



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS**



Dissertação de Mestrado

Frederico Resende Araújo

**Desenvolvimento de Superfícies Seletivas Constituídas por
Cromo Aplicadas em Usinas Termoelétricas Solares**

**Belo Horizonte
2014**



Frederico Resende Araújo

Desenvolvimento de Superfícies Seletivas Constituídas por Cromo Aplicadas em Usinas Termoeletricas Solares

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

Área de concentração: Ciência e Desenvolvimento de Materiais
Linha de Pesquisa: Seleção, Processamento e Caracterização.
Orientador: Prof. Dr. Rogério Antônio Xavier Nunes

**Belo Horizonte
2014**

Araújo, Frederico Resende.
A663d Desenvolvimento de superfícies seletivas constituídas por Cromo aplicadas em Usinas Termoelétricas Solares/ Frederico Resende Araújo. - 2014.
93 f. : il.; tabs. ; grafs ; fotos. –

Orientador: Rogério Antônio Xavier Nunes.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2014.
Bibliografia.

1. Absorvedores. 2. Energia solar térmica. 3. Cromo. 4. Eletrodeposição. I. Nunes, Rogério Antônio Xavier. III. Título.

CDD: 620.11



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**“DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES
SELETIVAS CONSTITUÍDAS POR CROMO
APLICADAS EM USINAS TERMOELÉTRICAS
SOLARES.”**

Autor: Frederico Resende Araújo

Orientadora: Prof. Dr. Rogério Antônio Xavier Nunes

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Rogério Antônio Xavier Nunes (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Weber Guadagnin Moravia
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET

Prof. Dr. Wagner Sade
Instituto Federal de Minas Gerais - IFMG

Prof. Dr. Frederico Romagnoli Silveira Lima
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Belo Horizonte, 08 de Agosto de 2014.

Dedico este trabalho à minha namorada e aos meus pais, especialmente minha querida mãe, que tanto me apoiaram nessa decisão de me tornar um mestre em materiais.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Rogério Xavier, pelo apoio, contribuição e principalmente pela paciência inteligente comigo ao longo do desenvolvimento deste trabalho, orientando quanto às melhores formas de abordagem do tema escolhido.

Ao Prof. Wagner Sade, pela ajuda no desenvolvimento técnico deste trabalho, antecipando as dificuldades encontradas e facilitando o caminho a ser trilhado.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG, pela cessão dos equipamentos e espaços físicos para o desenvolvimento desta pesquisa.

À Leila Maria Resende e Winston Azevedo Araújo, meus pais e à Rubiana Pereira Borges, minha namorada, pelo apoio incondicional desprendido ao longo destes meses de curso, bem como o carinho e afeto nos momentos mais difíceis da jornada.

Aos colegas de mestrado pelas contribuições acadêmicas e fraternas durante o curso.

À professora Claudete, do departamento de Química da PUC-Minas, pelas explicações e ajuda acadêmica referente às soluções eletrolíticas, estas foram de fundamental importância para a execução do projeto.

Aos meus gerentes na Empresa de Tecnologia e Informações da Previdência Social (DATAPREV), Carlos Figueiredo e Cláudio Utrini que compreenderam a importância da continuidade deste projeto para mim e minha carreira, permitindo que me ausentasse em alguns períodos do trabalho para a realização dos testes e conclusão da pesquisa.

À Capes pelo apoio financeiro no início do projeto.

"Nada no mundo consegue tomar o lugar da persistência. O talento não consegue; nada é mais comum que homens fracassados com talento. A genialidade não consegue; gênios não recompensados é quase um provérbio. A educação não consegue; o mundo é cheio de errantes educados. A persistência e determinação sozinhas são onipotentes."

(Calvin Coolidge)

RESUMO

As superfícies seletivas são revestimentos que tem por função melhorar as propriedades ópticas desejadas. Neste estudo, o objetivo foi produzir revestimentos seletivos com alta absorção de radiação solar no intervalo entre 200 e 2.500nm. Para esta pesquisa foi elaborada uma superfície seletiva composta de cromo negro depositado em substratos de aço inoxidável AISI 304 utilizando a técnica de deposição eletrolítica para aplicação em absorvedores térmicos solares. Os parâmetros ótimos obtidos para a deposição consistiram em uma corrente contínua de 2,0A durante 90s, a uma temperatura constante de 40°C. Após esta etapa as amostras passaram por um tratamento térmico a 600°C durante 2h. A caracterização das amostras foi realizada com microscopia eletrônica de varredura, difração de Raios-X, espectroscopia por energia dispersiva, espectroscopia por refletância difusa na região do UV/Vis, medição da rugosidade e espessura do revestimento. Como resultados obteve-se que a microestrutura do revestimento é um revestimento rugoso e com regiões contendo óxido de cromo e cromo metálico, pela técnica de microscopia eletrônica de varredura juntamente com EDS, fato reafirmado pelos picos no difratograma nas regiões correspondentes ao cromo metálico (Cr) e óxido de cromo (Cr_2O_3) e na fluorescência de Raios-X. Com relação às propriedades ópticas, foram obtidas amostras com um valor de absortância média de 95,341%, satisfazendo as condições para um revestimento ser utilizado como superfície seletiva.

Palavras-chave: superfícies seletivas, cromo negro, deposição eletrolítica, absorvedores térmicos solares, AISI 304.

ABSTRACT

Selective surfaces are coatings that are to improve the desired optical properties. In this study, the aim was to produce selective coatings with high absorption of solar radiation in the range between 200 and 2.500nm. For this research, we created a selective surface composed of black chrome deposited on substrates of AISI 304 stainless steel using the technique of electrolytic deposition for application in solar thermal absorbers. The obtained optimum parameters for deposition consisted of a continuous stream of 2.0A for 90s, at a constant temperature of 40C. After this step the samples underwent a heat treatment at 600°C for 2h. The characterization of the samples was performed using scanning electron microscopy, X-ray diffraction, energy dispersive spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy in the UV/Vis region, measurement of roughness and thickness of the coating. As a result, it was found that the microstructure of the coating is a rough coating and regions containing chromium metal and chromium oxide, the technique of scanning electron microscopy coupled with EDS, a fact reaffirmed by the diffraction peaks in the regions corresponding to metallic chromium (Cr) and chromium oxide (Cr_2O_3) and X-ray fluorescence. With regard to optical properties, samples with an average absorbance value of 95.341% were obtained, satisfying the requirements for a coating to be used as a selective surface.

Keywords: selective surfaces, black chrome, electroplating, solar thermal absorbers, AISI 304.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Espectro eletromagnético em função do comprimento de onda e frequência	22
Figura 2 - Intensidade da irradiação solar pelo comprimento de onda	23
Figura 3 - Espectro de emissão para um corpo à temperatura de 5800K	25
Figura 4 - Emissividade em função do comprimento de onda para um corpo à temperatura de 5800K	26
Figura 5 - Fluxo de fótons incidente (Q) do qual parte é refletido (Q_r), parte é transmitida (Q_t) e parte é absorvida (Q_a) por um corpo semitransparente	26
Figura 6 - Representação da reflexão do feixe de luz: (a) especular; (b) difusa	28
Figura 7 - Efeito da rugosidade na absorvância	29
Figura 8 - Representação das reflexões provocadas pelas ondulações na superfície	29
Figura 9 - Mecanismo da absorção de fótons	30
Figura 10 - Esquema do funcionamento de usinas termoelétricas solares das tecnologias comercializadas	32
Figura 11 - Concentrador solar cilíndrico parabólico instalado no CEFET-MG	33
Figura 12 - Tubo absorvedor do concentrador solar instalado no CEFET-MG	34
Figura 13 - Superfícies seletivas e não seletivas quanto à absorção solar e o comprimento de onda	35
Figura 14 - Mecanismos de absorção de energia fototérmica	36
Figura 15 - Classificação dos revestimentos seletivos	37
Figura 16 - Ilustração representando o processo de deposição eletrolítica	40
Figura 17 - Fluxograma do processo de preparação das amostras para deposição eletrolítica	42
Figura 18 - Amostras polidas utilizadas na deposição eletrolítica de cromo negro	52
Figura 19 - Fluxograma de caracterização das amostras de cromo negro	55
Figura 20 - Espectrofotômetro do CDTN	56
Figura 21 - Microscópio eletrônico de varredura do CEFET-MG	57
Figura 22 - Difratômetro de Raios-X do CEFET-MG	58
Figura 23 - Espectroscópio por fluorescência de Raios-X do CEFET-MG	58
Figura 24 - Medidor de espessura do CEFET-MG	59

Figura 25 - Distribuição dos pontos de coleta de dados para obtenção da espessura do revestimento	59
Figura 26 - Rugosímetro do CEFET-MG	60
Figura 27 - Fluorescência de Raios-X das amostras selecionadas	61
Figura 28 - Difratoograma para as amostras do teste N1 sem tratamento térmico	64
Figura 29 - Difratoograma para as amostras do teste N2 sem tratamento térmico	65
Figura 30 - Difratoograma para as amostras do teste N2 com tratamento térmico	65
Figura 31 - Difratoograma das amostras do teste N3 com tratamento térmico	66
Figura 32 - Avaliação metalográfica da amostra Referência: (a) Fotomicrografia; (b) Espectro de EDS da amostra	68
Figura 33 - Avaliação metalográfica da amostra 1N3: (a) Fotomicrografia; (b) Espectro de EDS da amostra	69
Figura 34 - Avaliação metalográfica da amostra 5N3: (a) Fotomicrografia; (b) Espectro de EDS da amostra	71
Figura 35 - Avaliação metalográfica da amostra 10N3: (a) Fotomicrografia; (b) Espectro de EDS da amostra	73
Figura 36 - Absortância das amostras de cromo negro do teste N1 sem tratamento térmico.....	76
Figura 37 - Absortância das amostras do teste N2 sem tratamento térmico	77
Figura 38 - Absortância das amostras de cromo negro tratadas termicamente	79
Figura 39 - Absortância das amostras do teste N3	80
Figura 40 - Absortância das amostras de melhor resultado	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de valores de r , α e t para a luz visível de alguns materiais.....	28
Tabela 2 - Propriedades ópticas de alguns materiais usados como superfícies seletivas	43
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do cromo	43
Tabela 4 – Composições dos banhos das soluções cromáticas	44
Tabela 5 – Composição dos banhos de eletrodeposição dos filmes de Zn e Zn-Co.....	45
Tabela 6 – Composição do banho e condições operacionais para eletrodeposição de cromo negro	46
Tabela 7 - Composição do banho e condições operacionais para eletrodeposição de cromo negro trivalente.....	46
Tabela 8 – Composição do banho e condições de funcionamento para eletrodeposição de cromo negro trivalente.....	47
Tabela 9 - Materiais utilizados na realização dos testes de deposição eletrolítica.....	50
Tabela 10 - Parâmetros para deposição de cromo negro nas amostras dos testes N1.	52
Tabela 11 - Parâmetros para deposição de cromo negro nas amostras dos testes N2.	53
Tabela 12 - Parâmetros para deposição de cromo negro nas amostras dos testes N3.	54
Tabela 13 – Valor do <i>cutoff</i> a ser utilizado de acordo com o valor da Rugosidade Ra ..	60
Tabela 14 - Fluorescência de Raios-X para as amostras selecionadas.....	62
Tabela 15 – Espessura do revestimento de cromo negro para as amostras 1N3, 5N3 e 10N3.....	62
Tabela 16 - Composição química obtida pela técnica de EDS para amostra Referência	69
Tabela 17 - Composição química obtida pela técnica de EDS para amostra 1N3	70
Tabela 18 - Composição química obtida pela técnica de EDS para amostra 5N3	72
Tabela 19 - Composição química obtida pela técnica de EDS para amostra 10N3	74
Tabela 20 - Valores de rugosidade média (Ra) dos filmes de cromo negro e a referência	75
Tabela 21 - Absortância das amostras do teste N1.....	77
Tabela 22 - Absortância das amostras do teste N2 sem tratamento térmico	78

Tabela 23 - Absortância das amostras do teste N2 com tratamento térmico	79
Tabela 24 - Absortância das amostras do teste N3.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%p = Percentual do peso;

ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas;

ACG = *Aquous Chemical Growth*;

AISI = *American Iron and Steel Institute*;

AR = Antirreflexo;

CDTN = Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear;

CEFET-MG = Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais;

CSP = *Concentrated Solar Power*;

DRX = Difração de Raios-X;

HCE = *Heat Collection Element*;

IR = *Infrared*;

MEV = Microscopia eletrônica de varredura;

N1 = Amostras elaboradas no teste número 1;

N2 = Amostras elaboradas no teste número 2;

N3 = Amostras elaboradas no teste número 3;

SEGS = *Solar Energy Generation System*;

TEOS = Tetraetilortosilicato;

URA = *Universal Reflectance Accessory*;

UV/Vis = Ultravioleta-visível.

LISTA DE SÍMBOLOS

\bar{E} = Energia média;

E_λ = Energia em determinado comprimento de onda;

P_{E_0} = Probabilidade de encontrar os elétrons;

$\epsilon_{(\lambda,T)}$ = Emissividade espectral;

λ_{\max} = Comprimento de onda máximo;

μm = micrometros;

$\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ = Ampère sobre decímetro quadrado;

AgNO_3 = Nitrato de prata;

BaCO_3 = Carbonato de bário;

c = velocidade da luz;

CH_3COOH = Ácido acético;

$\text{Co} - \text{Zn}$ = Cobalto-Zinco;

CoCl_2 = Cloreto de cobalto 2;

$\text{Cr} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ = Cromo negro;

Cr = Cromo;

Cr_2O_3 = Óxido de cromo;

CrCl_3 = Cloreto de cromo 3;

CrO_3 = Trióxido de cromo;

eV = Elétron-volt;

h = constante de Planck;

H_2SiF_6 = Ácido fluossilícico;

HV = dureza Vickers;

J = Joules;

k = constante de Boltzmann;

K = Kelvin;

KNO_3 = Nitrato de potássio;

kW/m^2 = kilowatt por metro quadrado

$\text{mA} \cdot \text{dm}^{-2}$ = miliampère sobre decímetro quadrado;

MW = Megawatts;

Na_2SiF_6 = Silicofluoreto de sódio;

Na_2SiO_3 = Silicato de sódio;

NaF = Fluoreto de sódio;

NaH_2PO_4 = Dihidrogenofosfato de sódio;

NaNO_3 = Nitrato de sódio;

Ni = Níquel;

NiS-ZnS = Níquel negro;

NiO = Óxido de níquel;

$\text{n}\Omega$ = nanoohm;

$^\circ\text{C}$ = graus Celsius;

pH = potencial hidrogeniônico;

q = emissão total de radiação para um corpo;

Q = fluxo de fótons incidentes;

Q_r = fluxo de fótons refletidos;

Q_t = fluxo de fótons transmitidos;

Q_α = fluxo de fótons absorvidos;

r = refletividade;

SO_4^{-2} = sulfato;

T = temperatura;

t = transmissividade;

W = Watts;

Zn = Zinco;

α = absortância;

$\alpha_{(\lambda,T)}$ = absortividade;

λ = comprimento de onda;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 JUSTIFICATIVA	20
3 OBJETIVOS	21
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
4.1 RADIAÇÃO SOLAR.....	22
4.1.1 ESPECTRO SOLAR.....	22
4.1.2 RADIAÇÃO TÉRMICA E PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS MATERIAIS	23
4.2 USINAS TERMOELÉTRICAS SOLARES	31
4.2.1 CONCENTRADORES SOLARES CILÍNDRICOS PARABÓLICOS.....	33
4.3 SUPERFÍCIES SELETIVAS	35
4.4 PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DE SUPERFÍCIES SELETIVAS	39
4.4.1 DEPOSIÇÃO ELETROLÍTICA.....	39
4.5 MATERIAIS UTILIZADOS COMO SUPERFÍCIES SELETIVAS.....	42
4.6 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO ELETROLÍTICA DO CROMO NEGRO	44
5 MATERIAIS E MÉTODOS	50
5.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	50
5.2 DIFICULDADES ENCONTRADAS.....	54
5.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE SELETIVA.....	55
5.3.1 ESPECTROMETRIA UV/VIS	55
5.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	56
5.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	57
5.3.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	58
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	61

6.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	61
6.2 ESPESSURA DOS RECOBRIMENTOS	62
6.3 RELAÇÃO DAS FASES DO RECOBRIMENTO	63
6.4 AVALIAÇÃO METALOGRÁFICA.....	67
6.5 MORFOLOGIA SUPERFICIAL.....	75
6.6 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS	76
7 CONCLUSÕES.....	84
8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
APÊNDICE A - HISTÓRIA DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO ELETROLÍTICA.....	91

1 INTRODUÇÃO

A energia solar é atualmente concebida como o recurso energético com utilização mais promissora para os próximos anos. Dentre os motivos que o levaram a classificá-la dessa forma está em sua presença em todas as regiões do Planeta, mesmo com a intensidade de insolação variando de acordo com a latitude e longitude, mas todos apresentam potenciais de exploração sob a perspectiva técnica. Outro fator encontra-se no caráter sustentável deste recurso energético, pois não há emissões de particulados para a atmosfera ou a existência de rejeitos durante a sua utilização, conforme afirma Albadó (2002).

Mas este sistema também apresenta algumas desvantagens técnicas, conforme afirmam Madhukeshwara e Prakash (2012), pois apesar do fluxo de radiação solar disponível nas regiões mais quentes da Terra em determinados momentos ultrapassar 1 kW/m², os valores de eficiência obtidos com os conversores já instalados estão na faixa de 30%, o que torna necessário a utilização de grandes áreas ocupadas por coletores solares. Outra desvantagem é que a sua disponibilidade varia amplamente com o tempo, devido ao ciclo de dia/noite e também sazonalmente por causa da órbita terrestre em torno do Sol.

A utilização da radiação solar como forma de obtenção de eletricidade pode ser feita de duas maneiras, descentralizada e com uso local, por meio de painéis fotovoltaicos ou interligada à rede de abastecimento de energia elétrica ou em larga escala, por meio das usinas termoelétricas solares.

De acordo com Richter *et al* (2009), existem várias unidades de usinas termoelétricas solares que se encontram em diversos estágios de desenvolvimento, sendo algumas em operação, outras em fase de construção e outras ainda em fase de planejamento. Dentre as que estão em operação comercial atualmente, tem-se as usinas nos Estados Unidos denominadas de SEGS, *Solar Energy Generation System*, que são constituídas de nove unidades de geração e a usina *Andasol*, que está instalada na Espanha.

As usinas termoelétricas solares geraram cerca de 400MW em 2008, conforme afirmam Richter *et al* (2009), mas segundo estimativas dos autores, a expansão na quantidade gerada pode chegar a mais de 4.000MW até o final de 2015, devido às usinas que estavam em implantação e planejamento durante o estudo.

Já no Brasil, não existem usinas termoelétricas solares em operação para a produção comercial de energia elétrica, sendo que a primeira usina com esta finalidade será instalada em Pernambuco e terá a capacidade de geração de 1MW, conforme anuncia Belfort (2012), entretanto, existem usinas com fins de pesquisa, como a planta instalada no CEFET-MG.

2 JUSTIFICATIVA

Este projeto envolve o processamento, a preparação, a caracterização, e a aplicação de materiais com características que englobam os aspectos de minimização dos efeitos ambientais bem como aplicabilidade industrial por meio do desenvolvimento das propriedades ópticas do mesmo.

O uso econômico e eficiente de energia solar requer uma camada absorvedora com propriedades ópticas adequadas. Um absorvedor eficiente é definido como tendo um alto coeficiente de absorvância dentro da faixa de comprimento de onda da radiação solar e um baixo coeficiente de emissividade. A razão entre estas propriedades (absorvância/emissividade) é definida como fator de seletividade. Absorvedores solares seletivos são um dos componentes vitais de um sistema solar térmico e para se obter uma alta eficiência térmica a tubulação absorvedora do concentrador térmico solar, deve apresentar também: resistência à umidade, aderência e resistência ao desgaste.

De acordo com a literatura, há uma baixa eficiência dos sistemas de concentração solar, com perdas significativas durante a conversão energética, sendo necessárias novas tecnologias para o desenvolvimento de estruturas e formas de deposição de filmes com índices de absorvância, transmitância e refletância mais adequados para maior eficiência energética.

Pretende-se que o trabalho contribua com o desenvolvimento de procedimentos, para a produção de superfícies seletivas com melhor eficiência de conversão da radiação solar em energia térmica, diminuindo as perdas para o ambiente e, conseqüentemente, ampliando ainda mais a utilização da energia solar pela sociedade.

3 OBJETIVOS

Geral

- Produzir e caracterizar superfícies seletivas de cromo negro no tubo absorvedor de aço inoxidável de usinas termoelétricas solares.

Específicos:

- Realizar recobrimentos a base de cromo e óxido de cromo em substrato de aço inoxidável que apresentem absorvância solar mínima de 85% por processo de deposição eletrolítica com ou sem tratamento térmico posterior;
- Estudar a influência do tratamento térmico posterior ao processo de deposição nas propriedades ópticas dos revestimentos;
- Caracterizar a superfície seletiva de acordo com a composição química em análise semiquantitativa, morfologia superficial, estrutura cristalina e propriedades ópticas;
- Estudar a influência da corrente elétrica e do tempo de deposição como parâmetros de deposição de cromo negro em suas propriedades e obter valores ótimos para estes.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 RADIAÇÃO SOLAR

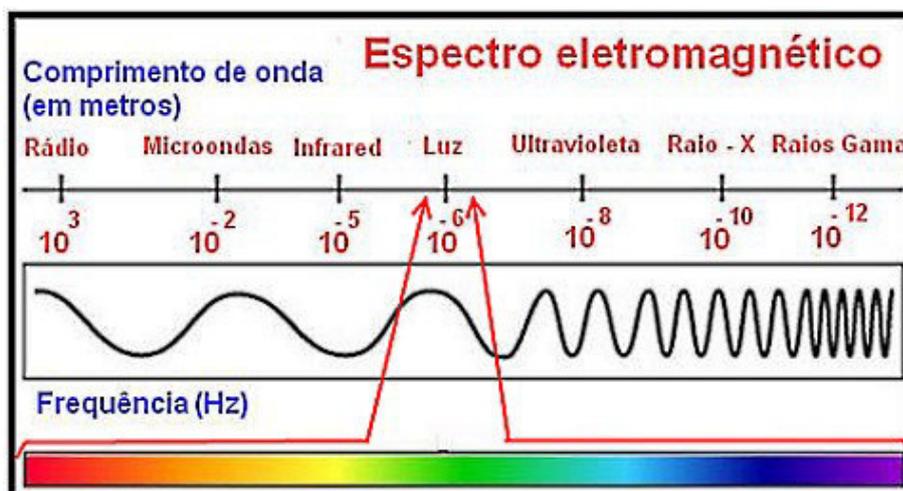
4.1.1 ESPECTRO SOLAR

De acordo com Incropera e DeWITT (2008), a energia luminosa proveniente do Sol propaga-se sob a forma de ondas eletromagnéticas, tendo como parâmetros para caracterização o comprimento de onda λ e a frequência f , sabendo-se que estes dois fatores apresentam relação uma inversamente proporcional, como pode ser observado na equação (1), em que quanto maior for o comprimento de onda menor será a frequência dessa onda e vice versa.

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (1)$$

O comprimento de onda é representado por λ (em m), a frequência de propagação da onda por f (em Hz) e a constante c que representa a velocidade da luz no vácuo, cujo valor é 300.000.000 m/s. A Figura 1 ilustra o espectro eletromagnético da luz solar.

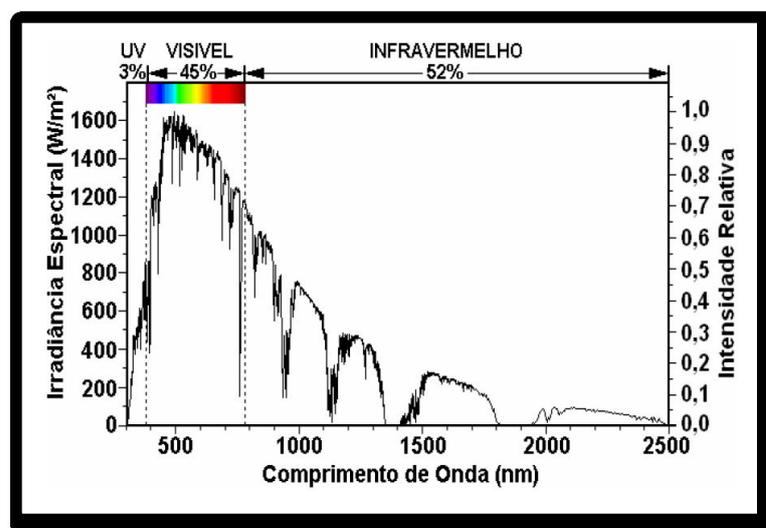
Figura 1 - Espectro eletromagnético em função do comprimento de onda e frequência



Fonte: Bússola de plasma (2013)

Os dispositivos que convertem a energia luminosa proveniente do Sol em energia elétrica ou térmica aproveitam as ondas eletromagnéticas na região do ultravioleta ao infravermelho, que em termos de comprimento de onda compreende de 1nm até 2,5 μ m, conforme explica Martins (2010). A Figura 2 mostra a intensidade da irradiação solar para esta faixa do espectro eletromagnético.

Figura 2 - Intensidade da irradiação solar pelo comprimento de onda



Fonte: Martins (2010)

Conforme é possível analisar pela figura 2 e de acordo com Zhao (2007), o fato da irradiação solar estar concentrada na faixa do visível e infravermelho próximo, demonstra que revestimentos seletivos para ter uma alta absorvância e baixa emitância, precisam absorver o máximo possível nesta região e emitir o mínimo possível na faixa de comprimento de onda que corresponde ao infravermelho médio (de 1.500 a 10.000 nm) e distante (de 10.000 a 1.000.000nm).

4.1.2 RADIAÇÃO TÉRMICA E PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS MATERIAIS

O estudo da transferência de calor é de extrema importância na atualidade, conforme afirmam Miranda *et al* (2004). Dele depende a compreensão de como funcionam alguns dos dispositivos usados para a melhoria da qualidade de vida, como por exemplo, os coletores solares para aquecimento de água, além de esclarecer como ocorrem os mecanismos de alguns fenômenos naturais, como a

transferência de calor do Sol para a Terra e a inversão térmica, em que a convecção natural é dificultada pela inversão do gradiente de temperatura em função da diferença de altitude entre a atmosfera e o solo necessária para a livre dispersão dos solutos do ar que formam a poluição.

Conforme explicam *Miranda et al (2004)*, existem três maneiras de ocorrer transferência de calor. A primeira ocorre a nível molecular, em que a energia cinética das moléculas da matéria é transferida de molécula a molécula. Este fenômeno é denominado condução. A segunda maneira está associada ao movimento de um fluido, sendo denominada convecção. A terceira e última forma, objetivo deste trabalho, se dá por meio de ondas eletromagnéticas, e é denominada radiação.

4.1.2.1 EMISSIVIDADE

De acordo com *Miranda et al (2004)*, a equação de Planck (2) descreve o poder emissivo espectral, em função da temperatura e do comprimento de onda. O poder emissivo é a radiação emitida, ou seja, produzida por um corpo negro por efeito térmico, devido à transferência de energia eletromagnética para o elétron com sucessiva emissão de um fóton.

$$E_{\lambda} = \frac{c_1}{\lambda^5 \left[e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1 \right]} \quad (2)$$

Onde:

$$c_1 = 2\pi hc^2 = 3,742 \times 10^{16} \text{ [Wxm}^2\text{]}$$

$$c_2 = \frac{hc}{k} = 1,439 \times 10^{-2} \text{ [mxK]}$$

$$h = \text{constante de Planck} = 6,6256 \times 10^{-34} \text{ [Jxs]}$$

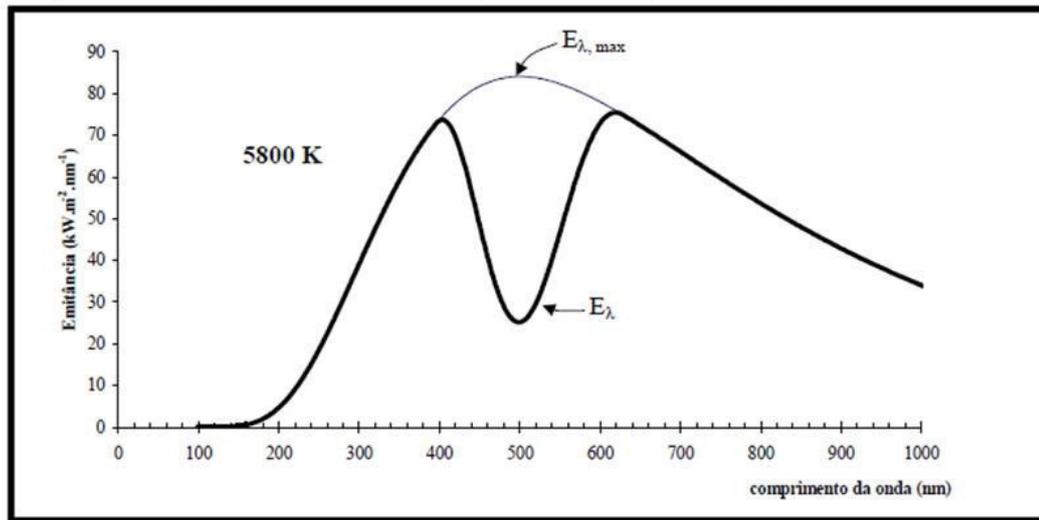
$$k = \text{constante de Boltzmann} = 1,3805 \times 10^{-23} \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right]$$

T = temperatura absoluta [K]

Suponha-se agora, um corpo, à mesma temperatura, mas que tem, devido à sua estrutura atômica, um número menor de elétrons que possam realizar saltos equivalentes à emissão de determinada faixa de comprimento de onda. Neste caso,

a emissividade para aquela faixa de comprimento de onda se reduz. A Figura 3 mostra um exemplo para um corpo à temperatura de 5800K, sendo que a curva que apresenta uma queda acentuada na faixa de 400 a 630nm representa a emissão real, enquanto a outra curva representa a emissão dada pela equação de Planck.

Figura 3 - Espectro de emissão para um corpo à temperatura de 5800K



Fonte: Miranda *et al* (2004)

A emissividade calculada pela equação de Planck dá o valor máximo do poder emissivo espectral, que é apenas atingido, realmente, quando existe, na superfície de emissão, abundância de elétrons com saltos correspondentes a todos os comprimentos de onda, nessa situação o corpo ideal é definido como corpo negro.

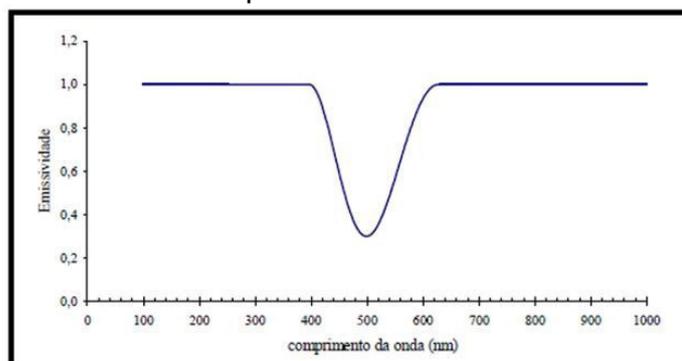
A razão entre o poder emissivo de um dado corpo, para um dado comprimento de onda e o poder emissivo previsto pela Lei de Planck é chamada de emissividade espectral $\epsilon_{(\lambda,T)}$, que é dada pela equação (3).

$$\epsilon_{(\lambda,T)} = \frac{E_{(\lambda,T)}}{E_{\max(\lambda,T)}} \quad \therefore E_{(\lambda,T)} = \epsilon_{(\lambda,T)} \times E_{\max(\lambda,T)} \quad (3)$$

O valor de $\epsilon_{(\lambda,T)}$ varia entre 0 e 1, ou entre 0 e 100%. A emissividade específica quão bem um corpo real emite radiação quando comparado a um corpo negro, logo o valor unitário representa um corpo negro perfeito. A Figura 4 mostra o gráfico de $\epsilon_{(\lambda,T)}$ em função do comprimento de onda para o corpo à temperatura de 5800K,

mostrando que seus valores são inferiores a 1 na faixa de 400 a 630nm, com um mínimo para 500nm.

Figura 4 - Emissividade em função do comprimento de onda para um corpo à temperatura de 5800K

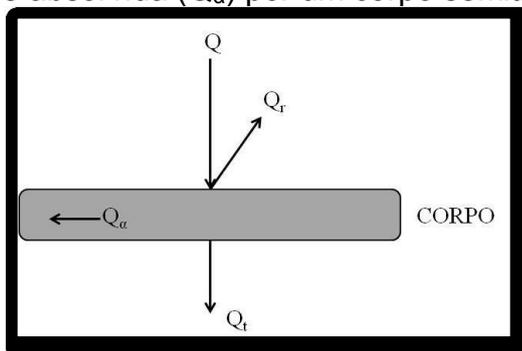


Fonte: Miranda *et al* (2004)

4.1.2.2 TRANSMITÂNCIA, REFLETÂNCIA E ABSORTÂNCIA

Conforme explicam Miranda *et al* (2004), além de emitir, ou produzir radiação, os corpos têm propriedades em relação à radiação proveniente de outros corpos que incide neles. No caso de uma radiação externa que incida num corpo, cada fóton pode seguir um dos três caminhos seguintes, que estão mostrados na Figura 5.

Figura 5 - Fluxo de fótons incidente (Q) do qual parte é refletido (Q_r), parte é transmitida (Q_t) e parte é absorvida (Q_a) por um corpo semitransparente.



Fonte: Adaptado de Miranda *et al* (2004)

Considerando agora um feixe de Q fótons, incidindo na superfície de um corpo. O fóton que incide e atravessa o corpo, podendo ser desviado, ocorre devido a um processo denominado de transmissão. Já o fenômeno em que o fóton incidente é

refletido pelo corpo, isto é, devolvido para o meio de onde veio, recebe o nome de reflexão e o fóton que incide e é absorvido pelo corpo, ocorre devido ao fenômeno da absorção. Uma parte destes, Q_r , será refletida, outra parte, Q_α , será absorvida e a fração que sobra, Q_t , será transmitida, como está representada na Figura 5. Devido a isto pode se expressar a equação (4).

$$Q_r + Q_\alpha + Q_t = Q \quad (4)$$

A fração Q_r/Q é denominada de refletância (r); Q_α/Q é a absorptância (α); Q_t/Q é a transmitância (t), também chamada de transparência. De acordo com Miranda *et al* (2004) é possível verificar que r , α e t dependem da energia dos fótons incidindo e assim como a emissividade, também dependem da estrutura atômica e o número de elétrons que possam realizar saltos. Uma parede de um prédio tem uma transmissividade de 0 para a luz visível, mas as ondas de rádio atravessam do lado de fora para dentro ou vice versa. A pele do ser humano tem uma transmissividade baixa para a luz visível, porém, os Raios-X a atravessam. Conclui-se então que a refletância, a absorptância e a transmitância dependem do comprimento de onda dos fótons em questão, como mostram as equações (5), (6) e (7).

$$r_\lambda = \frac{Q_{r,\lambda}}{Q_\lambda} \quad (5)$$

$$\alpha_\lambda = \frac{Q_{\alpha,\lambda}}{Q_\lambda} \quad (6)$$

$$t_\lambda = \frac{Q_{t,\lambda}}{Q_\lambda} \quad (7)$$

Combinando as equações (5), (6) e (7) com a (4), verifica-se a equação (8).

$$r_\lambda + \alpha_\lambda + t_\lambda = 1 \quad (8)$$

Para uma faixa de comprimentos de onda pode-se definir um valor médio para a refletância (r), absorptância (α) e transmitância (t), a exemplo de que foi feito com a emissividade, por meio da equação (3), conforme explica Sade (2011) e a Tabela 1 apresenta alguns exemplos de valores de r , α e t para a luz visível.

Tabela 1 - Exemplos de valores de \bar{r} , $\bar{\alpha}$ e \bar{t} para a luz visível de alguns materiais

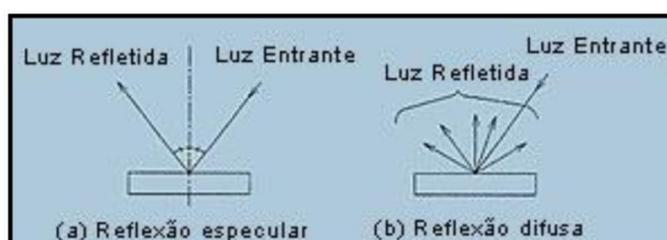
	Vidro	Parede branca	Parede escura
\bar{r}	0,08	0,9	0,4
$\bar{\alpha}$	0,02	0,1	0,6
\bar{t}	0,9	0	0

Fonte: Adaptado de Miranda *et al* (2004)

4.1.2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM NA ABSORTÂNCIA DOS MATERIAIS

A absorvância dos materiais é influenciada por fatores superficiais, como rugosidades e ondulações, principalmente no que se refere à forma de obtenção da refletância, que pode ser especular ou difusa, onde na primeira o feixe incidente é refletido com o mesmo ângulo incidente, como num espelho, já na segunda o feixe incidente é refletido em todas as direções, como mostra a Figura 6.

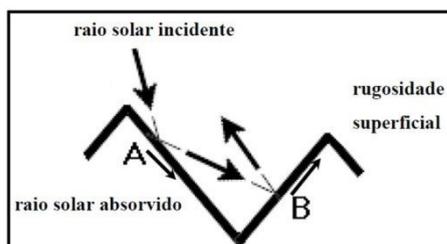
Figura 6 - Representação da reflexão do feixe de luz: (a) especular; (b) difusa



Fonte: Sade (2011) *apud* Wolfgang (2004)

A rugosidade é definida como sendo os desvios presentes na superfície, que podem ser observados por meio de um microscópio entre as regiões com maior ou menor planicidade, conforme explica ABNT (1988). A absorvância aumenta conforme aumenta a rugosidade, o que pode ser visto na Figura 7. De acordo com o estudo de Roriz *et al* (2007), apenas a primeira reflexão afeta a absorvância de forma significativa, nos casos de geometrias que provocam reflexões sucessivas.

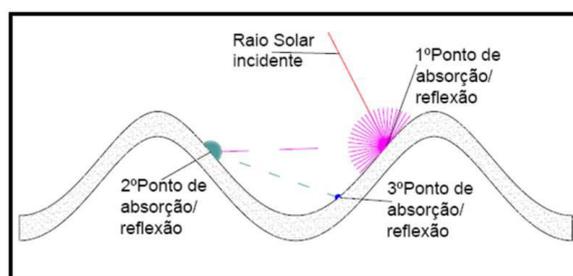
Figura 7 - Efeito da rugosidade na absorvência



Fonte: Roriz *et al* (2007)

As ondulações segundo Roriz *et al* (2007) também são imperfeições superficiais assim como a rugosidade, mas enquanto esta é da ordem micrométrica ou até mesmo nanométrica, a ondulação encontra-se na ordem dos centímetros e também provoca reflexões do feixe de radiação incidente sobre a superfície, aumentando portanto os índices de absorvência. A Figura 8 ilustra as reflexões provocadas pelas ondulações na superfície.

Figura 8 - Representação das reflexões provocadas pelas ondulações na superfície



Fonte: Roriz *et al* (2007)

4.1.2.4 MECANISMO DE ABSORÇÃO E A LEI DE KIRCHHOFF

De acordo com Schmidt *et al* (2004), na absorção, quando o fóton que incide num átomo que tem elétrons com energia correspondente para um possível salto naquela matéria, ocorre a excitação eletrônica. Ao voltar da órbita superior a uma inferior, a energia liberada pode ser emitida na forma de um fóton, ou ser transferida como energia térmica ao núcleo. No caso da transferência dessa energia ao núcleo, realiza-se a absorção do fóton, como mostra a Figura 9.



Fonte: Adaptado de Miranda *et al* (2004)

No caso de um átomo que tenha, devido à estrutura atômica na sua superfície, um número menor de elétrons que possam realizar saltos equivalentes à emissão de determinada faixa de comprimento de onda, terá, portanto uma emissividade menor nesta faixa. Pela analogia entre os mecanismos de emissão e de absorção, pode-se entender que sua superfície terá a mesma dificuldade em absorver fótons nessa faixa de comprimentos de onda. Como havia a dificuldade em emitir esses fótons por escassez de elétrons com possíveis saltos nessa faixa de energia, a mesma escassez causará a dificuldade em absorver o fóton, de acordo com a explicação de Miranda *et al* (2004)

Por estas considerações, isto é, sendo a absorção e a emissão de radiação processos inversos, então, aquela superfície que tem dificuldade em absorver fótons de determinada frequência, terá também dificuldade de emití-los e isto pode ser descrito matematicamente pela equação (9).

$$\varepsilon_{(\lambda,T)} = \alpha_{(\lambda,T)} \quad (9)$$

Essa é a chamada Lei de Kirchhoff, em que a absorvidade e a emissividade de um material são iguais, para um dado comprimento de onda.

Um corpo que tem $\alpha_{(\lambda,T)} = 1$ para todos os λ absorverá toda a radiação incidente. Pela lei de Kirchhoff, o mesmo corpo terá $\varepsilon_{(\lambda,T)} = 1$ e, portanto, emite radiação às taxas máximas previstas pela lei de Planck. Para as temperaturas ao redor de 300K, vigentes na face da Terra, a emissão de luz visível é praticamente nula. Portanto, um corpo com $\varepsilon_{(\lambda,T)} = \alpha_{(\lambda,T)} = 1$, à temperatura da Terra, aparece como negro: absorve toda radiação incidente, e emite nenhuma visível. Esse corpo é chamado de corpo negro. Porém, quando aquecido, emitirá em todos os comprimentos de onda, pois, $\varepsilon_{(\lambda,T)} = \alpha_{(\lambda,T)} = 1$ e aparecerá como branco. O corpo é considerado negro quanto à sua absorção. O Sol é um exemplo de um corpo praticamente negro.

Análogo ao conceito de emissividade média $\bar{\epsilon}$, temos a absorptividade média $\bar{\alpha}$, que equivale à fração de radiação absorvida, considerando todos os comprimentos de onda incidindo, obtém a equação (10).

$$\bar{\alpha} = \frac{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \alpha_{\lambda} d\lambda}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (10)$$

Ou seja, a absorptividade média depende da absorptividade para cada comprimento de onda (α_{λ}) e da variação do intervalo do comprimento de onda utilizado.

Expressando a equação (10) em termos de densidade de fluxo de radiação recebido (q) e absorvido (q_{α}), dividindo Q_{α} e Q pela área, é obtida a equação (11).

$$\bar{\alpha} = \frac{q_{\alpha}}{q} \therefore q_{\alpha} = \bar{\alpha}q \quad (11)$$

Já a emitância térmica é dada pela equação (12), conforme explicado por Kennedy (2002).

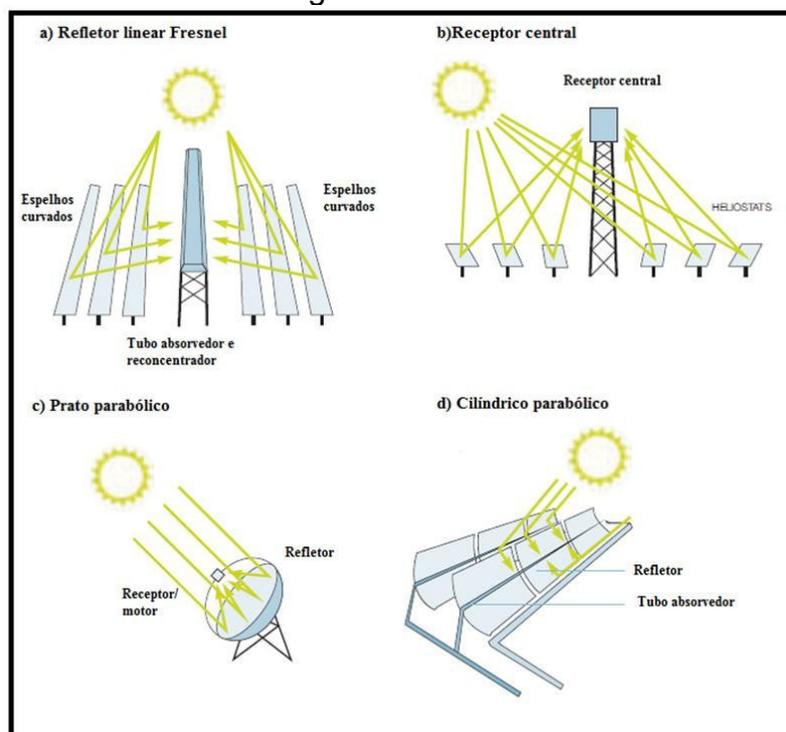
$$\epsilon_{(T)} = \frac{\int_{\lambda_{\min}=0}^{\lambda_{\max}=\infty} [1 - \rho(\lambda, T)] B(\lambda, T) d\lambda}{kT^4} \quad (12)$$

4.2 USINAS TERMOELÉTRICAS SOLARES

De acordo com Richter *et al* (2009), as usinas termoelétricas solares são sistemas de produção de calor ou eletricidade usando centenas de espelhos para concentrar os raios solares a uma temperatura tipicamente entre 300 e 1000°C. Há uma variedade de formas de espelho, métodos de rastreamento solar e formas para fornecer energia útil, mas todos trabalham sob o mesmo princípio. Plantas termoelétricas solares apresentam geração de energia elétrica normalmente na faixa de 50 a 280MW. Estas usinas podem ser especificamente integradas com sistema de armazenamento ou em operação híbrida com combustíveis fósseis. São adequadas para cargas de pico e de base, e a energia é normalmente alimentada pela rede elétrica.

Uma gama de tecnologias pode ser utilizada para coletar e concentrar a luz solar e transformá-la em calor de média a alta temperatura. Este calor é então utilizado para criar eletricidade de um modo convencional, por exemplo, utilizando vapor ou turbina a gás ou um motor Stirling, que é um motor de combustão externa. O calor solar recolhido durante o dia pode também ser armazenado no estado líquido ou em meios sólidos, tais como sais fundidos, cerâmicas, concreto ou misturas de sal em mudanças de fase. Durante a noite, pode ser extraído a partir do meio de armazenamento para manter a turbina em execução. Centrais termoelétricas solares que não são híbridas tem a função de fornecer no pico do meio-dia durante o verão cargas em regiões com altas demandas energéticas como o resfriamento forçado em edifícios e residências. Já os sistemas híbridos, com armazenamento de energia térmica, estes podem operar durante mais tempo e até mesmo contribuir para a energia assegurada, que é a máxima energia que uma usina pode oferecer durante o seu pior ciclo hidrológico, das regiões atendidas.

Figura 10 - Esquema do funcionamento de usinas termoelétricas solares das tecnologias comercializadas



Fonte: Adaptado de Richter *et al* (2009)

Os sistemas de espelhos concentrados usados em unidades termoelétricas solares são sistemas de linha ou ponto de focagem. Sistemas de linha alcançam

temperaturas de trabalho de até 550°C, enquanto sistemas com ponto de focagem alcançam temperaturas de trabalho de mais de 1000°C. Existem quatro tipos principais de tecnologias termoelétricas solares em estágio comercial: sistemas de Fresnel lineares, de acordo com a Figura 10(a), que são concentradores em linha; receptores centrais, e pratos parabólicos, mostrados pela Figura 10 (b) e (c), respectivamente, que são concentradores de pontos e espelhos parabólicos, conforme mostra a Figura 10(d).

4.2.1 CONCENTRADORES SOLARES CILÍNDRICOS PARABÓLICOS

De acordo com Roriz (2002), os sistemas mais simples de concentradores parabólicos são os concentradores cuja forma é cilíndrica e diferencia-se dos concentradores planos pela particularidade de concentrar a radiação incidente em seu ponto de focagem. Estes são parabólicos somente numa dimensão e usualmente são alongados. Um concentrador parabólico cilíndrico é constituído por uma superfície espelhada encurvada de forma parabólica, que tem a função de encaminhar os raios solares para um tubo de absorção. A Figura 11 mostra o concentrador solar cilíndrico-parabólico instalado no CEFET-MG.

Figura 11 - Concentrador solar cilíndrico parabólico instalado no CEFET-MG



Fonte: Elaboração própria (2012)

No tubo absorvedor circula o fluido, aquecido pela parede do tubo que promove uma convecção no fluido, sendo que esta circulação é efetuada através uma bomba auxiliar. Este fluido após atravessar o absorvedor é encaminhado para um

permutador de calor, que permite trocas de calor entre o fluido e água que se encontra armazenadas num tanque de armazenamento térmico.

Para este tipo de coletores solares podem ser obtidas temperaturas acima dos 300°C para eficiências elevadas.

4.2.1.1 TUBO ABSORVEDOR

De acordo com os pesquisadores do NREL (2010), o tubo absorvedor de calor, também conhecido como um elemento coletor de calor, da sigla em inglês HCE (*Heat Collection Element*), é uma das razões principais para a eficiência obtida nas usinas termoelétricas solares do tipo parabólico-cilíndricos.

O tubo absorvedor apresenta comprimentos em torno de 4 metros, com diâmetros entre 50 a 100mm, normalmente confeccionado em tubos de aço inoxidável com uma superfície de absorção solar seletiva especial, rodeado por um tubo de vidro anti-reflexivo evacuado com diâmetro entre 100 e 150mm. Localizado na linha de espelho focal da parábola, o tubo absorvedor aquece um fluido de transferência de calor especial à medida que circula através do tubo. A Figura 12 apresenta o tubo absorvedor do concentrador solar cilíndrico-parabólico instalado no CEFET-MG.

Figura 12 - Tubo absorvedor do concentrador solar instalado no CEFET-MG



Fonte: Elaboração própria (2012)

O absorvedor tem selos de vidro-metal e flange metálicos para acomodar diferentes expansões térmicas entre a tubulação de aço e o vidro do envelope. O conjunto composto pelos tubos de vidro e de metal contribui para a existência do vácuo dentro da estrutura, impedindo a entrada de ar dentro da mesma.

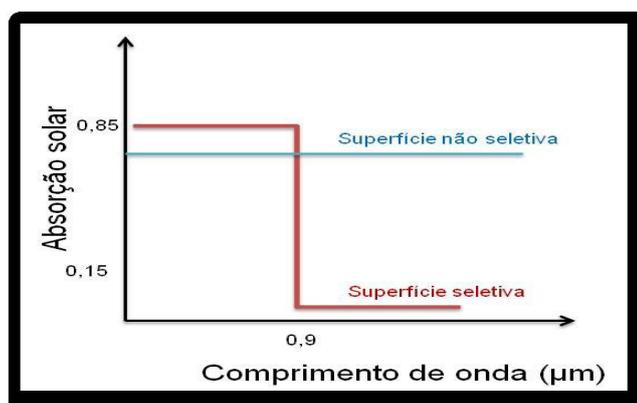
O recinto estanque ao vácuo serve principalmente para reduzir significativamente as perdas de calor em funcionamento de alta temperatura. Ele também protege a superfície seletiva de oxidação.

O revestimento seletivo sobre o tubo de aço tem uma alta absorptância solar e uma emitância térmica baixa para reduzir as perdas de radiação térmica. O cilindro de vidro apresenta um revestimento antirreflexo para maximizar a transmitância solar.

4.3 SUPERFÍCIES SELETIVAS

De acordo com Kennedy (2002) as superfícies seletivas combinam uma alta absorptância (α) de radiações com baixa emitância (ϵ) para a faixa de temperaturas que a superfície emita radiação. Esta combinação de características superficiais é possível porque 70% da energia sob a forma de irradiação solar está contida em comprimentos de onda abaixo de $0,9\mu\text{m}$, em que a radiação emitida por superfícies negras a 673°C estão em comprimento de ondas maiores que $0,9\mu\text{m}$, conforme mostra a Figura 13.

Figura 13 - Superfícies seletivas e não seletivas quanto à absorção solar e o comprimento de onda

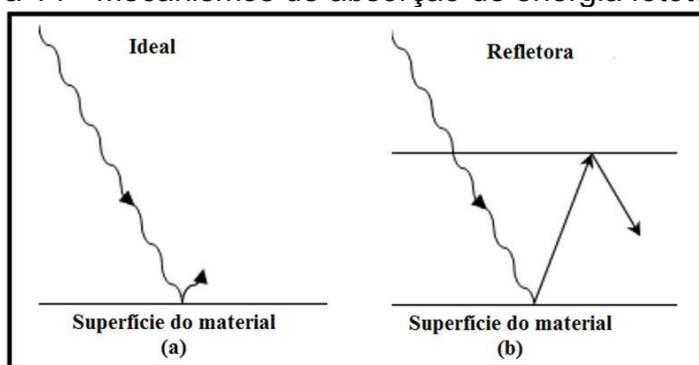


Fonte: Adaptado de Kennedy (2002) e Wäckergard *et al* (1998)

Quase todas as superfícies seletivas negras são geralmente aplicadas sobre uma base metálica que forneça uma baixa emitância para radiação solar e simultaneamente características de um bom transferidor de calor para aplicações fototérmicas.

De acordo com Madhukeshwara e Prakash (2012) a radiação solar deve ser coletada conforme mostra a Figura 14(a), em que maior parte da energia é absorvida e uma pequena quantidade é refletida e irradiada para o ambiente, sendo dessa forma caracterizada como uma boa superfície seletiva.

Figura 14 - Mecanismos de absorção de energia fototérmica



Fonte: Adaptado de Madhukeshwara e Prakash (2012)

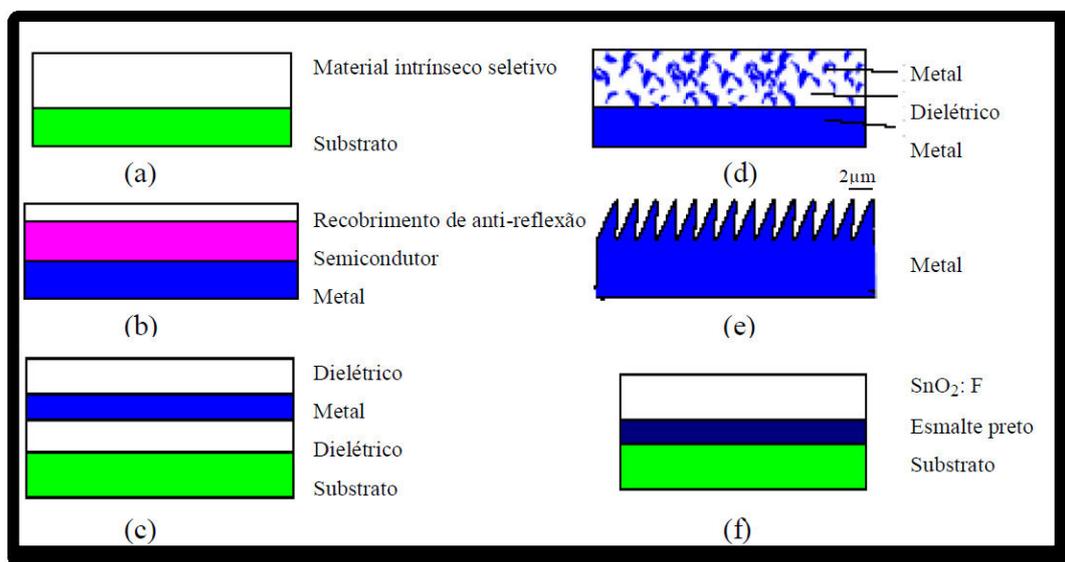
Mas em casos em que a superfície não tiver boa seletividade, pode ser melhorada adicionando um material refletor, tendo como função refletir a energia para a superfície absorvedora, evitando que dessa forma a radiação escape do coletor, como mostra a Figura 14 (b).

Uma superfície que tenha alta absorptância e é boa absorvedora de radiação solar geralmente apresenta também uma alta emitância de comprimento de onda na região do infravermelho e é um bom irradiador de calor. A superfície seletiva ideal absorveria todos os comprimentos de onda e não emitiria nenhum deles, de forma que o máximo de calor pudesse ser transferido para o fluido de trabalho, dessa forma essa superfície apresentaria $\alpha = 1$ e $\varepsilon = 0$, o que torna esta impossível de se obter, conforme explicam Madhukeshwara e Prakash (2012).

As superfícies seletivas muitas vezes são constituídas de um óxido metálico negro muito fino sobre base metálica brilhante. O revestimento de óxido é suficientemente espesso para atuar como um bom absorvedor, apresentando valores médios para α em torno de 0,95, mas é essencialmente transparente a comprimentos de onda entre 3 e 30 μm , não absorvendo nem emitindo grande parte destes. Enquanto isso, a base metálica brilhante tem uma baixa emitância infravermelha, irradiando dessa forma, pouco calor para o ambiente. Essa combinação proporciona uma superfície que é tanto boa absorvedora quanto pouco emissiva para comprimentos de onda iguais ou inferiores a 30 μm , fazendo a eficiência do sistema como um todo aumentar, conforme afirmam Madhukeshwara e Prakash (2012).

Kennedy (2002) classifica os revestimentos seletivos em seis categorias distintas, como mostra a Figura 15: a) intrínsecos; b) semicondutor sobre metal; c) absorvedores multicamadas; d) revestimentos compósitos multidielétricos (*cermet*); e) superfícies texturizadas e f) revestimentos seletivos com transmissão solar sobre um absorvedor tipo corpo negro.

Figura 15 - Classificação dos revestimentos seletivos



Fonte: Adaptado de Kennedy (2002)

a) Absorvedores intrínsecos: um material com propriedades seletivas intrínsecas é utilizado como revestimento. Apresentam maior estabilidade estrutural, mas são

menos eficientes que os revestimentos de multicamadas. Como exemplo destes materiais tem-se semicondutores e metais de transição.

b) Semicondutor sobre metal: esse tipo de revestimento caracteriza-se por ter o espaçamento das bandas de valência e de condução entre 0,5 eV e 1,26 eV, isso faz com a absorvidade seja composta de ondas curtas em que os fótons apresentam energia superior a este espaçamento. Há a necessidade de recobrimentos de anti-reflexão devido à alta refração dos semicondutores, o que aumenta a refletância, reduzindo a absorvância.

c) Absorvedores multicamada: o efeito seletivo desse tipo de revestimento é devido às múltiplas refletâncias das camadas dielétricas e metálicas que são depositadas sobre o substrato. Deve-se haver um controle das espessuras depositadas, pois são parâmetros fundamentais para a obtenção de eficiências elevadas.

d) Revestimentos compósitos multidielétricos: este tipo de revestimento é composto pela união de um material metálico e um material cerâmico, também conhecido por *cermet*. Estes apresentam alta absorvância na região do ultravioleta/visível e infravermelho próximo devido ao componente cerâmico e alta refletividade no infravermelho médio/distante devido ao componente metálico.

e) Superfícies texturizadas: tem como característica apresentar microcavidades, o que proporciona uma maior absorvância devido às reflexões nas mesmas. Para comprimentos de onda na região do ultravioleta e visível, este revestimento comporta-se como uma superfície rugosa aprisionando a radiação e os comprimentos de onda na região do infravermelho, o revestimento comporta-se como uma superfície espelhada, refletindo a radiação.

f) Recobrimentos seletivos com transmissão solar sobre um absorvedor tipo corpo negro: revestimentos empregados tipicamente para aplicações de baixa temperatura. Normalmente é composto de um semicondutor altamente dopado sobre um absorvedor de boa durabilidade.

4.4 PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DE SUPERFÍCIES SELETIVAS

Conforme já explicado, as superfícies seletivas têm sido utilizadas para aumentar a eficiência de sistemas de aquecimento de fluidos, normalmente água, por meio da radiação solar. Estes revestimentos podem ser obtidos pelas seguintes técnicas:

- Evaporação a vácuo;
- Pulverização a vácuo;
- Troca iônica;
- Deposição química de vapor;
- Oxidação química;
- Imersão em banhos químicos;
- Deposição eletrolítica;
- Serigrafia, dentre outras.

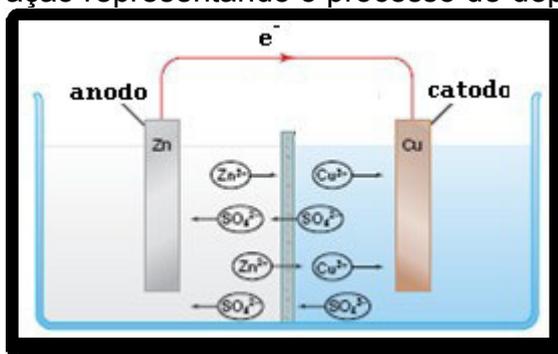
Das técnicas citadas, as que são amplamente utilizadas nos setores acadêmicos devido ao fato de obter um maior controle de espessura nos filmes depositados são as de pulverização catódica a vácuo, também conhecida por *magnetron sputtering* e a deposição química de vapor, conhecida por CVD, sendo que a espessura do revestimento influencia na quantidade de energia absorvida sob a forma de radiação em todos os comprimentos de onda, portanto há um aumento desejável na absorvância e um aumento indesejável na emitância, conforme explica Martins (2010). Já a técnica de deposição eletrolítica, que será o objeto de estudo desta dissertação, é bastante utilizada na indústria, pois permite obter filmes a custos menores que as demais.

4.4.1 DEPOSIÇÃO ELETROLÍTICA

Segundo Osborne (2002), a deposição eletrolítica é a aplicação de um revestimento metálico a uma superfície metálica ou outro material, desde que este seja eletricamente condutor por um processo eletroquímico. Para realizar este processo, o material que se quer revestir exercerá a função de catodo, encontrando-se imerso numa solução aquosa, também conhecida por banho, contendo o metal que será depositado em uma forma oxidada, seja como cátion aquoso ou íon complexo. O

anodo é geralmente uma barra contendo o metal a ser depositado. Sendo que o catodo é ligado ao polo negativo de uma fonte de corrente elétrica e o anodo ao polo positivo da fonte, ocorrendo desta forma a passagem de corrente elétrica convencional. A Figura 16 ilustra o processo de deposição eletrolítica.

Figura 16 - Ilustração representando o processo de deposição eletrolítica



Fonte: Adaptado de Mustoe *et al* (2002)

4.4.1.1 COMPONENTES DE UMA CÉLULA ELETROLÍTICA

Os equipamentos físicos de um processo de deposição eletrolítica consistem em quatro partes, segundo Osborne (2002):

1. O circuito externo, constituído por uma fonte de corrente contínua, meios de transporte desta corrente para o tanque de revestimento, e os instrumentos associados, tais como amperímetros, voltímetros, e meios de regulação da tensão e da corrente aos seus valores apropriados;
2. Os eletrodos negativos ou catodos, que são o material a ser revestido, juntamente com os fixadores deste na solução de revestimento;
3. A solução de revestimento, quase sempre aquosa, chamada pelos profissionais que atuam na área como o "banho";
4. Os eletrodos positivos, os anodos, geralmente do metal a ser revestido em alguns casos, já em outros, este é feito de um material condutor, que tem por função completar o circuito, chamados anodos inertes ou insolúveis.

O tanque de revestimento típico terá três condutores nus de cobre ou de alumínio, sendo isolados a partir do próprio tanque por isoladores de cerâmica. Os condutores

no exterior do tanque estão ligados ao lado positivo da fonte de corrente contínua, e sobre eles são pendurados os anodos, geralmente por meio de ganchos. O barramento central está ligado ao lado negativo da fonte de corrente contínua e mantém o trabalho, geralmente realizada em prateleiras que são similarmente pendurados na barra do catodo por meio de ganchos.

4.4.1.2 INGREDIENTES DE UM BANHO DE REVESTIMENTO

Segundo Osborne (2002), cada banho de revestimento contém ingredientes que servem para uma ou mais das seguintes funções:

1. proporcionar uma fonte do metal ou metais a serem depositados;
2. formar íons complexos do metal depositado;
3. proporcionar condutividade;
4. estabilizar a solução, por exemplo contra hidrólise;
5. atuar como um tampão para estabilizar o pH;
6. modificar ou regular a forma física do alvo;
7. ajudar na dissolução dos anodos;
8. modificar outras propriedades, quer da solução ou do alvo, peculiar ao caso específico.

4.4.1.3 ETAPAS DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO ELETROLÍTICA

De acordo com Pugas (2007), o processo de deposição eletrolítica é composto das seguintes etapas: limpeza mecânica, desengorduramento com solventes e/ou soluções alcalinas, lavagem, decapagem, lavagem, deposição eletrolítica, lavagem, passivação ou acabamento final e secagem, conforme mostra a Figura 17.

Figura 17 - Fluxograma do processo de preparação das amostras para deposição eletrolítica



Fonte: Pugas (2007)

4.5 MATERIAIS UTILIZADOS COMO SUPERFÍCIES SELETIVAS

Os materiais que apresentam maior aplicabilidade comercial como superfícies seletivas é o níquel negro, o cromo negro, óxido de cobre e óxido de cobalto. A Tabela 2 apresenta as propriedades ópticas de alguns importantes materiais usados como superfícies seletivas.

No campo de tratamentos de superfície, os revestimentos são amplamente utilizados em utensílios domésticos, ferramentas, como também em sistemas que utilizam a radiação solar. Os filmes depositados devem ter elevadas propriedades mecânicas, como resistência ao desgaste, resistência à corrosão e, para aplicação em coletores solares, uma elevada capacidade de absorção, conforme explica Takadoum (2010).

Segundo Takadoum (2010), os materiais utilizados em coletores solares devem ser capazes de absorver, armazenar e transmitir energia do sol para um meio de transporte (geralmente água ou fluido refrigerante à base de água) com um mínimo de perdas térmicas. Por conseguinte, para esta aplicação, deve-se maximizar a absorção ($\alpha > 0,95$) e minimizar emitância ($\epsilon < 0,10$) do material utilizado. Além disso, como a transmissão em um meio semitransparente é geralmente por condução, uma boa condutividade térmica é necessária.

Tabela 2 - Propriedades ópticas de alguns materiais usados como superfícies seletivas

Revestimentos seletivos	α	ϵ	α/ϵ
Cromo negro	0,89	0,13	6,8
Níquel negro sobre níquel polido	0,92	0,11	8,4
Níquel negro sobre ferro galvanizado	0,89	0,12	7,4
Óxido de cobre sobre níquel	0,81	0,17	4,7
Óxido de cobalto sobre prata	0,90	0,27	3,3
Óxido de cobre sobre alumínio	0,93	0,11	8,5
Óxido de cobre sobre alumínio anodizado	0,85	0,11	7,7

Fonte: Adaptado de Madhukeshwara e Prakash (2012)

De acordo com Kopeliovich (2012), o cromo é um metal duro que tem uma aparência de um aço cinza brilhante. Sua capacidade de formar superfícies altamente polidas possibilita sua aplicação sobre outros materiais. A deposição eletrolítica do cromo refere-se à utilização de eletricidade para se aplicar uma camada fina de cromo na superfície de outros metais, especialmente de níquel, e tem como finalidade o aumento da dureza, diminuir o coeficiente de fricção, aumentar a resistência ao desgaste e à corrosão. A Tabela 3 apresenta algumas propriedades físico-químicas do cromo.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do cromo

Propriedades	Valores
Número atômico	24
Peso atômico	51,99 g/mol
Massa específica	7,14 g/cm ³
Ponto de fusão	1907 °C
Condutividade térmica	0,94 W/(cm.K)
Resistividade elétrica	127 nΩ.m
Dureza	1.000 HV
Calor específico	0,448 J/(g.K)

Fonte: Adaptado de Kopeliovich (2012)

Muehlratzer *et al* (1981) pesquisaram que uma camada de níquel pode ser adicionada entre o substrato e o cromo negro com a finalidade de se melhorar a estabilidade à temperaturas inferiores à 400°C.

De acordo com Kennedy (2002), o cromo negro é uma superfície seletiva composta de uma matriz cerâmica com partículas metálicas dispersas de Cr - Cr₂O₃, conhecida por cermet, que é obtido utilizando a técnica de eletrodeposição e pode

ser utilizado em diversos substratos como níquel, cobre, ferro e aço inoxidável. Apresenta um índice de α/ε à 100°C de até 8,3, sendo que sua absorptância e emitância média é de 0,92 e 0,11, respectivamente, para temperaturas até 400°C.

De acordo com Khamlich *et al* (2012), o cromo negro é utilizado como micro revestimento seletivo solares em coletores térmicos para temperaturas iguais ou inferiores à 400°C em dispositivos concentradores solares fototérmicos, sigla CSP (*Concentrated Solar Power*). Absorvedores de superfícies seletivas solares à base de cromo negro são obtidos por técnicas como pulverização catódica reativa, pulverização catódica pulsada e demais técnicas de deposição por evaporação, assim como por deposição eletrolítica. Já segundo Takadoun (2010), o cromo negro e as ligas baseadas neste elemento são largamente estudados e difundidos comercialmente devido à sua eficiente conversão de radiação solar para energia térmica.

4.6 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO ELETROLÍTICA DO CROMO NEGRO

Segundo Takadoun (2010), cromo negro pode ser obtido por procesos de eletrodeposição a partir de processos de cromo hexavalente à base de trióxido de cromo (CrO_3), bem como pela conversão de cromato, que são substâncias que contêm cromo hexavalente.

Revestimentos de cromato negro foram depositados em camadas com Zn e Co-Zn em substrato de aço por imersão em banhos de cromagem apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Composições dos banhos das soluções cromáticas

Componente (g/l)	Soluções							
	1	2	3	4	5	6	7	8
CrO_3	18	18	18	18	18	18	18	18
SO_4^{-2}	9	9	9	9	9	9	9	9
AgNO_3	0,4	-	-	-	0,4	0,4	0,4	-
Na_2SiO_3	-	-	5	5	5	-	5	-
Aditivo orgânico	-	0,1	-	0,1	-	0,1	0,1	-

Fonte: Adaptado de Takadoun (2010)

O revestimento foi conduzido à temperatura ambiente e sob uma densidade de corrente catódica de 1,5 A.dm⁻². A película obtida contém 0,25-1,0% em peso de cobalto. Um estudo comparativo entre os espectros de reflexão dos filmes negros formados em soluções para cromagem foi conduzida com diferentes composições, como pode ser visto na Tabela 4.

A investigação mostrou que a presença de um aditivo orgânico, etoxilados de álcoois alifáticos C₁₂-C₁₄ com 18 grupos etoxi, bem como Na₂SiO₃ na formulação afeta as propriedades de adsorção dos revestimentos. Além disso, os resultados obtido mostraram que o revestimento negro depositado sobre a subcamada de zinco apresentou um coeficiente de absorção de energia solar $\alpha = 0,88\sim 0,90$. Quando a subcamada de zinco contém pequenas quantidades de cobalto (até 1% em peso), foi obtido um coeficiente de absorção de $\alpha = 0,90\sim 0,93$. Este coeficiente de absorção elevada foi devido às inclusões de cobalto que penetraram a partir da subcamada de metal no filme de cromato. Além disso, tem sido demonstrado que a presença de Co aumenta a resistência à corrosão do revestimento. Subcamadas de Zn e Zn-Co foram depositadas em solução ácida, como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição dos banhos de eletrodeposição dos filmes de Zn e Zn-Co

Componente (g/l)	Eletrólito 1 (revestimento de Zn)	Eletrólito 2 (revestimento de Zn-Co)
Cloreto de zinco	80	80
Cloreto de amônia	180	180
Ácido bórico	20	20
Cloreto de cobalto	-	20~80
Aditivo básico	50	50
Branqueador	10	6

Fonte: Adaptado de Takadoum (2010)

Conforme explica Takadoum (2010), a deposição eletrolítica de cromo negro é alcançada principalmente nas condições mostradas na Tabela 6. A caracterização de revestimentos de cromo negro estudados tem mostrado que as camadas mais externas foram formadas principalmente por Cr₂O₃ com uma seletividade de 3,41. Após tratamento térmico das amostras de cromo negro, ocorrem alterações na composição das camadas externas, aumentando a quantidade de Cr₂O₃ e a selectividade atingindo 3,91. Outro estudo também aponta para que o tratamento térmico a 400°C conduz à conversão do hidróxido presente na superfície em Cr₂O₃. Além disso nenhuma evidência de cromo metálico foi encontrada.

Tabela 6 – Composição do banho e condições operacionais para eletrodeposição de cromo negro

Constituintes do banho	Concentração (g/l)			
CrO ₃	200	364	250	250-400
NaNO ₃	2	-	-	-
Na ₂ SiF ₆	0,2	-	-	-
CH ₃ COOH	-	-	-	5-10
KNO ₃	-	2,3	-	-
BaCO ₃	-	9,1	-	-
H ₂ SiF ₆	-	1,8	0,5	-
Condições operacionais				
Temperatura [°C]	20	-	20-25	30
Densidade de corrente [A . dm ⁻²]	-	-	25-30	80-100

Fonte: Adaptado de Takadoun (2010)

No entanto, embora a cromagem iniba a corrosão, apresenta um caráter altamente tóxico, cancerígeno e sensibilizante. Uma vez que o cromo trivalente não é tóxico e estreitamente assemelha-se às características do cromo hexavalente, tornando-se uma alternativa adequada para substituição do cromo hexavalente. Recentemente, uma formulação baseada principalmente em uma solução de cromo trivalente para revestimento foi proposto para eletrodeposição de cromo negro, conforme pode ser visto na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição do banho e condições operacionais para eletrodeposição de cromo negro trivalente

Constituintes do banho	Quantidade (g/l)
CrCl ₃ ·6H ₂ O	266
CoCl ₂ ·6H ₂ O	15
H ₂ SiF ₆	8-12
NaH ₂ PO ₄	4
NaF	21
Condições operacionais	
Temperatura [°C]	25
Densidade de corrente [mA . dm ⁻²]	200-500
Tempo [min]	1

Fonte: Adaptado de Hamid (2009)

Bayati *et al* (2005) pesquisaram a composição de um banho para eletrodeposição de cromo negro com íons trivalentes no lugar dos íons hexavalentes devido aos fatores prejudiciais à saúde humana que estes causam. Também foram analisados os efeitos causados por aditivos e foram obtidos revestimentos com 0,93 de absorvidade. Os banhos utilizaram constituintes como sulfato de cromo, cloreto de cobalto, fluoreto de sódio, hipofosfito de sódio e fosfato de sódio dihidrogênio. Para

caracterização dos revestimentos foram empregadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e difração de Raios-X.

Segundo Bayati *et al* (2005), os revestimentos de cromo negro usando íons trivalentes no lugar de íons hexavalentes também foram obtidos com uma concepção otimizada do banho, conforme a Tabela 8. O revestimento negro obtido apresentou uma absorvidade de 0,96. Neste estudo, os pesquisadores investigaram o papel dos diferentes aditivos e concluíram que os ânions fluoreto e fosfato dihidrogeno são materiais aditivos adequados.

Tabela 8 – Composição do banho e condições de funcionamento para eletrodeposição de cromo negro trivalente

Constituintes do banho	Quantidade
Concentração do íon Cr ³⁺	1M
Concentração do íon Co ²⁺	15 g/l
Concentração de hipofosfito de sódio	0,75M
Concentração de fosfato de sódio dihidrogênio	4 g/l
Concentração de fluoreto de sódio	0,5M
Condições de funcionamento	
Temperatura de eletrodeposição	30°C
Tempo de eletrodeposição	1 minuto
Densidade de corrente de eletrodeposição	0,35 A.cm ²
pH do eletrólito	Natural (0,5-1)

Fonte: Bayati *et al* (2005)

Lira-Cantu *et al* (2005) estudaram a possibilidade de depositar níquel negro em substratos de aço inox AISI316L por meio de deposição eletrolítica. Posteriormente à deposição da película de níquel negro nas amostras, também foi feito um revestimento sol-gel antirreflexo baseado em sílica, a partir de tetraetilortosilicato, também conhecido por TEOS, aplicado à superfície solar, por meio do método de revestimento por imersão. Para analisar as superfícies depositadas foram feitos testes de difração de Raios-X e morfologia de superfície obtida por meio de microscópio eletrônico de varredura. O melhor resultado obtido foi de 0,91 para a absorvância e 0,1 para a emitância, para temperatura de secagem de 200°C.

Lee (2007) realizou experimentos utilizando a técnica de deposição eletrolítica de cromo negro em substratos de cobre já recobertos com uma camada de níquel, sendo que esta foi obtida por meio do Banho de Watts. A caracterização das amostras foi feita utilizando-se espectroscopia eletrônica, espectroscopia de

descarga luminescente e espectrofotometria UV-Vis-NIR. Os resultados do teste de estabilidade térmica mostraram que o revestimento seletivo de cromo negro era estável para utilização a temperaturas em 350°C, com uma absorvância de 0,80.

Hamid (2009) utilizou a técnica de deposição eletrolítica para depositar filmes finos de cromo negro em substratos de aço. Para caracterização foram utilizados a difração de Raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análise de energia dispersiva de Raios-X e análise espectroscópica fotoeletrônica de Raios-X. De acordo com o autor, a liga de cromo-cobalto negra apresenta as melhores propriedades ópticas na conversão de energia solar para energia térmica e as propriedades são praticamente constantes quando se realiza tratamento térmico para suportar altas temperaturas, 400°C por 24h.

Sade *et al* (2009) desenvolveram um trabalho em que amostras de alumínio foram recobertas com Ni/NiO por processos químico e eletrolítico seguidos de tratamento térmico para oxidação. Os filmes foram produzidos em camada duplex, sendo a primeira constituída de Ni e a segunda de NiO, sendo esta a camada de anti-reflexão (AR). Para realizar a caracterização das superfícies seletivas foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). A absorvância média solar dos recobrimentos eletrolíticos oxidados atingiu picos de 97,5%, enquanto a emitância no infravermelho distante foi de 12%.

Vieira (2011) realizou deposição de novos compósitos como superfícies seletivas derivadas de óxido de cromo, óxido de ferro óxido de titânio por meio da técnica *screen-printing*, utilizando cobre como substrato. Os novos compósitos estudados foram o FCTO ($Fe_{0,5}Cu_{0,75}Ti_{0,75}O_3$) que foi calcinado a 990°C e teve tratamento térmico de sinterização por 5h e o compósito CRFO ($Cr_{0,75}Fe_{1,25}O_3$) que foi calcinado a 1300°C e também teve tratamento térmico de sinterização por 5h. As amostras foram caracterizadas por meio de espectroscopia Raman e infravermelho, sendo que o melhor resultado obtido foi de 0,80 para a absorvância.

Khamlich *et al* (2012) pesquisaram a possibilidade de utilizar uma camada de cromo negro juntamente com o cromo III como superfície seletiva em concentradores

solares por meio de uma nova técnica de deposição denominada de Crescimento Químico Aquoso, sigla ACG para *Aqueous Chemical Growth*, em substratos de cobre e aço inoxidável. As amostras foram analisadas por meio de difração de Raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de dispersão de energia e reflexão total atenuada, como também espectroscopia de refletância difusa UV-Vis. Como conclusão obtida, estes resultados preliminares indicam que este tipo de nano-revestimentos para substratos ásperos de cobre ou aço inoxidável, são bons candidatos para aplicações solares absorventes à temperatura mais baixa do que 500°C.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os recobrimentos de cromo negro foram depositados em substrato de aço inoxidável AISI 304 pelo processo eletrolítico. Esse processo de recobrimento foi realizado a fim de relacionar a composição química com a estrutura e as propriedades ópticas dos filmes.

5.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os materiais utilizados nos testes de deposição eletrolítica da superfície seletiva estão discriminados na Tabela 9.

Tabela 9 - Materiais utilizados na realização dos testes de deposição eletrolítica

Material	Aplicação	Dimensões	Quantidade
Chapa de aço inoxidável AISI 304 brilhante	Substrato	30mm x 30mm x 3mm	1
Barra maciça de grafite	Anodo inerte	10mm x 10mm x 80mm	1
CrCl ₃	Banho eletrolítico	N.A. ¹	250,0 g/l
CoCl ₂	Banho eletrolítico	N.A.	14,1 g/l
H ₂ SiF ₆	Banho eletrolítico	N.A.	7,5 g/l
NaH ₂ PO ₄	Banho eletrolítico	N.A.	3,8 g/l
NaF	Banho eletrolítico	N.A.	19,7 g/l
H ₂ O (deionizada)	Banho eletrolítico	N.A.	939,8ml

Fonte: Elaboração própria (2014)

Como superfície seletiva foi adotada o cromo negro, pois o mesmo apresenta altos índices de absorvância e baixa emitância, e sendo possível também ser depositado por meio de deposição eletrolítica. Para formar a camada de revestimento de cromo negro serão utilizados os sais descritos na Tabela 9. Estes sais têm por função constituir a solução eletrolítica que recobrirá o aço inoxidável com cromo negro.

Devido ao cloreto de cromo III vir em frascos com a quantidade de 250g, foi adotado esta quantidade de cloreto de cromo III e reajustadas as quantidades dos demais reagentes pelo fator 1,064, que representa a razão da quantidade de cloreto de cromo III utilizada por Hamid (2009) conforme apresentado na tabela 7 por 250g.

¹ N.A. - Não aplicável

O anodo utilizado para completar o circuito elétrico foi uma barra maciça quadrada com 10mm x 10mm de base e 80mm de altura, sendo que foi definido o grafite por este ser inerte e não reagir nas reações químicas.

O substrato de deposição será uma chapa de aço inoxidável AISI 304 devido ao mesmo estar em contato direto com o fluido que será aquecido e acionará a turbina, por este motivo o tubo não pode sofrer reações químicas, como oxidações. O acabamento superficial brilhante do aço inoxidável foi definido pela necessidade de ter uma superfície com alta absorvância de radiação solar e baixa emitância.

Conforme explicado, as usinas termoelétricas solares apresentam tubos absorvedores, que possuem formato cilíndrico, mas neste trabalho será adotado o substrato cortado em chapas planas. Essa adaptação no formato do substrato teve por finalidade facilitar o estudo tanto das propriedades ópticas como da morfologia e composição química do filme, pois o manejo de superfícies planas facilitava a utilização dos equipamentos utilizados nos ensaios.

Inicialmente, para a deposição eletrolítica nas amostras realiza-se uma limpeza prévia, que consiste na retirada das impurezas do substrato para que não interfiram na deposição da superfície seletiva sobre o mesmo.

Para a realização dos testes foram utilizadas lixas de 240mesh, 320mesh, 400mesh e 600mesh bem como pano de polimento de 9 μ m e 3 μ m sendo as amostras lavadas em água corrente por 30 segundos após cada lixa e polimento, com a finalidade de se obter uma superfície polida, conforme mostra a Figura 18. Após essa etapa inicial, as amostras foram mergulhadas em uma solução alcalina de 10%v de NaOH durante 60 segundos para serem desengorduradas e lavada em água destilada por 30 segundos em seguida. Logo em sequência as amostras foram mergulhadas em solução ácida de 10%v de HCl por 30 segundos para realizar a ativação destas, sendo lavadas em seguida em água destilada por 30 segundos novamente.

Figura 18 - Amostras polidas utilizadas na deposição eletrolítica de cromo negro



Fonte: Elaboração própria (2014)

Os parâmetros para a deposição eletrolítica para os primeiros testes N1 estão presentes na Tabela 10. Sendo que estes foram definidos utilizando os parâmetros previamente pesquisados na revisão bibliográfica. Sendo que a amostra 1N1 foi analisada e não apresentou vestígios de deposição de cromo.

Tabela 10 - Parâmetros para deposição de cromo negro nas amostras dos testes N1

Parâmetros	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Corrente (A)	Tensão (V)	Tratamento térmico?
Amostra 1	30	600	5,0	10,0	Não
Amostra 2	40	60	2,5	5,0	Não
Amostra 3	40	30	3,0	6,0	Não

Fonte: Elaboração própria (2014)

Foi realizado o teste N2, pois no teste N1 não foram obtido os resultados esperados para as propriedades ópticas, que seria um índice de absorvância superior a 85%, conforme explicam Wäckergard *et al* (1998). Para o segundo teste N2 utilizou-se uma matriz de planejamento fatorial com ponto central, por meio do *software* STATISTICA, com duas variáveis, corrente elétrica em Ampères e tempo em segundos, variando a primeira entre 2 e 4 e a segunda entre 60 e 360, com 4 réplicas. As amostras foram depositadas aleatoriamente a uma temperatura do banho de 40°C, conforme pode ser visto na Tabela 11. Para estas amostras a composição química do banho eletrolítico é a dada na Tabela 9.

Tabela 11 - Parâmetros para deposição de cromo negro nas amostras dos testes N2

Parâmetros	Réplica	Tempo (s)	Corrente (A)	Tensão (V)	Tratamento térmico?
Amostra 1	2	60	2,0	4,0	Não
Amostra 2	2	60	4,0	8,0	Sim
Amostra 3	1	360	2,0	4,0	Não
Amostra 4	1	360	4,0	8,0	Não
Amostra 5	1	210	3,0	6,0	Sim
Amostra 6	1	60	2,0	4,0	Sim
Amostra 7	1	60	4,0	8,0	Não
Amostra 8	3	360	2,0	4,0	Não
Amostra 9	2	360	4,0	8,0	Não
Amostra 10	2	210	3,0	6,0	Não
Amostra 11	3	60	2,0	4,0	Não
Amostra 12	4	60	4,0	8,0	Não
Amostra 13	3	360	2,0	4,0	Não
Amostra 14	3	360	4,0	8,0	Não
Amostra 15	1	210	3,0	6,0	Não
Amostra 16	4	60	2,0	4,0	Não
Amostra 17	4	60	4,0	8,0	Não
Amostra 18	4	360	2,0	4,0	Sim
Amostra 19	4	360	4,0	8,0	Não
Amostra 20	4	210	3,0	6,0	Não

Fonte: Elaboração própria (2014)

Sendo que as amostras 2, 5, 6 e 18 passaram por um processo de tratamento térmico em um forno industrial, em que estas foram aquecidas durante 1 hora com uma temperatura de 600°C em uma atmosfera com presença abundante de O₂, com a finalidade de pesquisar o efeito da oxidação do revestimento seletivo a elevadas temperaturas. Os parâmetros utilizados no tratamento térmico, tempo de aquecimento e temperatura do forno, contribuíram para que as amostras do teste N2 apresentassem propriedades ópticas melhores que as obtidas no teste N1, mas ainda assim foi percebida a necessidade de mais testes para conseguir os resultados almejados de absorvância.

No teste N3, foram preparadas 11 amostras em que os parâmetros de deposição eletrolítica constam na Tabela 12. Assim como algumas amostras do teste N2, após o processo de deposição do revestimento de cromo negro, as amostras foram levadas para um forno com atmosfera rica em O₂ a uma temperatura de 600°C durante 2 horas e deixando após esse tempo as amostras resfriarem lentamente dentro do forno. Sendo a finalidade de verificar a influência do tempo de tratamento térmico nas propriedades ópticas dos revestimentos. Algumas amostras do teste N3

apresentaram os resultados esperados, comprovando que o fator tempo no tratamento térmico influencia positivamente nas propriedades ópticas.

Tabela 12 - Parâmetros para deposição de cromo negro nas amostras dos testes N3

Parâmetros	Tempo (s)	Corrente (A)	Tensão (V)	Tratamento térmico?
Amostra 1	90	2,0	4,0	Sim
Amostra 2	300	2,0	4,0	Sim
Amostra 3	150	4,0	8,0	Sim
Amostra 4	90	4,0	8,0	Sim
Amostra 5	120	2,0	4,0	Sim
Amostra 6	180	2,0	4,0	Sim
Amostra 7	300	2,0	4,0	Sim
Amostra 8	90	2,0	4,0	Sim
Amostra 9	180	2,0	4,0	Sim
Amostra 10	120	2,0	4,0	Sim
Amostra 11	60	2,0	4,0	Sim

Fonte: Elaboração própria (2014)

5.2 DIFICULDADES ENCONTRADAS

Na realização da deposição do revestimento de cromo negro pela técnica deposição eletrolítica, foram encontradas algumas dificuldades operacionais.

Uma das limitações encontradas foi não controlar a composição do banho a cada amostra que se produzia. No banho inicial tinha-se um controle dos reagentes e as respectivas quantidades, mas ao término de cada deposição a composição do eletrólito já não era mais a mesma, devido a uma quantidade do banho ter formado o revestimento sobre o substrato e também havia um desprendimento de íons do substrato para o eletrólito devido à corrente elétrica. E o fato do não controle da composição química do banho antes de mergulhar uma nova amostra dificulta na reprodutibilidade das amostras produzidas no trabalho e, por consequência, nos resultados obtidos.

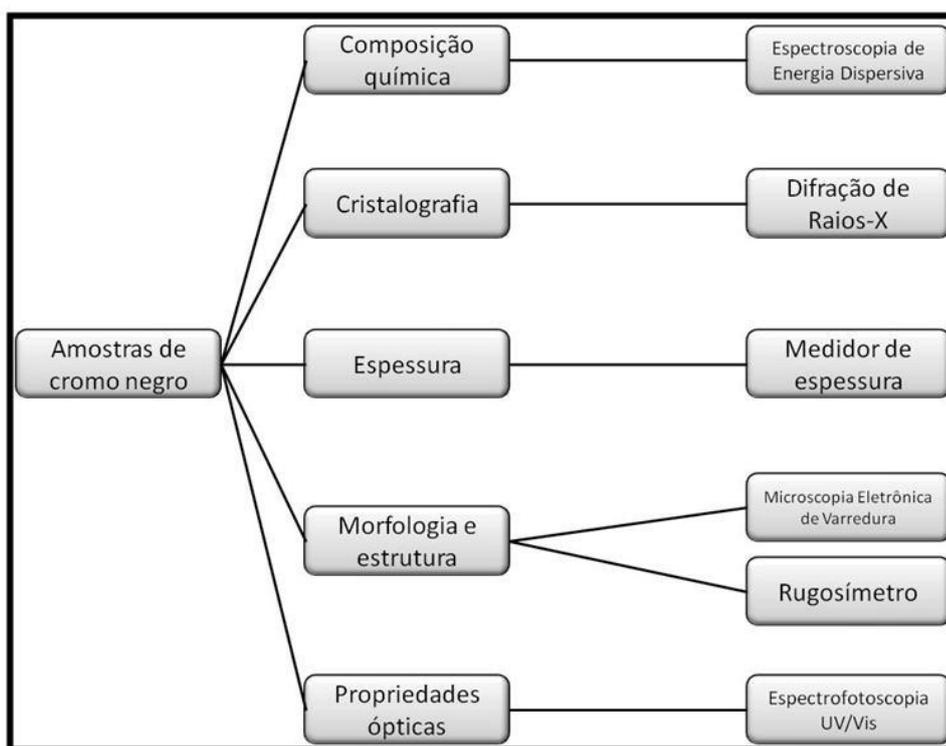
Outra limitação encontrada foi manter o catodo na qual estava preso o substrato a uma distância constante do anodo no qual estava preso o eletrodo inerte de grafite. Essa distância tem que ser mantida constante durante toda a deposição e ser a mesma para todas as amostras, pois conforme explica Osborne (2002), ela interfere diretamente na taxa de deposição do material que compõe o eletrólito sobre o

substrato, fazendo com que não se tenha um controle rigoroso sobre a espessura da camada de revestimento depositada.

5.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE SELETIVA

Como técnicas de caracterização da superfície seletiva foram utilizadas a microscopia eletrônica de varredura, a difração de Raios-X, a espectroscopia na região do UV/VIS, de energia dispersiva, bem como medições de rugosidade. A Figura 19 resume a caracterização que será feita nas amostras de cromo negro sobre aço inoxidável.

Figura 19 - Fluxograma de caracterização das amostras de cromo negro



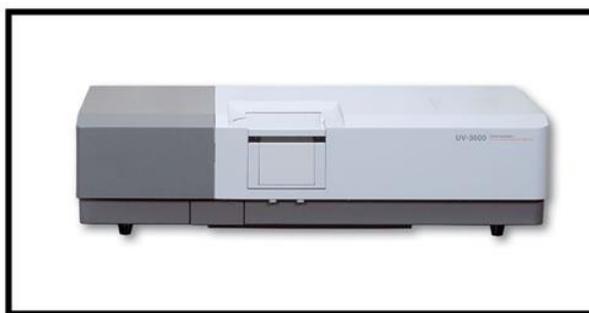
Fonte: Elaboração própria (2013)

5.3.1 ESPECTROMETRIA UV/VIS

Foram realizadas análises de espectroscopia na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, sendo que a absorção solar é determinada nesta região do espectro solar conforme explicação de Sade (2011).

Para obter as medidas da refletância difusa foi utilizado o espectrofotômetro da Shimadzu modelo UV-3600 com o acessório de Refletância Difusa com esferas integradoras instalado no CDTN (Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear), conforme mostra figura 20. O comprimento de onda analisado foi de 200nm a 2500nm, devido a ser essa a região do ultravioleta, visível e a faixa do infravermelho próximo.

Figura 20 – Espectrofotômetro do CDTN



Fonte: Elaboração própria (2014)

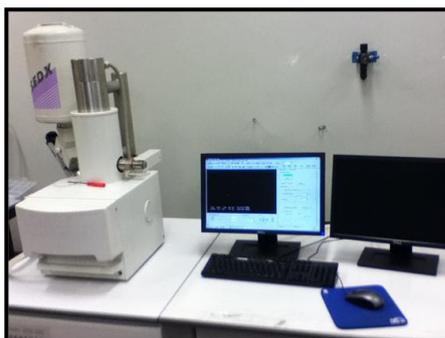
5.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura, também conhecida por MEV, é uma técnica que utiliza um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a morfologia de uma dada amostra.

Foi utilizado a MEV com a finalidade de se visualizar a microestrutura do material, para se verificar a dispersão e sua morfologia.

Para a técnica de microscopia foi utilizado o equipamento da Shimadzu modelo SSX-500 do Laboratório de Caracterização de Materiais presente no Campus 1 do CEFET-MG, conforme mostra a Figura 21.

Figura 21 - Microscópio eletrônico de varredura do CEFET-MG



Fonte: Elaboração própria (2014)

5.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de Raios-X, conhecida também por DRX, é um método para a determinação precisa de estruturas cristalinas. Foi utilizado o DRX com o objetivo de se caracterizar as estruturas cristalinas da superfície seletiva, com a finalidade de conhecer as fases que as constituem, como as camadas de cromo negro que se espera obter.

A caracterização por meio da difração de Raios-X foi feita utilizando o difratômetro modelo XRD 7000 da marca Shimadzu do Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET-MG, utilizando o intervalo de escaneamento de 30° a 90° , com uma velocidade de 3 graus/minuto, com uma tensão e corrente no tubo de Raios-X de 40 kV e 30mA, respectivamente, em um alvo de cobre, como pode ser visto na Figura 22.

Figura 22 - Difratorômetro de Raios-X do CEFET-MG



Fonte: Elaboração própria (2014)

5.3.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A análise de fluorescência de raios X (EDX) foi usada como método semiquantitativo para detectar a presença de elementos no filme depositado. Utilizou-se o instrumento EDX 720, marca Shimadzu e o colimador de 10mm, conforme Figura 23, do Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET-MG.

Figura 23 - Espectroscópio por fluorescência de Raios-X do CEFET-MG



Fonte: Elaboração própria (2014)

5.3.5 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA E RUGOSIDADE DOS REVESTIMENTOS

A espessura dos revestimentos de cromo negro foi obtida utilizando o medidor de espessuras para materiais ferrosos e não ferrosos da Digimess modelo TT-210, conforme aparece na figura 24.

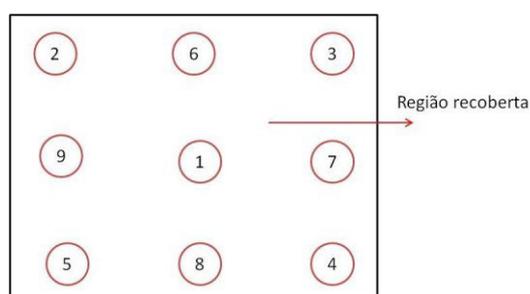
Figura 24 - Medidor de espessura do CEFET-MG



Fonte: Elaboração própria (2014)

Na região depositada com cromo negro foram feitos nove pontos de coleta de dados, conforme mostra a figura 25, e em cada um desses pontos foram realizadas três medições, com a finalidade obter uma quantidade maior de dados que possibilitasse o cálculo tanto da média como de seu desvio-padrão.

Figura 25 - Distribuição dos pontos de coleta de dados para obtenção da espessura do revestimento



Fonte: Elaboração própria (2014)

As rugosidades dos filmes foram obtidas utilizando um rugosímetro Mitutoyo modelo SJ-201P, conforme mostra a figura 26, de acordo com a norma ABNT NBR 8404

(1984). Para medir a rugosidade média (R_a) foram realizadas 8 medições por amostra, sendo 4 medidas equidistantes em relação ao eixo horizontal da amostra, com o apalpador iniciando no centro e terminando na borda inferior. As demais 4 medidas também foram equidistantes em relação ao eixo horizontal, mas com sentido oposto ao das 4 medidas iniciais, também com o apalpador iniciando no centro da amostra.

Figura 26 - Rugosímetro do CEFET-MG



Fonte: Elaboração própria (2014)

De acordo com a norma ABNT NBR 8404 (1984), o *cut off*, que é o comprimento de amostragem é dado pela Tabela 13, sendo que inicialmente deve ser feito uma medida de teste com o *cut off* de 0,8mm e verificar em qual ordem de grandeza encontra-se a rugosidade da peça. Como o valor da rugosidade das amostras foram maiores que $2\mu\text{m}$, o *cut off* utilizado foi de 2,5mm.

Tabela 13 – Valor do *cut off* a ser utilizado de acordo com o valor da Rugosidade R_a

Rugosidade média (R_a)	<i>Cut off</i>
Menor ou igual a $0,1\mu\text{m}$	0,25mm
Maior que $0,1$ a $2\mu\text{m}$	0,8mm
Maior que 2 a $10\mu\text{m}$	2,5mm
Maior que $10\mu\text{m}$	8,0mm

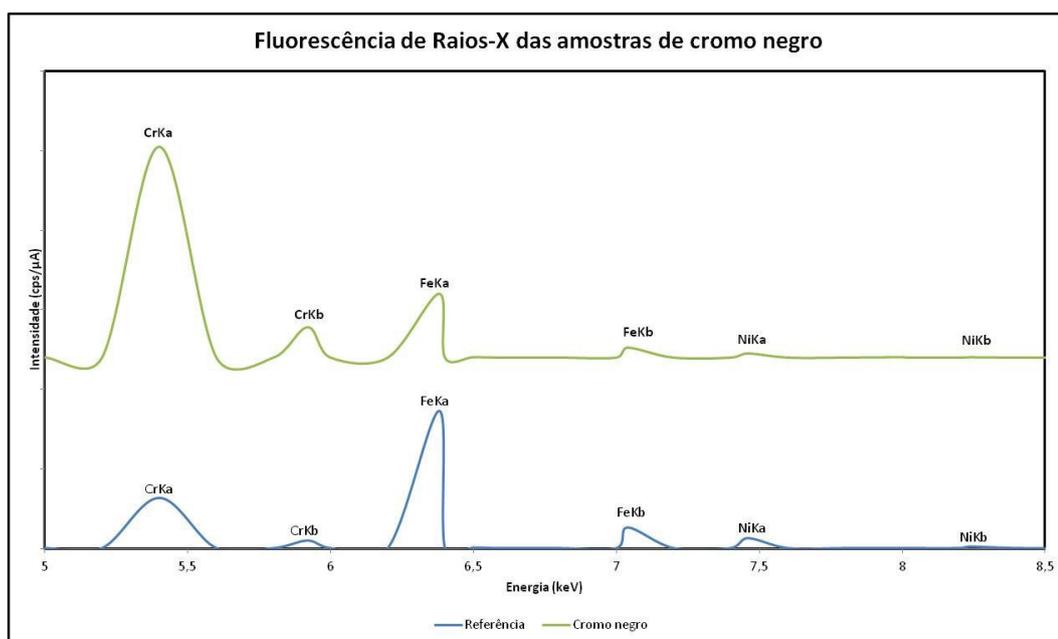
Fonte: ABNT (1984)

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A Figura 27 mostra a análise de fluorescência de Raios-X que permite uma análise semiquantitativas da composição química das amostras estudadas, dentre elas a amostra de referência, em que não houve a deposição do revestimento e a amostra 1N3, eletrodepositada com cromo negro, variando de 5,0keV até 8,5keV, que foi a região compreendida pelos picos obtidos dos elementos químicos.

Figura 27 - Fluorescência de Raios-X das amostras selecionadas



Fonte: Elaboração própria (2014)

O perfil da curva da amostra recoberta com o filme de cromo negro da Figura 27 para a amostra 1N3 é representativa para as demais amostras analisadas, pois possuem curvas semelhantes variando apenas a intensidade dos picos, devido a forte presença de ferro e os demais elementos do substrato. Percebe-se que a quantidade de cromo aumentou significativamente na amostra em que houve a deposição de cromo negro. Outro fator que corrobora para esta conclusão é o peso percentual de cada elemento químico das amostras analisadas, conforme pode ser

visto na Tabela 14, em que o Cr aumentou de 17,52% para 74,90%, sendo esta variação significativa.

Tabela 14 - Fluorescência de Raios-X para as amostras selecionadas

Elemento Químico	Resultado semiquantitativo (%p)	
	Referência	Cromo negro
Fe	69,194	18,171
Cr	17,522	74,906
Ni	7,244	4,895
Si	4,094	0,594
Cl	0,469	0,000
Mn	1,242	0,984
Cs	0,171	0,071
Cu	0,000	0,281
Mo	0,094	0,098

Fonte: Elaboração própria (2014)

A região dos picos encontrados, entre 5,0keV e 8,5keV foi a mesma encontrada pelos autores Jafari e Rozati (2011) e Ghoranneviss *et al* (2007), confirmando assim os resultados obtidos.

Percebe-se que a amostra de referência apresentava traços de cloro, o que pode ser definido como impureza do material, uma vez que nas demais amostras analisadas não foram encontradas este elemento. Já o cobre encontrado pode ser explicado devido ao material da garra utilizada na eletrodeposição do cromo negro, que era composta de uma liga de cobre e zinco, também conhecida por latão.

6.2 ESPESSURA DOS RECOBRIMENTOS

As espessuras dos revestimentos de cromo negro depositados por deposição eletrolítica no substrato de aço inoxidável nas 1N3, 5N3 e 10N3 estão representadas na tabela 15. As amostras analisadas foram as que atingiram os índices mínimos nos ensaios de absorvância definidos por Wäckergard *et al* (1998), que é de 85%.

Tabela 15 – Espessura do revestimento de cromo negro para as amostras 1N3, 5N3 e 10N3

Amostra	1N3	5N3	10N3
Espessura do revestimento (μm)	18,21 \pm 0,78	19,73 \pm 0,91	22,36 \pm 0,83

Fonte: Elaboração própria (2014)

De acordo com a tabela 15, pode-se notar que a espessura média dos revestimentos apresentaram resultados bastante próximos, com uma variação de 8,2% entre as amostras 1N3 e 5N3. Já entre as amostras 1N3 e 10N3 a variação foi expressiva, com 22,5% e com entre 5N3 e 10N3 a variação foi de 13,2%.

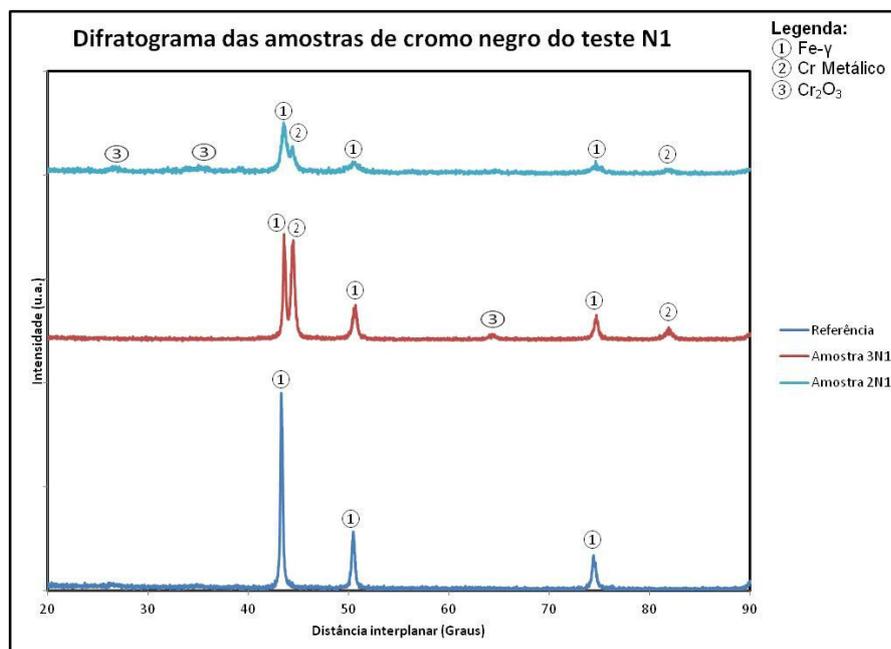
Bayati *et al* (2005) obtiveram revestimentos de cromo negro variando de 1,99 μ m até 16,63 μ m, dependendo do tempo de deposição que a amostra foi submetida. Os autores afirmam que o aumento da espessura do revestimento até um valor crítico de 25,0 μ m melhora a seletividade. Isso ocorre devido à absorvância e emitância não aumentarem proporcionalmente conforme há o aumento do revestimento, já que a emitância aumenta mais rapidamente que a absorvância, por conseguinte, diminuindo a seletividade. Logo, segundo os autores, para diminuir a emitância, deve-se utilizar a menor espessura que apresente valores aceitáveis de absorvância.

6.3 RELAÇÃO DAS FASES DO RECOBRIMENTO

A análise de difração de Raios-X das amostras da bateria de testes N1 totalizaram 3 análises, sendo estas as amostras 2 e 3. A Figura 28 representa os difratogramas das amostras de referência constituída de aço inoxidável AISI 304, e das amostras recobertas do teste N1.

É possível perceber os picos existentes de austenita, também conhecida por ferro-gama, na Figura 28 representado pelo número 1 como ilustra a amostra Referência, existentes em $2\theta=43,34^\circ$, $50,50^\circ$ e $74,34^\circ$ conforme apresentam Ghoranneviss *et al* (2007). Estes picos estão presentes devido ao substrato de aço inoxidável.

Figura 28 - Difratoograma para as amostras do teste N1 sem tratamento térmico



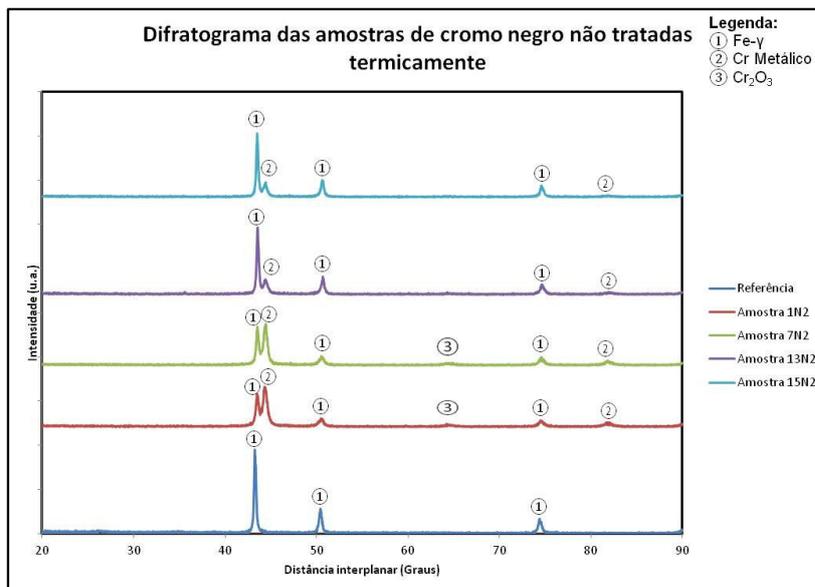
Fonte: Elaboração própria (2014)

A amostra 3N1 apresentou além dos picos característicos do substrato, picos de cromo metálico, como pode ser visto na Figura 28 em $2\theta=44,40^\circ$ e $81,50^\circ$. E possuem também, um pequeno pico de óxido de cromo, conforme indicam os autores Anastácio *et al* (2011), Medeiros (2007) e Khamlich (2012). De acordo com os autores o pico do óxido de cromo, dado na Figura 28 pelo número 3, é $2\theta=64,00^\circ$.

Já a amostra 2N1 possui além dos picos característicos do ferro-gama e do cromo metálico como as amostras anteriores, picos de óxido de cromo em $2\theta=23,00^\circ$, $30,00^\circ$ e $35,56^\circ$, conforme confirmam os autores Anastácio *et al* (2011) e Medeiros (2007).

Já a análise de difração de raios-X das amostras da bateria de testes N2 foi escolhida aleatoriamente duas de cada parâmetro, totalizando 8 análises, sendo estas as amostras 1N2, 7N2, 13N2 e 15N2 não passaram por tratamento térmico e as amostras 2N2, 5N2, 6N2 e 18N2, sendo que estas últimas foram aquecidas a 600°C durante 1 hora para realização do tratamento térmico. A Figura 29 representa os difratogramas das amostras do teste N2 que não passaram por tratamento térmico.

Figura 29 - Difratoograma para as amostras do teste N2 sem tratamento térmico

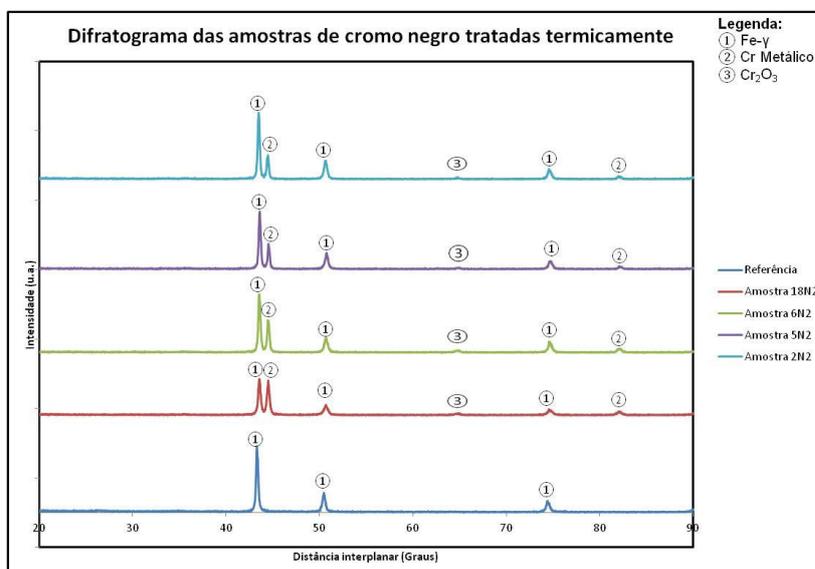


Fonte: Elaboração própria (2014)

As quatro amostras analisadas na Figura 29 apresentam os picos característicos do substrato de aço inoxidável, que são referentes ao ferro-gama. Mas as amostras 1N2 e 7N2 apresentam também picos de cromo metálico em $2\theta=44,40^\circ$ e $81,50^\circ$ e óxido de cromo em $2\theta=64,00^\circ$. Já as amostras 13N2 e 15N2 apresentam apenas os picos de cromo metálico.

A Figura 30 apresenta os difratogramas das amostras do teste N2 que passaram por tratamento térmico.

Figura 30 - Difratoograma para as amostras do teste N2 com tratamento térmico



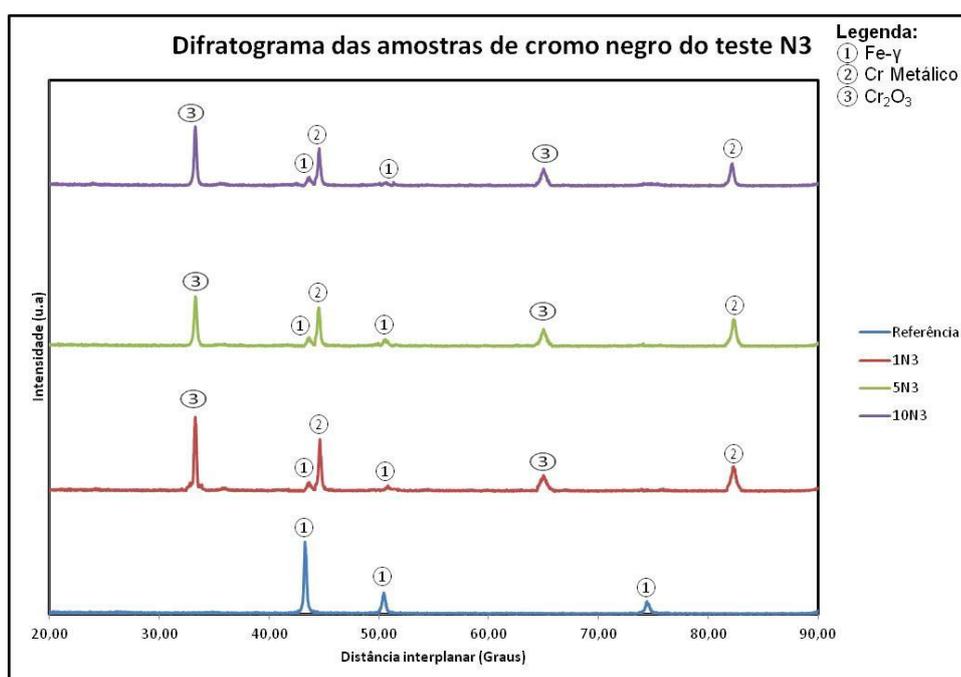
Fonte: Elaboração própria (2014)

Todas as amostras que passaram por tratamento térmico apresentam picos de cromo metálico e de óxido de cromo, bem como os picos característicos do aço inoxidável. Isso mostra a importância de se realizar um tratamento térmico posterior à deposição do revestimento de cromo, para favorecer o aparecimento de óxido de cromo.

A Figura 31 representa o difratograma das amostras que obtiveram os resultados mais expressivos nas propriedades ópticas do teste N3, sendo que estas amostras se diferenciam das elaboradas no teste N2 pelo tempo de tratamento térmico pelo qual passaram com 2 horas para o teste N3 e 1 hora para o teste N2, sob a mesma temperatura, 600°C e resfriamento lento.

Assim como nas amostras que passaram por tratamento térmico do teste N2, a Figura 31 mostra que também há a presença de picos de cromo metálico em $2\theta=44,40^\circ$ e $81,50^\circ$ e óxido de cromo em $2\theta=64,00^\circ$ no teste N3. A diferença é que estas amostras também apresentaram o pico de óxido de cromo em $2\theta=35,56^\circ$, o que mostra que com um tempo maior exposto a altas temperaturas no forno no processo de tratamento térmico contribuiu para a formação de mais picos de óxido de cromo, são essenciais para a constituição do cromo negro, conforme explicam Hamid (2009) e Lee (2007).

Figura 31 - Difratograma das amostras do teste N3 com tratamento térmico



Fonte: Elaboração própria (2014)

Como pode ser visto nos difratogramas das amostras N3 da figura 31, os picos de cromo metálico e óxido de cromo apresentam maior intensidade que os picos de austenita. E de acordo com a explicação de Chung (1973), a intensidade dos picos é diretamente proporcional à quantidade da respectiva fase. Com base nesta explicação, pode-se perceber que há uma quantidade maior de óxido de cromo que de cromo metálico, conforme indicam os picos $2\theta=35,56^\circ$ e $2\theta=44,40^\circ$, respectivamente.

Como é possível perceber as amostras 3N1, 6N2, 2N2, 18N2, 5N2, 1N2 e 7N2 apresentaram o perfil de difração bastante semelhante, variando apenas na intensidade de cada pico, o que representa que diversas combinações de tempo e corrente permitem a deposição de cromo negro em substrato de aço inoxidável.

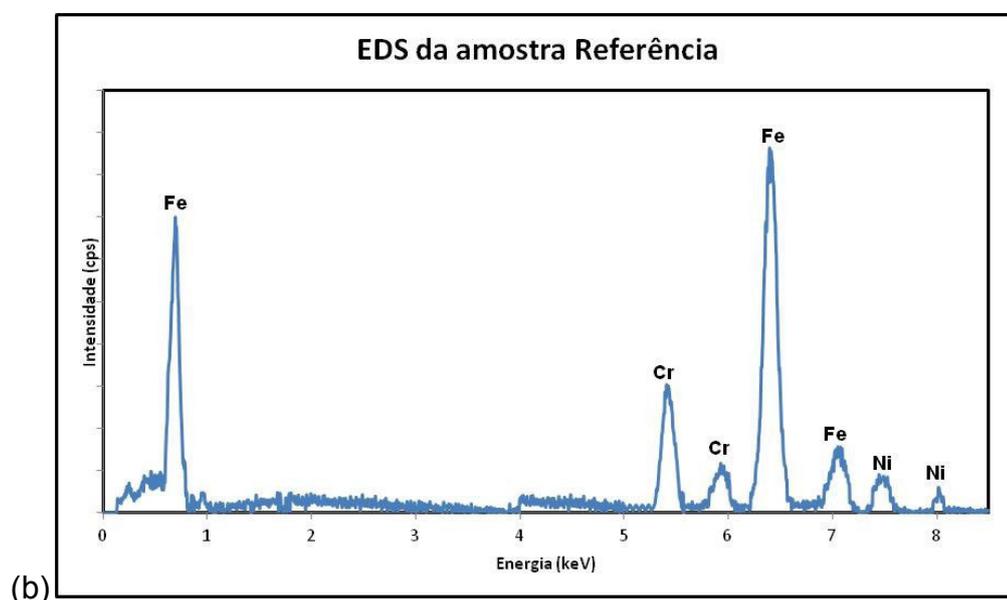
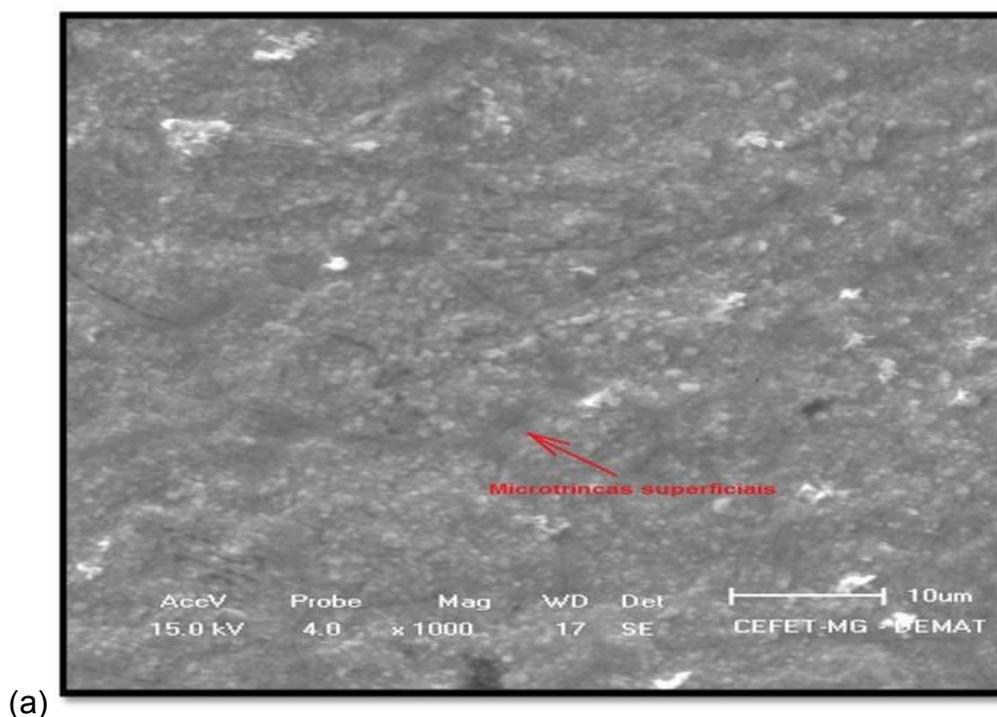
Já nas amostras 13N2, 15N2 não foi possível observar picos indicativos de óxido de cromo, embora tenha apresentado picos indicativos de cromo.

6.4 AVALIAÇÃO METALOGRÁFICA

Foi realizada a avaliação metalográfica da amostra Referência, que não passou pelo processo de deposição eletrolítica e as amostras 1N3, 5N3 e 10N3, pois foram as que alcançaram o índice mínimo de absorvância para as propriedades ópticas.

A Figura 32 (a) representa a fotomicrografia da amostra Referência e a Figura 32(b) a análise da composição química obtida pela técnica de EDS.

Figura 32 - Avaliação metalográfica da amostra Referência: (a) Fotomicrografia; (b) Espectro de EDS da amostra



Fonte: Elaboração própria (2014)

É possível perceber que na fotomicrografia representada da amostra Referência pela figura 32(a) que esta apresenta uma superfície uniforme e homogênea, estrutura similar a obtida pelos autores Lira-cantú *et al* (2005), mas com microtrincas superficiais resultantes do processo de preparo do substrato com as etapas de lixamento e polimento.

Pela análise de EDS conforme é mostrado é possível perceber que a composição é dada pela presença de ferro, cromo e níquel, que são os principais elementos na formação do aço inoxidável AISI 304 conforme exposto por Ghoranneviss *et al* (2007), sendo que a composição obtida também pela técnica EDS para esta amostra pode ser vista na Tabela 16.

Tabela 16 - Composição química obtida pela técnica de EDS para amostra Referência

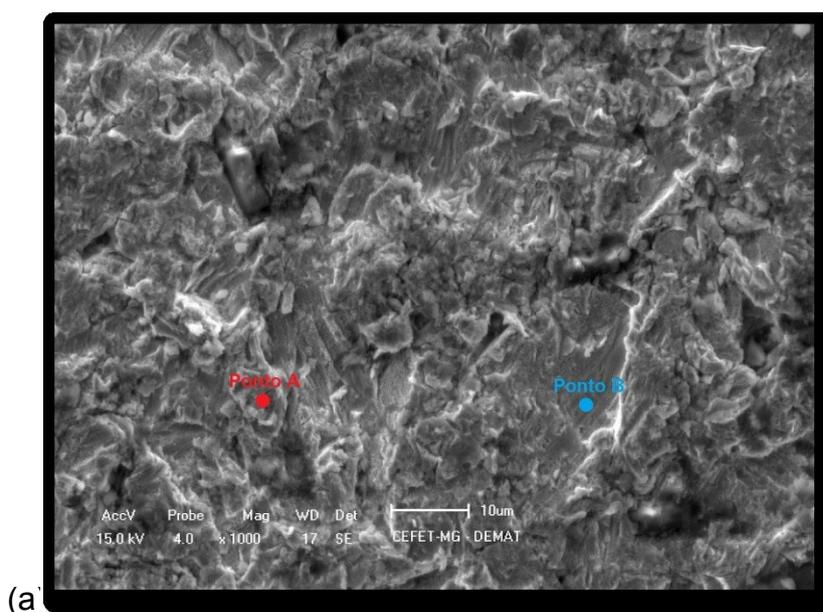
Composição química	Quantidade (%p)
Cromo	18,238
Ferro	73,277
Níquel	8,485

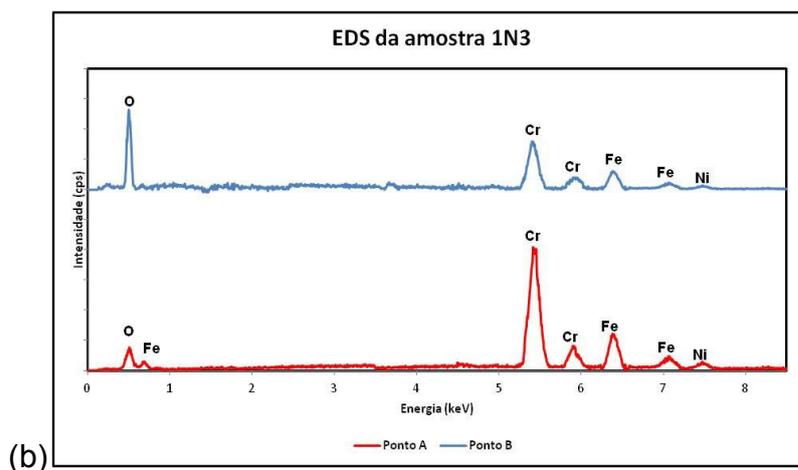
Fonte: Elaboração própria (2014)

Pela figura 33(a) tem-se a fotomicrografia da amostra 1N3 e pela figura 33(b) a análise da composição química obtida pela técnica EDS para dois pontos distintos da amostra.

A fotomicrografia da figura 33(a) apresenta uma estrutura diferente da obtida para a amostra Referência e é composta de uma morfologia rugosa e uniforme embora não apresente uma estrutura homogênea.

Figura 33 - Avaliação metalográfica da amostra 1N3: (a) Fotomicrografia; (b) Espectro de EDS da amostra





Fonte: Elaboração própria (2014)

Para verificar a composição química da estrutura obtida na fotomicrografia da amostra 1N3, foram analisados dois pontos, o Ponto A e o Ponto B, sendo o resultado destes pode ser visto na análise de EDS na figura 33(b).

O Ponto A apresenta uma composição química bastante rica em cromo com pequenas quantidades de ferro, oxigênio e níquel, o que comprova a presença de cromo metálico naquela porção da amostra, já que a proporção do oxigênio não permite a formação de óxido para a totalidade dos metais presentes. Já o Ponto B apresenta uma quantidade de oxigênio significativamente maior que no Ponto A e a presença de cromo, ferro e níquel, sendo que o primeiro em quantidade bastante superior, o que leva a concluir que há a formação de óxido de cromo em quantidade significativa. Dessa maneira conclui-se que a microestrutura é formada de regiões predominantes de cromo metálico e outras de óxido de cromo, obtendo um revestimento de cromo negro.

A tabela 17 apresenta a composição química obtida por EDS para a amostra 1N3 nos pontos A e B.

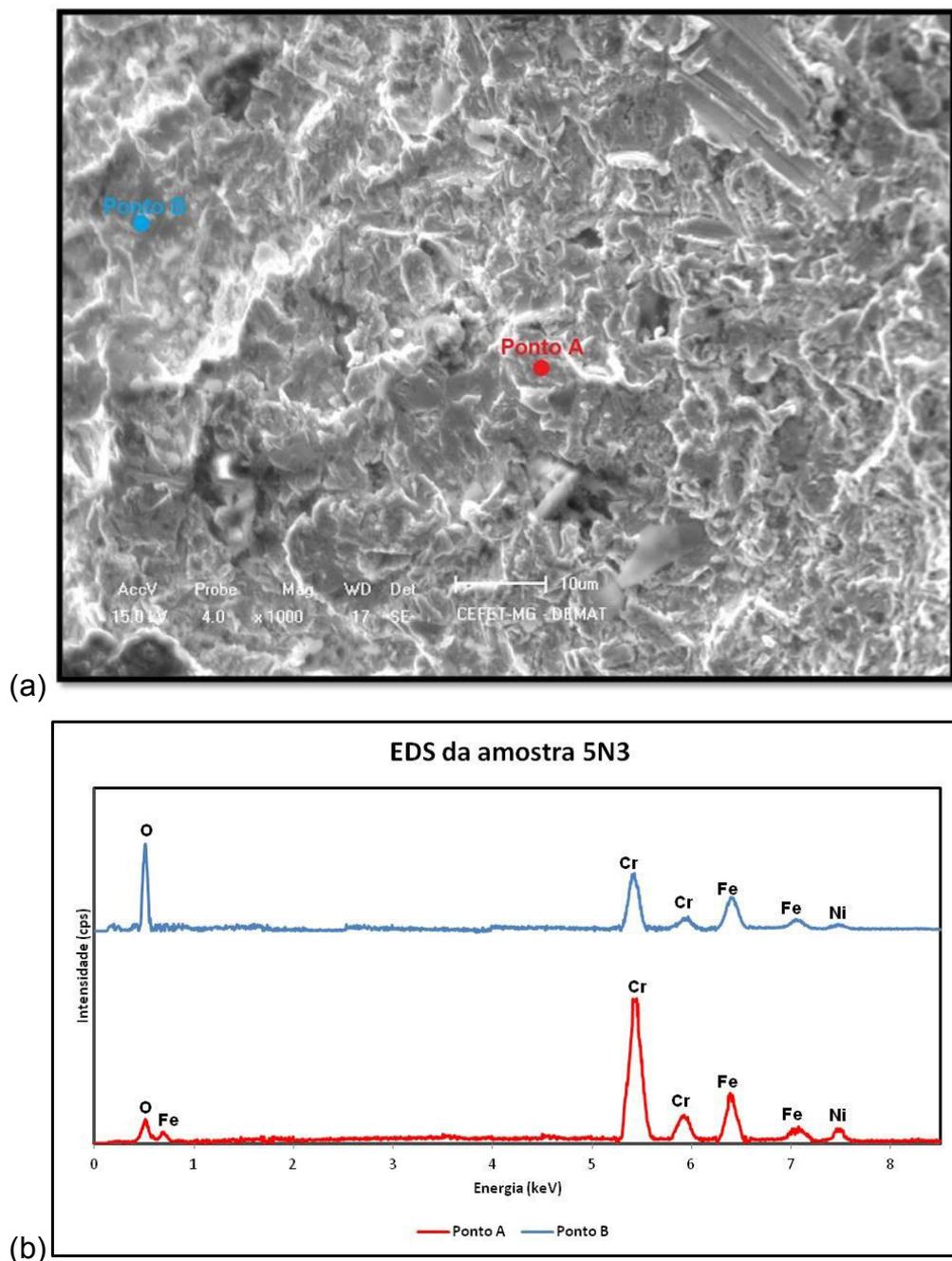
Tabela 17 - Composição química obtida pela técnica de EDS para amostra 1N3

Composição química	Quantidade (%p)	
	Ponto A	Ponto B
Oxigênio	8,988	47,483
Cromo	66,113	40,117
Ferro	18,925	9,717
Níquel	5,974	2,683

Fonte: Elaboração própria (2014)

A figura 34(a) representa a fotomicrografia obtida para a amostra 5N3 e a figura 34(b) representa a análise do espectro de EDS para esta amostra.

Figura 34 - Avaliação metalográfica da amostra 5N3: (a) Fotomicrografia; (b) Espectro de EDS da amostra



Fonte: Elaboração própria (2014)

A amostra 5N3 apresentou uma morfologia bastante semelhante à da amostra 1N3, em que a estrutura apresenta uma forma rugosa e uniforme, mas com regiões distintas que tiveram suas composições analisadas por EDS.

Assim como na amostra 1N3, o Ponto A representa uma região com uma quantidade de cromo bem mais significativa que a de oxigênio, ferro e níquel, conforme indicam os picos da figura 34(b), o que também leva concluir que a presença de cromo metálico neste ponto é bastante significativa. E o Ponto B também indica a presença rica em óxido de cromo, devido à intensidade dos picos de oxigênio e cromo obtidos na figura 34(b), em relação aos picos de ferro e níquel.

A tabela 18 apresenta a composição química obtida por EDS para a amostra 1N3 nos pontos A e B.

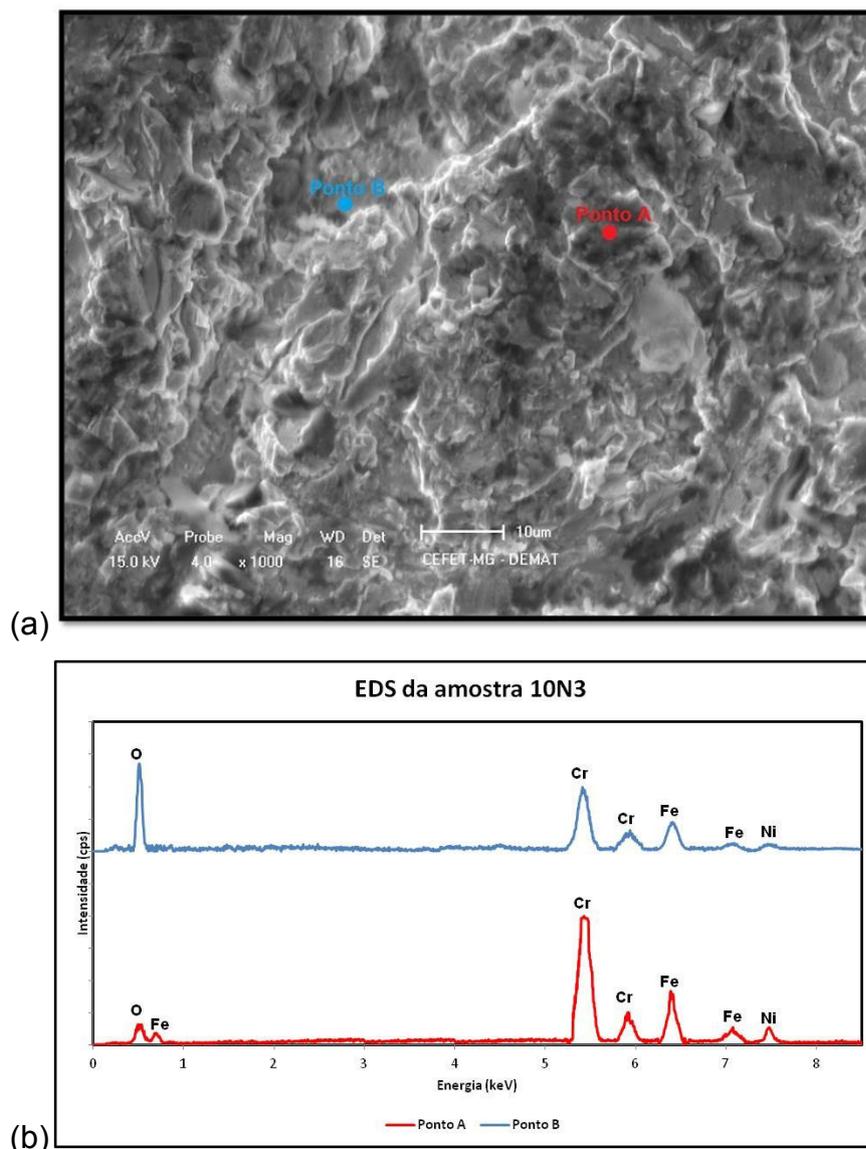
Tabela 18 - Composição química obtida pela técnica de EDS para amostra 5N3

Composição química	Quantidade (%p)	
	Ponto A	Ponto B
Oxigênio	8,519	45,966
Cromo	64,751	39,542
Ferro	19,837	10,890
Níquel	6,893	3,602

Fonte: Elaboração própria (2014)

Para análise metalográfica da amostra 10N3 tem-se a figura 35(a) e (b), com a fotomicrografia e análise da composição química por EDS, respectivamente.

Figura 35 - Avaliação metalográfica da amostra 10N3: (a) Fotomicrografia; (b) Espectro de EDS da amostra



Fonte: Elaboração própria (2014)

Como na análise das amostras 1N3 e 5N3, a fotomicrografia da amostra 10N3 dada pela Figura 35(a) também representa uma estrutura rugosa e uniforme, embora esta também não é homogênea. Foi realizada uma análise química a fim de se obter mais informações sobre as regiões vistas na fotomicrografia.

A figura 35(b) apresenta a análise química dos Pontos A e B da amostra 10N3 e assim como nas amostras 1N3 e 5N3, estes pontos representa regiões com composição distinta, embora com a presença dos mesmos elementos, variando a sua quantidade. No Ponto A distingue-se uma composição rica em cromo metálico e

no Ponto B uma região com significativa presença de óxido de cromo, conforme análise das intensidades dos picos obtidos pela técnica de EDS.

A tabela 19 apresenta a composição química obtida por EDS para a amostra 10N3 nos pontos A e B.

Tabela 19 - Composição química obtida pela técnica de EDS para amostra 10N3

Composição química	Quantidade (%p)	
	Ponto A	Ponto B
Oxigênio	8,214	43,957
Cromo	63,399	38,839
Ferro	22,091	12,756
Níquel	6,296	4,448

Fonte: Elaboração própria (2014)

A composição química obtida pela técnica EDS apresentou valores bastante semelhantes aos obtidos pela técnica de fluorescência de Raios-X, reafirmando os resultados, conforme comparação entre as tabelas 14, 16, 17, 18 e 19.

As análises realizadas no EDS reafirmam os resultados obtidos na difração de Raios-X das amostras 1N3, 5N3 e 10N3, em que há uma maior intensidade dos picos de óxido de cromo e cromo metálico, o que pode ser percebido no EDS de acordo com as composições dos Pontos A e B nas amostras analisadas.

As estruturas obtidas nas amostras 1N3, 5N3 e 10N3 após passarem pelo tratamento térmico de 600°C durante 2 horas se assemelham a estrutura obtida por Yang (2012), pois este autor também realizou tratamento térmico em suas amostras e de acordo com suas conclusões, quanto maior o tempo e temperatura de tratamento térmico que a amostra for submetida, mais amorfa e rugosa será a superfície do revestimento.

Outra análise que pode ser feita é com relação à microestrutura e as fases obtidas no difratograma da figura 31, em que há o indicativo da presença dos picos característicos de cromo metálico e óxido de cromo e estas foram confirmadas pelas microanálises de composição química para as amostras 1N3, 5N3 e 10N3.

A presença dos elementos ferro e níquel nas microanálises químicas dos Pontos A e B nas amostras 1N3, 5N3 e 10N3 é devido à significativa presença destes elementos no substrato de aço inoxidável e também devido à fina de camada de cromo negro depositada.

6.5 MORFOLOGIA SUPERFICIAL

Foram analisadas a rugosidade das amostras 1N3, 5N3, 10N3 e a referência, sendo que as três primeiras foram as que obtiveram os melhores valores de absorvância na região do ultravioleta-visível. O substrato de aço inoxidável passou por um processo de lixamento até 600mesh e polimento até 9 μ m. Dentre as amostras recobertas com o filme de cromo negro, a amostra 1N3 foi a que apresentou o maior valor médio de rugosidade, 3,07 μ m, conforme pode ser analisado na tabela 20.

Tabela 20 - Valores de rugosidade média (Ra) dos filmes de cromo negro e a referência

Amostras	Referência	1N3	5N3	10N3
Rugosidade (μ m)	2,17 \pm 0,04	3,07 \pm 0,16	3,06 \pm 0,11	3,04 \pm 0,04

Fonte: Elaboração própria (2014)

Analisando as informações contidas na tabela 20, percebe-se que os valores médios de rugosidade entre as três amostras recobertas não houve uma variação significativa, sendo que entre o maior valor médio (3,07) e o menor valor médio (3,04) a variação é de 0,98%. Já entre as amostras recobertas para a amostra de referência a variação foi expressiva, atingindo 41,17%, 41,01% e 40,09% para as amostra 1N3, 5N3 e 10N3, respectivamente.

A rugosidade é um dos parâmetros que influencia diretamente nas propriedades ópticas obtidas, conforme afirmam Roriz *et al* (2007). Sendo que estes pesquisaram a influência da rugosidade em superfícies recobertas com revestimentos negros e perceberam que a absorvância obtida diminuía conforme decrescia a rugosidade da superficial, devido à refletância na região do visível e infravermelho próximo.

Martins (2010) em sua análise com filmes seletivos a base de sílica também constatou o mesmo efeito que Roriz *et al* (2007) para a rugosidade, em que valores menores de absorvância foram obtidos para as amostras que apresentavam valores menores de rugosidade, devido a maior reflexão infravermelha.

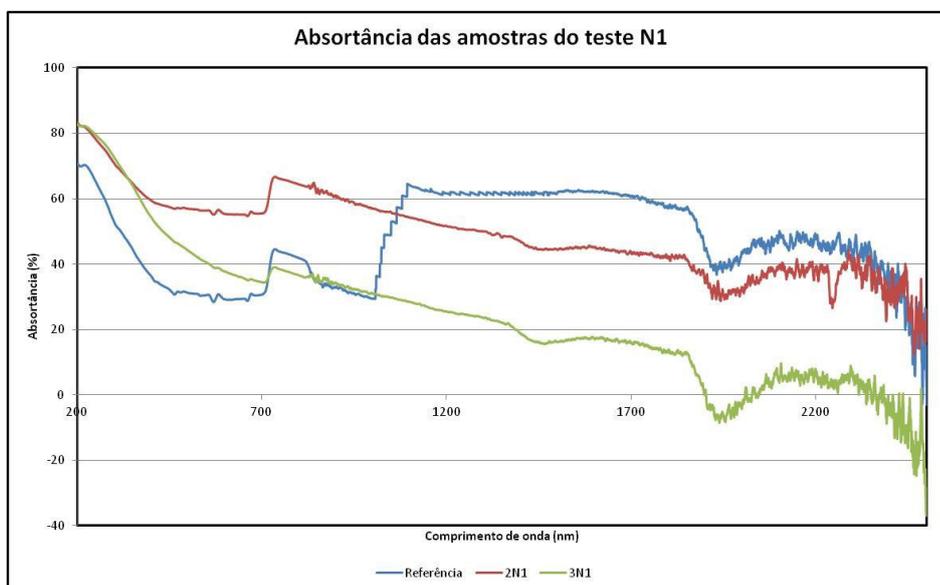
6.6 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS

Para a análise das propriedades ópticas das amostras depositadas de cromo negro, foi obtida a refletância destas, por meio do ensaio de UV-Vis. A absorvância é calculada pela Equação 8, pois para materiais opacos a transmitância pode ser considerada nula, conforme explicam Miranda *et al* (2004). Dessa forma, subtrai-se o valor percentual da refletância fornecida pelo espectrômetro na região do UV-Vis de uma unidade, obtendo-se assim o valor da absorvância para cada amostra.

O cálculo de absorvância (α) utilizou o intervalo de 200 a 900nm de comprimento de onda, pois de acordo com Miranda *et al* (2007) este é o intervalo que compreende as regiões do ultravioleta e do visível.

A Figura 36 representa o gráfico de absorvância para as amostras do teste N1 juntamente com a amostra de referência.

Figura 36 - Absorvância das amostras de cromo negro do teste N1 sem tratamento térmico



Fonte: Elaboração própria (2014)

Pela Figura 36 percebe-se que a amostra 2N1 apresentou uma absorvância média mais elevada que a amostra 3N1 e estas uma absorvância maior que a da amostra referência, na região do ultravioleta e visível, conforme mostra a tabela 21.

Tabela 21 - Absortância das amostras do teste N1

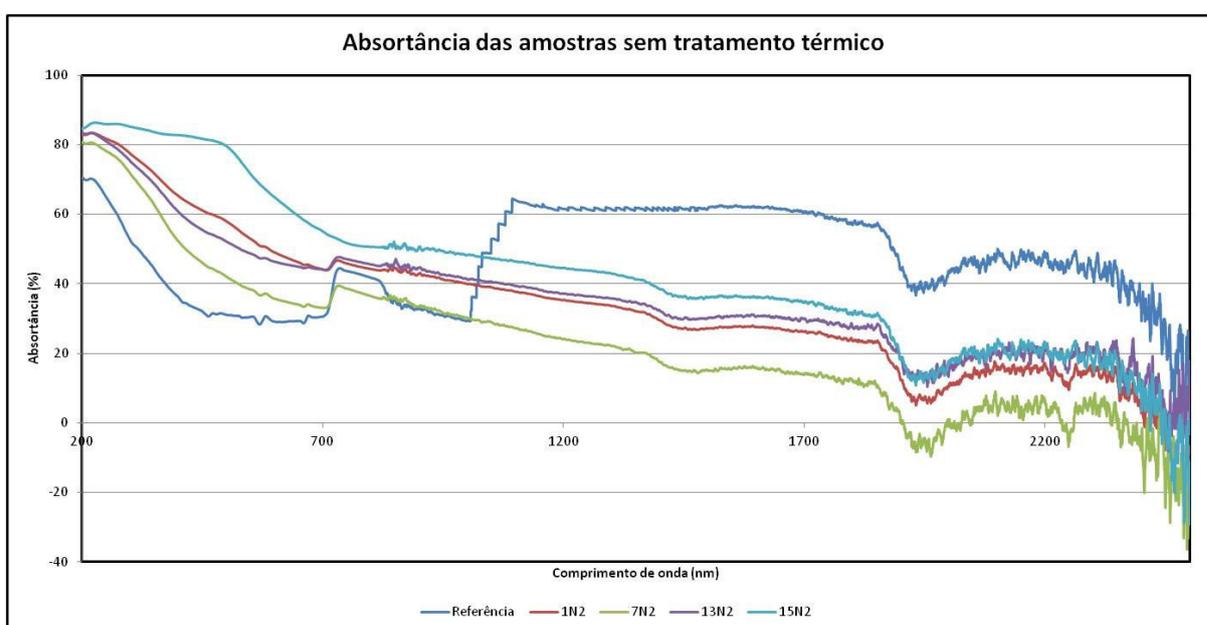
Amostra	Absortância [α] (%)
Referência	39,697
2N1	67,183
3N1	48,680

Fonte: Elaboração própria (2014)

De acordo com as absorvâncias apresentadas na Tabela 21 percebe-se que estas não atingiram a condição estabelecida por Wäckergard *et al* (1998), que é uma absorvância mínima de 85%. Devido a isso foi necessário à elaboração de novas amostras buscando na revisão bibliográfica e no teste N1, a otimização dos parâmetros de deposição eletrolítica do cromo negro, com a finalidade de atingir os índices mínimos das propriedades ópticas.

A Figura 37 representa a absorvância das amostras do teste N2 que não passaram por tratamento térmico após a deposição eletrolítica de cromo negro.

Figura 37 - Absortância das amostras do teste N2 sem tratamento térmico



Fonte: Elaboração própria (2014)

Comparando-se as quatro amostras analisadas e com as curvas de absorptância plotadas na Figura 37, a que apresentou a absorptância média, no intervalo de 200nm a 900nm, mais elevada foi a amostra 15N2, seguida pelas amostras 1N2, 13N2 e por fim a amostra 7N2, sendo que estas amostras não passaram pelo processo de tratamento térmico após a deposição eletrolítica de cromo negro. A tabela 22 demonstra os valores obtidos para a absorptância média das amostras analisadas na Figura 37.

Tabela 22 - Absortância das amostras do teste N2 sem tratamento térmico

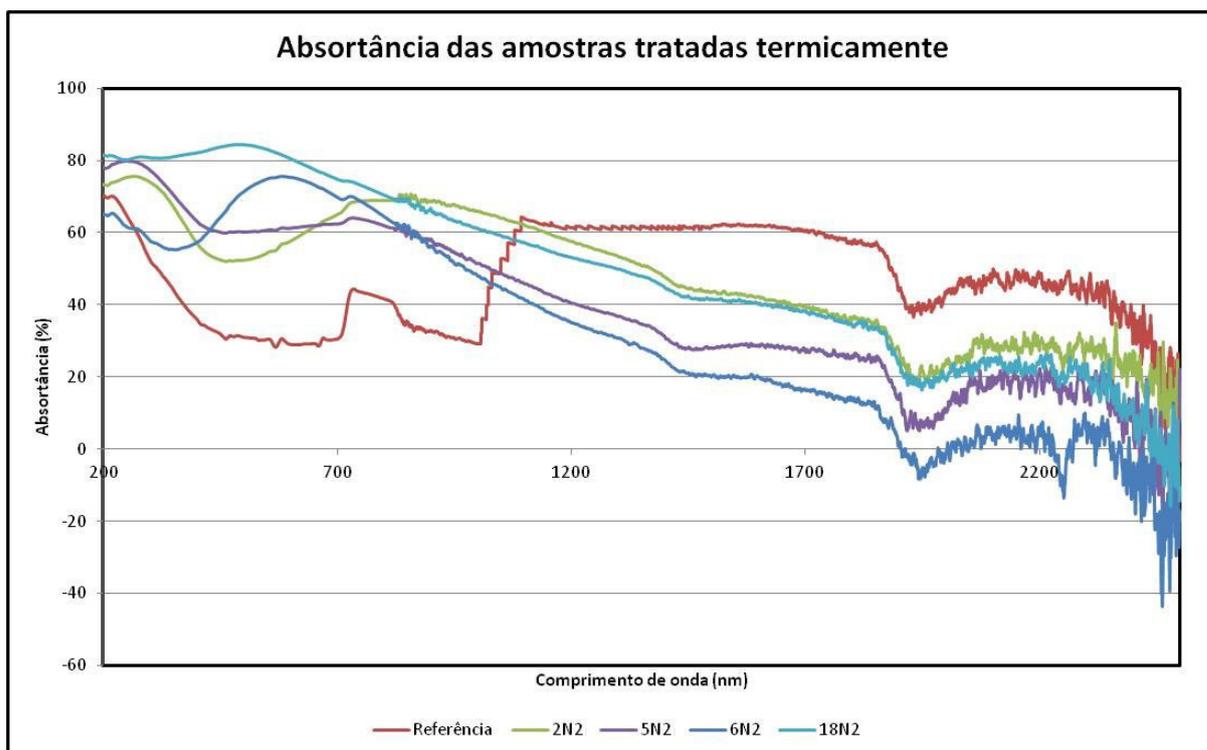
Amostra	Absortância [α] (%)
Referência	39,697
1N2	61,435
7N2	47,457
13N2	60,757
15N2	81,139

Fonte: Elaboração própria (2014)

Comparando os resultados obtidos nas amostras do teste N2 sem tratamento térmico com os resultados obtidos no teste N1, percebe-se que houve uma melhora na absorptância, pois este índice aumentou de 67,183% da amostra 2N1 para 81,139% da amostra 15N2, o que representa uma melhora significativa. Mas apesar desse aumento, o índice das amostras do teste N2 sem tratamento térmico não atende a condição mínima estabelecida por Wäckergard *et al* (1998), que é uma absorptância de 85%.

A Figura 38 mostra a absorptância das amostras tratadas termicamente após o recobrimento de cromo negro por deposição eletrolítica.

Figura 38 - Absortância das amostras de cromo negro tratadas termicamente



Fonte: Elaboração própria (2014)

Ao comparar as quatro amostras analisadas e com as curvas de absorvância plotadas na Figura 38, a que apresentou a absorvância média, no intervalo de 200nm a 900nm, mais elevada foi a amostra 18N2, seguida pelas amostras 5N2, 6N2 e por fim a amostra 2N2, sendo que estas amostras passaram pelo processo de tratamento térmico com a temperatura de 600°C durante 1 hora após a deposição eletrolítica de cromo negro. A tabela 23 demonstra os valores obtidos para a absorvância média das amostras analisadas na Figura 38.

Tabela 23 - Absortância das amostras do teste N2 com tratamento térmico

Amostra	Absortância $[\alpha]$ (%)
Referência	39,697
2N2	74,594
5N2	75,979
6N2	76,604
18N2	82,020

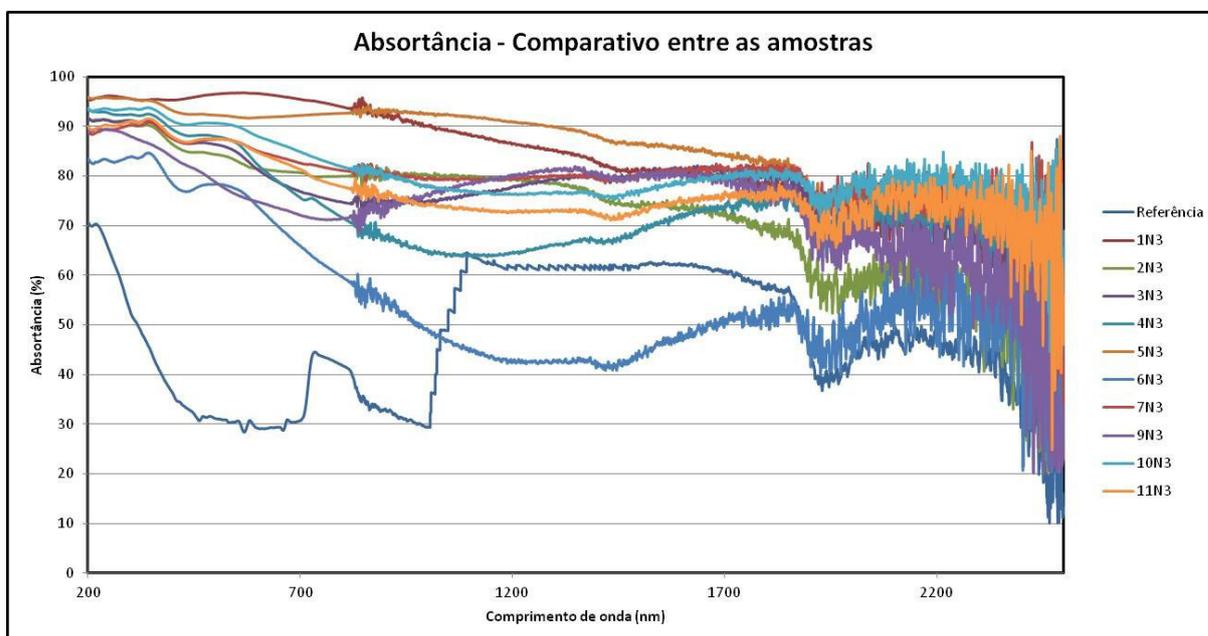
Fonte: Elaboração própria (2014)

Comparando os resultados obtidos nas amostras do teste N2 com tratamento térmico com os resultados obtidos no teste N2 sem tratamento térmico, percebe-se

que houve uma melhora na uniformidade da absorvância entre as amostras do mesmo grupo, pois o primeiro a absorvância variou em 70,97% entre as amostras com maior absorvância (15N2) e menor absorvância (7N2). Já com tratamento térmico a variação entre as absorvâncias obtidas foi de 9,95% entre as amostras com maior absorvância (18N2) e menor absorvância (2N2), o que representa uma uniformidade significativa. Mas apesar dessa melhora na uniformidade, o índice das amostras do teste N2 com tratamento térmico durante 1 hora a 600°C não atende a condição mínima estabelecida por Wäckergard *et al* (1998), que é uma absorvância de 85%.

Já a Figura 39 representa amostras dos testes N3, em que todas passaram por tratamento térmico, mas variando não apenas os parâmetros de deposição, mas também o tempo que estiveram dentro do forno, conforme a Tabela 12. Foi realizado o processo de tratamento térmico em todas as amostras a fim de verificar qual a influência deste nas propriedades ópticas das amostras.

Figura 39 - Absorvância das amostras do teste N3



Fonte: Elaboração própria (2014)

Comparando as dez amostras analisadas e com as curvas de absorvância plotadas na Figura 39 a que apresentou a absorvância média, no intervalo de 200nm a 900nm, mais elevada foi a amostra 1N3, seguida pelas amostras 5N3, 10N3, 7N3,

11N3, 2N3, 3N3, 4N3, 9N3 e por fim a amostra 6N3, sendo que estas amostras passaram pelo processo de tratamento térmico com a temperatura de 600°C durante 2 horas após a deposição eletrolítica de cromo negro. A tabela 24 demonstra os valores obtidos para a absorvância média das amostras analisadas na Figura 39.

Tabela 24 - Absortância das amostras do teste N3

Amostra	Absortância [α] (%)
Referência	39,697
1N3	95,341
2N3	84,204
3N3	83,193
4N3	82,945
5N3	93,227
6N3	72,788
7N3	85,683
9N3	78,570
10N3	88,310
11N3	84,812

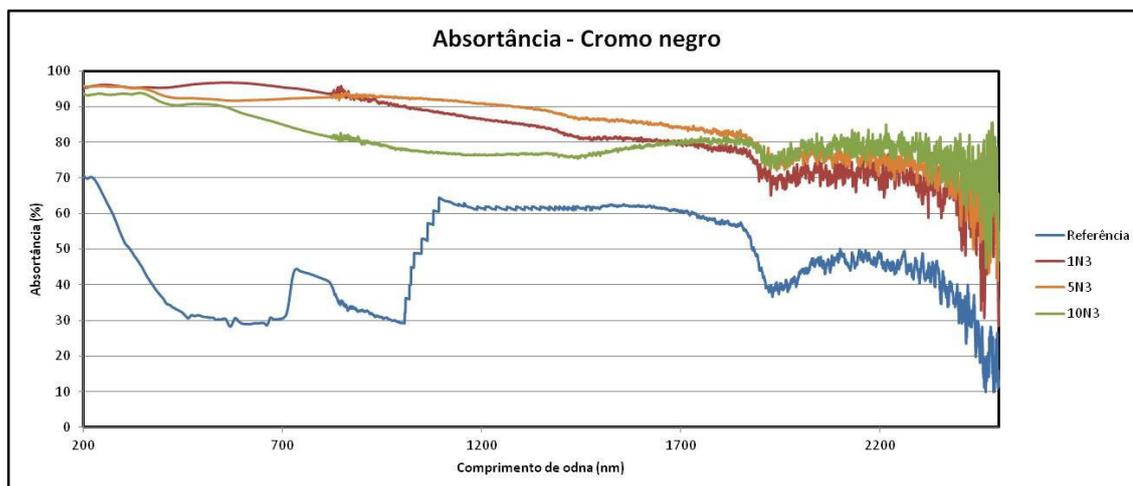
Fonte: Elaboração própria (2014)

Comparando os resultados obtidos nas amostras do teste N3 com os resultados obtidos no teste N2 com tratamento térmico, percebe-se que houve uma melhora na absorvância, pois este índice aumentou de 82,020% da amostra 18N2 para 95,341% da amostra 1N3, o que representa uma melhora significativa. Com esta melhora na absorvância, o índice das amostras 1N3, 5N3 e 10N3 do teste N3 atende a condição mínima estabelecida por Wäckergard *et al* (1998), que é uma absorvância de 85%.

E apesar da uniformidade no teste N3 apresentar uma variação de 30,84% de variação entre a maior absorvância (1N3) e a menor absorvância (6N3), sendo esta variação superior à obtida no teste N2 com amostras tratadas termicamente, isso comprova que apenas o tratamento térmico não é suficiente para obter ótimos valores de absorvância, os parâmetros da deposição eletrolítica, a saber, corrente elétrica, tempo de deposição e temperatura do eletrólito, influenciam nas propriedades ópticas do revestimento seletivo.

A Figura 40 mostra a absorptância das amostras 1N3, 5N3 e 10N3, que apresentaram os melhores resultados dentre todos os ensaios de refletância realizados, conforme mostra a tabela 24.

Figura 40 - Absortância das amostras de melhor resultado



Fonte: Elaboração própria (2014)

As amostras 1N3, 5N3 e 10N3 contemplaram o requisito de qualidade quanto à absorptância solar maior que 85%. Por outro lado, as demais amostras com absorptância menor que 85% não contemplaram esse requisito. O maior valor de absorptância solar na região do visível e infravermelho próximo foi apresentado pela amostra 1N3 com 95,341%, enquanto a amostra 7N2 apresentou a menor absorptância, 47,457%. Lee (2007) obteve superfícies seletivas tipo multicamadas de Cr/Cr₂O₃ depositadas por deposição eletrolítica com absorptâncias solares de 80% e segundo Wijewardane e Goswami (2012), a absorptância para o cromo negro em substrato de aço inoxidável é de 85%.

Pela análise das Tabela 21, Tabela 22, Tabela 23 e Tabela 24 e os gráficos de absorptância é possível perceber que as propriedades ópticas obtidas não foram uniformes, pois algumas amostras apresentaram alta absorptância, como no caso das 1N3, 5N3 e 10N3, já outras amostras, valores bem abaixo do esperado, como as 3N1, 2N2 e 7N2. Sendo que a variação entre o maior valor obtido de absorptância (1N3) e o menor valor obtido de absorptância (7N2) foi de 101%.

É possível perceber analisando as Tabela 21, Tabela 22, Tabela 23 e Tabela 24 que as amostras que passaram por uma etapa de tratamento térmico apresentam melhores resultados ópticos, aumentando a absorvância. Isto é possível, pois a etapa de tratamento térmico proporciona um aumento ou surgimento das fases de óxido de cromo no revestimento, sendo que esta fase é responsável direto pela qualidade do filme depositado, conforme explicam Hamid (2009) e Kennedy (2002).

De acordo com a revisão bibliográfica, alguns autores conseguiram uma absorvância bastante elevada, como no caso de Jafari e Rozati (2011) que obtiveram uma absorvância de 0,95 e Bayati *et al* (2005) e Hamid (2009) com 0,96 e 0,97, respectivamente.

Pelos resultados das propriedades ópticas das amostras 1N3, 5N3 e 10N3 observados tanto na Tabela 24 como na Figura 40 percebe-se que estes só foram possíveis devido à combinação ótima da composição química, microestrutura e fases presentes no revestimento. Para a formação do revestimento de cromo negro é necessário que haja a presença de duas fases, o cromo metálico e o óxido de cromo, sendo que para isto a presença significativa de oxigênio e cromo é indispensável, bem como a forma como estão dispersos no material, seja como multicamadas ou como uma matriz com as duas fases distribuídas e pelas técnicas adotadas, percebe-se que houve a combinação de todos estes fatores.

7 CONCLUSÕES

Dentre as amostras em que houve depósito de cromo negro pela técnica de deposição eletrolítica as amostras 1N3, 5N3 e 10N3 foram as que atenderam os pré-requisitos de superfície seletiva com absorvância maior que 85%, devido à presença das fases de cromo metálico e óxido de cromo.

A composição química ótima obtida pela análise semiquantitativa foi cromo com 74,9%p, ferro com 18,2%p e níquel com 4,9%p, sendo que os 2% restantes estão distribuídos entre os elementos Mo, Si, Mn, Cs e Cu. Já as fases presentes nas amostras citadas acima foram austenita com picos em $2\theta=43,34^\circ$, $2\theta=50,50^\circ$ e $2\theta=74,34^\circ$, picos de cromo metálico em $2\theta=44,40^\circ$ e $2\theta=81,50^\circ$ e picos de óxido de cromo em $2\theta=35,56^\circ$ e $2\theta=64,00^\circ$.

A microestrutura ótima obtida apresenta uma superfície rugosa, uniforme e não homogênea, em que é possível encontrar regiões com quantidades significativas de cromo metálico e outras com significativa quantidade de óxido de cromo. Sendo que esta estrutura é formada após o processo de tratamento térmico.

A espessura ótima obtida para o revestimento de cromo negro foi na amostra 1N3 com $(18,21\pm 0,78)\mu\text{m}$. Como este valor foi o menor obtido dentre as amostras analisadas e conforme explicação obtida na bibliografia, quanto menor for a espessura do filme depositado, melhor serão as propriedades ópticas obtidas, contribuindo para justificar os valores obtidos de absorvância das amostras ensaiadas.

A rugosidade média das amostras recobertas analisadas apresentou um resultado de $(3,07\pm 0,16)\mu\text{m}$, $(3,06\pm 0,11)\mu\text{m}$ e $(3,04\pm 0,04)\mu\text{m}$ para as amostras 1N3, 5N3 e 10N3, respectivamente. Já a amostra de referência, que não teve revestimento de cromo depositado, apresentou uma rugosidade média de $(2,17\pm 0,04)\mu\text{m}$. Este aumento no valor da rugosidade média ajuda a justificar os índices mais elevados de absorvância, conforme explicado pela bibliografia.

Isso comprova que a técnica de deposição eletrolítica de cromo negro seguido por um tratamento térmico por 2 horas a uma temperatura de 600°C com resfriamento lento pode ser utilizada para produzir recobrimentos seletivos para aplicação em tubos absorvedores de concentradores solares. Percebe-se pelos resultados que a corrente elétrica ótima é 2,0A e o tempo de deposição é 90s podendo se estender até 120s com propriedades ainda muito satisfatórias.

O tratamento térmico influenciou as propriedades ópticas de maneira positiva, fazendo com que os índices de absorvância obtidos nas amostras que passaram por tratamento térmico fossem superiores, sendo que os valores ótimos obtidos foi um aquecimento contínuo a uma temperatura 600°C durante 2 horas. Isto é devido ao aumento da fase de óxido de cromo em $2\theta=35,56^\circ$ e $2\theta=64,00^\circ$, embora não tenha alterado significativamente a composição química do revestimento depositado.

8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Apesar dos bons resultados obtidos de absorvância na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo do revestimento de cromo negro sobre substrato de aço inoxidável, para os próximos trabalhos recomendam-se as seguintes melhorias:

Na técnica de deposição eletrolítica:

- I. Verificar, medir e controlar a composição química do eletrólito antes da deposição de cada amostra;
- II. Controlar e manter a distância uniforme entre os eletrodos durante todo o tempo de deposição eletrolítica;
- III. Automatização do processo de deposição eletrolítica, buscando minimizar a interferência do operador nos resultados.

No banho utilizado para depositar o revestimento:

- I. Estudar a deposição de cromo negro trivalente por meio de sulfetos de cromo e verificar as suas propriedades ópticas;
- II. Estudar a interferência da velocidade de rotação do eletrólito na deposição eletrolítica;

No substrato utilizado:

- I. Depositar o revestimento seletivo em substrato com formato cilíndrico e verificar se o formato deste interfere nas propriedades ópticas obtidas;
- II. Estudar a interferência da preparação do substrato nas propriedades ópticas obtidas.

Quanto às técnicas utilizadas para caracterização:

- I. Caracterizar as amostras de cromo negro obtidas por deposição eletrolíticas quanto a emitância térmica;
- II. Utilizar a técnica de Microscopia de Força Atômica para obtenção de perfis em três dimensões;
- III. Utilizar o equipamento *calowear* ou perfilômetro para obtenção da medida da espessura do revestimento mais precisa;

- IV. Utilização da técnica GDOES para verificar o gradiente de composição química em relação a profundidade do revestimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6405**: Rugosidade das superfícies - Procedimentos. Rio de Janeiro, 1988.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8404**: Indicação do estado de superfícies em desenhos técnicos - Procedimento. Rio de Janeiro, 1984.

ALBADÓ, R. **Energia solar**. São Paulo: Artliber, 2002. 157p.

ANASTÁCIO, F. C., PIRES, A. M., CARDOSO, C. X. Propriedades ópticas do compósito PVDF/Cr₂O₃. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 11, Campos do Jordão, 2011. **Anais...** Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, 2011.

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

BELFORT, A. F. Primeira usina heliotérmica vai se instalar em Petrolina. **Jornal do Comércio**, Recife, jun. 2012. Disponível em: <<http://jconline.ne10.uol.com.br/canal/economia/pernambuco/noticia/2012/06/22/primeira-usina-heliotermica-vai-se-instalar-em-petrolina-46497.php>>. Acesso em: 14 set. 2012.

BÚSSOLA de plasma. Disponível em: <<http://bussoladeplasma.wordpress.com/tag/espectro/>>. Acesso em: 03 mar. 2013.

CHUNG, F. H. A new X-ray diffraction method for quantitative multicomponent analysis. **Advances in X-ray Analysis**. Chicago. v.17, n.1, p.106-115, 1973.

GHORANEVISS, M. et al. Corrosion behavior of low energy, high temperature nitrogen ion-implanted AISI 304 stainless steel. **Pramana: Journal of physics**. Tehran, v.68, n.1, p.135-140, 2007.

HAMID, Z. A. Electrodeposition of black chromium from environmentally electrolyte based on trivalent chromium salt. **Surface & Coatings Technology**. Cairo. v.203, n.22, p. 3442–3449, Aug. 2009.

INCROPERA, F. P; DeWITT, D. P. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

JAFARI, S.; ROZATI, M. Characterization of black chrome films prepared by electroplating technique. In: World Renewable Energy Congress, Linköping, 2011. **Proceedings...** World Renewable Energy Congress, Linköping, 2011.

KENNEDY, C. E. **Review of mid- to high-temperature solar selective absorber materials**. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2002. 58p.

KHAMLICH, S. et al. Black Cr/ α -Cr₂O₃ nanoparticles based solar absorbers. **Physica B: Condensd Matter**. Somerset West, v.407, n.10, p.1509-1512, 2012.

KOPELIOVICH, D. Hard chromium electroplating. Disponível em: <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=hard_chromium_electroplating&s=chrome>. Acesso em: 26 June 2012.

LEE, K. D. Preparation and characterization of black chrome solar selective coatings. **Journal of the Korean Physical Society**, Suwon, v.51, n.1, p.135-144, 2007.

LIRA-CANTU, M. et al. Electrochemical deposition of black nickel solar absorber coatings on stainless steel AISI316L for thermal solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [S.I.], v.87, n.4, p.685-697, May 2005.

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

MARTINS, M. **Produção de superfícies seletivas por magnetron sputtering para aplicação em coletores solares**. 2010. 75f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MEDEIROS, A. M. de L. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr₂O₃ através do método sol-gel protéico**. 2007. 99f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

MIRANDA, J. H. et al. **Radiação térmica**. Disponível em: <www.leb.esalq.usp.br/aulas/lce200/Cap3.pdf>. Acesso em: 4 maio 2012.

MUEHLRATZER, A. et al. Selection of a black chrome bath for continuous tube-plating and the properties of the coating deposited from it. **Solar Energy**, Munique, v.27, n.2, p. 115-120, 1981.

MUSTOE, F. J. et al. **McGraw-Hill Ryerson Chemistry 12**. Toronto: McGraw-Hill Ryerson, 2002. 622p.

NREL: TroughNet - Parabolic Trough Solar Field Tecnology. Disponível em: <http://www.nrel.gov/csp/troughnet/solar_field.html>. Acesso em: 8 ago. 2012.

OSBORNE, K. Electroplating. In: _____. **Chemical processes in New Zealand**. 2. ed. Auckland: [S.I.], 2002. cap. 8G, p. 1-8.

PUGAS, M. S. **Íons de metais pesados Ni, Cu e Cr em área impactada por resíduo de deposição eletrolítica na região metropolitana de São Paulo - SP**. 2007. 95f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Universidade de São Paulo, São Paulo.

RICHTER, C.; TESKE, S.; SHORT, R. Concentrating solar power: global outlook 09. Amsterdam, The Netherlands: Greenpeace International, May. 2009. Relatório.

RORIZ, L. **Solar Concentrated**. Disponível em: <http://web.ist.utl.pt/luis.roriz/MyPage/et_T25.htm>. Acesso em: 8 ago 2012.

RORIZ, V. F.; DORNELLES, K. A.; RORIZ, M., Fatores Determinantes da Absortância Solar de Superfícies Opacas, In: Encontro Latino-Americano sobre Conforto no Ambiente Construído, 5, Ouro Preto, 2007. **Anais...** Latino-Americano sobre conforto no Ambiente Construído, Ouro Preto, 2007.

SADE, W. **Produção de superfícies seletivas de Ni/NiO para aplicação em coletores solares**. 2011. 157f. Tese (Doutorado) - Engenharia de Materiais, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, Rede Temática de Engenharia de Materiais, Ouro Preto.

SADE, W.; NUNES, R. A. X.; BRANCO, J. R. T. Produção de superfícies seletivas de Ni/NiO por processos químico e eletrolítico em substrato de alumínio. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v.62, n.3, p.361-365, jul.-set. 2009.

SCHMIDT, F. W.; HENDERSON, R. E.; WOLGEMUTH, C. H. **Introdução às ciências térmicas**: Termodinâmica, Mecânica dos Fluidos e Transferência de Calor. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA. 2004.

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

TEIXEIRA, V. et al. Chromium-based thin sputtered composite coatings for solar thermal collectors. **Vacuum**, Braga, v.64, n.3-4, p.299-305, Jan. 2002.

VIEIRA, S. G. **Obtenção, caracterização e aplicação de uma nova superfície seletiva para coletores solares térmicos**. 2011. 63f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

WÄCKELGÅRD, E. Characterization of black nickel solar absorber coatings electroplated in a nickel chlorine aqueous solution. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [s.l.], v.56, n.1, p.35-44, sep. 1998.

WIJEWARDANE, S., GOSWAMI, D. Y. A review on surface control of thermal radiation by paints and coatings for new energy applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Tampa, v.16, n.4, p.1863-1873, may 2012.

YANG, Y. **The study of nanostructured solar selective coatings**. 2012. 92f. Dissertação (Mestrado) - Department of Electronics, University of York, York.

ZHAO, S. **Spectrally selective solar absorbing coatings prepared by dc magnetron sputtering**. 2007. 86f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade de Uppsala, Uppsala.

APÊNDICE A - HISTÓRIA DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO ELETROLÍTICA

De acordo com Dibari (2002), a eletroquímica moderna foi inventada pelo químico italiano Luigi Brugnatelli em 1805. Brugnatelli usou a invenção desenvolvida cinco anos antes pelo seu colega de universidade Alessandro Volta, a pilha voltaica, para facilitar a primeira eletrodeposição. Os trabalhos iniciais de Brugnatelli utilizando a eletricidade voltaica lhe permitiu realizar experimentos com várias soluções de diferentes revestimentos. Em 1805 ele refinou o processo de deposição e obteve uma fina camada de ouro sobre grandes objetos de prata.

Infelizmente para Brugnatelli uma briga ou desentendimento com a Academia Francesa de Ciência, que liderava o grupo científico na época, impediu que seus trabalhos fossem publicados nas revistas científicas de sua época. Suas pesquisas permaneceram praticamente desconhecidas fora da Itália, exceto para um pequeno grupo de sócios.

Em torno de 1839, cientistas da Grã Bretanha e da Rússia tinham independentemente desenvolvido processos de deposição metálica semelhantes às de Brugnatelli para eletrodeposição de cobre para placas de imprensa.

Em 1840 esta descoberta foi adaptada e aperfeiçoada por Henry e George Elkington de Birmigham, Inglaterra, para deposição de ouro e prata. Colaborando com seu parceiro John Wright e usando fórmulas desenvolvidas por este para banhos de galvanização de cianeto de potássio, os Elkington puderam ter as primeiras patentes para deposição eletrolítica de ouro e prata em seu nome. Da Grã Bretanha, o processo de deposição eletrolítica de ouro e prata rapidamente se espalhou por toda a Europa e depois para os Estados Unidos.

Com o conhecimento e compreensão crescentes do assunto da eletroquímica e sua importância na compreensão dos processos de "eletrodeposição" vieram a possibilidade de depositar outros metais. Em torno de 1850, os métodos de

deposição eletrolítica de níquel brilhante, latão, estanho e zinco foram comercializados e aplicados para a engenharia e fins comerciais específicos.

Com o passar dos anos, a era industrial e o capital financeiro havia se expandido da Grã-Bretanha para o resto do mundo. Como resultado, os processos de electrodeposição expandiram seu escopo e encontraram utilização cada vez maior na produção de uma variedade de produtos e serviços. Embora essa expansão estivesse ocorrendo, nenhuma descoberta científica significativa foi feita até o surgimento da indústria eletrônica em meados dos anos quarenta do século passado. A única exceção a esta, foram as melhorias obtidas nas fontes de energia por corrente contínua, que eram usados no lugar das baterias.

Durante os últimos anos da década de quarenta, ocorreu a redescoberta do chapeamento de ouro pesado para componentes eletrônicos. Em comparação com o chapeamento, em meados dos anos cinquenta, foram obtidos novos e menos agressivos banhos de galvanização com fórmulas à base de ácidos, no lugar dos baseados em cianeto que são fortemente venenosos para o ser humano, que foram desenvolvidos e introduzidos para uso em larga escala comercial.

Atualmente, com o progresso impressionante e mais profunda compreensão dos princípios eletroquímicos subjacentes de electrodeposição, sofisticadas fórmulas para banhos de revestimento têm sido desenvolvidos e estão sendo utilizados rotineiramente. Estes fornecem um controle muito maior nas características de trabalho do processo de deposição do que anteriormente. A espessura da camada e o desempenho dos revestimentos galvanizados estão entre os atributos que são controlados pelo processo. Os novos desenvolvimentos permitiram uma maior velocidade de plaqueamento, melhor uniformidade de revestimento, formando assim uma distribuição relativamente uniforme de metal sobre um catodo de forma irregular, bem como confiáveis acabamentos do revestimento. Além disso, a deposição eletrolítica de materiais como a platina, ósmio e rutênio são agora amplamente usados em eletrônica para conectores, placas de circuito, contatos, dentre outros. Dibari (2002) acredita que a nova e inovadora tecnologia deposição eletrolítica facilitará a rápida expansão da indústria de telecomunicações. Em geral, o crescimento da indústria eletrônica como um todo, e a demanda para apoiar a

expansão de sua infraestrutura subjacente continuará a impulsionar melhorias em todo o mundo na indústria de deposição eletrolítica. Para ilustrar as possíveis direções de progresso, menciona-se a necessidade de aperfeiçoamento e controle de fontes de alimentação de corrente contínua. Esse progresso deve levar a novas realizações na deposição eletrolítica e indústria metal de acabamento. Por último, mas certamente não menos importante, métodos mais seguros e processos de fabricação, incluindo a reciclagem de águas residuais devem reduzir a exposição do local de trabalho à produtos químicos perigosos e rejeitos de subprodutos.