

PREPARAÇÃO E MEDIDAS DE FILMES SELETIVOS
ELETRODEPOSITADOS, PARA CONVERSÃO TÉRMICA DE
ENERGIA SOLAR

João Roberto Moro

Orientador: Prof. Dr. Milton Abramovich

Tese apresentada ao Instituto de
Física "Gleb Wataghin", para a
obtenção do título de mestre em
Física.

Agosto de 1979

A minha Mãe

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Milton Abramovich pela orientação segura e indispensável.

Ao Prof. Alcir de Faro Orlando pela iniciação no trabalho.

Aos Prof. Gustav R. Sikieman e Prof. R.S. Katyar e seu grupo de pesquisa, pelo auxílio nas medidas espectrofotométricas.

As amigas Annette Wey e Marcia C. Abreu Fantini pela ajuda fundamental durante o trabalho.

Aos técnicos Carlos; Donadon, Gil, Piacenti, Tarso e a todos os professores e funcionários do grupo de energia que de alguma forma prestaram sua colaboração.

À Antonieta, Charles, Marta e Vasco pelos desenhos e ao André pelo xerox.

À FAPESP e à FINEP pelo suporte financeiro material e pessoal.

R E S U M O

Apresentamos uma metodologia de construção e análise das propriedades radiativas relevantes às superfícies seletivas eletrodepositadas do tipo "níquel preto", para conversão fototérmica da energia solar.

Foram confeccionadas 109 (cento e nove) amostras em um sistema de eletrodeposição controlada; a refletância espectral foi obtida por espectrofotometria; as amostras mostraram-se ópticamente reproduzíveis.

Foi analisado o comportamento da absorptância direcional total, da emitância hemisférica total e da figura de mérito em função dos parâmetros de eletrodeposição.

A melhor superfície seletiva construída tem absorptância direcional total de 82%, e emitância hemisférica total de 7,5%.

A B S T R A C T

We present a method of construction and analysis of relevant radiative properties of electroplated "black nickel" selective surfaces, utilized for photothermic conversion of solar energy.

We made 109 surfaces in a controlled system of electroplating. The spectral reflectance was obtained by spectrophotometry; and samples appeared to be optically reproducible.

It was also analysed the behaviour of the total directional absorptance, total hemispherical emittance and of the figure of merit, as a function of the electroplating parameters.

The best of all surfaces presented 82% for the total directional absorptance and 7,5% for total hemispherical emittance.

INDICE

Capítulo 1	-	Introdução	1
Capítulo 2	-	Propriedades radiativas e seletivas..	3
2.1	-	Introdução	3
2.2	-	Radiação de corpo negro	3
2.2.1	-	Notação utilizada	3
2.2.2	-	Definição de corpo negro	6
2.2.3	-	Características emissivas do corpo negro	7
2.2.4	-	Leis de Planck e Wien	9
2.2.5	-	Lei de Stefan - Boltzmann	12
2.3	-	Definições de propriedades radiativas para superfícies reais	14
2.3.1	-	Definição sumária dos parâmetros...	14
2.3.2	-	Emissividade	15
2.3.3	-	Absortividade	20
2.3.4	-	Refletividade	23
2.4	-	Lei de Kirchhoff	31
2.5	-	Relações entre as propriedades radiativas	33
2.6	-	Superfícies seletivas	35
2.6.1	-	Comprimento de onda de corte	38
2.6.2	-	Figura de mérito	41
Capítulo 3	-	Preparação e medidas	44
3.1	-	Introdução	44
3.2	-	Sistema de eletrodeposição	44

3.3	-	Preparação do substrato	46
3.4	-	Eletrodeposição	50
3.5	-	Métodos de medida	53
3.5.1	-	Descrição das medidas.....	54
Capítulo 4	-	Resultados	63
4.1	-	Introdução	63
4.2	-	Comportamento de α, ϵ e α/ϵ em função de t , mantendo-se fixos T e a densidade de corrente (J).....	63
4.3	-	Comportamento de ϵ , em função da temperatura do banho eletrolítico, mantendo-se J e t fixos	65
4.4	-	Comportamento de α, ϵ e α/ϵ em função da densidade superficial de carga Q/A com T fixo	66
4.5	-	Interpretação dos resultados	68
4.6	-	Considerações gerais sobre os fatores que influem na seletividade	70
Capítulo 5	-	Conclusão	72

1 - INTRODUÇÃO

O problema energético tem sido objeto de uma crescente preocupação em todo o mundo, Enquanto a demanda mundial cresce cerca de 5% ao ano e as fontes clássicas caminham para a exaustão, ganha urgência dia a dia a necessidade de se encontrar novas soluções para o problema, que atinge tanto os países desenvolvidos, como os em desenvolvimento. Por volta do ano 2000, a população mundial atingirá o dobro da atual; conservando-se a atual demanda, esta exigirá uma produção energética três vezes a atual, pois da energia depende a produção alimentar e industrial.

Diante da complexidade e da exigência de soluções quase imediatas para o problema, a energia solar reaparece com um novo impulso, amenizando o impacto da "não solução", mostrando novos horizontes para os homens.

O uso da energia solar é apropriado para fins de aquecimento e assim substitui o carvão, o petróleo e a eletricidade. O "combustível" solar é gratuito, distribuído e ecológico. Entretanto para o seu aproveitamento pelos seres humanos, há necessidade de áreas consideráveis para a captação. A aceitação social é também um fator a ser levado em conta, pois trata-se de um produto novo.

Em geral os coletores solares para aquecimento são feitos de superfícies pretas que, quando expostas ao sol, suprimidas as perdas energéticas por condução e convecção, atingem temperaturas da ordem de 120°C. Coletores construídos com superfícies seletivas, as quais absorvem praticamente toda radiação solar incidente e reemitem muito pouco, nas mesmas condições atingem temperaturas 3 a 4 vezes maiores que as atingidas por coletores pintados de preto. Desse modo, coletores construídos a partir de superfícies seletivas oferecem maior rendimento.

Neste trabalho desenvolvemos a metodologia de construção e as medidas das propriedades radiativas de superfícies seletivas, bem como a compreensão clara dos conceitos teóricos necessários. Assim, teremos a seguinte sequência:

Capítulo 2 - embasamento teórico para superfícies seletivas;

Capítulo 3 - desenvolvimento da técnica de construção e medida das propriedades relevantes às superfícies seletivas;

Capítulo 4 - resultados obtidos;

Capítulo 5 - conclusões sobre o trabalho realizado.

Finalmente apresentaremos no apêndice C, um apanhado histórico sobre o que já foi realizado em superfícies seletivas.

2 - PROPRIEDADES RADIATIVAS E SELETIVAS

2.1. - INTRODUÇÃO

Na conversão térmica da energia solar, melhores rendimentos na transformação podem ser alcançados através do aumento da absorção e redução das perdas energéticas. Atualmente, obtêm-se captadores com elevada absorção de energia. Deste modo, para que possamos aumentar significativamente o rendimento de conversão, devemos minimizar as perdas energéticas ocasionadas pela condução, convecção e reemissão. As duas primeiras são minimizadas por processos técnicos conhecidos. A perda por reemissão, cujo crescimento com a temperatura é rápido, será um dos objetos principais de análise neste capítulo.

Absorvedores de energia solar, com propriedades próximas às do corpo negro conseguem captar grande parte da energia incidente, mas em contrapartida, perdem consideravelmente por reemissão. O ideal seria a construção de coletores que retivessem a maior parte possível da energia incidente com perdas mínimas por reemissão. Os materiais que possuem estas características são chamados de "seletivos".

A base teórica e experimental, para análises de perdas energéticas por emissão, é encontrada no estudo das propriedades radiativas dos corpos. Assim, neste capítulo, faremos inicialmente uma revisão geral destas quantidades.

2.2. - RADIAÇÃO DE CORPO NEGRO

2.2.1. - NOTAÇÃO UTILIZADA

Como em geral, as propriedades radiativas dependem de vários fatores, uma notação precisa se faz necessária. Utilizaremos a notação funcional para especificar quais as dependências das quantidades definidas. Por exemplo $\alpha'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T)$ significa que α'_λ depende de quatro fatores: dois ângulos (β, θ), o comprimento de onda λ e a temperatura T . A linha " ' " representa uma propriedade direcional e o " λ " subscrito, significa que a quantidade é espectral. Há entretanto quantidades que dependem de duas direções; utilizaremos " ' ' " para representá-las. Já as hemisféricas são representadas sem a linha e as totais sem o " λ " subscrito.

Para a potência, usaremos uma notação semelhante: Por exemplo $d^2 P'_\lambda$ significa uma quantidade direcional espectral; a derivada de segunda ordem é necessária para indicar que a energia é de ordem diferencial para o comprimento de onda e ângulo sólido. Assim, podemos ter dP' e dP_λ , que significam quantidades diferenciais com respeito ao ângulo sólido e comprimento de onda respectivamente. Se tivermos diferencial de área, a ordem da derivada será acrescida.

Existe também uma certa confusão na nomenclatura utilizada para as propriedades radiativas. Neste estudo utilizaremos os termos com final " idade " (emissividade, etc.) para designar quantidades teóricas e termos com final " ância " (emitância, etc.) para designar as medidas dessas quantidades.

Neste trabalho, utilizaremos os símbolos:

- A - área
 e - potência emissiva
 i - intensidade de radiação
 P - Potência
 T - temperatura absoluta
 α - absorvidade (absorvância)
 β - ângulo medido a partir da normal a superfície
 ϵ - emissividade (emitância)
 θ - ângulo azimutal
 λ - comprimento de onda
 ρ - refletividade (refletância)
 ω - ângulo sólido
 \int_{Ω} - integração sobre todo o ângulo sólido que envolve o hemisfério.

SUBSCRITOS

- | | |
|-----------------|-----------------------------------|
| a - absorvido | λ - dependência espectral |
| b - corpo negro | m - quantidade medida |
| e - emitido | |
| i - incidente | |
| p - projetado | |
| r - refletido | |
| s - solar | |
| t - transmitido | |
| l - especular | |
| f - fonte | |

SOBRESCRITOS

- , - direcional
 ,, - bidirecional

2.2.2 - DEFINIÇÃO DE CORPO NEGRO

Por definição, um corpo negro é um absorvedor perfeito de radiação em todos os comprimentos de onda e em todas as direções. O conceito de corpo negro é ideal; corpos reais refletem radiação incidente e/ou permitem que passe através deles.

Podemos provar através de um experimento simples, que o corpo negro é um emissor perfeito de radiação. Consideremos uma cavidade de corpo negro evacuada, isolada do exterior, contendo no seu interior um corpo negro (figura 2-1).

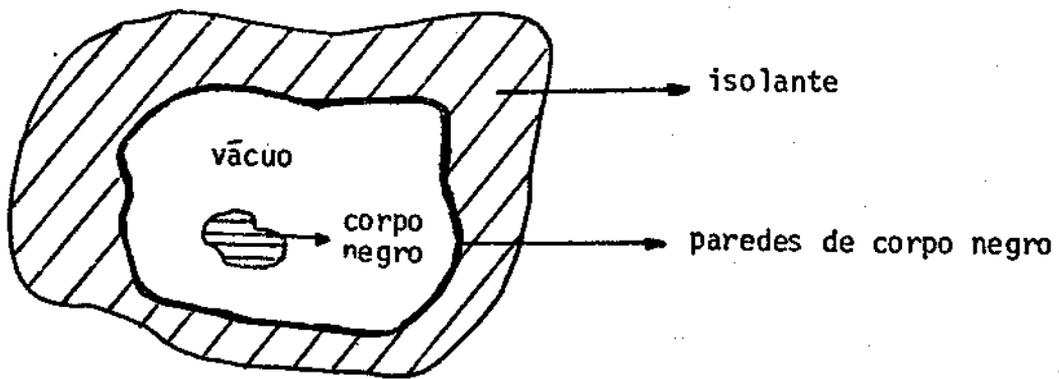


Figura 2.1 - Cavidade isolada, contendo um corpo negro.

Como o recinto da figura 2.1 - está isolado termicamente do exterior, depois de um certo tempo, o corpo negro e o invólucro estarão à mesma temperatura de equilíbrio. Como o corpo negro absorve toda a radiação incidente sobre ele, para que a temperatura se mantenha constante dentro do recinto, este deverá emitir a mesma quantidade de energia absorvida em todos os comprimentos de onda e direções. Assim, o corpo negro é um emissor perfeito de radiação.

2.2.3 - CARACTERÍSTICAS EMISSIVAS DO CORPO NEGRO

A potência irradiada em uma determinada direção por um corpo negro, pode ser caracterizada pelo fluxo de energia, que atravessa a área dA_p (figura 2.2.a), denominada intensidade de radiação "I", ou através do fluxo emitido pela área dA (figura 2.2.b), chamada de potência emissiva "e".

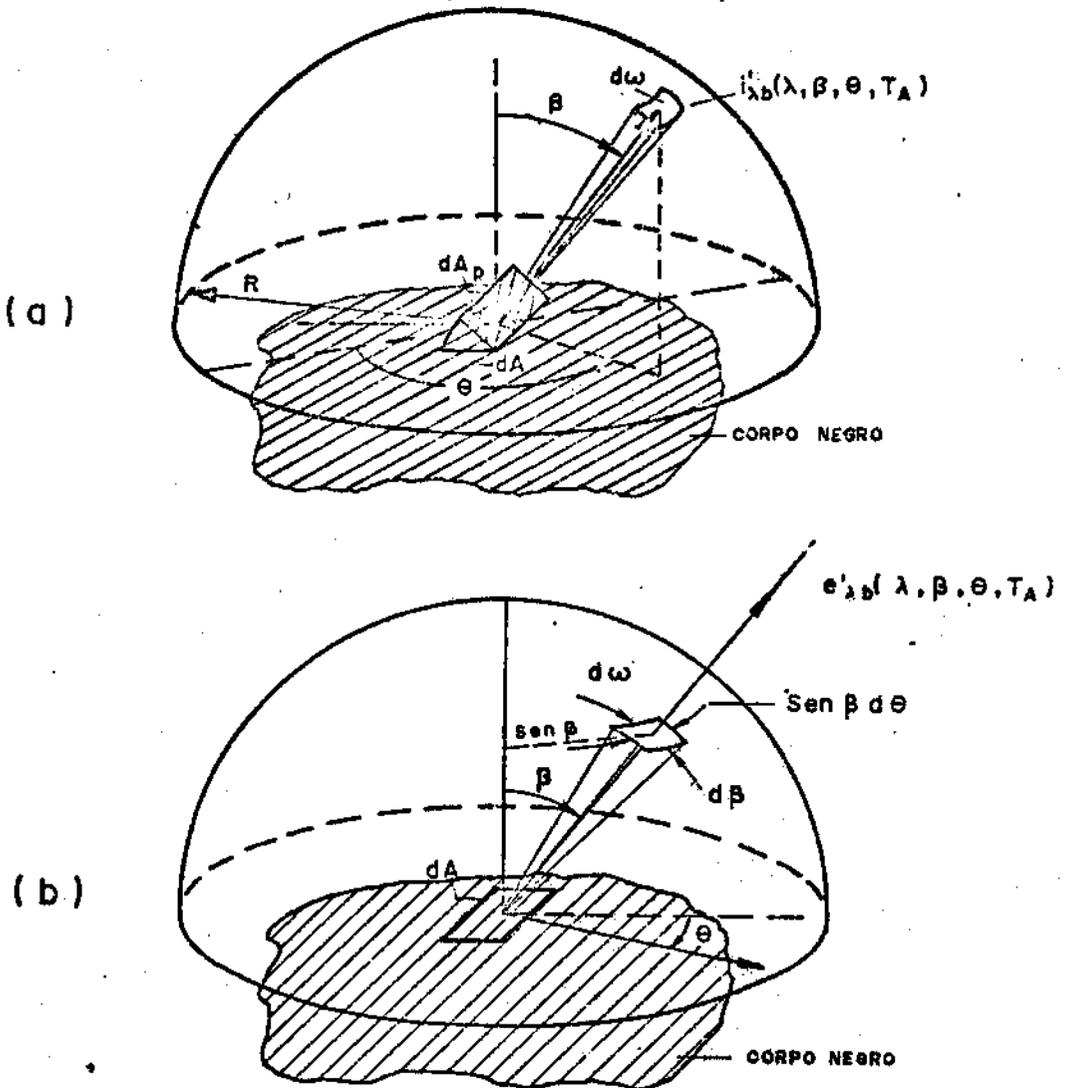


Figura 2.2. - a) intensidade de radiação espectral de um corpo negro

b) potência emissiva espectral de um corpo negro.

A quantidade $i'_{\lambda b}(\lambda, \beta, \theta, T)$ (figura 2.2.a), chamada de intensidade de radiação espectral, é definida como sendo a energia emitida por unidade de tempo, por unidade de pequenos intervalos de comprimento de onda ao redor de λ , por unidade de ângulo sólido, centrado na direção (β, θ) , que atravessa uma unidade de área projetada na direção normal a (β, θ) .

A potência emissiva direcional espectral $e'_{\lambda b}(\lambda, \beta, \theta, T)$ (figura 2.2.b), é definida como sendo a energia emitida por unidade de área elementar do corpo negro, sendo o restante da definição, análoga à anterior.

A partir das definições acima, podemos escrever a potência emitida por um corpo negro da seguinte forma:

$$d^3P'_{\lambda b}(\lambda, \beta, \theta, T) = e'_{\lambda b}(\lambda, \beta, \theta, T) dA d\lambda d\omega = i'_{\lambda b}(\lambda, \beta, \theta, T) dA_p d\lambda d\omega \quad (2-1)$$

Baseados na definição de corpo negro, pode-se provar que

$i'_{\lambda b}(\lambda, \beta, \theta, T)$ independe da direção, ou seja:

$$i'_{\lambda b}(\lambda, \beta, \theta, T) = i'_{\lambda b}(\lambda, T) \quad (2-2)$$

Como $dA_p = dA \cos\beta$ (2-1) fica:

$$e'_{\lambda b}(\lambda, \beta, \theta, T) = i'_{\lambda b}(\lambda, T) \cos\beta = e'_{\lambda b}(\lambda, \beta, T) \quad (2-3)$$

pois o termo $i'_{\lambda b}(\lambda, T) \cos\beta$ independe de θ e consequentemente, $e'_{\lambda b}(\lambda, \beta, \theta, T)$ também independe.

A relação (2-3) é conhecida como a lei de Lambert e a quantidade $e'_{\lambda b}(\lambda, \beta, T)$ é denominada potência emissiva direcional espectral.

A integração de $e'_{\lambda b}(\lambda, \beta, T)$ sobre todo o hemisfério que envolve o elemento de corpo negro dA (figura 2.2.b), fornece a potência emissiva hemisférica espectral $e_{\lambda b}(\lambda, T)$ ou seja, a potência emitida por dA em todo o hemisfério que o envolve. A potência emissiva direcional espectral emitida por dA e interceptada por um elemento de superfície $d\omega$, do hemisfério de raio unitário (figura 2.2.b), é dada - por $e'_{\lambda b}(\lambda, \beta, T) \sin\beta d\beta d\theta$; utilizando (2-3) temos:

$$e'_{\lambda b}(\lambda, \beta, T) \sin\beta d\beta d\theta = i'_{\lambda b}(\lambda, T) \cos\beta \sin\beta d\beta d\theta \quad (2-4)$$

integrando (2-4) sobre todo o hemisfério, obtemos:

$$e_{\lambda b}(\lambda, T) = i'_{\lambda b}(\lambda, T) \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{\beta=0}^{\pi/2} \cos\beta \sin\beta d\beta d\theta = \pi i'_{\lambda b}(\lambda, T) \quad (2-5)$$

A expressão (2-5), fornece a relação entre a potência emissiva hemisférica espectral e a intensidade de radiação direcional espectral do corpo negro.

2.2.4. LEIS DE PLANCK E WIEN

As propriedades emissivas apresentadas para o corpo negro até o momento, foram baseadas em argumentos

termodinâmicos. O comportamento espectral da potência emissiva hemisférica espectral (ou da intensidade de radiação) no vácuo em função do comprimento de onda e da temperatura, é dado pela lei de Planck.

$$e_{\lambda b}(\lambda, T) = \pi i'_{\lambda b}(\lambda, T) = \frac{2\pi C_1}{\lambda^5 (e^{C_2/\lambda T} - 1)} \quad (2-6)$$

onde:

$$h = 6,626 \times 10^{-27} \text{ (erg) (s) constante de Planck}$$

$$k = 1,380 \times 10^{-16} \text{ erg/K constante de Boltzmann}$$

$$C_1 = hc_0^2 = 0,595 \times 10^{-12} \text{ (Wcm}^2\text{) primeira constante de radiação}$$

$$C_2 = \frac{hc_0}{k} = 1,439 \text{ segunda constante de radiação}$$

$$c_0 = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s velocidade de luz no vácuo}$$

A representação gráfica de (2-6) é dada na figura 2.3, onde podemos notar que o fluxo emitido por um corpo negro, diminui com o decréscimo da temperatura.

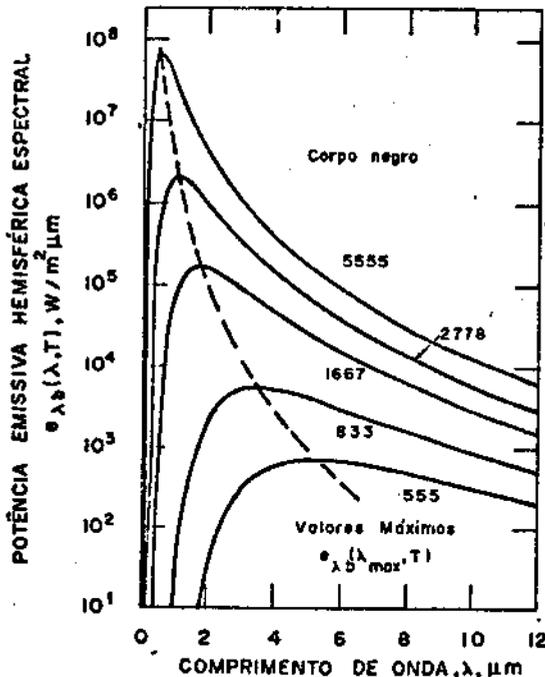


Fig. 2.3 - potência emissiva hemisférica espectral em função do comprimento de onda para várias temperaturas.

Da figura 2.3 - notamos que o máximo da potência emissiva hemisférica espectral se desloca com a temperatura (curva pontilhada). Pode-se encontrar a dependência

de λ_{\max} onde se dá a emissão máxima, em função da temperatura obtendo-se a expressão:

$$\lambda_{\max} T = C_3 \quad (2-7)$$

A expressão (2-7) é conhecida como a lei do deslocamento de Wien, onde $C_3 = 2898 \mu\text{m K}$ é uma constante.

A expressão (2-6) pode ser simplificada se a dividirmos por T^5 ;

$$\frac{e_{\lambda b}(\lambda, T)}{T^5} = \frac{\pi i'_{\lambda b}(\lambda, T)}{T^5} = \frac{2 \pi C_1}{(\lambda T)^5 (e^{C_2/\lambda T} - 1)} \quad (2-8)$$

A potência emissiva e a intensidade de radiação são dadas agora em função de (λT) ; deste modo, as várias curvas da fig 2.3 podem ser condensadas em uma só curva em função de (λT) (1) - (figura 2.4)

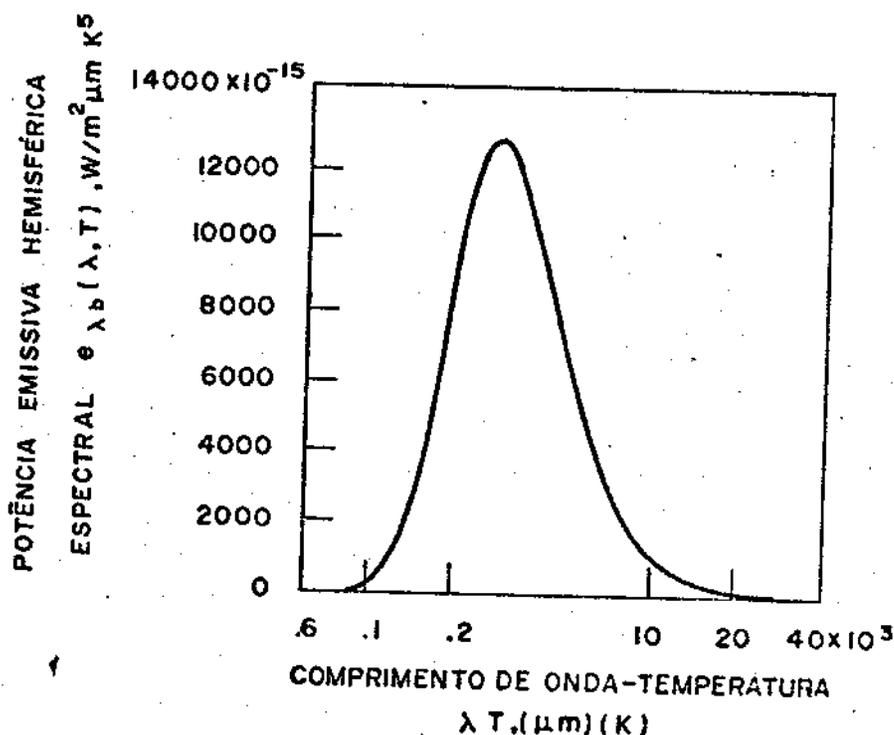


Figura 2.4 - Distribuição espectral da potência emissiva hemisférica espectral em função de λT .

2.2.5- LEI DE STEFAN - BOLTZANN

A integral $\int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} e_{\lambda b}(\lambda, T) d\lambda$ fornece a potência emissiva hemisférica total emitida por um corpo negro em todos os comprimentos de onda. Deste modo, usando (2-6) teremos:

$$e_b(T) = \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} e_{\lambda b}(\lambda, T) d\lambda = \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} \pi i'_{\lambda b}(\lambda, T) d\lambda =$$

$$= \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} \frac{2\pi C_1}{\lambda^5 (e^{C_2/\lambda T} - 1)} d\lambda = \sigma T^4 \quad (2-9)$$

onde σ é dado por:

$$\sigma = \frac{2C_1 \pi^5}{15 C_2^4} = 5,669 \times 10^{-12} \text{ W/cm}^2 \text{ K}^4$$

A expressão (2-9) é conhecida como lei de Stefan - Boltzmann e σ é chamada constante de Stefan - Boltzmann.

A lei de Stefan - Boltzmann fornece a potência emissiva hemisférica total, ou seja, integrada em todos os comprimentos de onda; se desejarmos calcular esta mesma potência emissiva em um intervalo finito de comprimentos de onda (entre λ_1 e λ_2 , por exemplo), utilizamos o seguinte procedimento (figura 2.5):

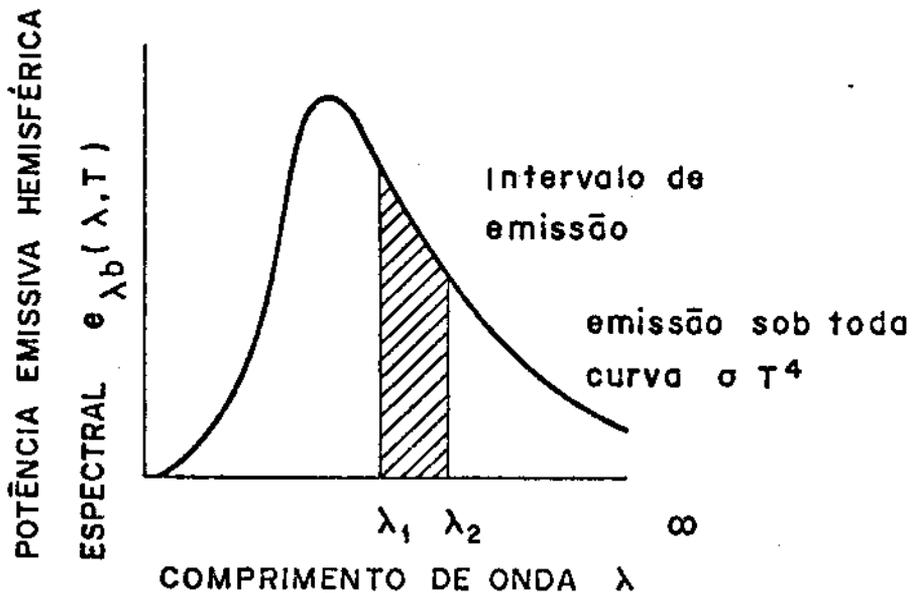


Figura 2.5 - Energia emitida em um intervalo de comprimentos de onda.

A fração de energia emitida entre λ_1 e λ_2 é definida como $F_{\lambda_1 - \lambda_2}$ e é dada pela razão:

$$F_{\lambda_1 - \lambda_2} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} e_{\lambda b}(\lambda, T) d\lambda}{\int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} e_{\lambda b}(\lambda, T) d\lambda} = \frac{1}{\sigma T^4} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} e_{\lambda b}(\lambda, T) d\lambda$$

mas

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} e_{\lambda b}(\lambda, T) d\lambda = \int_0^{\lambda_2} e_{\lambda b}(\lambda, T) d\lambda - \int_0^{\lambda_1} e_{\lambda b}(\lambda, T) d\lambda$$

e deste modo temos:

$$F_{\lambda_1 - \lambda_2} = \frac{1}{\sigma T^4} \left[\int_0^{\lambda_2} e_{\lambda b}(\lambda, T) d\lambda - \int_0^{\lambda_1} e_{\lambda b}(\lambda, T) d\lambda \right] =$$

$$= F_{0 - \lambda_2} - F_{0 - \lambda_1} \quad (2 - 10)$$

Os valores de $F_{0 - \lambda}$ encontram-se tabelados.

2.3 - DEFINIÇÕES DE PROPRIEDADES RADIATIVAS PARA SUPERFÍCIES REAIS

As características da radiação emitidas ou absorvidas por superfícies reais, diferem em alguns aspectos das apresentadas pelo corpo negro ideal. Tanto a absorção como a reflexão podem ter preferências direcionais e praticamente todas as superfícies reais têm um comportamento espectral preferencial com respeito a absorção e emissão (2).

As propriedades de troca de radiação entre estas superfícies e os meios são caracterizados por três tipos de parâmetros: emitância, absortância e refletância. Assim sendo, inicialmente daremos uma sucinta definição destes parâmetros.

2.3.1 - DEFINIÇÃO SUMÁRIA DOS PARÂMETROS (2)

EMISSIVIDADE ϵ : É a razão entre o fluxo emitido por uma superfície qualquer e o emitido por um corpo negro,

ambos ã mesma temperatura.

ABSORTIVIDADE α : É a razão entre o fluxo absorvido em uma superfície e fluxo incidente.

REFLETIVIDADE ρ : É a razão entre o fluxo refletido e o incidente.

Tendo em vista a definição sumária para as propriedades radiativas, daremos a seguir as definições que levarão em conta os aspectos espectrais e direcionais.

2.3.2. EMISSIVIDADE

A emissividade depende da temperatura do corpo, do comprimento de onda, e do ângulo no qual a energia está sendo emitida. Consideremos a figura 2.6. A energia que é emitida pela superfície dA à temperatura T_A , por unidade de tempo, no intervalo de comprimentos de onda $d\lambda$ ao redor de λ e dentro de um ângulo sólido centrado ao redor da direção (β, θ) , é dada por:

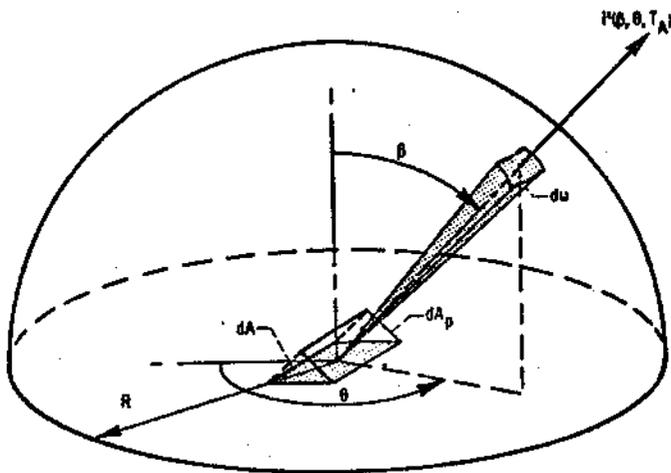


figura 2-6 - Emissividade direcional espectral $\epsilon'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A)$

$$\begin{aligned}
 d^3 P_{\lambda}^{\prime} (\lambda, \beta, \theta, T_A) &= i_{\lambda}^{\prime} (\lambda, \beta, \theta, T_A) dA \cos \beta d\lambda d\omega = \\
 &= e_{\lambda}^{\prime} (\lambda, \beta, \theta, T_A) dA d\lambda d\omega \quad (2 - 11)
 \end{aligned}$$

Deste modo, se fizermos a razão entre (2-11) e (2-1) (que fornece a potência emitida por um corpo negro a mesma temperatura), teremos a chamada emissividade direcional espectral

$$\begin{aligned}
 e_{\lambda}^{\prime} (\lambda, \beta, \theta, T_A) &= \frac{d^3 P_{\lambda}^{\prime} (\lambda, \beta, \theta, T_A)}{d^3 P_{\lambda b}^{\prime} (\lambda, \beta, \theta, T_A)} = \frac{i_{\lambda}^{\prime} (\lambda, \beta, \theta, T_A)}{i_{\lambda b}^{\prime} (\lambda, \beta, \theta, T_A)} = \\
 &= \frac{e_{\lambda}^{\prime} (\lambda, \beta, \theta, T_A)}{e_{\lambda b}^{\prime} (\lambda, \beta, \theta, T_A)} \quad (2 - 12)
 \end{aligned}$$

Em cálculos de perdas energéticas por emissão, são relevantes as quantidades somadas para todos os comprimentos de onda ou/ e todas as direções. Assim definimos a emissividade direcional total $e^{\prime} (\beta, \theta, T_A)$, pelo quociente de integrais:

$$e^{\prime} (\beta, \theta, T_A) = \frac{\int_0^{\infty} e_{\lambda}^{\prime} (\lambda, \beta, \theta, T_A) d\lambda}{\int_0^{\infty} e_{\lambda b}^{\prime} (\lambda, \beta, \theta, T_A) d\lambda} \quad (2 - 13)$$

porém

$$\int_0^{\infty} e'_{\lambda b}(\lambda, \beta, \theta, T_A) d\lambda = \frac{\sigma T_A^4}{\Pi} \cos \beta$$

De (2-12),

$$e'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A) = \epsilon'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A) e'_{\lambda b}(\lambda, \beta, \theta, T_A) \quad (2-14)$$

De (2-3),

$$e'_{\lambda b}(\lambda, \beta, \theta, T_A) = i'_{\lambda b}(\lambda, T_A) \cos \beta$$

(2-12) terá portanto a seguinte forma:

$$\epsilon'(\beta, \theta, T_A) = \frac{\Pi \int_0^{\infty} \epsilon'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A) i'_{\lambda b}(\lambda, T_A) d\lambda}{\sigma T_A^4} \quad (2-15)$$

Seguindo o mesmo procedimento, mas integrando em todas as direções, teremos quantidades hemisféricas. Assim obtemos:

$$\epsilon_{\lambda}(\lambda, T_A) = \frac{\int_{\Delta} e_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A) d\omega}{\int_{\Delta} e'_{\lambda b}(\lambda, \beta, \theta, T_A) d\omega} \quad (2-16)$$

onde $\epsilon_{\lambda}(\lambda, T_A)$ é definida como a emissividade hemisférica espectral.

Usando (2-4) e (2-12), obtemos:

$$\int_{\Omega} \epsilon'_{\lambda} (\lambda, \beta, \theta, T_A) d\omega = i'_{\lambda b} (\lambda, T_A) \int_{\Omega} \epsilon'_{\lambda} (\lambda, \beta, \theta, T_A) \cos \beta d\omega \quad (2-17)$$

considerando (2-5), temos:

$$\epsilon_{\lambda} (\lambda, T_A) = \frac{1}{\pi} \int_{\Omega} \epsilon'_{\lambda} (\lambda, \beta, \theta, T_A) \cos \beta d\omega \quad (2-18)$$

A emissividade total hemisférica $\epsilon (T_A)$ é obtida fazendo-se o cociente das integrais em todos os comprimentos de onda e em todo ângulo sólido de (2-14) e (2-3).

$$\epsilon (T_A) = \frac{\int_{\Omega} \left[\int_0^{\infty} \epsilon'_{\lambda} (\lambda, \beta, \theta, T_A) e'_{\lambda b} (\lambda, \beta, \theta, T_A) d\lambda \right] d\omega}{\int_{\Omega} \left[\int_0^{\infty} e'_{\lambda b} (\lambda, \beta, \theta, T_A) d\lambda \right] d\omega} \quad (2-19)$$

Usando (2-12), (2-3) e (2-9), temos:

$$\epsilon (T_A) = \frac{\int_{\Omega} \left[\int_0^{\infty} \epsilon'_{\lambda} (\lambda, \beta, \theta, T_A) i'_{\lambda b} (\lambda, T_A) d\lambda \right] \cos \beta d\omega}{\sigma T_A^4} \quad (2-19a)$$

Substituindo (2-15) temos:

$$\epsilon (T_A) = \frac{1}{\pi} \int_{\Omega} \epsilon' (\beta, \theta, T_A) \cos \beta d\omega$$

Trocando a ordem de integração em (2-19a) e utilizando (2-18) obtemos:

$$\epsilon(T_A) = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon_{\lambda}(\lambda, T_A) i'_{\lambda b}(\lambda, T_A) d\lambda}{\sigma T_A^4}$$

substituindo (2-5) temos:

$$\epsilon(T_A) = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon_{\lambda}(\lambda, T_A) e_{\lambda b}(\lambda, T_A) d\lambda}{\sigma T_A^4} \quad (2-19b)$$

A interpretação gráfica de (2-19b) pode ser vista nas figuras 2-7a e 2-7b. Na figura 2-7a temos $\epsilon_{\lambda}(\lambda, T_A)$ para uma superfície a temperatura T_A . Em 2-7b a curva cheia representa a potência emissiva hemisférica espectral, para um corpo negro a temperatura T_A , sendo que a área abaixo desta é σT_A^4 . A curva pontilhada representa o produto $\epsilon_{\lambda}(\lambda, T_A) e_{\lambda b}(\lambda, T_A)$ e a área sob esta é a integral do numerador de (2-19b), o qual é a emissão para uma superfície real. Deste modo $\epsilon(T_A)$ é a razão entre as áreas sob as curvas pontilhadas e contínua.

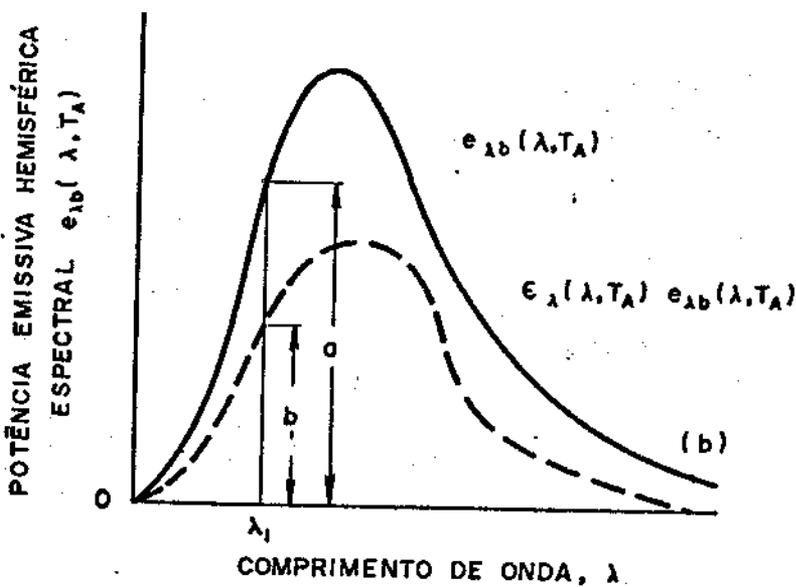
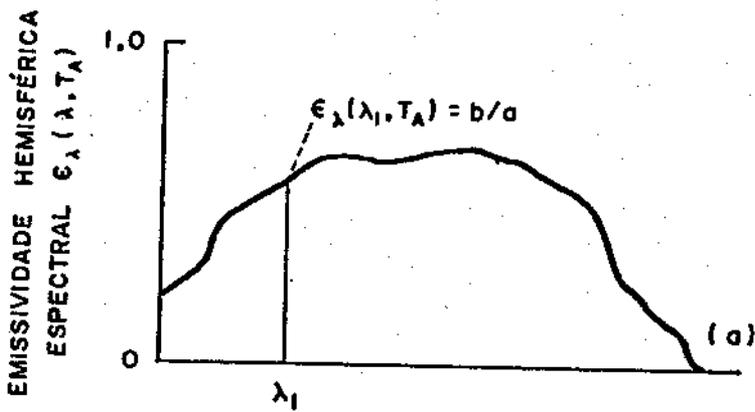


Figura 2-7 - Interpretação da emissividade hemisférica espectral e total. (a) Valores medidos de emissividade; (b) interpretação da emissividade como a razão entre a potência emissiva real e a do corpo negro.

2.3.3 - ABSORTIVIDADE

A fração de $d^3P_{\lambda_1}^i(\lambda, \beta, \theta, T_f)$ absorvida pela área unitária dA , é definida como a absortividade direcional espectral $\alpha_{\lambda}^i(\lambda, \beta, \theta, T_A)$. Chamando $d^3P_{\lambda, a}^i(\lambda, \beta, \theta, T_A)$

a potência absorvida por dA , temos:

$$\alpha_{\lambda}'(\lambda, \beta, \theta, T_A) = \frac{d^3 p_{\lambda, a}'(\lambda, \beta, \theta, T_A)}{d^3 p_{\lambda, i}'(\lambda, \beta, \theta, T_f)} \quad (2 - 20)$$

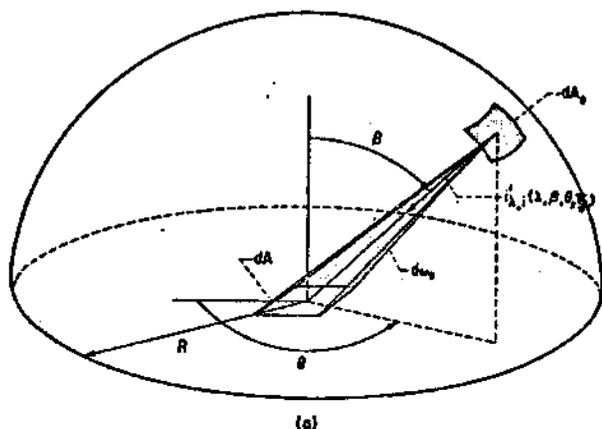
A potência incidente na área dA , emitida por uma fonte de radiação e caracterizada espectralmente por

$i_{\lambda, i}'(\lambda, \beta, \theta, T_f)$, é dada por (fig. 2.8a):

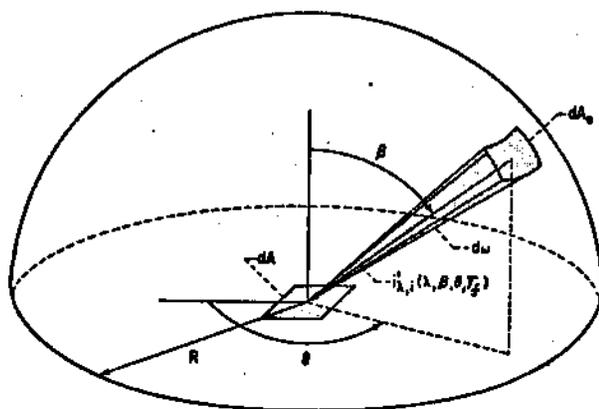
$$d^3 p_{\lambda, i}'(\lambda, \beta, \theta, T_f) = i_{\lambda, i}'(\lambda, \beta, \theta, T_f) dA_e d\omega_e d\lambda \quad (2 - 21)$$

onde: dA_e - é a área da superfície emissora

$d\omega_e$ - é o ângulo sólido subtendido por dA (superfície absorvedora), quando visto de dA_e .



(a)



(b)

Figura 2-8 - Caminhos equivalentes da energia saindo de dA_e e chegando a dA . (a) Incidente dentro do ângulo sólido $d\omega_e$ com origem em dA_e ; (b) Incidente dentro do ângulo sólido $d\omega$ com origem em dA .

Assumindo que o meio entre as superfícies dA_e e dA não seja absorvedor, das figuras 2-8a e 2-8b temos:

$$d\omega_e = \frac{dA \cos\beta}{R^2} \quad \text{e} \quad d\omega = \frac{dA_e}{R^2}$$

portanto

$$dA_e d\omega_e = d\omega dA \cos\beta$$

e deste modo, a potência incidente em dA vinda de dA_e , pode ser dada por:

$$d^3P'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) = i'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) d\omega \cos\beta dA d\lambda \quad (2-22)$$

Substituindo (2-22) em (2-20), temos:

$$\alpha'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A) = \frac{d^3P'_{\lambda,a}(\lambda, \beta, \theta, T_A)}{i'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) d\omega \cos\beta dA d\lambda} \quad (2-23)$$

A absorptividade direcional total $\bar{\alpha}$ é obtida integrando-se numerador e denominador de (2-20) sobre todos os comprimentos de onua:

$$\alpha'(\beta, \theta, T_A) = \frac{\int_0^{\infty} d^3P'_{\lambda,a}(\lambda, \beta, \theta, T_A)}{\int_0^{\infty} d^3P'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f)} \quad (2-24)$$

de (2-20) temos também que:

$$d^3P'_{\lambda,a}(\lambda, \beta, \theta, T_A) = \alpha'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A) i'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos\beta dA d\lambda d\omega$$

e como (2-25)

$$d^3P'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) = i'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos\beta dA d\lambda d\omega$$

então $\alpha'(\beta, \theta, T_A)$ é dada por:

$$\alpha'(\beta, \theta, T_A) = \frac{\int_0^{\infty} \alpha'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A) i'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) d\lambda}{\int_0^{\infty} i'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) d\lambda} \quad (2-26)$$

Podemos obter a absorptividade hemisférica espectral $\alpha_\lambda(\lambda, T_A)$, tomando-se agora as integrais de (2 - 25) e de (2 - 19) sobre todas as direções do hemisfério que envolve dA (figura 2-9):

$$\alpha_\lambda(\lambda, T_A) = \frac{\int_0^\pi \alpha'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A) i'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos\beta \, d\omega}{\int_0^\pi i'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos\beta \, d\omega} \quad (2 - 27)$$

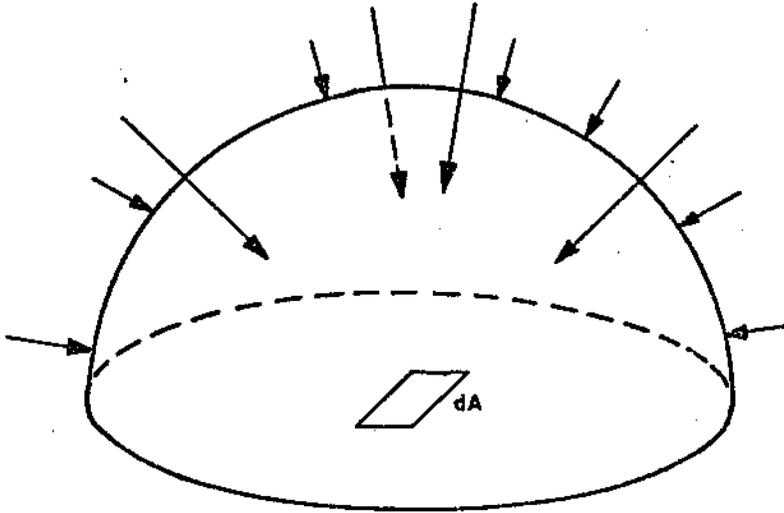


Figura 2-9 - Representação da absorptividade hemisférica espectral $\alpha_\lambda(\lambda, T_A)$

A absorptividade hemisférica total $\alpha(T_A)$ é obtida integrando-se (2-25) e (2-19) em todas as direções do hemisfério que envolve dA , e em todos os comprimentos de onda. Fazendo a razão entre estas integrais teremos:

$$\alpha(T_A) = \frac{\int_0^\pi \left[\int_0^\infty \alpha'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A) i'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) \, d\lambda \right] \cos\beta \, d\omega}{\int_0^\pi \left[\int_0^\infty i'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) \, d\lambda \right] \cos\beta \, d\omega} \quad (2 - 28)$$

2.3.4 - REFLETIVIDADE

Para as definições de refletividade espectral, direcional, total e hemisférica deve-se levar em conta a dependência da potência refletida.

Definiremos as seguintes refletividades: bidirecional espectral $\rho''_\lambda(\lambda, \beta_r, \theta_r, \beta, \theta, T)$ (fig. 2-10), direcional (incidente), hemisférica (refletida) espectral $\rho_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T)$ (fig. 2-11a) hemisférica (incidente) direcional (refletida) espectral $\rho'_\lambda(\lambda, \beta_r, \theta_r, T)$ (fig. 2-11b), hemisférica espectral $\rho_\lambda(\lambda, T)$ (fig. 2-12) e ainda as quantidades totais de cada uma delas, que são obtidas por

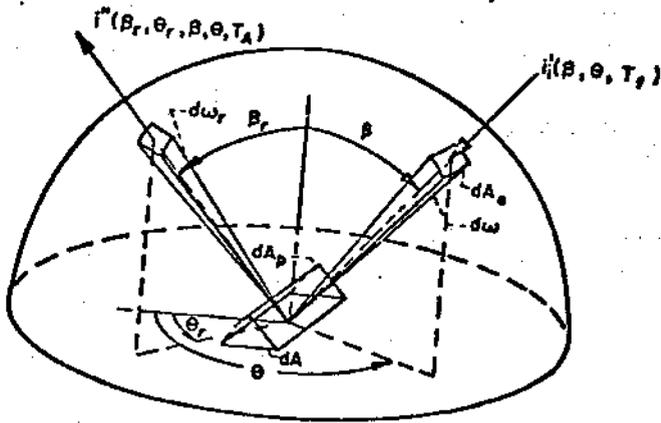


Figura 2 -10 - Representação da refletividade bidirecional

$$\rho''(\beta_r, \theta_r, \beta, \theta, T_A).$$

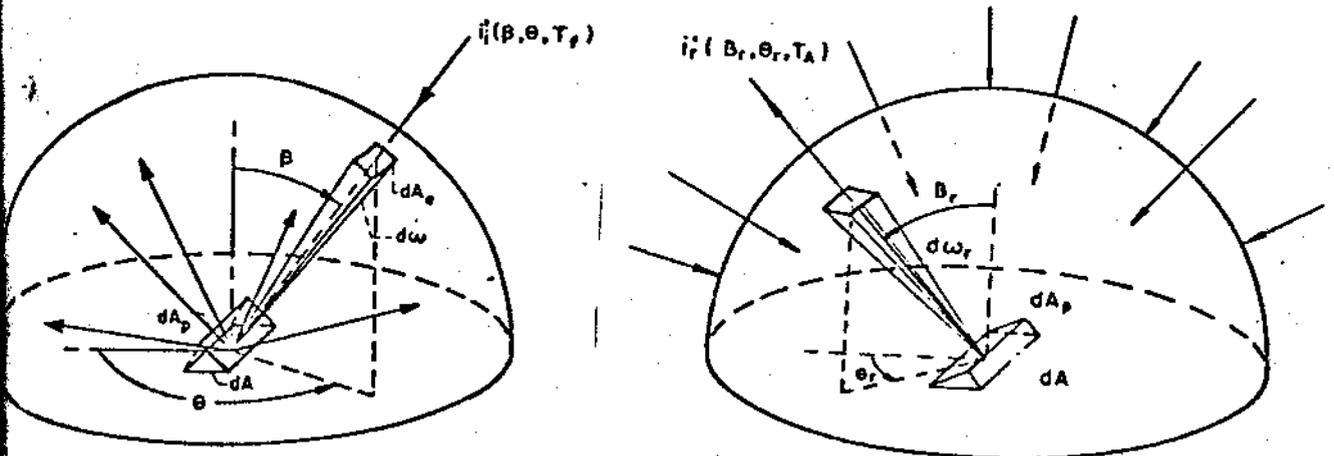


Figura 2-11 - Representação da refletividade. (a) direcional (incidente) hemisférica (refletida); (b) hemisférica (incidente) direcional (refletida).

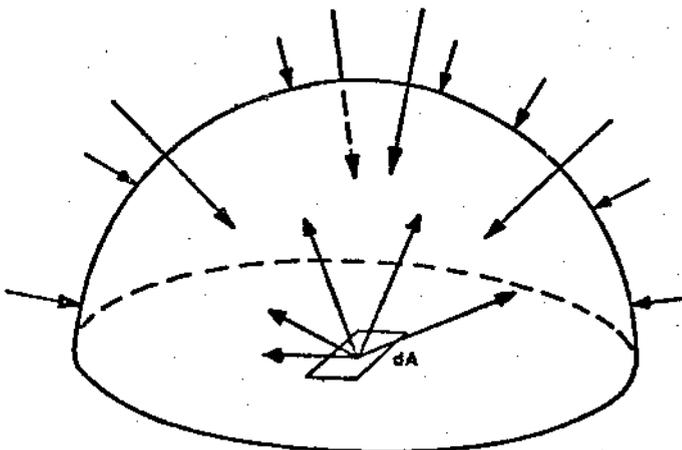


Figura 2 - 12 - Refletividade hemisférica $\rho(T_A)$

A parte da intensidade da radiação espectral incidente $i'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f)$ na direção (β, θ) , que é refletida na direção (β_r, θ_r) , é dada por $i''_{\lambda,r}(\lambda, \beta_r, \theta_r, \beta, \theta, T_A)$. Fazendo a razão entre as partes refletida e incidente obtemos a refletividade bidirecional espectral $\rho''_{\lambda}(\lambda, \beta_r, \theta_r, \beta, \theta, T_A)$ (figura 2-10):

$$\rho''_{\lambda}(\lambda, \beta_r, \theta_r, \beta, \theta, T_A) = \frac{i''_{\lambda,r}(\lambda, \beta_r, \theta_r, \beta, \theta, T_A)}{i'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos \beta \, d\omega} \quad (2 - 29)$$

A expressão (2-29) pode ser reescrita como:

$$i''_{\lambda,r}(\lambda, \beta_r, \theta_r, \beta, \theta, T_A) = i'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos \beta \, d\omega \, \rho''_{\lambda}(\lambda, \beta_r, \theta_r, \beta, \theta, T_A) \quad (2 - 30)$$

se multiplicarmos (2-30) por $d\lambda \cos \beta_r \, dA \, d\omega_r$ e integrarmos sobre todos os ângulos β_r e θ_r do hemisfério, (figura 2-11a), teremos a potência espectral refletida em todas as direções, resultante da incidente em uma direção (β, θ) .

$$d^3 P'_{\lambda,r}(\lambda, \beta, \theta, T_A) = i'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos \beta \, d\omega \, d\lambda \, dA$$

$$\int_{\Omega} \rho''_{\lambda}(\lambda, \beta_r, \theta_r, \beta, \theta, T_A) \cos \beta_r \, d\omega_r$$

$$(2 - 31)$$

Tomando-se a razão entre (2-31) e (2-22), encontramos quanto da potência incidente em dA na direção (β, θ) é refletida em todas as direções: Esta quantidade é chamada de refletividade direcional (incidente) hemisférica (refletida) espectral (figura 2-11a); então:

$$\rho_{\lambda}' (\lambda, \beta, \theta, T_A) = \frac{d^3 P_{\lambda, r}' (\lambda, \beta, \theta, T_A)}{d^3 P_{\lambda, i}' (\lambda, \beta, \theta, T_f)} = \int_{\Omega} \rho_{\lambda}'' (\lambda, \beta_r, \theta_r, \beta, \theta, T_A) \cos \beta_r \, d\omega_r$$

(2 - 32)

Podemos obter outra quantidade que fornece a razão entre a potência espectral refletida em uma dada direção (β_r, θ_r) e a potência espectral incidente em todas as direções (ver figura 2-11b) que é chamada de refletividade hemisférica (incidente) direcional (refletida) espectral .. $\rho_{\lambda}' (\lambda, \beta_r, \theta_r, T_A)$.

Integrando-se (2-30) em todas as direções incidentes, temos a potência refletida em uma direção (β_r, θ_r) , ou seja:

$$i_{\lambda, r}' (\lambda, \beta_r, \theta_r, T_A) = \int_{\Omega} \rho_{\lambda}'' (\lambda, \beta_r, \theta_r, \beta, \theta, T_A) i_{\lambda, i}' (\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos \beta \, d\omega$$

(2 - 33)

e como a potência incidente em todas as direções é dada por

$\int_{\Omega} i_{\lambda, i}' (\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos \beta \, d\omega$ temos:

$$\rho_{\lambda}' (\lambda, \beta_r, \theta_r, T_A) = \frac{\int_{\Omega} \rho_{\lambda}'' (\lambda, \beta_r, \theta_r, \beta, \theta, T_A) i_{\lambda, i}' (\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos \beta \, d\omega}{\frac{1}{\pi} \int_{\Omega} i_{\lambda, i}' (\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos \beta \, d\omega}$$

(2 - 34)

A radiação espectral refletida em todas as direções (figura 2-12) é obtida de (2-32), integrando-se $d^3 P'_{\lambda,r}(\lambda,\beta,\theta, T_A)$ em todo o ângulo sólido, ou seja:

$$\int_{\Omega} d^3 P'_{\lambda,r}(\lambda,\beta,\theta, T_A) = \int_{\Omega} \rho'_{\lambda}(\lambda,\beta,\theta, T_A) d^3 P'_{\lambda,i}(\lambda,\beta,\theta, T_f)$$

ou

$$d^2 P'_{\lambda,r}(\lambda,\beta,\theta, T_A) = dA d\lambda \int_{\Omega} \rho'_{\lambda}(\lambda,\beta,\theta, T_A) i'_{\lambda,i}(\lambda,\beta,\theta, T_f) \cos\beta d\omega$$

(2 - 35)

Já a incidente em todas as direções sobre o elemento de área dA (fig. 2-12) é a integral de (2-22) em todas as direções. Assim temos:

$$\int_{\Omega} d^3 P'_{\lambda,i}(\lambda,\beta,\theta, T_f) = dA d\lambda \int_{\Omega} i'_{\lambda,i}(\lambda,\beta,\theta, T_f) \cos\beta d\omega$$

(2- 36)

Dessa maneira, a razão entre (2-35) e (2-36) fornece a refletividade hemisférica espectral $\rho_{\lambda}(\lambda, T_A)$, que é a fração da potência incidente de todas as direções que é refletida em todas as direções, ou seja

$$\rho_{\lambda}(\lambda, T_A) = \frac{\int_{\Omega} \rho'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A) i'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos\beta d\omega}{\int_{\Omega} i'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos\beta d\omega}$$

(2 - 37)

Consideremos agora superfícies especulares. Neste caso, o ângulo de incidência e o de reflexão (com

relação ã normal a superfície da amostra) são iguais e os feixes incidente, refletido e a normal estão no mesmo plano. Teremos, portanto:

$$\beta_r = \beta \quad \text{e} \quad \theta_r = \theta + \pi$$

(2 - 38)

Deste modo:

$$\begin{aligned} \rho_{\lambda}''(\lambda, \beta_r, \theta_r, \beta, \theta, T)_{\text{especular}} &= \rho_{\lambda}''(\lambda, \beta, \theta + \pi, \beta, \theta, T) = \\ &= \rho_{\lambda, \ell}''(\lambda, \beta, \theta, T) \end{aligned}$$

(2 - 39)

ou seja, a refletividade bidirecional espectral ã diferente de zero somente para a condição imposta por (2- 38).

A intensidade de radiação refletida por uma superfície especular dentro de um ângulo sólido ao redor de (β_r, θ_r) , ã dada por (2 - 33), e usando (2-39) teremos:

$$i_{\lambda, r}'(\lambda, \beta_r, \theta_r, T) = \int_{\Omega} \rho_{\lambda, \ell}''(\lambda, \beta, \theta, T) i_{\lambda, i}'(\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos \beta \, d\omega$$

(2 - 40)

como o integrando ã diferente de zero somente para um pequeno ângulo sólido ao redor da direção (β, θ) , devido as propriedades de $\rho_{\lambda, \ell}''(\lambda, \beta, \theta, T)$ teremos:

$$i_{\lambda, r}'(\lambda, \beta_r, \theta_r, T) = \rho_{\lambda, \ell}''(\lambda, \beta, \theta, T) i_{\lambda, i}'(\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos \beta \, d\omega$$

(2 - 41)

Reescrevendo (2 - 30), para uma superfície especular, teremos;

$$i''_{\lambda,r}(\lambda, \beta, \theta + \pi, T) = \rho''_{\lambda,l}(\lambda, \beta, \theta, T) i'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos \beta \, d\omega$$

(2 - 42)

A expressão (2-42), representa a intensidade de radiação refletida em um ângulo sólido ao redor da direção (β_r, θ_r) para um feixe incidente na direção $(\beta = \beta_r, \theta = \theta_r - \pi)$. Assim, comparando (2-42) com (2-41), somente a radiação incidente na direção (β, θ) definida por (2 - 38), contribui para a intensidade refletida, independentemente da distribuição direcional da radiação incidente.

De (2-34) e (2-40) obtemos a refletividade hemisférica (incidente) direcional (refletida) espectral para uma superfície especular:

$$\rho'_{\lambda,l}(\lambda, \beta_r, \theta_r, T) = \frac{\int_{\Omega} \rho''_{\lambda,l}(\lambda, \beta, \theta, T) i'_{\lambda,i}(\lambda, T_f) \cos \beta \, d\omega}{\frac{1}{\pi} \int_{\Omega} i'_{\lambda,i}(\lambda, T_f) \cos \beta \, d\omega}$$

$$= \frac{i'_{\lambda,r}(\lambda, \beta_r, \theta_r, T)}{i'_{\lambda,i}(\lambda, T_f)}$$

(2 - 43)

Se a intensidade incidente $i'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f)$ for uniforme, com parando (2-43) com (2-42), teremos:

$$\rho'_{\lambda,\ell}(\lambda, \beta_r, \theta_r, T) = \rho''_{\lambda,\ell}(\lambda, \beta, \theta, T) \cos\beta \, d\omega = \rho'_{\lambda,\ell}(\lambda, \beta, \theta, T) \quad (2 - 44)$$

de (2-37)

$$\rho_{\lambda,\ell}(\lambda, T) = \frac{1}{\Pi} \int_{\Delta} \rho'_{\lambda,\ell}(\lambda, \beta, \theta, T) \cos\beta \, d\omega \quad (2 - 45)$$

Se $\rho'_{\lambda,\ell}(\lambda, \beta, \theta, T)$ for independente do ângulo de incidência , integrando (2-45) teremos:

$$\rho_{\lambda,\ell}(\lambda, T) = \rho'_{\lambda,\ell}(\lambda, T) \quad (2 - 46)$$

ou seja, a refletividade hemisférica espectral é idêntica a refletividade direcional espectral para superfícies especulares.

As quantidades espectrais definidas, - integradas em todos os comprimentos de onda, fornecem as totais. Assim, teremos:

Refletividade bidirecional total $\rho''(\beta_r, \theta_r, \beta, \theta, T_A)$

$$\rho''(\beta_r, \theta_r, \beta, \theta, T_A) = \frac{\int_0^{\infty} i''_{\lambda,r}(\lambda, \beta_r, \theta_r, \beta, \theta, T_A) \, d\lambda}{\cos\beta \, d\omega \int_0^{\infty} i'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) \, d\lambda} \quad (2 - 47)$$

refletividade direcional (incidente) hemisférica (refletida) total $\rho'(\beta, \theta, T_A)$

$$\rho'(\beta, \theta, T_A) = \frac{d^2 P_r'(\beta, \theta, T_A)}{d^2 P_i'(\beta, \theta, T_f)} =$$

$$= \frac{\int_0^\infty \rho'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A) i'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) d\lambda}{\int_0^\infty i'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) d\lambda}$$

(2 - 48)

refletividade hemisférica (incidente) direcional (refletida) total $\rho'(\beta_r, \theta_r, T_A)$, quando a radiação incidente é uniforme.

$$\rho'(\beta_r, \theta_r, T_A) = \frac{\int_0^\infty \rho'_\lambda(\lambda, \beta_r, \theta_r, T_A) i'_{\lambda, i}(\lambda, T_f) d\lambda}{\int_0^\infty i'_{\lambda, i}(\lambda, T_f) d\lambda}$$

(2 - 49)

refletividade hemisférica total $\rho(T_A)$

$$\rho(T_A) = \frac{\int_0^\infty \left[\int_\Omega \rho'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A) i'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos\beta d\omega \right] d\lambda}{\int_0^\infty \left[\int_\Omega i'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos\beta d\omega \right] d\lambda}$$

(2 - 50)

2.4 - LEI DE KIRCHHOFF

Suponha que um elemento de área dA de um corpo qualquer, esteja colocado dentro de um contorno fechado isotérmico, com paredes de corpo negro à mesma temperatura de dA (T_A). A potência emitida por dA , num intervalo de comprimento de onda $d\lambda$ e ângulo sólido $d\omega$ será:

$$d^3 P_{\lambda, e}'(\lambda, \beta, \theta, T_A) = i'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A) dA d\lambda \cos\beta d\omega =$$

$$= \epsilon'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A) i'_{\lambda b, i}(\lambda, T_A) dA d\lambda \cos\beta d\omega$$

(2 - 51)

Nas mesmas condições a potência absorvida por dA é:

$$d^3 p'_{\lambda,a}(\lambda, \beta, \theta, T_A) = \alpha'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A) i'_{\lambda b,i}(\lambda, T_A) dA d\lambda \cos\beta d\omega$$

(2 - 52)

Deste modo, para que o equilíbrio termodinâmico seja mantido dentro do invólucro, as potências absorvida e emitida por dA , devem ser iguais. Assim, comparando (2-52) e (2-51) teremos:

$$\alpha'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A) = \epsilon'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A)$$

(2 - 53)

A expressão (2-53) é conhecida como lei de Kirchhoff.

Em condições particulares da radiação incidente a lei de Kirchhoff, pode assumir formas simplificadas:

- a) distribuição espectral proporcional à de um corpo negro, ou seja, $i'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T) = C(\beta, \theta) i'_{\lambda b,i}(\lambda, T)$
- b) distribuição espectral uniforme em todas as direções; independente de (β, θ) .
- c) distribuição espectral independente do ângulo de incidência e com a mesma forma espectral que a emitida por um corpo negro à mesma temperatura que a superfície ($i'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T) = C i'_{\lambda b}(\lambda, T)$) onde C é uma constante.

A lei de Kirchhoff terá as expressões abaixo, respectivamente para casos a , b e c.

$$\alpha'(\beta, \theta, T_A) = \epsilon'(\beta, \theta, T_A) \quad (2 - 54)$$

$$\alpha_\lambda(\lambda, T_A) = \epsilon_\lambda(\lambda, T_A) \quad (2 - 55)$$

$$\alpha(T_A) = \epsilon(T_A) \quad (2 - 56)$$

2.5 - RELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES RADIATIVAS

Considere a potência espectral $d^3P_{\lambda,i}'(\lambda, \beta, \theta, T_f)$, dentro de um ângulo sólido $d\omega$, incidente em um certo corpo de área dA (fig. 2-11).

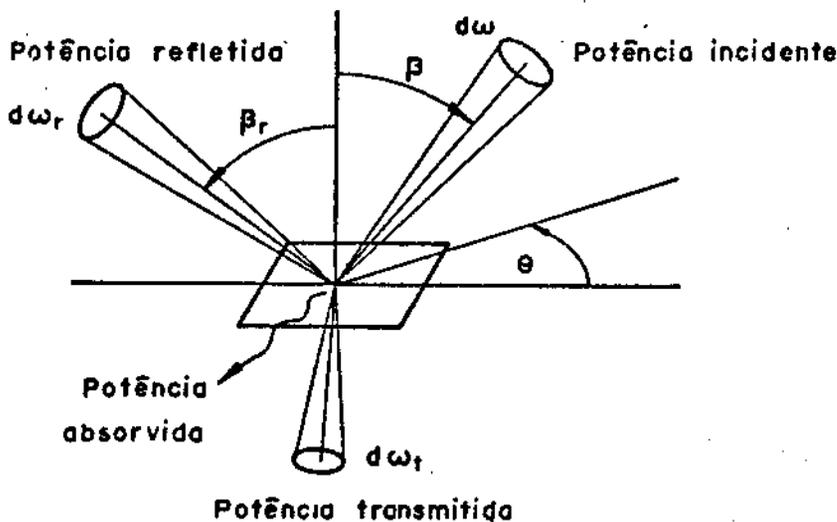


figura 2-13 - Esquema das relações entre as propriedades radiativas.

Pelo princípio da conservação de energia, temos:

$$d^3P_{\lambda,i}'(\lambda, \beta, \theta, T_f) = d^3P_{\lambda,a}'(\lambda, \beta, \theta, T_A) + d^3P_{\lambda,r}'(\lambda, \beta, \theta, T_A) + d^3P_{\lambda,t}'(\lambda, \beta, \theta, T_A) \quad (2 - 57)$$

onde: $d^3P_{\lambda,a}'(\lambda, \beta, \theta, T_A)$ é a potência absorvida por dA .

$d^3P_{\lambda,r}'(\lambda, \beta, \theta, T_A)$ é a potência refletida por dA

e $d^3P'_{\lambda,t}(\lambda,\beta,\theta, T_A)$ é a potência transmitida por dA

Tomando-se dA como sendo um corpo opaco, que enquadra os casos de nosso interesse em energia solar, teremos:

$$d^3P'_{\lambda,i}(\lambda,\beta,\theta, T_f) = d^3P'_{\lambda,a}(\lambda,\beta,\theta, T_A) + d^3P'_{\lambda,r}(\lambda,\beta,\theta, T_A) \quad (2-58)$$

ou

$$\frac{d^3P'_{\lambda,a}(\lambda,\beta,\theta, T_A)}{d^3P'_{\lambda,i}(\lambda,\beta,\theta, T_f)} + \frac{d^3P'_{\lambda,r}(\lambda,\beta,\theta, T_A)}{d^3P'_{\lambda,i}(\lambda,\beta,\theta, T_f)} = 1 \quad (2-59)$$

Comparando (2-59) com (2-20) e (2-32) teremos:

$$\alpha'_{\lambda}(\lambda,\beta,\theta, T_A) + \rho'_{\lambda}(\lambda,\beta,\theta, T_A) = 1 \quad (2-60)$$

ou aplicando a lei de Kirchhoff,

$$\epsilon'_{\lambda}(\lambda,\beta,\theta, T_A) + \rho'_{\lambda}(\lambda,\beta,\theta, T_A) = 1 \quad (2-61)$$

Quando a radiação incidente obedecer as características espectrais citadas no ítem 2-4, as expressões (2-60) e (2-61) podem ser escritas nas formas abaixo:

$$\alpha'(\beta,\theta, T_A) + \rho'(\beta,\theta, T_A) = 1 \quad (2-62a)$$

e

$$\epsilon'(\beta,\theta, T_A) + \rho'(\beta,\theta, T_A) = 1 \quad (2-62b)$$

$$\alpha_{\lambda}(\lambda, T_A) + \rho_{\lambda}(\lambda, T_A) = 1 \quad (2 - 63a)$$

e

$$\epsilon_{\lambda}(\lambda, T_A) + \rho_{\lambda}(\lambda, T_A) = 1 \quad (2-63b)$$

$$\alpha(T_A) + \rho(T_A) = 1 \quad (2 - 64a)$$

e

$$\epsilon(T_A) + \rho(T_A) = 1 \quad (2 -64b)$$

2.6 - SUPERFÍCIES SELETIVAS

A conversão fototérmica da energia solar, pode ser ilustrada de maneira geral pelo diagrama dos fluxos de energia da figura 2-14. Um dispositivo ótico concentra a radiação solar em um absorvedor - conversor. A superfície - conversora divide W , em três componentes (desprezando as perdas por condução e convecção)

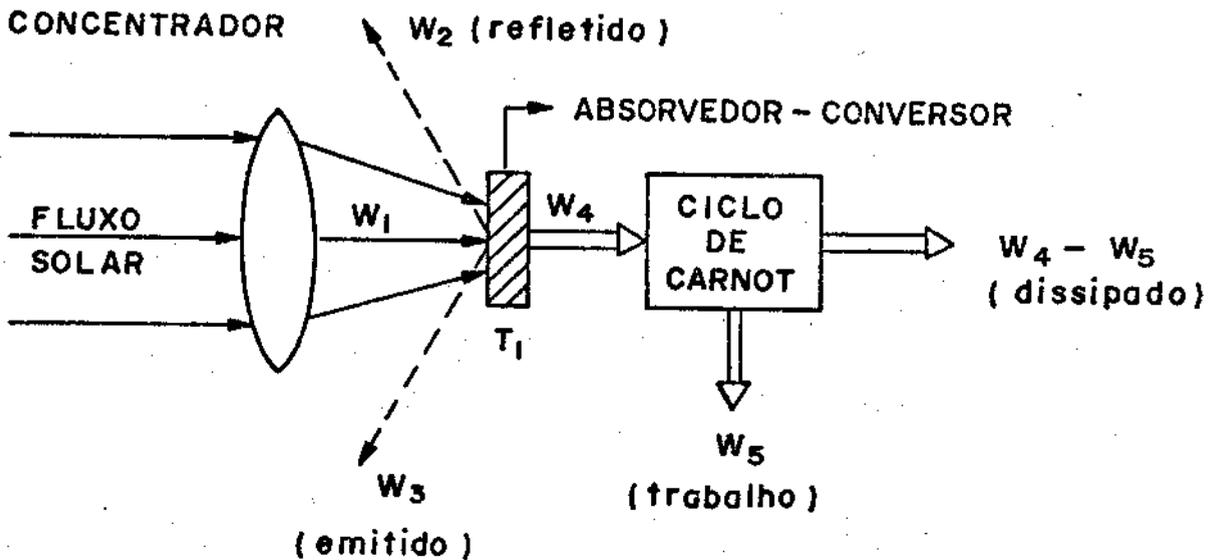


Fig. 2-14 - Diagrama fluxo térmico para conversão fototérmica da energia solar.

W_2 - fluxo refletido

W_3 - fluxo emitido pela superfície do conversor, à temperatura T_1

W_4 - fluxo transferido sob forma de calor que no próximo passo é aproveitado como calor ou trabalho.

A maior eficiência global na conversão será obtida se minimizarmos as radiações refletida (na faixa solar) e emitida (no infravermelho). Assim, haverá um saldo positivo na absorção solar, desde que a reflexão e a emissão combinadas sejam inferiores ao fluxo solar incidente.

Materiais encontrados na natureza em geral, tem grande emissão na faixa de infravermelho.

A fig. 2-15 - mostra a distribuição espectral da radiação solar (corpo negro a 5762 K), bem como a de diversos corpos negros em algumas temperaturas de interesse para conversão fototérmica. O pico de intensidade para a radiação solar está em $0,5 \mu\text{m}$ e ela está praticamente confinada na faixa de comprimentos de onda de $0,3 \mu\text{m}$ a $2,0 \mu\text{m}$. Por outro lado para corpos negros às temperaturas de 100°C , 300°C e 550°C , os picos de intensidade para a radiação emitida estão em $7,8 \mu\text{m}$, $5,1 \mu\text{m}$ e $3,5 \mu\text{m}$ respectivamente. Aproximadamente 25% da energia é emitida em comprimentos de onda menores que λ_{pico} e 75% acima.

Somente 1% da energia é emitido em λ menores que $1/2 \lambda_{\text{pico}}$.

Assim, vemos que os espectros solares e de corpos negros a 100 , 300 e 550°C , praticamente não se sobrepoem. Deste modo, podemos pensar em obter materiais que

tenham elevada absorção solar, e baixa emissão, ou seja, que tenham comportamento seletivo com relação as propriedades radiativas.

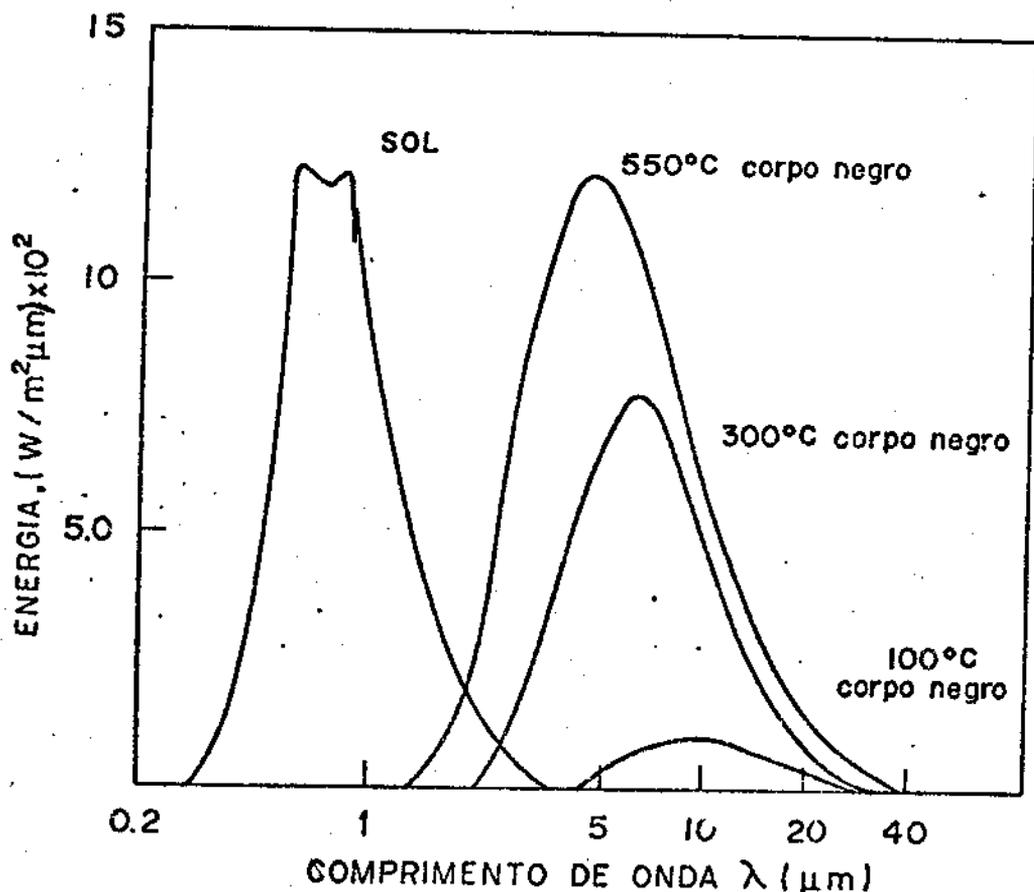


Fig. 2-15 - Espectros solar e de corpos negros a 100, 300 e 550°C

As superfícies que têm este comportamento, denominam-se superfícies seletivas, ou seja, absorvem toda radiação incidente para comprimentos de onda abaixo de um determinado comprimento de onda λ_c e ao mesmo tempo não emitem (não absorvem, pela lei de Kirchhoff) para os maiores que ($\lambda > \lambda_c$). A fig. 2-16 mostra o comportamento de uma superfície seletiva ideal.

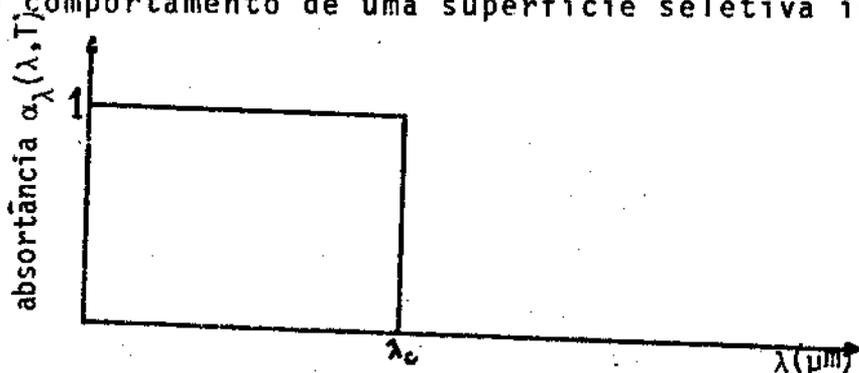


Fig. 2-16 - Comportamento espectral ideal de uma superfície seletiva

Um dos métodos de se conseguir este comportamento é através da ação conjunta de um filme fino, absorvedor na faixa solar e transparente na faixa do infravermelho, depositado sobre um metal polido altamente refletor, portanto pouco emissor. Um exemplo são as superfícies seletivas conhecidas como níquel preto, objeto deste trabalho.

2 - 6.1 - COMPRIMENTO DE ONDA DE CORTE

Da figura 2-16, temos que a diferença de comportamento espectral da superfície (seletiva) ocorre para $\lambda < \lambda_c$ e $\lambda > \lambda_c$, sendo que λ_c é chamado de comprimento de onda de corte. O valor de λ_c , como veremos a seguir, depende da temperatura do conversor. Para a superfície seletiva ideal, pela lei de Kirchhoff, temos :

$$\alpha_\lambda(\lambda, T) = \epsilon_\lambda(\lambda, T) = 1 \quad \text{para } 0 < \lambda < \lambda_c$$

$$\alpha_\lambda(\lambda, T) = \epsilon_\lambda(\lambda, T) = 0 \quad \text{para } \lambda_c < \lambda < \infty$$

Consideremos o fluxo solar incidente (E_s) normal a uma superfície de área A . A potência absorvida em A é:

$$P_{\lambda,a}(\lambda, T_A) = A \alpha_\lambda(\lambda, T_A) \int_{\Omega} i'_{\lambda b,i}(\lambda, \beta, \theta, T_s) \cos \beta \, d\omega \, d\lambda \quad (2-65)$$

Como a fonte é o sol $T_s = 6000^\circ K$, $\beta = 0^\circ$ e $E_s = 1000 \text{ W/m}^2$, temos que:

$$\int_0^{\lambda_c} \left[\int_{\Omega} i'_{\lambda b,i}(\lambda, \beta, \theta, T_s) \, d\omega \right] d\lambda = F_{0-\lambda_c}(T_s) E_s \quad (2-66)$$

onde $F_{0-\lambda_c}(T_s)$ é a fração do fluxo emitido pelo sol entre zero e λ_c (vide página 13)

Assim:

$$P_a(T_A) = 1 \cdot F_{0-\lambda_c}(T_s) \cdot E_s \cdot A \quad (2 - 67)$$

Analogamente, a potência emitida pela área A. será:

$$P_e(T_{eq}) = 1 \cdot F_{0-\lambda_c}(T_{eq}) \cdot \sigma T_{eq}^4 \cdot A \quad (2 - 68)$$

onde T_{eq} é a temperatura de equilíbrio atingida pela superfície de área A.

Supondo que as trocas energéticas com a superfície se dêem somente por radiação, teremos no equilíbrio:

$$T_{eq}^4 \cdot F_{0-\lambda_c}(T_{eq}) = \frac{E_s \cdot F_{0-\lambda_c}(T_s)}{\sigma} \quad (2 - 69)$$

Substituindo os valores de T_s , E_s e T e resolvendo (2-69) por "tentativa e erro", encontramos os valores da temperatura de equilíbrio que a superfície atinge, para os respectivos λ_c (figura 2-17 curva E).

Se o fluxo solar for concentrado "X" vezes, a potência absorvida em cada comprimento de onda, é também multiplicada pelo mesmo fator. Assim, (2-69) é reescrita do seguinte modo:

$$T_{eq}'^4 \cdot F_{0-\lambda_c}(T_{eq}') = \frac{X \cdot E_s \cdot F_{0-\lambda_c}(T_s)}{\sigma} \quad (2 - 70)$$

Diferentes valores de concentração acarretam variação na temperatura de equilíbrio atingida pela superfície e consequentemente, de acordo com a lei de Stefan - Boltzmann (σT^4), a potência emitida também varia. Assim sendo, resolvendo (2-70) por "tentativa e erro", para diferentes valores de concentração, encontramos os valores de λ_c e as respectivas temperaturas de equilíbrio, para diferentes valores da concentração, de uma superfície seletiva ideal⁽³⁾ (figura 2-17).

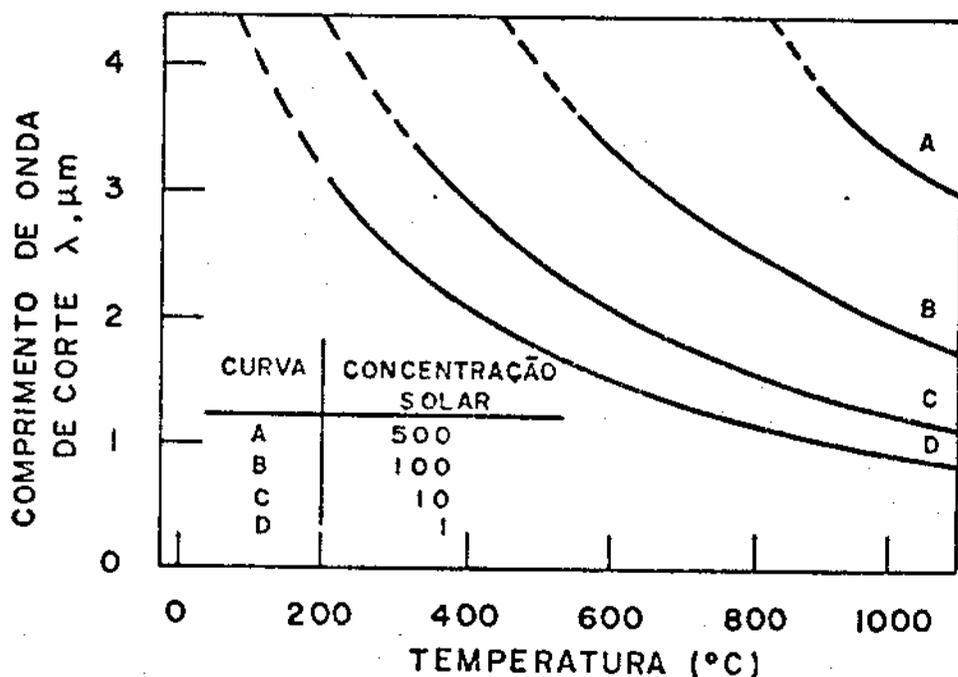


Figura 2-17 - Comprimento de onda de corte em função da temperatura de equilíbrio, para uma superfície seletiva ideal.

Da figura acima, notamos que o acréscimo da concentração e/ou diminuição da temperatura, deslocam a frequência de corte para o infravermelho. Assim, em altas concentrações ou baixas temperaturas, podemos substituir a superfície seletiva por um corpo negro, sem grandes perdas na conversão. Deste modo, para

que possamos formular situações em termos quantitativos, é conveniente definir uma figura de mérito para as superfícies seletivas.

2 - 6.2 - FIGURA DE MÉRITO

Do exposto anteriormente, uma superfície seletiva de boas qualidades deve absorver a maior parte possível da radiação na faixa solar e emitir o mínimo no infravermelho. Assim, são relevantes a absorptância solar e a emitância no infravermelho acima de $2,5 \mu\text{m}$

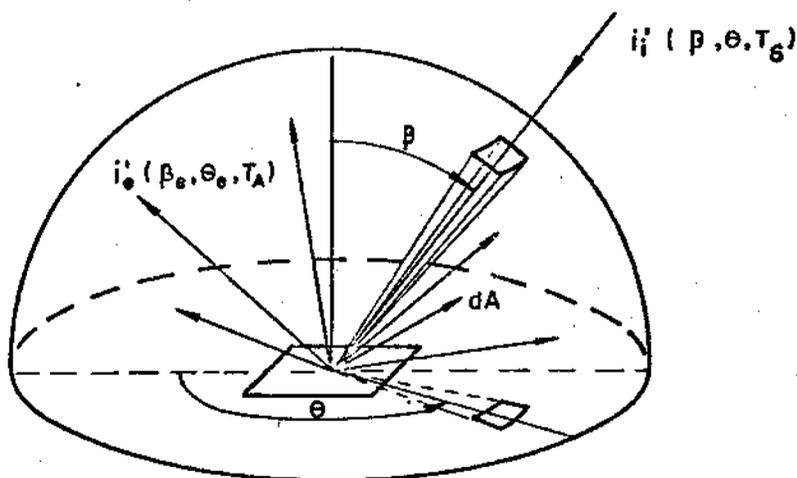


Fig. 2-18 - Absortância solar direcional total e emitância hemisférica total de uma superfície seletiva de área dA .

Da figura 2-18, temos que a potência direcional total incidente em dA é:

$$dP_i' = i_i'(\beta, \theta, T_s) = E_s \cos\beta \, dA \quad (2-71)$$

$$\text{como } \alpha_s'(\beta, \theta, T_A) = \frac{dP_a'}{dP_i'} \quad , \text{ a potência absorvida}$$

por dA serã:

$$dP'_a = \alpha'_s (\beta, \theta, T_A) E_s \cos\beta dA \quad (2 - 72)$$

A potência total emitida por dA , é obtida de (2-12), integran-do-se numerador e denominador desta, em todos os comprimentos de onda e direções, ou seja:

$$\epsilon (T_A) = \frac{dP_e}{dP_{eb}} \quad (2 - 73)$$

Como $dP_{eb} = \sigma T_A^4 dA$ para um corpo negro a temperatura T_A , a potência hemisférica total emitida serã:

$$dP_e = \epsilon (T_A) \sigma T_A^4 dA \quad (2 - 74)$$

Supondo que as trocas energéticas em dA , sejam somente por ra-diação, no equilíbrio teremos:

$$\alpha'_s (\beta, \theta, T_A) E_s \cos\beta dA = \epsilon (T_A) \sigma T_A^4 dA$$

ou

$$\frac{\alpha'_s (\beta, \theta, T_A)}{\epsilon (T_{eq})} = \frac{\sigma T_{eq}^4}{E_s \cos\beta} \quad (2 - 75)$$

onde T_{eq} é a temperatura que dA atinge, no equilíbrio.

Na realidade a razão $\alpha'_s (\beta, \theta, T) / \epsilon (T)$, apresentada como figura de mērito para as superfícies seleti-vas, está relacionada com a temperatura de equilíbrio que as superfícies podem atingir, quando expostas ao fluxo solar.

Por exemplo para $\alpha'_s (\beta, \theta, T) / \epsilon (T) \approx 10^{-3}$; $T_{eq} \approx 30^\circ\text{C}$ e

$\alpha'_s (\beta, \theta, T) / \epsilon (T) \approx 57$; $T_{eq} \approx 700^\circ\text{C}$

Conhecendo-se então λ_c ou a figura de m̄rito de uma superfície seletiva, podemos dizer se uma dada superfície seletiva é viável para uma aplicação específica.

CAPÍTULO 3 - PREPARAÇÃO E MEDIDAS

3.1 - INTRODUÇÃO

Superfícies seletivas podem ser obtidas por diferentes processos. Como exemplos desses, temos: evaporação de filmes, oxidação de metais, deposição química de vapor e a eletrodeposição.

Neste trabalho, utilizamos para a preparação das superfícies seletivas a eletrodeposição. As amostras assim confeccionadas, são compostas de um substrato de cobre metálico (com pureza de 99,95%) e um filme de níquel preto aderido a este.

Nos itens seguintes, descrevemos o sistema de eletrodeposição utilizado, os métodos de preparação do substrato, a eletrodeposição de níquel preto e os métodos de medida das propriedades radiativas das superfícies seletivas.

3.2 - Sistema de eletrodeposição

O sistema de eletrodeposição utilizado (figura 3-1), é constituído de uma cuba eletrolítica, uma fonte de tensão, um circuito termostático e um agitador mecânico. Os detalhes de construção da cuba e do circuito termos

tático para controle da temperatura estão no apêndice - A.

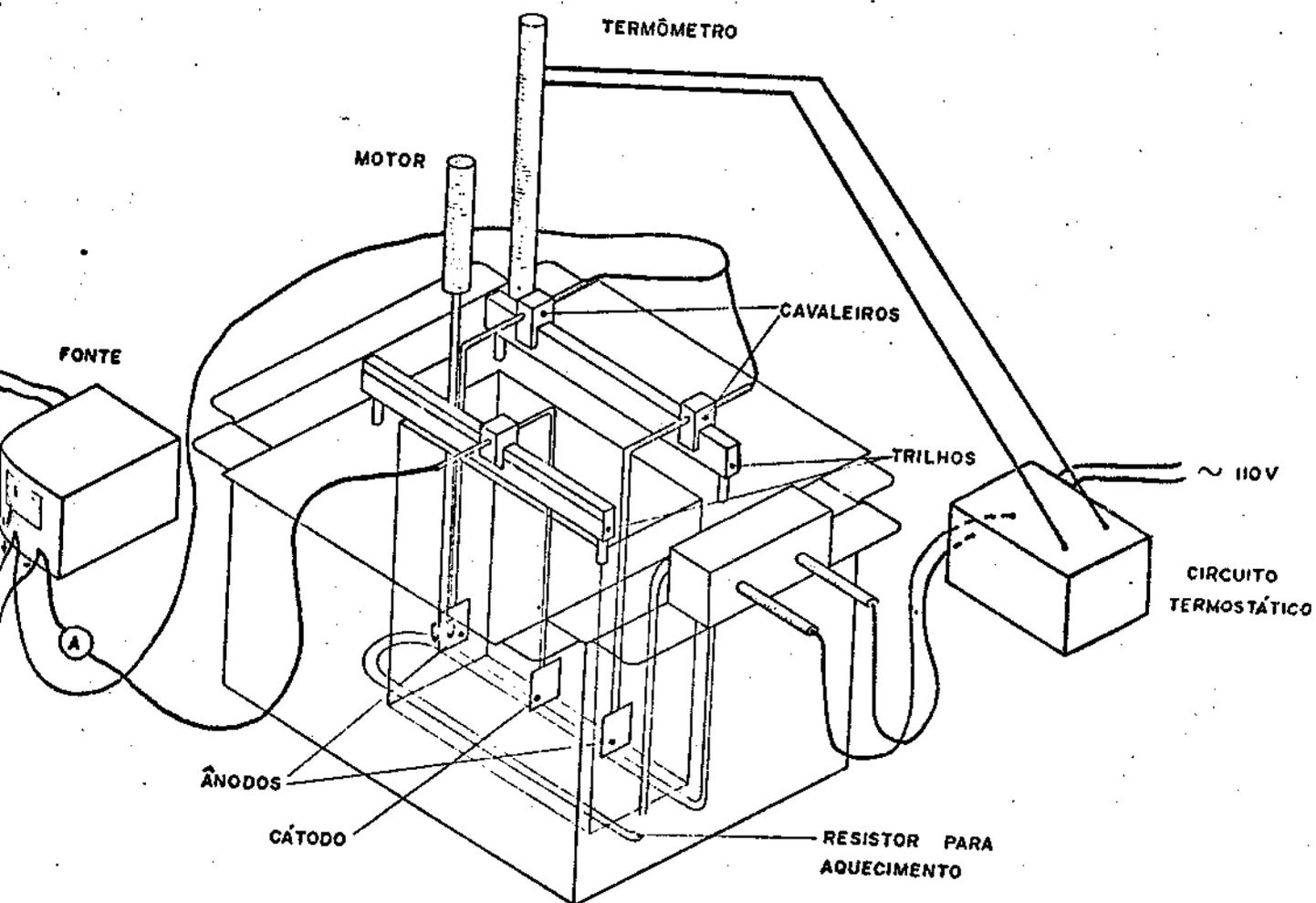


Figura 3-1 - Sistema de eletrodeposição utilizado.

No sistema descrito pela figura 3-1, a temperatura do banho pode ser mantida fixa em uma faixa de $\pm 1^{\circ}\text{C}$, pela conexão do circuito termostático a um termômetro de "fio metálico" e a um resistor de 700W. A disposição geométrica dos eletrodos dentro do banho eletrolítico, foi controlada através de cavaleiros sobre trilhos fixos com a precisão de $\pm 0,5$ mm. Utilizamos uma fonte para o polimento eletrolítico e outra para a deposição de níquel preto. Para a primeira

temos as seguintes especificações:

Faixa de corrente 0 a 10 A CC

Faixa de tensão 0 a 12 V CC

E para a segunda:

Faixa de corrente 0 a 1,8 A CC

Faixa de tensão 0 a 30 V CC

A agitação do banho eletrolítico foi obtida através de uma hélice acoplada a um motor de velocidade variável (sistema Fisaton modelo 711R), sendo que mantivemos a mesma velocidade durante a confecção de todas as amostras.

Com o sistema descrito, foi obtida a reprodutibilidade das amostras confeccionadas como veremos no decorrer do capítulo.

3.3 - Preparação do substrato

A preparação do substrato foi feita em duas fases distintas: limpeza e polimento.

A limpeza é necessária, principalmente, para o polimento eletrolítico, sendo obtida por imersão das peças durante 20s em ácido nítrico a 65%, para se retirar a camada superficial de óxidos formada sobre o cobre metálico. Após este procedimento, as amostras foram lavadas em água deionizada e álcool etílico e a seguir, secas.

A fase seguinte na preparação do substrato, é o polimento. A finalidade do polimento é aumentar a refletância do substrato, parâmetro importante na confecção

de superfícies seletivas e também facilitar a aderência do filme eletrodepositado. Foram feitas duas tentativas de polimento: mecânico e eletrolítico.

O polimento mecânico foi obtido através de uma sequência de lixas, cada vez mais finas, de 200 μm a 30 μm colocadas em uma politriz "Minnett Polisher" e pastas de diamantes de 9 μm a 0,3 μm . Na figura 3-3 temos a refletância espectral em função do comprimento de onda para o cobre assim polido.

O polimento eletrolítico do cobre, foi feito utilizando o sistema descrito anteriormente (figura 3-1) nas seguintes condições:

Densidade de corrente: 0,3 A/cm²;

Tempo de polimento; 2 minutos;

pH do banho: entre 1,1 e 1,5;

2 cátodos de aço inox; distanciados de 10 cm;

relação ânodo-cátodo: 1:5

eletrólito utilizado:

etanol: 250 ml

ácido fosfórico: 250 ml

água: 500 ml

propanol -1 : 50 ml

uréia: 5g.

Neste polimento é retirado material da amostra (ânodo) através da corrente elétrica. Dentro do eletrólito as linhas de força se concentram nas pontas, assim, há maior retirada de material nestas pontas, tornando a amos-

tra praticamente plana, o que favorece a aderência de filmes eletrodepositados.⁽⁴⁾ Após o polimento, as amostras foram lavadas, respectivamente, em água deionizada e álcool etílico e, a seguir, secas. Um cuidado a ser tomado diz respeito ao pH do banho. Inicialmente, este tem pH ao redor de 1,5 e após polir cerca de 26 amostras, o pH apresenta-se em torno de 1,1. Notamos que para valores de pH entre 1,5 e 1,1, as características espectrais das amostras são praticamente as mesmas, mas para valores abaixo de 1,1, a refletância das amostras diminui. Deve-se também limpar os cátodos, após o polimento de cada série de 5 amostras.

Na figura 3-2 temos a refletância espectral do cobre em função do comprimento de onda, para várias amostras polidas eletroliticamente. Pode-se notar que o polimento eletrolítico é reprodutivo.

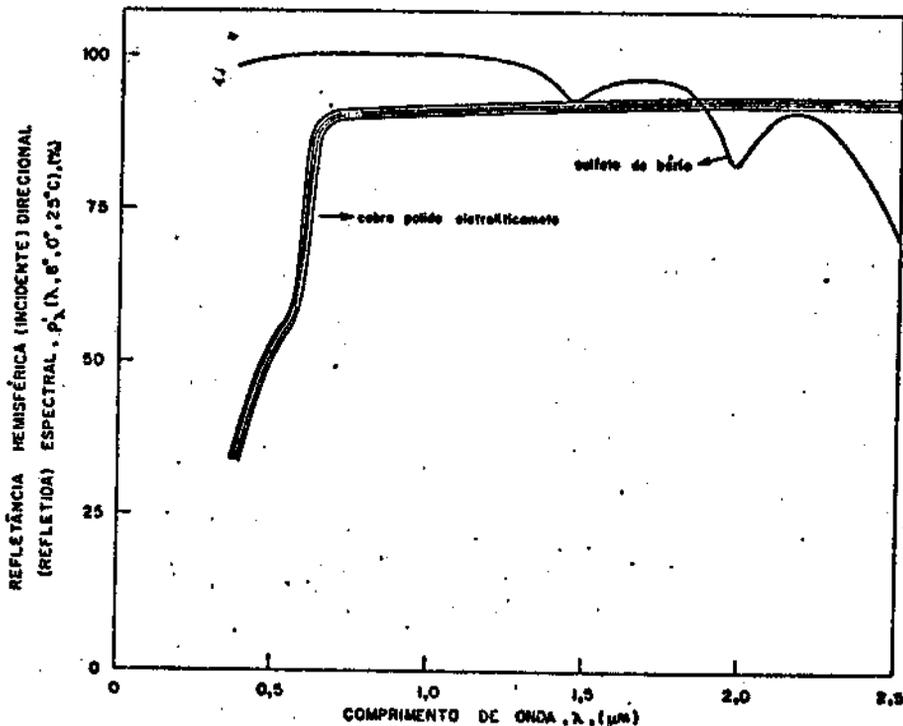


Fig. 3-2 - Refletância hemisférica (incidente) direcional (refletida) espectral ρ_{λ} (λ , 80, 00, 250C) em função do comprimento de onda para várias amostras de cobre metálico, polidos eletroliticamente.

Os dois tipos de polimento efetuados, podem ser comparados através dos fatores: refletância, tempo - gasto na preparação e facilidade na confecção. Na figura 3-3 - temos a refletância hemisférica (incidente) direcional (refletida) espectral para o cobre polido através dos dois tipos de polimento apresentados, bem como o mesmo valor citado na referência 2 . Podemos notar que o cobre polido eletroliticamente é mais refletor que o cobre polido mecanicamente e difere pouco do valor apresentado em 2.

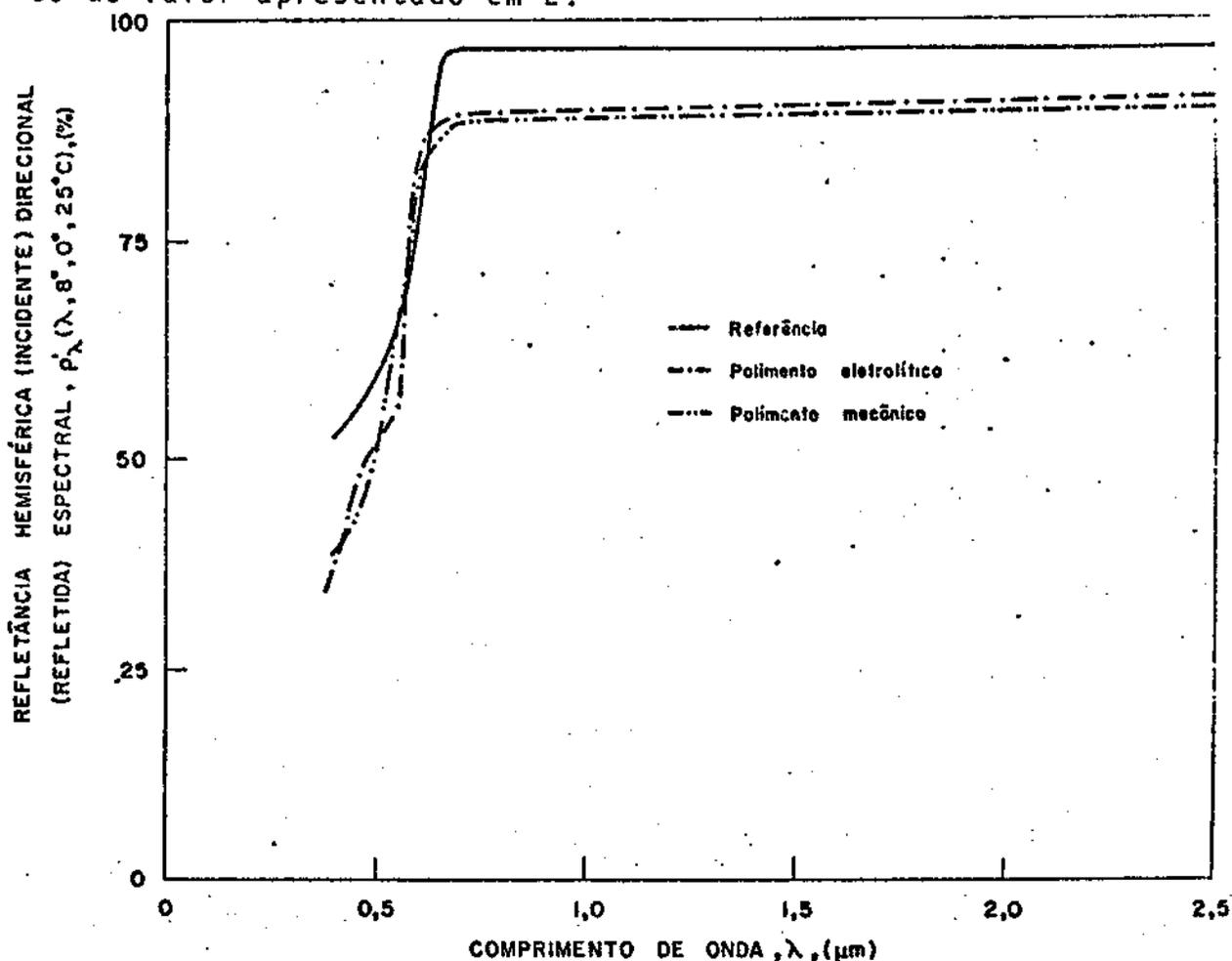


Figura 3-3 - Refletância hemisférica (incidente) direcional (refletida) $\rho_{\lambda}^i(\lambda, 8^{\circ}, 0^{\circ}, 25^{\circ}\text{C})$ em função do comprimento de onda para o cobre polido através dos polimentos: a) mecânico; b) eletrolítico; c) referência.

O tempo gasto no polimento mecânico é cerca de dez vezes maior. Além disso, no processo eletrolítico as amostras são confeccionadas mais facilmente. Levando-se em conta os fatores acima e o número bastante grande de amostras a serem preparadas (109), decidimos optar pelo polimento eletrolítico.

3-4 - Eletrodeposição

As superfícies seletivas de níquel - preto, foram obtidas por eletrodeposição em substratos de cobre metálico polido, utilizando para tanto, o eletrólito⁽⁵⁾, com a seguinte composição por litro de água:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75 g
Zn SO_4	28 g
$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	24 g
$\text{NH}_4 \text{SCN}$	17 g
$\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2 g

Usando o sistema da figura 3-1, com dois ânodos de níquel metálico distanciados de 10 cm, foram confeccionadas 109 amostras com diferentes densidades de corrente, tempo de eletrodeposição e temperatura do banho. Com base em testes anteriores (6,7), escolhemos os seguintes valores:

Densidade de corrente J : de 1 mA/cm^2 a 5 mA/cm^2 ;

Tempo de eletrodeposição t : de 0,5 min. a 20 minutos;

Temperatura do banho T : entre 24°C e 80°C .

Na tabela 3-1 abaixo enumeramos os valores de; J, t e T, para o processo experimental.

J (mA/ cm ²)	t (minutos)	T (°C)
1;2;3;4;5	0,5;1;1,5;2;2,5;3;3,5;4; 4,5;5;6; 7; 8; 9; 10;15;20;	30
1; 2; 3	4,0	24;30;40;50 60;70;80;
4	2,5	24;30;40;50 60;70;80

Todas as amostras têm o mesmo tamanho: 3 x 3 cm e foram confeccionadas com pH do banho entre 2,75 e 2,90 e agitação - constante e idêntica para todas as amostras.

A reprodutividade das amostras confeccionadas pode ser verificada na figura 3-4, onde temos a reflexão hemisférica (incidente) direcional (refletida), para 10 amostras construídas com as especificações:

$$J = 3 \text{ mA/cm}^2, \quad t = 4 \text{ minutos} \quad \text{e} \quad T = 30^\circ\text{C}.$$

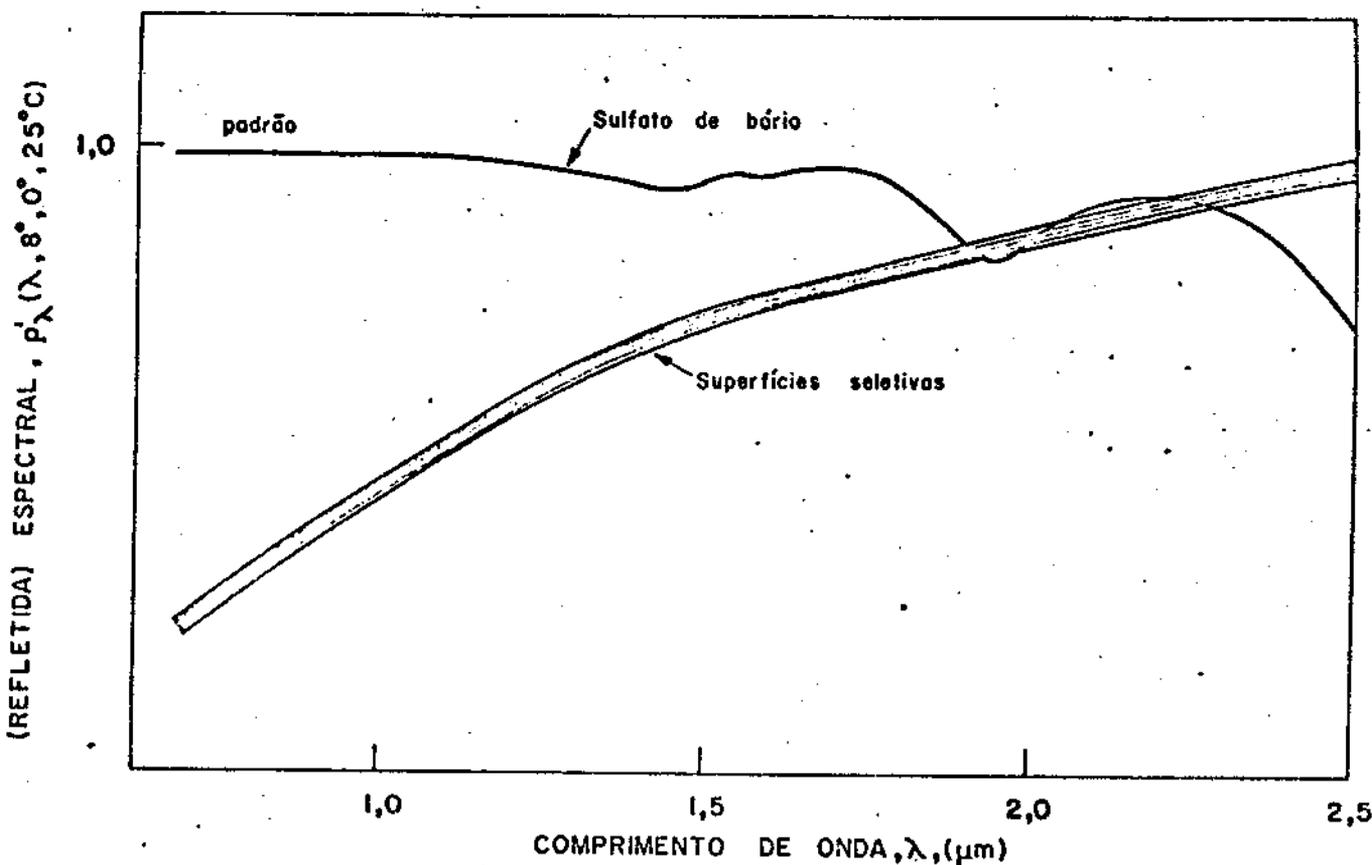


Figura 3-4 - Refletância hemisférica (incidente) direcional (refletida) espectral $\rho_{\lambda}^i(\lambda, 8^{\circ}, 0^{\circ}, 25^{\circ}\text{C})$ em função do comprimento de onda λ , para 10 amostras de níquel preto, construídas e medidas nas mesmas condições.

3.5 - MÉTODOS DE MEDIDA

Como vimos no ítem 2-6.2 as quantidades físicas relevantes na análise de superfícies seletivas são: a absortância direcional total solar e a emitância hemisférica total infravermelha. Tais quantidades podem ser medidas tanto por métodos calorimétricos, como por métodos espectrofotométricos.

No método calorimétrico, a amostra de área conhecida (A), é colocada dentro de uma cavidade evacuada. A temperatura da amostra pode ser controlada através de um aquecedor elétrico. Conhecendo-se o fluxo de calor cedido à amostra (Q_{out}), bem como a temperatura da amostra (T_1) e da cavidade (T_0), podemos obter a emitância (ϵ) através da equação⁽⁸⁾

$$Q_{out} = \sigma A \epsilon (T_1^4 - T_0^4) \quad (3-1)$$

σ é a constante de Stefan - Boltzmann.

A absortância é obtida de modo semelhante.

No método espectrofotométrico, a quantidade medida é a refletância. A partir das relações existentes entre as propriedades radiativas para materiais opacos (ítem 2-5), levando-se em conta a lei de Kirchhoff (ítem 2-4), obtemos a absortância e a emitância. Assim sendo, trata-se de uma técnica de medida indireta. Dependendo do espectrofotômetro utilizado, obtêm-se as diferentes refletâncias definidas no ítem 2-3.3. Além disso ele é comparativo, ou seja, o fluxo radiante refletido é medido em comparação com um padrão. Depen

dendo da região em que se trabalha, são usados diferentes padrões.

Neste trabalho utilizamos medidas espectrofotométricas. Elas têm como vantagem sobre os calorimétricos fornecer quantidades direcionais e espectrais. Usamos como padrões sulfato de bário na faixa solar (0,38 a 2,5 μm) e cobre polido eletroliticamente no infravermelho (2,5 a 20,0 μm)

3.5.1 - Descrição das medidas

Como já foi dito anteriormente, a absortância direcional total solar $\alpha_s^i(\beta, \theta, T_s)$ e a emitância hemisférica total $\epsilon(T)$; são as quantidades de interesse para as superfícies seletivas. A primeira é medida na faixa solar de 0,38 μm a 2,5 μm e a segunda na região do infravermelho entre 2,5 μm a 20,0 μm .

Para medidas na faixa solar, utilizamos o espectrofotômetro Zeiss DMC -25, com as seguintes características:

iluminação policromática hemisférica com lâmpada de tungstênio de 250W; esfera integradora ZR - 14 de sulfato de bário, com 100 mm de diâmetro;

área iluminada da amostra: 3,3 cm^2 ;

Monocromador duplo.

Um esquema ilustrativo de como foram feitas as medidas está na figura 3-5⁽⁹⁾.

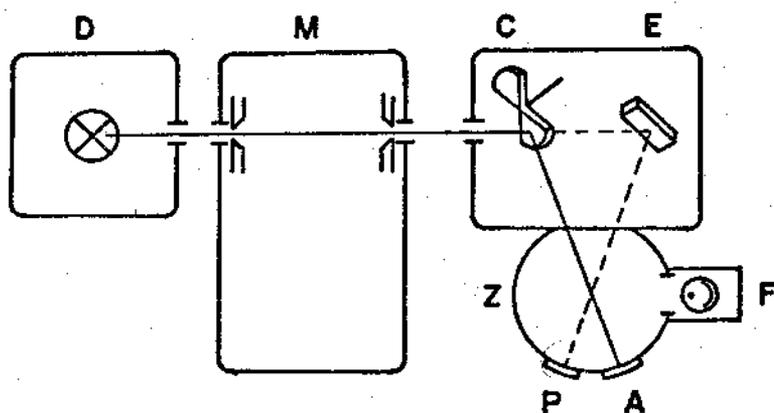


Figura 3-5 - A radiação emitida pela fonte F ilumina através da esfera integradora Z, a amostra A e o padrão P, hemisférica e policromaticamente. A radiação refletida pela amostra A ou pelo padrão P, através do "chopper" C e do espelho E, alternadamente passam pelo monocromador duplo M e chegam ao detetor D.

A iluminação através da esfera integradora é hemisférica e o feixe refletido é coletado a 89° da normal à amostra. Fizemos portanto, medidas de refletância hemisférica (incidente) direcional (refletida) espectral

$$\rho_{\lambda}^i (\lambda, 89^\circ, 0^\circ, 25^\circ\text{C})$$

Alguns gráficos ilustrativos estão na figura 3-6.

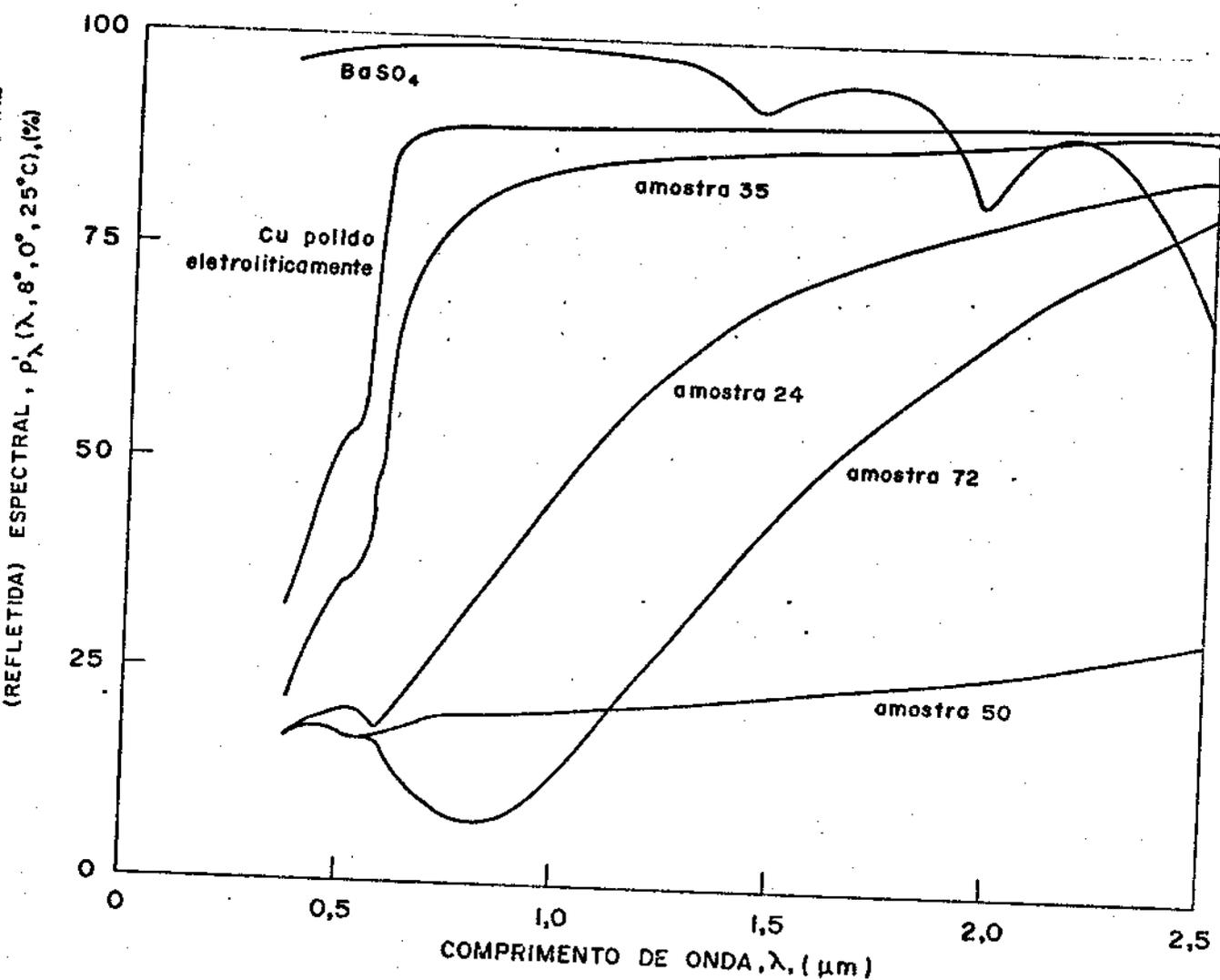


Figura 3-6 - Refletância hemisférica (incidente) direcional (refletida) espectral em função do comprimento de onda, para algumas amostras de superfícies seletivas de níquel preto.

Da expressão (2-60) temos:

$$\alpha'_\lambda (\lambda, \beta, \theta, T) = 1 - \rho'_\lambda (\lambda, \beta, \theta, T) \quad (3-2)$$

A absortância direcional total solar ($\alpha'_s(\beta, \theta, T)$) é obtida fazendo-se a integração numérica (Apêndice - B) em λ de $\rho'_\lambda (\lambda, 80, 00, 250\text{C})$ na faixa de 0,38 μm a 2,5 μm , ou seja:

$$\alpha'_s (80, 00, 250\text{C}) = 1 - \rho' (80, 00, 250\text{C})$$

Como padrão para as medidas

de $\rho_{\lambda}(\lambda, 80, 00, 250 \text{ C})$, usamos sulfato de bário prensado^(9,10) cujo espectro está na figura 3-6.

As medidas na faixa de $2,5 \mu\text{m}$ a $20,0 \mu\text{m}$, foram feitas no espectrofotômetro Perkin-Elmer 180, nas seguintes condições:

área iluminada da amostra: 24 mm^2 ;

Acessório de refletância microespecular;

ângulo do feixe em relação a normal da amostra: 20° ;

padrão de refletância: cobre polido eletroliticamente (substrato)

O diagrama óptico do Perkin-Elmer 180⁽¹¹⁾ e do acessório de refletância usado é mostrado na figura 3-7

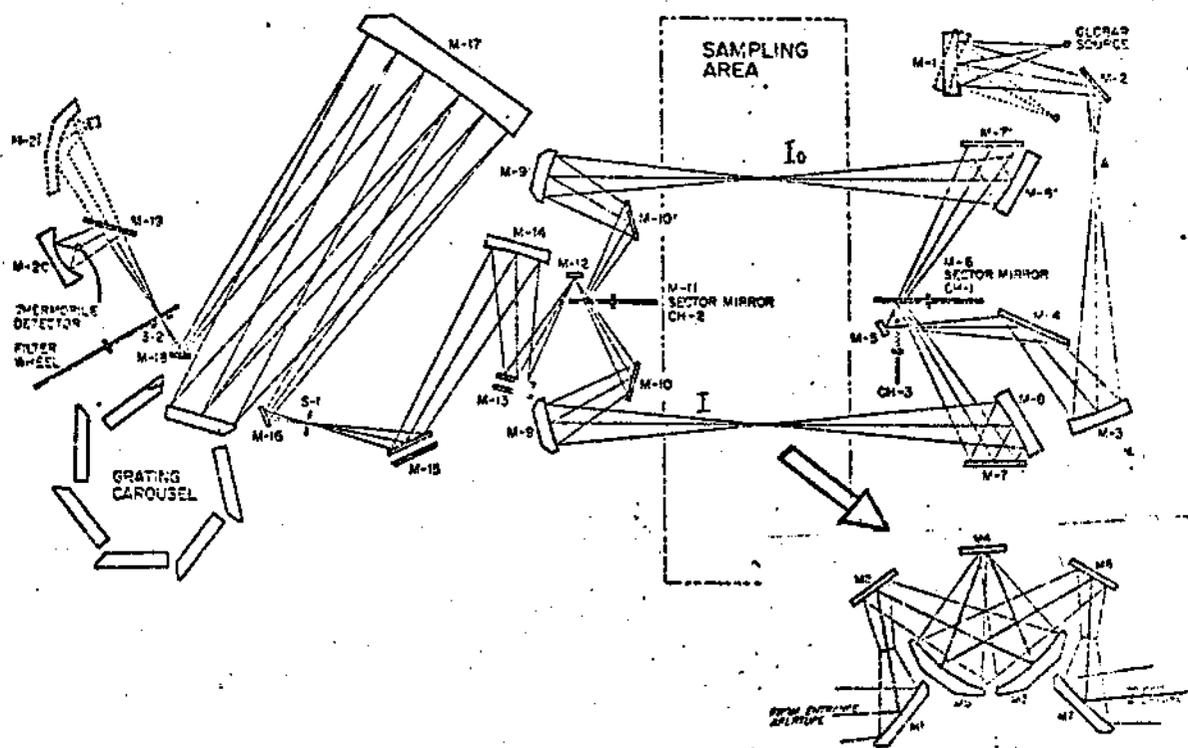


Figura 3-7 - Diagrama óptico de Perkin-Elmer 180 (extraído do manual do aparelho).

Com o acessório de refletância utilizado a amostra é iluminada direcionalmente (20° em relação à normal da amostra) e o feixe refletido é também coletado a 20° da normal à amostra, portanto medimos nesta faixa a refletância bidirecional espectral cuja notação será: $\rho_{\lambda,m}''(\lambda, 20^\circ, 0^\circ, 20^\circ, 180^\circ, 25^\circ\text{C})$. O resultado de medidas efetuadas em algumas amostras estão na figura 3-8.

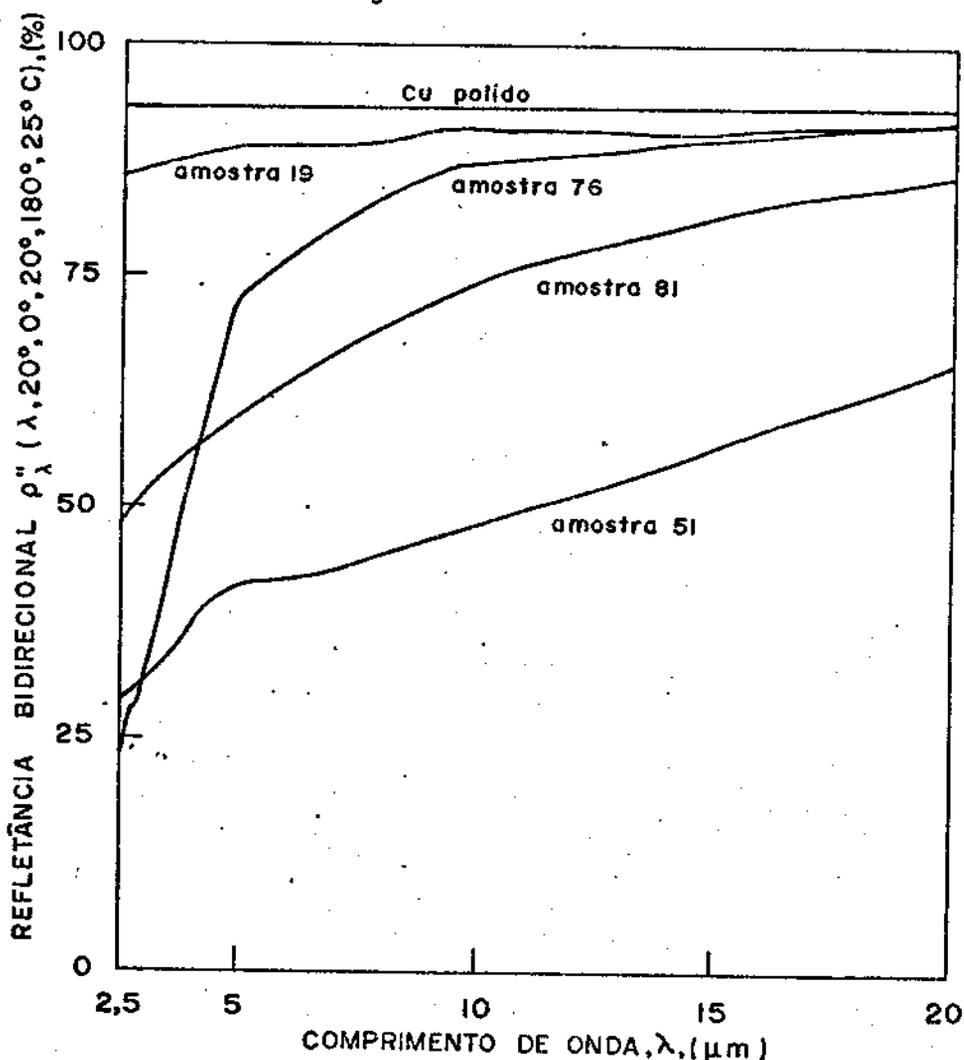


Figura 3-8 - Refletância bidirecional espectral $\rho_{\lambda,m}''(\lambda, 20^\circ, 0^\circ, 20^\circ, 180^\circ, 25^\circ\text{C})$ em função do comprimento de onda, para algumas amostras de superfícies seletivas de níquel preto.

As nossas amostras são praticamente especulares, como podemos mostrar pelo experimento, que passaremos a descrever, feito no espectrofotômetro DMC -25 (figura 3-9). Portanto para $\lambda = 2,5 \mu\text{m}$, ponto comum nos dois aparelhos, os valores das refletâncias medidas não apresentam diferença significativa, embora sejam medidas em condições diferentes.

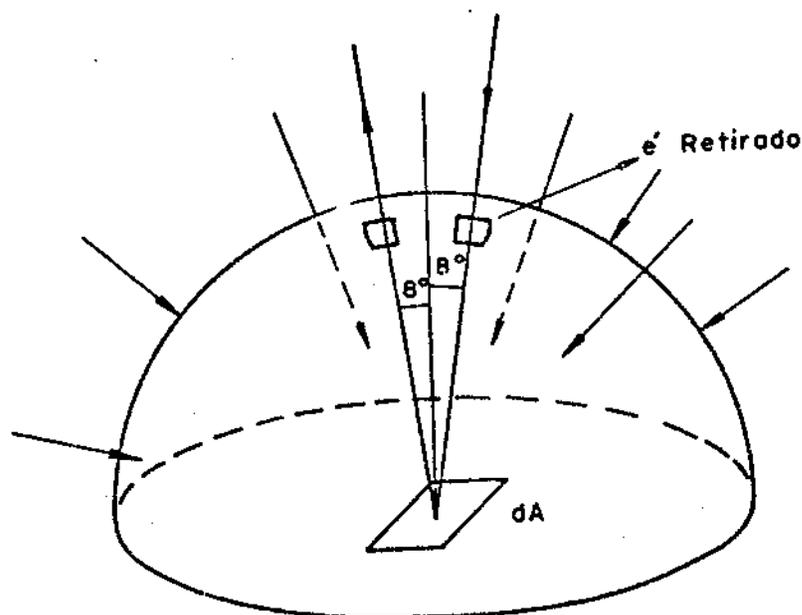


Figura 3-9 - Funcionamento da "armadilha de brilho" da esfera integradora ZR - 14' do DMC - 25.

Retirando-se parte da esfera integradora (armadilha de brilho do DMC -25), que faz incidir na amostra a radiação no mesmo ângulo de medida (80), mediremos somente a componente difusa da refletância da amostra. Deste modo, se a componente difusa for pequena, quando comparada a refletância obtida com a iluminação da esfera toda (especular e difusa), podemos garantir que a amostra é especular. Utilizando este procedimento, encontramos os valores das componentes difusa e especular mais difusa, que estão na figura 3-10, para amostras de superfícies seletivas de níquel preto, espelhos de ouro e de alumínio e cobre polido eletroliticamente.

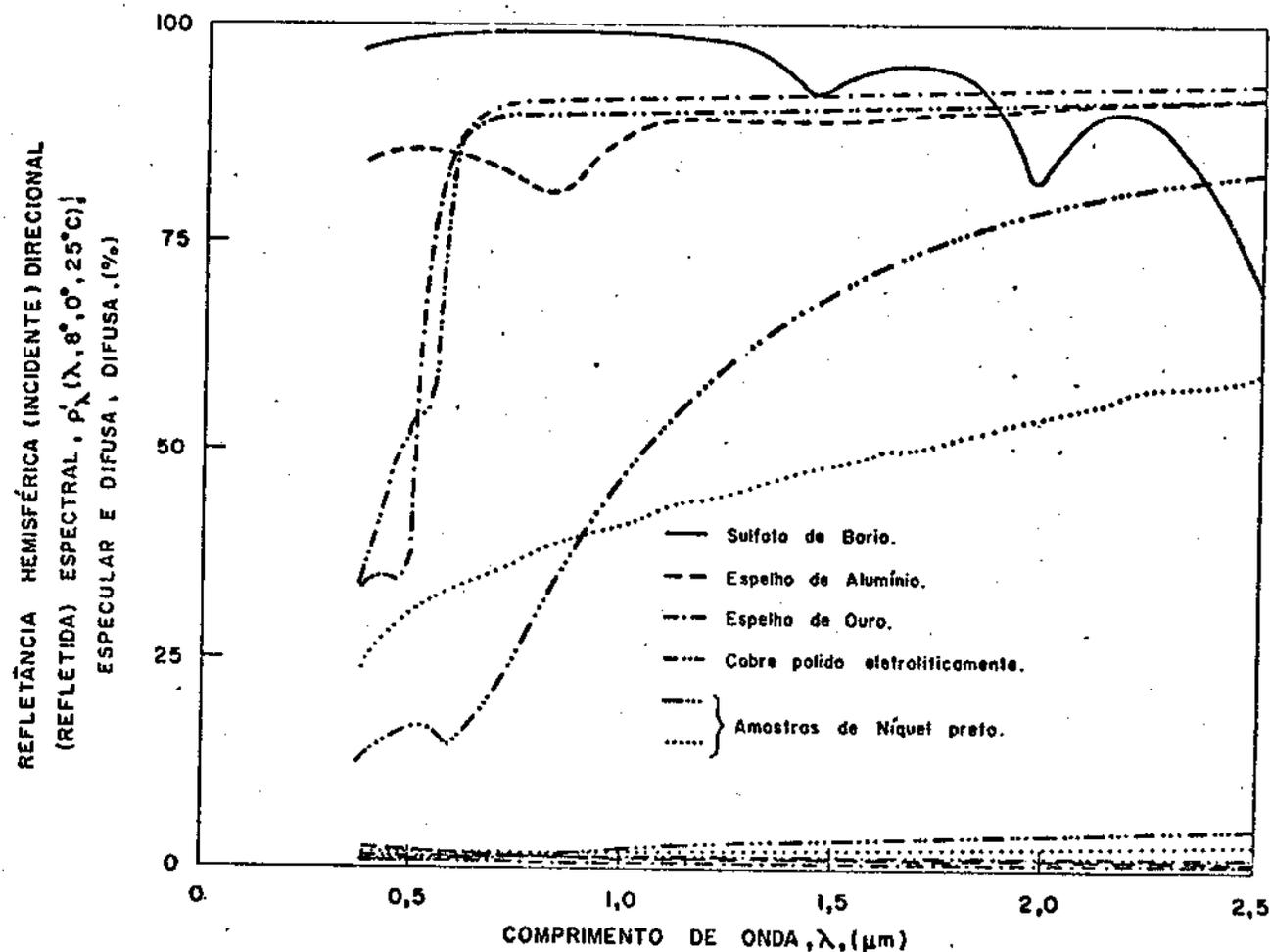


Figura 3-10 - Refletância hemisférica (incidente) direcional (refletida) espectral (especular mais difusa) $\rho'_{\lambda,g}(\lambda, 80^\circ, 0^\circ, 250^\circ\text{C})$ e refletância hemisférica (incidente) direcional (refletida) espectral (difusa) $\rho'_{\lambda,d}(\lambda, 80^\circ, 0^\circ, 250^\circ\text{C})$ em função do comprimento de onda para: a) amostras de níquel - preto; b) espelho de ouro; c) espelho de alumínio; d) cobre polido eletroliticamente (substrato).

A especularidade das nossas amostras fica evidenciada na figura 3-10 acima, onde se pode notar a semelhança de comportamento espectral, quanto as componentes especular mais difusa ou difusa somente das superfícies seletivas e dos espelhos de ouro e de alumínio. A refletância bidirecional espectral medida no Perkin - Elmer 180 é dada por:

$$\rho_{\lambda,m}''(\lambda, 200, 1800, 200, 00, 250C) = \frac{i_{\lambda,r}''(\lambda, 200, 1800, 200, 00, 250C)}{i_{\lambda,i}'(\lambda, T)} \quad (3-3)$$

pois o aparelho compara a potência refletida pela amostra (I) com a potência do feixe de referência (I_0) (figura 3-7)

De (2-29) temos:

$$\rho_{\lambda}''(\lambda, \beta_r, \theta_r, \beta, \theta, T) = \frac{i_{\lambda,r}''(\lambda, \beta_r, \theta_r, \beta, \theta, T)}{i_{\lambda,i}'(\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos\beta \, d\omega} \quad (3-4)$$

Portanto:

$$\rho_{\lambda,m}''(\lambda, 200, 1800, 200, 00, 250C) = \rho_{\lambda}''(\lambda, 200, 1800, 200, 00, 250C) \cos 200 d\omega \quad (3-5)$$

Como as nossas amostras são especulares, usando (2-39) temos:

$$\rho_{\lambda,m,l}''(\lambda, 200, 00, 250C) = \rho_{\lambda,l}''(\lambda, 200, 00, 250C) \cos 200 \, d\omega \quad (3-6)$$

De (2-44):

$$\rho_{\lambda,l}''(\lambda, \beta, \theta, T) \cos\beta \, d\omega = \rho_{\lambda,l}'(\lambda, \beta_r, \theta_r, T) = \rho_{\lambda,l}'(\lambda, \beta, \theta, T)$$

Então:

$$\rho_{\lambda,m}''(\lambda, 200, 00, 250C) = \rho_{\lambda,l}'(\lambda, 200, 00, 250C) \quad (3-7)$$

Como vimos anteriormente nossas amostras são compostas de um substrato metálico refletor e um filme praticamente transparente no infravermelho ($\lambda > 2,5 \mu\text{m}$). Desse modo, a refletância das nossas amostras, acima de $2,5 \mu\text{m}$ é ditada pela refletância do substrato.

Segundo o compêndio Thermal Radiative Properties - V-7, IFI/PLENUM - NEW YORK - Washington - 1970-

a refletância do cobre polido independe do ângulo de incidência da radiação; como nossas amostras são especulares, usando (2-46) temos:

$$\rho_{\lambda,m}''(\lambda, 20^\circ, 180^\circ, 20^\circ, 0^\circ, 25^\circ\text{C}) = \rho_{\lambda,\ell}'(\lambda, 20^\circ, 0^\circ, 25^\circ\text{C}) = \rho_\lambda(\lambda, 25^\circ\text{C})$$

(3 - 8)

Integrando-se numericamente

$\rho_{\lambda,m}''(\lambda, 20^\circ, 180^\circ, 20^\circ, 0^\circ, 25^\circ\text{C})$ em λ de 2,5 a 20 μm (Apêndice B), obtemos $\rho(25^\circ\text{C})$ e usando (2-64b) obtemos a emitância hemisférica $\epsilon(25^\circ\text{C})$ para as amostras de níquel preto.

Neste trabalho consideramos que os erros nas medidas espectrofotométricas estão condicionados à imprecisão intrínseca dos dois aparelhos de medida utilizados, a saber, nas medidas de refletância espectral e no comprimento de onda. Além disso, consideramos que estes erros são independentes. Na tabela 3-2 estão especificados estes erros.

Aparelho	Erros
Zeiss DMC -25	$\Delta_{\rho\lambda} = 0,4\%$
	$\Delta\lambda = 0,1 \text{ nm}$
Perkin-Elmer 180	$\Delta_{\rho\lambda} = 1\%$
	$\Delta k = 0,25 \text{ cm}^{-1}$

Tabela 3-2

$\Delta_{\rho\lambda}$ = erro no valor da refletância espectral

$\Delta\lambda$ = erro no valor do comprimento de onda

Δk = erro no valor do número de onda

4 - RESULTADOS

4.1 - Introdução

Neste capítulo apresentaremos os resultados experimentais da absorvância direcional total α' ($8^{\circ}, 0^{\circ}, 25^{\circ}\text{C}$), da emitância hemisférica total ϵ (25°C) e da figura de mérito $\alpha'(\mathbf{8}^{\circ}, \mathbf{0}^{\circ}, \mathbf{25}^{\circ}\text{C}) / \epsilon(25^{\circ}\text{C})$, que chamaremos de α, ϵ e α/ϵ respectivamente, para as superfícies seletivas de níquel preto, construídas segundo a descrição apresentada no capítulo 3. A influência isolada de cada um desses parâmetros serão apresentadas em função do tempo de eletrodeposição (t); da temperatura do banho eletrolítico (T) e da densidade superficial de carga (Q/A) conforme tabela 3-1.

4-2 - Comportamento de α, ϵ e α/ϵ em função de t , mantendo-se fixos T e a densidade de corrente (J)

Na figura 4-1 apresentamos a absorvância direcional total α e a emitância hemisférica total ϵ em função do tempo de eletrodeposição t .

No gráfico (figura 4-1), notamos que α cresce quando a densidade de corrente J cresce, no intervalo de tempo de 0 a 5 minutos. Na faixa de tempo compreendida entre 0 e 4 minutos, temos que ϵ permanece praticamente constante dentro de 10%, com o aumento de J .

Para tempos maiores que 10 minutos os valores de α permanecem praticamente constantes para cada densidade de corrente. Já os valores de ϵ crescem com o acréscimo de J , para tempos de eletrodeposição maiores que 5 minutos.

A variação da figura de mérito α/ϵ com t , - está representada na figura 4-2.

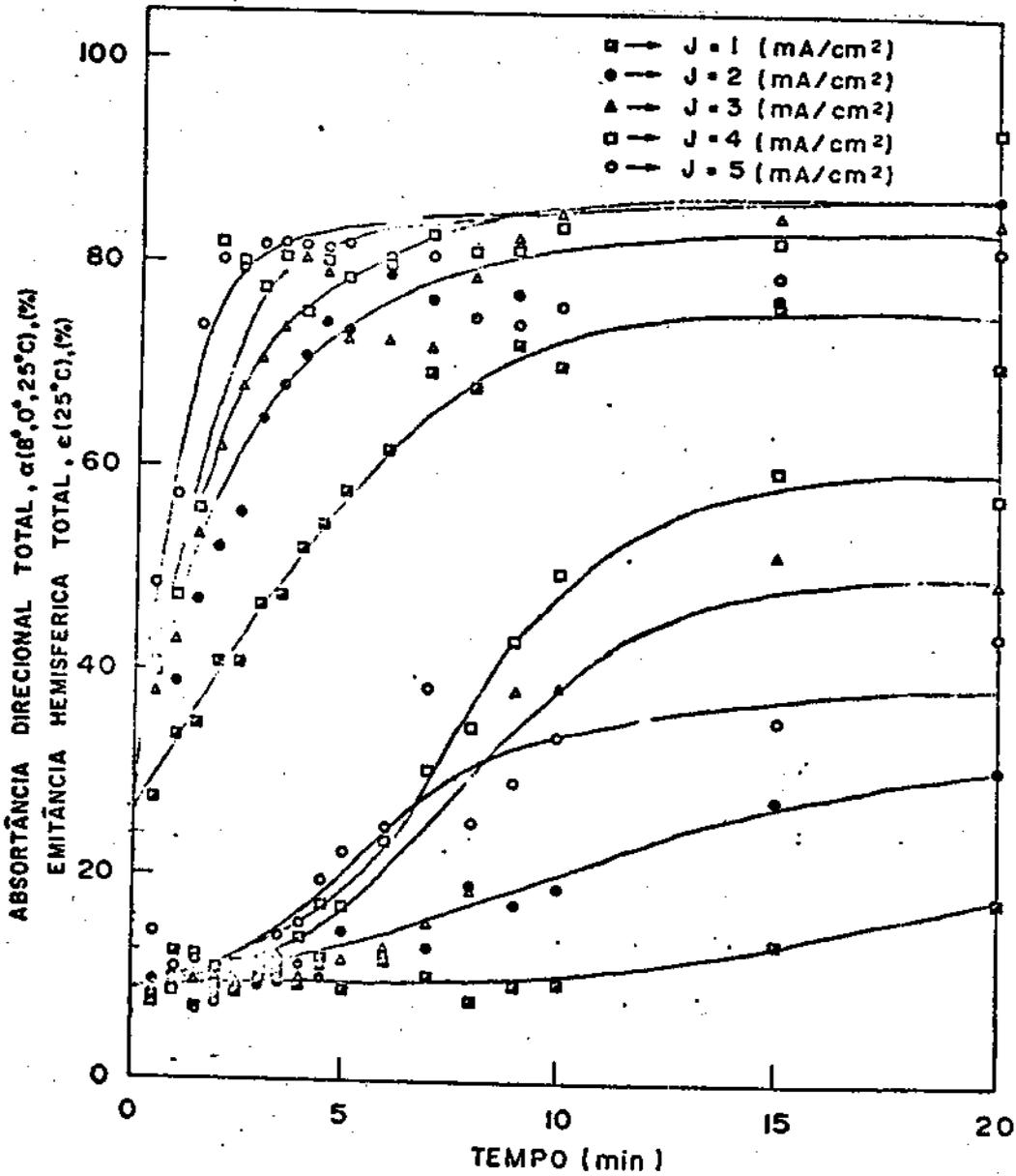


Figura 4-1 - Absortância direcional total α' (80,00,250C), (%), e a emitância hemisférica total ϵ (250C), (%), em função do tempo de eletrodeposição t (minutos), com J e T fixos (30°C).

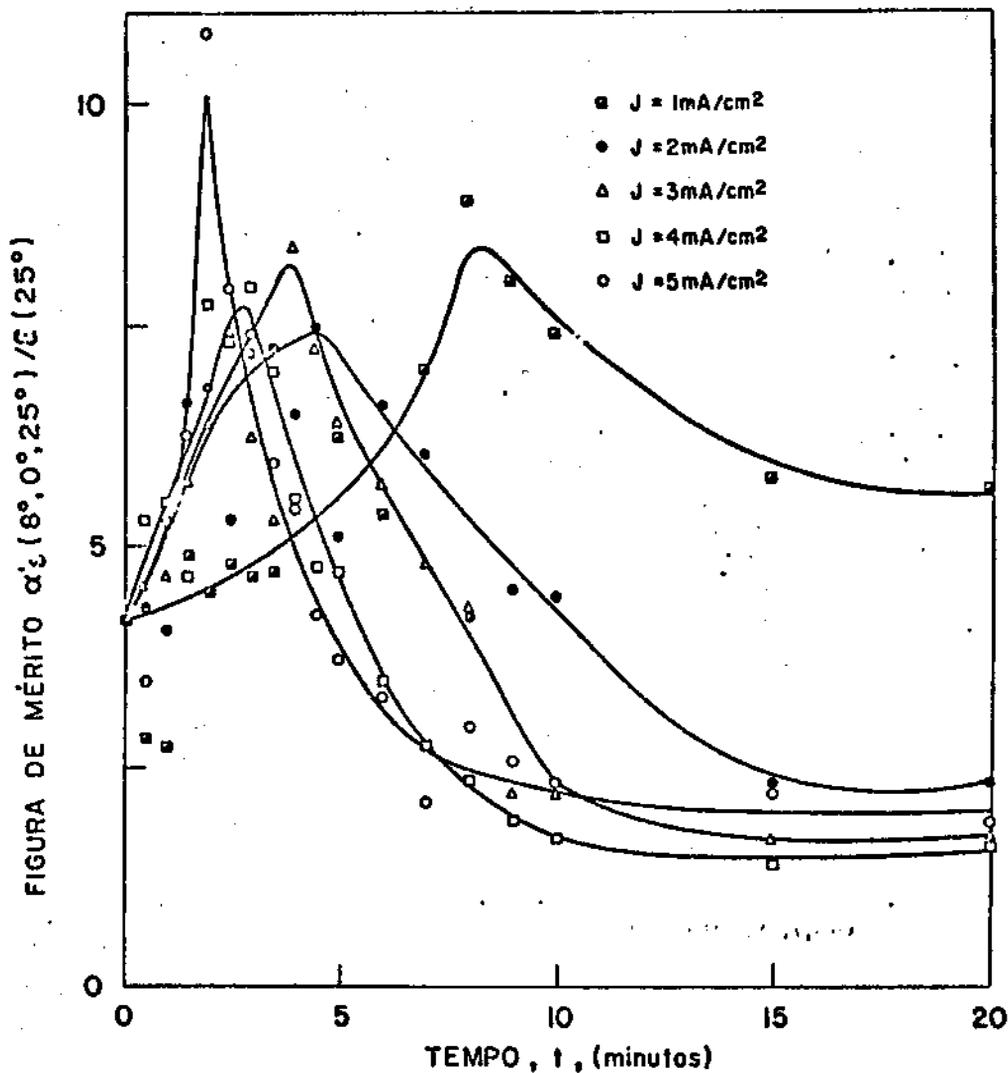


Figura 4-2 - Figura de mérito $\alpha'_i(8^\circ, 0^\circ, 25^\circ) / \epsilon(25^\circ)$ em função do tempo de eletrodeposição t (minutos), com J e T fixos (30°C)

Como se pode observar na figura 4-2 a razão α/ϵ cresce atingindo um ponto de máximo. Para tempos acima de 15 minutos os valores de α/ϵ são praticamente constantes, para cada densidade de corrente. Notamos também que o máximo valor de α/ϵ foi obtido para $J = 5\text{mA}/\text{cm}^2$ e $t = 2$ minutos e vale $10,81 \pm 0,01$.

4 - 3 - Comportamento de ϵ , em função da temperatura do banho eletrolítico, mantendo-se J e t fixos.

Da figura 4-3, notamos que os valores

de ϵ crescem com o aumento da temperatura do banho (T). Podemos inferir que a emitância cresce com a temperatura do banho no intervalo compreendido entre 24°C e 80°C , tendo mesmo uma variação que se aproxima de um comportamento linear conforme se pode observar na figura 4-3.

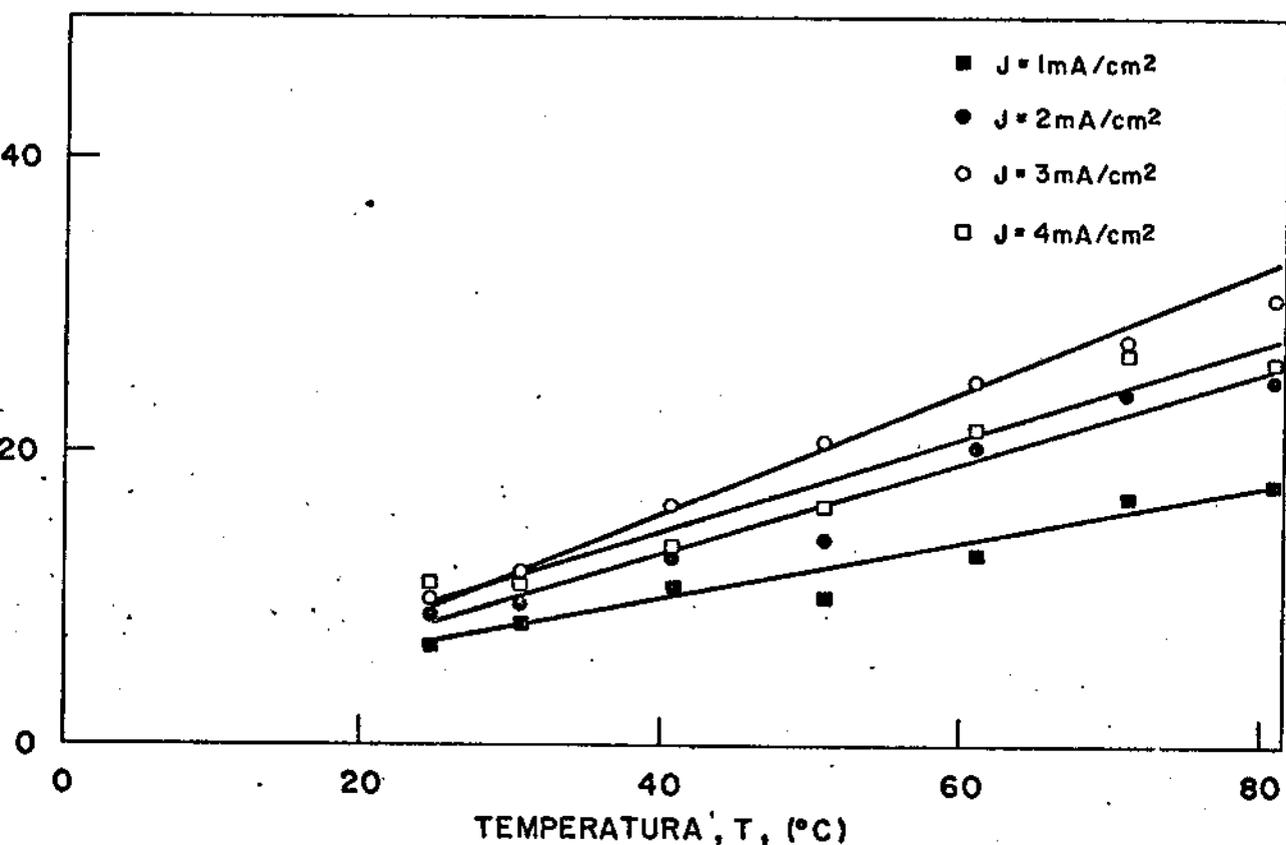


Figura 4-3 - Emitância hemisférica total $\epsilon(250^{\circ}\text{C})$, (%) em função da temperatura do banho T ($^{\circ}\text{C}$), com J e t fixos.

4-4 - Comportamento de α , ϵ e α/ϵ em função da densidade superficial de carga Q/A , com T fixo.

Na figura 4-4 temos o comportamento de α e ϵ em função da densidade superficial de carga Q/A , que atravessa o substrato. Notamos que para valores de Q/A até $0,8 \text{ C/cm}^2$, α cresce rapidamente, atingindo valores próximos

de 80%, tornando-se daí por diante praticamente constante. Os valores de ϵ apresentam um crescimento moderado até valores de Q/A da ordem de $1,4 \text{ C/cm}^2$. Para valores de Q/A maiores que $1,4 \text{ C/cm}^2$, ϵ mostra um crescimento mais acentuado, tendendo a valores constantes para os maiores que $2,4 \text{ C/cm}^2$. Os valores de Q/A foram obtidos mantendo-se J fixo e variando-se t , ou mantendo-se t fixo e variando-se J .

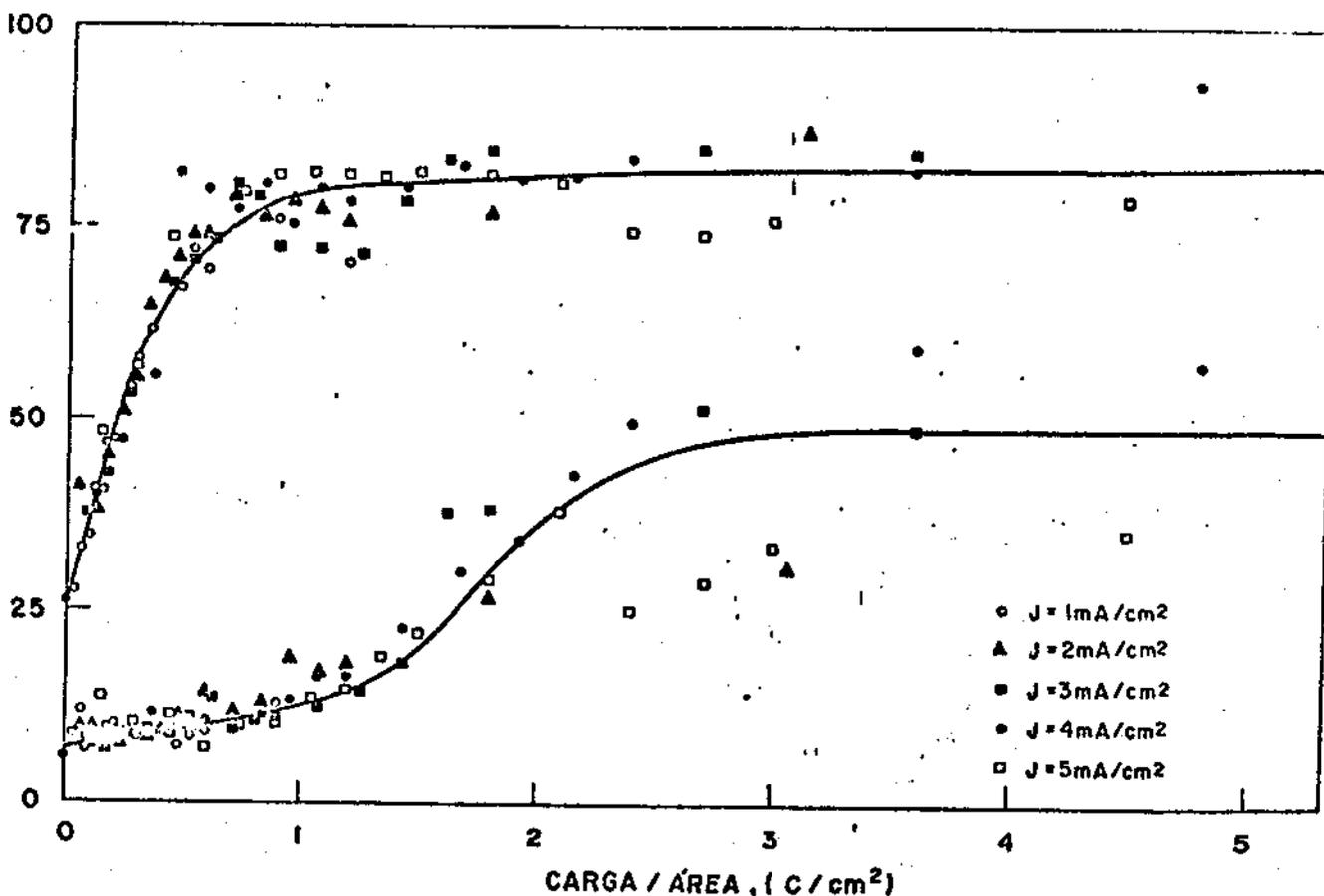


Figura 4-4 - Absortância direcional total α' ($80,00,250^\circ\text{C}$), (%) e emitância hemisférica total ϵ (250°C), (%) em função da densidade superficial de carga Q/A , (C/cm^2), com T fixo (30°C).

O comportamento de α/ϵ em função de Q/A pode ser visto na figura 4-5. Notamos que α/ϵ atinge um valor máximo no intervalo de $0,4 \text{ C/cm}^2$ a $0,7 \text{ C/cm}^2$ de Q/A ,

aproximadamente. Os valores de α/ϵ passam a ser praticamente constante para densidades superficiais de cargas superiores a $2,4 \text{ C/cm}^2$.

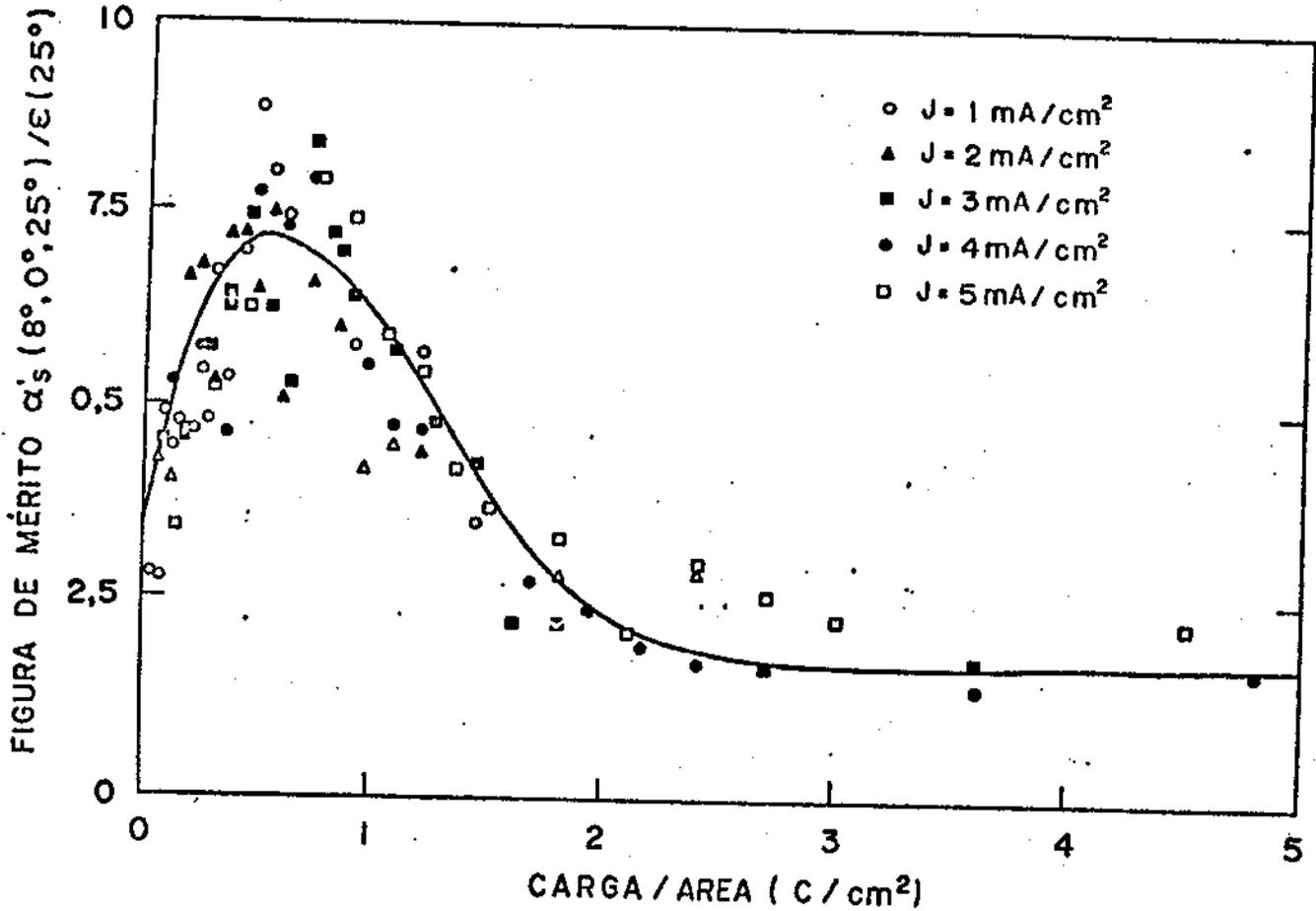


Figura 4-5 - Figura de mērito α/ϵ em função da densidade superficial de carga Q/A , (C/cm^2), com T fixo (30°C).

4 - 5 - Interpretação dos resultados

Na conversão fototérmica da energia solar, existe interesse em atingir temperaturas elevadas para os coletores de energia. Superfícies seletivas usadas nos coletores atingirão temperaturas mais elevadas se maximizarmos a absorção e minimizarmos a emissão, ou seja, deveremos ter as maiores figuras de mērito (α/ϵ) possíveis, como vimos no ítem 2-6.

Utilizando o método de eletrodeposição para a obtenção das superfícies seletivas de níquel preto, variamos a densidade de corrente (J) e o tempo de eletrodeposição (t), (ver tabela 3-1), a fim de se obter intervalos onde α/ϵ seja máxima. Analisando as figuras 4-1 e 4-2, onde temos o comportamento de α , ϵ e α/ϵ em função de t para J e T fixos, concluímos que dentro da faixa de tempo de 2 a 5 minutos é onde se concentra as maiores figuras de mérito para as superfícies seletivas de níquel preto construídas. O estudo do comportamento de α , ϵ e α/ϵ com t , pode fornecer informações sobre o processo de formação do filme "por etapas". Por exemplo quanto maior for o tempo, maior será a espessura do filme.

Observando-se o comportamento de α , ϵ e α/ϵ em função da densidade superficial de carga (figuras 4-4 e 4-5), podemos inferir que para valores de Q/A superiores a $1,7 \text{ C/cm}^2$ estes parâmetros são praticamente constantes, ou seja, do ponto de vista das propriedades óticas, os filmes eletrodepositados são os mesmos, a partir deste valor de densidade superficial de carga. Podemos notar também que os maiores valores de α/ϵ localizam-se no intervalo de Q/A entre $0,4 \text{ C/cm}^2$ e $0,8 \text{ C/cm}^2$.

Conforme podemos observar, a figura de mérito está relacionada com a carga total, que passa na superfície durante a eletrodeposição, não dependendo significativamente dos valores de densidade de corrente, ao menos na faixa estudada. Outro fator de influência é a temperatura do banho (figura 4-3); há um aumento da emitância com a temperatura. Para a absortância os resultados obtidos não foram conclusivos;

não podendo ser observado nenhum comportamento sistemático.

4 - 6 - Considerações gerais sobre os fatores que influem na seletividade.

Nas secções anteriores vimos a influência dos parâmetros da eletrodeposição nas propriedades "ópticas" das superfícies seletivas. O comportamento seletivo deve depender da composição química do filme, da condição da superfície, da estrutura e da sua espessura. A variação dos parâmetros de eletrodeposição, pode influenciar estas características. O estudo destas relações não foi objeto do presente trabalho.

Pelas informações bibliográficas que dispomos, não existem modelos teóricos que expliquem o processo físico de seletividade, para os filmes eletrodepositados.

A espessura dos filmes eletrodepositados seletivos é da ordem de $0,1 \mu\text{m}^{(12)}$; a composição química do filme (obtido por Tabor⁽⁵⁾) foi um "complexo" de Ni S-ZnS , sendo a superfície irregular e porosa. A explicação da seletividade a partir da composição e estrutura das superfícies dos filmes finos foi proposta por diversos autores. Seraphin⁽¹³⁾ sugere que a seletividade dos filmes eletrodepositados decorre da ação conjunta de efeitos de interferência e textura da superfície. Granqvist⁽¹⁴⁾ trabalhando com filmes evaporados de cromo, caracterizou-o como sendo partículas metálicas imersas em um meio dielétrico ("cermets") e existem evidências⁽¹⁵⁾ que este filme é semelhante à superfície seletiva eletrodepositada conhecida como cromo preto. Para os "cermets" conseguiu-se

5 - CONCLUSÃO

É possível eletrodepositar superfícies seletivas utilizando o eletrólito conhecido como "níquel preto". As condições de preparação para o filme de maior figura de mérito foram: substrato de cobre (99,95%) polido eletroliticamente; densidade de corrente $J = 5 \text{ mA/cm}^2$; tempo de eletrodeposição $t = 2$ minutos; temperatura do banho eletrolítico $T = 30^\circ\text{C}$. As medidas óticas desta foram: refletância solar do substrato $\rho'(80, 0^\circ, 25^\circ\text{C}) = 0,74$; absortância direcional total solar $\alpha'(80, 0^\circ, 25^\circ\text{C}) = 0,80$; emitância hemisférica total $\epsilon(25^\circ\text{C}) = 0,07$; figura de mérito $\alpha'(80, 0^\circ, 25^\circ\text{C}) / \epsilon(25^\circ\text{C}) = 11,43$; comprimento de onda de corte $\lambda_c = 2,0 \mu\text{m}$. Espera-se que a temperatura de equilíbrio deste filme, desprezadas as perdas por condução e convecção, para $E_s = 1000 \text{ W/m}^2$ incidência normal, seja da ordem de 400°C .

Observou-se que o fator relevante, na confecção das amostras eletrodepositadas de níquel preto, foi a carga que atravessa o eletrodo.

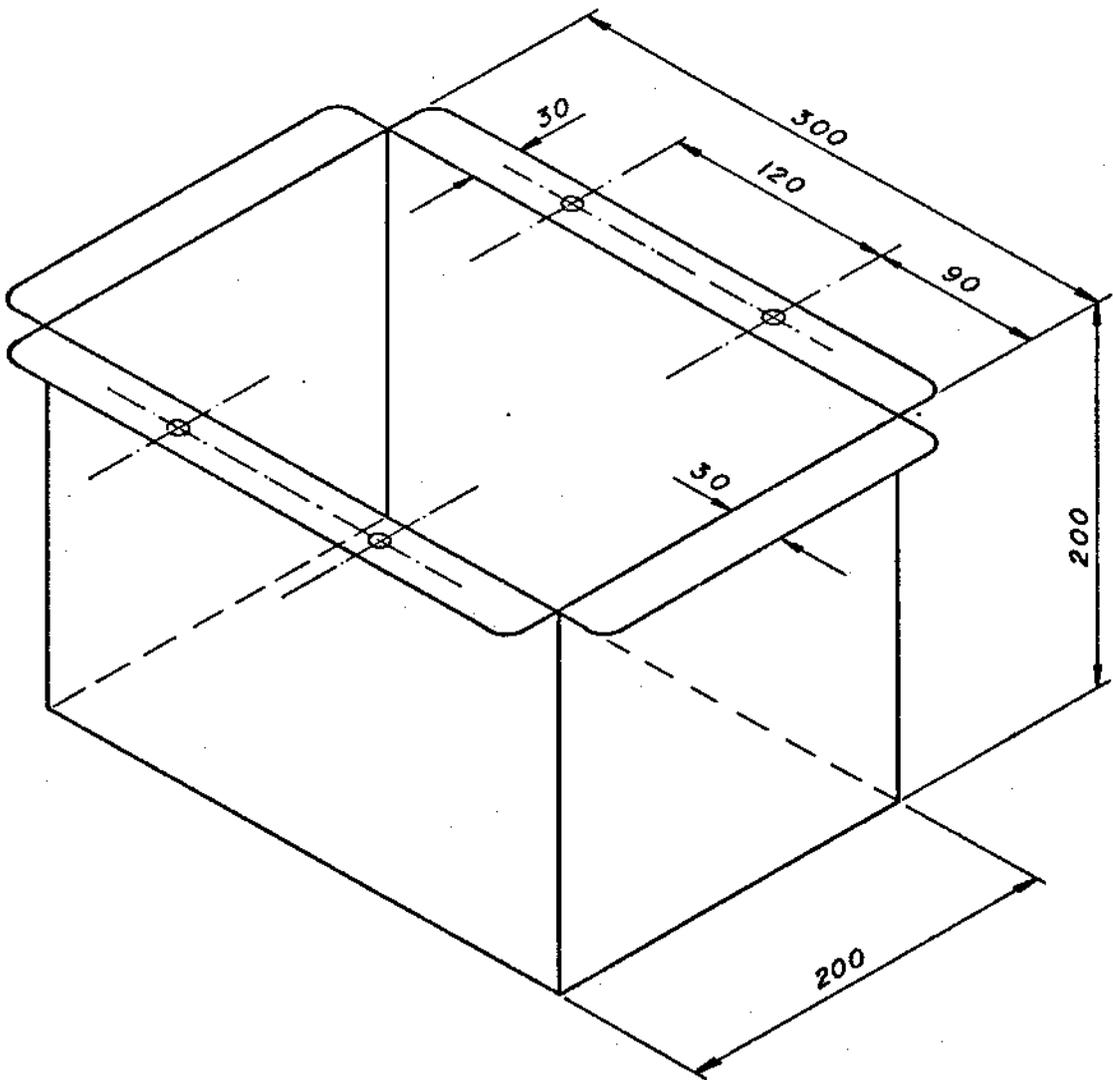
As medidas óticas das propriedades radiativas, para o tipo de superfícies descrito neste trabalho, podem ser efetuadas com espectrofotômetros que meçam refletância bidirecional ou refletância direcional hemisférica.

A metodologia por nós desenvolvida fornece resultados reprodutíveis e tem uma relativa simplicidade tecnológica, que permite o seu eventual emprego na industrialização desta, dentro da realidade brasileira atual.

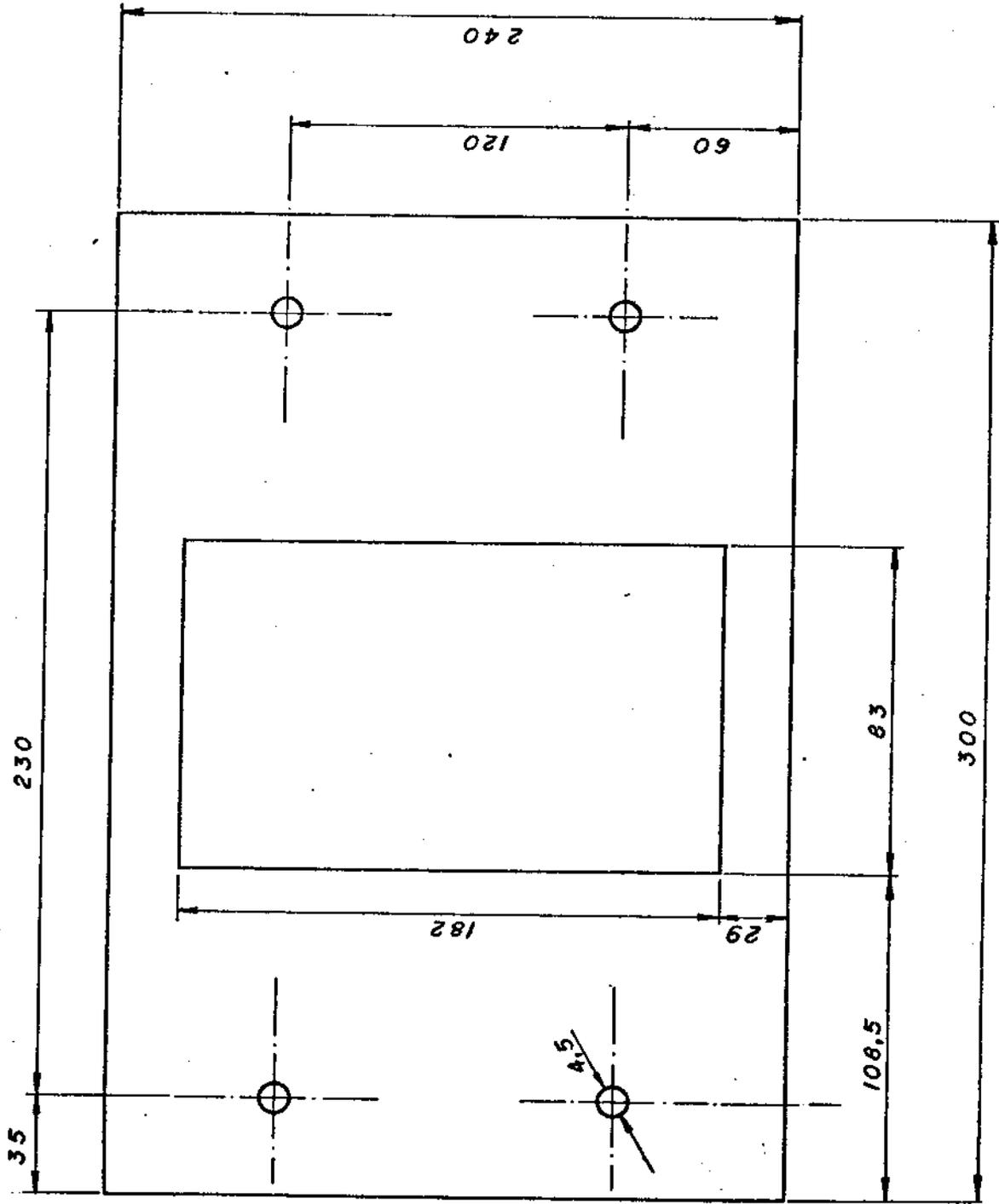
Os problemas não resolvidos deste trabalho são: explicação dos mecanismos físicos da interação da luz com o filme, processos eletroquímicos de formação do filme.

APÊNDICE - A

Detalhes de construção do sistema de eletrodeposição



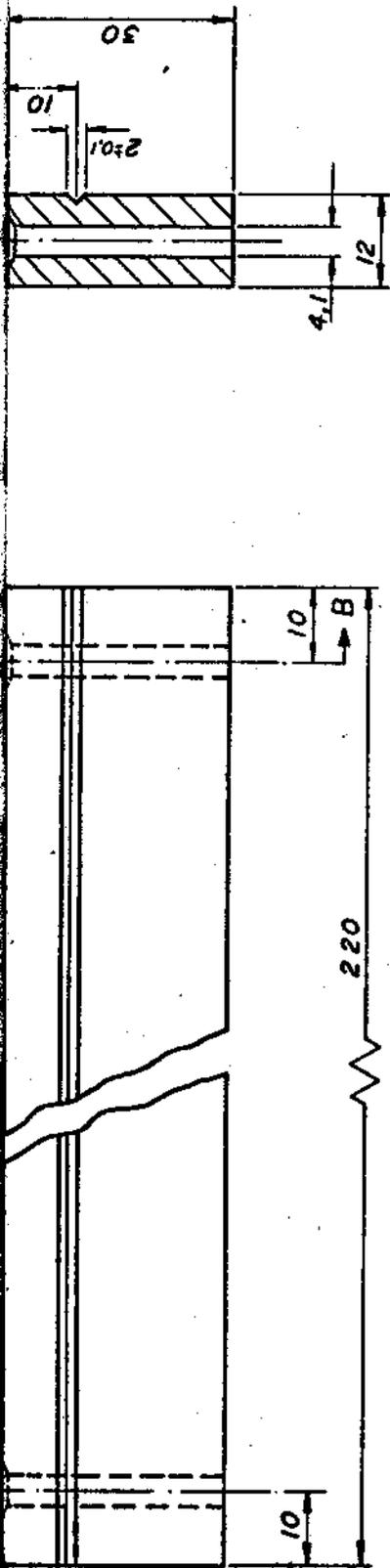
a) Cuba eletrolítica



b) Tampa da cuba

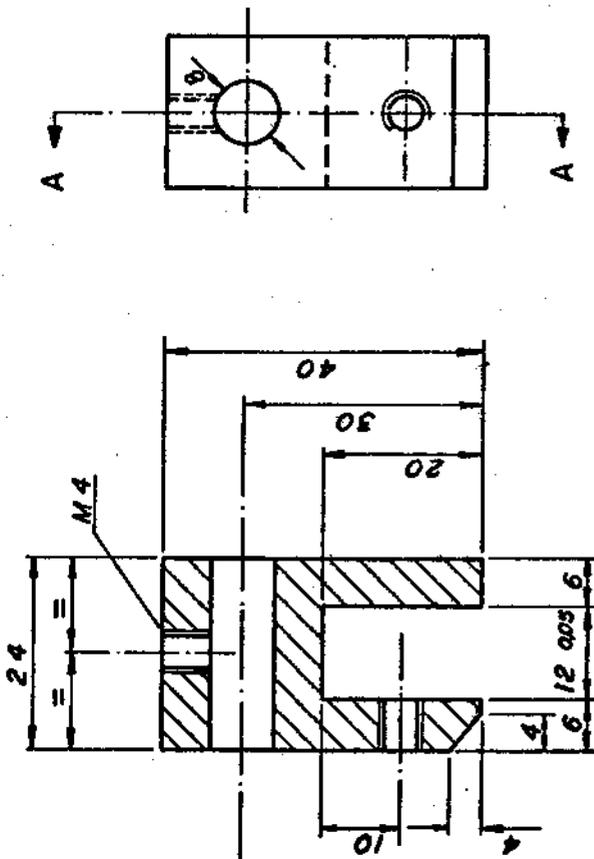


c) Suporte do Becker



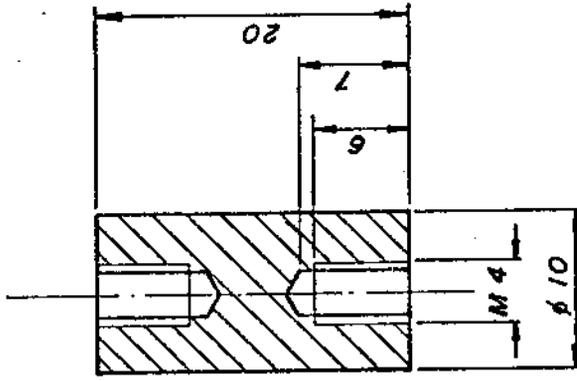
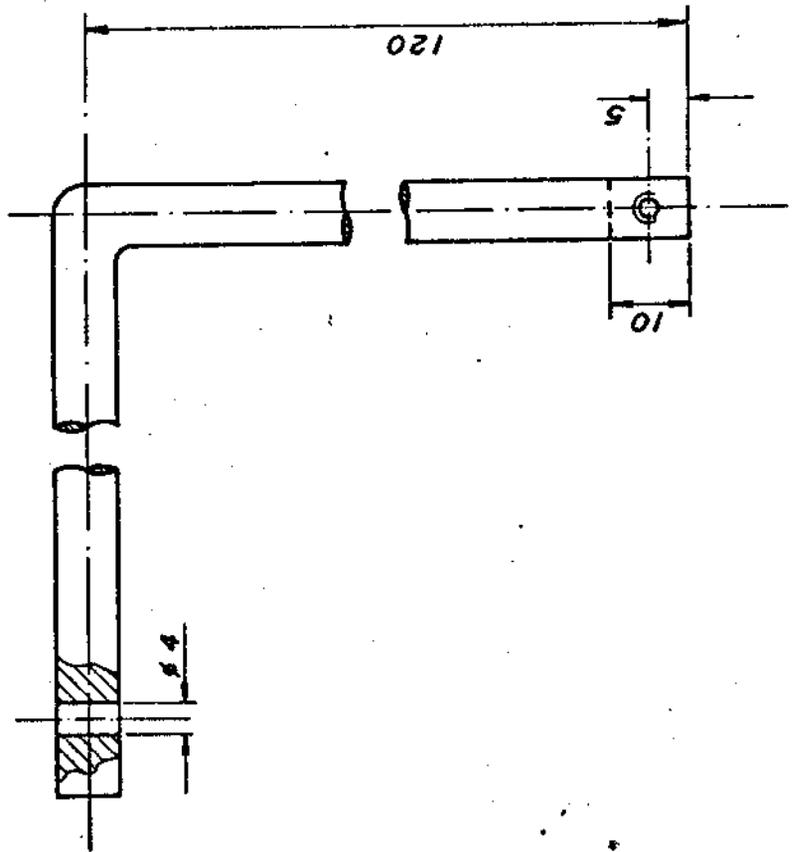
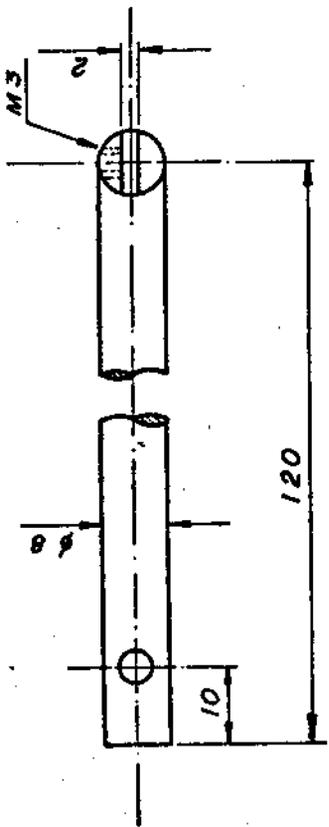
d) Trilho

CORTE B - B



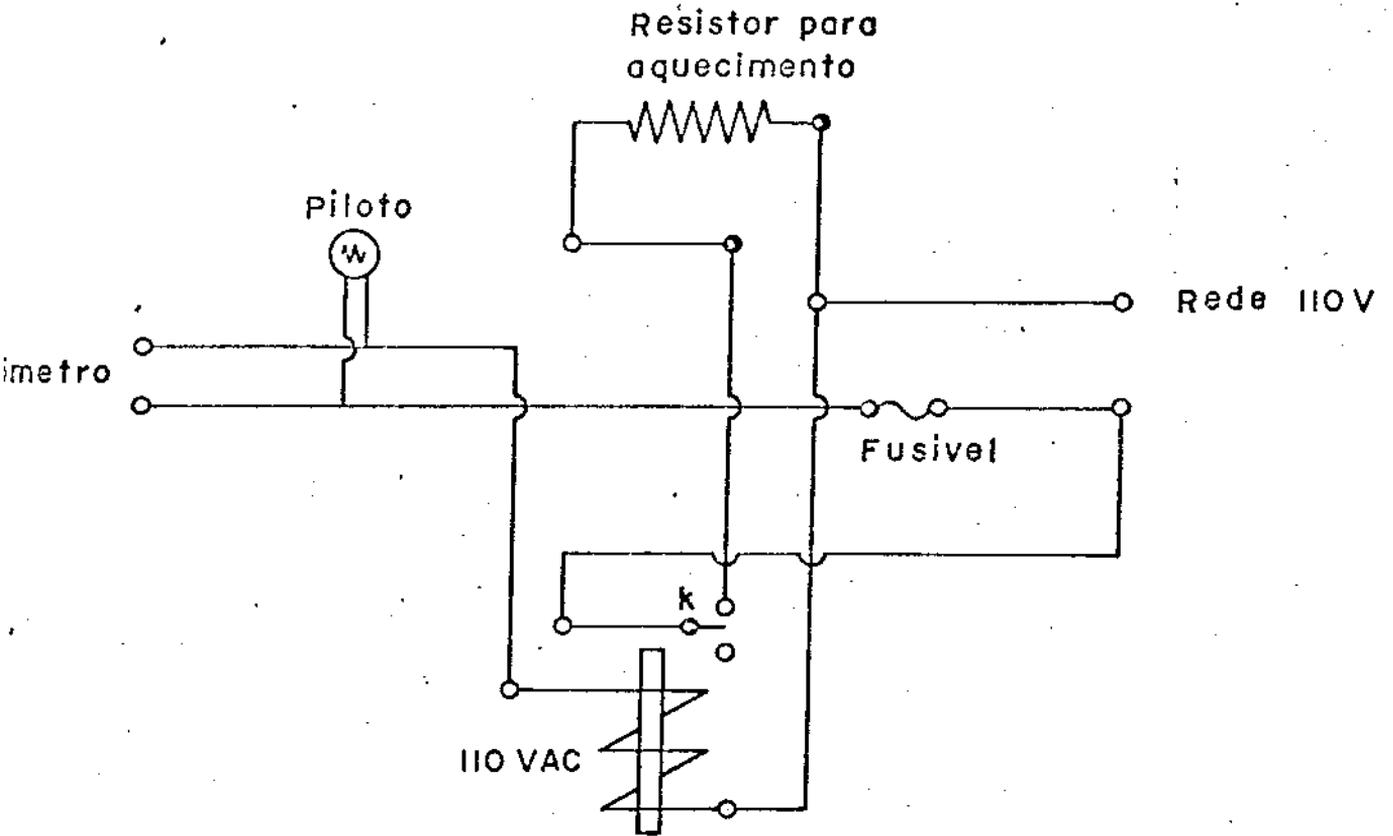
CORTE A - A

e) Cavaleiro



g) Suporte do trilho

f) Suporte da amostra



h) Circuito termostático

APÊNDICE - B

Programa para integração numérica em λ da refletância.

```

0001      DIMENSION WAVE(200),ALFA(200),Z(200),VALOR(0:200)
0002      15      C1=0.3740E-04
0003      C2=1.4387
0004      S=0.5668E-04
0005      T=5762
0006      Z0=0.090071
0007      ZF=0.034562
0008      N=0
0009      3      READ(2,30,END=50)X,Y
0010      30     FORMAT(2G)
0011      IF(X)1,2,1
0012      1      N=N+1
0013      IF(N-1)8,7,8
0014      7      ALFA1=1-Y
0015      8      ALFA2=1-Y
0016      WAVE(N)=X+1.0E-04
0017      ALFA(N)=1-Y
0018      Z(N)=ALFA(N)*C1/(WAVE(N)+.5)
0019      WT=WAVE(N)*1
0020      Z(N)=Z(N)/EXP(C2/WT)-1)
0021      Z(N)=Z(N)/(S*(T+.4))
0022      GO TO 3
0023      2      NP=N
0024      VALOR(0)=Z0+ALFA1
0025      DO 4 I=1,NP
0026      V=((Z(I)+Z(I+1))/2)*(WAVE(I+1)-WAVE(I))
0027      4      VALOR(I)=VALOR(I-1)+V
0028      WRITE(3,100)(VALOR(K),K=0,NP-1)
0029      100    FORMAT(2(2X,'VALOR PARCIAL=',2X,E14.7))
0030      VALUE=VALOR(NP-1)+ZF+ALFA2
0031      IF(T-5762)70,5,70
0032      5      WRITE(3,200)VALUE
0033      200    FORMAT(///,'VALOR DA ABSORTANCIA INTEGRADA=',E14.7)
0034      70     GO TO 15
0035      50     STOP
0036      END

```

a) absortância

```

0001 DIMENSION WAVE(200),ALFA(200),Z(200),VALOR(0:200)
0002 15 C1=0.3740E-04
0003 C2=1.4387
0004 S=0.5668E-04
0005 T=373.
0006 Z0=1.38E-04
0007 ZF=0.167553
0008 N=0
0009 3 READ(2,30,END=50)X,Y
0010 30 FORMAT(2F6.3)
0011 IF(X)1,2,1
0012 1 N=N+1
0013 IF(N-1)8,7,8
0014 7 ALFA1=1-Y
0015 8 ALFA2=1-Y
0016 WAVE(N)=X+1.0E-04
0017 ALFA(N)=1-Y
0018 Z(N)=ALFA(N)*C1/(WAVE(N)**5)
0019 WT=WAVE(N)+1
0020 Z(N)=Z(N)/(EXP(C2/WT)-1)
0021 Z(N)=Z(N)/(S+(T**4))
0022 GO TO 3
0023 2 NP=N
0024 VALOR(0)=Z0+ALFA1
0025 DO 4 J=1, NP
0026 V=((Z(J)+Z(J+1))/2)*(WAVE(J+1)-WAVE(J))
0027 4 VALOR(J)=VALOR(J-1)+V
0028 WRITE(3,100)(VALOR(K),K=0, NP-1)
0029 100 FORMAT(2(2X,'VALOR PARCIAL=',2X,F14.7))
0030 VALUE=VALOR(NP-1)+ZF*ALFA2
0031 IF(T-373)70,5,70
0032 5 WRITE(3,200)VALUE
0033 200 FORMAT(///,'VALOR DA EMITANCIA INTEGRADA=',F14.7///)
0034 70 GO TO 15
0035 50 ** STOP
0036 END

```

b) emitância

R -

APENDICE - C - Histórico

O uso de superfícies seletivas para conversão térmica da energia solar foi descrito em 1955 - por Tabor. Entretanto já em 1930⁽¹⁷⁾ encontramos um trabalho, que buscava a obtenção de filtros absorvedores dos pequenos - comprimentos de onda e transparentes no infra vermelho. O método utilizado para a obtenção de tais filtros consistiu em se difundir ZnO e MgO em pó sobre uma superfície metálica polida. Várias técnicas já foram utilizadas para a obtenção de su perfícies seletivas; podemos citar as seguintes:

- a) Evaporação de filmes semicondutores sobre substrato metálico polido, nas décadas de 50 e 60 (18, 19, 20).
- b) Eletrodeposição de filmes seletivos de níquel preto sobre níquel e galvanizado em 1961 (21).
- c) Deposição química de óxidos de cobre sobre substratos de cobre e alumínio em 1959 (22, 23).
- d) Materiais com propriedades seletivas, encontrados na natureza, foram procurados na década de 60 (24).
- e) Deposição química de vapores (CVD)⁽²⁵⁾; esta técnica permite a obtenção de filmes seletivos, com possibilidade de se controlar o processo de formação destes.

Atualmente os trabalhos realizados sobre superfícies seletivas, têm como finalidade o aperfeiçoamento das técnicas existentes de confecção, da durabilidade e ainda a elaboração de modelos teóricos que possam explicar o mecanismo físico de seletividade.

REFERÊNCIAS

- (1)- Siegel, R. and Howell, J.R.: " Thermal Radiation Heat Transfer", Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1972.
- (2)- Thermophysical Properties of Matter - V.7; Thermal Radiative Properties, IFI/Plenun - New York - Washington - 1970.
- (3)- Jurisson, J., Peterson, R.E. and Mar, H.Y.B., J. Vac. Sci. Technol.12, 1010, (1975).
- (4)- Galvanotécnica Prática - organizado pela equipe da revista Galvano - technik; Tradução, Peter Albert Foldes, S. Paulo-Polígono, Ed. da USP, 1973 - V.1.
- (5)- Tabor, H., "Low Temperature Engineering Applications of Solar Energy", (ASHRE, New York, 1967), pg 41.
- (6)- Moro, J.R. , Abreu, M.C. e Orlando, A. F., "Superfícies Seletivas para Coletores Solares ",SBPC,S.P. ,1977.
- (7)- Moro, J.R. e Abreu, M.C., "Superfícies Seletivas de Óxido de Cobre, Níquel Preto e Cromo Preto e sua utilização na captação da Energia Solar", 29 Congresso Latino Americano de Energia Solar, J. Pessoa, - 1978.
- (8)- Pettit, R.B., Sandia Laboratories, June 1975, Sand 750079.
- (9)- Zeiss - DMC - 25, Manual do aparelho.
- (10)-Thermophysical Properties of Matter - V. 8, V. 9; Thermal Radiative Properties, IFI/ Plenun - New York - Washington - 1972.
- (11)-Perkin- Elmer 180 - Manual do aparelho.
- (12)-Peterson, R.E. and Ramsey, J.W., J. Vac. Sci. Technol. 12, 174,(1975)
- (13)-Seraphin, B. O., Topics in Applied Physics, Vol. 31 "Solar Energy Conversion - Solid State Physics Aspects", ed., Springer Verlag Berlin - Heidelberg - New York pp. 5-57 (1979).
- (14)-Granqvist, C.G. and Niklasson, G.A., Appl. Phys. Lett. 31, 665 (1977); J:Appl. Phys. 49, 3512 (1978)

- (15)- Fann, J.C.C. and Spura, S.A., Appl. Phys. Lett. 29, 511 (1977)
- (16)- Garnett, J.C.M., Phil. Trans. R. Soc. Lond. 203, 385 (1904); 205 , 237 (1906).
- (17)- Pfund, A.H., Phys. Rev. 36, 71 (1930).
- (18)- Hass, G., Schroeder, H. H. and Turner, A.F., J. Opt. Soc. Am. 46, 31 (1956).
- (19)- Williams, D.A., Lappin, T.A. and Duffie, J.A., Trans. ASME, J. Eng. Power, 85A, 213 (1963).
- (20)- Tabor, H., Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) 47, 127 (1961).
- (21)- Drummer, L.F. and Hass, G., Physics of Thin Films, V. 2, Academic Press, New York, (1964).
- (22)- Hottel, H.C. and Unger, T.A., Solar Energy, 3 - 3 (1959).
- (23)- Kokoropoulos, P., Salen, E. and Daniels, F., Solar Energy, 3 - 4 (1959)
- (24)- Meinel, A. B. and Meinel, M.P., "Applied Solar Energy", Addison - Wesley, 20 ed., 1977.
- (25)- Seraphin, B.O. and Meinel, A.B., "Optical Properties of Solids - New Developments", North - Holland, Amsterdam, (1975).