pelo processo de eletropolimento (EP) obtiveram valores de refletividade espectral média em torno de 5% e com desvio padrão inferior do que os referentes aos substratos SL, LD e TA e seguem os padrões sugeridos por Abbott (2006) nos quais a refletividade óptica dos substratos de aço inoxidável pode ser modificada através da técnica de tratamento do substrato, como por exemplo, a técnica de eletropolimento.

Desta forma, buscou-se relacionar a ação dos tratamentos realizados nos substratos em suas propriedades ópticas. Portanto, a Tabela 6 apresenta dados comparativos entre os valores de rugosidade média e refletividade espectral média de acordo com os tipos de tratamentos que foram realizados.

Tabela 6. Refletividade espectral média (%) e Rugosidade média (Ra) dos substratos conforme os tratamentos realizados.

Tratamento	Refletividade (%)	σ	Ra (nm)	σ
Sem Limpeza (SL)	21,22	3,91	70	19
Limpeza Detergente (LD)	23,58	4,64	74	16
Tratamento Ácido (TA)	24,41	4,89	75	23
Eletropolimento (EP)	5,09	0,68	35	13

Os dados comparativos entre rugosidade média e refletividade espectral média para cada tipo de tratamento dos substratos estão representados na Figura 23.

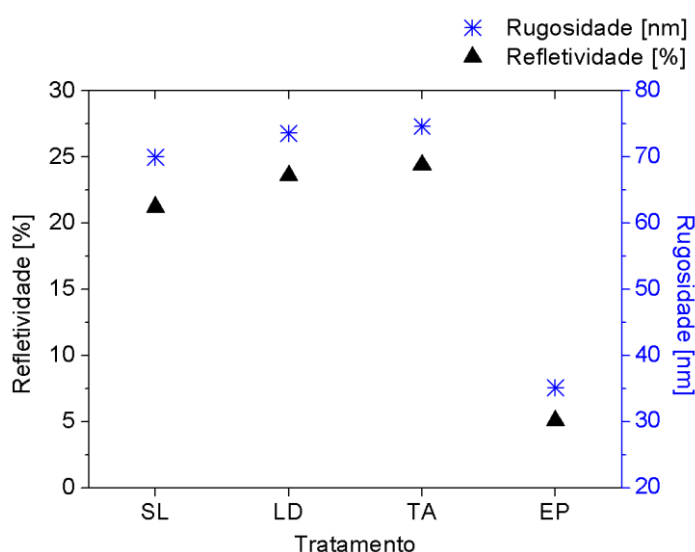


Figura 23. Rugosidade média e refletividade espectral média dos substratos conforme os tratamentos (SL-Sem limpeza, LD-Limpeza detergente; TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento).

A Tabela 6 e a Figura 23 indicam que os valores de refletividade espectral média aumentam conforme os valores de rugosidade média também crescem. Notou-se que as variações relacionadas aos tratamentos SL, LD e TA seguem um padrão similar e com valores aproximados de rugosidade média (Ra) e refletividade espectral média (R) à média dos valores entre eles (Ra~73 nm e R~23%). Logo, comparando esses valores para

os substratos SL, LD e TA com os valores obtidos para os substratos EP, observou-se que o processo de tratamento EP apresentou aproximadamente metade do valor de rugosidade média ($R_a=35$ nm) e refletividade espectral média 4x menor ($R\sim 5\%$) dos que os valores obtidos nos tratamentos SL, LD e TA.

Portanto, verificou-se que a refletividade espectral obtida para os substratos eletropolidos (EP) foi menor em comparação aos demais substratos (SL, LD e TA), onde a variação da rugosidade média das superfícies dos substratos promoveu influência na propriedade óptica da refletividade desses substratos (JOSSO et al., 2002).

Assim sendo, a refletividade especular, que é complementar à refletividade difusa (WENDLANDT; HECHT, 1966) dos substratos EP mostrou-se mais elevada e pode ser notada visualmente através da aparência especular ou com brilho mais acentuado.

A Figura 24 ilustra os substratos relacionados aos tratamentos que foram executados, incluiu-se também um substrato sem nenhum tratamento (como foi recebido) para efeitos comparativos. É possível observar que o substrato que foi eletropolido possui um brilho mais acentuado que os demais substratos.

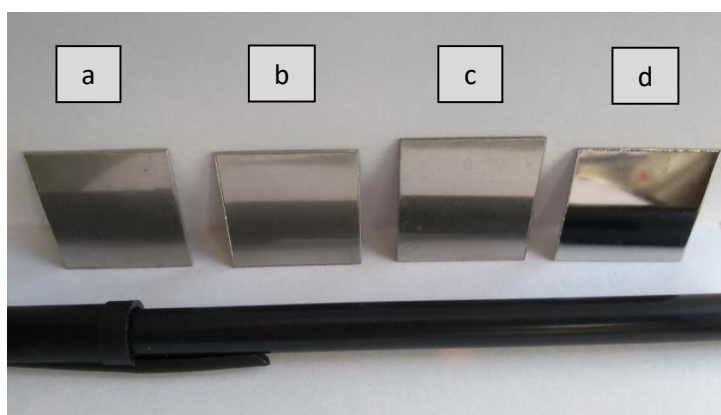


Figura 24. Substratos conforme o tratamento: a) Sem tratamento; b) Limpeza detergente; c) Tratamento ácido; d) Eletropolimento.

Dessa forma, os valores de refletividade espectral média dos substratos, de acordo com o tipo de tratamento que foram submetidos, apresentaram variações relacionadas às mudanças dos níveis de rugosidade média e os dados obtidos estão conforme a pesquisa de Yonehara et al. (2004), onde para aços inoxidáveis 304, à medida em que a rugosidade média torna-se menor, a reflexão espectral média também diminui.

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os substratos de aço 304 para as condições de tratamento LD, TA e EP também foram caracterizados através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 25 apresenta as micrografias superficiais obtidas com ampliações de 1000x e 4000x para os substratos que foram preparados através da técnica de eletropolimento (EP). Observou-se que os variados tons de cinza presentes nas imagens retratam provavelmente as orientações cristalográficas superficiais dos substratos.

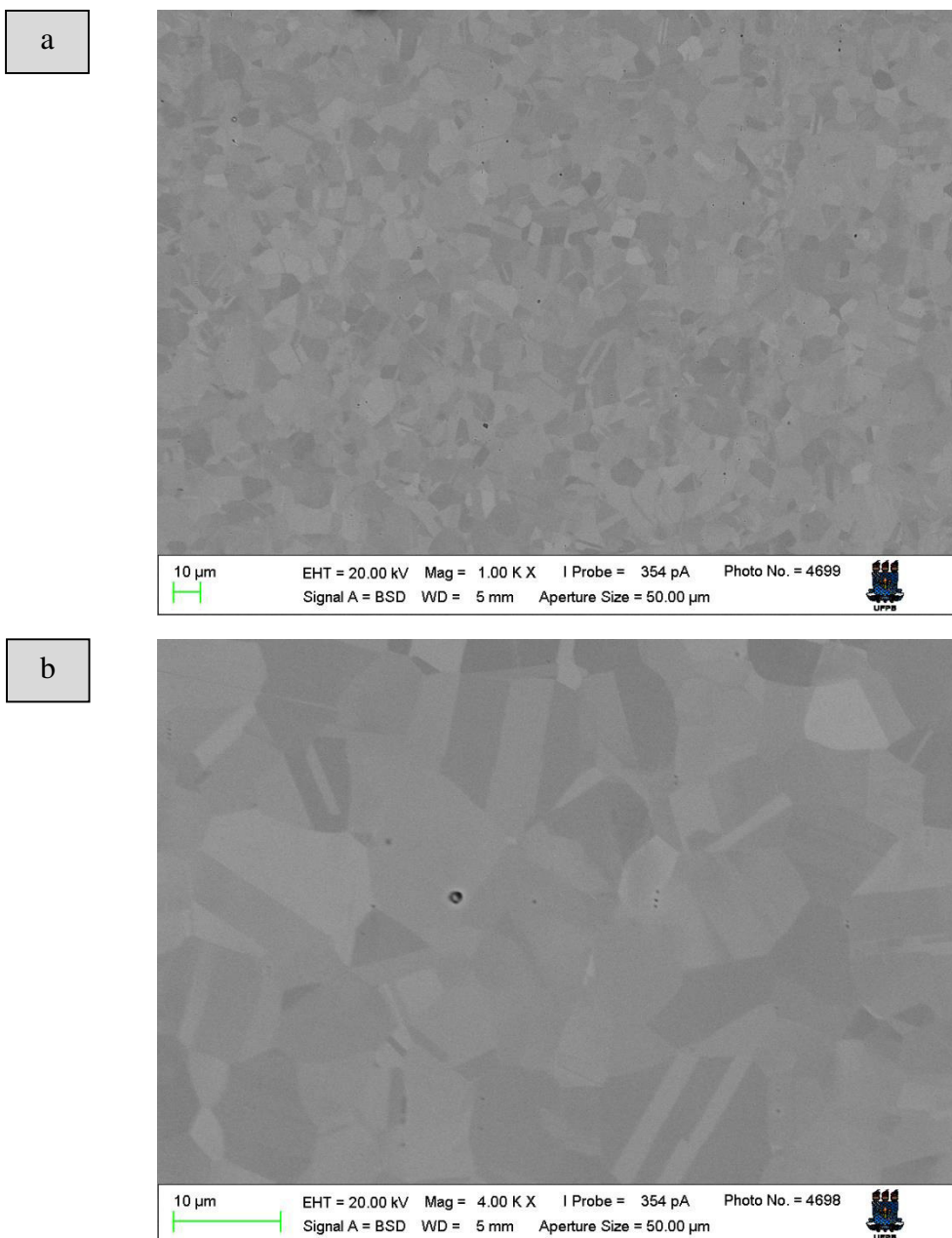


Figura 25. Micrografias superficiais dos substratos EP (eletropolimento) obtidas através de microscopia eletrônica de varredura. Magnificações: a) 1000x; b) 4000x.

As imagens presentes na Figura 26 são referentes às micrografias superficiais dos substratos que passaram pelo tratamento de limpeza detergente (LD) e também foram obtidas com magnificações de 1000x e 4000x.

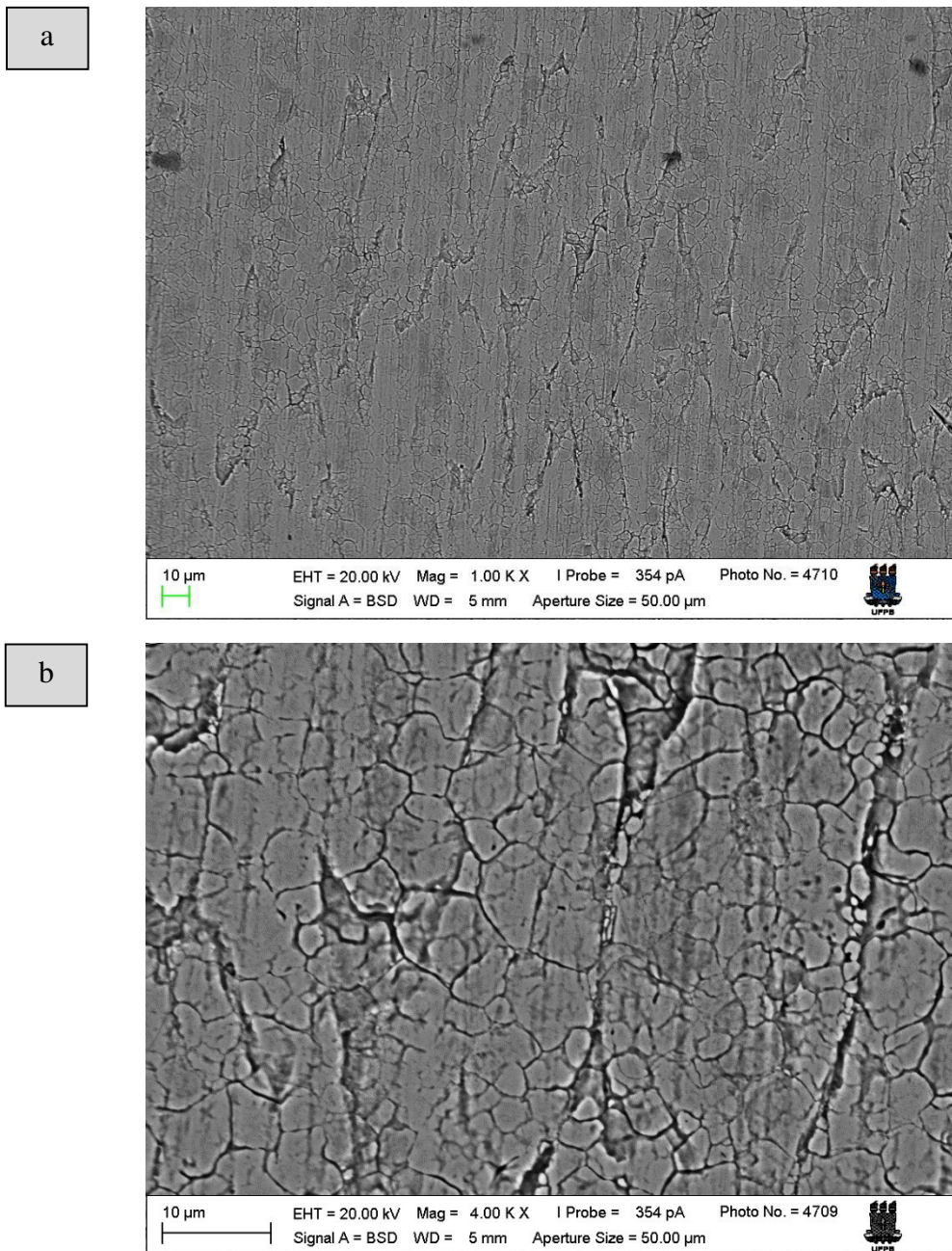


Figura 26. Micrografias superficiais dos substratos LD (limpeza detergente) obtidas através de microscopia eletrônica de varredura. Magnificações: a) 1000x; b) 4000x.

Já a Figura 27 ilustra as imagens da micrografias superficiais dos substratos que passaram por tratamento ácido (TA) e foram obtidas com as mesmas características das imagens dos substratos LD e EP.

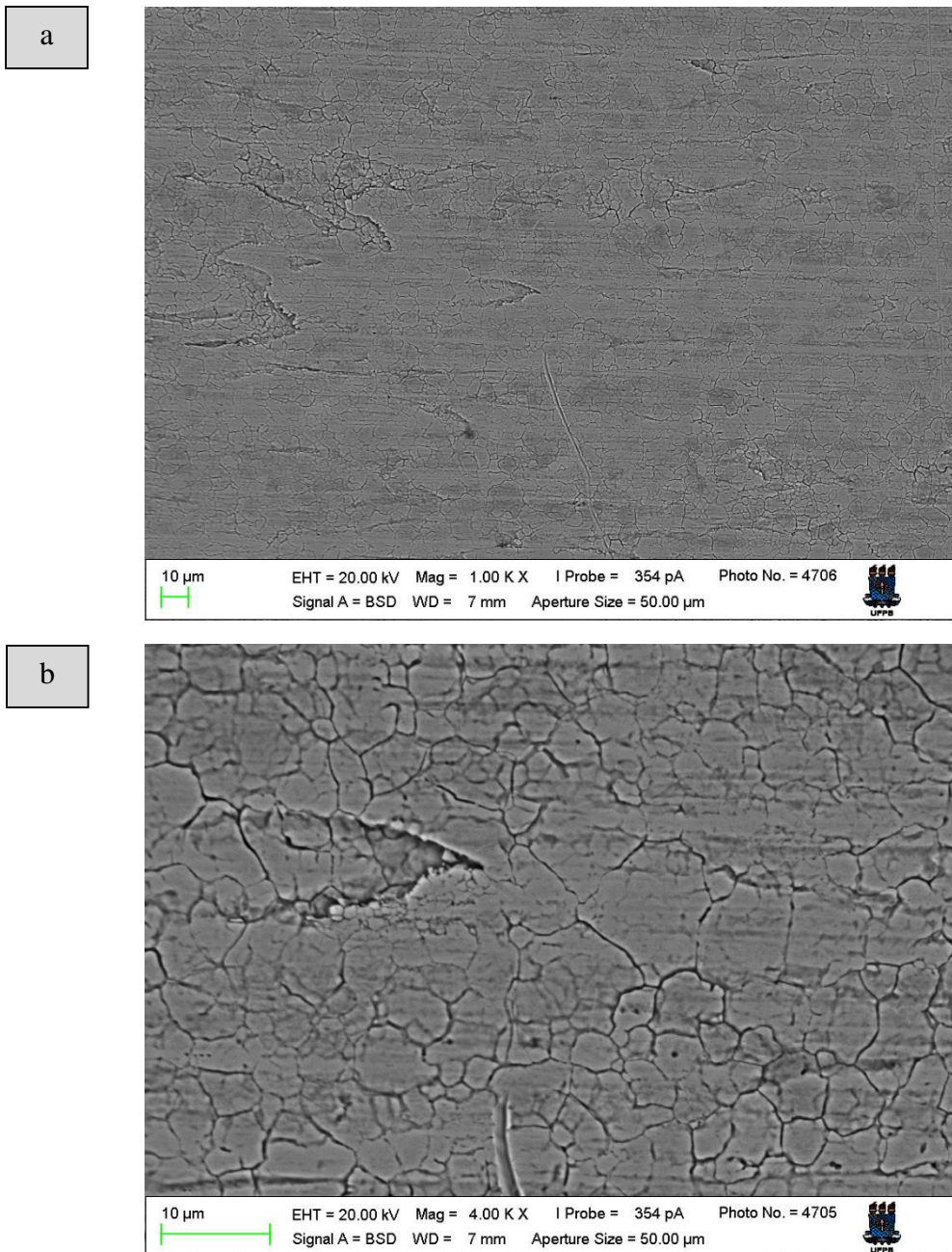


Figura 27. Micrografias superficiais dos substratos TA (tratamento ácido) obtidas através de microscopia eletrônica de varredura. Magnificações: a) 1000x; b) 4000x.

Através da comparação entre as micrografias apresentadas na Figuras 26 e 27, pode-se notar a que as superfícies dos substratos que passaram pelos tratamentos de LD e TA apresentaram aspectos semelhantes.

No entanto, a comparação das imagens dos substratos com tratamentos LD e TA (Figuras 26 e 27) com as imagens dos substratos que passaram por EP (Figura 25) apresenta nítida diferença morfológica entre suas regiões superficiais, onde o aspecto dos

contornos de grão são bem mais evidentes nas amostras LD e TA do que nas amostras que foram eletropolidas (EP).

Resultados de micrografias semelhantes foram obtidos na pesquisa de Veroli et al. (2011) onde foram realizados ensaios de eletropolimento e caracterizações em aço inoxidável 304. Também, Korinko et al. (2017) implementaram ensaios de eletropolimento em aço 304 onde houve a indicação da influência desse processo na retirada de material metálico da superfície das amostras, além da retirada de óxidos. Esse comportamento também foi verificado nos substratos (LD, TA e EP) dessa pesquisa.

5.2 REVESTIMENTOS

As Figuras 28, 29 e 30 ilustram os revestimentos (tonalidade escura) conforme os métodos de tratamentos (LD, TA e EP) e os tempos de eletrodeposição.

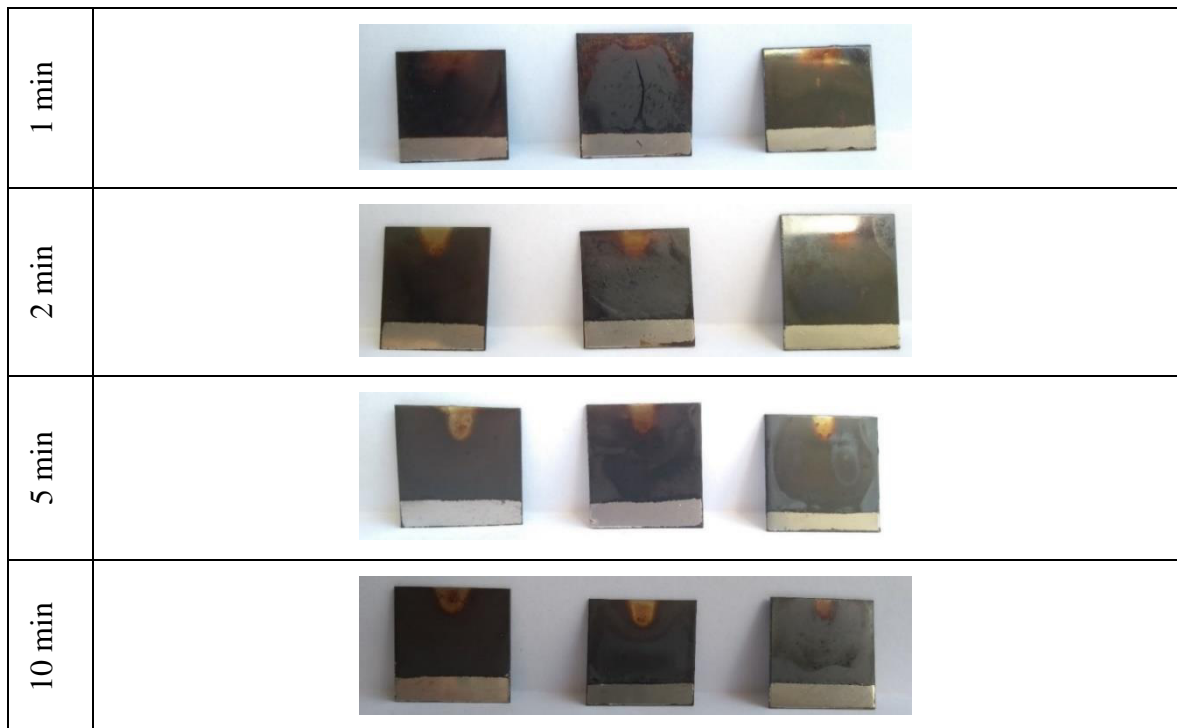


Figura 28. Amostras Limpeza Detergente (LD) conforme os tempos de deposição.

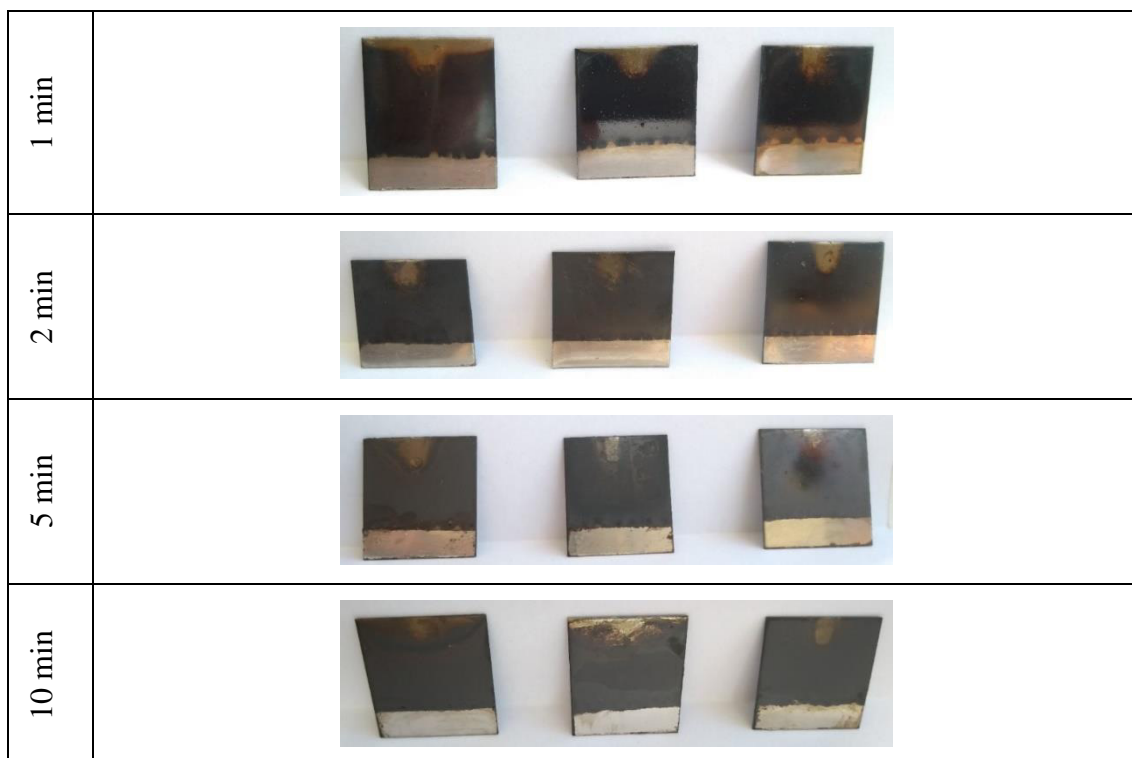


Figura 29. Amostras Tratamento Ácido (TA) conforme os tempos de deposição.

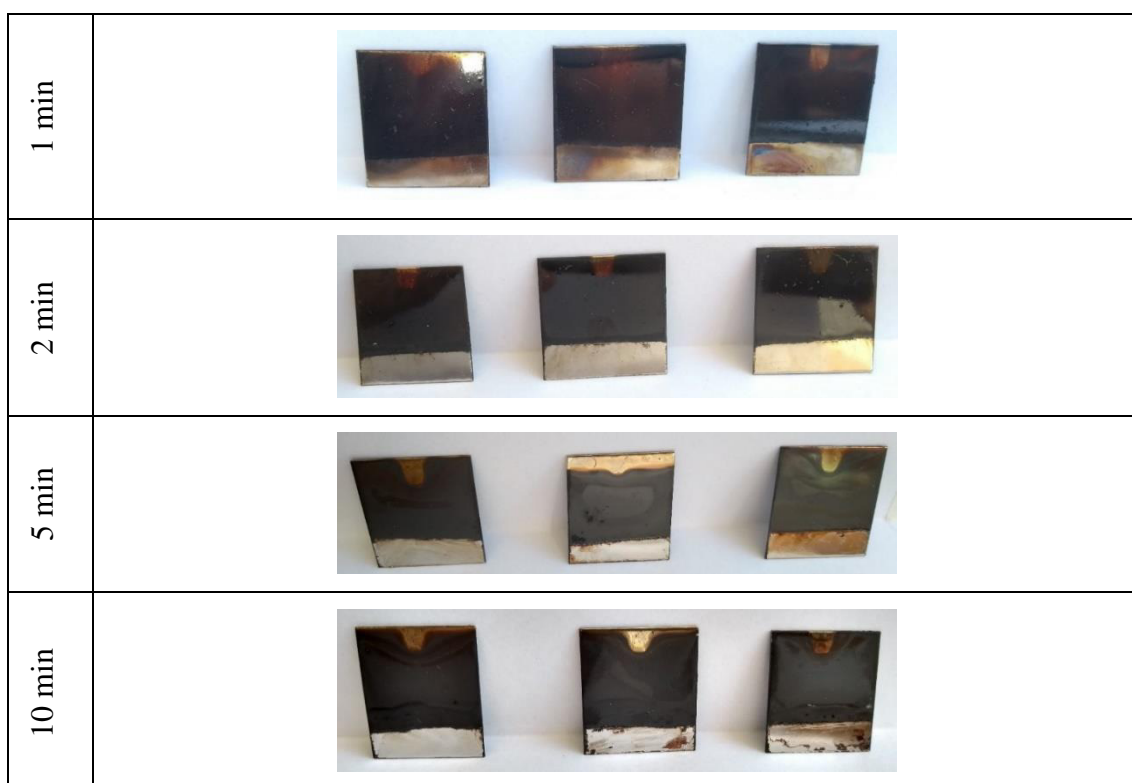


Figura 30. Amostras Eletropolimento (EP) conforme os tempos de deposição.

Os filmes, para os três métodos de tratamento dos substratos (LD, TA e EP), apresentaram aspectos visuais semelhantes e com coloração negra devido à deposição do

CrO₃. Também, a parte central de cima e a faixa inferior, ilustram onde foram fixadas as garras dos eletrodos e as fitas adesivas, respectivamente.

5.2.1 Perfilometria - Espessura

As análises de perfilometria dos revestimentos com a espessura média ou altura (h) estão apresentadas na Figura 31 e estão relacionadas com os tempos de deposição. Os valores de espessura média, para os três métodos de tratamento dos substratos, obtidos foram entre 0,79-7,60 μm .

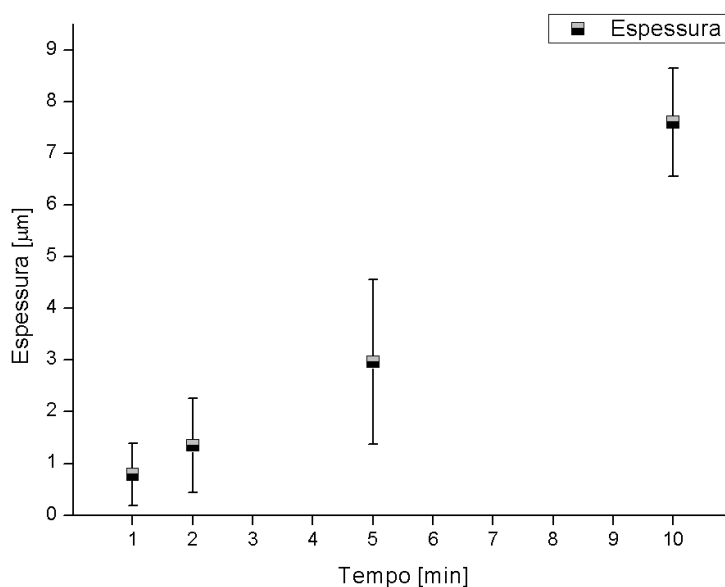


Figura 31. Espessura média (μm) dos revestimentos conforme os tempos de deposição.

A Figura 32 ilustra a análise dos perfis dos revestimentos conforme os tempos de deposição após serem retiradas as fitas adesivas que foram colocadas antes das eletrodeposições.

Observa-se que existem “regiões de transição” na interface entre os revestimentos e os substratos, formadas aparentemente por resíduos das fitas adesivas. Essas regiões de transição foram deduzidas das análises de espessura para melhor acurácia dos resultados.

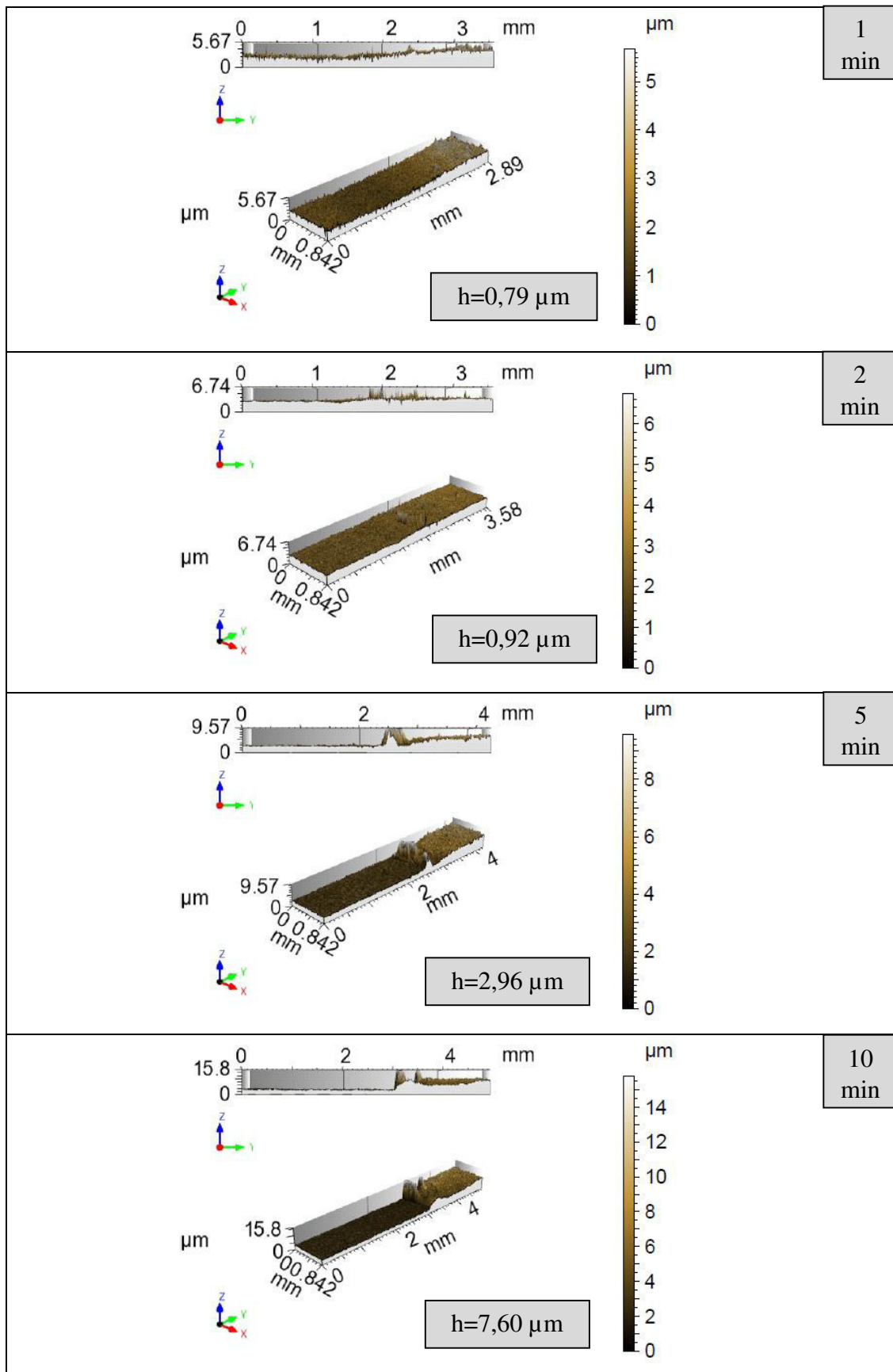


Figura 32. Perfis e imagens 3D entre os substratos e os revestimentos nas análises de espessura média (h) dos revestimentos conforme os tempos de deposição (1 min, 2 min, 5 min e 10 min).

As espessuras ou alturas dos revestimentos obtidos mostraram que seus valores estão relacionados aos tempos empregados no processo de deposição, uma vez que a quantidade de material depositado indica ser diretamente proporcional ao tempo utilizado no processo de eletrodeposição dos revestimentos conforme a Lei de Faraday (SALIM et al., 2015). Bayati et al. (2005) realizou um estudo com cromo onde os tempos das eletrodeposições dos revestimentos variaram de 1-7 minutos e as espessuras dos revestimentos ficaram entre 1,99-16,63 μm .

Portanto, os valores médios de espessura ou altura (h) entre 0,79-7,60 μm dos revestimentos elaborados nessa pesquisa ratificam as pesquisas que elaboraram revestimentos que tornaram-se mais espessos conforme o aumento dos tempos de deposição e estão conforme filmes finos encontrados com espessuras variando de algumas dezenas de nanômetros a vários micrômetros, tipicamente entre 10 nm e 10 μm (MOROSANU, 2016).

5.2.2 Perfilometria - Rugosidade

Os valores de rugosidade média para os revestimentos conforme os tratamentos que foram realizados e tempos de deposição estão presentes na Tabela 7.

Tabela 7. Rugosidade média (Ra) dos revestimentos conforme os tratamentos (LD-Limpeza detergente; TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento) e tempos de deposição.

Tempo	LD		TA		EP	
	Ra (nm)	σ	Ra (nm)	σ	Ra (nm)	σ
1 min	38	8	44	14	22	8
2 min	148	38	216	64	63	15
5 min	410	122	426	175	261	31
10 min	803	306	714	157	572	123

Observou-se na Tabela 7 que a rugosidade média dos revestimentos teve crescimento de acordo com o aumento no tempo do processo de deposição para todos os tipos de tratamentos. Como discutido anteriormente, a espessura dos revestimentos também aumentou conforme o tempo de deposição cresceu. Portanto, os dados obtidos

estão segundo a pesquisa de Takadom (2010) onde a rugosidade média superficial pode ser influenciada pela espessura dos revestimentos.

A Figura 33 ilustra os perfis de rugosidade média dos revestimentos LD (limpeza detergente) conforme os tempos de deposição.

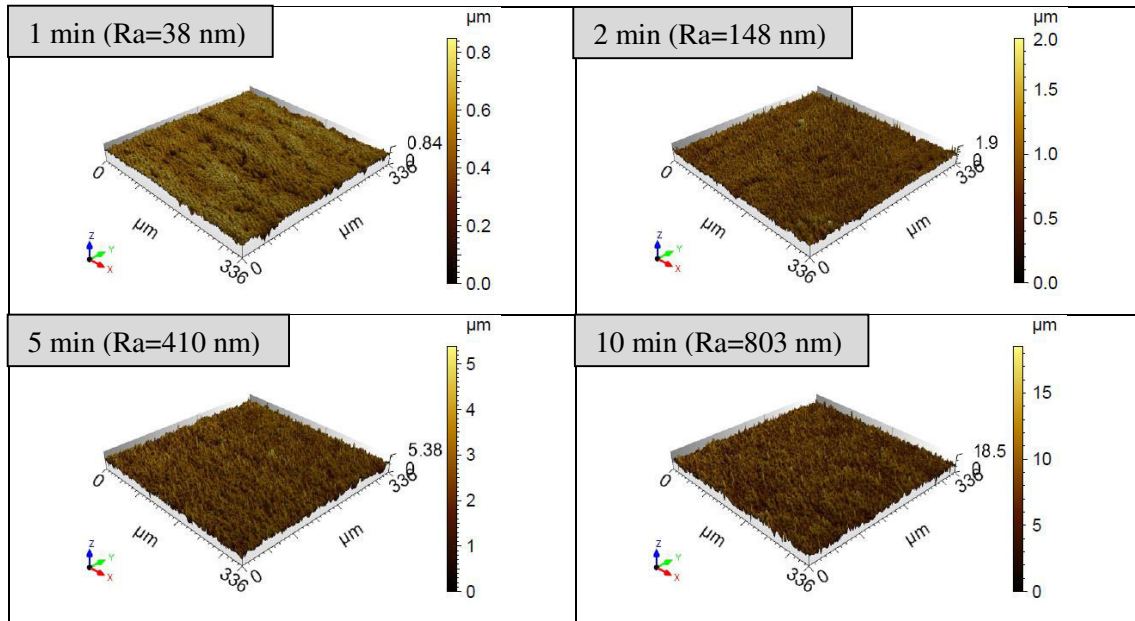


Figura 33. Imagens 3D da rugosidade média dos revestimentos LD (limpeza detergente) conforme os tempos de deposição (1 min, 2 min, 5 min e 10 min).

Os perfis de rugosidade média para os revestimentos TA (tratamento ácido) estão apresentadas na Figura 34.

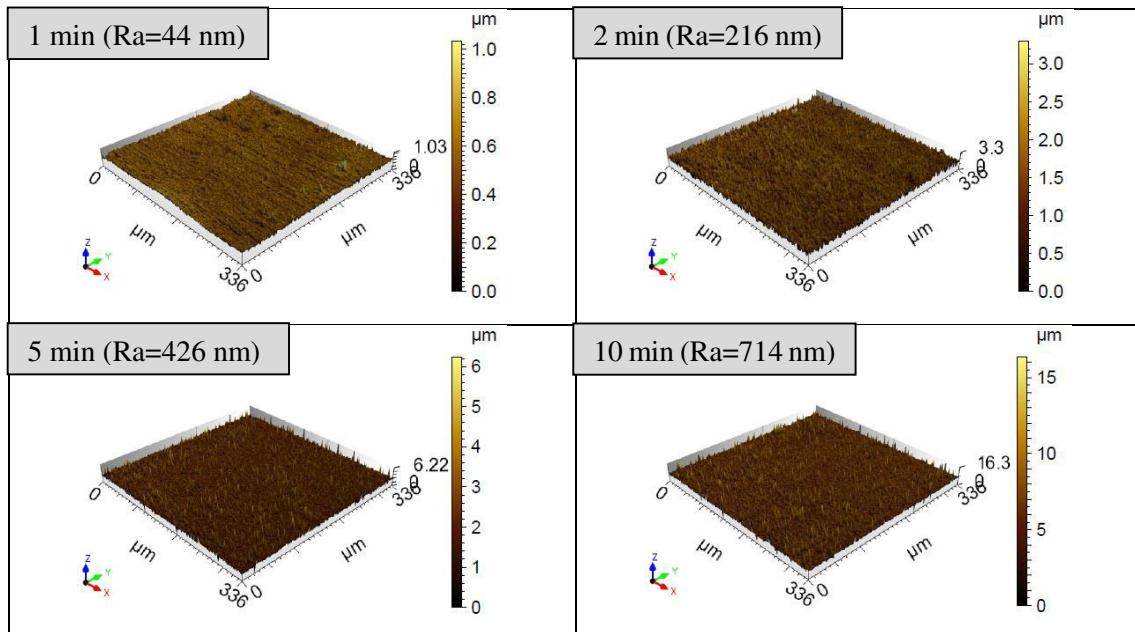


Figura 34. Imagens 3D da rugosidade média dos revestimentos TA (tratamento ácido) conforme os tempos de deposição (1 min, 2 min, 5 min e 10 min).

Já os revestimentos que tiveram os substratos tratados através do processo de eletropolimento (EP) têm as imagens 3D da rugosidade média na Figura 35.

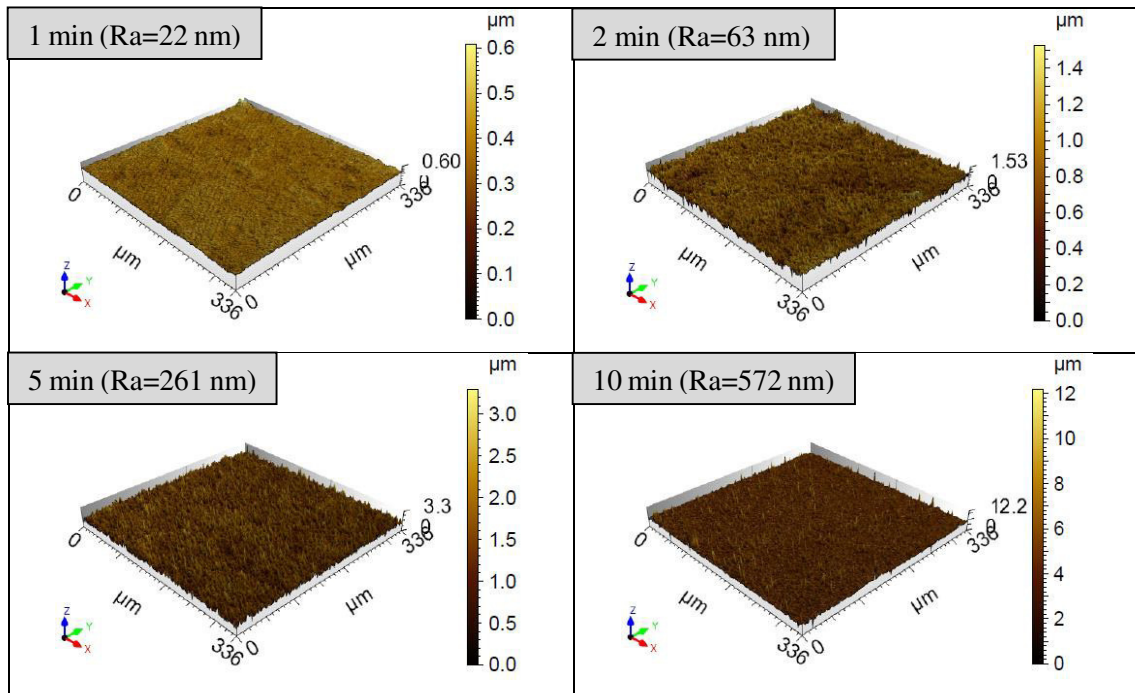


Figura 35. Imagens 3D da rugosidade média dos revestimentos EP (eletropolimento) conforme os tempos de deposição (1 min, 2 min, 5 min e 10 min).

De acordo com as imagens das Figuras 33, 34 e 35 visualiza-se maior variação entre os vales e picos das superfícies conforme os tempos de deposição aumentam, ou seja, as rugosidades médias seguem o mesmo padrão de crescimento para todos os tipos de tratamentos em função dos tempos de deposição. Observou-se também que os revestimentos EP tiveram valores de rugosidade média menores que os revestimentos LD e TA para todos os tempos de deposição (1 min, 2 min, 5 min e 10 min).

Sendo assim, levando-se em consideração que o valor de rugosidade média dos substratos EP ($Ra=35$ nm) foi aproximadamente metade dos valores de rugosidade média dos substratos LD ($Ra=74$ nm) e TA ($Ra=75$ nm) e tomando como exemplo o tempo de deposição de 1 min, a rugosidade média dos revestimentos EP ($Ra=22$ nm) também obteve aproximadamente metade dos valores de rugosidade média dos revestimentos LD ($Ra=38$ nm) e TA ($Ra=44$ nm). Portanto, a rugosidade média dos revestimentos apresentou valores que seguem o padrão de rugosidade média dos substratos conforme a pesquisa de Choudhury et al. (2010) onde os revestimentos replicam em certo grau a rugosidade dos substratos.

5.2.3 Espectroscopia nas regiões UV-Vis

Os valores de absortividade hemisférica total dos revestimentos obtidos através da Equação 5, para todos os tipos de tratamentos (LD, TA e EP), nas análises de espectroscopia na região ultravioleta e visível do espectro solar estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Absortividade hemisférica total (%) dos revestimentos conforme os tempos de deposição e tratamentos (LD-Limpeza detergente; TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento).

Tempo	LD		TA		EP	
	Absortividade (%)	σ	Absortividade (%)	σ	Absortividade (%)	σ
1 min	97,85	1,38	97,87	0,53	98,03	1,12
2 min	93,87	2,50	93,45	1,72	94,22	1,97
5 min	90,79	2,39	93,10	2,17	92,09	0,34
10 min	90,04	5,77	91,29	0,45	90,78	0,35

Observa-se que os valores de absortividade para todas as amostras ficaram na faixa entre 90% e 98%. Sendo que os tempos de deposição de 1 min tiveram valores maiores de absortividade, em torno de 98%, do que os demais tempos de deposição (2 min, 5 min e 10 min) para todas as formas de tratamento.

Em vista disso, os revestimentos que foram preparados com os tempos de deposição de 1 min serão os objetos de estudo nas próximas análises, uma vez que tempos menores podem indicar melhorias no processo de deposição: menos material gasto na preparação dos revestimentos, redução no consumo de energia elétrica, aumento na produção de coletores solares, etc.

A seguir, na Figura 36 estão ilustradas as curvas de refletividade espectral dos revestimentos que passaram pelos tratamentos LD (limpeza detergente), TA (tratamento ácido) e EP (eletropolimento) e que foram eletrodepositados por 1 min.

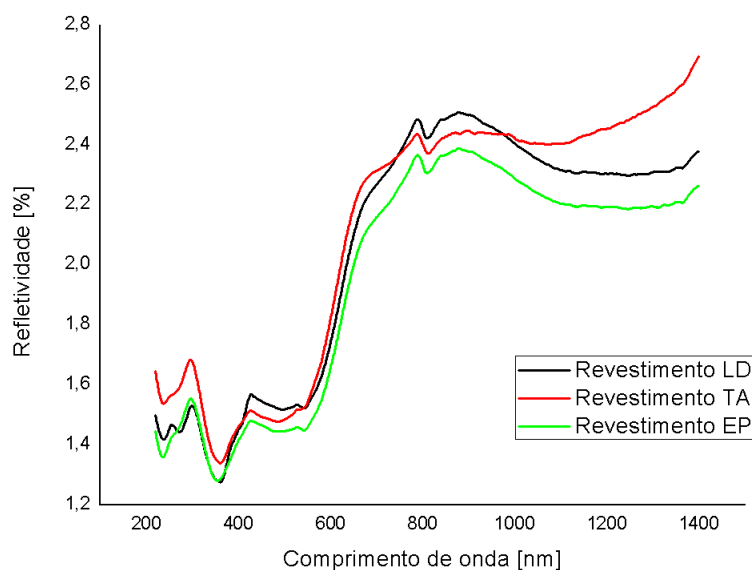


Figura 36. Refletividade espectral dos revestimentos conforme os tratamentos (LD-Limpeza detergente; TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento) e tempo de deposição de 1 min.

Observa-se na Figura 36 que as curvas de refletividade espectral para as amostras LD, TA e EP seguiram o mesmo padrão na faixa espectral de 220 nm à 1400 nm, sendo que a amostra que passou por tratamento ácido (TA) apresentou comportamento de maior crescimento com relação as amostras LD e EP a partir do comprimento de onda de aproximadamente 900 nm.

Conforme apresentado anteriormente, os valores de absorvidade foram calculados a partir dos dados de refletividade obtidos nas análises de espectroscopia e estão conforme os dados da pesquisa de Aguilar et al. (2003) que prepararam superfícies seletivas absorvedoras com valores de absorvidade solar de 90% a 92%. Também, Surviliené et al. (2015) reportaram valores de absorvidade solar para revestimentos de cromo depositado em substratos aço inoxidável entre 92% e 94%.

Portanto, os revestimentos que foram elaborados nessa pesquisa podem ser classificados como SSAs com relação à propriedade de absorvidade solar acima de 90% (WÄCKELGÅRD; HULTMARK, 1998), pois ficaram com valores na faixa entre 90% e 98%.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia superficial dos revestimentos elaborados pela eletrodeposição de cromo em substratos de aço inoxidável também foi realizada. A Figura 37 ilustra as micrografias para os revestimentos cujos substratos passaram pelo tratamento de limpeza detergente (LD) e para o tempo de deposição de 1 min.

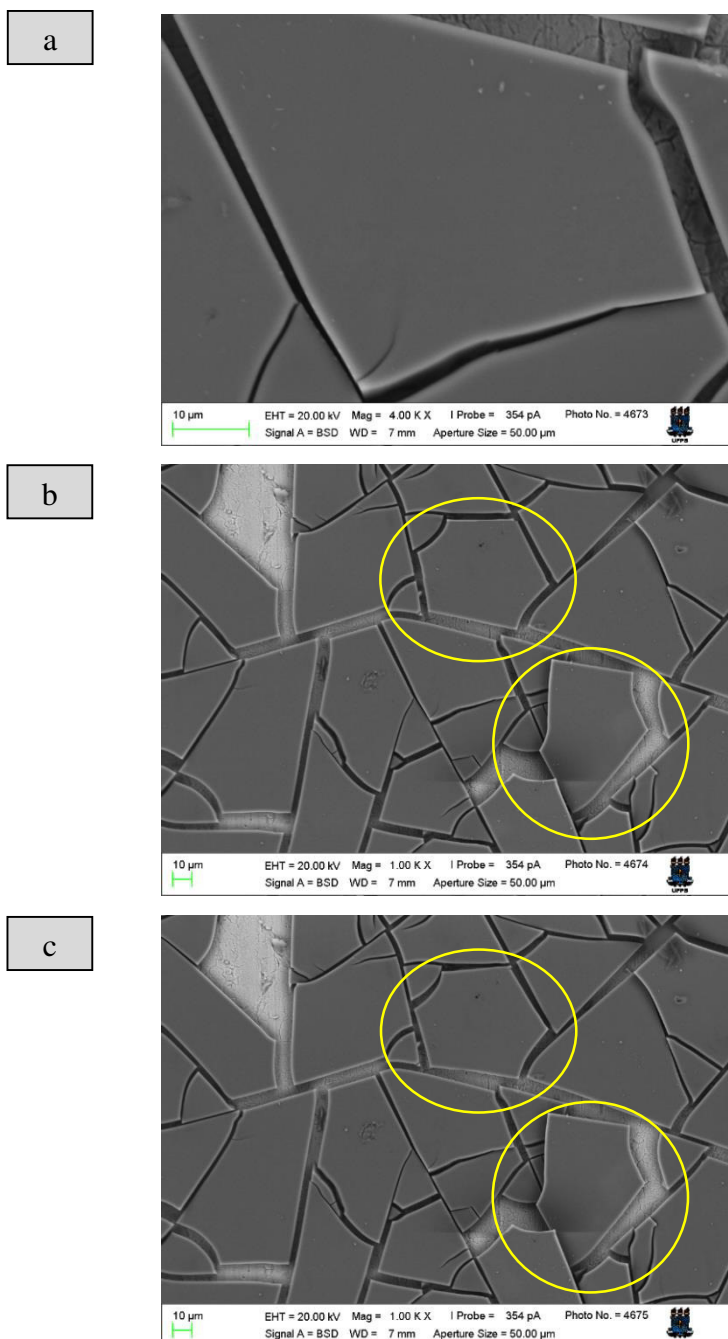


Figura 37. Microscopia eletrônica de varredura para as amostras com tratamento LD (limpeza detergente) e tempo de deposição de 1 min. Magnificações: a) 4000x; b) 1000x; c) 1000x com leitura realizada após 5min da leitura da imagem b).

Durante as análises de microscopia eletrônica de varredura, observou-se para as amostras que passaram por limpeza detergente (LD) que houve um descolamento entre alguns contornos de grão conforme destacados na Figura 37 entre as imagens b) e c). Essa observação foi realizada ao gerar a imagem c) com 5 minutos de espera após a realização da imagem b) e tal descolamento não foi verificado durante as análises para as demais amostras (TA e EP).

Portanto, ao que parece, dois motivos podem explicar esse descolamento nas amostras LD: força da pressão do vácuo durante as leituras no MEV e/ou descolamento do revestimento por ação do calor do feixe de elétrons. Nesse sentido, os estudos de Yousif et al. (1996) indicaram que para minimizar a possibilidade de falha na interface substrato-revestimento é desejável que a força nessa interface seja a maior possível, ou seja, com elevado grau de aderência a qual pode ser obtida através da retirada de impurezas ou contaminações do substrato antes da deposição do revestimento.

A Figura 38 exibe as micrografias referentes as amostras que tiveram o tratamento ácido (TA).

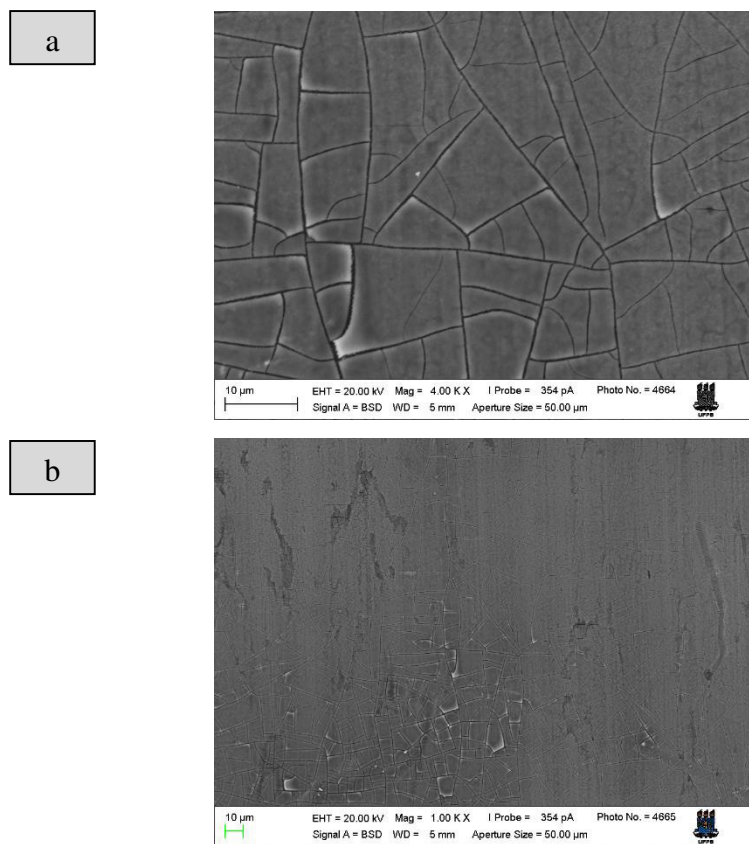


Figura 38. Microscopia eletrônica de varredura para as amostras com tratamento TA (tratamento ácido) e tempo de deposição de 1 min. Magnificações: a) 4000x; b) 1000x.

A análise de morfologia superficial através da microscopia eletrônica de varredura para as amostras que foram eletropolidas (EP) estão ilustradas na Figura 39.



Figura 39. Microscopia eletrônica de varredura para as amostras com tratamento EP (eletropolimento) e tempo de deposição de 1 min. Magnificações: a) 4000x; b) 1000x.

As micrografias apresentadas nas Figuras 37, 38 e 39 mostraram que os revestimentos de cromo eletrodepositados em aço inoxidável têm microestruturas de placas ou contornos de grão irregulares e relativamente planos, os quais são separados por fissuras não muito proeminentes, à exceção das amostras LD que demonstraram maior distanciamento entre os contornos de grão, onde é possível visualizar o substrato.

Além disso, as imagens das amostras cujos substratos foram eletropolidos (EP) apresentaram contornos de grão maiores que as demais amostras LD e TA, indicando superfícies mais homogêneas e são semelhantes às micrografias obtidas nas pesquisas de Ghaziof et al. (2010) e Surviliené et al. (2015). Outro aspecto importante, é que os valores de absorvidade para amostras preparadas no tempo de 1 min e os tratamentos LD, TA e

EP devido as microestruturas das superfícies dos revestimentos serem semelhantes (XUE et al., 2014).

Os tratamentos TA e EP possivelmente reduziram os óxidos nas superfícies dos substratos, logo, a deposição de cromo deve ter sido facilitada nos substratos de aço inoxidável. Portanto, provavelmente foram gerados revestimentos mais aderentes ao aço inoxidável para as amostras TA e EP do que os revestimentos que foram depositados em substratos com o tratamento com limpeza detergente (LD) conforme o descolamento dos revestimentos ilustrados nas micrografias das amostras LD. Dessa forma, sugere-se uma avaliação mais profunda quanto a aderência dos revestimentos, conforme os tratamentos dos substratos, através, por exemplo, de estudos de envelhecimento ou tratamentos térmicos.

5.2.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Tabela 9 apresenta os valores de emissividade hemisférica total à temperatura ambiente que foram calculados através da Equação 6 todos os tipos de tratamentos realizados nas amostras (LD, TA e EP) e para o tempo de deposição de 1 min na região do infravermelho do espectro solar (para a faixa de comprimentos de onda entre 2500 nm e 20000 nm). Além disso, foi incluída a leitura de emissividade para os substratos que foram eletropolidos (EP).

Tabela 9. Absortividade hemisférica total (%) dos substratos eletropolidos (EP) e amostras conforme os tratamentos (LD-Limpeza detergente; TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento) para o tempo de deposição de 1 min.

Amostra	Emissividade / (%)
Substrato (EP)	0,67 (67%)
Limpeza Detergente (LD)	0,27 (27%)
Tratamento Ácido (TA)	0,32 (32%)
Eletropolimento (EP)	0,07 (7%)

A análise de espectroscopia na região do infravermelho apontou que os valores de emissividade hemisférica total para as amostras depositadas por 1 min e os substratos EP ficaram na faixa entre 0,07 (7%) e 0,67 (67%).

Notou-se que os substratos eletropolidos (EP) obtiveram valores de emissividade em torno de 67%, ou seja, mais elevados do que as amostras que foram revestidas. Apesar de os substratos EP terem apresentado valores de absortividade em torno de 95%, não ficaram próximos do que é sugerido na literatura, onde as SSAs apresentam valores para absortividade acima de 0,9 (90%) e abaixo de 0,2 (20%) para a emissividade (MASTAI et al., 2002). O mesmo comportamento foi observado para as amostras LD e TA que apresentaram valores de emissividade térmica, nesta ordem, de 27% e 32%.

Por outro lado, as amostras cujos substratos foram eletropolidos (EP) obtiveram valores de emissividade em torno de 0,07 (7%). Portanto, com os valores de absortividade por volta de 98%, os revestimentos das amostras EP podem ser considerados SSAs.

A Figura 40 ilustra as curvas de refletividade espectral das amostras que tiveram os tratamentos LD (limpeza detergente), TA (tratamento ácido) e EP (eletropolimento) e que foram eletrodepositadas por 1 min.

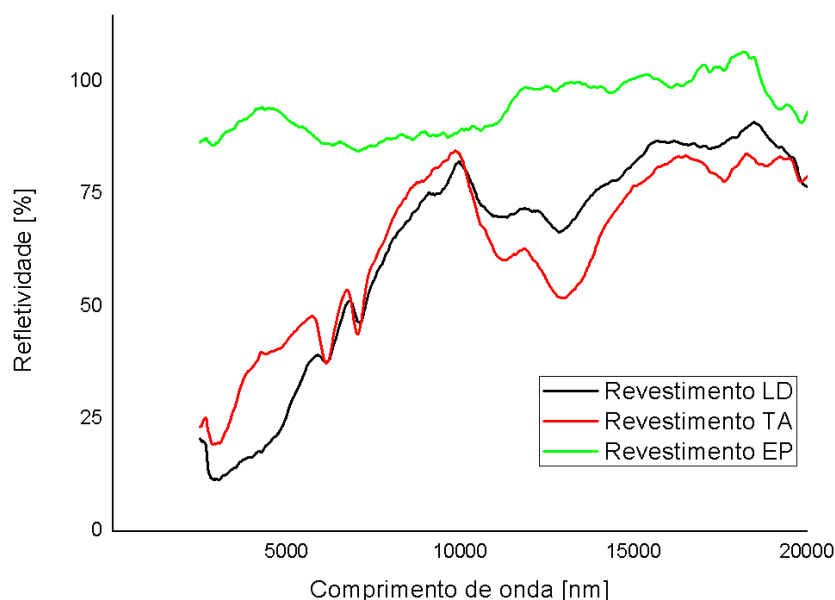


Figura 40. Refletividade espectral das amostras conforme os tratamentos (LD-Limpeza detergente; TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento) e tempo de deposição de 1 min.

Observa-se na Figura 40 que as curvas de refletividade para as amostras LD e TA apresentaram padrões semelhantes na faixa espectral infravermelha de 2500 nm à 20000 nm. Por outro lado, a amostra que passou pelo tratamento de eletropolimento (EP) exibiu valores de refletividade bem acima das demais amostras, o que constata os valores reduzidos de emissividade que ela obteve nas análises.

Em seguida, a Tabela 10 apresenta um comparativo entre os valores de rugosidade, absorvidade e emissividade dos revestimentos LD, TA e EP para o tempo de deposição de 1 min.

Tabela 10. Rugosidade, absorvidade e emissividade dos revestimentos conforme os tratamentos (LD-Limpeza detergente; TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento) para o tempo de deposição de 1 min.

Revestimento	Rugosidade (nm)	Absortividade (%)	Emissividade (%)
Limpeza Detergente (LD)	38	97,85	0,27 (27%)
Tratamento Ácido (TA)	44	97,87	0,32 (32%)
Eletropolimento (EP)	22	98,03	0,07 (7%)

A comparação entre os valores de rugosidade, absorvidade e emissividade dos revestimentos para o tempo de deposição de 1 min também está ilustrada na Figura 41.

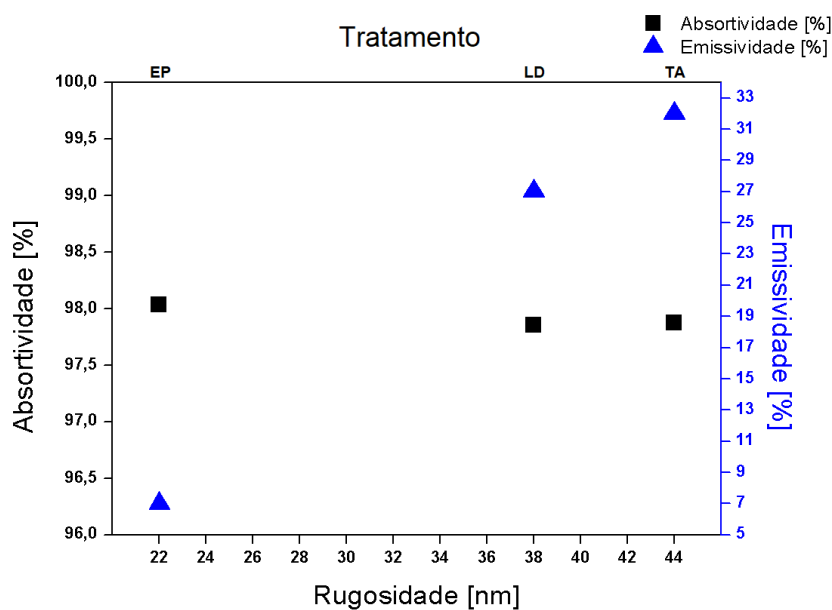


Figura 41. Rugosidade, absorvidade e emissividade dos revestimentos conforme os tratamentos (LD-Limpeza detergente; TA-Tratamento ácido, EP-Eletropolimento) e tempo de deposição de 1 min.

O comparativo dos dados apresentados na Tabela 10 e Figura 41 indicou que os valores de absorvidade para os revestimentos LD, TA e EP são bem aproximados e estão acima de 90%, ou seja, são adequados quanto a essa característica óptica das SSAs. No entanto, os valores de emissividade para os revestimentos LD e TA são próximos, porém não são satisfatórios quanto aos valores indicados (menores que 0,2 ou 20%) para as SSAs. Já os revestimentos que tiveram os substratos eletropolidos (EP) apresentaram valores de emissividade térmica em torno de 0,07 ou 7% e podem ser caracterizados como SSAs.

É importante ressaltar que a emissividade é uma propriedade de superfície e depende da condição superficial do material, incluindo a rugosidade da superfície, os revestimentos ou filmes e as camadas de óxidos (WU et al., 2016). Além do que, os revestimentos tipicamente replicam em certo grau a rugosidade do substrato. Da mesma forma, Hogg e Smith (1977) sugeriram que a rugosidade do substrato pode afetar a composição e estrutura do revestimento.

Essas modificações nas propriedades dos substratos podem contar para o efeito da rugosidade sobre a refletividade na região do infravermelho (AXELBAUM; BRANDT, 1987). Os estudos de Quintana e Sebastian (1994) combinaram algumas formas de tratamento dos substratos como sendo polimento mecânico, tratamento ácido e eletropolimento antes das deposições de cromo e obtiveram menores valores de emissividade dos revestimentos para os revestimentos que passaram por eletropolimento.

Wang et al. (2016) sinalizou que as aglomerações das nano partículas e a rugosidade da superfície dos revestimentos possuem tamanhos tão pequenos (longe do comprimento de onda IR) que a SSA é relativamente plana e lisa em comparação com o comprimento de onda infravermelho. Portanto, a refletividade da SSA na região do infravermelho é maior, ou seja, possui menor emissividade térmica na região espectral de 2500 nm à 20000 nm.

Sendo assim, foi verificado nesse estudo que os substratos com menores valores de rugosidade promoveram a elaboração de revestimentos, também, com valores mais reduzidos de rugosidade e emissividade conforme o tratamento realizado no substrato.

6. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram obtidas superfícies seletivas absorvedoras (SSAs) através do processo de eletrodeposição de cromo (CrO_3) em substratos de aço inoxidável 304.

Inicialmente, três métodos de tratamento (LD-Limpeza detergente, TA-Tratamento ácido e EP-Eletropolimento) dos substratos foram realizados de modo a avaliar suas ações sobre seus parâmetros de rugosidade, absortividade e morfologia superficial. Dessa forma, observou-se que o método de eletropolimento apresentou valores de rugosidade menores, em torno da metade, do que os demais métodos e com morfologia superficial dos substratos também distinta, apontando orientações cristalográficas nas superfícies dos substratos EP.

No tocante a influência do tempo de deposição dos revestimentos, foi verificado que maiores tempos de deposição aumentaram as espessuras e também as rugosidades superficiais dos revestimentos. Por outro lado, a absortividade solar dos revestimentos decresceu com o aumento da espessura dos revestimentos.

Com relação a morfologia da superfície dos revestimentos, notou-se que as micrografias mostraram imagens semelhantes para os três tipos de amostras (LD, TA e EP). No entanto, os revestimentos LD apresentaram, durante a análise de microscopia eletrônica de varredura, um descolamento de contornos de grão que indicou possivelmente pouca adesão entre o revestimento e o substrato.

Por fim, os revestimentos cujos substratos passaram pelo processo de eletropolimento (EP) apresentaram melhores resultados de desempenho quanto às propriedades ópticas (valores de absortividade de 98% e emissividade de 7%) do que os demais revestimentos com tratamentos dos substratos por limpeza detergente (LD) e tratamento ácido (TA).

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugestões que podem ser implementadas em trabalhos futuros visando maior aprofundamento nas pesquisas relacionadas à elaboração de superfícies seletivas absorvedoras:

- Utilizar a técnica de eletropolimento no tratamento de substratos de ligas metálicas de alumínio, cobre, etc.;
- Preparar SSAs através de outros métodos de deposição, como por exemplo, magnetron sputtering após tratamento dos substratos por eletropolimento;
- Analisar a influência da aplicação de camada anti-reflexiva nos revestimentos;
- Estudar quali-quantitativamente as propriedades químicas nas superfícies dos revestimentos quanto aos compostos formados;
- Verificar as propriedades ópticas e físicas das SSAs, como adesão do revestimento ao substrato, após tratamento térmico e/ou estudo de envelhecimento;
- Comparar os efeitos do eletropolimento com o polimento mecânico.

REFERÊNCIAS

ABBOTT, Andrew P. et al. Electropolishing of stainless steels in a choline chloride based ionic liquid: an electrochemical study with surface characterisation using SEM and atomic force microscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 36, p. 4214-4221, 2006.

AGNIHOTRI, O. P.; GUPTA, Brijen K. Solar selective surfaces. **New York, Wiley-Interscience, 1981. 232 p.**, 1981.

AGUILAR, M. et al. Characterization of black and white chromium electrodeposition films: surface and optical properties. **Journal of non-crystalline solids**, v. 329, n. 1-3, p. 31-38, 2003.

ASTM, A. 967-05: Standard specification for chemical passivation treatment for stainless steel parts. **Pennsylvania: ASTM, 2005.**

AXELBAUM, R. L.; BRANDT, H. The effect of substrate surface preparation on the optical properties of a black chrome solar absorber coating. **Solar energy**, v. 39, n. 3, p. 233-241, 1987.

BABATUNDE, Elisha B. Solar Radiation, a Friendly Renewable Energy Source. In: **Solar Radiation**. InTech, 2012.

BAYATI, M. R.; SHARIAT, M. H.; JANGHORBAN, K. Design of chemical composition and optimum working conditions for trivalent black chromium electroplating bath used for solar thermal collectors. **Renewable energy**, v. 30, n. 14, p. 2163-2178, 2005.

BERGMAN, Theodore L. et al. **Fundamentals of heat and mass transfer**. John Wiley & Sons, 2011.

CALLISTER, William. **Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Grupo Gen-LTC, 2000.

CAMPILLO, Carlos; FORTES, Rafael; DEL HENAR PRIETO, Maria. Solar radiation effect on crop production. In: **Solar Radiation**. InTech, 2012.

CAO, Feng et al. Enhanced Thermal Stability of W-Ni-Al₂O₃ Cermet-Based Spectrally Selective Solar Absorbers with Tungsten Infrared Reflectors. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 2, 2015.

CHIAVERINI, Vicente. Aços e ferros fundidos. Abm, 1977.

CHOUDHURY, B.; CHATTERJEE, P. K.; SARKAR, J. P. Review paper on solar-powered air-conditioning through adsorption route. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 14, n. 8, p. 2189-2195, 2010.

COOK, Earl Ferguson. **Man, energy, society**. Texas A and M University, College of Geosciences, College Station, TX, 1976.

COUNCIL, We. World energy resources 2016. **World Energy Council, London, UK**, 2016.

CUOMO, J. J.; ZIEGLER, J. F.; WOODALL, J. M. A new concept for solar energy thermal conversion. **Applied Physics Letters**, v. 26, n. 10, p. 557-559, 1975.

DARYABEGY, M.; MAHMOODPOOR, A. R. Method of manufacturing absorbing layers on copper for solar applications (?). **Renewable Energy Organization of Iran**, v. 2, p. 35-39, 2006.

DATTA, M.; LANDOLT, D. Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication. **Electrochimica acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2535-2558, 2000.

DE MEDEIROS, Ithyara Dheylle Machado et al. Avaliação da interferência dos parâmetros de eletrodeposição nos níveis de absorção de superfícies seletivas. **Enciclopédia Biosfera**, v. 14, n. 26, p. 1360-1369, 2017.

DEWINTER, Francis (Ed.). **Solar collectors, energy storage, and materials**. MIT press, 1990.

DUFFIE JONE, A.; BECKMAN WILLIAM, A. Solar Engineering of Thermal Process. **John Wiley & Sons Inc**, 1991.

EINSTEIN, A. The foundation of the generalised theory of relativity. **On a Heuristic Point of View about the Creation and Conversion of Light 1 On the Electrodynamics of Moving Bodies 10 The Development of Our Views on the Composition and**

Essence of Radiation 11 The Field Equations of Gravitation 19 The Foundation of the Generalised Theory of Relativity, v. 22, p. 22, 1916.

FARAHAT, S.; SARHADDI, F.; AJAM, H. Exergetic optimization of flat plate solar collectors. **Renewable Energy**, v. 34, n. 4, p. 1169-1174, 2009.

FENG, Junxiao et al. The spectral selective absorbing characteristics and thermal stability of SS/TiAlN/TiAlSiN/Si₃N₄ tandem absorber prepared by magnetron sputtering. **Solar Energy**, v. 111, p. 350-356, 2015.

GHAZIOF, S.; GOLOZAR, M. A.; RAEISSI, K. Characterization of as-deposited and annealed Cr–C alloy coatings produced from a trivalent chromium bath. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 496, n. 1-2, p. 164-168, 2010.

GOLDEMBERG, José; LUCON, Oswaldo. **Energia, Meio Ambiente e Desenvolvimento**. São Paulo: Edusp, 2008. 235 p.

GOMES, Kelly Cristiane et al. Superfície seletiva solar a base de cinza do bagaço da cana-de-açúcar via deposição por pintura. **Revista InterScientia**, v. 5, n. 1, p. 64-74, 2017.

GRANQVIST, Claes G. Preparation of thin films and nanostructured coatings for clean tech applications: a primer. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 99, p. 166-175, 2012.

HAFNER, E. Human equivalent power: towards an optimum energy level. **Environment;(United States)**, v. 21, n. 6, 1979.

HAMID, Z. Abdel. Electrodeposition of black chromium from environmentally electrolyte based on trivalent chromium salt. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 22, p. 3442-3449, 2009.

HERNANDEZ, Rebecca R. et al. Environmental impacts of utility-scale solar energy. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 29, p. 766-779, 2014.

HERZOG, Antonia V.; LIPMAN, Timothy E.; KAMMEN, Daniel M. Renewable energy sources. **Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). Forerunner Volume-‘Perspectives and Overview of Life Support Systems and Sustainable Development**, 2001.

HOGG, S. W.; SMITH, G. B. The unusual and useful optical properties of electrodeposited chrome-black films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 10, n. 13, p. 1863, 1977.

HUSSEIN, Ahmed Kadhim. Applications of nanotechnology in renewable energies—A comprehensive overview and understanding. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 460-476, 2015.

JAFARI, S.; ROZATI, S. M. Characterization of black chrome films prepared by electroplating technique. In: World Renewable Energy Congress-Sweden; 8-13 May; 2011; Linköping; Sweden. Linköping University Electronic Press, 2011. p. 3999-4005.

JOSSO, Bruno; BURTON, David R.; LALOR, Michael J. Frequency normalised wavelet transform for surface roughness analysis and characterisation. **Wear**, v. 252, n. 5-6, p. 491-500, 2002.

KALOGIROU, Soteris A. Solar thermal collectors and applications. **Progress in energy and combustion science**, v. 30, n. 3, p. 231-295, 2004.

KARLSSON, Thommy; ROOS, Arne. Optical properties and spectral selectivity of copper oxide on stainless steel. **Solar energy materials**, v. 10, n. 1, p. 105-119, 1984.

KEEGAN, H. J. 17. Effect of Surface Texture on Diffuse Spectral Reflectance. **Radiometry and Photometry**, v. 7, p. 477, 1971.

KENNEDY, Cheryl E. **Review of mid-to high-temperature solar selective absorber materials**. National Renewable Energy Lab., Golden, CO.(US), 2002.

KESHAVARZ HEDAYATI, Mehdi; ELBAHRI, Mady. Antireflective coatings: Conventional stacking layers and ultrathin plasmonic metasurfaces, a mini-review. **Materials**, v. 9, n. 6, p. 497, 2016.

KORINKO, Paul et al. Stainless Steel Passivation Using Electropolishing and Thermal Treatments. **Fusion Science and Technology**, v. 71, n. 3, p. 403-409, 2017.

LAMPERT, Carl M. Advances in solar optical materials. In: **Advances in solar Energy**. Springer, Boston, MA, 1989. p. 99-169.

LANDOLT, D. Fundamental aspects of electropolishing. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 1, p. 1-11, 1987.

LANDOLT, D.; CHAUVY, P.-F.; ZINGER, O. Electrochemical micromachining, polishing and surface structuring of metals: fundamental aspects and new developments. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 20-22, p. 3185-3201, 2003.

LEWIS, Nathan S.; NOCERA, Daniel G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 43, p. 15729-15735, 2006.

LI, Yuqiong et al. The electrolytic polishing study of the stainless steel foil (SUS 304). In: **International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging 2007: Laser, Ultraviolet, and Terahertz Technology**. International Society for Optics and Photonics, 2008. p. 662222.

LIN, Chi-Cheng; HU, Chi-Chang. Electropolishing of 304 stainless steel: Surface roughness control using experimental design strategies and a summarized electropolishing model. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 8, p. 3356-3363, 2008.

LIN, Meng-Tsun; WAN, Chieh-Hao; WU, Weite. Enhanced Corrosion Resistance of SS304 Stainless Steel and Titanium Coated with Alternate Layers of TiN and ZrN in a Simulated O₂-rich Environment of a Unitized Regenerative Fuel Cell. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 9, p. 7832-7845, 2014.

MAMMADOV, Fuad. Study of selective surface of solar heat receiver. **International Journal of Energy Engineering**, v. 2, n. 4, p. 138-144, 2012.

MARTINEZ, Daniel M.; EBENHACK, Ben W. Understanding the role of energy consumption in human development through the use of saturation phenomena. **Energy Policy**, v. 36, n. 4, p. 1430-1435, 2008.

MASTAI, Yitzhak; POLARZ, Sebastian; ANTONIETTI, Markus. Silica-carbon nanocomposites—a new concept for the design of solar absorbers. **Advanced Functional Materials**, v. 12, n. 3, p. 197-202, 2002.

MCDONALD, Glen E.; CURTIS, Henry B. Variation of solar-selective properties of black chrome with plating time. 1975.

MOROSANU, Constantin E. **Thin films by chemical vapour deposition**. Elsevier, 2016.

MUSTOE, Frank J. **McGraw-Hill Ryerson Chemistry 12**. McGraw-Hill Ryerson, 2002.

NAHAR, N. M. Selective coatings on flat-plate solar collectors. **International Energy Journal**, v. 3, n. 1, 2017.

NEWTON, Isaac; HALLEY, Edmund. **Philosophiae naturalis principia mathematica**. Jussu Societatis Regiae ac typis Josephi Streater, prostant venales apud Sam. Smith, 1714.

O'LAOIRE, C. et al. Analysis of the acid passivation of stainless steel. **Analytical letters**, v. 39, n. 11, p. 2255-2271, 2006.

OLYMPUS. **Introduction to Surface Roughness Measurement. 2017**. Disponível em: <<https://www.olympus-ims.com/pt/knowledge/metrology/roughness/>>. Acesso em: 24 de setembro de 2018.

OUTLOOK, Annual Energy. US Energy Information Administration: Washington. **DC, USA**, 2016.

PEREIRA, Cláudia Donald et al. Guia de medição e cálculo para refletância e absorptância solar em superfícies opacas (v. 1). **Florianópolis: CB3E**, v. 1, 2015.

PHILIBERT, C.; FRANKL, P.; DOBROTKOVA, Z. Concentrating Solar Power: Technology Roadmap. **International Energy Agency, Paris, Technology Roadmap Report**, 2010.

PITZ-PAAL, R. Concentrating Solar Power: Its potential contribution to a sustainable energy future. In: **Proceedings Report: Technological Innovations for a Low-carbon Society Conference**. 2012.

QUINTANA, J.; SEBASTIAN, P. J. The influence of various substrate treatments on morphology and selective absorber characteristics of electrochemical black chrome. **Solar energy materials and solar cells**, v. 33, n. 4, p. 465-474, 1994.

RANDICH, E.; ALLRED, D. D. Chemically vapor-deposited ZrB₂ as a selective solar absorber. **Thin Solid Films**, v. 83, n. 4, p. 393-398, 1981.

RICHTER, Christoph; TESKE, Sven; SHORT, Rebecca. Concentrating solar power global outlook 09. **Greenpeace International/European Solar Thermal Electricity Association (ESTELA)/IEA SolarPACES, Report**, 2009.

SALIM, H. I. et al. Electrodeposition of CdTe thin films using nitrate precursor for applications in solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 26, n. 5, p. 3119-3128, 2015.

SAN MIGUEL, Q. G. S. . **Produção de filmes finos de CdTe por electrodeposição**. 2003. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar De Engenharia.

SCHWEIGER H. Optimisation of solar thermal absorber elements with transparent insulation. Thesis, Universitat Politecnica de Catalunya, Terrassa, Barcelona, Spain; 1997

SERGEANT, Nicholas P. et al. Design of wide-angle solar-selective absorbers using aperiodic metal-dielectric stacks. **Optics express**, v. 17, n. 25, p. 22800-22812, 2009.

SILVA NETO, José Felix da. **Desenvolvimento de superfícies seletivas para coletores solares com deposição multicamadas de Cr e SiO₂**. 2017. 97f. Tese de doutorado em Engenharia Mecânica - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

SPÄTE, Frank; HAFNER, Bernd; SCHWARZER, Klemens. **akaa**. 1999.

SUMAN, Siddharth; KHAN, Mohd Kaleem; PATHAK, Manabendra. Performance enhancement of solar collectors—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 192-210, 2015.

SURVILIENĖ, S. et al. Annealing effect on the structural and optical properties of black chromium electrodeposited from the Cr (III) bath. **chemija**, v. 26, n. 4, 2015.

TABOR, H. Selective surfaces for solar collectors. In: **Low Temperature Engineering Applications of Solar Energy**. ASHRAE New York, 1967. p. 41-52.

TABOR, H. Solar collectors, selective surfaces and heat engines. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 47, p. 1271–1278, 1961.

TAKADOUM, J. Black coatings: a review. **The European Physical Journal-Applied Physics**, v. 52, n. 3, 2010.

TANG, Lu et al. High performance mid-temperature selective absorber based on titanium oxides cermet deposited by direct current reactive sputtering of a single titanium target. **Journal of Applied Physics**, v. 119, n. 4, p. 045102, 2016.

TIAN, Yuan; ZHAO, Chang-Ying. A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications. **Applied energy**, v. 104, p. 538-553, 2013.

TRIEB, Franz. Global potential of concentrating solar power. In: **Conference Proceedings**. 2009.

TURNER, Mark; CALLAGHAN, Dominic. Will IT in the UK become greener in 2006?—The impact of the new UK Regulations on the use of hazardous substances in electrical and electronic equipment. **Computer Law & Security Review**, v. 22, n. 2, p. 172-175, 2006.

TWIDELL, John; WEIR, Tony. **Renewable energy resources**. Routledge, 2015.

VALAYAPETRE, Monthop et al. Microstructural and mechanical property evaluation of black-chrome coated solar collectors. **Solar Energy Materials**, v. 2, n. 2, p. 177-199, 1979.

VEROLI, Alyne Bernardes et al. Estudo do eletropolimento galvanostático de aço inoxidável AISI 304 utilizando soluções ácidas concentradas. 2011.

VICENTE, A. M. *Curso de energía solar. Fotovoltaica, térmica y termoeléctrica*. Ediciones Mundi-Prensa; A. Madrid Vicente Ediciones, Espanha, 2009.

WÄCKELGÅRD, Ewa; HULTMARK, Göran. Industrially sputtered solar absorber surface. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 54, n. 1-4, p. 165-170, 1998.

WANG, Xingli et al. Solar selective absorbers with foamed nanostructure prepared by hydrothermal method on stainless steel. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 146, p. 99-106, 2016.

WENDLANDT, Wesley William; HECHT, Harry G. **Reflectance spectroscopy**. John Wiley & Sons Inc, 1966.

WU, Sean et al. Fe₂O₃ films on stainless steel for solar absorbers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 574-580, 2016.

XUE, Yafei et al. Preparation and spectral properties of solar selective absorbing MoSi₂-Al₂O₃ coating. **physica status solidi (a)**, v. 211, n. 7, p. 1519-1524, 2014.

YANG, G. et al. Electropolishing of surfaces: theory and applications. **Surface Engineering**, v. 33, n. 2, p. 149-166, 2017.

YONEHARA, Makiko et al. Experimental relationships between surface roughness, glossiness and color of chromatic colored metals. *Materials Transactions*, v. 45, n. 4, p. 1027-1032, 2004.

YOUSIF, K. M.; SMITH, B. E.; JEYNES, C. Investigation of microstructure of molybdenum—copper black electrodeposited coatings with reference to solar selectivity. **Journal of materials science**, v. 31, n. 1, p. 185-191, 1996.

ZISSIS, George J.; WOLFE, William L. **The infrared handbook**. INFRARED INFORMATION AND ANALYSIS CENTER ANN ARBOR MI, 1978.