



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



ITHYARA DHEYLLE MACHADO DE MEDEIROS

**SUPERFÍCIES SELETIVAS A BASE DE POLÍMEROS
INORGÂNICOS PARA COLETORES SOLARES DE MÉDIA
E ALTA TEMPERATURA**

JOÃO PESSOA - PB
2016

PPGER / MESTRADO ACADÊMICO / Nº 03

ITHYARA DHEYLLE MACHADO DE MEDEIROS

**SUPERFÍCIES SELETIVAS A BASE DE POLÍMEROS INORGÂNICOS PARA
COLETORES SOLARES DE MÉDIA E ALTA TEMPERATURA**

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.

Orientadora
Dra. Kelly Cristiane Gomes da Silva

**JOÃO PESSOA - PB
2016**

M488s Medeiros, Ithyara Dheylle Machado de.
Superfícies seletivas a base de polímeros inorgânicos para
coletores solares de média e alta temperatura / Ithyara Dheylle
Machado de Medeiros.- João Pessoa, 2016.
140f. : il.
Orientadora: Kelly Cristiane Gomes da Silva
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR
1. Energias renováveis. 2. Superfície seletiva. 3. Cinza -
bagaço da cana-de-açúcar. 4. Geopolímeros.

UFPB/BC

CDU: 620.91(043)

ITHYARA DHEYLLE MACHADO DE MEDEIROS

**SUPERFÍCIES SELETIVAS A BASE DE POLÍMEROS INORGÂNICOS PARA
COLETORES SOLARES DE MÉDIA E ALTA TEMPERATURA**

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 04 de fevereiro de 2016.

Prof. Dra. Kelly Cristiane Gomes da Silva
UFPB
Orientador

Prof. Dr. Marçal Rosas Florentino Lima Filho
UFPB
Examinador Interno

Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior
UFERSA
Examinador Externo

**JOÃO PESSOA - PB
2016**

Dedico este trabalho a minha mãe, Márcia Machado, e a minha madrinha, Inalda Medeiros, por todo o incentivo e amor durante toda essa etapa da minha vida.

Aos meus amigos, em especial a Kelly Gomes, Flávia Aquino e Gabriela Galvão por toda a ajuda e dedicação para a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar meu caminho, concedendo paciência, paz e saúde durante toda essa jornada.

A professora, orientadora e amiga Kelly Cristiane Gomes, pelo tempo dedicado, por toda a confiança, carinho e ensinamentos.

A professora Flávia de Medeiros, amiga, colaboradora, meu muito obrigada por toda a ajuda e incentivo.

Ao professor José Félix Neto, por ter sido imensamente prestativo.

Aos técnicos do LSR (CT-UFPB) e do LACOM (UFPB), em especial a Laís Chantelle e Alex Meireles, pela grande ajuda na realização da parte experimental do trabalho.

Aos meus amigos e bolsistas do PIBIC, Isaías Claudino, Gilvandro Marques, João Arthur, Hugo Guerra, Mariana Ferreira e Danilo Alencar pelo apoio no desenvolvimento da parte experimental.

Aos meus colegas de laboratório, Gabriela Galvão, Gabriel Sá, Henrique Chacon e Anderson Sá pela colaboração em todos os momentos durante a realização deste trabalho.

A Capes, pelo apoio financeiro na forma de bolsa, que possibilitou o suporte para a realização deste trabalho e ao CNPq pelo auxílio financeiro na parte experimental.

Aos professores Sandro Marden e Marçal Rosas, que com seus ensinamentos contribuíram para a realização deste trabalho.

A minha mãe Márcia Machado, razão de todas as minhas conquistas, meu muito obrigada a sua eterna dedicação e amor, motivos que sempre me conduziram a realização dos meus sonhos, e a minha madrinha, Inalda Medeiros, por todo o seu carinho em todas as etapas da minha vida.

Aos demais familiares e amigos, obrigado pelo companheirismo.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização e conclusão deste trabalho.

MEDEIROS, I.D.M. **Superfícies Seletivas a base de Polímeros Inorgânicos para Coletores Solares de Média e Alta Temperatura.** João Pessoa-PB, Centro de Energias Alternativas e Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, fevereiro de 2016. 140f. Dissertação. Programa de Pós Graduação em Energias Renováveis. Orientadora: Prof^a. Dr^a. Kelly Cristiane Gomes da Silva.

RESUMO

O desenvolvimento de novos materiais e tecnologias tem se mostrado de extrema importância quando o objetivo é fazer com que a energia solar venha a ser mais atrativa economicamente. Um dos modos de promover essa atratividade é aumentando a eficiência dos coletores solares, o que pode ser feito por meio da utilização das chamadas superfícies seletivas, ou seja, revestimentos depositados sobre placas absorvedoras de radiação solar, que permitem um máximo de absorção no espectro solar enquanto mantêm um mínimo de emissão no infravermelho. Para a produção de filmes absorvedores, faz-se necessário a utilização de materiais com eficiência tecnológica, energética e ambiental, tais como os polímeros inorgânicos (geopolímeros). Nas regiões tropicais da Terra, como é o caso do Estado da Paraíba, há materiais com potencial de utilização para a síntese de polímeros inorgânicos que ainda não foram avaliados, a Cinza do Bagaço da Cana-de-açúcar (CBC) é um deles. De forma que o presente trabalho procurou avaliar o potencial de uso da CBC como matéria-prima para produção de filmes absorvedores solares. Através da utilização de duas técnicas de deposição em três tipos de substratos, concluiu-se que a CBC apresenta seletividade intrínseca, tendo potencial de uso para produção de filmes absorvedores solares. De maneira que o melhor resultado do conjunto (filme+substrato) exibiu pico e média de absorção de, respectivamente, 88% e 65%. Essa superfície foi obtida a partir da CBC.5.250 diluída em 10 g de H₂O depositada pela técnica de Pintura sobre o substrato de vidro.

Palavras-Chave: Energia Solar; Superfície Seletiva; Cinza do Bagaço da Cana-de-açúcar; Geopolímeros.

MEDEIROS, I.D.M. **Superfícies Seletivas a base de Polímeros Inorgânicos para Coletores Solares de Média e Alta Temperatura.** João Pessoa-PB, Centro de Energias Alternativas e Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, fevereiro de 2016. 140f. Dissertação. Programa de Pós Graduação em Energias Renováveis. Orientadora: Prof^a. Dr^a. Kelly Cristiane Gomes da Silva.

ABSTRACT

The development of new materials and technologies have been shown to be very important when the goal is to make solar energy will be more economically attractive. One way to promote this attractiveness is increasing the efficiency of solar collectors, which can be done by use of so-called selective surfaces, or deposited coatings on absorbing plate solar radiation, which allow a maximum of absorbance in the solar spectrum while maintaining a minimum emittance in the infrared. Absorbers for producing films, it is necessary to use materials technology, energy and environmental efficiency, such as inorganic polymers (geopolymers). In the Earth's tropical regions, such as the state of Paraíba, there are materials with potential use for the synthesis of inorganic polymers that have not been evaluated, the Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA) is one of them. So that this study sought to assess the SCBA's potential use as raw material for production of solar absorbing films. Through the use of two deposition techniques in three types of substrates, it was concluded that the SCBA has intrinsic selectivity, having potential use for the production of solar absorbing films. So that the best result set (film + substrate) exhibited peak and average absorption of respectively 88% and 65%. This surface was obtained from the SCBA.5.250 diluted in 10 g of H₂O deposited by painting techniques on the glass substrate.

Keywords: Solar energy; Selective Surface; Sugar Cane Bagasse Ash; Geopolymer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro Eletromagnético.	10
Figura 2. Radiosidade em uma superfície.	11
Figura 3. Comportamento de emissão difusa de um corpo negro.	12
Figura 4. Variação da intensidade da radiação de um corpo negro com comprimento de onda para diversas temperaturas.	13
Figura 5. Absorção, reflexão e transmissão da radiação incidente em um material semitransparente.	14
Figura 6. Efeito da transmissividade da luz em três amostras de óxido de alumínio, (a) transparente, (b) translúcido e (c) opaco.	15
Figura 7. a) Superfície ativa de uma célula fotovoltaica típica, b) constituição interna de uma célula fotovoltaica típica.	18
Figura 8. a) Concentradores cilíndricos-parabólicos; b) coletor fresnel; c) disco parabólico e d) torre central.	19
Figura 9. Esquema de seção transversal de um coletor solar do tipo painel plano.	20
Figura 10. Perspectiva de um coletor solar tipo painel plano.	21
Figura 11. Esquema da radiação solar na superfície seletiva-coletor.	22
Figura 12. Comportamento de uma superfície seletiva ideal	23
Figura 13. a) Materiais absorvedores com seletividade intrínseca; b) recobrimento com superfícies texturizadas; c) conjunto absorvedor-refletor; d) filmes de materiais compósitos; e) multicamadas interferentes em série.	28
Figura 14. Princípio da eletrodeposição	29
Figura 15. Esquema do spray pirólise tradicional.	31
Figura 16. Esquema de produção de filme fino por evaporação. 1) cadinho com pó do material, 2) porta-substrato, 3) amostras, 4) medidor de espessuras, 5) campânula de vidro, 6) partículas vaporizadas.	32
Figura 17. Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b).	34
Figura 18. O processo sol-gel.	35
Figura 19. Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme.	36
Figura 20. Etapas da técnica <i>dip-coating</i>	37
Figura 21. Etapas da técnica <i>spin-coating</i>	38
Figura 22. Sistema de <i>sputtering</i>	39

Figura 23. Sistema de <i>magnetron sputtering</i>	40
Figura 24. Principais processos que ocorrem na síntese de um polímero inorgânico ou geopolímero.	43
Figura 25. Difratoograma da CBC utilizada na pesquisa de Pereira (2014)	46
Figura 26. Difratoograma da CBC utilizada na pesquisa de Macedo (2009).....	47
Figura 27. Difratoograma da CBC utilizada na pesquisa de Castaldelli et al (2014)	48
Figura 28. Espectro FTIR da CBC estudada por Pereira (2014).....	50
Figura 29. Espectro FTIR da CBC estudado por Castaldelli et al. (2014).....	51
Figura 30. Espectros de absorvência solar obtidos por Sade (2011).....	52
Figura 31. Morfologia da CBC moída do estudo de Anjos (2009)	54
Figura 32. Morfologia da CBC in natura(a) e moída(b) do estudo de Pereira (2014) ...	54
Figura 33. MEV da seção transversal da superfície seletiva obtida por Martins(2010).	55
Figura 34. Resultado da análise térmica dos geopolímeros estudados por Castaldelli et al. (2014).....	56
Figura 35. Planejamento experimental.....	58
Figura 36. Esquematização dos tipos de filmes produzidos.....	59
Figura 37. Cinza do bagaço da cana-de-açúcar <i>in natura</i>	60
Figura 38. Substratos onde foram depositados os filmes geopoliméricos a base de cinza do bagaço da cana-de-açúcar: (a) vidro, (b) cobre e (c) aço inoxidável.....	61
Figura 39. Peneiras empregadas e variação do tamanho máximo dos grãos em função da peneira utilizada.....	62
Figura 40. Variação do tamanho de partícula em função do tempo de moagem para uma liga de tântalo – níquel.	63
Figura 41. Moinho planetário de alta energia do tipo fritsch pulverisette 5 e as jarras utilizadas para a moagem.	64
Figura 42. Esquema representativo do movimento das esferas no interior do recipiente de moagem (jarra).....	64
Figura 43. Representação esquemática mostrando as diferentes formas de impacto que podem ocorrer durante a mae (a) impacto sobre a cabeça (b) impacto oblíquo e (c) múltiplos impactos.....	65
Figura 44. Condição após moagem de um dos testes de adequação de parâmetros.....	67
Figura 45. Mistura geopolimérica.	68
Figura 46. (a) deposição por gotejamento; (b) deposição por gotejamento após 2 min no agitador magnético; e (c) deposição por pintura.	69

Figura 47. <i>Sequential X-ray fluorescence spectrometer</i> , modelo XRF-1800 da Shimadzu.	70
Figura 48. Difratorômetro D2 Phaser Bruker.	71
Figura 49. Espectrofotômetro de infravermelho da shimazu, modelo Prestige-21.	72
Figura 50. Espectrofotômetro uv/visível da marca shimadzu modelo UV-2550 com acessório para refletância.	73
Figura 51. Microscópio eletrônico de varredura ambiental, modelo quanta 450 da FEI.	74
Figura 52. Percentuais $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ de cada granulometria obtida.	76
Figura 53. Difratogramas das cinzas após o processo de peneiramento.	77
Figura 54. Espectro FTIR das cinzas peneiradas.	79
Figura 55. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo das cinzas peneiradas.	80
Figura 56. TG das cinzas de 20 e 38 μm	81
Figura 57. Micrografia da cinza <i>in natura</i>	82
Figura 58. Micrografias das cinzas peneiradas ampliadas 100 vezes.	83
Figura 59. Micrografias das cinzas peneiradas ampliadas 1000 vezes.	84
Figura 60. Difratogramas das cinzas após o processo de moagem de alta energia.	86
Figura 61. Espectro FTIR das cinzas moídas.	88
Figura 62. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo das cinzas moídas.	89
Figura 63. TG das cinzas de 38 μm e CBC.5.250.	90
Figura 64. Micrografias das cinzas <i>in natura</i> , passantes na peneira de 38 μm e moídas, ampliadas 1000 vezes.	91
Figura 65. Micrografias das cinzas moídas, ampliadas 5000 vezes.	92
Figura 66. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela técnica de pintura, utilizando 5 g de H_2O , em substrato de aço inoxidável.	94
Figura 67. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela técnica de pintura, utilizando 5 g de H_2O , em substrato de cobre.	94
Figura 68. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela técnica de pintura, utilizando 5 g de H_2O , em substrato de vidro.	95

Figura 69. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela técnica de pintura, utilizando 10 g de H ₂ O, em substrato de aço inoxidável.....	96
Figura 70. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela técnica de pintura, utilizando 10 g de H ₂ O, em substrato de cobre.	97
Figura 71. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela técnica de pintura, utilizando 10 g de H ₂ O, em substrato de vidro.....	97
Figura 72. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela técnica sol-gel, utilizando 5 g de H ₂ O, em substrato de aço inoxidável.	99
Figura 73. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela técnica sol-gel, utilizando 5 g de H ₂ O, em substrato de cobre.	99
Figura 74. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela técnica sol-gel, utilizando 5 g de H ₂ O, em substrato de vidro.	100
Figura 75. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela técnica sol-gel, utilizando 10 g de H ₂ O, em substrato de aço inoxidável.	101
Figura 76. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela técnica sol-gel, utilizando 10 g de H ₂ O, em substrato de cobre.	102
Figura 77. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela técnica sol-gel, utilizando 10 g de H ₂ O, em substrato de vidro.	102
Figura 78. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.5.200 depositada em substrato de aço inoxidável.	104
Figura 79. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.5.200 depositada em substrato de cobre.	104
Figura 80. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.5.200 depositada em substrato de vidro.	105
Figura 81. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.5.250 depositada em substrato de aço inoxidável.	106
Figura 82. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.5.250 depositada em substrato de cobre.	107

Figura 83. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.5.250 depositada em substrato de vidro.	107
Figura 84. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.10.200 depositada em substrato de aço inoxidável.	109
Figura 85. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.10.200 depositada em substrato de cobre.	109
Figura 86. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.10.200 depositada em substrato de vidro.	110
Figura 87. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.10.250 depositada em substrato de aço inoxidável.	111
Figura 88. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.10.250 depositada em substrato de cobre.	112
Figura 89. Espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.10.250 depositada em substrato de vidro.	112
Figura 90. Micrografias das morfologias e das espessuras dos filmes depositados sobre o substrato de aço inoxidável.	115
Figura 91. Micrografias das morfologias e das espessuras dos filmes depositados sobre o substrato de cobre.	116
Figura 92. Micrografias das morfologias e das espessuras dos filmes depositados sobre o substrato de vidro.	118
Figura 93. TG da cinza peneirada de 38 µm e do geopolímero.	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Materiais comumente utilizados como superfícies seletivas..	24
Tabela 2. Composição química da CBC utilizada na pesquisa de Pereira (2014).....	48
Tabela 3. Composição química da CBC utilizada na pesquisa de Cordeiro (2006).....	49
Tabela 4. Resultados de absorvância, da pesquisa de Sade (2011), correspondente as amostras recobertas com Ni/NiO quimicamente e eletroliticamente com oxidação.....	52
Tabela 5. Resultados de absorvância da pesquisa de Martins (2010)..	53
Tabela 6. Diâmetro das bolas utilizadas na moagem de alta energia..	65
Tabela 7. Parâmetros adotados na pesquisa.....	66
Tabela 8. Composição química da cinza do bagaço da cana-de-açúcar após peneiramento.	75
Tabela 9. Quantificação das fases cristalinas presentes nas amostras de cinzas peneiradas (obtidas pelo método de Rietveld utilizando o software GSAS).....	78
Tabela 10. Composição química, em porcentagem, da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (matéria-prima e após moagem).....	85
Tabela 11. Quantificação das fases cristalinas presentes nas amostras de cinzas moídas (obtidas pelo método de Rietveld utilizando o software GSAS).....	87
Tabela 12. Parâmetros adotados na avaliação estatística..	121
Tabela 13. Resultados obtidos pelo método de análise de variância (ANOVA) para calcular o efeito dos parâmetros na absorvância das superfícies seletivas.....	122

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Geral	3
2.2 Específicos	3
3. REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 Energias Renováveis e o Desenvolvimento da Sociedade	4
3.2 Energias Solar	7
3.2.1 Transferência Radioativa de Calor	7
3.2.2 Fundamentos da Radiação Térmica	9
3.2.3 Propriedades Ópticas e Radioativas dos Materiais	14
3.2.4 Aproveitamento da Energia Solar	18
3.3 Superfícies Seletivas	21
3.3.1 Tipos de Superfícies Seletivas	25
3.3.2 Técnicas de Obtenção de Superfície Seletiva Absorvedora	29
3.4 Polímeros Inorgânicos ou Geopolímeros	41
3.4.1 Origem dos Polímeros Inorgânicos ou Geopolímeros	41
3.4.2 Síntese	42
3.4.3 Precursores	44
3.5 Técnicas de Caracterização para os Materiais Precursores e para as Superfícies Seletivas	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1 Introdução	57
4.2 Seleção dos Materiais	60
4.2.1 Cinza do Bagaço da Cana-de-açúcar	60
4.2.2 Ativador Alcalino	60
4.2.3 Água	60
4.2.4 Ácido utilizado como antiaglomerante	61
4.2.5 Substratos	61
4.3 Métodos de Otimização dos Precursores	61
4.3.1 Peneiramento	61
4.3.2 Moagem de Alta Energia	63
4.4 Ativação alcalina dos polímeros inorgânicos	67

4.5 Deposição dos filmes.....	69
4.6 Técnicas Utilizadas na Caracterização dos Precursores e das Superfícies Seletivas	70
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1 Caracterização dos Precursores	75
5.1.1 Precursores após Peneiramento	75
5.1.2 Precursores após Moagem	85
5.2 Caracterização das Superfícies Seletivas.....	93
5.2.1 Espectroscopia de Absortância na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	93
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	114
6. CONCLUSÕES.....	123
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	124
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125
APÊNDICE	133

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico e os elevados padrões de vida são demandas complicadas que possuem uma questão em comum: a disponibilidade de um fornecimento correto e confiável de energia (HINRICHS; KLEINBACH; 1999).

Dessa maneira, a busca por novas fontes de energia tem se dado em função da crescente demanda mundial, da necessidade de romper a dependência com os combustíveis fósseis e do favoritismo por fontes não poluentes.

Atualmente, a alternativa energética que proporciona maiores benefícios é a implementação de energias renováveis, pois elas constituem uma ampla variedade de fontes de energia encontradas na natureza de forma cíclica. A sua utilização é vasta, podendo produzir eletricidade, calor, e fabricar combustíveis líquidos destinados ao setor de transporte. De forma que se tornou imprescindível sua inserção nas políticas energéticas dos países, em função de vários benefícios, tais como sua importância na sustentabilidade do sistema energético, atendimento à crescente demanda de energia, além de serem ambientalmente corretas, com baixo impacto ambiental permitindo, em muitos casos, a geração distribuída (COSTA; PRATES, 2005).

Assim, a diversificação da matriz energética, contemplando o uso das energias renováveis é uma estratégia de alto valor no cenário de desenvolvimento projetado. Dentre essas fontes, destaca-se a energia solar. Em muitos países, ela já está se tornando economicamente competitiva com o combustível fóssil e a energia nuclear, se levados em conta os custos ambientais.

A energia do Sol pode ser aproveitada como fonte de calor para aquecimento ou para a produção de eletricidade. Uma das formas de produção de eletricidade a partir da energia do Sol é por meio de coletor solar de placa plana, o qual embora seja usualmente utilizado para aquecimento de água a baixas temperaturas, o emprego de filmes absorvedores seletivos tem proporcionado aumento da eficiência desse equipamento, possibilitando uma temperatura de operação mais elevada na saída do coletor, aumentando assim o horizonte para novas aplicações.

De maneira que, para operações em regiões com baixo índice de insolação ou em coletores solares para aplicações termoeletricas, o material absorvedor deve possuir refletividade seletiva, sendo capaz de absorver o máximo da radiação solar incidente e minimizar as perdas térmicas por emissão de radiação infravermelha (MARTINS, 2010).

Este absorvedor é então chamado superfície seletiva e é geralmente composto por um filme fino aplicado sobre um substrato condutor térmico, podendo ser procedido por uma camada antioxidante (ou antidifusiva) e sucedido por uma camada antirrefletiva, em contato com o ambiente.

Atualmente, os estudos estão voltados para a produção de superfícies seletivas utilizando materiais amigáveis ao meio ambiente, ou seja, aqueles que são produzidos utilizando pequena quantidade de energia, liberando poucos poluentes e gerando menos resíduos, e que ao mesmo tempo apresentam elevada eficiência tecnológica, energética e ambiental.

Em função disso, materiais tais como os geopolímeros têm se mostrado uma alternativa para essa utilização, uma vez que possuem capacidade de ajudar na redução de emissões poluentes, por meio da imobilização de resíduos industriais, e ao mesmo tempo conservar as propriedades termomecânicas.

No entanto, a síntese destes materiais está relacionada com mecanismos que variam em função do tipo de precursor empregado, o que pode se mostrar como um empecilho para a ampliação da tecnologia de fabricação.

Os principais materiais precursores são as argilas como o metacaulim, e os resíduos industriais como a escória de alto forno e as cinzas volantes. Porém, nas regiões tropicais da Terra, como é o caso do Estado da Paraíba, há materiais com potencial de utilização para a síntese geopolimérica que ainda não foram avaliados.

Assim, faz-se necessário estudos sistemáticos voltados para o reaproveitamento desses resíduos, tais como as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBC), as quais são produzidas na ordem de 4 milhões de toneladas por ano, representando aproximadamente 0,7% da produção anual de cana-de-açúcar que é de 632,1 milhões de toneladas por ano (UNICA, 2015).

O bagaço é gerado durante a extração do caldo por meio da moagem da cana-de-açúcar. Aproximadamente 95% de todo o bagaço produzido no Brasil é queimado em caldeiras para geração de vapor, formando a cinza residual do bagaço, que segundo Cordeiro et al. (2010) representa 2,5% em peso do bagaço. Para cada tonelada de bagaço queimado são produzidos em torno de 147 kg de cinza. Desta forma, tem-se aproximadamente 47,1 milhões de toneladas de cinza disponíveis anualmente na Paraíba.

O bagaço da cana-de-açúcar é composto aproximadamente por 50% de umidade, 2% de Brix (sólidos solúveis em água), 46% de fibra (32-50% de celulose, 19-25% de

hemicelulose e 23-32% de lignina) e 2% de impurezas (PANDEY, et al., 2000). Após a queima, a parte remanescente é um material cuja composição química revela a presença predominante de dióxido de silício, no qual devido às características de queima e granulometria pode desenvolver atividade pozolânicas.

Dessa forma, por apresentar composição química predominantemente baseada na sílica (MARTIRENA et al, 1998; PAYÁ et al, 2002; SINGH, SINGH e RAI, 2000), este material é considerado compatível com a síntese alcalina de materiais ativados ou geopolímeros.

Neste sentido, esta pesquisa avaliou os geopolímeros a base da cinza do bagaço de cana-de-açúcar para produzir filmes absorvedores solares com características seletivas, que pudessem ser empregados em coletores de placa plana de médias e altas temperaturas de trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar o potencial de uso da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC) como matéria-prima para produção de filmes absorvedores solares.

2.2 Específicos

- (i) Determinar qual granulometria da CBC apresentou melhor resultado para ser utilizada como matéria-prima para produção de filmes absorvedores solares, após o processo de peneiramento;
- (ii) Analisar quais parâmetros de moagem se mostram mais favoráveis a obtenção de filmes absorvedores solares;
- (iii) Verificar a influência dos parâmetros (técnica de deposição, quantidade de água, tipo de substrato e matéria-prima) sob os níveis de absorção solar dos filmes absorvedores;
- (iv) Determinar qual dos filmes produzidos foi o que obteve melhor resultado em termos de absorção solar.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

Esta seção é destinada ao estado da arte sobre o tema. A seção apresenta uma revisão bibliográfica partindo das energias renováveis e o desenvolvimento da sociedade, expondo a necessidade da implantação e utilização das fontes alternativas e renováveis de energia como forma de diversificação da matriz energética, apresentando a energia solar como uma alternativa viável para produção de energia em termos solares através da utilização de superfícies seletivas absorvedoras, as várias técnicas de obtenção das mesmas e os possíveis métodos de caracterização.

3.1 Energias Renováveis e o Desenvolvimento da Sociedade

O desenvolvimento econômico e os elevados padrões de vida são demandas complicadas que possuem uma questão em comum: a disponibilidade de um fornecimento correto e confiável de energia (HINRICHS; KLEINBACH; 1999). Com o desenvolvimento da industrialização, que teve como ponto de partida a Revolução Industrial, o consumo de energia teve um aumento exponencial. Parcela significativa desse aumento é em função da utilização da matriz fóssil para obtenção de energia (POMPELLI et al, 2011). A exemplo da modernização do Ocidente, o qual passou de uma sociedade rural a uma sociedade urbana e rica, por meio do uso de tecnologia moderna baseada em progressos científicos que utilizou combustíveis fósseis para sua energização.

O consumo de combustíveis fósseis se deu de forma intensa e sem preocupação por parte da sociedade, até o momento em que começaram os eventos políticos de disputa pela sua posse, iniciando com o Embargo do Pérsico em 1973, continuando com a Revolução Iraniana de 1979 e a Guerra do Golfo Pérsico em 1991 (CARNEIRO, 2002). Esses eventos geraram um racionamento energético e fizeram com que as pessoas pensassem no quanto a energia é fundamental para o cotidiano da sociedade. Associado a isso, o surgimento da preocupação ambiental, relacionados a problemas tais como: aquecimento global, chuva ácida e resíduos radioativos, passaram a ser questionados e relacionados com o modo de utilização da energia.

Segundo Sachs (2007), a revolução energética presente na atualidade é função de três fatores: (i) da proximidade do momento em que o volume de petróleo produzido será inferior aos das reservas recém-descobertas, (ii) da conscientização tardia de que é necessária uma

política rigorosa que reduza o consumo das energias fósseis, e (iii) dos problemas que ameaçam a paz, originados pela disputa por petróleo, como os que ocorrem no Iraque.

É visível a urgência de uma transição energética. No entanto, pensando nas modificações da matriz energética do passado, nenhuma modificação ocorreu em função do esgotamento físico de uma fonte de energia. Fato esse confirmado por Sachs (2007), ao comentar que a história da humanidade pode ser resumida levando em consideração a produção e alocação do excedente econômico, proporcionada por revoluções energéticas sucessivas, as quais ocorreram devido à identificação de uma nova fonte de energia, que se mostrou com qualidades superiores e custos inferiores.

Atualmente, a alternativa energética que proporciona maiores benefícios é a implementação de energias renováveis, pois elas constituem uma ampla variedade de fontes de energia encontradas na natureza de forma cíclica. A sua utilização é vasta, podendo produzir eletricidade, calor, e fabricar combustíveis líquidos destinados ao setor de transporte (VILLALVA; GAZOLI, 2012). Desta forma, é imprescindível sua inserção nas políticas energéticas dos países, em função de vários benefícios, tais como: sua importância na sustentabilidade do sistema energético, atendimento a crescente demanda de energia, além de serem ambientalmente corretas, com baixo impacto ambiental, permitindo em muitos casos, a geração distribuída (COSTA; PRATES, 2005).

Outra vantagem do uso das fontes renováveis é que o mesmo pode ser contínuo, uma vez que possuem a capacidade de se renovarem a tempo hábil para um novo consumo. Alguns exemplos são as energias eólica, geotérmica, solar, oceânica, biomassa e da hidrelétrica.

Apesar das fontes de energia possuir outras aplicações, como para sistemas de aquecimento e meios de transporte, o seu interesse maior está na produção de eletricidade, devido à dependência que o ser humano possui em relação à mesma, evidente no aumento acelerado da demanda por eletricidade em todo o mundo.

Em função disso, a participação das fontes renováveis, na matriz energética de muitos países, tem ganhado importância crescente. Segundo o levantamento estatístico realizado pelo IEA (2012), os dez países que mais produzem energia de base renovável são, em ordem decrescente: China, Estados Unidos, Brasil, Canadá, Rússia, Índia, Alemanha, Noruega, Japão e Espanha. No entanto, quando comparada à quantidade de energia renovável produzida com a quantidade de energia total consumida por esses países, é possível, através dos dados da *U.S. Energy Information Administration* (EIA, 2012), chegar à conclusão que

a Noruega é o único país do mundo que possui seu consumo energético totalmente baseado no uso de energias renováveis, enquanto que a China consome 19% e os Estados Unidos 13,6%.

Em relação ao Brasil, o país tem elevado o consumo de energias renováveis em função, principalmente, do uso de hidrelétricas, sendo seu consumo em torno de 96% (VILLALVA; GAZOLI, 2012). No entanto, as hidrelétricas dependem da disponibilidade de água nos rios, sendo infinita desde que não haja o esgotamento das bacias hídricas, as quais estão à mercê da ação direta humana e das modificações climáticas que alteram os regimes pluviométricos (VILLALVA; GAZOLI, 2012). Para que ocorra a construção de usinas hidrelétricas é indispensável à utilização de elevadas quantidades de matéria-prima e energia, além disso, a formação de represas inunda grandes áreas e modifica irreversivelmente o ambiente ao seu redor. Existindo assim, grandes questionamentos a respeito da utilização de hidrelétricas, em função desses motivos (ROSA, 2014).

No entanto, as fontes renováveis são relativamente limpas e seguras quando comparadas com as não renováveis, além de motivar o desenvolvimento tecnológico e proporcionar benefícios econômicos indiretos. Recentemente, os custos das fontes renováveis de energia estão diminuindo com a elevação da escala de utilização e o preço da energia elétrica por elas produzida, já se equipara, em muitos países, ao da energia produzida pelas fontes tradicionais. Contudo, as vantagens econômicas das fontes de energia renováveis dependem do empenho de empresas, governos e cidadãos do mundo inteiro (VILLALVA; GAZOLI, 2012).

Pelo exposto, percebe-se que as fontes de energias renováveis apresentam-se como a solução para atender a expressiva carência de energia elétrica e também ao rápido crescimento do consumo mundial, além de estimular a consciência ambiental, a importância do bom uso dos recursos naturais e diminuir o preço a ser pago pelo ambiente e pela sociedade (LOPEZ, 2012).

Assim, a diversificação da matriz energética, contemplando o uso das energias renováveis, é uma estratégia de alto valor no cenário de desenvolvimento projetado. Dentre essas fontes, destaca-se a energia solar. Em muitos países, ela já está se tornando economicamente competitiva com o combustível fóssil e a energia nuclear, se levados em conta os custos ambientais.

3.2. Energia solar

Este item apresenta uma explanação sobre energia solar, descrevendo as formas pelas quais ela se transfere e os fundamentos que regem a radiação térmica, bem como as propriedades ópticas e radioativas dos materiais que interagem com esta radiação, culminando com as principais formas de aproveitamento da mesma.

3.2.1. Transferência Radioativa de Calor

Existem várias formas de energia, como térmica, mecânica, cinética, potencial, elétrica, magnética, química e nuclear, e a soma delas constitui a energia total de um sistema. Energia é essa que pode ser transferida de/ou para uma massa por meio de dois mecanismos: transferência de calor e trabalho (BORGNAKKE; SONNTAG, 2013). A transferência de energia é considerada transferência de calor quando a força geradora é a diferença de temperatura. Caso contrário, a transferência de energia é trabalho.

Desta forma, o calor é definido como sendo a forma de transferência de energia que ocorre através da fronteira de um sistema, em função de uma dada temperatura, para outro sistema (ou para o ambiente), que está a uma menor temperatura, em decorrência da diferença entre as temperaturas dos dois sistemas. Ou seja, o calor é transferido do sistema de maior temperatura para o de menor, e a transferência de calor ocorre exclusivamente em virtude da diferença entre as temperaturas dos dois sistemas (BORGNAKKE; SONNTAG, 2013).

Outro aspecto desse conceito de calor é que um corpo nunca contém calor, ou melhor, o calor somente pode ser constatado quando atravessa a fronteira. Assim, o calor é um fenômeno de trânsito e ele é transferido até que não haja qualquer diferença de temperatura.

Em nível microscópico, as formas de energia relacionadas com a estrutura molecular de um sistema e com o grau de atividade molecular são chamadas de energia microscópica. A soma de todas as formas microscópicas de energia é denominada energia interna do sistema.

A energia interna pode ser analisada como a soma das energias cinética e potencial das moléculas. A parte da energia interna relacionada com a energia cinética das moléculas é denominada calor sensível ou energia sensível. Além disto, a velocidade média e o grau de atividade das moléculas são proporcionais à temperatura. Do mesmo modo que, em altas

temperaturas, as moléculas apresentam energia cinética alta, e, conseqüentemente, o sistema tem alta energia interna (ÇENGEL; GHAJAR, 2012).

A energia, nesses modos, pode ser transferida às moléculas vizinhas através de colisões ou por intercâmbio de moléculas, de forma que as moléculas com energia, em geral, as de temperatura mais alta, transferem energia para as moléculas que possuem, em geral, menor energia, ou seja, apresentam temperatura mais baixa.

Essa transferência de energia entre moléculas é chamada transferência de calor por condução, e eleva-se com a diferença de temperatura e com a capacidade de realizar transferência de energia que a substância detém (INCROPERA et al, 2008). A condução pode ocorrer em sólidos, líquidos e gases. Em líquidos e gases, a condução deve-se às colisões e difusões das moléculas em seus movimentos aleatórios. Nos sólidos, ela acontece por causa da combinação das vibrações das moléculas em rede, e a energia é transportada por elétrons livres (KREITH; BOHN, 2003). A taxa de condução de calor por um meio depende da geometria, da espessura, do tipo de material e da diferença de temperatura a que o meio está submetido.

Um modo diferente de transferência acontece quando o meio está escoando, e é denominado transferência de calor por convecção. Nesse modo de transferência, o movimento da substância como um todo, ou seja, o escoamento desloca matéria, que possui certo nível energético, sobre ou próximo a uma superfície que possui uma temperatura diferente daquela do meio que escoar. Ou seja, é o modo de transferência de energia entre a superfície sólida e a líquida ou gás adjacente, que está em movimento e que abrange os efeitos combinados de condução e de movimento de um fluido. Quanto mais rápido for o movimento do fluido, mais elevada será a transferência de calor por convecção. Quando não ocorrer qualquer movimento da massa de fluido, a transferência de calor entre a superfície sólida e o fluido adjacente se dá por pura condução (MALISKA, 2004).

O último modo de transferência de calor é a radiação, que transmite a energia por ondas eletromagnéticas no espaço, como resultado das mudanças nas configurações eletrônicas de átomos ou moléculas.

A transferência de calor por radiação pode acontecer no vácuo, não requerendo a presença de matéria, e na velocidade da luz, sendo dessa forma o tipo mais rápido de transferência de calor existente (BORGNAKKE; SONNTAG, 2013). Essa é a forma como a energia do Sol atinge a Terra. Quando relacionado à transferência de calor, a radiação em questão é a radiação térmica, que é a forma de radiação emitida pelos corpos por causa de

sua temperatura. Todos os corpos a uma temperatura superior ao zero absoluto emitem radiação térmica, de forma que tudo, como paredes, móveis e pessoas, constantemente emite e absorve radiação.

A radiação térmica é caracterizada pela sua natureza espectral, ou seja, pela sua dependência em relação ao comprimento de onda, e pela sua natureza direcional, uma vez que uma superfície pode emitir preferencialmente em certas direções, criando uma distribuição direcional da radiação emitida. (INCROPERA et al, 2008).

3.2.2 Fundamentos da Radiação Térmica

A fundamentação teórica da radiação foi criada em 1864 pelo físico James Clerk Maxwell, que postulou que cargas aceleradas ou variações de correntes elétricas originam campos elétricos e magnéticos. Esses campos em movimento acelerado são chamados ondas eletromagnéticas ou radiação eletromagnética e retratam a energia emitida pela matéria, como resultado das mudanças nas configurações eletrônicas dos átomos ou moléculas.

Em 1887, Heinrich Hertz comprovou experimentalmente a existência das ondas. As ondas eletromagnéticas transportam energia da mesma forma que outras, e todas as ondas eletromagnéticas, no vácuo, viajam na velocidade da luz, valor esse correspondente a $c_0 = 2,9979 \times 10^8$ m/s (ÇENGEL; GHAJAR, 2012). As ondas eletromagnéticas são representadas por sua frequência ν ou seu comprimento de onda λ . Essas duas propriedades do meio estão relacionadas por:

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

Onde:

c – velocidade de propagação da onda nesse meio.

Apesar das ondas eletromagnéticas terem as mesmas características gerais, ondas de comprimentos diferentes distinguem-se significativamente em seu comportamento. A Figura 1 ilustra os diferentes tipos de ondas em função do comprimento das mesmas. O espectro eletromagnético inclui raios gama, raios X, radiação ultravioleta, luz visível, radiação infravermelha, micro-ondas e ondas de rádio.

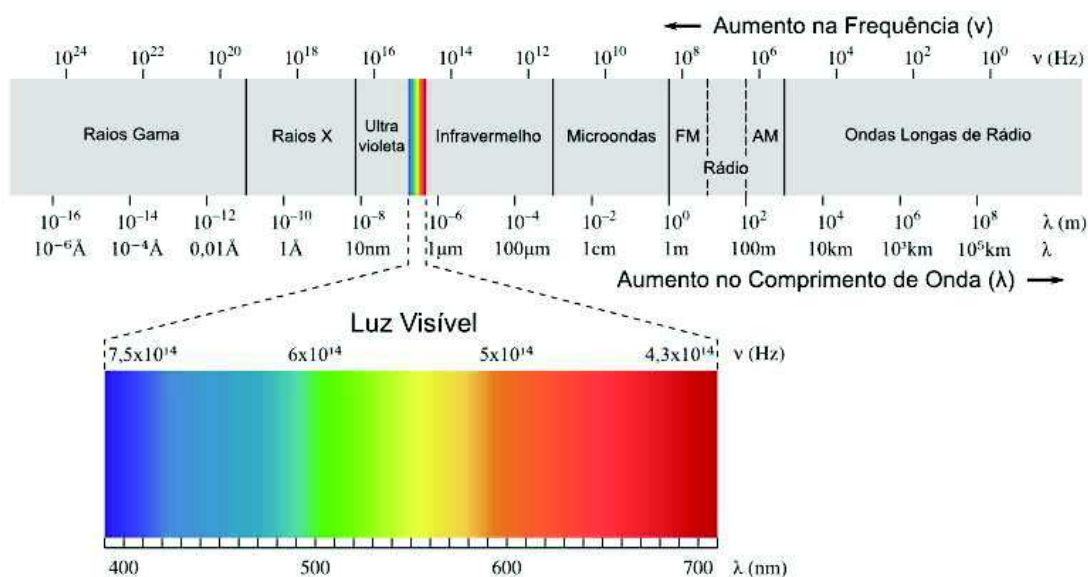


Figura 1. Espectro Eletromagnético.

Fonte: Carvalho (2014).

A radiação térmica também pode ser visualizada na Figura 1. Ela inclui a totalidade das radiações visível e infravermelha, além de uma parte da radiação ultravioleta, sendo a faixa correspondente de 0,1 a 100 μm . A emissão de radiação térmica é proveniente das transições de energia de moléculas, átomos e elétrons da substância (INCROPERA et al, 2008). A temperatura é uma medida de importância dessas atividades no nível microscópico, tendo em vista que a taxa de emissão de radiação térmica aumenta com o aumento da temperatura.

Dentro da radiação térmica existe uma faixa de comprimentos de onda denominada “luz”. Esse termo é simplesmente a parte visível do espectro eletromagnético, que se situa entre 0,40 e 0,76 μm . As características da luz não são diferentes das outras radiações eletromagnéticas, exceto pelo fato de que aciona a sensação da visão no olho humano (SHANKER; HOLLOWAY, 1985). A luz ou o espectro visível compreende faixas estreitas de cor que variam do violeta, atingindo a extensão de 0,40 a 0,44 μm , ao vermelho, que envolve comprimentos entre 0,63 e 0,76 μm , como mostrado na Figura 1.

A denominação fonte de luz é concedida ao corpo que emite alguma radiação na frequência visível. O Sol é, obviamente, a principal fonte de luz da Terra. A radiação eletromagnética emitida pelo Sol é conhecida como radiação solar, e quase toda ela se encontra na faixa de comprimento de onda de 0,3 a 3 μm . Quase metade da radiação solar é

luz, isto é, está na faixa visível, sendo o restante ultravioleta e infravermelho (PRATESI; SANI; LUCIA, 2014).

A radiação emitida pelos corpos na temperatura ambiente está na região infravermelha do espectro, que se estende de 0,76 a 100 μm . Os corpos começam a emitir uma radiação visível perceptível para temperaturas acima de 800 K.

Um corpo em uma temperatura termodinâmica acima de zero emite radiação em todas as direções ao longo da vasta faixa de comprimento de onda. A quantidade de energia de radiação emitida a partir da superfície em um determinado comprimento de onda depende do material do corpo e da condição e temperatura da superfície (WELTY et al, 2008). Em função disso, diferentes corpos podem emitir quantidades diferentes de radiação por unidade de área, mesmo quando apresentam a mesma temperatura.

Além da radiação emitida por um corpo, existe a radiação incidente sobre um corpo. Tal radiação pode ter a sua origem na emissão e reflexão que ocorrem em outras superfícies. A intensidade da radiação incidente pode ser relacionada com um importante fluxo radiante, conhecido por irradiação, que engloba a radiação incidente a partir de todas as direções (INCROPERA et al, 2008).

Outro fluxo radiante de interesse é a radiosidade, a qual considera toda a energia radiante que deixa uma superfície, uma vez que essa radiação inclui a porção refletida da irradiação, assim como a emissão direta (INCROPERA et al, 2008). A Radiosidade está ilustrada na Figura 2.

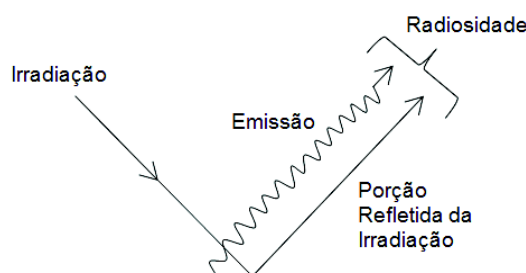


Figura 2. Radiosidade em uma superfície.

Fonte: Adaptado de Incropera et al (2008).

Para conhecer o poder emissivo, a irradiação e a radiosidade de uma superfície real, faz-se necessária a definição do corpo idealizado, chamado corpo negro, o qual é utilizado como um padrão com o qual as propriedades radioativas de superfícies reais podem ser comparadas.

Um corpo negro é definido como um perfeito emissor e absorvedor de radiação. Em determinada temperatura e comprimento de onda, nenhuma superfície pode emitir mais energia do que o corpo negro. Um corpo negro absorve toda a radiação incidente, independentemente do comprimento de onda e da direção (ÇENGEL; GHAJAR, 2012). Além disso, o corpo negro emite energia de radiação uniformemente em todas as direções por unidade de área normal da direção de emissão, ou seja, é um emissor difuso. A expressão difusa significa “independente da direção”, como ilustrado na Figura 3.

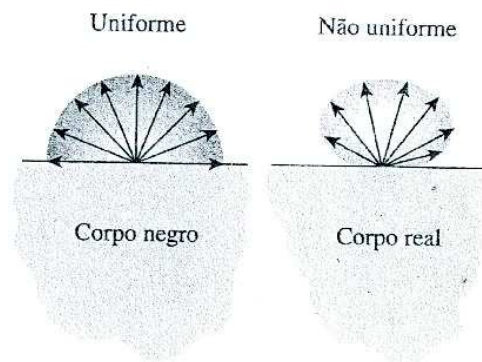


Figura 3. Comportamento de emissão difusa de um corpo negro.

Fonte: Adaptado de Çengel e Ghajar (2012).

Embora um corpo negro pareça negro a olho nu, é fundamental que haja uma distinção entre o corpo negro idealizado e a superfície negra comum. Qualquer superfície que absorve a parte visível da radiação parece negra, e a superfície que reflete essa parte parece completamente branca. Considerando que a radiação visível ocupa uma faixa muito estreita do espectro, de 0,4 a 0,76 μm , não se pode fazer quaisquer julgamentos sobre a *negrume* da superfície com base em observações visuais (KREITH; BOHN, 2003).

A energia de radiação emitida por um corpo negro por unidade de tempo e por unidade de área foi determinada experimentalmente por Joseph Stefan em 1879 e é expressa como:

$$E_b(T) = \sigma T^4 \quad (2)$$

Onde:

$\sigma = 5,670 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ é a constante de Stefan-Boltzmann;

T – temperatura absoluta em K;

$E_b(T)$ – potência emissiva do corpo negro em função da temperatura.

A Equação 2 foi verificada teoricamente em 1884 por Ludwig Boltzmann, ficando mundialmente conhecida como lei de Stefan-Boltzmann.

A variação da potência emissiva do corpo negro espectral em relação ao comprimento de onda é apresentada na Figura 4 para temperaturas selecionadas.

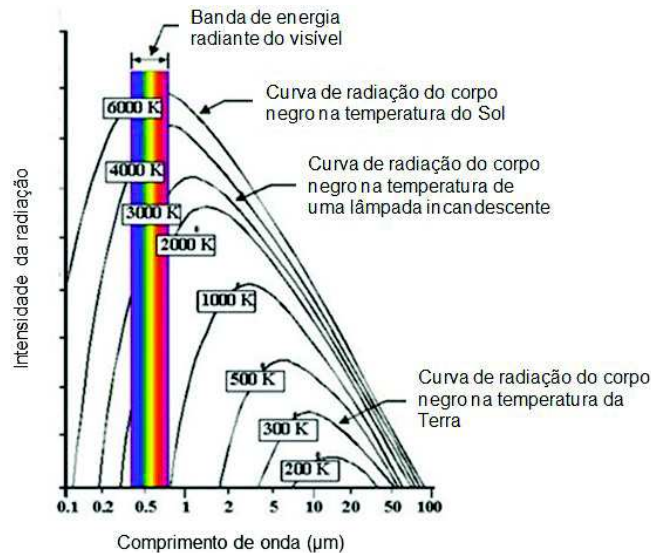


Figura 4. Variação da intensidade da radiação de um corpo negro com comprimento de onda para diversas temperaturas.

Fonte: Bernuy (2008)

De acordo com Çengel e Ghajar (2012), algumas observações podem ser feitas a partir da Figura 4:

- A radiação emitida pelo Sol, que é considerado um corpo negro a 5780 K, atinge seu ponto mais alto na região visível do espectro. Portanto, o Sol está em sintonia com os olhos humanos. Enquanto que superfícies a $T \leq 800$ K emitem radiação quase inteiramente na região do infravermelho e, dessa forma, não são visíveis a olho nu, a menos que reflitam luz proveniente de outras fontes;

- A radiação emitida depende continuamente do comprimento de onda. Para qualquer temperatura especificada, ela aumenta com o comprimento de onda, atinge o pico e, em seguida, diminui com o aumento do comprimento de onda;

- Dado qualquer comprimento de onda, a quantidade de radiação emitida eleva com o aumento da temperatura;

- Na proporção em que a temperatura aumenta, as curvas deslocam-se para a esquerda, para a região de onda mais curtas. Logo, para temperaturas altas, uma maior fração da radiação é emitida para comprimentos de onda mais curtos.

Essa última conclusão é associada a lei do deslocamento de Wien, expressa pela equação 3 a seguir:

$$\lambda_{\max} T = C \quad (3)$$

Onde:

$C = 2898 \mu\text{m.K}$;

T – temperatura;

$\lambda_{\max}$ – comprimento de onda máximo.

A partir do conceito de corpo negro, é possível analisar o comportamento de superfícies reais, de forma que se tornou conveniente escolher o corpo negro como referência ao se descrever a emissão de uma superfície real (INCROPERA et al, 2008).

3.2.3 Propriedades Ópticas e Radioativas dos Materiais

Por propriedades ópticas subentende-se a resposta de um material à exposição a uma radiação eletromagnética e, em particular, à luz visível. Quando a luz atravessa de um meio para outro, uma parcela da radiação luminosa pode ser transmitida através do meio, outra parcela será absorvida, e outra será refletida na área de interação entre os dois meios, conforme ilustrado na Figura 5.

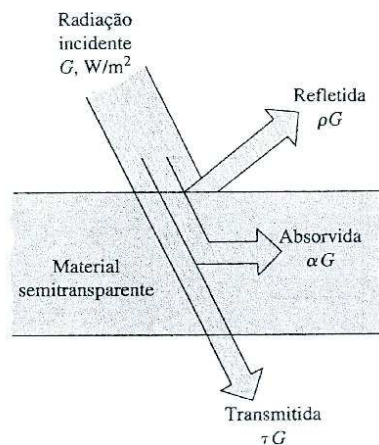


Figura 5. Absorção, Reflexão e Transmissão da radiação incidente em um material semitransparente.

Fonte: Çengel e Ghajar (2012)

Os materiais capazes de transmitir a luz com absorção e reflexão relativamente pequenas são denominados de transparentes e é possível ver através deles. Os materiais translúcidos são aqueles por meio dos quais a luz é transmitida de forma difusa; ou seja, a luz é dispersa em seu interior ao nível de que os objetos não são distinguidos com clareza ao serem observados através de uma amostra do material. Os materiais que são impenetráveis à transmissão da luz visível são chamados opacos. (CALLISTER, 2008). A Figura 6 explicita a resposta de cada um desses três tipos de materiais.

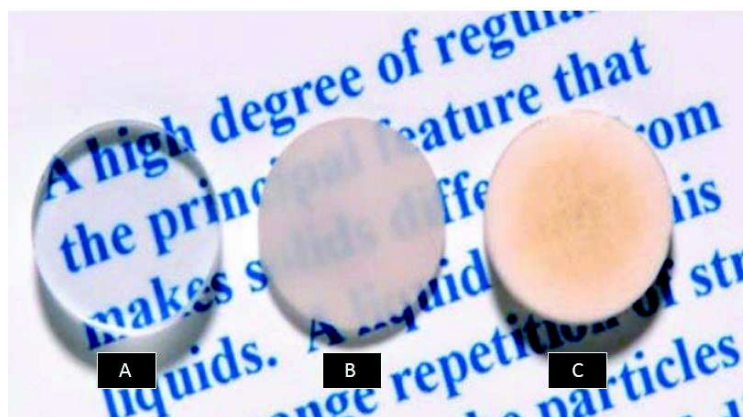


Figura 6. Efeito da transmissividade da luz em três amostras de óxido de alumínio, (a) transparente, (b) translúcido e (c) opaco.

Fonte: Callister (2008).

Grande parte dos materiais encontrados na prática, tais como os metais, a madeira e os tijolos são opacos à radiação térmica, e a radiação é considerada um fenômeno de superfície nesses materiais, ou seja, a radiação térmica é emitida ou absorvida na região dos primeiros microns da superfície, portanto fala-se de propriedades radioativas das superfícies de materiais opacos (WELTY et al, 2008).

Em outros materiais, tais como o vidro e a água, é possível a penetração de radiação visível a consideráveis profundidades antes que qualquer absorção significativa ocorra. Assim, a radiação através de materiais semitransparentes não pode ser considerada um fenômeno de superfície, uma vez que todo o volume do material interage com a radiação. No entanto, quando se leva em consideração a radiação infravermelha, o vidro e a água apresentam comportamento praticamente semelhante aos dos materiais opacos. Dessa forma, os materiais podem demonstrar comportamentos distintos em diferentes comprimentos de onda. Em função disso, utiliza-se, quando possível, a aproximação da

superfície real para a denominada *superfície cinza*, ou seja, aquela em que suas propriedades são independentes do comprimento de onda.

Dessa forma, a emissividade de uma superfície cinza e difusa é indicada como a razão entre a radiação emitida pela superfície em uma determinada temperatura e a radiação emitida por um corpo negro na mesma temperatura.

$$\varepsilon(T) = E(T)/E_b(T) \quad (4)$$

Onde:

$\varepsilon(T)$ – emissividade da superfície, a qual varia entre 0 e 1, $0 \leq \varepsilon \leq 1$;

$E(T)$ – radiação emitida pela superfície real;

$E_b(T)$ – radiação emitida por um corpo negro.

A emissividade irá fornecer uma medida de quanto a superfície se aproxima de um corpo negro, para o qual $\varepsilon = 1$ (MALISKA, 2004). A emissividade de uma superfície real não é uma constante. Pelo contrário, ela se modifica com a temperatura da superfície, o comprimento de onda e a direção das radiações emitidas. Em função disso, diferentes emissividades podem ser definidas para uma superfície em decorrência dos efeitos considerados (ÇENGEL; GHAJAR, 2012). Porém, aproximações de superfície cinza e difusa são muitas vezes empregadas em cálculos de radiação. Como a emissividade representa as características de emissão dos corpos que estão em uma temperatura não nula, cada corpo é constantemente bombardeado por radiação proveniente de todas as direções ao longo do intervalo de comprimento de onda (WELTY et al, 2008).

Como visualizado na Figura 5, quando a radiação atinge uma superfície, parte dela é absorvida e parte é refletida, sendo que o restante, se houver, é transmitida.

A fração de irradiação absorvida pela superfície é chamada absortividade ou absorptância (α), a fração refletida pela superfície é chamada refletividade ou refletância (ρ) e a fração transmitida é chamada transmissividade ou transmitância (τ).

Convencionou-se que se tratando de material com a superfície lisa e uniforme usa-se preferencialmente o sufixo – ividade, já para uma superfície qualquer se usa o sufixo – ância. Doravante, as propriedades radioativas citadas nesse trabalho serão mencionadas com o sufixo - ância. Dessa forma:

$$\text{Absortância: } \alpha(\lambda) = \text{rad. absorvida/rad. incidente} = G_{\text{abs}}/G, 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (5)$$

$$\text{Refletância: } \rho(\lambda) = \text{rad. refletida/rad. incidente} = G_{\text{ref}}/G, 0 \leq \rho \leq 1 \quad (6)$$

$$\text{Transmitância: } \tau(\lambda) = \text{rad. transmitida/rad. incidente} = G_{\text{tr}}/G, 0 \leq \tau \leq 1 \quad (7)$$

Onde:

G – fluxo de radiação incidente sobre a superfície;

G_{abs} , G_{ref} e G_{tr} – porções absorvida, refletida e transmitida, respectivamente;

Rad – radiação.

A primeira lei da termodinâmica determina que a soma das radiações absorvida, refletida e transmitida deve ser igual à radiação incidente. Isto é:

$$G_{\text{abs}} + G_{\text{ref}} + G_{\text{tr}} = G \quad (8)$$

Dividindo cada termo da Equação 8 por G , tem-se:

$$\alpha(\lambda) + \rho(\lambda) + \tau(\lambda) = 1 \quad (9)$$

Para corpos negros, que são perfeitos absorvedores, $\rho(\lambda) = 0$ e $\tau(\lambda) = 0$, logo a Equação 9 se reduz a:

$$\alpha(\lambda) = 1 \quad (10)$$

A Lei de Kirchhoff diz que para corpos em equilíbrio termodinâmico a emissividade é igual à absortividade, assim:

$$\varepsilon(\lambda) = \alpha(\lambda) \quad (11)$$

Para superfícies opacas, como a maioria dos sólidos, $\tau(\lambda) = 0$, então:

$$\alpha(\lambda) + \rho(\lambda) = 1 \quad (12)$$

Essa equação 12 é a que foi utilizada no trabalho, em função do material ter comportamento opaco.

3.2.4. Aproveitamento da Energia Solar

A energia do Sol pode ser aproveitada como fonte de calor para aquecimento ou para a produção de eletricidade. Uma das formas de produção de eletricidade a partir da energia do Sol ocorre pelo efeito fotovoltaico, que consiste na conversão direta da luz solar em energia elétrica.

Para tanto, é necessário adaptar um material semicondutor (geralmente o silício) para que, na medida em que é estimulado pela radiação, permita o fluxo eletrônico (partículas positivas e negativas). Assim, as células fotovoltaicas têm, pelo menos, duas camadas de semicondutores: uma positivamente carregada e outra negativamente, formando uma junção eletrônica (VILLALVA; GAZOLI, 2012).

Quando a luz do sol atinge o semicondutor na região dessa junção, o campo elétrico existente permite o estabelecimento do fluxo eletrônico, antes bloqueado, e dá início ao fluxo de energia na forma de corrente contínua (VILLALVA; GAZOLI, 2012). Quanto maior a intensidade de luz, maior o fluxo de energia elétrica. A Figura 7 ilustra a superfície ativa e a constituição interna de uma célula fotovoltaica típica.

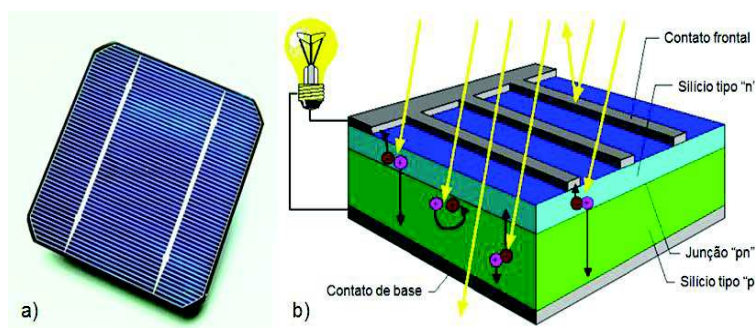


Figura 7. a) Superfície ativa de uma célula fotovoltaica típica, b) Constituição interna de uma célula fotovoltaica típica.

Fonte: Adaptado de Castro (2002).

A corrente elétrica produzida pelos sistemas fotovoltaicos é coletada e processada por dispositivos controladores e conversores, podendo ser armazenada em baterias ou utilizada diretamente em sistemas conectados à rede elétrica. As placas fotovoltaicas podem ser usadas nos telhados e fachadas de residências e edifícios para suprir as necessidades locais de eletricidade, ou podem ser empregadas na construção de usinas geradoras de eletricidade (CASTRO, 2002).

Outro meio de obter eletricidade através do calor do Sol é pelo uso de coletores solares do tipo concentrador, que são dispositivos capazes de captar a radiação solar e transmiti-la a um fluido, para seu posterior aproveitamento. Esses tipos de coletores são utilizados em aplicações que demandem temperaturas mais elevadas, por possuírem uma superfície refletora que direciona a radiação direta a um foco, onde há um receptor pelo qual escoo o fluido absorvedor de calor (LOPEZ, 2012). O calor é transportado pelo fluido até uma central geradora, onde é empregado para produzir vapor e acionar uma turbina acoplada a um gerador elétrico.

Existem diversos tipos de usinas solares térmicas, de acordo com o sistema de captação e concentração empregado. Os principais tipos de sistemas são: concentradores cilíndricos-parabólicos; coletor Fresnel; disco parabólico e torre central, os quais podem ser visualizados, respectivamente, na Figura 8.

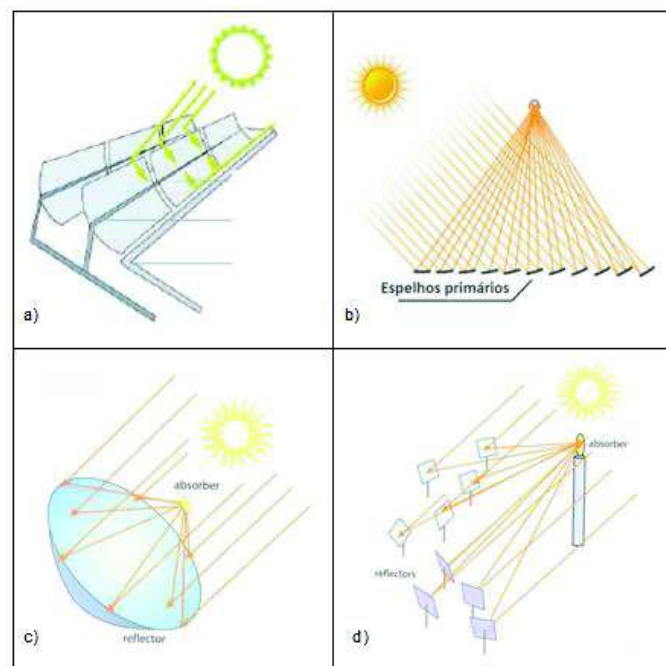


Figura 8. a) Concentradores cilíndricos-parabólicos; b) Coletor Fresnel; c) Disco parabólico e d) Torre central.

Fonte: Malagueta (2012).

A outra forma de aproveitamento da energia do Sol é a utilização para aquecimento, nesse sistema, onde o objetivo é aquecer a água utilizando diretamente o calor do Sol, de

forma simples, limpa e eficiente, poupando outros recursos energéticos como o gás natural, o carvão e a energia elétrica.

Nesse tipo de sistema, o calor é captado por coletores solares não concentradores (não possuem métodos de concentração óptica) instalados nos telhados de prédios ou residências para aquecer a água. Dentro dos coletores existem tubos por onde circula a água que é aquecida e depois armazenada em um reservatório (MARTINS, 2010). O coletor solar de placa plana é o tipo de coletor mais utilizado para essa função e está esquematizado na Figura 9 a seguir.

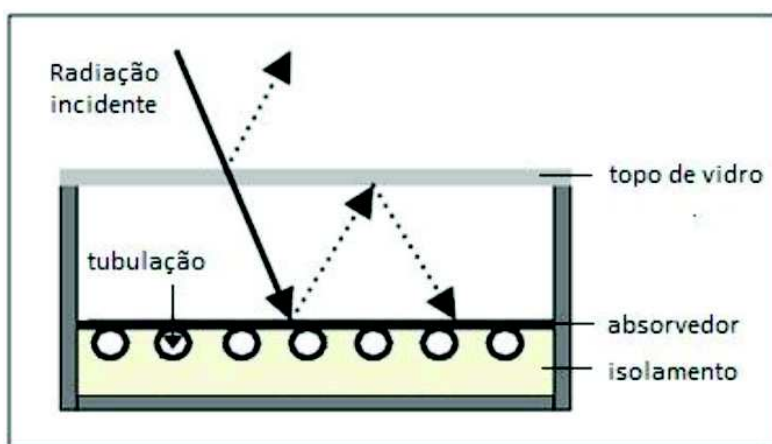


Figura 9. Esquema de seção transversal de um coletor solar do tipo painel plano.

Fonte: Gelin (2004) apud Martins (2010).

Como pode ser visto na Figura 9, um coletor solar plano é constituído por uma ou mais coberturas transparentes (normalmente de vidro) que minimizam perdas por convecção e por emissão térmica e ao mesmo tempo permite a entrada da radiação solar; por uma superfície absorvedora, a qual se encontra no centro do coletor e é protegida por uma caixa resistente. Essa superfície permite a transferência de energia para o fluido circulante. Além disso, o coletor possui isolamento posterior e lateral de modo a minimizar as perdas de calor, e na parte lateral existem dois tubos ligados para alimentação e retorno do fluido circulante (TEIXEIRA; CARVALHO; LEITE, 2011).

Embora o coletor solar de placa plana seja usualmente utilizado para aquecimento de água a baixas temperaturas, o emprego de filmes absorvedores seletivos tem proporcionado aumento da eficiência desse equipamento, possibilitando uma temperatura de operação mais elevada na saída do coletor, aumentando assim o horizonte para novas aplicações.

Segundo Martins (2010), para operações em regiões com baixo índice de insolação ou em coletores solares para aplicações termoelétricas, o material absorvedor deve possuir refletividade seletiva, sendo capaz de absorver o máximo da radiação solar incidente e minimizar as perdas térmicas por emissão de radiação infravermelha. Este absorvedor é então chamado superfície seletiva e é geralmente composto por um filme fino aplicado sobre um substrato condutor térmico, podendo ser precedido por uma camada antioxidante (ou antidifusiva) e sucedido por uma camada antirrefletiva, em contato com o ambiente. A Figura 10 mostra a presença da superfície seletiva em um coletor de placa plana.

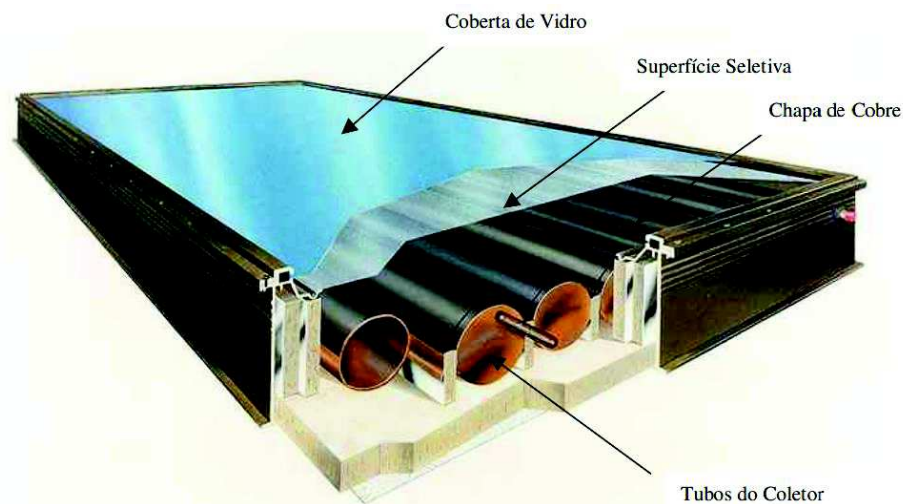


Figura 10. Perspectiva de um coletor solar tipo painel plano.

Fonte: Gomes (2001).

3.3 Superfícies Seletivas

O principal componente de um coletor solar é a superfície absorvedora, pois é nela que ocorre a conversão fototérmica. A maioria dos coletores solares do tipo painel plano utiliza a tinta preta fosca comum para absorver a energia incidente, sem que haja a preocupação com perdas térmicas (AGUILAR et al, 2003).

No entanto, pela Lei de Kirchhoff (Equação 11), a absorptância, a emitância direcional espectral (aquela que depende da direção e do comprimento de onda) e a emitância total hemisférica (aquela que independe da direção e do comprimento de onda) possuem os mesmos valores quando se referem à análise de superfícies cinzentas e difusas. Desse modo, as tintas pretas foscas além de apresentarem alta absorptância, também possuem alta emitância, o que estimula a perda por radiação térmica para o ambiente (GOMES, 2001).

O ideal é que os coletores solares tenham uma superfície absorvedora que possua alta absorptância para radiação no espectro de energia solar e, simultaneamente, baixa emitância térmica. Foi com essa ideia que em 1955, em uma conferência internacional sobre energia solar, Tabor, Gier e Dunkle estabeleceram o conceito de superfície seletiva e apresentaram uma primeira aplicação para a mesma (NAHAR; MO; IGNATIEV, 1989).

Dessa forma, uma superfície seletiva absorvedora ideal é aquela que absorve a radiação solar sem emitir radiação térmica (SHANKER; HOLLOWAY, 1985). A Figura 11 mostra esquematicamente as interações que ocorrem entre a radiação solar e as superfícies seletivas.

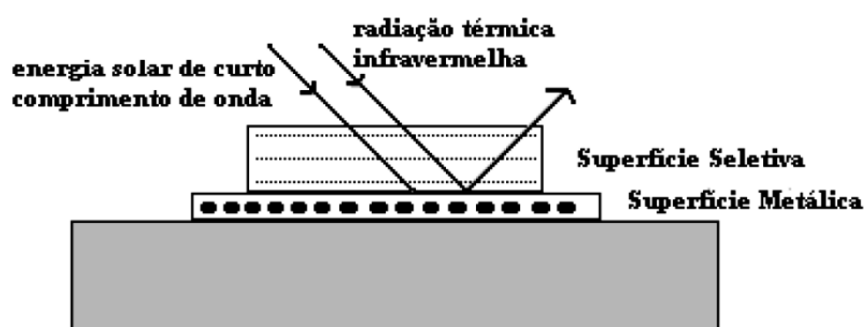


Figura 11. Esquema da radiação solar na superfície seletiva-coletor.

Fonte: Agnihotri; Gupta (1981) apud Gomes (2001).

A seletividade óptica de uma superfície absorvedora varia em virtude do comprimento de onda (λ) da radiação incidente, de forma que o comportamento seletivo, a uma determinada temperatura, consiste em absorver toda a radiação incidente abaixo de determinado comprimento de onda, tido como o comprimento de onda de corte (λ_c), e não emitir radiação acima deste comprimento de onda (AMRI et al, 2013; MADHUKESWARA; PRAKASH, 2012).

Para aplicações em energia solar, o λ_c é igual a $2\ \mu\text{m}$, uma vez que uma superfície seletiva espectral deve apresentar alta absorptância na faixa do espectro relativa à radiação solar na região visível de alta intensidade e na região do infravermelho próximo, o que corresponde até aproximadamente $2\ \mu\text{m}$, e ao mesmo tempo apresentar baixa emitância para a radiação térmica infravermelha, referente aos comprimentos de onda acima de $2\ \mu\text{m}$ (KENNEDY, 2002; SHI; YANG, 1999).

No entanto, este λ_c é característico para diferentes materiais e tipos de superfícies. No caso dos semicondutores, esta variação está relacionada a algumas propriedades, como

por exemplo, seu *band gap* (representa a quantidade de energia necessária para que um elétron se desloque da banda de valência até a banda de condução) que é função do tipo de ligações atômicas que este material apresenta e que determinará a quantidade de energia que poderá ser absorvida (CALLISTER, 2008).

A microestrutura do material também irá influenciar seu λ_c . Materiais que possuem inclusão de partículas com diâmetro inferior a faixa de comprimentos de onda da radiação incidente, terão suas propriedades ópticas afetadas, pois estas partículas gerarão múltiplas reflexões internas ao material (MARTINS, 2010).

A espessura do filme seletivo também pode ser um fator que motivará alterações no λ_c visto que este pode atuar como filtro a determinados comprimentos de onda de radiação incidente e que, se a espessura da superfície for elevada, a quantidade de energia emitida por radiação também será maior (REBOUTA et al., 2012). A Figura 12 ilustra o comportamento de uma superfície seletiva ideal.

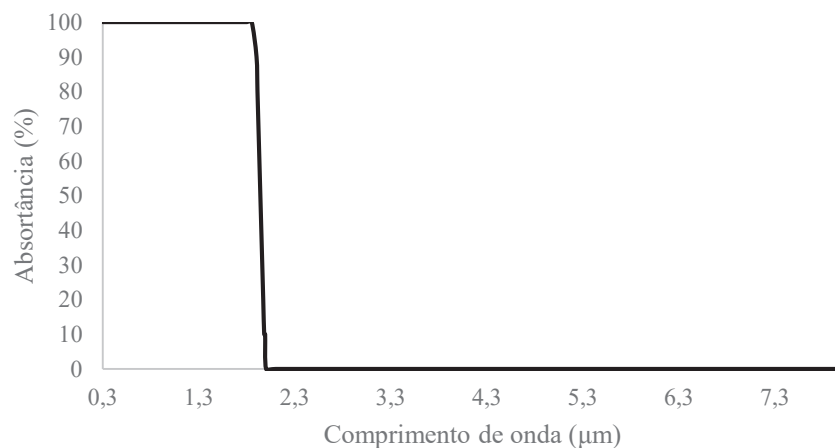


Figura 12. Comportamento de uma superfície seletiva ideal.

Fonte: Adaptado de Petitjean e Vander Poorten (1980)

Como pode ser visto na Figura 12, uma superfície seletiva ideal deve ter uma transição brusca entre as regiões de alta e baixa refletância, próxima a 2 μm, que é aproximadamente o limite superior do espectro solar.

Quanto a eficiência das superfícies seletivas, ela é comumente analisada em função da seletividade, parâmetro definido como a razão entre a absorptância na faixa do visível e a emitância na faixa do infravermelho (KENNEDY, 2002).

$$\text{Seletividade} = \text{sel} = \alpha/\varepsilon \quad (13)$$

Uma superfície seletiva para fins fototérmicos deve apresentar o fator de seletividade maior que 5,67; mas é necessário que a absorptância solar seja maior que 85% e a emitância térmica menor que 15%. Quando o fator de seletividade for maior que 10 a superfície é considerada altamente seletiva (KRENZINGER, 1979; XIAO et al., 2011). Além disso, ela deve ser estável na temperatura de operação, ter alta durabilidade e baixo custo.

Um dos problemas que dificultam a produção de superfícies seletivas é a necessidade dessa baixa emitância, o que conduz à fabricação de superfícies seletivas com configurações complexas e sujeitas a degradação na temperatura de operação (MIHELICIC et al, 2015; ZHENG et al., 2013).

A Tabela 1 apresenta os principais materiais utilizados como superfícies seletivas e os processos utilizados em suas deposições.

Tabela 1. Materiais comumente utilizados como superfícies seletivas.

Material	Substrato	Processo de Fabricação	Temp. Trabalho (°C)
Níquel negro	Aço	Eletrodeposição	< 200
Cobre negro	Cobre	Eletrodeposição	< 250
Cromo negro	Ni-Cu	Eletrodeposição	< 350
Au/TiO ₂	Aço inoxidável	Sol-gel	> 500
Ni-SiO ₂	Alumínio ou cobre	Deposição química reativa	400-800
CuFeMnO ₄ /SiO ₂	Vidro ou silício	Sol-gel	Não informado
a-C:H	Alumínio	Deposição física de vapor	< 250
TiN	Alumínio ou cobre	Deposição química Reativa	< 500

Fonte: Adaptado de Kennedy (2002).

Percebe-se, por meio da Tabela 1, que a superfície seletiva fabricada a partir de óxido de silício é a que apresenta temperatura de trabalho mais elevada. Dessa forma, o presente trabalho procurou avaliar o potencial de um material predominantemente composto por silício, a fim de verificar sua capacidade intrínseca de absorção solar em função, inicialmente, das suas características químicas.

Por meio da Tabela 1, observa-se também que o processo de deposição via Sol-Gel é empregado para temperaturas de trabalho até 500°C que é o objetivo do presente estudo. Esse foi mais um fator motivacional para a adoção dessa técnica na pesquisa.

3.3.1 Tipos de Superfícies Seletivas

As superfícies seletivas podem ser classificadas de várias formas distintas. Neste trabalho foi tomado como parâmetro base para categorização das superfícies seletivas, as características do arranjo físico e estrutural destas superfícies. Baseado nos estudos de Fantini (1980), Gallo (1985), Gomes (2001), Martins (2010) e Sade (2011), foi possível classificá-las em cinco tipos distintos:

a) Materiais Absorvedores com Seletividade Intrínseca

São constituídos de materiais cujas propriedades radioativas intrínsecas favorecem a seletividade espectral. Trata-se de um material natural cuja absorptância é alta para comprimentos de onda abaixo de $1,5\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ e a emitância é baixa para comprimentos de onda maiores. No entanto, não se encontra na natureza material que exibe comportamento seletivo e sim alguns materiais que possuem propriedades seletivas aproximadas.

As propriedades ópticas desejáveis às superfícies seletivas são encontradas em metais de transição e semicondutores. Porém, a transição de comportamento de absorção para reflexão ocorre em comprimentos de onda muito curtos, muito longos, ou ao longo de uma faixa muito extensa para aplicação tecnológica. Para que cada um desses materiais possa servir como um absorvedor intrínseco, grandes modificações seriam necessárias. Alguns materiais intrínsecos utilizados são W, Si dopado com B, CaF_2 , HfC , ZrB_2 , SnO_2 , Ln_2O_3 , V_2O_5 e LaB_6 .

b) Recobrimento com Superfícies Texturizadas

Esse método consiste em obter a seletividade da superfície através do controle da morfologia da mesma, ou seja, são produzidas irregularidades nas superfícies absorvedoras. Tais irregularidades devem ter dimensões similares ao comprimento de onda de corte, a fim de que na faixa correspondente ao visível e infravermelho próximo, as ondas apresentem comprimentos menores que as estruturas, de forma que possam ser aprisionadas nas micro cavidades, podendo assim ser refletidas entre as paredes e parcialmente absorvidas em seu interior.

Já quando a radiação de comprimento de onda acima do valor de corte incide sobre a superfície, a mesma se comporta como lisa e espelhada. Logo, a técnica permite a obtenção de armadilhas ópticas capazes de estabelecer discriminação entre comprimentos de ondas diferentes. Entretanto, a absorção destes filmes é fortemente dependente do ângulo de incidência da radiação.

As técnicas mais utilizadas para melhorar a absortância solar através da textura das superfícies são: ranhuras; revestimento por deposição elétrica em superfícies rugosas por processos mecânicos; semicondutores evaporados em vácuo parcial; rugosidade produzida por sputtering e deposição química a vapor. Algumas superfícies texturizadas incluem o Al_3Ni , CuO-Cu e Al_2O_3 . No entanto, todas elas devem ser protegidas de danos causados por contato ou abrasão.

c) Conjunto Absorvedor-Refletor

Consiste em produzir uma superfície absorvedora pela ação conjunta de dois materiais com funções ópticas complementares, onde a absorção da radiação solar é obtida por um e a reflexão no infravermelho pelo outro.

Essa junção absorvedor e refletor pode ser obtida de duas formas. No primeiro caso, realiza-se a deposição de um filme com comportamento absorvedor em relação à radiação solar e transparente em relação ao infravermelho, sobre um material refletor de infravermelho (normalmente um substrato de cobre ou alumínio). Assim, o sistema apresentará alta absortância solar devido à camada exterior preta e, ao mesmo tempo, baixa emitância térmica em função do substrato refletor metálico.

O modo mais simples para sua obtenção consiste em produzir esse efeito alterando o estado morfológico ou químico da superfície do metal de forma que a refletância no infravermelho seja conservada, e simultaneamente a textura ou a composição química da superfície proporcione a almejada elevação da absortância solar.

Essa alteração da superfície pode ser produzida por meio de imersão em banhos, oxidação térmica, eletrodeposição ou outros métodos de conversão, quase sempre de fácil aplicação em grandes áreas com custos relativamente baixos. Alguns exemplos dessa classe de revestimentos seletivos são: o “cromo negro” e o “níquel negro” gerados por eletrodeposição, e o “ferro negro” e o “cobre negro” gerados por imersão, oxidação e eletrodeposição.

No segundo caso, o filme se comporta como transparente para a faixa do espectro solar e refletor na região do infravermelho. Dois tipos de materiais têm sido usados para fabricar esses filmes: semicondutores transparentes no visível e com alta refletância no infravermelho ou metais com alta refletância no infravermelho e com baixa absorção no visível para permitir que a película seja transparente. Nesse segundo caso, a superfície que reflete o infravermelho não necessita ser depositada sobre a região absorvedora, ela pode ficar na parte interna do vidro que cobre o coletor, combinação conhecida como “espelho de calor”.

d) Filmes de Materiais Compósitos

Consiste em partículas metálicas, cuja dimensão é bem menor que o comprimento de onda da radiação incidente, embebidas num material dielétrico contínuo ou material cerâmico, esse conjunto é denominado de *cermet*. Os metais comumente utilizados são Ni, Cr, Cu e Ag e quanto aos materiais cerâmicos têm-se utilizado o Al_2O_3 , o SiO_2 e o NiO .

Nesses filmes as partículas metálicas tem a função de espalhar a luz de tal forma que através de múltiplas reflexões internas a radiação é absorvida (o espalhamento depende das propriedades ópticas, do tamanho das partículas e do meio). Enquanto que o dielétrico se encarrega de aumentar as propriedades de transporte térmico.

Quando depositadas em substratos metálicos de baixa emitância e por meio de controle adequado da espessura do filme, o cermet proporciona elevada absorptância solar e pouco influencia na emitância térmica do substrato. Uma camada antirrefletiva pode ser adicionada para minimizar perdas por reflexão na região solar.

e) Multicamadas interferentes em série

O efeito seletivo é o resultado de uma multiplicidade de passes da radiação, pelo uso de duas camadas dielétricas separadas por um filme fino metálico semitransparente, sobre uma quarta camada de um filme metálico refletor. O objetivo é combinar em uma pilha, materiais com características ópticas diferentes, de modo que no final se obtenha um filtro opticamente seletivo. Os materiais mais utilizados são: metais e dielétricos, devido à diferença entre seus índices de refração.

O fenômeno de seletividade é obtido através do conjunto das camadas que constituem o filme seletivo, em que cada camada apresenta uma função específica, determinada a seguir:

- i) Primeira camada: a radiação solar incide sobre a camada dielétrica superior, a qual apresenta elevada absorção na região visível, absorvendo, dessa forma, grande parte da radiação incidente;
- ii) Segunda e terceira camadas: a camada de metal semitransparente, assim como a segunda camada de material dielétrico, impede que haja a refletância na região visível;
- iii) Quarta camada: a camada de metal (substrato) modifica a refletância, fazendo com que seja alta na região infravermelha e baixa na região visível.

Nesse tipo de conjunto seletivo, a espessura das camadas deve ser cuidadosamente controlada para que as radiações refletidas sejam canceladas por interferência destrutiva.

Todos os tipos de superfícies seletivas solares citadas acima podem ser visualizadas na Figura 13.

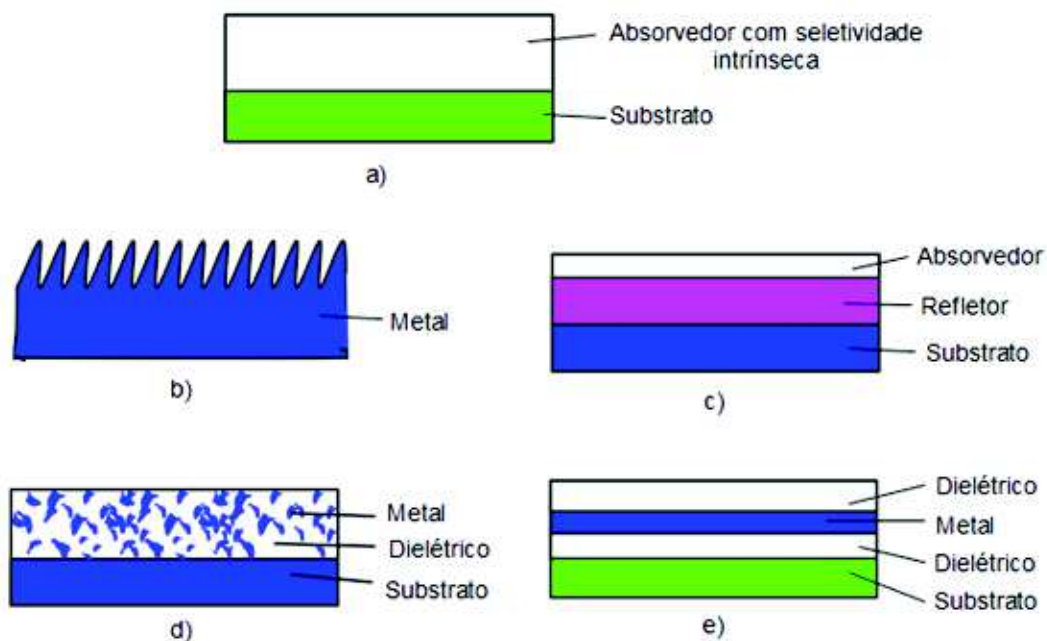


Figura 13. a) Materiais Absorvedores com Seletividade Intrínseca; b) Recobrimento com Superfícies Texturizadas; c) Conjunto Absorvedor-Refletor; d) Filmes de Materiais Compósitos; e) Multicamadas interferentes em série.

Fonte: Kennedy (2002).

3.3.2 Técnicas de Obtenção de Superfície Seletiva Absorvedora

a) Eletrodeposição

A eletrodeposição é um método muito utilizado na indústria para obtenção de revestimentos metálicos com elevada aderência, boas propriedades físicas e qualidades mecânicas e químicas (PECEQUILO; PANOSSIAN, 2010). Para que o processo seja adequado, torna-se fundamental manter as propriedades do depósito dentro das especificações em todas as deposições de forma a viabilizar a reprodução de forma rápida e correta. A Figura 14 esquematiza o processo de eletrodeposição.

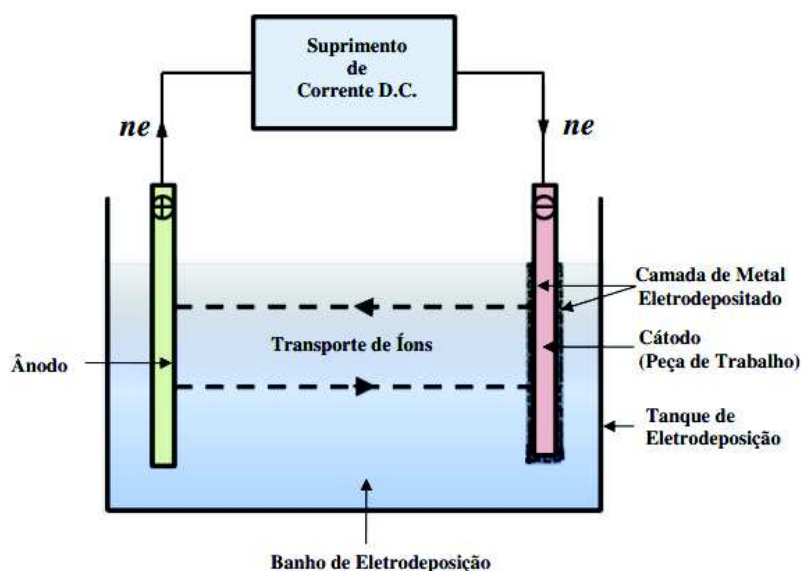


Figura 14. Princípio da Eletrodeposição

Fonte: Adaptado de Gomes (2001).

Em um vaso inerte contendo o banho de eletrodeposição que possui sais condutores, imergem-se três componentes: a peça (cátodo) que sofrerá a deposição do filme seletivo; o metal em forma solúvel que será depositado sobre o substrato, e um ânodo, eletronicamente condutor, solúvel ou insolúvel. Esse banho será submetido a uma corrente, regulada e contínua, proporcionando a deposição sobre a superfície de trabalho por uma simples reação (SILVA, 1980).

É essencial que haja uma seleção do material do ânodo e um adequado pré-tratamento do cátodo, do banho, da densidade de corrente e de outras condições de eletrólise para que a

eletrodeposição ocorra com sucesso. Por meio dessa técnica é viável a deposição de camadas sobrepostas de materiais diferentes para formar a superfície seletiva.

A eletrodeposição é favorável à produção em larga escala de superfície seletiva, uma vez que possui muitos anos de aplicação, apresentando dessa forma um estado razoável de desenvolvimento tecnológico (VILELA, 1985).

A existência de vários trabalhos científicos voltados para a análise da eficiência da eletrodeposição, visando obter superfícies seletivas solares, mostra a consolidação da mesma. Como exemplos, tem-se o trabalho desenvolvido por Lizama-Tzec et al (2014) que com a técnica de eletrodeposição, depositaram níquel negro sobre substrato de aço inoxidável obtendo $\alpha = 0,74$ e $\varepsilon_{200} \text{ } ^\circ\text{C} = 0,07$. Já Kadirgan e Söhmen (1999) com a técnica de eletrodeposição, depositaram cobalto negro sobre substrato de cobre obtendo $\alpha = 0,88$ e $\varepsilon_{300} \text{ } ^\circ\text{C} = 0,13$.

Além disso, é possível por meio da eletrodeposição, se conseguir depositar sobre a peça de trabalho, camadas de vários tipos de materiais, tais como: metais simples como Sn, Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Pb, Ag, Au e Pt; ligas como Cu-Zn, Cu-Sn, Pb-Sn, Sn-Ni, Ni-Co, Ni-Cr e Ni-Fe; compósitos, metais dispersos em sólidos, tais como, PtFe, AlO, WC, diamante, SiC, CrC e grafite (SHANKER; HOLLOWAY, 1985). No entanto, o lado negativo desse método é o descarte dos resíduos gerados e a poluição geral na sua aplicação (PRATESI; SANI; LUCIA, 2014).

b) Spray Pirólise

É um método que objetiva fazer com que um spray (elevado número de gotas, com dimensões extremamente reduzidas, lançadas por um gás de arraste) composto por uma solução iônica de um sal de interesse incida contra um substrato previamente aquecido. Ao atingir esse substrato, as substâncias precursoras passarão por um processo de decomposição pirolítica, havendo as reações químicas as quais originarão o composto almejado (PEREDNIS et al, 2005). Por meio do controle da concentração dos constituintes da solução precursora é possível obter a composição desejada dos filmes que serão formados.

A reação química ocorre em virtude da energia térmica obtida através do contato existente entre o substrato previamente aquecido e as gotículas arremessadas (WILL et al, 2000). De forma generalista, um sistema spray pirólise é constituído conforme a Figura 15.

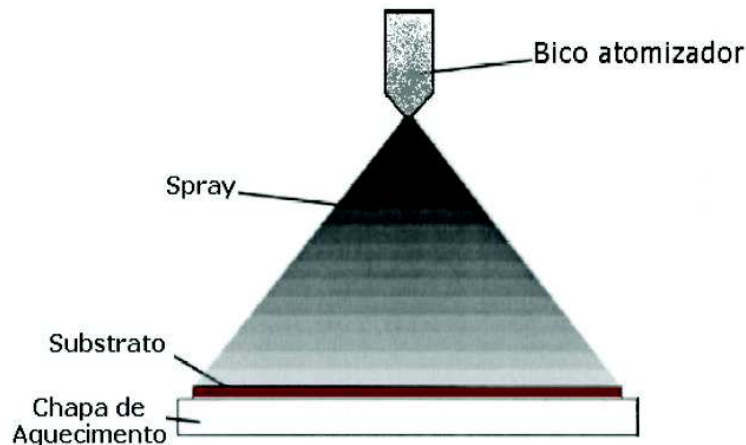


Figura 15. Esquema do Spray Pirólise Tradicional.

Fonte: Will et al (2000).

A construção dos sistemas de spray pirólise pode mudar de acordo com o tipo de bico atomizador, com os modos utilizados para aquecimento do substrato e a forma de originar o spray. As propriedades dos filmes produzidos variam em função dos parâmetros adotados para deposição, ou seja, dependem da temperatura e do tipo de substrato, da pressão do gás de arraste, do tempo de deposição, da distância entre o bico atomizador e a amostra, entre outros (GAUDON; DJURADO; MENZLER, 2004).

Essa técnica permite a fabricação ágil de filmes com múltiplos componentes, além de ser considerada relativamente simples e ter a vantagem do baixo custo energético, de forma que se sobressaia, em níveis de eficiência, quando comparada às que utilizam vácuo.

Shelke et al (2012), fazendo uso da técnica de spray pirólise, realizaram a deposição Co_3O_4 sobre substrato de aço inoxidável e obtiveram $\alpha = 0,94$ e $\varepsilon = 0,17$. Enquanto que Ienei et al (2010) utilizando a mesma técnica, realizaram a deposição Al_2O_3 sobre substrato de alumínio e obtiveram $\alpha = 0,92$ e $\varepsilon = 0,14$.

c) Evaporação

Trata-se de um método físico de deposição, no qual ocorre a evaporação de um material de partida através do aquecimento desse por resistência elétrica, radiação, feixe de elétrons, pulso de laser, entre outros. Essa técnica pode ter variações em decorrência do modo pelo qual a energia será transmitida ao material fonte, e também em função do tipo de reação que acontecerá na câmara (NIKLASSON; GRANQVIST, 1983).

Os átomos que sofreram evaporação são lançados contra um substrato sem que haja colisões. Essas deposições ocorrem em vácuo, em um regime de fluxo regular, a taxa depende da temperatura de aquecimento da fonte, a qual alcança temperaturas acima da de fusão do material (DIAS, 2005). Compostos com pureza mínima de 99,999% devem ser utilizados, nessa técnica, em função da necessidade de um material de partida com a maior pureza possível.

Quando o objetivo é alcançar compostos por meio da reação entre um metal e um gás, os processos de Evaporação Reativa e Evaporação Reativa Ativada são utilizados. Essa reação ocorre quando o fluxo de vapor do metal (parte do composto que se pretende obter) passa através do gás.

As principais vantagens dessa técnica são: obtenção de filmes texturizados com relativa facilidade de controle de espessura; reduzida incorporação do gás de trabalho no composto produzido; obtenção de filmes com alta limpeza e pureza (MAMBRINI, 2004).

No entanto, os elevados investimentos para a aquisição de equipamentos, tais como o que produz laser ou canhões de íons, assim como o de alto vácuo, acabam, muitas vezes, fazendo com que a utilização desse método seja inviável. Além disso, existe o problema relacionado ao fato de diferentes elementos apresentarem taxas de evaporação diferentes quando estão submetidos ao mesmo estímulo, o que dificulta a obtenção de filmes finos com a estequiometria almejada (MAMBRINI, 2004). A Figura 16 ilustra o esquema de produção de filmes finos por evaporação.

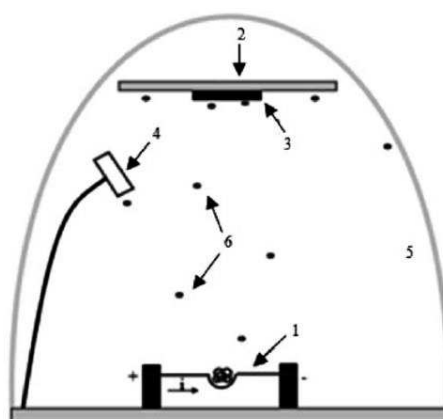


Figura 16. Esquema de produção de filmes finos por evaporação. 1) Cadinho com pó do material, 2) porta-substrato, 3) amostras, 4) medidor de espessuras, 5) campânula de vidro, 6) partículas vaporizadas.

Fonte: Brás e Ferreira (2010).

Flordal e Kivaisi (1977) com a deposição por evaporação no vácuo de um filme semicondutor PbS-SiO, utilizando-se o alumínio como metal de base depositado sob um substrato de vidro, obtiveram $\alpha=0,94$ e $\varepsilon_{100^{\circ}\text{C}}=0,12$, com estabilidade térmica no ar a 240°C . Enquanto que Kivaisi (1981) obteve, com a deposição de um filme de cromo negro por evaporação sobre níquel, $\alpha=0,80$ e $\varepsilon_{100^{\circ}\text{C}}=0,05$, com estabilidade térmica no vácuo a 200°C .

d) Sol-Gel

Historicamente, a primeira aplicação da técnica Sol-Gel em escala industrial foi em 1939 pela Schott Glass objetivando depositar camadas de óxidos sobre vidros. Nesse mesmo período, foi descoberto que é possível preparar corpos com porosidade superior a 95% para aplicação como isolamento térmico e acústico. Na década de 60, tornou-se exequível a produção de vidros multicomponentes por meio do controle da taxa das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos, ao longo da transição sol-gel (DISLICH, 1971; MELO, 2001).

Já na década de 70, as pesquisas se voltaram para o preparo de corpos monolíticos de sílica utilizados como preformas para fabricação de fibras óticas, e para o preparo de fibras diretamente a partir de géis. Atualmente, estudos acadêmicos tem se dedicado a compreensão dos aspectos primordiais relacionados ao processo sol-gel.

Em termos de nomenclatura, o processo foi assim denominado, uma vez que o termo sol é, muitas vezes, utilizado para designar uma dispersão de partículas coloidais, ou seja, aquelas com dimensão entre 1 e 100 nm, estável em um fluido. Enquanto que o termo gel é considerado como o sistema originado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeiras poliméricas que torna imóvel a fase líquida dentro dos seus interstícios (MELO, 2001).

Assim, os géis coloidais são provenientes da união linear de partículas primárias, a qual só acontece por meio da modificação adequada das condições físico-químicas da suspensão, observado na Figura 17. Já os géis poliméricos são formados, normalmente, por meio de soluções nas quais se promove a reação de polimerização, dessa forma a gelatinização acontece através da interação entre as extensas cadeias poliméricas lineares, como exposto no esquema da Figura 17.

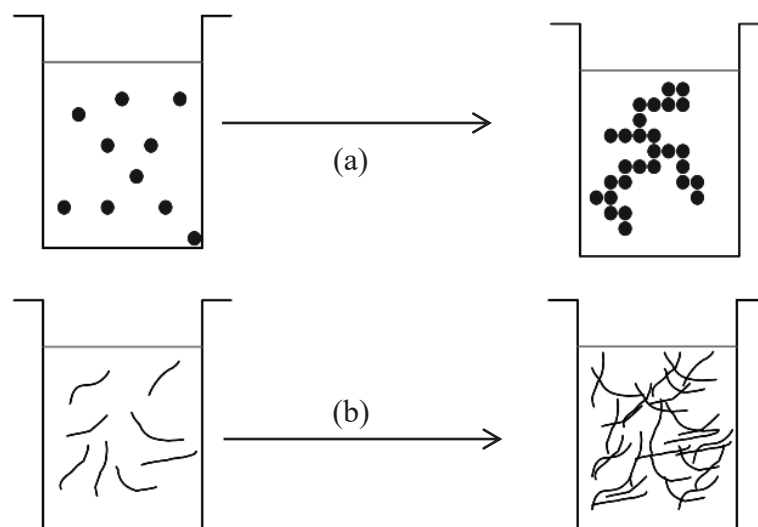


Figura 17. Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b).

Fonte: Adaptado de Hiratsuka; Santilli e Pulcinelli (1995) apud Melo (2001).

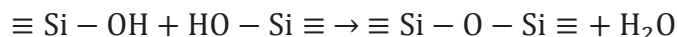
Logo, a transição sol-gel é um processo através do qual uma suspensão coloidal ou uma solução, converte-se em gel originando uma rede sólida tridimensional pelo surgimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares. Dessa maneira, o sistema o qual era inicialmente viscoso se torna elástico. No entanto, essa mudança é distinta do processo de solidificação clássica de um líquido, em função da estrutura sólida e conserva-se altamente aberta e encharcada pela fase líquida mesmo após a transição ter sido finalizada (MELO, 2001).

Quimicamente, o processo sol-gel é fundamentado em reações de polimerização inorgânica. Quanto aos precursores, os mais utilizados são os alcóxidos dilutos em solventes orgânicos e as soluções em água de sais inorgânicos. A utilização de precursores do tipo alcóxidos é a mais viável atualmente e pode ser descrita por três processos: a hidrólise, a condensação e a secagem (MELO, 2001).

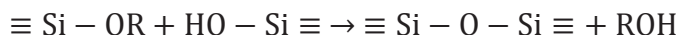
O processo inicia com a deposição do filme no substrato, esse permanece exposto ao ar, o que origina as reações de hidrólise e condensação. A hidrólise de uma solução de um grupo alcóxido, leva à formação de partículas com função silanol, onde temos a ligação do sílicio com uma hidroxila.



Pela polimerização via condensação do grupo silanol, forma-se um sol e a continuação do processo leva a um gel. Esta transformação é designada transição sol-gel.



Ou



Depois da ocorrência das reações de hidrólise e posterior condensação das espécies hidratadas, ocorre a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares. Após secagem do gel, em pressão atmosférica, o líquido solvente é removido e ocorre um encolhimento substancial, o resultado deste processo é conhecido como xerogel. Por meio de uma sinterização a uma temperatura adequada, os grupos orgânicos e moléculas de água são excluídos, proporcionando a constituição do óxido. Para que haja um controle da estrutura, o filme é submetido a um tratamento térmico final (RIVERA, 2013). O processo sol-gel pode ser visualizado na Figura 18.

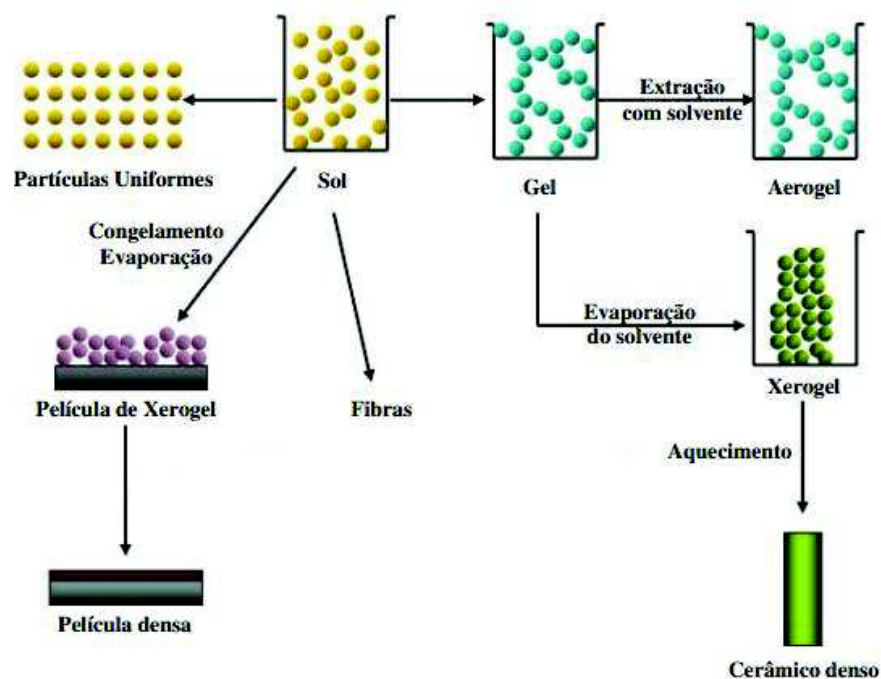


Figura 18. O processo Sol-Gel

Fonte: Adaptado de Rivera (2013).

Esse método é muito empregado para produção de filmes finos, pois possibilita seu processamento a baixas temperaturas, permite um fácil controle de fabricação e de composição, além necessitar de um baixo custo de instalações.

O que faz com que haja uma boa aderência entre o filme e o substrato são as ligações do tipo $M'-O-M$ (sendo M' o metal do substrato e M o metal presente no gel) (MELO, 2001) a formação dessas ligações está esquematizada na Figura 19.

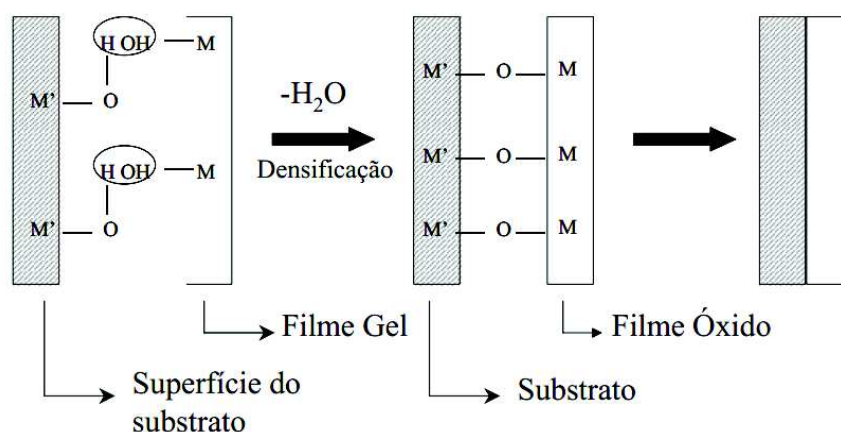


Figura 19. Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme.

Fonte: Costa (1998) apud Melo (2001).

As técnicas de deposição mais utilizadas para obter camadas de filmes em substratos através do processo sol-gel são: dip-coating (molhamento) e spin coating (rotação).

– Dip-coating

Nessa técnica, o substrato é preso na garra do aparelho e em seguida são realizadas as seguintes etapas: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação. A Figura 20 apresenta as etapas citadas.

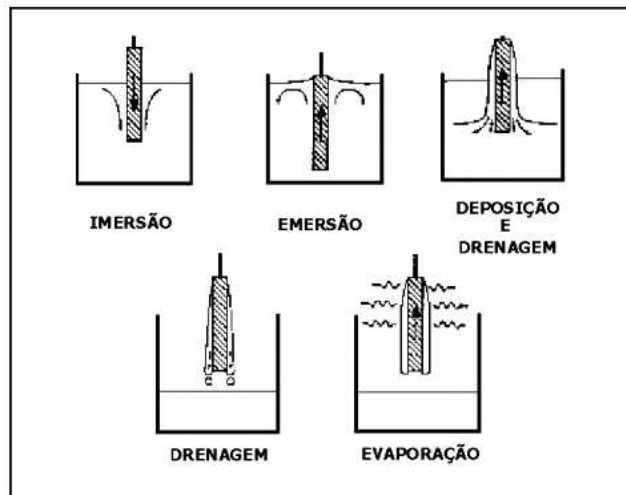


Figura 20. Etapas da técnica *dip-coating*.

Fonte: Avellaneda (1999) apud Melo (2001).

A imersão e a emersão do substrato são realizadas com velocidade e temperatura controladas. As etapas de deposição, drenagem e evaporação ocorrem simultaneamente. A reação de hidrólise acontece quando o filme fica exposto ao ar. Uma posterior sinterização (temperaturas entre 100 e 400°C) possibilita a retirada dos componentes orgânicos e a conquista de uma maior aderência ao substrato. Mas se o objetivo for o controle da estrutura formada, é necessário que a sinterização ocorra a temperaturas maiores que 400°C (MELO, 2001).

As vantagens dessa técnica são: possibilita a deposição de várias camadas; faz com que os dois lados do substrato sofra deposição; tem baixo custo e obtém filmes com grandes dimensões (MELO, 2001).

Mahallawy, Shoeib e Ali (2014) com a técnica sol-gel *dip-coating* realizaram a deposição de CuCoMnO_x em substratos de cobre, obtendo $\alpha = 0,90$ e $\varepsilon_{200 \text{ nm}} = 0,011$.

– “*Spin-coating*”

Nesse processo, a deposição do filme se dá em função da força centrífuga gerada pela rotação, fazendo com que o sol sofra espalhamento sobre o substrato. A técnica é constituída por quatro partes: deposição, *spin-up*, *spin-off* e evaporação (MELO, 2001), como pode ser analisado por meio da Figura 21.

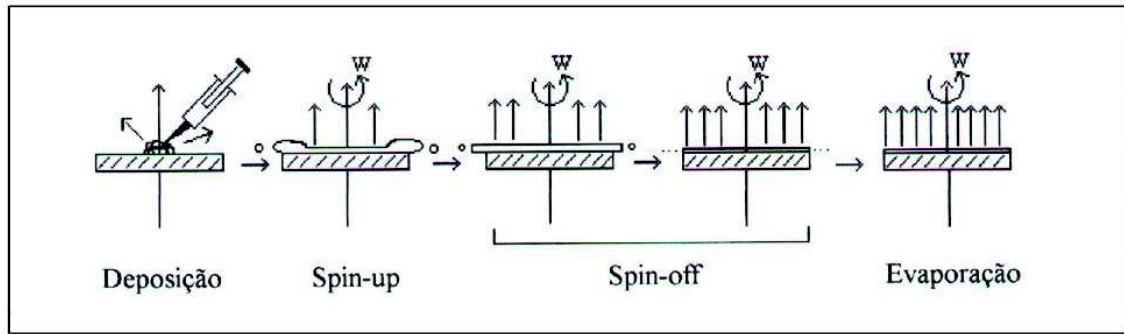


Figura 21. Etapas da técnica *spin-coating*.

Fonte: Avellaneda (1995) apud Melo (2001).

A rotação permite que o filme seja depositado por todo o substrato. A etapa *spin-up* consiste na rotação do substrato em alta velocidade angular, objetivando a saída do líquido em excesso em função da força centrípeta presente. O *spin-off* representa as gotas de líquido que escoam para fora do substrato. Durante a evaporação, o líquido remanescente no substrato é reduzido, dessa forma, essa etapa favorece a diminuição da espessura do filme depositado (MELO, 2001).

Katumba et al (2008) com a técnica sol-gel *spin-coating* realizaram a deposição de C-NiO em substratos de alumínio, obtendo $\alpha = 0,84$ e $\varepsilon = 0,04$.

e) *Sputtering*

O *Sputtering* também denominado de pulverização catódica trata-se de uma técnica na qual um alvo é bombardeado por íons que foram originados em uma descarga luminescente. Dependendo do tipo de feixe de íons, a técnica recebe outras denominações, sendo elas: DC *Sputtering* (“Direct Current”) quando se utiliza tensão contínua e RF *Sputtering* (“Radio Frequency”) para tensão pulsada (YIN et al, 2009). O sistema de *Sputtering* está ilustrado na Figura 22.

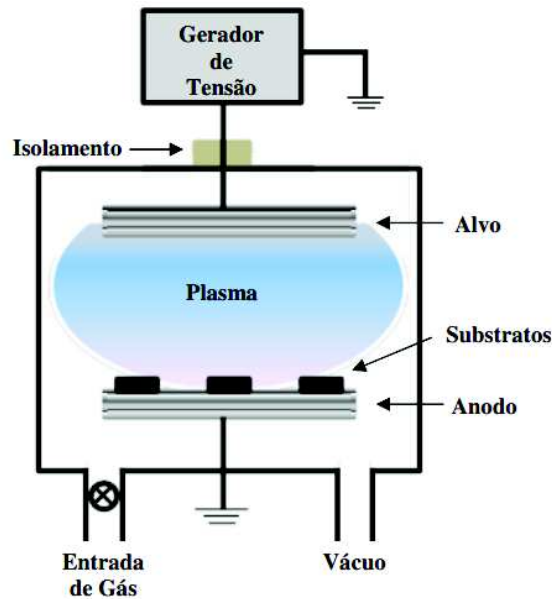


Figura 22. Sistema de *Sputtering*

Fonte: Adaptado de Baptista; Borges e Ferreira (2010).

Depois de o alvo ser bombardeado com um gás ionizado (normalmente Argônio) na câmara de deposição, por uma descarga luminosa proveniente de um campo elétrico formado entre dois eletrodos (cátodo e ânodo), o alvo (cátodo) e o suporte da amostra (ânodo) são posicionados em lados opostos dentro da câmara, a qual está sob níveis de pressão em torno de 100 mTorr. A deposição dos átomos do alvo sobre o substrato é realizada por transferência de momento do feixe de íons de alta energia para o alvo (KUMAR et al, 2013). Através das colisões com elétrons ocorre a ionização dos átomos de Argônio no plasma.

Quando se deseja elevar a eficiência da ionização, utiliza-se a técnica denominada *Magnetron Sputtering* que consiste no confinamento dos elétrons perto da superfície do alvo fazendo uso de um campo magnético (JUANG et al, 2010). Como pode ser visualizado na Figura 23.

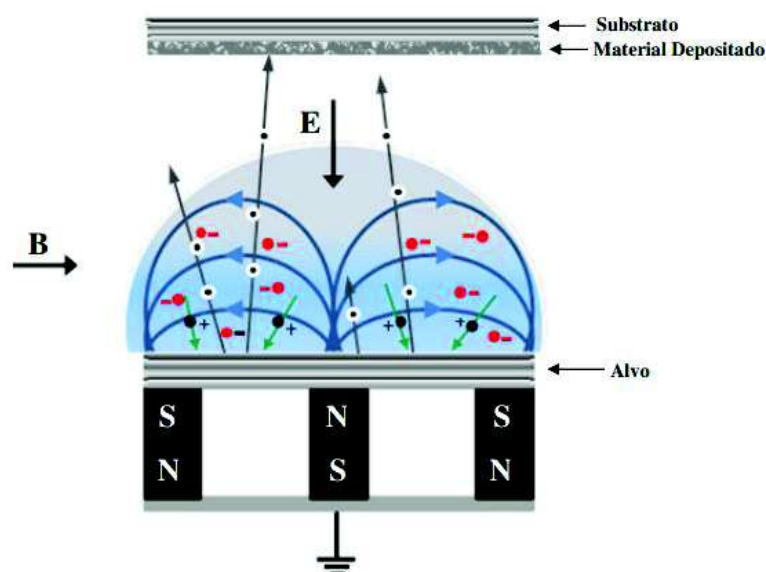


Figura 23. Sistema de *Magnetron Sputtering*.

Fonte: Adaptado de Bergmann e Rosello (2013).

Neste sistema (Figura 23) um conjunto de ímãs é posicionado atrás do alvo, formando um campo magnético (B) paralelo a esse e perpendicular ao campo elétrico (E), confinando os elétrons na região próxima ao cátodo e aumentando, assim, a concentração do plasma nessa região. Para esta técnica, o aquecimento externo do substrato é eliminado quase que completamente, pois o mesmo é causado pela colisão dos elétrons, emitidos pelo cátodo, no anodo. Com a presença do campo magnético, estes elétrons tem sua trajetória alterada, retornando ao cátodo, e nesta trajetória de retorno ionizando mais espécies, que atingirão o alvo por colisão (BARSHILIA et al, 2008).

Outra forma de realização do *Sputtering* é por meio da adição, na fase gasosa, de um elemento químico que gere uma reação na fase de transporte, ou seja, pela inserção de um gás reativo na câmara o qual será misturado ao gás inerte de trabalho, podendo assim afetar a composição final do filme, formando uma solução sólida deste elemento reativo no filme, processo denominado *Sputtering* Reativo (ZHU et al, 2014).

Alguns parâmetros são extremamente relevantes quando se utiliza essa técnica, tais como: estado de polarização entre alvo e substrato; pressão e gás de trabalho; temperatura do substrato e distância entre o alvo e o substrato.

As vantagens dessa técnica são: trabalha com temperaturas reduzidas; propicia uma aplicação “limpa”, ou seja, gera uma quantidade ínfima de resíduos e pode envolver vários alvos de forma simultânea, como também alvos em sequência para obtenção de filmes em

multicamadas (BARSHILIA et al, 2011). No entanto, os equipamentos têm um custo bastante elevado; a taxa de deposição é baixa, além do controle estequiométrico não ser simples.

Barshilia et al (2008) obtiveram uma superfície depositando por *Sputtering* $\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ sob um substrato de cobre, tendo com resultado $\alpha = 0,89 - 0,91$ e $\varepsilon_{100^\circ\text{C}} = 0,05 - 0,06$, Com estabilidade térmica no ar a 275°C (50h) e no vácuo 500°C (2h). Já Xinkang et al (2008) obtiveram pela técnica de *Magnetron Sputtering* um revestimento em multicamadas formado por $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ sob um substrato de aço inoxidável (SS), tendo como propriedade óticas $\alpha = 0,91 - 0,3$ e $\varepsilon_{80^\circ\text{C}} = 0,19 - 0,17$, com estabilidade térmica no vácuo de 500°C (2h).

3.4 Polímeros Inorgânicos ou Geopolímeros

A possibilidade de aproveitamento dos resíduos industriais para produção de materiais cimentícios e compósitos de alto desempenho termomecânico, que permitam além de uma redução dos impactos ambientais gerados pelo descarte desses resíduos e o desenvolvimento de uma nova tecnologia que satisfaça os desafios das demandas modernas em alguns setores produtivos, tem se tornado uma importante área de pesquisa em todo o mundo.

A produção de geopolímeros utilizando resíduos industriais como material precursor é uma das soluções tecnológicas viáveis para a imobilização de resíduos, uma vez que os geopolímeros possuem características tais como estabilidade térmica, alta resistência inicial, resistência ao ataque de agentes agressivos, entre inúmeras outras possibilidades de uso. Desta forma, em função das suas propriedades e qualidades, seu uso para a produção de filmes solar seletivo apresenta grande potencial que demanda pesquisas sistemáticas.

3.4.1 Origem dos Polímeros Inorgânicos ou Geopolímeros

A primeira utilização do termo “Geopolímero”, data do final da década de 1970, e foi empregada por Joseph Davidovits ao analisar o difratograma de um material amorfo de aluminossilicatos produzido a partir de dissoluções e misturas em ambientes altamente alcalinos (DAVIDOVITS, 1979, 1987, 1991). Terminologicamente, a parte ‘Geo’ faz

referência à natureza do material inorgânico e ‘Polímero’ identifica a estrutura análoga à de polímeros orgânicos.

Através da utilização de caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), quartzo (SiO_2) e soluções de hidróxido de sódio (NaOH) em concentrações variadas, foi sintetizado o primeiro geopolímero, sendo este submetido à temperatura de síntese de 150°C (DAVIDOVITS, 1987, 1991). Nos dias atuais, uma ampla variedade de materiais aluminosilicosos e vários tipos de ativadores alcalinos são utilizados na sintetização dos geopolímeros. De forma equivalente (DAVIDOVITS, 1991) às temperaturas de síntese, usualmente empregadas, variam de 25°C a 100°C , o que interfere tanto na cinética da reação de formação do geopolímero quanto nas propriedades termomecânicas que definem o tipo de aplicação do produto sintetizado (DAVIDOVITS, 1987, 1991).

A síntese geopolimérica está baseada preferencialmente em alguns materiais tradicionais, tais como a argila calcinada metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), e os resíduos industriais cinzas volantes e escoria de alto forno. Isto se dá pela composição química destes materiais possuírem proporções de alumínio e silício favoráveis à formação de geopolímeros e sua vasta disponibilidade no mercado e nas indústrias (GOMES, 2008). Contudo, vários outros materiais podem ser utilizados na sua síntese, como por exemplo a cinza do bagaço da cana-de-açúcar, resíduos da indústria do beneficiamento do caulim e da cerâmica vermelha, solos intemperizados, entre outros (GOMES, 2008; FERNANDES FILHO, 2012).

3.4.2 Síntese

A síntese geopolimérica pode ser descrita como um sistema complexo de reação de dissolução alcalina e precipitação numa reação aquosa de substrato. O meio fortemente alcalino é responsável por dissolver certa quantidade de sílica e alumina (SiO_2 e Al_2O_3), assim como hidrolisar a superfície das partículas das matérias-primas.

A ativação alcalina, também denominada de síntese geopolimérica, é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (parcialmente ou totalmente amorfa e/ou metaestável) em um compósito bem compactado e cimentante. A sílica cristalina e amorfa (componente importante na reação alcalina) tem suas solubilidades afetadas pelo pH. Isto explica a necessidade do ambiente ser altamente alcalino, uma vez que a ativação alcalina ocorre via dissolução e precipitação (GOMES, 2008).

A ativação alcalina em um material composto quase exclusivamente por sílica e alumina, ocorre por soluções alcalinas bastante concentradas originando-se uma reação de polimerização.

O mecanismo de reação mostrado na Figura 24 apresenta, de forma altamente simplificada, os principais processos que ocorrem na síntese de um polímero inorgânico ou geopolímero. Embora apresentado linearmente, estes processos são amplamente acoplados e ocorrem simultaneamente.

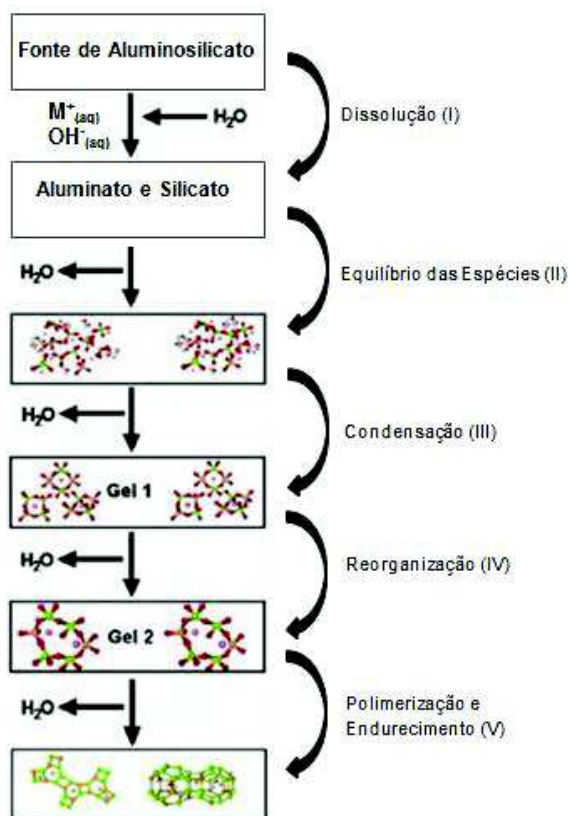


Figura 24. Principais processos que ocorrem na síntese de um polímero inorgânico ou geopolímero.

Fonte: Adaptado de Gomes (2008).

O processo, ilustrado na Figura 24, é constituído pelas seguintes etapas:

- (I) Dissolução inicial, na qual a solução alcalina provoca a hidrólise da superfície do mineral e a dissolução de uma pequena quantidade de espécies Al e Si;
- (II) Equilíbrio das espécies de Al e Si dissolvidas;
- (III) Reação entre os íons silicato, já dissolvidos, provocando a polimerização através de reações de condensação;
- (IV) Formação da parte gel;

- (V) Transformação do gel em estrutura final, através de outra dissolução e outro processo de cristalização, ou por um mecanismo do estado sólido.

De maneira resumida, pode-se afirmar que durante o processo de ativação alcalina são geradas reações exotérmicas de dissolução. Nelas, as ligações de Si-O-Si e de Al-O-Al se desarranjam, fazendo com que íons fiquem presentes na solução. Assim, ocorre a destruição estrutural do material precursor, de forma que os produtos dessa destruição se acumulam durante o período em que a quantidade de calor liberada é mínima (PALOMO et al., 1999). Por fim, ocorre a condensação da estrutura, a qual está relacionada com o surgimento de um material cimentante com resistência mecânica elevada, porém com estrutura mal ordenada. Assim, a produção dos álcalis-ativados está relacionada com a matéria-prima utilizada, a mineralogia, a morfologia, a granulometria, a composição química e o teor de sílica reativa das matérias-primas, o ativador e sua concentração, bem como o tratamento térmico que será realizado nas amostras (GOMES, 2008).

3.4.3 Precursores

a) Tradicionais

A síntese de geopolímeros pode ser realizada por meio de diversas fontes de aluminossilicatos. Tradicionalmente, emprega-se a metacaulinita (argila calcinada altamente reativa), as cinzas volantes e escórias de alto forno (resíduos das indústrias siderúrgicas e termoelétricas).

A caulinita ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$) é um aluminossilicato formado por tetraedros de silício e octaedros de alumínio unidos por pontes de oxigênio (DANA; HURLBURT, 1960). Ela é convertida em um material mais reativo e amorfo aos Raios-X, denominado de metacaulinita ($2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$), ao passar por uma desidroxilação da estrutura hexagonal quando calcinada a temperaturas específicas (aproximadamente $700^\circ\text{C}/2\text{h}$) (SOUZA; SANTOS, 1989).

A metacaulinita apresenta uma estrutura composta por tetraedros de silício e alumínio, em arranjo amorfo, ligados de modo alternado por pontes de oxigênio. Sendo assim, considerada uma das melhores matérias-primas para a síntese de geopolímeros, em função da melhor reatividade conferida pela sua estrutura, pela homogeneidade granulométrica e sua elevada pureza (GOMES, 2008).

As escórias de alto forno (resíduo não metálico da produção de ferro gusa) e as cinzas volantes (material finamente particulado proveniente da queima de carvão pulverizado em usinas termoeletricas) embora apresentem certa reatividade, a presença de impurezas e variação granulométrica provocam alterações na microestrutura e nas propriedades do produto final. Em nível de composição, essas matérias-primas apresentam consideráveis teores de CaO , Al_2O_3 , Na_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 e outros óxidos minoritários, podendo ainda conter reduzidas quantidades de metais e ligas, apesar de ter a sílica (SiO_2) como composto principal.

b) Novos precursores

Atualmente, um dos principais responsáveis pelas agressões ao meio ambiente são os resíduos provenientes das indústrias. No entanto, alguns deles, ao passarem por um processo de reciclagem podem agregar valor comercial quando transformados em produtos ou subprodutos. Assim, faz-se necessário estudos sistemáticos voltados para o reaproveitamento desses resíduos, a fim que os mesmos possam ser utilizados visando reduzir os efeitos relacionados ao impacto ambiental (LIMA, 2011).

Diversos tipos de resíduos são descartados pelas indústrias, de forma aleatória, na natureza, tais como as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBC), as quais são produzidas na ordem de 4 milhões de toneladas por ano, representando aproximadamente 0,7% da produção anual de cana-de-açúcar que é de 632,1 milhões de toneladas por ano (UNICA, 2015).

O bagaço é gerado durante a extração do caldo por meio da moagem da cana-de-açúcar. Aproximadamente 95% de todo o bagaço produzido no Brasil é queimado em caldeiras para geração de vapor, formando a cinza residual do bagaço, que segundo Cordeiro et al. (2010) representa 2,5% em peso do bagaço. Para cada tonelada de bagaço queimado são produzidos em torno de 147 kg de cinza. Desta forma, tem-se aproximadamente 47,1 milhões de toneladas de cinza disponíveis anualmente na Paraíba.

O bagaço da cana-de-açúcar é composto aproximadamente por 50% de umidade, 2% de Brix (sólidos solúveis em água), 46% de fibra (32-50% de celulose, 19-25% de hemicelulose e 23-32% de lignina) e 2% de impurezas (PANDEY, et al., 2000). Após a queima, a parte remanescente é um material cuja composição química revela a presença

predominante de dióxido de silício, no qual devido às características de queima e granulometria pode desenvolver atividade pozolânicas.

Este material apresenta composição química predominantemente baseada na sílica (MARTIRENA et al, 1998; PAYÁ et al, 2002; SINGH, SINGH e RAI, 2000), sendo, portanto, compatível com a síntese alcalina de materiais ativados.

3.5 Técnicas de caracterização para os materiais precursores e para as superfícies seletivas

Nesse item serão apresentados trabalhos que utilizaram as técnicas de caracterização empregadas nessa pesquisa, expondo os resultados por eles obtidos, a fim de explicar as causas que conduziram a escolha dessas técnicas para o presente estudo.

a) Difração de Raios-X – DRX

Pereira (2014), em seu estudo, procurou avaliar a utilização da CBC na produção de aglomerantes (com cimento Portland e ativados alcalinamente). A técnica de DRX foi empregada, em sua pesquisa, para análise mineralógica, a fim de identificar as fases cristalinas e amorfas da Cinza do Bagaço da Cana-de-açúcar (CBC). Para o ensaio foi utilizado o intervalo de 2θ de 5° a 60° , com passo de $0,02^\circ$. A Figura 25 faz parte do estudo de Pereira (2014) e ilustra os difratogramas da CBC utilizadas em seu estudo.

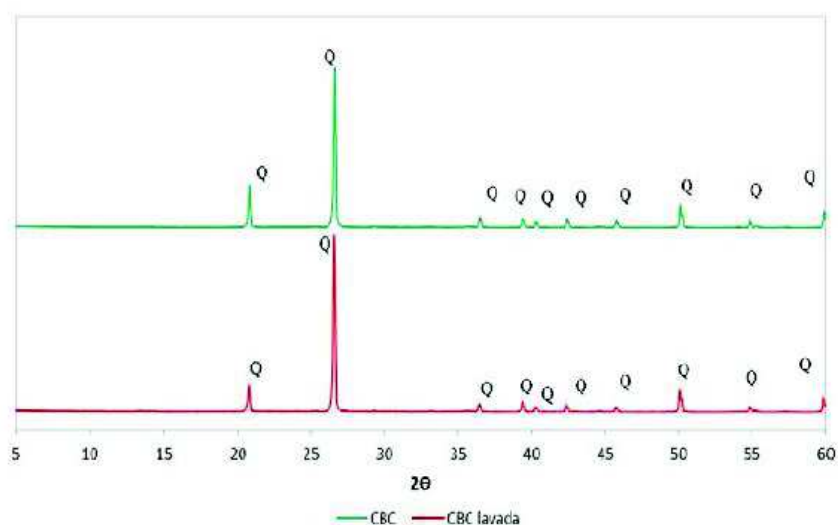


Figura 25. Difratograma da CBC utilizada na pesquisa de Pereira (2014).

Fonte: Adaptado de Pereira (2014).

Os difratogramas obtidos por Pereira (2014) mostraram o quartzo como principal fase cristalina da CBC. O autor salientou que a intensidade elevada dos picos de cristalinidade impediram a observação de fases amorfas, sendo estas fases caracterizadas por um desvio em relação à linha de base entre $2\theta = 15^\circ$ e 35° .

Macedo (2009), em seus estudos, tentou mostrar a viabilidade do emprego da CBC para a produção de energia como adição mineral, em argamassas. A técnica de DRX foi utilizada em sua pesquisa com o mesmo objetivo de Pereira (2014). Para o ensaio foi utilizado o intervalo de 2θ de 15° a 65° . A Figura 26 corresponde ao difratograma da CBC utilizada no trabalho realizado por Macedo (2009).

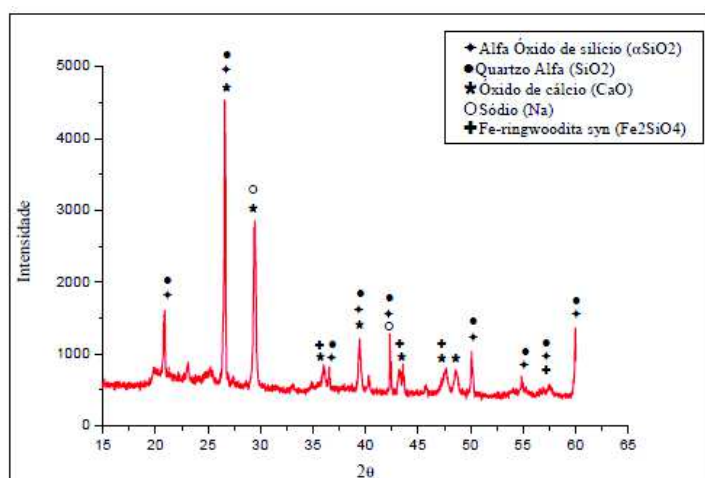


Figura 26. Difratograma da CBC utilizada na pesquisa de Macedo (2009).

Fonte: Macedo (2009).

Pela Figura 26 pode-se observar a presença de fases cristalinas por meio da existência de picos intensos de óxido de silício e quartzo. Porém, o difratograma também indicou pequena quantidade de fase amorfa, perceptível através do pequeno desvio na linha de base no ângulo $2\theta = 20^\circ$ a 25° .

No estudo de Castaldelli et al (2014), eles objetivaram utilizar a CBC como fonte para desenvolvimento de um geopolímero. Assim como os outros estudos comentados acima, Castaldelli et al (2014) utilizaram essa técnica a fim de caracterizar mineralogicamente a CBC. Para o ensaio, foi utilizado o intervalo de 2θ de 5° a 70° , usando radiação Cu-K α , com 40 kV e 20 mA. A Figura 27 corresponde ao difratograma da CBC utilizada no trabalho realizado por Castaldelli et al (2014).

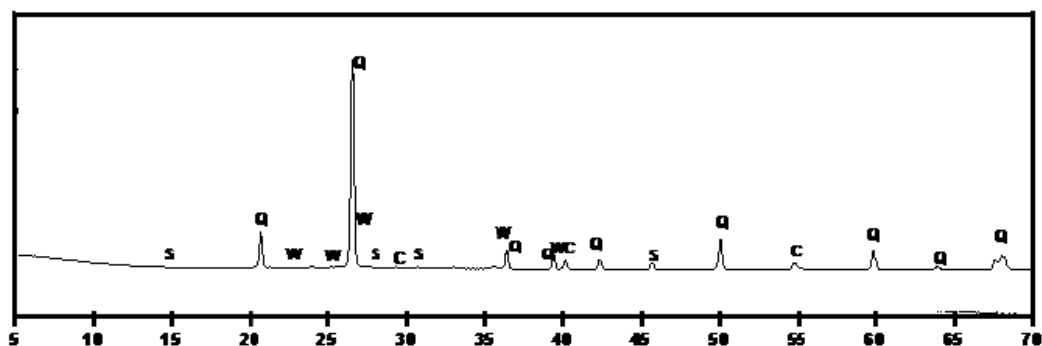


Figura 27. Difratograma da CBC utilizada na pesquisa de Castaldelli et al (2014).

Fonte: Adaptado de Castaldelli et al (2014).

Através da análise por DRX, a comprovação do quartzo (Q) como mineral majoritário foi novamente comprovada. Além disso, foram identificados picos correspondentes a calcita (C), sanidina (S) e volastonita (W). A CBC analisada no trabalho de Castaldelli et al (2014) apresentou como resultados que a cinza era basicamente cristalina.

b) Fluorescência de Raios-X – FRX

Pereira (2014) utilizou a técnica de FRX para verificar a composição química de suas amostras sólidas. A análise química permitiu a determinação da composição dos óxidos presentes na CBC. A Tabela 2 abaixo exhibe os resultados da composição química da CBC utilizada pelo autor.

Tabela 2. Composição química da CBC utilizada na pesquisa de Pereira (2014).

Composição Química	CBC	CBC lavada
SiO ₂	78,6	77,1
Al ₂ O ₃	4,5	4,7
Fe ₂ O ₃	4,9	5,5
CaO	1,3	2,5
Na ₂ O	0,2	0,3
K ₂ O	2,4	1,0
SO ₃	0,7	0,6
Cl	0,1	0,1
TiO ₂	1,2	1,1
Outros	0,7	2,2

Fonte: Adaptado de Pereira (2014).

A CBC empregada no estudo de Pereira (2014) apresentou um teor de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 de 87,94%, permitindo, dessa maneira, o emprego da CBC como fonte de aluminossilicatos com o objetivo de obter aglomerantes ativados alcalinamente.

Cordeiro (2006) visou analisar a viabilidade do emprego da CBC como aditivo mineral em concretos de resistência convencional e de alto desempenho. Para isso, uma das técnicas utilizadas por ele foi a FRX, com o mesmo propósito da pesquisa de Pereira (2014). As amostras em pó passaram por um processo de secagem em estufa e foram prensadas com ácido bórico, formando um disco. O resultado desse ensaio pode ser visualizado na Tabela 3, a seguir.

Tabela 3. Composição química da CBC utilizada na pesquisa de Cordeiro (2006).

Composição Química	CBC
SiO_2	64,64
Al_2O_3	<0,10
Fe_2O_3	0,10
CaO	6,33
Na_2O	0,74
K_2O	9,57
MnO	0,51
MgO	9,27
P_2O_5	8,84
TiO_2	<0,01
BaO	<0,16

Fonte: Adaptado de Cordeiro (2006).

Através da Tabela 3 é possível verificar que a CBC utilizada na pesquisa de Cordeiro (2006) apresentou o dióxido de silício como principal composto químico, e as principais impurezas detectadas foram: K_2O , P_2O_5 , MgO e CaO .

c) Espectroscopia de Infravermelho médio com Transformada de Fourier por Transmissão – FTIR

Pereira (2014) utilizou a técnica de FTIR para caracterizar qualitativamente a CBC. Esta técnica permitiu a interação dos raios-X com a cinza, provocando mudanças nos estados vibracionais e rotacionais das moléculas. A análise foi feita utilizando pastilhas (obtidas pela

mistura da CBC com KBr puro na proporção de 1:200) fabricadas em uma prensa manual. A Figura 28 apresenta o espectro FTIR da CBC utilizada na pesquisa de Pereira (2014).

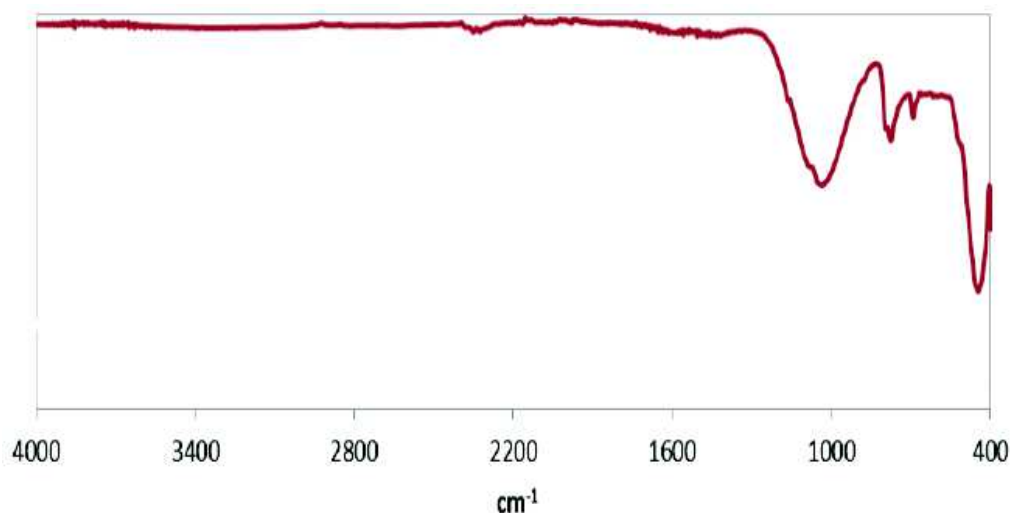


Figura 28. Espectro FTIR da CBC estudada por Pereira (2014)

Fonte: Adaptado de Pereira (2014).

Pode-se observar pela Figura 28 que Pereira (2014) visualizou as vibrações assimétricas do alongamento das ligações do tipo Si(Al)-O-Si observadas pela banda em torno de 1043 cm^{-1} , bem como as bandas em torno de 773 , 696 e 439 cm^{-1} que são correspondentes ao quartzo, além da presença de matéria orgânica observada pelas bandas em torno de 1043 cm^{-1} .

Castaldelli et al. (2014) utilizaram a técnica de FTIR com o mesmo objetivo de Pereira (2014) e empregaram a mesma proporção (cinza:KBr) para a fabricação das pastilhas. O espectro de infravermelho da CBC utilizada em sua pesquisa pode ser observado na Figura 29.

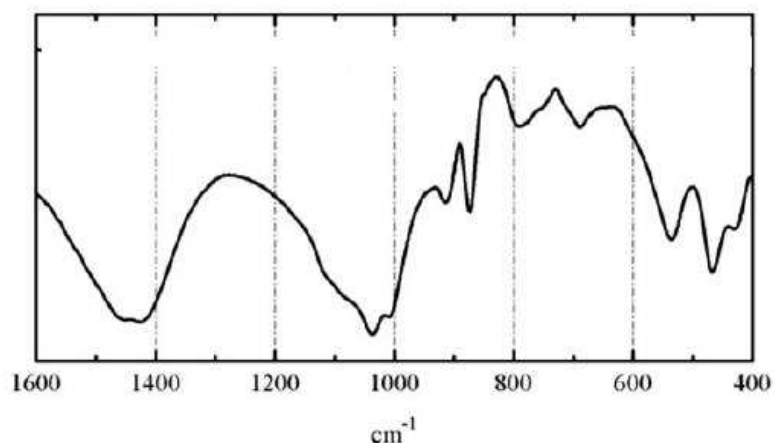


Figura 29. Espectro FTIR da CBC estudado por Castaldelli et al. (2014).

Fonte: Adaptado de Castaldelli et al. (2014).

Castaldelli et al. (2014), observaram vibrações assimétricas do alongamento das ligações do tipo Si(Al)-O-Si nas bandas em torno de $1030\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$, bem como a presença do quartzo observado pelas bandas em torno de 792 e 468 cm^{-1} e as bandas 1035 cm^{-1} , 914 cm^{-1} , 663 cm^{-1} , 538 cm^{-1} atribuídas a presença de matéria orgânica.

d) Espectroscopia de Absortância na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Sade (2011), em seu estudo, produziu superfícies seletivas de Ni/NiO, em substrato de alumínio, por processos químicos e eletrolíticos seguidos de oxidação e por magnetron sputtering para aplicações em coletores solares. Ele realizou as medidas de absorptância a partir dos dados de refletância, por considerar que a transmitância era nula em função de estar trabalhando com material opaco. Os valores de absorptância solar média (α) obtidos por Sade (2011) correspondente as amostras recobertas com Ni/NiO quimicamente e eletroliticamente com oxidação podem ser visualizados na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4. Resultados de absorvância, da pesquisa de Sade (2011), correspondente as amostras recobertas com Ni/NiO quimicamente e eletroliticamente com oxidação.

Amostra	α (%)
1	$89,54 \pm 0,33$
2	$93,89 \pm 0,42$
3	$97,03 \pm 0,62$
4	$96,41 \pm 0,44$
5	$98,00 \pm 0,12$
6	$90,78 \pm 0,78$
7	$97,40 \pm 0,83$
8	$98,50 \pm 0,47$
9	$98,93 \pm 0,57$
10	$95,12 \pm 0,30$

Fonte: Sade (2011).

Os espectros de absorvância solar, obtidos por Sade (2011), podem ser observados na Figura 30.

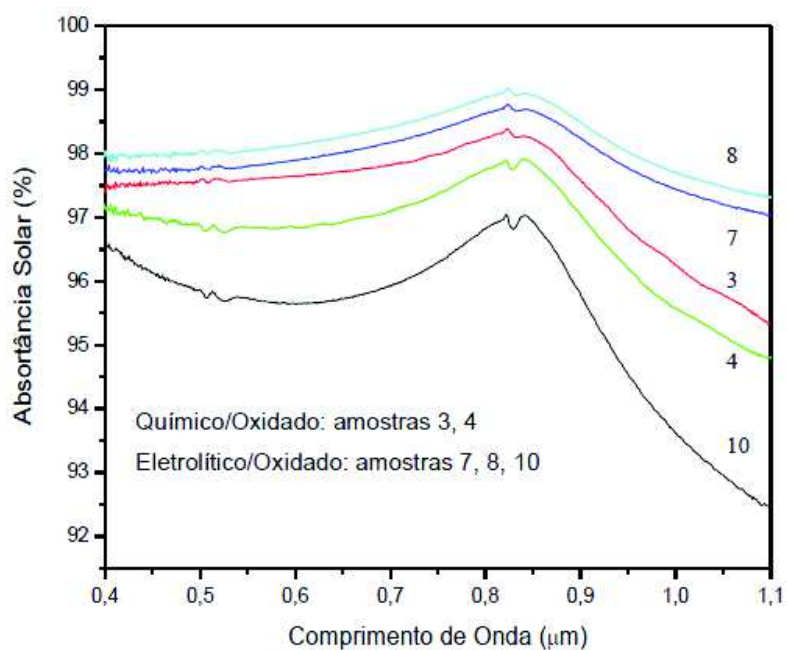


Figura 30. Espectros de absorvância solar obtidos por Sade (2011).

Fonte: Sade (2011).

Pode-se observar pela Figura 30 que os filmes 7 e 8 produzidos por eletrolítico/oxidado apresentaram os melhores resultados em termos de absorção na faixa do espectro solar, bem como se mantiveram mais estáveis nessa faixa de interesse.

Já Martins (2010) produziu uma série de filmes por Magnetron Sputtering com composição gradual e homogênea de Ni e Ti depositados sobre substratos de vidro recobertos com Ti, Al e Ni (camada antirreflexiva – AR). Os resultados obtidos para a porcentagem de absorvância desses filmes estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados de absorvância, da pesquisa de Martins (2010).

Superfície Seletiva	α (%)
Ni grad on Al + AR	0,90
Ni grad on Ni + AR	0,91
Ti grad on Al + AR	0,89
Ti grad on Ti + AR	0,96
Ni hom on Al	0,69
Ti hom on Al	0,70

Fonte: Adaptado de Martins (2010).

e) Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Anjos (2009) avaliou a aplicação de pastas compósitas com adição da CBC moída como aditivo mineral para cimentação de poços petrolíferos sujeitos a recuperação térmica. Com esse objetivo, ele utilizou a técnica de MEV para caracterizar morfológicamente a CBC. Para a realização da análise, ele depositou uma porção da cinza sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta amostra. As micrografias, da CBC moída, obtidas por Anjos (2009) podem ser visualizadas na Figura 31 a seguir.

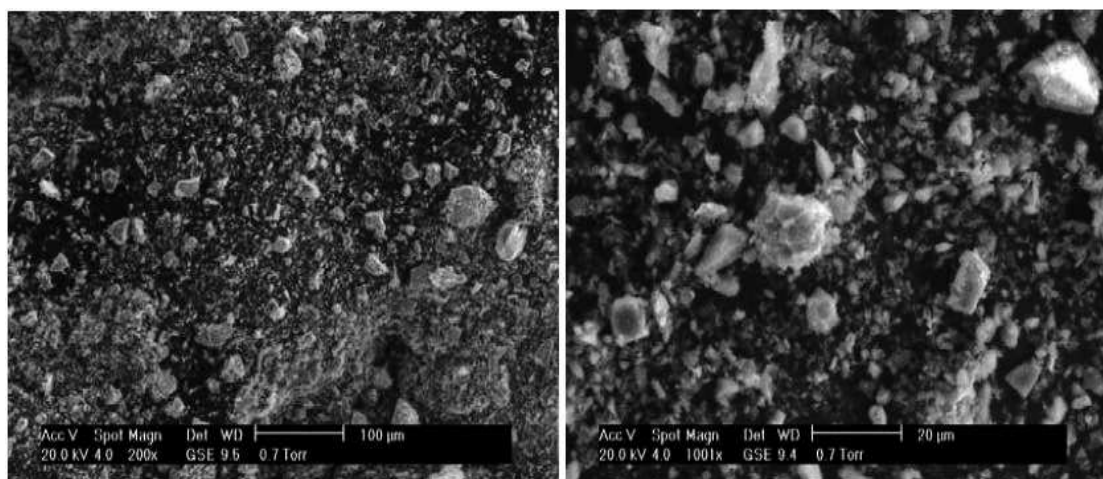


Figura 31. Morfologia da CBC moída do estudo de Anjos (2009).

Fonte: Anjos (2009).

Pode-se observar pela Figura 31 que a cinza apresenta granulometria variada, com diâmetros entre 0,3 a 45 µm.

Pereira (2014) utilizou a técnica de MEV para analisar a morfologia da CBC in natura e moída. Para o ensaio foi utilizada uma voltagem de 20 kV e as amostras foram cobertas com ouro, a fim de melhorar a qualidade das imagens. As micrografias obtidas em seu trabalho podem ser visualizadas na Figura 32.

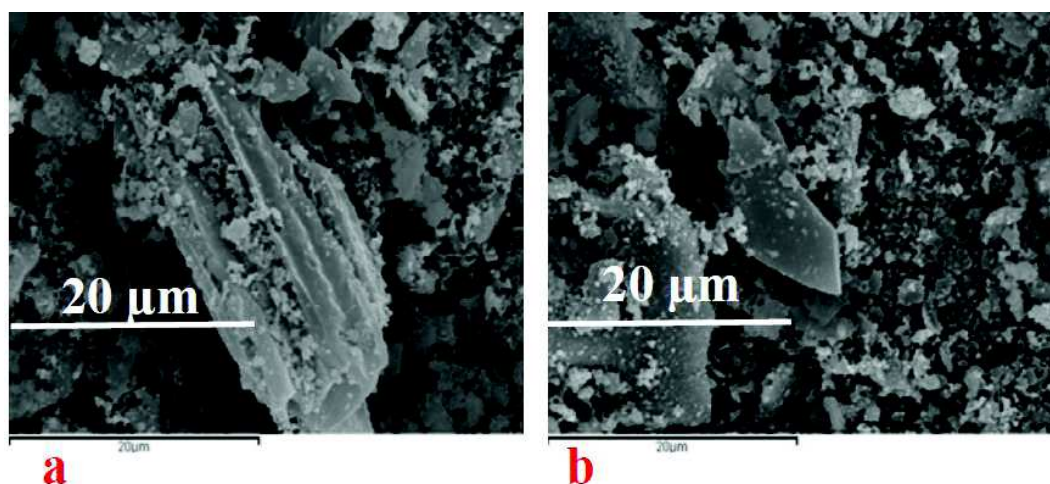


Figura 32. Morfologia da CBC in natura (a) e moída (b) do estudo de Pereira (2014).

Fonte: Pereira (2014).

Pela Figura 32 pode-se observar que comparada com a cinza *in natura*, o processo de moagem proporcionou a diminuição do tamanho das partículas e uma alteração da textura das cinzas.

Martins (2010) trabalhou no desenvolvimento de um processo para deposição de superfícies seletivas por Magnetron Sputtering, com foco em aplicações de altas temperaturas. A técnica de MEV foi empregada em sua pesquisa objetivando visualizar as camadas presentes na superfície seletiva produzida. A Figura 33 exibe a seção transversal da superfície seletiva obtida no trabalho de Martins (2010).

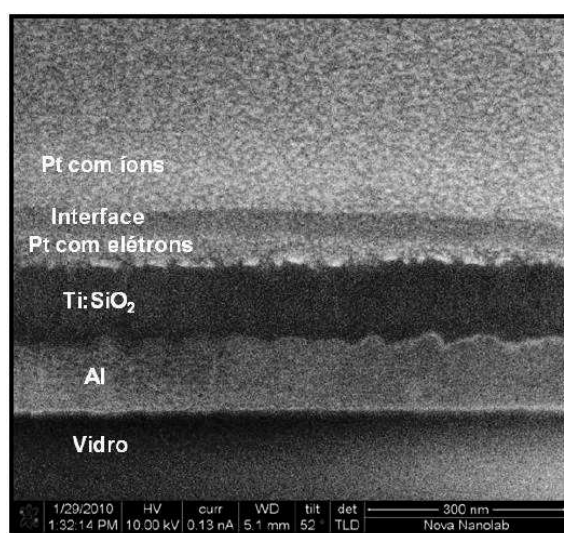


Figura 33. MEV da seção transversal da superfície seletiva obtida por Martins (2010).

Fonte: Martins (2010).

Por meio da Figura 33 é possível visualizar o substrato de vidro e as camadas de Al, Ti:SiO₂ e Pt depositadas por feixe de elétrons e de íons.

f) Análise Térmica – TG

Pereira (2014) utilizou a análise térmica para determinar a transformação e a decomposição da CBC quando submetida a altas temperaturas. Em sua pesquisa, ele adotou os seguintes parâmetros para o ensaio: intervalo de aquecimento de 35-1000°C, velocidade de aquecimento de 10°C/min e atmosfera ar (O₂ + N₂). Ele obteve que a perda de massa total para a CBC foi de 3,15% em massa e que a temperatura entre 400-500°C promoveu a oxidação da matéria orgânica e carbonatos presentes na cinza.

Castaldelli et al. (2014) empregaram a análise térmica para avaliar a variação de massa da CBC ativada alcalinamente em função da temperatura e do tempo. Como parâmetros de ensaio, eles utilizaram atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 75 ml/min e velocidade de aquecimento de 10°C/min, e intervalo de temperatura de 35-600°C. O resultado da análise térmica obtida por Castaldelli et al. (2014) para os geopolímeros com 3 e 7 dias de cura a 65°C pode ser observado na Figura 34.

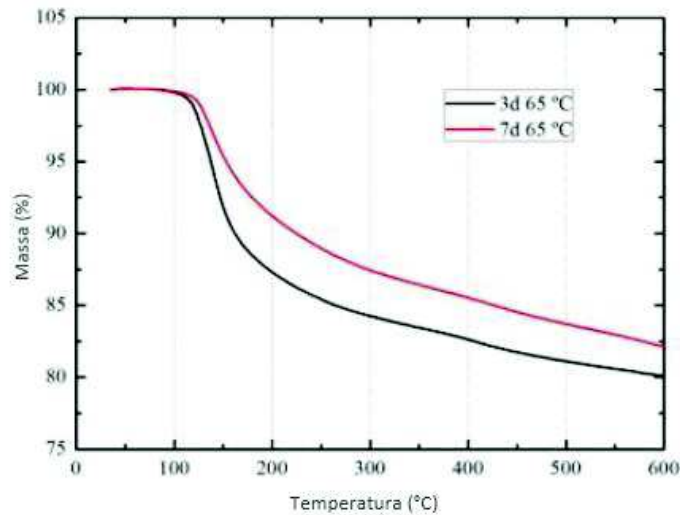


Figura 34. Resultado da análise térmica dos geopolímeros estudados por Castaldelli et al. (2014).

Fonte: Adaptado de Castaldelli et al. (2014).

Pela Figura 34, Castaldelli et al. (2014) perceberam que em ambas as curvas, ocorreu uma diminuição contínua de massa, sendo 20% do total de perda de massa durante 3 dias e de 17,9% durante 7 dias. Este comportamento significa que a ativação alcalina a partir de 3 a 7 dias produz um processo de condensação de grupos OH, libertando água.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção retrata a parte experimental executada na pesquisa, desde os materiais empregados, ao procedimento utilizado para otimização dos precursores, bem como os métodos aplicados para caracterização química, microestrutural, mineralógica e óptica tanto dos precursores geopoliméricos quanto das superfícies seletivas obtidas.

4.1 Introdução

Para concretizar o objetivo geral da pesquisa e avaliar o desenvolvimento de superfícies seletivas absorvedoras solares (SSAS) derivadas da cinza residual do bagaço da cana-de-açúcar, e verificar seu desempenho como superfície absorvedora, ponto de interesse na indústria de coletores solares de alto rendimento, que trabalham com médias e altas temperaturas, foi estabelecido o programa experimental a seguir:

- (i) Seleção da Cinza do Bagaço da Cana-de-açúcar (CBC) e do ativador para a síntese geopolimérica;
- (ii) Separação granulométrica da CBC;
- (iii) Caracterização química, microestrutural, mineralógica e óptica da CBC em suas diferentes granulometrias;
- (iv) Realização da Moagem de Alta Energia (M.A.E) sob 4 (quatro) condições diferentes, utilizando a cinza cuja granulometria apresentou o melhor resultado óptico, em relação às características consideradas ideais para uma superfície seletiva, e cujas características químicas e mineralógicas são consideradas apropriadas para a síntese geopolimérica;
- (v) Caracterização química, microestrutural, mineralógica e óptica dos 4 (quatro) tipos de cinzas obtidas após a moagem;
- (vi) Síntese geopolimérica da superfície seletiva utilizando os 4 (quatro) tipos de cinzas moídas;
- (vii) Deposição da superfície seletiva via Sol-Gel ou Pintura, nos 3 (três) tipos de substratos utilizados (aço inoxidável, cobre e vidro);
- (viii) Caracterização óptica das superfícies seletivas obtidas sobre os 3 (três) tipos de substratos nos 2 (dois) tipos de deposição;

- (ix) Caracterização microestrutural dos melhores resultados das superfícies seletivas diante do critério de maior absortância na faixa da radiação solar de maior intensidade.

A Figura 35 apresenta o planejamento experimental proposto nessa pesquisa.

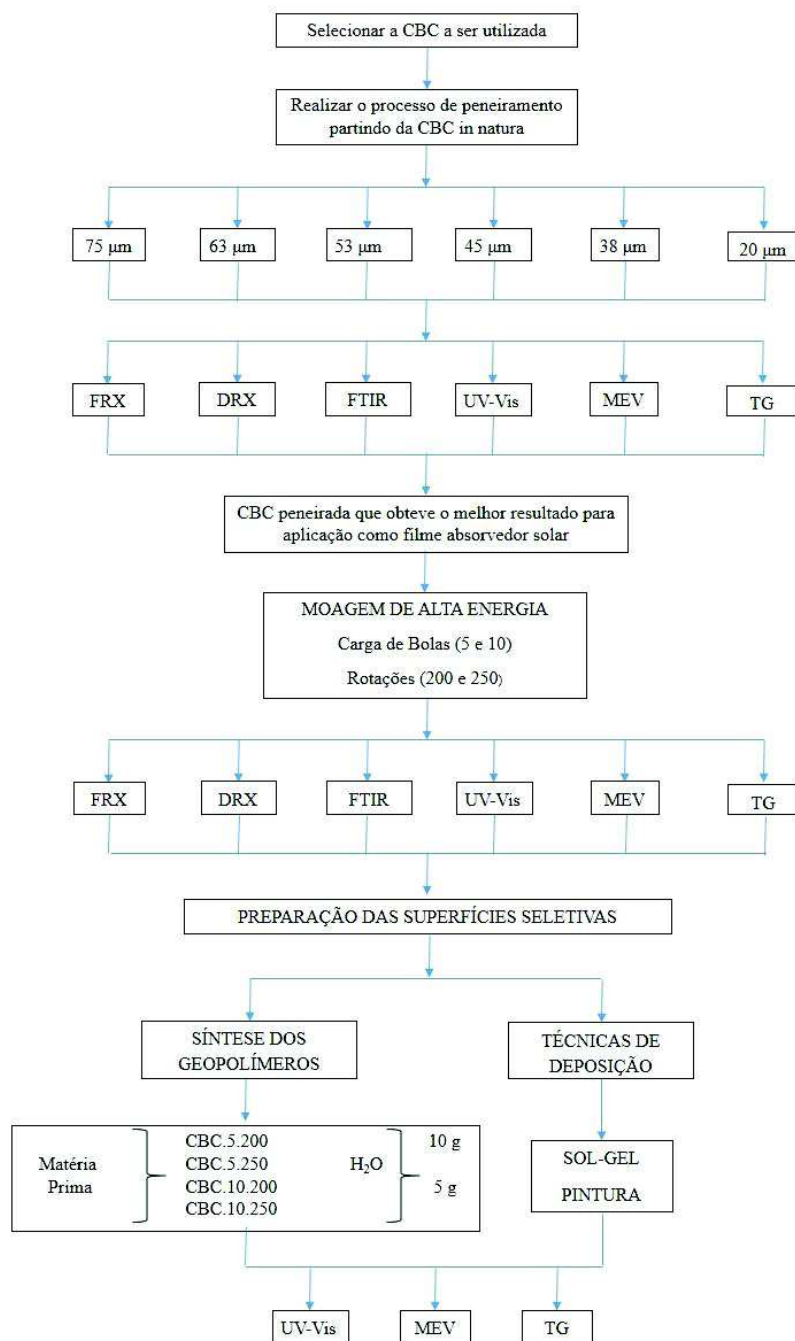


Figura 35. Planejamento Experimental

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Para melhor compreensão dos filmes obtidos, pode-se observar a esquematização da Figura 36.

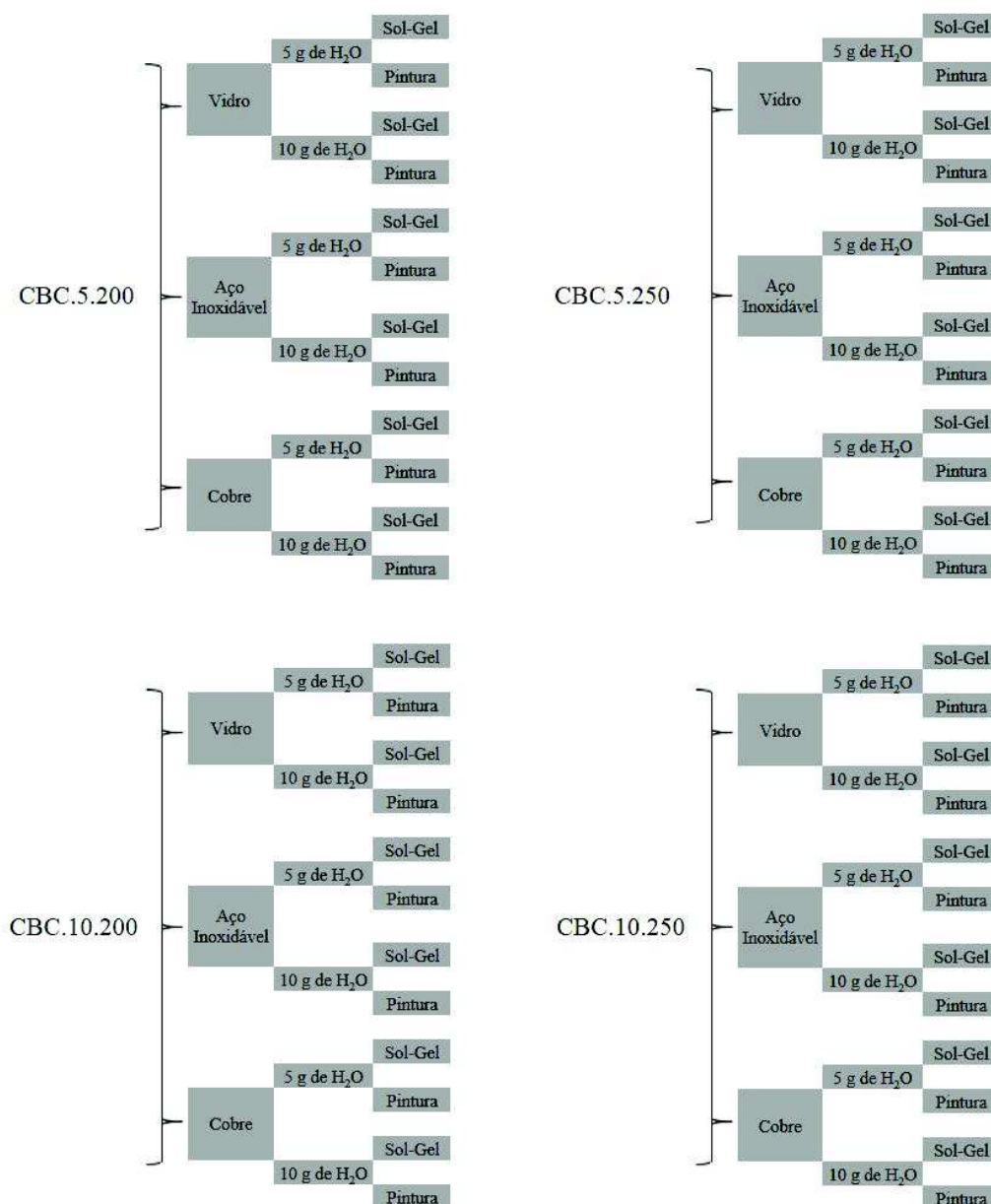


Figura 36. Esquematização dos tipos de filmes produzidos.

Fonte: Propriedade do Autor (2015).

Para cada condição de filme sintetizado, Figura 36, foi produzida uma réplica, a fim de avaliar se os resultados eram semelhantes, de forma que no total, foram confeccionadas 96 (noventa e seis) amostras.

4.2 Seleção dos Materiais

Para o estudo da viabilidade de utilização de um resíduo agroindustrial como matéria prima precursora de SSAS, foram utilizados os materiais apresentados a seguir.

4.2.1 Cinza do Bagaço da Cana-de-açúcar

A CBC foi selecionada a partir de uma indústria produtora do Estado da Paraíba, sendo utilizadas fontes do material precursor obtidas do filtro do forno sendo classificadas como cinzas leves. Esse material foi transportado para o Laboratório de Ensaaios de Materiais e Estruturas e armazenado em sacos plásticos vedados após serem secos em estufa a 100°C/1h. A CBC no seu estado *in natura* pode ser visualizada na Figura 37, a seguir.

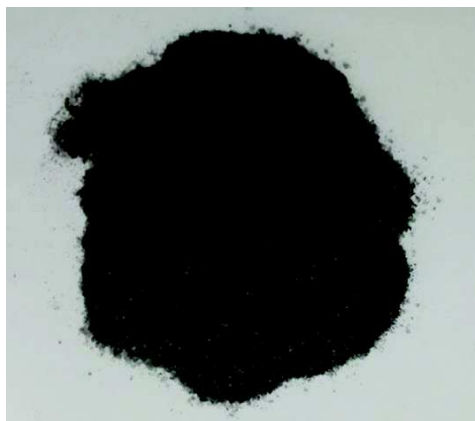


Figura 37. Cinza do Bagaço da Cana-de-açúcar *in natura*

Fonte: Propriedade do Autor (2015).

4.2.2 Ativador Alcalino

O ativador alcalino utilizado para a síntese geopolimérica foi o silicato de sódio fornecido pela Pernambuco Química S/A com um módulo de sílica (relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, em massa) igual a 2,17 e pH em torno de 13.

4.2.3 Água

A água utilizada na Moagem de Alta Energia foi do tipo destilada, bem como para a síntese geopolimérica.

4.2.4 Ácido utilizado como antiaglomerante

Durante o processo de Moagem de Alta Energia foi utilizado o ácido oleico para que não houvesse aglomeração entre as partículas de cinzas.

4.2.5 Substratos

Os materiais utilizados como substrato foram: vidro, cobre e aço inoxidável, como pode ser visto na Figura 38.

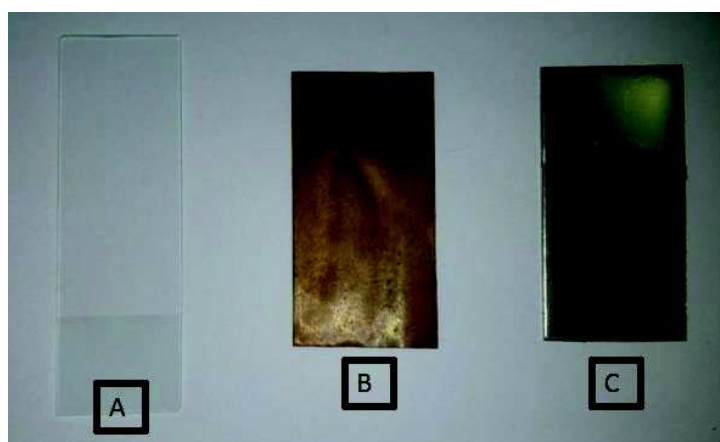


Figura 38. Substratos onde foram depositados os filmes geopoliméricos a base de cinza do bagaço da cana-de-açúcar: (a) vidro, (b) cobre e (c) aço inoxidável.

Fonte: Propriedade do Autor (2015).

4.3 Métodos de Otimização dos Precursores

Os precursores foram submetidos a processos de refinamento objetivando otimizar as características como superfície seletiva.

4.3.1 Peneiramento

A cinza *in natura* foi submetida ao mecanismo de peneiramento que consistiu em um processo mecânico cujo objetivo era separar as partículas de acordo com o tamanho das mesmas.

A delimitação da granulometria da cinza peneirada é em função do valor da malha da peneira. O tamanho de abertura das peneiras progrediu de 75 μm a 20 μm . A Figura 39 ilustra as peneiras empregadas e a separação granulométrica obtida.

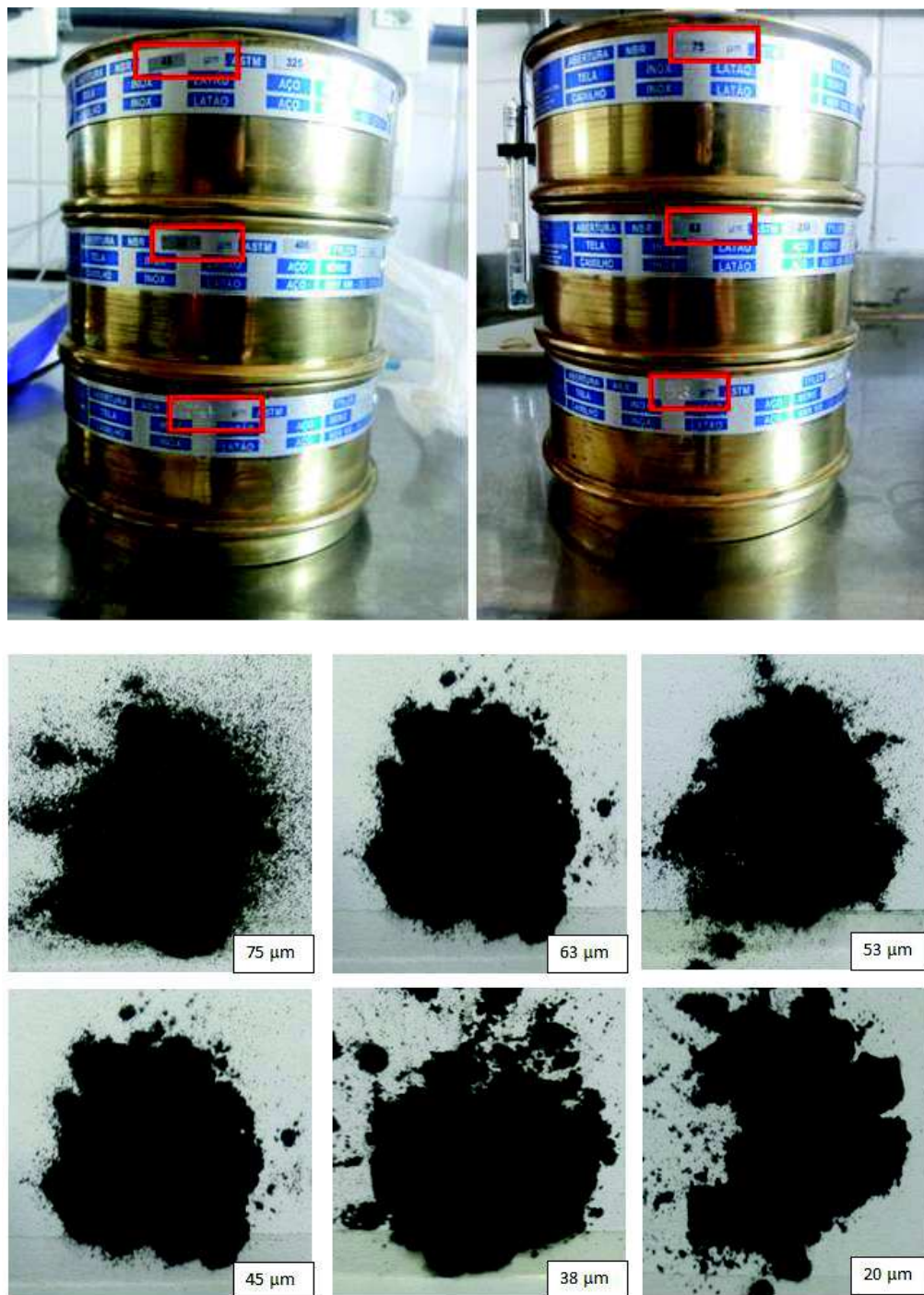


Figura 39. Peneiras empregadas e variação do tamanho máximo dos grãos em função da peneira utilizada.

Fonte: Propriedade do Autor (2015).

Com o material selecionado em função de suas propriedades ópticas e térmicas, foi realizado o processo de moagem de alta energia.

4.3.2 Moagem de Alta Energia – MAE

Após a cinza *in natura* ter sido submetida ao processo de peneiramento, foi realizada sob a cinza passante na peneira de 38 μm (a escolha dessa granulometria se deu, principalmente, em função dos resultados ópticos que serão expostos no item 5.1.1) uma moagem de alta energia objetivando atingir a escala nanométrica.

No início do processo de moagem, as partículas frágeis sofreram fragmentação e as partículas dúcteis tornaram-se achatadas por um processo de microforjamento. As partículas achatadas sofreram soldagem, enquanto as partículas frágeis foram distribuídas na superfície do material mais mole (NOWOSIELSKI et al., 2005). Com isso, houve um aumento do tamanho de partícula, como se observa em (a) e (b) na Figura 40. As partículas também sofreram fraturas, as quais tenderam a refiná-las. Em um segundo estágio do processo, a fratura tornou-se mais comum que a soldagem das partículas. Com o decorrer da moagem, ambos os fenômenos, soldagem e fratura, entraram em equilíbrio e os tamanhos das partículas seguiram praticamente constantes, como em (c) e (d) na Figura 40 (SURYANARAYANA, 2001).

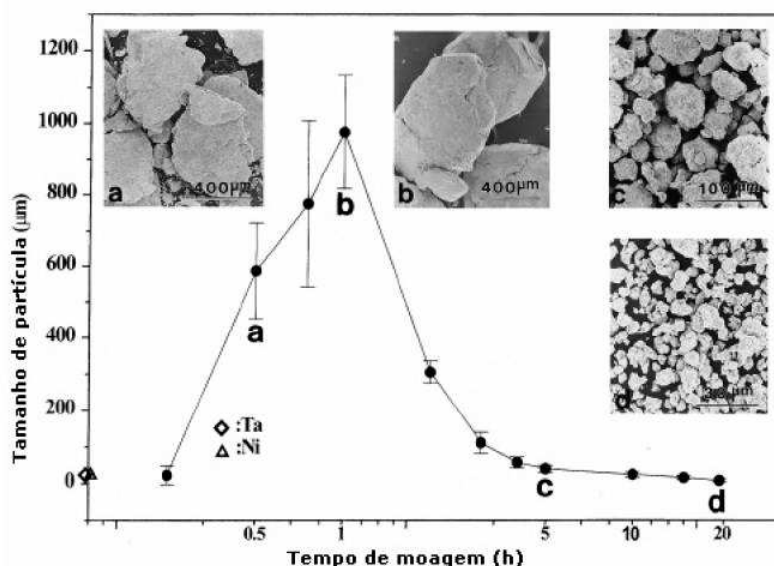


Figura 40. Variação do tamanho de partícula em função do tempo de moagem para uma liga de tântalo – níquel.

Fonte: Suryanarayana (2001)

Para a moagem da CBC peneirada utilizou-se um Moinho Planetário de alta energia do tipo Fritsch Pulverisette 5, com bolas e jarras de aço, disponível no Laboratório de Solidificações Rápida da UFPB. Como pode ser visualizado na Figura 41.



Figura 41. Moinho Planetário de alta energia do tipo Fritsch Pulverisette 5 e as jarras utilizadas para a moagem.

Fonte: Propriedade do Autor (2015).

As jarras colocadas numa base giratória, com sentido horário, rotacionaram no sentido anti-horário, assim como esquematizado na Figura 42.

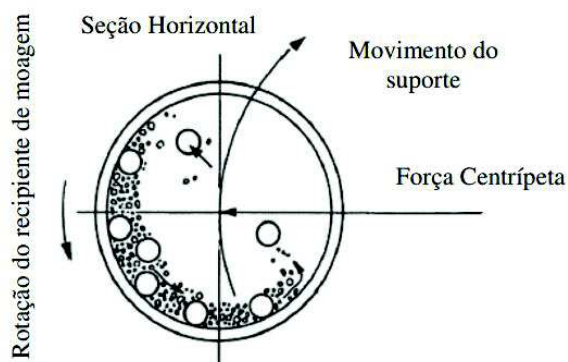


Figura 42. Esquema representativo do movimento das esferas no interior do recipiente de moagem (jarra).

Fonte: Adaptado de Suryanarayana (2001).

A quantidade de bolas utilizadas na moagem está detalhada na Tabela 6.

Tabela 6. Diâmetro das bolas utilizadas na moagem de alta energia.

Quantidade de bolas	Diâmetro (mm)
3	18,5
2	15,5
9	9,2

Fonte: Propriedade do Autor (2015).

O movimento de rotação das jarras promove diferentes formas de impacto (matéria prima x bolas) no interior da mesma, como exposto na Figura 43.

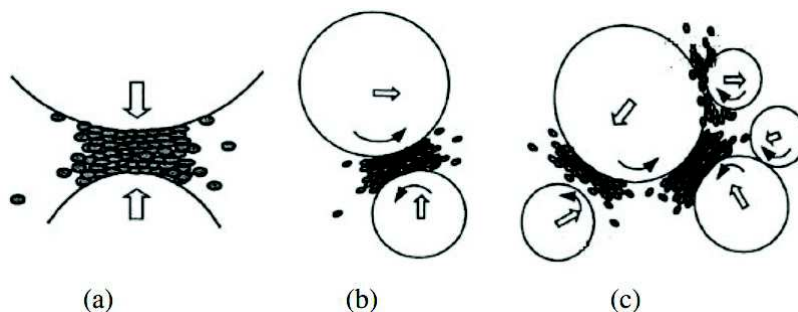


Figura 43. Representação esquemática mostrando as diferentes formas de impacto que podem ocorrer durante a MAE (a) impacto sobre a cabeça (b) impacto oblíquo e (c) múltiplos impactos.

Fonte: Adaptado de Suryanarayana (2001).

Para a moagem foram empregados tamanhos variados de bolas, objetivando um maior rendimento, uma vez que as esferas de maior diâmetro atuam preferencialmente na ruptura do material e as de menor diâmetro na obtenção de partículas menores.

Foram estabelecidos quatro processos de moagem visando avaliar os parâmetros que mais influenciam suas propriedades mineralógicas, químicas, ópticas e microestruturais.

Desta forma, as amostras de cinzas do bagaço da cana-de-açúcar seguiram a seguinte nomenclatura:

CBC.10.200 – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar com processo de moagem com carga de bola de 10:1 e 200 rotações por minuto, durante 20 minutos.

CBC.10.250 – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar com processo de moagem com carga de bola de 10:1 e 250 rotações por minuto, durante 20 minutos.

CBC.5.200 – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar com processo de moagem com carga de bola de 5:1 e 200 rotações por minuto, durante 20 minutos.

CBC.5.250 – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar com processo de moagem com carga de bola de 5:1 e 250 rotações por minuto, durante 20 minutos.

Onde:



De forma que, foram utilizados, dois parâmetros de moagem diferentes, sendo carga de bolas (5:1 e 10:1) e rotações da moagem (200 rpm e 250 rpm). Para a moagem do material precursor foi adicionado água e ácido oleico com o objetivo de evitar a aglomeração das partículas dos materiais. A Tabela 7 apresenta os parâmetros adotados na pesquisa.

Tabela 7. Parâmetros adotados na pesquisa.

Cinza	Bola - Massa	Ácido Oleico*	Água*	Tempo	Rotação
CBC.10.200	10:1	1%	4%	20 min	200rpm
CBC.10.250	10:1	1%	4%	20 min	250rpm
CBC.5.200	5:1	1%	4%	20 min	200rpm
CBC.5.250	5:1	1%	4%	20 min	250rpm

Fonte: Elaborado pelo Autor (2015).

(*) Os valores de 1% de ácido oleico e 4% de água estão em função da massa da CBC utilizada na moagem.

Para chegar aos parâmetros adotados na pesquisa, presentes na Tabela 7, foram realizados testes para analisar a quantidade de ácido oleico a ser empregado. Uma vez que o ácido oleico quando adicionado em grande quantidade faz com que a mistura (cinza + ácido) se torne viscosa. Dessa forma, foi necessário avaliar qual porcentagem de ácido era a ideal para evitar o aglutinamento entre os grãos de cinza. O tempo adotado para todas as moagens foi o mesmo a fim de evitar, neste momento, mais um parâmetro para avaliação.

Um dos testes realizados foi o da condição CBC.10.200, como presente na Tabela 7, sendo que sem utilização de água, e com 10% de ácido oleico. O resultado pode ser visualizado na Figura 44.



Figura 44. Condição após moagem de um dos testes de adequação de parâmetros.

Fonte: Propriedade do Autor (2015).

Pela Figura 44, é possível notar que a mistura (cinza + ácido) se tornou tão viscosa que a moagem de alta energia provocou um processo semelhante ao de soldagem, uma vez que a mistura aderiu às paredes da jarra.

4.4 Ativação alcalina dos Polímeros Inorgânicos

Uma vez realizadas as caracterizações dos precursores geopoliméricos após moagem de alta energia, estabeleceu-se a quantidade de ativador alcalino, cinza e água destilada a serem empregados em cada síntese.

Com os 4 (quatro) tipos de cinza obtidos na moagem foram testadas formulações utilizando apenas a água destilada em duas quantidades diferentes. Como parâmetros fixos da síntese foram empregadas as razões molares de S/A (Sílica/Alumina) variando de 36 a 38 e M/S (Álcali/Sílica) variando de 0,21 a 0,25.

Inicialmente, o silicato foi dissolvido em água destilada, em função da quantidade de água destilada foram realizadas dois tipos de síntese, uma com 5 g e outra com 10 g de H₂O, a fim de avaliar o comportamento do geopolímero em função do grau de diluição. Em seguida, adicionou-se o precursor geopolimérico e realizou-se a sua dissolução em solução alcalina, por meio de um processo de mistura por 10 minutos. Este processo pode ser visualizado na Figura 45.



Figura 45. Mistura geopolimérica.

Fonte: Propriedade do Autor (2015).

Como as sínteses foram realizadas com os 4 (quatro) tipos de cinza moída, as nomenclaturas das superfícies seguiram o modelo adotado para as cinzas que passaram pelo processo de moagem, acrescidas de um S para identifica-las como superfície e da quantidade de água empregada, da seguinte forma:

SCBC.10.200.5H – Superfície seletiva obtida a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar que passou pelo processo de moagem com carga de bola de 10:1 e 200 rotações por minuto, durante 20 minutos, sintetizada com SiNa diluído em 5 g de H₂O.

SCBC.10.250.5H – Superfície seletiva obtida a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar que passou pelo processo de moagem com carga de bola de 10:1 e 250 rotações por minuto, durante 20 minutos, sintetizada com SiNa diluído em 5 g de H₂O.

SCBC.5.200.5H – Superfície seletiva obtida a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar que passou pelo processo de moagem com carga de bola de 5:1 e 200 rotações por minuto, durante 20 minutos, sintetizada com SiNa diluído em 5 g de H₂O.

SCBC.5.250.5H – Superfície seletiva obtida a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar que passou pelo processo de moagem com carga de bola de 5:1 e 250 rotações por minuto, durante 20 minutos, sintetizada com SiNa diluído em 5 g de H₂O.

SCBC.10.200.10H – Superfície seletiva obtida a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar que passou pelo processo de moagem com carga de bola de 10:1 e 200 rotações por minuto, durante 20 minutos, sintetizada com SiNa diluído em 10 g de H₂O.

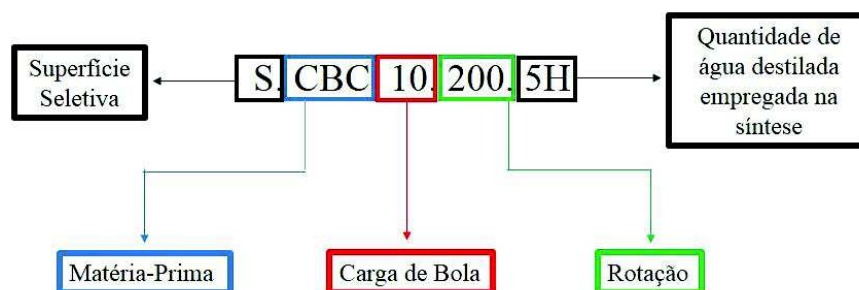
SCBC.10.250.10H – Superfície seletiva obtida a partir da cinza do bagaço de cana-

de-açúcar que passou pelo processo de moagem com carga de bola de 10:1 e 250 rotações por minuto, durante 20 minutos, sintetizada com SiNa diluído em 10 g de H₂O.

SCBC.5.200.10H – Superfície seletiva obtida a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar que passou pelo processo de moagem com carga de bola de 5:1 e 200 rotações por minuto, durante 20 minutos, sintetizada com SiNa diluído em 10 g de H₂O.

SCBC.5.250.10H – Superfície seletiva obtida a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar que passou pelo processo de moagem com carga de bola de 5:1 e 250 rotações por minuto, durante 20 minutos, sintetizada com SiNa diluído em 10 g de H₂O.

Onde:



4.5 Deposição dos filmes

Após a mistura, foram realizadas dois tipos de deposição, sendo elas: Sol-Gel por gotejamento e Pintura, de acordo com a Figura 46.

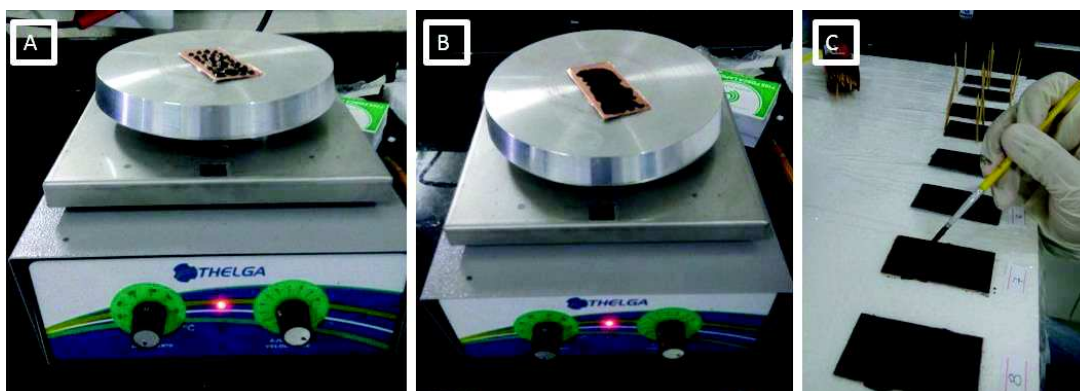


Figura 46. (a) Deposição por gotejamento; (b) Deposição por gotejamento após 2 min no agitador magnético; e (c) Deposição por pintura.

Fonte: Propriedade do Autor (2015).

Como pôde ser visualizado na Figura 46, os substratos, cuja técnica de deposição empregada foi Sol-Gel por gotejamento, tiveram que ser colocados sobre um agitador magnético da marca Thelga, por 5 min, objetivando uniformizar a superfície sobre o substrato e obter uma espessura constante.

4.6. Técnicas utilizadas na caracterização dos precursores e das superfícies seletivas

Para a caracterização química, mineralógica, microestrutural e óptica dos precursores e das superfícies seletivas obtidas, foram utilizadas 5 (cinco) técnicas.

a) Florescência de Raios-X – FRX

A análise química por FRX ajudou a determinar os óxidos mais estáveis dos elementos químicos presentes na amostra, neste caso, permitiu compreender os constituintes das cinzas peneiradas e moídas, como: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , K_2O , entre outros.

A análise química foi realizada no equipamento *Sequential X-ray Fluorescence Spectrometer*, Modelo XRF-1800 da Shimadzu, no Laboratório de Solidificação Rápida – LSR da UFPB, sendo utilizada a metodologia da pastilha com 30mm de diâmetro e análise realizada no vácuo. O equipamento utilizado por ser visualizado na Figura 47.

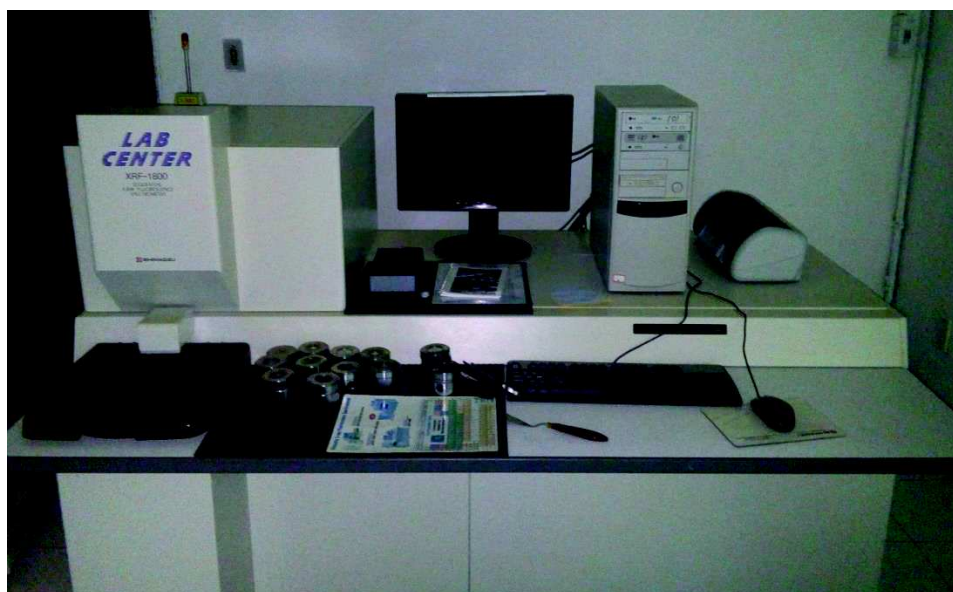


Figura 47. *Sequential X-ray Fluorescence Spectrometer*, Modelo XRF-1800 da Shimadzu.

Fonte: Propriedade do Autor (2015).

b) Difração de Raios-X – DRX

O método de caracterização por Difração de Raios-X permite o estudo de fases microconstituintes do material, através da determinação do parâmetro de rede e do tipo de rede cristalina; da identificação destas fases cristalinas; da quantificação das frações relativas destas fases em um material multifásico e na determinação do tamanho dos cristais (CALLISTER, 2008).

As cinzas peneiradas e moídas foram submetidas a análise de DRX no Difratorômetro D2 Phaser Bruker, operando com radiação $K\alpha$ de cobre, 30kv e 10 mA, com varredura de 2θ entre 15° e 60° com passo de $0,02^\circ/s$ e fenda de 1 mm. O ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais do IDEP/UFPB. O equipamento utilizado pode ser visualizado na Figura 48.



Figura 48. Difratorômetro D2 Phaser Bruker.

Fonte: Propriedade do Autor (2015).

Para a identificação das fases cristalinas dos precursores (peneirados e moídos) foi utilizado o programa *X'pert Highscore Plus* da *PANalytical* e para a análise quantitativa das fases cristalinas foi utilizado o método *Rietveld* pelo software GSAS (General Structure Analysis System).

c) Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier por Transmitância – FTIR

As análises de transmissão na região do infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho da Shimadzu, modelo Prestige-21. As amostras foram misturadas com brometo de potássio (KBr) na concentração de 2:98 (percentagem de amostra para KBr) e prensadas para a obtenção das pastilhas para as análises da matéria-prima.

A escolha de KBr se deu, pois no intervalo de comprimento de onda que o espectro de infravermelho abrange, faixa compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} , o KBr não apresenta mudanças de estado em suas moléculas, isso permitiu analisar somente as mudanças das adições.

Este procedimento foi utilizado para verificar a amorfização da amostra bem como para avaliar a conversão do Al(VI) para Al(IV), necessária para a síntese do polímero inorgânico. O equipamento utilizado pode ser visualizado na Figura 49.



Figura 49. Espectrofotômetro de infravermelho da Shimadzu, modelo Prestige-21.

Fonte: Propriedade do Autor (2015).

d) Espectroscopia de absorvância na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As análises das propriedades ópticas foram realizadas no Espectrofotômetro UV/Visível da marca Shimadzu modelo UV-2550 com acessório para refletância. O objetivo foi coletar dados de absorvância dos seguintes materiais: cinza *in natura*, as 6 (seis)

granulometrias avaliadas, as 4 (quatro) condições de cinzas moídas, e as 24 (vinte e quatro) amostras confeccionadas (filmes a base da ativação alcalina das cinzas após o processo de moagem) para cada tipo de deposição (pintura e sol gel) depositadas em substrato de aço inoxidável, cobre e vidro.

Deve-se levar em consideração, nesta análise, que a transmitância foi desprezada por se tratar de camadas opacas. Tal estudo se fez necessário visando avaliar o potencial da aplicação das cinzas peneiradas e moídas para produção de filmes a serem aplicados como absorvedores em superfície solar seletiva, e posteriormente para verificação da absorptância dos filmes obtidos. O equipamento utilizado por ser visualizado na Figura 50.



Figura 50. Espectrofotômetro UV/Visível da marca Shimadzu modelo UV-2550 com acessório para refletância.

Fonte: Propriedade do Autor (2015).

e) Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Para realização do ensaio, as cinzas peneiradas e moídas foram pulverizada sobre fita de carbono e colocados sobre stubs de alumínio com 12.7 mm de diâmetro, em um microscópio eletrônico de varredura ambiental, modelo Quanta 450 da FEI. Já os substratos metálicos com os filmes solares seletivos foram analisados através do acesso a sua morfologia e espessura por meio de acessório de fixação em stub específico. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais do IDEP/UFPB. O equipamento utilizado por ser visualizado na Figura 51.



Figura 51. Microscópio eletrônico de varredura ambiental, modelo Quanta 450 da FEI.

Fonte: Propriedade do Autor (2015).

f) Análise térmica por Termogravimetria – TG

A análise de TG foi realizada em algumas amostras das cinzas peneiradas e moída, bem como no filme a base do polímero inorgânico proveniente da CBC.5.250 diluído em 5g de H₂O (melhor filme obtido em termos de absorção). Esse ensaio tem como objetivo determinar a perda de massa e a estabilidade térmica em médias e altas temperaturas das matérias primas e do filme produzido. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM – UFPB).

O ensaio foi realizado com taxa de aquecimento de 5°C/min até 100°C, de modo a avaliar melhor a quantidade de água livre e 10°C/min entre 100°C e 800°C em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min. O intervalo de temperatura analisado no ensaio foi de 25°C (temperatura ambiente) a 800°C, utilizando-se cadinhos de níquel.

4.7. Análise Estatística

A execução dos ensaios foi sempre aleatória para garantir a independência das observações. Para testar a significância estatística do efeito das diferentes variáveis no parâmetro medido foi utilizada a Análise de Variância (ANOVA). As regressões lineares foram empregadas para estabelecer correlações entre duas ou mais variáveis e/ou parâmetros medidos. Em todos os testes, foram considerados significativos os resultados com avaliação do nível significância dos parâmetros.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresenta os resultados quantitativos e qualitativos. Nela estão expostas as caracterizações dos precursores após peneiramento e após moagem de alta energia, bem como das superfícies seletivas obtidas após a deposição via Sol-Gel ou Pintura. Serão discutidos os efeitos da diminuição granulométrica da cinza do bagaço da cana-de-açúcar, além dos efeitos dos parâmetros de moagem adotados, com ênfase para a influência destes na propriedade óptica de absorvância na faixa de emissão solar de maior intensidade.

5.1 Caracterização dos Precursores

Neste item serão apresentados os resultados obtidos após a realização do processo de peneiramento e de moagem da cinza do bagaço da cana-de-açúcar, utilizada na pesquisa, onde foram avaliadas as características química, mineralógica, microestrutural e óptica, com destaque para suas adequações no tocante ao seu potencial na produção de superfícies seletivas absorvedoras solares empregadas em coletores de média e alta temperatura.

5.1.1 Precursores após Peneiramento

a) Fluorescência de Raios-X – FRX

A análise química por FRX possibilitou a determinação da composição dos óxidos presentes na CBC após a realização do processo de peneiramento, como pode ser visualizado na Tabela 8.

Tabela 8. Composição química da cinza do bagaço da cana-de-açúcar após peneiramento.

Cinza	SiO ₂ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	P ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Outros (%)
75 µm	74,84	6,30	3,83	3,27	2,67	2,33	2,28	4,48
63 µm	60,42	14,19	4,90	2,73	2,64	4,87	4,39	5,86
53 µm	64,77	12,78	4,26	2,42	2,30	4,66	4,33	4,48
45 µm	59,73	13,61	5,32	3,02	2,94	5,36	4,93	5,09
38 µm	54,34	15,75	6,22	3,46	3,14	5,59	5,10	6,40
20 µm	48,46	18,07	7,10	3,84	3,41	5,58	5,10	8,44

O principal componente da cinza originária da queima do bagaço de cana-de-açúcar é a sílica, usualmente em quantidade acima de 60% em massa (CORDEIRO; TOLEDO FILHO e FAIRBAIRN, 2009). Fato este que foi confirmado pela análise química realizada e apresentada na Tabela 8. No entanto, com a diminuição da granulometria das cinzas é possível observar uma redução no teor do SiO_2 presente na estrutura do material.

Contudo, a constituição química da CBC não é uma constante associada apenas com a granulometria do material, mas também pode variar em decorrência do tipo de cultivo, fertilizantes e herbicidas utilizados, além das condições ambientais, a exemplo da água, solo e clima (CORDEIRO; TOLEDO FILHO e FAIRBAIRN, 2009).

Vale salientar que o SiO_2 presente na CBC é proveniente da absorção do solo pelas raízes da cana-de-açúcar na forma de ácido monossilícico (H_4SiO_4) e, depois da liberação de água da planta através do mecanismo de transpiração, o silício conserva-se na parede externa das células da epiderme na forma de sílica gel (BARBOZA FILHO; PRABHU, 2002).

Com relação ao uso na síntese de geopolímeros, pode-se observar que, embora todas as granulometrias obtidas após peneiramento sejam fontes representativas de sílica e alumina, o teor de aluminosilicatos varia significativamente de acordo com a granulometria do material, como pode ser observado na Figura 52.

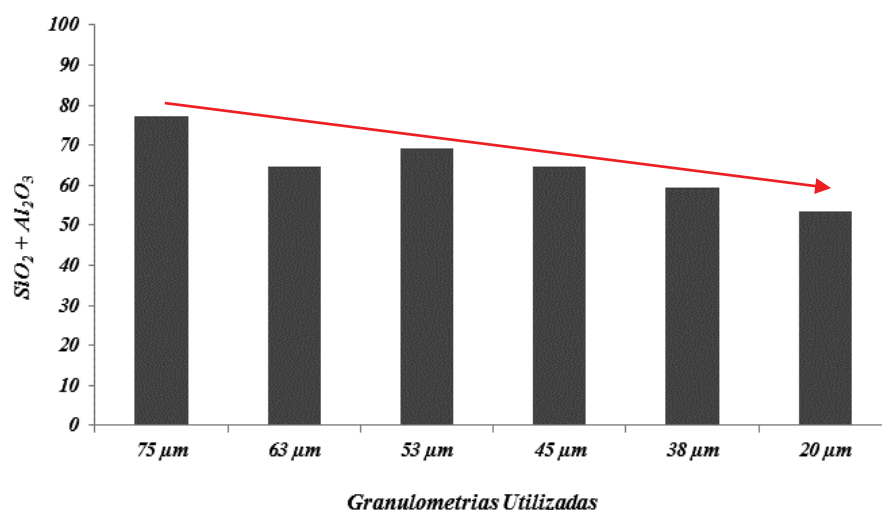


Figura 52. Percentuais $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ de cada granulometria obtida.

Pode-se observar, pela Figura 52, que houve uma redução linear de aproximadamente 30,5% (ao se comparar a granulometria de 75 µm com a de 20 µm), no

teor de aluminosilicatos com a diminuição granulométrica, com exceção da amostra de 53µm. Contudo, observa-se que todas as amostras são fontes representativas de aluminosilicatos, sendo passíveis de ativação alcalina.

b) Difração de Raios-X – DRX

Os difratogramas das cinzas peneiradas podem ser observados na Figura 53.

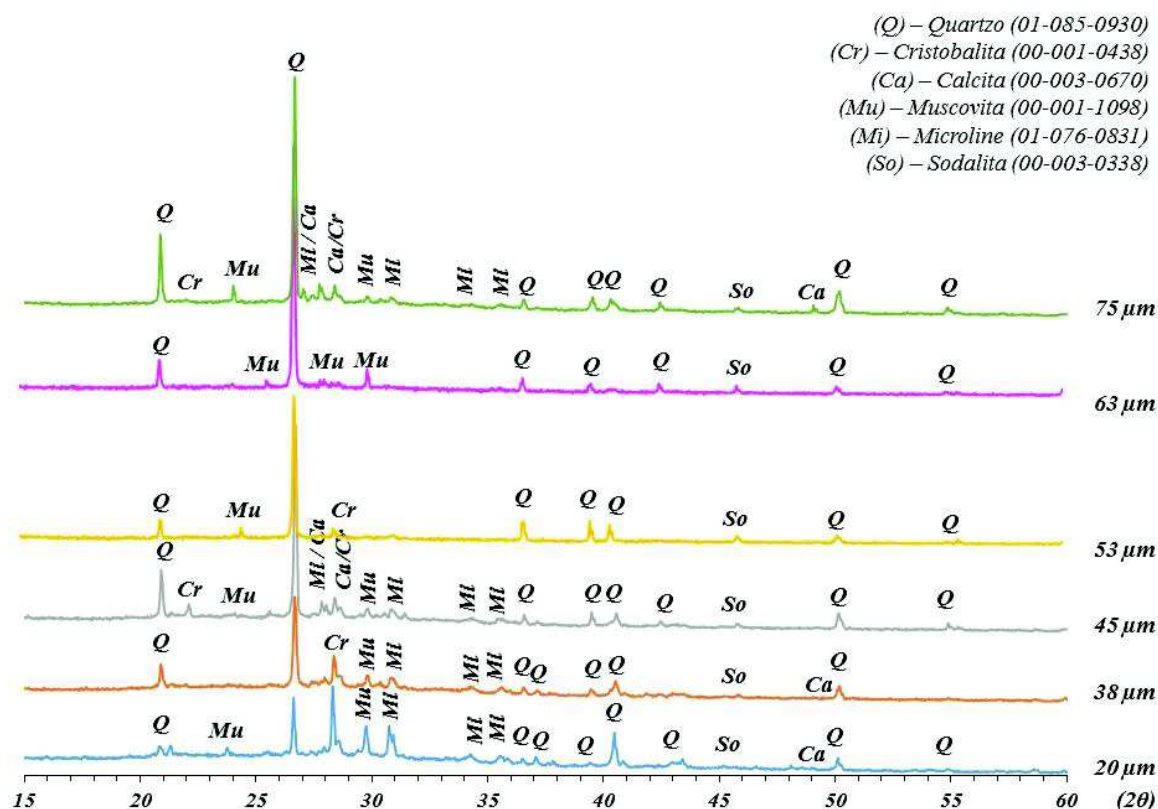


Figura 53. Difratogramas das cinzas após o processo de peneiramento.

Pode-se observar pela Figura 53 que as cinzas são compostas basicamente de Quartzo e Cristobalita (fontes de SiO_2), Calcita (CaCO_3), Muscovita ($\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$), Microline ($(\text{K}_{0.94}\text{Na}_{0.06})\text{AlSi}_3\text{O}_8$) que é um Silico Aluminato Potássico Sódico e Sodalita ($\text{Na}_4(\text{SiAlO}_4)_3\text{Cl}$) também denominada mineralogicamente como feldspatóide. Destes, o mineral majoritário foi o Quartzo, corroborando os resultados obtidos pela FRX, bem como observado por Cordeiro et al. (2008).

O halo entre 20° e 35° (2θ) caracteriza a fase amorfa das CBC, mais evidentes das cinzas mais finas (45 a 20 µm) observadas pela mudança da linha de base. Contudo, de

modo geral, é possível observar o caráter cristalino das amostras. Entretanto, é possível observar que o processo de peneiramento acarretou mudanças na cristalinidade das cinzas em função da diminuição dos teores de Quartzo nas cinzas mais finas e incremento do teor de Cristobalita (polimorfismo do quartzo) e Microline.

Esses resultados foram corroborados pela quantificação das fases presentes em cada tipo de cinza (75 a 20 μm), utilizando o método de Rietveld através do software GSAS (General Structure Analysis System) e podem ser observadas na Tabela 9.

Tabela 9. Quantificação das fases cristalinas presentes nas amostras de cinzas peneiradas (Obtidas pelo Método de Rietveld utilizando o software GSAS).

Amostra	Quartzo	Cristobalita	Calcita	Muscovita	Microline	Sodalita
Cinza 75 μm	79,14%	2,91%	5,19%	3,60%	7,80%	1,36%
Cinza 63 μm	77,90%	2,72%	5,11%	7,55%	3,77%	2,95%
Cinza 53 μm	74,52%	8,86%	0,00%	0,00%	13,88%	2,74%
Cinza 45 μm	75,51%	6,54%	2,72%	5,43%	8,49%	1,31%
Cinza 38 μm	54,46%	10,51%	0,00%	7,71%	25,79%	1,53%
Cinza 20 μm	43,85%	11,24%	0,00%	17,28%	25,98%	1,65%

De modo geral, foi realizado um procedimento matemático, que, através da simulação de um difratograma, determinou as propriedades cristalográficas do material em análise, a partir do conhecimento da estrutura cristalina/atômica. Dessa forma, foi possível quantificar a proporção entre as fases cristalinas presentes no sistema (POST; BISH, 1989; SANTOS, 1990; YOUNG; LARSON; SANTOS, 1998). Esses resultados são compatíveis com os observados aos obtidos para óxidos totais pela FRX.

c) Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier por Transmissão – FTIR

Os espectros de infravermelho das cinzas peneiradas podem ser vistos na Figura 54.

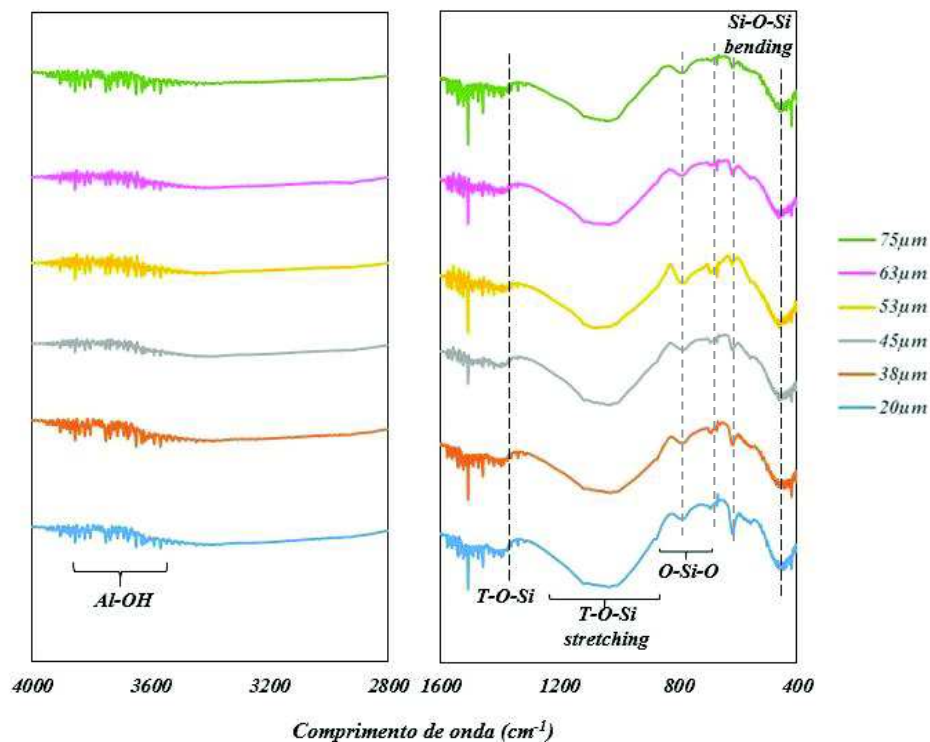


Figura 54. Espectro FTIR das cinzas peneiradas.

As bandas que aparecem em torno de 3900 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , referentes ao modo de deformação axial assimétrica e simétrica das hidroxilas ligadas ao Al e da água livre, são perceptíveis, embora não tão acentuadas.

As bandas em torno de 1600 cm^{-1} e 800 cm^{-1} corresponde as vibrações assimétricas do alongamento das ligações do tipo T-O-Si (T=Si ou Al). Pode-se observar que as bandas pertencentes a essas ligações perderam a sua definição de pico e passaram a ter uma ocorrência mais difusa sendo mais evidenciada na CBC de $53\text{ }\mu\text{m}$.

Picos relacionados a presença do quartzo foram identificados para as bandas 773 , 696 e 439 cm^{-1} . Alguns picos mais estreitos podem ser atribuídos a presença de matéria orgânica existente nas cinzas, possivelmente em função da presença de ligações do tipo C-O (PEREIRA, 2014).

As bandas em torno de 750 cm^{-1} são referentes à presença de alumínio octaedro, evidenciando que o processo de queima da cinza residual não foi totalmente eficiente para transformar o alumínio octaédrico em tetraédrico, necessário para a síntese geopolimérica.

d) Espectroscopia de absorvância na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

O comportamento óptico da CBC em suas diferentes granulometrias está ilustrado na Figura 55.

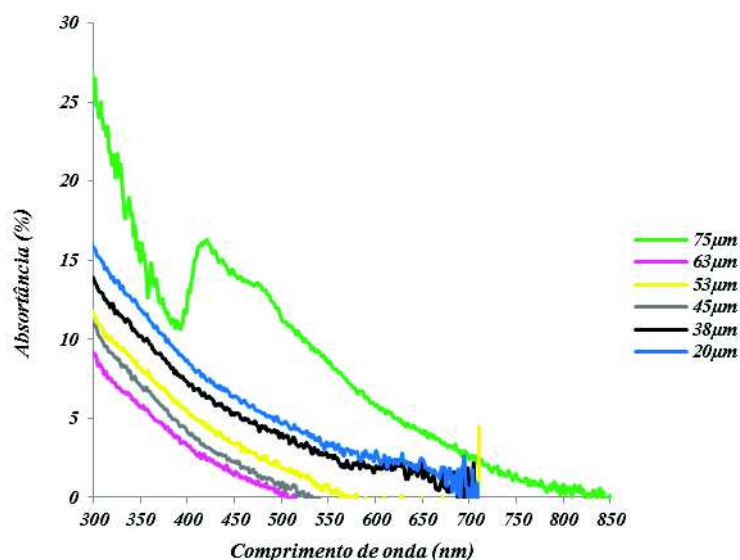


Figura 55. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo das cinzas peneiradas.

Pela Figura 55 é possível perceber que a CBC75 foi a cinza que apresentou maior absorvância na faixa de emissão solar, o que corresponde as regiões ultravioleta-visível e início do infravermelho. As demais granulometrias apresentaram, praticamente, o mesmo modelo de curva de resposta para a absorvância, diferindo somente na capacidade de absorção.

No entanto, a CBC75 não foi empregada para dar continuidade a pesquisa, uma vez que o trabalho teve por objetivo obter filmes finos. Além disso, o resultado de absorvância obtido por ela pode ter sido influenciado pela presença de poros nos grãos, os quais têm a capacidade de aprisionar a radiação incidente. Além desses fatores, a CBC75 apresenta uma elevada quantidade de impurezas quando comparadas as demais granulometrias, e como essas impurezas são altamente variáveis, tanto em composição quanto em tamanho, sua presença poderia afetar a absorvância do filme (ver item f desta seção).

Dessa forma, procurou-se utilizar um tamanho de grão que favorecesse a obtenção das características apropriadas a uma superfície seletiva. Outro fator relevante foi a

facilidade de obtenção de maior quantidade do material. Desta forma, foram pré-selecionada as cinzas passantes nas peneiras de 38 μm e 20 μm que foram submetidas a ensaios de termogravimetria visando obter resultados acerca da estabilidade térmica dessas amostras.

e) Análise Térmica por Termogravimetria – TG

A Figura 56 apresenta o comportamento térmico das cinzas de 20 e 38 μm .

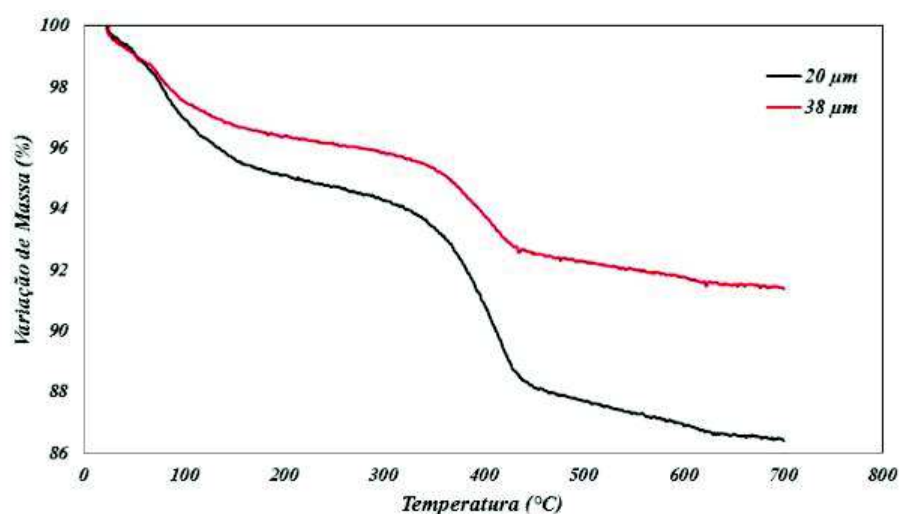


Figura 56. TG das cinzas de 20 e 38 μm .

Pode-se observar pela Figura 56 que os tamanhos das partículas nas amostras tiveram uma evidente influência sobre seu comportamento térmico. A amostra de cinza passante na peneira de 20 μm sofreu maior perda de massa quando comparada a cinza de 38 μm . A primeira perda de massa ocorre entre 70°C e 120°C e está associado ao evento endotérmico relacionado à evaporação de água remanescente nas amostras. Já o pico associado ao evento entre 275°C e 465°C trata-se, provavelmente, de uma reação exotérmica associada à pirólise do carbono residual presente nas amostras.

Diante desses fatores, a cinza escolhida para continuação do desenvolvimento da pesquisa foi a passante pela peneira de 38 μm , tanto pela facilidade de aquisição quando comparada a de 20 μm , quanto em função da resposta em nível de absorvância, a qual se mostrou praticamente igual ao de 20 μm (melhor resultado após a CBC75). Além disso, a

cinza de 38 μm apresentou melhor estabilidade térmica e a menor perda de massa em relação a de 20 μm .

f) Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A morfologia das partículas da CBC está representada nas Figuras 57 e 58.

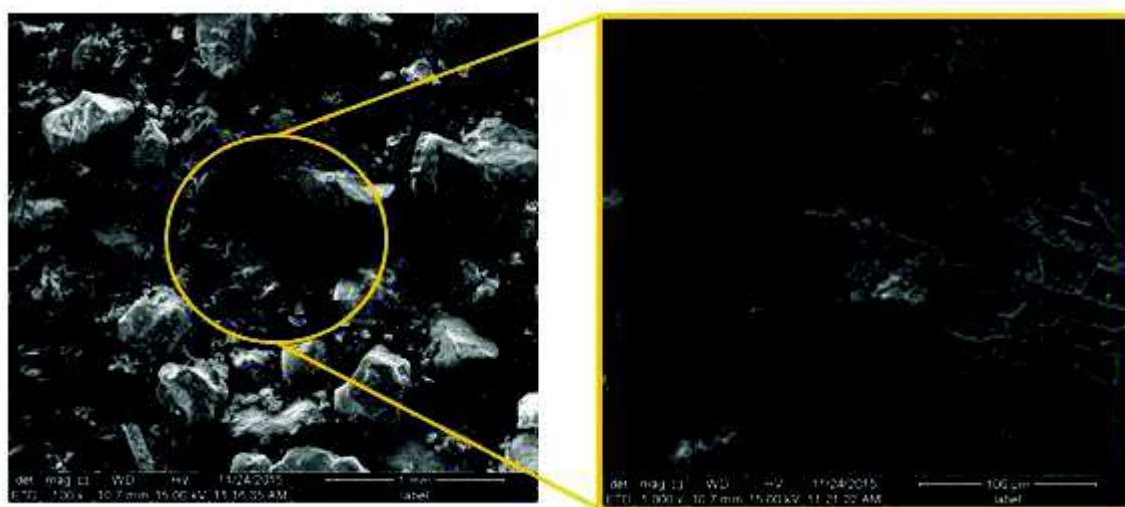


Figura 57. Micrografia da cinza *in natura*.

Sabe-se que a pirólise do bagaço gera uma espécie de cinza composta, em sua maior parte, de materiais inorgânicos com aspecto grosseiro (ZARDO et al, 2004). Dessa forma, pode-se visualizar a partir das micrografias da Figura 57 que as dimensões dos grãos das cinzas *in natura* são altamente variáveis. De modo geral, as partículas apresentam formatos irregulares e superfícies ásperas, com aglomerações de cinzas de menor tamanho na superfície das de maior.

Na cinza *in natura* pode existir areia, solo e matéria orgânica proveniente da lavoura, impurezas essas que não foram totalmente removidas durante a etapa de lavagem no processamento da cana-de-açúcar. Em decorrência da diversidade de materiais que podem estar presentes na cinza em análise, foi realizado o processo de peneiramento, a fim de se trabalhar com uma matéria-prima fina e homogênea, visto a pesquisa objetivar a produção de filmes finos.

Pode-se visualizar a partir das micrografias da Figura 58, representadas na mesma magnitude da cinza *in natura*, a diminuição das partículas e a alteração da textura das cinzas, causada pelo processo de peneiramento.

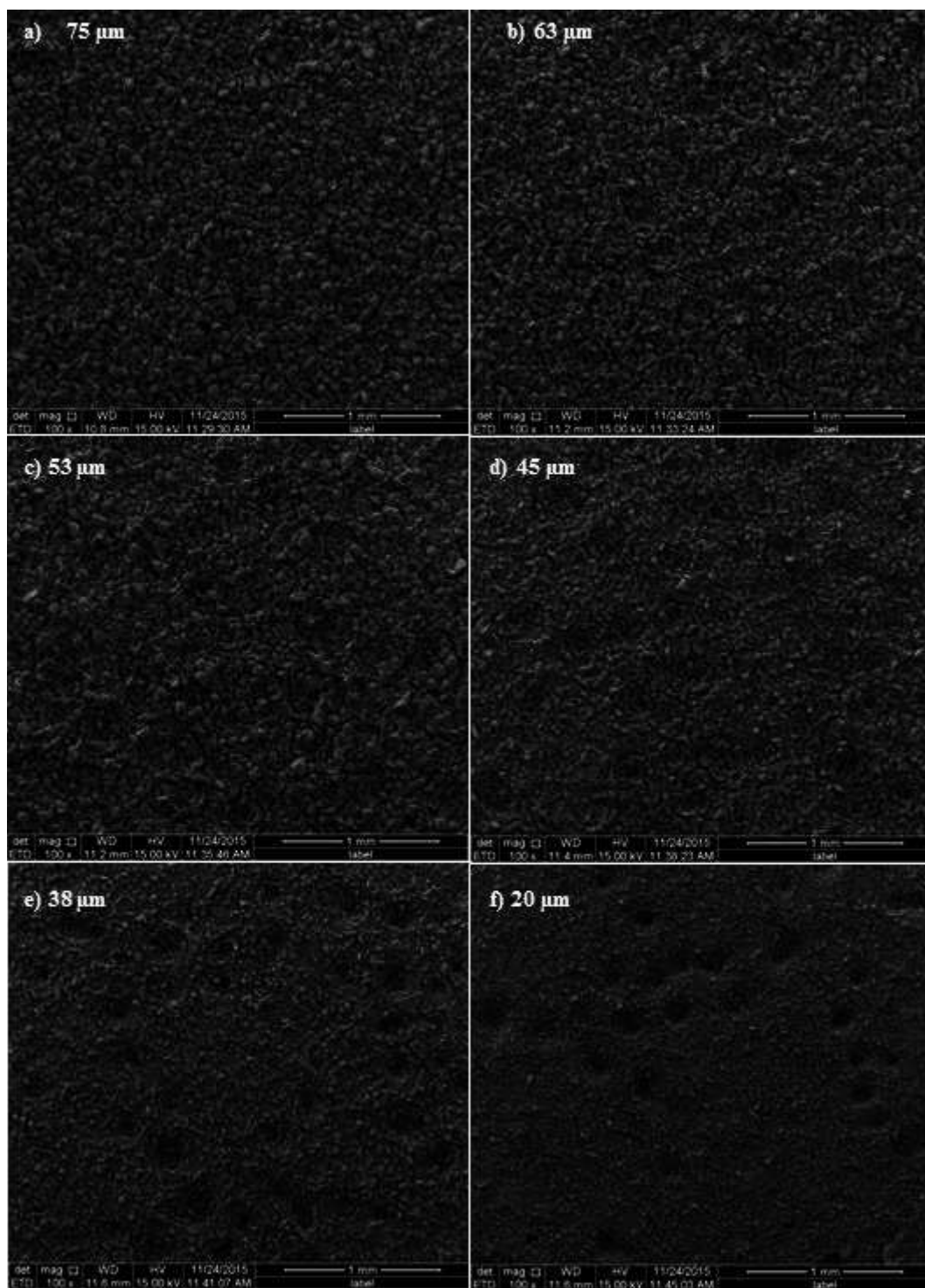


Figura 58. Micrografias das cinzas peneiradas ampliadas 100 vezes.

A partir da comparação entre as micrografias das Figuras 57 e 58, pode-se observar que as partículas grosseiras da amostra *in natura* ficaram retidas nas peneiras com menor granulometria e que o resultado foi uma homogeneidade do tamanho das partículas.

As dimensões dos grãos passantes pela peneira de 38 e 20 μm são tão reduzidas que favorece a sua utilização para submissão do processo de moagem de alta energia e consequente obtenção do material a ser utilizado na síntese geopolimérica e obtenção do filme fino.

A Figura 59 apresenta uma micrografia das cinzas peneiradas com uma ampliação de 1000 vezes, com o objetivo de uma melhor análise visual da morfologia das cinzas

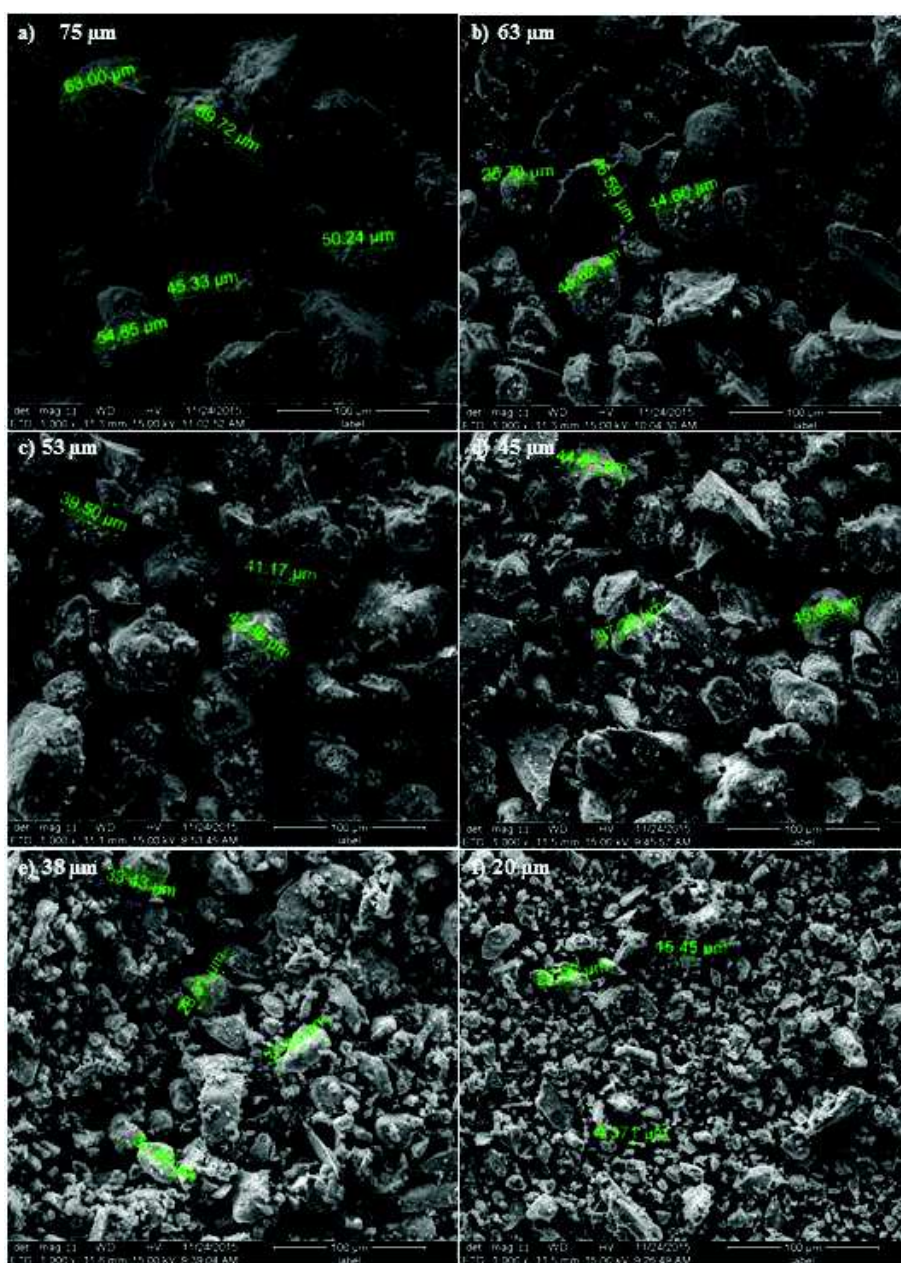


Figura 59. Micrografias das cinzas peneiradas ampliadas 1000 vezes.

Pode-se observar pela Figura 59 que as partículas das cinzas peneiradas ainda possuem tamanhos e formatos variados, mesmo após terem passado o processo de peneiramento. Além disso, apresentam aspecto rugoso e alguma porosidade (CASTALDELLI et al, 2014). No entanto, o grau de homogeneidade entre as partículas é bem maior que quando comparado com seu estado *in natura*.

5.1.2 Precusores após Moagem

a) Fluorescência de Raios-X – FRX

A Tabela 10 apresenta a composição de óxidos dos precusores após a realização do processo de moagem de alta energia.

Tabela 10. Composição química, em porcentagem, da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (matéria-prima e após moagem).

Cinza	SiO ₂ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	P ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Outros (%)
38 µm	54,34	15,75	6,22	3,46	3,14	5,59	5,10	6,40
CBC.5.200	60,64	5,05	3,12	12,65	4,08	6,87	5,38	2,21
CBC.5.250	57,11	6,93	3,84	12,71	3,83	5,58	4,81	5,19
CBC.10.200	58,38	5,90	2,00	12,26	3,40	4,60	4,92	8,54
CBC.10.250	55,19	7,78	3,64	13,11	3,78	5,37	4,64	6,49

Percebe-se, a partir da Tabela 10, que mesmo após a moagem, a CBC continua sendo constituída, em sua maior parte, por sílica, assim como verificado nos estudos de Hernández et al. (1998); Anjos (2009); Castaldelli et al (2014) e Massazza (2004).

Pode-se observar ainda que os valores de aluminosilicatos variam entre 60 e 66%, e desta forma é passível a sua utilização como material precursor na síntese de geopolímeros (PEREIRA, 2014; GOMES, 2008).

Nota-se também, que a CBC moída apresentou elevado nível de Fe₂O₃, quando comparada com a cinza utilizada para a moagem, ou seja, a passante pela peneira de 38 µm. A elevação na quantidade de Fe₂O₃ deve-se, provavelmente, a contaminação da cinza pelo material da jarra utilizada na moagem. No entanto, a presença de Fe₂O₃ no material pode ser favorável, pois o mesmo poderá auxiliar na maior absorção. Dessa forma, não interferindo na sua utilização para a ativação alcalina.

b) Difração de Raios-X – DRX

Os difratogramas das cinzas moídas podem ser observados na Figura 60.

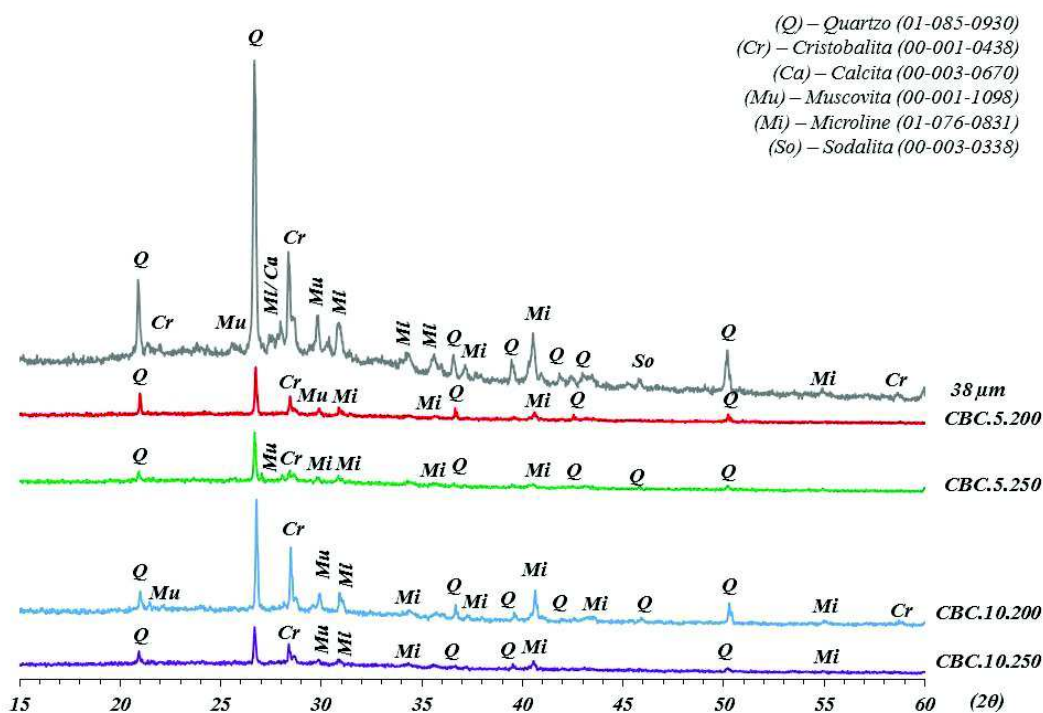


Figura 60. Difratogramas das cinzas após o processo de moagem de alta energia.

Pode-se observar pelos difratogramas apresentados na Figura 60 que as cinzas, obtidas após o processo de moagem de alta energias, são compostas basicamente de Quartzo e Cristobalita (fontes de SiO_2), Muscovita ($\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$) e Microline ($(\text{K}_{0.94}\text{Na}_{0.06})\text{AlSi}_3\text{O}_8$) que é um Sílico Aluminato Potássico Sódico, diferentemente da cinza utilizada como material precursor para a moagem (Cinza 38 µm) que além destes minerais apresenta Calcita (CaCO_3) e Sodalita ($\text{Na}_4(\text{SiAlO}_4)_3\text{Cl}$) na sua composição. Desta forma, pode-se observar que o processo de moagem afetou relativamente a mineralogia das cinzas moídas, através da ausência de alguns minerais.

De modo similar as cinzas peneiradas, nas cinzas moídas o mineral majoritário foi o Quartzo, corroborando os resultados obtidos pela FRX, bem como observado por Cordeiro et al. (2008). Pode-se observar ainda, que a moagem de alta energia acarretou mudança na estrutura das cinzas, como pode ser observado pela ausência do halo entre 20° e 35° (2θ) que caracteriza a fase amorfa das CBC nas cinzas moídas e evidente na cinza 38 µm.

Com relação ao processo de moagem, pode-se observar que, independente da carga de bolas, quanto maior a rotação (de 200 para 250) menor o teor de quartzo e cristobalita e maior o teor de microline observados nas amostras. Além destes, pode-se observar que quando se considera o parâmetro carga de bolas (de 5 para 10), independente da rotação, ocorre uma diminuição no teor de quartzo e um incremento nos teores de cristobalita e microline. Esses resultados foram corroborados pela quantificação das fases presentes em cada tipo de cinza moída, utilizando o método de Rietveld através do software GSAS e que podem ser observadas na Tabela 11, além de serem compatíveis com os observados pela FRX.

Tabela 11. Quantificação das fases cristalinas presentes nas amostras de cinzas moídas (Obtidas pelo Método de Rietveld utilizando o software GSAS).

Amostra	Quartzo	Cristobalita	Muscovita	Microline	Sodalita
Cinza 38 μm	50,46%	15,41%	7,31%	25,69%	1,13%
CBC.5.200	64,48%	11,97%	6,12%	19,43%	0,00%
CBC.5.250	52,85%	7,05%	7,71%	32,39%	0,00%
CBC.10.200	49,65%	20,83%	7,29%	22,22%	0,00%
CBC.10.250	58,21%	8,74%	3,51%	29,55%	0,00%

c) Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier por Transmitância – FTIR

Os espectros de infravermelho das cinzas moídas e da cinza passante pela peneira de 38 μm (CBC38) estão ilustrados na Figura 61.

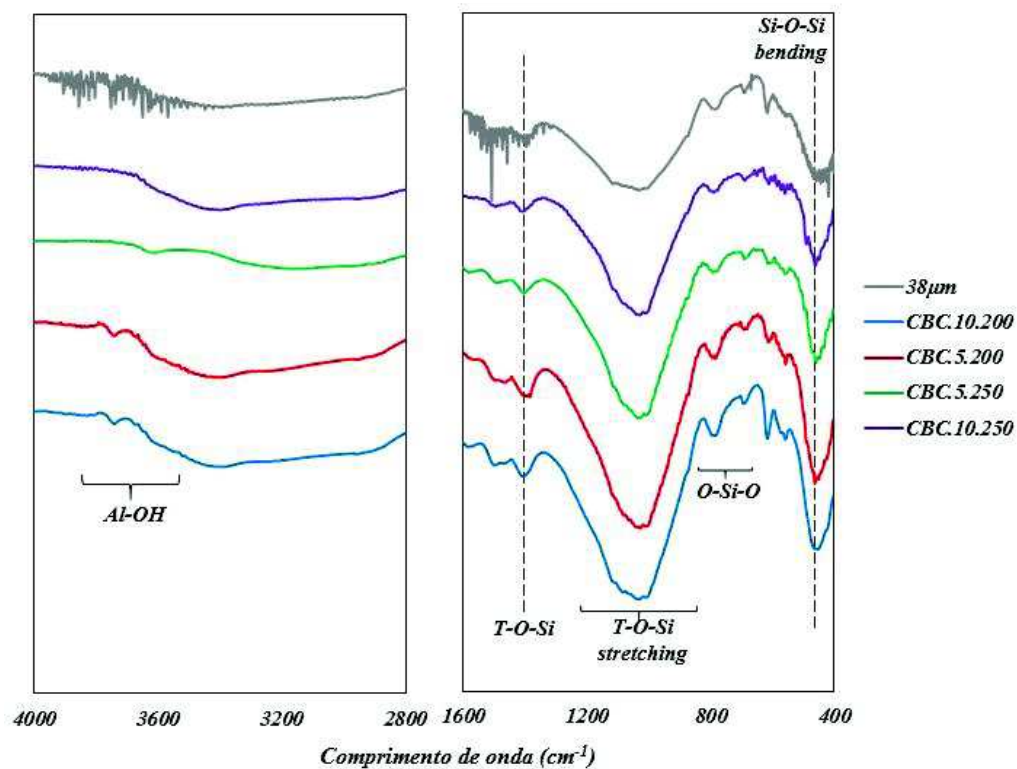


Figura 61. Espectro FTIR das cinzas moídas.

Percebe-se que a moagem não influenciou mudanças vibracionais nas amostras, apenas melhorando a definição dos picos, quando comparado ao espectro de FTIR das cinzas peneiradas.

d) Espectroscopia de absorvância na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

O comportamento óptico, da CBC38 e de suas diferentes condições de moagem, está ilustrado na Figura 62.

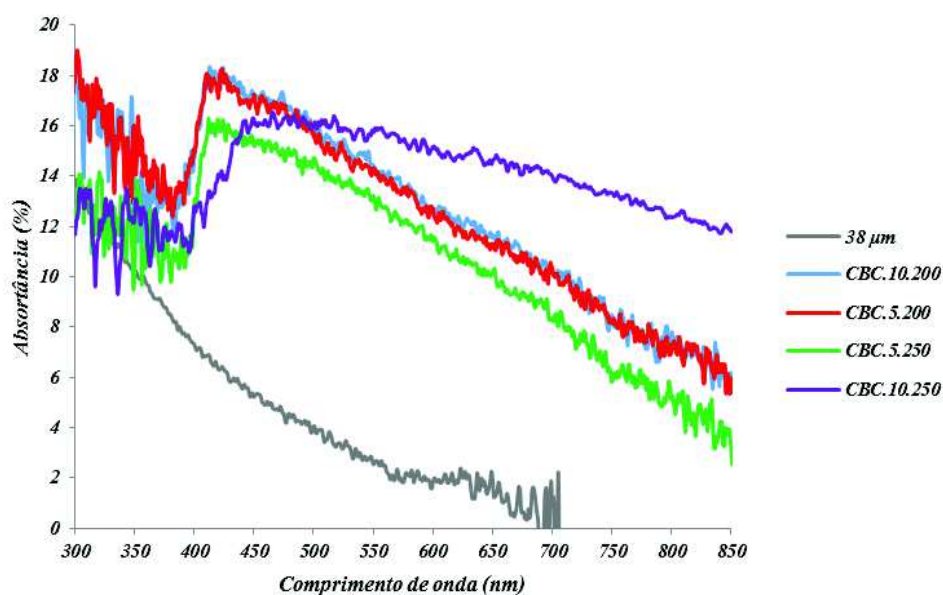


Figura 62. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo das cinzas moídas.

Percebe-se pela Figura 62 que ao se comparar a CBC38 com as cinzas moídas, ocorreu uma melhoria na porcentagem de absorção do material em termos totais. Pode-se observar ainda que além de aumentar o pico de absorção (em torno de 5%), o processo de moagem fez com que a absorção fosse mais duradoura, ou seja, prolongou-se de 700 nm (Cinza 38 μm) à 850 nm (Cinzas moídas).

Ao analisar exclusivamente o comportamento das cinzas moídas, nota-se que os parâmetros de moagem não causaram interferências significativas em termos de absorção, com exceção da CBC.10.250 que obteve o melhor resultado em termos de absorção global.

e) Análise Térmica por Termogravimetria – TG

A Figura 63 apresenta o comportamento termogravimétrico das cinzas de 38 μm e moída CBC.5.250 (menor absorção).

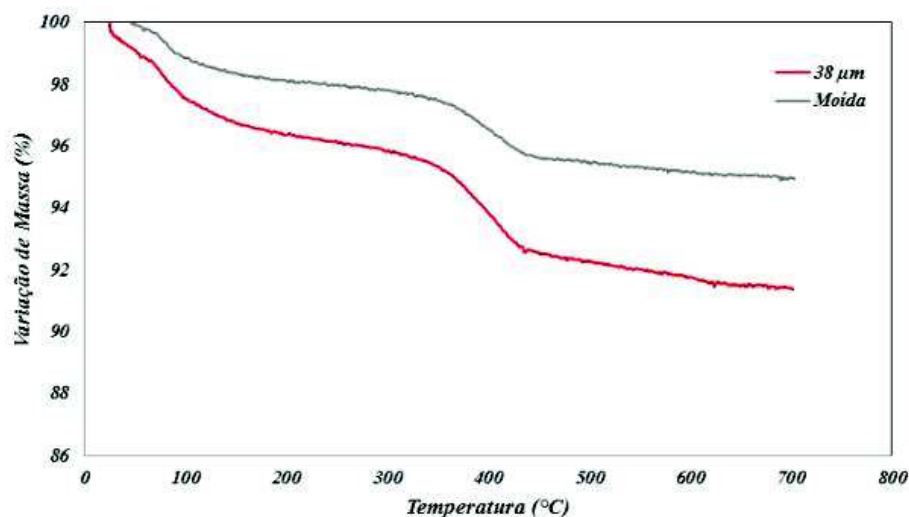


Figura 63. TG das cinzas de 38 µm e CBC.5.250.

Percebe-se pela Figura 63 que a moagem teve uma evidente influência sobre o comportamento termogravimétrico da cinza moída quando comparada a cinza precursora (CBC38). A primeira perda de massa, associada ao evento endotérmico relacionado à evaporação de água remanescente nas amostras, ocorreu entre 70°C e 120°C. Já o pico associado ao evento entre 300°C e 465°C refere-se, provavelmente, a uma reação exotérmica associada à pirólise do carbono residual presente nas amostra como comentado anteriormente.

f) Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 64 apresenta a micrografia com a morfologia das partículas de CBC *in natura*, CBC38 e das cinzas moídas, com aumento de 1000 vezes.

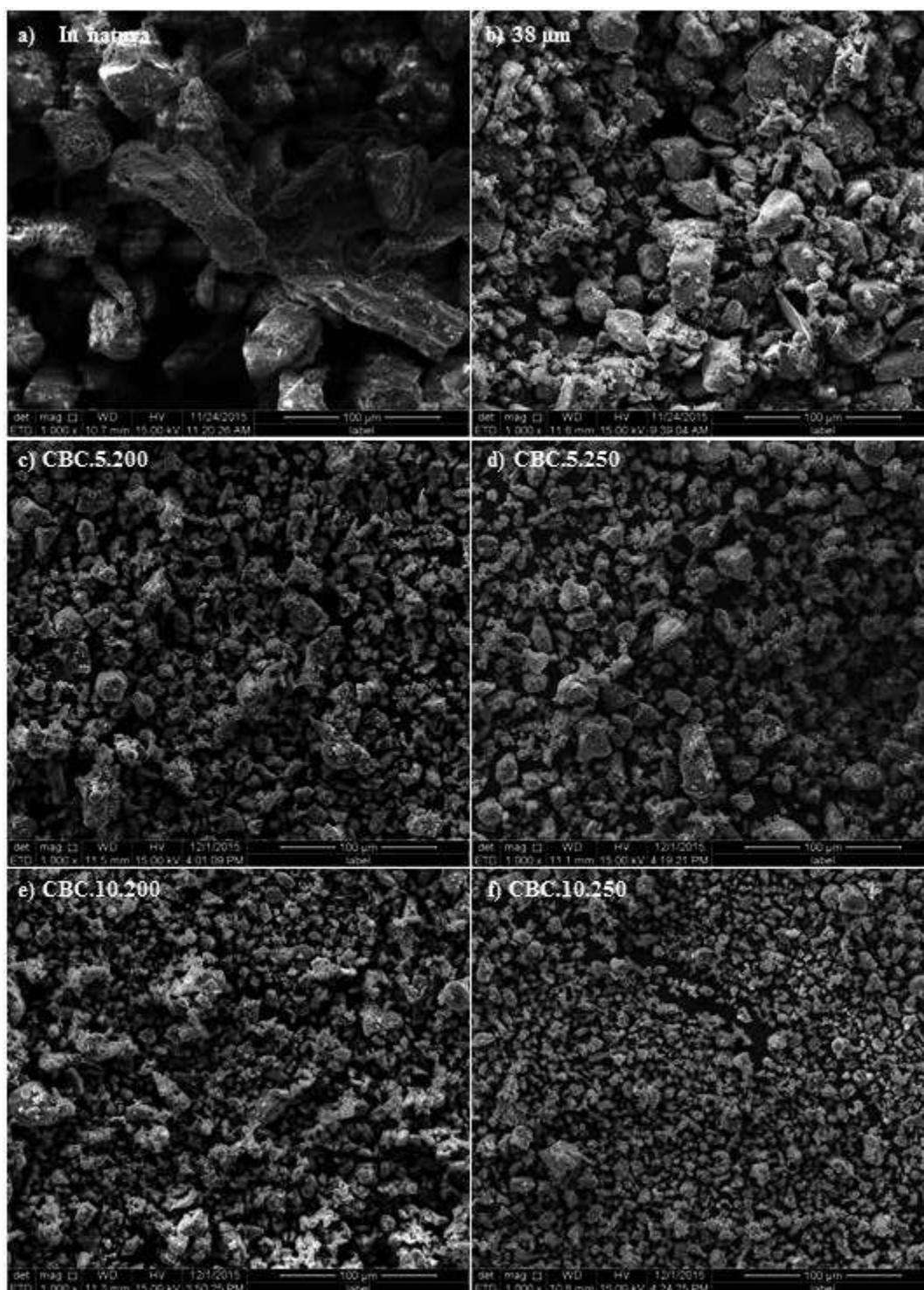


Figura 64. Micrografias das cinzas *in natura*, passantes na peneira de 38 μm e moídas, ampliadas 1000 vezes.

A redução das partículas e a melhoria da homogeneidade é notória ao se comparar as cinzas moídas com a matéria-prima precursora (CBC38) e com a cinza *in natura*. Dentre as cinzas moídas, visualmente, a que obteve um melhor resultado em termos de diminuição

granulométrica foi a CBC.10.250, provavelmente em função da maior carga de bolas e rotação. Este resultado pode ter influenciado na melhoria da absorção do material como observado no item 5.1.2 d.

Para uma análise mais detalhada da morfologia das cinzas após o processo de moagem, pode-se observar as micrografias com aumento de 5000 vezes, ilustradas na Figura 65.

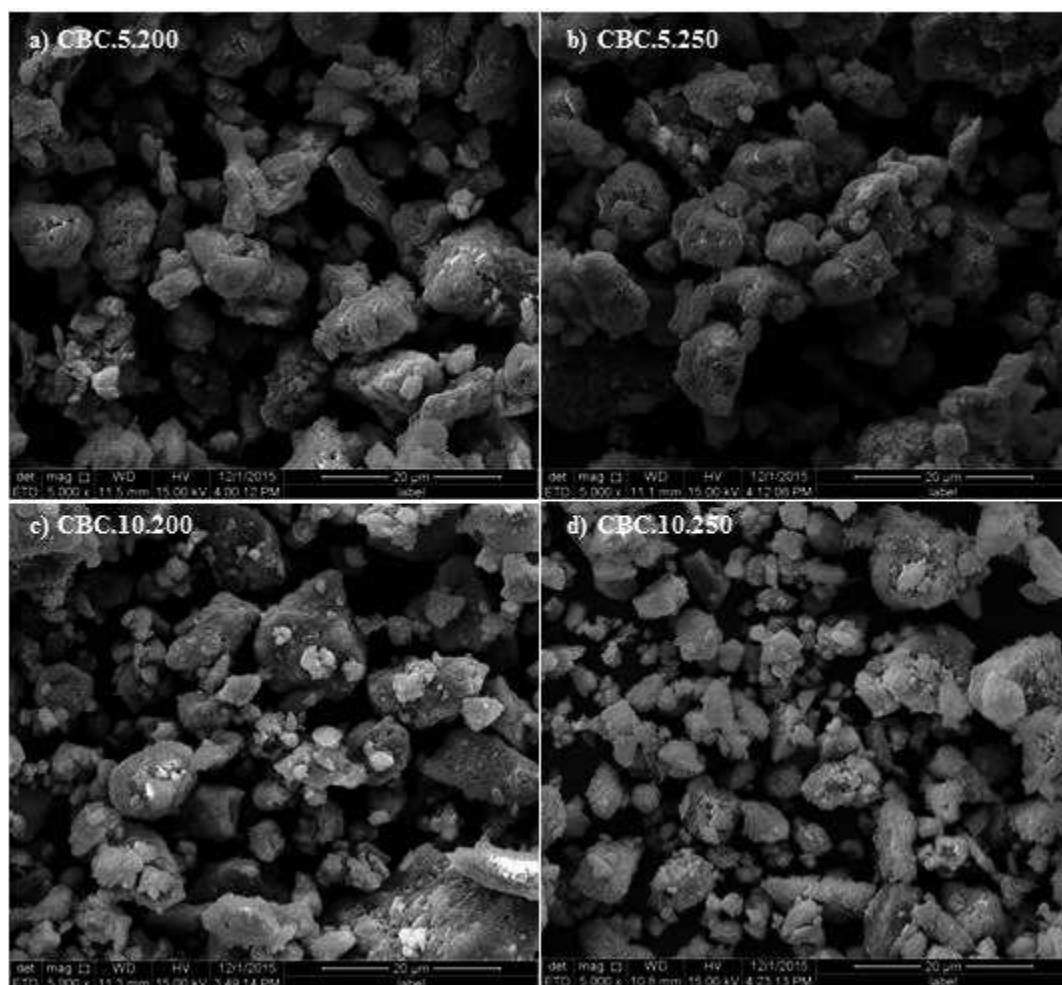


Figura 65. Micrografias das cinzas moídas, ampliadas 5000 vezes.

Percebe-se que, com esse aumento, as cinzas são muito parecidas entre si, apresentando a mesma diversificação de tamanhos e formas, embora tenham processos de moagem diferentes (carga de bolas e rotação). Nota-se que o nível de tamanho obtido é muito próximo, sendo que a amostra CBC.10.250 apresentou menores tamanhos de grãos.

5.2 Caracterização das Superfícies Seletivas

Neste item são apresentados os resultados para o comportamento óptico das superfícies seletivas obtidas, na região do ultravioleta-visível e o início do infravermelho, bem como a análise microestrutural das superfícies, incluindo a medição da espessura dos filmes obtidos.

5.2.1 Espectroscopia de Absortância na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Por meio dessa análise foi possível avaliar a influência das 4 (quatro) variáveis utilizadas para produção dos filmes absorvedores, diante da capacidade de absortância na faixa do espectro considerado. As variáveis empregadas foram:

- 4 (quatro) tipos de materiais precursores da síntese geopolimérica (CBC.5.200; CBC.5.250; CBC.10.200 e CBC.10.250) com a finalidade de observar o efeito da granulometria nos níveis de absorção;
- A quantidade de água utilizada para a dissolução do SiNa (5 g H₂O e 10 g H₂O) na síntese geopolimérica com o objetivo de avaliar a influência do teor de água na absorção dos filmes;
- 3 (três) tipos de substratos (cobre, aço inoxidável e vidro) com o objetivo de avaliar a influência do substrato e sua interação com os filmes produzidos na absorção da superfície;
- 2 (duas) técnicas de deposição (Sol-Gel e Pintura) com o objetivo de avaliar a influência do tipo de deposição na absorção das superfícies produzidas com os respectivos filmes.

a) Influência da Matéria-Prima e do Substrato na Porcentagem de Absortância das Superfícies

Para análise dessa influência serão apresentadas as Figuras 58 a 69, divididas de acordo com a técnica de deposição e a quantidade de água empregada na dissolução do silicato de sódio.

- Deposição pela técnica de Pintura com dissolução de SiNa em 5 g de H₂O:

As Figuras de 66 a 68 apresentam os resultados de absorvância dos filmes produzidos com dissolução de silicato de sódio em 5 g de H₂O e depositados pela técnica de Pintura em substrato de aço inoxidável, cobre e vidro, respectivamente.

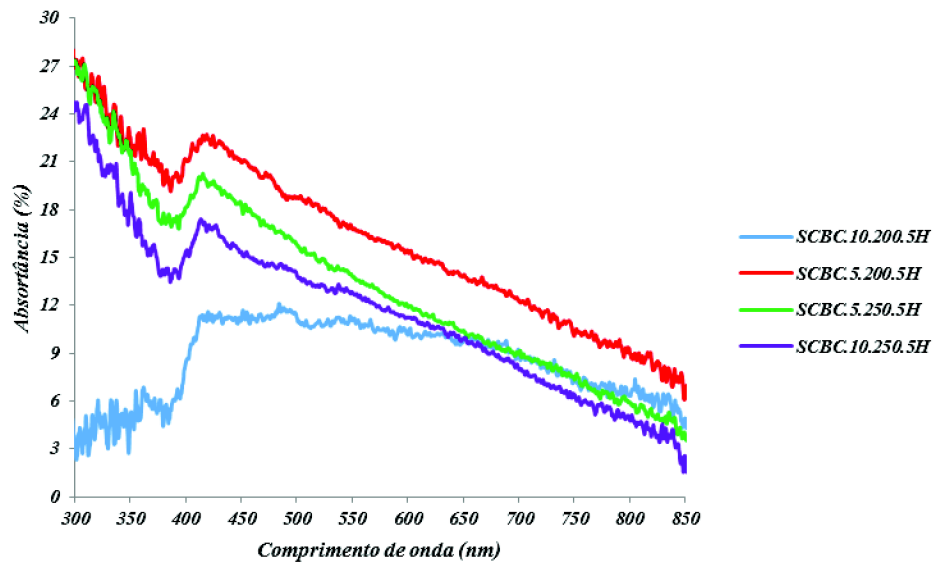


Figura 66. Espectroscopia de Absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela Técnica de Pintura, utilizando 5 g de H₂O, em Substrato de Aço Inoxidável.

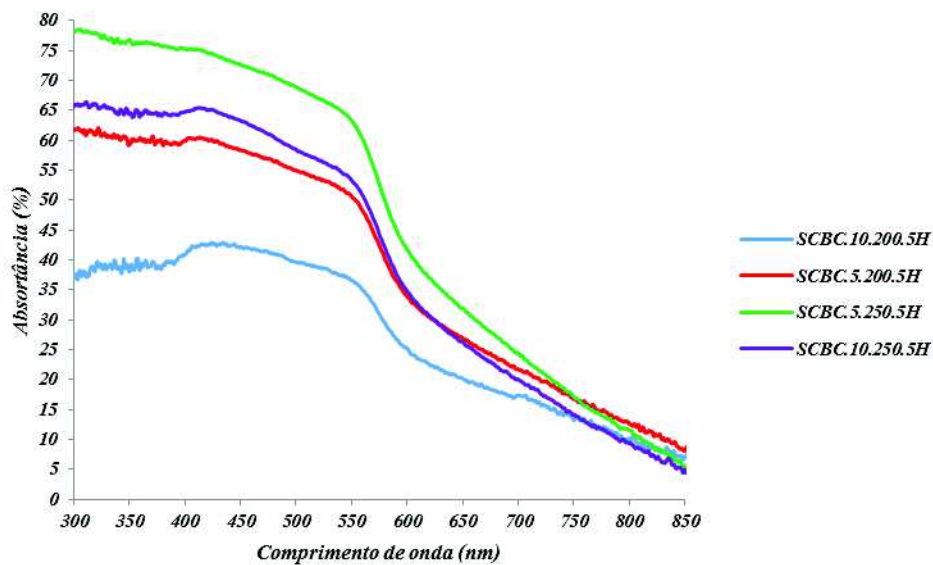


Figura 67. Espectroscopia de Absorvância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela Técnica de Pintura, utilizando 5 g de H₂O, em Substrato de Cobre.

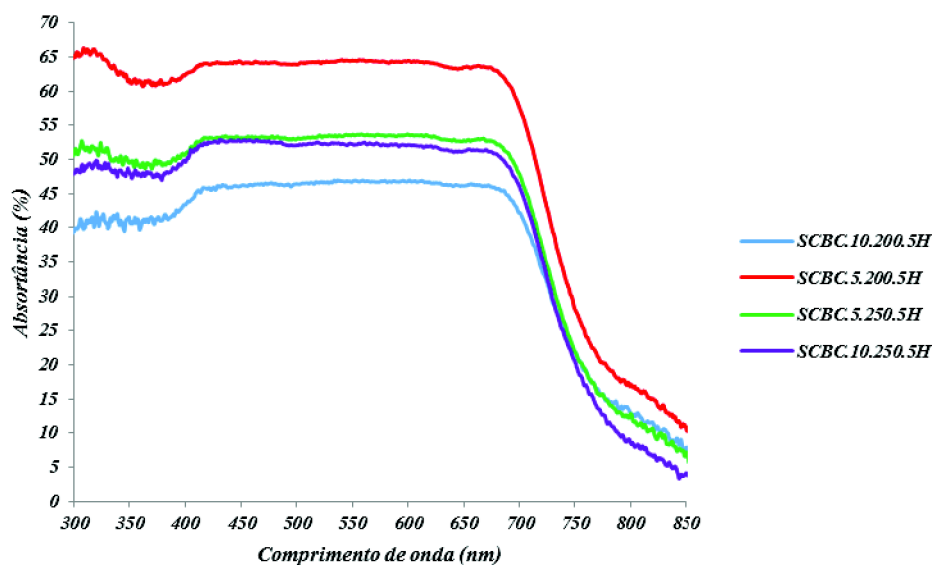


Figura 68. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela Técnica de Pintura, utilizando 5 g de H₂O, em Substrato de Vidro.

Pode-se observar, pela Figura 66, que as formas das curvas e as porcentagens de absorptância dos filmes produzidos são bastante similares, com exceção do filme produzido com a CBC.10.200. Apesar da semelhança entre as curvas citadas, o filme produzido com a matéria-prima CBC.5.200 foi o que apresentou melhor absorptância, ao longo de todo o espectro considerado. É importante destacar que nessas condições foi necessário menos energia (200 rpm) para obtenção de um filme, depositado em substrato de aço, que apresentou maior absorptância.

Pode-se observar pela Figura 67 que o comportamento dos filmes produzidos e depositados em substrato de cobre apresentam curvas similares ao longo do espectro, com exceção do filme produzido com a matéria CBC.10.200. Esse comportamento também foi observado no substrato de aço inoxidável só que em menor intensidade de absorção.

Pode-se observar pela Figura 67 que o filme produzido com a matéria-prima CBC.5.250 foi a que apresentou melhor absorptância, ao longo de todo o espectro considerado. Neste caso, foi necessária mais energia (250 rpm) para a produção da matéria-prima da qual foi originária o filme que apresentou maior absorptância.

Na Figura 68, assim como a Figura 67, pode-se observar que os 4 (quatro) filmes obtidos apresentam formato de curvas similares ao longo do espectro, e que o filme oriundo da matéria-prima CBC.10.200 exibiu uma baixa absorptância quando comparada com as demais. Pode-se observar ainda que o filme que apresentou melhor absorptância, ao longo de todo o espectro considerado, foi o produzido com a matéria CBC.5.200.

Pelas Figuras 66 a 68, pode-se observar que as melhores matérias-primas para a obtenção dos filmes foram a CBC.5.200 (nos substratos de aço e vidro) e a CBC.5.250 (no substrato de cobre), bem como que a deposição pela técnica de Pintura com dissolução de SiNa em 5 g de H₂O foi a que promoveu os melhores resultados das superfícies.

Apesar da CBC.5.250 apresentar maior pico de absorção (em torno de 78%) no substrato de cobre, a CBC.5.200, no substrato de vidro, teve maior estabilidade de absorção ao longo do espectro, permanecendo com absorção em torno de 65% na faixa de 300 nm a 700 nm. Além disso, a CBC.5.200 apresenta a vantagem de utilizar menos energia para sua produção.

Com relação a influência do substrato, nota-se que os filmes depositados sob o substrato de cobre tiveram picos de absorção maiores. Contudo, os filmes depositados sobre o substrato de vidro apresentaram maior estabilidade ao longo da faixa de comprimento de onda analisada. Já os filmes depositados no substrato de aço inoxidável além de apresentarem baixos picos de absorção não mantiveram suas curvas estáveis.

- Deposição pela técnica de Pintura com dissolução de SiNa em 10 g de H₂O:

As Figuras de 69 a 71 apresentam os resultados de absorção dos filmes produzidos com dissolução de silicato de sódio em 10 g de H₂O e depositados pela técnica de Pintura em substrato de aço inoxidável, cobre e vidro, respectivamente.

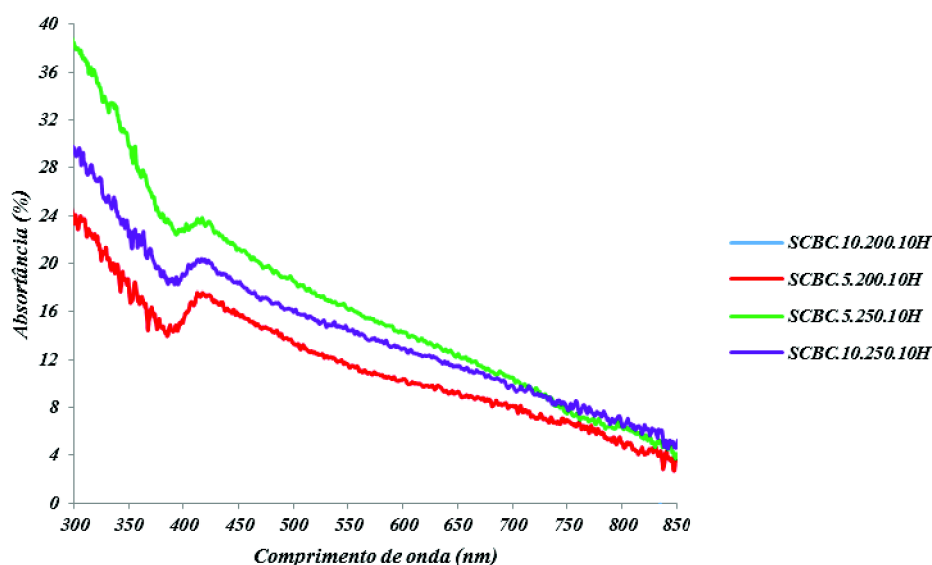


Figura 69. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositado pela Técnica de Pintura, utilizando 10 g de H₂O, em Substrato de Aço Inoxidável.

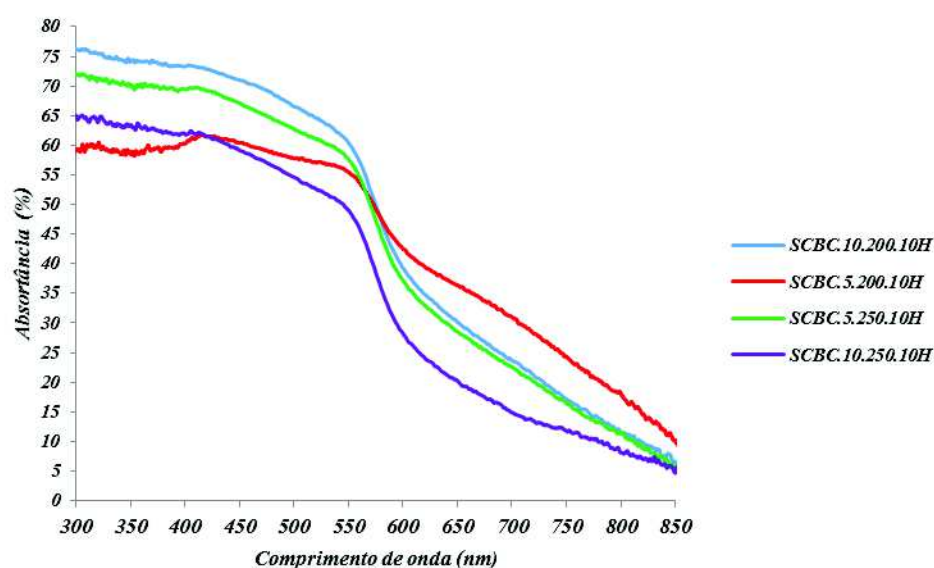


Figura 70. Espectroscopia de Absorância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela Técnica de Pintura, utilizando 10 g de H₂O, em Substrato de Cobre.

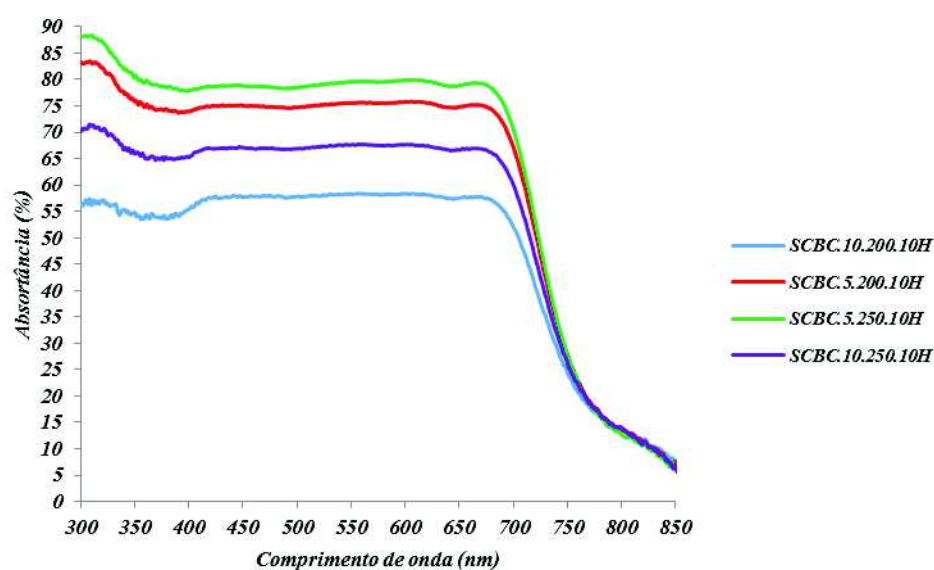


Figura 71. Espectroscopia de Absorância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela Técnica de Pintura, utilizando 10 g de H₂O, em Substrato de Vidro.

Pela Figura 69, percebe-se que a CBC.10.200 não apresentou absorância na faixa do espectro considerado e, por essa razão, sua curva não está ilustrada. Já os demais filmes produzidos tiveram curvas de comportamento similar, sendo a CBC.5.250 a que apresentou maior absorância ao longo da faixa em estudo.

Pela Figura 70, observa-se que o comportamento das curvas referentes aos filmes produzidos com as matérias-primas CBC.10.200 e CBC.5.250 são praticamente iguais, sendo essas as de maior absorvência sob as condições em análise. Percebe-se, também, que na faixa entre 550 nm e 600 nm ocorre uma queda brusca da porcentagem de absorvência das superfícies seletivas, influenciando diretamente na seletividade do filme. Este comportamento também ocorreu para os filmes utilizando 10 g de H₂O, e depositados em substrato de cobre, pela Técnica de Pintura.

A Figura 71 apresenta todas as suas curvas do espectro de absorção do UV-Vis com formatos similares, embora com absorvências distintas. Os filmes obtidos com os matérias-primas, CBC.5.250 e CBC.5.200, apresentam praticamente a mesma porcentagem de absorvência ao longo de todo o espectro. A CBC.10.200, assim como na dissolução em 5 g H₂O (Figura 68), apresentou o pior resultado em nível de absorvência.

Por meio das Figuras 69 a 71, foi possível perceber que com a deposição pela técnica de Pintura com dissolução de SiNa em 10 g de H₂O, a CBC.5.250 foi a que apresentou maior porcentagem de absorvência ao longo do espectro em análise, em todos os tipos de substratos utilizados.

Em relação a influência do substrato, o de vidro foi o que proporcionou maior absorvência e estabilidade de absorção por todo o espectro estudado. Já o que conduziu as superfícies a uma menor absorção foi o substrato de aço (Figura 69). O mesmo ocorreu na dissolução em 5 g de H₂O (Figura 66). Além disso, o substrato de aço apresentou uma queda brusca no nível de absorvência na faixa de 350 nm a 450 nm.

- Deposição pela técnica Sol-Gel com dissolução de SiNa em 5 g de H₂O:

As Figuras de 72 a 74 apresentam os resultados de absorvência dos filmes produzidos com dissolução de silicato de sódio em 5 g de H₂O e depositados pela técnica Sol Gel em substrato de aço inoxidável, cobre e vidro, respectivamente.

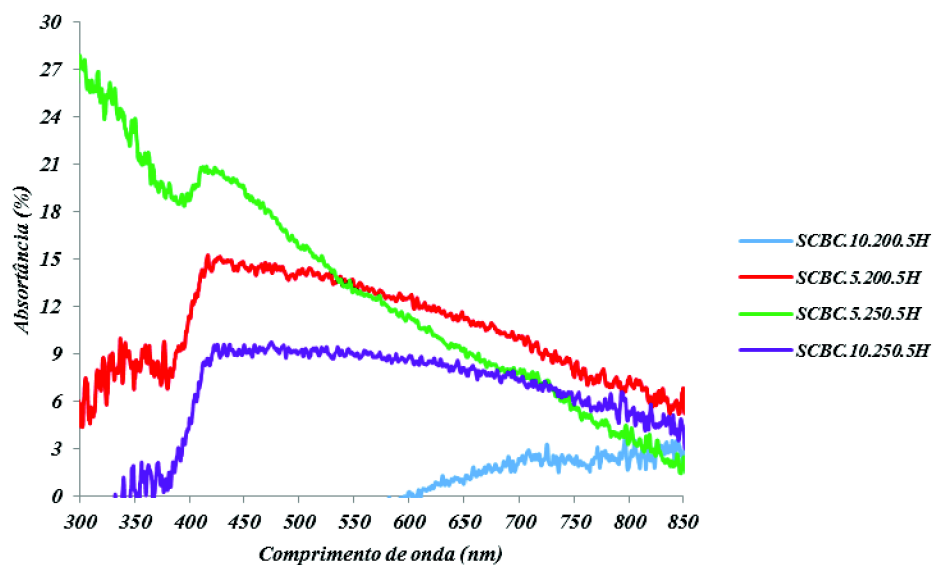


Figura 72. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela Técnica Sol-Gel, utilizando 5 g de H_2O , em Substrato de Aço Inoxidável.

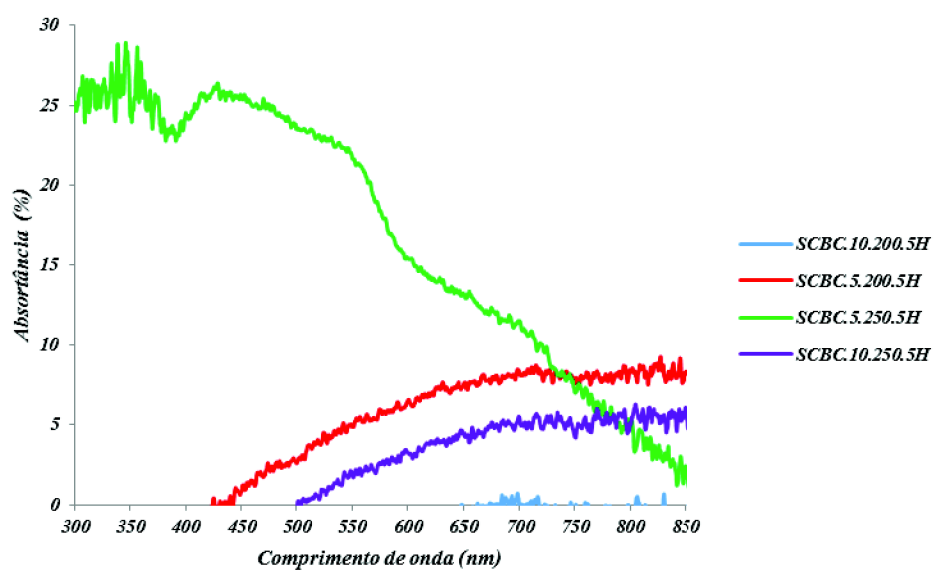


Figura 73. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela Técnica Sol-Gel, utilizando 5 g de H_2O , em Substrato de Cobre.

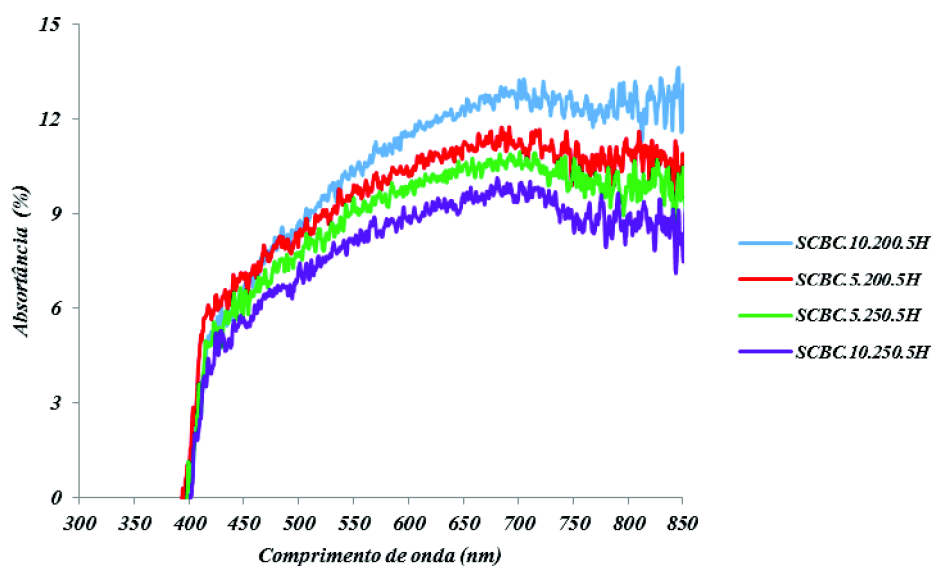


Figura 74. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela Técnica Sol-Gel, utilizando 5 g de H₂O, em Substrato de Vidro.

Pela Figura 72 observa-se que nenhum dos filmes depositados em substrato de aço pela técnica Sol-Gel obteve uma resposta significativa em porcentagem de absorção, e que o comportamento das curvas se diferem entre si, com exceção da CBC.5.200 e a CBC.10.250, as quais apresentaram curvas semelhantes, mas com porcentagens de absortância diferentes. O filme produzido com a matéria CBC.10.200 além de apresentar baixa absorção, só começou a absorver a partir de 600 nm.

Quando analisados os filmes depositados em substratos de cobre (Figura 73) pode-se observar que o filme obtido com a matéria-prima CBC.10.200 não apresentou absorção na faixa do espectro em estudo. Os filmes obtidos pelas matérias-primas, CBC.5.200 e CBC.10.250, tiveram o mesmo formato de curva, no entanto, a CBC.5.200 iniciou sua absorção em, aproximadamente, 430 nm, enquanto que a CBC.10.250 iniciou em 500 nm.

Observa-se ainda pela Figura 73 que o filme oriundo da matéria-prima CBC.5.250 embora tenha apresentado uma absortância acima das demais, o seu nível de absorção é baixo. Pode-se observar que não ocorreu uma boa interação entre os filmes produzidos (técnica Sol-Gel com matéria-prima obtida da dissolução das cinzas em silicato de sódio e 5 g de H₂O) e depositados nos três tipos de substratos. Desta forma, pode-se observar que nenhum dos filmes apresentou comportamento de absorção satisfatório para emprego como superfície seletiva solar (MARTINS, 2010; GOMES, 2001; GALLO 1985; FANTINI, 1980; SADE, 2011).

Pode-se observar pela Figura 74 que o comportamento das curvas de todos os filmes obtidos foi igual e que a absorptância iniciou em 400 nm. No entanto, todos os níveis de absorção foram baixos, e sob estas condições, não apresentam potencial para serem empregados na obtenção de superfície seletiva solar (BARSHILIA et al., 2011; ZHU et al., 2014).

Comparando, pelas Figuras 72 a 74, os resultados obtidos pelos filmes produzidos, observa-se que nenhum filme, depositado em substratos de aço inoxidável, cobre ou vidro, pela técnica Sol-Gel, com a dissolução de silicato de sódio em 5 g de H₂O, apresentou potencial de absorção necessário para utilização na obtenção de superfície seletiva solar, (KENNEDY, 2002; LIZAMA-TZEC et al., 2014; SHANKER; HOLLOWAY, 1985).

- Deposição pela técnica Sol-Gel com dissolução de SiNa em 10 g de H₂O:

As Figuras de 75 a 77 apresentam os resultados de absorptância dos filmes produzidos com dissolução de silicato de sódio em 10 g de H₂O e depositados pela técnica Sol Gel em substrato de aço inoxidável, cobre e vidro, respectivamente.

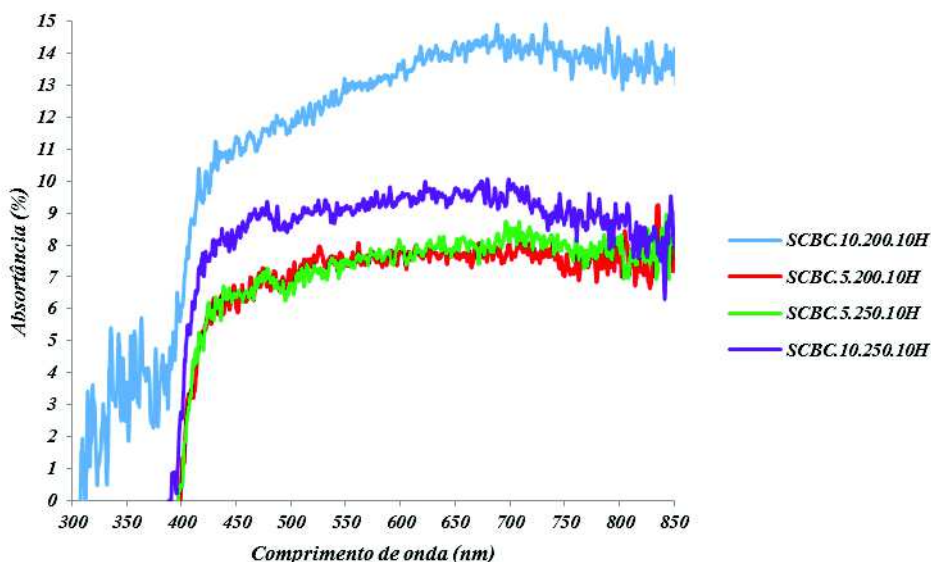


Figura 75. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela Técnica Sol-Gel, utilizando 10 g de H₂O, em Substrato de Aço Inoxidável.

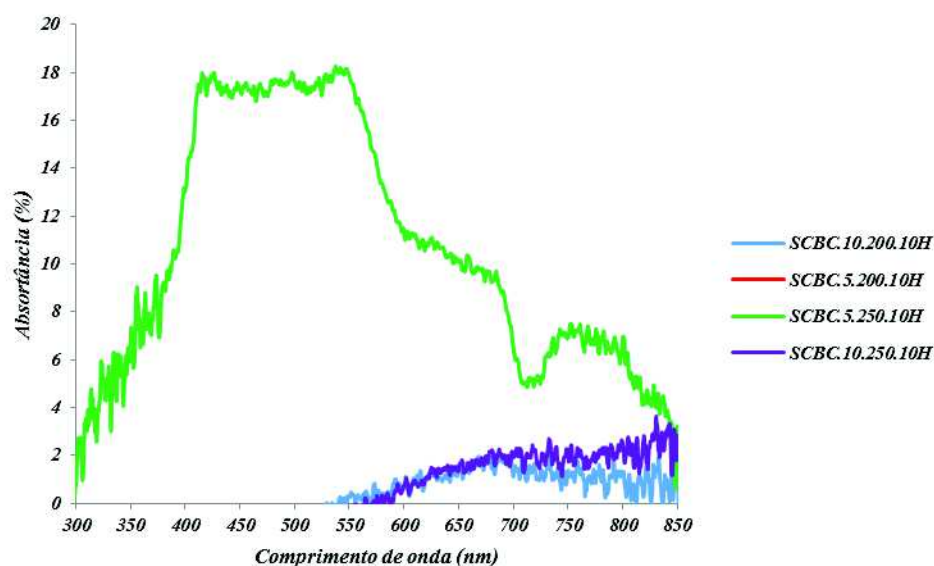


Figura 76. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela Técnica Sol-Gel, utilizando 10 g de H₂O, em Substrato de Cobre.

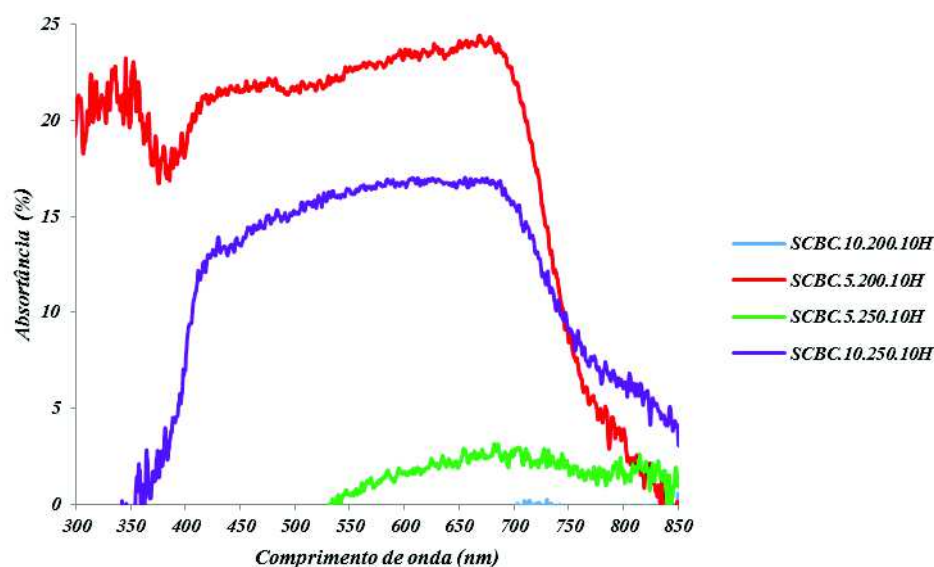


Figura 77. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme depositada pela Técnica Sol-Gel, utilizando 10 g de H₂O, em Substrato de Vidro.

Pela Figura 75, percebe-se que a estrutura das curvas é a mesma, sendo que a superfície oriunda do filme produzido com a CBC.10.200 iniciou sua absorção em 300 nm, enquanto que as demais, em 400 nm. Porém, todos os filmes, sob as condições analisadas na Figura 75, tiveram baixos percentuais de absortância e não podem ser utilizados na obtenção de superfície seletiva solar, nestas condições.

Pela Figura 76, pode-se observar que o filme produzido com a CBC.5.200 e depositado em substrato de cobre não obteve resposta em nível de absorção. Os filmes produzidos com a CBC.10.200 e CBC.10.250, além de só terem iniciado sua absorção em 550 nm, permaneceram com baixos níveis de absorção (em torno de 2%). Enquanto que o filme produzido com a CBC.5.250 apesar de ter iniciado sua absorção em 300 nm, também não apresentou boa absorção ao longo do espectro. Desta forma, sob as condições analisadas na Figura 76, nenhum dos filmes apresentam potencial para serem utilizados na obtenção de superfície seletiva solar (KADIRGAN; SÖHMEN, 1999; PRATESI; SANI; LUCIA, 2014).

Pela Figura 77 pode-se observar que o comportamento de absorção dos filmes são diferentes em função da matéria-prima utilizada na produção dos filmes e que a CBC.10.200 não apresentou resposta em porcentagem de absorção e que o filme produzido com a matéria CBC.5.200 foi o que exibiu maior absorção e estabilidade porém seu nível de absorção permaneceu em torno de 20%, não sendo possível sua utilização como superfície seletiva solar, sob estas condições (KIVAIKI, 1981; NAHAR; MO; IGNATIEV, 1989).

Com relação a influência do substrato, percebe-se que em todos eles (aço inoxidável, cobre e vidro) as porcentagens de absorção foram baixas. Embora o substrato de vidro tenha proporcionado maior estabilidade de absorção ao longo da faixa de comprimento de onda considerado, a absorção da superfície solar foi reduzida. Dessa forma, evidencia-se que através da deposição pela técnica Sol-Gel com dissolução de silicato de sódio em 10 g de H₂O nenhum dos substratos teve influência na melhoria de absorção das superfícies solares seletivas.

b) Influência da Técnica de Deposição e da Quantidade de água utilizada para dissolução do SiNa na Porcentagem de Absorção das Superfícies

Para análise dessa influência serão apresentadas as Figuras 70 a 81, divididas em função da matéria-prima e do substrato utilizado.

- Superfícies Seletivas produzida com filme a base de CBC.5.200:

As Figuras 78 a 80 apresentam os resultados de absorptância do filme a base de CBC.5.200 depositados por Pintura ou Sol-Gel para os substratos de aço inoxidável, cobre e vidro, respectivamente.

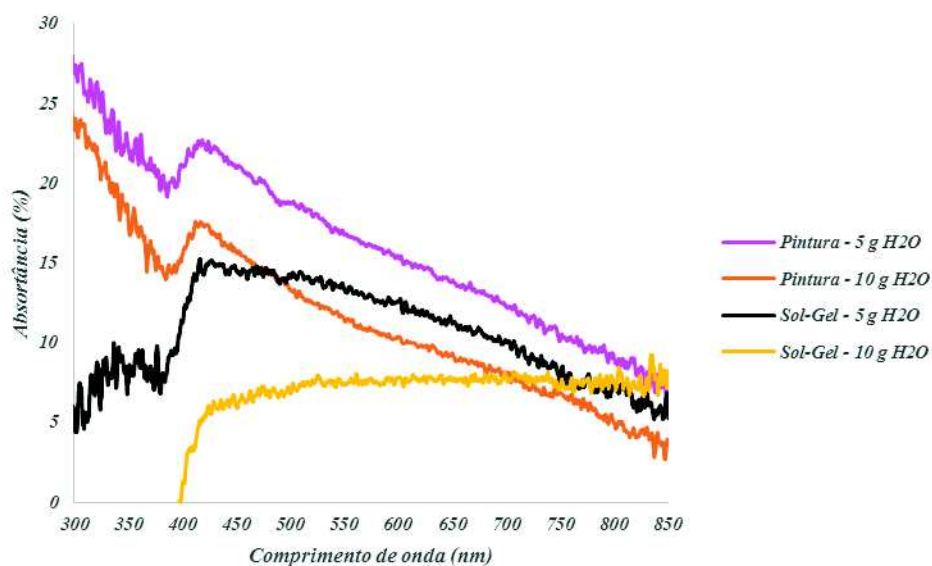


Figura 78. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.5.200 depositada em Substrato de Aço Inoxidável.

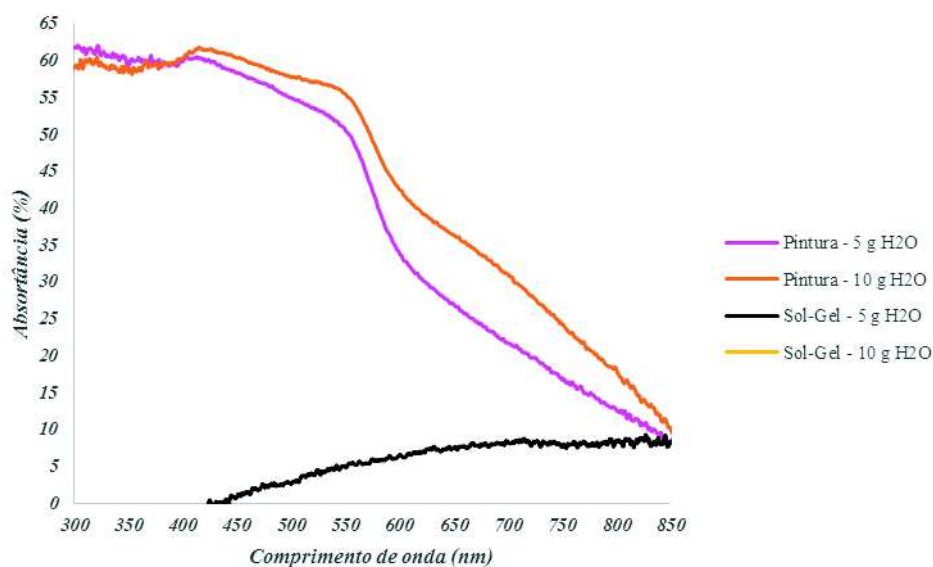


Figura 79. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.5.200 depositada em Substrato de Cobre.

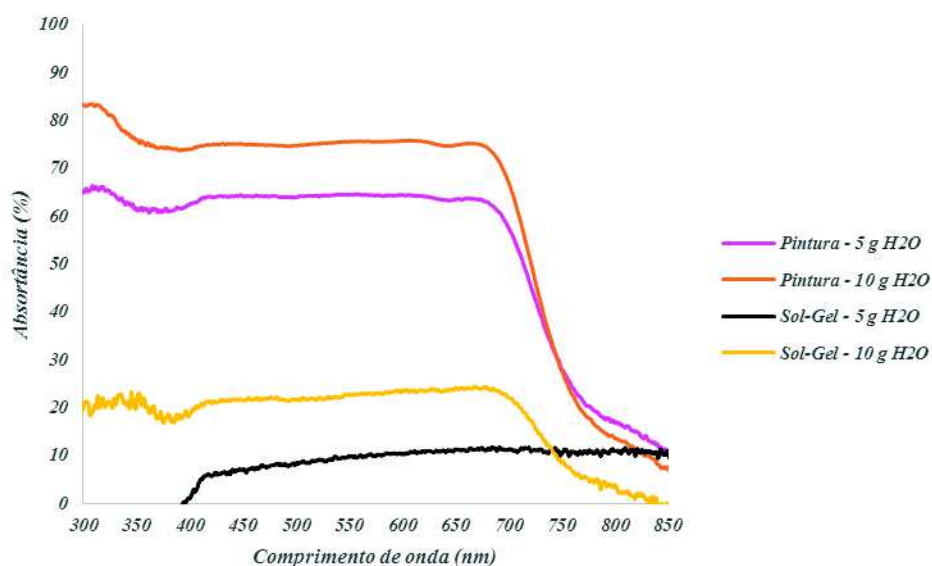


Figura 80. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.5.200 depositada em Substrato de Vidro.

Pode-se observar pela Figura 78 que a técnica de Pintura foi a que obteve melhor resultado em níveis de absorção para o filme a base de CBC.5.200. Além disso esta técnica permitiu que suas curvas apresentassem comportamento semelhante independentemente da quantidade de água utilizada.

Quando aplicada a técnica Sol-Gel pode-se observar pela Figura 78, que a quantidade de água interferiu na estrutura da curva. De forma que, ao utilizar 10 g de água, a absorção só começou a ser presente em 400 nm.

Similar ao ocorrido no substrato de aço inoxidável, quando analisado os filmes depositados no substrato de cobre é possível observar, pela Figura 79, que a técnica de Pintura obteve melhor resultado em níveis de absorção, e curvas com comportamento semelhante independentemente da quantidade de água utilizada. Enquanto que a técnica Sol-Gel, empregando 5 g de H₂O, fez com que a absorção só começasse em torno de 430 nm, e não houve absorção ao realizar dissolução em 10 g de H₂O.

Pela Figura 80, observa-se que a técnica de Pintura, para o filme a base de CBC.5.200 como material precursor, proporcionou os melhores resultados em termos de absorção quando comparada com a técnica Sol-Gel, nos filmes depositados em substratos de vidro. Além disso, a técnica de Pintura faz com que o comportamento da curva seja semelhante ao longo do espectro em estudo, independentemente da quantidade de água utilizada.

Por outro lado, a técnica Sol-Gel fez com que a absorção fosse baixa, com comportamento de curva em função da quantidade de água. De acordo com a Figura 80, a utilização de 5 g de H₂O permitiu uma absorção a partir de 400 nm, enquanto que 10 g de H₂O fez com que ocorresse uma absorção estável, em torno de 20%, na faixa de 300 nm a 700 nm.

Desta forma, observa-se que a técnica Sol-Gel se mostrou inviável para produção de superfícies seletivas solares com filmes a base de CBC.5.200 em todos os 3 (três) tipos de substratos utilizados nessa pesquisa, independentemente da quantidade de água utilizada (KATUMBA et al., 2008; SHELKE et al., 2012).

- Superfícies Seletivas produzida a base de CBC.5.250:

As Figuras 81 a 83 apresentam os resultados de absorptância do filme a base de CBC.5.250 depositados por Pintura ou Sol-Gel para os substratos de aço inoxidável, cobre e vidro, respectivamente.

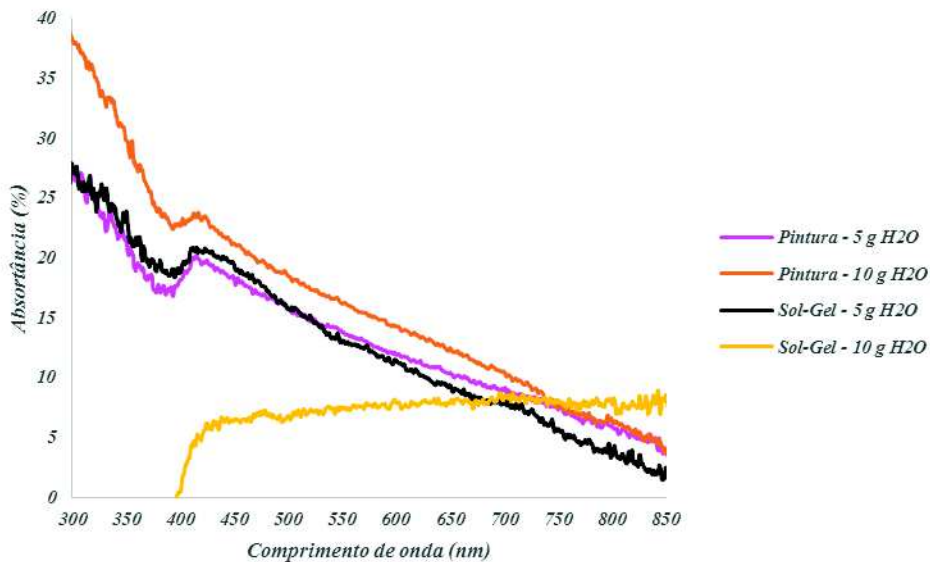


Figura 81. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.5.250 depositada em Substrato de Aço Inoxidável.

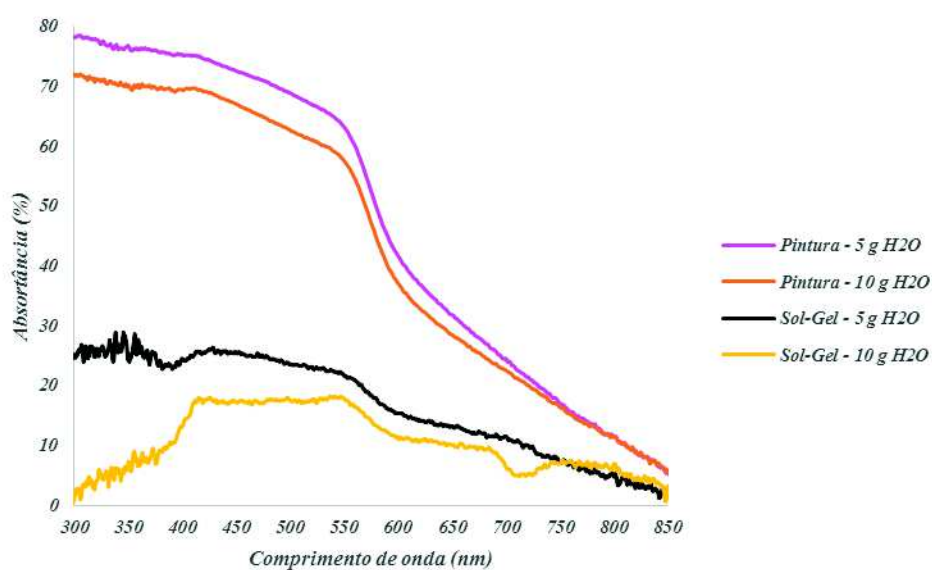


Figura 82. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.5.250 depositada em Substrato de Cobre.

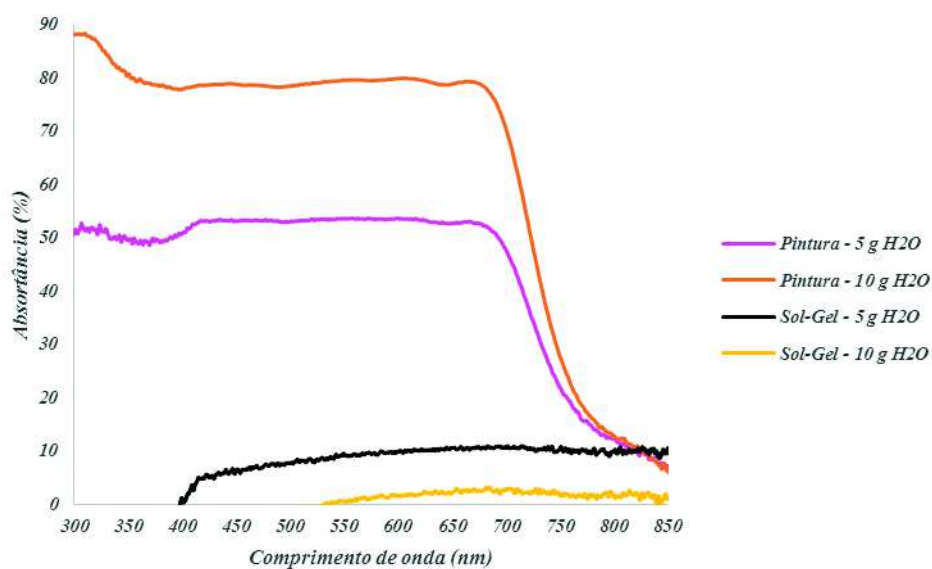


Figura 83. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.5.250 depositada em Substrato de Vidro.

Pela Figura 81, percebe-se que a técnica de Pintura com 10 g de água foi a que obteve maior porcentagem de absorção. No entanto, com a utilização da mesma, os filmes não apresentaram estabilidade de absorção ao longo do espectro. Já a técnica Sol-Gel com 10 g de H₂O, assim como na Figura 78 (CBC.5.200 em substrato de aço inoxidável), provocou baixa absorção e fez com que a superfície só começasse a absorver a

partir de 400 nm. Pode-se observar, ainda, que as técnicas de Pintura e Sol-Gel, ambas utilizando filmes a base da dissolução de silicato de sódio em 5 g de água, apresentaram praticamente a mesma percentagem de absorção e comportamento de curva de absorção.

Pela Figura 81, pode-se observar que não há influência da quantidade de água utilizada na técnica de Pintura quando se analisa o comportamento da curva, o mesmo não pode ser afirmado para a técnica Sol-Gel, ou seja, o comportamento dos filmes com dissolução em 5 g de H₂O e 10 g de H₂O são completamente diferentes.

Pela Figura 82, nota-se que a técnica de Pintura proporciona a maior porcentagem de absortância e mesmo comportamento de curva independentemente da quantidade de água empregada. Já quando empregada a deposição pela técnica Sol-Gel observa-se que a mesma conduz a obtenção de superfícies solar seletiva com uma baixa absortância e estrutura de curva em função da quantidade de água.

Na Figura 83 observa-se que a técnica de Pintura proporcionou a maior porcentagem de absortância ao utilizar 10 g de H₂O, no entanto ao reduzir a dissolução do silicato de sódio em 5 g de H₂O a diminuição da absorção foi significativa, em torno de 30%. Apesar do nível de água empregada na técnica de Pintura ter influenciado o nível de absorção, a mesma não interferiu na estrutura da curva.

De acordo com o observado nas Figuras 81 a 83, verifica-se que a técnica Sol-Gel não apresentou potencial para ser empregada na produção de superfícies seletivas com filmes a base de CBC.5.250 em nenhum dos 3 (três) tipos de substratos utilizados nessa pesquisa, independentemente da quantidade de água empregada (KUMAR et al., 2013; MIHELICIC et al., 2015; YIN et al., 2009).

- Superfícies Seletivas produzida a base de CBC.10.200:

As Figuras 84 a 86 apresentam os resultados de absortância do filme a base de CBC.10.200 depositados por Pintura ou Sol-Gel para os substratos de aço inoxidável, cobre e vidro, respectivamente.

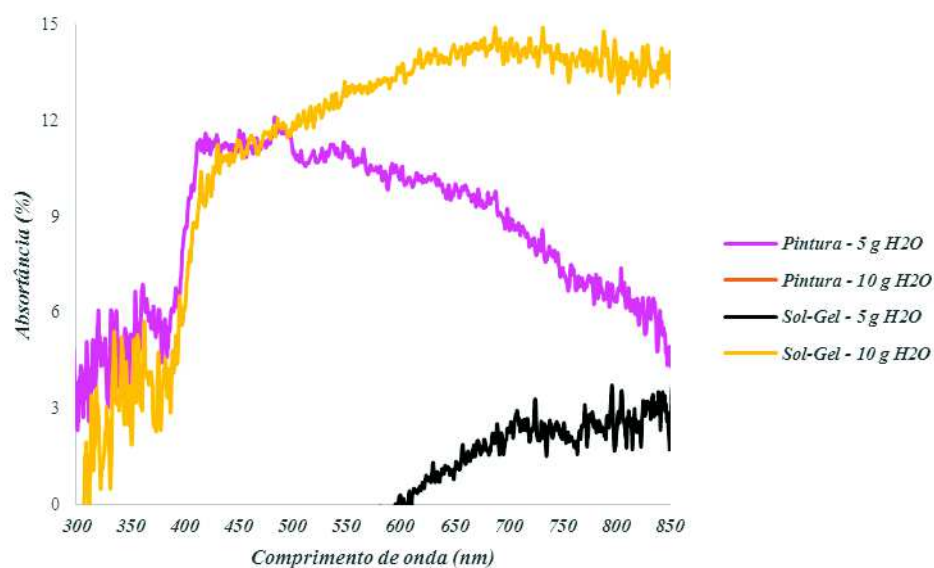


Figura 84. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.10.200 depositada em Substrato de Aço Inoxidável.

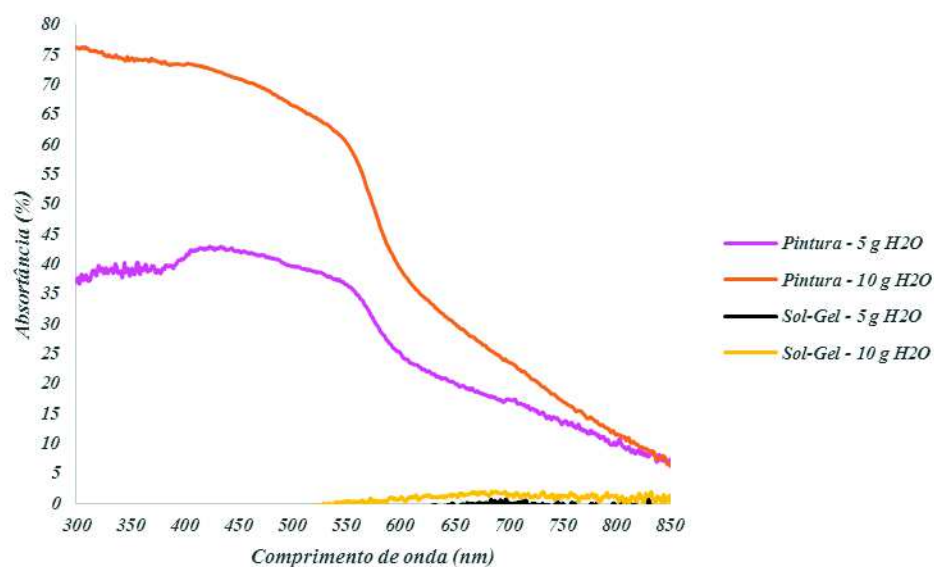


Figura 85. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.10.200 depositada em Substrato de Cobre.

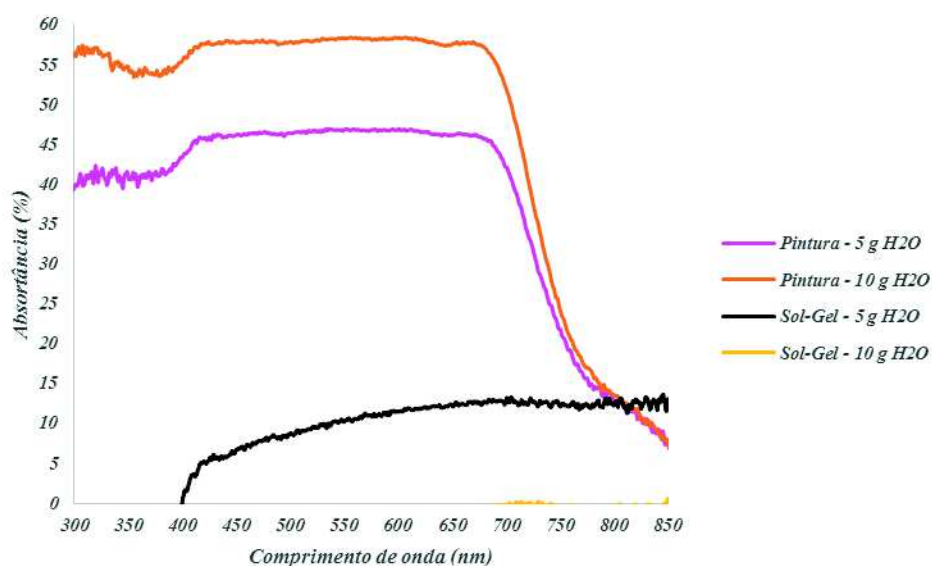


Figura 86. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.10.200 depositada em Substrato de Vidro.

Pela Figura 84 observa-se que a técnica de Pintura utilizando filme oriundo da dissolução de silicato de sódio em 10 g de água e depositados em substrato de aço inoxidável não obteve resposta em nível de absorção. O mesmo se deu para as demais condições de síntese (dissolução em 5 g e 10 g de água) e deposição (Pintura e Sol Gel). Desta forma, nestas condições os filmes obtidos a base de CBC.10.200 não apresentam potencial para aplicação e obtenção de superfície seletiva solar.

Nota-se, pela Figura 85, que a técnica de Pintura proporcionou a maior porcentagem de absorção ao utilizar 10 g de H₂O, no entanto ao reduzir a dissolução para 5 g de H₂O, a diminuição da absorção foi significativa, em torno de 35%. Embora a técnica de Pintura tenha permitido a maior absorção, a curva não manteve estabilidade ao longo da faixa de comprimento de onda em análise, apresentando uma queda entre 550 nm e 600 nm. Já a técnica Sol-Gel, praticamente, não permitiu que o filme absorvesse na faixa do espectro considerado.

Pela Figura 86 pode-se observar que nos filmes depositados em substratos de vidro a técnica de Pintura proporcionou a maior porcentagem de absorção ao utilizar 10 g de H₂O. No entanto ao reduzir a dissolução do SiNa em 5 g de H₂O a diminuição da absorção foi significativa, em torno de 15%.

Apesar do nível de água empregada na técnica de Pintura ter influenciado o nível de absorção, não interferiu no comportamento da curva. Já na técnica Sol-Gel, influenciou na

absorção e na estrutura da curva. Percebe-se que a técnica Sol Gel com 5 g de água além de proporcionar baixa absorptância, permanecendo em torno de 10%, fez com que o filme só começasse a absorver a partir de 400 nm. No entanto, utilizando 10 g de água a resposta em nível de absorção foi praticamente nula (MADHUKESHWARA; PRAKASH, 2012; SHI; YANG, 1999).

De acordo com o observado nas Figuras 84 a 86, pode-se perceber que a técnica de Pintura, utilizando 10 g de água para dissolver o ativador alcalino (silicato de sódio) foi a que se mostrou mais viável para produção de filmes, a base de CBC.10.200, a serem aplicados na obtenção de superfícies seletivas, com exceção do filme depositado em substrato de aço inoxidável. Já a técnica Sol Gel não apresentou ser uma solução viável, nessa pesquisa, para produção de superfícies seletivas com filme a base de CBC.10.200 em nenhum dos 3 (três) tipos de substratos utilizados (BARSHILIA et al., 2008; JUANG et al., 2010).

- Superfícies Seletivas produzida a base de CBC.10.250:

As Figuras 87 a 88 apresentam os resultados de absorptância do filme a base de CBC.10.250 depositados por Pintura ou Sol-Gel para os substratos de aço inoxidável, cobre e vidro, respectivamente.

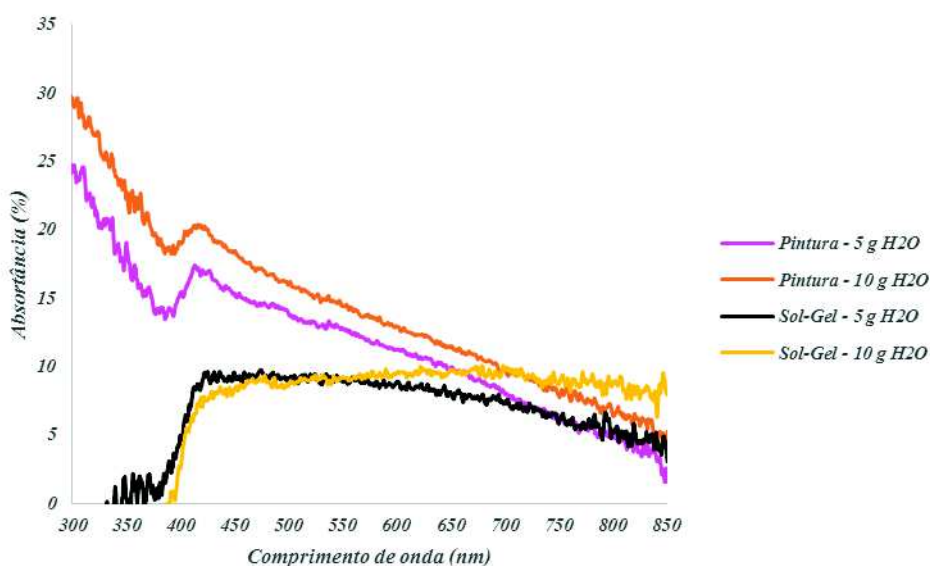


Figura 87. Espectroscopia de Absorptância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.10.250 depositada em Substrato de Aço Inoxidável.

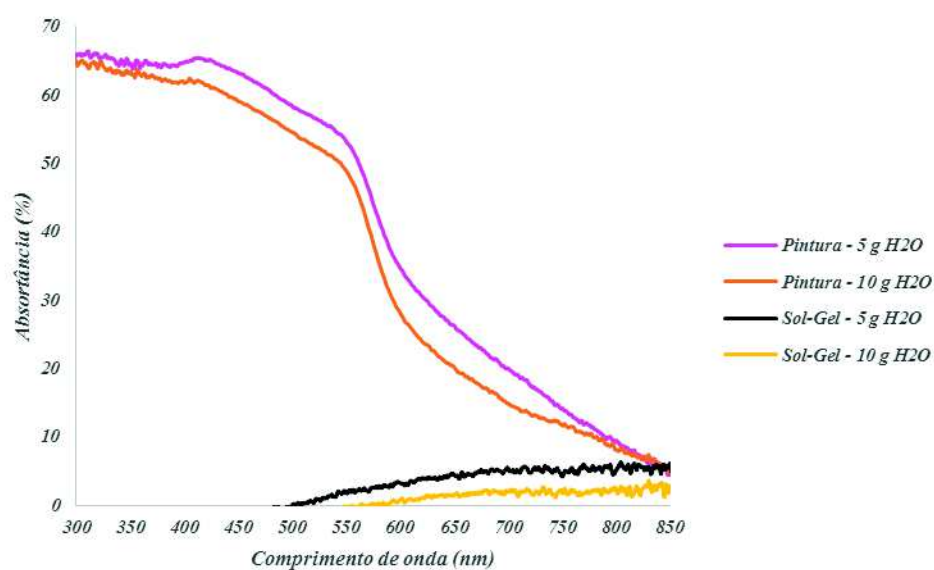


Figura 88. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.10.250 depositada em Substrato de Cobre.

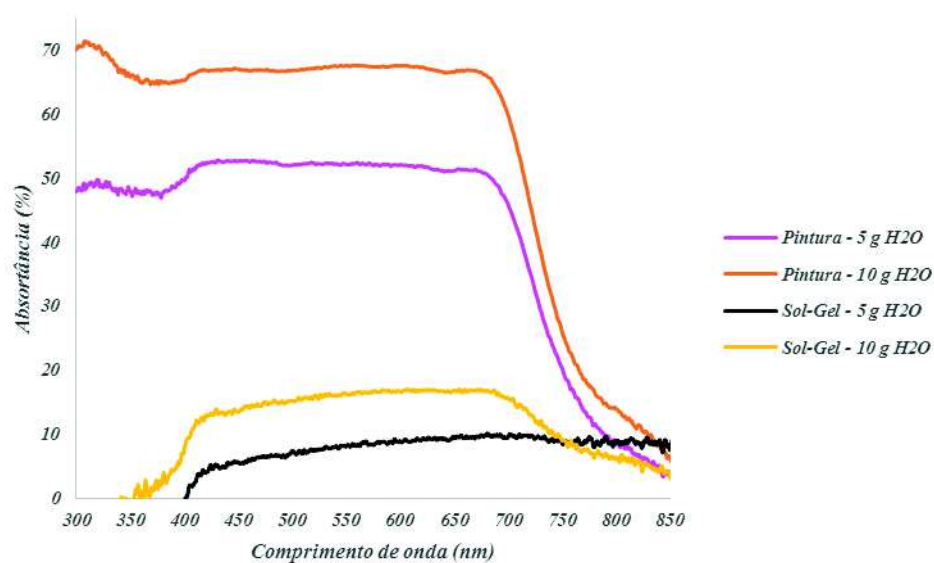


Figura 89. Espectroscopia de Absortância na faixa do UV-Vis e infravermelho próximo do filme a base de CBC.10.250 depositada em Substrato de Vidro.

Através da Figura 87 pode-se perceber que a quantidade de água não influenciou no comportamento das curvas, nem nos níveis de absorção das superfícies, independentemente da técnica utilizada nos filmes depositados em substrato de aço inoxidável. Percebe-se, ainda, que apesar da técnica de Pintura ter apresentado maior porcentagem de absorção quando comparada a técnica Sol-Gel, nenhuma delas produziu

filmes que atingissem níveis de absorção consideráveis para emprego na obtenção de superfície seletiva, quando depositadas em substrato de aço inoxidável.

Pela Figura 88 pode-se observar que a técnica de Pintura foi aquela que obteve melhor resultado em níveis de absorção para os filmes a base de CBC.10.250 depositados em substrato de Cobre e que o comportamento de absorção foi semelhante independentemente da quantidade de água utilizada (dissolução do silicato de sódio em 5 g ou 10 g de H₂O). Já a técnica Sol Gel além de obter baixas porcentagens de absorção, independentemente da quantidade de água empregada, fez com que a absorção só começasse na faixa de 500 nm a 550 nm.

Na Figura 89 pode-se observar que a técnica de Pintura, para os filmes depositados em substratos de Vidro, proporcionou a maior porcentagem de absorção ao utilizar 10 g de H₂O. No entanto ao reduzir a dissolução do silicato de sódio em 5 g de H₂O a diminuição da absorção foi significativa, em torno de 20%.

Apesar do nível de água empregada na técnica de Pintura ter influenciado o nível de absorção, a mesma não interferiu na estrutura da curva (comportamento de absorção), a qual permaneceu estável na faixa de 300 nm a 700 nm. Já na técnica Sol-Gel, o teor de água utilizado na dissolução do ativador alcalino, influenciou na absorção e no comportamento da curva, além de proporcionar baixas porcentagens de absorção, fez com que a absorção só começasse na faixa de 350 nm a 400 nm. .

De acordo com as Figuras 87 a 89, pode-se observar que a técnica Sol-Gel não apresentou resultados satisfatórios que permitam a sua utilização para a produção de superfícies seletivas solar com filme a base de CBC.10.250 depositados em nenhum dos 3 (três) tipos de substratos utilizados nessa pesquisa, independentemente da quantidade de água empregada (REBOUTA et al., 2012; XIAO et al., 2011; ZHENG et al., 2013).

Pode-se observar, ainda, que a técnica de Pintura, utilizando 10 g de água para dissolver o silicato de sódio foi a que se mostrou mais viável para produção de superfícies seletivas a base de CBC.10.200, com exceção da depositada sobre o substrato de aço inoxidável.

Para uma melhor visualização dos parâmetros e resultados das 48 (quarenta e oito) superfícies produzidas, o Apêndice I em sua Tabela A.1 apresenta os picos e médias de absorção determinados para cada uma delas.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Por meio dessa análise, foi possível avaliar a influência da morfologia e da espessura dos filmes nos resultados de absorção. As microscopias a serem observadas são referentes aos filmes que obtiveram os maiores níveis de absorção quando empregada a Técnica de Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível em função do substrato utilizado.

Sobre as micrografias referentes a morfologia do filme estão expostos os seguintes parâmetros: o tipo de deposição (Pintura ou Sol-gel); a quantidade de água empregada na dissolução do ativador alcalino (silicato de sódio); o maior pico (P) de absorção obtido e a média (M) de absorção ao longo do espectro analisado. Já sobre as micrografias das espessuras estão mensuradas as dimensões das mesmas na escala micro.

a) Absorção dos Filmes depositados em Substrato de Aço Inoxidável

A Figura 90 apresenta os filmes a base das seguintes matérias-primas: CBC.5.200 (Pintura – 5 g de H₂O); CBC.5.250 (Pintura – 10 g de H₂O e Sol-Gel – 5 g de H₂O); e CBC.10.200 (Sol-Gel – 10 g de H₂O), ilustrando a morfologia e a espessura dos filmes depositados sobre o Substrato de Aço Inoxidável.

Percebe-se, pela Figura 90, que com a técnica de Pintura que utilizou dissolução do silicato de sódio em 10 g de H₂O ocorreu uma considerável diminuição da espessura do filme, quando comparada com a dissolução em 5 g de H₂O, o que possivelmente influenciou na elevação tanto do pico de absorção quanto da média de absorção ao longo do espectro em estudo. Já na técnica Sol-Gel, a diminuição da espessura não provocou um aumento do pico e da média da absorção como seria o esperado. Isto pode estar relacionado com a morfologia do filme, onde pode-se observar que os filmes depositados por pintura apresentaram uma superfície mais rugosa quando comparados com os filmes depositados pela técnica Sol Gel.

Pode-se observar, ainda, que o melhor resultado obtido sobre o Substrato de Aço Inoxidável foi utilizando a técnica de Pintura com dissolução do ativador alcalino em 10 g de H₂O, pois além de obter os maiores valores de pico e média, teve a menor espessura de filme (16,33 µm).

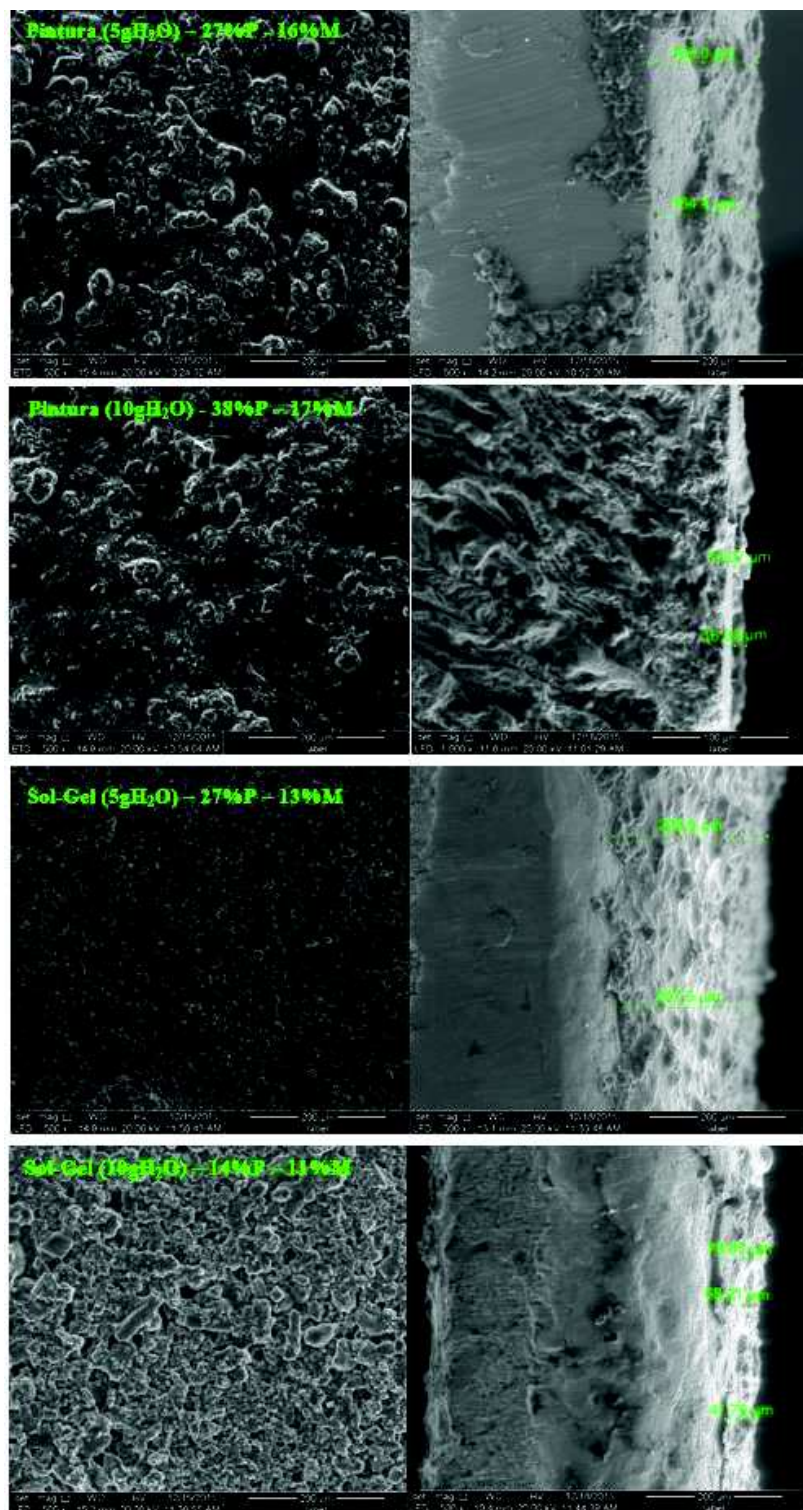


Figura 90. Micrografias das morfologias e das espessuras dos filmes depositados sobre o substrato de aço inoxidável.

b) Absorção dos Filmes depositados em Substrato de Cobre

A Figura 91 apresenta os filmes a base das seguintes matérias-primas: CBC.5.250 (Pintura – 5 g de H_2O , Sol-Gel – 5 g e 10 g de H_2O); e CBC.10.200 (Pintura – 10 g de H_2O), ilustrando a morfologia e a espessura dos filmes depositados sobre o substrato de cobre.

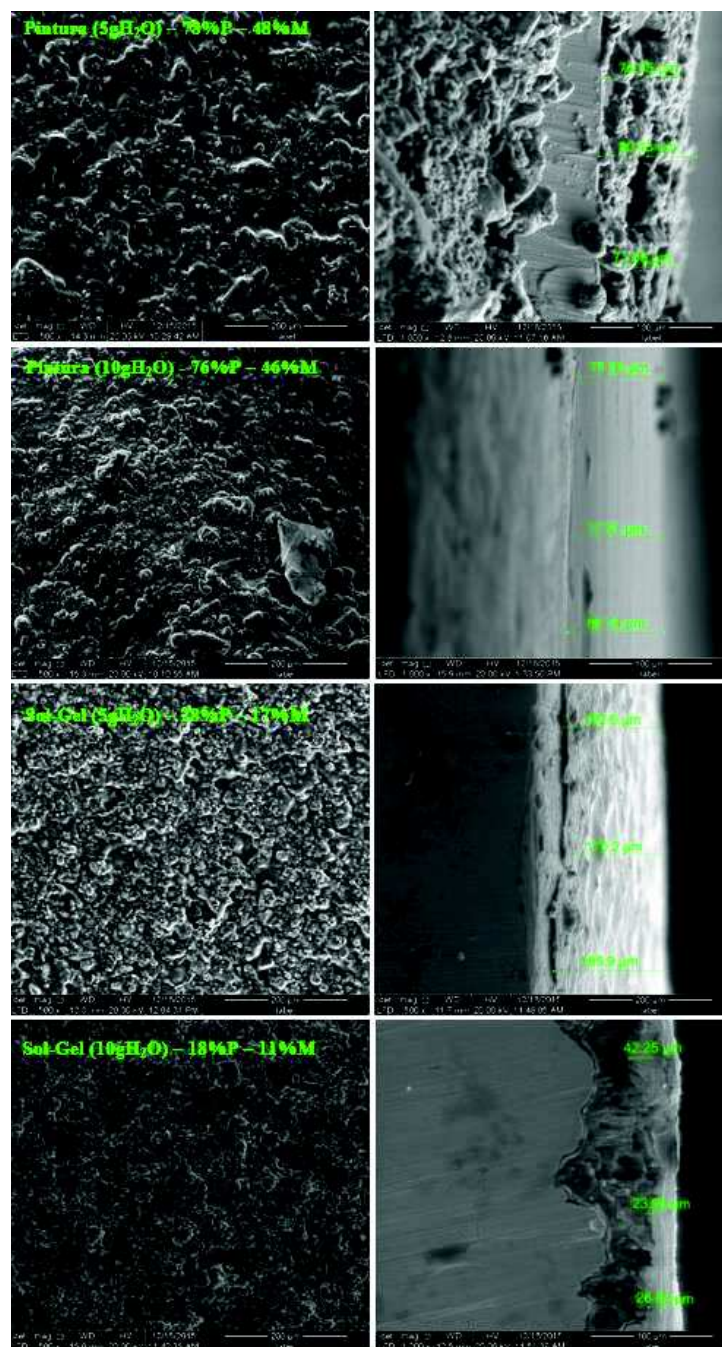


Figura 91. Micrografias das morfologias e das espessuras dos filmes depositados sobre o substrato de cobre.

Pela Figura 91 pode-se perceber que na técnica de Pintura, o pico e a média de absorvância, assim como a espessura do filme não foram significativamente influenciados pela quantidade de água empregada na dissolução do ativador alcalino. Isto pode estar relacionado com a composição química das matérias-primas (CBC 5.250 e CBC 10.200), onde os teores de elementos constituintes (potássio, cálcio, fósforo e outros) que embora minoritários, podem influenciar na dependência do teor de água na estrutura.

Observa-se, ainda, que quando empregada a Técnica de Pintura o aumento da espessura do filme fez com que provocasse uma diminuição tanto do pico quanto da média da absorvância. Isto pode estar relacionado com a morfologia do filme, onde os filmes com menor espessura apresentaram uma morfologia mais rugosa, o que pode ter permitido o aprisionamento da radiação. Já quando empregado a técnica Sol-Gel, a diminuição da espessura não provocou um aumento do pico e da média da absorvância, da mesma forma que no substrato de aço inoxidável (Figura 90).

Pela Figura 91 pode-se observar que o melhor resultado obtido sobre o substrato de cobre foi utilizando a técnica de Pintura com dissolução do ativador alcalino em 5 g de H₂O, pois obteve os maiores valores de pico e média, e a segunda menor espessura de filme (71,69 µm).

c) Absorção dos Filmes depositados em Substrato de Vidro

A Figura 92 apresenta os filmes a base das seguintes matérias-primas: CBC.5.200 (Pintura – 5 g de H₂O, Sol-Gel – 10 g de H₂O); CBC.5.250 (Pintura – 10 g de H₂O) e CBC.10.200 (Sol-Gel – 5 g de H₂O), ilustrando a morfologia e a espessura dos filmes depositados sobre o substrato de cobre.

Por meio da Figura 92, percebe-se que na técnica de Pintura, o pico e a média de absorvância, assim como a espessura do filme foram significativamente influenciados pela quantidade de água empregada na dissolução do ativador alcalino, acarretando em que menores espessura de filmes acarretam num considerável aumento tanto da média quanto do pico de absorvância.

Já com a técnica Sol-Gel, diferentemente do comportamento das Figuras 90 e 91, a diminuição da espessura provocou um aumento do pico e da média da absorvância. No entanto, percebe-se que o filme depositado por Sol-Gel – 5 g de H₂O apesar de apresentar uma parte do filme com menor espessura quando comparada ao Sol-Gel – 10 g de H₂O,

possui outras regiões com espessura superior (51,99 μm), ou seja, a não uniformidade do filme pode ter influenciado na sua resposta.

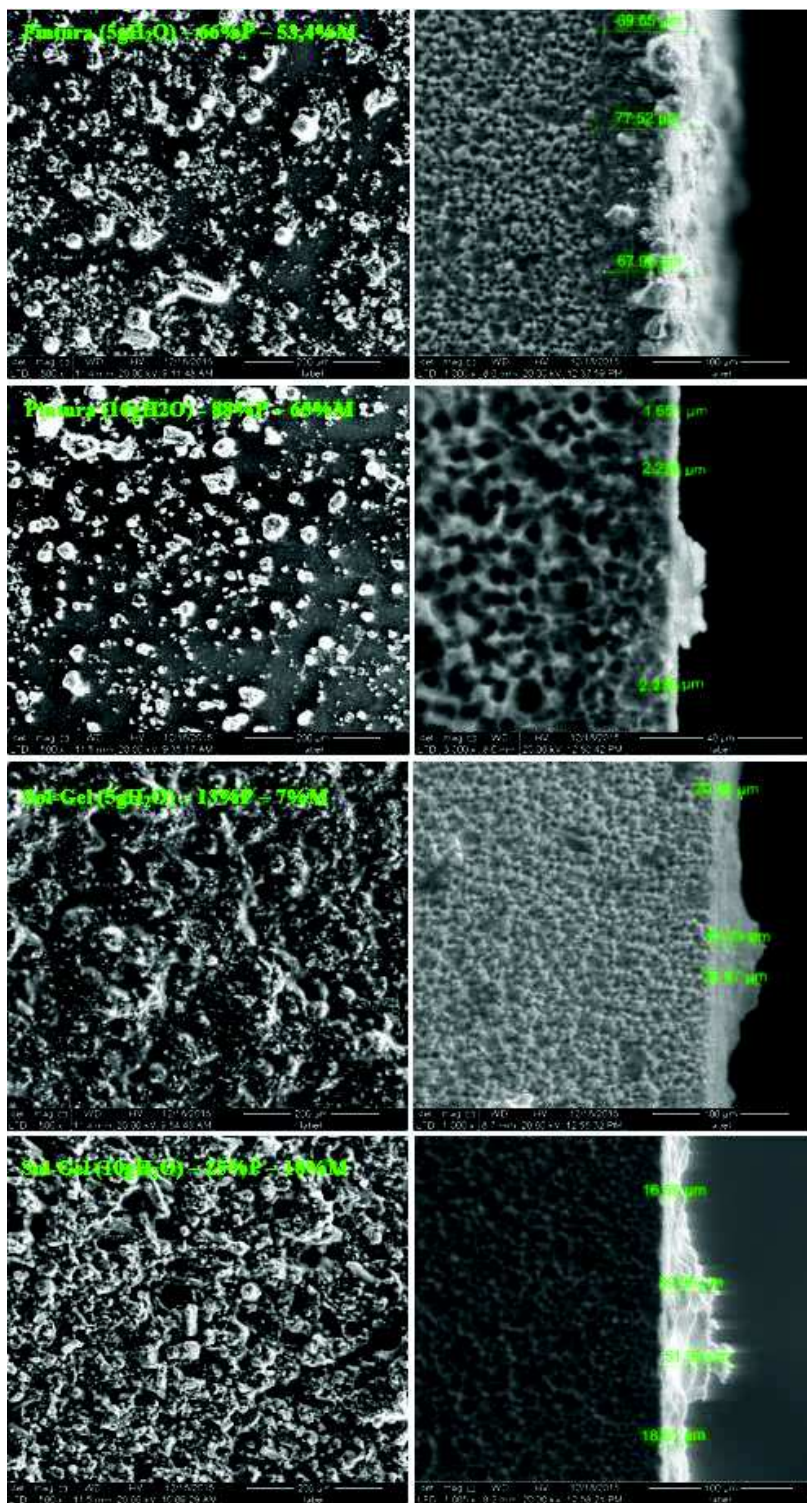


Figura 92. Micrografias das morfologias e das espessuras dos filmes depositados sobre o substrato de vidro.

Desta forma, ao observar a Figura 92 pode-se perceber que o melhor resultado obtido sobre o substrato de vidro foi utilizando a técnica de Pintura com dissolução do ativador alcalino em 10 g de H₂O, pois além de obter os maiores valores de pico e média, teve a menor espessura de filme (1,65 µm).

Comparando morfologicamente as micrografias das Figuras 90 a 92, observa-se uma equivalência morfológica entre as deposições dos substratos de aço inoxidável e cobre (Pintura para Aço e Cobre e Sol Gel para Aço e Cobre). Enquanto que as deposições sobre o substrato de vidro, principalmente utilizando a técnica de Pintura, apresentaram-se morfologicamente diferentes quando comparadas aos filmes depositados sobre os outros substratos empregados no estudo, provavelmente em função interação da sílica presente no vidro com a sílica da matéria-prima precursora do filme.

Em relação a matéria-prima, percebe-se, pelas Figuras 90 a 92, que a CBC.5.250 foi a que produziu uma maior quantidade de filmes com maiores picos e médias de absorvância. Dentre as 12 (doze) amostras analisadas por MEV, 6 (seis) eram oriundas da CBC.5.250, incluindo aquela com maior pico (88%) e média (65%) de absorção. Essa matéria-prima de melhor resultado (depositada pela Técnica de Pintura, com dissolução do ativador alcalino em 10 g H₂O, em substrato de vidro) também foi a de menor espessura (1,65 µm).

O filme que obteve a pior resposta dentre os 12 (doze) analisados nesta etapa, foi o filme produzido com CBC.10.200 pela técnica Sol Gel com dissolução do ativador alcalino em 5 g de H₂O e depositados em substrato de vidro, que apresentou pico e média de absorção na ordem de 13% e 7%, respectivamente.

5.2.3 Análise Térmica por Termogravimetria – TG

A Figura 93 ilustra a estabilidade térmica e a perda de massa da cinza de 38 µm e do polímero inorgânico obtido a partir da CBC.5.250 (denominado de GP neste ensaio) e que foi utilizado na obtenção do filme aplicado na obtenção da superfície seletiva solar.

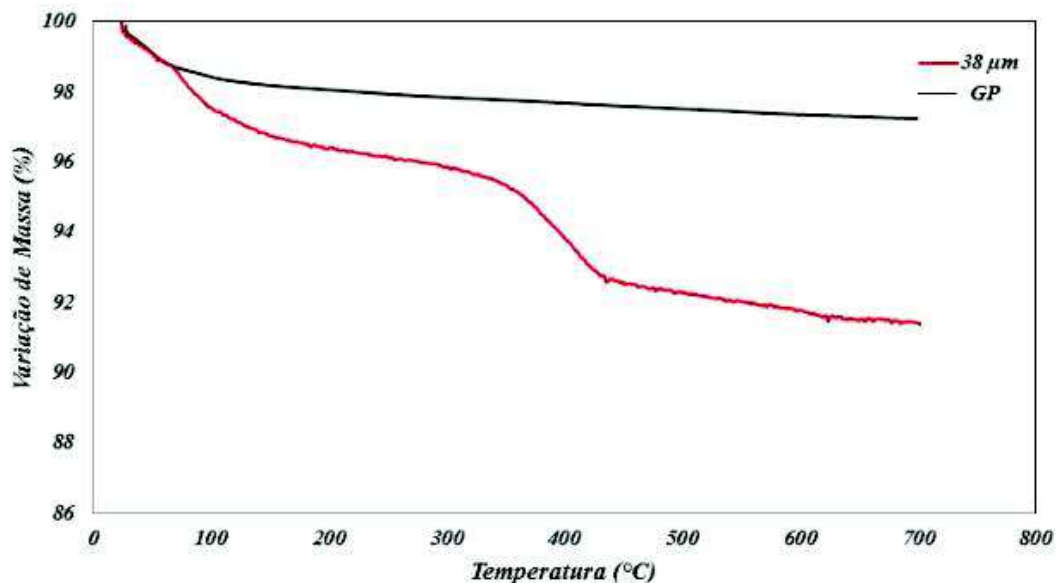


Figura 93. TG da cinza peneirada de 38 µm e do GP (polímero inorgânico obtido a partir da CBC.5.250).

Percebe-se pela Figura 93 que a ativação alcalina, ou síntese geopolimérica, teve uma evidente influência sobre o comportamento térmico da matéria prima utilizada na obtenção do filme. A perda de massa passou de 9% (na cinza de 38 µm) para 3% no GP (polímero inorgânico obtido a partir da CBC.5.250). Além disso, o material alcalinamente ativado se mantém praticamente estável após a perda de massa proveniente do evento endotérmico relacionado à evaporação de água remanescente nas amostras. Enquanto que a cinza de 38 µm tem outro pico de perda de massa associado ao evento entre 330°C e 465°C, provavelmente, de uma reação exotérmica associada à pirólise do carbono residual presente na amostra.

Através dos resultados obtidos nas análises absorção na região do ultra violeta visível e infravermelho próximo, bem como na morfologia e comportamento térmico, pode-se observar que o filme oriundo da matéria-prima CBC.5.250 apresentou os melhores resultados, permitindo assim, seu uso da obtenção de superfície seletiva solar. Apesar disto, as outras matérias-primas apresentaram resultados, em separado, que permitem a hipótese de que as mesmas apresentam potencial de aplicação. Desta forma, faz-se necessário um estudo mais sistemático sobre seu potencial. Para tanto, serão analisados seu potencial de utilização em função de alguns parâmetros e que serão apresentados na seção 5.2.4 a seguir.

5.2.4 Análise Estatística

Como pode ser observado pelos resultados de UV-Vis e MEV, nas seções anteriores (5.2.1 e 5.2.2) não ocorreu uma linearidade nos resultados de absorvância em termos de matéria-prima, substrato e técnica de deposição. Desta forma, se fez necessário uma avaliação estatística para avaliar qual ou quais parâmetros foram os mais importantes nos resultados de absorvâncias das superfícies solares seletivas produzidas.

Para tanto, os parâmetros de avaliação e suas respectivas nomenclaturas (qualitativas e quantitativas) adotadas nesta pesquisa, podem ser observadas na Tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros adotados na avaliação estatística.

Variáveis Qualitativas	
Matéria Prima (MP):	CBC.5.200, CBC.5.250, CBC.10.200 e CBC.10.250
Substrato (S):	Aço; Cobre e Vidro
Técnica Deposição (T):	Pintura e Sol-Gel
Variáveis Quantitativas	
Teor de Água (TA):	5 e 10

A Tabela 13 apresenta alguns resultados obtidos para uma análise estatística multivariável de alguns parâmetros isolados (MP, S, T e TA), combinados dois a dois (MPxS, MPxT, MPxTA, SxT, SxTA e TxTA) ou três a três (MPxSxT, MPxSxTA, MPxTxTA e SxTxTA). Pode-se observar que considerados em separados, os parâmetros não apresentaram significância estatística. Os mesmos resultados foram observados quando avaliados os parâmetros combinados dois a dois ou três a três.

Contudo, uma combinação de múltiplos fatores (MP, S, T, TA, a combinação entre MPxT e MPxS, além de considerar todos os parâmetros combinados, ou seja, MPxSxTxTA) apresentaram resultados bastante significativos quando comparados aos parâmetros isolados, com confiabilidade em torno de 84% e repetição na ordem de 450 vezes a mais do que o esperado ($R^2=0,84$ e $F_{calc}=9,10 \gg F_{tab}=0,02$).

Tabela 13. Resultados obtidos pelo Método de Análise de Variância (ANOVA) para calcular o efeito dos parâmetros na absorvância das superfícies seletivas.

Parâmetros Isolados	Valor	Erro exp	t-Valor	Prob> t	R ²
MP	-2,72	5,52	-0,49	0,63	-0,07
S	-10,82	6,63	-1,63	0,13	0,13
T	-14,03	4,18	-3,35	0,01	0,48
TA	0,43	2,43	0,17	0,86	-0,10
Parâmetros Isolados 2 fatores	Valor	Erro exp	t-Valor	Prob> t	R ²
MPxS	7,26	4,59	1,58	0,14	0,12
MPxT	4,12	4,51	0,91	0,38	-0,02
MPxTA	-0,16	0,70	-0,23	0,82	-0,09
SxT	10,58	6,68	1,59	0,14	0,12
SxTA	-1,42	0,83	-1,71	-0,12	0,15
TxTA	-1,71	0,55	-3,11	0,01	0,44
Parâmetros Isolados 3 fatores	Valor	Erro exp	t-Valor	Prob> t	R ²
MPxSxT	-7,25	0,59	-1,58	0,15	0,12
MPxSxTA	0,75	0,66	1,15	0,28	0,03
MPxTxTA	0,46	0,59	0,76	0,46	-0,04
SxTxTA	1,26	0,86	1,48	0,17	0,10
Parâmetros Combinados					
Absorção (%)	33,12	11,39	2,91	0,04	
MP	1,26	2,62	0,48	0,66	
S	-0,99	4,05	-0,24	0,82	
T	-16,28	3,29	-4,95	0,01	0,84
TA	-0,51	1,35	-0,38	0,72	
MPxT	-3,45	2,49	-1,38	0,24	
MPxS	7,62	2,89	2,63	0,06	
MPxSxTxTA	-0,77	0,35	-2,22	0,09	
				F(calc)	9,10
				F(tab)	0,02

Neste sistema combinado, a MP (matéria prima) e a combinação de MPxS (Matéria-prima e substrato) tem um efeito positivo na absorvância das superfícies seletivas produzidas, o que confirma as tendências já discutidas (5.2.1) para as interações das matérias-primas com os tipos de substratos, no caso específico, o vidro.

As análises considerando esses parâmetros múltiplos combinados (MP, S, T, TA, a combinação entre MPxT e MPxS, além de considerar todos os parâmetros combinados, ou seja, MPxSxTxTA) obtiveram um grau de confiabilidade de 84% para o modelo estatístico apresentado na equação 17, considerando a região do espectro visível entre 300 a 850nm.

$$\text{Absorvância (\%)} = 33,12 + 1,26\text{MP} - 0,99\text{S} - 16,28\text{T} - 0,51 \text{ TA} - 3,45 (\text{MPxT}) + 7,62 (\text{MPxS}) - 0,77 (\text{MPxSxTxTA}) \quad (\text{R}^2=0,84) \quad (17)$$

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho procurou avaliar o potencial de uso da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como matéria-prima para produção de filmes absorvedores solares. Diante do conteúdo exposto neste trabalho, pode-se concluir:

- i) A CBC passante pela peneira de 38 μm foi a que obteve o melhor resultado como matéria-prima para produção de filmes absorvedores solares, após o processo de peneiramento;
- ii) As cinzas moídas, quando comparada com a cinza passante na peneira de 38 μm , apresentaram uma melhoria na porcentagem de absortância do material em termos totais;
- iii) Entre as cinzas moídas, os parâmetros de moagem não causaram interferências significativas em termos de absortância, com exceção da CBC.10.250 que obteve o melhor resultado em termos de absorção global;
- iv) A técnica de deposição que obteve os melhores resultados para produção de filmes absorvedores solares foi a Pintura;
- v) A técnica Sol-Gel se mostrou insatisfatória para o objetivo da pesquisa;
- vi) A matéria-prima CBC.5.250 foi a que produziu uma maior quantidade de filmes com maiores picos e médias de absortância;
- vii) O melhor resultado obtido pelos filmes apresentou pico e média de absorção de, respectivamente, 88% e 65%. Essa superfície foi obtida a partir da CBC.5.250 diluída em 10 g de H_2O depositada pela técnica de Pintura sobre o substrato de vidro;
- viii) A CBC apresentou seletividade intrínseca, tendo potencial de uso para produção de filmes absorvedores solares, este potencial por ser aprimorado por meio da utilização de uma camada antirrefletiva, adoção de estrutura CERMET e emprego de outra técnica de deposição.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a. Mapear a composição mineralógica e química dos resíduos das industriais da cana-de-açúcar do Estado da Paraíba;
- b. Avaliar o desempenho óptico na região do espectro do UV-Vis e do Infravermelho próximo e médio das cinzas do bagaço da cana de das indústrias do Estado da Paraíba;
- c. Avaliar, sistematicamente, o papel do tipo de sílica presente na composição das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar e seu efeito na absorvância das cinzas na região do espectro do UV-Vis e do Infravermelho próximo e médio;
- d. Realizar o refinamento microestrutural pelo Método Rietveld, mais sistematicamente, das cinzas selecionadas para aplicação em superfícies seletivas, avaliando os parâmetros mais relevantes para sua seleção;
- e. Avaliar, sistematicamente, os estudos sobre as emitâncias dos filmes produzidos nesta pesquisa e, conseqüentemente, a eficiência das superfícies seletivas obtidas;
- f. Avaliar, sistematicamente, a eficiência e o comportamento térmico das superfícies obtidas nesta pesquisa em temperaturas acima de 300°C, através de estudos de termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria, além de estudos de difusividade térmica.
- g. Avaliar, sistematicamente, outras técnicas de deposição para as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar como material precursor dos filmes a serem aplicados as superfícies seletivas;
- h. Avaliar e otimizar os parâmetros de deposição por pintura para as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar, visto terem sido os melhores resultados obtidos nesta pesquisa;
- i. Avaliar, sistematicamente, a aplicação das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar através da obtenção de superfícies seletivas tipo cermet (Cr_xO_y , Ni_xO_y , TiO_2 e SiO_2 - oriunda das cinzas) com composições variadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILAR, M.; BARRERA, E.; PALOMAR-PARDAVÉ, M.; HUERTA, L.; MUHL, S. Characterization of black and White chromium electrodeposition films: surface and optical properties. **Journal of Non-crystalline solids**, v. 329, p.31-38, 2003.

AMRI, A.; DUAN, X.; YIN, C.; JIANG, Z.; RAHMAN, M.; PRYOR, T. *Solar absorptance of copper-cobalt oxide thin film coating with nano-size, grain-like morphology: optimization and synchrotron radiation XPS studies*. **Applied Surface Science**, v. 275, p. 127-135, 2013.

ANJOS, M. A. S. **Adição do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar em pastas para cimentação de poços petrolíferos produtores de óleos pesados**. 2009. 172f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

BAPTISTA, A. C.; BORGES, J. P.; FERREIRA, I. Produção de biobaterias a partir de membranas obtidas pela técnica de eletrofiliação. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**; v. 22, n. 12, 2010.

BARBOZA FILHO; M. P.; PRABHU, A. S. **Aplicação de Silicato de Cálcio na Cultura de Arroz**, Embrapa: Santo Antônio de Goiás, 2002.

BARSHILIA, H. C., KUMAR, P., RAJAM, K. S., BISWAS, A. Structure and optical properties of Ag-Al₂O₃ nanocermet solar selective coatings prepared using unbalanced magnetron sputtering. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 95, p. 1707-1715, 2011.

BARSHILIA, H. C., SELVAKUMAR, N., RAJAM, K. S., BISWAS, A. Structure and optical properties of pulsed sputter deposited Cr_xO_y/Cr/Cr₂O₃ solar selective coatings. **Journal of Applied Physics**, v. 103, p. 130-143, 2008.

BERGMANN, E.; ROSELLO, D. **Corrosion protection with atomic layers**. 2013. Disponível em: < <http://www.polymedia.ch/OpArticles/view/57>>. Acesso em: 16 de setembro de 2015.

BERNUY, A. C. **Módulos Didáticos de Física**. 2008. Disponível em: <http://crv.sistti.com.br/sistema_crv_dotnet/index.aspx?ID_OBJETO=58353&tipo=obj&cp=780031&cb=&n1=&n2=M%C3%B3dulos%20Did%C3%A1ticos&n3=Ensino%20M%C3%A9dio&n4=F%C3%ADsica&b=s>. Acesso em: 20 mar. 2016.

BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R. E. **Fundamentos da Termodinâmica**. São Paulo: Blucher, 2013.

BRÁS, B.; FERREIRA, I. Baterias de filme fino de papel; **Ciência & Tecnologia dos Materiais**; v. 22, n. 12, 2010.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CARNEIRO, R. **Desenvolvimento em Crise: A Economia Brasileira no Último Quarto do Século XX**. São Paulo: UNESP, 2002. (Coleção Economia Contemporânea).

CARVALHO, T. 2014. **Espectro Eletromagnético**. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/fisica/espectro-eletromagnetico/>>. Acesso em: 15 de Setembro de 2015.

CASTALDELLI, V.N.; TASHIMA, M.M.; MELGES, J.L.; AKASAKI, J.L.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M.V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J. Preliminary studies on the use of sugar cane bagasse ash (SCBA) in the manufacture of alkali activated binders. **KEM – Key Engineering Materials**, Suíça, v. 600, p.689-698, mar. 2014.

CASTRO, R. M. G. **Introdução à energia fotovoltaica**. 2002. Disponível em: <http://www.troquedeenergia.com/Produtos/LogosDocumentos/Introducao_a_Energia_Fotovoltaica.pdf>. Acesso em: 16 de Setembro de 2015.

ÇENGEL, Y. A.; GHAJAR, A. J. **Transferência de Calor e Massa**. São Paulo: AMGH Editora Ltda, 2012.

CORDEIRO, C.G., TOLEDO FILHO, R.D., FAIRBAIRN, E.M.R. Ultrafine sugar cane bagasse ash: high potential pozzolana material for tropical countries. **Revista Ibracom de Estruturas e Materiais**, v. 3, n. 1, p. 50-67, 2010.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozzolana em materiais cimentícios. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 82-86, jan. 2009.

CORDEIRO, G.C.; TOLEDO FILHO, R.D.; TAVARES, L.M.; FAIRBAIRN, E.R.M. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement & Concrete Composites**, n. 30, p. 410-418, 2008.

CORDEIRO, G.C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. 2006. 445f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

COSTA, R. C.; PRATES, C. P. T. O Papel das Fontes Renováveis de Energia no Desenvolvimento do Setor Energético e Barreiras à sua Penetração no Mercado. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 21, p. 5-30, mar. 2005.

DANA, J.D.; HURLBURT, C.S. **Manual de Mineralogia**. 17 ed. Barcelona: Editorial Reverté, 1960.

DAVIDOVITS, J. Ancient and modern concretes: What is the real difference? **Concrete International**, v. 9, n. 12, p. 23-35, 1987.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, n. 1633, 1991.

DAVIDOVITS, J. Synthesis of new high-temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites. In: Annual Pacific Technology Conference Thecnical Displays, 4. 1979. **Anais...** 1979. p. 151-154.

DIAS, C. A. C. M. **Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro.** 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2005.

DISLICH, H. New routes to multicomponent oxide glasses. **Angewandte Chemie**, v. 10, n. 6, p. 363, 1971.

EIA, U.S. Energy Information Administration. 2012. **International Energy Statistics.** Disponível em: <<http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm?tid=6&pid=29&aid=12#>> Acesso em: 17 de agosto de 2015.

FANTINI, M. C. de A. **Superfície Seletivas de Cobalto para a Conversão Fototérmica da Energia Solar.** 1980. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1980.

FERNANDES FILHO, P. **Utilização da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar na produção de materiais cimentícios alcalinamente ativados.** 2012. 215f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

FLORDAL, L. E.; KIVAIKI, R. T. **Vacuum evaporated thin films for solar collectors.** Institute of Optical Research – Stockholm, 1977.

GALLO, N. J. H. **Preparação e caracterização de revestimentos seletivos para conversão fototérmica de energia solar.** 1985. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física e Química de São Carlos, São Carlos, 1985.

GAUDON, M.; DJURADO, E.; MENZLER, N.; *Morphology and sintering behaviour of yttria stabilized zirconia (8-YSZ) powders synthesized by spray pyrolysis*; **Ceramics International**; v. 30; p. 2295–2303, 2004.

GOMES, C. A. S. **Estudo Comparativo de Superfícies Seletivas para Coletores Solares.** 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2001.

GOMES, K. C. G. **Potencial de Ativação Alcalina de Materiais Residuais Aluminosilicosos no Desenvolvimento de Matrizes Cimentícias.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

HERNÁNDEZ, J. F. M.; MIDDENDORF, B.; GEHRKE, M.; BUDELMANN, H. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 28, p. 1525-1536, 1998.

HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M. **Energia e Meio Ambiente.** São Paulo: Thomson, 1999.

IEA, International Energy Agency. 2012. **IEA Total Balance (2012)**. Disponível em: <[http://www.iea.org/Sankey/#?c=IEA Total&s=Balance](http://www.iea.org/Sankey/#?c=IEA%20Total&s=Balance)>. Acesso em: 17 de agosto de 2015.

IENEI, E.; ISAC, L.; CAZAN, C.; DUTA, A. Characterization of Al/Al₂O₃/NiO_x solar absorber obtained by spray pyrolysis. **Solid State Sciences**. n. 12, p. 1894-1897, 2010.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

JUANG, R. C., YEH, Y. C., CHANG, B. H., CHEN, W. C., CHUNG, T. W. Preparation of solar selective absorbing coatings by magnetron sputtering from a single stainless steel target. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 5501-5504, 2010.

KADIRGAN, F. SÖHMEN, M. *Development of black cobalt selective absorber on copper for solar collectors*. **Tübitak, Kacoeli**, n. 23, p. 345-351, 4 jul. 1999.

KATUMBA, G.; OLUMEKOR, L.; FORBES, A.; MAKIWA, G.; MWAKIKUNGA, B.; LU, J.; WACKELGARD, E. Optical, thermal and structural characteristics of carbon nanoparticles embedded in ZnO and NiO as selective solar absorbers. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 92, p. 1285-1292, 2008.

KENNEDY, C. E. **Review of Mid-to-High Temperature Solar Selective Absorber Materials**. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2002.

KIVAIKI, R. T. Optical properties of selectively absorbing chromium films deposited at oblique angle of incidence. **Solar Energy Materials**, 1981.

KREITH, F.; BOHN, M. S. **Princípios de Transferência de Calor**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2003.

KRENZINGER, A. **Superfícies Seletivas para Conversão Térmica da Energia Solar, Óxido de Cobre sobre Cobre**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1979.

KUMAR, S. K., MURUGESAN, S., SURESH, S., RAJ, S. P. Nanostructured CuO Thin Films Prepared through Sputtering for Solar Selective Absorbers. **Journal of Solar Energy**, 2013.

LIMA S.A. Concretes made with suggar cane bagasse ash: evolution of durability for carbonation and abrasion tests. **Ambiente Construído**, v. 11, n. 2, p. 201-212, 2011.

LIZAMA-TZEC, F. I.; MACÍAS, J. D.; ESTRELLA-GUTIÉRREZ, M. A.; CAHUE-LÓPEZ, A. C.; ARÉS, O.; COSS, R.; ALVARADO-GIL, J. J.; OSKAM, G. *Electrodeposition and characterization of nanostructured black nickel selective absorber coatings for solar-thermal energy conversion*. **Springer, Mérida**, n. 26, p. 5553-5561, 3 ago. 2014.

LOPEZ, R. A. **Energia Solar para Produção de Eletricidade**. São Paulo: Artliber Editora, 2012.

MACEDO, P. C. **Avaliação do desempenho de argamassas com adição de cinza do bagaço de cana-de-açúcar**. 2009. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

MADHUKESHWARA, N.; PRAKASH, E. S. An investigation on the performance characteristics of solar flat plate collector with diferente selective surfasse coatings. **International Journal of Energy and Environment**, v. 3, n. 1, p. 99-108, 2012.

MAHALLAWY, N. E.; SHOEIB, M.; ALI, Y. Application of CuCoMnO_x coat by sol gel technique on aluminum and copper substrates for solar absorber application. **J. Coat. Technol. Res.**, v. 11, n. 6, p. 979-991, 2014.

MALAGUETA, D. C. **Geração Heliotérmica – Princípios e Tecnologias**. Rio de Janeiro: Eletrobras, 2012.

MALISKA, C. R. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

MAMBRINI, G. P. **Filmes finos de LaNiO_3 depositados sobre substratos monocristalinos pelo método dos precursores poliméricos**. 2004. Dissertação (Mestre em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. F. M., MIDDEENDORF, B., GEHRKE, M., BUDELMANN, H. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 11, p. 1525-1536, 1998.

MARTINS, M. **Produção de Superfícies Seletivas por Magnetron Sputtering para Aplicação em Coletores Solares**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MASSAZZA, F. **Pozzolana and Pozzolanic Cements**. In: Lea's chemistry of cement and concrete, por P. HEWLLETT, 471-602. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004.

MELO, L. O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb_2O_5 dopados com Li^+ visando possível aplicação em arquitetura**. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

MIHELICIC, M.; FRANCETIC, V.; KOVAC, J.; VUK, A. S.; OREL, B.; KUNIC, R.; PEROS, D. *Novel sol-gel based selective coatings: from coil absorber coating to high power coating*. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 140, p. 232-248, 2015.

NAHAR, N. M.; MO, G. H.; IGNATIEV, A. *Development of na Al_2O_3 -Co selective absorber for solar collectors*; **Thin solid films**; v. 172; p. 19-25, 1989.

NIKlasson, G. A.; GRANQVIST, C. G. *Solar Absorptance and thermal emittance of coevaporated $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ Cermet Films*. **Solar Energy Materials**, v. 7, p. 501-510, 1983.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M.W.; BLANCO, M.T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1323–1329, 1999.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T.; VANDENBERGHE, L. P. S. Biotechnological potential of agro-industrial residues: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 74, p. 69-80, 2000.

PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M. V., DÍAZ-PINZÓN, L., ORDÓÑEZ, L. M. Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production”, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, n.1, p. 321-325, 2002.

PECEQUILO, C. V.; PANOSSIAN, Z. Estudo do mecanismo de eletrodeposição do cobre a partir do HEDP por meio da técnica eletroquímica de medição do potencial de circuito aberto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 30., 2010, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza, 2010.

PEREDNIS, G.; WILHELM, O.; PRATSINIS, S. E.; GAUCKLER, L. J.; *Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis; Thin solid films*; v. 474; p. 84-95, 2005.

PEREIRA, A. M. **Análise da viabilidade da utilização da CBC como aglomerante para a produção de matrizes cimentantes**. 2014. 202f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2014.

PETITJEAN, J. P.; VANDER POORTEN, H. Les revêtements sélectifs et leur rôle dans l'amélioration des performances des collecteurs solaires. **Surface Technology**, p. 229–258, 1980.

POMPELLI, M. F.; OROZCO, A. J. J.; OLIVEIRA, M. T. de; RODRIGUES, B. R. M.; BARBOSA, M. O.; SANTOS, M. G.; OLIVEIRA, A. F. M. de; ALMEIDA-CORTEZ, J. S. de. Crise Energética Mundial e o Papel do Brasil na Problemática de Biocombustíveis. **Agrochimica Colombiana**, Bogotá, v. 29, n. 2, p. 361-371, jun. 2011.

POST, J.E.; BISH, D. L. Rietveld Refinement of Crystal Structures Using Powder X- ray Diffraction Data. Modern Powder Diffraction, In: **Mineralogical Society of American**, v.20. p. 277 – 308, 1989.

PRATESI, S.; SANI, E.; LUCIA, M. *Optical and structural characterization of nickel coatings for solar collector receivers*. **International Journal of Photoenergy**, Firenze, 2014.

REBOUTA, L.; PITÃES, A.; ANDRITSCHKY, M.; CAPELA, P.; CERQUEIRA, F. M.; MATILAINEN, A.; PISCHOW, K. Optical characterization of TiAlN/TiAlON/SiO₂ absorber for solar selective applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 211, p. 41-44, 2012.

RIVERA, J. A. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Ipn-Ceramicos Multifuncionales – Líneas de Investigación em Materiales Híbridos – **Procesamiento y**

caracterización de recubrimientos híbridos cerâmico-polímero, 2013. Disponível em: <<http://qro.cinvestav.mx/~ceramics/hibridos.htm>>. Acesso em 15 de setembro de 2015.

ROSA, A. V. **Processos de Energias Renováveis**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

SACHS, I. A Revolução Energética do Século XXI. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 21, n. 59, 2007.

SADE, W. **Produção de Superfícies Seletivas de Ni/NiO para Aplicações em Coletores Solares**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2011.

SANTOS, C. O. P. **Estudos de cerâmica piezelétricas pelo método de Rietveld com dados de difração de raios X**. 1990. Tese (Doutorado em Ciência Física Aplicada) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.

SHANKER, K.; HOLLOWAY, P. H. *Electrodeposition of black chrome selective solar absorber coatings with improved thermal stability*. **Thin Solid Films**, Florida, n. 127, p. 181-189, 1985.

SHELKE; P. N.; KHOLLAM, Y. B.; HAWALDAR, S. D.; GUNJAL, S. D.; UDAWANT, R. R.; SARODE, M. T.; TAKWALE, M. G.; MOHITE, K. C. Synthesis, characterization and optical properties of selective Co₃O₄ films 1-D interlinked nanowires prepared by spray pyrolysis technique. **Fuel**. n. 112, p. 542-549, 2012.

SHI, Y.; YANG, X. Selective Absorbing surfasse for evacuated solar collector tubes. **Renewable Energy**, v. 16, n. 1, p. 632-634, 1999.

SILVA, Z. E. **Obtenção de superfície seletiva em Ni sobre Al para conversão térmica de energia solar**. 1980. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 1980.

SINGH, N. B., SINGH, V. D., RAI, S. Hydration of bagasse ash-blended Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 9, p. 1485-1488, 2000.

SOUSA E SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de argilas**. 2^a ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher. Vol. 1, 1989.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and miling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.

TEIXEIRA, A. A.; CARVALHO, M. C.; LEITE, L. H. M. Análise de viabilidade para a implantação do sistema de energia solar residencial. **E-xacta**, Belo Horizonte, v. 4, n. 3, p. 117-136, 2011. Disponível em: <<http://revistas.unibh.br/index.php/dcet/article/view/689/388>>. Acesso em 07 jan. 2016.

UNICA - União da Indústria da Cana de Açúcar, 2015.

VILELA, M. F. **Obtenção de uma superfície seletiva de cromo negro depositada em um substrato de aço inoxidável (AISI 304) para conversão térmica de energia solar.** 1985. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 1985.

VILLALVA, M. G.; GAZOLI, J. R. **Energia Solar Fotovoltaica.** São Paulo: Érica, 2012.

WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E.; RORRER, G. L. **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer.** United States of America: John Wiley & Sons, Inc, 2008.

WILL, J. MITTERDORFER, A.; KLEINLOGEL, C.; PEREDNIS, D.; GLAUCKLER, L. J.; *Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells; **Solid States Ionics***; v. 131; p. 79-96, 2000.

XIAO, X.; MIAO, L.; XU, G.; LU, L.; SU, L.; SU, Z.; WANG, N.; TANEMURA, S. A facile process to prepare copper oxide thin films as solar selective absorbers. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 24, p. 10729-10736, 2011.

XINKANG, D.; CONG, W.; TIANMIN, W.; LONG, Z.; BULIANG, C.; NING, R. Microstructure and spectral selectivity of Mo-Al₂O₃ solar selective absorbing coatings after annealing. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 3971-3977, 2008.

YIN, Y. PAN, Y., HANG, L. X., MCKENZIE, D. R., BILEK, M. M. M. Direct current reactive sputtering Cr-Cr₂O₃ cermet solar selective surfaces for solar hot water applications. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 1601-1606, 2009.

YOUNG, R. A. LARSON, A. C., PAIVA-SANTOS, C.O. **Rietveld analysis x-ray and neutron powder diffraction patterns.** Atlanta: School of Physics, Georgia Institute of Technology, 1998.

ZARDO, A. M.; BEZERRA, E. M.; MARTELLO, L. S.; SAVASTANO JUNIOR, H. Utilização da cinza de bagaço da cana-de-açúcar como “filler” em compostos de fibrocimento. In: I Conferência Latino-Americana de Construção Sustentável. 18-21 julho 2004, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2004. ISBN 85-89478-08-4. Disponível em: <http://www.usp.br/constrambi/producao_arquivos/utilizacao_da_cinza_de_bagaco.pdf>. Acesso em 31 dez. 2015.

ZHENG, L.; GAO, F.; ZHAO, S.; ZHOU, F.; NSHIMIYIMANA, J. P.; DIAO, X. Optical design and co-sputtering preparation of high performance Mo-SiO₂ cermet solar selective absorbing coating. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 240-246, 2013.

ZHU, F., CHEN, X., ZHOU, L., ZHOU, J., YANG, J., HUANG, S., SUN, Z. Dependence of the performance of inverted polymer solar cells on thickness of an electron selective ZnO layer deposited by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 551, p. 131-135, 2014.

APÊNDICE I

Tabela A.1. Picos e médias de absorvância de todas as superfícies produzidas.

Matéria-Prima	Técnica de Deposição	Substrato	Quantidade de água para dissolução (g)	Pico de Absorção (%)	Média da Absorvância (%)
CBC.5.200	Pintura	Aço	5	27,50	16,22
CBC.5.250	Pintura	Aço	5	27,36	13,37
CBC.10.200	Pintura	Aço	5	12,11	8,58
CBC.10.250	Pintura	Aço	5	24,74	11,70
CBC.5.200	Pintura	Aço	10	24,06	11,56
CBC.5.250	Pintura	Aço	10	38,47	16,46
CBC.10.200	Pintura	Aço	10	-0,1	-5,43
CBC.10.250	Pintura	Aço	10	29,67	14,30
CBC.5.200	Sol-Gel	Aço	5	15,27	10,60
CBC.5.250	Sol-Gel	Aço	5	27,90	12,96
CBC.10.200	Sol-Gel	Aço	5	3,73	-1,89
CBC.10.250	Sol-Gel	Aço	5	9,77	6,23
CBC.5.200	Sol-Gel	Aço	10	9,26	4,74
CBC.5.250	Sol-Gel	Aço	10	8,95	4,98
CBC.10.200	Sol-Gel	Aço	10	14,92	11,13
CBC.10.250	Sol-Gel	Aço	10	10,08	6,62
CBC.5.200	Pintura	Cobre	5	62,09	39,27
CBC.5.250	Pintura	Cobre	5	78,58	47,76
CBC.10.200	Pintura	Cobre	5	42,97	27,95
CBC.10.250	Pintura	Cobre	5	66,46	40,45
CBC.5.200	Pintura	Cobre	10	61,80	43,68
CBC.5.250	Pintura	Cobre	10	72,10	43,83
CBC.10.200	Pintura	Cobre	10	76,29	46,34
CBC.10.250	Pintura	Cobre	10	65,10	36,99
CBC.5.200	Sol-Gel	Cobre	5	9,28	1,76
CBC.5.250	Sol-Gel	Cobre	5	28,93	16,99
CBC.10.200	Sol-Gel	Cobre	5	0,71	-5,29
CBC.10.250	Sol-Gel	Cobre	5	6,29	-1,12
CBC.5.200	Sol-Gel	Cobre	10	-9,93	-17,51
CBC.5.250	Sol-Gel	Cobre	10	18,27	10,59
CBC.10.200	Sol-Gel	Cobre	10	2,04	-3,61
CBC.10.250	Sol-Gel	Cobre	10	3,64	-4,18
CBC.5.200	Pintura	Vidro	5	66,3	53,37
CBC.5.250	Pintura	Vidro	5	53,71	43,52
CBC.10.200	Pintura	Vidro	5	46,97	38,03
CBC.10.250	Pintura	Vidro	5	52,90	41,84
CBC.5.200	Pintura	Vidro	10	83,47	61,89
CBC.5.250	Pintura	Vidro	10	88,42	64,91
CBC.10.200	Pintura	Vidro	10	58,44	47,53
CBC.10.250	Pintura	Vidro	10	71,53	55,22
CBC.5.200	Sol-Gel	Vidro	5	11,76	7,11
CBC.5.250	Sol-Gel	Vidro	5	10,97	6,21
CBC.10.200	Sol-Gel	Vidro	5	13,63	7,11
CBC.10.250	Sol-Gel	Vidro	5	10,16	5,16
CBC.5.200	Sol-Gel	Vidro	10	24,44	17,94
CBC.5.250	Sol-Gel	Vidro	10	3,15	-4,00
CBC.10.200	Sol-Gel	Vidro	10	0,55	-5,11
CBC.10.250	Sol-Gel	Vidro	10	17,04	10,63